

Einfluss von Platin-Abscheidungen auf die Membrandegradation in Polymerelektrolytbrennstoffzellen

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

Vorgelegt von

Stefan Helmly

aus Pforzheim

Hauptberichter: Prof. Dr. K. Andreas Friedrich

Mitberichter: Prof. Dr. Thomas J. Schmidt

Tag der mündlichen Prüfung: 21. April 2016

Institut für Thermodynamik und Wärmetechnik
der Universität Stuttgart

2016

Vorwort

Die vorliegende Dissertation entstand während meiner Tätigkeiten am Institut für Thermodynamik und Wärmetechnik (ITW) an der Universität Stuttgart und am Institut für Technische Thermodynamik des Deutschen Zentrums für Luft- und Raumfahrt (DLR) Stuttgart.

Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. K. A. Friedrich für die erhaltene Promotionsgelegenheit und die Betreuung. Herrn Prof. Dr. T. J. Schmidt danke ich für seine Anregungen und die Übernahme des Mitberichts. Bei Herrn Prof. Dr. S. Schmauder bedanke ich mich für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes.

Die Fertigstellung dieser Arbeit wäre ohne die Hilfe von verschiedenster Seite nicht möglich gewesen. Hierfür möchte ich mich bei folgenden Personen besonders bedanken: Meinem Fachgruppenleiter Herrn Erich Gülzow für die Unterstützung und die zur Verfügung gestellten Arbeitsmöglichkeiten. Frau Prof. Dr. Renate Hiesgen und der AFM-Gruppe an der Hochschule Esslingen für die tolle Zusammenarbeit und den produktiven Austausch. Mehrtoos Eslamibidgoli für die wertvolle Kollaboration bei der Modellierung/Simulation. Benjamin Ohnmacht für einen wichtigen Beitrag in Form seiner Arbeit als Diplomand.

Weiterhin gilt mein Dank den Kollegen in der Gruppe Polymerorientierte Elektrochemie für den fachlichen Austausch und die ebenso wichtigen Kaffeerunden, allen Kollegen, deren Unterstützung ich bei Analytik- und Messmethoden, Laborarbeiten etc. in Anspruch genommen habe, meinen Bürokollegen für die angenehme Atmosphäre und lustige Zeit, den Mitdoktoranden für das geteilte Leid und das Motivieren sowie den Korrekturlesern für die Mühe und geopferte Zeit.

Schließlich möchte ich mich bei all denen bedanken, die meine Zeit als Doktorand auch auf nicht-wissenschaftliche Art bereichert und geprägt haben. Dazu

gehören vor allem die Klettergruppe, die Mensagruppe und die Sundowner-Gruppe. Meiner Familie und meinen Freunden möchte ich für die Unterstützung und die gelegentlich benötigte Ablenkung in all den Jahren danken.

Stefan Helmly

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Dissertation selbständig angefertigt habe. Es wurden nur die in der Arbeit ausdrücklich benannten Quellen und Hilfsmittel benutzt. Wörtlich oder sinngemäß übernommenes Gedankengut habe ich als solches kenntlich gemacht.

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	I
Symbolverzeichnis	IV
Abkürzungsverzeichnis	IX
Kurzfassung	XI
Abstract	XIII
1 Einleitung	1
2 Grundlagen	6
2.1 Aufbau und Funktionsprinzip der PEMFC	6
2.1.1 Elektrolytmembran.....	8
2.1.2 Elektrode.....	12
2.2 Thermodynamik der PEMFC	13
2.2.1 Zellspannung.....	14
2.2.2 Zellspannungsverluste	15
2.2.3 Elektrodenprozesse	17
3 Degradation der PEMFC – Stand der Forschung	21
3.1 Korrosion des Katalysatorträgers	21
3.2 Auflösung und Wiederabscheidung von Pt.....	22
3.2.1 Stabilität von Pt.....	22
3.2.2 Transport von Pt in Ionomerphase	26
3.2.3 Pt-Abscheidung im Ionomer.....	27
3.3 Chemische Degradation der Polymermembran	32
3.3.1 Degradationsmechanismus	33
3.3.2 Einfluss von Pt-Abscheidungen.....	37
4 Experimentelle Methoden	41
4.1 Herstellung von MEAs	41
4.1.1 DLR-Trockensprühverfahren	41
4.1.2 Rakelverfahren.....	43
4.2 Betrieb im Teststand	44
4.2.1 Messzelle	44
4.2.2 Prüfstand.....	45

4.2.3	Vorkonditionierung der MEA.....	46
4.3	<i>In-situ</i> Messmethoden	47
4.3.1	Strom-Spannungs-Kurve.....	47
4.3.2	Impedanzspektroskopie.....	48
4.3.3	Zyklische Voltammetrie.....	53
4.4	<i>Ex-situ</i> Messmethoden	57
4.4.1	Ionenselektive-Elektrode	58
4.4.2	Rasterelektronenmikroskopie.....	60
4.4.3	Rasterkraftmikroskopie.....	62
4.4.4	Röntgendiffraktometrie.....	66
4.4.5	Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie.....	68
5	Allgemeine Untersuchung der Pt-Abscheidung.....	69
5.1	Experiment.....	69
5.2	Ergebnisse.....	75
5.2.1	Verteilung der Pt-Abscheidungen	75
5.2.2	Auswirkung der Pt-Abscheidungen.....	85
5.3	Fazit	92
6	Kathoden-Vergleichstest.....	94
6.1	Experiment.....	94
6.2	Ergebnisse.....	97
6.2.1	Pt-Stabilität.....	97
6.2.2	Membrandegradation	101
6.3	Fazit	102
7	Degradationseinfluss der Verteilung von Pt-Partikeln	104
7.1	Experiment.....	104
7.2	Ergebnisse.....	112
7.2.1	Verteilung von Pt-Abscheidungen in der Membran.....	112
7.2.2	Auswirkung von Pt-Abscheidungen auf MEA-Eigenschaften	120
7.2.3	Membrandegradation	124
7.3	Fazit	136
8	Degradationseinfluss der elektrochemischen Bedingungen an Pt-Partikeln.....	139
8.1	Experimentelle Untersuchung.....	140
8.1.1	Experiment	140
8.1.2	Ergebnisse	144
8.2	Simulative Untersuchung	149
8.2.1	Modellierung und Simulation	149
8.2.2	Randbedingungen und Parameter.....	159
8.2.3	Ergebnisse	161

8.3 Fazit.....	166
9 Zusammenfassung	168
10 Ausblick	172
Anhang.....	174
Literaturverzeichnis	187
Abbildungsverzeichnis	202
Tabellenverzeichnis	206

Symbolverzeichnis

Lateinische Buchstaben

Symbol	Einheit	Bezeichnung
A	m^2	Fläche
A	m^2	Geometrische, aktive Fläche der Zelle
B	$^\circ$	Breite der Intensitätsspitze im Diffraktogramm
c	mol m^{-3}	Konzentration
C	F	Kapazität, kapazitives Impedanzelement
C		Faktor in Gl. (3.6)
d	m	Dicke
d	m	Durchmesser
d	m	Distanz
D	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$	Diffusionskoeffizient
E	V	Zellspannung, Elektrodenspannung
$ECSA$	$\text{m}^2_{\text{Pt}} \text{kg}^{-1}_{\text{Pt}}$	Massenbezogene elektrochemisch aktive Pt-Oberfläche, (<i>electrochemical surface area</i>)
f	s^{-1}	Frequenz
F	C mol^{-1}	Faraday-Konstante, $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$
FE	$\text{mol}_{\text{F}} \cdot \text{m}^{-2}$	Fluoridemission
FER	$\text{mol}_{\text{F}} \cdot \text{m}^{-2} \text{s}^{-1}$	Fluoridemissionsrate
G	J mol^{-1}	Gibbs-Energie
h	m	Austrittstiefe der Elektronen aus Probe
H	J mol^{-1}	Reaktionsenthalpie
H	$\text{mol m}^{-3} \text{Pa}^{-1}$	Stoffabhängige Henry-Konstante
i	A m^{-2}	Stromdichte (Zelle)
i	-	imaginäre Einheit
I	A	Stromstärke
j	A m^{-2}	Stromdichte (allg. bei el. chem. Reaktion)
J	$\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$	Diffusionsteilchenstrom
k	$\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$	Reaktionsrate

Symbol	Einheit	Bezeichnung
K	-	Scherrer-Formfaktor
l	m	Abstand eines Partikels zum nächsten Nachbarn
L	H	Induktivität; induktives Impedanzelement
m	kg	Masse
M	kg mol ⁻¹	Molare Masse
n	mol	Stoffmenge
O	m ²	Oberfläche
p	Pa	Druck, Partialdruck
Q	J	Wärme
Q	C	Ladungsmenge
r	m	Radius
R	J mol ⁻¹ K ⁻¹	molare oder ideale Gaskonstante, R = 8,314 J mol ⁻¹ K ⁻¹
R	Ω	Ohm'scher Widerstand
S	J K ⁻¹	Entropie
S		Stoff in Redoxreaktion
t	s	Zeit, Testdauer
T	K, °C	Temperatur
u	-	Massenverhältnis
v	m ² _{Pt} kg ⁻¹ _{Pt} s ⁻¹ ; s ⁻¹	Verlustrate der aktiven Pt-Oberfläche
V	m ³	Volumen
V	F	CPE-Parameter
\dot{V}	l s ⁻¹ m ⁻²	Volumenstrom
W	Ω s ^{0,5}	Warburg-Parameter
x	m	Absolute Position in Membran (zur Anode)
x	m	Diffusionslänge
Y	mol m ⁻³ s ⁻¹	Senkterm
z	-	Anzahl umgesetzter Elektronen pro Molekül
Z	Ω	Impedanz

Griechische Buchstaben

Symbol	Einheit	Bezeichnung
α	-	CPE-Exponent
α	-	Elektronen-Transferkoeffizient
β	-	Verhältnis O ₂ /H ₂ Permeation (Modell Kap. 8)
γ	J m ⁻²	Oberflächenspannung
δ	Gew.-%	Massenanteil von Pt in der Membran
δ	-	Deformationsschwingung eines Moleküls
δ	-	Verhältnis Diffusionskoeffizienten (Modell Kap. 8)
Δ	-	Differenz
η	V	Überspannung
θ	°	Bragg-Winkel
κ		Variable in Modellbeschreibung
Λ	-	Variable in Modellbeschreibung
μ	J mol ⁻¹	Chemisches Potential
ν	V s ⁻¹	Potentialvorschubgeschwindigkeit bei CV-Messung
ν	-	Streckschwingung eines Moleküls
ζ	-	Relative Position in Membran (zur Anode)
ρ	kg m ⁻³	Dichte
σ	S m ⁻¹	Elektrische Leitfähigkeit
τ	m ⁻³	Partikeldichte
φ	V	Elektrisches Potential
ω	s ⁻¹	Kreisfrequenz bei EIS-Messung

Indizes und Hochzeichen

Symbol	Bezeichnung
-	negativ geladen
+	positiv geladen
0	bei Standardbedingungen
0	Position der Potentialänderung
abs	absolut
An	Anode, anodisch
Ads	Adsorption
Austausch	Austausch von Ionen
C	kapazitiv
Ca	Kathode, kathodisch
CPE	kapazitiv
Des	Desorption
Diff	Diffusion
DS	Doppelschicht
e	Elektronen, elektronisch
elektr	elektrisch
eq	im Gleichgewicht, ohne Stromfluss
eq,0	Bei Gleichgewicht u. Standardbedingungen
E	Elektrode
EDX	mit EDX gemessen
F ⁻	Fluorid
H ₂	Wasserstoff
H ₂ O	Wasser
i	Index für Stoff, Komponente, Elektrode oder Partikel
ion	ionisch
K	Kristallit
kin	kinetisch
L	induktiv
LT	Ladungstransfer
M	Membran

VIII

Symbol	Bezeichnung
macro	makroskopisch
mol	molar
n	Anzahl Partikel
nach	nach der Imprägnierung
nano	nanoskopisch
N ₂	Stickstoff
O ₂	Sauerstoff
o	obere
ox	Stoff <i>i</i> im Ausgangszustand bei Oxidation
P	Partikel
Pt	Platin, Pt-Band, Position des Pt-Bands
R	Reaktion (bei Überspannungen)
rds	geschwindigkeitsbestimmender Schritt (<i>rate determinig step</i>)
red	Stoff <i>i</i> im Ausgangszustand bei Reduktion
Reduktion	Reduktion von Pt-Ionen
ref	Referenz
rel	relativ
rev	reversibel
S	Oberfläche (<i>surface</i>)
th	thermoneutral
u	unterer
vor	vor der Imprägnierung
W	Warburg
Z	Zelle
Ω	Ohm'sch
*	Referenz-MEA
**	Referenz-MEA mit unbehandelter Membran

Abkürzungsverzeichnis

Symbol	Bezeichnung
AE	Augerelektronen
AFM	Rasterkraftmikroskopie (<i>atomic force microscopy</i>)
BOT	vor Testbeginn (<i>begin of test</i>)
BS	Bremsstrahlung in Form von Röntgenstrahlen
CCM	Katalysator beschichtete Membran (<i>catalyst coated membrane</i>)
CV	Zyklische Voltammetrie (<i>cyclovoltammetry</i>)
CPE	<i>constant phase element</i>
DLR	Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt e. V.
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie (<i>energy-dispersive X-ray spectroscopy</i>)
EIS	Elektrochemische Impedanzspektroskopie
EOT	nach Testende (<i>end of test</i>)
EW	Äquivalentgewicht (<i>equivalent weight</i>)
FE	Fluorid-Emission
FER	Fluorid-Emissionsrate
FTIR	Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie
GDE	Gasdiffusionselektrode
GDL	Gasdiffusionslage
HOR	Wasserstoffoxidation (<i>hydrogen oxidation reaction</i>)
IEC	Ionenaustauschkapazität (<i>ion exchange capacity</i>)
IR	Infrarot
ISE	Ionenselektive-Elektrode
KL	Kathodenlumineszenz
LSV	<i>linear sweep voltammetry</i>

Symbol	Bezeichnung
MEA	Membran Elektroden Einheit (<i>membrane electrode assembly</i>)
NSTF	Dünnschicht-Katalysatoren (<i>nanostructured thin-film catalyst</i>)
OCV	Ruhezellspannung (<i>open circuit voltage</i>)
ORR	Sauerstoffreduktion (<i>oxygen reduction reaction</i>)
PAFC	Phosphorsäure Brennstoffzelle (<i>phosphoric acid fuel cell</i>)
PE	Primärelektronen
PEMFC	Polymer Elektrolyt Brennstoffzelle (<i>proton exchange membrane fuel cell</i>)
PTFE	Polytetrafluorethylen
r.F.	Relative Feuchte
RE	Rückstreuelektronen
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RHE	Reversible Wasserstoffelektrode (<i>reversible hydrogen electrode</i>)
RS	charakteristische Röntgenstrahlen
SAXS	Kleinwinkel-Röntgenstreuung (<i>small-angle X-ray scattering</i>)
SE	Sekundärelektronen
slpm	Standard-Liter pro Minute
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie (<i>X-ray photoelectron spectroscopy</i>)
XRD	Röntgendiffraktometrie (<i>X-ray diffraction</i>)

Kurzfassung

Bei der Polymerelektrolytbrennstoffzelle (*proton exchange membrane fuel cell*, PEMFC) kann sich im Betrieb in der Elektrode Pt auflösen und in der Elektromembran wieder abscheiden. Da sich zugleich die Diffusion der Reaktanten der Zelle, H_2 und O_2 , durch die Membran nicht vermeiden lässt, reagieren an den katalytisch aktiven Pt-Abscheidungen beide Stoffe, wobei u. a. schädliche reaktive Spezies entstehen können. Dies führt in den meisten Fällen zu einem drastischen Anstieg der normalerweise geringen Rate der Membranzersetzung. Allerdings wurde in einigen Experimenten auch das Gegenteil berichtet, nämlich eine Verringerung der Zersetzungsrate. Zur Erklärung des ambivalenten Effekts der Pt-Abscheidungen auf die Membrandegradation gibt es in der Literatur bisher zwei Theorien. Zum einen wird der örtlichen Verteilung der Abscheidungen ein entscheidender Einfluss zugesprochen, zum anderen den elektrochemischen Bedingungen an den Pt-Abscheidungen. Die Identifikation des tatsächlichen Einflussfaktors bzw. der Faktoren ist notwendig, um ein besseres Verständnis von der chemischen Degradation aufzubauen und Vermeidungsstrategien entwickeln zu können.

Um die Aufklärung voranzutreiben, werden in dieser Arbeit die beiden vorgeschlagenen Theorien experimentell überprüft. Dies erfolgt anhand von *in-situ* Degradationstests mit Brennstoffzellen, in deren Membran zuvor Pt abgeschieden wurde. In verschiedenen Experimenten wurden die Einflussfaktoren elektrochemische Bedingungen und Partikelverteilung systematisch variiert und die Wirkung auf die Membranzersetzung untersucht. Die größten Herausforderungen bei diesen Versuchen waren zum einen geeignete Experimente zu entwickeln und zum anderen die weitere Abscheidung von Pt während des Degradationstests zu verhindern. Zur Lösung dieses Problems wurde die Zell-

konfiguration experimentabhängig angepasst und gewechselt, indem Elektroden mit entweder stabilem oder instabilem Pt verwendet wurden. Hierfür wurden im Vorhinein geeignete Elektroden in einem Vergleichstest identifiziert.

In den Experimenten zeigte sich eine starke Abhängigkeit der Membrandegradation von der Verteilung der Pt-Abscheidungen, vor allem von der Partikeldichte. Dagegen konnte der Einfluss der elektrochemischen Bedingungen auf die Membrandegradation letztlich nicht validiert werden. Offenbar war im dazu durchgeführten Experiment der Effekt des Potentialeinflusses zu gering gewesen, wie sich in der anschließenden simulativen Untersuchung herausgestellt hatte. Somit konnte nur die Theorie über den Zusammenhang von Pt-Verteilung und Ausmaß der chemischen Degradation bestätigt werden. Der degradationshemmende Effekt von Pt konnte allerdings in keiner der Messungen beobachtet werden. Hierfür war die Partikeldichte vermutlich zu gering.

Zusammengefasst kann gesagt werden, dass die chemische Membrandegradation durch Pt-Abscheidungen ein praktisch kaum vermeidbarer und beeinflussbarer Prozess ist. Eine Verhinderung bzw. Abschwächung erfordert in erster Linie andere oder stabilere Materialien im Katalysator und in der Elektrolytmembran. Jedoch besteht durch die Wahl geeigneter Betriebsbedingungen ein gewisses Potential zu Milderung der Degradation durch Pt-Abscheidungen.

Abstract

In the PEMFC, Pt in the electrode can dissolve during operation and precipitate in the electrolyte membrane. Since concurrently, the diffusion of the cell reactants, H₂ and O₂, through the membrane cannot be avoided, both substances react at the catalytically active Pt deposits, by which amongst others, harmful reactive species can be formed. In most cases, this results in drastic increase in the normally low rate of membrane decomposition. However, some studies report the opposite, the reduction in the degradation rate in the presence of Pt deposits. So far, there are two theories in literature that give an explanation for this ambivalent impact of Pt deposits. The first one considers the distribution of deposits as determining factor. The second one assumes the electrochemical conditions of the deposits as being crucial. The identification of the true decisive factor(s) is necessary to expand the understanding of the chemical membrane degradation in order to be able to develop mitigation strategies.

To clarify this aspect, both proposed theories are experimentally reviewed in this work. This is done by performing *in-situ* degradation tests with cells in which Pt was precipitated beforehand. In different experiments, the influential factors electrochemical conditions and particle distribution were systematically varied and the effect on membrane degradation investigated. The biggest challenges in these tests were the development of suitable experiments and the prevention of further Pt precipitation during the degradation test. To solve this problem, the cell configuration was adopted and changed depending on the experiment by using electrodes containing either stable or instable Pt. For this, suitable electrodes were identified in advance by screening test.

The experiments showed a strong dependence of membrane degradation on the distribution of Pt deposits especially on particle density. In contrast, an influence

of the electrochemical conditions on membrane decomposition could not be validated. Apparently, the potential influence in the experiment has been too small as confirmed by the subsequent simulation. Thus, only the theory about the relationship between Pt distribution and extent of membrane degradation could be verified. However, the inhibiting effect of Pt was not observed. Probably, the particle density in the membrane was too low.

It can be concluded, that the chemical degradation caused by Pt deposits can hardly be avoided or influenced in practice. The prevention or mitigation of this process requires primarily different or more stable materials in the catalyst and the electrolyte membrane. However, the choice of suitable operation conditions offers some potential to mitigate degradation induced by Pt deposits.

1 Einleitung

Eine der größten gegenwärtigen Herausforderungen für die Menschheit ist die Gestaltung der Energieversorgung. Zum jetzigen Zeitpunkt basiert diese auf den fossilen Rohstoffen Öl, Kohle und Gas. Da diese Rohstoffe jedoch nur in begrenztem Umfang verfügbar sind und ihre Verwendung umwelt- und klimaschädlich ist, wird aktuell mehr und mehr auf Erneuerbare Energien gesetzt. Hierbei ist vor allem das Engagement der in Abb. 1-1 aufgeführten Staaten zu nennen.

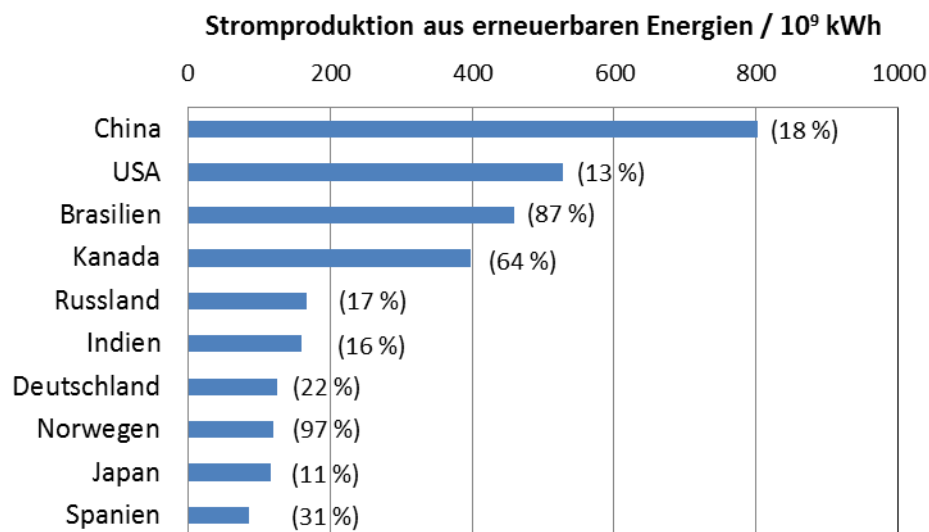


Abb. 1-1: Länder mit der höchsten absoluten Stromproduktion aus erneuerbaren Energiequellen (aus Wind, Wasser, Sonne, Erdwärme und Biomasse) im Jahr 2011. Daten wurden von [1] bezogen. Die in Klammern angegebenen Werte sind der prozentuale Anteil von der Stromproduktion aus erneuerbaren Energiequellen an der gesamten Stromproduktion.

Zu den erneuerbaren Energiequellen zählen Wind, Wasser, Sonne, Erdwärme und Biomasse aus denen die Energieträger Strom, Wärme und Kraftstoffe ge-

wonnen werden können. Da vor allem Windstärke und Sonnenstrahlung stark fluktuieren, kommt der Energiespeicherung eine wichtige Rolle zu. Vor allem im Bereich der mobilen Anwendungen wie die des Automobils müssen Energiespeicher besondere Anforderungen erfüllen. Dazu zählen z. B. eine hohe Energie- und Leistungsdichte, hoher Wirkungsgrad, kurze Ladezeiten, Sicherheit und Wirtschaftlichkeit. Die größten Chancen die Flüssigkraftstoffe Benzin und Diesel zu ersetzen, werden der Elektromobilität mit Batterie und Wasserstoff (H_2) eingeräumt. Im Fall von H_2 , kann die chemische Energie des Gases mit einer Brennstoffzelle in elektrische Energie umgewandelt werden. Dieser Prozess ist effizienter als die Verbrennung in einem Verbrennungsmotor (Carnot-Prozess).

Die Brennstoffzellentechnologie ist deshalb ein wichtiger Baustein bei der Energieversorgung aus erneuerbaren Quellen. Für den Automobilbereich bietet sich die PEMFC im Verbund mit einem Elektromotor als Antrieb an. Damit diesem Antriebssystem der Marktdurchbruch gelingen kann, müssen von Seiten des Brennstoffzellensystems allerdings noch einige Voraussetzungen erfüllt werden. Dazu zählt neben dem Aufbau eines H_2 -Tankstellennetzes und der Kostenreduzierung auch die Erhöhung der Lebensdauer der Zelle. Hierzu haben die für die Energieforschung verantwortlichen staatlichen Einrichtungen in Japan¹ und USA² als Orientierung der PEMFC-Entwicklung für die Automobilanwendung ein Lebensdauerziel von 5000 h (entspricht ~ 240000 km) bis zum Jahr 2020 bzw. 2017 vorgegeben [2], [3]. Um dieses Ziel vom derzeitigen Stand von 2500 h (2013) [4] aus zu realisieren, müssen Alterungsmechanismen verstanden und deren Ablauf vermieden werden.

Die Lebensdauer der PEMFC wird vor allem durch das Versagen der Elektrolytmembran limitiert. Die Membran hat u. a. die Funktion, die Reaktanten an den

¹ *Department of the New Energy and Industrial Technology Development Organization (NEDO)*

² *Department of Energy (DOE)*

Elektroden, O_2 und H_2 , räumlich voneinander zu trennen. Ist die Separation der Gase nicht mehr gegeben, können die beiden Reaktanten direkt miteinander reagieren, wodurch die Zelle deutlich an Effizienz verliert bzw. defekt ist. Die Dichtheit der Membran wird durch Schäden in der Membranstruktur, wie z. B. Löcher und Risse, beeinträchtigt. Diese können sowohl durch mechanische Beschädigung als auch durch chemische Membranzersetzung hervorgerufen werden.

Die chemische Zersetzung wird durch Radikale verursacht, welche das Polymergerüst der Membran angreifen. Dieser Degradationsmechanismus wird maßgeblich von in der Membran abgeschiedenem Platin (Pt) beeinflusst. Diese Abscheidungen stammen aus der Elektrode, in der Pt als Katalysator eingesetzt wird. Während des Zellbetriebs kann sich dort Pt auflösen und in der Membran ablagern. Die elektrochemischen Bedingungen in der Membran führen dazu, dass sich die Pt-Abscheidungen in einem schmalen Bereich parallel zu den Elektroden konzentrieren, dem so genannten Pt-Band.

Die Folgen der Pt-Abscheidungen auf die Membranzersetzung sind ambivalent. Sie wurden experimentell auf verschiedene Weise untersucht. Zum einen an Membranen, bei denen die Pt-Abscheidungen natürlich als lokales Pt-Band entstanden sind und zum anderen an Membranen, bei denen sie künstlich und homogen verteilt durch Imprägnierung erzeugt wurden. Als Ergebnis stellte sich in den meisten Fällen beider Varianten eine erhöhte chemische Degradation ein. Allerdings gab es jeweils vereinzelt auch Fälle, v. a. bei hoher Pt-Konzentration, in denen die Membranzersetzung unterdrückt worden war. Das bedeutet Pt kann die chemische Degradation katalysieren oder unter bestimmten Voraussetzungen auch hemmen.

Wie diese Voraussetzungen aussehen müssen, ist noch nicht genau verstanden. Allerdings gibt es hierzu zwei Theorien. Laut der ersten hängt die Wirkung von Pt-Abscheidungen von deren Verteilung in der Membran ab. Demnach werden die an Pt erzeugten Radikale bei einer hohen Dichte von Pt-Partikeln wieder

eingefangen und deaktiviert. Die zweite Theorie betrachtet die elektrochemischen Bedingungen (Reaktant und elektrisches Potential) an den Pt-Abscheidungen als entscheidend, da diese die dort ablaufende(n) Redoxreaktion(en) vorgeben. Das chemische Umfeld von Pt bestimmt grundsätzlich dessen elektrisches Potential. Das Potential der Pt-Abscheidungen in der PEMFC wird folglich von den lokalen Konzentrationen der durch die Membran diffundierenden Reaktanten O_2 und H_2 bestimmt und liegt somit ortsabhängig zwischen 0 und 1,23 V. Mit der Annahme, dass die Bildung von Radikalen an Pt von deren elektrochemischen Bedingungen abhängt, lässt sich die ambivalente Wirkung der Pt-Abscheidungen demnach mit der Position der Abscheidungen bzw. deren stofflicher Umgebung und Potential erklären.

Das Ziel dieser Arbeit ist die Wirkung von Pt-Abscheidungen auf die Membrandegradation zu klären. Hierfür werden die beiden Theorien über die Rolle der Verteilung und des elektrochemischen Umfelds von Pt-Abscheidungen experimentell überprüft. Zu Beginn der Analysen wird in Kapitel 5 der Standardfall von Pt-Abscheidungen untersucht. Unter dem Standardfall werden Membranen verstanden, in denen während des Betriebs ein Pt-Band durch kontinuierlich Auflösung und Abscheidung von Pt entstanden ist. Anhand dieser *post mortem* Untersuchung von beispielhaften Fällen degradiertter Membranen wird zunächst ein generelles Verständnis über den Degradationsmechanismus erworben. Zudem werden Analytikmethoden erprobt. Die darauf folgenden Kapitel widmen sich der eigentlichen Überprüfung der beiden Hypothesen mittels *in-situ* Degradationstests von Zellen, in deren Membranen zuvor gezielt Pt abgeschieden wird. Dabei werden die Zellen bzw. Membranen unter Bedingungen betrieben, welche die Auflösung/Abscheidung von Pt und die Permeation der Reaktanten durch die Membran begünstigen. Zur Bewertung der Degradation der Membran werden (vom Experiment abhängig) ihre Massentransporteigenschaften charakterisiert, ihre Struktur und chemische Komposition analysiert sowie die Konzentration von Membranfragmenten im Kondensat bestimmt. Voraussetzung für die Experimente ist ein geeignetes Zelldesign mit unterschiedlichen Elektrodentypen, einen mit

niedriger und einen mit hoher Pt-Stabilität. Deshalb werden zunächst geeignete Elektroden anhand eines Vergleichstests mit selbst hergestellten und kommerziellen Kathoden ausgewählt. Dies ist in Kapitel 6 beschrieben. Anschließend folgen die Experimente zum Einfluss der Pt-Abscheidungen. Begonnen wird in Kapitel 7 mit dem Einfluss der Partikelverteilung auf die Membranzersetzung. Hierfür wird jeweils die Degradation von mehreren Zellen mit unterschiedlicher Pt-Verteilung verglichen. Damit die Pt-Abscheidungen dabei homogen in der Membran verteilt sind, werden die verwendeten Membranen *ex-situ* mit Pt imprägniert. Danach wird in Kapitel 8 die Hypothese über die Wirkung der elektrochemischen Bedingungen der Abscheidungen überprüft. Dies geschieht durch Variation des elektrochemischen Umfelds eines in der Membran *in-situ* erzeugten Pt-Bands. Die in diesem Versuch gewonnenen experimentellen Ergebnisse werden außerdem mit simulierten Ergebnissen verglichen, deren zugrunde liegendes Modell auf der zu überprüfenden Hypothese basiert.

2 Grundlagen

In diesem Kapitel sind Grundlagen wiedergegeben, die für das Verständnis der Arbeit wichtig sind. Sie umfassen Aufbau, Funktionsprinzip sowie Thermodynamik der PEMFC und sind im Wesentlichen aus [5], [6] zusammengefasst.

2.1 Aufbau und Funktionsprinzip der PEMFC

Die Brennstoffzelle ist ein galvanisches Element, das chemische Energie direkt in elektrische Energie umwandelt. Im Gegensatz zu Verbrennungsmaschinen entfällt die zwischenzeitliche Umwandlung in thermische Energie, weshalb die Brennstoffzelle nicht durch den Carnot-Prozess limitiert ist und folglich einen höheren Wirkungsgrad erreichen kann.

Aufgebaut ist die Brennstoffzelle aus zwei Elektroden und einem dazwischen liegenden Ionenleiter, dem Elektrolyten. An den Elektroden werden die Reaktanten zugeführt und umgesetzt. Der Elektrolyt isoliert die Elektroden räumlich und elektrisch voneinander. Somit reagieren die beiden Reaktanten in einer Redoxreaktion. Dabei wird der Brennstoff an der Anode oxidiert, wodurch Elektronen über einen äußeren Stromkreis zur Kathode gelangen. Dort wird das Oxidationsmittel reduziert. Der Stromfluss im äußeren Stromkreis kann von einem elektrischen Verbraucher zur Verrichtung von elektrischer Arbeit genutzt werden. Bei der Redoxreaktion entstehen an einer Elektrode außerdem Ionen, die in einem inneren Stromkreis durch den Elektrolyten zur Gegenelektrode gelangen.

Es gibt verschiedene Typen von Brennstoffzellen. Sie unterscheiden sich vor allem im Elektrolyten, in der Betriebstemperatur, im Oxidationsmittel, im mobilen Ion und im Katalysatormaterial. Da in der vorliegenden Arbeit ausschließlich die PEMFC verwendet wurde, wird im Folgenden auch nur auf sie im Detail eingegangen.

Die PEMFC verwendet Pt basierte Elektroden und einen kationenleitenden Festelektrolyten. Ihre Arbeitstemperatur liegt bei 60 - 100 °C. Abb. 2-1 zeigt den Aufbau und die Funktionsweise der PEMFC. Sie arbeitet mit H₂ als Brennstoff und O₂, in der Regel in Form von Luft, als Oxidationsmittel. H₂ wird an der Anode nach Gl. (2.1) oxidiert (HOR, *hydrogen oxidation reaction*). Die daraus entstehenden Protonen und Elektronen rekombinieren mit O₂ an der Kathode zu Wasser (ORR, *oxygen reduction reaction*, siehe Gl. (2.2)). Da es sich dabei um eine exotherme Reaktion handelt, wird außerdem die vom Betriebspunkt abhängige Wärmemenge ΔQ frei.

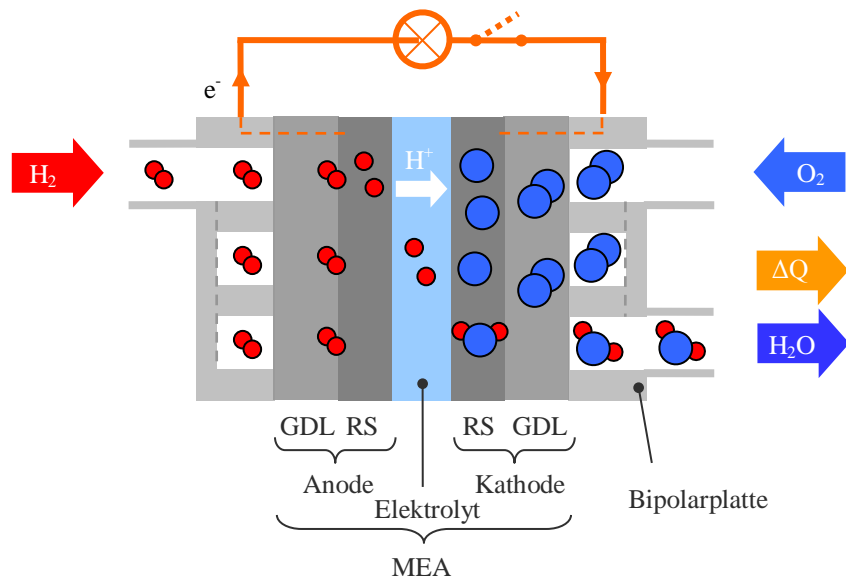
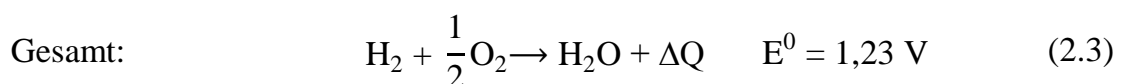
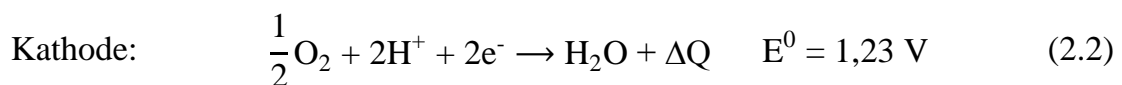
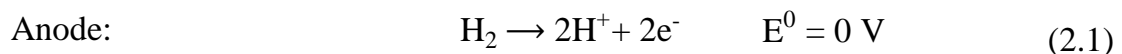


Abb. 2-1: Aufbau und Funktionsprinzip der PEMFC.



Das Herzstück der PEMFC ist die Membran-Elektroden-Einheit (*membrane electrode assembly*, MEA), welche Elektrolytmembran und Elektroden vereint.³ Aufgenommen wird die MEA beidseitig von Bipolarplatten, die als Stromleiter und Gasverteiler dienen. Für letztgenannte Funktion sind die Platten mit Kanalstrukturen versehen. Zur Erhöhung der elektrischen Leistung werden mehrere Zellen zu einem so genannten Stack in Serie geschaltet.

2.1.1 Elektrolytmembran

Die Hauptanforderungen an die Elektrolytmembran sind hohe ionische Leitfähigkeit und geringe Gaspermeabilität. Außerdem erfordern die Betriebsbedingungen ausreichende thermische, mechanische, chemische und elektrochemische Beständigkeit, um das Lebensdauerziel von 5000 h (Fahrzeuganwendung) [2], [7] zu erfüllen. Darüber hinaus sollte sie kostengünstig sein. Zu den relevanten Ionomertypen für die Anwendung in PEMFCs gehören perfluorierte, teilfluorierte und nicht-fluorierte Polymere sowie Säure-Base-Polymermischungen [8]. Davon fällt den perfluorierten Ionomermembranen momentan die größte Bedeutung zu. Die bekanntesten Vertreter hiervon sind Nafion[®] (DuPont), Aquivion[®] (Solvay) und Gore-Select[®] (W.L. Gore & Associates). Die Untersuchungen in dieser Arbeit beziehen sich ausschließlich auf die PEMFC mit Nafion[®]-Membran.

Nafion[®] besteht, wie in Abb. 2-2 gezeigt, aus einem hydrophoben Grundgerüst aus Polytetrafluorethylen (PTFE), das in Haupt- und Seitenketten funktionalisiert ist. Am Ende der Seitenkette ist zur Ionenleitung eine hydrophile Sulfonsäuregruppe (SO₃H) angelagert.

³ Hier wird angenommen, dass die Gasdiffusionslage ein Teil der Elektrode ist.

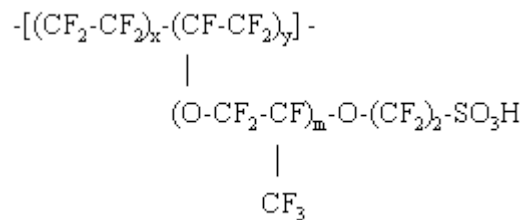
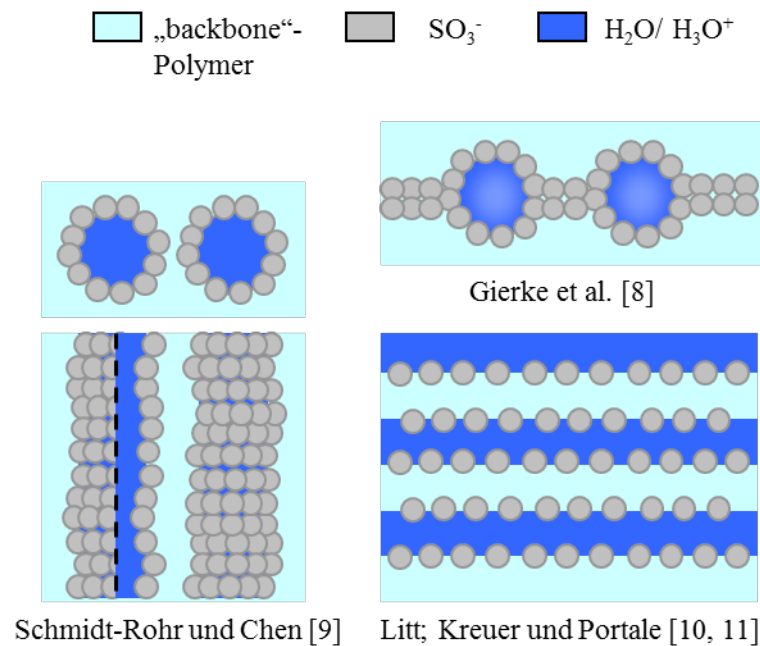


Abb. 2-2: Chemische Struktur von Nafion[®]. ($m > 1$; $x = 5-13,5$; $y \approx 1000$)

Für den Ionentransport spielt Wasser eine bedeutende Rolle. Durch die Befeuchtung der Membran dissoziiert die Sulfonsäuregruppe, d. h. das Proton geht an ein Wassermolekül über. Infolgedessen entsteht ein Oxonium-Ion (H_3O^+) und eine SO_3^- -Endgruppe. Aufgrund der hydrophoben PTFE-Kette und der hydrophilen Sulfonsäuregruppen sammeln sich freie Wassermoleküle in der Nähe der SO_3^- -Ionen an. Dadurch bilden sich Wasserkanäle innerhalb der Membran aus. Die Protonen sind sehr beweglich, so dass sie ständig dissoziieren. Die Wanderung der H^+ -Ionen ist prinzipiell ungerichtet. Sie bekommt durch den Gradienten der Ionenkonzentration und des elektrischen Potentials (elektrisches Feld zwischen den Elektroden) jedoch eine Richtung. Als Folge wird das Proton über Diffusion und Elektromigration zur Kathode transportiert. Die Leitfähigkeit von Nafion[®]-Membranen hängt von ihrem Wassergehalt und der Konzentration von Sulfonsäuregruppen ab. Letztere Größe wird mit der Ionenaustauschkapazität (*ion exchange capacity*, IEC in $\text{mol}_{\text{SO}_3\text{H}} \text{g}_{\text{Polymer}}^{-1}$) oder dem Äquivalentgewicht (*equivalent weight*, EW; $\text{EW} = 1000/\text{IEC}$) angegeben. Durch Erhöhung von IEC steigt zwar die Protonenleitfähigkeit, im Gegenzug nimmt allerdings die mechanische Stabilität der Membran ab.

Zur Morphologie von Nafion[®] gibt es zahlreiche Untersuchungen und daraus abgeleitete Modelle. Die wichtigsten davon sind in Abb. 2-3 gezeigt. Lange Zeit war das *Network Cluster Modell* von GIERKE *et al.* akzeptiert [9]. Laut diesem Modell bilden sich innerhalb der Struktur aus SO_3^- -Gruppen lokale kugelförmige Wasseransammlungen mit einem Durchmesser von ca. 4 nm. Der Protonentransport von Wassercluster zu Wassercluster erfolgt über Dissoziation entlang

der SO_3^- -Tunnel ($\varnothing \sim 1$ nm). SCHMIDT-ROHR *et al.* zeigten jedoch, dass dieses Modell (und auch andere Modelle) nicht mit experimentellen Messdaten der Kleinwinkel-Röntgenstreuung (*small-angle X-ray scattering*, SAXS) übereinstimmt [10]. Sie schlugen das Modell der parallelen, zylindrischen Wasserkanäle vor. Demnach bilden sich in Nafion[®] keine kugelförmigen Wassercluster wie beim Gierke Modell, sondern durchgehende zylindrische Wasserkanäle ($\varnothing \sim 2,4$ nm) die parallel zueinander verlaufen. Dieses Modell steht jedoch seit kurzem in Kritik. KREUER *et al.* [11] verglichen ihre eigenen SAXS-Ergebnisse mit denen von SCHMIDT-ROHR *et al.* Dabei stellten sie einen Unterschied in der Zuordnung zwischen SAXS-Kurven und Wassergehalt in der Membran fest. Dies deutet darauf hin, dass SCHMIDT-ROHR *et al.* in ihrer Simulation einen zu niedrigen Wassergehalt der Nafion[®]-Membran angenommen hatten. Daraufhin erstellten KREUER *et al.* ebenfalls ein Modell aus parallelen Wasserzylindern, welches unter Annahme des korrekten Wassergehalts keine gute Übereinstimmung mit ihren experimentellen Daten erzielte. Ihre Messungen bei verschiedenen Wassergehalten weisen vielmehr daraufhin, dass sich Nafion[®] beim Quellen nur eindimensional ausdehnt und nicht mehrdimensional, wie es bei Zylindern der Fall wäre. Daraus abgeleitet ergibt sich eine Struktur aus geschichteten Polymer- und Wasserschichten, wie sie schon von LITT *et al.* vorgeschlagen wurde [12].



2.1.2 Elektrode

Die Elektroden sind bei der PEMFC als Gasdiffusionselektroden ausgeführt. Diese besteht aus Reaktions- und Gasdiffusionsschicht. In der Reaktionsschicht findet die Umsetzung der Reaktanten statt. Sie setzt sich aus Katalysator und Ionomer zusammen, so dass bei Umspülung mit dem Reaktanten somit ein Dreiphasengebiet aus elektrisch und ionisch leitfähiger Phase sowie Gasphase vorliegt. Nach außen hin wird die Reaktionsschicht von einer Gasdiffusionslage (GDL) aus z. B. porösem Kohlepapier abgeschlossen. Sie homogenisiert die Gasverteilung und erhöht die mechanische Stabilität der MEA. Aufgebaut ist sie aus einer makroporösen, hydrophilen Schicht aus Kohlenstofffasern und einer mikroporösen, hydrophoben Schicht aus Kohlenstoff und PTFE. Diese Kombination verbessert den Abtransport des Produktwassers und verringert dadurch die Gefahr des Blockierens der reaktiven Schicht.

An den Katalysator werden hohe Anforderungen bezüglich Aktivität, Stabilität und Kosten gestellt, damit ein PEMFC-System kommerziell erfolgreich werden kann. Da die Sauerstoffreduktion kinetisch gehemmt ist, erfordert die niedrige Betriebstemperatur der PEMFC einen Katalysator mit hoher katalytischer Aktivität für ORR. Pt weist eine relativ hohe Aktivität auf, weshalb es, trotz der intensiven Forschung an Pt freien Katalysatoren [13], bisher immer noch standardmäßig in PEMFCs eingesetzt wird. Demgegenüber stehen jedoch die hohen Materialkosten des Edelmetalls. Für ein hohes Oberflächen-Volumenverhältnis wird Pt üblicherweise als Nanopartikel auf Kohlenstoff-Mikropartikeln dispergiert. Die erwähnten Anforderungen bedingen allerdings eine Steigerung der spezifischen Aktivität (Aktivität bezogen auf Oberfläche), Ausnutzung (Aktivität bezogen auf Masse) und Stabilität von Pt. Dazu gibt es zahlreiche Ansätze, die sich hinsichtlich der Materialzusammensetzung, der geometrischen Form und des strukturellen Aufbaus von Pt und dessen Trägermaterials unterteilen lassen [14]. So ist mit Pt-basierten Legierungen wie z. B. PtNi oder PtCo eine höhere ORR-Aktivität erreichbar [15]–[17], die vermutlich auf der Verringerung der Adsorptionsenergie von Sauerstoffmolekülen basiert [18]. Bezüglich der geo-

metrischen Form erwiesen sich Dünnschichten elektrochemisch stabiler und aktiver als Nanopartikel [14]. Vor allem $\text{Pt}_3\text{Ni}\{111\}$ mit einer Außenhaut aus reinem Pt (*Pt-skin*) zeigt eine außerordentlich hohe ORR-Aktivität [19]. Eine vielversprechende Variante dieses Katalysatortyps sind die nanostrukturierten Dünnschicht-Katalysatoren (*nanostructured thin-film catalyst*, NSTF) von 3M [20]. Hierbei werden organische Nadelkristalle (*whiskers*) als Trägermaterial verwendet und mit einer Pt-Legierung (z. B. PtCoMn) beschichtet. Dadurch konnten eine verbesserte Aktivität, Ausnutzung und Stabilität des Katalysators erreicht werden. Der strukturelle Aufbau lässt sich durch das sogenannte *de-alloying* optimieren. Dabei wird die unedlere Komponente einer Pt-Legierung herausgelöst, so dass sich eine nanoporöse [21] oder skelettartige [22] Struktur ergibt. Bei Partikeln kann mit einem Kern-Schalen (*core-shell*) Aufbau die massenspezifische Aktivität deutlich erhöht werden. Bei dieser Struktur wird Pt nur auf der Partikeloberfläche (*shell*) eingesetzt während der Partikelkern (*core*) hohl ist oder aus einem weniger edlen Metall wie z. B. Cu, Co, Fe oder Ni besteht [23], [24]. Beim Katalysatorträger Kohlenstoff liegt der Optimierungsbedarf hauptsächlich in der Steigerung der elektrochemischen Stabilität (siehe Kohlenstoffkorrosion in Kapitel 3.1). Dies kann z. B. durch Verwendung von Kohlenstoff in Form von Fasern oder Nanoröhren erfolgen [25].

2.2 Thermodynamik der PEMFC

Die Zellspannung der Brennstoffzelle ist eine wichtige Größe zur Beurteilung von Elektrodenprozessen, des Zellzustands und des Betriebsbereiches. Sie ist die elektrische Spannung zwischen beiden Elektroden, an denen sich jeweils eine Potentialdifferenz gegenüber dem Elektrolyten ausbildet. Wie im Folgenden gezeigt, hängt die Höhe der Zellspannung von den Reaktanten und dem Zellstrom ab.

2.2.1 Zellspannung

Bei einer chemischen Reaktion ist die maximal nutzbare Energie durch die Änderung der Gibbs-Energie (ΔG) gegeben. Sie ist die Differenz zwischen der gesamten, verfügbaren chemischen Energie, der Änderung der Reaktionsenthalpie ΔH , und dem Produkt aus Entropieänderung ΔS und Temperatur T :

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S. \quad (2.4)$$

ΔH ist die in den Reaktanten gebundene chemische Energie. Für die Netto-reaktion in der PEMFC (siehe Gl. (2.3)) sind ΔH und ΔG unter Standardbedingungen ($T = 293 \text{ K}$, $p = 1013,25 \text{ mbar}$) $\Delta H^0 = -285,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ bzw. $\Delta G^0 = -237,2 \text{ kJ mol}^{-1}$. Da für die Reaktion außerdem $\Delta S < 0$ gilt, treten in der PEMFC somit Wärmeverluste von $\Delta Q^0 = T \Delta S = -48,6 \text{ kJ mol}^{-1}$ auf.

Handelt es sich bei der Elektrodenreaktion, wie im Fall der Brennstoffzelle, um eine Redoxreaktion des Stoffs S nach



(Anzahl der umgesetzten Elektronen pro Molekül z [-])

wird an der Elektrode i eine Gleichgewichtsspannung E_i^{eq} aufgebaut, die über

$$\Delta G = -z F E_i^{eq} \quad (2.6)$$

(Faraday-Konstante $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$)

direkt von ΔG abhängt.

Unter Berücksichtigung des Einflusses von Temperatur und Druck durch

$$\Delta G = \Delta G^0 - R T \ln \frac{[p_{S^+}]}{[p_S]} \quad (2.7)$$

(molare Gaskonstante $R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}$, Partialdruck $p [-]$)

kann E_i^{eq} für spezifische Bedingungen bestimmt werden. Dazu ist ΔG in Gl. (2.7) mit Gl. (2.6) zu substituieren, wodurch E_i^{eq} in Form der Nernst-Gleichung vorliegt:

$$E_i^{eq} = E_i^{eq,0} + \frac{R T}{z F} \ln \frac{[p_{S^+}]}{[p_S]}. \quad (2.8)$$

Die reversible Zellspannung bei Gleichgewicht, E_{rev} , ergibt sich aus der Differenz der beiden Elektrodenspannungen an Kathode ($i = Ca$) und Anode ($i = An$) zu

$$E_{rev} = E_{Ca}^{eq} - E_{An}^{eq}. \quad (2.9)$$

Der Wert für die PEMFC bei Standardbedingungen liegt bei $E_{rev} = 1,23 \text{ V}$.

2.2.2 Zellspannungsverluste

Die obige Betrachtung gilt für den Fall einer idealen Elektrode bzw. Zelle im Gleichgewichtszustand, d. h. ohne Stromfluss. Im realen Betrieb wird $E_{rev} = 1,23 \text{ V}$ jedoch nicht erreicht, sondern nimmt einen Wert von $E_{OCV} \sim 1,0 \text{ V}$ an. Dies liegt zum einen an der Permeabilität der Membran und zum anderen an der Bildung eines Mischpotentials an der Kathode. Aufgrund der Permeabilität der Membran ist es den Reaktanten möglich, in geringem Maße zur gegenüberliegenden Elektrode zu diffundieren. Dadurch verringert sich der Partialdruck der Reaktanten und in Folge dessen nach Gl. (2.8) auch E_i^{eq} . An der Kathode findet aufgrund des Elektrodenpotentials als Nebenreaktion die Oxidation von Pt (siehe Kapitel 3.2) und H_2 statt [26]. Dadurch fällt E_{Ca}^{eq} unterhalb des Redoxpotentials

von O_2 , wodurch die Reduktion von O_2 induziert wird. Die drei Redoxreaktionen tauschen untereinander Elektronen aus, weshalb kein Nettostrom in der Zelle fließt.

Bisher wurde nur der Fall einer Elektrode bzw. Zelle im Gleichgewichtszustand, d. h. ohne Stromfluss, betrachtet. Eine galvanische Zelle liefert jedoch erst dann elektrische Arbeit, sobald der äußere elektrische Strom I zwischen beiden Elektroden fließt. Aufgrund des Elektronenflusses geraten die Redoxreaktion (vgl. Gl. (2.5)) dann aus dem Gleichgewicht, wodurch sich die Elektrodenpotentiale ändern. Der Stromfluss durch die Zellkomponenten führt außerdem zu ohmschen Spannungsverlusten. Als Resultat ändert sich die Zellspannung nach Gl. (2.10) von E_{OCV} zu E . Die Abweichung von E_{OCV} wird Überspannung η genannt.

$$E(I) = E_{OCV} + \eta(I) \quad (2.10)$$

η basiert auf verschiedenen Effekten und setzt sich aus den stromabhängigen Teilüberspannungen η_R , η_Ω , und η_C zusammen:

$$\eta = \eta_R + \eta_\Omega + \eta_C \quad (2.11)$$

Diese Teilüberspannungen sind:

- Reaktionsüberspannung η_R (auch kinetische Überspannung genannt) aufgrund der kinetischen Hemmung der Reaktion an den Elektroden. η_R dominiert den Bereich geringer Ströme.
- Ohm'sche Überspannung η_Ω aufgrund von elektrischen Widerständen der stromdurchflossenen Zellkomponenten (Membran, Elektrode, Bipolarplatte, usw.) und Kontaktwiderständen. Sie dominieren den mittleren Strombereich und führen zu einem linearen Spannungsabfall.
- Konzentrationsüberspannung η_C (auch Diffusionsüberspannung genannt) durch die Diffusionslimitierung des Stofftransports im hohen Strom-

bereich und des damit verbundenen Rückgangs der Reaktantenkonzentration in der Elektrode.

Die Stromabhängigkeit der Überspannungen führt zu dem in Abb. 2-4 gezeigten Verlauf von $E(I)$, der Strom-Spannungs-Kurve oder Polarisationskurve genannt wird. Anhand der Überspannungen ergeben sich die drei markierten Bereiche.

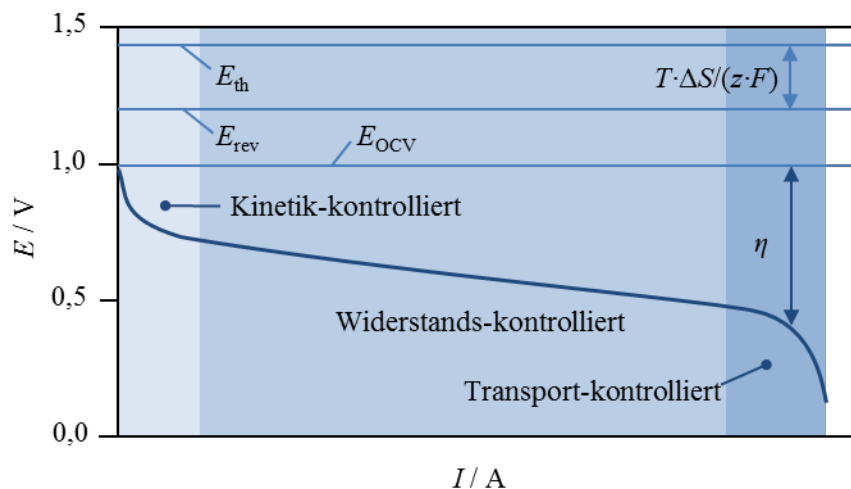


Abb. 2-4: Typische Strom-Spannungs-Kurve der PEMFC. E_{th} ist die thermoneutrale Zellspannung.

2.2.3 Elektrodenprozesse

Die Reaktionskinetik und der Stofftransport sind Elektrodenvorgänge die in dieser Arbeit nicht nur im Zusammenhang mit der Strom-Spannungs-Kennlinie, d. h. auf Zellebene, wichtig sind, sondern auch im Zusammenhang mit den katalytisch aktiven Pt-Abscheidungen in der Membran, die sozusagen Mikroelektroden darstellen. Da die Reaktion die Prozesskette Stoffzufuhr und Stoffumsetzung beinhaltet, ist sie entweder kinetisch oder Massentransport-limitiert.

2.2.3.1 Kinetisch kontrollierte Reaktion

In einer Redoxreaktion mit dem Stoff i (siehe Gl. (2.5)) laufen an einer Elektrode (z. B. aus Pt) die beiden Teilreaktionen Oxidation und Reduktion parallel ab und erzeugen jeweils einen Strom, dessen Höhe von η_R abhängt. Bezogen auf die

Elektrodenoberfläche ist dies die anodische Teilstromdichte (Oxidation)

$$j_{i,\text{ox}} = j_i^{\text{eq}} \exp\left(\frac{\alpha_{i,\text{ox}} z_i F}{R T} \eta_{i,R}\right) \quad (2.12)$$

bzw. die kathodische Teilstromdichte (Reduktion)

$$j_{i,\text{red}} = -j_i^{\text{eq}} \exp\left(-\frac{\alpha_{i,\text{red}} z_i F}{R T} \eta_{i,R}\right). \quad (2.13)$$

(Austauschstromdichte j_i^{eq} [A cm⁻²], Elektronen-Transferkoeffizient der Oxidation bzw. Reduktion $\alpha_{i,\text{ox}}$ bzw. $\alpha_{i,\text{red}}$ [-], $0 \leq \alpha \leq 1$)

Im elektrochemischen Gleichgewicht ($\eta = 0$ bzw. $\eta_R = 0$) laufen Reduktion und Oxidation gleich schnell ab, so dass anodische und kathodische Teilstromdichte in ihrem Betrag übereinstimmen. Die dabei auftretende Teilstromdichte j_i^{eq} wird Austauschstromdichte genannt. Wird das Gleichgewicht der Reaktion allerdings gestört ($\eta \neq 0$ bzw. $\eta_R \neq 0$), überwiegt eine der beiden Teilreaktionen, so dass entsprechend die Oxidation oder Reduktion abläuft. Die Summe von anodischer und kathodischer Teilstromdichte ist die Gesamtstromdichte

$$j_i = j_i^{\text{eq}} \left[\exp\left(\frac{\alpha_{i,\text{ox}} z_i F}{R T} \eta_{i,R}\right) - \exp\left(-\frac{\alpha_{i,\text{red}} z_i F}{R T} \eta_{i,R}\right) \right]. \quad (2.14)$$

Dieser gewonnene Ausdruck der Gesamtstromdichte in Abhängigkeit von η_R ist als Butler-Volmer-Gleichung bekannt. Er beschreibt prinzipiell eine Redoxreaktion in der z_i Elektronen übertragen werden. Allerdings können in Brutto-Redoxreaktionen (in der insgesamt z_i Elektronen übertragen werden) mehrere konsekutive Redoxreaktionen mit $z_i^* < z_i$ enthalten sein. In diesem Fall wird j_i von der langsamsten Teil-Redoxreaktion (mit z_i^{rds}) bestimmt, so dass in Gl. (2.14) $z_i = z_i^{\text{rds}}$ einzusetzen ist. Darüber hinaus werden von dieser allgemeinen Schreibweise oftmals vereinfachte Formulierungen abgeleitet. Auch in dieser Arbeit

wird in Kapitel 8 eine modifizierte Form der Butler-Volmer-Gleichung genutzt (siehe Anhang A 5).

2.2.3.2 Massentransport kontrollierte Reaktion

Nach dem 1. Fick'schen Gesetz in Gl. (2.15) ist der Diffusionsstrom J_i [$\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$] des Stoffs i an der Stelle x und zur Zeit t proportional zum Diffusionskoeffizienten D_i und zum Konzentrationsunterschied $\partial c_i / \partial x$:

$$J_i^{\text{diff}}(x, t) = -D_i \frac{\partial c_i(x, t)}{\partial x}. \quad (2.15)$$

Ist i ein reaktiver Stoff der zur Elektrode ($x = 0$) diffundiert, resultiert aus $J_i^{\text{diff}}(0, t)$ ein zu ihm proportionaler Elektronenstrom. Für die Diffusionskontrollierte Stromdichte j_i^{diff} , gilt dann

$$j_i^{\text{diff}} = z_i F J_i^{\text{diff}}(0, t), \quad (2.16)$$

bzw. durch Einsetzen von Gl. (2.15) in (2.16)

$$j_i^{\text{diff}} = -z_i F D_i \left[\frac{\partial c_i(x, t)}{\partial x} \right]_{x=0}. \quad (2.17)$$

Aus dem 1. Fick'schen Gesetz ergibt sich folglich ein Zusammenhang zwischen dem Konzentrationsprofil $\partial c_i(x, t)$ und j .

Das Konzentrationsprofil lässt sich mit Hilfe des 2. Fick'schen Gesetzes

$$\frac{\partial c_i(x, t)}{\partial t} = D_i \left(\frac{\partial^2 c_i(x, t)}{\partial x^2} \right) \quad (2.18)$$

bestimmen, indem die Differentialgleichung gelöst wird.

Gl. (2.18) ist nur für den Fall linearer Diffusion (planare Elektrode) gültig. Für den Fall einer sphärischen Elektrode (Pt-Partikel) mit dem Radius r_0 lautet das 2. Fick'sche Gesetz in Abhängigkeit von der radialen Distanz r zum Zentrum des Diffusionsfeld (Partikelzentrum)

$$\frac{\partial c_i(r, t)}{\partial t} = D_i \left(\frac{\partial^2 c_i(r, t)}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial c_i(r, t)}{\partial r} \right). \quad (2.19)$$

Für diesen Fall kann die Stromdichte zu

$$j_i^{\text{diff}} = z_i F D_i \frac{c_i(r_0)}{r_0} \quad (2.20)$$

angenommen werden ([27], S. 171).

3 Degradation der PEMFC – Stand der Forschung

Die Degradation der Zellkomponenten der PEMFC verringert die Leistung und die Lebensdauer der Zelle. Leistungsverluste werden vor allem in der Elektrode verursacht, wogegen ein Totalausfall der Zelle in Form eines Kurzschlusses durch Membrandefekte hervorgerufen wird. Die Ursachen der Degradation sind mechanischer, thermischer, chemischer und elektrochemischer Natur. Dadurch können sich Geometrie, Morphologie und chemische Zusammensetzung der Zellkomponenten ändern. Zusätzlich steigert die Interaktion der verschiedenen Mechanismen die Komplexität des Degradationsprozesses.

Für das Verständnis dieser Arbeit ist jedoch nur die (elektro-)chemische Degradation von Membran und Elektrode relevant. Folglich beschränkt sich dieses Kapitel auch auf die Erläuterung der entsprechenden Degradationsmechanismen in diesen beiden Komponenten. Im Wesentlichen basiert dieses Kapitel auf Auszügen aus eigenen Veröffentlichungen zu diesem Thema [28], [29]. Für eine umfassende Übersicht über Degradation von PEMFCs sei an dieser Stelle auf [30]–[32] verwiesen.

3.1 Korrosion des Katalysatorträgers

Kohlenstoff wird unter Bildung von Kohlenstoffdioxid nach Gl. (3.1) oxidiert. Dadurch wird den Katalysatorpartikeln das Substrat entzogen, so dass sie u. U. die Anbindung an die Elektrode verlieren und elektrisch isoliert sind. Darüber hinaus beginnen sie in einem Bereich von wenigen Nanometern zu wandern, wobei sie sich mit anderen Partikeln vereinigen können. Durch das geringere Oberflächen-Volumen-Verhältnis der Agglomerate verringert sich die elektrochemisch aktive Oberfläche der reaktiven Schicht.



Kohlenstoffkorrosion tritt theoretisch ab einer Elektrodenspannung von 0,207 V auf. Allerdings ist die Reaktion kinetisch stark gehemmt und läuft erst ab 1 V mit signifikanten Reaktionsraten ab [33]. Deshalb ist dieser Prozess im normalen Zellbetrieb nicht relevant. Jedoch kann es bei unzureichender Versorgung mit H_2 durch *cell reversal* [34]–[36] oder den *reverse-current decay* Mechanismus [33], [37] zu hohen Elektrodenspannungen kommen. Dies ist z. B. bei blockierten Gaskanälen, Elektrodenflutung oder Start- und Stoppvorgängen möglich.

3.2 Auflösung und Wiederabscheidung von Pt

Wie im Fall von Kohlenstoff ist auch bei Pt eine unerwünschte Reaktion möglich. KINOSHITA *et al.* berichteten bei ihren Untersuchungen von Pt-Elektroden von der Auflösung von Pt bei hohen Elektrodenspannungen, die mit einer Abnahme der elektrochemisch aktiven Fläche einhergeht [38]. Dies ist allerdings nicht die einzige Konsequenz. Wie nachfolgend erläutert wird, kann sich das gelöste Pt in der Ionomerphase abscheiden und die chemische Zersetzung der Membran deutlich verstärken.

3.2.1 Stabilität von Pt

Die thermodynamisch stabilen Bereiche von Pt in Wasser bei 25 °C zeigt das Pourbaix-Diagramm in Abb. 3-1. Hieraus wird ersichtlich, dass bei der PEMFC (pH-Wert $\sim -0,3$ - $3,5$ [39], [40]) die stabile Phase von Pt bei OCV theoretisch Platinhydroxid ($\text{Pt}(\text{OH})_2$) oder Platindioxid (PtO_2) ist.

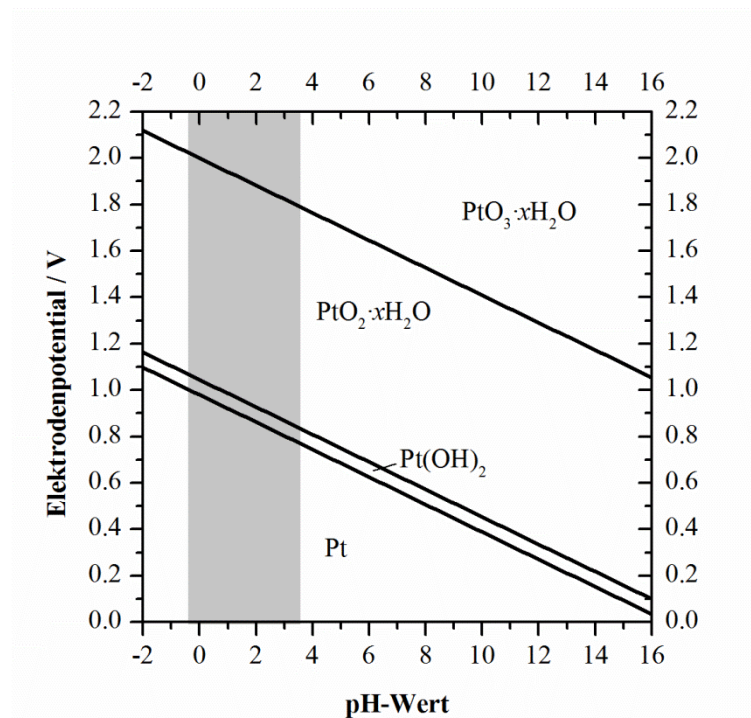


Abb. 3-1: Pourbaix-Diagramm für das System Pt-Wasser bei 25 °C. Eigene Darstellung nach [41]. Der markierte pH-Wert-Bereich stellt den für PEMFC relevanten Betriebsbereich dar.

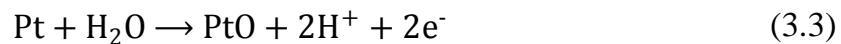
Pourbaix-Diagramme basieren auf der Nernst-Gleichung (siehe Gl. (2.8)) und sind damit eine theoretische Betrachtungsweise. Sie berücksichtigen nicht die Löslichkeit, d. h. die Quantität und Kinetik der Auflösung. Einflussfaktoren hierbei sind z. B. elektrische Spannung, Temperatur, pH-Wert, Elektrolytzusammensetzung, Atmosphäre, Lösungsmittel und Morphologie [30]. Folglich hat sich bei experimentellen Stabilitätsuntersuchungen von typischen Pt-Elektroden aus Nanopartikeln ein anderes Bild ergeben. So stellte sich heraus, dass sich Pt ab ca. 0,8 V mit signifikanten Raten auflöst, wobei die Rate bis ca. 1,1 V exponentiell zunimmt [42]–[46]. Bei höheren Spannungen nimmt die Löslichkeit ab, was auf die Bildung einer schützenden Oxidschicht (PtO) auf der Oberfläche von Pt zurückgeführt wird [43], [45], [47]. Aus der Spannungsabhängigkeit der Pt-Auflösung kann geschlossen werden, dass die Auflösung von Pt vorwiegend in der Kathode (Betriebsbereich ~ 0,3-1,0 V) stattfindet. Es gibt

jedoch auch Untersuchungen, die auf Pt-Auflösung in der Anode hindeuten [48], [49]. KIM *et al.* erklären diesen Fall mit einem Anstieg der normalerweise geringen Anodenspannung (Betriebsbereich ~ 0 V) aufgrund von *cell reversal* [49].

Es wird allgemein angenommen, dass Pt auf elektrochemischen Weg direkt oxidiert wird, wodurch nach Gl. (3.2) Pt-Ionen entstehen [47].



Die schützende PtO-Schicht bildet sich durch die Reaktion von Pt mit Wasser nach Gl. (3.3).



Aus der Oxidschicht können allerdings ebenfalls Pt-Ionen entstehen, indem PtO chemisch zu Pt-Ionen und Wasser auflöst wird (Gl. (3.4)).



Weitere Reaktionen zur Bildung von Pt-Ionen über Pt-Oxide wurden von KIM *et al.* postuliert [49]. Diese sind indes angezweifelt worden [50], [51].

Die bisher erwähnten Arbeiten über die Stabilität von Pt bezogen sich überwiegend auf Einzelelektroden. Pt-Auflösung in Brennstoffzellenelektroden wurde zuerst von ARAGANE *et al.* bei Phosphorsäurebrennstoffzellen (*phosphoric acid fuel cell*, PAFC) festgestellt [52]. WILSON *et al.* wiesen mit Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) und Röntgendiffraktometrie (*X-ray diffraction*, XRD) nach, dass dies auch in PEMFCs auftritt [53]. Die Auflösung von Pt zu Pt-Ionen wurde auch eindeutig durch Nachweis der ionischen Spezies in betriebenen MEAs belegt. GUILMINOT *et al.* nutzten zunächst UV-Spektroskopie [54] und später Röntgenphotoelektronenspektroskopie (*X-ray photoelectron spectroscopy*, XPS) [55] um Pt-Ionen zu detektieren. Diese Ergebnisse wurden

von PERON *et al.* bestätigt [56]. Darüber hinaus wurde PtO auf der Rückseite der kathodenseitigen GDL gefunden [57].

Ein weiterer wichtiger Faktor für die Löslichkeit von Pt ist dessen Morphologie. Hierbei spielt die Partikelgröße eine wichtige Rolle, wie AHLUWALIA *et al.* nachwiesen [58]. Ihr Vergleich von Pt-Nanopartikeln mit unterschiedlichem Durchmesser demonstrierte, dass die Stabilität mit der Größe zunimmt. Dieser Größeneffekt beruht auf dem Zusammenhang zwischen Oberflächenspannung γ und Oberflächenkrümmung ($1/r$) eines Partikels mit dem Radius r . Nach der Gibbs-Thompson-Beziehung in Gl. (3.5) führt dieses Verhältnis zu einer Änderung des chemischen Potentials $\Delta\mu$ des Partikels gegenüber dem Gleichgewichtspotential einer ungekrümmten Masse. $\Delta\mu$ kann als Druck auf die Partikeloberfläche verstanden werden, die destabilisierend wirkt. Da $\Delta\mu$ mit größer werdendem r abnimmt, sind große Partikel folglich stabiler als kleine Partikel.

$$\Delta\mu = \frac{2\gamma M}{r\rho} \quad (3.5)$$

(molare Masse M des Partikelmaterials [kg mol^{-1}], Dichte des Partikels ρ [kg m^{-3}])

Für die Rate k der Auflösung von Pt-Partikeln wird eine exponentielle Abhängigkeit von der Partikelstabilität angenommen [47], [50], [59]. Nach einer vereinfachten Schreibweise dieses Zusammenhangs⁴ aus [59] gilt

$$k \sim \exp\left(C \frac{1}{r}\right). \quad (3.6)$$

⁴ Sämtliche Parameter die in der entsprechenden Gleichung in [59] enthalten sind, wurden hier im Faktor C zusammengefasst.

3.2.2 Transport von Pt in Ionomerphase

Die Verringerung der ECSA ist nicht die einzige Auswirkung der Pt-Auflösung. Eine weitere Folge ist der Transport von Pt-Ionen in die Membran. Dort können sie zum einen zur Vernetzung (*cross-linking*) von Sulfonsäuregruppen führen (SO-Pt-OS), wodurch sich die Protonenleitfähigkeit und die thermomechanischen Eigenschaften ändern [60]. Zum andern können sie sich die Pt-Ionen dort aber auch wieder als metallisches Pt abscheiden. Dies wurde zuerst bei der PAFC [61] entdeckt und später auch bei der PEMFC [62] festgestellt.

Der Transport von Pt-Ionen wurde von DARLING *et al.* basierend auf der Theorie der verdünnten Lösung (*dilute solution theory*) beschrieben [63]. Demnach treten folgende Transportprozesse auf: Diffusion aufgrund von Konzentrationsunterschieden, Elektromigration entlang des elektrischen Feldes und Konvektion bedingt durch den Wassertransport in der Membran. Diese Transportprozesse variieren in der Richtung. Diffusion führt aufgrund der höheren Löslichkeit von Pt an der Kathode zu einem Ionenstrom in Richtung Anode. In entgegengesetzter Richtung wirkt die Elektromigration. Die Pt-Kationen erfahren eine Kraft in Richtung der Elektrode mit höherem elektrischem Potential, d. h. zur Kathode. Der Einfluss des Wassertransports hängt vom Zellstrom und der Befeuchtung der Reaktanten ab. Unter Stromfluss und bei gleicher Gasbefeuchtung ist Konvektion in Richtung Kathode zu erwarten. Bei stationärem OCV-Betrieb sollte Konvektion dagegen vernachlässigbar sein. Der Nettostrom von Pt-Ionen hängt folglich ebenso von den Betriebsbedingungen ab. Wie sich aus dem Vorhandensein von Pt-Abscheidungen in Zellen nach OCV- und Strombetrieb schließen lässt, erfolgt der Ionentransport von Kathode zur Anode. Darüber hinaus verdeutlichen die auftretenden Pt-Abscheidungen im OCV-Betrieb [42], [49], [64], [65], d. h. ohne signifikanten Konvektionseinfluss, dass Diffusion dominiert.

3.2.3 Pt-Abscheidung im Ionomer

3.2.3.1 Anfängliche Pt-Abscheidung

Studien haben gezeigt, dass sich in der Membran eine beträchtliche Menge an Pt abscheiden kann [56], [66], [67]. So berichteten ZHANG *et al.*, dass sich aus der Kathode nach 2000 h bei OCV 55 Gew.-% Pt in der Membran abgeschieden hatte [68]. Die Pt-Abscheidungen sind dabei inhomogen über den Membranquerschnitt verteilt. Kleine Partikel sind über den ganzen Querschnitt zu finden [56], [69], [70], größere Partikel konzentrieren sich dagegen in einem wenige Mikrometer breiten Abschnitt, dem so genannten Pt-Band (*Pt band*), das parallel zu den Elektroden verläuft (siehe Abb. 3-2). Die Verteilung der Pt-Abscheidungen ergibt sich aus den lokalen chemischen und elektrochemischen Bedingungen, welche die anfängliche Keimbildung und das anschließende Partikelwachstum bestimmen [42], [54], [70]–[72] und mit diesen wechselwirken.

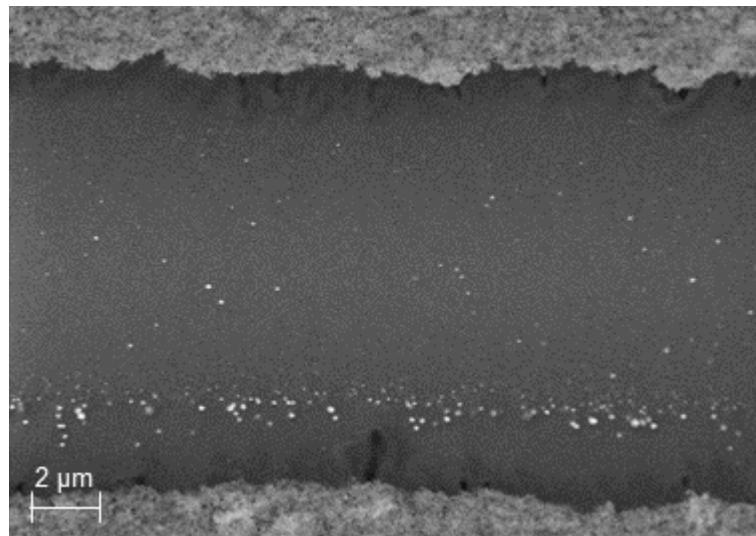


Abb. 3-2: In der Membran (dunkelgrau) abgeschiedenes Pt (helle Punkte), das sich in einem Band konzentriert. Die hellgrauen Bereiche oben und unten im Bild sind die Elektroden.

Die chemischen Bedingungen in der Membran werden von den Reaktanten H_2 und O_2 geprägt. Aufgrund der Permeabilität der Membran bilden sich in ihr bei einem Überfluss von H_2 und O_2 , z. B. bei OCV-Betrieb, linear abfallende

Konzentrationsprofile beider Gase aus, wie sie in Abb. 3-3 dargestellt sind. Dabei ist davon auszugehen, dass die Gase an ihrer jeweiligen Gegenelektrode vollständig umgesetzt werden. Die Gründe hierfür sind zum einen die dortige hohe Überspannung und zum anderen die große elektrochemisch aktive Oberfläche.

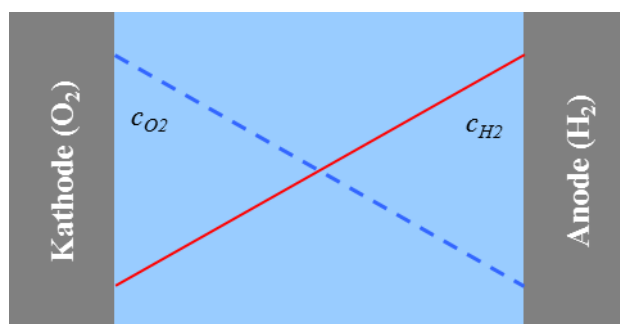


Abb. 3-3: Qualitative Konzentrationsprofile von H₂ und O₂ in der Membran für das Beispiel $c_{O_2} = c_{H_2}$.

Die in der Kathode gelösten Pt-Ionen diffundieren in die Membran und werden dort durch den H₂ nach Gl. (3.7) chemisch zu Pt-Atomen reduziert [42], [54], [61]. Den Beweis für die Notwendigkeit von H₂ für die Abscheidung lieferten YASUDA *et al.* [72]. Sie betrieben eine Zelle mit einer Pt-freien Anode unter N₂-Atmosphäre. Nach dem Zyklieren der Pt/C-Kathode zwischen 0,1 und 1,2 V, detektierten sie mittels TEM Pt-Partikel in der Anode, aber nicht in der Membran. Dies zeigte, dass Pt-Ionen die Membran bei Abwesenheit von H₂ ungehindert durchqueren können.

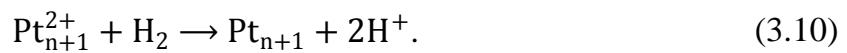


Die Keimbildung kann schon bei einer geringen H₂-Konzentration nahe der Kathode stattfinden. Jedoch können die Keime in diesem O₂-reichen Gebiet wieder gelöst werden und weiter Richtung Anode diffundieren, bis sie sich erneut abscheiden. Diese Verschiebung zur Anodenseite wird mit zunehmender H₂-Konzentration gebremst.

Zur Keimbildung kommt das Partikelwachstum hinzu. Beim Wachstum wird angenommen, dass die Atome diffundieren und nach Gl. (3.8) [71] zu Pt-Partikeln (Pt_{n+1}) agglomerieren, um ihre hohe Oberflächenenergie zu minimieren.



Neben Agglomeration kann Wachstum auch durch elektrochemische Abscheidung von Pt-Ionen an Pt-Partikeln erfolgen. Die geschieht bei einem niedrigen Potential nach folgenden Reaktionen [71]:



Partikelwachstum kann stark ausgeprägt sein. So wurden z. B. in einer Brennstoffzelle nach realem Fahrzeugbetrieb Pt-Partikel mit einer Größe von bis zu 230 nm gefunden [73]. Es sei außerdem angemerkt, dass Partikelwachstum auch in der Elektrode auftreten kann, wodurch die ECSA zusätzlich abnimmt.

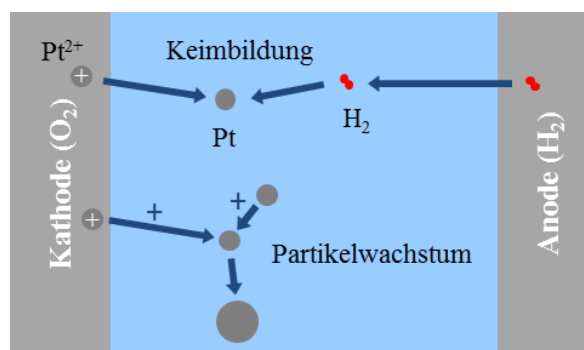


Abb. 3-4: Schematische Darstellung der Abscheidung und des Wachstums von Pt-Partikeln.

3.2.3.2 Ausbildung des Pt-Bands

Die Position in der Membran wird im Folgenden mit der relativen Koordinate ξ [-] bzw. mit der absoluten Koordinate $x = \xi d_M$ [m] angegeben. Beide sind auf die Anode bezogen, d. h. an der Anode ist $\xi = 0$ und $x = 0$.

Die Pt-Abscheidungen in der Membran führen zu einer Änderung der chemischen Bedingungen in der Membran. Dies resultiert zum einen aus dem Stoffumsatz an Pt und zum anderen aus der hinzugekommenen elektrochemischen Komponente. Wie im Folgenden erläutert ist, bestimmt die Wechselwirkung zwischen Pt-Abscheidungen und elektrochemischem Umfeld die Position des Pt-Bands in Abhängigkeit der Reaktantenkonzentration [49], [56], [64], [66], [68], [72], [74] und des elektrischen Potentials der Pt-Abscheidungen [66], [71], [75].

An den Pt-Abscheidungen können H_2 und O_2 nach Gl. (2.3) zu Wasser reagieren. Aufgrund der stöchiometrischen Bedingung findet die Reaktion überwiegend dort (an der Stelle ξ_0 bzw. x_0) statt, wo das Verhältnis der Permeationsflüsse von H_2 zu O_2 2:1 beträgt [74], [75], so dass gilt:

$$\xi_0 = \frac{H_{H_2} p_{H_2} D_{H_2}}{H_{H_2} p_{H_2} D_{H_2} + 2H_{O_2} p_{O_2} D_{O_2}}; x_0 = \xi_0 d_M. \quad (3.11)$$

(Henry-Konstante H für H_2 bzw. O_2 in Nafion[®], Diffusionskoeffizient D für H_2 bzw. O_2 in Nafion[®])

Durch Kürzen des Bruchs in Gl.(3.11) mit $H_{H_2} p_{H_2} D_{H_2}$ und Substitution von

$$\beta = \frac{H_{O_2} D_{O_2}}{H_{H_2} D_{H_2}} \text{ wird } \xi_0 \text{ zu}$$

$$\xi_0 = \frac{1}{1 + 2\beta \frac{p_{O_2}}{p_{H_2}}}. \quad (3.12)$$

Der β -Wert einer Nafion[®]-Membran hängt u. a. von Temperatur und Feuchtigkeit ab. In der Literatur finden sich Werte zwischen $\beta = 0,38$ und $0,5$ [66], [74], [76].

ξ_0 repräsentiert eine Art elektrochemische Grenze. Aufgrund der Reaktantenumsetzung, ist die H₂-Konzentration zwischen ξ_0 und Kathode nun sehr gering und das elektrische Potential der dortigen Pt-Partikel wegen der Dominanz von O₂ entsprechend hoch ($\sim 0,7 - 1$ V [77]–[79]). Dadurch diffundieren die von der Kathode kommenden Pt-Ionen ungehindert bis ξ_0 . Außerdem können bereits abgeschiedene Pt-Partikel erneut in Lösung gehen und weiter wandern. Im anodenseitigen Bereich von ξ_0 steigt die H₂-Konzentration stark an, wodurch dort die Voraussetzungen für Abscheidung und Partikelwachstum erfüllt sind. Zudem sind dort die Pt-Partikel aufgrund des niedrigen elektrischen Potentials in H₂-Atmosphäre (~ 0 V) stabil. Die Stabilität nimmt überdies weiter durch Partikelwachstum zu (vgl. Gl. (3.5)). Insgesamt herrschen also bei ξ_0 günstige Voraussetzungen für stabile Abscheidungen, so dass sich das Pt-Band in der dortigen unmittelbaren Nähe bei ξ_{Pt} bzw. $x_{Pt} = \xi_{Pt} d_M$ ausbildet.

Abb. 3-5 zeigt schematisch die Ausbildung des Pt-Bands am Beispiel von H₂ und O₂ bei gleicher Konzentration. Unter diese Bedingungen befinden sich ξ_0 und ξ_{Pt} (bzw. die entsprechenden Distanzen zur Anode x_0 und x_{Pt}) ungefähr in der Membranmitte. Das elektrische Potential der einzelnen Pt-Abscheidung hängt von deren Ort ab. Entlang der Membrandicke betrachtet ergibt sich dabei ein Sprung im theoretischen Potentialverlauf φ_{Pt} [77]–[79]. An Pt-Partikeln im kathodennahen Bereich, in dem die O₂-Konzentration überwiegt, ist das elektrische Potential hoch. Dagegen ist das Potential im Bereich in dem H₂ dominiert gering. Dazwischen liegt ein schmaler Übergangsbereich, in dem sich ein Mischpotential einstellt.

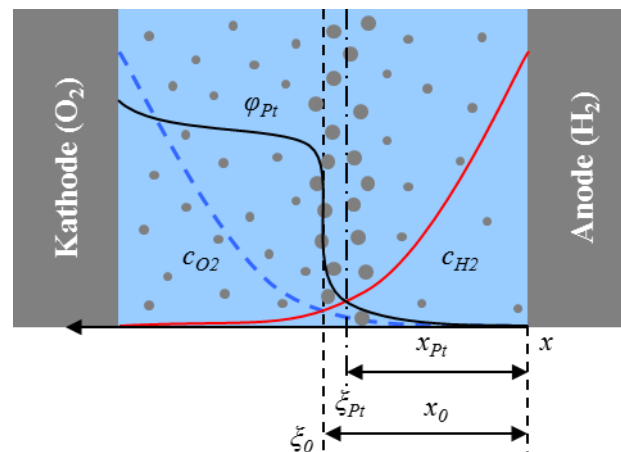


Abb. 3-5: Ausbildung des Pt-Bands an der Stelle ζ_{Pt} in der Nähe des Potentialsprungs bei ζ_0 für den Fall der H₂/O₂-Versorgung bei gleichem Druck. Die Verläufe der Konzentrationen und des elektrischen Potentials an den Abscheidungen, φ_{Pt} , sind qualitativ dargestellt. Es handelt sich um eine schematische Darstellung in Anlehnung an [71].

3.3 Chemische Degradation der Polymermembran

Die Untersuchung der chemischen Degradation von PFSA-Membranen in PEMFCs war bereits Gegenstand vieler Forschungsarbeiten. Dabei hat sich herausgestellt, dass sich während des Betriebs Radikale in der Zelle bilden, welche das Polymer zersetzen. Die daraus resultierende Abnahme der Membrandicke führt zwar zur Verringerung des elektrischen Widerstands, jedoch auch zur Verringerung der Gasdichtheit und der mechanischen Stabilität.

Das Maß der chemischen Degradation hängt u. a. vom Wassergehalt der Membran (Bildung von freien Radikalen durch Solvatisierung), der Konzentration reaktiver Spezies (Reaktionsumsatz) und der Temperatur (Reaktionskinetik) ab. Somit haben die Betriebsbedingungen einer Zelle (Gasbefeuchtung, Stromdichte, Partialdrücke von H₂ und O₂) direkten Einfluss auf deren Degradation. Des Weiteren wird die Membranzersetzung von metallischen Verunreinigungen aus Leitungen (z. B. Cu, Fe) und Zellkomponenten (z. B. Pt aus Katalysatorschicht) beeinflusst. Vor allem die Pt-Abscheidungen in der Membran können die Poly-

merzersetzung maßgeblich beeinflussen. Jedoch ist ihre Wirkung in diesem Mechanismus noch nicht gänzlich nachvollzogen, denn neben den überwiegenden Berichten über einen katalysierenden Effekt von Pt wurde auch ein inhibierender Effekt beobachtet.

3.3.1 Degradationsmechanismus

3.3.1.1 Radikalbildung

Für die Radikalbildung wurden zwei generelle Reaktionswege vorgeschlagen. Zum einen über die Bildung von Wasserstoffperoxid (H_2O_2) und zum anderen ohne dieses Zwischenprodukt.

Radikalbildung über H_2O_2

Der Reaktionsweg via H_2O_2 eröffnet sich durch die multiplen Möglichkeiten des ORR-Ablaufs. Abb. 3-6 zeigt ein Modell der möglichen Reaktionspfade. Demnach kann sich aus O_2 elektrochemisch Wasser (über Vier-Elektronen-Reduktion, vgl. Gl.(2.2)) oder H_2O_2 (über Zwei-Elektronen-Reduktion, Gl.(3.13)) bilden.

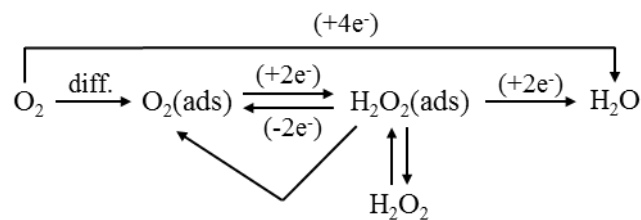
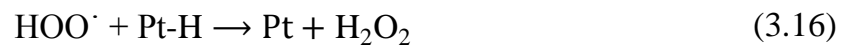


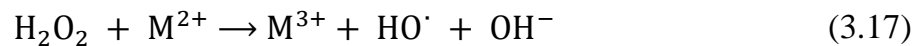
Abb. 3-6: Schematische Darstellung der ORR-Reaktionsmechanismen nach Wroblowa *et al.* [80].



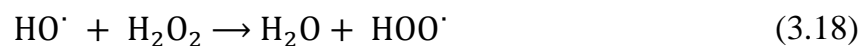
LACONTI *et al.* betrachten die H_2O_2 -Bildung als Teil ihres vorgeschlagenen Degradationsmechanismus, der in (Gl. (3.14) bis (3.18)) beschrieben ist [82]. Sie nehmen an, dass O_2 von der Kathode zur Anode diffundiert und dort ($< 0,67$ V) mit dem an Pt adsorbierten H_2 reagiert. Hierbei gehen sie noch von dem Zwischenschritt der Hydroperoxyl-Radikal ($\text{HOO}\cdot$)-Bildung (Gl. (3.15)) aus.



H_2O_2 kann nach Gl. (3.17) an Metallionen (M^+) weiter zum Hydroxyl-Radikal ($\text{HO}\cdot$) zerfallen [82]. Bei dieser Fenton-ähnlichen Reaktion wirken Verunreinigungen wie z. B. Cu^{2+} oder Fe^{2+} aus Wasserleitungen oder Stack-Komponenten als Katalysator [83], [84].



Wie in Gl. (3.18) und (3.19) angegeben, kann das $\text{HO}\cdot$ -Radikal außerdem weiter mit H_2O_2 oder H_2 zum $\text{HOO}\cdot$ -Radikal bzw. Wasserstoffradikal ($\text{H}\cdot$) reagieren [85].



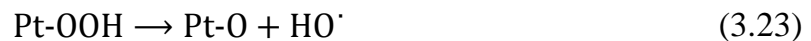
Radikalbildung ohne H_2O_2

Basierend auf ihren experimentellen Beobachtungen schlugen MITTAL *et al.* einen Reaktionsweg ohne H_2O_2 vor, auf welchem H_2 und O_2 an Pt zu der reaktiven Spezies X reagieren [86]. Hierfür nehmen die Autoren eine komplexe, mehr-

stufige Reaktion an, deren Nettoreaktion sie allgemein mit Gl. (3.20) angeben. Auf die mögliche Art der Spezies gehen die Autoren jedoch nicht ein.

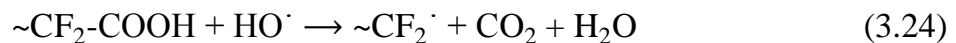


Eine andere Variante der Radikalbildung ohne H_2O_2 (siehe Gl. (3.21) bis (3.23)) wurde von ATRAZHEV *et al.* nach Berechnungen mittels der Dichtefunktionaltheorie (DFT) für wahrscheinlich angesehen [87]. Sie nehmen an, dass bei hohem Potential aus einem an Pt adsorbierten O_2 -Molekül das HO^\cdot -Radikal über den Zwischenschritt der OOH-Bildung entsteht.



3.3.1.2 Radikalische Polymerzersetzung

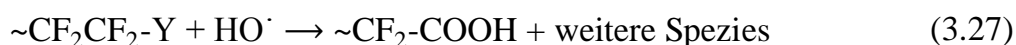
Es wird angenommen, dass die Polymerzersetzung durch Radikale von der Entstehung von Carboxy-Endgruppen ($-\text{COOH}$) initiiert wird. Das Beispiel des HO^\cdot -Angriffs auf die $\sim\text{CF}_2\text{COOH}$ -Gruppe im Polymer zeigt diesen als „unzipping“ bekannten Vorgang [88]:



Die $\sim\text{CF}_2\text{COOH}$ -Gruppe wird also um die CF_2 -Einheit verkürzt, wobei HF als Zersetzungsprodukt entsteht. Die Rate dieses Degradationsmechanismus kann somit aus der Messung der Fluoridkonzentration im Kondensat bestimmt werden.

Entstehung von Carboxy-Endgruppen

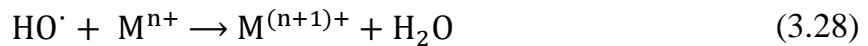
Wie bereits erwähnt, setzt der „*unzipping*“-Mechanismus die Entstehung von Carboxy-Endgruppen voraus. Hierfür wurden bisher zwei Wege propagiert: Die Entstehung über instabile Endgruppen (*weak end groups*) [88]–[92] und über die Spaltung der Seitenkette (*side chain cleavage*) [93]–[95]. Instabile Endgruppen (in Gl. (3.27) als Y angegeben) im Polymer-Hauptgerüst sind herstellungsbedingt und liegen z. B. als unvollständig fluorierte Endgruppen vor [96]. Diese reagieren mit dem $\text{HO}\cdot$ -Radikal nach Gl. (3.27) und bilden Carboxy-Endgruppen [97].



Wie sich gezeigt hat, lässt sich die Degradation durch nachträgliche Fluorierung z. T. stark verringern [98]. Diese chemische Stabilisierung wird bei den aktuellen Nafion[®]-Membranen inzwischen standardmäßig durchgeführt. Unter manchen Betriebsbedingungen wie z. B. OCV, hat die Stabilisierung jedoch nahezu keinen Effekt [93]. Daraus kann geschlossen werden, dass in diesen Fällen die Degradation über die Spaltung der Seitenkette dominiert. Es wurde vermutet, dass Radikale die C-O- [95] oder die C-S-Bindung [94] aufbrechen und dadurch die Carboxy-Gruppe entsteht, von der aus die Zersetzung beginnt. DREIZLER *et al.* belegten dies durch Untersuchungen an Modellverbindungen und stellten außerdem fest, dass die Reaktionsrate der Auftrennung von C-O höher ist als die von C-S [99]. Da die Seitenkette mehr C-O- als C-S-Verbindungen aufweist, wird dem Degradationsmechanismus über die C-O-Auftrennung zudem eine höhere Degradationsrate zugeschrieben als den Mechanismen über C-S-Auftrennung oder Abspaltung von instabilen Seitenketten (Y).

Verwendung von Radikalfängern

Eine weitere Möglichkeit die Membranzersetzung zu verringern ist das Einbringen von Radikalfängern in die Membran. Besonders geeignete Spezies hierfür sind die Metall-Kationen Ce^{3+} , Mn^{2+} [100], [101] sowie Ce-basierte Additive [102]–[104]. Nafion[®]-Membranen, die mit diesen Spezies dotiert wurden, zeigten eine um bis zu drei Größenordnungen geringere FER [101]. Im Wesentlichen wird aus freien $\text{HO}\cdot$ -Radikalen durch das Metall-Kation M^{n+} nach



Wasser gebildet. In Folgereaktionen regeneriert sich außerdem $\text{M}^{(n+1)+}$ wieder zu M^{n+} , wodurch die Radikaldeaktivierung ein kontinuierlicher Prozess ist [100]. Allerdings wurde bei Ce^{3+} -dotierten Nafion[®]-Membranen beobachtet, dass die Ce-Kationen während des Betriebs von der Membran in die Katalysatorschichten migrieren [105].

3.3.2 Einfluss von Pt-Abscheidungen

Der Einfluss von Pt-Abscheidungen auf die chemische Degradation ist nicht eindeutig. Mit den Pt-Abscheidungen sind in der Membran katalytische Stellen vorhanden. Diese können auf der einen Seite die Radikalbildung nach Gl. (3.20), (3.18) und (3.19) verstärken. Auf der anderen Seite wurde jedoch auch von einer hemmenden Wirkung auf die Degradation berichtet. Es wird vermutet, dass Pt vermutlich als H_2O_2 - oder Radikalfänger agiert [106]. Die Zahl der Studien, die sich diesem Thema widmen, ist überschaubar. Zwar wurde in zahlreichen Publikationen über chemische Membranzersetzung und die Bildung eines Pt-Bands in Degradationstests berichtet [56], [68], [107], jedoch wurde dabei nur selten deren Zusammenhang explizit untersucht.

Von den Studien bei denen dies der Fall ist, kamen einige zu dem Ergebnis, dass Pt-Abscheidungen zu einer Verstärkung der Membrandegradation führen [49], [64], [69], [108]–[110]. Dies äußerte sich u. a. durch einen Konzentrationsanstieg

von Ionomerbestandteilen wie z. B. Fluorid(-Ionen) [64], [108], [110] und Sulfat(-Ionen) [109] im Kondensat der Zelle. Zudem wurde eine Abnahme der Membrandicke festgestellt [64], [109]. Die katalytische Wirkung von Pt auf die Ionomerzersetzung verdeutlicht die Korrelation zwischen der Menge an abgeschiedenem Pt und der Fluoridemission im Degradationstest von KIM *et al.* [49]. Darüber hinaus wurde intensive Ionomerzersetzung im Bereich des Pt-Bands anhand von Raman-spektroskopischen Untersuchungen an MEA-Querschnitten nachgewiesen [109].

Dem gegenüber stehen vereinzelte Berichte über eine degradationshemmende Wirkung von Pt-Abscheidungen [106], [111], [112]. AOKI *et al.* stellten Pt-Abscheidungen künstlich nach, indem sie PSFA-Membranen mit Pt imprägnierten [106]. Eine MEA mit dieser Membran zeigte nach 40 h bei OCV eine geringere FER als eine konventionelle MEA. ENDOH *et al.* bestätigten dieses Ergebnis mit einem ähnlichen Experiment [111]. Darüber hinaus verglichen AOKI *et al.* die Zersetzungsrate von konventionellen und Pt-imprägnierten Membranen in H^+ - sowie in ionenausgetauschter Fe^{2+} -Form (H^+ , Fe^{2+} , Pt/H^+ , Pt/Fe^{2+}) [106]. Nach Lagerung der Membranen in wässriger H_2O_2 -Lösung (*Fenton test*) zeigte die Imprägnierung mit Pt (Pt/H^+) auch hier die geringste FER. Der Ionenaustausch mit Fe^{2+} führte dagegen zu den höchsten Raten. Die zusätzlich gemessene Rate der Radikalbildung ($HO\cdot$) zeigte dieselbe Abhängigkeit. Auch bei einem Fall mit einem natürlich entstandenen Pt-Band zeigte sich dessen degradationshemmende Wirkung. Daraus leiteten die Autoren ab, dass Pt als Fänger von Radikalen oder H_2O_2 gedient hatte. Darüber hinaus kann aber auch die Abreaktion von H_2 und O_2 bei der Wasserbildung an Pt-Abscheidungen zu einer Hemmung der Degradation führen [113], [114]. Auch in einem weiteren Fall zeigte sich der positive Effekt von Pt. MACAULEY *et al.* verglichen eine MEA, die aus einem Feldeinsatz im Bus stammte und Pt-Abscheidungen aufwies, mit einer unbenutzten MEA in einem Degradationstest [112]. In diesem Test zeigte die MEA mit Pt-Band eine signifikant geringere FER als die unbenutzte MEA.

Zur Erklärung der ambivalenten Wirkung von Pt-Abscheidungen auf die Degradation gibt es zwei Theorien. Zum einen betreffend der Partikelverteilung zum anderen bezüglich der elektrochemischen Bedingungen der Abscheidungen.

3.3.2.1 Verteilung der Pt-Abscheidungen

GUMMALLA *et al.* vermuten, dass die Verteilung der Pt-Partikel über die Bildung und das Deaktivieren von Radikalen bestimmt [115]. Aus ihrem theoretischen Modell leiteten sie ab, dass bei einer hohen Dichte von Pt-Partikeln die entstandenen Radikale wieder eingefangen werden, bevor sie das Polymer angreifen können. Die experimentelle Überprüfung dieser Theorie gingen RODGERS *et al.* an [116]. Sie imprägnierten Nafion[®]-Membranen mit Pt in unterschiedlicher Konzentration (0, 10, 30, und 50 Mol-% Pt) und alterten die Membranen (ohne Elektroden) bei OCV-Bedingungen. Dabei hatte die 10 Mol-% Pt Membran eine ca. vierfach höhere FE als die anderen Pt-Membranen. Dagegen hatten die Membranen mit 30 und 50 Mol-% Pt eine um eine Größenordnung geringere FE als die Pt-freie Membran. Außerdem ergab die Auswertung von TEM-Bildern, dass in dieser Membran Pt-Abscheidungen mit einer geringeren Partikeldichte als in den Membranen mit 30 und 50 Mol-% Pt vorhanden waren. Dieser Zusammenhang zwischen Partikeldichte und Membranzersetzung (FER) spricht für die Theorie von GUMMALLA *et al.*, wonach die Radikale bei hoher Partikeldichte eingefangen werden, ohne die Membran angreifen zu können. Um diese These zu belegen, sind jedoch systematische Untersuchungen nötig.

3.3.2.2 Elektrochemische Bedingungen an Pt-Abscheidungen

ESLAMIBIDGOLI *et al.* betrachteten die theoretischen Zusammenhänge zwischen dem elektrochemischen Umfeld von Pt-Abscheidungen und den ablaufenden Reaktionen [117], [118]. Das elektrochemische Umfeld der Pt-Abscheidungen ist durch die elektrochemischen Verhältnisse in der Membran gegeben. Aufgrund der lokalen Konzentrationen von H₂ und O₂ sind in der Membran zwei unterschiedliche Bereiche vorhanden (siehe Abb. 3-5): ein Bereich, in dem H₂ dominiert und ein Bereich in dem O₂ dominiert. Je nachdem in welchem Bereich sich

die Pt-Abscheidungen befinden, adsorbiert H_2 oder O_2 an der Pt-Partikeloberfläche. Damit einhergehend liegt das elektrische Potential der Abscheidungen entweder bei ~ 0 V oder bei ~ 1 V (vgl. Abb. 4-8).

Die Autoren untersuchten außerdem die Bildung von H_2O_2 und HO^\cdot -Radikalen an Pt(111) in wässriger Umgebung bei unterschiedlichen Oberflächenzuständen von Pt und zwar für Pt bedeckt mit einer Monolage Wasserstoff, mit 1/3 Monolage Sauerstoff und bei freier Oberfläche [118]. Für diese drei Zustände berechneten sie mittels DFT die Gibbs-Energie der folgenden Reaktionspfade: H_2O_2 -Bildung aus O_2 (siehe Gl. (3.15) und (3.16)), die Radikal-Bildung aus H_2O_2 (siehe Gl. (3.17)) und aus O_2 (siehe Gl. (3.21) bis (3.23)). Ihre Simulation zeigte, dass die Bildung von H_2O_2 und HO^\cdot -Radikalen im Fall von Pt mit einer Wasserstoff-Adsorbatschicht am energetisch günstigsten ist.

Diesem Ergebnis nach zu urteilen, beeinflusst die elektrochemische Umfeld der Pt-Abscheidungen (siehe Abb. 3-5) die Ionomerzersetzung. Folglich hängt die Membrandegradation u. a. von der Höhe und vom Verhältnis der Partialdrücke von H_2 und O_2 ab.

4 Experimentelle Methoden

In diesem Kapitel werden die Herstellung und Betrieb der Zellen beschrieben sowie die angewandten Mess- und Analytikmethoden erläutert. Als weitergehende Literatur hierzu sei [6], [27], [119]–[121] empfohlen.

4.1 Herstellung von MEAs

In den durchgeführten Experimenten kamen sowohl bereits komplettierte MEAs, als auch aus Einzelkomponenten selbst zusammengesetzte MEAs zum Einsatz. Im Fall der selbst hergestellten MEAs wurde die Membran zunächst beidseitig mit Elektroden beschichtet (CCM) und anschließend mit GDLs zu einer MEA verpresst. Das Auftragen der Elektroden erfolgte mittels DLR-Trockensprühverfahren oder Rakelverfahren.

4.1.1 DLR-Trockensprühverfahren

Das am DLR entwickelte Trockensprühverfahren bietet einige Vorteile gegenüber den üblichen Nassverfahren, wie z. B. den Verzicht auf Lösungsmittel, die Realisierbarkeit von dünnen Katalysatorschichten ($< 5\mu\text{m}$) und die hohe Flexibilität des Prozesses [122]. Die technische Anlage zu diesem Verfahren ist in Abb. 4-1 dargestellt.

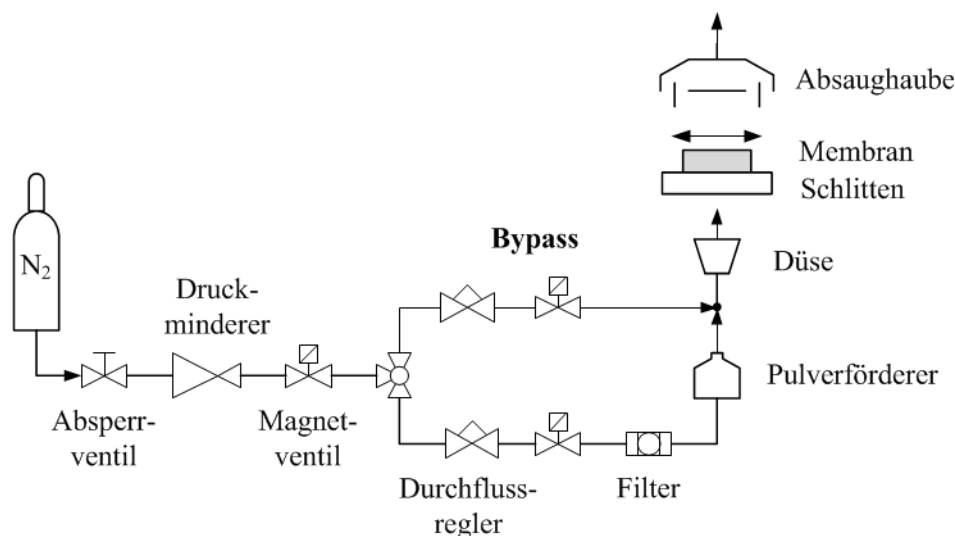


Abb. 4-1: Fließbild der Trockensprühanlage.

Im ersten Schritt dieses Verfahrens wurden Katalysator- und Nafion[®]-Pulver mit Hilfe von Messermühlen (A10, IKA) vermischt. Es hat sich gezeigt, dass sich dabei die Katalysatorpartikel an Nafion[®]-Partikeln aufgrund von tribologischer Aufladung anlagern [123]. Als Katalysatorpulver wurde üblicherweise Pt-Mohr (HiSPEC 1000, Johnson Matthey Fuel Cells) bzw. Pt/C (HiSPEC 4000, Johnson Matthey Fuel Cells) verwendet. Das Ionomerpulver wurde durch Kryomahlen (6850 Freezer/Mill, SPEX CertiPrep) von Nafion[®]-Granulat (NR-50, DuPont) hergestellt. Das Pulvergemisch wurde dann in einen Scheidetrichter gefüllt, der an eine Breitschlitzdüse angeschlossen ist. Darüber befand sich ein verschiebbarer Schlitten, von dem die Membran aufgenommen wurde. Zu diesem Zweck wurde sie mit der Schablone fixiert, deren Ausschnitt gleichzeitig die geometrische Elektrodenfläche A vorgab. Zum Beschichten wurde Stickstoff in den Scheidetrichter eingeleitet, so dass das Pulvergemisch durch die Düse auf die Membran aufgesprüht wurde. Um eine homogene Beschichtung zu erzielen, wurde der Schlitten periodisch reversierend bewegt. Die Anzahl der Perioden bestimmte die Beladung bzw. Schichtdicke. Mit Hilfe eines gleichzeitig mitbeschichteten Teststreifens konnte die Beladung dann gravimetrisch ermittelt werden. Während des Sprühvorgangs wurde die Membran nur einseitig beschich-

tet. Für eine beidseitige Beschichtung musste die Membran deshalb gedreht und der Vorgang wiederholt werden.

Die aufgesprühte Katalysatorschicht haftet zwar auf der Membran, kann aber leicht abgetragen werden. Zur Fixierung der Schicht wurde die CCM deshalb mit einer Heißpresse (Labo Press 300S, Vogt) für 5 min bei 160 °C mit einem Druck von 690 N cm^{-2} verpresst. Für eine bessere Kontaktierung der Zellkomponenten wurden dabei normalerweise GDLs (Sigracet GDL 25 BC, SGL Technologies GmbH) beidseitig mitverpresst. Zur besseren Handhabbarkeit wurde die MEA außerdem zwischen zwei polierten Graphitplatten platziert und damit in die Presse geführt.

4.1.2 Rakelverfahren

4.1.2.1 Mischen der Katalysatortinte

Zur Herstellung der Katalysatortinte wurden Pt/C mit 40 % Pt (HiSPEC 4000, Johnson Matthey Fuel Cells), 5%-ige Nafion[®]-Lösung (Sigma Aldrich), Wasser, und Isopropanol in gegebener Reihenfolge im Verhältnis 1:0,21:2,8:2,8 miteinander vermischt und für 30 min im Ultraschallbad (Elmasonic S 60 H, Elma) vermischt. Um das Verdampfen des Lösemittels beim Applizieren zu verhindern, wurde die gemischte Tinte zuvor im Kühlschrank gelagert.

4.1.2.2 Applizieren der Katalysatortinte

Die Katalysatortinte wurde auf die GDL aufgetragen. Das direkte Applizieren auf die Membran würde aufgrund des Flüssigkeitsanteils in der Tinte zu deren Aufquellen führen bzw. zur Fixierung einen Vakuumentisch erfordern. Im ersten Schritt wurde ein Stück GDL mit einer Größe von ca. 80 mm x 65 mm ausgeschnitten und abgewogen (Mettler Toledo AB184-S-A, Genauigkeit 0.1 mg). Danach wurde die GDL an ihren Ecken mit Klebeband auf einer ebenen Glasplatte fixiert, wobei die mikroporöse Schicht nach oben zeigte. Die Glasplatte wurde samt GDL für ca. 20 min bei 40 °C im Ofen (UE400, Memmert) erwärmt. Danach wurde die kalte Katalysatortinte mit einem Spatel auf die GDL aufge-

bracht und mit einem Pinsel auf der mikroporösen Schicht verteilt. Um eine gleichmäßige Schichtdicke zu erhalten, wurde ein Kastenraker (Model 360, Erichsen) mit einer Spalthöhe von 200 μm über die GDL gezogen. Anschließend wurde die GDL mitsamt der Glasplatte zum Trocknen über Nacht bei 40 °C im Ofen gelagert. Zur ungefähren Bestimmung der Pt-Beladung (die abgeklebten Ecken waren unbeschichtet) wurde die GDL erneut gewogen. Falls die Pt-Beladung zu niedrig war, wurde die Beschichtungsprozedur wiederholt und eine weitere Lage aufgetragen. Sobald die gewünschte Beladung erreicht war, wurde die GDL auf 51 mm x 51 mm zurechtgeschnitten. Durch erneutes Wiegen wurde die genaue Beladung der GDL ermittelt. Zwei auf diese Weise beschichtete GDLs wurden dann mit einer Membran bei 160 °C und 690 N cm⁻² für 4 min zu einer MEA verpresst.

4.2 Betrieb im Teststand

4.2.1 Messzelle

Für den Betrieb im Teststand wurde die zu testende MEA zwischen zwei Zellhalter aufgenommen. Die Zellhalter, vergoldete Edelstahlplatten, dienten sowohl zur Stromabnahme als auch zur Reaktantenzufuhr. In den Experimenten wurden zwei verschiedene Zellhalter verwendet, die sich in der eingefrästen Kanalstruktur (*flow field*) unterschieden.

Für die Versuche wurden Zellhalter mit einer Ein-Kanal-Mäander-Struktur (Abb. 4-2, Anodenseite) benutzt. Die Kanäle hatten eine Breite von 1 mm und eine Tiefe von 1 mm auf der Anodenseite bzw. 0,5 mm auf der Kathodenseite. Der Steg war auf der Anodenseite 0,5 mm, auf der Kathodenseite 1 mm breit. Die Kanalstrukturen der beiden Zellhalter waren im Gleichstrom zueinander angeordnet. Auf der H₂-, d. h. Anodenseite, wurde die Zelle mit einer ca. 350 μm dicken Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk-Dichtung abgedichtet.

Auf der Außenseite der Zellhalter war ein Heizpad (Winkler) aufgeklebt, das der Temperierung der Zelle diente. Die Halter waren außerdem mit Bohrungen zur

Aufnahme von Temperaturfühlern und Federsteckern versehen. Mit Letzteren wurden die Elektrodenpotentiale abgegriffen. Beide Zellhalter wurden über vier Schrauben miteinander verspannt. Das Anzugsmoment der Schrauben wurde dabei schrittweise von 4 auf 6 Nm erhöht.

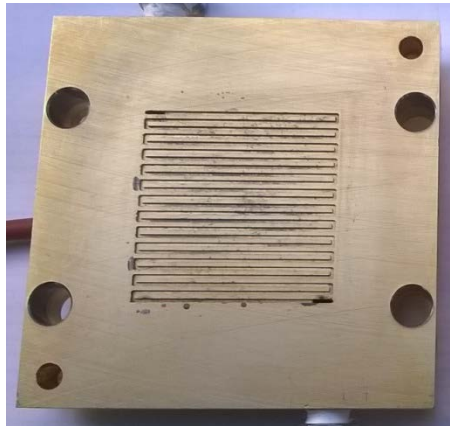


Abb. 4-2: Verwendete Zellhalter mit Ein-Kanal-Struktur.

4.2.2 Prüfstand

Für die *in-situ* Messungen der MEAs standen drei Teststände gleicher Bauart zur Verfügung, die eine Eigenentwicklung des DLR waren. Deren schematischer Aufbau ist in Abb. 4-3 dargestellt. Die Einzelzelle wurde anoden- und kathodenseitig über Schraubverbindungen von den Gasbefeuchtern aufgenommen. Die Schraubverbindungen waren als Rohrverschraubung ausgeführt über die der Zelle gleichzeitig die Reaktanten zugeführt wurden. Mit daran angeschlossenen Drucksensoren wurde der Druck am Zelleingang gemessen. Eine Regelung des Drucks war nicht gegeben. Die Temperierung der Zelle erfolgte über die Regelung der Zellheizungen und mit Lüftern. Hierfür wurde die Temperatur im kathodenseitigen Zellhalter mit einem Pt-100 Fühler gemessen. Die Zellspannung wurde an den Zellhaltern abgegriffen. Zur Befeuchtung der Reaktanten kamen Dampfdrucksättiger, sogenannte Bubbler, zum Einsatz. Über deren Temperatur und die Zelltemperatur wurde die Feuchte der Gase geregelt. Die an der Zelle angeschlossene elektronische Last (EL500, Zentro elektrik) ermöglichte es, die

Zelle mit einer definierten Spannung (potentiostatisch) oder einem definierten Strom (galvanostatisch) zu betreiben. Die Messwertaufnahme erfolgte per Software.

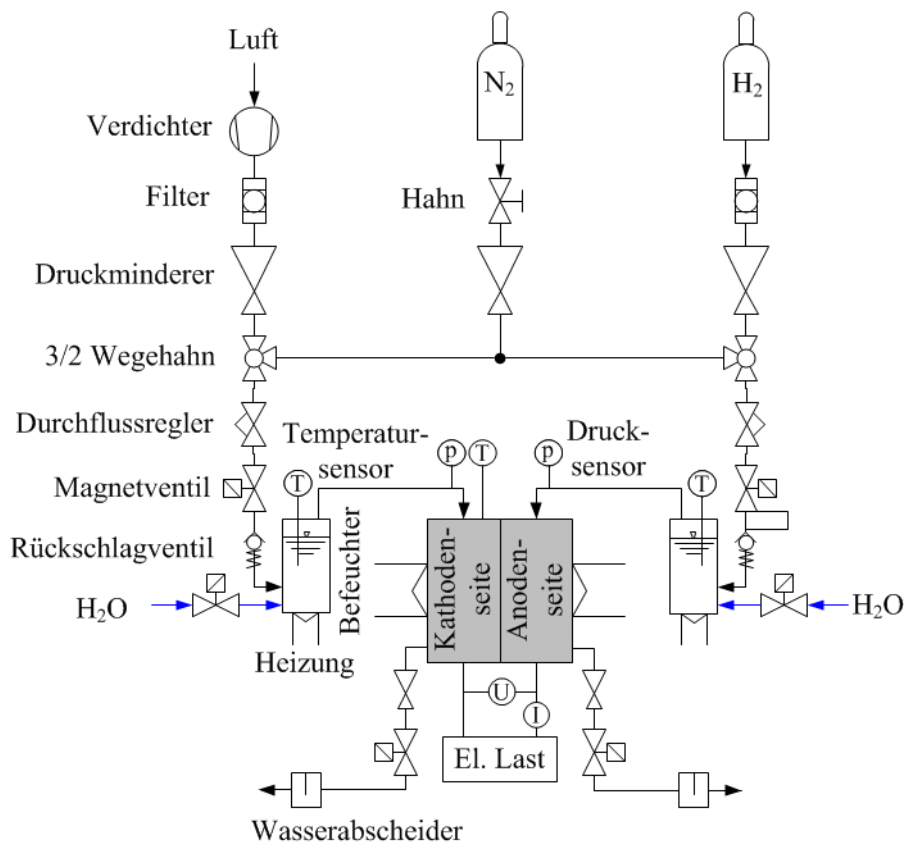


Abb. 4-3: Fließbild der verwendeten Teststände.

4.2.3 Vorkonditionierung der MEA

Nach dem Einbau in den Teststand wurde die Zelle zunächst auf Dichtheit überprüft, befeuchtet und vorkonditioniert. Erst danach wurden Messungen zur Charakterisierung der Zelle und nachfolgende Experimente durchgeführt.

Zum Überprüfen der Dichtheit wurde der Zelle bei geschlossenen Auslassöffnungen N_2 zugeführt. Sobald der Absolutdruck auf Anoden- bzw. Kathoden-seite auf ungefähr 150 kPa stieg, wurde die N_2 Zufuhr durch Schließen der Einlassventile unterbrochen. Die Zelle wurde als dicht angesehen, sofern der Druckverlust weniger als 25 mbar min^{-1} betrug.

Anschließend wurden Befeuchter und Zelle auf die versuchsabhängige Zieltemperatur aufgeheizt. Danach wurde die Membran befeuchtet, indem der MEA beidseitig für 1 h gesättigter N₂ zugeführt wurde.

Danach wurde die Zelle auf H₂/Luft-Betrieb umgestellt. Bei einer Zufuhr von 120 slpm H₂ bzw. 400 slpm Luft wurde die Zelle zunächst potentiostatisch bei 500 mV betrieben. Sobald die Stromdichte i den Wert von 0,5 A cm⁻² überschritt, wurde die Zelle galvanostatisch für ca. 24 h bei $i = 0,5$ A cm⁻² zur Vorkonditionierung weiter betrieben. Anschließend folgten *in-situ* Diagnosemessungen.

4.3 *In-situ* Messmethoden

Die angewandten *in-situ* Messungen umfassten quasistationäre, stationäre und instationäre elektrochemische Untersuchungsmethoden. Mit deren Hilfe wurde die Zelle und ihre Komponenten charakterisiert und physikalische Prozesse in der Zelle betrachtet. Vor Beginn der nachfolgend beschriebenen Messungen wurden die MEAs zur Konditionierung für mindestens 2 h bei $i = 0,5$ A cm⁻² betrieben (z. B. für Zwischencharakterisierung oder nach Testende).

4.3.1 Strom-Spannungs-Kurve

Die Strom-Spannungs-Kurve einer Zelle gibt Auskunft über die Höhe der verschiedenen Zellverluste und liefert die Daten zur Berechnung der Zelleistung.

4.3.1.1 Grundlagen

Die theoretischen Grundlagen hierzu sind in Kapitel 2.2 beschrieben.

4.3.1.2 Messung

Die Strom-Spannungs-Kurve wurde im potentiostatischen Lastbetrieb aufgenommen. Bei OCV beginnend, wurde die Zellspannung dabei in 50 oder 100 mV Schritten auf bis zu 300 mV reduziert. Jeder Lastpunkt wurde mindestens 2 min gehalten bzw. so lange, bis sich ein konstanter Zellstrom eingestellt hatte. Bei der Datenauswertung wurde der Zellstrom über die letzten 30 s eines jeden Lastpunktes gemittelt. Da der Teststand keine stöchiometrieabhängige Regelung der

Volumenströme der Reaktanten erlaubt, wurden konstante Gasdurchflüsse eingestellt. Diese wurden auf 360 slpm H₂ bzw. 1200 slpm Luft eingestellt, was für $i = 1,5 \text{ A cm}^{-2}$ einer H₂/Luft Stöchiometrie von 1,5/2,0 entspricht. Die Gasdrücke am Zelleinlass wurden nicht geregelt und richteten sich nach dem atmosphärischen Druck am Auslass der Zellhalter. Aufgrund der unterschiedlichen Kanalstrukturen in den Zellhaltern, stellte sich dabei ein Absolutdruck von ca. 1200 mbar an der Anodenseite bzw. 1700 mbar an der Kathodenseite ein. Die Temperatur der Zelle und der Befeuchter wurden versuchsabhängig eingestellt.

4.3.2 Impedanzspektroskopie

Galvanische Zellen sind komplexe Systeme, in denen verschiedene physikalische Prozesse wie z. B. Ladungstransport, Gasdiffusion und Redoxreaktionen parallel ablaufen. Die elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) ermöglicht deren Unterscheidung anhand der verschiedenen Prozessgeschwindigkeiten. EIS wurde angewandt, um den elektrischen Membranwiderstand zu bestimmen.

4.3.2.1 Grundlagen

Bei der EIS wird dem zu untersuchenden System ein elektrisches Störsignal aufgeprägt und dessen Antwortsignal gemessen. Aus beiden Größen kann der Systemwiderstand in Form der Impedanz bestimmt werden. Durch Variieren der Signalfrequenz entsteht ein Spektrum, das die Widerstände der einzelnen Prozesse enthält.

Bei der Anwendung von EIS bei der PEMFC wird die Zelle im stationären Betrieb mit einem sinusförmigen elektrischen Signal z. B. der Stör-Amplitude U_0 mit der Frequenz f (bzw. Kreisfrequenz $\omega = 2\pi f$) angeregt. Daraufhin wird der Zellstrom vom Störstrom $I(\omega)$ überlagert. Das Verhältnis von $U(\omega)$ zu $I(\omega)$ ergibt die Impedanz $Z(\omega)$, der elektrische Wechselstromwiderstand des Systems, zu:

$$Z(\omega) = \frac{U(\omega)}{I(\omega)} = \frac{U_0 \sin(\omega t)}{I_0 \sin(\omega t + \varphi)} \quad (4.1)$$

$U(\omega)$ und $I(\omega)$ haben die gleiche Frequenz, unterscheiden sich jedoch in der Amplitude und sind um den Phasenwinkel φ zueinander verschoben.

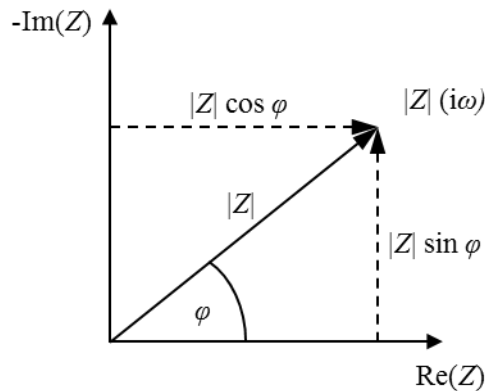


Abb. 4-4: Impedanz dargestellt in der Gauß'schen Zahlenebene in kartesischen Koordinaten.

Üblicherweise wird $Z(\omega)$, wie in Abb. 4-4, in der Gauß'schen Zahlenebene als komplexe Zahl bestehend aus Realteil ($\text{Re}(Z)$) und Imaginärteil ($\text{Im}(Z)$) veranschaulicht. Ausgedrückt in kartesischen Koordinaten gilt dann

$$\begin{aligned} Z(i\omega) &= \text{Re}(Z) + i \cdot \text{Im}(Z) \\ &= |Z| \cos(\varphi) + i \cdot |Z| \sin(\varphi) \end{aligned} \quad (4.2)$$

mit

$$|Z| = \sqrt{(\text{Re}(Z))^2 + (\text{Im}(Z))^2}. \quad (4.3)$$

Um aus der gemessenen elektrischen Größe auf die auftretenden physikalischen Prozesse schließen zu können, wird die (Gesamt)-Impedanz $Z(i\omega)$ mittels verschiedener elektrischer Widerstände (siehe Tabelle 4-1) modelliert. Wie in Abb. 4-5 zu sehen ist, unterscheiden sich die Impedanzelemente in ihrer Frequenzabhängigkeit, wodurch Prozesse mit unterschiedlichen Relaxationszeiten be-

geschrieben werden können.

Element	Symbol	Z	Bsp.
Ohm'sch	R	$Z_{\Omega} = R$	El. Leitungswiderstand
Induktiv	L	$Z_L = i \cdot \omega L$	Kabel, Spule
Kapazitiv	C	$Z_C = -\frac{1}{i \cdot \omega C}$	Doppelschicht, ideal
Kapazitiv	C	$Z_C = -\frac{1}{\omega_0 V} \left(\frac{i \cdot \omega}{\omega_0}\right)^{-\alpha}$	Doppelschicht, CPE-Element

Tabelle 4-1: Übersicht elementarer Impedanzelemente. (Induktivität L [H], Kapazität C [F], CPE-Parameter V [F], CPE-Exponent α [-], $\omega_0 = 1000$ Hz,)

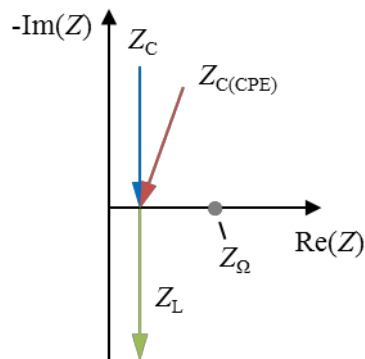


Abb. 4-5: Frequenzverhalten der Impedanzelemente. Der Frequenzanstieg ist durch die Pfeilrichtung gegeben.

Durch die Kombination von Widerständen in Form von Reihen- und Parallelschaltungen können komplexe Systeme abgebildet und deren Impedanzspektrum analysiert werden. Dargestellt wird das Impedanzspektrum für gewöhnlich durch $|Z(\omega)|$ zusammen mit φ in Abhängigkeit von $\log(f)$ (Bode-Diagramm) bzw. $-\text{Im}(Z)$ in Abhängigkeit von $\text{Re}(Z)$ (Nyquist-Diagramm).

Auswertung des Impedanzspektrums

Für eine quantitative Interpretation des Impedanzspektrums bedarf es dessen Auswertung. Ein gängiges Verfahren hierfür ist die Modellierung des Spektrums mit Hilfe eines Ersatzschaltbilds.

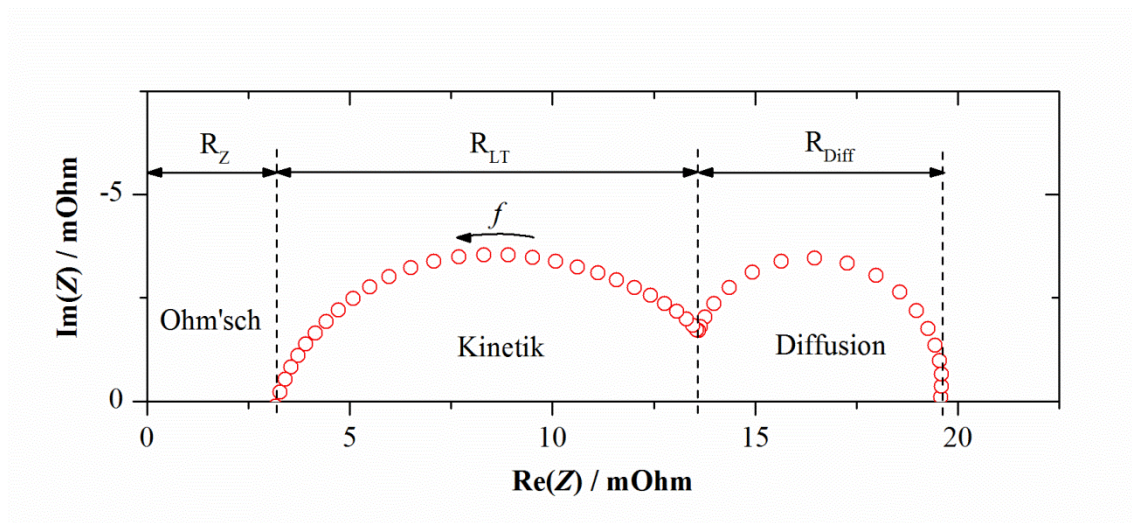


Abb. 4-6: Beispiel eines typischen Nyquist-Diagramms einer PEMFC bei H_2 /Luft-Betrieb.

Abb. 4-6 zeigt das typische Impedanzspektrum einer PEMFC in H_2 /Luft-Betrieb dargestellt als Nyquist-Diagramm. Im Diagramm sind die Bereiche erkennbar, welche die kinetischen, ohmschen und diffusionsbedingten Verluste (siehe Kapitel 2.2.2) aufzeigen. Dieses Spektrum kann z. B. mit dem elementaren Ersatzschaltbild einer PEMFC in Abb. 4-7 abgebildet werden. Das Ersatzschaltbild berücksichtigt die Induktivität der Anlagenverkabelung (L_K), den Ohm'schen Zellwiderstand (R_Z), die Kinetik von ORR und HOR sowie die Diffusion der Reaktanten an die reaktiven Schichten. R_Z beinhaltet die Kontaktwiderstände zwischen den Zellkomponenten sowie den ionischen und elektronischen Membranwiderstand [119], wobei der letztere davon bei einer PEMFC-Membran normalerweise vernachlässigbar ist. Kinetik und Diffusion sind durch die Parallelschaltung von Ohm'schem Widerstand und Kapazität repräsentiert. Im Fall der Kinetik stellen diese die Doppelschicht (C_{DS}) und den Ladungstransfer (C_{LT}) an der Phasengrenze Elektrode/Elektrolyt dar. Die Diffusion ist durch R_{Diff} und C_{Diff} beschrieben.

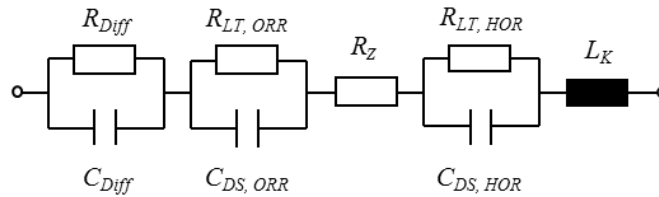


Abb. 4-7: Ersatzschaltbild einer PEMFC zur Analyse von Impedanzspektren.

4.3.2.2 Messung

Die Impedanzspektren wurden mit der elektrochemischen Messanlage IM6 in Kombination mit dem Potentiostaten PP241 (beide Zahner-Elektrik) aufgenommen. Für die Messung wurde die Zelle galvanostatisch bei einer Zelleleistungsabhängigen Grundlast betrieben. Als Störsignal wurde ein Wechselstrom von 500 mA aufgeprägt. Nach einer 10-minütigen Konditionierung wurde die Messung begonnen. Die Spektren umfassten den Frequenzbereich von 50 mHz - 100 kHz. Die aufgenommenen Messdaten wurden mit der Software Thales Z2.15 analysiert. Zunächst wurden Artefakte in den Messdaten durch Anwendung des Z-HIT-Algorithmus entfernt. Anschließend wurde das Impedanzspektrum mittels des Ersatzschaltbilds in Abb. 4-7 mit den in Tabelle 4-2 gegebenen Startwerten der Impedanzelemente modelliert und daraus die Widerstände bestimmt.

Teilwiderstand	Startwert
R_{Diff}	$R = 7 \text{ m}\Omega$
C_{Diff}	$V = 45 \text{ mF}; \alpha = 1,2$
$R_{LT, ORR}$	$R = 13 \text{ m}\Omega$
$C_{DS, ORR}$	$V = 51 \text{ mF}; \alpha = 0,8$
R_Z	$R = 5 \text{ m}\Omega$
$R_{LT, HOR}$	$R = 3 \text{ m}\Omega$
$C_{DS, HOR}$	$V = 52 \text{ mF}; \alpha = 0,7$
L_K	$L = 20 \text{ nH}$

Tabelle 4-2: Liste der Teilwiderstände des verwendeten Ersatzschaltbilds und deren Startwerte bei der Simulation.

Basierend auf dem Widerstand R_Z wurde die elektrische Leitfähigkeit σ_{elektr} der Zelle nach

$$\sigma_{elektr} = \frac{d_M}{A R_Z} \quad (4.4)$$

berechnet. Hierbei ergab sich die geometrische Elektrodenfläche A aus den Abmessungen der Elektrode. Die Membrandicke d_M wurde mittels REM-Messungen bestimmt.

4.3.3 Zyklische Voltammetrie

Die Zyklische Voltammetrie (*cyclic voltammetry*, CV) ist ein Standardverfahren in der Elektrochemie zur Untersuchung von Elektrodenprozessen. Bei PEMFCs wird sie vorwiegend verwendet, um die aktive Katalysatoroberfläche und die Wasserstoffpermeabilität der Membran zu bestimmen.

4.3.3.1 Grundlagen

Bei *in-situ* CV-Messungen an einer Vollzelle wird üblicherweise auf der Arbeitselektrode befeuchtetes Inertgas zugeführt, während die Gegenelektrode als Referenzelektrode dient und mit Wasserstoff umspült wird. Gleichzeitig wird die Arbeitselektrode potentiodynamisch mit einer Dreiecks-Spannung betrieben und ihre Stromantwort gemessen. Beim Durchlaufen der Spannung wird die elektrolitische Doppelschicht an der Phasengrenze Elektrode-Elektrolyt auf- bzw. entladen, wodurch ein kapazitiver Strom fließt. Dieser wird von einem Faraday'schen Strom überlagert, der durch Redoxreaktionen bei charakteristischen Potentialen auftritt. Darin enthalten ist auch der Oxidationsstrom des Wasserstoffs I_{H_2} , der von der Referenzelektrode durch die Membran auf die Arbeitselektrode diffundiert und dort umgesetzt wird. Dagegen ist der Einfluss des elektrischen Widerstands der Zelle auf den Strom normalerweise vernachlässigbar. Der Widerstand ist sehr hoch und kann als unendlich betrachtet werden. Nur bei einem geringen Widerstand, z. B. durch internen elektrischen Kurzschluss,

tritt bei ansteigendem Potential ein signifikanter linearer Stromanstieg auf [124].

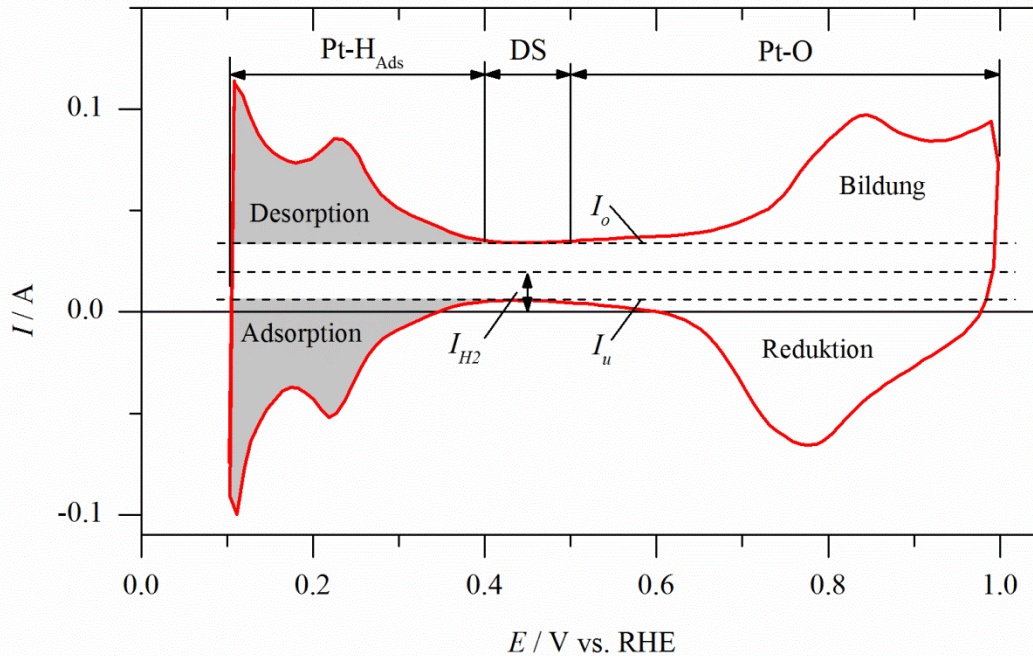


Abb. 4-8: Zyklisches Voltammogramm einer MEA mit Pt-Mohr-Elektrode. Gemessen mit einer Spannungsänderungsrate von 50 mV s^{-1} bei $80 \text{ }^\circ\text{C}$ und gesättigten feuchten Gasen (50 slpm H_2 und 20 slpm N_2). Die markierten Flächen sind die relevanten Bereiche zur Berechnung der ECSA.

Als Beispiel zeigt Abb. 4-8 das Zyklische Voltammogramm einer MEA mit Nafion[®]-Membran und Pt-Mohr-Elektroden. Abhängig vom Elektrodenpotential lassen sich drei Bereiche unterscheiden. Vom negativen Potentiallimit (hier 100 mV) bis 400 mV erstreckt sich der Wasserstoffbereich. Auf diesen folgt der Doppelschichtbereich (DS) bis ca. 500 mV . Danach beginnt der Sauerstoffbereich, der bis zum positiven Potentiallimit (hier 1000 mV) reicht. Die Stromspitzen im Wasserstoffbereich sind charakteristisch für die unterschiedlichen kristallographischen Orientierungen von polykristallinem Pt. Im Vorwärtszyklus (hier $100 - 1000 \text{ mV}$) werden im Wasserstoffbereich zunächst Adsorbatschichten (Pt-H_{Ads}) abgebaut. Im Doppelschichtbereich findet dieser Abbau nicht

mehr statt. Hier fließt nur der kapazitive Strom aus der Doppelschichtaufladung sowie I_{H_2} . Im Sauerstoffbereich werden dann Oxidschichten (Pt-O) aufgebaut, bei der es unter anderem zu Platzwechseln von Pt-Atomen kommt, infolgedessen sich die Oberflächenstruktur ändert [125]. Die Oxidschichten werden nach Erreichen des positiven Umkehrpotentials von 1000 mV im darauffolgenden Rückwärts-Zyklus (hier 1000 - 100 mV) reduziert. Es folgt erneut der Doppelschichtbereich. Im Anschluss daran werden bis zum negativen Umkehrpotential Wasserstoff-Adsorbatschichten aufgebaut.

H₂-Permeation

Die H₂-Permeation durch die Membran kann im Doppelschichtbereich bestimmt werden. Hier ist der kapazitive Ladestrom der Doppelschicht nur von I_{H_2} überlagert. Dies äußert sich in einer Verschiebung der Kurve zu höheren Strömen. Bei undurchlässiger Membran würde die in Abb. 4-8 eingezeichnete Symmetrielinie (ca. $I = 0,02$ A) bei $I = 0$ liegen. Für I_{H_2} gilt somit

$$I_{H_2} = I_u + \frac{(I_o - I_u)}{2} \quad (4.5)$$

Anhand des Faraday'schen Gesetzes kann daraus der H₂-Stoffstrom berechnet werden. Da der Strom der Quotient aus der Ladung Q [C] und der Zeit t [s] ist:

$$I = \frac{Q}{t} \quad (4.6)$$

und für Q nach dem Faraday'schen Gesetz

$$Q = z F n \quad (4.7)$$

(Anzahl der umgesetzten Elektronen pro Molekül z [-], Faraday-Konstante $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$, Stoffmenge n [mol])

gilt, ergibt sich für I_{H_2} :

$$I_{H_2} = \frac{z F n}{t}. \quad (4.8)$$

Unter Berücksichtigung des Zusammenhangs von n und der Masse m über die molare Masse M ($n = m/M$) sowie von m und des Volumens V über die Dichte ρ ($m = \rho V$) ergibt sich eine Beziehung zwischen I_{H_2} und V_{H_2} . Wird V_{H_2} weiter auf t und A normiert, resultiert daraus der spezifische Volumenstrom

$$\dot{V}_{H_2} = \frac{V_{H_2}}{t A} = \frac{I_{H_2} M_{H_2}}{z_{H_2} F \rho_{H_2} A}. \quad (4.9)$$

ECSA

Die elektrochemisch aktive Pt-Oberfläche (*electrochemical surface area*, ECSA) ist definiert als

$$ECSA = \frac{Q_{Ads/Des}}{\Gamma L A} \left[\frac{cm_{Pt}^2}{g_{Pt}} \right]. \quad (4.10)$$

(Ladung der Wasserstoff-Adsorption bzw. -Desorption $Q_{Ads/Des}$ [C], benötigte Ladung zur Desorption einer monoatomaren Wasserstoffschicht bezogen auf die Pt-Oberfläche Γ [C cm⁻²], Pt-Beladung der Arbeitselektrode L [g cm⁻²], geometrische Fläche der Arbeitselektrode A [cm²]).

Γ wird üblicherweise mit $210 \mu\text{C cm}^{-2}$ angenommen [126] und stellt einen Mittelwert über Wasserstoff-Adsorbatschichten auf verschiedenen kristallographischen Pt-Facetten dar. $Q_{Ads/Des}$ ist aus dem Zyklischen Voltammogramm zu bestimmen. Hierfür ist nach Abzug des kapazitiven Stroms und I_{H_2} über den Desorptions- bzw. den Adsorptionsbereich von Wasserstoff zu integrieren:

$$Q_{Des} = \int I - I_o dt = \int (I - I_o) \frac{U}{v} dU \quad (4.11)$$

$$Q_{Ads} = \int I - I_u dt = \int (I - I_u) \frac{U}{v} dU \quad (4.12)$$

(Potentialvorschubgeschwindigkeit bei der CV-Messung v [V s^{-1}])

4.3.3.2 Messung

Die Zyklischen Voltammogramme wurden mit der elektrochemischen Messanlage IM6 in Kombination mit dem Potentiostaten PP241 (beide Zahner-Elektrik) aufgenommen. Die Arbeitselektrode wurde dabei mit 20 slpm gesättigtem Stickstoff gespült. Die Anode diente als Referenzelektrode, der 50 slpm gesättigter Wasserstoff zugeführt wurden. Vor Anlegen der Dreiecksspannung wurde die Zelle für 30 min konditioniert. Dann wurden fünf Zyklen zwischen 60 und 550 mV mit einer Spannungsänderung von $v = 40 \text{ mV s}^{-1}$ abgefahren. Das obere Potentiallimit wurde unterhalb des Sauerstoffbereichs gesetzt, um Morphologieänderungen aufgrund der Oxidation und Reduktion von Pt zu vermeiden. Die Auswertung basierte auf den Daten des letzten Zyklus. Die ECSA wurde anhand des Wasserstoff-Desorptionsbereichs berechnet (siehe Abb. 4-9).

4.4 *Ex-situ* Messmethoden

Die nachfolgend beschriebenen *ex-situ* Methoden wurden herangezogen, um die Auswirkung der chemischen Degradation auf die Struktur und chemische Zusammensetzung der Membran zu untersuchen. Darüber hinaus wurden damit die Pt-Abscheidungen in der Membran charakterisiert.

4.4.1 Ionenselektive-Elektrode

Die Ionenselektive Elektrode (ISE) ermöglicht die Bestimmung des Gehalts einer bestimmten Ionen-Art in einer flüssigen Phase. Im Rahmen der Untersuchung von Membrandegradation wurde sie verwendet, um die Konzentration von Fluorid-Ionen c_{F^-} im gesammelten Kondensat der Anoden- und Kathodenseite zu messen. Wie aus Gl. (3.25) und (3.26) hervorgeht, ist HF ein Produkt bei der Polymerzerersetzung. c_{F^-} ist deshalb eine typische Größe, um chemische Degradation zu quantifizieren.

4.4.1.1 Grundlagen

Mit der ISE kann die Konzentration eines Ionentyps anhand ihres elektrischen Potentials bestimmt werden. Der Zusammenhang beider Größen ist in der Nernst-Gleichung (vgl. Gl. (2.8)) ausgedrückt. Zur Bestimmung des Potentials der ISE wird die Potentialdifferenz zu einer Referenzelektrode gemessen. Die Kombination von ISE und Referenzelektrode in einer Bauform wird auch Einstabmesskette genannt. Deren typischer Aufbau ist in Abb. 4-9 gezeigt. Die Ionenselektion erfolgt über die Membran der ISE nach dem Prinzip des Ionenaustauschs: Die Membran enthält bereits den speziellen Ionentyp. Sobald ein Ion dieses speziellen Typs aus der Messlösung in die Membran diffundiert, löst sich ein ebensolches Ion auf der anderen Seite. Somit gelangt dieses in die Bezugslösung und wird von der ISE detektiert.

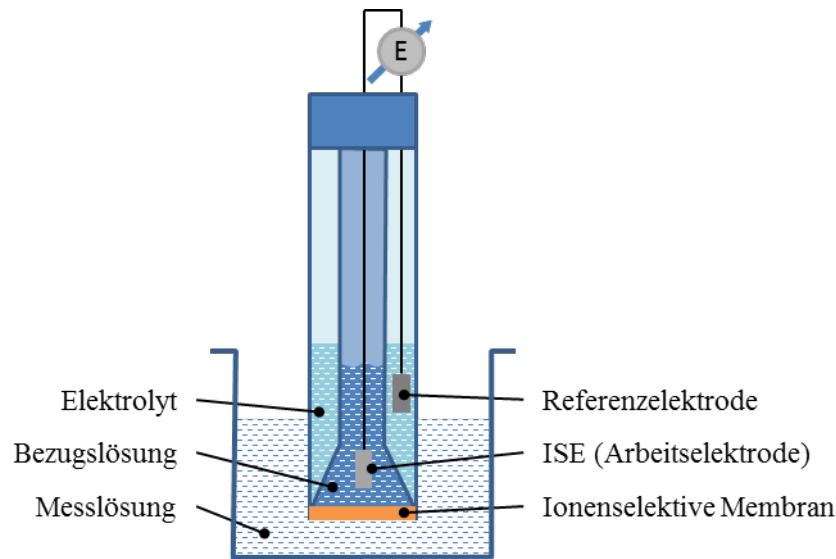


Abb. 4-9: Aufbau einer Einstabmesskette bestehend aus Ionenselektiver Elektrode und Referenzelektrode.

4.4.1.2 Messung

Die Kondensatanalyse hinsichtlich F^- erfolgte mit der F^- -selektiven Einstabmesskette F60 und dem Messgerät ProLab 4000 (beide SCHOTT Instruments). Der Messbereich der Einstabmesskette reichte von $0,02 \mu\text{mol}_F \cdot \text{l}^{-1}$ bis zur Sättigung. Vor Beginn der Messungen wurde sie mit wässrigen Kaliumfluorid-Referenzproben über den Bereich von $10\text{-}10000 \mu\text{mol}_F \cdot \text{l}^{-1}$ kalibriert. Für die Messung wurden jeweils 10 ml von den Referenz- und Kondensatproben mit 10 ml Pufferlösung (TISAB II, Bernd Kraft GmbH) verdünnt. Die Proben erhalten dadurch eine konstante Ionenstärke und gleiche Diffusionspotentiale an der Referenzelektrode. Das Ablesen des c_{F^-} -Wertes erfolgte, sobald dieser stabil war; üblicherweise $5\text{-}10 \text{ min}$ nachdem die Elektrode in die Kondensatprobe eingetaucht wurde. Zwischen den einzelnen Messungen wurde die Elektrode mit deionisiertem Wasser abgespült und mit einem Papiertuch abgetrocknet.

Aus c_{F^-} wurde die F^- -Emission FE [$\mu\text{mol}_F \cdot \text{cm}^{-2}$] bzw. die F^- -Emissionsrate FER [$\mu\text{mol}_F \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$] berechnet. FE entspricht der Gesamtmenge an F^- , die während der Testdauer t anfällt, bezogen auf die geometrische Elektrodenfläche A .

Sie berechnet sich zu

$$FE = \frac{c_{F^-} m_{kond}}{A \rho_{H_2O}} . \quad (4.13)$$

(Kondensatmasse m_{kond} [g]; A [cm²]; Dichte von Wasser $\rho_{H_2O} = 997$ [g dm⁻³])

Um den Einfluss der Brennstoffzellen-Testdauer in FE auszuschließen, wurde FE auf die Testdauer t [h] bezogen, woraus sich

$$FER = \frac{FE}{t} \quad (4.14)$$

ergibt.

4.4.2 Rasterelektronenmikroskopie

Mit der Rasterelektronenmikroskopie (REM) können u. a. Topographie und Materialkomposition von Probenoberflächen abgebildet werden. In Kombination mit der Energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDX) sind außerdem Elementanalysen möglich. In dieser Arbeit wurden REM und EDX vor allem genutzt, um Pt-Abscheidungen in der Membran zu untersuchen und die Membrandicke zu messen.

4.4.2.1 Grundlagen

Bei der REM wird ein fokussierter Elektronenstrahl über die Oberfläche der zu untersuchende Probe gerastert. Wie in Abb. 4-10 gezeigt, interagieren die Primärelektronen (PE) dabei auf ihrem Weg in der Probe mit Atomen, wodurch sie über ein „birnenförmiges“ Volumen gestreut werden und Energie abgeben. Dadurch werden folgende Signale erzeugt: Augerelektronen (AE), Sekundärelektronen (SE), Rückstreuelektronen (RE), charakteristische Röntgenstrahlen (RS), Bremsstrahlung (BS) in Form von Röntgenstrahlen und Kathodenlumineszenz (KL). Die Signale stammen aus unterschiedlich großen Interaktionsvolumen und variieren deshalb in Information und Ortsauflösung.

Die bei der REM meist genutzten Signale sind SE, RE und RS. Die RE entstehen durch Streuung in der Probe. Bei starker Streuung wird die Bewegungsbahn der PE signifikant geändert, so dass die PE mit höherer Wahrscheinlichkeit die Probenoberfläche als RE wieder verlassen. Bei der Kollision mit den Atomen können überdies schwach gebundene Elektronen aus der Elektronenhülle gestoßen werden. Diese als SE bezeichneten Elektronen besitzen eine geringe kinetische Energie und folglich eine geringe Austrittstiefe h . Allerdings liefern sie eine hohe Auflösung.

Für die Abbildung der Probe werden die Signale von SE und RE herangezogen. Aufgrund des geringen Interaktionsvolumens von SE wird das SE-Signal stark von der Topographie beeinflusst. Somit liefert das SE-Signal eine gute Auflösung der Oberflächenmorphologie. Das RE-Signal stammt dagegen aus einer größeren Tiefe und hängt vor allem vom Material ab. Der Kontrast im RE-Bild gibt deshalb auch die Materialkomposition wieder. Materialien mit einer hohen Ordnungszahl erscheinen heller als Materialien mit geringer Ordnungszahl.

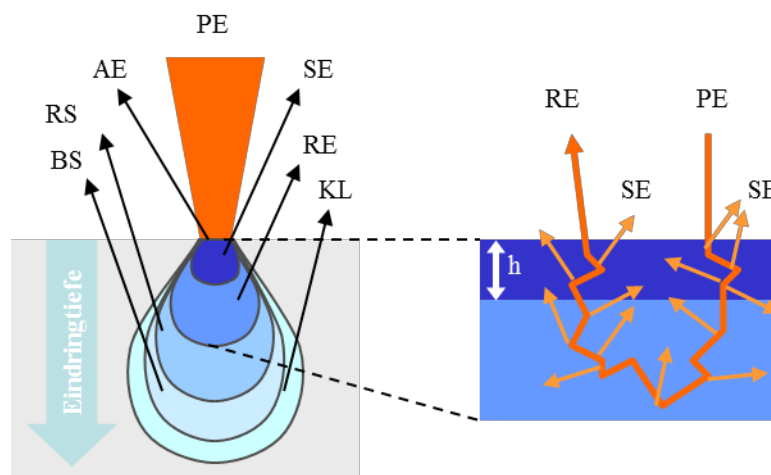


Abb. 4-10: Interaktionsvolumen des Primärelektronenstrahls (PE) mit der Probe. Der Ausschnitt rechts verdeutlicht die unterschiedliche Austrittstiefe von SE und RE.

Eine weitere Folge der Elektronenstrahlung ist die Anregung von Atomen. Dadurch werden Röntgenphotonen (RS) emittiert, deren Energien spezifisch für die in der Probe enthaltenen Elemente sind. Dieser Effekt wird bei der EDX genutzt, um Elementanalysen durchzuführen.

4.4.2.2 Messung

REM-Bilder wurden mit dem Rasterelektronenmikroskop ULTRA plus (Zeiss) aufgenommen. Das Gerät ermöglichte eine Auflösung von 1,0 nm bei 15 kV beziehungsweise 1,7 nm bei 1 kV. SE-basierte Bilder wurden bei 5 kV, RE-basierte Bilder bei 5 oder 10 kV aufgenommen.

Zur Probenanalyse mittels EDX war das Mikroskop mit dem Detektor XFlash[®] 5010 (Bruker) bestückt. Der EDX-Detektor bot eine Energieauflösung von 123 eV für Mangan-K_α. Die Nachweisgrenze des Geräts lag bei ca. 0,1 Gew.-%. EDX-Spektren und Linienscans wurden über eine Dauer von 180 s bzw. 600 s bei 10 kV aufgenommen. Die quantitative Analyse der EDX-Daten erfolgte mit der Software Esprit 1.9 (Bruker).

Im Fall der Untersuchung von Pt-Abscheidungen in der Membran wurden die REM-Aufnahmen mit der Software ImageJ 1.46r (National Institute of Health) hinsichtlich Position und Größe der Partikel ausgewertet. Anhand dieser Daten wurden wichtige Parameter der Partikelverteilung berechnet.

4.4.3 Rasterkraftmikroskopie

Mit der Rasterkraftmikroskopie (*atomic force microscopy*, AFM) können Topographie und physikalische Eigenschaften von Probenoberflächen abgebildet bzw. bestimmt werden. Zum einen wurde die Methode benutzt, um Pt-Abscheidungen in Nafion[®]-Membranen zu detektieren, zum anderen, um die lokale elektrische Leitfähigkeit der Membranen zu untersuchen.

4.4.3.1 Grundlagen

Bei der Rasterkraftmikroskopie wird die zu untersuchende Probe mit einer nanoskopisch kleinen Spitze abgetastet. Wie in Abb. 4-11 ersichtlich ist, sitzt die Spitze am freien Ende eines einseitig fixierten Arms. Diese Einheit entspricht in ihrer Anordnung einem Federbalken. Beim Annähern der Spitze an die Probenoberfläche wirken atomare Kräfte, wodurch die Spitze entsprechend des Hook'schen Gesetz ausgelenkt wird. Währenddessen wird ihre Position erfasst (z. B. über optische Sensoren), wodurch die Kraft bestimmt werden kann. Anhand der Daten von Auslenkung bzw. Kraft kann die Oberfläche durch Abrastern abgebildet werden.

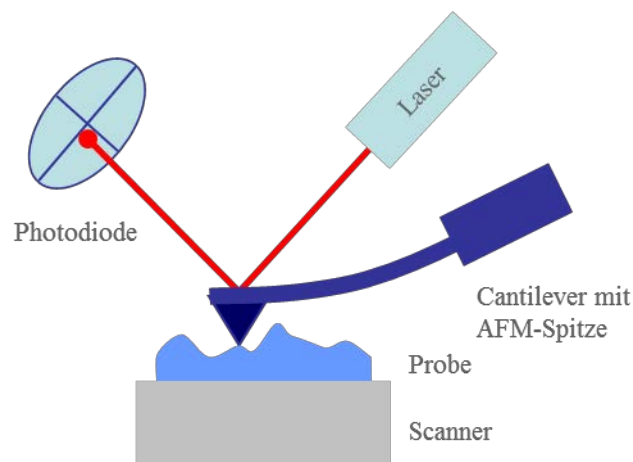


Abb. 4-11: Messprinzip der Rasterkraftmikroskopie.

Die Kraft, die zwischen Spitze und Oberfläche wirkt, setzt sich aus mehreren Kräften zusammen, die bei unterschiedlichen Abständen auftreten bzw. dominieren. Im Wesentlichen sind dies Van der Waals-, Coulomb-, Kapillar-, und Adhäsionskraft, sowie repulsive Kräfte. Werden diese Kräfte über dem Abstand aufgetragen (Kraft-Abstandskurve), können daraus Informationen über die Materialeigenschaften der Probe gewonnen werden.

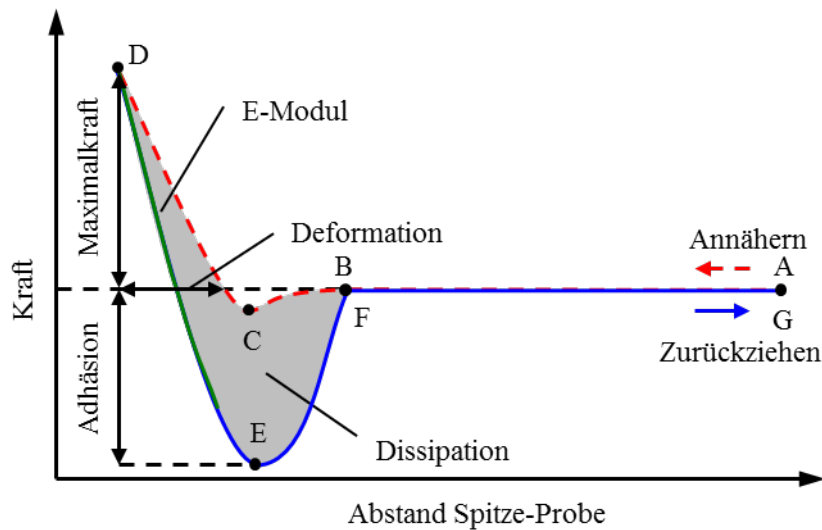


Abb. 4-12: Kraft-Abstandskurve der AFM-Messung, die sich beim Annähern und Zurückziehen der Spitze an bzw. von der Probenoberfläche ergibt.

Abb. 4-12 zeigt eine typische Kraft-Abstandskurve. Von A aus wird die Spitze aus größerem Abstand an die Probe herangeführt. Bei B beginnen zunächst die langreichweitigen und dann die kurzreichweitigen Kräfte zu wirken. Sie ziehen die Spitze an, bis diese in C die Probenoberfläche berührt. Die Spitze wird bis zu Punkt D in die Probe gedrückt und erfährt dabei eine abstoßende Kraft. Die Spitze wird zurückgezogen, bis sie in E nicht mehr eingedrückt ist. Beim weiteren Zurückziehen wirken Adhäsionskräfte, bis diese in F überwunden sind. Bei größerem Abstand wirken keine atomaren Kräfte mehr auf die Spitze.

Aus den verschiedenen Bereichen dieser Kurve können Informationen über die Adhäsionskraft, dem Elastizitätsmodul⁵, der Maximalkraft, die Probendehnung und die Dissipation gewonnen werden. Die Adhäsionskraft ist die Differenz zwischen der Federkraft im unbelasteten Zustand (A, F, G) und Minimum der

⁵ Es handelt sich hierbei um das (DMT-)Elastizitätsmodul nach dem Modell von Derjaguin, Müller und Toporov [158]. Dieses Modell berücksichtigt die Adhäsionskraft durch Kontaktierung, welche bei der Wechselwirkung zwischen Spitze und Probenoberfläche auftritt.

Kraftkurve (E). Sie wird von der obersten Moleküllage bestimmt. Dagegen ist die Maximalkraft die Differenz zum Maximum der Kraftkurve (D) und wird bei höheren Eindringtiefen gemessen. Somit liefern die Maximalkraft, als auch das Elastizitätsmodul Informationen über die Probenstruktur unterhalb der Oberfläche.

Abhängig von der Wechselwirkung zwischen Spitze und Probenoberfläche wird zwischen folgenden Betriebsmodi unterschieden: Kontakt-, Nicht-Kontakt- und Intermittierender-Kontaktmodus. Im Kontaktmodus befindet sich die Spitze, im Gegensatz zum Nicht-Kontaktmodus, während der Messung in direktem mechanischem Kontakt mit der Probenoberfläche. Im Intermittierenden-Kontaktmodus, auch Tapping-Modus genannt, wird die Spitze in jedem Rasterpunkt nur einmal kurz auf die Oberfläche geführt. Dadurch ergibt sich, wie im Nicht-Kontakt-Modus auch, der Vorteil, dass keine Reibung auftritt und die Spitze dadurch weniger verschlissen wird.

Eine wichtige Rolle kommt der Spitze zu. Sie bestimmt mit ihrer Form und dem Radius die erreichbare laterale Auflösung, die bei einigen wenigen Nanometern liegt. Des Weiteren erlaubt ihr Material die Detektion weiterer physikalischer Größen wie z. B. magnetische Kraft, elektrostatische Kraft oder Strom.

4.4.3.2 **Messung**

Proben wurden mit einem MultiMode[®] 8 Rasterkraftmikroskop (Bruker) untersucht. Zum einen wurde die Oberfläche von Membran-Querschnitten abgetastet, zum anderen der Stromfluss durch die Membran gemessen. Beide Messungen fanden in unterschiedlichen Versionen des PeakForce[®] Tapping Modus statt.

Die Messung an CCM Querschnitten erfolgte in der Version PeakForce Quantitative Nanomechanical Property Mapping[®] (QNM[®]) mit einer Spitze aus Silikon Nitrid (Scanasyt-Air, Bruker). Dieser Modus liefert Topographie und Materialeigenschaften.

Der Stromfluss durch die Membran wurde im PeakForce TUNA[®] Modus gemessen. Dies erfolgte an Membranen, die nur einseitig mit einer Elektrode versehen waren. Die elektrisch leitfähige AFM-Spitze diente als Gegenelektrode. Während des Abrasterns wurde zwischen ihr und dem metallischen Probenhalter eine elektrische Spannung angelegt. Um Stromfluss aus Redoxreaktionen zu verhindern, wurde eine Spitze mit Goldbeschichtung (PPP-NCHAu, Nanosensors) verwendet sowie unter trockener Argon-Atmosphäre gemessen. Dadurch kann im Ionomer detektierter Strom elektronisch leitfähigen Verbindungen zugeordnet werden. Der detektierte Strom wurde mit einem Lock-in-Verstärker zeitlich gemittelt.

4.4.4 Röntgendiffraktometrie

Die Methode der Röntgendiffraktometrie (*X-ray diffraction*, XRD) erlaubt die Analyse von Kristallstrukturen. Sie wurde genutzt, um die Kristallitgröße von Pt, sowohl in der Elektrode, als auch in der Membran zu bestimmen.

4.4.4.1 Grundlagen

Röntgendiffraktometrie basiert auf dem physikalischen Phänomen von Beugung und Interferenz von Wellen. Trifft Röntgenstrahlung auf ein Kristallgitter, wird sie teilweise gebeugt. Dabei kommt es bei dem Winkel θ zur konstruktiven Interferenz der gebeugt Strahlung, wenn die Bragg-Gleichung

$$n \lambda = 2 d \sin \theta \quad (4.15)$$

(Beugungsordnung $n = 1, 2, \dots$ [-]; Wellenlänge λ [nm]; Gitterabstand d [nm], Bragg-Winkel θ [°])

erfüllt ist. Mit einem entsprechenden Detektor können Ort und Intensität der Reflexe gemessen werden. Üblicherweise wird die Intensität über dem Bragg-Winkel im sogenannten Diffraktogramm aufgetragen.

Aus dem Diffraktogramm können Gitterparameter mit z. B. der Rietveld-Verfeinerung [127] bestimmt werden. Bei dieser Methode wird ein Linienprofil

mathematisch an die Messkurve angeglichen. Dieses theoretische Profil wird genutzt, um aus der Geometrie der charakteristischen Intensitätsspitzen die Gitterparameter eines Materials abzuleiten. Eine wichtige Größe stellt die Breite der Intensitätsspitze, B , dar, welche nach der Scherrer-Gleichung

$$B(2\theta) = \frac{K \lambda}{d_K \cos \theta} \quad (4.16)$$

(Scherrer-Formfaktor K [-])

invers proportional zur Kristallitgröße d_K ist.

4.4.4.2 Messung

Die Diffraktogramme wurden mit einem D8 Discover Röntgendiffraktometer (Bruker), ausgestattet mit dem Flächendetektor VÅNTEC-2000 (Bruker), aufgenommen. Die Messung erfolgte im Reflektionsmodus unter Verwendung monochromatischer Röntgenstrahlung (Cu-K_α) bei einer Beschleunigungsspannung von 45 kV und einem Strom von 0,65 mA. Gemessen wurde über einen Winkelbereich von $\theta_1 = \theta_2 = 12^\circ$ (Bragg-Brentano-Geometrie). Dabei wurde der Gesamtwinkelbereich in vier Abschnitte von jeweils 23° mit einer Messzeit von 180 s/Abschnitt unterteilt.

Zur Bestimmung der durchschnittlichen Kristallitgröße von Pt wurden die aufgenommenen Diffraktogramme mittels Rietveld-Verfeinerung mit der Software Diffracplus Topas 4.2 (Bruker) ausgewertet. Bei dieser Bestimmung ergab sich durch den Zusammenhang in Gl. (4.16) eine untere Grenze der Kristallitgröße von ca. 3 bis 4 nm. Bei kleineren Kristallitgrößen war die Intensitätsspitze zu flach für eine verlässliche Bestimmung.

4.4.5 Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie

Die Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie (FTIR) ist eine Methode der Molekülspektroskopie die auf Schwingungsanregung von elektrischen Dipolen basiert. Sie wurde genutzt, um den Wassergehalt in Nafion[®]-Membranen zu untersuchen.

4.4.5.1 Grundlagen

Bei FTIR wird Infrarotlicht (IR) eingesetzt, um die Molekülverbindungen der zu untersuchenden Substanz in Schwingungen zu versetzen. Die Verbindungen besitzen eine Resonanzfrequenz, bei der sie die Energie der IR-Strahlung absorbieren. Charakteristisch sind dabei die Frequenz und der Anteil der absorbierten Energie. Bei FTIR gibt es prinzipiell zwei Messmethoden: die Messung der transmittierten oder der reflektierten Strahlung. Letztere eignet sich bei stark absorbierenden Proben, da bei Transmission sonst die Intensität bei starken Signalen bis auf null absinkt. Allerdings werden bei der Transmission schwache Banden intensiver, weshalb Wasser in Nafion[®] mit dieser Methode untersucht wurde.

4.4.5.2 Messung

Nafion[®]-Membranen wurden mit dem Spektrometer Vertex 80v (Bruker) im Transmissionsmodus gemessen. Zur IR-Detektion war das Gerät mit einem Flüssigstickstoff gekühlten MCT (HgCdTe) Detektor ausgestattet. Er ermöglichte Untersuchungen im Bereich von 600 - 4000 cm⁻¹. Als IR-Quelle diente ein wassergekühlter schwarzer Körper (Globar). Die Spektren wurden mit einer Auflösung von 4 cm⁻¹ und einer Scanzahl von 32 erfasst. Vor der Messung jeder Probe wurde ein Referenzspektrum (ohne Probe) aufgenommen. Um die Membranen zu trocknen, wurde die Probenkammer des Spektrometers bis auf 1 mbar evakuiert. Vor Beginn der Datenaufnahme wurden die Proben für mindestens 30 min im Vakuum konditioniert.

5 Allgemeine Untersuchung der Pt-Abscheidung

Die Inhalte dieses Kapitels stammen zum Großteil aus der eigenen Veröffentlichung [28].

5.1 Experiment

5.1.1 Beschreibung

Das Ziel dieses Kapitel ist Pt-Abscheidungen in der Membran zu untersuchen, wie sie üblicherweise im Betrieb bzw. in Alterungstests entstehen, d. h. als Pt-Band. Neben der örtlichen Verteilung der Abscheidungen wurde deren Auswirkung auf die Degradation der Membran näher betrachtet.

Hierfür wurden Proben von vier Zellen *post mortem* analysiert, die zuvor in einem Degradationsexperiment von ZHANG *et al.* am National Research Council Canada für 1600 h bei OCV gealtert wurden und Pt-Abscheidungen aufwiesen [65]. Das bedeutet, die Zellen wurden nicht selbst betrieben, sondern lagen bereits im getesteten Zustand zur *post mortem* Analyse vor.

Die Zellen waren nach einem speziellen Design aufgebaut: Jede MEA beinhaltete zwei Membranen gleichen Typs. Durch diese Anordnung konnten anoden- und kathodenseitige Effekte unterschieden werden. Außerdem unterschieden sich die Membranen jeder Zelle in ihren Dicken. Somit konnten Einflüsse von Diffusionsbedingten Transportprozessen untersucht werden.

Mit Hilfe der Analysemethoden AFM und REM/EDX wurden die CCMs hinsichtlich Pt-Abscheidungen in der Membran und deren Auswirkungen auf die Membrandegradation untersucht. Im Fokus stand dabei die Betrachtung des Membranquerschnitts. Dabei wurde u. a. erstmalig der lokale Stromfluss durch die Membran mittels AFM gemessen, um die Auswirkung der Pt-Abscheidungen

auf die Membranleitfähigkeit zu untersuchen.

5.1.2 Testzellen

Die untersuchten Proben stammten von den erwähnten vier MEAs mit unterschiedlicher Membrandicke d_M . Wie in Abb. 5-1 gezeigt ist, wurde jede MEA aus zwei Membranen des gleichen Typs zusammengesetzt, die jeweils einseitig mit Katalysator beschichtet waren. Ein ähnliches Zelldesign wurde bereits von anderen Autoren beschrieben [128]. Neben den bereits erwähnten Vorteilen, vereinfachte dieses Zelldesign das Auseinandernehmen der MEA für die *post mortem* Untersuchung der Membranen. Außerdem wurde die Phasengrenze zwischen beiden Membranen (d. h. die Membran-Membran-Grenzfläche (MMG)) als Referenzlinie bei den REM-Messungen von d_M genutzt.

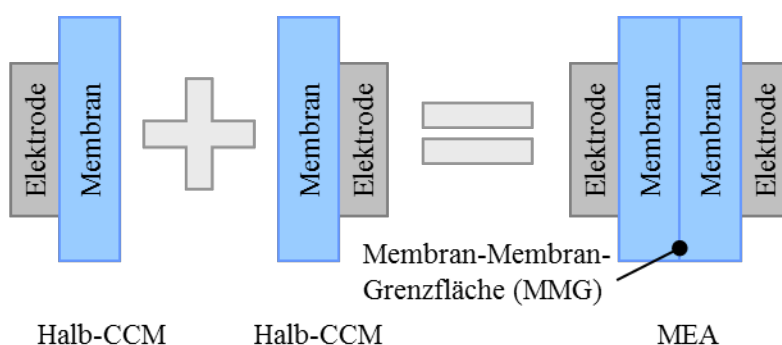


Abb. 5-1: Schematische Zeichnung der verwendeten MEAs. Jede MEA wurde aus zwei Membranen zusammengesetzt, die jeweils einseitig mit einer reaktiven Schicht versehen waren.

Alle Komponenten der MEAs waren kommerziell verfügbare Produkte. Die CCMs wurden von Ion Power bezogen und hatten eine aktive Fläche von 50 cm^2 . Ihre Membranen waren vom Typ N211, N212, N115 und N117 (Nomenklatur siehe Kapitel 2.1.1) mit einer nominellen Dicke von $25,4 \mu\text{m}$, $50,8 \mu\text{m}$, $127,0 \mu\text{m}$ und $177,8 \mu\text{m}$. Die Katalysatorschicht aus Pt/C hatte eine Beladung von $0,3 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$. Angaben über den verwendeten Ionomer in der Katalysatorschicht lieferte

der Hersteller nicht. Für jede Zelle wurden jeweils zwei Halb-CCMs des gleichen Typs aufeinander gelegt und mit Kapton[®]-Klebeband (DuPont) am Membranrand verklebt und dadurch gleichzeitig abgedichtet. Als GDLs wurden auf der Anodenseite der Typ Sigracet GDL 25 DC und auf der Kathodenseite der Typ Sigracet GDL 25 BC (beide SGL Technologies) eingesetzt. Die MEAs wurden zwischen zwei Bipolarplatten aus Graphit aufgenommen, wobei die Bipolarplatten zueinander in Gegenstromrichtung angeordnet waren. Betrieben wurde der Stack auf einem Arbin 500W Teststand.

5.1.3 Testprozedur

Der Degradationstest wurde von ZHANG *et al.* durchgeführt. Nachfolgend sind die wichtigsten Betriebsbedingungen beschrieben. Weitere Details sind in der entsprechenden Veröffentlichung zu finden [65].

Vor Beginn des Degradationstests wurde der Stack durch Lastzyklen vorkonditioniert. Ein Zyklus sah wie folgt aus: 10 min OCV, 30 min bei 20 A und 30 min bei 10 A. Der Stack wurde zyklisiert bis sich seine Leistung nicht weiter erhöhte, was nach einer Dauer von 22 h geschah.

Im Degradationstest wurde der Stack für 1600 h bei OCV unter H₂/Luft-Zufuhr betrieben. Alle 200 h wurde der Test für elektrochemische Zwischenmessungen unterbrochen. Während des Tests waren die Temperaturen der Zelle und der Gasbefeuchter auf 70 °C eingestellt. H₂ und Luft wurden unter atmosphärischem Druck zugeführt. Es muss erwähnt werden, dass der Test nach 1200 h unterbrochen und auf einem anderen Teststand gleicher Bauart fortgesetzt wurde.

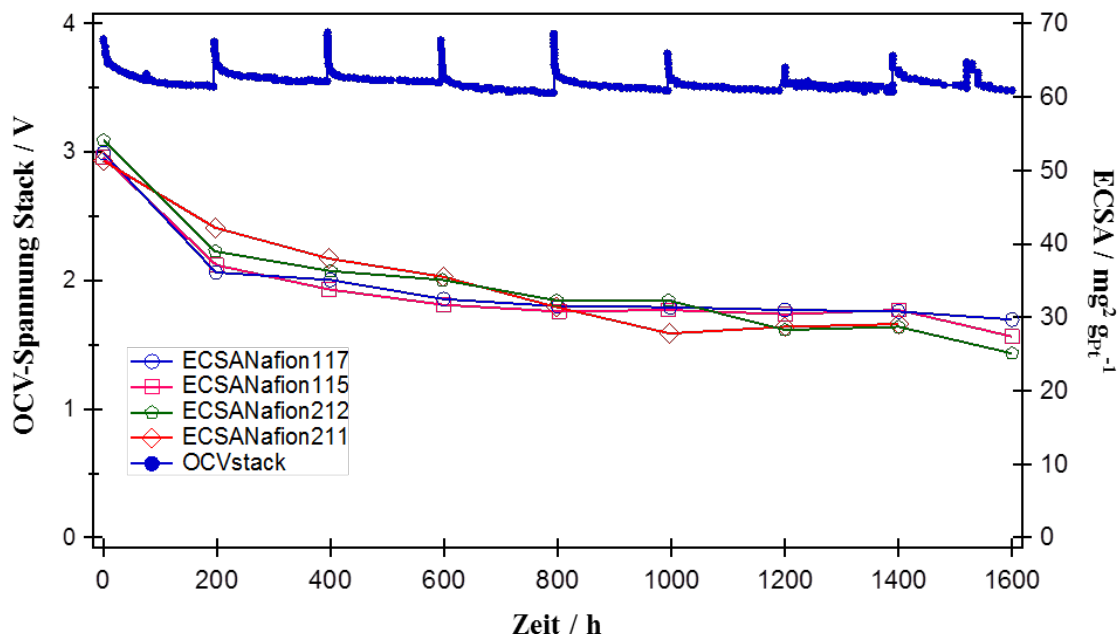


Abb. 5-2: Zeitliche Entwicklung der OCV-Spannung des Stacks und der ECSAs der Einzelzellen während des Degradationstests. Der Test wurde alle 200 h zur Zwischencharakterisierung der Zellen unterbrochen.

Die Zellen wurden vor, während und nach dem Test elektrochemisch charakterisiert. Die elektrochemische Charakterisierung beinhaltete EIS, CV, *linear sweep voltammetry* (LSV)⁶ und die Aufnahme von Strom-Spannungs-Kurven. Dabei wurde die Zellspannung bei der CV-Messung zwischen 0,05 V und 1,2 V, bei der LSV-Messung zwischen 0,05 V und 0,5 V variiert.

5.1.4 Ex-situ Analytik

5.1.4.1 Probenpräparation

Für die mikroskopischen Untersuchungen wurden Proben von ungetesteten und getesteten CCMs entnommen. Es sei darauf hingewiesen, dass es sich bei diesen Proben nicht um die Proben handelt, die für die Veröffentlichung von ZHANG *et*

⁶ Bei LSV wird die Messung nach Erreichen des Maximalwertes des elektrischen Potentials beendet. Im Gegensatz zur CV-Messung erfolgt also kein Rücklauf des Potentials.

al. [65] untersucht wurden. Sie stammten allerdings von denselben CCMs. Bei den degradierten CCMs wurden die Proben vom H₂-Einlassbereich der Zelle ausgeschnitten. Sie hatten eine Breite, d. h. Länge des Querschnitts, von ungefähr 3 mm. Die GDLs wurden zur weiteren Probenpräparation entfernt. Bei der Präparation der beiden dickeren MEAs (N115 und N117) lösten sich jeweils die Halb-CCMs voneinander und wurden deshalb einzeln untersucht. Für die Messung des CCM-Querschnitts mit dem REM wurden die Proben per Kryobruch in flüssigem Stickstoff hergestellt. Die dabei entstandene Bruchfläche stellte sich aber als zu rau heraus v. a. an der Membran-Elektroden-Phasengrenze. Die Proben für das AFM wurden deshalb per Mikrotom (Leica, RM2155) geschnitten. Dazu wurden die CCM-Proben zur Randverstärkung zwischen zwei Polystyrol-Platten gespannt und dann bei Raumtemperatur geschnitten [129]. Zur Vermeidung der Kontamination des Querschnitts mit Pt aus den Elektroden wurde der Schnitt entlang der Membran parallel zu den Elektroden ausgeführt. Zur Untersuchung der beiden Membranoberflächen an der MMG wurden die beiden aneinander haftenden Halb-CCMs vorsichtig voneinander getrennt.

5.1.4.2 REM/EDX

Zur Bestimmung der Membrandicke wurde von allen CCM-Querschnitten REM-Aufnahmen gemacht. Bei den angegebenen d_M -Werten handelt es sich um die Mittelung von neun Werten, die an verschiedenen Messstellen gemessen wurden. Um den lokalen Pt-Gehalt in der Membran festzustellen, wurden an den Membranquerschnitten außerdem in drei Bereichen EDX-Spektren entlang der Membrandicke aufgenommen.

5.1.4.3 AFM

Mit dem AFM wurde zum einen die Topographie der CCM-Querschnitt, zum anderen die elektronische Leitfähigkeit der Membran untersucht. Die Messanordnung hierzu ist in Abb. 5-3 gezeigt. Bei der Untersuchung des Querschnitts wurden Proben von der N211- und N212-CCM, sowie die kathodenseitigen Halb-CCMs von N115 und N117 berücksichtigt. Von den dabei entstandenen

AFM-Aufnahmen wurden die Adhäsionsbilder zur Auswertung der Pt-Verteilung im Membranquerschnitt genutzt. Die einzelnen Partikel wurden hierfür mit der Software NanoScope Analysis 1.2 (Bruker) vermessen und statistisch ausgewertet. Um zu überprüfen, ob in der Membran elektronisch leitfähige Bereiche durch Pt-Abscheidungen entstanden sind, wurden Strommessungen an Halb-CCMs durchgeführt. Dazu wurde während des Scannens über die Membran eine Spannung von 1,8 V zwischen AFM-Spitze und der Katalysatorschicht der Probe angelegt.

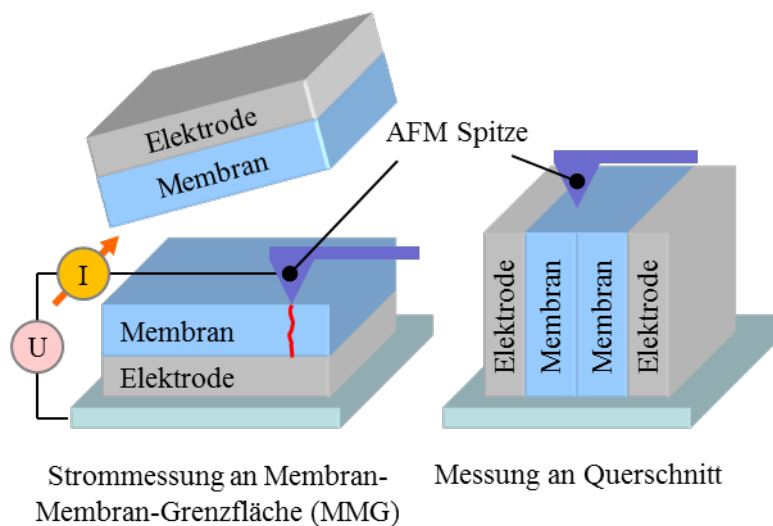


Abb. 5-3: AFM-Messung des Stroms durch die Membran und der Topographie des Querschnitts.

5.1.4.4 XRD

Zur Bestimmung der Kristallitgröße von Pt in den Elektroden wurden an den beiden Halb-CCMs der degradierten N115-CCM exemplarisch XRD-Messungen durchgeführt.

5.2 Ergebnisse

Die Untersuchung der Proben bestätigen die von ZHANG *et al.* beschriebene Pt-Abscheidung in der Membran als Folge des OCV-Degradationstests [65]. Bei allen degradierten Proben wurde Pt im Elektrolyt nachgewiesen. Dagegen enthielten die Membranen in den Proben der unbenutzten Halb-CCMs kein Pt.

5.2.1 Verteilung der Pt-Abscheidungen

5.2.1.1 REM/EDX

Die REM/EDX-Messungen zeigen, dass sich Pt zwar wie erwartet in einem Band aus Partikeln in der Membran abgeschieden hatte (siehe Kapitel 3.2.3), jedoch auch in der MMG. Die Pt-Abscheidungen sind im exemplarisch gezeigten Querschnitt in Abb. 5-4 a) als helle Partikel deutlich erkennbar.⁷ Die in Abb. 5-5 gezeigte EDX-Analyse des Pt-Signals bestätigt, dass es sich dabei um Pt handelte. Das Pt-Band befand sich in der kathodenseitigen Membran, wie es nach Gl. (3.12) für einen geringen Sauerstoffpartialdruck (der Kathode wurde Luft zugeführt) zu erwarten gewesen war. Darüber hinaus konzentrierten sich die Abscheidungen teilweise noch an weiteren Stellen in der kathodenseitigen Membran, wie es in Abb. 5-5 bei $x = 5 \mu\text{m}$ der Fall ist. Bei der anodenseitigen Membran deutet das Pt-Profil dagegen nicht auf Pt-Abscheidungen hin.

⁷ Wie in Kapitel 4.4.2 erklärt ist, sticht Pt aufgrund seiner höheren Atommasse optisch aus dem dunkel dargestellten Polymer heraus.

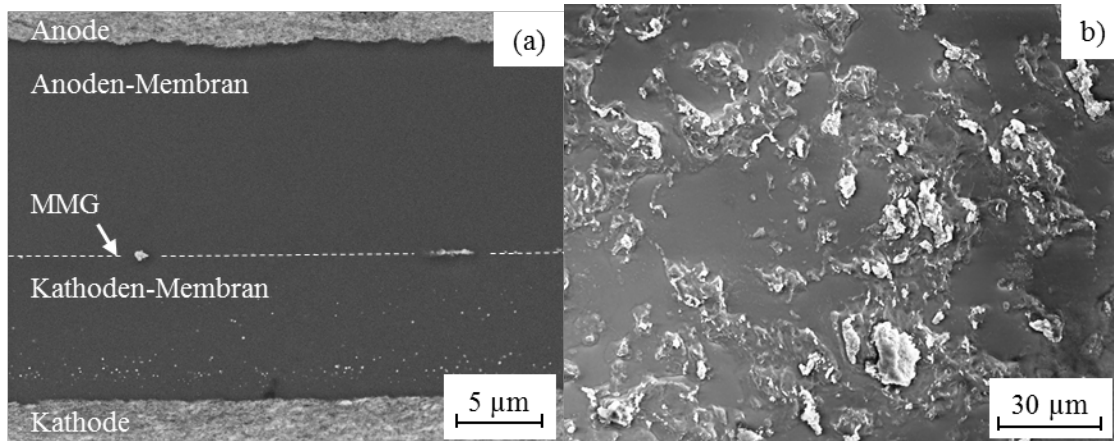


Abb. 5-4: REM-Aufnahmen des Querschnitts (a) und der Draufsicht der MMG der kathodenseitigen Halb-CCM (b) der N211 MEA.

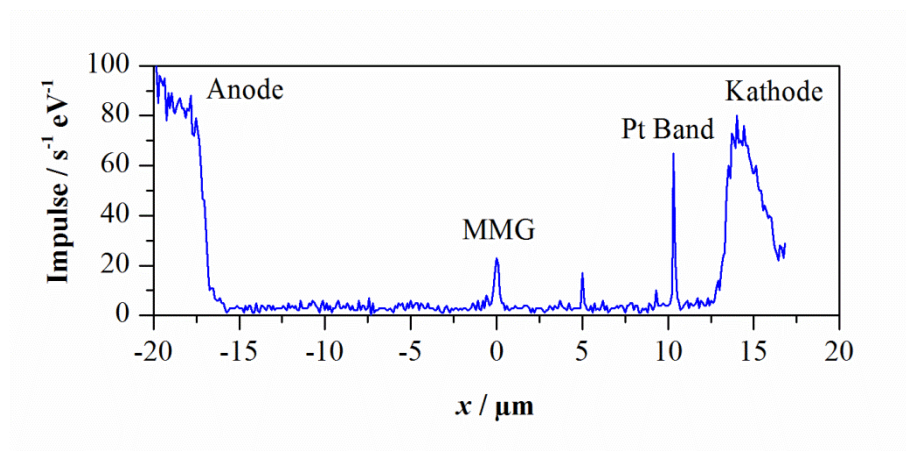


Abb. 5-5: Pt-Profil entlang des Querschnitts von MEA N211. ($x < 0$: anodenseitige Membran; $x > 0$ kathodenseitige Membran). Das Profil wurde als Linienscan mit EDX aufgenommen.

Die am Beispiel der N211-MEA beschriebene Pt-Verteilung ergab sich in ähnlicher Weise auch in den anderen MEAs (siehe Pt-Profile im Anhang A 1). Allerdings sind auf den REM-Aufnahmen von MEA N115 Pt-Partikel ebenfalls in der anodenseitigen Membran sichtbar. Um diese Beobachtung zu bestätigen wurden in den Proben aller MEAs zusätzlich Flächenscans an mehreren Stellen der

Membranquerschnitte gemessen. Die daraus zusammengesetzten, groben Pt-Profile sind in Abb. 5-6 dargestellt. Daraus ist ersichtlich, dass sich Pt auch bei den MEAs N211 und N212 in der anodenseitigen Membran abgeschieden hatte. Nur in der anodenseitigen Membran der MEA N117 wurde kein Pt detektiert. Überdies war sie auch die einzige MEA, bei der sich Pt nicht an der MMG angesammelt hatte (siehe Anhang A 1). Daraus kann abgeleitet werden, dass das abgeschiedene Pt aus der Kathode stammte. Die Vermutung liegt nahe, dass die starke Dicke des Elektrolyts (40 % dicker als in MEA N115) zu einem geringen Diffusionsstrom von Pt-Ionen geführt hatte, infolgedessen die Ionen nicht bis zur MMG vordringen konnten.

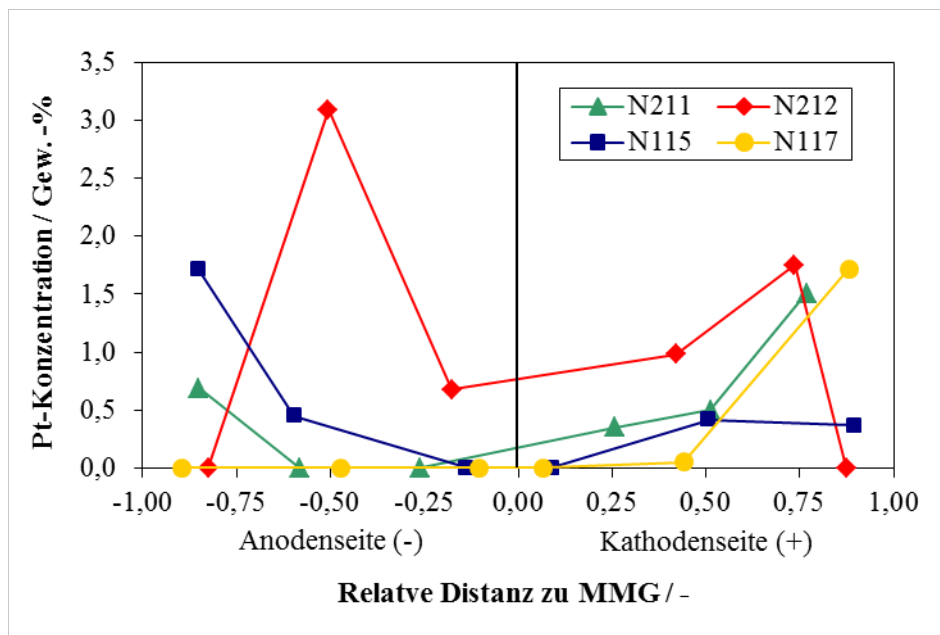


Abb. 5-6: Pt-Konzentration im Membranquerschnitt aller degradierten MEAs. Die Daten stammen aus Flächenscans an unterschiedlichen Stellen des Querschnitts und nicht wie in Abb. 5-5 aus punktuellen Scans entlang einer Linie über den kompletten Querschnitt.

Neben den Pt-Abscheidungen im Polymer, gilt es auch die Abscheidungen in der MMG zu betrachten. Die dortigen Agglomerationen sind von beträchtlichem Ausmaß, wie in Abb. 5-4 b) zu sehen ist. Daraus kann geschlossen werden, dass

dort sehr günstige Bedingungen für die Reduktion von Pt-Ionen vorlagen. Anscheinend stellte die MMG eine Phasengrenze dar, die den Massentransport unterbrach, so dass dort die Konzentration von Pt-Ionen und H_2 erhöht war. Vermutlich war auch das Kristallwachstum von Pt durch die quasistationären Bedingungen begünstigt, die sich bei OCV aufgrund des nicht vorhandenen Protonenstroms und elektroosmotischem Wasserflusses eingestellt hatten.

Die Abscheidung an der MMG kann offensichtlich durch eine höhere Verpressung der Membranen vermieden werden. YOON *et al.* betrieben ebenfalls MEAs mit jeweils zwei Membranen bei OCV-Bedingungen [128]. Die Tatsache, dass die Membranen nach Testende (100 h) nicht wieder voneinander getrennt werden konnten, deutet auf eine starke Haftung und eine wenig ausgeprägte Grenzfläche hin. Dies erklärt, warum die Autoren keine Pt-Agglomerationen in der MMG beobachtet hatten.

Es wäre außerdem interessant, die Gesamtmasse der Pt-Abscheidungen in den einzelnen MEAs zu vergleichen. Allerdings erlauben die Messdaten keine verlässliche Aussage darüber. Denn bei den Linienscans ist die Aussagekraft durch die geringe Größe der gemessenen Probenfläche eingeschränkt. Dies wäre bei einem Flächenscan über den Gesamtquerschnitt zwar nicht der Fall, jedoch ist die Pt-Konzentration im Polymer meistens zu gering, um aus dem EDX-Spektrum einen zuverlässigen Wert zu bestimmen. Diese Einschränkung trifft vor allem bei den dicken Membranen zu.

5.2.1.2 AFM

Die Ergebnisse von REM- und EDX-Messungen decken sich nur zum Teil, da mit EDX Pt-Abscheidungen nachgewiesen wurden, die auf den REM-Aufnahmen nicht sichtbar waren. Um diese Diskrepanz zu klären, wurde von weiteren Proben die Querschnittsoberfläche zusätzlich mit AFM abgebildet.

Detektion von Pt mit AFM

Im Gegensatz zu EDX, erlaubt AFM keine direkte Elementanalyse. Allerdings kann mit der AFM-Messung der mechanischen Eigenschaften auf die Materialart geschlossen werden. Abb. 5-7 verdeutlicht dies für das Beispiel von Pt-Partikelteilweise in der kathodenseitigen N211-Membran. Gezeigt sind Topographie (a), E-Modul (b) und Adhäsionskraft (c) desselben Bereichs. Pt weist als Metall im Gegensatz zum Polymer einen hohen E-Modul und eine geringe Adhäsionskraft auf, d. h. es ist steifer und härter.

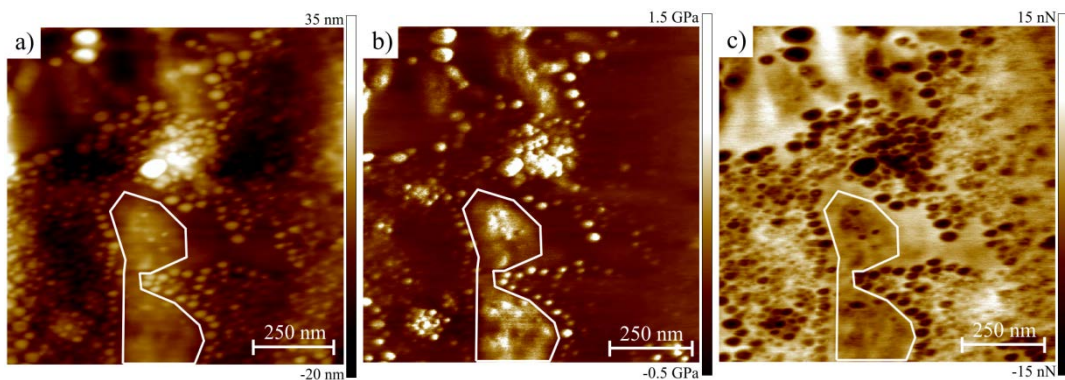


Abb. 5-7: AFM-Bilder des Querschnitts der kathodenseitigen N211- Membran. Die Bilder zeigen die Topographie (a), den E-Modul (b) und die Adhäsionskraft desselben Probenbereichs. Auf dessen Oberfläche befinden sich Pt-Partikel. Der markierte Bereich zeigt Pt-Abscheidungen unter der Oberfläche.

Dieser Unterschied ermöglicht auch die Detektion von Pt unterhalb der Membranoberfläche. Der markierte Bereich in Abb. 5-7 zeigt diesen Fall: Im Topographiebild (a) sind nur sehr wenige Partikel erkennbar. Jedoch ist der E-Modul (b) über nahezu den gesamten Bereich so hoch, wie an den Pt-Partikeln auf der Oberfläche. Auch die geringere Adhäsion (c) in diesem Bereich deutet auf Pt hin, das von einer dünnen Polymerschicht bedeckt ist.

Die geringe Größe der Pt-Abscheidungen (ca. 10 bis 100 nm) erfordert eine hochaufgelöste Messung. Deshalb wurde der mit dem AFM abgerasterte Probenbereich auf eine Fläche von $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$ begrenzt. Um die Aussagekraft dieser

lokalen, „mikroskopischen“ AFM-Daten zu gewährleisten, müssen sie im Zusammenhang mit „makroskopischen“ REM-Messungen betrachtet werden.

Grundsätzlich ist die Messbarkeit einer Probe mit AFM durch die Beschaffenheit der Probenoberfläche begrenzt. So kam es auch bei Membranproben vor, dass die Rauheit in manchen Bereichen den Kontakt zwischen Spitze und Probe störte und somit kein Abrastern zuließ. Jedoch stammten die gezeigten AFM-Daten aus repräsentativen Bereichen der Probe, wie die Ergebnisse im nächsten Kapitel zeigen.

Pt-Abscheidungen in der Membran

Die AFM-Messungen bestätigen weitestgehend die EDX-Ergebnisse und zeigen im Gegensatz zu den REM-Aufnahmen Pt-Abscheidungen, die über den kompletten Querschnitt der anoden- und kathodenseitigen Membranen verteilt sind. Die Orts- und Größenverteilung dieser Pt-Partikel war allgemein sehr inhomogen, wie die nachfolgend gezeigten Beispiele der MEAs N211 und N212 veranschaulichen. Erstaunlich war der Umfang der Abscheidungen in einer der N212-Membranen. Hier erstreckten sich Partikel teilweise in zusammenhängenden, flächigen Ansammlungen über den ganzen Querschnitt. Die einzige Ausnahme in der Messreihe war MEA N117. In ihr wurde kein Pt detektiert, obwohl mehrere Proben von ihr untersucht wurden. Dies ist überraschend, da mit REM und EDX eindeutig Pt in der Membran nachgewiesen wurde. Möglicherweise fand die Pt-Abscheidung in dieser MEA nur sehr lokal statt, so dass nicht alle Querschnittsproben Pt enthielten.

Abb. 5-8 zeigt das Adhäsionsbild der kathodenseitigen und anodenseitigen N211-CCM. Die Elektroden und der Übergang zur MMG konnten aufgrund der unebenen Phasengrenzen nicht sauber abgebildet werden. Die Partikel waren ungefähr zwischen 20 und 100 nm groß. In der kathodenseitigen Membran (a) konzentrierten sie sich in einem Abstand von ca. 2 bis 3 μm zur Kathode. Dies entspricht ungefähr der Position des Pt-Bands auf der REM-Aufnahme in Abb.

5-4. Die anodenseitige Membran (b) war überwiegend in der Nähe der Elektrode und der MMG von Pt bedeckt.

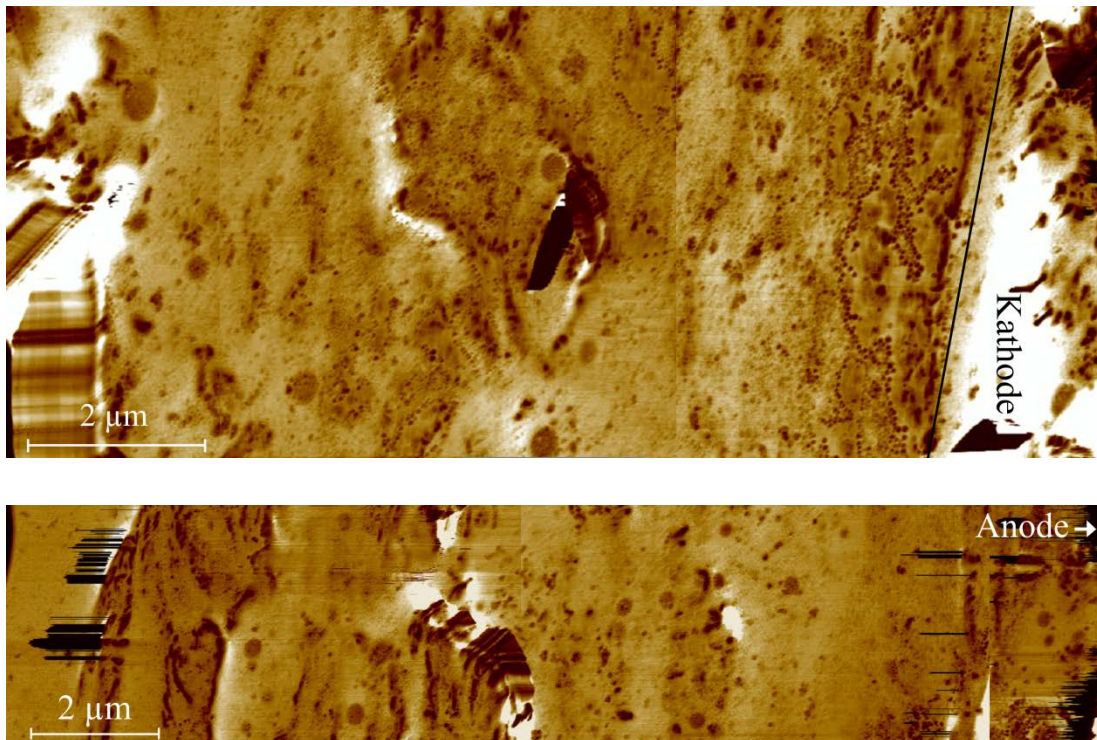


Abb. 5-8: AFM-Adhäsionsbild des Querschnitts der kathoden- (oben) und anodenseitigen (unten) N211 Halb-CCM. Um eine höhere Auflösung zu erzielen, wurden beide Bilder aus mehreren Einzelaufnahmen zusammengesetzt.

Eine Auffälligkeit in der Oberfläche beider Membranen waren runde Erhebungen, wie sie in Abb. 5-9 zu sehen sind. Sie hatten einen Durchmesser von ca. 200 bis 300 nm und ragten ca. 20 bis 30 nm empor. Auf diesen Erhebungen waren Partikel angelagert, die einen hohen E-Modul aufweisen und deshalb vermutlich aus Pt waren. Somit ist es naheliegend, dass es sich bei den Erhebungen um größere Pt-Agglomerationen handelt, auf denen sich kleinere Partikel angelagert hatten oder gewachsen waren.

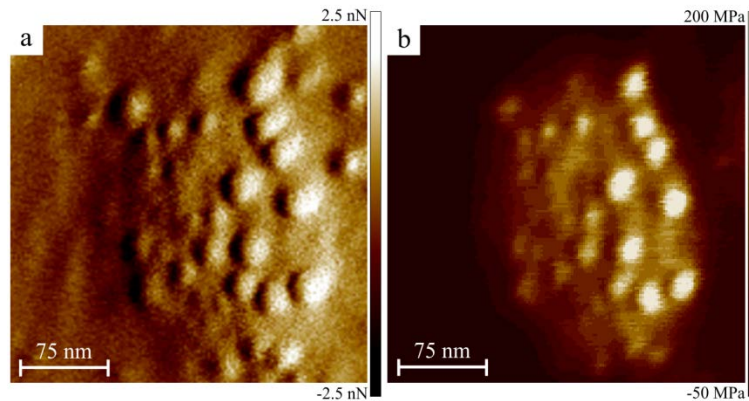


Abb. 5-9: AFM-Bilder der Maximalkraft (a) und des E-Moduls (b) einer Pt-Agglomeration mit angelagerten Partikeln.

In MEA N211 entspricht die Partikelverteilung weitgehend den Erwartungen. Im Gegensatz dazu, war das Ausmaß der Pt-Abscheidungen in MEA N212 unerwartet hoch. Das AFM-Bild der kathodenseitigen Halb-CCM ist in Abb. 5-10 gezeigt. Darin ist zu erkennen, dass sich Pt-Partikel (dunkel) über den ganzen Querschnitt der Membran (hell) abgeschieden hatten. Die Partikel bilden dabei eine zusammenhängende Fläche, die von der Elektrode bis zum MMG reicht und einer zweidimensionalen kristallinen Schicht ähnelt. Teilweise sind die Abscheidungen von einer Polymerschicht bedeckt (heller Bereich in der Bildmitte). D. h. es befindet sich sogar noch mehr Pt an dieser Stelle des Querschnitts, als auf dem Bild zu sehen ist.

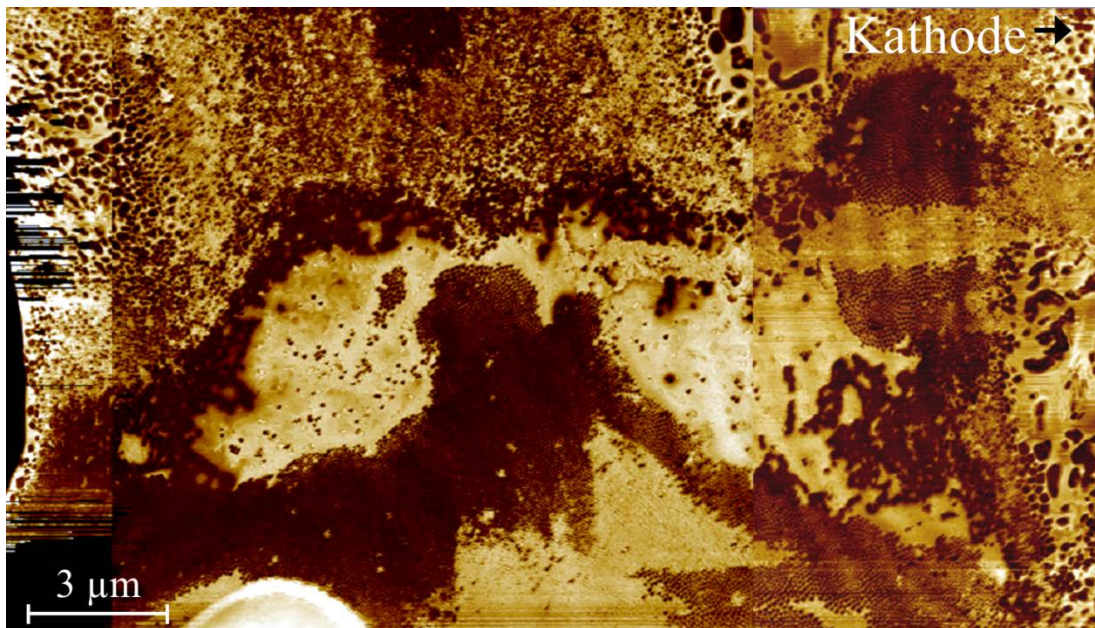


Abb. 5-10: AFM-Adhäsionsbild des Querschnitts der kathodenseitigen N212 Halb-CCM. Die dunklen Bereiche repräsentieren Pt-Abscheidungen.

Das Auffälligste in Abb. 5-10 sind die Größe und Struktur der Pt-Akkumulation. Sie geben Hinweise auf die Mikrostruktur von Nafion[®]. Wie in Kapitel 2.1.1 erläutert wurde, gibt es verschiedene Modellvorstellungen von der Mikrostruktur, die sich in der Form der ionenleitenden Wasserphase unterscheiden. So wird angenommen, dass sich Wasser in Nafion[®] entweder in Kugeln [9], zylindrischen Kanälen [10] oder Filmen [11], [12] ansammelt. Von diesen Modellen stimmt eindeutig die Mikrostruktur aus dünnen Wasserschichten am besten mit der detektierten Pt-Fläche überein. Die mikrometergroße, kristalline Struktur der Fläche legt nahe, dass die Pt-Partikel in einer Wasserfläche gewachsen sind, in der sie eine homogene Schicht bilden konnten. In nanometergroßen Wasserkugeln oder -Kanälen wäre dies kaum möglich gewesen. Es ist jedoch möglich, wenn auch unwahrscheinlich, dass sich die Strukturen aufgrund von Polymerzerersetzung in entsprechend hohem Maß geweitet haben. Die Analyse der Proben ermöglicht jedoch keine Rückschlüsse auf diesen Effekt.

5.2.1.3 Vergleich REM, EDX und AFM

Bei der Detektion von Pt unterscheiden sich die Ergebnisse von REM, EDX und AFM teilweise. Die EDX-Ergebnisse erscheinen dabei am aussagekräftigsten, da sie stets von REM und/oder AFM bestätigt werden. Dagegen decken sich die Ergebnisse der zwei mikroskopischen Methoden in einigen Fällen nicht mit den Ergebnissen der jeweils beiden anderen Methoden: Mit AFM war in MEA N117 kein Pt zu finden, mit REM war nur in einem von drei bestätigten Fällen Pt-Partikel auf der anodenseitigen Membran sichtbar.

Der Versuch die betreffenden Proben mit der jeweils anderen Mikroskopiemethode zu untersuchen, scheiterte an der Fragilität und Einbettung der AFM-Proben bzw. an der Dimension der REM/EDX-Proben. So wurden die dünnen AFM-Proben entweder beim Transfer auf einen geeigneten REM-Probenhalter zerstört oder sie ließen sich aufgrund der starken Aufladung der Polystyrol-Einbettung nicht mit ausreichender Qualität abbilden. Dagegen passten die REM-Proben schlichtweg nicht unter die Messvorrichtung des AFMs.

Über die Ursache der Diskrepanz kann deshalb nur spekuliert werden. Ein wesentlicher Unterschied war, dass die Proben für AFM und REM von verschiedenen Stellen stammten. Hinzu kommen die Unterschiede in der Signaltiefe der Methoden und in der Probenpräparation. Unter Berücksichtigung all dieser Faktoren lässt sich die Diskrepanz erklären. Wie in Kapitel 5.1.4 beschrieben, wurden die AFM-Proben mit einem Mikrotom bei Raumtemperatur geschnitten, während die REM/EDX-Proben in gefrorenem Zustand gebrochen wurden. Aufgrund der temperaturabhängigen Duktilität ergaben sich daraus Unterschiede in den Trennflächen. Es kann davon ausgegangen werden, dass die REM/EDX-Proben einen glatten Spröbruch aufwiesen ohne signifikante plastische Verformung. Im Gegensatz dazu, führt ein Mikrotomschnitt bei Raumtemperatur eher zu einer zerklüfteten Schnittfläche mit höherer Textur. Von beiden Methoden sollte deshalb eher der Schnitt ungerichtete Pt-Gefüge zu Tage fördern. Dies erklärt warum diese Gefüge vereinzelt auf der Oberfläche der AFM-

Proben, jedoch nicht auf der REM-Probe zu sehen waren. Die Unstimmigkeit der EDX- und REM-Messungen kann durch die unterschiedliche Signaltiefe verursacht worden sein. Da der Elektronenstrahl bei der EDX-Messung mit 10 kV und bei der REM-Messung mit 5 kV betrieben wurde, ist die Signaltiefe der EDX-Daten höher. Vermutlich konnte Pt deshalb in manchen Fällen mit EDX, nicht aber mit REM detektiert werden.

5.2.2 Auswirkung der Pt-Abscheidungen

Aus den mit REM gemessenen Werten von d_M geht hervor, dass die kathodenseitige Membran in der sich das Pt-Band befand stärker degradierte. Des Weiteren führten die Pt-Abscheidungen zu elektronischen Kurzschlüssen in der Membran, wie mit lokalen AFM-Strommessungen nachgewiesen wurde.

5.2.2.1 Chemische Membrandegradation

Die chemische Degradation der Membran kann u. a. über die F^- -Emission und die Abnahme der Membrandicke Δd_M bewertet werden. Die im Degradationstest angefallene F^- -Emission liegt allerdings nur für den Stack vor [65] und lässt somit keinen Vergleich der Degradation zwischen den Einzelzellen zu. Hierfür eignen sich aber die gemessenen Werte von d_M . In Tabelle 5-1 sind die Dicken der unbenutzten und gealterten Proben sowie die sich daraus ergebenden Dickenabnahmen aufgelistet. Die Daten zeigen eine Abnahme von d_M in allen MEAs und stimmen dabei gut mit den von ZHANG *et al.* veröffentlichten Daten überein, die von anderen Proben dieser MEAs stammen [65]. Die beiden Datensätze weichen lediglich in d_M der unbenutzten Membran N117 voneinander ab. Die Probe ZHANG *et al.* hatte eine Dicke von 183 μm , die Probe in dieser Analyse 178 μm . Die daraus resultierende Differenz ist für die relative Abnahme vernachlässigbar, führt jedoch zu einem signifikanten Unterschied im Wert der absoluten Abnahme.

	unbe- nutzt	Anodenseite, degradiert		Kathodenseite, degradiert		Summe Δd_M	
	dM / μm	dM / μm	Δd_M / %	dM / μm	Δd_M / %	μm	%
N211	25 ± 2	16 ± 2	38	13 ± 2	47	21	43
N212	46 ± 2	41 ± 5	11	22 ± 1	52	29	31
N115	127 ± 3	114 ± 14	10	94 ± 13	26	46	18
N117	178 ± 6	174 ± 12	2	164 ± 18	8	17	5

Tabelle 5-1: Dicke und Abnahme der Dicke der degradierten Membranen nach 1600 h bei OCV.

Die Daten aus der Tabelle sind zusätzlich in Abb. 5-11 dargestellt. Dadurch wird deutlich, dass die chemische Degradation in einem Teilbereich mit der Elektrolytdicke korreliert. Dies ist bei den MEAs N211, N212 und N115 der Fall: je dicker die Membran war, desto mehr nahm die Membrandicke absolut gesehen ab. Dieser Trend wird von MEA N117 unterbrochen. Sie wies sogar den geringsten Verlust an Polymer auf.

Es scheint so, als ob sich hier die Dicke auf den Zusammenhang zwischen Pt-Abscheidungen und chemischer Degradation ausgewirkt hatte. Wie in Kapitel 3.3.2 erläutert ist, wird vermutet, dass der Einfluss von Pt-Partikeln in der Membran auf die Polymerzersetzung von der Partikeldichte abhängt. Bei geringer Partikeldichte wird die Zersetzung katalysiert, bei hoher Dichte unterbunden [115]. Die Membrandicke beeinflusst diesen Zusammenhang in zweierlei Hinsicht. Zum einen über ihren Einfluss auf den diffusionsbedingten Massentransport, zum anderen über ihren Einfluss auf das Membranvolumen. Das bedeutet, mit zunehmender Membrandicke verringert sich der Diffusionsstrom von Pt-Ionen und H_2 , weshalb weniger Pt abgeschieden wird. Vermutlich führt das größere Volumen auch zu einer Aufweitung des Pt-Bands. Insgesamt resultiert daraus eine Abnahme der Partikeldichte in der Membran, infolgedessen die Degradationsrate zunimmt. Dies erklärt die Tendenz des relativen Δd_M der MEAs N211, N212 und N115. Dagegen hat sich vermutlich bei MEA N117 aufgrund des dicken Elektrolyts so wenig Pt abgeschieden, dass ihre Degradationsrate von allen MEAs am geringsten war.

Der Umfang der chemischen Degradation wird zwar von der absoluten Dickenabnahme wiedergespiegelt, deren Auswirkung wird jedoch erst durch die relative Abnahme deutlich. Wie in Abb. 5-11 zu sehen ist, sinkt die relative Abnahme linear mit steigender Membrandicke. Das heißt, die ohnehin schon dünnen Membranen haben prozentual gesehen mehr an Dicke verloren als die dicken Membranen. Dies führte v. a. bei den MEAs N211 und N212 zur höheren Gaspermeation und damit einhergehenden Zellspannungsverlusten sowie vermutlich zur Lochbildung in der Membran (*pinhole*) [65].

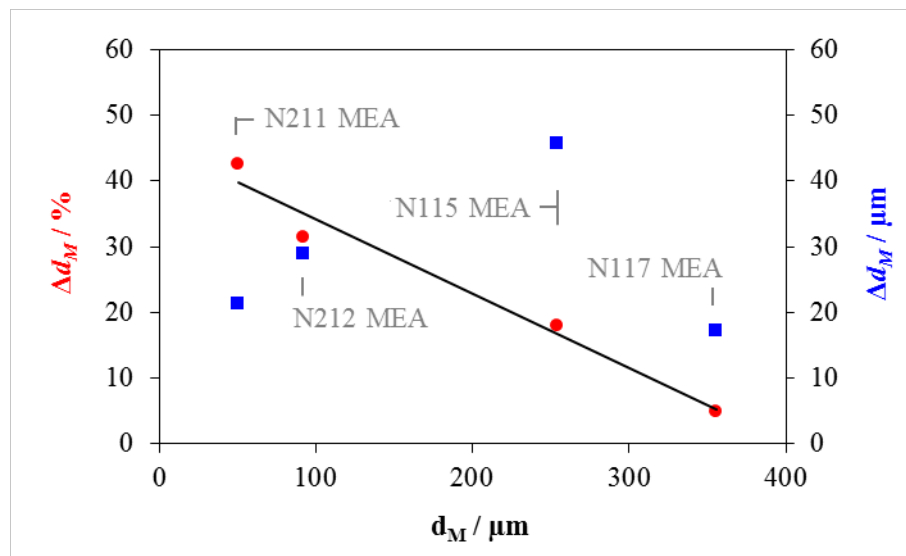


Abb. 5-11: Relative und absolute Abnahme der Membrandicke in allen MEAs nach 1600 h bei OCV. Die addierten Dicken von anoden- und kathodenseitiger Membran vor dem Degradationstest bilden den Bezugswert.

Aus Tabelle 5-1 geht außerdem hervor, dass die kathodenseitige Membran, in der sich das Pt-Band befand, in jeder MEA stärker degradiert war als die anodenseitige. Von den anodenseitigen Membranen wies die Membran in der kein Pt detektiert wurde (MEA N117) die geringste Dickenabnahme (2 %) auf. Außerdem war die FER des Stacks auf der Kathodenseite höher als auf der Anodenseite [65]. Diese Ergebnisse belegen, dass Pt-Abscheidungen in diesem Experiment die Degradation verstärkten. Zum gleichen Ergebnis kamen auch YOON *et al.* in ihrem Experiment mit MEAs mit zwei Membranen [128]. Sie variierten die

Position des Pt-Bandes über den H_2 -Partialdruck, so dass sich das Pt-Band bei einer MEA in der anodenseitigen Membran und bei einer weiteren MEA in der kathodenseitigen Membran bildete. In beiden Fällen degradierte die Membran mit Pt-Band stärker als die Membran ohne Pt-Band.

Ein weiterer Punkt den es bei den Angaben der Membrandicken in Tabelle 5-1 zu beachten gilt, sind die hohen Standardabweichungen bei MEA N115 und N117. Die Abweichungen liegen im Bereich von 7 bis 14 % des Mittelwerts. Bei der degradierten kathodenseitigen N117 Membran variieren die einzelnen Messwerte zwischen 144 und 192 μm . Damit liegen sie teilweise über den Werten der unbenutzten Membran, die von 169 bis 185 μm reichen. Diese Deformation wurde höchstwahrscheinlich durch Kriechen der Membran aufgrund von Druckspannungen verursacht [130]. Spannungen in der Membran entstehen durch die Zellverschraubung und das Quellen der Membran bei Wasseraufnahme. Dadurch wurde bei den dicken Membranen vermutlich Polymermasse aus den Bereichen unter den Stegen des Strömungsfelds in die Bereiche unter den Kanälen verdrängt. Die Deformation der Membran zeigte sich deutlich am welligen Zustand von MEA N115 und N117 nach Ausbau aus dem Stack.

5.2.2.2 Elektronische Leitfähigkeit der Membran

Die ausgeprägte Abscheidung von Pt im Membranquerschnitt (siehe Abb. 5-10) könnte zur Bildung von durchgängigen elektronischen Verbindungen, d. h. Kurzschlüssen, geführt haben. Um dies zu überprüfen, wurde der Strom durch die degradierten Halb-CCMs N211 und N212 mittels AFM gemessen. Dazu wurde eine Spannung von 1,8 V zwischen AFM-Spitze und Elektrode der Halb-CCM angelegt und die Spitze über die Membranoberfläche gerastert (siehe Abb. 5-3). Um Stromfluss aus elektrochemischen Reaktionen zu vermeiden, wurde die Messung unter trockener Argon-Atmosphäre und mit einer nichtkatalytischen Goldspitze durchgeführt. Somit kann ein gemessener Stromfluss einem elektronischen Kurzschluss in der Membran zugeordnet werden.

Ein Ergebnis dieser Messung ist in Abb. 5-12 gezeigt. Auf Bild a) ist die Topographie und auf Bild b) der Stromfluss eines Bereichs der kathodenseitigen N211-Membran zu sehen. Pt-Abscheidungen sind in beiden Bildern anhand von Härte und Stromfluss deutlich zu erkennen.

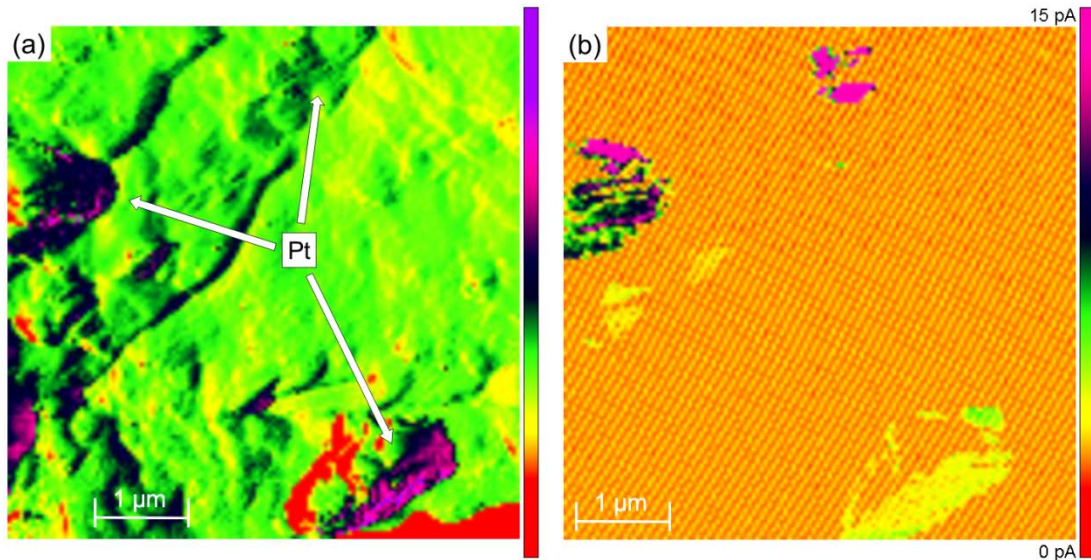


Abb. 5-12: AFM-Bilder der Maximalkraft (a) und des Stroms (b) Membrandicke gemessen auf der MMG der N211-MEA. Bei einer angelegten Spannung von 1,8 V floss an den Pt-Abscheidungen elektrischer Strom.

Beim Stromfluss wurden zwei Fälle beobachtet. Erstens, ein transienter Stromfluss der exponentiell abnahm. Dieser trat an den meisten Pt-Abscheidungen auf und kann der kapazitiven Aufladung von elektrisch isolierten Pt-Partikeln zugeschrieben werden. Zweitens, ein konstanter Stromfluss, der ein Ohm'sches Verhalten zeigte, wie die lineare Abhängigkeit des gemessenen Stroms von der variierten Spannung in Abb. 5-13 belegt. Dieser Strom wurde nur an wenigen Pt-Abscheidungen detektiert und zeigt eine elektronische Verbindung durch die Membran an, die offensichtlich von Pt in der Membran herrührt. Der Ohm'sche Widerstand dieses Kurzschlusses beträgt ungefähr 20 GΩ. Dieser hohe Wert resultiert vermutlich aus einem hohen Kontaktwiderstand, der sich durch die Verbindung zahlreicher Einzelpartikel (siehe Abb. 5-10) ergibt. Im Gegensatz

zur Halb-CCM N211, waren in der N212-Membran nur wenige leitfähige Stellen vorhanden.

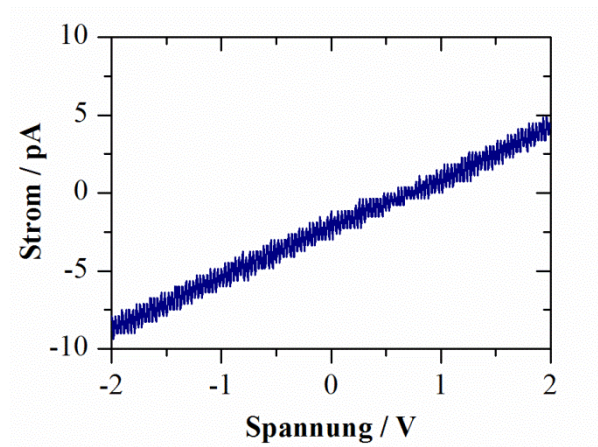


Abb. 5-13: Strom-Spannungskurve an einer Pt-Abscheidung gemessen mit AFM. Der lineare Gradient der Kurve verdeutlicht das Ohm'sche Verhalten der elektronisch leitfähigen Verbindung durch die Membran. Der Spannungsoffset in dieser Messung betrug +0,5 V.

Nachdem Kurzschlüsse nachgewiesen wurden, muss noch deren Bedeutung für die Zelle geklärt werden. Hierbei stellt sich die Frage, ob die hochohmigen Kurzschlüsse, die nur in einer von beiden Membranen der MEA untersucht wurden, auch zu einem Kurzschlussstrom in der Zelle geführt hatten.

Eine Möglichkeit dies zu klären ist die LSV-Messung. Im Gegensatz zur verwandten CV (siehe Kapitel 4.3.3), wird bei dieser Voltammetriemethode das Elektrodenpotential nicht als Zyklus, sondern als Rampe ohne Rücklauf abgefahren. Bei einer langsamen Änderung der Spannung, d. h. bei einer geringen Potentialvorschubgeschwindigkeit, nimmt die Zelle einen quasistationären Zustand an und Elektrodenprozesse treten in den Hintergrund. Dafür tritt der elektrische Zellwiderstand in den Vordergrund. Bei einer unbeschädigten Zelle ist er sehr hoch (unendlich), so dass der Strom unabhängig vom Elektrodenpotential ist und konstant wird. Dagegen führt ein Kurzschlussstrom zu einem endlichen Widerstand, der sich durch einen linearen Gradienten in der Strom-

Spannungskurve bemerkbar macht [124].

Abb. 5-14 zeigt das Ergebnis der LSV-Messung nach Ende des Degradationstests für alle vier MEAs. Mit ansteigendem Potential nimmt der Strom zunächst zu und wird dann konstant. Der anfängliche Anstieg resultierte aus der Oxidation von H_2 , der durch die Membran permeierte. Der darauf folgende konstante Stromfluss impliziert einen sehr hohen elektrischen Zellwiderstand. Die LSV-Daten deuten also nicht darauf hin, dass Kurzschlüsse entstanden wären. Unter Betracht des hohen Ohm'schen Widerstands des detektierten Kurzschlusses von ca. $20\text{ G}\Omega$ ist dies auch nicht verwunderlich. Denn der Kurzschlussstrom hätte bei $0,5\text{ V}$ lediglich $5 \times 10^{-10}\text{ mA cm}^{-2}$ betragen. Somit wäre auch eine hohe Anzahl solcher Kurzschlüsse in den LSV-Daten kaum wahrnehmbar gewesen. Daraus kann geschlossen werden, dass die ZelleLeistungsverluste aufgrund der im beobachteten Ausmaß festgestellten Kurzschlüsse vernachlässigbar sind.

Jedoch könnten sich andere Folgen als signifikant herausstellen. Neben der chemischen Degradation durch Radikalbildung, ist auch mit thermischer Degradation zu rechnen. Die dafür erforderliche Wärme, kann aus zwei Quellen stammen. Dies ist zum einen die stark exotherme direkte Reaktion von H_2 und O_2 und zum anderen der Stromfluss im Ohm'schen Leiter (Joule'sches Gesetz) in Form der Pt-Abscheidungen. Vermutlich werden dadurch Polymerzerersetzung und Lochbildung in der Membran beschleunigt.

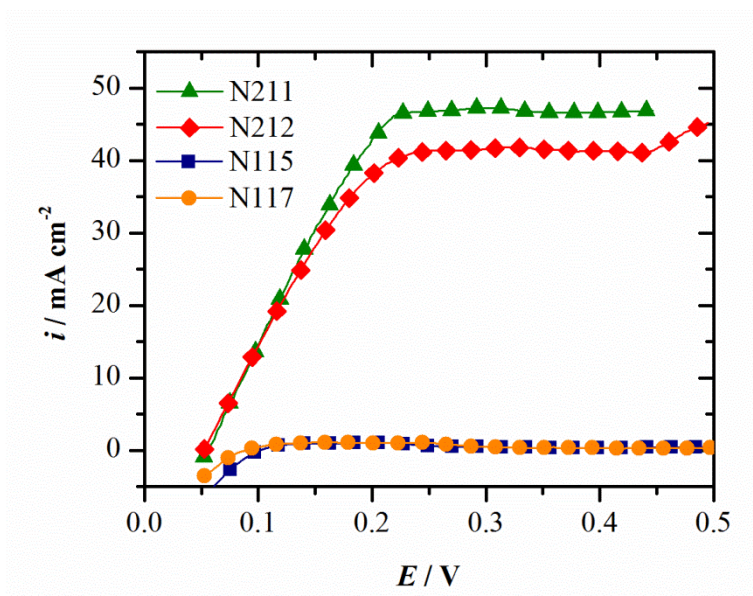


Abb. 5-14: Strom-Spannungs-Kurve der LSV-Messung nach 1600 h OCV, bzw. 1400 h OCV im Fall der N211-MEA. Die Messdaten wurden nicht selbst aufgenommen, sondern von YUAN und WANG zur Verfügung gestellt [131].

5.3 Fazit

Die MEAs waren nach dem Betrieb von 1600 h bei OCV stark degradiert. Die Untersuchung der Membranen mit AFM, REM und EDX zeigte, dass sich Pt als typisches Band aus Partikeln abgeschieden hatte. Außerdem waren mit der Ausnahme einer MEA, vereinzelt Partikel auf dem ganzen Querschnitt und große Agglomerationen zwischen beiden Membranen vorhanden. Vermutlich stellten die Grenzflächen zwischen beiden Membranen ein Hindernis für den Transport von Pt-Ionen und H_2 dar, so dass dort Pt-Ionen leicht reduziert werden konnten. Darüber hinaus zeigten die AFM-Aufnahmen eine spezielle Stelle im Querschnitt, an der sich Pt flächig abgeschieden hatte.

Die Folgen der Pt-Abscheidungen waren verstärkter Polymerabbau und möglicherweise die Bildung von elektrischen Kurzschlüssen im Elektrolyt. Die katalysierende Wirkung der Pt-Abscheidungen auf die Polymerzerersetzung zeigte sich mit Hilfe des speziellen Elektrolytdesigns aus zwei Membranen. In allen MEAs

war die Membran in der sich das Pt-Band gebildet hatte deutlich dünner als die andere Membran. Des Weiteren deutet die unterschiedliche Höhe des Polymerabbaus in den MEAs auf den vermuteten Einfluss der Partikeldichte hin [115]. So lässt sich die Tendenz der ansteigenden Polymerzerersetzung bei zunehmender Membrandicke mit einer abnehmenden Partikeldichte erklären. Eine mögliche weitere Konsequenz der Pt-Abscheidungen ist die Bildung eines elektrischen Kurzschlusses in der Membran. Wie die AFM-Strommessungen zeigten, war dies zumindest in der kathodenseitigen Membran der Fall. Bei einem normalen Zelldesign mit nur einer Membran ist folglich mit einem Kurzschluss zwischen beiden Elektroden zu rechnen. Die detektierten Kurzschlüsse waren zwar hochohmig und führten zu insignifikantem Stromfluss, jedoch könnten sie durch thermische Polymerzerersetzung Lochbildung in der Membran verursachen.

Ein Aspekt dieser Untersuchung war auch die Erprobung von AFM-Messungen an MEAs. Hier zeigten sich die AFM-Vorteile der hohen Oberflächensensitivität und der Möglichkeit der Bestimmung unterschiedlicher physikalischer Größen. Die Ergebnisse aus Strom- und Topographiemessungen lieferten neue Erkenntnisse, die mit REM und EDX nicht erzielt werden konnten. Verglichen mit diesen beiden Methoden erfordert die AFM-Messung an einem MEA-Querschnitt jedoch eine Messdauer die nach eigener Erfahrung ungefähr um den Faktor 10 höher liegt als mit REM. Dies liegt vor allem an der hohen Oberflächenempfindlichkeit von AFM. Denn für eine gute Abbildung ist es nötig, die Probenoberfläche abschnittsweise und mit einer langsamen Abtastrate abzurastern. Aufgrund der anfallenden Menge an Proben wurde bei den Querschnittsuntersuchungen in den folgenden Kapiteln deshalb auf den Einsatz von AFM verzichtet.

6 Kathoden-Vergleichstest

6.1 Experiment

6.1.1 Beschreibung

Das *screening* verschiedener Kathoden dient zwei Zielen. Zum einen, der Findung geeigneter Kathoden mit hoher bzw. geringer Pt-Stabilität, welche für den Einsatz in den Zellen der Experimente in Kapitel 7 und 8 vorgesehen sind. Zum anderen, um die relevanten Einflussgrößen auf die Pt-Stabilität einer PEMFC Kathode im Betrieb zu finden. Dadurch lassen sich Ansätze zur Vermeidung der Abscheidung von Pt ableiten. Folglich lag der Fokus dieser Untersuchung auf der Löslichkeit des Katalysators und der Membranzersetzung.

Der Kathodenvergleich umfasst selbst applizierte Elektroden sowie kommerzielle Lösungen in Form CCMs, Halb-CCMs, d. h. nur einseitig katalysatorbeschichtete Membranen, und Gasdiffusionselektroden (GDE). Neben Katalysatoren aus Pt wurde auch eine PtIr-Legierung getestet. Durch das Legieren mit Ir besitzt diese das Potential einer verbesserten Katalysatorstabilität [132]. Alle Kathoden wurden jeweils in einer MEA eingesetzt, die im Teststand für ca. 100 h bei einer Zellspannung von 1 V betrieben wurde. Vor und nach diesem Degradationstest wurde die aktive Pt-Oberfläche (ECSA) der Kathode mittels CV untersucht. ECSA kann durch Wachstum, Verlust und Deaktivierung (z. B. durch Adsorbatschichten) von Pt-Partikeln abnehmen. Da bei den gewählten Betriebsbedingungen nicht mit einer Deaktivierung von Pt zu rechnen ist, deutet die Abnahme von ECSA auf Auflösung und nachfolgendes Wachstum bzw. Migration von Pt hin. Dadurch ist diese Größe ein geeigneter Indikator zur Beurteilung der Pt-Stabilität. Die Degradation der Membran wurde mittels FER gemessen. Anhand von XRD-Messungen wurde die Kristallitgröße von Pt in der Kathode ermittelt. Außerdem wurde die Membran mittels REM-Aufnahmen auf Pt-

Abscheidungen untersucht. Um die Reproduzierbarkeit des Degradationstests zu überprüfen, wurden von den meisten MEA-Typen zwei identische MEAs getestet.

6.1.2 Testzellen

Sämtliche MEAs dieses Versuchs sind in Tabelle 6-1 aufgelistet. In allen MEAs wurde eine Nafion[®]-Membran vom Typ 211 (25 µm dick) benutzt. Bei den selbst hergestellten MEAs kam die Membran NRE-211CS (DuPont) zum Einsatz. Die kommerziellen CCMs bzw. Halb-CCMs von Ion Power enthielten die Membran NR-211 (Ion Power), die Halb-CCM von FuelCellsEtc eine nicht näher spezifizierte 211er-Version (DuPont). Die Anoden und Kathoden der selbst hergestellten MEAs und die Gegenelektroden der Halb-CCMs wurden mittels des DLR-Trockensprühverfahrens (siehe Kapitel 4.2.1) aufgetragen. Die entsprechenden Kathoden sind im Folgenden mit der Bezeichnung „DLR“ gekennzeichnet. Nur bei den MEAs „DLR-Pt/C-Susp“ wurde eine Katalysatorsuspension verwendet, die per Rakelverfahren (siehe Kapitel 4.2.2) aufgetragen wurde. Die selbst hergestellten Elektroden bestanden aus Pt-Mohr (HiSPEC 1000, Johnson Matthey Fuel Cells) oder Pt/C mit 40 Gew.-% Pt (HiSPEC 4000, Johnson Matthey Fuel Cells) jeweils gemischt mit 30 Gew.-% Nafion[®]-Pulver (gemahlene NR-50, DuPont). Die Pt-Beladung der Anoden variierte zwischen 0,2 und 0,4 mg_{Pt} cm⁻². Die Beladung der DLR-Kathoden variierte zwischen 0,3 und 0,5 mg_{Pt} cm⁻². Die E-TEK GDE vom Typ ELAT LT 140E-W hatte eine Beladung von 0,5 mg_{Pt} cm⁻² mit 30 Gew.-% Pt auf Vulcan XC-72. Bei den Elektroden von Ion Power und FuelCellsEtc (ca. 85 Gew.-% C, 10 Gew.-% Pt und 5 Gew.-% Ir)⁸ lag sie bei 0,3 mg_{Pt} cm⁻² bzw. 0,3 mg_{PtIr} cm⁻². Der Ionomeranteil in den kommerziellen Elektroden ist nicht bekannt. Alle MEAs hatten eine aktive Fläche von A = 23 oder 25 cm². Mit Ausnahme der MEA mit E-TEK GDE, kamen bei allen Zellen GDLs vom Typ Sigracet GDL 25 BC (SGL Technologies

⁸ Nach eigener Bestimmung mittels EDX-Analyse

GmbH) zum Einsatz. Bei den DLR-CCMs wurden die GDLs zusammen mit der CCM für 5 min bei 160 °C und 690 N cm⁻² verpresst. Bei den anderen CCMs wurden die GDLs hinterlegt.

Kathoden- bezeichnung	Kat.	Kat.- Dispersion	Hersteller Kathode	Membran
IP-Pt/C_1	Pt/C	k. A.	Ion Power	NR-211
IP-Pt/C_2	Pt/C	k. A.	Ion Power	NR-211
ETEK-Pt/C	Pt/C	k. A.	E-TEK	NRE-211CS
DLR-Pt/C-Susp_1	Pt/C	Suspension	DLR	NRE-211CS
DLR-Pt/C-Susp_2	Pt/C	Suspension	DLR	NRE-211CS
DLR-Pt/C-Pulver_1	Pt/C	Pulver	DLR	NRE-211CS
DLR-Pt/C-Pulver_2	Pt/C	Pulver	DLR	NRE-211CS
DLR-Pt-Pulver_1	Pt	Pulver	DLR	NRE-211CS
DLR-Pt-Pulver_2	Pt	Pulver	DLR	NRE-211CS
DLR-Pt-Pulver_IP	Pt	Pulver	DLR	NR-211
FCetc-PtIr/C	PtIr/C	k. A.	FuelCellsEtc	N-211

Tabelle 6-1: Liste der getesteten MEAs. Bezüglich der Katalysatordispersion sind teilweise keine Angaben (k. A.) möglich.

6.1.3 Testprozedur

Die Zellen wurden zunächst bei einer Zelltemperatur von 85 °C und Befeuchter-temperaturen von 83 °C konditioniert (siehe Kapitel 4.3) und danach mittels Strom-Spannungs-Kurven, EIS und CV charakterisiert.

Im Anschluss daran folgte das Degradationsexperiment. Hierfür wurden den MEAs für ca. 100 h eine Zellspannung von 1 V mit einem Netzgerät (Voltcraft, VSP 1220) aufgeprägt. Die Reaktanten wurden währenddessen mit 15 slpm H₂ bzw. 60 slpm Luft zugeführt. Gleichzeitig wurde das Kondensat von Anoden- und Kathodenseite zur späteren Analyse mittels ISE (siehe Kapitel 4.4.1) getrennt voneinander in PE-Flaschen aufgefangen. Im Anschluss an das Experiment wurden die Zellen nach einer zweistündigen Konditionierungsphase bei $i = 0,5 \text{ A cm}^{-2}$ noch einmal charakterisiert.

6.1.4 *Ex-situ* Analytik

Die Kristallitgröße von Pt-Partikeln in der Kathode wurde vor (*begin of test*, BOT) und nach dem Degradationstest (*end of test*, EOT) mit XRD bestimmt (siehe Kapitel 4.4.4). Die Messungen wurden an der frei liegenden reaktiven Schicht (CCM) gemacht. Das heißt, eventuell vorhandene GDLs (bei EOT-Proben) wurden entfernt. Falls die Probe außerdem eine Anode aufwies, wurde diese ebenso abgetragen. Pro Kathode wurde jeweils ein Diffraktogramm an unterschiedlichen Stellen aufgenommen. Die angegebenen Werte der Kristallitdurchmesser entsprechen dem arithmetischen Mittelwert der an diesen drei Messstellen per Rietveldmethode bestimmten Kristallitdurchmesser.

Zusätzlich wurden ausgewählte MEAs hinsichtlich Pt-Abscheidungen in der Membran untersucht. Dafür wurden Querschnitte dieser MEAs *post mortem* mit REM untersucht. Auch hier wurden die GDLs von den MEAs entfernt, so dass CCMs vorlagen. Von diesen CCMs wurde jeweils eine Probe aus der Mitte der aktiven Fläche ausgeschnitten und davon der Querschnitt per Kryobrush präpariert (siehe auch Kapitel 5.1.4).

6.2 Ergebnisse

6.2.1 Pt-Stabilität

Unter den getesteten Kathoden gab es deutliche Unterschiede in der Stabilität von Pt, was sich in der Höhe des Verlusts der aktiven Pt-Oberfläche (ΔECSA) und der Konzentration von Pt-Abscheidungen in der Membran widerspiegelt.

Die Änderung der aktiven Pt-Oberfläche wurde anhand der prozentualen Verlustrate

$$v_{\text{rel}} = \frac{\text{ECSA}_{\text{EOT}} - \text{ECSA}_{\text{BOT}}}{\text{ECSA}_{\text{BOT}}} \frac{1}{t} \quad (6.1)$$

bewertet, um den Einfluss aus den Unterschieden von Testdauer (t) und

ECSA_{BOT} zu eliminieren. Wie in Abb. 6-1 zu erkennen ist, hing v_{rel} von der anfänglichen Kristallitgröße von Pt in der Kathode ab. Offensichtlich besteht für (reines) Pt die Tendenz einer abnehmenden Auflösung bzw. zunehmenden Stabilität mit zunehmendem Kristallitdurchmesser d_K . Außerdem können sonstige Einflüsse auf die Partikelstabilität wie z. B. elektrische Spannung, Temperatur, pH-Wert, Elektrolytzusammensetzung und Atmosphäre (siehe Kapitel 3.2.1) aufgrund der gleichen Betriebsbedingungen und Stoffe vernachlässigt werden.

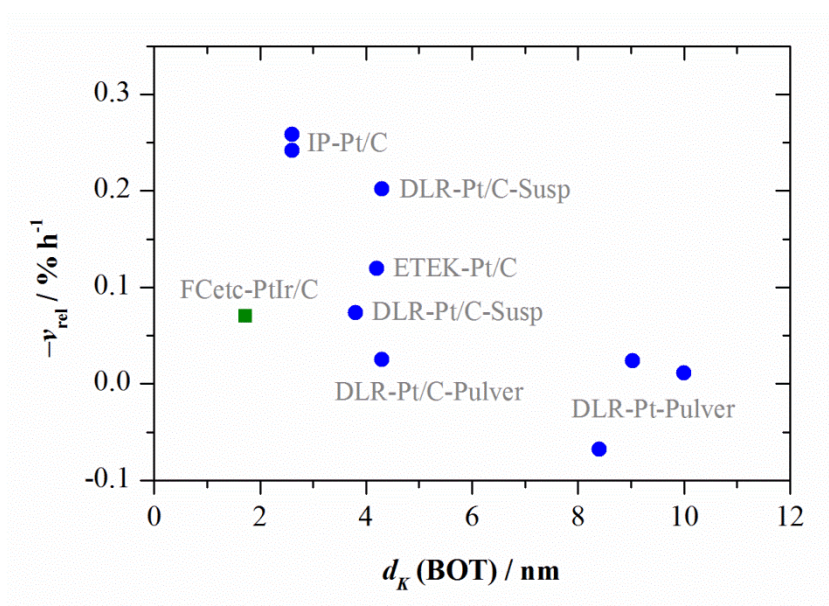


Abb. 6-1: v_{rel} während des Degradationstests in Abhängigkeit von d_K (Äquivalenter Kristallitdurchmesser von Pt) vor dem Degradationstest (BOT).

Für die korrekte Interpretation der Daten gilt es sich zunächst zwei Aspekte zu vergegenwärtigen. Erstens, ein Partikel kann aus einem Kristallit (monokristallin) oder mehreren Kristalliten (polykristallin) bestehen. Das bedeutet, der aus dem Diffraktogramm bestimmte Kristallitdurchmesser d_K entspricht nur im Fall von monokristallinen Partikeln auch gleichzeitig dem Partikeldurchmesser. Da die Partikelstabilität, wie in Kapitel 3.2.1 erläutert wurde, maßgeblich von der Partikelgröße abhängt, ist dieser Unterschied bei der Stabilitätsuntersuchung zu berücksichtigen. Bei Pt-Nanopartikeln stimmen Kristallitgröße (XRD-Messung) und Partikelgröße (TEM-Messung) jedoch gut miteinander überein [54], [133],

[134]. Folglich kann davon ausgegangen werden, dass es sich um monokristalline Pt-Partikel handelt. Zweitens, die untere Grenze der Kristallitgröße, die aus den Diffraktogrammen bestimmbar war, lag bei ca. 3 bis 4 nm (siehe Kapitel 4.4.4.2). Das bedeutet, dass die Werte von d_K im Bereich 0 bis 4 nm als ungenau einzustufen sind. Folglich ist eine Aussage über die Art des Zusammenhangs zwischen v_{rel} und d_K nur eingeschränkt möglich. Es könnte sich demnach entweder um eine lineare oder um eine exponentielle Abnahme von v_{rel} handeln. Die große Variation von v_{rel} bei $d_K < 5$ nm spricht allerdings für einen exponentiellen Zusammenhang beider Größen, der außerdem nach Gl. (3.6) erwartet werden kann. Von allen getesteten MEAs war der Verlust an katalytischer Oberfläche bei den beiden „IP-Pt/C“-MEAs am höchsten. Dagegen zeigte der Katalysator HiSPEC 1000 in den „DLR-Pt-Pulver“-MEAs aufgrund der großen Kristallite eine hohe Stabilität, was sich in der geringsten Verlustrate von ECSA äußerte. Zu beachten ist auch, dass die Datenpunkte der einzelnen MEAs beider MEA-Typen relativ nahe beieinander liegen. Dies zeigt, dass das Experiment zu reproduzierbaren Ergebnissen geführt hatte.

Die Folgen der unterschiedlichen Stabilität beider Katalysatoren werden in den REM-Aufnahmen der Membranquerschnitte sichtbar. In den „DLR-Pt-Pulver“-MEAs waren keine Pt-Abscheidungen zu erkennen. Dagegen ist auf den Aufnahmen der „IP-Pt/C“-MEAs eindeutig ein Pt-Band zu sehen (siehe Beispiel in Abb. 6-2).

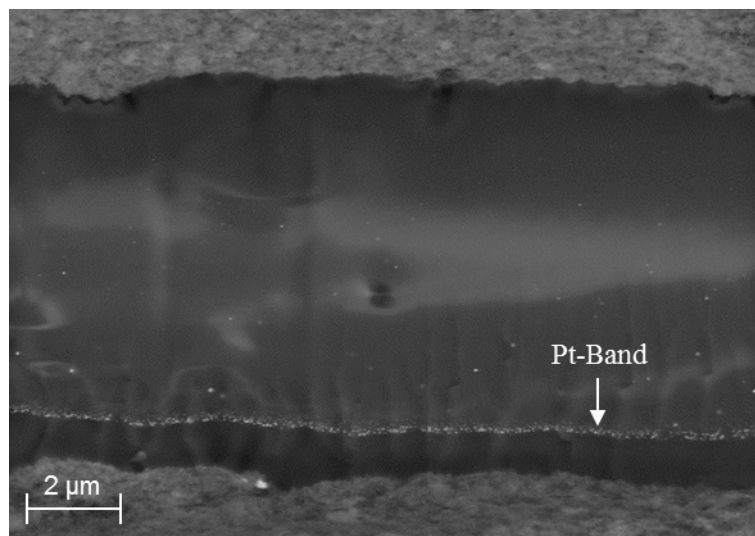


Abb. 6-2: REM-Aufnahme des Querschnitts einer „IP-Pt/C“-MEA nach dem Degradationstest (EOT).

Die EDX-Analyse an Querschnitten beider MEA-Typen in Abb. 6-3 bestätigt die unterschiedliche Pt-Konzentration in den Membranen. Auch hier konnte nur bei der „DLR-Pt-Pulver“-MEA Pt in der Membran detektiert werden.

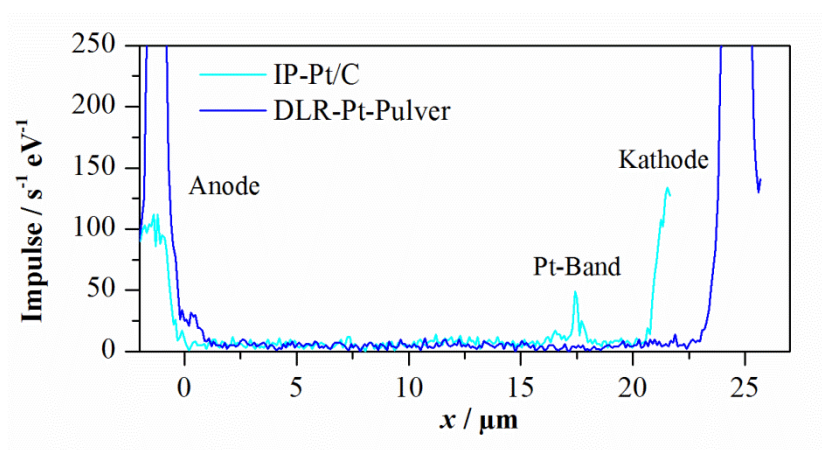


Abb. 6-3: Pt-Profil entlang des Querschnitts einer „DLR-Pt-Pulver“- und einer „IP-Pt/C“-MEA nach dem Degradationstest (EOT). Die Daten stammen aus der Messung mit EDX.

Bei der getesteten PtIr-Legierung war v_{rel} vergleichsweise gering. Dies gilt vor allem unter Berücksichtigung des kleinen Kristallitdurchmessers. Die verwendete

ten Analytikmethoden lassen jedoch nicht auf die Ursache der Stabilitätserhöhung schließen. Der stabilisierende Effekt könnte nicht nur durch das Legieren mit Ir (ca. 5 Gew.-%), sondern auch durch eine polykristalline Partikelstruktur hervorgerufen worden sein.

6.2.2 Membrandegradation

Bei der Membranzersetzung ist der Einfluss von der Kristallitgröße und ΔECSA zwar nicht eindeutig, jedoch zeigen die Daten in Abb. 6-4 die Tendenz eines proportionalen Anstiegs von FER mit kleiner werdendem d_K und zunehmender absoluter Verlustrate der aktiven Pt-Oberfläche⁹

$$v_{\text{abs}} = \frac{\text{ECSA}_{\text{EOT}} - \text{ECSA}_{\text{BOT}}}{t}. \quad (6.2)$$

Da FER nur indirekt mit d_K und ΔECSA zusammenhängt, kann eine eindeutige Korrelation zwischen den Größen aber auch nicht erwartet werden. Faktoren die FER direkt beeinflussen sind z. B. das Ausmaß der Pt-Abscheidungen und vermutlich deren Verteilung. Anscheinend spielte auch der Typ der Nafion[®]-Membran eine Rolle bei der Degradation. So zeigte die „DLR-Pt-Pulver“-Kathode in Kombination mit der Membran von Ion Power ein um eine Größenordnung höheres FER als in Kombination mit der Du Pont-Version. Hier könnten Abweichungen im Polymer zu unterschiedlichen Zersetzungsraten geführt haben. Dies wäre auch eine mögliche Ursache für das hohe FER der MEA mit dem PtIr/C Katalysator. Mit dem geringen v_{abs} lässt sich die hohe Zersetzungsrate nicht erklären.

⁹ Im Gegensatz zur vorherigen Betrachtung der Pt-Stabilität wurde hier die absolute Differenz von ECSA betrachtet, da diese Größe mehr über das mögliche Ausmaß der Abscheidung von Pt in die Membran aussagt.

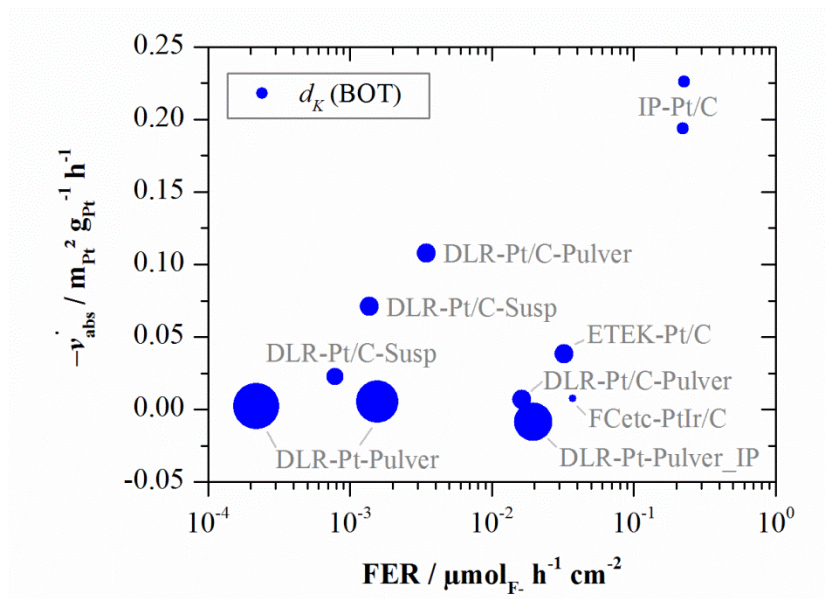


Abb. 6-4: FER während des Degradationstests in Abhängigkeit von v_{abs} . Die Kreise repräsentieren d_K (Äquivalenter Kristallitdurchmesser von Pt) vor dem Degradationstest (BOT).

6.3 Fazit

Anhand des Kathoden *screenings* konnten geeignete Elektroden für das Zeldesign der weiteren Experimente gefunden werden. Als Elektrode mit hoher Stabilität bewies sich die Elektrode mit Pt-Mohr des Typs HiSPEC 1000 (Johnson Matthey Fuel Cells). Die Elektrode in der CCM NR-211 von Ion Power zeigte die, in diesem Fall gewünschte, hohe Pt-Löslichkeit.

Die Ursache für die unterschiedliche Pt-Stabilität war die Kristallit- bzw. Partikelgröße von Pt. Diese Größe beeinflusst indirekt auch die Polymerzersetzung, weshalb sie einen Parameter zur Abschwächung der chemischen Degradation durch Pt-Abscheidungen darstellt. So erhöht die Zunahme der Größe eines Partikels dessen Stabilität. Auf der anderen Seite verringert sich dadurch aber dessen massenspezifische katalytische Aktivität, was aufgrund der hohen Materialkosten von Pt nicht gewünscht ist. Diese Problematik könnte z. B. mit Pt-Legierungen oder einem *core-shell* Partikelbau (siehe Kapitel 0) gemildert

werden. Die in dieser Untersuchung getestete PtIr/C-Legierung war vergleichsweise stabil, nichtsdestotrotz war die Membranzersetzung in dieser MEA mit am höchsten. Die Ursache hierfür konnte in dieser Untersuchung jedoch abschließend nicht geklärt werden.

7 Degradationseinfluss der Verteilung von Pt-Partikeln

Die Inhalte dieses Kapitels stammen aus der eigenen Veröffentlichung [29].

7.1 Experiment

7.1.1 Beschreibung

In diesem Versuch wurde die Degradation von Membranen mit unterschiedlich verteilten Pt-Abscheidungen untersucht. Als Abscheidungsmethode wurde dafür die *ex-situ* Pt-Imprägnierung gewählt. Dadurch soll die üblicherweise inhomogene Größenverteilung von *in-situ* abgeschiedenen Pt-Partikeln (siehe Kapitel 5.2.1) vermieden werden und stattdessen eine gleichmäßige Größenverteilung erzielt werden, die sich besser für eine Analyse der Verteilung eignet. Aus der Imprägnierung resultiert außerdem eine örtlich homogene Verteilung der Pt-Abscheidungen, d. h. Pt ist über das komplette Membranvolumen verteilt. Um Membranen mit verschiedener Pt-Verteilung zu erhalten, wurden die Membranen mit einer unterschiedlichen Pt-Konzentration imprägniert. Danach wurden sie mit Elektroden beschichtet und als Einzelzellen im Teststand betrieben. Um zu verhindern, dass sich während des Betriebs zusätzlich Pt aus der Elektrode abscheidet und die Konzentration und Verteilung signifikant ändert, wurden Elektroden verwendet, die im Kathodenvergleichstest (siehe Kapitel 6) eine hohe Pt-Stabilität aufwiesen.

Die MEAs wurden im Teststand zunächst vorkonditioniert und charakterisiert, anschließend für ca. 140 h bei OCV degradiert und abschließend erneut charakterisiert. Die Charakterisierung beinhaltete Strom-Spannungs-Kurven, EIS und CV. Die Ionomerzersetzung wurde anhand der FER untersucht. Zur Analyse des Wassergehalts der Membran wurden FTIR-Messungen durchgeführt. Zusätzlich

wurden die Membrandicke und die Verteilung sowie Menge der Pt-Abscheidungen im Membranquerschnitt mittels REM/EDX bestimmt.

7.1.2 Testzellen

Für die Herstellung von MEAs mit künstlichen Pt-Abscheidungen wurden Nafion[®] NRE-212CS Membranen (DuPont) mit Pt-imprägniert. Zum Vergleich wurden MEAs mit der gleichen, jedoch unbehandelten Membran, sowie die kommerziell verfügbare, katalysatorbeschichtete Nafion[®]-Membran NR-212 (Ion Power), nachfolgend als Referenzmembran bezeichnet, herangezogen. Laut Herstellerangaben waren beide Membrantypen chemisch stabilisiert [135], [136].

Die chemische Abscheidung von Platin in die NRE-212CS Membranen erfolgte anhand der von FEDKIW beschriebenen chemischen Abscheidungsmethode [137]. Zuerst wurde eine ca. 70 mm x 70 mm große Membranfolie in H⁺-Form für 24 h in 500 ml mit 1,0 M NaCl-Lösung bei Raumtemperatur behandelt, um sie in Na⁺-Form zu überführen. Dieser Schritt verbessert den nachfolgenden Austausch mit Pt-Ionen und verhindert die Veresterung von Pentanol [138], [139]. Danach wurde die Membran für 1 h in 200 ml deionisiertem Wasser bei Raumtemperatur gespült und mit Filterpapier getrocknet. Für die Überführung in Pt²⁺-Form wurde die Membran für 24 h in 200 ml wässriger Lösung mit [Pt(NH₃)₄]Cl₂ (Sigma Aldrich) bei einer Temperatur von $T_{Austausch} = 60 - 80$ °C gelassen. Um unterschiedliche Pt-Beladungen in den jeweiligen Membranen zu erhalten, wurde die Pt-Konzentration in der Lösung von 0 bis 254 mg_{Pt} l⁻¹ variiert. Nach diesem Schritt wurde die Membran erneut für 1 h in 200 ml deionisiertem Wasser bei Raumtemperatur gespült und mit Filterpapier getrocknet. Im nun folgenden Reduktionsschritt wurden die Pt²⁺-Ionen in der Membran durch Rühren für 2 h bei $T_{Reduktion} = 125$ °C in 100 ml 1-Pentanol (Merck) (bzw. mit einer Ausnahme bei 60 °C in Ethanol) zu metallischem Pt reduziert. Nach der Imprägnierung wurde die Membran 2 h in 200 ml 0,5 M H₂SO₄-Lösung (Merck) bei Raumtemperatur gelagert, um sie zurück in H⁺-Form zu bringen. Zuletzt wurde sie noch einmal für 2 h mit 200 ml deionisiertem Wasser bei Raumtemperatur gerei-

nigt und mit Filterpapier getrocknet.

Zur Bestimmung des Pt-Gehalts wurden die Membranen vor und nach der Imprägnierung für 24 h bei 80 °C getrocknet und gewogen (Mettler Toledo AB184-S-A, Genauigkeit 0,1 mg). Aus dem Membrangewicht vor (m_{vor}) und nach der Imprägnierung (m_{nach}) wurde die Pt-Konzentration in Form des Massenanteils von Pt in der Membran zu

$$\delta_{Pt} = \frac{m_{nach} - m_{vor}}{m_{nach}} 100 \quad (7.1)$$

berechnet. Demnach hatten die Membranen einen Pt-Gehalt von $\delta_{Pt} = 0$ bis 4,4 Gew.-% Pt. Die Behandlung der Membran änderte nicht deren Masse, wie das unveränderte Gewicht der Membran ohne Überführung in Pt^{2+} -Form zeigt. Der Pt-Gehalt wurde mit EDX verifiziert. Hierzu wurden an den EOT-Proben EDX-Spektren an jeweils drei unterschiedlichen Stellen aufgenommen und daraus der gemittelte Pt-Massenanteil ($\delta_{Pt, EDX}$) bestimmt. Wie in Abb. 7-1 zu sehen ist, stimmen δ_{Pt} und $\delta_{Pt, EDX}$ gut überein. Die Werte von $\delta_{Pt, EDX}$ liegen teilweise über denen von δ_{Pt} . Dies resultiert vermutlich aus den unterschiedlichen Proben. Denn im Gegensatz zu δ_{Pt} wurde $\delta_{Pt, EDX}$ an degradierten Proben ermittelt, die während des Degradationstests Polymermasse verloren hatten.

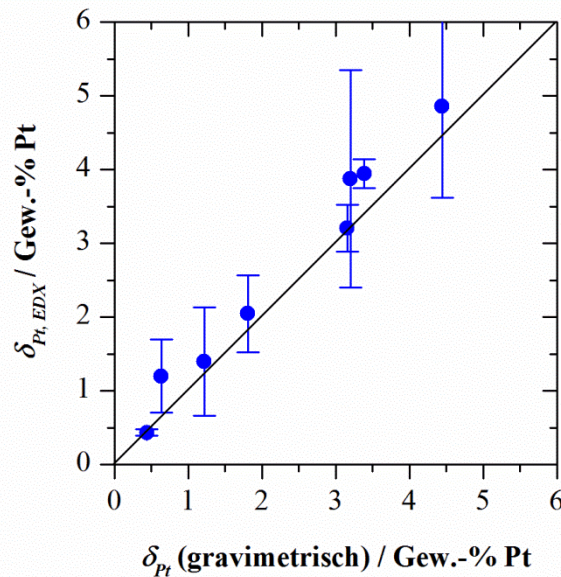


Abb. 7-1: Vergleich der Pt-Konzentration in den Pt-imprägnierten Membranen. δ_{Pt} wurde gravimetrisch ermittelt, $\delta_{Pt, EDX}$ aus der quantitativen Analyse des EDX-Spektrums bestimmt. Die Balken geben die Standardabweichung des Mittelwerts von $\delta_{Pt, EDX}$ an.

In den verwendeten MEAs wurden Elektroden mit einer hohen Pt-Stabilität eingesetzt, damit die Abscheidung von Pt aus der Kathode vermieden wird. Nach den Ergebnissen aus Kapitel 6 ist hierfür der Elektrodentyp „DLR-Pt-Pulver“ geeignet. Entsprechend wurden die Membranen auf einer Fläche von 23 cm² mit dem Pulver aus Pt-Mohr (HiSPEC 1000, Johnson Matthey Fuel Cells) und 30 Gew.-% Nafion[®] (gemahlene NR-50, DuPont) per DLR-Trockensprühverfahren beschichtet. Die Pt-Beladung lag bei ca. 0,2 mg_{Pt} cm⁻² auf der Anode bzw. ca. 0,4 mg_{Pt} cm⁻² auf der Kathode. Im letzten Schritt wurden die CCMs mit GDLs (Sigracet GDL 25 BC, SGL Technologies) für 3 min bei 160 °C mit 690 N cm⁻² verpresst. Die Referenzmembran (Ion Power NR-212) war mit kohlenstoffgeträgertem Pt auf einer Fläche von 25 cm² beschichtet. Ihre Pt-Beladung lag beidseitig bei 0,3 mg_{Pt} cm⁻². Diese CCM wurde, wie oben beschrieben, ebenfalls mit GDLs verpresst. Sämtliche MEAs dieses Versuchs sind in Tabelle 7-1 zu finden. Bis auf die Ausnahme von jeweils einer der beiden

MEAs mit $\delta_{Pt} = 0$ und *0 wurden alle MEAs auf dem Teststand degradiert und nach dem Test (EOT) *post mortem* analysiert.

δ_{Pt} / Gew.-% Pt	Anmerkung	MEA	$T_{Austausch}$ / °C	$T_{Reduktion}$ / °C
**0		Ion Power NR-212	-	-
*0		NRE-212CS	-	-
*0	Nicht betrieben	NRE-212CS	-	-
0		NRE-212CS	-	125
0	Nicht betrieben	NRE-212CS	-	125
0,6	EOT nicht repräsentativ	NRE-212CS	80	60 (Ethanol)
1,2		NRE-212CS	60	125
1,8		NRE-212CS	80	125
3,1		NRE-212CS	70	125
3,2		NRE-212CS	80	125
3,4	575 h betrieben	NRE-212CS	60	125
4,4	150 % r.F.	NRE-212CS	80	125

Tabelle 7-1: Liste aller untersuchten MEAs. Die Referenz-MEA ist mit zwei Asterisken markiert, die MEAs mit unbehandelter Membran sind mit einem Asterisk markiert.

7.1.3 Testprozedur

Nach Einbau in den Teststand (siehe Kapitel 4.2) wurden die MEAs bei einer Zelltemperatur sowie Befeuchtertemperaturen von 80 °C vorkonditioniert. Danach wurden sie mittels Strom-Spannungs-Kurve, EIS und CV charakterisiert (siehe Kapitel 4.3).

Im Degradationsexperiment wurden die MEAs für ca. 140 h bei OCV und den zuvor genannten Temperaturen betrieben. H₂ und Luft wurden währenddessen mit 15 slpm bzw. 60 slpm unter atmosphärischem Druck in die Zellen geleitet. Das Kondensat von beiden MEA Seiten wurde getrennt in PE-Flaschen zur Fluoridanalyse mittels ISE (siehe Kapitel 4.4.1) gesammelt. Nach dem Degradationstest wurden die Zellen für 1 h bei $i = 0,5 \text{ A cm}^{-2}$ konditioniert und anschließend wieder charakterisiert.

7.1.4 *Ex-situ* Analytik

7.1.4.1 REM/EDX

Für die REM/EDX-Messungen (Messbedingungen siehe Kapitel 4.4.2) an MEA-Querschnitten wurden von den MEAs vor (BOT) und nach (EOT) dem Teststandsbetrieb Proben mit einer Breite, d. h. Querschnittslänge, von ca. 3 mm ausgeschnitten. Die BOT-Proben wurden vom Membranrand genommen, die EOT-Proben aus der aktiven Fläche der MEAs. Die Verteilung der Pt-Partikel wurde an einer Probe aus der Zellmitte analysiert. Bei den Messungen der Membrandicke wurden zusätzlich noch Proben aus dem Gaseinlass- und Gasauslassbereichs vermessen. Die Proben wurden gebrochen (siehe auch Kapitel 5.1.4) und ihr Querschnitt jeweils an drei unterschiedlichen Stellen untersucht. An jeder Stelle wurde ein EDX-Linienscan (Rasterbreite 0,1 μm) aufgenommen um die Pt-Verteilung entlang der Membrandicke festzustellen. Zur genauen Bestimmung der Partikelverteilung wurden REM-Aufnahmen (ca. 0,8 μm x 0,6 μm) der Membran im Bereich nahe der Anode und Kathode sowie in der Membranmitte gemacht. Des Weiteren wurde die Membrandicke anhand von REM-Aufnahmen bestimmt. Jeder angegebene Wert der Membrandicke ist dabei der Mittelwert aus mindestens neun Messwerten.

Zur Untersuchung der Verteilung der Pt-Abscheidungen wurden aus den Aufnahmen die Position und Größe der Partikel mit Hilfe der Software ImageJ 1.46r (National Institute of Health) extrahiert. Anhand dieser Daten wurde für jeden Partikel i der äquivalente Partikeldurchmesser d_i , der Mindestabstand l_i zum nächsten Partikel und die äquivalente Partikeloberfläche O_i berechnet. Daraus wurden für jede MEA die Mittelwerte

$$d = \frac{\sum_{i=1}^n d_i}{n} \quad (7.2)$$

und

$$l = \frac{\sum_{i=1}^n l_i}{n} \quad (7.3)$$

gebildet. Außerdem wurde die spezifische Pt-Gesamtoberfläche O_{Pt} nach Gl. (7.4) berechnet. Sie ist die Summe von O_i aller Partikel n , bezogen auf das Volumen in dem sie sich befinden. Hierfür wurde eine sphärische Partikelgeometrie angenommen. Das Volumen ist das mit REM untersuchte Volumen V_{REM} , welches sich aus dem Produkt aus Aufnahme­fläche bzw. Bildgröße A_{REM} und der Austrittstiefe der Elektronen h aus der Probe, d. h. Signaltiefe, (siehe Kapitel 4.4.2) ergibt.

$$O_{Pt} = \frac{\sum_{i=1}^n O_i}{V_{REM}} = \frac{\sum_{i=1}^n (\pi d_i^2)}{A_{REM} h} \quad (7.4)$$

Darüber hinaus wurde die Partikeldichte τ berechnet, welche nach Gl. (7.4) die Anzahl aller Partikel n bezogen auf V_{REM} ist.

$$\tau = \frac{n}{V_{REM}} = \frac{n}{A_{REM} h} \quad (7.5)$$

Da die herangezogenen REM-Aufnahmen auf dem SE-Signal basieren, muss h für dieses Elektronensignal bestimmt werden. Eine theoretische Abschätzung ermöglicht üblicherweise die Anwendung des Potenzgesetzes (*power law*) auf den Energieverlust der Elektronen (*constant loss*) [140], [141]. Da bei den untersuchten MEAs der Massenanteil von Pt in der Membran jedoch bekannt ist, wurde h , wie nachfolgend erläutert ist, allerdings aus den Daten der REM-Aufnahmen abgeleitet. Hierbei wurde für den Pt-Gehalt die Größe $\delta_{Pt,EDX}$ verwendet, da dieser Wert, im Gegensatz zu δ_{Pt} , in den Messstellen bestimmt wurde, wo auch die REM-Aufnahmen gemacht wurden.

Für $\delta_{Pt,EDX}$ gilt:

$$\delta_{Pt,EDX} = \frac{m_{Pt}}{m_{Pt} + m_{Nafion}} 100. \quad (7.6)$$

Durch Substitution von $m = \rho V$, $V_{Nafion} = V_{REM} - V_{Pt}$ und $V_{REM} = A_{REM} h$ und umstellen nach h , wird Gl. (7.6) zu

$$h = \frac{100 \rho_{Pt} V_{Pt}}{\delta_{Pt,EDX} \rho_{Nafion} A_{REM}} - \frac{V_{Pt}(\rho_{Pt} - \rho_{Nafion})}{\rho_{Nafion} A_{REM}}. \quad (7.7)$$

Hierin ist V_{Pt} die Summe der Partikelvolumen $V_{Pt,i}$ aller Pt-Partikel i , ausgedrückt durch $V_{Pt} = \sum_{i=1}^n V_{Pt,i} = \sum_{i=1}^n \frac{1}{6} \pi d_i^3$. Für die Dichten gilt $\rho_{Pt} = 21,45 \text{ g cm}^{-3}$ und $\rho_{Nafion} = 2,1 \text{ g cm}^{-3}$.

7.1.4.2 XRD

Um die REM/EDX-Daten zu verifizieren, wurde an einigen MEAs die Kristallitgröße der Pt-Abscheidungen mit XRD bestimmt. Dazu wurden von den getesteten MEAs eine Probe aus dem unbeschichteten Membranrand und eine Probe aus dem Membranbereich mit Elektroden geschnitten. Bei letztgenannter Probe wurden die GDLs entfernt und die restliche Katalysatorschicht mit einem in Ethanol getränkten Wattestäbchen abgerieben. Die Messbedingungen sind in Kapitel 4.4.4 gegeben.

7.1.4.3 FTIR

Für die FTIR-Messungen wurden Proben mit einem Durchmesser von ca. 15 mm aus der aktiven Fläche von den getesteten MEAs geschnitten. Die GDLs wurden entfernt und die restliche Katalysatorschicht vorsichtig mit einem Skalpell abgetragen. Zuletzt wurden die Proben mit deionisiertem Wasser gereinigt. Die Messbedingungen sind in Kapitel 4.4.5 aufgeführt.

7.2 Ergebnisse

7.2.1 Verteilung von Pt-Abscheidungen in der Membran

Da der Pt-Gehalt eine zentrale Größe in dieser Untersuchung ist, galt es sicherzustellen, dass die Pt-Masse in den Membranen der Pt-MEAs nicht durch Pt-Abscheidungen aus den Elektroden erhöht wurde. Die EDX-Analyse einer MEA ohne Pt-imprägnierte Membran zeigte, dass sich während des Degradationstests aus den verwendeten stabilen Elektroden kein Pt in die Membran abgeschieden hatte. Da dies schon die Ergebnisse in Kapitel 6 demonstrierten, sei als weiterer Beleg an dieser Stelle lediglich auf die entsprechende EDX-Analyse in [29] verwiesen. Unter Berücksichtigung der Ergebnisse können die selbst hergestellten Elektroden somit als Pt-Quelle ausgeschlossen werden. Das Pt in den Membranen stammte folglich allein aus der Pt-Imprägnierung.

7.2.1.1 Pt imprägnierte Membranen

Der Vergleich der Pt-Abscheidungen in den BOT- und EOT-Proben der imprägnierten Membranen zeigt, dass die Pt-Partikel während des Degradationstests an Größe zugenommen haben. Bei den BOT-Proben waren Pt-Abscheidungen weder in REM-Aufnahmen noch im Diffraktogramm (siehe Abb. 7-2) erkennbar. Jedoch lieferte die EDX-Analyse den Nachweis von Pt, wie im Pt-Profil des MEA Querschnitts in Abb. 7-3 zu sehen ist. (Dabei impliziert das stärkere Pt-Signal der EOT-Probe gegenüber der BOT-Probe nicht zwangsläufig eine unterschiedliche Pt-Konzentration. Dies könnte auch durch Unterschiede in der Bruchfläche der Proben bedingt gewesen sein.) Im Fall der EOT-Proben ist Pt dagegen deutlich als Partikel in den REM-Bildern (siehe Abb. 7-4) und als Intensitätsspitze im Diffraktogramm sichtbar. Offensichtlich lag die Partikelgröße vor dem Test noch unterhalb der XRD-Detektionsgrenze von ca. 4 nm und überschritt diese aufgrund von Partikelwachstum erst während des Tests. Als Konsequenz daraus ist die Analyse der Partikelverteilung in den Pt-imprägnierten Membranen auf die EOT-Proben beschränkt.

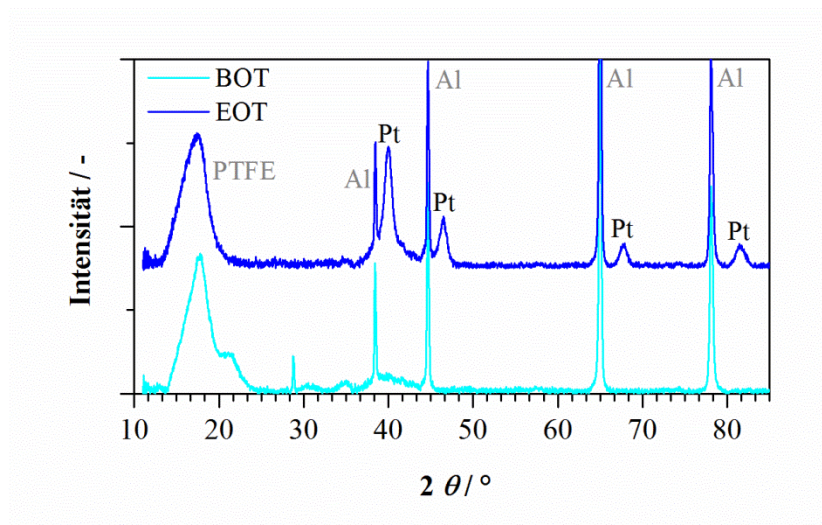


Abb. 7-2: Diffraktogramm der MEA mit $\delta_{Pt} = 0,6$ Gew.-% vor und nach dem Degradationstest.

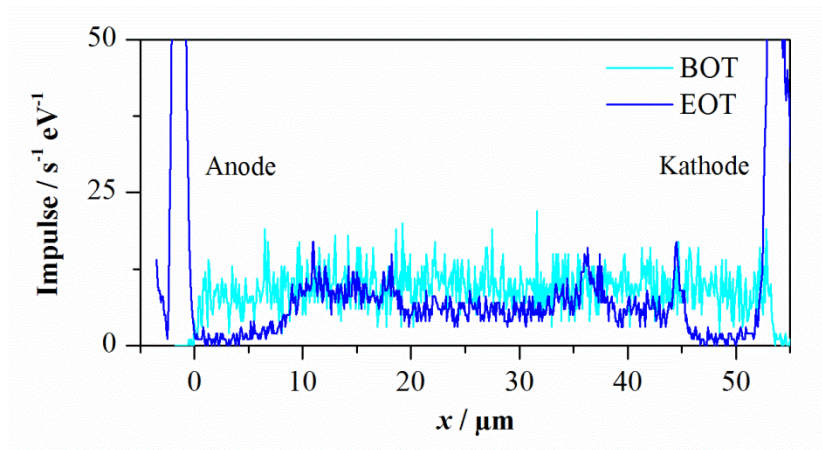


Abb. 7-3: Pt-Profil entlang des Querschnitts der MEA mit $\delta_{Pt} = 3,1$ Gew.-% vor (BOT) und nach (EOT) dem Degradationstest. Die BOT-Probe stammte aus dem Membranrand ohne Elektroden, weshalb in ihrem Pt-Profil keine Elektrodentypischen Pt-Peaks vorhanden sind. Die Daten stammen aus der Messung mit EDX.

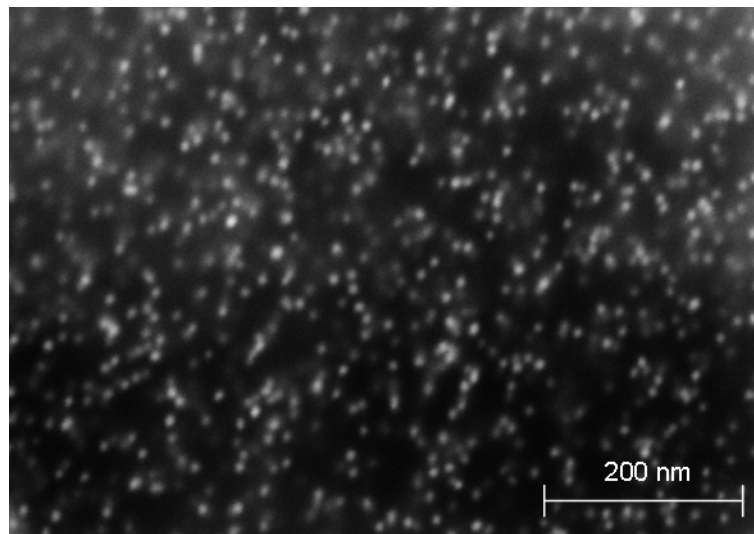


Abb. 7-4: REM-Aufnahme von Pt-Abscheidungen in der Pt-imprägnierten Membran mit $\delta_{Pt} = 3,1$ Gew.-% nach dem Degradationstest (EOT).

Die Pt-Profile in Abb. 7-3 verdeutlichen, dass sich die Pt-Verteilung in der Membran während des Betriebs geändert hatte. Wie aus den Profilen weiterer MEAs in Abb. 7-5 ersichtlich ist, nahm die Pt-Konzentration an der Kathode ab und stieg in der Membranmitte an. Anscheinend führte die O_2 -Konzentration in der Kathodennähe zu einem hohen elektrischen Potential der dortigen Pt-Abscheidungen, so dass diese sich aufgelöst und auf ihrem Weg in Richtung Anode wieder abgeschieden hatten [64]. Die Umverteilung wurde zusätzlich von der Polymerzerersetzung verstärkt. Dies zeigt der Vergleich der MEAs mit ähnlichem δ_{Pt} (3,4 und 3,2 Gew.-%) aber unterschiedlicher Testdauer von 575 und 143 h. Die längere Testdauer führte zu einer stärkeren Degradation und damit zu einer dünneren Membran, wie am kürzeren Pt-Profil erkennbar ist. Da die Pt-Masse in der Membran allerdings gleich blieb, wurden die Intensitätsspitzen im Pt-Profil der dünneren Membran ausgeprägter. Der Anstieg der Pt-Konzentration an einigen wenigen Stellen kann mit den örtlichen Bedingungen von z. B. Gas-konzentration und elektrischem Potential erklärt werden, welche die Auflösung/Abscheidung von Pt und die Polymerzerersetzung beeinflussen [74].

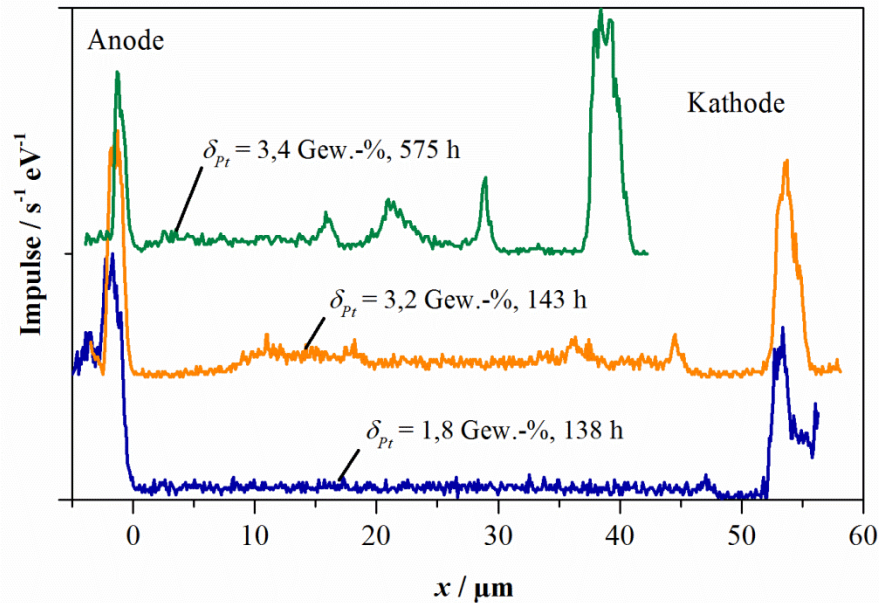


Abb. 7-5: Pt-Profil entlang des Querschnitts von MEAs mit unterschiedlichem δ_{Pt} nach dem Degradationstest (EOT). Die Daten stammen aus der Messung mit EDX.

Aufgrund der geringen Pt-Konzentration in der Kathodennähe, ist die nachfolgende Analyse der Partikelverteilung in den Pt-imprägnierten Membranen auf den Bereich der Membranmitte beschränkt. Bei jeder MEA wurden an drei unterschiedlichen Stellen REM-Aufnahmen mit einer Größe von ca. $0,8 \times 0,6 \mu\text{m}$ aufgenommen. Sämtliche Aufnahmen stammen aus einem Bereich der maximal $\pm 5 \mu\text{m}$ von der Mittellinie der Membran entfernt lag. Die Anzahl der analysierten Partikel lag pro MEA zwischen 1000 und 3000. Bei der Referenz-MEA waren es aufgrund der geringeren Partikeldichte 419 Partikel.

Zur Analyse der Partikelverteilung wurde die spezifische Gesamtoberfläche von Pt, O_{Pt} , die Partikeldichte (Anzahl Partikel pro Volumeneinheit), τ , sowie die Mittelwerte des Partikeldurchmessers, d_p , und des Mindestabstands, l , berechnet (siehe Gl. (7.2) - (7.5)). Für die Volumenspezifischen Größen τ und O_{Pt} ist es zunächst erforderlich die Tiefe der REM-Aufnahmen bzw. die SE-Signaltiefe h zu bestimmen. Die mit Gl. (7.7) berechneten Werte von h für alle Pt-imprägnierten MEAs sind in Tabelle 7-2 aufgelistet.

$\delta_{Pt,EDX}$ / Gew.-%	δ_{Pt} / Gew.-%	h / nm
1,2	0,6	198
1,4	1,2	95
2,0	1,8	102
3,2	3,1	111
3,9	3,2	107
4,9	4,4	93

Tabelle 7-2: Berechnete Austrittstiefe des SE-Signals bei den REM-Aufnahmen von den Pt-imprägnierten MEAs.

Auffällig in h ist, dass bei der MEA mit $\delta_{Pt,EDX} = 1,2$ Gew.-% h mit 198 nm deutlich über den anderen Werten liegt, die von 93 bis 111 nm reichen. Diese Abweichung resultiert aus dem relativ hohen Verhältnis $V_{Pt}/(A_{REM} \delta_{Pt,EDX})$, das im ersten Term von Gl. (7.7) enthalten ist. D. h. bei dieser MEA befanden sich für den gegebenen Pt-Gehalt relativ viele Partikel im REM-Bild: $V_{Pt}/(A_{REM} \delta_{Pt,EDX})$ ist ungefähr doppelt so hoch als bei den anderen MEAs. Anscheinend war bei dieser MEA der Pt-Gehalt im Bereich, wo die REM-Aufnahmen gemacht wurden, erhöht. Um die daraus resultierende Überschätzung von h zu verhindern, wird deshalb für alle Proben derselbe Wert von $h = h^*$ angenommen. Ein repräsentativer Wert stellt der Mittelwert aus allen in Tabelle 7-2 aufgeführten h Werten dar, ausgenommen dem von der MEA mit $\delta_{Pt,EDX} = 1,2$ Gew.-%. h^* beträgt somit 102 nm.

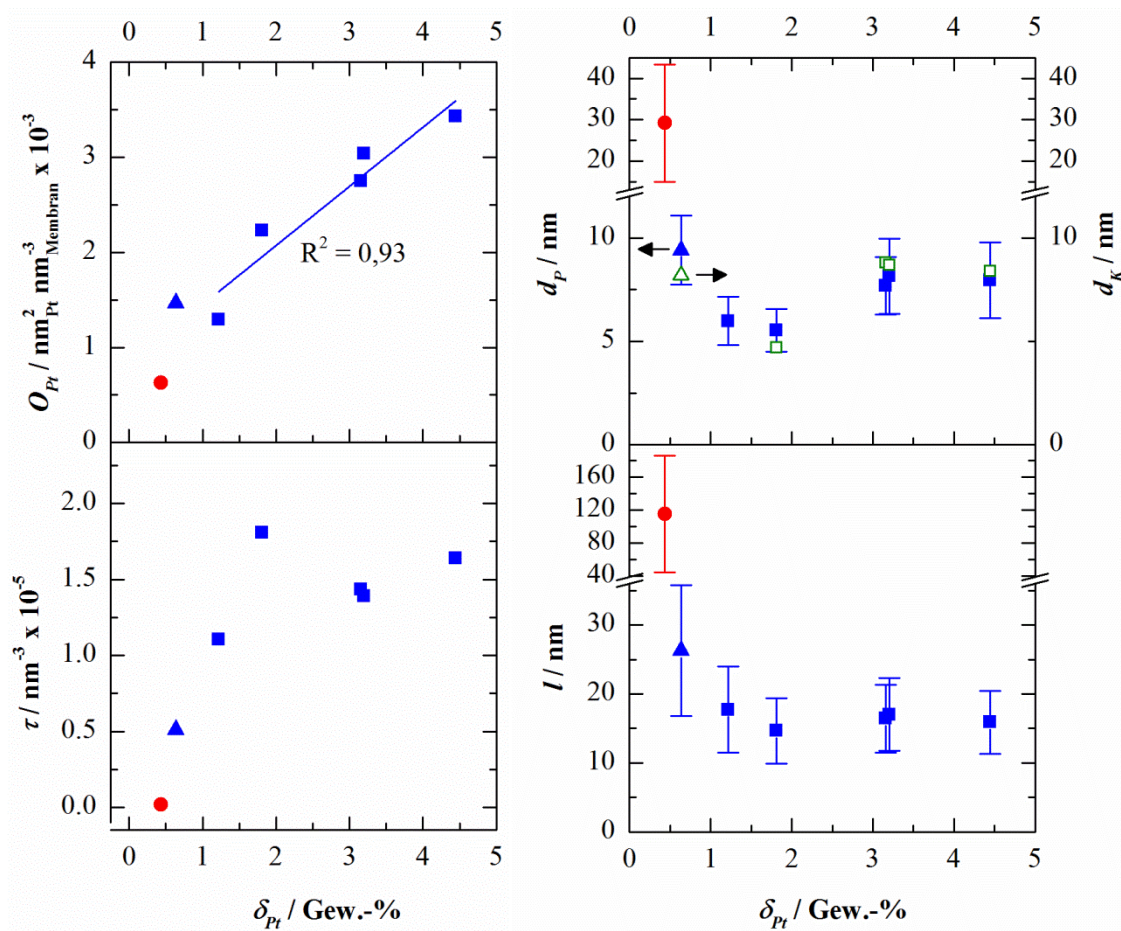


Abb. 7-6: Verteilungsgrößen der Pt-Partikel in der Membranmitte: spezifische Pt-Gesamtoberfläche (O_{Pt}), Partikeldichte (τ), Kristallitdurchmesser (d_K) bzw. gemittelter Partikeldurchmesser (d_p) und gemittelter Partikelmindestabstand (l) der Referenz-MEA (●), der behandelten/Pt-imprägnierten MEAs reduziert mit Pentanol (■, □) und Ethanol (▲, △). Die Daten wurden mit $h^* = 102 \text{ nm}$ berechnet. Die Trendkurve ist die lineare Anpassung an (■).

Die charakteristischen Größen der Pt-Partikelverteilung in der Membran sind in Abb. 7-6 zu sehen. Offensichtlich besteht nur zwischen O_{Pt} und δ_{Pt} eine deutliche Korrelation ($R^2 = 0,93$). Demnach stieg die katalytische Oberfläche der Abscheidungen linear mit dem Massenanteil von Pt. Solch eine eindeutige Abhängigkeit weisen die anderen Größen d_p , l und τ nicht auf.

Ein weiterer Zusammenhang zeigt sich erst auf den zweiten Blick. Beim Vergleich von τ und l ist deren umgekehrte Abhängigkeit von δ_{Pt} erkennbar. Dies ist jedoch nahe liegend, da eine geringere Partikeldichte zu größeren Abständen zwischen den Partikeln führt.

Die Größe der Pt-Abscheidungen wurde zusätzlich anhand von XRD-Messungen bestimmt. Hier ist zu beachten, dass diese Werte die Kristallitgröße (d_K) repräsentieren, wogegen die REM-Daten die Partikelgröße (d_P) wiedergeben. Wie im Diagramm zu sehen ist, liegt d_K innerhalb der Standardabweichung von d_P . Aus dieser Übereinstimmung ist zum einen die Verifizierung der REM-Daten gegeben. Zum anderen kann daraus geschlossen werden, dass das Partikelwachstum in den Pt-imprägnierten Membranen nicht durch Agglomerieren sondern durch Kristallwachstum erfolgte. Für die Referenz-MEA und die MEA mit $\delta_{Pt} = 1,2$ Gew.-% konnte dies nicht überprüft werden. In beiden Fällen war es nicht möglich die Elektroden vollständig zu entfernen, weshalb das Messergebnis betreffend Pt in der Reaktionsschicht verfälscht worden wäre.

Des Weiteren ist ein Einfluss des Reduktionsschritts bei der Imprägnierung auf die Partikelverteilung erkennbar. So unterscheiden sich die einzige MEA, die mit Ethanol und bei $T_{Reduktion} = 60$ °C reduziert, und die MEAs, die mit Pentanol und bei $T_{Reduktion} = 120$ °C reduziert wurden, deutlich hinsichtlich Dichte, Größe und Abstand der Partikel. In der MEA, in der Ethanol als Reduktionsmittel eingesetzt wurde, besaßen die Partikel den größten Durchmesser ($d_P = 9,4 \pm 1,7$ nm) und den größten Abstand ($l = 26,3 \pm 9,5$ nm). Anscheinend hatte also der Reduktionsschritt bei der Membranbehandlung die Partikelgröße beeinflusst. Eine allgemeine Aussage über den Einfluss des Reduktionsmittels lässt sich aber hier nicht treffen. Hierfür ist die Datenmenge von nur einer Membran zu gering.

7.2.1.2 Referenzmembran

Im Gegensatz zu den Pt-imprägnierten Membranen mit selbst hergestellten Elektroden, hatte sich in der MEA von Ion Power Pt während des Degradationstests abgeschieden. Die Abscheidungen beider Fälle unterschieden sich sowohl in der

örtlichen Verteilung als auch im Partikelmuster. Ähnliche Unterschiede beobachteten auch RODGERS *et al.* in ihrem Vergleich [116].

Wie zu erwarten war verteilten sich die Abscheidungen in der Referenzmembran (d. h. in Ion Power MEA), im Gegensatz zu den Pt-imprägnierten Membranen, heterogen als Pt-Band (vgl. Kapitel 5). Dieses Band sticht im Pt-Profil in Abb. 7-7 deutlich als Spitze bei $x \approx 34 \mu\text{m}$ hervor. In den REM-Aufnahmen ist dies auch die einzige Stelle, an der Pt-Partikel sichtbar sind.

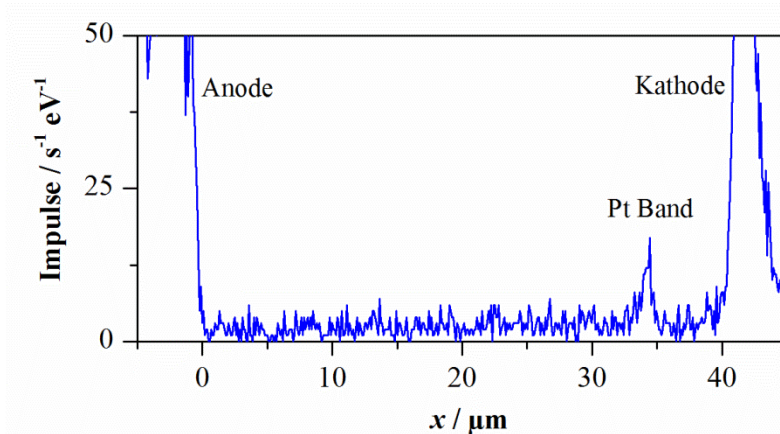


Abb. 7-7: Pt-Profil entlang des Querschnitts der Referenz-MEA nach dem Degradationstest (EOT). Die Daten stammen aus der Messung mit EDX.

Die Unterschiede im Partikelmuster werden aus den REM-Aufnahmen von Referenzmembran (Abb. 7-8) und Pt-imprägnierter Membran (Abb. 7-4) deutlich. In der Referenzmembran waren die Partikel größer aber weniger dicht verteilt. Dies belegen die Daten der Partikelverteilung in Abb. 7-6: τ ist in der Referenzmembran am geringsten, während d_p sowie l am größten sind. Aus der durchschnittlichen Partikelgröße von $d_p = (29,1 \pm 14,2)$ nm und dem beträchtlichen mittleren Abstand von $l = (115,4 \pm 70,5)$ nm lässt sich ableiten, dass die Partikel in der Referenzmembran stärker gewachsen sind als die Partikel in den Pt-imprägnierten Membranen (< 10 nm). Die hohe Standardabweichung von d_p bedeutet eine breite Verteilung der Partikelgröße, die auf ein unregelmäßiges Wachstum schließen lässt.

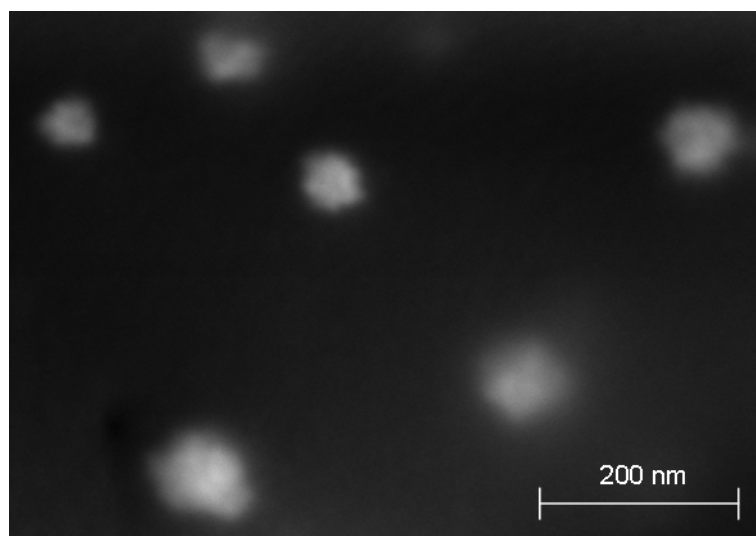


Abb. 7-8: REM-Aufnahme von Pt-Abscheidungen in der Referenz-MEA nach dem Degradationstest (EOT).

Es ist nahe liegend, dass dieser Unterschied in der Partikelverteilung durch den Einfluss der Elektroden erzeugt wurde. Bei der Ion Power MEA führte die geringe Pt-Stabilität in der Kathode zu einem kontinuierlichen Diffusionsstrom von mobilen Pt-Ionen, die sich in der Membran an bereits vorhandenen Pt-Partikeln anlagerten (vgl. Abb. 3-4). Das Wachstum war folglich vom Nachschub an Pt-Ionen bestimmt. Dagegen stellten die stabileren Kathoden der Pt-imprägnierten MEAs keine Quelle von Pt-Ionen dar. Daher wuchsen die Partikel hier nur aufgrund der Wiederauflösung und -abscheidung der anfangs abgeschiedenen Nuklei bzw. kleineren Partikel. Da die Partikel mit zunehmender Größe stabiler werden [58], war das Wachstum jedoch begrenzt.

7.2.2 Auswirkung von Pt-Abscheidungen auf MEA-Eigenschaften

Mit Hilfe der elektrochemischen Charakterisierung zeigte sich, dass die Pt-Abscheidungen in der Membran deren Sensitivität für Feuchtigkeit verstärkt hatten. Dagegen zeigte sich kein eindeutiger Einfluss auf den intrinsischen (d. h. volumenspezifischen) Massentransport (Protonen und Gas) in der Membran.

Die Wasserempfindlichkeit ist aus den Strom-Spannungs-Kurven in Abb. 7-9 ersichtlich. Die Abbildung zeigt die Strom-Spannungs-Kurven bei verschiedenen relativen Feuchtigkeiten für drei MEAs mit unterschiedlichem Pt-Gehalt der Membran (δ_{Pt}). Es ist eindeutig zu erkennen, dass der Einfluss der Feuchtigkeit auf die Zelleistung mit δ_{Pt} zunimmt. Bei der nicht-imprägnierten MEA ($\delta_{Pt} = 0$ Gew.-%) verlaufen die Strom-Spannungs-Kurven bei unterschiedlicher Befeuchtung nahezu gleich. Das heißt, die Feuchtigkeit beeinflusst die Zelleistung dieser MEA nicht. Bei den beiden anderen, Pt-imprägnierten MEAs fallen die Kurven dagegen bei den weniger hohen Befeuchtungsstufen steiler ab. Dabei gilt, je höher die Pt-Konzentration in der Membran war, desto höher waren die Spannungsverluste bei den Befeuchtungsstufen von 92 und 100 % r.F. Diesen Effekt der Pt-Imprägnierung stellten auch WATANABE *et al.* bei ihrem Vergleich einer normalen und imprägnierten MEA fest [113]. Zu beachten ist, dass sich die Änderung der Feuchtigkeit hauptsächlich auf den linearen Bereich der Kurven auswirkte. Deshalb können die Zellspannungsverluste auf einen ansteigenden Ohm'schen Zellwiderstand zurückgeführt werden (siehe Kapitel 2.2.2). Dieselbe Beobachtung wurde auch von LEE *et al.* bei Membranen mit Pt und Zirkoniumphosphat gemacht [142].

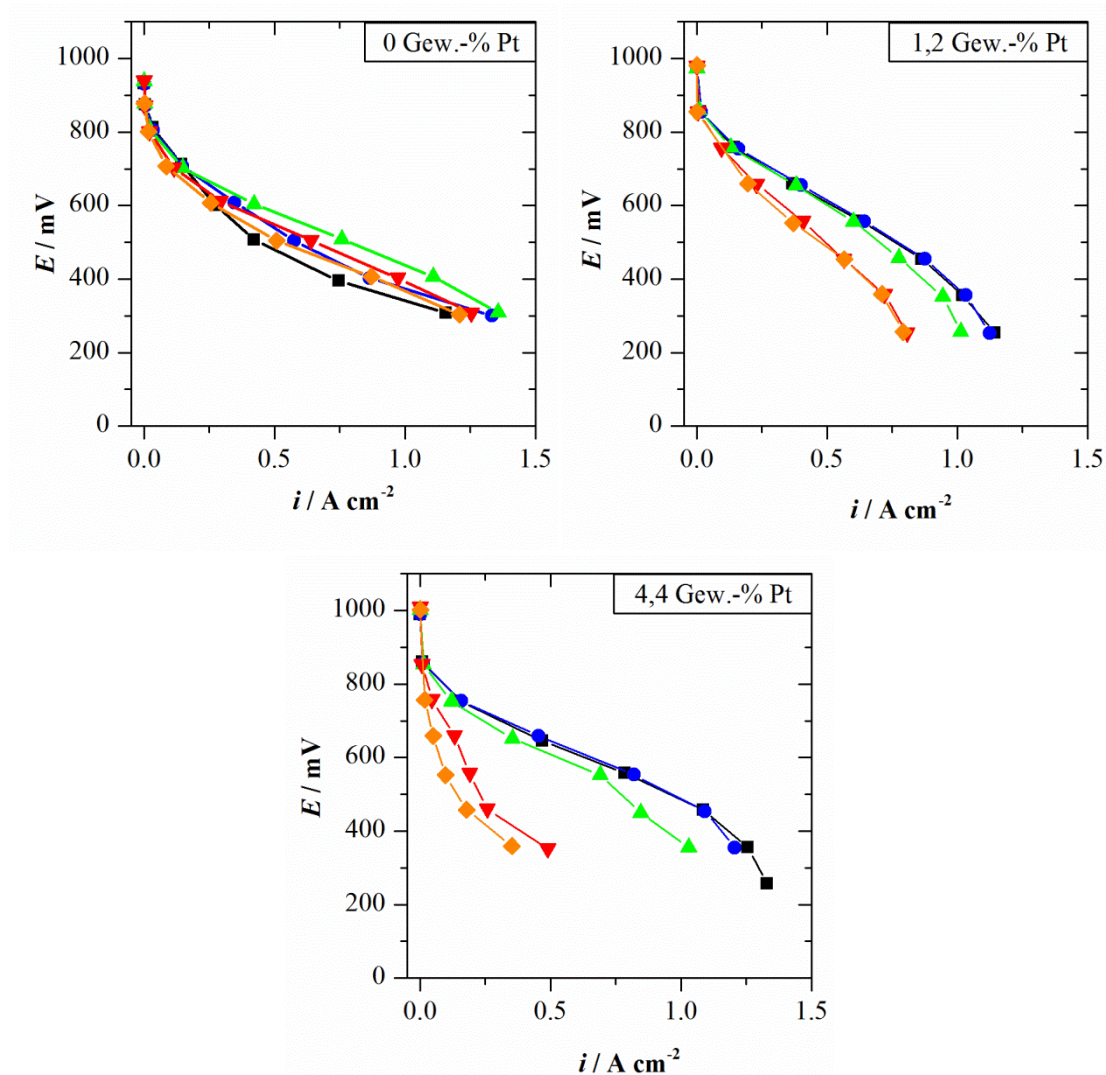


Abb. 7-9: Strom-Spannungs-Kurven der nicht-imprägnierten und zweier Pt-imprägnierten MEAs bei BOT mit folgender Gasbefeuchtung auf Anoden- als auch Kathodenseite: 92 % r.F. (◆), 100 % r.F. (▼), 132 % r.F. (▲), 154 % r.F. (●) und 166 % r.F. (■). Die Zelltemperatur betrug 80 °C. H₂ und Luft wurden mit 360 bzw. 1200 slpm zugeführt. Der Druck betrug im Zelleingang ca. 1200 mbar auf der Anodenseite und 1700 mbar auf der Kathodenseite.

Um die auftretenden Ohm'schen Verluste noch näher zu spezifizieren, muss zwischen deren Anteilen unterschieden werden. Bei einer MEA enthalten die Verluste grundsätzlich den Widerstand aus Ionen- und Elektronenleitung in der Membran sowie Kontaktwiderstände zwischen den Zellkomponenten. Aus dem

beobachteten Einfluss der Befeuchtung auf die Zellspannungsverluste kann geschlossen werden, dass die Verluste vom ionischen Membranwiderstand dominiert wurden. Denn, wie in Kapitel 2.1.1 erläutert ist, die Protonenleitfähigkeit der Nafion[®]-Membran hängt maßgeblich von deren Wassergehalt ab. Allerdings kann dies mit der Leitfähigkeit in Abb. 7-10 nicht belegt werden. σ_{elektr} wurde für alle MEAs bei der gleichen Befeuchtung von 100 % r.F. bestimmt, zeigt jedoch keine Abhängigkeit von δ_{Pt} , sondern variiert ohne erkennbaren Trend zwischen 4 und 6 S m⁻¹. Auch die Pt-freien MEAs liegen in diesem Bereich. Offensichtlich wirkten sich die Pt-Abscheidungen hauptsächlich auf die Sensibilität der Membran für Wasser und den Wassertransport aus, aber nicht direkt auf den Protonentransport. Daraus kann geschlossen werden, dass die bloße Präsenz der Pt-Abscheidungen die Ionenleitungen (bis zu einer Konzentration von $\delta_{Pt} = 4,4$ Gew.-%) wenig beeinträchtigt.

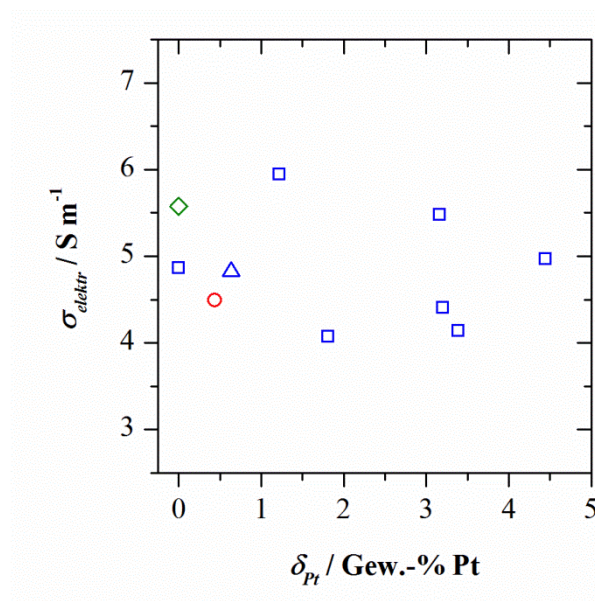


Abb. 7-10: Elektrische Leitfähigkeit σ_{elektr} der Referenz-MEA (○), der unbehandelten MEA (◇) sowie der behandelten/Pt-imprägnierten MEAs reduziert mit Pentanol (□) und mit Ethanol (△) bei BOT. Die Werte wurden durch Analyse der EIS-Messergebnisse bestimmt.

In einigen Studien wurde die Pt-Imprägnierung auch zur Selbstbefeuchtung der Membran eingesetzt [113], [138], [142], da H_2 und O_2 an den Pt-Abscheidungen zu Wasser reagieren. Es wurde berichtet, dass dies die Zelleistung bei geringer Befeuchtung verbessert [138] und die Gaspermeation von H_2 und O_2 synchron verringert [113]. Die hier gezeigten Ergebnisse deuten nicht auf diesen leistungsverbesserenden Effekt hin, da dieser einen Anstieg der Leitfähigkeit und eine Abnahme der Gaspermeabilität mit δ_{Pt} bedeuten würde. Der Effekt der synchron gehemmten H_2 - bzw. O_2 -Permeation durch Abreaktion an Pt konnte allerdings mit den verwendeten Methoden nicht überprüft werden. Dafür waren die Messbedingungen während der Permeabilitätsmessung mittels CV nicht geeignet. Denn aufgrund der H_2/N_2 -Versorgung fand während der Messung keine Wasserbildung bzw. Abreaktion statt. Die Messungen spiegeln die reine intrinsische Permeabilität der Membran wider.

7.2.3 Membrandegradation

7.2.3.1 Membrandicke

Ein Indikator für die chemische Degradation der Membran ist die Abnahme ihrer Dicke, Δd_M . Abb. 7-11 zeigt Δd_M für die getesteten Zellen. Auch wenn die Standardabweichungen der Messwerte relativ groß sind, ist dennoch eine Tendenz erkennbar: überraschenderweise nahm die Dicke bei einigen der Pt-imprägnierten Membranen zu ($\Delta d_M > 0$) und zwar mit δ_{Pt} . Lediglich bei der Referenzmembran ohne Imprägnierung sowie bei den Pt-imprägnierten Membranen mit Ethanol als Reduktionsmittel und mit der längsten Testdauer von 575 h (vgl. Abb. 7-5) nahm die Dicke wie erwartet ab ($\Delta d_M < 0$). Aufgrund dieses unerwarteten Ergebnisses, eignet sich Δd_M bei diesen MEAs nicht als Indikator für die Membrandegradation.

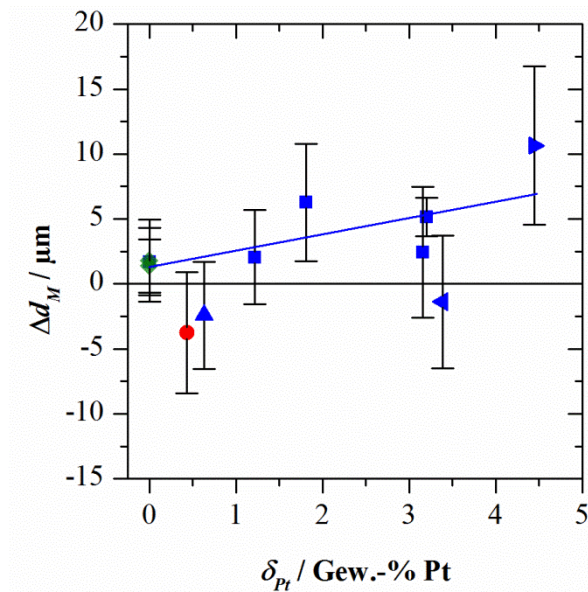


Abb. 7-11: Änderung der Membrandicke nach Ende des Degradationstests (Δd_M) für die Referenz-MEA (●), die unbehandelten MEAs (◆), die behandelten/Pt-imprägnierten MEAs mit Pentanol (■) und Ethanol (▲) als Reduktionsmittel, sowie die Pt-imprägnierte MEA, die 575 h (◄) und die Pt-imprägnierten MEA, die mit 150 % r.F. (►) betrieben wurden. Jeder Wert ist der Mittelwerte aus mindestens neun Messwerten. Die Balken geben die Standardabweichung an. Die Trendkurve ist die lineare Anpassung an (■, ►).

Die Dickenzunahme der imprägnierten Membranen resultierte vermutlich aus der Adsorption von Wasser an Pt während des Degradationstests. Das Wasser könnte zum einen von der externen Reaktantenbefeuchtung stammen oder sich in der Membran durch die Reaktion von permeierendem H_2 und O_2 an den Pt-Abscheidungen gebildet haben [142]. Letzterer Weg ist bei OCV-Bedingungen, wie sie auch im Test vorlagen, begünstigt, da hier die zugeführten Reaktanten nicht konsumiert werden. Bei den Membranen die dünner wurden fand die Adsorption von Wasser entweder nicht statt oder die draus resultierende Zunahme wurde durch Polymerzersetzung kompensiert.

Um den Zusammenhang zwischen der vermuteten Wasseraufnahme und dem beobachteten Quellen der Membran zu klären, wurden einige EOT-Proben mit FTIR untersucht. Die Referenzmembran konnte nicht in diese Untersuchung miteinbezogen werden, da sich ihre Elektroden nicht vollständig entfernt ließen, wodurch die Transmissionsmessung gestört worden wäre.

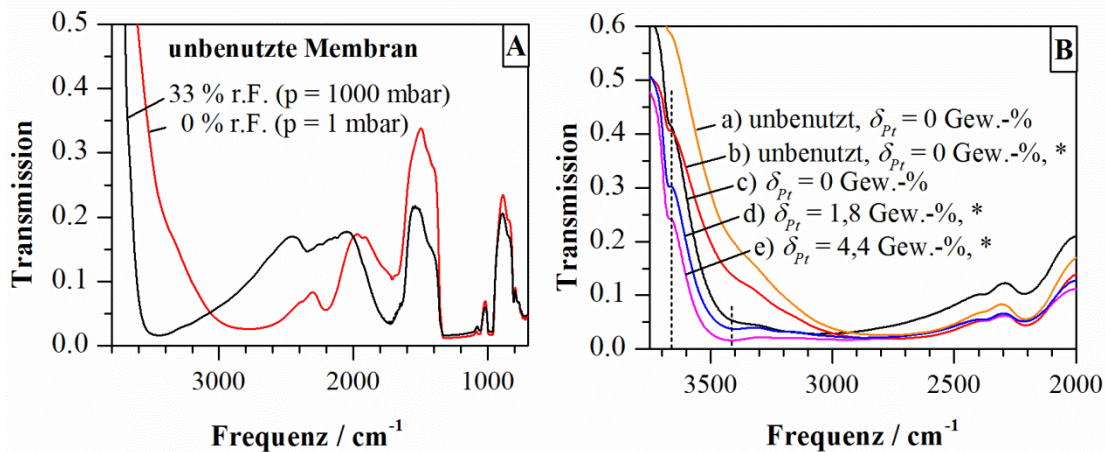


Abb. 7-12: FTIR Transmissionsspektren verschiedener Nafion[®]-Membranen: (A) Spektrum einer trockenen (0 % r.F.) und einer feuchten (33 % r.F.) ungetesteten Membran gemessen in Vakuum (1 mbar) bzw. unter atmosphärischem Druck bei 25 °C. (B): Spektren unterschiedlich imprägnierter bzw. getesteter Membranen (a-e). * steht für Ionenaustausch. Die Proben wurden bei 25 °C und 0 % r.F. gemessen. Die vertikalen, gestrichelten Linien markieren die charakteristischen Banden von Wasser.

Die Ergebnisse der FTIR-Messung sind in Abb. 7-12 gezeigt. In A) ist zunächst der Einfluss des Wassergehalts der Membran auf die Transmission demonstriert. Hierzu wurden exemplarisch die Transmissionsspektren einer trockenen und einer befeuchteten Membran verglichen. Bei der Interpretation der Spektren muss angemerkt werden, dass der charakteristische Frequenzbereich von Nafion[®] zwischen 800 – 1500 cm⁻¹ [143], [144] nicht aussagekräftig ist, da hier die IR-Strahlung nahezu vollständig absorbiert wurde. Deshalb konzentriert sich die Analyse der Spektren auf den Bereich von 2000 – 4000 cm⁻¹, in dem Schwingungen von Wasserspezies auftreten [144], [145]. Dieser Bereich ändert sich stark

mit dem Wassergehalt, wie aus dem Vergleich der trockenen und feuchten Membran hervorgeht. Bei der befeuchteten Membran erscheinen zwei breite Banden bei 1700 und 3450 cm^{-1} (Transmissionsbanden stellen keine Spitzen sondern Täler dar), welche die Streckschwingung der O-H-Bindung von Wasser $\nu(\text{OH})$ bzw. die Deformationsschwingung der H-O-H-Bindung $\delta(\text{OH})$ anzeigen. Bei der trockenen Membran¹⁰, sind die beiden Banden geschrumpft während neue Banden bei 2200 und 2750 cm^{-1} auftreten. Zwar wird die Zuordnung dieser neuen Banden kontrovers diskutiert, dennoch sind sie charakteristisch für trockenes Nafion[®] [144], [145].

Unter Berücksichtigung dieser Erkenntnisse aus Abb. 7-12 A), werden nun die Transmissionsspektren in Abb. 7-12 B) interpretiert. Von den dort gezeigten Spektren stammen a) und b) von Membranen, die nicht betrieben wurden. Im Gegensatz zur unbehandelten Probe a), wurde an Probe b) ein reversibler Ionenaustausch durchgeführt, jedoch ohne die Überführung in die Pt^{2+} -Form und somit ohne die Abscheidung von Pt. Die behandelte Probe b) weist gegenüber a) eine leicht geringere Transmission ab 3000 cm^{-1} auf. Dies deutet auf eine nur geringe Wasseraufnahme während des Ionenaustauschs hin. Dagegen stieg der Wassergehalt der Membranen durch den Betrieb im Teststand deutlich. So zeigt sich in den Spektren der dazu gehörigen Proben c) - e), auch nach Trocknen über ca. 200 h, eine Bande bei 3400 – 3450 cm^{-1} und eine geringere Transmission bei 3670 cm^{-1} . Offensichtlich wurde die Wasseraufnahme vom elektroosmotischen Wassertransport in der Membran verursacht, der bei Stromfluss in der Zelle auftritt. Darüber hinaus steigt die Intensität der $\nu(\text{OH})$ Bande mit δ_{Pt} . Daraus kann geschlossen werden, dass der Wassergehalt der Membran zusätzlich durch die Adsorption von Wasser an den Pt-Abscheidungen zugenommen hatte. Über die Quantität der Wasserzunahme geben die Spektren von c) – e) jedoch keine zuverlässige Aussage. Ihre Aussagekraft ist zum einen durch die steigende

¹⁰ Das entspricht einem H_2O -Molekül pro SO_3 -Gruppe [144].

Fehlersignifikanz im Bereich geringer Transmission ($3400 - 3450 \text{ cm}^{-1}$) und zum anderen durch die gegenseitige Beeinflussung der Banden bei 3670 cm^{-1} und $3400 - 3700 \text{ cm}^{-1}$ eingeschränkt. Für eine quantitative Beurteilung der Wasseraufnahme, sind die Werte von Δd_M deshalb geeigneter. Sie deuten darauf hin, dass die Zunahme der Membrandicke maßgeblich von den Pt-Abscheidungen und nicht vom reinen Zellbetrieb verursacht wurde.

7.2.3.2 F⁻-Emission

Da das Quellen der Membran und die Polymerzersetzung eine gegensätzliche Wirkung auf die Membrandicke haben, eignet sich Δd_M wie gesagt nicht zur Evaluierung der chemischen Degradation. Eine geeignete Größe diese zu beurteilen ist allerdings die F⁻-Emission. Wie nachfolgend gezeigt ist, hängt diese Größe bei den Pt-impregnierten Membranen primär von der Partikelverteilung ab und nicht vom Pt-Gehalt.

Die F⁻-Emission in Form von FER ist für die getesteten MEAs zunächst in Abb. 7-13 in Abhängigkeit von δ_{Pt} aufgetragen. Darin zeigt sich, dass Pt-Abscheidungen in der Membran zu einer erhöhten Membranzersetzung geführt haben. Hierbei ist hervorzuheben, dass die Imprägnierungsprozedur nicht zur Membrandegradation geführt hat. Unter den Membranen ohne Pt-Imprägnierung ($\delta_{Pt} = 0 \text{ Gew.-% Pt}$) zeigt die behandelte Membran, bei der lediglich der Austausch mit Pt-Ionen ausgelassen wurde, sogar die geringste FER. Ein direkter Zusammenhang zwischen FER und δ_{Pt} ist nicht zu erkennen. Auffällig ist, dass die FER der MEA mit $\delta_{Pt} = 4,4 \text{ Gew.-% Pt}$ am geringsten ist, sogar geringer als bei der MEA ohne Pt-Gehalt ($\delta_{Pt} = 0 \text{ Gew.-% Pt}$). Anders als die restlichen MEAs wurde sie nicht mit 100 % r.F. sondern mit 150 % r.F. betrieben. Ursache hierfür war die Abhängigkeit der Zelleistung von δ_{Pt} (siehe Abb. 7-9). Für eine höhere Zelleistung wurde diese MEA deshalb mit einer höheren Befeuchtung betrieben. Hierfür wurden die Befeuchtertemperaturen von 80 auf 91 °C erhöht, während die Zelltemperatur nicht verändert wurde. Entsprechend ergibt sich eine Befeuchtung von ~150 % r.F. Die geringe FER resultierte daher höchst-

wahrscheinlich nicht aus der Partikelverteilung, sondern aus der hohen Befeuchtung. So ist denkbar, dass das überschüssige Wasser die Poren der Elektroden blockiert hatte. Infolgedessen wäre die Bildung von H_2O_2 und/oder Radikalen unterdrückt sowie die Diffusion von H_2 und Luft reduziert worden, mit der weiteren Folge einer gehemmten chemischen Zersetzung. Die Vergleichbarkeit mit den anderen MEAs ist somit nicht gegeben. Folglich wurde diese MEA in der weiteren Interpretation der Degradationsdaten nicht berücksichtigt.

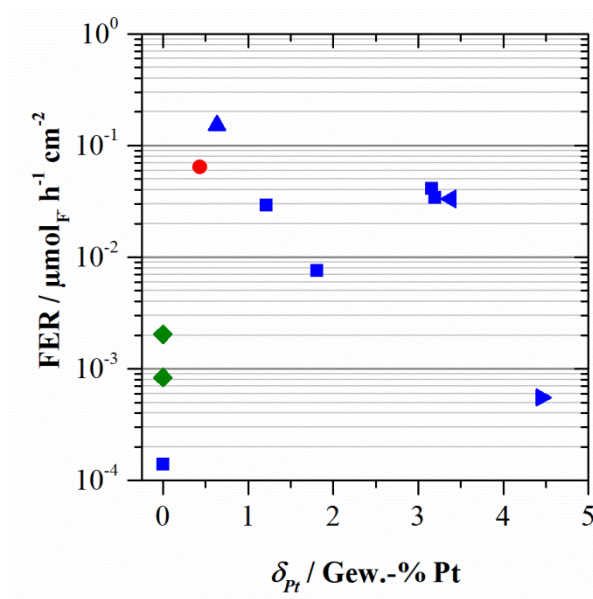


Abb. 7-13: FER in Abhängigkeit von δ_{Pt} für folgende MEAs: Referenz-MEA (●), unbehandelte MEAs (◆), behandelte/Pt-imprägnierte MEAs mit Pentanol (■) und Ethanol (▲) als Reduktionsmittel, Pt-imprägnierte MEAs, die 575 h (◀) bzw. die mit 150 % r.F. (▶) betrieben wurden. FER ist auf die Testdauer (t) und die geometrische Elektrodenfläche (A) normiert.

Wird FER nicht über δ_{Pt} , sondern über den berechneten Größen der Partikelverteilung aufgetragen, treten Abhängigkeiten in Erscheinung. Abb. 7-14 zeigt FER als Funktion der berechneten Größen der Partikelverteilung d , l , τ und O_{Pt} .

Daraus geht hervor, dass bei den Pt-imprägnierten Membranen eine exponentielle¹¹ Korrelation zwischen FER und dem Durchmesser d_p ($R^2 = 0,88$), der Dichte τ ($R^2 = 0,84$) sowie dem Abstand l ($R^2 = 0,84$) der Partikel besteht. Anders ausgedrückt, die Membranzersetzung nimmt mit Partikelgröße und abnehmender Partikeldichte (bzw. größer werdendem Abstand) zu.

¹¹ Eine lineare Tendenz in einem Diagramm mit halblogarithmischer Darstellung entspricht einer exponentiellen Abhängigkeit.

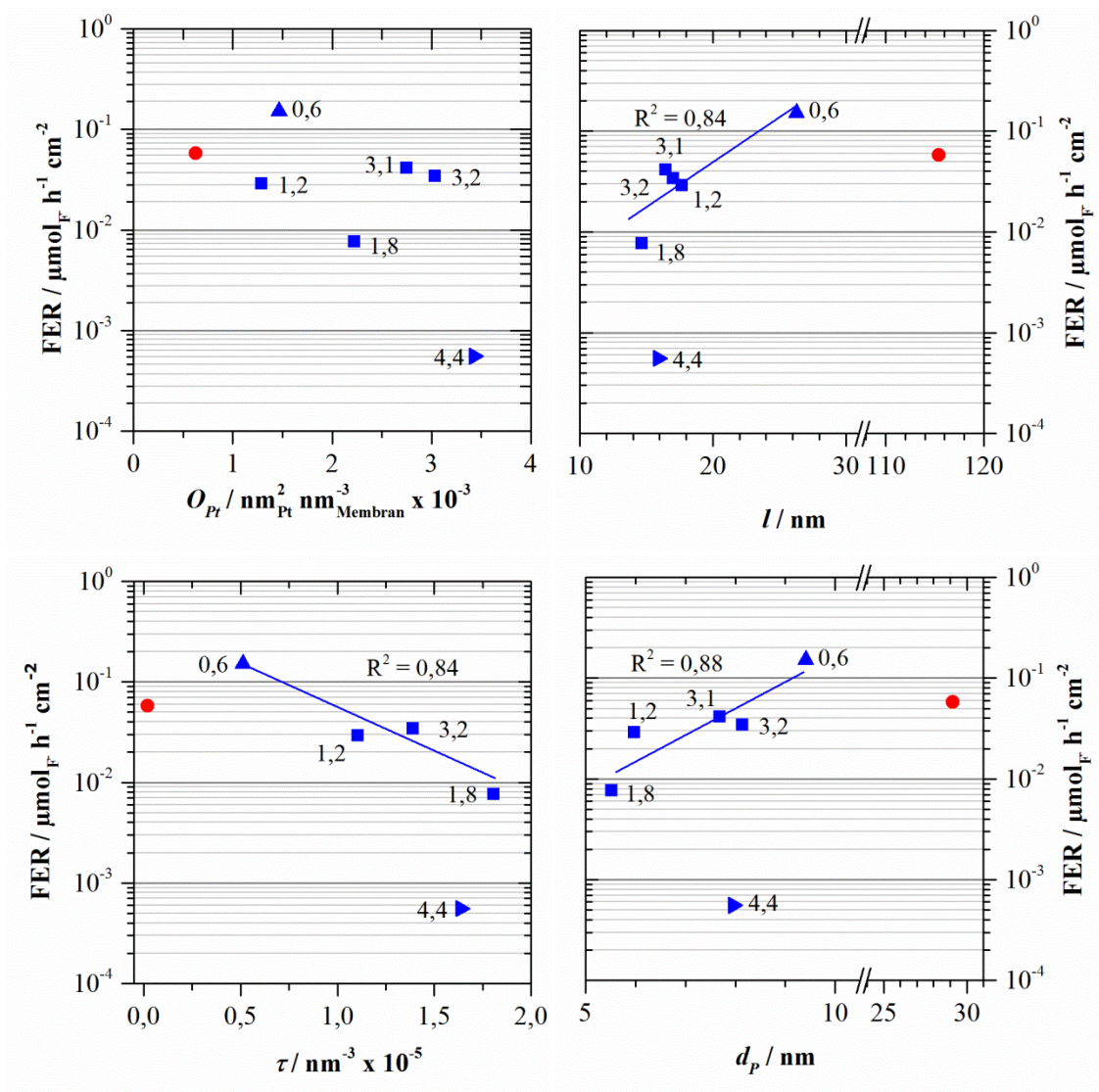


Abb. 7-14: FER in Abhängigkeit von Parametern der Partikelverteilung (spezifischer Pt-Gesamtoberfläche (O_{Pt}), Partikeldichte (τ), Partikeldurchmesser (d_p) und Partikelmindestabstand (l)). Gezeigt sind die Referenz-MEA (●) und die behandelten/Pt-imprägnierten MEAs reduziert mit Pentanol (■) und Ethanol (▲). (▶) kennzeichnet die Pt-imprägnierte MEA, die mit 150 % r.F. betrieben wurde. FER ist auf die Testdauer (t) und die geometrische Elektrodenfläche (A) normiert. Die Datenpunkte sind mit δ_{Pt} [Gew.-%] beschriftet. Die Trendkurve ist die lineare Anpassung an die semilogarithmischen Daten von (■, ▲).

Die Ergebnisse für die Pt-imprägnierten Membranen decken sich gut mit denen aus dem ähnlichen Experiment von RODGERS *et al.* Die genannten Autoren untersuchten ebenfalls die Degradation von Pt-imprägnierten Membranen [116]. Hierzu verglichen sie Membranen mit 0, 10, 30 und 50 mol-% Pt (bzw. 0; 1,7; 5,1 und 8,2 Gew.-% Pt)¹². Bei ihren MEAs mit 0, 30 und 50 mol-% Pt lag die F⁻-Emission ungefähr auf demselben Niveau. Nur bei der MEA mit 10 mol-% Pt (bzw. 1,7 Gew.-%) betrug die Emission das ungefähr vierfache davon. Die Partikel waren in dieser MEA mit der geringsten Dichte verteilt, wie die Daten von Partikelabstand und Flächenanteil von Pt in TEM-Bildern indirekt belegten (die Partikeldichte wurde von den Autoren nicht berechnet). Daraus schlossen die Autoren, dass die chemische Membranzersetzung bei hoher Partikeldichte unterdrückt wurde. Sie erklärten dies mit der Theorie von GUMMALLA *et al.*, die besagt, dass Pt-Abscheidungen in der Membran bei hoher Verteilungsdichte als Radikalfänger wirken und die Degradation hemmen [115]. Für die Verifikation der Theorie reichen die Daten von RODGERS *et al.* in [116] jedoch nicht aus. Zum einen fehlt hierfür die Partikeldichte als Größe, zum anderen verhindert die geringe Variation der FER-Werte der vier MEAs es einen aussagekräftigen Zusammenhang zu anderen Größen wie Pt-Gehalt oder Partikeldichte herzustellen. Die hier gezeigten Daten belegen die Hypothese zumindest teilweise. Sie bestätigen eindeutig den vermuteten Einfluss der Partikeldichte auf die Polymerzerersetzung. Es fehlt lediglich ein Datenpunkt, der die Degradationshemmende Wirkung von Pt belegt, d. h. aus dem hervor geht, dass die Polymerzerersetzung im Fall von Pt-Abscheidungen mit hoher Partikeldichte geringer ist, als bei der Membran die keine Pt-Abscheidungen enthält. Jedoch ist dies bereits anhand der Ergebnisse zu Membranen mit hohem Pt-Gehalt von RODGERS *et al.* [116] sowie in [106], [111], [112] dargelegt.

¹² nach eigener Berechnung (siehe Anhang A 2)

Aus dem Vergleich mit den Daten von RODGERS *et al.* kann außerdem eine Erkenntnis über die Gewichtung der Größen der Partikelverteilung gewonnen werden. Betreffend der Partikelgröße nahmen GUMMALLA *et al.* an, dass der Durchmesser eines Pt-Partikels und dessen Reichweite Radikale einzufangen umgekehrt proportional zueinander sind [115]. Das würde bedeuten, mit zunehmendem d_p nimmt FER ab. Bei RODGERS *et al.* war dieser Zusammenhang gegeben. In den hier vorliegenden Daten besteht jedoch die inverse Abhängigkeit: FER nimmt mit d_p zu. Diese Unstimmigkeit deutet darauf hin, dass der Einfluss von d_p auf die Radikale eine untergeordnete Rolle gespielt hatte und τ (bzw. l) der dominierende Faktor bei der Bildung bzw. Neutralisation von Radikalen war.

In der bisherigen Diskussion wurde die Referenzmembran noch nicht berücksichtigt. Nach Abb. 7-14 zu urteilen, ist der gefundene Zusammenhang zwischen FER und τ bei ihr nicht gültig. Dafür ist ihre relativ hohe F-Emission, gemessen an der geringen Partikeldichte, immer noch um eine Größenordnung zu gering. Allerdings erlauben die unterschiedlichen Bedingungen wie Position und Verteilung der Pt-Abscheidungen keinen direkten Vergleich mit den Pt-imprägnierten Membranen.

7.2.3.3 Elektrische Leitfähigkeit und H₂-Permeabilität der Membran

Die Änderung der elektrischen Leitfähigkeit, $\Delta\sigma_{elektr}$, und der H₂-Permeabilität, $\Delta\dot{V}_{H_2}$, variierte (im Vorzeichen) innerhalb der Testzellen deutlich ohne dabei einen Trend erkennen zu lassen. Dies ist die Folge der verschiedenen Einflüsse aus Wasseradsorption an Pt-Partikeln, Membranbehandlung und Membrandegradation. Dabei ist auffällig, dass bei fast allen MEAs $\Delta\sigma_{elektr}$ und $\Delta\dot{V}_{H_2}$ im Vergleich zueinander ein unterschiedliches Vorzeichen haben. Wie im Folgenden erläutert wird, war vermutlich die Wasseraufnahme der Membran dafür verantwortlich. Sie scheint auch die Ursache für die unterschiedlichen Eigenschaftsänderungen von Pt-imprägnierten und Referenzmembran gewesen zu sein.

Da in diesem Experiment die intrinsischen Membraneigenschaften untersucht werden, ist es nötig den Einfluss der Dickenzunahme auf die Eigenschaften auf-

grund des Membranquellens (vgl. Abb. 7-11) von der Betrachtung auszuschließen. Hierzu wird für die Permeabilitätsbetrachtung die aus der Messung bestimmte H_2 -Permeabilität $\dot{V}_{H_2}^*$ auf die Membrandicke d_M bezogen ($\Delta\dot{V}_{H_2} = \Delta(\dot{V}_{H_2}^* \cdot d_M^{-1})$). Das genaue Vorgehen hierbei ist in Anhang A 3 beschrieben. Die Änderung der Permeabilität $\Delta\dot{V}_{H_2}$ beinhaltet folglich nur die Änderung des Diffusionskoeffizienten und repräsentiert somit die Änderung der intrinsischen Membraneigenschaften. Die Untersuchung der elektrischen Eigenschaft erfolgt über die Betrachtung der elektrischen Leitfähigkeit $\Delta\sigma_{elektr}$. Diese Größe ist definitionsgemäß auf d_M bezogen (siehe Gl.(4.4)), wodurch der Einfluss der Dickenänderung eliminiert ist. Wie in Anhang A 4 erklärt ist, deckt sich diese Berechnung mit den gemessenen Daten.

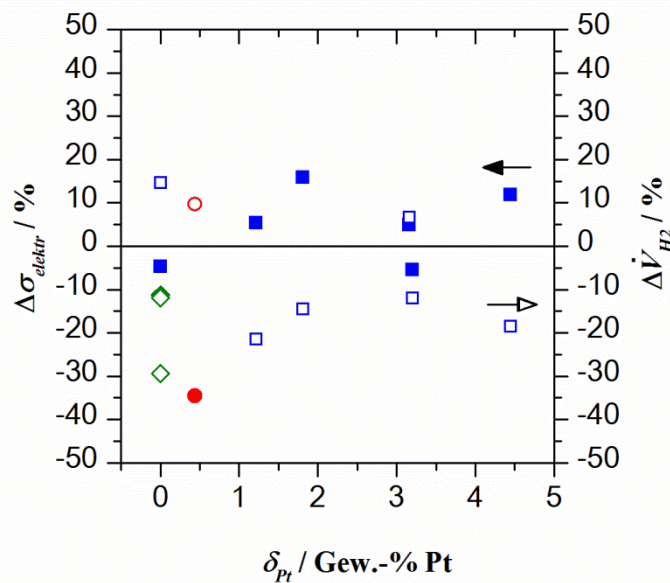


Abb. 7-15: Prozentuale Änderung der elektrischen Leitfähigkeit $\Delta\sigma_{elektr}$ (volle Symbole) und der H_2 -Permeabilität $\Delta\dot{V}_{H_2}$ (offene Symbole) nach dem Degradationstest. Enthalten sind die Daten für die Referenz-MEA (●, ○), die unbehandelten MEAs (◆, ◇) und die behandelten/Pt-imprägnierten MEAs reduziert mit Pentanol (■, □). Die Werte wurden durch Analyse der CV- bzw. EIS-Messergebnisse bestimmt.

Abb. 7-15 zeigt die beiden spezifischen Eigenschaften in Abhängigkeit von δ_{Pt} . $\Delta\sigma_{elektr}$ variiert zwischen +15,8 % und -34,5 %, $\Delta\dot{V}_{H_2}$ zwischen +14,7 % und -29,4 %. Diese Streuung der Daten deutet darauf hin, dass sich die Membraneigenschaften unabhängig von δ_{Pt} entwickelt hatten. Höchstwahrscheinlich ist dies das Ergebnis der sich überlagernden Einflüsse aus Selbstbefeuchtung der Membran (δ_{Pt}), Membrandegradation (FER) und Membranvorbehandlung. Prinzipiell erhöht die Wasseraufnahme σ_{elektr} , wogegen der Verlust von Sulfonsäuregruppen durch Ionomerzersetzung zu einer Abnahme von σ_{elektr} führt. Da sich die Wasseraufnahme durch Pt-Abscheidungen verstärkt, nahm σ_{elektr} in den Pt-imprägnierten Membranen während des Betriebs überwiegend zu. Die Permeabilität entwickelte sich konträr zu σ_{elektr} , was sich in der nahezu symmetrischen Abbildung beider Größen (bezogen auf die Abszisse) in Abb. 7-15 bemerkbar macht.

Vermutlich war der Zusammenhang von $\Delta\sigma_{elektr}$ und $\Delta\dot{V}_{H_2}$ durch den Wassergehalt der Membran bedingt. Bezüglich des Zusammenhangs zwischen Wassergehalt und Gaspermeabilität der Membran stimmen die meisten Veröffentlichungen überein, dass die Permeabilität mit dem Wassergehalt ansteigt. Dies wurde mit dem zunehmenden intermolekularen Abstand zwischen befeuchteten Polymerketten erklärt [146]–[148]. Träfe dies auch bei den MEAs in diesem Experiment zu, hätte die nachgewiesene Wasseraufnahme bei den Pt-imprägnierten Membranen zu einer Zunahme der Permeabilität geführt. Jedoch trat bei den meisten MEAs der entgegengesetzte Effekt auf und $\Delta\dot{V}_{H_2}$ nahm ab. Diese Diskrepanz lässt sich mit den unterschiedlichen Testbedingungen erklären. Die erwähnten Studien beziehen sich auf die Wirkung der Erhöhung der Gasbefeuchtung (bis zu 100 % r.F.). Die MEAs in diesem Experiment wurden allerdings bereits mit 100 % r.F. betrieben, bevor zusätzlich Wasseradsorption d. h. Selbstbefeuchtung hinzukam. Der in der Literatur beschriebene Effekt muss hier also nicht zutreffend gewesen sein. Vielmehr erscheint es plausibler, dass das zusätzliche, an den Pt-Abscheidungen adsorbierte Wasser die Permeation im Laufe des Tests blockiert hatte. Hinzu kommt die Volumenausdehnung der Pt-

imprägnierten Membran. Diese ist bereits im getrockneten Zustand nach Ausbau aus den Zellhaltern signifikant. Es ist deshalb davon auszugehen, dass sich das Volumen während des Betriebs noch stärker ausgedehnt hatte. Vermutlich waren die Membranen folglich stärker komprimiert und hatten eine dichtere Mikrostruktur, wodurch die Permeation weiter abgenommen hat [149].

Dagegen scheint der Fall bei der Referenz-MEA anders zu gewesen zu sein. Im Gegensatz zu den unbehandelten und den mit Pentanol behandelten Membranen (mit der Testdauer von 140 h), wurde die Membran während des Tests dünner. Offensichtlich dominierte hier die Membranzersetzung, während die Wasseraufnahme vernachlässigbar war. Die geringe Wasseraufnahme der Referenzmembran wird durch den Vergleich mit der MEA mit $\delta_{Pt} = 1,2$ Gew.-% Pt deutlich. Beide MEAs hatten eine ähnlich hohe FER, allerdings war die Änderung der Membrandicke bei der Referenzmembran negativ ($-3,8 \pm 4,7 \mu\text{m}$) während sie bei der Pt-imprägnierten Membran positiv war ($2,1 \pm 3,6 \mu\text{m}$). Daraus kann geschlossen werden, dass die Dickenänderung der Referenzmembran von der Polymerzerersetzung bestimmt war. Demnach war die Permeation in der Membran nicht bzw. weitaus weniger von aufgenommenem Wasser beeinträchtigt. Die Zunahme der Permeation ($\Delta\dot{V}_{H_2} > 0$) kann deshalb auf eine Zunahme der „Membranporosität“ aufgrund von Ionomerzerersetzung zurückgeführt werden. (Die Änderung der Membrandicke hat keinen Einfluss in $\Delta\dot{V}_{H_2}$). Dies erklärt auch die hohe Abnahme von σ_{elektr} von 34,5 %. Anscheinend wurde der Verlust von Sulfonsäuregruppen bei der Referenzmembran nicht durch die Aufnahme von Wasser kompensiert.

7.3 Fazit

Im Fokus dieses Kapitels stand die Untersuchung von Membranen in denen Pt-Abscheidungen homogen verteilt sind. Hierbei wurde untersucht, wie sich der Pt-Gehalt und die Verteilung der via Imprägnierung erzeugten Abscheidungen auf die Eigenschaften und die Degradation der Membran auswirken. Außerdem

wurden die Pt-imprägnierten Membranen mit einer Membran verglichen, in der sich Pt-Partikel in Form des typischen Pt-Bands während des Betriebs abgeschieden hatten.

Bei der Degradation der Membran während des OCV-Betriebs zeigte sich, dass die Polymerzersetzung mit der Verteilungsdichte der Pt-Partikel korreliert und nicht mit deren Massenanteil. Diese experimentellen Ergebnisse bestätigen damit die Theorie über den Einfluss der Partikeldichte auf die Membrandegradation [115].

Der Massentransport in der Membran wurde von Pt-Abscheidungen nicht direkt durch deren Präsenz, sondern indirekt über deren Wirkung auf die Wasseraufnahme und Zersetzung der Membran beeinflusst. Das heißt, ein eindeutiger Einfluss auf die intrinsischen Membraneigenschaften konnte nicht festgestellt werden. Allerdings adsorbierte Wasser an den Pt-Abscheidungen, was vor allem bei den Pt-imprägnierten Membranen ausgeprägt war. Dadurch stieg der Wassergehalt in der Membran mit zunehmendem Pt-Gehalt und die Membran wurde dicker. Mit diesen Änderungen änderten sich auch der elektrische Widerstand und die Gaspermeabilität der Membran. Außerdem führte die zusätzliche Wasseraufnahme zu einer erhöhten Sensitivität der Zelleistung gegenüber der Befeuchtung. Aufgrund des Membranquellens konnte die Änderung der Membrandicke nicht mehr zur zusätzlichen Bewertung der Polymerzersetzung herangezogen werden.

Die Pt-Abscheidungen die künstlich erzeugt wurden unterschieden sich in ihrer Verteilung deutlich von denen, die sich während des Betriebs gebildet hatten. Dies betraf vor allem die Homogenität und Dichte der Verteilung sowie die Größe und den Abstand der Partikel. Dadurch traten bei den Pt-imprägnierten Membranen Effekte wie die Zunahme des Wassergehalts deutlicher in Erscheinung, wodurch das Betriebsverhalten nicht dem einer normalen Membran bzw. einer Membran mit Pt-Band entsprach. Allerdings sind die Pt-imprägnierten Membranen zur Untersuchung des Einflusses der Partikelverteilung von Pt geeigneter als

die Membranen mit Pt-Band, da die Partikel bezüglich Ort und Größe gleichmäßiger verteilt sind.

8 Degradationseinfluss der elektrochemischen Bedingungen an Pt-Partikeln

Das Ziel dieser Untersuchung ist zu überprüfen, ob das elektrochemische Potential an den Pt-Abscheidungen in der Membran das Ausmaß der Ionomerzerersetzung beeinflusst. Dafür wurde in diesem Experiment ein Pt-Band mittig in der Membran einer MEA erzeugt und dessen elektrochemisches Umfeld über die Partialdrücke von H_2 und O_2 geändert. Dazu wurde die MEA entweder mit H_2 /Luft oder mit $H_2(20\%)+N_2/O_2$ versorgt, so dass das Pt-Band, wie in Abb. 8-1 schematisch dargestellt ist, theoretisch entweder im anodischen oder im kathodischen Bereich lag.

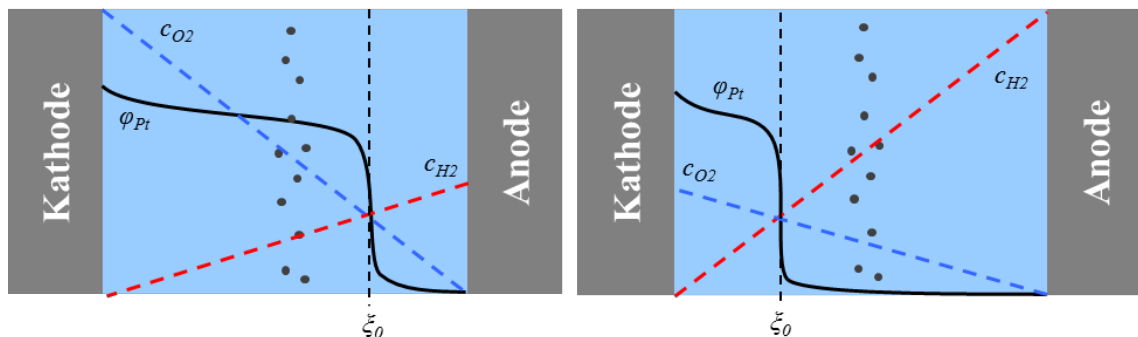


Abb. 8-1: Schematische Darstellung der elektrochemischen Bedingungen in der Membran mit Pt-Band bei $H_2(20\%)+N_2/O_2$ (links) und H_2 /Luft (rechts). Links liegt das Pt-Band in kathodischer, rechts in anodischer Umgebung. In dieser Darstellung ist der Reaktantenverbrauch an den Pt-Abscheidungen in den Konzentrationsprofilen nicht berücksichtigt.

Die elektrochemischen Bedingungen am Pt-Band werden wesentlich von dessen Ausbildung (Partikelverteilung) und der Membranpermeabilität bestimmt. Diese beiden Faktoren können allerdings stark variieren, wie aus vorangegangenen eigenen Messungen hervorgegangen ist. Auf die im Experiment tatsächlich vor-

handenen elektrochemischen Bedingungen kann somit erst nach der Analyse des Pt-Bands und der theoretischen Untersuchung der Reaktantenpermeation in der Membran geschlossen werden. Neben der standardmäßig durchgeführten *post mortem* Untersuchung des Pt-Bands wurden deshalb zudem die elektrochemischen Bedingungen am Pt-Band simulativ untersucht. Die theoretische Betrachtung erfolgte in Zusammenarbeit mit MOHAMMAD J. ESLAMIBIDGOLI von der Simon Fraser University in Vancouver, Kanada.

8.1 Experimentelle Untersuchung

8.1.1 Experiment

8.1.1.1 Beschreibung

Bei einem Pt-Band, das sich auf natürliche Weise bildet, ändern sich Konzentration und Verteilung der Pt-Abscheidungen durch die stetige Zufuhr von Pt-Ionen. Da sich dies auch auf die Höhe der Degradation auswirkt, musste die Änderung der Zusammensetzung des Pt-Bands während des Degradationstests dieses Experiments möglichst vermieden werden. Deshalb wurde der normalerweise kontinuierliche Prozess der Pt-Bandbildung durch eine geeignete Wahl des MEA-Designs und der Betriebsbedingungen (siehe Abb. 8-2) nach einer bestimmten Dauer gestoppt. Der diesbezüglich entscheidende Faktor im MEA-Design war die Verwendung einer Elektrode mit hoher Pt-Stabilität und einer Gegenelektrode mit geringer Pt-Stabilität.

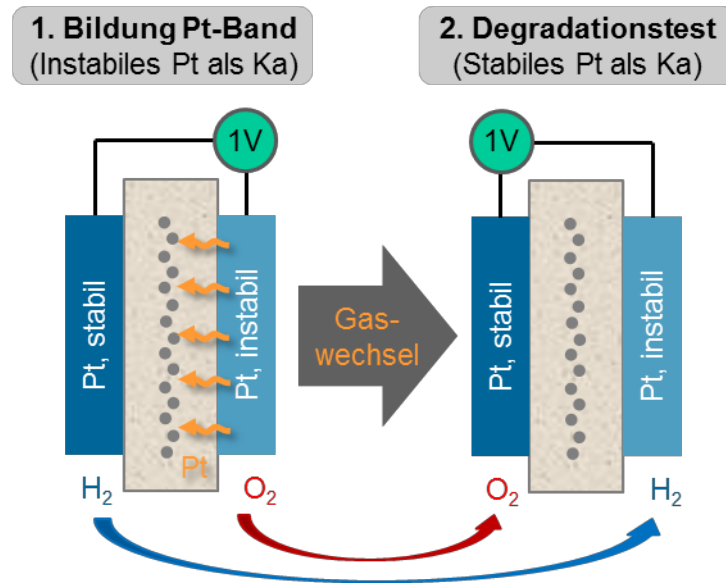


Abb. 8-2: Die unterschiedlichen Phasen des Experiments. In Phase 1 wird zunächst ein Pt-Band erzeugt. In Phase 2 wird die weitere Ausbildung des Pt-Bands durch den Gaswechsel gestoppt.

Im Experiment wurde in Phase 1 zunächst ein Pt-Band in der Membran erzeugt, indem die Elektrode mit geringer Pt-Stabilität als Kathode und unter Sauerstoffzufuhr bei 1 V betrieben wurde. Dadurch löste sich Pt aus ihrer Katalysatorschicht und wurde in der Membran durch H₂ von der Anode reduziert und somit abgeschieden. Die Dauer von Phase 1 bestimmte das Ausmaß der Abscheidung von Pt in die Membran. Die Position des Pt-Bands wurde über den Partialdruck von H₂ und O₂ gesteuert (siehe Gl. (3.11)).

Nach der Bildung des Pt-Bands wurden die Elektrodenseiten für den Degradationstest (Phase 2) gewechselt. Hierfür wurde die Reaktantenzufuhr an den Elektroden getauscht. Von nun an wurde die Elektrode mit hoher Stabilität als Kathode und jene mit geringer Stabilität als Anode betrieben. Dadurch wurde die weitere Abscheidung von Pt während des Degradationstests vermieden.

Zur Bestimmung der Membranzersetzung wurde die Fluoridkonzentration im Kondensat analysiert. Die Querschnitte der MEAs wurden *post mortem* mit REM/EDX untersucht.

8.1.1.2 Testzelle

Das Experiment erforderte einen MEA-Typ, der eine Elektrode mit hoher und eine mit geringer Pt-Stabilität aufwies. Nach den Ergebnissen aus Kapitel 6 wurde die Halb-CCM von Ion Power als Basis jeder MEA gewählt. Darin wurde die Nafion[®]-Membran des Typs NR-211 verwendet, die vom Hersteller einseitig mit einer reaktiven Schicht ($A = 25 \text{ cm}^2$) versehen war, welche eine hohe Pt-Löslichkeit aufwies. Als Gegenelektrode wurde der Elektrodentyp „DLR-Pt-Pulver“ per DLR-Trockensprühverfahren aufgebracht, der aufgrund der großen Pt-Kristallite eine hohe Stabilität besaß. Das Pulver bestand aus Pt-Mohr (HiSPEC 1000, Johnson Matthey Fuel Cells) und 30 Gew.-% Nafion[®] (gemahlenes NR-50, DuPont). Die Pt-Beladung beider Elektroden lag bei $0,3 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$. Die beschichtete Membran (CCMs) wurde beidseitig mit GDLs (Sigracet GDL 25 BC, SGL Technologies) für 4 min bei 160 °C mit 690 N cm^{-2} verpresst. Abschließend wurde der frei liegende Membranrand verstärkt, indem beidseitig Klebeband aus Polyimid (Kapton, DuPont) aufgeklebt wurde.¹³

8.1.1.3 Testprozedur

Zunächst wurde die MEA mit ihrer instabileren Elektrode als Kathode betrieben. In dieser Anordnung wurden sie bei einer Zelltemperatur sowie Befeuchtertemperaturen von 80 °C für ca. 12 h bei $i = 0,5 \text{ A cm}^{-2}$ vorkonditioniert, wobei ihr 120 slpm H_2 und 400 slpm Luft unter Umgebungsdruck zugeführt wurden.

Nach der Vorkonditionierung wurde eine Referenzmessung (ohne Pt-Abscheidungen) mit $\text{H}_2(20 \%) + \text{N}_2/\text{O}_2$ und H_2/Luft für jeweils ca. 22 h bei OCV gemacht. Dabei betragen die Durchflüsse beidseitig 100 slpm (Kathodengas) bei dem beidseitig gleichen Druck von 110 kPa.

¹³ Ohne diese Randverstärkung kam es zum frühzeitigen Versagen der dünnen N211-Membran (ca. $25 \text{ }\mu\text{m}$) während des Degradationstests.

Danach folgte die Phase der Erzeugung des Pt-Bands in der Membran für die Dauer von 30 h. Bei unveränderter Anordnung wurde die stabile Elektrode (hier Anode) mit 100 slpm H₂ und die instabile Elektrode (hier Kathode) mit 100 slpm O₂ versorgt. Zur Auflösung von Pt wurde währenddessen mit einem Netzgerät (Voltcraft, VSP 1220) eine Zellspannung von 1 V angelegt. Für die beabsichtigte mittige Abscheidung des Pt-Bands (siehe Gl. (3.12)) wurden, unter der Annahme von $\beta = 0,5$, die Drücke von $p_{H_2} = p_{O_2} = 110$ kPa gewählt. Im Anschluss an diese Phase wurden beide Elektrodenseiten für 30 min mit gesättigtem N₂ gespült.

Für die nachfolgende Phase der Membrandegradation wurde die Zelle im Teststand gedreht, so dass nun stabile Elektrode die Kathode war. In dieser Anordnung wurde die Zelle für 2 h bei $i = 0,32$ A cm⁻² konditioniert. Im Degradationstest wurde diese MEA dann bei OCV in den in Tabelle 8-1 aufgelisteten Betriebspunkten unter serieller Versuchsführung für jeweils 24 h betrieben. Die Betriebspunkte unterscheiden sich in der Zusammensetzung und im Druck von Anoden- und Kathodengas, um die Position des Potentialsprungs bzw. die elektrochemische Umgebung des Pt-Bands zu variieren. Beide Gase wurden wie zuvor mit 100 slpm zugeführt. Die Zelltemperatur lag bei 80 °C, die Befeuchtertemperaturen bei 77 °C. Zur Fluoridanalyse (siehe Kapitel 4.4.1) wurde das Kondensat während jedes Betriebspunktes in PE-Flaschen gesammelt. Um im Kondensat Verunreinigungen aus dem vorherigen Betriebspunkt zu vermeiden, wurde mit dem Auffangen des Kondensats erst ca. 1 h nach Beginn des neuen Betriebspunktes begonnen.

Nr.	An-Gas	p _{H2} / kPa	Ka-Gas	p _{O2} / kPa	ξ ₀ / -	Bemerkung
1	H ₂	110	Luft	23	0,83	ohne Pt
2	H ₂ + N ₂	23	O ₂	110	0,17	ohne Pt
-	H ₂	110	O ₂	110	0,50	Erzeugung Pt-Band
3	H ₂ + N ₂	23	O ₂	110	0,83	mit Pt-Band, kathod., 110 kPa
4	H ₂	110	Luft	23	0,17	mit Pt-Band, anod., 110 kPa
5	H ₂	110	Luft	23	0,17	mit Pt-Band, anod., 110 kPa
6	H ₂ + N ₂	23	O ₂	110	0,83	mit Pt-Band, kathod., 110 kPa
7	H ₂	150	Luft	32	0,17	mit Pt-Band, anod., 150 kPa
8	H ₂ + N ₂	30	O ₂	150	0,83	mit Pt-Band, kathod., 150 kPa
9	H ₂ + N ₂	26	O ₂	130	0,83	mit Pt-Band, kathod., 130 kPa
10	H ₂	130	Luft	27	0,17	mit Pt-Band, anod., 130 kPa

Tabelle 8-1: Betriebspunkte des Tests in zeitlicher Reihenfolge. Die Betriebspunkte wurden bei der MEA seriell eingestellt. Der Wert von ξ_0 ist nach Gl. (3.12) mit der Annahme von $\beta = 0,5$ geschätzt.

8.1.1.4 *Ex-situ* Analytik

Zur Analyse der Verteilung von Pt-Abscheidungen in der Membran wurde nach dem Betrieb (EOT) eine Probe aus der Zellmitte entnommen, präpariert und mit REM/EDX untersucht. Am Probenquerschnitt wurden REM-Bilder des Pt-Bands an drei unterschiedlichen Stellen aufgenommen (Messbedingungen siehe Kapitel 4.4.2). Anhand dieser Bilder wurden die Verteilungsgrößen d , l und τ bestimmt. Für die dafür benötigte Elektronenaustrittstiefe h wurde der Wert von $h^* = 102$ nm angenommen. Dieser Wert wurde in Kapitel 7.2.1 für die gleichen Messbedingungen und die gleichen Materialien ermittelt. Die Probenpräparation, die Messbedingungen und die Berechnung der Verteilungsgrößen sind in Kapitel 7.1.4 beschrieben.

8.1.2 Ergebnisse

8.1.2.1 Verteilung der Pt-Abscheidungen

Wie in der REM-Aufnahme in Abb. 8-3 zu sehen ist, hat sich wie beabsichtigt ein Pt-Band in der Membran gebildet. Die Ausprägung ist allerdings nicht stark, weshalb die Pt-Konzentration bezogen auf den ganzen Membranquerschnitt unterhalb der Detektionsgrenze von EDX lag. Das Pt-Band ist ca. 2,5 μm breit und hat einen Abstand von ca. 13 μm zur instabilen Elektrode. Es liegt somit im

ca. 24 μm dicken Membranquerschnitt mittig bei $\zeta_{Pt} \approx 0,54$ (bezogen auf die instabile Elektrode als Anode). Unter der Annahme von $\zeta_0 = \zeta_{Pt} = 0,54$ ergibt sich nach Gl. (3.18) für diesen Fall für β ein Wert von 0,59. Damit weicht die Position des Pt-Bands von der mit $\beta = 0,50$ abgeschätzten Position bei $\zeta_{Pt} \approx \zeta_0 = 0,50$ in akzeptablem Maß ab.

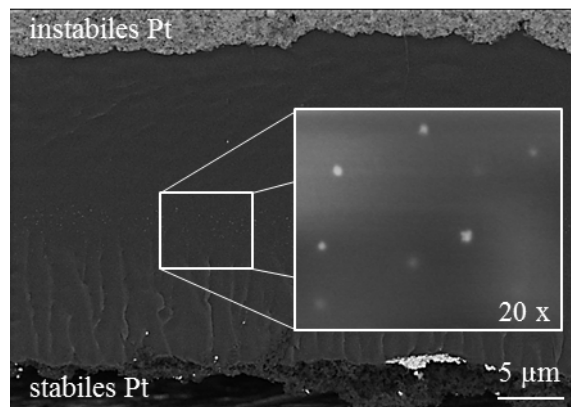


Abb. 8-3: REM-Aufnahme des Membranquerschnitts. Die Position des Pt-Bands liegt bei ca. $\zeta_{Pt} = 0,54$ (bezogen auf die instabile Elektrode als Anode).

Die Pt-Abscheidungen konzentrieren sich üblicherweise an der Stelle des Pt-Bands, sind aber auch zwischen Band und stabiler Elektrode (normalerweise Anode) zu finden. Bei dieser MEA wurden Anoden- und Kathodenseite in Phase 2 jedoch getauscht, so dass sich die Pt-Abscheidungen im ursprünglich anodischen Bereich durch dessen Änderung zum kathodischen Bereich z. T. wieder aufgelöst und im Pt-Band abgeschieden hatten. Im Pt-Band sind die Pt-Partikel gewöhnlich größer und somit stabil(er). Entsprechend sind bei dieser MEA außerhalb des Pt-Bands kaum Pt-Abscheidungen zu finden. Deshalb wurde die Pt-Verteilung nur anhand von REM-Bildern aus dem Pt-Band analysiert. Die Ergebnisse der Analyse sind in Tabelle 8-2 aufgeführt. Von der Größe und dem Abstand sind die Abscheidungen mit denen in der Referenz-MEA aus dem vorherigen Kapitel vergleichbar (MEA mit $\delta_{Pt} = 0,4$ Gew.-% Pt in Abb. 7-6).

Parameter	Beschreibung	Wert
-	Anzahl analysierter Partikel	195
r_0	Mittlerer Partikelradius	$12,7 \pm 2,1$ nm
l	Mittlerer Partikel-Mindestabstand	$216,4 \pm 118,1$ nm
τ	Partikeldichte in Membran	$1,90 \times 10^{-7}$ nm ⁻³

Tabelle 8-2: Ergebnis der Analyse der Partikelverteilung im Pt-Band.

8.1.2.2 Polymerzersetzung

Die FER-Daten deuten nicht direkt auf einen Einfluss des elektrochemischen Zustands der Pt-Abscheidungen hinsichtlich der Polymerzersetzung hin. Nach der Bildung des Pt-Bands war FER deutlich erhöht und zwar unabhängig davon, ob es sich in anodischer oder kathodischer Umgebung befand.

Die FER sämtlicher Betriebspunkte ist in Abb. 8-4 zu sehen. Wie nachfolgend erläutert wird, wirkten sich in diesem Test mehrere Faktoren auf FER aus. Prinzipiell steigt FER mit dem Druck der Reaktanten, da dadurch deren Permeation in der Membran zunimmt. Dieser Effekt ist bei der Erhöhung von 110 auf 150 kPa erkennbar, jedoch nicht mehr bei der folgenden Reduzierung auf 130 kPa. Hier nahm FER nur geringfügig ab (8 und 9) bzw. in den anodischen Betriebspunkten sogar zu (7 und 10). Die zusätzliche signifikante Abnahme der OCV-Zellspannung, E_{OCV} , (siehe Symbole in Abb. 8-4) deutet darauf hin, dass sich im Laufe des Degradationstests ein Loch in der Membran gebildet hat, in deren Folge sich ein Mischpotential an den Elektroden eingestellt hatte. Das Loch konnte zwar bei der *post mortem* Inspektion dieser MEA nicht lokalisiert werden, jedoch ist solch ein Versagen von anderen MEAs gleichen Typs aus eigenen Messungen bereits bekannt.¹⁴ Es muss also davon ausgegangen werden, dass H₂ und O₂ aufgrund des Gasdurchtritts in zunehmendem Maße miteinander reagiert haben, wodurch es zu vermehrter Bildung von H₂O₂ und Radikalen kam, infolgedessen FER über die Betriebsdauer hinweg gestiegen ist. Eine Korrektur

¹⁴ Um dem entgegenzuwirken wurden die MEAs vor Testbeginn am Membranrand mit Kapton-Klebeband verstärkt. In eigenen Tests zeigte sich, dass sich dadurch die Lochbildung an der Elektrodenkante verzögern lässt.

der FER-Daten ist aufgrund der parallelen Abhängigkeiten von Druck und Gasdurchtritt kaum möglich, weshalb letztlich darauf verzichtet wurde. Bei aufeinander folgenden Betriebspunkten ist der Einfluss des zunehmenden Gasdurchtritts am geringsten, weshalb die Betriebspunkte zumindest untereinander qualitativ verglichen wurden.

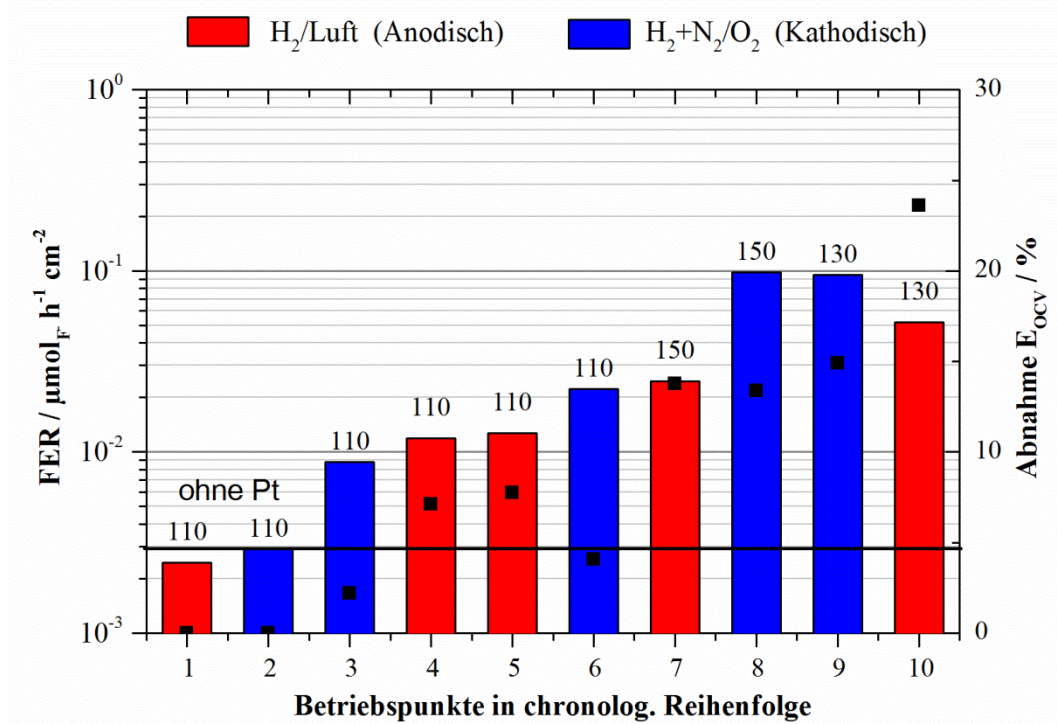


Abb. 8-4: FER (Balken) und prozentuale Abnahme von E_{OCV} (■) in den Betriebspunkten. Die Werte über den Balken geben den Druck von Anoden- und Kathodengas in kPa an. Die Abnahme von E_{OCV} ist auf die Referenzwerte (Betriebspunkte 1 und 2: Membran noch ohne Pt-Abscheidungen) bezogen.

So geht aus den Daten eindeutig hervor, dass die Pt-Abscheidungen zu erhöhter und in keinem Fall zu gehemmter Membrandegradation geführt hatten. Das bedeutet, dass die elektrochemische Umgebung des Pt-Bands keinen direkten Einfluss auf dessen prinzipielle Wirkung hatte. Allerdings kann daraus nicht geschlossen werden, dass das elektrische Potential keinen Einfluss hat. Denn hier muss auch die gleichzeitige Änderung der Konzentration bzw. des Partialdrucks

der Reaktanten berücksichtigt werden (21 bis 150 kPa).

Chemische Degradation findet nur statt sofern sowohl H_2 als auch O_2 vorhanden sind. Außerdem nimmt sie mit steigender Konzentration beider Spezies zu, wie LIU *et al.* nachwiesen [74]. Ihren Messdaten zu Folge würde eine Erhöhung des H_2 -Partialdrucks von 20 kPa auf 110 kPa (bei unverändertem O_2 -Partialdruck von 215 kPa) einen Anstieg der relativen FER von ungefähr 2 % auf 40 % bedeuten. Im umgekehrten Fall, d. h. bei der alleinigen Änderung des O_2 -Drucks und einem H_2 -Partialdruck von 215 kPa, würde sich FER ungefähr von 20 % auf 70 % erhöhen. Daraus ergibt sich eine Änderung von 38 % bzw. 50 %. Für einen Wechsel von kathodischen zu anodischen Bedingungen, wie in diesem Experiment, würde aus der beidseitigen Partialdruckänderung die FER-Nettoänderung von $-50 \% + 38 \% = -12 \%$ resultieren. Auch wenn die Testbedingungen dieses Experiments leicht von denen in [74] abweichen, kann daraus der Trend abgeleitet werden, dass FER aufgrund des Druckeinflusses abnimmt, wenn von den kathodischen zu anodischen Bedingungen gewechselt wird bzw. zunimmt wenn die Änderung in umgekehrter Richtung erfolgt. Genau dieser Effekt zeigt sich auch in diesem Experiment, mit der Ausnahme des Wechsels von 3 auf 4. Den gegensätzlichen Einfluss haben der Hypothese nach die elektrochemischen Bedingungen, d. h. Reaktantenkonzentrationen und elektrisches Potential. Pt-Abscheidungen sollten in anodischer Umgebung zu vermehrter Radikalbildung und dementsprechend zu höherer FER führen. Dieser Effekt ist in den Daten allerdings nicht zu erkennen.

Es stellt sich deshalb die Frage, inwieweit ein Einfluss der elektrochemischen Verhältnisse bei den gewählten Bedingungen dieses Experiments überhaupt vorlag. Um dies zu überprüfen, werden die elektrochemischen Bedingungen an den Pt-Abscheidungen für diese spezielle MEA im Folgenden simuliert.

8.2 Simulative Untersuchung

Diese theoretische Untersuchung erfolgte in Zusammenarbeit mit MOHAMMAD J. ESLAMIBIDGOLI von der Simon Fraser University in Vancouver, Kanada. Er führte die Simulation basierend auf seinem physikalisch-analytischen Modell [117] durch.

8.2.1 Modellierung und Simulation

Das verwendete Modell basiert auf einem Kontinuumsmodell einer Membran mit gleichmäßig verteilten Pt-Abscheidungen (und ohne Elektroden), in der die Permeationsflüsse von H_2 und O_2 mit den elektrochemischen Reaktionen HOR und ORR an den Pt-Abscheidungen gekoppelt sind. Damit können die lokalen Konzentrationen von H_2 und O_2 in der Membran und das lokale elektrische Potential an den Pt-Abscheidungen berechnet werden.

Die im Modell angenommene gleichmäßige Pt-Verteilung repräsentiert für den hier vorliegenden Fall einer ungleichförmigen Pt-Verteilung in Form eines Pt-Bands letztlich eine Annäherung. Diese Annäherung wird für die vorhandene geringe Pt-Konzentration jedoch als angemessen angesehen, da der Reaktantenverbrauch dabei niedrig ist und nur zu einer unwesentlichen Änderung der Konzentrationsprofile führt.

Für die Simulation erfordert das Modell Angaben zur Membrandicke und zur Verteilung der Pt-Abscheidungen in der Membran sowie zu ihren Betriebsbedingungen.

8.2.1.1 Physikalische Modellbeschreibung

Das Modell beschreibt die eindimensionale Diffusion der reaktiven Spezies H_2 bzw. O_2 von der Anoden- bzw. Kathodenseite durch die Membran. Auf ihrem Weg durch die Membran wird ein Anteil der Gase an den Oberflächen der Pt-Abscheidungen (sphärische Partikel) durch HOR (Gl. (2.1)) bzw. ORR (Gl.(2.2)) umgesetzt. Da die Pt-Partikel elektrisch isoliert sind, wird ihr elektrisches Potential durch die elektrochemische Reaktion festgelegt. Der Wert des Potentials am

Einzelpartikel ergibt sich aus der Bilanz der Ströme aus HOR und ORR. Die Bilanzierung hängt von der Limitierung der Reaktionen ab. Bei geringer Reaktantenkonzentration am Partikel ist die betreffende Reaktion durch Diffusion beschränkt, bei ausreichender Konzentration nur durch die Kinetik. Folglich ergeben sich für die Bilanz aus HOR und ORR vier Möglichkeiten: entweder sind beide Reaktionen kinetisch limitiert (1) oder diffusionslimitiert (2). Außerdem kann HOR kinetisch limitiert und ORR diffusionslimitiert (3) oder HOR diffusionslimitiert und ORR kinetisch limitiert (4) sein. Demnach hängt die Bilanzierung von den lokalen Konzentrationsunterschieden der Reaktanten in der Membran ab.

Wie die Visualisierung des Modells in Abb. 8-5 zeigt, kann die Membran anhand der Bilanz der diffusionslimitierenden Stromdichten in zwei Bereiche unterteilt werden. Zum einen in den anodischen Bereich ($x < x_0$), in dem die diffusionslimitierende Stromdichte von HOR, $j_{\text{HOR}}^{\text{diff}}$, höher ist als die von ORR, $j_{\text{ORR}}^{\text{diff}}$, so dass $j_{\text{HOR}}^{\text{diff}} > j_{\text{ORR}}^{\text{diff}}$ gilt. Im diesem Fall ist HOR durch die Kinetik und ORR normalerweise durch die Diffusion beschränkt. Das elektrische Potential der Partikel liegt nahe am HOR-Gleichgewichtspotential (0 V vs. RHE). Zum anderen in den kathodischen Bereich ($x > x_0$), in dem $j_{\text{HOR}}^{\text{diff}} < j_{\text{ORR}}^{\text{diff}}$ ist. Dort ist ORR durch die Kinetik und HOR normalerweise durch die Diffusion limitiert. Entsprechend nähert sich das Potential der Pt-Partikel ungefähr dem ORR-Gleichgewichtspotential (1,23 V vs. RHE). An der Stelle x_0 sind beide Stromdichten im Gleichgewicht ($j_{\text{HOR}}^{\text{diff}} = j_{\text{ORR}}^{\text{diff}}$) wodurch das dortige Pt-Potential zwischen dem ORR- und HOR-Gleichgewichtspotential liegt (siehe auch Kapitel 3.2.3.2).

Es wird außerdem angenommen, dass der transportlimitierende Stoff an Pt sehr schnell abreagiert, so dass dessen Konzentration an der Pt-Oberfläche, c_i^S , null ist. Das bedeutet im anodischen Membranbereich ist $c_{\text{O}_2}^S \approx 0$, im kathodischen Membranbereich ist $c_{\text{H}_2}^S \approx 0$. Dadurch kann j für den transportlimitierenden Stoff unabhängig von der Kinetik (Butler-Volmer-Gleichung) beschrieben werden.

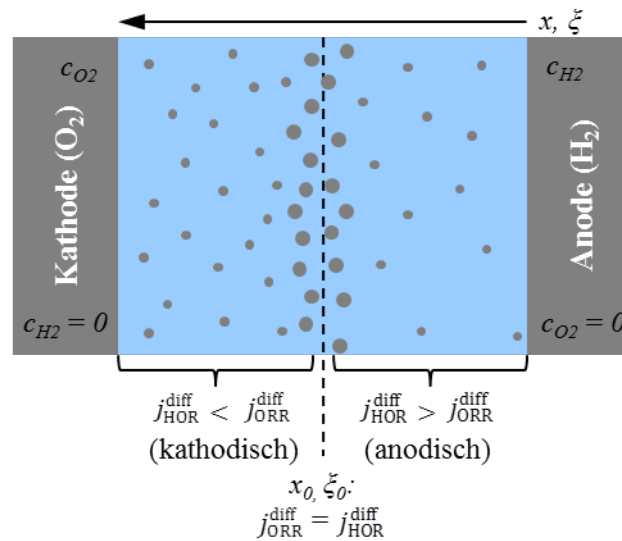


Abb. 8-5: Veranschaulichung des Modells. In der Membran mit Pt-Abscheidungen sind drei Bereiche berücksichtigt, welche die unterschiedlichen Verhältnisse von HOR zu ORR repräsentieren.

8.2.1.2 Mathematische Modellbeschreibung

Die elektrochemischen Reaktionen an den Pt-Abscheidungen, HOR und ORR, sind durch den Zusammenhang der erzeugten Stromdichte j und des elektrischen Potentials φ in Abhängigkeit von x , der absoluten Position in der Membran in Abstand zur Anode, beschrieben. Bei der Beschreibung von j aus den Reaktionen wird jeweils zwischen kinetisch kontrolliertem und diffusionskontrolliertem Fall unterschieden.

Die kinetisch kontrollierte Reaktion ist über den Butler-Volmer-Ansatz implementiert. Um eine analytische Lösung zu ermöglichen, wird die Stromdichte j an der Oberfläche der Pt-Partikel aus ORR bzw. HOR hier mit der folgenden modifizierten Form der Butler-Volmer-Gleichung (siehe hierzu Anhang A 5) beschrieben:

$$j_{\text{HOR}}^{\text{kin}} = 2 j_{\text{H}_2}^{\text{eq,ref}} \left(\frac{c_{\text{H}_2}(x)}{c_{\text{H}_2}^{\text{ref}}} \right) \sinh \left[\frac{F}{2RT} \varphi(x) \right] \quad (8.1)$$

$$j_{\text{ORR}}^{\text{kin}} = j_{\text{O}_2}^{\text{eq,ref}} \left(\frac{c_{\text{O}_2}(x)}{c_{\text{O}_2}^{\text{ref}}} \right) \exp \left[-\frac{F}{RT} (\varphi(x) - E_{\text{O}_2}^{\text{eq},0}) \right]. \quad (8.2)$$

(Austauschstromdichte für H₂- bzw. O₂-Redoxreaktion $j_{\text{H}_2}^{\text{eq,ref}}$ bzw. $j_{\text{O}_2}^{\text{eq,ref}}$ [A cm⁻²], lokale Konzentration von H₂ bzw. O₂, $c_{\text{H}_2}(x)$ bzw. $c_{\text{O}_2}(x)$ [mol cm⁻²], Referenzkonzentration von H₂ und O₂, $c_{\text{H}_2}^{\text{ref}}$ und $c_{\text{O}_2}^{\text{ref}} = 40,88 \times 10^{-6}$ mol cm⁻³ [150], Gleichgewichtsspannung von ORR, $E_{\text{O}_2}^{\text{eq},0} = 1,23$ V vs. RHE)

Für die diffusions-limitierten Reaktionen von H₂ ($z = 2$) und O₂ ($z = 4$) an einer sphärischen Pt-Abscheidung gelten nach Gl. (2.20) (mit $c_i(x) = c_i(r)$)

$$j_{\text{HOR}}^{\text{diff}} = 2 F c_{\text{H}_2}(x) \frac{D_{\text{H}_2}^{\text{nano}}}{r_0} \quad (8.3)$$

bzw.

$$j_{\text{ORR}}^{\text{diff}} = 4 F c_{\text{O}_2}(x) \frac{D_{\text{O}_2}^{\text{nano}}}{r_0}. \quad (8.4)$$

Hierin ist $D_{\text{H}_2}^{\text{nano}}$ bzw. $D_{\text{O}_2}^{\text{nano}}$ der Diffusionskoeffizient von H₂ bzw. O₂ in einer Nafion[®]-Membran auf nanoskopischer Ebene.

Elektrisches Potential der Pt-Abscheidungen

Um das Profil des elektrischen Potentials der Pt-Abscheidungen in der Membran, $\varphi(x)$, zu erhalten, werden die soeben formulierten Beziehungen nun mit den Bedingungen der Ladungsbilanz in den verschiedenen Membranbereichen (siehe Abb. 8-5) verknüpft.

Im anodischen Bereich der Membran ($x < x_0$) ist die Reaktion durch den O_2 -Transport limitiert, so dass

$$j_{\text{HOR}}^{\text{kin}} = j_{\text{ORR}}^{\text{diff}} \quad (8.5)$$

gilt.

Das Einsetzen der Gl. (8.1) und (8.4) in Gl. (8.5) mit anschließendem Auflösen nach $\varphi(x)$ resultiert in

$$\varphi(x) = \frac{2RT}{F} \sinh^{-1} \left[2 \frac{c_{O_2}(x)}{c_{H_2}(x)} \frac{F c_{H_2}^{\text{ref}} D_{O_2}^{\text{nano}}}{j_{H_2}^{\text{eq,ref}} r_0} \right]. \quad (8.6)$$

Im kathodischen Bereich der Membran ($x > x_0$) ist die Reaktion durch den H_2 -Transport limitiert. Entsprechend gilt

$$j_{\text{ORR}}^{\text{kin}} = j_{\text{HOR}}^{\text{diff}}. \quad (8.7)$$

In diesem Fall ergibt sich $\varphi(x)$ durch Einsetzen von Gl. (8.2) und (8.3) und Auflösen zu

$$\varphi(x) = E_{O_2}^{\text{eq},0} - \frac{RT}{F} \ln \left[2 \frac{c_{H_2}(x)}{c_{O_2}(x)} \frac{F c_{O_2}^{\text{ref}} D_{H_2}^{\text{nano}}}{j_{O_2}^{\text{eq,ref}} r_0} \right]. \quad (8.8)$$

An der Stelle $x = x_0$ sind beide Reaktionen diffusionskontrolliert, so dass

$$j_{\text{HOR}}^{\text{diff}} = j_{\text{ORR}}^{\text{diff}} \quad (8.9)$$

gilt. Durch Einsetzen von Gl. (8.3) und (8.4) wird aus (8.9)

$$2c_{O_2}(x_0)D_{O_2}^{\text{nano}} = c_{H_2}(x_0)D_{H_2}^{\text{nano}}. \quad (8.10)$$

Sofern $c_{O_2}(x_0)$ und $c_{H_2}(x_0)$ bekannt sind, kann daraus x_0 berechnet werden. Die vierte Möglichkeit der j -Bilanz ist die Limitierung von HOR und ORR durch die Reaktionskinetik, so dass gilt

$$j_{\text{HOR}}^{\text{kin}} = j_{\text{ORR}}^{\text{kin}} \quad (8.11)$$

Für diesen Fall ergibt sich das Potentialprofil durch Einsetzen der Gl. (8.1) und (8.2) in Gl. (8.11) mit anschließendem Auflösen nach $\varphi(x)$ zu

$$\varphi(x) = \frac{2RT}{F} \ln \left[\frac{12^{1/3} + \left(\kappa(x) + \sqrt{((\kappa(x))^2 - 12)} \right)^{2/3}}{18^{1/3} + \left(\kappa(x) + \sqrt{((\kappa(x))^2 - 12)} \right)^{1/3}} \right], \quad (8.12)$$

mit

$$\kappa(x) = 9 \left[\frac{c_{O_2}(x) j_{O_2}^{\text{eq,ref}}}{c_{H_2}(x) j_{H_2}^{\text{eq,ref}}} \right] \exp \left(\frac{FE_{O_2}^{\text{eq},0}}{RT} \right). \quad (8.13)$$

Die Gleichungen (8.6), (8.8) und (8.12) geben das Potentialprofil in Abhängigkeit von den Reaktantenkonzentrationen $c_{H_2}(x)$ und $c_{O_2}(x)$ an. Das bedeutet, um das Potentialprofil zu erhalten, müssen zunächst die Konzentrationsprofile bestimmt werden.

Konzentrationsprofile

Die Konzentrationsprofile von H_2 und O_2 können berechnet werden, indem die Gleichungen der Änderung der örtlichen Konzentrationsänderung (zweite örtliche Ableitung) für die beiden Reaktanten in den einzelnen Membranbereichen gelöst werden. Die Herleitung dieser Gleichungen (im Folgenden als Reaktions-Diffusionsgleichungen bezeichnet) findet sich in Anhang A 6. Bei ihnen wird zwischen nanoskopischer und makroskopischer Ebene differenziert, um die

Unterschiede in Struktur und Transportwiderstand des Mediums auf beiden Ebenen zu berücksichtigen. Im Makrobereich wird das Medium als Zusammensetzung aus Polymer und wassergefüllten Bereichen angenommen, weshalb in dieser Betrachtung Struktur und Widerstand variieren und außerdem Perkolationseffekte auftreten. Im Nanobereich sind diese Effekte nicht berücksichtigt, da hier die wässrige Umgebung dominiert. Hieraus ergeben sich unterschiedliche Diffusionskoeffizienten (D_i^{nano} und D_i^{macro}).

Für eine dimensionslose örtliche Betrachtung wird in den Reaktions-Diffusionsgleichung die relative Koordinate ξ anstatt der absoluten Koordinate x verwendet. (Zur Erinnerung: $x = \xi d_M$, $x_0 = \xi_0 d_M$ und $x_{Pt} = \xi_{Pt} d_M$.) Im anodischen Bereich ($\xi < \xi_0$) lautet die Reaktions-Diffusionsgleichung für O_2 bzw. H_2

$$\frac{d^2 c_{O_2}(\xi)}{d\xi^2} = \Lambda^{-2} c_{O_2}(\xi) \quad (8.14)$$

$$\frac{d^2 c_{H_2}(\xi)}{d\xi^2} = \frac{2\Lambda^{-2}}{\delta^2} c_{O_2}(\xi). \quad (8.15)$$

Hierin ist δ^2 [-] als

$$\delta^2 = \frac{D_{H_2}^{\text{macro}}}{D_{O_2}^{\text{macro}}} \quad (8.16)$$

und Λ [-] als

$$\Lambda = \frac{1}{d_M} \left(4\pi r_0 \tau \left(\frac{D_{O_2}^{\text{nano}}}{D_{O_2}^{\text{macro}}} \right) \right)^{-0,5} \quad (8.17)$$

definiert.

Das Produkt aus Λ und d_M kann als Penetrationstiefe der Reaktion von O_2 verstanden werden. Bei geringer Partikeldichte ist $\Lambda \gg 1$ und bei hoher Partikeldichte ist $\Lambda \ll 1$. Da der Diffusionskoeffizient von H_2 und O_2 in Wasser um ungefähr eine Größenordnung höher liegt als in Nafion[®] ([151], S. 127), wurde in Gl. (8.26) für $D_{O_2}^{\text{nano}} / D_{O_2}^{\text{macro}}$ der Wert von 10 angenommen.

Die Konzentration der Gase zwischen Anode ($\xi = 0$) und ξ_0 (siehe Gl. (8.14) und (8.15)) unterliegen Randbedingungen. Im Fall von O_2 ist davon auszugehen, dass das Gas an der Gegenelektrode (Anode) aufgrund der dortigen hohen Überspannung für ORR vollständig umgesetzt wird. Demnach gilt

$$c_{O_2}(\xi = 0) = 0, c_{O_2}(\xi_0) = c_{O_2}^{\xi_0}. \quad (8.18)$$

Für H_2 sind die Bedingungen

$$c_{H_2}(\xi = 0) = c_{H_2}^0, c_{H_2}(\xi_0) = c_{H_2}^{\xi_0}. \quad (8.19)$$

Damit ergeben sich die lokalen Konzentrationen $c_{O_2}(\xi)$ und $c_{H_2}(\xi)$ nach Lösen der Differentialgleichungen (8.14) und (8.15) zu

$$c_{O_2}(\xi) = c_{O_2}^{\xi_0} \frac{\sinh(\Lambda^{-1}\xi)}{\sinh(\Lambda^{-1}\xi_0)} \quad (8.20)$$

bzw.

$$c_{H_2}(\xi) = \frac{2}{\delta^2} c_{O_2}^{\xi_0} \frac{\sinh(\Lambda^{-1}\xi)}{\sinh(\Lambda^{-1}\xi_0)} + \left(c_{H_2}^{\xi_0} - c_{H_2}^0 - \frac{2}{\delta^2} c_{O_2}^{\xi_0} \right) \frac{\xi}{\xi_0} + c_{H_2}^0. \quad (8.21)$$

Im kathodischen Bereich ($\xi > \xi_0$) ist die Reaktions-Diffusionsgleichung für H_2 durch

$$\frac{d^2 c_{H_2}(\xi)}{d\xi^2} = \Lambda^{-2} c_{H_2}(\xi) \quad (8.22)$$

und die für O_2 durch

$$\frac{d^2 c_{O_2}(\xi)}{d\xi^2} = \frac{\Lambda^{-2} \delta^2}{2} c_{H_2}(\xi) \quad (8.23)$$

gegeben.

Hierin ist $D_{O_2}^{\text{nano}} / D_{O_2}^{\text{macro}} = D_{H_2}^{\text{nano}} / D_{H_2}^{\text{macro}}$ angenommen, so dass die Definition von Λ in Gl. (8.17) auch hier zutrifft.

Analog zum anodischen Fall wird im kathodischen Fall angenommen, dass die H_2 -Konzentration an der Kathode aufgrund der dortigen hohen HOR-Überspannung null ist.

$$c_{H_2}(\xi_0) = c_{H_2}^{\xi_0}, c_{H_2}(\xi = 1) = 0 \quad (8.24)$$

Die Randbedingung für O_2 ist

$$c_{O_2}(\xi_0) = c_{O_2}^{\xi_0}, c_{O_2}(\xi = 1) = c_{O_2}^0. \quad (8.25)$$

Damit ergeben sich die lokalen Konzentrationen $c_{H_2}(\xi)$ und $c_{O_2}(\xi)$ nach Lösen der Differentialgleichungen (8.22) und (8.23) zu

$$c_{H_2}(\xi) = c_{H_2}^{\xi_0} \frac{\sinh(\Lambda^{-1}(\xi - 1))}{\sinh(\Lambda^{-1}(\xi_0 - 1))} \quad (8.26)$$

bzw.

$$c_{O_2}(\xi) = \frac{\delta^2}{2} c_{H_2}^{\xi_0} \frac{\sinh(\Lambda^{-1}(\xi - 1))}{\sinh(\Lambda^{-1}(\xi_0 - 1))} + \left(c_{O_2}^{\xi_0} - c_{O_2}^0 - \frac{\delta^2}{2} c_{H_2}^{\xi_0} \right) \frac{(\xi - 1)}{(\xi_0 - 1)} + c_{O_2}^0. \quad (8.27)$$

Die Herleitung der Reaktions-Diffusionsgleichungen an der Übergangsstelle ξ_0 und deren Auflösung nach $c_{H_2}^{\xi_0}$ und $c_{O_2}^{\xi_0}$ ist aufgrund des Umfangs separat in Anhang A 7 beschrieben. Bei geringer Partikeldichte ($\Lambda \gg 1$) ist $c_{H_2}^{\xi_0} = c_{H_2}^0 (1 - \xi_0)$ und $c_{O_2}^{\xi_0} = c_{O_2}^0 \xi_0$. Durch Einsetzen dieser Lösungen in Gl. (8.10) ergibt sich die Position des Potentialsprungs zu

$$\xi_0 = \frac{1}{1 + \frac{2}{\delta^2} \frac{c_{O_2}^0}{c_{H_2}^0}}. \quad (8.28)$$

Wie aus dieser Beziehung ersichtlich ist, hängt ξ_0 ausschließlich von den Konzentrationen und den Diffusionskoeffizienten der Reaktanten ab. In Abb. 8-6 ist ξ_0 als Funktion von $c_{O_2}^0/c_{H_2}^0$ aufgetragen (mit Diffusionskoeffizienten von H₂ und O₂ aus Tabelle 8-3).

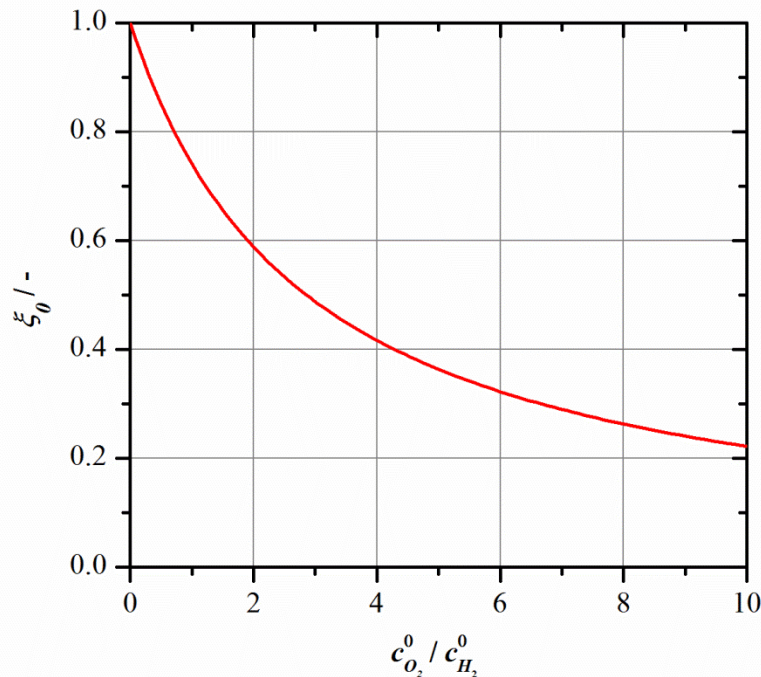


Abb. 8-6: Die Position des Pt-Bands ξ_0 in Abhängigkeit von $c_{O_2}^0 / c_{H_2}^0$.

8.2.2 Randbedingungen und Parameter

8.2.2.1 Randbedingungen

Die Beziehung zwischen der Konzentration von H_2 bzw. O_2 an der entsprechenden Gas zugewandten Membranphasengrenze und dem gemessenen Druck, p , wurde über die Henry-Konstante, H , in Gl. (8.29) hergestellt. Hierbei wurde angenommen, dass der Druck an der Membran dem gemessenen Druck am Eingang des Zellhalters entspricht.

$$c_{H_2}^0 = H_{H_2} p_{H_2}; \quad c_{O_2}^0 = H_{O_2} p_{O_2} \quad (8.29)$$

Die Konzentrationsprofile sind zur besseren Vergleichbarkeit nachfolgend auf die maximale Konzentration im jeweiligen Betriebspunkt, also entweder auf $c_{H_2}^0$ oder $c_{O_2}^0$, normiert. Dadurch ergibt sich der zusätzliche Vorteil, dass anstelle der weiteren Parameter H , der ohnehin bereits einfließende Parameter β (siehe Gl. (3.12)) verwendet werden kann. Demnach ergeben sich die Randbedingungen

der normierten Konzentrationsprofile für die kathodischen Betriebspunkte 3, 6, 8 und 9 zu

$$\tilde{c}_{H_2}^0 = \frac{c_{H_2}^0}{c_{O_2}^0} = \frac{H_{H_2} p_{H_2}}{H_{O_2} p_{O_2}} = \frac{1}{\beta} \frac{D_{O_2} p_{H_2}}{D_{H_2} p_{O_2}}; \quad \tilde{c}_{O_2}^0 = \frac{c_{O_2}^0}{c_{O_2}^0} = 1 \quad (8.30)$$

bzw. für die anodischen Betriebspunkte 4, 5, 7 und 10 zu

$$\tilde{c}_{O_2}^0 = \frac{c_{O_2}^0}{c_{H_2}^0} = \frac{H_{O_2} p_{O_2}}{H_{H_2} p_{H_2}} = \beta \frac{D_{H_2} p_{O_2}}{D_{O_2} p_{H_2}}; \quad \tilde{c}_{H_2}^0 = \frac{c_{H_2}^0}{c_{H_2}^0} = 1. \quad (8.31)$$

β wurde anhand der relativen Position des Pt-Bands, ζ_{Pt} , und der Annahme von $\zeta_0 = \zeta_{Pt}$, ermittelt. Aus den Bedingungen während der Pt-Band-Erzeugung, $p_{H_2} = p_{O_2} = 110$ kPa und $\zeta_0 = \zeta_{Pt} = 0,46$ (bezogen auf die stabile Elektrode; bezogen auf die instabile Elektrode: $\zeta_{Pt} = 1 - 0,46 = 0,54$), folgt nach Gl. (8.28) $\beta = 0,59$.

8.2.2.2 Parameter

Die bei der Simulation verwendeten Werte für die physikalischen Eigenschaften, Konstanten und die Pt-Verteilung sind in Tabelle 8-3 aufgeführt.

Wie bereits erwähnt wurde, lag im Experiment ein lokales Pt-Band mit relativ geringer Partikeldichte vor. Es wird deshalb angenommen, dass sich die Konzentration der beiden Reaktanten am Pt-Band verringert haben, allerdings nicht auf null gesunken sind. Um dies mit dem Modell zu beschreiben, das eine homogene Pt-Verteilung voraussetzt, wird für die Simulation als Annäherung eine homogene Partikelverteilung mit einer Partikeldichte angenommen, die zwischen geringer Partikeldichte ($\lambda \gg 1$) und hoher Partikeldichte ($\lambda \ll 1$) liegt. Dadurch ist die simulierte Umsetzung von H_2 und O_2 an den Pt-Abscheidungen relativ gering, wodurch ihre Konzentrationen nicht in der Membran sondern erst an den jeweiligen Gegenelektroden auf null abnehmen. Hierzu wurde für λ , der Parameter der die Partikelverteilung beschreibt, der Wert von 1 gewählt.

Parameter	Beschreibung	Wert	Ref.
F	Faraday-Konstante	96485 C mol ⁻¹	
R	Gaskonstante	8,314 J mol ⁻¹ K ⁻¹	
$E_{O_2}^{eq,0}$	ORR-Gleichgewichtspotential	1,23 V vs. RHE	
$E_{H_2}^{eq,0}$	HOR-Gleichgewichtspotential	0 V vs. RHE	
$c_{H_2}^{ref}$	Referenz-Konzentration von H ₂	40,88 x 10 ⁻⁶ mol cm ⁻³	[150]
$c_{O_2}^{ref}$	Referenz-Konzentration von O ₂	40,88 x 10 ⁻⁶ mol cm ⁻³	[150]
$D_{H_2}^{macro}$	H ₂ -Diffusionskoeffizient in Nafion [®]	1,2 x 10 ⁻⁵ cm ² s ⁻¹	[76]
$D_{O_2}^{macro}$	O ₂ -Diffusionskoeffizient in Nafion [®]	2,1 x 10 ⁻⁶ cm ² s ⁻¹	[76]
$j_{H_2}^{eq,ref}$	H ₂ -Austauschstromdichte	0,8 x 10 ⁻³ A cm ⁻²	[152]
$j_{O_2}^{eq,ref}$	O ₂ -Austauschstromdichte	5,4 x 10 ⁻¹¹ A cm ⁻²	[153]
$\alpha_{H_2,ox}$	Elektronen-Transferkoeffizient, Oxidation in H ₂ -Redoxreaktion	0,5	[154]
$\alpha_{H_2,red}$	Elektronen-Transferkoeffizient, Reduktion in H ₂ -Redoxreaktion	0,5	[154]
$\alpha_{O_2,red}$	Elektronen-Transferkoeffizient, Reduktion in O ₂ -Redoxreaktion	1	[153], [155]
T	Temperatur der Zelle	353 K	
p_{H_2}	H ₂ -Druck an Anode/Membran	23-150 kPa	
p_{O_2}	O ₂ -Druck an Kathode/Membran	23-150 kPa	
λ	Penetrationstiefe, Partikelverteilung	1	
β	Verhältnis O ₂ /H ₂ Permeation in Nafion [®]	0,59	

Tabelle 8-3: Bei der Simulation verwendete Modellparameter und deren Werte.

8.2.3 Ergebnisse

Den Simulationsergebnissen zu Folge, haben die Bedingungen im Experiment zu dem beabsichtigten deutlichen Abstand zwischen Pt-Band und theoretischer Potentialstufe ξ_0 geführt. Allerdings trat an ξ_0 kein wirklicher Potentialsprung auf, so dass sich an den Pt-Abscheidungen ein Mischpotential eingestellt hatte, dessen Wert von der Änderung des Partialdruckverhältnisses von O₂ zu H₂ kaum beeinflusst worden war. Deshalb ist davon auszugehen, dass sich das Partialdruckverhältnis auch kaum auf die Membrandegradation ausgewirkt hatte.

Die simulierten Konzentrationsprofile sind in Abb. 8-7 zu sehen. Aufgrund der Annahme einer „mittelhohen“ Dichte an Pt-Abscheidungen, ändert sich die Steigung der Konzentrationsprofile beider Reaktanten nicht linear (wie bei geringer

Partikeldichte) und sinkt auch nicht an der Stelle des Pt-Bands (ξ_{Pt}) auf null. Stattdessen nehmen die Konzentrationen degressiv ab.

Die Konzentrationsprofile unterscheiden sich innerhalb der anodischen Betriebspunkten (4, 5, 7 und 10) bzw. den kathodischen Betriebspunkten (3, 6, 8 und 9) aufgrund der Normierung nur minimal. So variiert $\tilde{c}_{H_2}^0(\xi = 0)$ zwischen 0,059 und 0,062 bzw. $\tilde{c}_{O_2}^0(\xi = 1)$ zwischen 0,705 und 0,719. Aus den Profilen ist ersichtlich, dass die Position der theoretischen Potentialstufe sowohl unter anodischen als auch unter kathodischen Bedingungen mit $\xi_0 = 0,81$ bzw. $\xi_0 = 0,16$ deutlich von der Stelle des Pt-Bands bei $\xi_{Pt} = 0,54$ entfernt liegt.

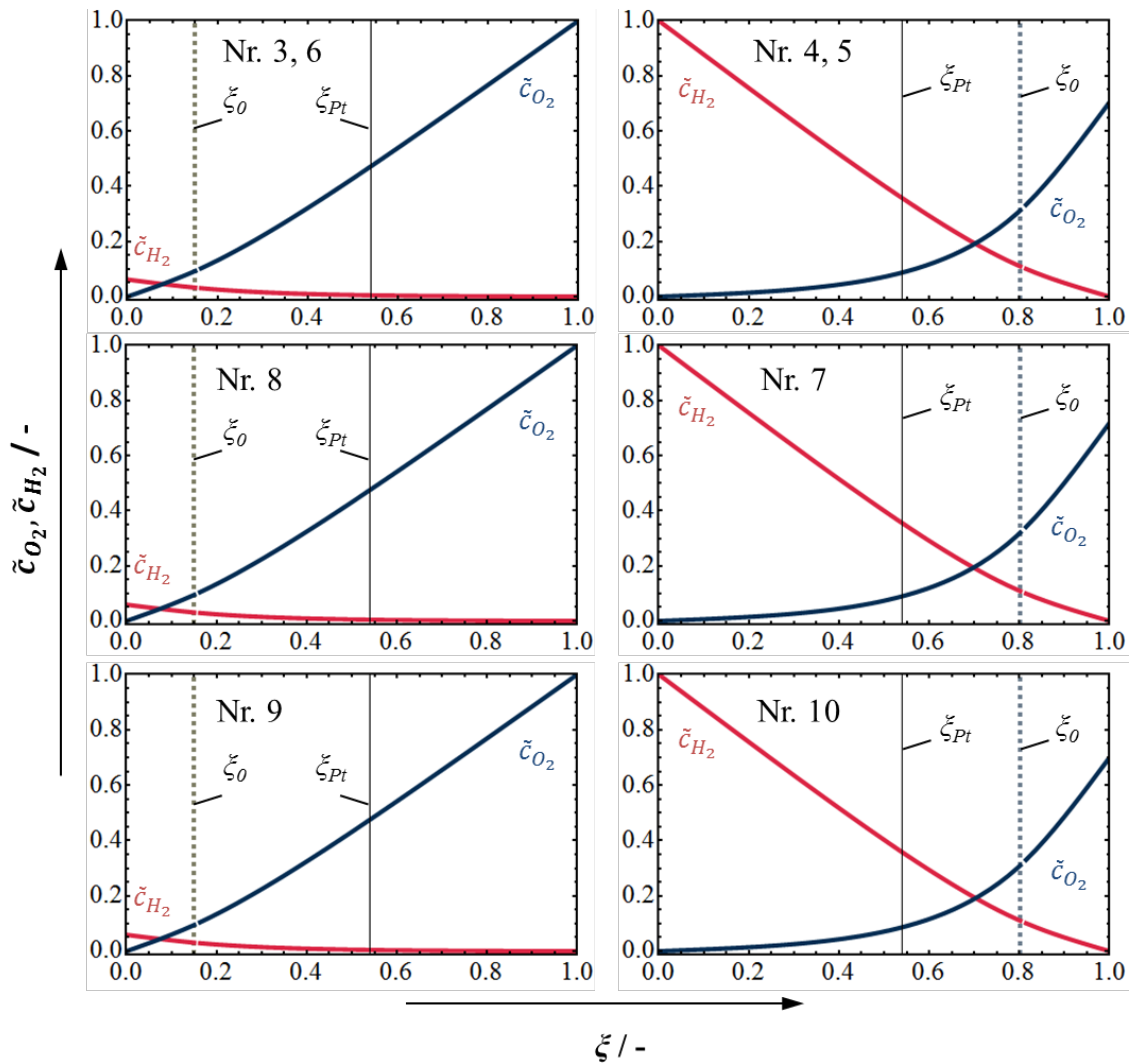


Abb. 8-7: Simulierte Konzentrationsprofile von H_2 und O_2 (normiert) entlang des Membranquerschnitts. Die Position des Pt-Bands liegt bei $\zeta_{Pt} = 0,54$ (bezogen auf die instabile Elektrode). Anode: $\zeta = 0$, Kathode: $\zeta = 1$.

Aufgrund dieser relativ großen Distanz wurde bei der Berechnung des elektrischen Potentials an den Pt-Abscheidungen nur der Fall der Diffusionslimitierung (Gl. (8.5) und (8.7)) und nicht der Fall der kinetischen Limitierung (Gl. (8.11)) berücksichtigt. Die kinetische Limitierung tritt normalerweise nur bei Partikeln in der näheren Umgebung von ζ_0 auf. Das so berechnete Potential des Pt-Bands liegt in anodischer Umgebung bei $\varphi_{Pt} = 0,42$ V und in kathodischer Umgebung bei $\varphi_{Pt} = 0,54$ V, wie in Tabelle 8-4 aufgeführt ist. Damit weicht es deutlich vom

ORR- bzw. HOR-Gleichgewichtspotential ab und führt bei den unterschiedlichen elektrochemischen Verhältnissen zu einem Unterschied von lediglich 0,12 V. Dieser unerwartet geringe Potentialunterschied erklärt den geringen Einfluss der verschiedenen Betriebspunkte auf die Membrandegradation im Experiment. Offensichtlich hat sich am Pt-Band in beiden Fällen ein ausgeprägtes Mischpotential eingestellt, infolgedessen der Effekt der Potentialänderung auf die H_2O_2 - bzw. $\text{OH}\cdot$ -Bildung vernachlässigbar war. Das höhere FER bei kathodischen Bedingungen kann demnach auf die höhere Konzentration von O_2 zurückgeführt werden, das für die Radikalbildung maßgebend ist.

Nr.	p_{H_2} / kPa	p_{O_2} / kPa	ξ_0 / -	$c_{\text{O}_2}/c_{\text{H}_2}$ / -	φ_{Pt} / V	FER / $\mu\text{mol}_F \cdot$ $\text{h}^{-1} \text{cm}^{-2}$
3	23	110	0,16	79	0,53	0,0088
4	110	23	0,81	0,25	0,42	0,0119
5	110	23	0,81	0,25	0,42	0,0126
6	23	110	0,16	79	0,53	0,0223
7	150	32	0,81	0,25	0,42	0,0246
8	30	150	0,16	79	0,53	0,0980
9	26	130	0,16	79	0,53	0,0954
10	130	27	0,81	0,25	0,42	0,0519

Tabelle 8-4: Simulationsergebnis der elektrochemischen Bedingungen am Pt-Band ($c_{\text{O}_2}/c_{\text{H}_2}$, φ_{Pt}) in den Betriebspunkten 3 bis 10.

Letztendlich waren die gewählten Bedingungen also nicht geeignet, um den Effekt des Potentials auf die chemische Degradation zu untersuchen. Die Frage nach der Gültigkeit der Theorie über den Einfluss der elektrochemischen Bedingungen von Pt konnte demnach nicht beantwortet werden. Stattdessen stellt sich noch eine weitere Frage: Wirkt sich der Effekt, angenommen er sei tatsächlich vorhanden, in praktischen Fällen überhaupt aus?

Eigentlich war im Experiment ein Potentialverlauf in Form eines Sprungs erwartet worden. Diese Annahme basiert auf dem Ergebnis aus orts aufgelösten Potentialmessungen mit versetzten Pt-Mikroelektroden in einem aus mehreren Membranen bestehendem Elektrolyten [77]–[79]. Diese Messanordnung unterscheidet sich in zwei Fällen wesentlich von einer (Einzel-)Membran mit Pt-Band.

Erstens in der Elektrolytdicke und zweitens in der Größe des Pt-Körpers. In den Experimenten zur Potentialmessung lag die Elektrolytdicke bei 30 - 145 μm , 200 μm bzw. 100 μm und die Durchmesser der Mikroelektroden bei 25 - 50 μm . Dagegen lag im eigenen Experiment Pt in Form von Nanopartikeln vor, die in einer 25 μm dicken Membran verteilt waren. Die simulative Parameterstudie von ESLAMIBIDGOLI *et al.* in Abb. 8-8 zeigt, dass diese Unterschiede das Pt-Potential stark beeinflussen [117]. Auch wenn sich diese Daten auf den Fall einer örtlich gleichmäßigen Verteilung der Pt-Abscheidung (kein Pt-Band) beziehen, geht nichtsdestotrotz daraus der Einfluss der beiden Größen hervor. So erfolgt der Potentialwechsel entlang der Membrandicke bei großen Pt-Körpern in einer dicken Membran nahezu sprunghaft, während er bei kleinen Pt-Körpern in einer dünnen Membran gleichmäßiger verläuft. Das bedeutet, bei einem Pt-Band in einer dünnen Membran wirkt sich eine Änderung der elektrochemischen Bedingungen prinzipiell schwächer auf das Pt-Potential aus, als die mit Pt-Mikroelektroden gemessenen Potentialprofilen vermuten lassen. Im Vergleich zu dem hier durchgeführten Experiment, lässt sich die Wirkung der Änderung der elektrochemischen Bedingungen folglich erhöhen, indem ein Pt-Band aus größeren Pt-Partikeln mit höherer Konzentration (siehe ebenso [117]) in einer dickeren Membran abgeschieden wird. Zusätzlich lässt sich die Ausbildung des Mischpotentials auch über das Konzentrationsverhältnis c_{O_2}/c_{H_2} beeinflussen. Das heißt, im anodischen Fall sollte c_{O_2}/c_{H_2} unter den Wert von 0,25 (siehe Tabelle 8-4) gesenkt werden und im kathodischen Fall über 79 erhöht werden. Um sicher zu stellen, dass der Effekt theoretisch auch auftritt, müssen die genannten Faktoren vorab mittels Simulation quantitativ ausgelegt werden. Erst dann können Validität und Signifikanz der Theorie experimentell überprüft werden.

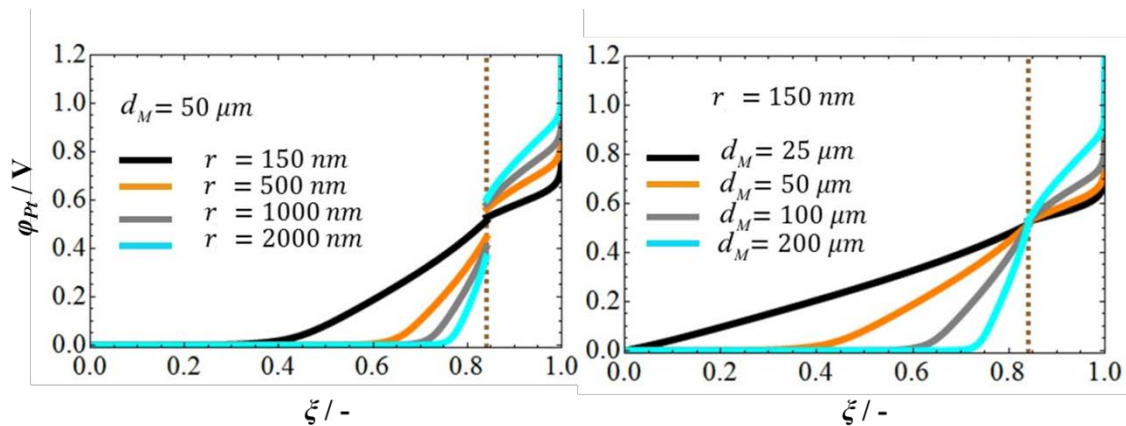


Abb. 8-8: Simulierter Einfluss von Partikelgröße (links) und Membrandicke (rechts) auf das elektrische Potential von Pt-Abscheidungen. Die Position des Pt-Sprungs liegt hier bei $\xi_0 \sim 0,84$. Anode: $\xi = 0$, Kathode: $\xi = 1$. Diese Daten sind rein exemplarisch und stammen nicht aus dem eigenen Experiment sondern aus [117].

8.3 Fazit

Das Ziel dieses Kapitels war die experimentelle Untersuchung des Einflusses der elektrochemischen Bedingungen am Pt-Band auf dessen Wirkung bezüglich der Membrandegradation.

Im dazu durchgeführten Experiment wurde erfolgreich ein Pt-Band kontrolliert erzeugt. Die Verwendung einer MEA mit einer instabilen und einer stabilen Elektrode erwies sich als geeignet, um zunächst die Bildung des Pt-Bands herbei zu führen und danach durch Elektrodenwechsel zu stoppen. Dadurch konnte die Membrandegradation bei gegebener Pt-Verteilung untersucht werden. D. h. eine Beeinflussung der Membrandegradation durch die Änderung der Partikelverteilung im Pt-Band wurde vermieden.

In der Degradationsphase des Experiments führte die Variation des Konzentrationsverhältnisses der Reaktanten zu keiner signifikanten Änderung der Polymerzerfallsrate, die von der Theorie eigentlich vorausgesagt wird. Wie aus den Simulationsergebnissen hervorgeht, hatten die experimentellen Bedingungen lediglich zu einem schwachen Einfluss auf die Potentialänderung am Pt-Band geführt. D. h. ein Effekt des Pt-Potentials auf die chemische Degradation war

kaum vorhanden. Damit deckt sich der Zusammenhang zwischen Pt-Potential und Reaktantenkonzentration in diesem Experiment nicht mit den Messungen in der Literatur. Wie aus Simulationsergebnissen in [117] ableiten lässt, resultiert diese Diskrepanz aus den Unterschieden in der Experimentanordnung (v. a. Membrandicke, Pt-Verteilung, Pt-Größe und Konzentrationsverhältnis). Letztendlich müssen die Bedingungen des hier durchgeführten Experiments also angepasst werden, um den Effekt des Potentials auf die chemische Degradation tatsächlich untersuchen zu können.

9 Zusammenfassung

Das Hauptziel dieser Arbeit war die Überprüfung von zwei Theorien über die ambivalente Wirkung von Pt auf die chemische Membrandegradation.

Für das Experiment zur Theorie über die Pt-Partikelverteilung wurden mehrere Membranen mit unterschiedlicher Konzentration und Verteilung von Pt-Abscheidungen versehen. Um eine möglichst homogene Verteilung hinsichtlich Abstand, Größe und Ort der Partikel zu erhalten, wurde das Pt nicht *in-situ* sondern *ex-situ* über Imprägnierung in die Membran eingebracht. Pt ist dadurch global und nicht lokal als Pt-Band in der Membran verteilt. Die Polymerzersetzung der Membranen wurde in einem OCV-Degradationstest verglichen. Dabei wurde eine negative Korrelation zwischen Partikeldichte und Polymerzersetzung festgestellt. Das heißt, die Polymerzersetzung nimmt mit dichter werdender Verteilung ab. Dieses Ergebnis bestätigt damit die Theorie von GUMMALLA *et al.* [115]. Allerdings konnte die ambivalente Wirkung von Pt nicht nachgewiesen werden. Im Experiment hatten alle Membranen mit Pt-Abscheidungen eine höhere Zersetzungsrate als die normalen, Pt-freien Membranen. Es ist allerdings wahrscheinlich, dass die Partikeldichten für das Eintreten des degradationshemmenden Effekts zu gering waren.

Die Theorie über den Einfluss der elektrochemischen Bedingungen der Pt-Abscheidungen auf deren Wirkung wurde anhand einer Membran untersucht, in der vorab mittig ein Pt-Band abgeschieden wurde. Die Änderung des elektrochemischen Umfelds des Bands erfolgte durch Variation des Verhältnisses der Partialdrücke von H_2 und O_2 , so dass sich das Pt-Band in anodischer oder kathodischer Umgebung befand. Im Degradationstest konnte kein eindeutiger Einfluss des Umfelds auf die Polymerzersetzung festgestellt werden. Die Zersetzung war durch das Pt-Band generell verstärkt worden, ungeachtet davon, ob sich dieses in

anodischer oder kathodischer Umgebung befand. Aus der simulativen Untersuchung der elektrochemischen Bedingungen am Pt-Band hing hervor, dass sich dessen elektrisches Potential durch das Variieren der Reaktantendrücke im Experiment nur zwischen 0,42 V und 0,54 V geändert hatte und nicht wie erwartet zwischen 0 und 0,7 - 1 V. Demzufolge war die Membrandegradation nur geringfügig vom Potential beeinflusst worden sondern vermutlich mehr von der Reaktantenkonzentration. Um eine Validierung der Theorie durchführen zu können, bedarf es deshalb einem weiteren Experiment mit angepassten Bedingungen.

Den gewonnenen Erkenntnissen zu Folge, kann eine degradationshemmende Wirkung von Pt also durch sehr dicht verteilte Abscheidungen erzielt werden. Dies belegt die Studie von RODGERS *et al.*, in der Membranen getestet wurden, die u. a. eine höhere Partikeldichte besaßen, als die in dieser Arbeit untersuchten Membranen [116]. Offensichtlich dominiert ab einer gewissen Partikeldichte die Deaktivierung von freien Radikalen über deren Bildung. Laut dem Trend der hier gezeigten Daten, würde dieser Wechsel bei einer Partikeldichte von ungefähr 3×10^{-5} Partikel pro nm^3 Membranvolumen erfolgen. Dies gilt für Membranen mit global verteiltem Pt, aber nicht zwangsläufig auch für Membranen mit lokalem Pt-Band, deren Gesamtmenge an Pt wesentlich geringer ist. Im einzigen bekannten Fall, in dem ein Pt-Band zu verminderter Membranzersetzung geführt hatte, sind (bisher) keine Angaben zur Partikelverteilung oder zu den Partialdrücken der Reaktanten veröffentlicht worden [112]. Über die Ursache der unterbundenen Polymerzersetzung kann deshalb nur spekuliert werden. Möglicherweise wurde die Aktivität von freien Radikalen in diesem Fall entweder durch eine geeignete Pt-Verteilung (neben Pt-Band auch global verteilte Partikel mit hoher Dichte), auf chemischem Weg (z. B. Wasserbildung als dominierende Reaktion) oder durch den noch unbestätigten Einfluss des Pt-Potentials unterbunden.

Die zuvor beschriebenen Experimente zur Überprüfung der Theorien bilden zwar den Kern der Arbeit, allerdings mussten zu deren Realisierung zunächst geeignete Voraussetzungen geschaffen werden. Die Entwicklung der Experimente

machte letztendlich den Großteil der Arbeit aus. Die Problematik lag hierbei im Erzeugen von Pt-Abscheidungen, die in ihrer Verteilung auch unter Auflösungs- und Wachstums begünstigenden Bedingungen möglichst unverändert blieben. Nur dadurch konnten bestimmte Einflussfaktoren (nahezu) isoliert untersucht werden. Diese Schwierigkeit konnte u. a. durch die Verwendung von Elektroden mit stabilem bzw. instabilem Pt behoben werden. Hierzu wurden verschiedene selbst hergestellte oder kommerzielle Elektroden in einem *in-situ* Stabilitätstest (Elektrodenpotential von 1 V) verglichen und auch zwei geeignete Elektroden gefunden. Die instabilere Elektrode führte zu Pt-Abscheidungen in der Membran, bei der stabileren Elektrode fand dieser Prozess nicht statt. Wie sich herausstellte, beruhte dieser Unterschied auf dem Zusammenhang zwischen Größe und Stabilität der Pt-Kristallite. Durch die Kombination dieser beiden Elektroden in einer MEA war es erstmals möglich, Modellversuche mit einem *in-situ* erzeugten Pt-Band durchzuführen. Dadurch konnte die *ex-situ* Erzeugung eines Pt-Bands¹⁵, mit einer höchst wahrscheinlich nicht repräsentativen Pt-Verteilung, vermieden werden.

Ein grundlegender Teil der Arbeit war die *post mortem* Untersuchung von degradierten Membranen mit Pt-Abscheidungen mittels den Mikroskopiemethoden AFM und REM. Die Möglichkeit von AFM verschiedene physikalische Größen zu detektieren führte zu neuen Erkenntnissen. So konnte erstmals nachgewiesen werden, dass Pt-Abscheidungen in solchem Ausmaß in der Membran auftreten können, dass sich dort elektronisch leitfähige Strukturen bilden. Bei den untersuchten Spezial-MEAs, in denen zwei Membranen verwendet wurden, zeigten Strommessungen mit AFM, dass sich diese elektronischen Verbindungen teilweise über eine der beiden Membranen erstreckt haben. Die Bildung von Kurzschlüssen durch die ganze Elektrolytmembran ist aufgrund der lokalen Konzent-

¹⁵ z. B. durch Stapeln zweier Membranen mit einer dazwischenliegenden Schicht Pt-Pulver, die zuvor auf eine der beiden Membranen aufgetragen wurde.

ration von Pt-Abscheidungen allerdings eher unwahrscheinlich. Als ein Vorteil von AFM gegenüber REM stellte sich deren höhere Oberflächensensitivität heraus. Trotz dieser Vorzüge wurden die Membranproben aus den verschiedenen Experimenten nicht mit AFM, sondern mit REM untersucht. Der Grund hierfür ist die ausreichend hohe Auflösung bei größerer Flächenabdeckung und die deutlich kürzere Messdauer von REM.

10 Ausblick

Um das gewonnene Verständnis über die Wirkung von Pt-Abscheidungen und ihren Einflussfaktoren weiter zu vertiefen, bietet sich eine Fortführung der Untersuchungen an.

An erster Stelle steht dabei die Realisierung der Überprüfung des Einflusses der elektrochemischen Verhältnisse am Pt-Band auf die Membrandegradation. Dazu sollten zunächst geeignete Bedingungen für das entsprechende Experiment aus der Simulation bestimmt werden. Bei dieser Untersuchung sollte in Betracht gezogen werden, die elektrochemischen Bedingungen in der Membran zukünftig *in-situ* zu überwachen, um die theoretischen Annahmen darüber zu verifizieren. Eine Möglichkeit wäre das Einbringen von Mikrosonden/-Elektroden zur Messung des lokalen elektrischen Potentials und zur Detektion von H_2O_2 [77].

Darüber hinaus wäre es sinnvoll, den Einfluss der Partikelverteilung auf die Degradation im Fall des Pt-Bands zu untersuchen. Dadurch könnte ermittelt werden, ob dies die Ursache für den degradationshemmende Effekt des Pt-Bands in [112] war und wann dieser Effekt prinzipiell eintritt.

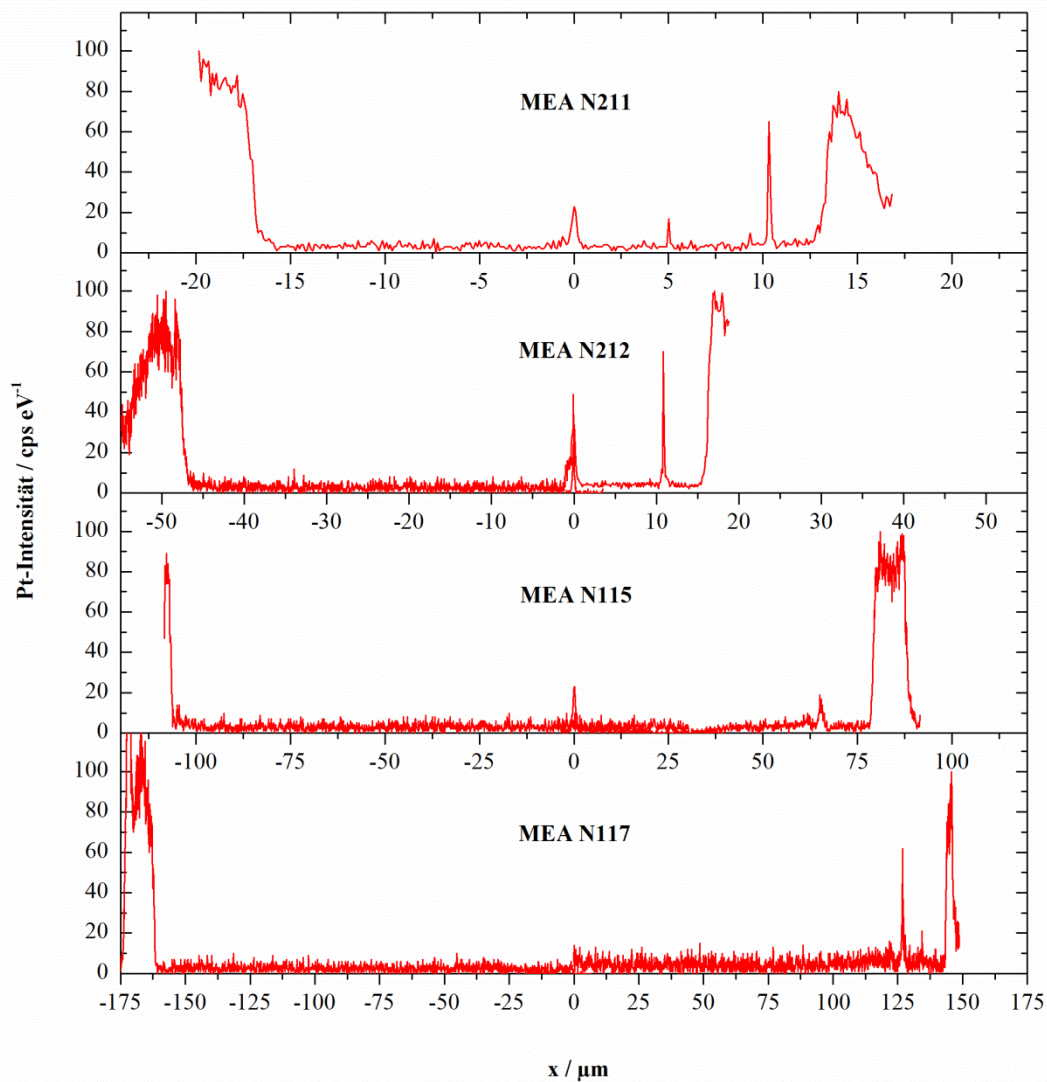
In weiterführenden Degradationsuntersuchungen sollten zum einen grundlegendes Wissen über die Wirkungsweise von Pt als Inhibitor der chemischen Degradation und über den möglichen Einfluss der Morphologie von Pt-Abscheidungen auf die Reaktionspfade aufgebaut werden. Zum anderen gilt es anhand der Erkenntnisse Strategien zur Vermeidung bzw. Milderung der Polymerzerersetzung zu entwickeln und zu prüfen. Zwar ließe sich die chemische Degradation prinzipiell durch die Verwendung geeigneter Materialien, wie einen stabilen oder nichtmetallischen ORR-Katalysator bzw. einer gasdichten Membran verhindern, allerdings fehlt es trotz der intensiven Forschung und Entwick-

lung aktuell noch an (PEMFC)-geeigneten Materialien, die diese Anforderungen im erforderlichen Maß erfüllen. Entwicklungsbedarf besteht auch noch bei den Radikalfängern (z. B. Ce-basiert). Um deren langfristige Wirkung sicher zu stellen, muss ihre Migration aus der Membran verhindert werden. Hier gilt es auch zu erwähnen, dass der Einsatz von Pt als Radikalfänger (mit hoher Partikel-dichte) aufgrund des hohen Materialpreises nicht sinnvoll ist. Aufgrund dieses Entwicklungsbedarfs sollte die Vermeidung/Verringerung der chemischen Degradation auch über den weniger entwicklungsintensiven Ansatz der Regelung der Betriebsbedingungen der Zelle verfolgt werden. Um den Ablauf des Degradationsmechanismus von vorne herein zu verhindern, gilt es die Pt-Auflösung zu vermeiden, z. B. indem das Kathodenpotential durch geringe Belastung der Zelle abgesenkt wird. Die Radikalbildung kann durch die Verringerung der Permeation von H_2 und O_2 reduziert werden. Dies erfordert eine Verringerung des Drucks der Reaktanten und einen stöchiometrischen bzw. nur leicht „überstöchiometrischen“ Betrieb. Denkbar ist auch eine Art des Regenerierens der Membran, indem die Pt-Abscheidungen frühzeitig, d. h. bei geringen Partikelgrößen, in O_2 -reicher Umgebung wieder aufgelöst werden. Dadurch könnten die dabei entstehenden Pt-Ionen zu einer der beiden Elektroden weiter diffundieren und sich dort abscheiden.

Des Weiteren wäre es interessant zu untersuchen, ob dieser Degradationsmechanismus auch in der verwandten PEM-Elektrolysezelle stattfindet. Denn die dafür nötigen Vorraussetzungen sind durch den metallischen Katalysator, das hohe Elektrodenpotential und das Vorhandensein der Spezies H_2 und O_2 gegeben.

Anhang

A 1 Pt-Profile im MEA Querschnitt



Pt-Profile entlang des Querschnitts aller degradierten MEAs. ($x < 0$: anodenseitige Membran; $x > 0$ kathodenseitige Membran). Die Profile wurden als Linienscan mit EDX aufgenommen.

A 2 Umrechnung des Pt-Gehalts in der Membran

Zum Vergleichen der eigenen Messdaten mit den Messergebnissen von RODGERS *et al.* [116], wurden die dortigen Angaben zum Pt-Gehalt in der Membran von Mol-% ($\delta_{Pt,mol}$) in Gew.-% (δ_{Pt}) umgerechnet und anstelle von m_{vor} auf m_{nach} bezogen.

Wie schon in Gl. (4.13) angegeben, wurde in Kapitel 7 der gravimetrische Pt-Gehalt der Membranen mit

$$\delta_{Pt} = \frac{m_{nach} - m_{vor}}{m_{nach}} \cdot 100$$

berechnet.

RODGERS *et al.* berechneten den molaren Pt-Gehalt nach folgender Gleichung:

$$\delta_{Pt,mol} = \frac{(m_{nach} - m_{vor}) \cdot EW}{M_{Pt} \cdot m_{vor}} \cdot 100.$$

$$(EW = 1100 \text{ g eq}^{-1} \text{ und } M_{Pt} = 195,08 \text{ g mol}^{-1})$$

Durch Umstellen und Auflösen nach dem Massenverhältnis u wird daraus

$$u = \frac{(m_{nach} - m_{vor})}{m_{vor}} = \frac{1}{100} \frac{\delta_{Pt,mol} M_{Pt}}{EW}.$$

Durch die Addition von 1, vereinfacht sich das Massenverhältnis zu

$$\frac{m_{nach}}{m_{vor}} = u + 1.$$

Mit der Bildung des Kehrwertes

$$\frac{m_{vor}}{m_{nach}} = \frac{1}{u + 1}$$

und der anschließenden Subtraktion von 1, wird daraus

$$\frac{m_{vor}}{m_{nach}} - 1 = \frac{m_{vor} - m_{nach}}{m_{nach}} = \frac{1}{u + 1} - 1.$$

Die Multiplikation mit -1 und 100 führt zur Form der Gleichung, die δ_{Pt} entspricht:

$$\frac{m_{nach} - m_{vor}}{m_{nach}} \cdot 100 = \left(1 - \frac{1}{u + 1}\right) \cdot 100 = \delta_{Pt}.$$

Durch Substitution von u ergibt sich der Zusammenhang zwischen δ_{Pt} und $\delta_{Pt,mol}$ zu

$$\delta_{Pt} = \left(1 - \frac{1}{\frac{\delta_{Pt,mol} \cdot M_{Pt}}{EW \cdot 100} + 1}\right) \cdot 100.$$

A 3 H₂-Permeabilität

Dem 1. Fick'schen Gesetz (Gl. (2.15)) zu Folge, hatte die signifikante Änderung der Membrandicke Δd_M (d. h. die Änderung von $\partial c/\partial x$) der MEAs in Kapitel 7 einen starken Einfluss auf die gemessene Änderung des H₂-Permeationsstroms $\Delta \dot{V}_{H_2}^*$. Um den Einfluss von Δd_M auszuschließen, wurde $\dot{V}_{H_2}^*$ auf d_M bezogen. Die Änderung von $\Delta(\dot{V}_{H_2}^* \cdot d_M^{-1}) = \Delta \dot{V}_{H_2}$ entspricht dann dem Anteil aus der Änderung des Diffusionskoeffizienten. Wie aus Tabelle A3-1 entnommen werden kann, stimmt die Summe der geschätzten Anteile aus der Änderung des Konzentrationsunterschieds (d. h. Δd_M) und des Diffusionskoeffizienten (d. h. $\Delta \dot{V}_{H_2}$) gut mit der gemessenen Änderung des Diffusionsstroms (d. h. $\Delta \dot{V}_{H_2}^*$) überein. Demnach ist diese Unterteilung zulässig.

δ_{Pt} / Gew.-% Pt	Δd_M / %	$\Delta \dot{V}_{H_2} = \Delta(\dot{V}_{H_2}^* \cdot d_M^{-1})$ / %	$\Delta d_M + \Delta \dot{V}_{H_2}$ / %	$\Delta \dot{V}_{H_2}^*$ / %
**0	-7,7	9,6	1,9	1,2
*0	2,7	-12,0	-9,3	-9,6
*0	3,5	-29,4	-25,9	-26,7
0	3,2	14,7	17,9	18,4
1,2	3,7	-21,5	-17,8	-18,6
1,8	11,8	-14,5	-2,7	-4,4
3,1	4,6	6,6	11,2	11,6
3,2	10,0	-12,0	-2,0	-3,2
4,4	19,8	-18,5	1,3	-2,4

Tabelle A3-1: Änderung der H₂-Permeabilität der getesteten MEAs während des Degradationstests. Aufgeführt sind die verschiedenen abgeschätzten Anteile und die gemessene Gesamtänderung. Die Referenz-MEA ist mit zwei Asterisken markiert, die MEAs mit unbehandelter Membran sind mit einem Asterisk markiert.

Des Weiteren ist aus den Daten ersichtlich, dass Δd_M und $\Delta \dot{V}_{H_2}$ einen entgegengesetzten Einfluss auf $\Delta \dot{V}_{H_2}^*$ haben. Die H₂-Permeabilität der Membran nahm demnach aufgrund des überwiegenden Anteils der Änderung des Diffusionskoeffizienten ab.

A 4 Elektrische Leitfähigkeit

Wie bei der Membranpermeabilität muss die Änderung der Membrandicke Δd_M der MEAs in Kapitel 7 auch bei der Interpretation der Änderung des elektrischen Widerstands ΔR_Z berücksichtigt werden. Der Einfluss von Δd_M kann eliminiert werden, indem R_Z auf d_M normiert wird. Diese Größe entspricht dem Kehrwert der elektrischen Leitfähigkeit σ_{elektr} . Wie aus Tabelle A4-1 hervorgeht, stimmt die relative Änderung des elektrischen Widerstands (ΔR_Z) gut mit der Differenz aus Δd_M und $\Delta \sigma_{elektr}$ überein. Lediglich bei der Referenz-MEA weicht diese Abschätzung mit einem Wert von 26,8 % deutlich von den 41,0 % ab, jedoch spiegelt sie die signifikante Änderung von R_Z wider. Daraus kann geschlossen werden, dass die berechnete Änderung der Leitfähigkeit eine geeignete Größe ist, um die Änderung des Protonentransports in der Membran (d. h. ohne den Einfluss des Membranquellens) zu bewerten.

δp_t / Gew.-% Pt	Δd_M / %	$\Delta \sigma = \Delta(d_M \cdot R_Z^{-1})$ / %	$\Delta d_M - \Delta \sigma$ / %	ΔR_Z / %
**0	-7,7	-34,5	26,8	41,0
*0	3,5	-11,3	14,8	16,6
0	3,2	-4,7	7,9	8,3
1,2	3,8	5,3	-1,5	-1,5
1,8	11,8	15,8	-4,0	-3,5
3,1	4,6	5,0	-0,4	-0,3
3,2	10,1	-5,4	15,5	16,4
4,4	19,9	11,9	8,0	7,1

Tabelle A4-1: Änderung des elektrischen Widerstands der Membran während des Degradationstests und dessen Anteile aus Membrandicke und elektrischer Leitfähigkeit. Die Referenz-MEA ist mit zwei Asterisken markiert, die MEAs mit unbehauelter Membran sind mit einem Asterisk markiert.

A 5 Modifikationen der Butler-Volmer-Gleichung

Im verwendeten Modell wurden modifizierte Butler-Volmer-Gleichungen für die Redoxreaktionen von H_2 und O_2 verwendet, deren Herleitungen in [117] nicht vollständig angegeben sind. Deshalb werden die Modifikationen im Folgenden beschrieben.

Wie in Kapitel 2.2.3.1 erläutert wurde, lautet die allgemeine Butler-Volmer-Gleichung für eine Redoxreaktion mit geschwindigkeitslimitierender Teilreaktion ($z_i = z_i^{\text{rds}}$)

$$j_i = j_i^{\text{eq}} \left[\exp\left(\frac{\alpha_{i,\text{ox}} z_i F}{R T} \eta_{i,R}\right) - \exp\left(-\frac{\alpha_{i,\text{red}} z_i F}{R T} \eta_{i,R}\right) \right].$$

In dieser idealisierten Form sind keine Konzentrationseinflüsse enthalten. Diese werden berücksichtigt, indem die beiden Teilstromdichten jeweils mit einem Konzentrationsverhältnis der Spezies i (in ihrem Ausgangszustand bei der Oxidation bzw. Reduktion) multipliziert werden. Dieser Term gibt das Verhältnis von der Konzentration an der Elektrodenoberfläche, $c_{i,\text{ox}}^S(x)$ bzw. $c_{i,\text{red}}^S(x)$, zu der Gleichgewichtskonzentration, $c_{i,\text{ox}}^{\text{ref}}$ bzw. $c_{i,\text{red}}^{\text{ref}}$ bei $j_i^{\text{eq,ref}}$ an. Demnach ergibt sich die Butler-Volmer-Gleichung zu

$$j_i = j_i^{\text{eq,ref}} \left[\left(\frac{c_{i,\text{ox}}^S(x)}{c_{i,\text{ox}}^{\text{ref}}} \right) \exp\left(\frac{\alpha_{i,\text{ox}} z_i^{\text{rds}} F}{R T} \eta_{i,R}\right) - \left(\frac{c_{i,\text{red}}^S(x)}{c_{i,\text{red}}^{\text{ref}}} \right) \exp\left(-\frac{\alpha_{i,\text{red}} z_i^{\text{rds}} F}{R T} \eta_{i,R}\right) \right]$$

Im Fall der kinetisch limitierten Reaktion ist die Diffusionsrate nicht einschränkend. Folglich wurde angenommen, dass die Stoffkonzentration an der Oberfläche des Partikels, $c_{i,\text{ox}}^S(x)$ bzw. $c_{i,\text{red}}^S(x)$, der Stoffkonzentration in dem ihm umgebenden Volumen, $c_{i,\text{ox}}(x)$ bzw. $c_{i,\text{red}}(x)$, entspricht. Mit diesen Annahmen

und der Substitution von $\eta_{i,R} = \varphi(x) - E_i^{\text{eq},0}$ nimmt die Butler-Volmer-Gleichung die Form

$$j_i = j_i^{\text{eq,ref}} \left[\left(\frac{c_{i,\text{ox}}(x)}{c_{i,\text{ox}}^{\text{ref}}} \right) \exp \left(\frac{\alpha_{i,\text{ox}} z_i^{\text{rds}} F}{R T} (\varphi(x) - E_i^{\text{eq},0}) \right) - \left(\frac{c_{i,\text{red}}(x)}{c_{i,\text{red}}^{\text{ref}}} \right) \exp \left(-\frac{\alpha_{i,\text{red}} z_i^{\text{rds}} F}{R T} (\varphi(x) - E_i^{\text{eq},0}) \right) \right]$$

an, die als Basis für die folgenden spezifischen Vereinfachungen der Sauerstoff- und Wasserstoff-Redoxreaktion dient.

H₂-Redoxreaktion

Im Fall von Wasserstoff ($i = \text{H}_2$) lautet die Butler-Volmer-Gleichung

$$j_{\text{H}_2} = j_{\text{H}_2}^{\text{eq,ref}} \left[\left(\frac{c_{\text{H}_2,\text{ox}}(x)}{c_{\text{H}_2,\text{ox}}^{\text{ref}}} \right) \exp \left(\frac{\alpha_{\text{H}_2,\text{ox}} z_{\text{H}_2}^{\text{rds}} F}{R T} (\varphi(x) - E_{\text{H}_2}^{\text{eq},0}) \right) - \left(\frac{c_{\text{H}_2,\text{red}}(x)}{c_{\text{H}_2,\text{red}}^{\text{ref}}} \right) \exp \left(-\frac{\alpha_{\text{H}_2,\text{red}} z_{\text{H}_2}^{\text{rds}} F}{R T} (\varphi(x) - E_{\text{H}_2}^{\text{eq},0}) \right) \right].$$

Hierin ist $E_{\text{H}_2}^{\text{eq},0} = 0 \text{ V vs. RHE}$ und $z_{\text{H}_2}^{\text{rds}} = 1$ ([6], S.160), da bei der Wasserstoff-Redoxreaktion zwei identische Teil-Redoxreaktionen ($\text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_{\text{ad}}$) ablaufen, bei denen jeweils ein Elektron übertragen wird. Das Verhältnis der Protonenkonzentration kann mit $c_{\text{H}_2,\text{red}}(x)/c_{\text{H}_2,\text{red}}^{\text{ref}} = 1$ angenommen werden [63]. Des Weiteren ist $\alpha_{\text{H}_2,\text{ox}} = \alpha_{\text{H}_2,\text{red}} = 0,5$ [154]. Dadurch vereinfacht sich die Butler-Volmer-Gleichung zu

$$j_{H_2} = j_{H_2}^{eq,ref} \left[\left(\frac{c_{H_2,ox}(x)}{c_{H_2,ox}^{ref}} \right) \exp \left(\frac{F}{2RT} \varphi(x) \right) - \exp \left(-\frac{F}{2RT} \varphi(x) \right) \right].$$

Des Weiteren kann j_{H_2} mit der Interpolation in Form einer sinh-Funktion beschrieben werden [156]. Dies ermöglicht die kontinuierliche Beschreibung der HOR-Rate im Bereich niedriger Überspannungen, $\varphi(x) \leq RT/3F$ (wo $c_{H_2,red}(x) \approx c_{H_2,red}^{ref}$ ist), und bei hohen Überspannungen, $\varphi(x) \leq 3RT/F$ (wo $2\sinh[(\varphi(x)F)/(2RT)] \approx \exp[(\varphi(x)F)/(2RT)]$ ist) [117]. Mit der zusätzlichen Änderung des Index $H_{2,ox}$ zu H_2 ($c_{H_2,ox}(x) = c_{H_2}(x)$, $c_{H_2,ox}^{ref} = c_{H_2}^{ref}$) liegt die Butler-Volmer-Gleichung für H_2 in der verwendeten Form von

$$j_{HOR}^{kin} = j_{H_2} = 2 j_{H_2}^{eq,ref} \left(\frac{c_{H_2}(x)}{c_{H_2}^{ref}} \right) \sinh \left[\frac{F}{2RT} \varphi(x) \right]$$

vor.

O₂-Redoxreaktion

Im Fall von Sauerstoff ($i = O_2$) lautet die Butler-Volmer-Gleichung

$$j_{O_2} = j_{O_2}^{eq,ref} \left[\left(\frac{c_{O_2,ox}(x)}{c_{O_2,ox}^{ref}} \right) \exp \left(\frac{\alpha_{O_2,ox} z_{O_2}^{rds} F}{RT} (\varphi(x) - E_{O_2}^{eq,0}) \right) - \left(\frac{c_{O_2,red}(x)}{c_{O_2,red}^{ref}} \right) \exp \left(-\frac{\alpha_{O_2,red} z_{O_2}^{rds} F}{RT} (\varphi(x) - E_{O_2}^{eq,0}) \right) \right].$$

Bei der Betrachtung der Sauerstoffreduktion (ORR) wird der anodische Term aufgrund der gehemmten Reaktionskinetik und der daraus folgenden hohen Überspannung üblicherweise vernachlässigt:

$$j_{O_2} = j_{O_2}^{eq,ref} \left[- \left(\frac{c_{O_2,red}(x)}{c_{O_2,red}^{ref}} \right) \exp \left(- \frac{\alpha_{O_2,red} z_{O_2}^{rds} F}{R T} (\varphi(x) - E_{O_2}^{eq,0}) \right) \right].$$

ORR besteht aus mehreren konsekutiven Teilreaktionen, von denen, in Abhängigkeit von $\varphi(x)$, unterschiedliche Redoxreaktionen geschwindigkeitslimitierend sind [157]. Da bei diesen Redoxreaktionen jeweils ein Elektron übertragen wird, ist $z_{O_2}^{rds} = 1$. Des Weiteren kann $\alpha_{O_2,red} = 1$ angenommen werden [153], [155]. Aufgrund des unterschiedlichen Vorzeichens von j_{O_2} und j_{H_2} bei ORR bzw. HOR wird j_{O_2} für eine übersichtlichere Bilanzierung negativiert. Außerdem wird der Index $O_{2,red}$ mit O_2 ersetzt ($c_{O_{2,red}}(x) = c_{O_2}(x)$, $c_{O_{2,red}}^{ref} = c_{O_2}^{ref}$). Daraus ergibt sich die Stromdichte der kinetisch kontrollierten ORR zu

$$j_{ORR}^{kin} = -j_{O_2} = j_{O_2}^{eq,ref} \left(\frac{c_{O_2}(x)}{c_{O_2}^{ref}} \right) \exp \left[- \frac{F}{RT} (\varphi(x) - E_{O_2}^{eq,0}) \right].$$

A 6 Herleitung der Reaktions-Diffusionsgleichungen

Zur Bestimmung der Reaktions-Diffusionsgleichungen für H_2 und O_2 im anodischen und kathodischen Bereich (Gl. (8.14), (8.15), (8.22) und (8.23)) wurden bei der Änderung der Reaktantenkonzentration die makroskopische Ebene (Membranbereich) und die nanoskopische Ebene (Pt-Abscheidung) verknüpft.

Die Änderung der Konzentration von Stoff i entlang der Membrandicke (makroskopische Ebene) resultiert aus der Diffusion und des Verbrauchs von i an Pt-Partikeln. Dies wurde über das 2. Fick'sche Gesetz (siehe Gl. (2.18)) beschrieben, indem ein Senkterm, Y_i [$\text{mol m}^{-3} \text{s}^{-1}$], für den Verbrauch eingefügt wurde:

$$\frac{\partial c_i(x, t)}{\partial t} = D_i^{\text{macro}} \left(\frac{\partial^2 c_i(x, t)}{\partial x^2} \right) - Y_i(x). \quad (\text{A6.1})$$

Y_i repräsentiert den Umsatz von i an der Oberfläche aller Pt-Partikel an der Stelle x . Demnach ist Y_i das Produkt aus Oberfläche eines Pt-Partikels, volumetrischer Partikeldichte τ und dem Teilchenstrom von i , $J_i^{\text{diff}}(x)$. Unter Berücksichtigung von Gl. (2.16)¹⁶ folgt hieraus

$$Y_i(x) = O \tau \frac{j_i(x)}{z_i F}. \quad (\text{A6.2})$$

Durch Substitution von Y_i und der Annahme stationärer Bedingungen ($\partial c_i / \partial t = 0$) folgt aus Gl. (A6.1)

$$\frac{\partial^2 c_i(x)}{\partial x^2} = j_i(x) \frac{O \tau}{z_i F D_i^{\text{macro}}}. \quad (\text{A6.3})$$

Nach dem Wechsel auf die dimensionslose Koordinate ξ mit

$$\frac{1}{\partial x^2} = \frac{1}{\partial \xi^2 d_M^2} \quad (\text{A6.4})$$

wird daraus die allgemeine Reaktions-Diffusionsgleichung

$$\frac{\partial^2 c_i(\xi)}{\partial \xi^2} = j_i(\xi) \frac{O \tau d_M^2}{z_i F D_i^{\text{macro}}}. \quad (\text{A6.5})$$

¹⁶ In Gl. (A6.2) wurde die Stromdichte mit $j_i(x)$ und nicht wie in Gl. (2.16) mit $J_i^{\text{diff}}(x)$ bezeichnet, da $j_i(x)$ mit der limitierende Stromdichte im nanoskopischen Bereich verbunden wird, die entweder kinetisch oder diffusionslimitiert sein kann.

Die spezifischen Gleichungen hängen also vor allem von Stoff i und $j_i(\xi)$ ab. Sie sind in der nachfolgenden Tabelle in einer ausführlichen und einer zusammengefassten Schreibweise aufgeführt. Letztere wird auch in Kapitel 8 benutzt.

	i	$j_i(\xi) =$	$\frac{\partial^2 c_i(\xi)}{\partial \xi^2}^{(A)}$	$\frac{\partial^2 c_i(\xi)}{\partial \xi^2}^{(A, B)}$
Anodisch	H ₂	$j_{\text{HOR}}^{\text{kin}} = j_{\text{ORR}}^{\text{diff}}$ (Gl. (8.5))	$\frac{\partial^2 c_{\text{H}_2}(\xi)}{\partial \xi^2}$ $= \frac{O\tau z_{\text{O}_2} F d_M^2}{r_0 z_{\text{H}_2} F} \frac{D_{\text{O}_2}^{\text{nano}}}{D_{\text{H}_2}^{\text{macro}}} c_{\text{O}_2}(\xi)$	$\frac{\partial^2 c_{\text{H}_2}(\xi)}{\partial \xi^2}$ $= \frac{2\Lambda^{-2}}{\delta^2} c_{\text{O}_2}(\xi)$
	O ₂	$j_{\text{ORR}}^{\text{diff}}$	$\frac{\partial^2 c_{\text{O}_2}(\xi)}{\partial \xi^2}$ $= \frac{O\tau z_{\text{O}_2} F d_M^2}{r_0 z_{\text{O}_2} F} \frac{D_{\text{O}_2}^{\text{nano}}}{D_{\text{O}_2}^{\text{macro}}} c_{\text{O}_2}(\xi)$	$\frac{d^2 c_{\text{O}_2}(\xi)}{d\xi^2}$ $= \Lambda^{-2} c_{\text{O}_2}(\xi)$
Kathodisch	H ₂	$j_{\text{HOR}}^{\text{diff}}$	$\frac{\partial^2 c_{\text{H}_2}(\xi)}{\partial \xi^2}$ $= \frac{O\tau z_{\text{O}_2} F d_M^2}{r_0 z_{\text{H}_2} F} \frac{D_{\text{H}_2}^{\text{nano}}}{D_{\text{H}_2}^{\text{makro}}} c_{\text{H}_2}(\xi)$	$\frac{d^2 c_{\text{H}_2}(\xi)}{d\xi^2}$ $= \Lambda^{-2} c_{\text{H}_2}(\xi)$
	O ₂	$j_{\text{ORR}}^{\text{kin}} = j_{\text{HOR}}^{\text{diff}}$ (Gl.(8.7))	$\frac{\partial^2 c_{\text{O}_2}(\xi)}{\partial \xi^2}$ $= \frac{O\tau z_{\text{O}_2} F d_M^2}{r_0 z_{\text{O}_2} F} \frac{D_{\text{O}_2}^{\text{nano}}}{D_{\text{O}_2}^{\text{macro}}} c_{\text{H}_2}(\xi)$	$\frac{d^2 c_{\text{O}_2}(\xi)}{d\xi^2}$ $= \frac{\Lambda^{-2} \delta^2}{2} c_{\text{H}_2}(\xi)$

A) j_i wurde nach Gl. (8.3) bzw. (8.4) substituiert

B) Substitutionen: $O = 4\pi r_0^2$, $\delta^2 = \frac{D_{\text{H}_2}^{\text{macro}}}{D_{\text{O}_2}^{\text{macro}}}$ und $\Lambda = \frac{1}{d_M} \left(4\pi r_0 \tau \left(\frac{D_{\text{O}_2}^{\text{nano}}}{D_{\text{O}_2}^{\text{macro}}} \right) \right)^{-0,5}$

A 7 Berechnung von $c_{H_2}^{\xi_0}$ und $c_{O_2}^{\xi_0}$ an der Stelle ξ_0

Um die Konzentrationen an der Übergangsstelle ξ_0 , $c_{H_2}^{\xi_0}$ und $c_{O_2}^{\xi_0}$, zu erhalten werden die Kontinuitätsbedingungen angewandt:

$$\left. \frac{dc_{H_2}(\xi)}{d\xi} \right|_{\xi=\xi_0^-} = \left. \frac{dc_{H_2}(\xi)}{d\xi} \right|_{\xi=\xi_0^+}, \quad \left. \frac{dc_{O_2}(\xi)}{d\xi} \right|_{\xi=\xi_0^-} = \left. \frac{dc_{O_2}(\xi)}{d\xi} \right|_{\xi=\xi_0^+}.$$

Durch Einsetzen der beiden Lösungen für $c_{H_2}(\xi)$ des anodischen und kathodischen Falls (Gl. (8.21) und (8.26)) ergibt sich

$$\begin{aligned} & \left(\frac{2\Lambda^{-1}\xi_0}{\delta^2} \coth(\Lambda^{-1}\xi_0) - \frac{2}{\delta^2} \right) c_{O_2}^{\xi_0} \\ &= (\Lambda^{-1}\xi_0 \coth(\Lambda^{-1}(\xi_0 - 1)) - 1) c_{H_2}^{\xi_0} + c_{H_2}^0. \end{aligned}$$

Entsprechend resultiert für $c_{O_2}(\xi)$ das Einsetzen von Gl. (8.20) und (8.27) in

$$\begin{aligned} & \left(\frac{\Lambda^{-1}\delta^2(\xi_0 - 1)}{2} \coth(\Lambda^{-1}(\xi_0 - 1)) - \frac{\delta^2}{2} \right) c_{H_2}^{\xi_0} \\ &= (\Lambda^{-1}(\xi_0 - 1) \coth(\Lambda^{-1}\xi_0) - 1) c_{O_2}^{\xi_0} + c_{O_2}^0. \end{aligned}$$

Um diese beiden Gleichungen zu lösen, werden sie zunächst in

$$Rc_{H_2}^{\xi_0} = Sc_{O_2}^{\xi_0} + T$$

bzw. in

$$Uc_{H_2}^{\xi_0} = Vc_{O_2}^{\xi_0} + W$$

umgeschrieben. Dadurch ergibt sich für $c_{H_2}^{\xi_0}$ und $c_{O_2}^{\xi_0}$ folgender Zusammenhang:

$$c_{H_2}^{\xi_0} = \frac{SW - TV}{US - RV}$$

$$c_{O_2}^{\xi_0} = \frac{RW - TU}{US - RV}.$$

Hierin sind

$$R = \Lambda^{-1} \xi_0 \coth[\lambda(\xi_0 - 1)] - 1$$

$$S = \frac{2\Lambda^{-1}\xi_0}{\delta^2} \coth[\Lambda^{-1}\xi_0] - \frac{2}{\delta^2}$$

$$T = -c_{H_2}^0$$

$$U = \frac{\delta^2 \Lambda^{-1}(\xi_0 - 1)}{2} \coth[\Lambda^{-1}(\xi_0 - 1)] - \frac{\delta^2}{2}$$

$$V = (\xi_0 - 1)\Lambda^{-1} \coth[\Lambda^{-1}\xi_0] - 1$$

$$W = c_{O_2}^0.$$

Literaturverzeichnis

- [1] The U.S. Energy Information Administration (EIA), „Electricity Data Browser“, 2011, online unter: <http://www.eia.gov>.
- [2] New Energy and Industrial Technology Development Organization (NEDO), „Development of Fuel Cell and Hydrogen 2009-2010“, 2009, online unter: <http://www.nedo.go.jp/content/100079670.pdf>, (abgerufen am 09.07.2015).
- [3] U.S. Department of Energy (DOE), „The Department of Energy Hydrogen and Fuel Cells Program Plan,“ 2011, online unter: http://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/program_plan2011.pdf, (abgerufen am 09.07.2015).
- [4] U.S. Department of Energy (DOE), J. Marcinkoski, „2014 Annual Merit Review Proceedings - Technology Validation - Technology Validation Overview.“, 2014, online unter: http://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/review14/tv000_marcinkoski_2014_o.pdf, (abgerufen am 09.07.2015).
- [5] K. A. Friedrich, „Brennstoffzellentechnik I und II“, Vorlesungsmanuskript, Universität Stuttgart, Institut für Thermodynamik und Wärmetechnik.
- [6] W. Vielstich und C. H. Hamann, „Elektrochemie“, 3. Auflage. Weinheim [u.a.]: Wiley-VCH, 1998.
- [7] D. Papageorgopoulos, “2014 Annual Progress Report - Fuel Cells Sub-Program Overview,“ 2014.
- [8] B. Smitha, S. Sridhar und A. A. Khan, „Solid polymer electrolyte membranes for fuel cell applications - a review“, *J. Memb. Sci.*, Vol. 259, Nr. 1–2, S. 10–26, 2005.
- [9] T. D. Gierke, G. E. Munn und F. C. Wilson, „The morphology in nafion perfluorinated membrane products, as determined by wide- and small-angle x-ray studies“, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, Vol. 19, Nr. 11, S. 1687–1704, 1981.
- [10] K. Schmidt-Rohr und Q. Chen, „Parallel cylindrical water nanochannels in Nafion fuel-cell membranes.“, *Nat. Mater.*, Vol. 7, Nr. 1, S. 75–83, 2008.

-
- [11] K.-D. Kreuer und G. Portale, „A Critical Revision of the Nano-Morphology of Proton Conducting Ionomers and Polyelectrolytes for Fuel Cell Applications“, *Adv. Funct. Mater.*, Vol. 23, Nr. 43, S. 5390–5397, 2013.
- [12] M. Litt, „A reevaluation of Nafion(R) morphology“, *Polym. Prepr.*, Vol. 38, S.80, 1997.
- [13] R. Othman, A. L. Dicks und Z. Zhu, „Non precious metal catalysts for the PEM fuel cell cathode“, *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 37, Nr. 1, S. 357–372, 2012.
- [14] M. K. Debe, „Electrocatalyst approaches and challenges for automotive fuel cells.“, *Nature*, Vol. 486, Nr. 7401, S. 43–51, 2012.
- [15] S. Mukerjee und S. Srinivasan, „Enhanced electrocatalysis of oxygen reduction on platinum alloys in proton exchange membrane fuel cells“, *J. Electroanal. Chem.*, Vol. 357, Nr. 1–2, S. 201–224, 1993.
- [16] S. Mukerjee, S. Srinivasan, M. P. Soriaga und J. Mcbreen, „Role of Structural and Electronic Properties of Pt and Pt Alloys on Electrocatalysis of Oxygen Reduction“, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 142, Nr. 5, S. 1409–1422, 1995.
- [17] U. A. Paulus, A. Wokaun, G. G. Scherer, T. J. Schmidt, V. R. Stamenkovic, N. M. Marković und P. N. Ross, „Oxygen reduction on high surface area Pt-based alloy catalysts in comparison to well defined smooth bulk alloy electrodes“, *Electrochim. Acta*, Vol. 47, Nr. 22–23, S. 3787–3798, 2002.
- [18] V. Jalan und E. J. Taylor, „Importance of Interatomic Spacing in Catalytic Reduction of Oxygen in Phosphoric Acid“, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 130, S.2299–2302, 1983.
- [19] V. R. Stamenkovic, B. Fowler, B. S. Mun, G. Wang, P. N. Ross, C. A. Lucas und N. M. Marković, „Improved oxygen reduction activity on Pt₃Ni(111) via increased surface site availability“, *Science*, Vol. 315, Nr. 5811, S. 493–497, 2007.
- [20] M. K. Debe, „Nanostructured Thin Film Electrocatalysts for PEM Fuel Cells“, *ECS Trans.*, Vol. 45, Nr. 2, S. 47–68, 2012.
- [21] J. Erlebacher und J. Snyder, „Dealloyed Nanoporous Metals for PEM Fuel Cell Catalysis“, *ECS Electrochem. Lett.*, Vol. 25, Nr. 1, S. 603–612, 2009.

-
- [22] J. Erlebacher, M. J. Aziz, A. Karma, N. Dimitrov und K. Sieradzki, „Evolution of nanoporosity in dealloying.“, *Nature*, Vol. 410, Nr. 6827, S. 450–453, 2001.
- [23] T. Toda, H. Igarashi, H. Uchida und M. Watanabe, „Enhancement of the Electroreduction of Oxygen on Pt Alloys with Fe, Ni und Co“, *J. Electrochem. Soc. E*, Vol. 146, Nr. 10, S. 3750–3756, 1999.
- [24] P. Mani, R. Srivastava und P. Strasser, „Dealloyed binary PtM₃ (M=Cu, Co, Ni) and ternary PtNi₃M (M=Cu, Co, Fe, Cr) electrocatalysts for the oxygen reduction reaction: Performance in polymer electrolyte membrane fuel cells“, *J. Power Sources*, Vol. 196, Nr. 2, S. 666–673, 2011.
- [25] S. Park, Y. Shao, R. Kou, V. V. Viswanathan, S. A. Towne, P. C. Rieke, J. Liu, Y. Lin und Y. Wang, „Polarization Losses under Accelerated Stress Test Using Multiwalled Carbon Nanotube Supported Pt Catalyst in PEM Fuel Cells“, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 158, Nr. 3, S. B297–B302, 2011.
- [26] J. Zhang, Y. Tang, C. Song, J. Zhang und H. Wang, „PEM fuel cell open circuit voltage (OCV) in the temperature range of 23°C to 120°C“, *J. Power Sources*, Vol. 163, Nr. 1, S. 532–537, 2006.
- [27] A. J. Bard und L. R. Faulkner, „Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications“, 2. Auflage. John Wiley & Sons, 2001.
- [28] S. Helmly, R. Hiesgen, T. Morawietz, X.-Z. Yuan, H. Wang und K. Andreas Friedrich, „Microscopic Investigation of Platinum Deposition in PEMFC Cross-Sections Using AFM and SEM“, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 160, Nr. 6, S. F687–F697, 2013.
- [29] S. Helmly, B. Ohnmacht, P. Gazdzicki, R. Hiesgen, E. Gulzow und K. A. Friedrich, „Influence of the Distribution of Platinum Deposits on the Properties and Degradation of Platinum-Impregnated Nafion Membranes“, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 161, Nr. 14, S. F1416–F1426, 2014.
- [30] R. Borup, J. Meyers, B. Pivovar, Y. S. Kim, R. Mukundan, N. Garland, D. Myers, M. Wilson, F. Garzon, D. Wood, P. Zelenay, K. More, K. Stroh, T. Zawodzinski, J. Boncella, J. E. McGrath, M. Inaba, K. Miyatake, M. Hori, K. Ota, Z. Ogumi, S. Miyata, A. Nishikata, Z. Siroma, Y. Uchimoto, K. Yasuda, K.-I. Kimijima und N. Iwashita, „Scientific aspects of polymer electrolyte fuel cell durability and degradation.“, *Chem. Rev.*, Vol. 107, Nr. 10, S. 3904–51, 2007.

-
- [31] M. P. Rodgers, L. J. Bonville, H. R. Kunz, D. K. Slattery und J. M. Fenton, „Fuel cell perfluorinated sulfonic acid membrane degradation correlating accelerated stress testing and lifetime.“, *Chem. Rev.*, Vol. 112, Nr. 11, S. 6075–103, 2012.
- [32] F. N. Büchi, M. Inaba und T. J. Schmidt, „Polymer Electrolyte Fuel Cell Durability“, Springer, 2009.
- [33] J. P. Meyers und R. M. Darling, „Model of Carbon Corrosion in PEM Fuel Cells“, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 153, Nr. 8, S. A1432–1442, 2006.
- [34] K. Mitsuda und T. Murahashi, „Air and fuel starvation of phosphoric acid fuel cells: a study using a single cell with multi-reference electrodes“, *J. Appl. Electrochem.*, Vol. 21, S. 524–530, 1991.
- [35] D. Liang, Q. Shen, M. Hou, Z. Shao und B. Yi, „Study of the cell reversal process of large area proton exchange membrane fuel cells under fuel starvation“, *J. Power Sources*, Vol. 194, Nr. 2, S. 847–853, 2009.
- [36] A. Taniguchi, T. Akita, K. Yasuda und Y. Miyazaki, „Analysis of electrocatalyst degradation in PEMFC caused by cell reversal during fuel starvation“, *J. Power Sources*, Vol. 130, Nr. 1–2, S. 42–49, 2004.
- [37] C. Reiser, L. Bregoli, T. W. Patterson, J. S. Yi, J. D. Yang, M. L. Perry und T. D. Jarvi, „A Reverse-Current Decay Mechanism for Fuel Cells“, *Electrochem. Solid-State Lett.*, Vol. 8, Nr. 6, S. A273–276, 2005.
- [38] K. Kinoshita, J. T. Lundquist und P. Stonehart, „Potential Cycling Effects on Platinum Electrocatalyst“, *Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, Vol. 48, S. 157–166, 1973.
- [39] S.-J. Lee, C.-H. Huang, J.-J. Lai und Y.-P. Chen, „Corrosion-resistant component for PEM fuel cells“, *J. Power Sources*, Vol. 131, Nr. 1–2, S. 162–168, 2004.
- [40] V. A. Sethuraman, J. W. Weidner, A. T. Haug, S. Motupally und L. V. Protsailo, „Hydrogen Peroxide Formation Rates in a PEMFC Anode and Cathode“, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 155, Nr. 1, S. B50, 2008.
- [41] M. Pourbaix, „Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions“, Oxford University Press, U.K., 1966.
- [42] P. J. Ferreira, G. J. la O', Y. Shao-Horn, D. Morgan, R. Makharia, S. Kocha und H. Gasteiger, „Instability of Pt/C Electrocatalysts in Proton Exchange Membrane Fuel Cells“, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 152, Nr. 11, S. A2256–2271, 2005.

-
- [43] X. Wang, R. Kumar und D. J. Myers, „Effect of Voltage on Platinum Dissolution“, *Electrochem. Solid-State Lett.*, Vol. 9, Nr. 5, S. A225–227, 2006.
- [44] V. A. T. Dam und F. A. de Bruijn, „The Stability of PEMFC Electrodes“, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 154, Nr. 5, S. B494–499, 2007.
- [45] Y. Sugawara, T. Okayasu, A. P. Yadav, A. Nishikata und T. Tsuru, „Dissolution Mechanism of Platinum in Sulfuric Acid Solution“, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 159, Nr. 11, S. F779–F786, 2012.
- [46] P. Bindra, S. J. Clouser und E. Yeager, „Platinum Dissolution in Concentrated Phosphoric Acid“, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 126, S. 1631–1632, 1979.
- [47] R. M. Darling und J. P. Meyers, „Kinetic Model of Platinum Dissolution in PEMFCs“, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 150, Nr. 11, S. A1523–1527, 2003.
- [48] J. Xie, D. L. Wood, K. L. More, P. Atanassov und R. L. Borup, „Microstructural Changes of Membrane Electrode Assemblies during PEFC Durability Testing at High Humidity Conditions“, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 152, Nr. 5, S. A1011–1020, 2005.
- [49] L. Kim, C. G. Chung, Y. W. Sung und J. S. Chung, „Dissolution and migration of platinum after long-term operation of a polymer electrolyte fuel cell under various conditions“, *J. Power Sources*, Vol. 183, Nr. 2, S. 524–532, 2008.
- [50] E. F. Holby, W. Sheng, Y. Shao-Horn und D. Morgan, „Pt nanoparticle stability in PEM fuel cells: influence of particle size distribution and crossover hydrogen“, *Energy Environ. Sci.*, Vol. 2, Nr. 8, S. 865–871, 2009.
- [51] S. G. Rinaldo, J. Stumper und M. Eikerling, „Physical Theory of Platinum Nanoparticle Dissolution in Polymer Electrolyte Fuel Cells“, *J. Phys. Chem. C*, Vol. 114, S. 5773–5785, 2010.
- [52] J. Aragane, T. Murahashi und T. Odaka, „Change of Pt Distribution in the Active Components of Phosphoric Acid Fuel Cell“, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 135, Nr. 4, S. 844–850, 1988.
- [53] M. S. Wilson, F. H. Garzon, K. E. Sickafus und S. Gottesfeld, „Surface Area Loss of Supported Platinum in Polymer Electrolyte Fuel Cells“, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 140, Nr. 10, S. 2872–2877, 1993.

-
- [54] E. Guilminot, A. Corcella, F. Charlot, F. Maillard und M. Chatenet, „Detection of Pt^[sup z+] Ions and Pt Nanoparticles Inside the Membrane of a Used PEMFC“, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 154, Nr. 1, S. B96–105, 2007.
- [55] E. Guilminot, A. Corcella, M. Chatenet, F. Maillard, F. Charlot, G. Berthomé, C. Iojoiu, J.-Y. Sanchez, E. Rossinot und E. Claude, „Membrane and Active Layer Degradation upon PEMFC Steady-State Operation“, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 154, Nr. 11, S. B1106–1114, 2007.
- [56] J. Peron, Y. Nedellec, D. Jones und J. Roziere, „The effect of dissolution, migration and precipitation of platinum in Nafion®-based membrane electrode assemblies during fuel cell operation at high potential“, *J. Power Sources*, Vol. 185, Nr. 2, S. 1209–1217, 2008.
- [57] M. Schulze, T. Knöri, A. Schneider und E. Gülzow, „Degradation of sealings for PEFC test cells during fuel cell operation“, *J. Power Sources*, Vol. 127, Nr. 1–2, S. 222–229, 2004.
- [58] R. K. Ahluwalia, S. Arisetty, X. Wang, R. Subbaraman, S. C. Ball, S. DeCrane und D. J. Myers, „Thermodynamics and Kinetics of Platinum Dissolution from Carbon-Supported Electrocatalysts in Aqueous Media under Potentiostatic and Potentiodynamic Conditions“, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 160, Nr. 4, S. F447–F455, 2013.
- [59] S. G. Rinaldo, W. Lee, J. Stumper und M. Eikerling, „Model- and Theory-Based Evaluation of Pt Dissolution for Supported Pt Nanoparticle Distributions under Potential Cycling“, *Electrochem. Solid-State Lett.*, Vol. 14, Nr. 5, S. B47–B49, 2011.
- [60] C. Iojoiu, E. Guilminot, F. Maillard, M. Chatenet, J.-Y. Sanchez, E. Claude und E. Rossinot, „Membrane and Active Layer Degradation Following PEMFC Steady-State Operation“, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 154, Nr. 11, S. B1115–B1120, 2007.
- [61] J. Aragane, „Effect of operational potential on performance decay rate in a phosphoric acid fuel cell“, *J. Appl. Electrochem.*, Vol. 26, S. 147–152, 1996.
- [62] T. Patterson, „Fuel Cell Technology: Opportunities and Challenges“, in *2002 AIChE Spring National Meeting*, 2002, S. 313–318.
- [63] R. M. Darling und J. P. Meyers, „Mathematical Model of Platinum Movement in PEM Fuel Cells“, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 152, Nr. 1, S. A242–247, 2005.

-
- [64] A. Ohma, S. Suga, S. Yamamoto und K. Shinohara, „Membrane Degradation Behavior during Open-Circuit Voltage Hold Test“, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 154, Nr. 8, S. B757–760, 2007.
- [65] S. Zhang, X.-Z. Yuan, R. Hiesgen, K. A. Friedrich, H. Wang, M. Schulze, A. Haug und H. Li, „Effect of open circuit voltage on degradation of a short proton exchange membrane fuel cell stack with bilayer membrane configurations“, *J. Power Sources*, Vol. 205, S. 290–300, 2012.
- [66] W. Bi, G. E. Gray und T. F. Fuller, „PEM Fuel Cell Pt/C Dissolution and Deposition in Nafion Electrolyte“, *Electrochem. Solid-State Lett.*, Vol. 10, Nr. 5, S. B101–104, 2007.
- [67] Z. Yang, S. Ball, D. Condit und M. Gummalla, „Systematic Study on the Impact of Pt Particle Size and Operating Conditions on PEMFC Cathode Catalyst Durability“, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 158, Nr. 11, S. B1439–1445, 2011.
- [68] J. Zhang, B. A. Litteer, W. Gu, H. Liu und H. A. Gasteiger, „Effect of Hydrogen and Oxygen Partial Pressure on Pt Precipitation within the Membrane of PEMFCs“, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 154, Nr. 10, S. B1006–1011, 2007.
- [69] T. Madden, D. Weiss, N. Cipollini, D. Condit, M. Gummalla, S. Burlatsky und V. Atrazhev, „Degradation of Polymer-Electrolyte Membranes in Fuel Cells“, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 156, Nr. 5, S. B657–662, 2009.
- [70] T. Akita, A. Taniguchi, J. Maekawa, Z. Siroma, K. Tanaka, M. Kohyama und K. Yasuda, „Analytical TEM study of Pt particle deposition in the proton-exchange membrane of a membrane-electrode-assembly“, *J. Power Sources*, Vol. 159, Nr. 1, S. 461–467, 2006.
- [71] S. F. Burlatsky, M. Gummalla, V. V. Atrazhev, D. V. Dmitriev, N. Y. Kuzminyh und N. S. Erihman, „The Dynamics of Platinum Precipitation in an Ion Exchange Membrane“, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 158, Nr. 3, S. B322–330, 2011.
- [72] K. Yasuda, A. Taniguchi, T. Akita, T. Ioroi und Z. Siroma, „Platinum dissolution and deposition in the polymer electrolyte membrane of a PEM fuel cell as studied by potential cycling.“, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, Vol. 8, Nr. 6, S. 746–52, 2006.
- [73] F. Ettingshausen, J. Kleemann, M. Michel, M. Quintus, H. Fuess und C. Roth, „Spatially resolved degradation effects in membrane-electrode-assemblies of vehicle aged polymer electrolyte membrane fuel cell stacks“, *J. Power Sources*, Vol. 194, Nr. 2, S. 899–907, 2009.

-
- [74] H. Liu, J. Zhang, F. D. Coms, W. Gu, B. Litteer und H. A. Gasteiger, „Impact of Gas Partial Pressure on PEMFC Chemical Degradation“, *ECS Trans.*, Vol. 3, Nr. 1, S. 493–505, 2006.
- [75] V. V. Atrazhev, N. S. Erikhman und S. F. Burlatsky, „The potential of catalytic particle in ion exchange membrane“, *J. Electroanal. Chem.*, Vol. 601, Nr. 1–2, S. 251–259, 2007.
- [76] P. Gode, G. Lindbergh und G. Sundholm, „In-situ measurements of gas permeability in fuel cell membranes using a cylindrical microelectrode“, *J. Electroanal. Chem.*, Vol. 518, Nr. 2, S. 115–122, 2002.
- [77] W. Liu und D. Zuckerbrod, „In Situ Detection of Hydrogen Peroxide in PEM Fuel Cells“, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 152, Nr. 6, S. A1165–A1170, 2005.
- [78] S. Takaichi, H. Uchida und M. Watanabe, „Distribution profile of hydrogen and oxygen permeating in polymer electrolyte membrane measured by mixed potential“, *Electrochem. commun.*, Vol. 9, Nr. 8, S. 1975–1979, 2007.
- [79] M. Ohishi, Y. Okano, Y. Ono, A. Ohma, K. Fushinobu und K. Okazaki, „Investigation of potential profile in electrolyte membrane of PEFC by using microprobe technique“, *Int. J. Heat Mass Transf.*, Vol. 55, Nr. 23–24, S. 7213–7217, 2012.
- [80] H. S. Wroblowa und G. Razumney, „Electroreduction of oxygen“, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, Vol. 69, Nr. 2, S. 195–201, 1976.
- [81] K. Kinoshita, „Carbon: Electrochemical and Physical Properties“, New York: John Wiley & Sons, 1988.
- [82] A. B. LaConti, M. Hamdan und R. C. McDonald, „Mechanisms of Membrane Degradation“, in *Handbook of Fuel Cells: Fundamentals, Technology and Applications, Vol. 3.*, John Wiley., Vol. 3, W. Vielstich, A. Lamm und H. Gasteiger, Eds. Chicester, England, S. 647–663, 2003.
- [83] M. Inaba und H. Yamada, „Factors Influencing Ionomer Degradation“, in *Handbook of Fuel Cells: Advances in Electrocatalysis, Materials, Diagnostics and Durability, Vol. 5.*, Vol. 5, W. Vielstich, H. Gasteiger und H. Yokokawa, Eds. Chicester, England: Wiley, S. 375–384, 2009.
- [84] A. Pozio, R. F. Silva, M. De Francesco und L. Giorgi, „Nafion degradation in PEFCs from end plate iron contamination“, *Electrochim. Acta*, Vol. 48, Nr. 11, S. 1543–1549, 2003.

-
- [85] F. D. Coms, „The Chemistry of Fuel Cell Membrane Chemical Degradation“, *ECS Trans.*, Vol. 16, Nr. 2, S. 235–255, 2008.
- [86] V. O. Mittal, H. R. Kunz und J. M. Fenton, „Membrane Degradation Mechanisms in PEMFCs“, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 154, Nr. 7, S. B652, 2007.
- [87] V. V. Atrazhev, E. N. Timokhina, S. F. Burlatsky, V. I. Sultanov, T. H. Madden und M. Gummalla, „Direct Mechanism of OH Radicals Formation in PEM Fuel Cells“, *ECS Trans.*, Vol. 6, Nr. 25, S. 69–74, 2008.
- [88] D. E. Curtin, R. D. Lousenberg, T. J. Henry, P. C. Tangeman und M. E. Tisack, „Advanced materials for improved PEMFC performance and life“, *J. Power Sources*, Vol. 131, Nr. 1–2, S. 41–48, 2004.
- [89] T. Kinumoto, M. Inaba, Y. Nakayama, K. Ogata, R. Umebayashi, A. Tasaka, Y. Iriyama, T. Abe und Z. Ogumi, „Durability of perfluorinated ionomer membrane against hydrogen peroxide“, *J. Power Sources*, Vol. 158, Nr. 2, S. 1222–1228, 2006.
- [90] J. Healy, C. Hayden, T. Xie, K. Olson, R. Waldo, M. Brundage, H. Gasteiger und J. Abbott, „Aspects of the Chemical Degradation of PFSA Ionomers used in PEM Fuel Cells“, *Fuel Cells*, Vol. 5, Nr. 2, S. 302–308, 2005.
- [91] A. Collier, H. Wang, X. Ziyuan, J. Zhang und D. Wilkinson, „Degradation of polymer electrolyte membranes“, *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 31, Nr. 13, S. 1838–1854, 2006.
- [92] S. Hommura, K. Kawahara, T. Shimohira und Y. Teraoka, „Development of a Method for Clarifying the Perfluorosulfonated Membrane Degradation Mechanism in a Fuel Cell Environment“, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 155, Nr. 1, S. A29, 2008.
- [93] W. E. Delaney und W. K. Liu, „The Use of FTIR to Analyze Ex-situ and In-situ Degradation of Perfluorinated Fuel Cell Ionomer“, *ECS Trans.*, Vol. 11, Nr. 1, S. 1093–1104, 2007.
- [94] N. Cipollini, „Chemical Aspects of Membrane Degradation“, *ECS Trans.*, Vol. 11, Nr. 1, S. 1071–1082, 2007.
- [95] A. Carlsson und L. Joerissen, „Accelerated Degradation of Perfluorinated Sulfonic Acid Membranes“, *ECS Trans.*, Vol. 25, Nr. 1, S. 725–732, 2009.
- [96] M. Pianca, E. Barchiesi, G. Esposito und S. Radice, „End groups in Fluoropolymers“, *J. Fluor. Chem.*, Vol. 95, S. 71–84, 1999.

-
- [97] T. Xie und C. A. Hayden, „A kinetic model for the chemical degradation of perfluorinated sulfonic acid ionomers: Weak end groups versus side chain cleavage“, *Polymer*, Vol. 48, S. 10–15, 2007.
- [98] M. Danilczuk, A. J. Perkowski und S. Schlick, „Ranking the Stability of Perfluorinated Membranes Used in Fuel Cells to Attack by Hydroxyl Radicals and the Effect of Ce(III): A Competitive Kinetics Approach Based on Spin Trapping ESR“, *Macromolecules*, Vol. 43, Nr. 7, S. 3352–3358, 2010.
- [99] A. M. Dreizler und E. Roduner, „Reaction Kinetics of Hydroxyl Radicals with Model Compounds of Fuel Cell Polymer Membranes“, *Fuel Cells*, Vol. 12, Nr. 1, S. 132–140, 2012.
- [100] E. Endoh, „Development of Highly Durable PFSA Membrane and MEA for PEMFC Under High Temperature and Low Humidity Conditions“, *ECS Trans.*, Vol. 16, Nr. 2, S. 1229–1240, 2008.
- [101] F. D. Coms, H. Liu und J. E. Owejan, „Mitigation of Perfluorosulfonic Acid Membrane Chemical Degradation Using Cerium and Manganese Ions“, *ECS Trans.*, Vol. 16, Nr. 2, S. 1735–1747, 2008.
- [102] P. Trogadas, J. Parrondo und V. Ramani, „CeO₂ Surface Oxygen Vacancy Concentration Governs in Situ Free Radical Scavenging Efficacy in Polymer Electrolytes“, *Appl. Mater. Interfaces*, Vol. 4, S. 5098–5102, 2012.
- [103] L. Wang, S. G. Advani und A. K. Prasad, „Self-Hydrating Pt/CeO₂-Nafion Composite Membrane for Improved Durability and Performance“, *ECS Electrochem. Lett.*, Vol. 3, Nr. 5, S. F30–F32, 2014.
- [104] V. Prabhakaran und V. Ramaniand, „Structurally tuned nitrogen doped cerium oxide as a superior free radical scavenger for mitigating polymer electrolyte membrane degradation“, *ECS Trans.*, Vol. 58, Nr. 1, S. 991–998, 2013.
- [105] S. M. Stewart, D. Spornjak, R. Borup, a. Datye und F. Garzon, „Cerium Migration through Hydrogen Fuel Cells during Accelerated Stress Testing“, *ECS Electrochem. Lett.*, Vol. 3, Nr. 4, S. F19–F22, 2014.
- [106] M. Aoki, H. Uchida und M. Watanabe, „New Evaluation Method for Degradation Rate of Polymer Electrolytes“, *ECS Trans.*, Vol. 3, Nr. 1, S. 485–492, 2006.

-
- [107] A. P. Young, J. Stumper, S. Knights und E. Gyenge, „Ionomer Degradation in Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells“, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 157, Nr. 3, S. B425–436, 2010.
- [108] N. Hasegawa, T. Asano, T. Hatanaka, M. Kawasumi und Y. Morimoto, „Degradation of Perfluorinated Membranes Having Intentionally Formed Pt-Band“, *ECS Trans.*, Vol. 16, Nr. 2, S. 1713–1716, 2008.
- [109] A. Ohma, S. Yamamoto und K. Shinohara, „Membrane degradation mechanism during open-circuit voltage hold test“, *J. Power Sources*, Vol. 182, Nr. 1, S. 39–47, 2008.
- [110] D. Zhao, B. L. Yi, H. M. Zhang und M. Liu, „The effect of platinum in a Nafion membrane on the durability of the membrane under fuel cell conditions“, *J. Power Sources*, Vol. 195, Nr. 15, S. 4606–4612, 2010.
- [111] E. Endoh, S. Hommura, S. Terazono, H. Widjaja und J. Anzai, „Degradation Mechanism of the PFSA Membrane and Influence of Deposited Pt in the Membrane“, *ECS Trans.*, Vol. 11, Nr. 1, S. 1083–1091, 2007.
- [112] N. Macauley, L. Ghassemzadeh, C. Lim, M. Watson, J. Kolodziej, M. Lauritzen, S. Holdcroft und E. Kjeang, „Pt Band Formation Enhances the Stability of Fuel Cell Membranes“, *ECS Electrochem. Lett.*, Vol. 2, Nr. 4, S. F33–F35, 2013.
- [113] M. Watanabe, H. Uchida, Y. Seki, M. Emori und P. Stoneheart, „Self-Humidifying Polymer Electrolyte Membranes for Fuel Cells“, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 143, Nr. 12, S. 3847, 1996.
- [114] M. Watanabe, „United States Patent 5472799“, 1995.
- [115] M. Gummalla, V. V. Atrazhev, D. Condit, N. Cipollini, T. Madden, N. Y. Kuzminyh, D. Weiss und S. F. Burlatsky, „Degradation of Polymer-Electrolyte Membranes in Fuel Cells“, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 157, Nr. 11, S. B1542–1548, 2010.
- [116] M. P. Rodgers, B. P. Pearman, L. J. Bonville, D. A. Cullen, N. Mohajeri und D. K. Slattery, „Evaluation of the Effect of Impregnated Platinum on PFSA Degradation for PEM Fuel Cells“, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 160, Nr. 10, S. F1123–F1128, 2013.
- [117] M. J. Eslamibidgoli, P.-E. Alix Melchy und M. H. Eikerling, „Modeling the local potential at Pt nanoparticles in polymer electrolyte membranes“, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, Nr. 17, S. 9802–9811, 2015.

-
- [118] M. J. Eslamibidgoli und M. H. Eikerling, „Electrochemical Formation of Reactive Oxygen Species at Pt(111) - A Density functional Theory Study“, *ACS Catalysis*, submitted 2015.
- [119] X.-Z. Yuan, C. Song, H. Wang und J. Zhang, „Electrochemical Impedance Spectroscopy in PEM Fuel Cells“, Springer, 2010.
- [120] C. K. Dyer, P. T. Moseley, Z. Ogumi, D. A. J. Rand und B. Scrosati, *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*. Elsevier Science & Technology, 2009.
- [121] H. Wang, X.-Z. Yuan und H. Li, *Pem Fuel Cell Diagnostic Tools*, CRC Press Inc, 2011.
- [122] E. Gülzow, M. Schulze, N. Wagner, T. Kaz, R. Reissner, G. Steinhilber und A. Schneider, „Dry layer preparation and characterisation of polymer electrolyte fuel cell components“, *J. Power Sources*, Vol. 86, Nr. 1–2, S. 352–362, 2000.
- [123] T. Kaz, „Herstellung und Charakterisierung von Membran- Elektroden-Einheiten für Niedertemperatur Brennstoffzellen“, Dissertation, Universität Stuttgart, 2008.
- [124] K. R. Cooper, „In Situ PEMFC Fuel Crossover & Electrical Short Circuit Measurement“, *Fuel Cell Magazine*, S. 1–2, 2008.
- [125] G. Jerkiewicz, G. Vatankhah, J. Lessard, M. P. Soriaga und Y.-S. Park, „Surface-oxide growth at platinum electrodes in aqueous H₂SO₄“, *Electrochim. Acta*, Vol. 49, Nr. 9–10, S. 1451–1459, 2004.
- [126] T. Biegler, D. A. J. Rand und R. Woods, „Limiting oxygen coverage on platinized platinum; relevance to determination of real platinum area by hydrogen adsorption“, *Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, Vol. 29, S. 269–277, 1971.
- [127] H. M. Rietveld, „A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures“, *J. Appl. Crystallogr.*, Vol. 2, S. 65–71, 1969.
- [128] W. Yoon und X. Huang, „Study of Polymer Electrolyte Membrane Degradation under OCV Hold Using Bilayer MEAs“, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 157, Nr. 4, S. B599–B606, 2010.
- [129] D. Susac, V. Berejnov, A. P. Hitchcock und J. Stumper, „STXM Study of the Ionomer Distribution in PEM Fuel Cell Catalyst Layers“, *ECS Trans.*, Vol. 41, Nr. 1, S. 629–635, 2011.

-
- [130] J. Scheirs, "Compositional and Failure Analysis of Polymers: A Practical Approach", John Wiley & Sons, 2000.
- [131] R. Hiesgen, S. Helmly, I. Galm, T. Morawietz, M. Handl und K. Friedrich, „Microscopic Analysis of Current and Mechanical Properties of Nafion® Studied by Atomic Force Microscopy“, *Membranes (Basel)*., Vol. 2, Nr. 4, S. 783–803, 2012.
- [132] M. Wesselmark, B. Wickman, C. Lagergren und G. Lindbergh, „The impact of iridium on the stability of platinum on carbon thin-film model electrodes“, *Electrochim. Acta*, Vol. 111, S. 152–159, 2013.
- [133] A. S. Danerol, C. Bas, L. Flandin, E. Claude und N. D. Alberola, „Influence of ageing in fuel cell on membrane/electrodes interfaces“, *J. Power Sources*, Vol. 196, Nr. 7, S. 3479–3484, 2011.
- [134] K. Han, Y. Moon, O. Han, K. Hwang, I. Kim und H. Kim, „Heat treatment and potential cycling effects on surface morphology, particle size und catalytic activity of Pt/C catalysts studied by ¹³C NMR, TEM, XRD and CV“, *Electrochem. commun.*, Vol. 9, Nr. 2, S. 317–324, 2007.
- [135] DuPont, „DuPont™ Nafion® PFSA Membranes NRE-211 and NRE-212.“, Datenblatt, 2005.
- [136] DuPont, „DuPont™ Nafion® PFSA Membranes NR-211 and NR-212“, Datenblatt, 2009.
- [137] P. S. Fedkiw und W.-H. Her, „An Impregnation-Reduction Method to Prepare Electrodes on Nafion SPE“, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 136, Nr. 3, S. 899–900, 1989.
- [138] H. Hagihara, H. Uchida und M. Watanabe, „Preparation of highly dispersed SiO₂ and Pt particles in Nafion®112 for self-humidifying electrolyte membranes in fuel cells“, *Electrochim. Acta*, Vol. 51, Nr. 19, S. 3979–3985, 2006.
- [139] S. J. Sondheimer, N. J. Bunce und C. A. Fyfe, „Structure and Chemistry of Nafion-H : A Fluorinated Sulfonic Acid Polymer“, *J. Macromol. Sci. , Part C*, Vol. 3, Nr. C26, S. 353–413, 1986.
- [140] G. F. Dionne, „Effects of secondary electron scattering on secondary emission yield curves“, *J. Appl. Phys.*, Vol. 44, Nr. 12, S. 5361–5364, 1973.

-
- [141] K. I. Grais und A. M. Bastawros, „A study of secondary electron emission in insulators and semiconductors“, *J. Appl. Phys.*, Vol. 53, Nr. 7, S. 5239-5242, 1982.
- [142] H.-K. Lee, J.-I. Kim, J.-H. Park und T.-H. Lee, „A study on self-humidifying PEMFC using Pt–ZrP–Nafion composite membrane“, *Electrochim. Acta*, Vol. 50, Nr. 2–3, S. 761–768, 2004.
- [143] M. Danilczuk, L. Lancucki, S. Schlick, S. J. Hamrock und G. M. Haugen, „In-Depth Profiling of Degradation Processes in a Fuel Cell: 2D Spectral-Spatial FTIR Spectra of Nafion Membranes“, *ACS Macro Lett.*, Vol. 1, Nr. 2, S. 280–285, 2012.
- [144] M. Ludvigsson, J. Lindgren und J. Tegenfeldt, „FTIR study of water in cast Nafion films“, *Electrochim. Acta*, Vol. 45, Nr. 14, S. 2267–2271, 2000.
- [145] M.-C. Ferrari, J. Catalano, M. G. Baschetti, M. G. De Angelis und G. C. Sarti, „FTIR-ATR Study of Water Distribution in a Short-Side-Chain PFSI Membrane“, *Macromolecules*, Vol. 45, Nr. 4, S. 1901–1912, 2012.
- [146] M. Inaba, T. Kinumoto, M. Kiriake, R. Umebayashi, A. Tasaka und Z. Ogumi, „Gas crossover and membrane degradation in polymer electrolyte fuel cells“, *Electrochim. Acta*, Vol. 51, Nr. 26, S. 5746–5753, 2006.
- [147] K. D. Baik, B. K. Hong und M. S. Kim, „Effects of operating parameters on hydrogen crossover rate through Nafion® membranes in polymer electrolyte membrane fuel cells“, *Renew. Energy*, Vol. 57, S. 234–239, 2013.
- [148] L. Liu, A. Chakma und X. Feng, „Gas permeation through water-swollen hydrogel membranes“, *J. Memb. Sci.*, Vol. 310, Nr. 1–2, S. 66–75, 2008.
- [149] M. Watanabe, „Analyses of Self-Humidification and Suppression of Gas Crossover in Pt-Dispersed Polymer Electrolyte Membranes for Fuel Cells“, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 145, Nr. 4, S. 1137, 1998.
- [150] H. Ju, C.-Y. Wang, S. Cleghorn und U. Beuscher, „Nonisothermal Modeling of Polymer Electrolyte Fuel Cells“, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 152, Nr. 8, S. A1645–A1653, 2005.
- [151] E. L. Cussler, „Diffusion: Mass Transfer in Fluid Systems“, Cambridge University Press, 2009.

-
- [152] K. C. Neyerlin, H. A. Gasteiger, C. K. Mittelsteadt, J. Jorne und W. Gu, „Effect of Relative Humidity on Oxygen Reduction Kinetics in a PEMFC“, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 152, S. A1073, 2005.
- [153] P. D. Beattie, V. I. Basura und S. Holdcroft, „Temperature and pressure dependence of O₂ reduction at Pt|Nafion® 117 and Pt|BAM® 407 interfaces“, *J. Electroanal. Chem.*, Vol. 468, Nr. 2, S. 180–192, 1999.
- [154] W. Sheng, H. A. Gasteiger und Y. Shao-Horn, „Hydrogen Oxidation and Evolution Reaction Kinetics on Platinum: Acid vs Alkaline Electrolytes“, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 157, Nr. 11, S. B1529–B1536, 2010.
- [155] D. B. Sepa und M. V. Voinovic, „Reaction intermediates as a controlling factor in the kinetics and mechanism of oxygen reduction reaction on Platinum electrodes“, *Electrochim. Acta*, Vol. 26, Nr. 6, S. 781–793, 1981.
- [156] M. M. Mench, „Fuel Cell Engines“, John Wiley & Sons, 2008.
- [157] J. K. Nørskov, J. Rossmeisl, A. Logadottir, L. Lindqvist, J. R. Kitchin, T. Bligaard und H. Jónsson, „Origin of the overpotential for oxygen reduction at a fuel-cell cathode“, *J. Phys. Chem. B*, Vol. 108, S. 17886–17892, 2004.
- [158] B. V. Derjaguin, V. M. Muller und Y. P. Toporov, „Effect of Contact Deformations on the Adhesion of Particles“, *J. Colloid Interface Sci.*, Vol. 53, Nr. 2, S. 314–326, 1975.

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1-1: Länder mit der höchsten absoluten Stromproduktion.....	1
Abb. 2-1: Aufbau und Funktionsprinzip der PEMFC.	7
Abb. 2-2: Chemische Struktur von Nafion [®]	9
Abb. 2-3: Ausgewählte Modelle zur Beschreibung der Morphologie	11
Abb. 2-4: Typische Strom-Spannungs-Kurve der PEMFC.	17
Abb. 3-1: Pourbaix-Diagramm für das System Pt-Wasser bei 25 °C.	23
Abb. 3-2: In der Membran (dunkelgrau) abgeschiedenes Pt	27
Abb. 3-3: Qualitative Konzentrationsprofile von H ₂ und O ₂ in der Membran	28
Abb. 3-4: Schematische Darstellung der Abscheidung	29
Abb. 3-5: Ausbildung des Pt-Bands an der Stelle ζ_{Pt}	32
Abb. 3-6: Schematische Darstellung der ORR-Reaktionsmechanismen.....	33
Abb. 4-1: Fließbild der Trockensprühanlage.	42
Abb. 4-2: Verwendete Zellhalter	45
Abb. 4-3: Fließbild der verwendeten Teststände.....	46
Abb. 4-4: Impedanz dargestellt in der Gauß'schen Zahlenebene	49
Abb. 4-5: Frequenzverhalten der Impedanzelemente.....	50
Abb. 4-6: Beispiel eines typischen Nyquist-Diagramms einer PEMFC	51
Abb. 4-7: Ersatzschaltbild einer PEMFC.....	52

Abb. 4-8: Zyklisches Voltammogramm einer MEA mit Pt-Mohr-Elektrode.	54
Abb. 4-9: Aufbau einer Einstabmesskette	59
Abb. 4-10: Interaktionsvolumen des Primärelektronenstrahls	61
Abb. 4-11: Messprinzip der Rasterkraftmikroskopie.....	63
Abb. 4-12: Kraft-Abstandskurve der AFM-Messung	64
Abb. 5-1: Schematische Zeichnung der verwendeten MEAs.....	70
Abb. 5-2: Zeitliche Entwicklung der OCV-Spannung.....	72
Abb. 5-3: AFM-Messung des Stroms	74
Abb. 5-4: REM-Aufnahmen des Querschnitts (a) und der Draufsicht	76
Abb. 5-5: Pt-Profil entlang des Querschnitts von MEA N211.	76
Abb. 5-6: Pt-Konzentration im Membranquerschnitt	77
Abb. 5-7: AFM-Bilder des Querschnitts	79
Abb. 5-8: AFM-Adhäsionsbild des Querschnitts.....	81
Abb. 5-9: AFM-Bilder der Maximalkraft (a) und des E-Moduls (b).....	82
Abb. 5-10: AFM-Adhäsionsbild des Querschnitts.....	83
Abb. 5-11: Relative und absolute Abnahme der Membrandicke	87
Abb. 5-12: AFM-Bilder der Maximalkraft (a) und des Stroms (b)	89
Abb. 5-13: Strom-Spannungskurve an einer Pt-Abscheidung	90
Abb. 5-14: Strom-Spannungs-Kurve der LSV-Messung	92
Abb. 6-1: v_{rel} während des Degradationstests	98
Abb. 6-2: REM-Aufnahme des Querschnitts einer „IP-Pt/C“-MEA.....	100

Abb. 6-3: Pt-Profil entlang des Querschnitts	100
Abb. 6-4: FER während des Degradationstests.....	102
Abb. 7-1: Vergleich der Pt-Konzentration.....	107
Abb. 7-2: Diffraktogramm der MEA mit $\delta_{Pt} = 0,6$ Gew.-%	113
Abb. 7-3: Pt-Profil entlang des Querschnitts der MEA.....	113
Abb. 7-4: REM-Aufnahme von Pt-Abscheidungen	114
Abb. 7-5: Pt-Profil entlang des Querschnitts von MEAs.....	115
Abb. 7-6: Verteilungsgrößen der Pt-Partikel in der Membranmitte.....	117
Abb. 7-7: Pt-Profil entlang des Querschnitts der Referenz-MEA.....	119
Abb. 7-8: REM-Aufnahme von Pt-Abscheidungen in der Referenz-MEA.....	120
Abb. 7-9: Strom-Spannungs-Kurven	122
Abb. 7-10: Elektrische Leitfähigkeit	123
Abb. 7-11: Änderung der Membrandicke nach Ende des Degradationstests	125
Abb. 7-12: FTIR Transmissionsspektren verschiedener Nafion [®] -Membranen.	126
Abb. 7-13: FER in Abhängigkeit von δ_{Pt}	129
Abb. 7-14: FER in Abhängigkeit von Parametern der Partikelverteilung.....	131
Abb. 7-15: Prozentuale Änderung der elektrischen Leitfähigkeit.....	134
Abb. 8-1: Schematische Darstellung der elektrochemischen Bedingungen.....	139
Abb. 8-2: Die unterschiedlichen Phasen des Experiments.	141
Abb. 8-3: REM-Aufnahme des Membranquerschnitts.....	145
Abb. 8-4: FER (Balken) und prozentuale Abnahme von E_{OCV}	147

Abb. 8-5: Veranschaulichung des Modells.....	151
Abb. 8-6: Die Position des Pt-Bands ξ_0 in Abhängigkeit von cO_2/cH_2O	159
Abb. 8-7: Simulierte Konzentrationsprofile von H_2 und O_2	163
Abb. 8-8: Simulierter Einfluss von Partikelgröße (links) und Membrandicke ..	166

Tabellenverzeichnis

Tabelle 4-1: Übersicht elementarer Impedanzelemente.	50
Tabelle 4-2: Liste der Teilwiderstände	52
Tabelle 5-1: Dicke und Abnahme der Dicke.....	86
Tabelle 6-1: Liste der getesteten MEAs.....	96
Tabelle 7-1: Liste aller untersuchten MEAs.	108
Tabelle 7-2: Berechnete Austrittstiefe des SE-Signals	116
Tabelle 8-1: Betriebspunkte des Tests	144
Tabelle 8-2: Ergebnis der Analyse der Partikelverteilung im Pt-Band.	146
Tabelle 8-3: Bei der Simulation verwendete Modellparameter	161
Tabelle 8-4: Simulationsergebnis der elektrochemischen Bedingungen.....	164
Tabelle A3-1: Änderung der H ₂ -Permeabilität der getesteten MEAs	177
Tabelle A4-1: Änderung des elektrischen Widerstands der Membran	178

