

DISS. ETH Nr. 20142

Reduzierung der Platinbeladung und Imaging von Alterungsphänomenen in der Polymerelektrolyt-Brennstoffzelle

ABHANDLUNG

Zur Erlangung des Titels

DOKTOR DER WISSENSCHAFTEN

der

ETH ZÜRICH

vorgelegt von

BERNHARD SCHWANITZ

Dipl. Chem., Universität Regensburg

geboren am 25. Juli 1980

Deutschland

Angenommen auf Antrag von:

Prof. Dr. A. Wokaun, Referent

Prof. Dr. T.J. Schmidt, Korreferent

Dr. G.G. Scherer, Korreferent

Dr. H. Schulenburg, Korreferent

2012

Diese Arbeit widme ich meiner Familie. Soll unser Blick auf den Silberstreifen am Horizont gerichtet werden.

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde am Paul Scherrer Institut (PSI-Villigen, Schweiz) im Forschungsbereich Allgemeine Energie am Labor für Elektrochemie in den Jahren 2008-2011 gefertigt.

In diesem Sinne bedanke ich mich vor allem bei meinem Doktorvater Prof. Alexander Wokaun, für den Vertrauensvorschuss den er mir gab, um diese Arbeit am PSI durchführen zu können. Des Weiteren waren die Diskussionen mit ihm stets motivierend und geprägt mit Wertschätzung für die Arbeit. Zuletzt bedanke ich mich noch bei ihm für seine Denkanstöße und Unterstützung während dieser Zeit.

Mein besonderer Dank gilt auch meinem Chef Günther G. Scherer, dem Leiter des Labors für Elektrochemie, für die nicht immer einfache, aber offene und fruchtbare Kritik. In schwierigen Zeiten konnte ich auf seine Unterstützung zählen.

Mein ganz spezieller Dank gilt meinem direkten Betreuer Hendrik Schulenburg, der mich die ersten drei Jahre dieser Arbeit mit vielen anregenden Diskussionen unterstützt hat. Auf seine Hilfe und sein Vertrauen konnte ich stets zählen. Diese Aufgabe hat dann im letzten halben Jahr in Teilen Thomas J. Schmidt übernommen. Auch ihm gilt mein Dank für die vielen sehr guten Diskussionen und fruchtbaren Ideen.

Für die zahlreichen Diskussionen und daraus resultierenden oft hilfreichen Ideen bedanke ich mich bei allen namentlich noch nicht erwähnten Teilnehmern des Elektrokatalysemeetings, Rüdiger Kötz, Anastasia Peitz, Nicolas Linse, Annette Foelske-Schmitz und Bernhard Seyfang. Besonderer Dank gilt an dieser Stelle Annett Rabis für Ihre Zusammenarbeit im Bereich der Flüssigelektrolytmessungen.

Ganz besonders bedanke ich mich auch bei Michael Horisberger für die ganzen sputter Experimente. Ohne ihn wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen. Des Weiteren bedanke ich mich bei Peter Barmet, Pierre Boillat, Thomas Mattle, Sousan Abdolhassani, Max Döbeli, Jens Eller, Tomas Rosen, Lorenz Gubler, Miriam Lucas, Elisabeth Müller, Marco Stampanoni, Federica Marone, Gordan Mikuljan und Rajmund Mokso für die

Unterstützung bei diversen Experimenten dieser Arbeit.

Ich bedanke mich auch bei meinen Kollegen im Labor für Elektrochemie und am PSI für anregende Diskussionen und die angenehme Arbeitsatmosphäre zu der sie beigetragen haben. Hier ist Isabella Kalt explizit zu erwähnen, die gute Fee des Labors für Elektrochemie.

Ich bedanke mich bei dem Team des Forums für die Unterstützung bei der interessanten Arbeit als Besucherführer.

Mein Dank gilt auch meinen Freunden im privaten Bereich, die durch Ihre seelische Unterstützung Ihren Beitrag zu dieser Arbeit geleistet haben, in besonderem Masse Thomas Schuster, Michael Kutzob, Heinz Hunziker, Annika Remke, Simone Bruderer und Angela Bachmann. Aus selbigen Grund bedanke ich mich bei meinen Eltern Wolfgang und Ingrid Schwanitz (geb. Heim) und meiner ganzen Familie, Tanja, Elke, Claudia, Petra, Wolfgang, Ingrid, Stephan, Tabea, Linus, Darius, Bettina, Alexander, Johannes, Anna, Jessica, Oliver, Timo, Franziska, Jakob und Antonia.

Zuletzt bedanke ich mich noch bei einem ganz speziellen Menschen in meinem Leben während meiner Zeit hier am PSI und der Schweiz, Marita Sutter. Danke für Deine stete Unterstützung und Hilfe, ich weiß das sehr zu schätzen. Viel Glück auf deinem weiteren Lebensweg!

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|----------|--|-----------|
| 1 | Einleitung | 5 |
| 1.1 | Energieproblematik | 5 |
| 1.2 | Brennstoffzellen | 8 |
| 1.3 | Polymerelektrolyt-Brennstoffzelle | 10 |
| 1.3.1 | Aufbau | 10 |
| 1.3.2 | Katalysatorschichten | 13 |
| 1.3.3 | Thermodynamik | 15 |
| 1.3.4 | Kinetik | 17 |
| 1.3.5 | Wirkungsgrade | 22 |
| 1.3.6 | Forschungsschwerpunkte | 23 |
| 2 | Methoden zur Charakterisierung | 27 |
| 2.1 | Elektrochemische Methoden | 27 |
| 2.1.1 | Zyklovoltammetrie | 27 |
| 2.1.2 | CO-stripping | 29 |
| 2.1.3 | Impedanzspektroskopie | 31 |
| 2.1.4 | Rotierende Scheibenelektrode | 37 |
| 2.2 | Mikroskopische Methoden | 40 |
| 2.2.1 | Rasterelektronenmikroskopie | 40 |
| 2.2.2 | Transmissionselektronenmikroskopie | 42 |
| 2.2.3 | Focused Ion Beam/Rasterelektronenmikroskopie | 43 |
| 2.2.4 | Andere Tomographiearten | 45 |

| | |
|---|------------|
| Inhaltsverzeichnis | II |
| 2.2.5 Image Processing | 47 |
| 2.3 Kathodenzerstäubung | 50 |
| 2.4 Spektroskopische Methoden | 53 |
| 2.4.1 Rutherford-Rückstreu-spektroskopie | 53 |
| 2.4.2 Optische Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma | 55 |
| 2.5 Alterungsexperimente | 55 |
| 2.5.1 Zyklisierungsversuche | 56 |
| 2.5.2 Start/Stop-Versuche | 58 |
| 3 Gesputterte Anode | 61 |
| 3.1 Motivation | 61 |
| 3.2 Experimentalteil | 62 |
| 3.2.1 Präparation der gesputterten Anoden und MEAs | 62 |
| 3.2.2 Mikroskopische Charakterisierung | 64 |
| 3.2.3 Elektrochemische Charakterisierung | 64 |
| 3.2.4 Stabilitätsuntersuchungen | 65 |
| 3.3 Morphologie | 66 |
| 3.4 CO-stripping Flächen | 72 |
| 3.5 Leistung | 74 |
| 3.5.1 iE-Kurven von ungealterten Elektroden | 74 |
| 3.5.2 Impedanzmessungen an ungealterten Elektroden | 77 |
| 3.6 Stabilitätsuntersuchungen | 81 |
| 3.6.1 Langzeitstabilität bei konstantem Stromfluss | 81 |
| 3.6.2 Impedanzmessungen nach EOL | 83 |
| 3.6.3 Langzeitversuch mit Wasserstoff 5.0 | 88 |
| 3.6.4 Regeneration | 90 |
| 3.7 CO-Vergiftung | 95 |
| 3.8 Zyklisierungsversuche | 103 |
| 4 Kathode | 106 |

| | |
|--|------------|
| Inhaltsverzeichnis | III |
| 4.1 Motivation | 106 |
| 4.2 Experimentanteil | 107 |
| 4.2.1 Präparation und Charakterisierung der gesputterten Modellelektroden | 107 |
| 4.2.2 Präparation und Charakterisierung der gesputterten Kathoden und MEAs in der PEFC | 107 |
| 4.3 Pt-Modellelektroden | 109 |
| 4.4 Pt-Elektroden in der PEFC | 121 |
| 4.5 PtCo _x Elektroden in der PEFC | 128 |
| 5 Bildgebende Verfahren zur Untersuchung der Alterung von Katalysatorschichten | 132 |
| 5.1 Motivation | 132 |
| 5.2 Experimentanteil | 134 |
| 5.2.1 Alterungsversuche | 134 |
| 5.2.2 Röntgenmikrotomographie | 135 |
| 5.2.3 FIB/SEM | 135 |
| 5.2.4 Elektronentomographie | 138 |
| 5.2.5 Mikrotomschnitte | 139 |
| 5.3 Morphologische Untersuchungen mittels Röntgenmikrotomographie | 140 |
| 5.4 Segmentierungsprobleme | 142 |
| 5.5 Alterung nach Start/Stop bzw. Zyklisierung durch Stufenpotentiale | 144 |
| 5.5.1 Elektrochemische Veränderungen | 144 |
| 5.5.2 Elektrochemisch aktive Flächen | 147 |
| 5.5.3 FIB/SEM Serial Sectioning | 152 |
| 5.5.4 TEM-Lamellen Untersuchungen | 155 |
| 5.5.5 Elektronentomographie | 157 |
| 5.5.6 Morphologie der Katalysatorschicht nach Start/Stop | 160 |
| 6 Zusammenfassung und Ausblick | 162 |

| | |
|-----------------------------|------------|
| Inhaltsverzeichnis | IV |
| Literaturverzeichnis | 169 |
| 7 Anhang | 185 |

Zusammenfassung

Das Hauptziel dieser Arbeit ist es, die Pt-Beladung von Elektroden für die Polymerelektrolyt-Brennstoffzelle (PEFC) zu reduzieren, ohne jedoch an Leistung und Stabilität zu verlieren. Hierbei wurden mit Hilfe der Magnetron-Kathodenzerstäubung neuartige kohlenstoffgeträgerte Pt-Elektroden hergestellt. Als Vergleichsbasis dient hierbei eine kommerzielle Elektrode von BASF, E-TEK division. Um den Einfluss der Pt-Abreicherung auf die jeweilige Elektrode, Anode bzw. Kathode, im Einzelnen zu unterscheiden, wurden Membran-Elektroden-Einheiten (MEAs) mit je einer kommerziellen und einer gesputterten Elektrode hergestellt und untersucht.

Nach einer grundlegenden Einführung in die Theorie der PEFC (Kapitel 1) und der verwendeten Methoden zu deren Charakterisierung (Kapitel 2), befasst sich Kapitel 3 zunächst mit gesputterten Anoden. Es wird gezeigt, dass eine Pt-Abreicherung aufgrund der schnellen Wasserstoffoxidationsreaktion (HOR) keinen bis einen geringfügigen Einfluss auf die Gesamtleistung einer PEFC hat. Darüber hinaus ist die Langzeitstabilität der entsprechenden Elektrode von gleichem Interesse. Diese wird anhand eines beschleunigten Alterungsversuches untersucht, sowie durch den Langzeitbetrieb bei konstantem Stromfluss. Bei letzterem zeigt sich ein deutlicher Einfluss einer geringeren Pt-Beladung auf die Stabilität. Mögliche Ursachen wurden auf eine CO-Vergiftung der Anode zurückgeführt, bedingt durch Verunreinigungen im H_2 -Gas. Mögliche Regenerationsmechanismen werden dann im Anschluss aufgezeigt. Untersucht wird dies mit elektrochemischen Methoden wie der Zyklovoltammetrie und der Impedanzspektroskopie.

In Kapitel 4 stehen dann gesputterte Kathoden im Fokus. Eine Pt-Abreicherung ist hier schwieriger, da aufgrund der langsamen Sauerstoffreduktionsreaktion (ORR) ein Verlust an chemisch aktiven Zentren einen PEFC-Leistungsverlust verursacht. Jedoch besitzen auch PEFC-Kathoden meist einen Überschuss an Pt-Beladung, weshalb der genaue Einfluss der Pt-Abreicherung auf die PEFC-Leistung untersucht wird. Hierzu wurden auch Modellelektroden gesputtert, damit präzisere kinetische Daten für gesputterte PEFC-Elektroden erhoben werden können. Diese werden dann mit den PEFC-Versuchen verglichen. Zwar zeigen die Versuche eine starke Leistungseinbuße der gesputterten gegenüber den kommerziellen Kathoden, jedoch ist diese nicht so ausgeprägt wie erwartet. Für die Anwendung im leistungsärmeren Bereich könnten die Elektroden somit durchaus von Interesse sein. Um jedoch das Hauptziel weiter verfolgen zu können, muss die elektrochemisch aktive Fläche A_{ESA} von gesputterten Elektroden stark erhöht werden, da diese mit der Beladung nur logarithmisch steigt. Grund hierfür ist die einsetzende Agglomerat- und Filmbildung, welche zu einer Abnahme der Dispersion führt. Deshalb wurde durch das Co-Sputtern von Co und Pt versucht, die Dispersion und somit A_{ESA} zu erhöhen. Weitere Lösungsansätze werden dann im Anschluss des Kapitels als Ausblick kurz diskutiert.

Das letzte Kapitel 5 befasst sich mit neuartigen bildgebenden Verfahren, wie der Röntgenmikrotomographie, der sequentiellen Schichtabtragung mittels Focused Ion Beam/Rasterelektronenmikroskopie (FIB/SEM), sowie der Analyse von PEFC-Mikrotomschnitten mit Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) und 3D-TEM. Diese Verfahren werden eingesetzt, um zwei verschiedene beschleunigte Alterungsversuche genauer zu studieren, zum einen die Alterung durch Zykeln mittels Stufenpotentialen, zum anderen das Zykeln durch Start/Stop-Vorgängen. Mit Hilfe einer bekannten kommerziellen PEFC von Gore Primea, soll zunächst der Grundstein gelegt werden für die Brauchbarkeit der neuartigen Untersuchungsmethoden. Die gewonnenen qualitativen wie auch quantitativen Ergebnisse haben maßgeblich zu einem vertieften Wissen über die Alterungsprozesse der beiden Alterungsversuche beigetragen.

Summary

The main goal of this work was to reduce the Pt loading of polymer electrolyte fuel cells (PEFCs) without loss in performance and stability. Therefore new carbon supported Pt electrodes have been developed by magnetron sputtering, and compared to commercial electrodes from BASF, E-TEK division. To separate the influence of each electrode, anode and cathode, on the overall PEFC performance, membrane electrode assemblies with either a sputtered cathode or anode, and a commercial electrode have been produced and investigated.

In chapter 1 a short introduction into the fundamental theory of PEFCs is laid, followed by a short description of the applied methods for their characterization (chapter 2). In chapter 3 sputtered anodes are characterized. It is shown, that the loss in performance due to the reduced Pt loading is small, because of the fast hydrogen oxidation reaction (HOR). Furthermore, the long term stability of the sputtered electrodes is investigated, either by a simple rapid aging test, or a constant load experiment. The latter shows a loss in stability for the sputtered anodes, due to a poisoning of the Pt catalyst, which results from traces of CO in the H_2 gas. The poisoning is reversible, and possible regeneration mechanisms are discussed and investigated by using cyclic voltammetry and impedance spectroscopy.

In chapter 4 sputtered cathodes are investigated. A reduction of the Pt loading is more complicated for these electrodes due to the sluggish oxygen reduction reaction (ORR). By reducing the Pt loading the amount of active centers is reduced, and thus the overall performance. Yet, the impact of the Pt loading reduction on the performance on a

practical basis is not quite clear. Therefore model electrodes have been produced to obtain reliable kinetic data, and the results are compared to real fuel cell measurements. The results show a clear loss in performance compared to the commercial electrodes, yet is the loss not as big as expected. A stable performance up to a current density of 1.5 A/cm^2 can be achieved for loadings down to $50 \mu\text{g}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2$. Therefore, the cathodes could be of interest for applications where cost efficient electrodes with a low performance are needed. Yet, to obtain the main goal the electrochemical active surface area A_{ESA} must strongly be increased for the sputtered electrodes. This is because A_{ESA} is increasing on a logarithmic scale, not linearly for sputtered electrodes. The reason for this is the low dispersion of the Pt catalyst for higher loadings due to Pt particle agglomeration and film formation. Therefore, it was tried to increase the dispersion and A_{ESA} by co-sputtering Co and Pt. As an outlook further ideas to achieve this goal are discussed.

The last chapter shows new sophisticated imaging methods, like X-ray micro tomography, focused ion beam/secondary electron microscopy serial sectioning (FIB/SEM), TEM analysis of PEFC microtome cuts and 3D-TEM. These methods are used to investigate the effect of two different rapid aging experiments on a commercial PEFC (Gore Primea), potential cycling and start-up/shut-down. The qualitative and quantitative results showed new insights into the mechanism of the rapid aging experiments.

1 Einleitung

1.1 Energieproblematik

Eine der größten Herausforderungen unserer und zukünftiger Generationen ist die Lösung der Frage, wie eine ständig wachsende Weltbevölkerung und Wirtschaft nachhaltig mit Energie versorgt werden kann. [1–3] Der Energiebedarf kann wie folgt errechnet werden: [4]

$$E_{\text{Bedarf}} = N * \left(\frac{BIP}{N}\right) * \left(\frac{E_{\text{Bedarf}}}{BIP}\right) \quad (1.1)$$

Die Weltbevölkerung (N) wird sich von heute ca. 6,5 Mrd. Menschen bis 2050 bei ca. 9,4 Mrd. Menschen einpendeln. [3, 5] Im Jahr 2001 betrug das Bruttoinlandsprodukt (BIP) pro Kopf $\approx 7.5000\$$. Bei einer historischen Wachstumsrate von 1,4% /Jahr wird dieser Wert auf $\approx 15.000\$$ steigen. Somit ist klar, der Energiebedarf wird in Zukunft trotz erhöhter Energieeffizienz neuer Technologien steigen, von jetzt jährlich ca. 13 TW auf bis zu 27 TW . [3]

Betrachtet man das Jahr 2000, so bildeten die OECD-Staaten zusammen mit Russland (Organisation für wirtschaftliche Zusammenarbeit und Entwicklung) 20 % der Weltbevölkerung. [6] Deren Anteil am weltweiten jährlichen Primärenergieverbrauch bezifferte sich auf ca. 58 %. [6] Zu den OECD Staaten gehören die 34 wichtigsten Industriestaaten außer Russland, Indien und China. Somit verbrauchten 20 % der Weltbevölkerung 60 % der Primärenergie. Dies spiegelt den Zusammenhang zwischen Energiebedarf und BIP/ N anschaulich wider. Gesteht man jedem Menschen einen ähnlich hohen Energiebedarf pro Kopf zu wie den Bürgern der OECD-Staaten, wird also der durchschnittliche

weltweite Energiebedarf pro Kopf zunehmen, und somit auch der Primärenergiebedarf. Durch das Wirtschaftswachstum von Ländern wie Indien, China und Russland ist das bereits heute der Fall. [6]

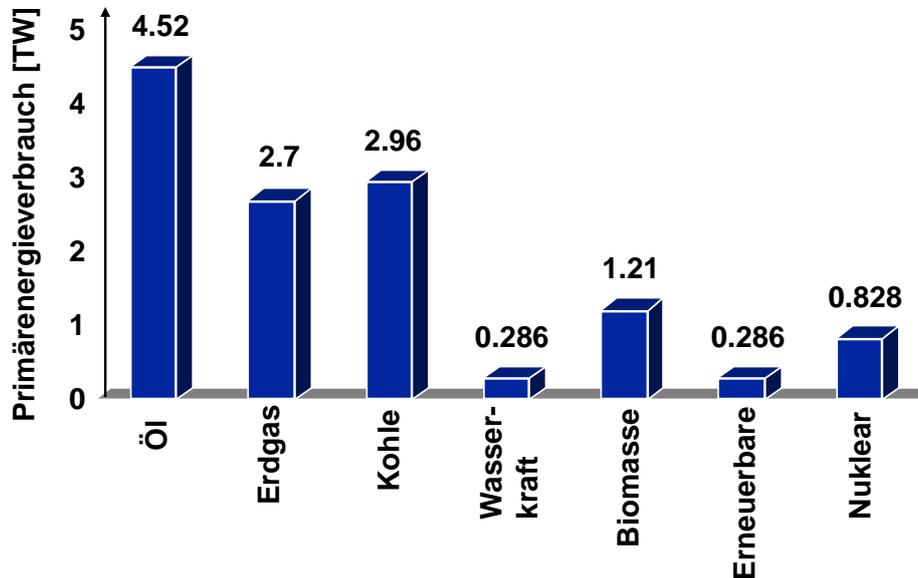


Abbildung 1.1: Jährlicher weltweiter Verbrauch an Primärenergiequellen. [3]

Der grösste Teil der genutzten Primärenergie stammt nicht von erneuerbaren Energiequellen, sondern entfällt auf fossile Brennstoffe wie Kohle, Erdgas, Öl und Biomasse, bzw. auf radioaktive Brennstoffe wie Uran (Abbildung 1.1). [3] Diese Energieträger sind jedoch nur begrenzt auf der Erde verfügbar. Eine Abschätzung des "United Nations Development Program" (2003) zeigt, [7] dass Erdöl, bzw. -gas noch ca. 40-80 bzw. 60-160 Jahre verfügbar sind. Entscheidend ist jedoch der Zeitpunkt, an dem die Förderung dieser Energieträger der steigenden Nachfrage nicht mehr nach kommt. Dass die Erdölindustrie bereits jetzt Probleme hat, neue Erdölfelder zu entdecken (Abbildung 1.2), zeigt die jüngste Vergangenheit um die Erdölkatastrophe vor der US Küste. Wenn es genügend Erdölfelder gäbe, müssten Firmen wie BP nicht in der Tiefsee bei harschen Bedingungen neue Felder erschließen.

Nachhaltige Energiequellen wie z.B. Wasserkraft und Biomasse sind erschöpft und/oder reichen nicht aus, um den Energiebedarf der Menschheit zu decken. So könnte man

aus diesen maximale Leistungen von 0,9 bzw. 5 TW beziehen. Mit Abstand am meisten Energie ließe sich aber durch die Sonne gewinnen. Sie versorgt die Erde mit 120.000 TW , d.h. bei einem Wirkungsgrad von 10% und einer Landflächennutzung von 0,2% würde man eine Leistung von 24 TW erzielen. Ein grosses Problem dieser Energiequelle stellt jedoch deren begrenzte zeitliche und örtliche Verfügbarkeit dar. Deshalb muss die aus der Sonnenstrahlung gewonnene Energie gespeichert und transportiert werden können. Die einzige wirtschaftlich realisierbare Methode ist hierbei, die Energie in Form von chemischen Energieträgern zu speichern, wie z.B. Wasserstoff.

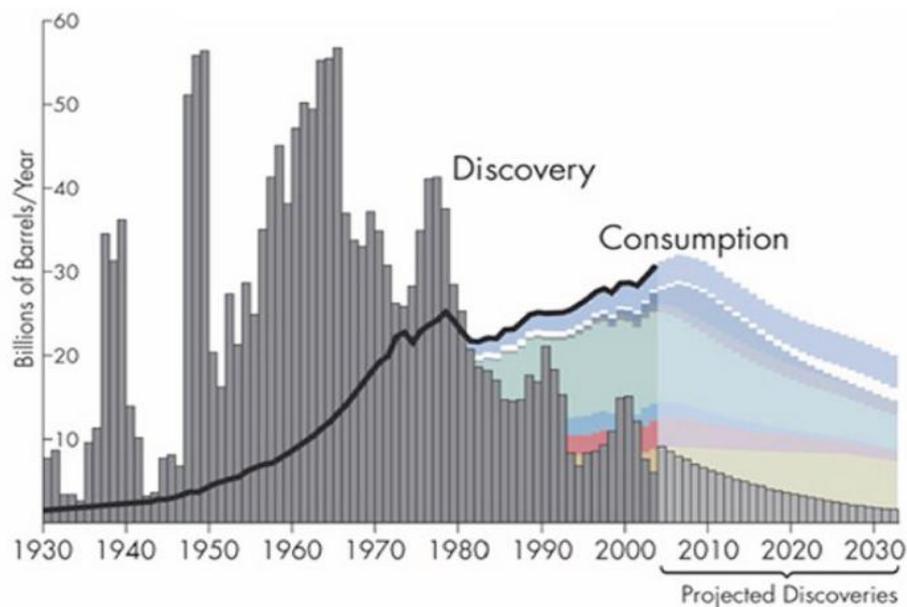


Abbildung 1.2: Entdeckung neuer Ölfelder seit 1930. [8]

Um diesen effektiv nutzen zu können, bedarf es aber Technologien wie der Brennstoffzellentechnologie. Mittels der Brennstoffzelle (BZ) kann der Wasserstoff dann wiederum mit Wirkungsgraden von 60 - 80% in elektrische Energie umgewandelt werden. Es sei erwähnt, dass 1 J eingesparte Sekundärenergie 4-5 J eingesparter Primärenergie entspricht. [3] Die BZ stellt somit einen Baustein zur Einsparung von Energie dar, vor allem zur Nutzung von erneuerbaren Energien. Somit trägt die BZ zu einer nachhaltigen Wasserstoffwirtschaft bei, welche wiederum eine Grundlage für eine nachhaltige Nutzung von Sonnenenergie ist.

| Brennstoffzellentyp | Brennstoff | Elektrolyt | T [°C] | Anwendung |
|--|-------------------------------------|--------------------------------|------------|----------------------------|
| Polymerelektrolyt Brennstoffzelle (PEFC) | H ₂ , Methanol, Reformat | Protonenleitende Membran | 60 - 90 | Mobilität, tragbare Geräte |
| Alkalische Brennstoffzelle (AFC) | H ₂ | 30% Kalilauge | 60 - 90 | Raumfahrt |
| Phosphor Brennstoffzelle (PAFC) | H ₂ , Reformat | Phosphorsäure | 160 - 210 | Mobilität, Stationär |
| Schmelzkarbonat Brennstoffzelle (MCFC) | H ₂ , Methan, Reformat | Alkalikarbonat-schmelze | 600 - 700 | Stationär |
| Festoxid Brennstoffzelle (SOFC) | H ₂ , Methan, Reformat | Sauerstoffleitende Oxidkeramik | 750 - 1000 | Stationär |

Tabelle 1.1: Auflistung von unterschiedlichen Typen von BZ je nach Art und Einsatzgebiet.

Die Namensbezeichnungen leiten sich vom jeweiligen Elektrolyten ab. [9]

1.2 Brennstoffzellen

Das Prinzip der BZ wurde bereits vor 170 Jahren von C.F. Schönbein (1838) und W.R.Grove (1843) erfunden. Aufgrund verschiedener Probleme, wie z.B. der hohen Kosten der Technologie, haben sich jedoch zunächst konventionelle Verbrennungssysteme durchgesetzt. Eine Renaissance erlebte die BZ zunächst in der Raumfahrt in den 60er Jahren, wo Kosten keine Rolle spielten. Heute wird an verschiedenen Arten von BZ geforscht für unterschiedliche Einsatzgebiete. Die wichtigsten Arten sind in Tabelle 1.1 aufgelistet. Deren Name leitet sich von deren jeweiligem Elektrolyt ab. Das Prinzip bleibt jedoch für jeden Typ dasselbe.

BZ sind elektrochemische Energiewandler, welche die chemische Energie eines Brennstoffes direkt in elektrische Energie umwandeln können. Im Gegensatz zu elektrochemischen Zellen (im Volksmund Batterien) werden bei der BZ die Edukte von außen

kontinuierlich zugefügt, und die Produkte abgeführt. Durch die direkte Umwandlung der chemischen Energie kann ein weitaus höherer Wirkungsgrad als bei konventionellen Verbrennungssystemen erzielt werden, da diese einen zusätzlichen Verbrennungsschritt benötigen. Dadurch lassen sich energiesparende Wandler produzieren, welche zu einem nachhaltigen Energiehaushalt beitragen können. Abbildung 1.3 zeigt die Wirkungsgrade für verschiedene Systeme in Abhängigkeit von deren Leistung. Die hohe Effizienz in der Energieumwandlung gerade im Stadtverkehr, ist ein wesentlicher Grund, weshalb man versucht, die BZ für die Elektromobilität zu nutzen. Hierfür sind vor allem niedertemperatur BZ Typen wie die Polymerelektrolyt Brennstoffzelle (PEFC) von Interesse. Ein weiterer Vorteil der PEFC im Bereich Elektromobilität ist, dass sie lokal keine Schadstoffe emittieren. Als Produkt entsteht lediglich Wasser. So könnte vor allem die lokale Schadstoffemissionen in urbanen Ballungsgebieten stark reduziert werden. Gegenüber den Batterien zeichnet sich eine PEFC durch ihre Reichweite aus. Für Elektroautos mit Batterieantrieb sind Reichweiten von 200 km und mit Brennstoffzellenantrieb 400-500 km realistisch.

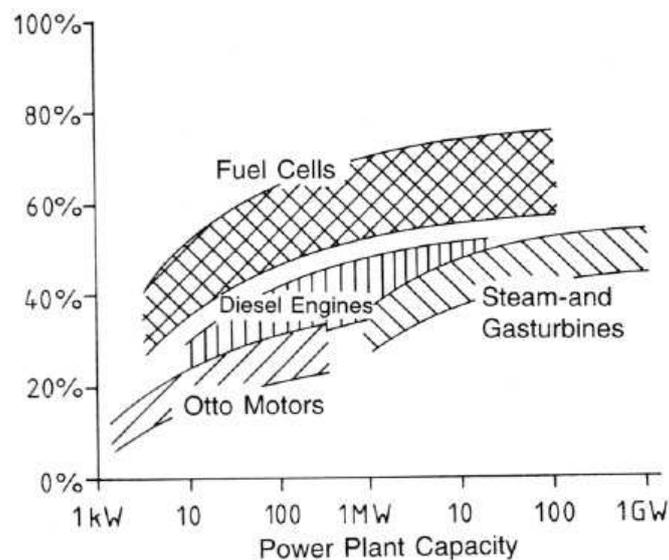


Abbildung 1.3: Wirkungsgrade von verschiedenen Energieumwandlungssystemen. [10]

1.3 Polymerelektrolyt-Brennstoffzelle

1.3.1 Aufbau

Das Herzstück der PEFC bildet die so genannte Membran-Elektroden-Einheit (MEA) [9], s. Abbildung 1.4. Diese besteht aus zwei Katalysatorschichten, welche durch einen Feststoffelektrolyten, einer Polymermembran, von einander getrennt sind. An jede Katalysatorschicht (CL) grenzt eine Gasdiffusionschicht (GDL) an. Diese kann zusätzlich noch eine Mikroporöse Schicht (MPL) an der Membran enthalten. Fortlaufend wird die CL, MPL und GDL im Text als Elektrode bezeichnet.

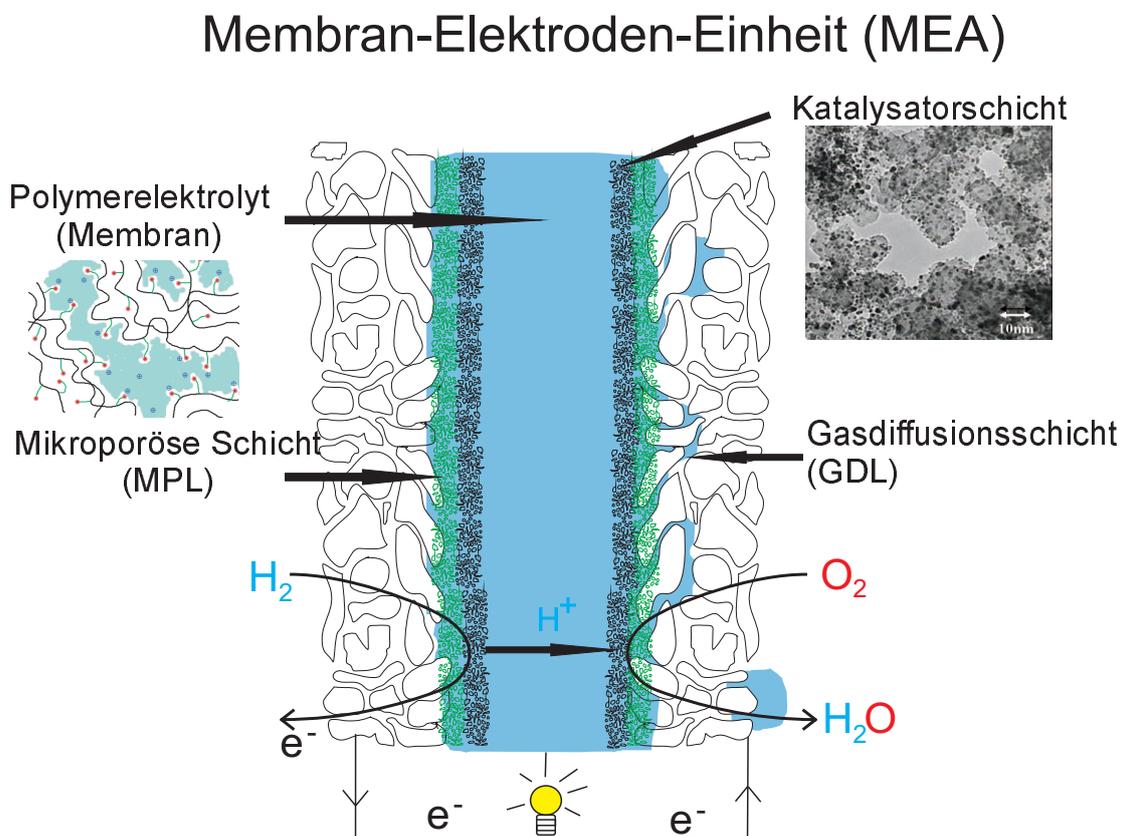


Abbildung 1.4: Schematischer Aufbau der Membran-Elektroden-Einheit (MEA) im Querschnitt.

Die namensgebende Polymermembran dient als Elektrolyt für die BZ in der PEFC. Sie sollte Protonen zwischen der Anode und der Kathode leiten können, einen hohen elektrischen Widerstand aufweisen und eine kleine Permeabilität für die beiden Reaktionsgase H_2 und O_2 besitzen. Häufig wird Nafion von der Firma *DuPont* als Elektrolyt verwendet. Dieses besteht aus einem per-fluoriertem Kohlenwasserstoffgerüst, welches über Ethergruppen verzweigt ist (Abbildung 1.5). Die Seitenketten des Grundgerüsts werden mit endständigen Sulfonsäuregruppen (SO_2^-) funktionalisiert, wodurch es seine protonenleitenden Eigenschaften erhält. Wird die Membran befeuchtet, bilden sich Wasserkanäle, welche das Polymergerüst durchziehen. Durch diese Kanäle können die Protonen wandern. [9] Zwei wesentliche Transportmechanismen spielen dabei eine Rolle, der sog. Shuttertisch und der Grotthus Mechanismus. [11,12] Der Shuttertisch Mechanismus schlägt einen schrittweisen Transport der Protonen von SO_2^- Gruppe zu SO_2^- Gruppe vor, während der Grotthus Mechanismus den Transport der Protonen in Form von wandernden H_3O^+ Ionen durch die Wasserkanäle beschreibt. Der Grotthus Mechanismus gilt als der bevorzugte Mechanismus. Beide Mechanismen beruhen auf der Präsenz von Wasser, weshalb eine gut befeuchtete Membran essentiell für einen schnellen Protonentransport ist. Dies wiederum drückt sich in einem geringen elektrischen Widerstand der Membran aus. Die Befeuchtung der Membran erfolgt meist durch die Befeuchtung der Reaktionsgase. Es gibt jedoch auch Studien zu selbstbefeuchtenden Membranen. [13–18]

Die CL besteht im Normalfall aus kohlenstoffgeträgerten Pt-Nanopartikeln oder dessen Legierungen, [9,20] an deren Oberfläche die die Oxidation des H_2 bzw. die Reduktion des O_2 statt findet. Ein detaillierteres Bild wird in den nachfolgenden Kapiteln beschrieben. Die GDL besteht aus einem Kohlenstoffgewebe, oder -papier. Sie dient des gleichmäßigen Antransports der Reaktionsgase und des Abtransports von Produktwasser. Außerdem stellt sie den elektronischen Kontakt zwischen CL und äußerem Stromleiter dar. Die GDL muss also hydrophob, und zusätzlich elektrisch leitend sein.

Um eine Einzelzelle zu erhalten, werden zusätzlich noch Flussplatten, Dichtungen und Endplatten benötigt. Da die Spannung der PEFC thermodynamisch auf 1,23 V (NHE)

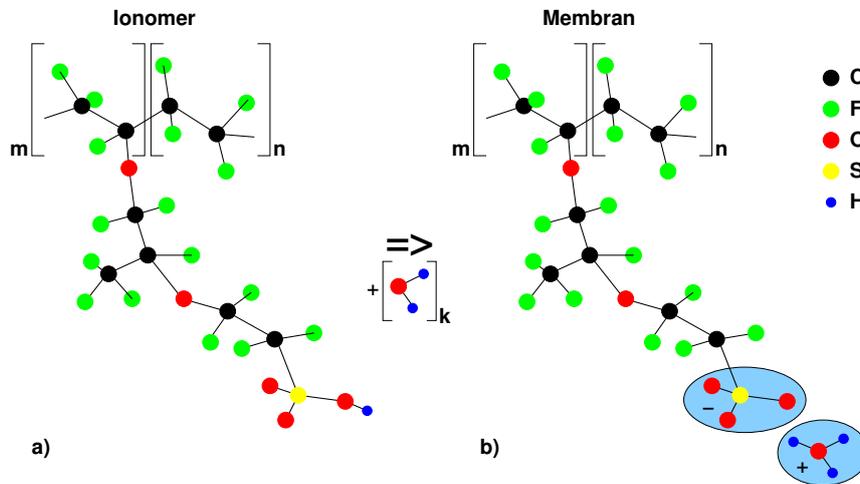


Abbildung 1.5: a) Nafion-Ionomer in der Grundstruktur, und b) in der dissoziierten Form nach Abgabe des Protons der Sulfonsäuregruppe an Wasser. [19] Die Protonenleitfähigkeit wird durch das mobile H_3O^+ - Molekül bzw. die freie SO_3^- - Gruppe ermöglicht.

beschränkt ist, (Kapitel 1.3.3) müssen mehrere Zellen in Serie geschaltet werden, um die Spannung zu erhöhen. Eine solche Serienschaltung nennt man Brennstoffzellenstapel. Für ein komplettes System, welches dann als Antriebsstrang z.B. in Elektroautos verwendet wird, benötigt man noch zusätzliche Geräte zur Gasversorgung, Wasser- und Wärmeregulung, sowie zur Steuerung und Überwachung der Strom- und Spannungswerte.

1.3.2 Katalysatorschichten

Heutige Katalysatoren für die PEFC bestehen überwiegend aus kohlenstoffgeträgerten Pt-Nanopartikeln oder Platinlegierungen. [20] Obwohl diese Katalysatoren aufgrund des Pt sehr teuer sind und ein Problem bei der Markteinführung der PEFC darstellen, hat man bis heute noch keine Katalysatoren mit ähnlich hohen Aktivitäten für die Sauerstoffreduktionsreaktion (ORR), oder die Wasserstoffoxidationsreaktion (HOR) gefunden. Grund dafür ist die chemische Natur des Pt. Während die Edukte H_2 bzw. O_2 sehr gut an die Platinoberfläche adsorbieren, können die Reaktionsprodukte H^+ und H_2O gut desorbieren. Somit wird wiederum Platinoberfläche zur Reaktion frei. Diese Eigenschaft drückt sich in der Austauschstromdichte für Pt aus, welche um mehrere Größenordnungen höher liegt als für andere Metalle. Abbildung 1.6 links zeigt dies exemplarisch für die HOR. Für die ORR sieht dies qualitativ ähnlich aus. Einzig Legierungen führen bisher zu höheren katalytischen Aktivitäten, wie in Abbildung 1.6 rechts für die ORR dargestellt.

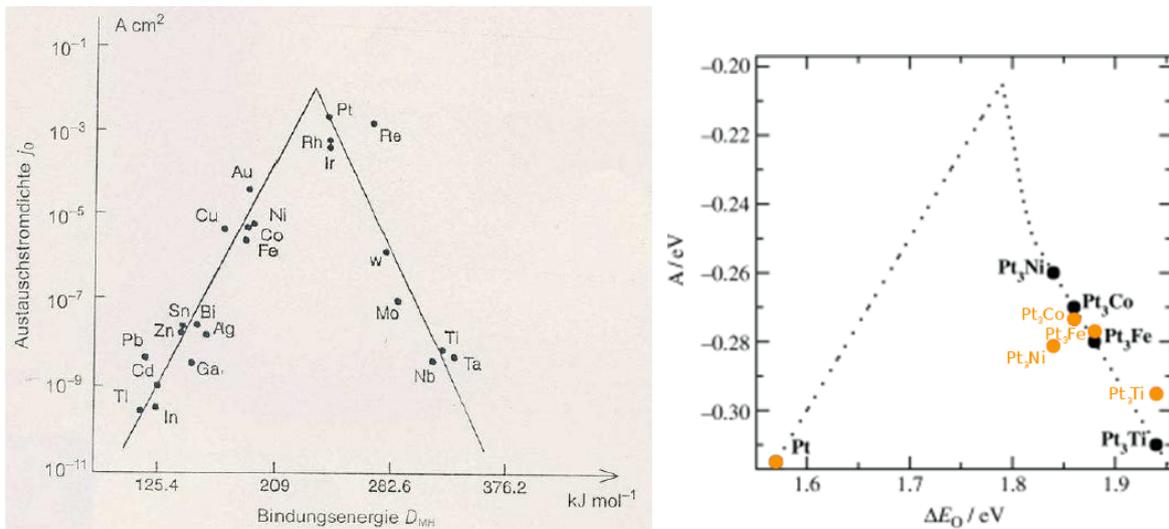


Abbildung 1.6: Links: Vulkankurve für die Austauschstromdichten der HOR für verschiedene Metalle. [21, 22] Rechts: Modell für die ORR Aktivität bei 0,9 V aufgetragen gegen die Adsorptionsenergie von Sauerstoff ΔE_0 . [23]

Die Pt-Nanopartikel sind jedoch nur dann elektrochemisch aktiv, wenn sie Kontakt zur

elektronisch leitenden, zur ionisch leitenden, sowie zur Gasphase haben. Dies sind die Bedingungen der so genannten 3-Phasenzonen, wie in Abbildung 1.7 schematisch dargestellt. [24] Die Kohlenstoffträgerpartikel stellen die elektronisch leitende Phase dar. Sie gewährleisten den elektronischen Kontakt der Pt-Nanopartikel, und somit die Ab- und Zuleitung von Elektronen. Der Protonentransport wiederum erfolgt über das Ionomer, welche die ionisch leitende Phase darstellt. Man nimmt an, dass die Kohlenstoffpartikel mit einer nm dünnen Schicht an Ionomer überzogen sind, welche in Kontakt zur Membran steht. [24] Der An- und Abtransport der Reaktanden erfolgt über die Gasphase. Die CL muss also eine genügend hohe Porosität aufweisen, um den Reaktandentransport zu gewährleisten (Massentransport). [19] Eine nm dünne Schicht an Ionomer zwischen Gasphase und Pt-Nanopartikel sollte hierbei keine Limitierung des Massentransports darstellen. Platinoberfläche welche die Bedingungen der 3-Phasengrenze erfüllt, wird im folgenden als elektrochemisch aktive Katalysatoroberfläche (A_{Kat}) bezeichnet.

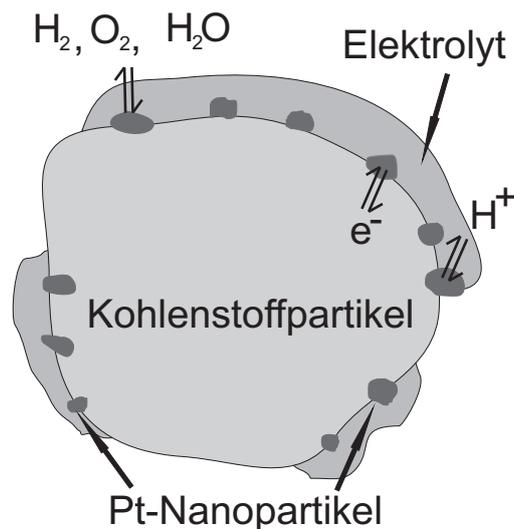


Abbildung 1.7: Schemata zur 3-Phasenzone. Die elektrochemische Anbindung der Pt-Nanopartikel erfolgt durch Kontakt zum Kohlenstoffpartikel, zum Elektrolyten, und zur Gasphase. [24] Der Elektrolyt (meist Nafion) überzieht Pt und C mit einer nanometerdünnen Schicht.

Die Voraussetzungen der 3-Phasenzonen, sowie ökonomische und technische Vorgaben,

liefern die Eigenschaften einer idealen CL. Somit möchte man eine möglichst grosse elektrochemisch aktive und massenspezifische Oberfläche (A_{Spez}) erreichen. A_{ESA} gibt das Verhältnis A_{Kat} pro geometrischer Oberfläche (A_{geo}) an, und A_{Spez} das Verhältnis A_{ESA} zur Pt-Beladung ($\mu g_{Pt}/cm^2$). Die CL muss direkten Zugang zur Membran und GDL haben. Letztere stellt die elektronische Anbindung sicher, sowie den Kontakt zur Gasphase. Hierbei sollte die Gasphase nicht durch Wasser blockiert werden. Zusätzlich sollte die CL mechanisch stabil sein, sowie korrosionsbeständig. Um diese Bedingungen zu erfüllen, werden heutzutage kommerziell hauptsächlich nasschemische Verfahren eingesetzt. Dabei werden Tinten aus kohlenstoffgetragerten Pt-Nanopartikeln und Ionomer hergestellt. Diese sind in organischen oder wässrigen Lösemittel suspendiert. Die Tinten werden dann entweder auf die GDL, oder die Membran aufgetragen und getrocknet. Die Morphologie dieser Systeme ist in Abbildung 1.8 a)- b) zu sehen.

Einen anderen Syntheseweg beschreitet die Firma 3M. Diese sputtern Pt auf hochgeordnete polymere Nanowhisker (Abbildung 1.8 c)), bestehend aus dem organischen Farbpigment Diperylen-bis(Dikarboximid). [27, 28] Die Whiskers haben eine Dicke von ca. 30 nm und eine Länge von ca. 2 μm . Aufgrund dieser dünnen CL zeigt das System zwar eine geringe A_{ESA} , aufgrund der hohen Katalysatorausnutzung bleibt die Leistung jedoch vergleichbar. Ein weiterer Vorteil dieses Systems ist, dass es wesentlich Korrosionsbeständiger ist als die Kohlenstoff basierten Systeme. Der Nachteil ist die hohe Empfindlichkeit gegenüber der Flutung der Kathode, welche zu einer Massentransportlimitierung und somit zu einer erhöhten Abnahme der Spannung bei höheren Stromdichten führt.

1.3.3 Thermodynamik

In einer Wasserstoff-Sauerstoff-BZ lauten die Bruttogleichungen für die Anode bzw. Kathode:



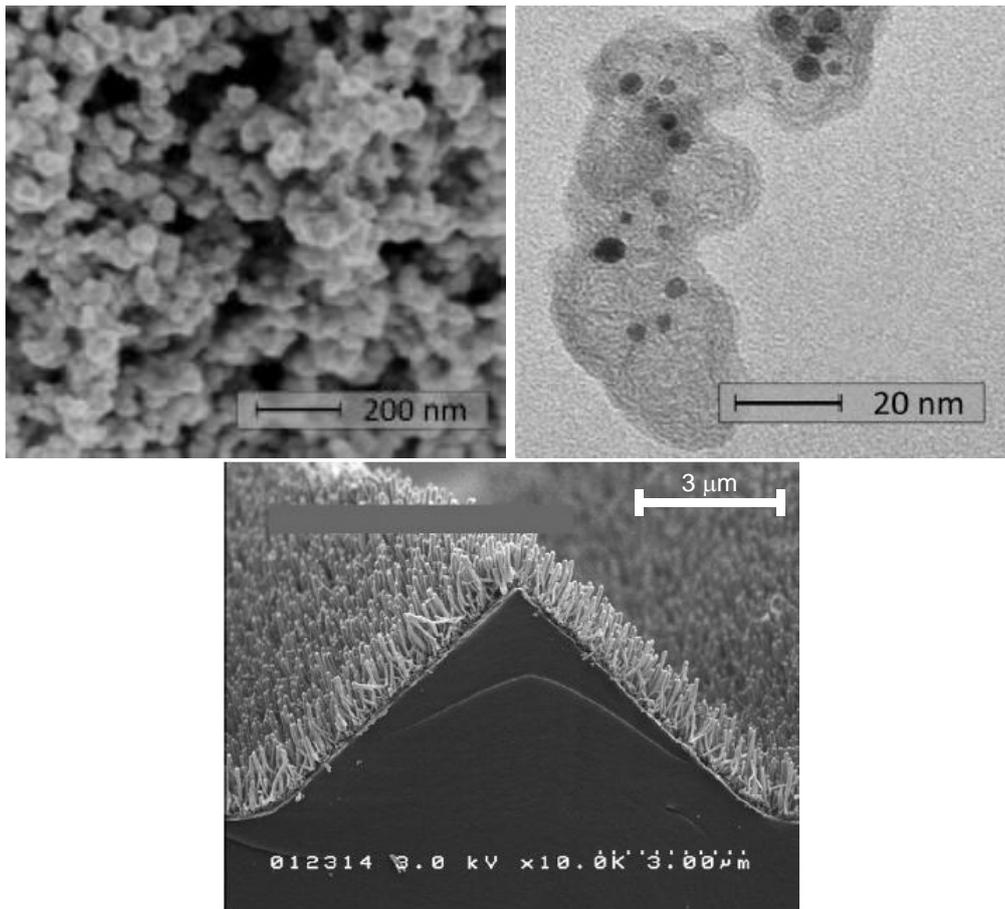


Abbildung 1.8: a)SEM-Bild des porösen Kohlenstoffträgermaterials. [25] b)TEM-Bild eines Kohlenstoffpartikels samt Pt-Nanopartikeln eines tintenbasierten Katalysators. Dunkle Regionen stellen Pt dar. [26] c)SEM-Bild eines Katalysators der Firma 3M. Pt wurde hier auf organischen Nanowhiskers abgeschieden. [27]

Die Bruttogleichung für den Gesamtprozess lautet dann:



Nach der Gibbs-Helmholtz'schen Gleichung ergibt sich dann für reversible Bedingungen die Gibbs'sche Energie ΔG aus der Reaktionsenthalpie ΔH und der Reaktionsentropie ΔS [29]

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1.5)$$

Bei konstantem Druck und Temperatur lässt sich über ΔG die Elektromotorische Kraft

ΔE^0 berechnen [21]:

$$\Delta E^0 = -\frac{\Delta G}{nF} \quad (1.6)$$

Hierbei ist F die Faradaykonstante $F = 96485 \text{ As/mol}$, und n die Anzahl der ausgetauschten Elektronen. Laut Konvention sind spontan ablaufende Reaktionen mit einer positiven Zellspannung verknüpft. Dies spiegelt sich durch das Minuszeichen in Formel 1.6 wieder. Die theoretische reversible Zellspannung ΔE^0 kann dann zum einen anhand von tabellierten Reaktionsenthalpien und -entropien bestimmt werden. Bei Standardtemperatur (298K) und Standarddruck (1 bar) ergibt sich dann nach Formel 1.5 ein ΔG von -237 kJ/mol , und somit nach Formel 1.6 eine Zellspannung von $\Delta E^0 = 1,23 \text{ V}$. Zum anderen stellt ΔE^0 auch die Spannungsdifferenz der beiden Halbzellenpotentiale für die HOR (Formel 1.2) und die ORR (Formel 1.3) dar. Das Potential der HOR liegt unter Standardbedingungen definitionsgemäss nach IUPAC bei 0 V , und für die ORR bei $1,23 \text{ V}$ (SHE). [21]

Setzt man Formel 1.6 in Formel 1.5 ein und leitet nach ΔT ab, erhält man die Temperaturabhängigkeit von ΔE^0 . Da ΔG eine Funktion der Aktivitäten a der Reaktanden ist, kann die Abhängigkeit der Gleichgewichtszellspannung ΔE von den Reaktanden einer PEFC durch die Nernst'sche Gleichung beschrieben werden: [30]

$$\Delta E = \Delta E^0 - \frac{RT}{nF} * \ln \frac{a_{H_2O}}{a_{H_2} a_{O_2}^{1/2}} \quad (1.7)$$

hierbei entspricht $R = 8.3144 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ der allgemeinen Gaskonstante und ΔE^0 der Zellspannung wie oben beschrieben. Im Fall der PEFC betragen die Aktivitäten für ΔE^0 den Wert eins, für $a_{H_2O} = 1$ und $100\% \text{ R.H.}$ [31].

1.3.4 Kinetik

Die Zellspannung ΔE einer PEFC ist eine Funktion der Stromdichte i , und kann als Strom-Spannungskurve (iE-Kurve) bzw. Polarisationskurve dargestellt werden. [9, 21]

Die Abweichung der Zellspannung ΔE von der Gleichgewichtsspannung ΔE^0 bei Stromfluss kann anhand der Überspannungen η erklärt werden:

$$\Delta E = \Delta E^0 - \eta_{R_A} - \eta_{R_C} - \eta_{C_A} - \eta_{C_C} - iR_{\Omega} \quad (1.8)$$

hierbei stellen η_{R_A} und η_{R_C} die Aktivierungsüberspannungen, η_{C_A} und η_{C_C} die Konzentrations- bzw. Diffusionsüberspannungen, und iR_{Ω} die ohmsche Überspannung dar. Der Einfluss der einzelnen Überspannungen auf die iE -Kurve und dessen Abweichung vom idealen Verhalten ist in Abbildung 1.9 dargestellt. Vereinfacht kann gesagt werden, dass der Spannungsabfall einer Zelle bei kleinen Stromdichten durch die Aktivierungsüberspannungen und bei hohen Stromdichten durch die Konzentrationsüberspannungen dominiert wird. Im folgenden werden die Ursachen dieser Überspannungen näher diskutiert.

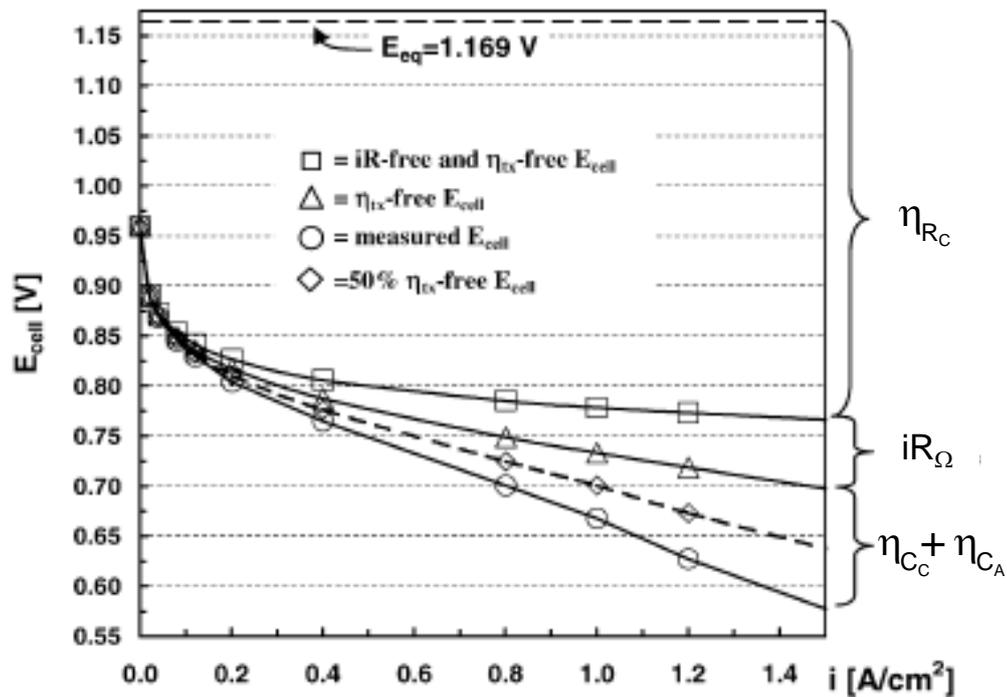


Abbildung 1.9: Typische Polarisationskurve einer PEFC und die entsprechenden Spannungsverluste. [20]

Aktivierungsüberspannungen

Der Ablauf einer einfachen Redoxreaktion,



kann in fünf Teilschritte unterteilt werden:

1. Transport der Edukte C_{Red} zur Katalysatoroberfläche
2. Adsorption von C_{Red} an die Katalysatoroberfläche
3. Ladungsdurchtritt nach Gleichung 1.9
4. Desorption der Produkte C_{Ox} von der Katalysatoroberfläche
5. Abtransport von C_{Ox}

Die Schritte 1) und 5) sind massentransportlimitiert, und die Schritte 2)-4) Aktivierungsprozesse. Nach der Theorie des aktivierten Komplexes gilt für beide Reaktionsraten k_f und k_b nach Arrhenius [30, 32]:

$$k_{f,b} \propto \exp\frac{-\Delta G^\ddagger}{RT} \quad (1.10)$$

$$k_f = k_f^0 \exp\frac{(1-\alpha)nFE}{RT} \quad (1.11)$$

$$k_b = k_b^0 \exp\frac{\alpha nFE}{RT} \quad (1.12)$$

hierbei stellt ΔG^\ddagger die Freie Aktivierungsenthalpie, α den Durchtrittsfaktor, und k_f^0 bzw. k_b^0 die Standardreaktionsraten dar. Letztere sind potentialunabhängig, aber abhängig von ΔG^\ddagger und dem Gleichgewichtspotential ΔE^0 . Die Stromdichten für den Faraday'schen Strom, sowie der Hin- und Rückreaktion i_F , i_f und i_b sind proportional zu den jeweiligen Reaktionsraten. Unter Berücksichtigung, dass sich der Faraday'sche Nettostrom i_F aus der Summe der Hin- und Rückreaktion ergibt ($i_F = i_f - i_b$), lassen sich die Formeln 1.11-1.12 in die Butler-Volmer-Gleichung überführen. [21] Diese stellt den Zusammenhang zwischen i_F und den Aktivierungsüberspannungen η_{RA} und η_{RC} her:

$$j_F = j_0 * k_F^0 * \left(\exp\frac{\alpha nF\eta_{RA}}{RT} * \exp\frac{(1-\alpha)nF\eta_{RC}}{RT} \right) \quad (1.13)$$

dabei stellt der linke Zweig der Exponentialfunktion den anodischen Strom dar, und der rechte den kathodischen. Die Austauschstromdichte i_0 gibt die Stromdichte im Gleichgewichtszustand wieder, für $k_f = k_b$. Sie ist ein Mass für die kinetischen Eigenschaften eines Katalysators. Für schnelle Reaktionen wie der HOR ist die Aktivierungsenergie klein, und somit i_0 gross. Neyerlin et al. haben für i_0 Werte von $200 - 600 \text{ mA/cm}^2$ in der PEFC ermittelt. [31] Deshalb ist der Stromverlust durch die kinetischen Überspannungen der Anode klein. Für langsame Reaktionen wie der ORR ist die Aktivierungsenergie gross, und deshalb i_0 klein ($0,0002 \text{ mA/cm}^2$) [33]. Folglich ist der Stromverlust auch bei kleinen Überspannungen gross. Für die Gesamtreaktion 1.4 einer PEFC ist somit die ORR die limitierende Reaktion, und beeinflusst die Gesamtzellspannung bzw. -leistung der PEFC, während die Überspannungen der Anode zu vernachlässigen sind.

1) Wasserstoffoxidationsreaktion

Die Bruttoreaktion der HOR wurde bereits in Formel 1.2 gezeigt. Es werden zwei Mechanismen für die Reaktion diskutiert: [34–36]

a) Der Tafel-Volmer Mechanismus



b) Der Heyrovsky-Volmer Mechanismus



hierbei ist H_{ad} ein auf einem Pt-Atom adsorbiertes Wasserstoffatom. Der Unterschied der beiden Mechanismen liegt im Wesentlichen darin, dass beim Tafel-Volmer Mechanismus zwei Pt-Atome pro Wasserstoffmolekül gebraucht werden, und beim Heyrovsky-Volmer Mechanismus nur eines.

II) Sauerstoffreduktionsreaktion

Das Reaktionsschema für die Sauerstoffreduktionsreaktion (ORR) ist in Abbildung 1.10 gezeigt. [21, 37, 38] Im wesentlichen werden zwei Reaktionen diskutiert, eine direkte 4-Elektronen Reaktion und eine indirekte 2-Elektronen Reaktion. Die direkte Reduktion ist in der PEFC aber meist zu vernachlässigen. Bei der 2-Elektronen Reaktion wird der O_2 zunächst zu H_2O_2 reduziert, und in einem zweiten Schritt dann zu H_2O . Das H_2O_2 kann sich von der Katalysatoroberfläche lösen, und so als Reaktive Spezies auf der Kathodenseite fungieren. So kann es z.B. die Membran angreifen, und somit zur deren Degradation beitragen.

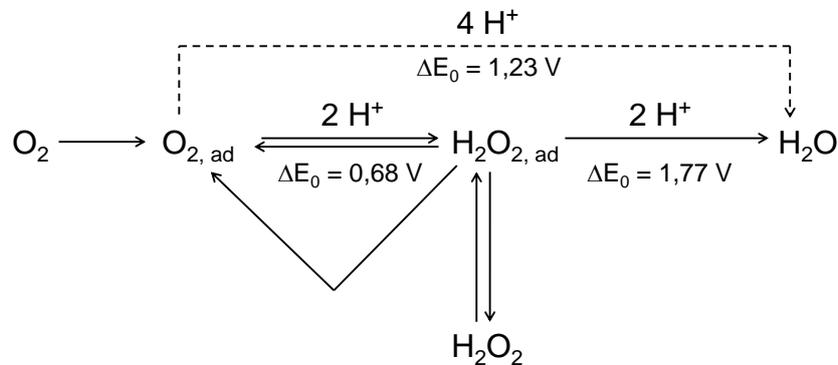


Abbildung 1.10: Reaktionsschema für die Sauerstoffreduktionsreaktion.

Diffusionsüberspannungen

Ein limitierter Massentransport der Edukte, bzw. Produkte führt zur Abnahme der Konzentration der Reaktanden an der Katalysatoroberfläche. Laut Nernst'scher Gleichung 1.7 führt dies wiederum zu einer Änderung des Reaktionspotentials: [21]

$$\eta_C = \frac{RT}{nF} \ln 1 - \frac{i}{i_{lim}} \quad (1.18)$$

wobei η_C die Konzentrationsüberspannung, i die Stromdichte, und i_{lim} die Grenzstromdichte darstellt. Letztere bezeichnet den Grenzstrom, bei welchem die Konzentration

der Reaktanden an der Katalysatoroberfläche gleich Null ist. i_{lim} ist abhängig von der Konzentration der Reaktanden und der Diffusionsschichtdicke.

Ohmschen Spannungsverluste

Die ohmschen Spannungsverluste setzen sich aus den einzelnen Widerständen der Elektroden, Fluss- und Endplatten, sowie der begrenzten Protonenleitfähigkeit des Elektrolyten zusammen. Sie alle folgen dem Gesetz des ohmschen Widerstandes:

$$iR_{\Omega} = i \sum_a R_a \quad (1.19)$$

In einer PEFC besitzt die Membran im Normalfall wegen der begrenzten Protonenleitfähigkeit den größten ohmschen Widerstand, und trägt somit auch zum größten ohmschen Spannungsverlust bei.

1.3.5 Wirkungsgrade

Der grosse Vorteil der PEFC gegenüber anderen Verbrennungsmotoren ist, dass die chemische Energie direkt in elektrische Energie umwandelt wird. Dadurch ergeben sich sehr hohe Wirkungsgrade, welche gerade im Vergleich mit herkömmlichen Wärmekraftmaschinen um ein vielfaches höher liegen. Der thermodynamische oder ideale Wirkungsgrad η_{therm} einer PEFC errechnet sich wie folgt: [21, 39]

$$\eta_{therm} = \frac{nF\Delta E^0}{\Delta H} = \frac{\Delta G}{\Delta H} = 1 - \frac{T\Delta S}{\Delta H} \quad (1.20)$$

η_{therm} gibt folglich das Verhältnis zwischen maximaler elektrischer Energie und Reaktionsenthalpie der Bruttoreaktion 1.4 an. Wird die PEFC im H_2/O_2 Modus betrieben, können bei Betriebstemperaturen zwischen 60°C und 90°C Wirkungsgrade von theoretisch ca. 94% erreicht werden. Da jedoch wegen der Überspannungen (s. Kapitel 1.3.4) die Zellspannung U stets kleiner ist als ΔE^0 , ergibt sich der reale Wirkungsgrad nach:

$$\eta_{BZ} = \eta_{Faraday}\eta_{therm} \frac{U}{\Delta E^0} = \frac{nFU}{\Delta H} \quad (1.21)$$

Des Weiteren verringert sich der reale Wirkungsgrad aufgrund von überschüssigem H_2 , welcher nicht in der Zelle abreagiert, und solchem, welcher durch Diffusion durch die Membran an der Kathodenseite abreagiert. Letzterer liefert dabei keine nutzbare elektrische Energie ΔG . Diese Verluste werden durch den Faraday'schen Wirkungsgrad $\eta_{Faraday}$ wiedergegeben:

$$\eta_{Faraday} = \frac{I_{experimentell}}{I_{theoretisch}} \quad (1.22)$$

Für die PEFC erreicht η_{BZ} Werte von bis zu 80%. [9] Der Wirkungsgrad einer Wärmekraftmaschine ohne Berücksichtigung von thermischen oder mechanischen Verlusten ist hingegen wesentlich kleiner. Er berechnet sich nach folgender Formel:

$$\eta_{Carnot} = \frac{T_2 - T_1}{T_2} \quad (1.23)$$

hierbei wird η_{Carnot} als Carnot'scher Wirkungsgrad bezeichnet, und T_1 bzw. T_2 entsprechen der unteren bzw. oberen Arbeitstemperatur. Für einen Dieselmotor liegt dieser Wert bei ca. 40% (s. Abbildung 1.3). Der effektive Wirkungsgrad für ein Fahrzeug mit Verbrennungsmotor vom Tank auf das Rad ist jedoch meist kleiner und liegt zwischen 10-20%. [21] Gerade bei Teillast im Stadtverkehr erreicht man meist nur 10%. Im Gegensatz hierzu wurden für Brennstoffzellenfahrzeuge über einen weiten Stromdichtebereich Gesamtwirkungsgrade von 42-62% erreicht, wie z.B. im Projekt Hy-Light am Paul Scherrer Institut gezeigt wurde. [40]

1.3.6 Forschungsschwerpunkte

Die PEFC findet in verschiedenen Bereichen Anwendung. Vor allem in der Automobilindustrie ist sie von großem Interesse, als Antriebsstrang für Elektromotoren in Elektrofahrzeugen. So entwickeln unter anderem Firmen wie Toyota, Daimler Benz, oder General Motors Prototypen für ein Brennstoffzellen betriebenes Automobil. Vor einer breiten Markteinführung müssen noch einige Probleme gelöst werden, wie z.B. der Wasserstoffspeicherung, Stabilität der PEFC Komponenten und deren Kosten. Das Problem

der Sicherheit gilt hingegen als gelöst. Daimler hat im Jahr 2009 in Deutschland 40 TÜV-zertifizierte Prototypen auf die Straße gebracht. Ein weiteres oft genanntes Problem ist der Aufbau eines Wasserstoffverteilungssystems. Die hohen Investitionskosten werden dabei als Argument ins Feld geführt. Jedoch wird dabei vergessen, dass hier ein Neuer Markt entsteht, der Arbeitsplätze schafft und Umsatz verspricht. Dies ist also aus wirtschaftlicher Sicht kein Argument gegen die PEFC.

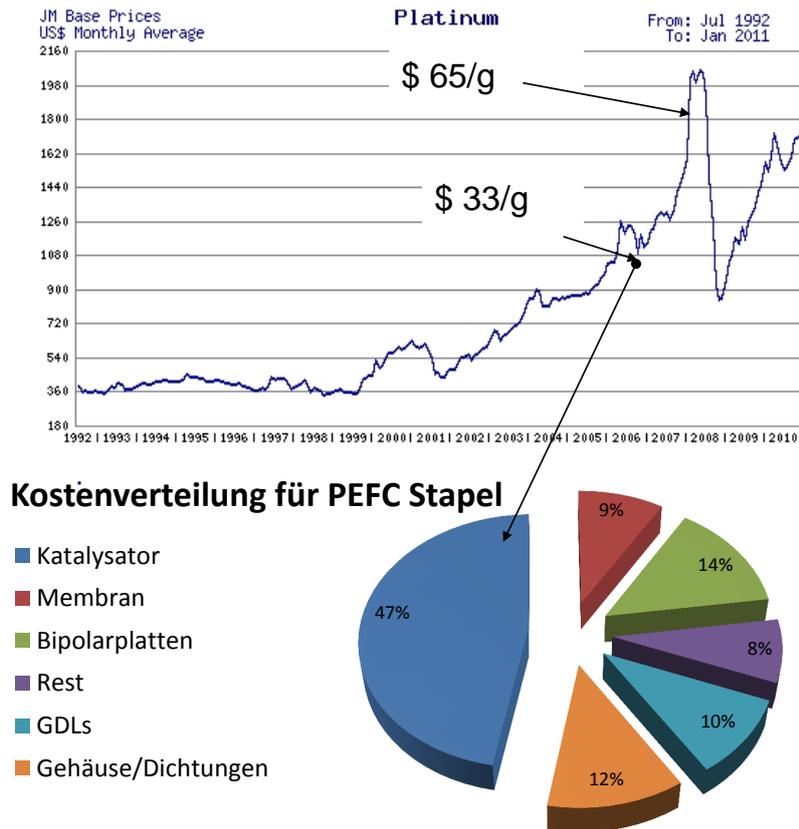


Abbildung 1.11: Oben: Preisentwicklung für eine Feinunze Pt [41]; Unten: Simulation der Kostenverteilung für einen 80 kW PEFC Stapel bei einer jährlichen Produktion von 500.000 Stück. Geschätzter Pt Preis war 33 Dollar/ g_{Pt} .

Eines der größten Probleme für die Markteinführung sind jedoch die geringe Stabilität und die hohen Kosten für die CL. Als Katalysator für die Anode und die Kathode dient Pt, ein seltenes und teures Edelmetall. Das Department of Energy (DOE) hat 2006 eine

Studie in Auftrag gegeben, welche die Kostenverteilung eines 80 kW PEFC Stapels zeigt, s. Abbildung 1.11 unten. [42] Sie gingen von einer jährlichen Produktion von 500.000 Einheiten aus, und einem Platinpreis von 33 \$/g. Der geschätzte Kostenanteil für die CL am Stapelpreis beträgt hierbei ca. 50%. Aber gerade in den letzten 10 Jahren ist der Platinpreis rasant von 33 \$/g auf über 65 \$/g gestiegen, s. Abbildung 1.11 oben. Die Knappheit der Ressource (geschätzte 40.000 t Reserven [20]), und die hohe Nachfrage nach Pt dürfte den Preis nach oben gedrückt haben. Pt wird hauptsächlich für die Abgaskatalysatorindustrie und als Schmuck verwendet. Da die Nachfrage an Pt seitens der BZ-Industrie die der Katalysatorindustrie bei einer breiten Markteinführung übersteigen würde, würden die Preise sicher noch weiter ansteigen. Somit würden die Kosten für die CL, und folglich auch die des gesamten PEFC Stapels weitaus höher liegen als in der Studie berechnet.

Daraus leitet sich das wesentliche Ziel dieser Arbeit ab, die Pt-Beladung der Elektroden zu reduzieren, ohne dabei an Leistung, oder Stabilität zu verlieren. Ein Verzicht auf Pt als Katalysator wäre erstrebenswert. Im Moment gibt es aber keine Platin freien Katalysatoren mit vergleichbaren Leistungsdichten und Stabilitäten, [20] s. auch Kapitel 1.3.2. Ein zweiter kurz- bzw. mittelfristiger Weg ist die Verwendung von Platinlegierungen. Diese zeigen oft weitaus höhere Aktivitäten als reines Pt (Abbildung 1.6). Vielversprechend sind hier auch Core-Shell Partikel, deren Kern aus einem kostengünstigem Metall, und der Mantel aus Pt besteht. Deshalb besitzen sie eine höhere auf Pt bezogene massenspezifische Aktivität. [43–45] Ein dritter Weg ist die bessere Ausnutzung des eingesetzten Pt. Wurden vor ca. 20 Jahren noch reine Pt-Elektroden (Platinschwarz) mit einer Beladung von ca. 10 mg/cm^2 verwendet, konnte die Beladung auf $0,5 \mu\text{g}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2$ durch den Einsatz von Kohlenstoffgeträgerten Pt-Nanopartikeln gesenkt werden. [46]

Kommerziell werden heute CL häufig durch Auftragungs- und Beschichtungsverfahren hergestellt, welche den Einsatz von Tinten und Pulvern erforderlich machen (Kapitel 1.3.2). Dies bringt einige Nachteile mit sich. Probleme entstehen bei der Formulierung und der Auftragung der Tinten auf die GDL, bzw. Membran. Wird zu wenig Ionomer in der Tinte eingesetzt, sind die Pt-Partikel schlecht elektrochemisch angebunden (Abbil-

dung 1.7, Kapitel 1.3.2). Bei zu viel Ionomer wird die Diffusion der Gase zum Katalysator, sowie der Abtransport von Wasser behindert. Dies kann zu drastischen Massentransportverlusten führen. [47] Weiter kann A_{ESA} verloren gehen, wenn das Trägermaterial die Pt-Partikel völlig umschließt, dieses nicht elektrisch angebunden ist, oder bei der Darstellung Pt-Partikel agglomerieren. Auch die Vielzahl der Prozessschritte und die damit verbundenen Kosten stellen ein Problem dar. Zuletzt ist noch zu erwähnen, dass die Dicke der CL im Bereich mehrerer μm liegt [48], jedoch dünnere Schichten wesentliche Vorteile bringen. [49, 50] Dies wird vor allem in den Kapiteln 3 und 4 weiter diskutiert. Neuere Verfahren zur Katalysatorherstellung sind deshalb notwendig, wie z.B. dem Sputtern von Pt auf Kohlenstoffträgermaterial. [51–63] Das Sputtern ist ein viel versprechendes Verfahren, da es bereits in anderen Bereichen großtechnisch eingesetzt wird. Ziel dieser Arbeit ist es deshalb, mit Hilfe der Sputtertechnik PEFC-Elektroden herzustellen, welche verglichen mit nasschemisch produzierten Elektroden eine geringere Pt-Beladung aufweisen, ohne aber an Leistung und Stabilität einzubüßen.

2 Methoden zur Charakterisierung

Im folgendem Kapitel werden in allgemeiner Weise die Methoden zur Charakterisierung der Elektroden der PEFC dargestellt, sowie deren Darstellung und Degradation. Neben den mikroskopischen Methoden sind vor allem die elektrochemischen Methoden wesentlicher Bestandteil der Untersuchung von Elektroden. Wie im vorherigen Kapitel gezeigt, gibt die iE -Kurve einer PEFC die Strom-Spannungs-Charakteristik der gesamten Zelle wieder. Um den Einfluss von einzelnen Elementen der PEFC, wie der Anode, Kathode, Membran, oder des Katalysators an sich besser zu verstehen, kann man auf die Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS), oder die Zyklovoltammetrie (CV) zurückgreifen. Während die EIS behilflich sein kann, um die Strombeiträge der einzelnen Komponenten zu quantifizieren, erhält man durch die CV Einblicke in die Oberflächenprozesse eines Katalysators. Eine Anmerkung für die folgenden Kapitel: Alle Stromdichten i in A/cm^2 beziehen sich auf die geometrische Oberfläche der jeweiligen Elektrode. Alle flächenspezifischen Stromdichten i_{spez} bzw. $i_{k,spez}$ mit Einheiten der Form A/cm^2_{Pt} beziehen sich auf die elektrochemisch aktive Oberfläche A_{ESA} .

2.1 Elektrochemische Methoden

2.1.1 Zyklovoltammetrie

Bei der Zyklovoltammetrie (CV) werden Elektrodenprozesse näher betrachtet, wie z.B. der Katalyse von elektrochemischen Reaktionen. [9,21] Das Potential der Elektrode von

Interesse wird zwischen zwei Potentialpunkten, dem oberen und unteren Umkehrpotential, linear mit der Zeit gezykelt. Es ergibt sich also eine dreiecksförmige Potential-Zeit-Abhängigkeit wie in Abbildung 2.1 gezeigt. Das dabei entstehende Stromsignal wird gemessen, und gegen das Potential aufgetragen. Somit erhält man ein Zyklovoltammogramm. Dieses wird durch die Wahl der Zykelgeschwindigkeit $v[V/s]$, auch Vorschubgeschwindigkeit genannt, beeinflusst. Es gilt:

$$v = \frac{dE}{dt} \quad (2.1)$$

Bei der CV benutzt man eine 3-Elektrodenkonfiguration, mit einer Arbeitselektrode (AE), einer Referenzelektrode (RE) und einer Gegenelektrode (GE). Die Reaktion von Interesse findet dabei an der AE statt, während die RE den Potentialbezugspunkt zur AE liefert. An der GE findet die Gegenreaktion zur AE statt, d.h. zwischen AE und GE fließt der Faraday'sche Strom. Somit kann das Potential der AE stromunabhängig gemessen werden, da zwischen AE und RE kein Strom fließt.

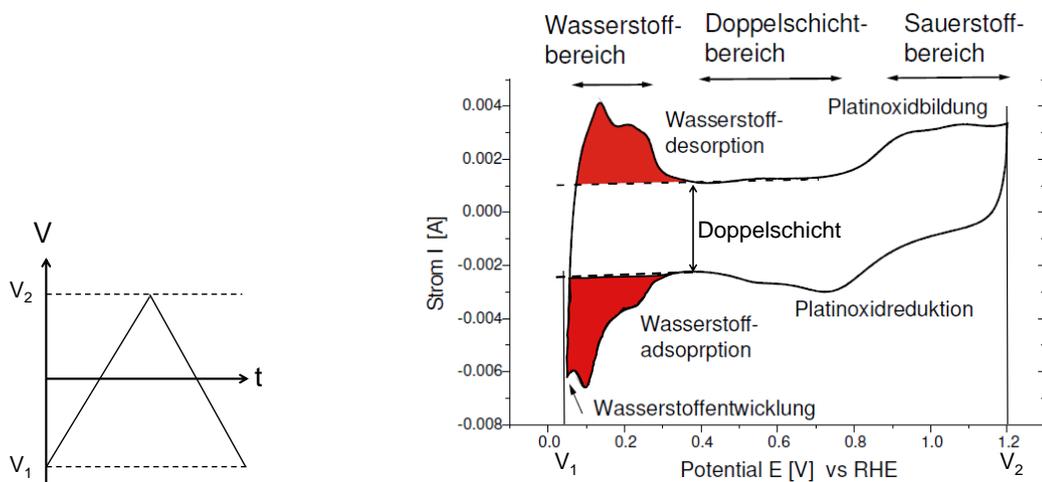


Abbildung 2.1: Links: Ein Potentialzykel der AE zwischen den Umkehrpotentialen V_1 und V_2 als Funktion der Zeit. Rechts: Typisches CV für eine Pt-Elektrode in H_2SO_4 , entnommen aus der Dissertation von A. Reiner. [64] Da die Pt-Nanopartikel der Elektroden polykristallin sind, erhält man stets eine Überlagerung der drei nieder indizierten kristallographischen Hauptorientierungen (100), (110) sowie (111).

Ein typisches Zyklovoltammogramm für eine Pt-Elektrode ist in Abbildung 2.1 rechts zu sehen. Die Messung wird beim unteren Umkehrpotential V_1 begonnen, und man erhöht das Potential, bis das obere Umkehrpotential V_2 erreicht ist. Dabei fließt ein oxidativer Strom, da zunächst Wasserstoff desorbiert wird (50-300 mV RHE). Man spricht hier auch von der Wasserstoff Unter-Potential-Abscheidung H_{UPD} . Im Bereich 300-800 mV RHE befindet sich der Doppelschichtbereich. Hier wird die kapazitive Doppelschicht an der Elektrode aufgeladen. Dies entspricht einer Adsorption von Spezies aus dem Elektrolyten an die Katalysatoroberfläche. Im Bereich 800-1200 mV setzt dann die Platinoxid Bildung ein. Wird dann die Spannung wieder auf V_1 erniedrigt, durchläuft man die beschriebenen Prozesse in umgekehrter Reihenfolge, d.h. es fließen reduktive Ströme. Zunächst wird das Platinoxid reduziert, dann wird die Doppelschicht (DS) entladen, und anschließend wird Wasserstoff erzeugt. Zu beachten ist, dass die Methode im Gegensatz zu den Polarisationsmessungen (iE-Kurven) keinen stationären Zustand beschreibt, sondern zeitlich entwickelt wird. Das bedeutet, sie hängen von der Zykelgeschwindigkeit v ab. Für die jeweiligen Peakhöhen gilt:

$$i \propto \sqrt{v} \quad (2.2)$$

2.1.2 CO-stripping

Die elektrochemisch aktive Katalysatoroberfläche einer PEFC Elektrode kann mittels der Zyklovoltammetrie bestimmt werden. Dabei benutzt man entweder die Wasserstoff Unter-Potential-Abscheidung, oder das CO-stripping Verfahren. Beide Methoden basieren auf einem ähnlichen Prinzip. Da das CO-stripping jedoch wesentliche Vorteile hat, wird im Folgenden speziell auf dieses Verfahren eingegangen.

Die AE wird mit N_2 , und die GE mit H_2 gespült. Die GE dient zugleich als RE, da in einer PEFC eine 3-Elektrodenkonfiguration, wie in Kapitel 2.1.1 beschrieben, nicht möglich ist. Aufgrund der schnellen Kinetik der HOR kann jedoch näherungsweise angenommen werden, dass sich das Potential der GE während der Messung nicht verändert. Die Oberfläche der AE wird zunächst durch 2-3 Zyklen zwischen 0 – 1 V gereinigt. Dabei

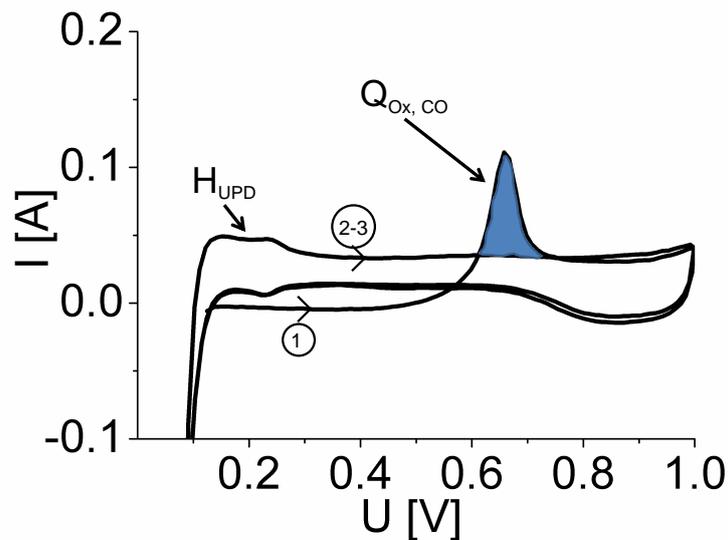


Abbildung 2.2: CO-stripping Voltammogramm gemessen in einer PEFC. Es sind drei Zyklen gezeigt. Das CO-stripping Voltammogramm wird im ersten Durchlauf erhalten (Kreis 1). Im zweiten bis dritten Durchlauf werden die typischen CV für Pt in einer PEFC erhalten.

erhält man das typische Pt CV (Abbildung 2.1). Danach wird ein konstantes Potential ($>100\text{ mV}$) an die AE angelegt und mit CO in N_2 gespült. Dadurch bildet sich eine Monolage CO auf Pt aus. Bei Potentialen $>100\text{ mV}$ ordnen sich die CO -Moleküle so an, dass an jedem Oberflächen-Pt-Atom ein CO -Molekül gebunden ist. [65] Danach wird die AE wieder mit reinem N_2 gespült, bis sämtliches CO aus der Gasphase entfernt wurde. Durch die starke WW zwischen CO und Pt bleibt das gebundene CO auf der Katalysatoroberfläche erhalten. Dann werden 2-3 CVs gefahren, und man erhält im ersten Durchlauf ein CV mit CO Oxidationspeak (Abbildung 2.2). Der H_{UPD} Peak bleibt zunächst aus, da die Katalysatoroberfläche mit CO belegt, und somit die Wasserstoffadsorption verhindert ist. Erst nach Entfernung der CO -Schicht, zeigt sich in den folgenden Durchläufen das Pt typische CV mit H_{UPD} Peak.

Der CO Oxidationspeak wird integriert und die Ladungsmenge Q bestimmt. Als Nulllinie dient dabei die Kurve des zweiten, bzw. dritten Durchlaufs, wie in Abbildung 2.2

gezeigt. Dies beruht auf der Annahme, dass sich i_{Ox} im ersten Durchlauf aus dem Strombeitrag i_{CO} der CO Oxidation und zusätzlichen Strombeiträgen i_x zusammensetzt. Dies sind stammen z.B. von kapazitiven Beiträgen, oder von der H_2 Oxidation, verursacht durch permeatierenden H_2 seitens der GE. In den weiteren Durchläufen ist kein CO mehr zur Oxidation vorhanden. Hier setzt sich also i_{Ox} nur aus i_x zusammen. Aus der Ladungsmenge Q und der durchschnittlichen Ladung pro Platinkatalysatoroberfläche ($420 C/cm^2$) kann A_{ESA} berechnet werden. Hierbei wurde von einer durchschnittlichen Atomdichte einer polykristallinen Platinoberfläche von $1,31 * 10^{15}$ Atomen/ cm^2 ausgegangen. [66, 67] Pro CO Molekül werden dann zwei Elektronen auf ein Pt Atom übertragen, dies ergibt dann einen Wert von $420 C/cm_{Pt}^2$. Teilt man A_{ESA} durch die Pt-Beladung, erhält man A_{Spez} .

Beim H_{UPD} bildet sich anstelle der CO Monolage, eine H_{ad} Monolage aus. Die Oberfläche wird dann nach dem gleichen Prinzip berechnet. Jedoch wird nur ein Elektron pro Pt Atom übertragen, und deshalb mit $210 C/cm_{Pt}^2$ gerechnet. Der Nachteil dieser Methode ist jedoch unter anderem, dass die Integrationsgrenzen für den H_{UPD} -Bereich nicht so einfach ermittelt werden können. Dies kann zu Fehlern führen, wenn man A_{ESA} von verschiedenen Elektroden vergleicht. Beide Methoden weisen eine Reihe von Fehlerquellen auf. So haben z.B. unterschiedliche Flussraten, v , CO-Gaskonzentration, Zelldesign, Zeit beim Spülen mit CO bzw. N_2 einen Einfluss auf die Messung. Dies macht eine absolute Bestimmung von A_{ESA} schwierig. Hält man jedoch diese Parameter konstant, können die Werte für A_{ESA} der verschiedenen Elektroden gut miteinander verglichen werden.

2.1.3 Impedanzspektroskopie

Bei der EIS wird ein elektrochemisches System durch einen sehr kleinen alternierenden Strom $I(t)$ aus seinem Gleichgewichtszustand gebracht, und das entstehende Spannungssignal $U(t)$ gemessen. Alternativ kann auch $U(t)$ variiert werden und $I(t)$ als Systemantwort gemessen werden. Das Störungssignal $I(t)$ wird dabei sinusförmig aufgezwungen. Ist $I(t)$ gegenüber den Systemgrößen klein genug gewählt, dann gibt es einen linearen

Zusammenhang zwischen $I(t)$ und $U(t)$. [9, 68, 69] Gemäss dem ohmschen Gesetz gilt dann:

$$Z = \frac{U(t)}{I(t)} \quad (2.3)$$

Der Widerstand Z wird als Impedanz bezeichnet. Die Funktionsweise der Methode für den Fall der PEFC kann anhand von Abbildung 2.3 gezeigt werden. Man wählt einen Strom-Spannungspunkt der iE-Kurve als Betriebspunkt der PEFC. Dieser ergibt sich aus den verschiedenen Überspannungen der Zelle bei entsprechender Stromdichte, s. auch Kapitel 1.3.4. Von außen wird nun eine sinusförmige Störung $I(t)$ angelegt:

$$I(t) = I_0 \sin(\omega t) \quad (2.4)$$

$I(t)$ steht für den Strom zur Zeit t , I_0 für die Stromamplitude, und ω für die Kreisfrequenz. Das System wird durch den aufgezwungenen Strom $I(t)$ aus dem Gleichgewicht gebracht, und man wandert auf der iE-Kurve um den Betrag I_0 auf und ab. Als Antwort bekommt man ein sinusförmiges Spannungssignal $U(t)$, welches Phasenverschoben zu $I(t)$ ist:

$$U(t) = U_0 \sin(\omega t + \Phi), \quad (2.5)$$

mit $U(t)$ für die Spannung zur Zeit t , U_0 für die Spannungsamplitude, und Φ als Phasenverschiebung. Z kann dann nach Formel 2.3 berechnet werden. Da I_0 sehr klein gewählt wird, gibt Z somit die Steigung der iE-Kurve an dem gemessenen Strom-Spannungspunkt wieder.

Wird nun Z für verschiedene Kreisfrequenzen ω ermittelt, erhält man einen sog. Bode-Plot, welcher Z und Φ in Abhängigkeit von ω zeigt, s. Abbildung 2.4 a). Setzt man Formel 2.4 und 2.5 in Formel 2.3 ein, kann man Z in komplexer Schreibweise formulieren:

$$Z = Z_0(\cos\Phi + i\sin\Phi) = Z' + iZ'' = Z_0 \exp(i\Phi), \quad (2.6)$$

wobei Z' der Realteil und Z'' der Imaginärteil der Impedanz ist. Üblicherweise wird anstatt des Bode-Plots der sog. Nyquist-Plot für die Darstellung von Z verwendet. Hier trägt man $-Z''$ gegen Z' auf, s. Abbildung 2.4 b).

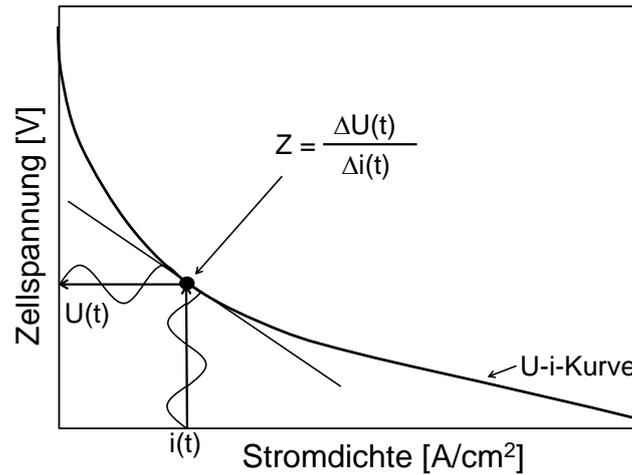


Abbildung 2.3: Schema zur Verdeutlichung des Zusammenhangs zwischen der i-E-Kurve einer PEFC und der Messung eines Impedanzspektrums an einem Strom- bzw. Spannungspunkt der i-E-Kurve.

Wie bereits in Kapitel 1.3.4 erwähnt, ist die i-E-Kurve die Summe aus der idealen Spannung, und der Überspannungen (Formel 1.8). Mit Hilfe der EIS können nun diese Verlustspannungen gewonnen werden. Dabei werden die Spektren unter Berücksichtigung der einzelnen Komponenten modelliert. Somit erhält man einen experimentellen Zugang zu Zeitkonstanten von Reaktionen und Prozessen im Minuten- bis Sekundenbereich. Dies ist für eine Reihe von elektrochemischen Fragestellungen von Bedeutung, z. B. Korrosionsprozesse, dünne Filme und Beschichtungen, Halbleitertechnik, biologische Systeme und Sensorik. [21, 70] Eines der einfachsten Modelle ist die Verwendung von Ersatzschaltbildern. Hierbei werden die verschiedenen Komponenten der PEFC durch

| Impedanzelement | Impedanz Z | Phasenwinkel Φ |
|------------------------|-------------------------------|--------------------------|
| ohmschen Widerstand | R | 0 |
| Kondensator | $\frac{1}{i\omega C}$ | $-\frac{\pi}{2}$ |
| Constant Phase Element | $\frac{1}{Q(i\omega)^\alpha}$ | $-(\alpha\frac{\pi}{2})$ |

Tabelle 2.1: Impedanzelemente und deren mathematische Darstellung zur Berechnung der Impedanz Z und des Phasenwinkels Φ . [9]

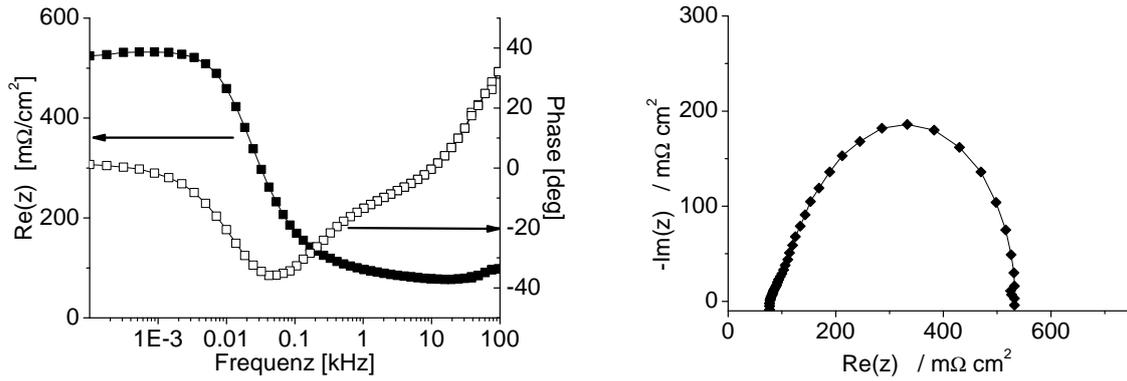


Abbildung 2.4: a) Bodediagramm einer PEFC Impedanzmessung. b) Nyquistdiagramm der selben Messung, wobei Z' den Realteil und Z'' den Imaginärteil von Z darstellt.

elektrische Schaltkreiselemente simuliert und miteinander verknüpft. Die in dieser Arbeit verwendeten Elemente sind in Tabelle 2.1 wiedergegeben.

In der Praxis kann der Elektrolytwiderstand R_Ω und der sog. Durchtrittswiderstand R_{ct} einer elektrochemischen Reaktion mit einem ohmschen Widerstand simuliert werden. Der Durchtrittswiderstand beschreibt den Elektronentransfer des Reaktanden auf den Katalysator. Je kleiner der Widerstand ist, desto leichter können die Elektronen die Phasengrenze überwinden, und umso kleiner ist die Aktivierungsenergie, und folglich desto schneller die Reaktion. Mittels des Durchtrittswiderstandes kann man also die Aktivierungsüberspannungen berechnen. Weiter werden Doppelschichten und Adsorptionsprozesse mittels Kondensatoren simuliert. Zuletzt sei noch das Constant Phase Element (CPE) erwähnt, ein Spezialfall des Kondensators, mit dessen Hilfe poröse und inhomogene Elektroden beschrieben werden. Die simulierten Nyquistdiagramme der beschriebenen Ersatzschaltbilder und deren Kombinationen sind in Abbildung 2.5 wiedergegeben. Würde man in Abbildung 2.5 d) ein CPE anstelle des Kondensators einführen, wäre wegen α der Halbkreis abgeflacht.

Ein Nachteil dieser Methode ist jedoch, dass ein Impedanzspektrum oft durch verschiedene Ersatzschaltbilder beschrieben werden kann. Deshalb muss man genau überlegen, ob

das gewählte Ersatzschaltbild für das vorliegende elektrochemische System Sinn macht, oder nicht. [21, 69–71] Man sollte möglichst einfache Ersatzschaltbilder wählen, welche nur die systembestimmenden Elemente enthalten. Es sollten also nur die wesentlichen physikalisch und chemisch bestimmenden Prozesse beschrieben werden.

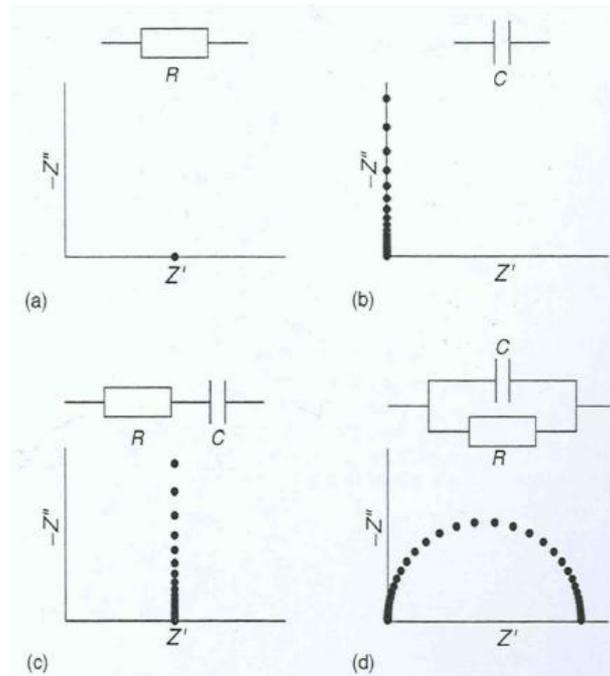


Abbildung 2.5: Nyquistdiagramme für verschiedene Ersatzschaltbilder und deren Kombinationen. [69]

Eine PEFC ist in der Praxis ein sehr komplexes elektrochemisches System. Neben der Membran und den CLs können auch noch die GDL, die Fluss- und Endplatten, der Gasfluss, und die elektrischen Leiter eine Rolle spielen. So ist z.B. eine Messung für $\omega > 100$ kHz nicht sinnvoll, da bei solch hohen Frequenzen die Impedanz der Stromkabel überwiegt. Auch die Verarmung an Reaktanden entlang des Kanals bzw. unter den Stegen spielt eine Rolle. [72–74] Aus Gründen der Einfachheit wurde in dieser Arbeit nur die Membran und die CLs berücksichtigt. Das führt zu dem in Abbildung 2.6 gezeigtem Ersatzschaltbild und des daraus resultierenden Nyquistdiagramms. Hält man die Bedingungen konstant, kann es aber auch bei diesem einfachen Modell sinnvoll sein, die erhaltenen Parameter für die verschiedenen MEAs untereinander zu vergleichen.

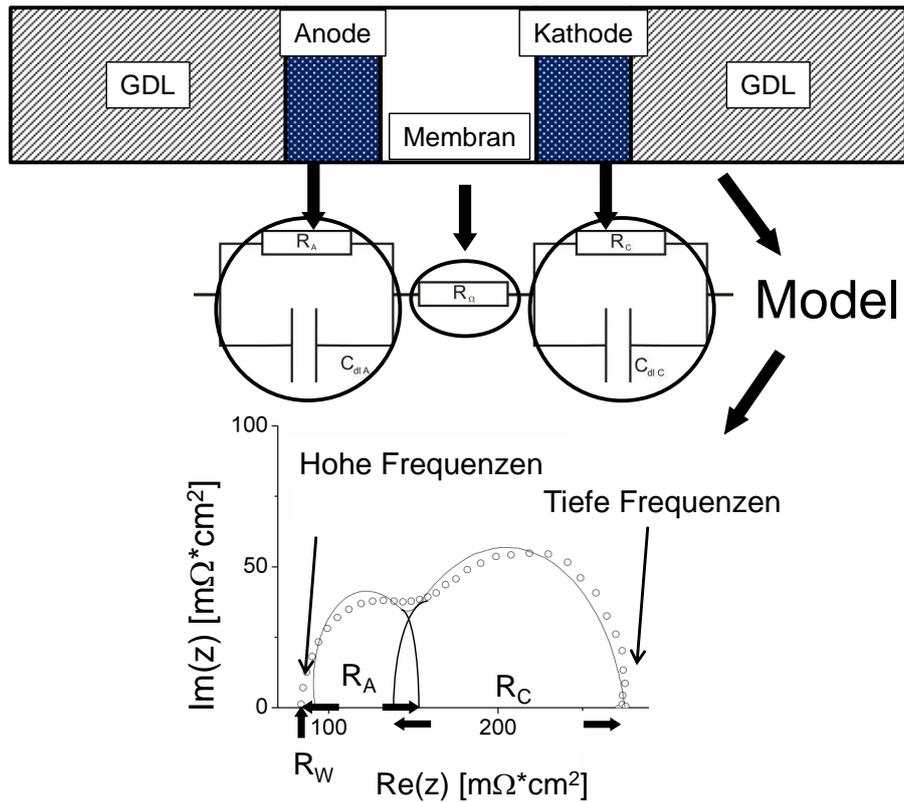


Abbildung 2.6: Prozessschema von der Modellvorstellung einer PEMFC über das entsprechende Ersatzschaltbild, zum modellierten Impedanzspektrum (Linie). Die gepunktete Kurve zeigt ein gemessenes Impedanzspektrum.

Typischerweise sieht man bei einer PEMFC zwei Halbkreise, einen kleinen bei hohen Frequenzen und einen großen bei tiefen Frequenzen. Diese beschreiben die CL der Anode bzw. der Kathode. Dabei setzt sich ein Halbkreis aus der Parallelschaltung eines Durchtrittswiderstandes und eines Kondensators für die DS zusammen. Für die Anode erhält man demnach R_A und C_A , und für die Kathode R_C und C_C . Der Elektrolytwiderstand wird durch R_Ω wiedergegeben, da man an nimmt, dass die Leitfähigkeit des Elektrolyten den ohmschen Widerstand limitiert. In einer kommerziellen MEA fällt normalerweise der hochfrequente (hf) Halbkreis weg, da aufgrund der schnellen Kinetik der HOR R_A sehr klein, und von dem Kathodenhalbkreis überdeckt wird. [9]

2.1.4 Rotierende Scheibenelektrode

Bei der rotierenden Scheibenelektrode (RDE) handelt es sich um eine Methode zur Bestimmung der reinen katalytischen Aktivität eines Katalysators bzw. eines Elektrodenmodellsystems. Mit dieser Methode kann der reine kinetische Strom ermittelt werden. Als Elektrode und Träger des Katalysators bzw. der Katalysatorschicht wird meist glassy carbon verwendet, [75–77] da dieses eine sehr planare Oberfläche aufweist. Die Elektrode wird isoliert, z. B. mit Nafion, und nur eine definierte Oberfläche freigelassen (s. Abbildung 2.7 a)). Die Elektrode kann dann entsprechend mit dem zu untersuchenden Katalysator beschichtet, und anschliessend in einer Dreielektroden Konfiguration im Flüssigelektrolyten untersucht werden.

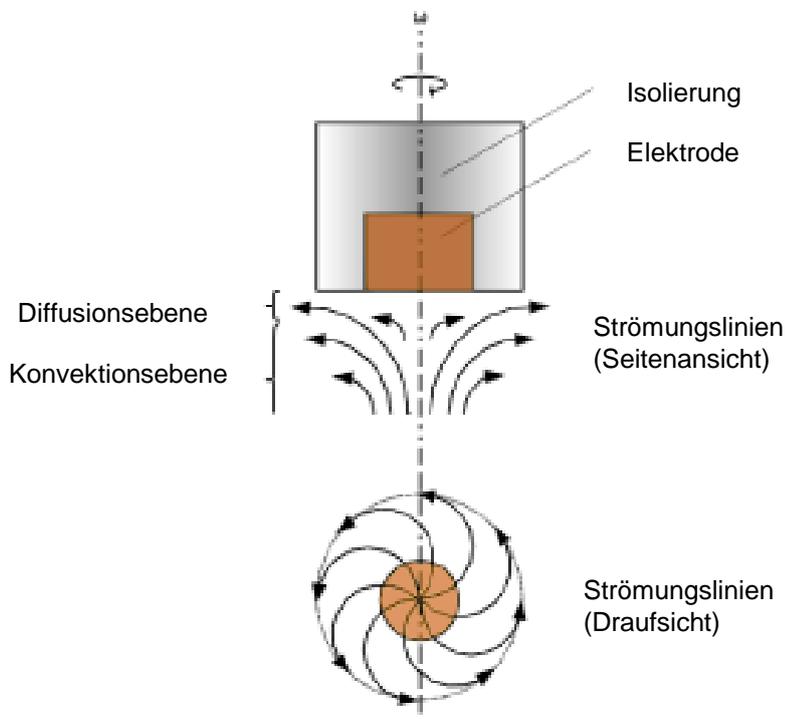


Abbildung 2.7: Schematischer Aufbau einer Scheibenelektrode mit dem dazugehörigen Strömungslinienprofil. [78]

Die zylindrische Elektrode wird im Elektrolyten mit der Winkelgeschwindigkeit ω rotiert. Dadurch bildet sich ein Strömungsfeld im Elektrolyten aus (Abbildung 2.7 b)). Der Elek-

trolyt samt Reaktanden wird homogen über die Oberfläche verteilt. Dort kommt es zur katalytischen Reaktion, und die Produkte werden samt Elektrolyt radial abgeführt. Die Reaktion ist rein massentransportlimitiert, und abhängig von der Konvektion und der Diffusion der Spezies. Die Dicke der Konvektionsebene und somit auch der Diffusions-ebene hängt von ω ab. Je grösser ω ist, desto grösser ist die Konvektion, desto dünner wird die Diffusionsschicht, und desto grösser wird die Grenzstromdichte i_d . [21]

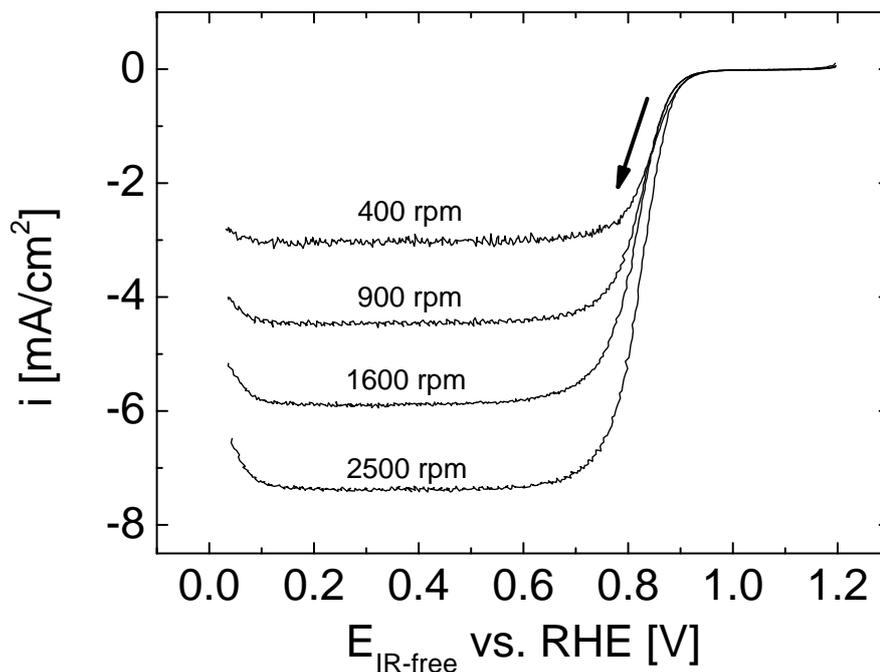


Abbildung 2.8: RDE-Kurven zu unterschiedlichen Rotationsgeschwindigkeiten ω .

Gibt man nun dem Elektrolyten die entsprechende reaktive Spezies zu, im konkreten Fall O_2 zur Bestimmung der ORR, und misst die resultierende Stromdichte i in Abhängigkeit des Potentials, so erhält man eine RDE-Kurve, s. Abbildung 2.8. Der massentransportlimitierte Stromdichtebereich stellt sich dabei im Potentialbereich von 0-0,7 V (RHE) ein. In diesem Potentialbereich wird der gesamte an der Elektrodenoberfläche verfügbare O_2 zu Wasser reduziert, und die Reaktion ist wie beschrieben rein Massentransportlimitiert. Diesen diffusionkontrollierten Bereich kann man über die Levich Gleichung

beschreiben: [24]

$$i_d = 0,620 * nFAD^{\frac{2}{3}}\omega^{\frac{1}{2}}\nu^{-1}6c_0 \quad (2.7)$$

hierbei ist n die Anzahl der übertragenen Elektronen, F die Faraday-Konstante, A die geometrische Elektrodenoberfläche, D der Diffusionskoeffizient, ν die kinematische Viskosität, und c_0 die gesättigte O_2 Konzentration. Fasst man die Konstanten zusammen, kann die Gleichung weiter vereinfacht werden:

$$i_d = Bc_0 * \omega^{\frac{1}{2}} \quad (2.8)$$

mit B als Levich-Konstante. Der Potentialbereich von 0,7 - 1 V ist überwiegend von der kinematischen Reaktionsgeschwindigkeit bestimmt, wird aber zum Teil auch von i_d überlagert. Die Gesamtstromdichte i ist dann durch die Levich-Koutecky Gleichung gegeben: [70]

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{i_d} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{Bc_0\omega^{1/2}} \quad (2.9)$$

Trägt man nun $\frac{1}{i_{diff}}$ gegen $\frac{1}{\omega^{1/2}}$ auf, so ergibt sich eine Gerade mit der Steigung m :

$$m = \frac{1}{Bc_0} \quad (2.10)$$

Hieraus lässt sich die Levich-Konstante bestimmen (Abbildung 2.9). Ferner ergibt sich $\frac{1}{i_k}$ direkt anhand des interpolierten Schnittpunktes der Gerade und der y-Ordinate. Um die Aktivitäten verschiedener Katalysatoren untereinander zu vergleichen, wird dann i_k bei 0,9 V (RHE) betrachtet. Man kann Gleichung 2.9 auch nach i_k auflösen, und somit i_k in Abhängigkeit des Potentials auftragen. Man erhält daraus die massentransportkorrigierte Tafel-Gerade.

$$i_k = \frac{i_d * i}{i_d - i} \quad (2.11)$$

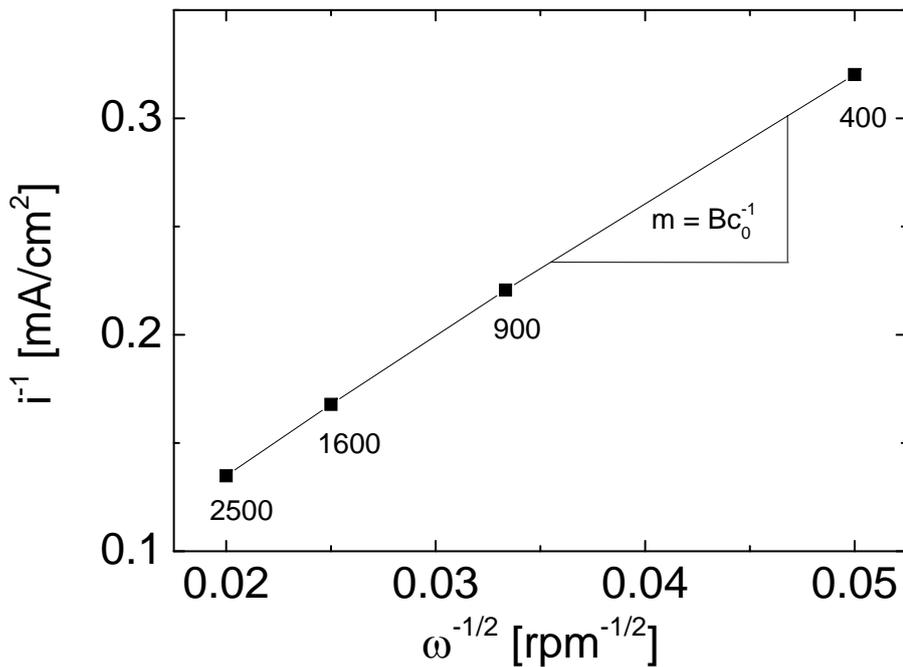


Abbildung 2.9: Levich-Koutecky Plot.

2.2 Mikroskopische Methoden

2.2.1 Rasterelektronenmikroskopie

Unter der Rasterelektronenmikroskopie (REM oder SEM) versteht man das zeilenweise abrastern einer Objektoberfläche mittels eines gebündelten Elektronenstrahls (Primärelektronen). [79] Dabei werden die Primärelektronen elastisch am Atomkern, oder inelastisch an der Atomhülle gestreut. Die reflektierten Elektronen werden anschliessend detektiert, und geben so eine räumliche Abbildung der Objektoberfläche wieder. Die laterale Auflösung ist in diesem Detektionsmodus beschränkt, da die Primärelektronen eine grosse Eindringtiefe in das Objekt haben. Es entsteht eine sog. Primärbirne (Abbildung 2.10), welche von der Primärenergie der Elektronen und der Kernladungszahl des Objektes abhängt. Die Primärenergie wird über die Beschleunigerspannung des Gerätes eingestellt. Der Elektronenstrahl wird durch Magnetspulen positioniert. Er muss sich im

Hochvakuum befinden, da sonst eine Wechselwirkung zwischen Elektronen und Gasmolekülen entsteht, und somit die mittlere freie Weglänge der Elektronen verkürzt würde. Dies weitet den Strahl aus und führt somit zu einer Verschlechterung der Aufnahmequalität, denn die laterale Auflösung hängt vom Elektronenstrahldurchmesser ab.

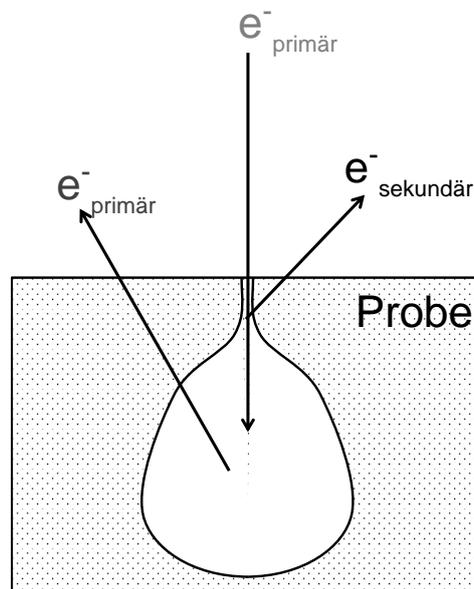


Abbildung 2.10: Streuschema für eine SEM Aufnahme. Die Primärelektronen dringen in die Probe ein und werden dort elastisch gestreut. Die Primärelektronen reißen auch Sekundärelektronen aus den Atomhüllen der Probe mit sich. Diese haben jedoch eine geringere Energie, und können nur nahe der Oberfläche aus der Probe austreten.

Die Primärelektronen reißen aber auch Sekundärelektronen aus den Atomhüllen der Objekt Oberfläche heraus. Dies geschieht über den Auger, bzw. Photoeffekt. Die Sekundärelektronen haben eine geringere kinetische Energie und können aus dem Objekt nur nahe der Oberfläche austreten. Dadurch wird der Streuquerschnitt der Primärelektronen für die Sekundärelektronen viel kleiner. Somit kann eine viel höhere laterale Auflösung im Nanometerbereich erzielt werden (Abbildung 2.10). Erhobene Objekte erscheinen auf den REM Bildern hell, da an deren Oberflächen viele Elektronen austreten können. Die REM ist für die Katalysatorforschung vor allem in Bezug auf die Morphologie der Elektro-

den bzw. CLs von Interesse.

Ein wesentlicher Nachteil der REM ist, dass sich nicht leitende Proben elektrisch aufladen. Dies erzeugt ein elektrisches Feld, welches die Primärelektronen ablenkt, und somit die Bildqualität wesentlich beeinträchtigt. Solche Proben müssen mit einer dünnen leitenden Schicht überzogen werden. Hierfür kann z.B. Gold verwendet werden. [79,80] Ein weiterer Nachteil ist, dass bei einer hohen Primärenergie und starkem Focus, die Probe durch den Elektronenstrahl beschädigt werden kann. Dies ist vor allem ein Problem für die Abbildung der Membran. Außerdem wird durch diese Methode keine chemische Information erhalten.

2.2.2 Transmissionselektronenmikroskopie

Bei der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) durchdringt ein Elektronenstrahl die Probe. Die transmittierten Elektronen werden dann detektiert, und somit ein Schattenbild des Objektes erzeugt. [81] Die Transmission ist abhängig von der Schichtdicke und der Ordnungszahl der Probe, sowie der Elektronenbeschleunigerspannung. Je höher die Ordnungszahl und je dicker die Schicht, desto geringer ist die Transmission. Folglich erscheinen diese Objekte dann als dunkle Flächen auf dem TEM Bild. Durch hohe Primärenergien der Elektronen kann die Transmission erhöht werden, aber zu starke Primärenergien können die Probe beschädigen. Außerdem gibt es ein geräteabhängiges Energielimit. Somit können Objekte mit maximalen Dicken von 50-200 nm untersucht werden. Die Auflösung der TEM liegt im atomaren Bereich.

Beim TEM ergeben sich ähnliche Nachteile wie beim REM. Es muss im Hochvakuum gearbeitet werden, und es wird keine chemische Information erhalten. Des Weiteren ist die Probenpräparation sehr aufwendig. Es können zum einen abgelöste Katalysatorpartikel auf einem sog. TEM-Grid (Ein Kupferdrahtgitter mit μm großen Maschen) aufgebracht und betrachtet werden, dabei müssen die Partikel jedoch von der CL gelöst werden, wodurch wesentliche Informationen verloren gehen. Außerdem können die Partikel durch die mechanische und chemische Beanspruchung beschädigt werden.

Etwas eleganter ist hier die Untersuchung mittels Mikrotomschnitte. Hierbei wird die Probe in ein Kunstharz eingebettet. Anschließend werden mit einem Diamantmesser 50-200 nm dünne Schnitte gemacht, welche dann im TEM untersucht werden können. Der Vorteil ist, dass dadurch die ursprüngliche Struktur der Probe, respektive der MEA erhalten bleibt. Die Präparation eines Mikrotomschnitts mit der anschließenden Übertragung auf das TEM-Grid kann aber zuweilen sehr aufwendig sein. [82]

2.2.3 Focused Ion Beam/Rasterelektronenmikroskopie

Bei der Focused Ion Beam/Rasterelektronenmikroskopie (FIB/SEM) handelt es sich um eine kombinierte Methode zwischen der zeilenweisen Abtragung der Probe durch einen Ga-Ionenstrahl und einem SEM. Das Messprinzip gliedert sich in drei Schritte, s. auch Abbildung 2.11 links:

1. Freilegen eines quaderförmigen Blocks der Probe durch einen Ga-Ionenstrahl. Der Strahl kommt aus z-Richtung.
2. Aufnahme eines SEM Bildes aus y-Richtung, d.h. von der xz-Ebene des Quaders.
3. Abtragung einer dünnen Schicht (5-20 nm) der xz-Ebene des Quaders durch den Ga-Ionenstrahl.

Die Schritte 2-3 werden so oft wiederholt, bis der Quader vollständig abgetragen ist. Dadurch erhält man einen Satz an SEM Bildern der verschiedenen xz-Ebenen des Quaders, s. Abbildung 2.11 rechts. Durch das Imaging kann aus diesem Satz dann ein virtuelles 3D-Tomographie Bild erzeugt werden, s. Kapitel 2.2.5. Dieses Bild besteht dann aus Voxeln, das sind dreidimensionale Pixel, d.h. sie haben wie ein Quader eine x, y, z - Richtung.

Der grosse Vorteil der Methode ist, dass man die virtuelle 3D-Struktur der Probe bei einer Auflösung von ca. 10-20 nm Voxelgröße erhält. Aus dieser lassen sich z.B. morphologische Informationen der CL holen, die einem mit anderen Tomographiearten mit größerer Auflösung verwehrt wären, s. Abbildung 2.12. Prinzipiell gilt, je kleiner die

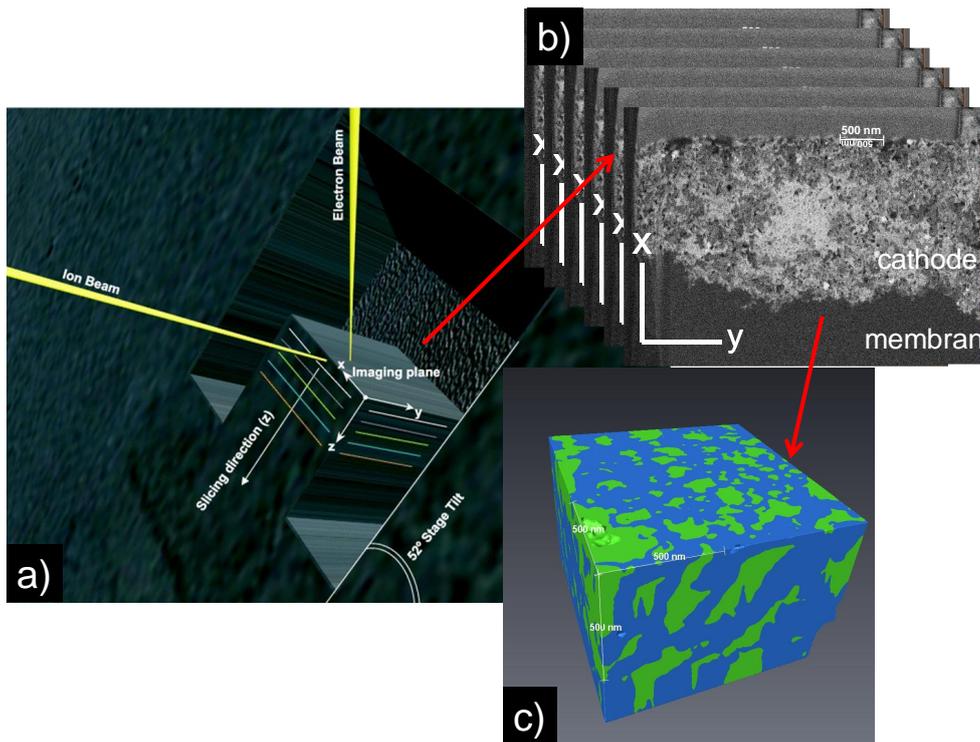


Abbildung 2.11: Darstellung der einzelnen Schritte beim FIB/SEM. a) Zuerst wird ein Quader aus der Probe mit dem FIB geschnitten, und dann Schicht für Schicht abgetragen. Nach jeder Schicht wird ein SEM-Bild der Probe aufgenommen, und b) diese dann aneinander gereiht. Dadurch erhält man c) nach dem Image processing der Bilder ein 3D-Bild der Probe. Daraus können dann verschiedene qualitative und quantitative Parameter gewonnen werden.

Auflösung, desto kleiner wird auch das Sichtfenster, in der die Probe untersucht werden kann. Je nach Fragestellung muss dann die passende Tomographieart ausgesucht werden. Mit Hilfe des Image Processings (Bildverarbeitung) erhält man aber auch quantitative Informationen, wie z.B. der Porosität, der Porengrößenverteilung oder der Anisotropie einer Probe. Auch wäre ein 3D-Bild ideal für Modellierungen, wie z.B. dem Wassertransport, oder der Stromdichteverteilung in einer CL, da man eine gute Näherung der Struktur der Probe vorliegen hat.

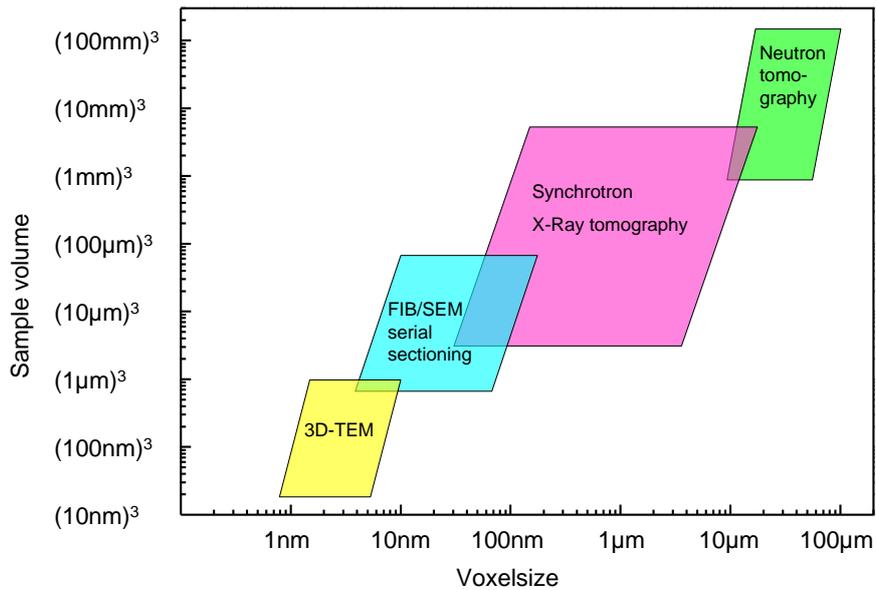


Abbildung 2.12: Diverse Tomographiearten und deren Auflösungen, sowie des Sichtfensters der Probe.

Das FIB-SEM ist keine zerstörungsfreie Methode, da durch den Ionenstrahl die Probe Schicht für Schicht abgetragen wird. Es können also nur *ex – situ* Versuche gemacht werden. Außerdem ist es bisher eine sehr aufwendige Methode. Zum einen dauert die Aufnahme eines Satzes an REM-Bildern 1-2 Tage, zum anderen kann die Bildverarbeitung je nach Qualität und Kontrastschärfe der SEM-Bilder sehr aufwendig werden.

2.2.4 Andere Tomographiearten

Bei der dreidimensionalen Transmissionmikroskopie (3D-TEM) handelt es sich um eine Tomographiemethode, bei der die Probe zerstörungsfrei durch einen Elektronenstrahl durchleuchtet wird. Das Funktionsprinzip und der Aufbau folgen also dem eines TEMs, s. Kapitel 2.2.2. Nach der Aufnahme eines TEM-Bildes wird die Probe um den Winkel Θ gedreht, und es wird erneut ein TEM-Bild aufgenommen. Dies wird solange wiederholt, bis man idealerweise die Probe um 180° gedreht hat. Somit erhält man einen Satz an TEM-Bildern (x,z -Richtung) der Probe, in Abhängigkeit des Winkels Θ (Abbildung

2.13). Diese werden dann umgerechnet in einen Satz an Bildern der Form (Θ, x) . Durch einen geeigneten Algorithmus kann dann aus diesen Projektionen das Tomographiebild der Probe errechnet werden. Somit erhält man einen Satz an virtuellen Schnitten der Probe in x,y-Richtung. Wie bei allen Tomographiearten, können dann hieraus durch das Image Processing (Kapitel 2.2.5) qualitative und quantitative Informationen gewonnen werden.

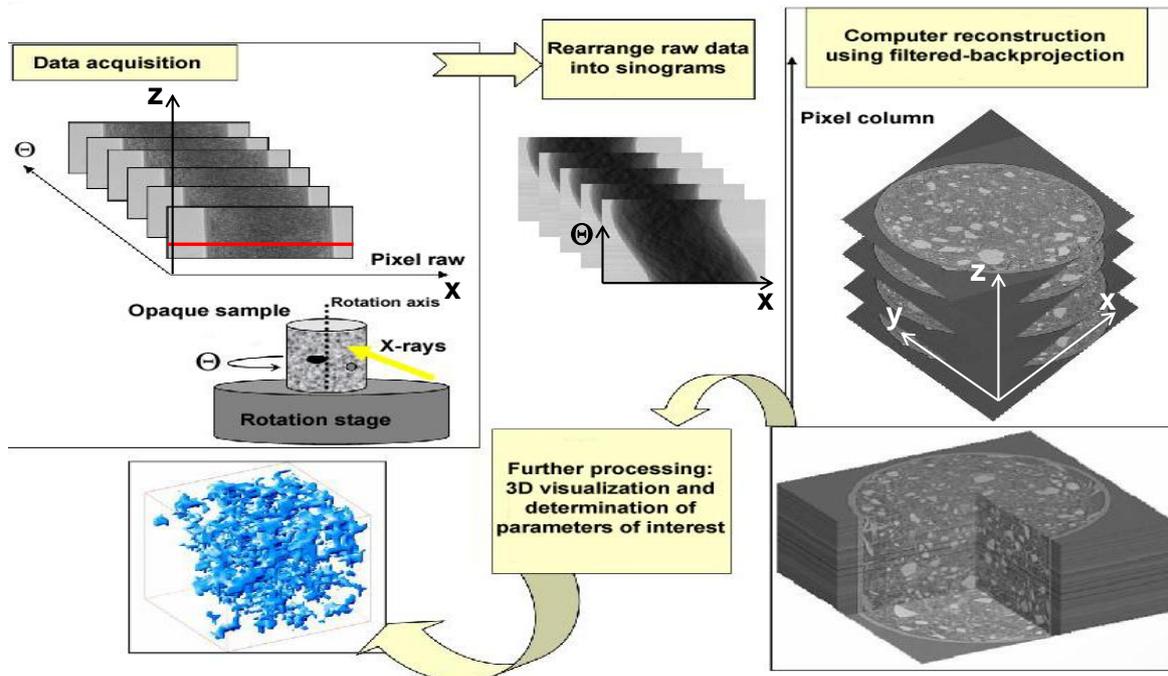


Abbildung 2.13: Schematische Darstellung der Röntgentomographie bzw. 3D-TEM Tomographie von der Bildaufnahme eines Objektes, bis zur 3D-Visualisierung. [83]

Die Probe sollte hierbei idealerweise zylindrisch sein, damit der Weg des Elektronenstrahls durch die Probe für alle Θ der gleiche bleibt. Die Transmission der Elektronen hängt somit nur von der Art und Anordnung der Atome in der Probe ab. Im Moment gibt es aber technisch bedingt sehr wenige TEMs, bei denen man die Probe um 180° drehen kann. Bei vielen Mikroskopen wird die Probe lediglich um 70° gedreht. Durch sehr komplexe Algorithmen können aber auch mit dieser Methode Tomographiebilder errechnet werden. Mittels dieser komplexen Algorithmen kann auch die Form der Pro-

be vom Zylinder abweichen. Die Berechnung der Tomographiebilder wird dann jedoch sehr aufwendig, und führt zu einem größeren Fehler. Dadurch nimmt insgesamt die Bildqualität des Tomographiebildes ab. Eine weitere Schwierigkeit kommt hinzu, wenn die Probe nicht starr genug ist. Beim Drehen der Probe sollte sich nur der Blickwinkel des Elektronenstrahls auf die Probe ändern, nicht aber die Probe in sich verschoben werden. Dies ist aber für sehr flexible Proben nicht zu verhindern. Man kann sich behelfen, indem man die Probe zuvor mit einem starren Material überzieht, so kann z. B. C aufgedampft werden.

Die Röntgentomographie funktioniert ähnlich wie die 3D-TEM Tomographie. Im Unterschied zur letzteren wird die Probe mit einem Röntgenstrahl durchleuchtet, und dessen Transmission detektiert. Somit ist die Auflösung schlechter als beim 3D-TEM, da der Röntgenstrahl einen größeren Durchmesser besitzt. Jedoch ermöglicht dies ein größeres Sichtfenster auf die Probe, s. Abbildung 2.12. Mit einer Auflösung von ca. $1\ \mu\text{m}$ können so die Dicken der Membran, GDL und CL dargestellt werden, nicht aber die Porosität der CL, einzelne Kohlenstoffträgerpartikel oder sogar Pt-Nanopartikel. Letztere können nur mit dem 3D-TEM aufgelöst werden, da hier sehr hohe Auflösungen im Nanometer bis Subnanometer Bereich erzielt werden können. Die Vorteile der Tomographie für qualitative und quantitative Informationen gelten für beide Methoden dementsprechend.

2.2.5 Image Processing

Als Menschen sind wir hochspezialisiert auf die Wahrnehmung von Bildern unserer Umwelt. Wir versuchen stets Informationen in Form von Bildern zu speichern, bzw. zu beschreiben, z.B. als Graphen von Messungen, Diagrammen, aber auch in Form von Buchstaben und Zahlen. Wir speichern und rufen unsere Informationen nicht in Form von Gerüchen oder Geräuschen ab. Viele wichtige Missionen werden durch Bilder dokumentiert. Deren Erfolg hängt oft von der Glaubwürdigkeit des Bildes ab, z.B. Bilder von der Mondlandung, vom Mars, oder von Tiefseexpeditionen. Dabei ist es unabhängig, ob es sich um makroskopische oder mikroskopische Aufnahmen handelt, wie z.B. in der

Astronomie, oder Mikroskopie. Als Mensch nehmen wir Bilder jedoch nur qualitativ und vergleichend wahr. Um aus einem Bild auch quantitative Informationen zu gewinnen, benötigt man also Methoden, wie die des computerbasierten "Image Processings", s. Abbildung 2.14.

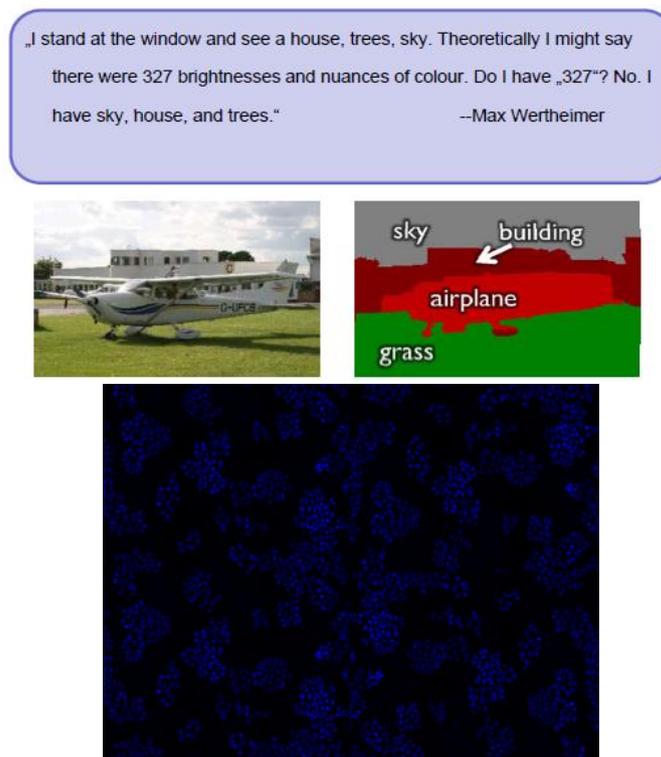


Abbildung 2.14: Oben: Bild vor und nach dem Segmentieren, einem Schritt des "Image Processings". Hier werden die Pixel eines Bildes verschiedenen Bereichen zugeordnet, wie z.B. "Grass", "Flugzeug", "Gebäude" und "Himmel". [84] Unten: Fluoreszenzmikroskopische Aufnahme einer Probe mit Viren (blaue Punkte). Mittels "Image Processing" können die Viren gezählt und deren Größe bestimmt werden. Eine Abzählung per Hand wäre sehr Zeitaufwendig. [84]

Mit "Image Processing" bezeichnet man jegliche Art der Verarbeitung von Information bei denen Bilder als Datenquelle dienen [85]. Die erhaltenen Informationen können dabei wiederum als Bild, aber auch in jeglicher anderen Form wiedergegeben werden. Das Bild wird verarbeitet, um:

1. die optische Bildqualität zu erhöhen,
2. daraus qualitative und quantitative Informationen aus den abgebildeten Strukturen und Objekten zu gewinnen.

Ein Objekt ist durch dessen Umrisse/Kanten, Helligkeit, Grauwerte/Farben, Texturen, bzw. durch Kombination von allem gegeben. Das menschliche Gehirn ist darauf spezialisiert diese zu erkennen. Viele computerbasierten Methoden versuchen deshalb die menschliche visuelle Wahrnehmung zu kopieren.

Der erste wesentliche Schritt beim "Image Processing" ist die Korrektur von Bildfehlern. Diese entstehen z.B. durch die mangelnde Auflösung einer CCD Kamera, der Optik des Systems, oder des falschen Blickwinkels der Kamera auf die Probe. Letzteres ist vor allem für die FIB/SEM-Tomographie wichtig, da hier die Bilder des Stapels senkrecht zur Abtragungsebene des Ga-Ionenstrahls liegen müssen (Kapitel 2.2.3). Weitere Artefakte für das 3D-Tomographiebild können entstehen, wenn die Bilder nicht passend aufeinander liegen. Dies kann durch "stiching" behoben werden. Dabei erkennt der Computer gleiche Regionen der Bilder, und kann sie so exakt aufeinander ordnen. Weiter gibt es unzählige Programme welche die Bildqualität verbessern, wie z.B. Filter um die Kontrast- oder Bildschärfe zu erhöhen oder den Blickwinkel auf das Bild zu korregieren. Auf diese kann im Folgenden nicht eingegangen werden, und stattdessen wird auf gute Literatur verwiesen. [85]

Der zweite wesentliche Schritt um quantitative Informationen aus einem Bild zu bekommen, ist die Segmentierung. Hierbei wird das Bild in Regionen und Bereiche eingeteilt, indem jedes Pixel des Bildes einem Objekt zugeordnet wird. In Abbildung 2.15 z.B. kann sehr leicht zwischen Mond und Hintergrund unterschieden werden, aufgrund der unterschiedlichen Grauwerte der Bereiche. Das Bild wird somit abstrahiert, und man verliert detaillierte Informationen zum Objekt. Dafür hat man aber jedem Objekt eine Intensität und einen Vektor zugeordnet, d.h. man hat es segmentiert. Somit kann das Bild dann quantifiziert werden. So kann dann z.B. der Durchmesser des Objektes, die Oberfläche, oder das Volumen berechnet werden. Im Fall der PEFC können somit Materialeigen-

Segmentation via Threshold

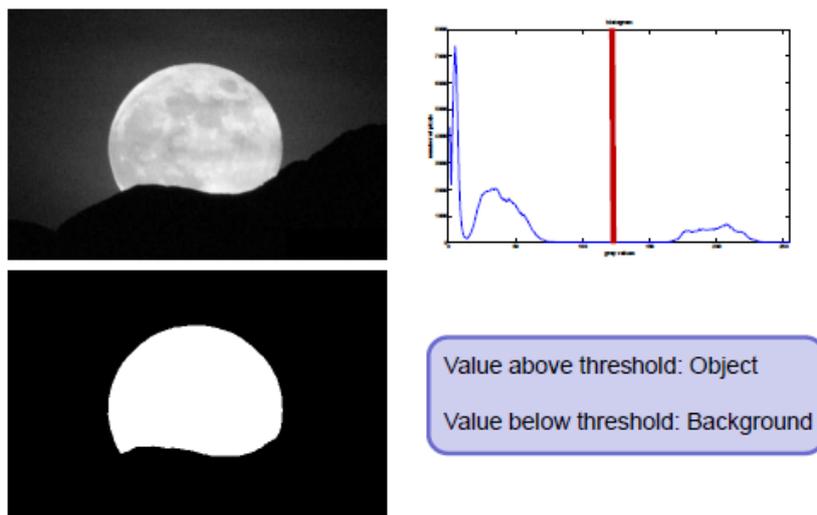


Abbildung 2.15: Abbildung des Mondes vor (links oben) und nach (links unten) der Segmentierung mittels "Thresholding". Das Histogramm des ursprünglichen Bildes ist rechts daneben dargestellt. [86]

schaften wie Porosität der CL, Porengrößenverteilung, oder die Wasserverteilung in der GDL erhalten werden. Durch geeignete Modelle sind dann auch viele weitere Parameter bestimmbar.

2.3 Kathodenzerstäubung

Bei der Kathodenzerstäubung (Sputtern) handelt es sich um ein physikalisches Gasphasen-Abscheidungsverfahren. Dabei wird der abzuscheidende Feststoff (Target) mittels eines Plasmas im Vakuum zerstäubt, und auf das zu beschichtende Substrat übertragen. [87] Als Erfinder der Methode gilt William Grove, der als erster 1852 einen Sputtervorgang in einer Gleichstrom-Gasentladungsröhre beobachtet hatte. Heutzutage findet die Methode vor allem zur Oberflächenreinigung und Abtragung, Oberflächenanalyse, und dem Abscheiden dünner Filme in Glas- und Halbleiterindustrie Anwendung. [88]

In Abbildung 2.16 wird der schematische Ablauf des Sputterprozesses gezeigt. Target

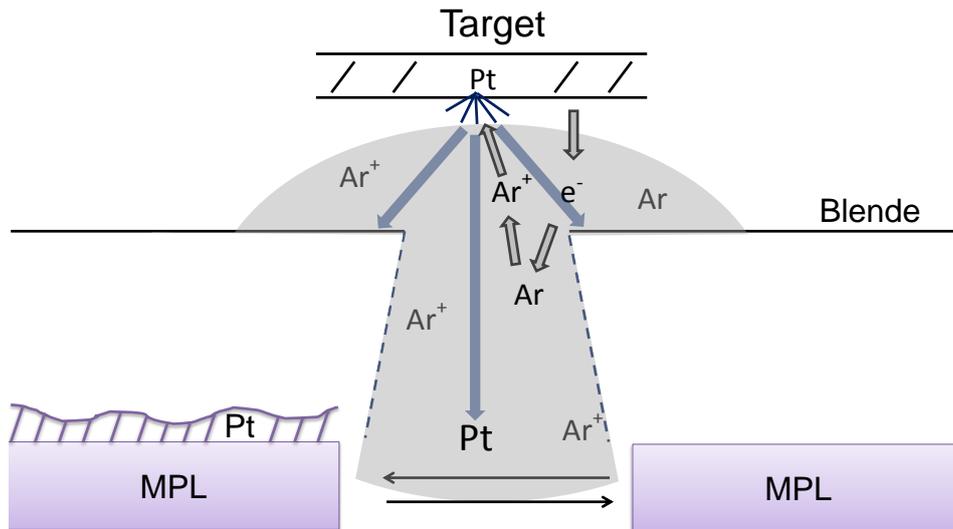


Abbildung 2.16: Schematische Darstellung des mobilen Sputterprozesses mit Pt.

und Substrat befinden sich in einer Hochvakuumkammer (10^{-7} mbar), um den Einbau von ungewollten Molekülen wie z.B. Wasser in die gesputterte Schicht zu verhindern. Der vorliegende Druck wird als Basisdruck bezeichnet. Anschließend wird das Sputtergas eingeleitet. Meistens wird hierfür Ar verwendet. Dabei stellt sich ein neuer Druck ein (10^{-3} mbar), welcher als Sputterdruck bezeichnet wird. Anschließend wird eine hohe Spannung an das Target angelegt (400V), wodurch es zu einer Ionisierung der Ar-Atome kommt. Diese werden Richtung Target beschleunigt und ionisieren dabei noch mehr Ar-Atome. Zusätzlich treten durch die hohe Spannung Sekundärelektronen aus dem Target aus, welche wiederum Ar-Atome ionisieren. Durch diese Prozesse entsteht ein sich selbst erhaltendes Plasma. Die beschleunigten Ionen schlagen dann auf das Target auf, und lösen so Atome und Cluster von dessen Oberfläche. Diese fliegen dann mit sehr hoher kinetischer Energie (4 eV; ermittelt von Herrn Horisberger) in Richtung Substrat. Dort schlagen sie auf die Oberfläche des Substrats auf und bleiben aufgrund der hohen kinetischen Energie haften. So bildet sich ein dünner Film aus Targetpartikeln, dessen Schichtdicke von der Sputterzeit abhängt. Eine Blende begrenzt die Zone in der Targetpartikel aufschlagen können. Es entsteht dabei ein Sputterkegel.

In dieser Arbeit wurde entweder stationär oder mobil gesputtert. Beim stationären Sput-

tern fährt das Substrat auf einem Schlitten in den Sputterkegel, und bleibt dort stehen bis die gewünschte Beladung erreicht ist. Die Beladung ist hier eine lineare Funktion der Verweildauer t . Beim mobilen Sputtern fährt der Schlitten abwechselnd durch den Sputterkegel hin und her. Die Verweildauer ergibt sich also durch die Geschwindigkeit des Schlittens, der Größe des Sputterkegels, und der Anzahl der Fahrten durch den Sputterkegel. Auch hier ergibt sich ein linearer Zusammenhang zwischen Beladung der Probe und der Verweildauer. Je nach gewünschter Beladung liegt die Sputterzeit im s bis h Bereich. Bevor der Schlitten den Sputterkegel erreicht, wird pre-gesputtert, um das Target von Verunreinigungen zu säubern. Es gibt folgende prinzipielle Sputterarten:

Gleichstrom-Sputtern Hier wird ein Gleichstrom zwischen Target und Substrat angelegt. Während die Wahl des Substrats frei ist, muss das Target elektrisch leitend sein, da es sonst polarisiert wird. Dadurch erfahren die Ionen eine abstoßende Kraft, und somit werden instabile Sputterraten erzeugt, bzw. der Sputterprozess bricht insgesamt zusammen.

Radiofrequenz-Sputtern Hier wird am Target eine hochfrequente Wechselspannung angelegt (5-30 MHz), wodurch die Polarisation von nicht leitenden Targets vermieden wird.

Vorspannungs-Sputtern Es wird eine negative Gleich- oder Wechselspannung an das Substrat angelegt. Dadurch werden die gesputterten Teilchen abgebremst, und erzeugen somit weniger Schäden am Substrat. Auch können somit dichtere Schichten erzeugt werden. Dies ist jedoch für die Herstellung von PEFC Elektroden nicht wünschenswert.

Reaktiv-Sputtern Hierbei wird ein zusätzliches reaktives Gas/Gasmischungen, wie z.B. O_2 , H_2 oder N_2 zum Sputtergas gegeben. Dadurch können Verbindungen gesputtert werden, wie z.B. Oxide, oder Nitride. Das Reaktivgas kann auch als reines Sputtergas benutzt werden, ohne Verwendung von Ar.

Magnetfeld-Sputtern Hier wird ein Magnetfeld parallel zum Target angelegt. Dadurch müssen die Sekundärelektronen eine Kreisbahn um das Target beschreiben, wo-

durch es zu einer Erhöhung der Kollisionsrate zwischen Elektronen und Gasatomen kommt. Dies führt zu einer höheren Plasmadichte, und somit zu einer höheren Sputterrate. Somit sind vergleichbare Sputterraten bei kleinerem Sputterdruck möglich. Dadurch steigt wiederum die mittlere freie Weglänge der Targetpartikel, und somit kommt es zu einer höheren Abscheidungsrate

Ein wesentlicher Vorteil des Sputterns ist die einfache Kontrolle über die Schichtdicke des abgeschiedenen Metalls, sowie die einfache Variation des Substrates und des Targets. Es lassen sich sehr dünne Schichten mit unterschiedlicher Zusammensetzung erzeugen, bis hin zu wenigen Submonolagen an Substrat. [50] Ein weiterer Vorteil ist, dass es sich beim Sputtern um einen industriell bewährten Prozess handelt, [50] und somit eine kostengünstige Produktion von Elektroden in größeren Mengen denkbar ist. Weitere Preisvorteile gegenüber Tinten sind, dass nur ein Prozessschritt benötigt wird, und auf zusätzliche Chemikalien verzichtet werden kann (s.Kapitel1.3.2). Ein Nachteil ist jedoch, dass die entstehenden Filme polykristallin sind, d.h. es gibt keine bevorzugte kristallographische Orientierung der Partikel. [89]

2.4 Spektroskopische Methoden

2.4.1 Rutherford-Rückstreu-spektroskopie

Die Rutherford-Rückstreu-spektroskopie (RBS) nutzt den elastischen Stoss zwischen leichten Ionen mit hoher kinetischer Energie, und den Atomen der zu untersuchenden Probe. Die Grundlage der Methode wurde vom Namensgeber Ernst Rutherford gelegt. Er konnte die Rückstreuung von α Teilchen im berühmten Goldfolien-Versuch erklären, aus dem er später dann sein Atommodell ableitete.

Bei der RBS wird die Probe im Hochvakuum mit kinetisch hochenergetischen Ionen beschossen, meist H- oder He-Ionen mit 1-4 MeV. Aufgrund der starken Coulomb'schen WW zwischen den Atomkernen der Probe und der Ionen kommt es zum elastischen

Stoß zwischen den Kernen. Dabei werden die Ionen unter Verlust von kinetischer Energie zurückgestreut. Diese Ionen werden dann detektiert, und nach deren kinetischer Energie E_{kin} analysiert. Diese ergibt sich aus dem Impuls- und Energieerhaltungssatz. Die Wahrscheinlichkeit eines elastischen Stoßes ist dabei eine Funktion des Streuquerschnitts. Da die Ionen mit mehreren Atomkernen wechselwirken können, verlieren sie in Abhängigkeit der Eindringtiefe in die Probe kinetische Energie. Die gemessene Energie der rückgestreuten Ionen $E_{Rueckstreu}$ ist somit eine Funktion der Primärenergie der Ionen E_0 , des Streuwinkels zwischen einfallendem Ionenstrahl und rückgestreuten Ionen, sowie vom Quotienten der Ionenmasse und der Atommasse des Objektes:

$$E_{Rueckstreu} \propto \frac{m_{Ion}}{m_{Probe}} \quad (2.12)$$

Das Verhältnis zwischen $E_{Rueckstreu}$ zu E_0 wird als kinematischer Faktor k bezeichnet. Treffen die Ionen auf schwere Atome ist $E_{Rueckstreu}$ klein, treffen sie auf leichte Atome ist $E_{Rueckstreu}$ gross. Die Intensität I_a der rückgestreuten Ionen der Atomsorte a ist proportional zu deren Anzahl N_a , mit Energie $E_{Rueckstreu_a}$. Somit kann die RBS als qualitative und quantitative Elementaranalyse gebraucht werden. Des Weiteren ist die Bestimmung von Tiefenprofilen möglich, da die Ionen beim Durchflug der Probe kontinuierlich an E_{kin} verlieren. Es können Tiefen bis zu $2 \mu m$ analysiert werden, mit einer relativen Genauigkeit von 3-5 %.

Eine Einschränkung der Methode ist die Näherung, dass die Ionen mit den Atomkernen rein elastisch stoßen. Diese ist nur gültig, wenn die Primärenergie der Ionen viel größer ist als die Bindungsenergie zwischen den Atomen des Objektes, gleichzeitig aber klein genug bleibt, um Kernreaktionen zu vermeiden. Ein weiterer Nachteil entsteht für poröse Probe, wie z.B. der CL einer PEFC. Inhomogenitäten der Probe im Größenverhältnis des Strahlendurchmessers ($1 mm^2$) führen zu Signalverfälschungen. Deshalb wurden alle CLs dieser Arbeit auch auf einem Si-Waver aufgetragen, s. Kapitel 3.2.1.

2.4.2 Optische Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma

Unter optischer Emissionsspektroskopie (OES) versteht man die Messung von element-spezifischer Fluoreszenz einer Probe. [90, 91] Um die Probe zu aktivieren und zur Fluoreszenz anzuregen, wird sie thermisch aktiviert, z.B. mittels eines induktiv gekoppeltem Plasmas (ICP). [92, 93] Die Probe wird dabei in Lösung bzw. Suspension gebracht und dann mit Ar zerstäubt. Das Ar, und somit auch die Droplets, werden dann durch ein starkes magnetisches Feld (6-100 MHz, 1-2 kW) [94] induktiv auf ca. 6000 K erhitzt. Dabei entsteht ein Plasma aus den verschiedenen Atomen und Molekülbruchstücken der Probe. Durch die thermische Energie werden die Atome angeregt, und emittieren elementspezifische Spektrallinien, welche dann mit Hilfe einer Kamera detektiert werden können. Da alle Elemente der Probe gleichzeitig angeregt werden, erhält man ein komplexes Emissionsspektrum. Die einzelnen elementspezifischen Spektrallinien können jedoch aufgetrennt werden. Somit können mit einer Messung alle enthaltenen Elemente nachgewiesen werden. Die Analyse erfolgt dabei qualitativ und quantitativ, da die Intensität der emittierten Strahlung nach dem Lambert Beer'schen Gesetz linear von der Konzentration der Probe abhängt. Da jedoch die Intensität auch stark von der Temperatur der Strahlenquelle abhängt, ist eine absolute Bestimmung der Konzentration in der Praxis nur schwer durchzuführen. Deshalb wird die mit Hilfe einer Eichlösung die relative Konzentration bestimmt. Ein Schema des Aufbaus ist in Abbildung 2.17 gezeigt.

2.5 Alterungsexperimente

Neben der Leistung einer PEFC ist auch deren Stabilität ein wichtiges Kriterium für die Anwendung im Bereich der Automobilindustrie. Um die Folgen einer intensiven Nutzung der PEFC als Antriebsstrang im Automobil abschätzen zu können, werden verschiedene beschleunigte Alterungsexperimente vorgeschlagen. Zwei dieser Versuche, welche vor

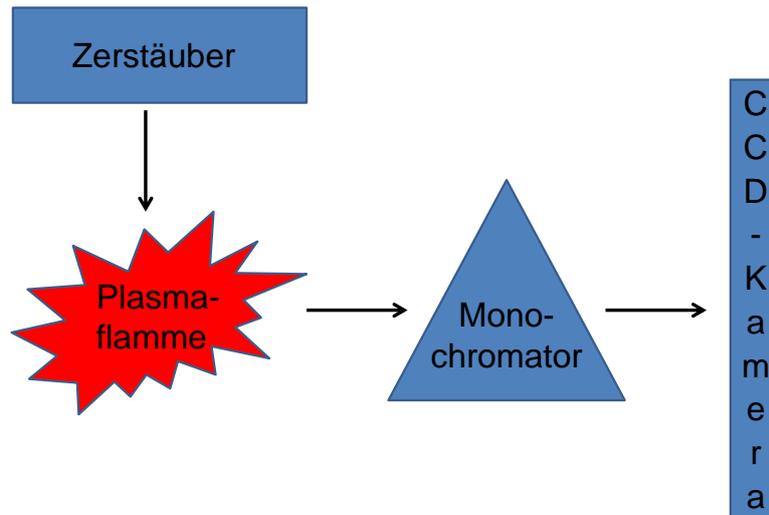


Abbildung 2.17: Schematischer Aufbau eines ICP-OES.

allein die Alterung der Kathode untersuchen, werden in den folgenden Kapiteln beschrieben. Zum einen wird in einem Automobil die Kathode durch die ständige Variation der Last stark beansprucht, zum anderen durch Alterungsprozesse während des Abschaltens und Anfahrens.

2.5.1 Zyklisierungsversuche

Das DOE empfiehlt einen sehr einfachen beschleunigten Alterungsversuch, bei dem die Kathode zwischen 0,6 V und OCV stufenweise (30s/30s) gezykelt wird. Die Zelle wird dabei bei 80°C, 1 bar, 100%/100% R.H. und H_2/O_2 betrieben. Durch die stufenweise Variation kommt es dabei an der Kathode zu den im Folgenden beschriebenen Alterungsmechanismen:

i) Pt-Partikelwachstum durch Sintern und Ostwald'scher Reifung

Pt Nanopartikel besitzen eine hohe spezifische Oberflächenenergie. Um diese zu verringern, neigen sie zur Agglomeratbildung, oder zum Partikelwachstum. Dieser Prozess

wird durch die harschen Bedingungen während des Alterungsexperimentes beschleunigt. Vor allem das erhöhte Potential an der Kathode, die Befeuchtung und die Temperatur bei 80°C wirken sich hier beschleunigend auf die Alterung aus. [95] Durch das Wachstum der Partikel kommt es dabei zu einem Verlust an A_{ESA} , und somit zu einem Verlust an aktiven Zentren, was meist eine Abnahme der PEFC Leistung zur Folge hat. Es gibt zwei wesentliche Mechanismen für das Partikelwachstum. Zum einen zeigen die Pt Partikel eine thermische Mobilität und somit einen Sinter-Effekt. [95–98] Zum anderen lösen sich kleine Pt-Nanopartikel auf, gehen in die Ionomerphase und lagern sich auf größeren Pt-Partikeln ab. Die gelösten Pt-Ionen wandern dabei nur wenige nm. Dieser Mechanismus wird als Ostwald'sche Reifung bezeichnet.

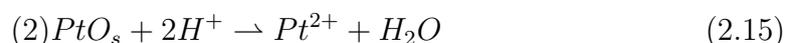
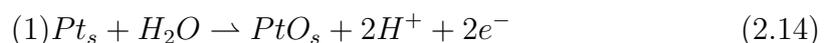
ii) Pt-Auflösung und Redeposition in die Membran

Ein weiterer Alterungsmechanismus der zum Verlust an A_{ESA} führt ist die oxidative Pt Auflösung. Der Prozess ist der Ostwald'schen Reifung ähnlich, mit dem Unterschied, dass aufgelöstes Pt erst in der Membran durch H^+ reduziert wird und sich dort redpositioniert. Der Mechanismus unter den relevanten Bedingungen des Alterungsversuches kann wie folgt beschrieben werden: [99]

a) Pt Auflösung



b) Pt-Oxid Formation



Die Pt-Auflösung findet über eine Reduktion von Pt-Oxid bzw. einer Pt Oxidation bei erhöhten Potentialen an der Kathode zwischen 0,7 - 1,2 V statt. [99–101] Wird die Kathode bei einem konstantem Potential zwischen diesen Bereichen gehalten, so findet gleichzeitig die Pt-Oxid Bildung und die Pt-Auflösung statt. Wird das Potential allerdings erhöht, wie im Fall der Start/Stop Alterung (Kapitel 2.5.2), so bildet sich eine

passivierende Pt-Oxid Schicht, und die Pt-Auflösung kommt zum Erliegen. Aufgrund der Stufenpotentiale, welche bei dem beschleunigten Alterungsversuch angelegt werden, wird unter OCV Bedingungen die Pt-Oxid Bildung erzwungen. Wird das Potential wieder auf $0,6\text{ V}$ erniedrigt, so wird die schützende Pt-Oxidschicht zu Pt reduziert. Wird das Potential anschliessend wieder erhöht, kann somit leichter Pt aufgelöst werden. Es kommt bei Zyklisierungsversuchen somit zu höheren Pt-Auflösungsraten als unter konstanten Betriebsbedingungen.

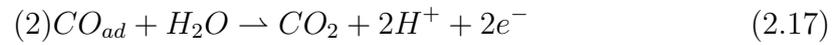
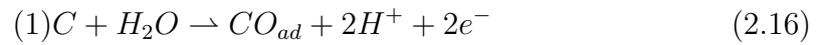
2.5.2 Start/Stop-Versuche

Um die PEFC im Automobil zu schonen, muss sie herunter gefahren werden, da sonst die hohen Potentiale (ca. 1 V) an der Kathode unter anderem zur Degradation der CL führen würde. Deshalb wird die Anode beim Herunterfahren der PEFC mit Luft gespült, und beim Hochfahren wieder mit H_2 . Dabei kommt es jedoch zu erhöhten Potentialen ($> 1\text{ V}$) an der Kathode. Dieser Effekt wird als "reverse current mechanism" bezeichnet. [102]

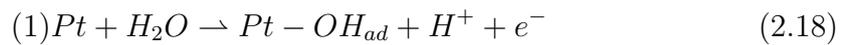
Durch das Spülen der Anode kommt es zur Bildung von zwei Gasfronten auf der Anodenseite. Dies ist stark vereinfacht in Abbildung 2.18 Mitte dargestellt. Regionen mit H_2 an der Anodenseite laufen im normalen Brennstoffzellenmodus (H_2 /Luft). Dort liegt deshalb eine Spannung U_Z an (Abbildung 2.18 unten). Die H_2 /Luft Regionen wirken hierbei als Stromquelle, und die Luft/Luft Regionen als Last. Um den Stromfluss auszugleichen, laufen nun diverse Korrosionsprozesse in den Luft/Luft Regionen ab. In den Luft/Luft Regionen liegt ein Elektrodenpotential von $E_{O_2}^0$ vor (ca. 1 V). Die Anode in den H_2 /Luft Regionen besitzt jedoch aufgrund der HOR ein erniedrigtes Potential $E_{H_2}^0$ (ca. 0 V). Deshalb wird das Potential der Anode in den Luft/Luft Regionen erniedrigt und gleichzeitig jenes der Kathode erhöht. Dies geschieht so lange, bis sich die Spannung U_Z auch in der Luft/Luft Region eingestellt hat, und die Ströme i_+ und i_- den gleichen Wert erreichen (Abbildung 2.18 oben). Die Kathode in den Luft/Luft Regionen erfährt somit Potentiale $> 1\text{ V}$. Die wichtigsten Korrosionsmechanismen sind hierbei zum einen die Pt-Oxid Bildung und die Pt Auflösung (Kapitel 2.5.1). Zum anderen die Oxidation

des Kohlenstoffträgermaterials. [103]

a) Kohlekorrosion ohne Pt



b) Kohlekorrosion mit Pt



Die Korrosion des Kohlenstoffträgermaterials hat zur Folge, dass einmal A_{ESA} verloren geht, da Pt-Partikel vom Trägermaterial abfallen, oder gar ganze Kohlenstoffpartikel. Zum anderen kann die Korrosion auch zu einem Verlust an Porosität führen, näheres dazu siehe Kapitel 5.5.3.

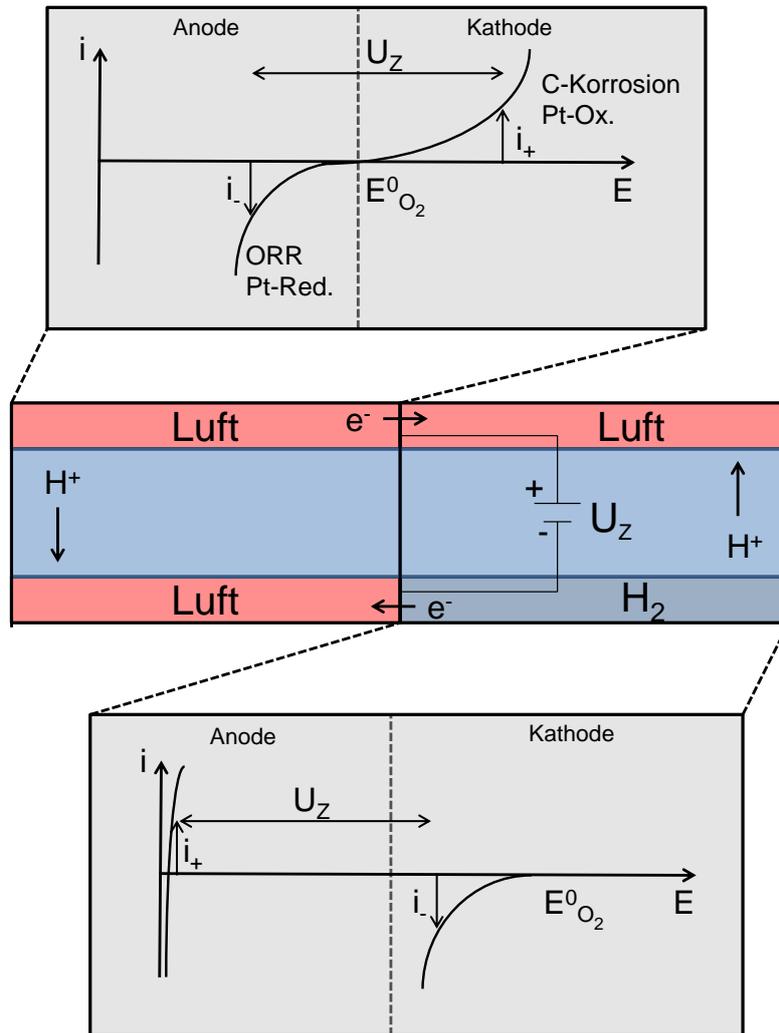


Abbildung 2.18: Schematische Darstellung des "Reverse Current Mechanismus". Dieser führt zu erhöhten Potentialen an der Kathode während des Startens bzw. Abstellens einer PEMFC durch das Spülen der Anode mit Luft. Regionen mit H_2 /Luft generieren eine Spannung U_Z welche die Elektroden in den Luft/Luft Regionen polarisieren. Dies führt zu den erhöhten Potentialen an der Kathode, und somit zu deren Alterung durch Korrosion des Kohlenstoffträgermaterials und Pt-Auflösung.

3 Gesputterte Anode

3.1 Motivation

Wie bereits in Kapitel 1.3.6 erwähnt, ist das Hauptziel dieser Arbeit die Pt-Beladung zu reduzieren, ohne dabei an Leistung oder Stabilität zu verlieren. Dieses Ziel kann für die Anode am einfachsten erreicht werden. Die HOR ist im Vergleich zur ORR eine sehr schnelle Reaktion. Dies bedeutet, dass für die Gesamtreaktion in der Brennstoffzelle die ORR an der Kathode die geschwindigkeitsbestimmende Teilreaktion ist. Folglich dürfte A_{ESA} der Anode um ein vielfaches kleiner sein als das der Kathode, bevor die HOR zur geschwindigkeitsbestimmenden Reaktion wird. Deshalb sollte eine starke Reduzierung der Pt-Beladung auf der Anode möglich sein, ohne Leistungsverlust der PEFC. [104,105] Eine Studie von Neyerlin et al. zeigt, dass die Werte für die HOR in einer PEFC bei 80°C in etwa zwischen 200 - 600 mA/cm^2_{Pt} liegen. [31] Sie berechneten für eine Reduzierung der Pt-Beladung von 400 auf 50 $\mu g_{Pt}/cm^2$ einen HOR bedingten Spannungsverlust von $<3 mV$. Des Weiteren zeigte eine Modellierung von Secanell et al., dass es theoretisch denkbar ist, die Pt-Beladung der Anode sogar auf 2,5 $\mu g_{Pt}/cm^2$ zu senken, mit einer CL von 1 μm . [49]

Bisherige kommerzielle Anoden haben aber oft die gleiche Beladung und Katalysatorschichtdicke wie die Kathode, s. Abbildung 3.1. Die meist auf Tinten basierten Elektroden haben oft eine Schichtdicke von $\geq 10 \mu m$, [107,108] und Beladungen von 50 - 500 $\mu g_{Pt}/cm^2$. [20,27,107,109] Mit Hilfe der Sputter Technik lassen sich jedoch sehr dünne CL erzeugen ($\leq 1 \mu m$) [49,110] und somit die Pt-Beladung senken. In diesem Kapi-

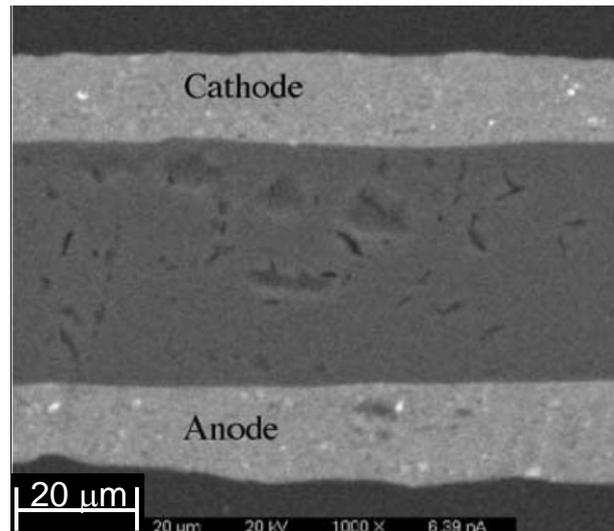


Abbildung 3.1: Querschnitt einer kommerziellen MEA. [106] Man erkennt von oben nach unten, die Kathode, Membran und Anode.

tel werden deshalb ausschließlich MEAs mit gesputterten Anoden und kommerziellen Kathoden untersucht, um Anhand einer Vergleichselektrode den anodenbedingten Leistungsverlust feststellen zu können. Viele bisherige Studien haben gesputterte Elektroden für beide Anode und Kathode benutzt. [51, 54–56, 58, 59, 63, 110–116] Eine Bestimmung der Anoden bedingten Leistungseinbussen der MEA ist dadurch jedoch nicht möglich. Die wichtigste Fragestellung dieses Kapitels ist, inwieweit man die Beladung der Anode ohne Leistungs- und Stabilitätseinbussen reduzieren kann. Des Weiteren sollen mögliche Gründe für die Leistungs- und Stabilitätseinbussen aufgezeigt werden.

3.2 Experimentalteil

3.2.1 Präparation der gesputterten Anoden und MEAs

Mit Hilfe einer DC Magnetron Sputteranlage ("TIPSI", PSI, Labor für Methoden und Entwicklung) wurden kommerzielle E-TEK GDLs mit MPL-Überzug gesputtert (BASF, E-TEK division, Typ LT1410W). [117, 118] Die Beladung wurde dabei wie in Kapitel 2.3

beschrieben über die Zyklenzahl und die Geschwindigkeit des Substratschlittens gesteuert. Zur Kontrolle wurde simultan auf ein Si-Wafer gesputtert, und dieser mittels RBS untersucht (Kapitel 2.4.1). Anhand der Schichtdicke der Pt-Schicht und der mittleren Dichte an Pt wurde so die Pt-Beladung der Elektroden bestimmt. Für alle Proben diente Ar als Sputtergas, bei einem Sputterdruck von ca. $5 \cdot 10^{-3}$ mbar. Der Basisdruck lag zwischen 10^{-6} und 10^{-7} mbar. Die Sputterleistung lag bei 50 W. Die so erhaltenen Anoden wurden dann je mit einer Nafion 212 Membran und einer kommerziellen Elektrode (BASF, E-TEK division, Typ LT140EWSI, $500 \mu\text{g}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2$) für 3 min, bei 120°C und 30 Nm^{-2} heissgepresst. Die geometrische Fläche A_{geo} einer Elektrode Betrag jeweils $29,3 \text{ cm}^2$. Die Elektroden wurden nicht mit Ionomerlösung behandelt.

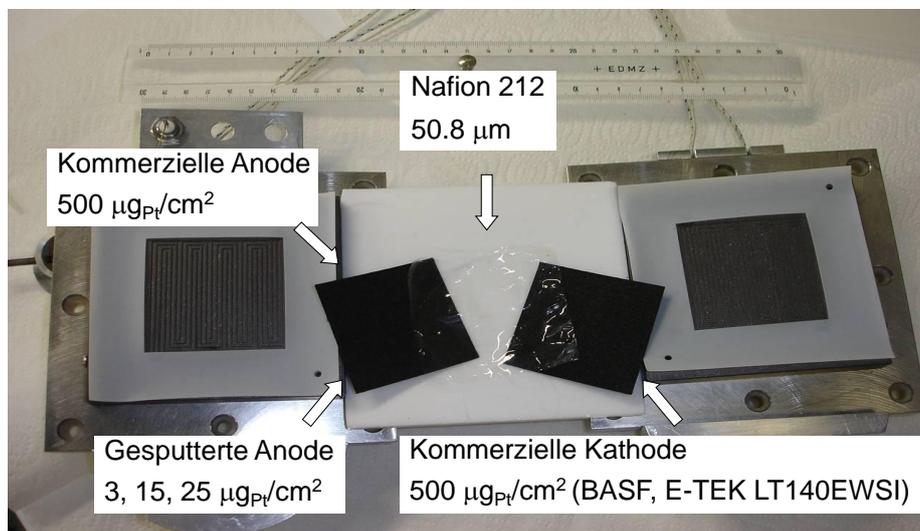


Abbildung 3.2: Alle Komponenten einer PEFC wie sie in den Brennstoffzellenversuchen verwendet werden.

Der experimentelle Aufbau für die Brennstoffzellenversuche ist in Abbildung 3.2 gezeigt. Die MEAs wurden über Nacht für ca. 20 h bei $0,5 \text{ A}/\text{cm}^2$, 80°C , Umgebungsdruck, 100%/100% relativer Feuchte (R.H.), H_2/O_2 Betrieb mit 1.5/1.5 Stöchiometrie eingefahren. Wasserstoff (4.5) und Sauerstoff (2.5) von Messer-Griesheim dienen als Reaktionsgase. Die MEAs mit Anoden Beladungen von 3, 15, 25, 100 und $500 \mu\text{g}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2$ werden im fortlaufenden Text als MEA3, MEA15, MEA25, MEA100 und MEA500 be-

zeichnet. Die ersten vier Anoden wurden gesputtert, bei der Letzten handelt es sich um eine kommerzielle E-TEK Elektrode als Referenz. Bei den Angaben zur Beladung handelt es sich um ungefähre Werte. Die durchschnittlichen Werte mit den jeweiligen Standardabweichung können in Tabelle 7.3 gefunden werden.

3.2.2 Mikroskopische Charakterisierung

Die TEM Aufnahmen der Anoden wurden an einem Phillips CM12 Mikroskop bei 120 kV Beschleunigerspannung am Electron Microscopy Center of the ETHZ (EMEZ) von Hendrik Schulenburg durchgeführt. Im TEM wurden Katalysatorpartikel und Mikrotomschnitte untersucht. Die Partikel wurden gewonnen, indem die frisch gesputterte CL von der Oberfläche der GDL abgekratzt und in Isopropanol suspendiert wurde. Durch 15 min. Ultraschallbad wurde die Probe aufgeschwemmt und anschließend auf TEM grids (Plano GmbH, Typ S166-2) übertragen. Um die Mikrotomschnitte zu erhalten, wurden die MEAs nach Blom et al. [82] in einem Epoxidharz (Araldit 502, Polysciences, Inc.) eingebettet, und davon 70 nm dicke Schnitte gemacht. Diese wurden dann auf TEM grids selbiger Marke übertragen. Die REM Aufnahme wurde von H. Schulenburg und S. Ritter an einem LEO 440 (Zeiss) aufgenommen.

Die Röntgentomographie Aufnahmen wurden an der TOMCAT Strahllinie der SLS aufgenommen. Dabei wurde mit Hilfe eines speziellen Stanzwerkzeuges eine 0,7 mm dicke zylindrische Probe aus der MEA ausgestanzt. Für Details zur Messung und zum anschließendem Imaging s. Kapitel 5.2.2.

3.2.3 Elektrochemische Charakterisierung

Das Protokoll in den folgenden Kapiteln für die Reihenfolge der Aufnahme der Impedanzspektren und Zyklovoltammogramme ist gleich. Nach dem Einfahren, oder dem Langzeitversuch wurde zuerst die Anode wie in Kapitel 2.1.2 beschrieben gezykelt, um A_{ESA} zu bestimmen, und die Oberflächen der Elektroden zu reinigen. Die Spektren wur-

den mittels einer Zahner IM6 Impedanzspektroskopie Anlage aufgenommen. Gemessen wurde jeweils bei 80°C, 1 bar, 100%/100% R.H. und $H_2/N_2 = 200\text{mL}/200\text{mL}$ konstantem Gasfluss. Die Anode wurde jeweils 15 *min* mit 1 % *CO* in H_2 und 30 *min* mit N_2 gespült. Für die Anode betrug die Vorschubgeschwindigkeit $v = 200 \text{ mV/s}$ für das H_{UPD} - und das CO-stripping Voltammogramm. Für die Kathode betrug $v = 60 \text{ mV/s}$ bzw. $v = 10 \text{ mV/s}$ für das H_{UPD} - bzw. das CO-stripping Voltammogramm. Gezykelt wurde zwischen 80 *mV* und 1000 *mV* (NHE).

Danach wurde eine iE-Kurve aufgenommen, und anschließend Impedanzspektren bei verschiedenen Stromdichten mit einer Zahner IM6 aufgezeichnet. Gemessen wurde jeweils bei 80°C, 1 bar, 100%R.H. und $H_2/O_2 = 1.5/1.5$ Stöchiometrie, sowie bei 0,1, 0,2, 0,3, 0,5, 0,7 und 1,0 A/cm^2 soweit die Zellspannung konstant blieb.

3.2.4 Stabilitätsuntersuchungen

Die MEAs wurden wie zuvor beschrieben eingefahren und charakterisiert. Dies bildet den Startpunkt des Stabilitätsversuches (Begin of Life, BOL). Dann wurden die Zellen bei 0,5 A/cm^2 , 80°C, 1 bar, 100% R.H. und $H_2/O_2 = 1.5/1.5$ Stöchiometrie betreiben. Die Zellen liefen solange, bis entweder 500 h Laufzeit erreicht, oder eine Zellspannung von 300 *mV* unterschritten wurde (End of Life, EOL). Danach wurden die Zellen wie gewohnt charakterisiert, d.h. Aufnahme des CO-stripping Voltammogramms der Anode, iE-Kurve und Impedanzspektren bei verschiedenen Stromdichten.

Es wurde auch ein einfacher Fahrsimulationstest nach einer Empfehlung des Department of Energie (DOE) durchgeführt. [119] Dabei wurden Zellen des Typs MEA25 und MEA500 zunächst nach dem üblichen Protokoll eingefahren und charakterisiert. Danach wurden die Zellen stufenweise zwischen 0,6 V und OCV (30s/30s) bei 80°C, 1 bar, 100%/100% R.H., H_2/O_2 und 500/250 mL/mL konstantem Gasfluss gezykelt. Nach 0, 1000, 2000, 5000 und 10000 Zyklen wurden die Zellen jeweils nach dem üblichen Protokoll charakterisiert, d.h. Aufnahme des CO-stripping Voltammogramms der Anode und Kathode, einer iE-Kurve und eines Impedanzspektrums bei verschiedenen Stromdich-

ten. Soweit nicht anders erwähnt, wurde für alle Versuche H_2 4.5, N_2 4.5 und O_2 2.5 der Firma Carbagas verwendet.

3.3 Morphologie

Es wurden gesputterte MEAs mit Beladungen von 25, bzw. $100 \mu g_{Pt}/cm^2$ an der TOM-CAT Strahllinie untersucht. Dabei zeigte sich, dass für MEA25 kein Pt-Signal zu sehen war, sondern nur für MEA100. Dies ist darauf zurückzuführen, dass das Pt-Signal für MEA25 zu schwach ist, und vom Signal der Röntgenstreuung an der Kante zwischen Membran und CL nicht unterschieden werden kann.

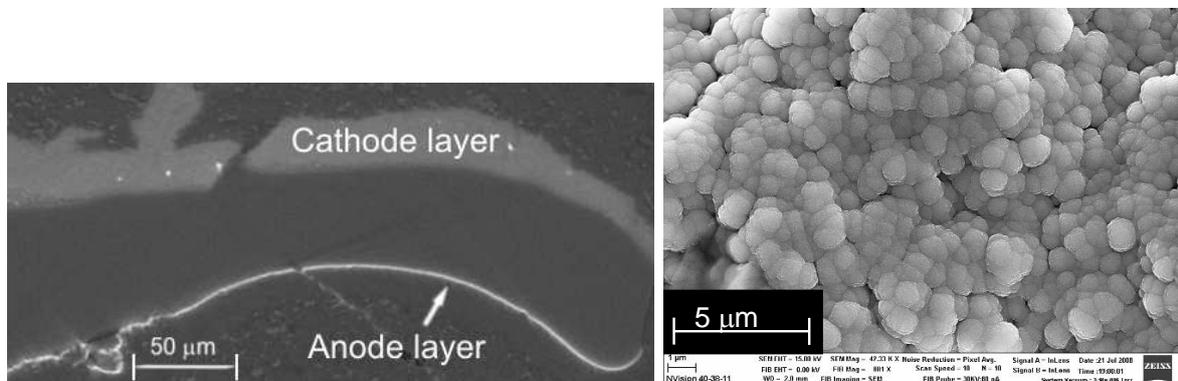


Abbildung 3.3: Links: Virtueller Querschnitt einer MEA mit gesputterter Anode ($100 \mu g_{Pt}/cm^2$), Nafion 212 Membran und E-TEK Elektrode (Kapitel 3.2.1). Rechts: REM Bild einer ungealterten gesputterten Elektrode. Man sieht Pt als helle Gebiete auf den knollenförmigen Kohlenstoffträgerpartikeln.

In Abbildung 3.3 links, sieht man einen virtuellen Querschnitt von MEA100. Pt bildet einen hellen Kontrast. Je mehr Pt vorhanden ist, desto heller werden die Bereiche. Man kann erkennen, dass die gesputterte Pt-Schicht auf der Anode eine Dicke von ca. $1 \mu m$ besitzt. Diese Beobachtung deckt sich mit RBS-Messungen von Caillard *et al.* [120] Da die Auflösung der Röntgentomographie auf $1 \mu m$ begrenzt ist, sollen im Folgenden REM und TEM Bilder zu den gesputterten Proben gezeigt werden, um einen noch detaillierteren Einblick über den Aufbau der CL zu bekommen.

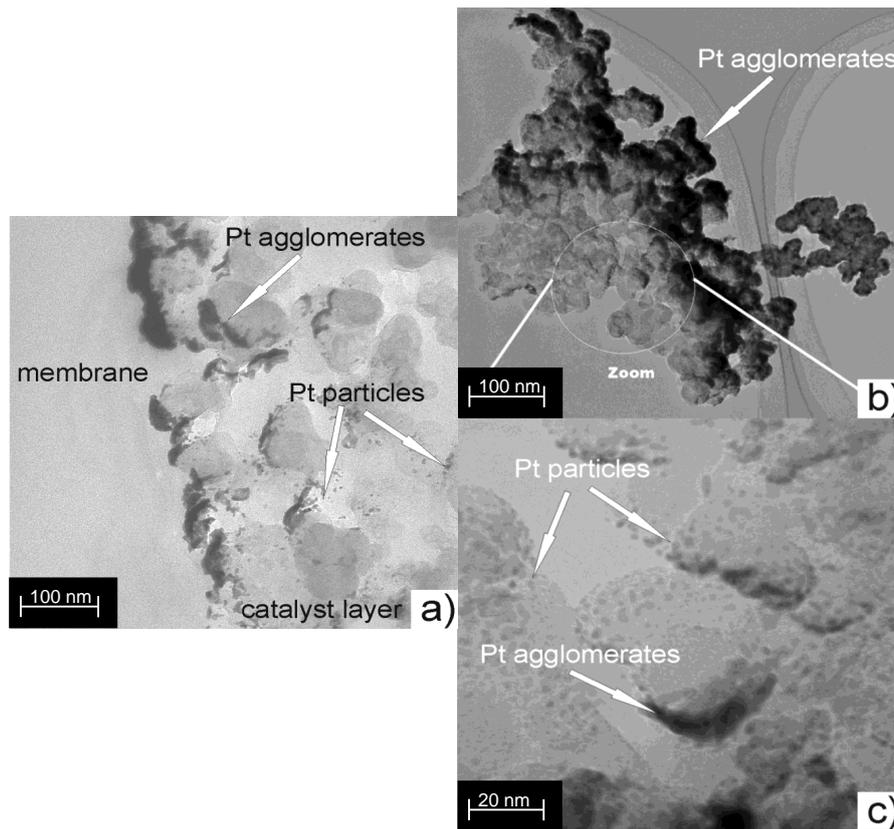


Abbildung 3.4: TEM Bilder von ungealterten Pt Sputterkatalysatoren auf Kohlenstoff-trägerpartikel einer MPL. Die Beladung beträgt jeweils $25 \mu\text{g}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2$. Man sieht *a*) einen Mikrotomschnitt (70 nm) einer MEA eingebettet in Epoxidharz, und *b*) - *c*) abgekratztes Katalysatormaterial einer frisch präparierten Elektrode.

Betrachtet man eine gesputterte Elektrode von der Draufsicht (Abbildung 3.3 rechts), kann man eine knollenförmige Struktur der Kohlenstoffpartikel erkennen. Messungen an einem Dektak8 Profilometer (Software 8.1) ergaben eine Rauigkeit der Oberfläche von etwa $20 \mu\text{m}$.

Um zu einer noch höheren Auflösung der CL zu gelangen, wurden TEM Bilder von ungealterten Elektroden gemacht. Zum einen wie beschrieben von einer MEA25 als Mikrotomschnitt, und zum anderen durch abkratzen der CL (Abbildung 3.4). Hierbei ist Pt als dunkle Flächen zu sehen, welches die dreidimensionale Struktur des Kohlenstoff-

trägers zeigt. Dies ist ein bekannter Effekt der Elektronenmikroskopie, bei der man auch das Sputtern von Metallen auf poröse Materialien nutzt, um deren Porenstruktur zu visualisieren. [121] Wie man anhand des Mikrotomschnitts erkennt, wurde das meiste Pt als Agglomerat auf der Kohlenstoffoberfläche in einer Tiefe bis zu 100 - 200 nm abgeschieden. Somit ist nur ein kleiner Bereich der 20 μm dicken MPL mit Pt bedeckt. Während die TOMCAT Messung aufgrund der Auflösung die Dicke der CL auf 1 μm abschätzt, kann durch den Mikrotomschnitt hier ein detaillierteres Bild gezeichnet werden. Man sieht aber auch, dass eine geringere Menge Pt auch tiefere Kohlenstoffschichten erreicht, und dort in Form von Pt-Nanopartikeln abgeschieden wird. Der Mikrotomschnitt zeigt auch, dass die Kontaktierung zwischen Katalysator und der Membran durch das Heisspressen gut funktioniert. Es sind keine Lücken zwischen Katalysatorschicht und Membran zu erkennen.

Die Agglomeratbildung ist vor allem an Stellen der MPL zu finden, deren Ebene senkrecht zur Sputterrichtung stehen. Einzelne Nanopartikel findet man in tieferen Positionen der MPL und an Stellen deren Ebene waagrecht zur Sputterrichtung stehen. Betrachtet man eine Serie von TEM-Bildern mit gesputterten Katalysatoren von 3, 15, 25 und 100 $\mu\text{g}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2$ Beladung (Abbildung 3.5), sieht man, dass die Agglomeratbildung mit steigender Beladung zunimmt. Während bei einer Beladung von 3 $\mu\text{g}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2$ fast nur Pt-Nanopartikel zu finden sind, setzt bei 15 $\mu\text{g}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2$ schon eine erste Agglomeratbildung ein. Die Schicht der Agglomerate wird dann immer dichter, und bei 25 und 100 $\mu\text{g}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2$ ist das meiste Pt überwiegend als Agglomerat zu finden. Somit sinkt bei höheren Pt-Beladungen die Dispersion der Pt-Partikel. Eine quantitative Aussage über die Agglomerate kann allein durch die TEM Aufnahmen nicht gemacht werden. Jedoch können die Durchmesser der einzel stehenden Pt-Nanopartikel gemessen werden. Unabhängig von der Beladung betragen diese in etwa 2 nm, s. Abbildung 3.6 und Tabelle 7.3.

Dies kann so interpretiert werden, dass Pt-Nanopartikel mit 2 nm Durchmesser gesputtert werden. Mit zunehmender Sputterzeit fangen die Partikel an zu agglomerieren, vor allem an zum Target exponierten Stellen der MPL (Abbildung 3.7a)). Dadurch sinkt

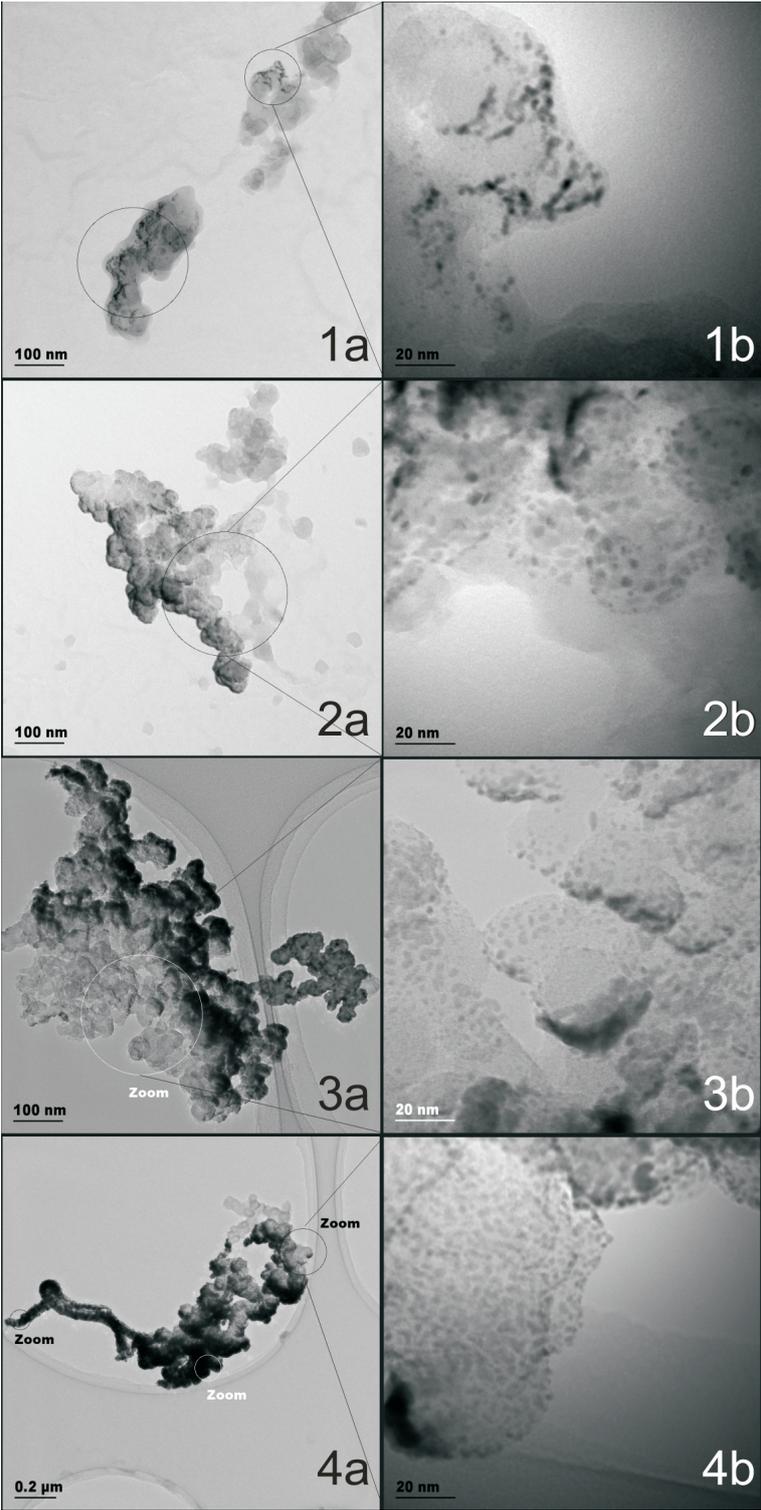


Abbildung 3.5: TEM Bilder von abgekratzten Pt-sputter Katalysatoren mit einer Beladung von 1) 3, 2) 15, 3) 25 und 4) 100 $\mu\text{gPt}/\text{cm}^2$. Die Katalysatoren sind in unterschiedlichen Auflösungen a) und b) gezeigt.

die Pt Dispersion. Eine hohe Dispersion ist jedoch wünschenswert, um eine hohe Anzahl an reaktiven Zentren pro Pt Masse zu erreichen. Somit wiederum könnte Pt bei gleich bleibender Leistung und Stabilität eingespart werden. Aus diesen Überlegungen heraus, scheint die Probe mit $3 \mu\text{g}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2$ der beste Kandidat zu sein. Allerdings besitzt diese Probe dann auch eine kleine Anzahl an aktiven Zentren pro Elektrodenfläche, was wiederum zu einer Limitierung der PEFC Leistung und Stabilität führen kann. Dies wird in den folgenden Kapiteln untersucht.

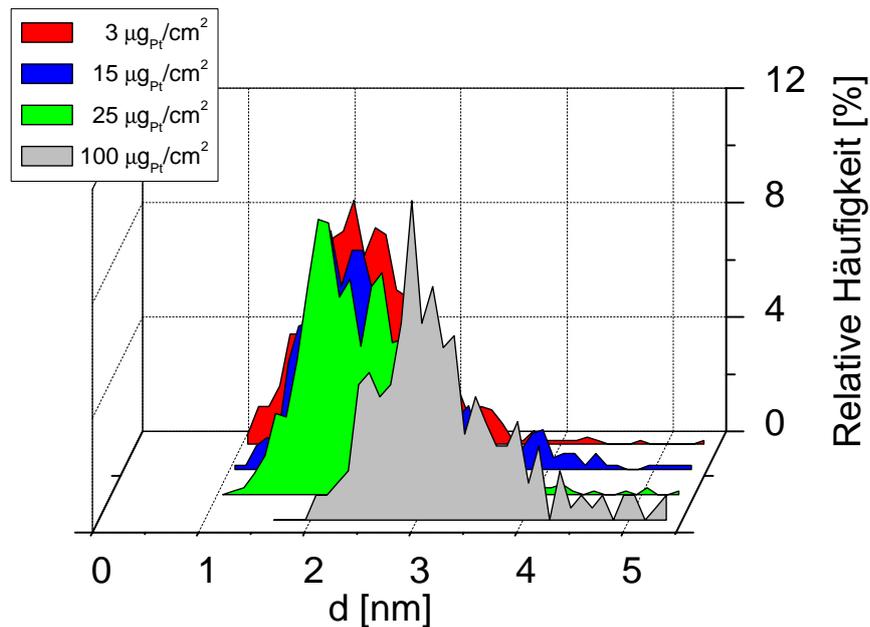


Abbildung 3.6: Partikelgrößenverteilung für gesputterte Pt-Nanopartikel erhalten aus den TEM Bildern der abgekratzten Proben. Es wurden nur die einzelnen Pt-Nanopartikel berücksichtigt, nicht aber die Agglomerate bzw. Filme.

Festzuhalten bleibt der wesentliche morphologische Unterschied zwischen gesputterten und tintenbasierten CLs, sowie zu gesputterten Elektroden von 3M (Abbildung 3.7b)). Während bei den tintenbasierten CLs (z.B. bei Elektroden von E-TEK) die Pt-Beladung von $500 \mu\text{g}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2$ näherungsweise gut dispergiert auf eine Schichtdicke von ca. $20 \mu\text{m}$ homogen verteilt ist, liegt diese Menge an Pt bei gesputterten Proben hauptsächlich in

Form von Agglomeraten in einer Schichtdicke von 200 nm vor. Daher müsste man korrekterweise eine tintenbasierte CLs mit einer Schichtdicke von 200 nm als Vergleichspunkt wählen. Tatsächlich hätte eine solche Elektrode dann $\frac{500}{100} = 5 \mu\text{gPt}/\text{cm}^2$ an Beladung. Bei diesen Elektroden ist das Pt jedoch gut dispergiert.

Die 3M Elektroden sind den gesputterten Elektroden ähnlich. Hier wird ebenfalls Pt-Katalysator gesputtert, jedoch auf ein korrosionsbeständiges Material (organische Whiskers). [27] Durch die Zickzack Struktur auf welcher die Whiskers angeordnet werden, wird jedoch insgesamt eine CL von 3 μm erreicht, im Gegensatz zu den 200 nm CL der gesputterten Elektroden dieser Arbeit.

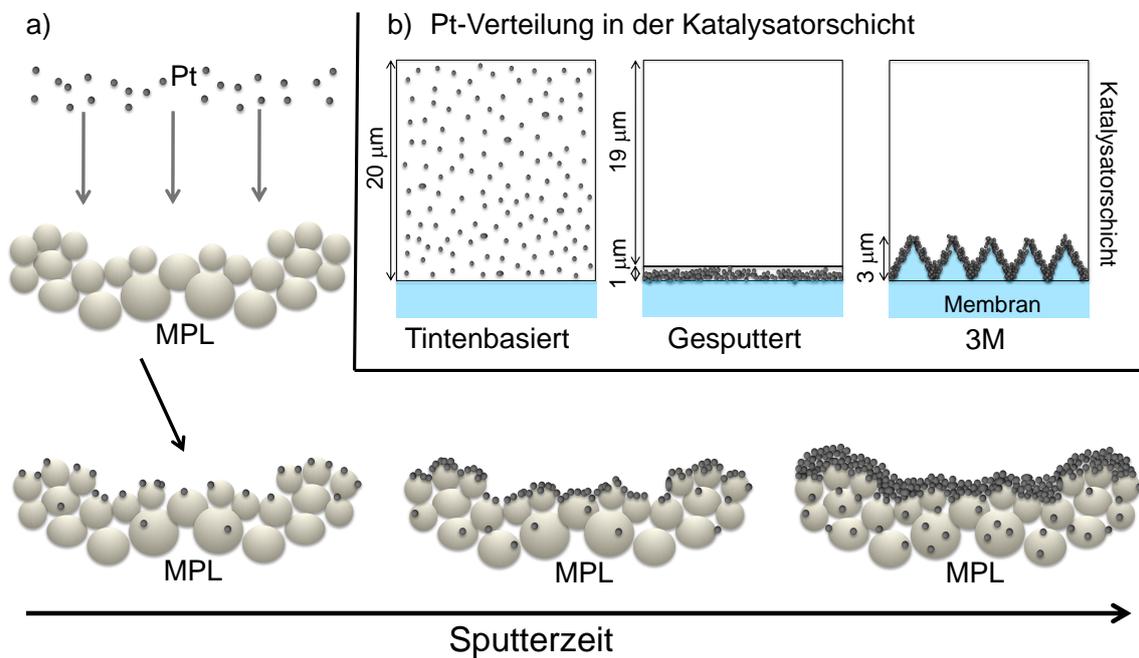


Abbildung 3.7: a) Illustration des Sputterprozesses von Pt auf eine MPL. Mit zunehmender Sputterzeit steigt die Beladung und die Agglomeratbildung. b) Darstellung verschiedener CLs mit deren Pt-Verteilung. Pt-Nanopartikel sind in allen Bildern als kleine dunkelgraue Kugeln dargestellt, und Kohlenstoff als grosse hellgraue Kugeln.

3.4 CO-stripping Flächen

Bevor auf die Anodenversuche im einzelnen eingegangen wird, folgt ein kurzer Exkurs über die elektrochemisch aktiven Oberflächen von gesputterten Elektroden. Diese Charakterisierung ist allgemein gültig und in den beiden Kapiteln 3 und 4 von Bedeutung.

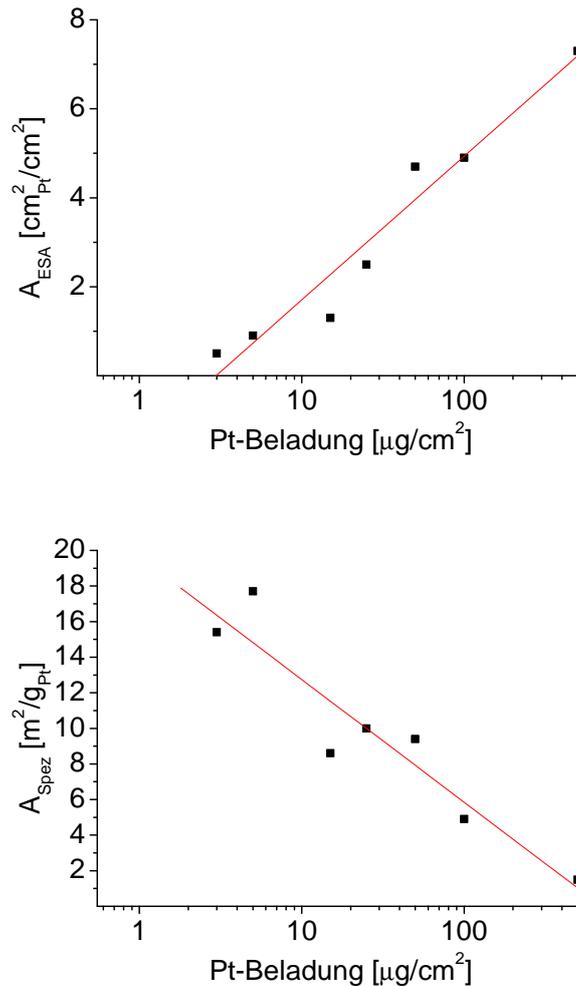


Abbildung 3.8: a) Elektrochemisch aktive Oberfläche (A_{ESA}) und b) massenspezifische aktive Oberfläche (A_{Spez}) aufgetragen gegen die Pt-Beladung.

Nach dem Einfahren wurde A_{Spez} bzw. A_{ESA} für Beladungen von 3, 5, 15, 25, 50, 100

und $500 \mu\text{g}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2$ durch CO-stripping, wie in Kapitel 3.2.3 beschrieben, bestimmt. Die durchschnittlichen Werte für die Beladungen, A_{Spez} und A_{ESA} sind in Tabelle 7.6 zu finden. Trägt man A_{ESA} gegen die Beladung auf, so zeigt sich ein logarithmischer Zusammenhang (Abbildung 3.8). Das bedeutet, dass mit zunehmender Beladung A_{ESA} immer weniger zunimmt. Bei einer Erhöhung der Beladung von $25 \mu\text{g}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2$ auf $100 \mu\text{g}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2$, nimmt A_{ESA} von $2,5 \text{ cm}_{\text{Pt}}^2/\text{cm}^2$ auf $4,8 \text{ cm}_{\text{Pt}}^2/\text{cm}^2$ zu. Das entspricht einer Erhöhung um den Faktor 1,9. Bei einer weiteren Erhöhung der Beladung auf $500 \mu\text{g}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2$ steigt A_{ESA} nur noch auf $7,3 \text{ cm}_{\text{Pt}}^2/\text{cm}^2$. Das sind gerade 6,6% der aktiven Oberfläche einer tintenbasierten E-TEK Elektrode ($110 \pm 10 \text{ cm}_{\text{Pt}}^2/\text{cm}^2$, s. Tabelle 7.6), aber immerhin 49 - 73% derer einer 3M Elektrode ($10 - 15 \text{ cm}_{\text{Pt}}^2/\text{cm}^2$). [27] Dies lässt sich mit den zuvor beschriebenen morphologischen Erkenntnissen leicht erklären (Abbildung 3.7). Durch die zunehmende Agglomeratbildung bei zunehmender Pt-Beladung, nimmt die Platinoberfläche nicht im gleichen Masse zu. Es bildet sich eine zunehmend dichtere Schicht aus Pt-Agglomeraten bzw. einem kompakten Pt-Film, die Dispersion sinkt und Platinoberfläche geht verloren. Die Zunahme der Platinoberfläche kann nur erhöht werden, wenn die Dispersion der Pt-Nanopartikel erhöht wird (tintenbasiert, E-TEK), oder die CL eine größere Tiefe erhält (3M) (s. a. Abbildung 3.7).

Umgekehrt verhält es sich bei gesputterte Elektroden mit A_{Spez} . Für Proben mit einer Beladung von $25 \mu\text{g}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2$ ist $A_{\text{Spez}} = 10 \text{ m}^2/\text{g}_{\text{Pt}}$. Dies ist vergleichbar mit einer Platinschwarz Elektrode und der von 3M. [20, 27] Die $3 \mu\text{g}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2$ Proben besitzen mit $15,4 \text{ m}_{\text{Pt}}^2/\text{g}$ den größten Wert, und die $500 \mu\text{g}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2$ Proben mit $1,5 \text{ m}_{\text{Pt}}^2/\text{g}$ den kleinsten. Wiederum spielt hier die Dispersion eine Rolle, welche bei den $3 \mu\text{g}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2$ Proben sehr viel größer ist als bei den $500 \mu\text{g}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2$ Proben. Somit sind die Proben mit 3-25 $\mu\text{g}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2$ aufgrund ihrer hohen A_{Spez} vielversprechende Kandidaten für die Anode.

3.5 Leistung

3.5.1 iE-Kurven von ungealterten Elektroden

Nach dem Einfahren von MEA3, MEA15, MEA25 und MEA500 folgte das CO-stripping der Anode, und die anschließende Aufnahme der iE-Kurven, sowie der Impedanzspektren, s. Kapitel 3.2.3. Die resultierenden iE-Kurven, sowie die Zelleistung pro Pt-Beladung der Anode sind in Abbildung 3.9 zu sehen.

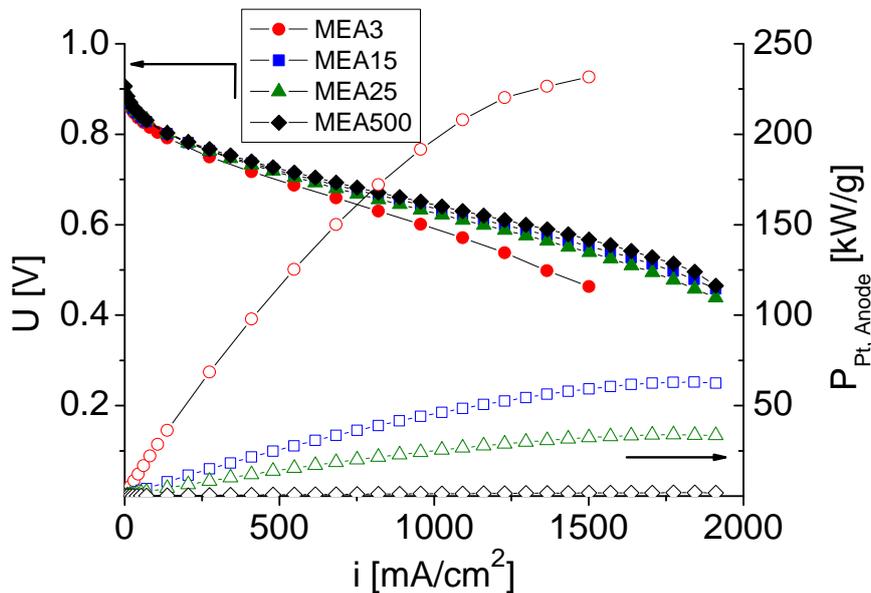


Abbildung 3.9: iE-Kurven von MEA3 ($3 \mu\text{g}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2$), MEA15 ($15 \mu\text{g}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2$), MEA25 ($25 \mu\text{g}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2$) und MEA500 (E-TEK, $500 \mu\text{g}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2$) gemessen nach dem Einfahren, bei 80°C , 1 bar, 100% R.H. und $\text{H}_2/\text{O}_2 = 1.5/1.5$ Stöchiometrie Betrieb (*gefüllten Symbole*). Die korrespondierenden Zelleistungen bezogen auf die Anoden Pt-Beladung sind durch *offene Symbole* dargestellt.

MEA15, MEA25 und MEA500 zeigen fast identische Spannungswerte über den kompletten Stromdichtebereich. Eine zusätzliche Anreicherung der Pt-Beladung auf $3 \mu\text{g}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2$ resultiert jedoch in einer Abnahme der Zellspannung ab Stromdichten $i > 0,5 \text{ A}/\text{cm}^2$.

Diese Ergebnisse widersprechen den Ergebnissen von Caillard et al. [52] Diese berichten von einer starken Abnahme der Zellspannung bereits bei Stromdichten $i > 0,1 \text{ A/cm}^2$, wenn die Pt-Beladung der Anode von 100 auf $5 \mu\text{gPt/cm}^2$ gesenkt wird. Sie zeigen für diese Beladungen Stromdichten von 290 bzw. 160 mA/cm^2 bei einer Spannung von 600 mV bei ähnlichen Brennstoffzellen Betriebsparametern (80°C , H_2/O_2 , und 1 bar). Zum Vergleich- die hier gezeigten Messungen ergaben Stromdichten von 866 ± 135 bzw. $711 \pm 45 \text{ mA/cm}^2$ bei 650 mV für Anodenbeladungen von 25 und $3 \mu\text{gPt/cm}^2$ (Abbildung 3.9 und Tabelle 7.3).

Diese Unterschiede können teilweise durch die Verwendung unterschiedlicher Membrandicken erklärt werden. Caillard et al. [52] benutzten $125 \mu\text{m}$ dicke Nafion 115 Membranen für Ihre Experimente, in dieser Arbeit wurden $50 \mu\text{m}$ dicke Nafion 212 Membranen verwendet. Außerdem benutzten jene trockene Gase, während in dieser Arbeit die Befeuchtung der Gase auf 100%R.H. eingestellt wurde. Beides resultiert wahrscheinlich in einem kleineren ohmschen Spannungsverlust in unserer Arbeit. Jedoch erklärt dies nicht die großen Unterschiede der PEFC Leistung zwischen deren Vergleichs-MEA und deren gesputterten MEAs, da ja alle unter den gleichen Bedingungen betrieben wurden. Die Gründe weshalb die gesputterten MEAs in unserer Arbeit vergleichbare Leistungen erzielen wie die E-TEK Vergleichs-MEAs sind deshalb nicht ganz klar. Mögliche Gründe könnten unterschiedliche Sputterbedingungen, Gasfluss, oder der Verzicht auf eine Nafion Imprägnierung der gesputterten Elektroden vor dem Heisspressen sein. Dies bleibt aber eine Frage der Spekulation.

Die Ergebnisse zeigen, dass unter den gegebenen Bedingungen eine Reduzierung der Pt-Beladung auf $15 \mu\text{gPt/cm}^2$ keinen Einfluss auf die Gesamtleistung der MEA hat. Dies ist leicht zu verstehen, wenn man die Kinetik der HOR und ORR (Kapitel 3.1) betrachtet. Die Austauschstromdichte der HOR ist mit 10^{-3} A/cm^2 um etwa 3-6 Potenzen größer als die der ORR. [33] Aus den ermittelten kinetischen Daten für die Austauschstromdichte $i = 1,35 \text{ mA/cm}^2$ und einer Tafelsteigung von $\text{TS} = 33 \text{ mV}$ [122] kann man den

theoretischen HOR bedingten Spannungsabfall berechnen: [109]

$$i = i_0 A_{ESA} \left(10^{\frac{E_{Anode}}{TS}} - 10^{-\frac{E_{Anode}}{TS}} \right) \quad (3.1)$$

wobei i die Stromdichte, i_0 die Austauschstromdichte und E_{Anode} das Potential der Anode (NHE) darstellt. Die Formel kann über die Butler-Volmer-Gleichung (Formel 1.18) ermittelt werden. Gasteiger et al. berechneten mit Formel 3.1 einen Spannungsverlust von 30 mV bei 1 A/cm². Die Werte für i_0 liegen in der PEFC jedoch um zwei Größenordnungen höher, und somit ergibt sich gerade ein Spannungsverlust von <3 mV für Beladungen von 3-50 μgPt/cm². [31, 49] Vergleicht man nun MEA500 ($A_{ESA}=110$ cm²_{Pt}/cm²) mit MEA3 bzw. MEA15 ($A_{ESA}=0,5$ cm²_{Pt}/cm²) in unserem Fall, so kommt man auf einen Spannungsabfall von 8 bzw. 53 mV bei 1 A/cm².

Die Ergebnisse für Beladungen ab 15 μgPt/cm² decken sich somit mit den Ergebnissen aus der Literatur. A_{ESA} von MEA15 beträgt 1,3 cm²_{Pt}/cm², und ist somit um einen Faktor 85 kleiner als A_{ESA} von MEA500. Dies führt aber zu keinem Leistungsverlust. A_{ESA} von MEA3 ist nur um einen Faktor 220 kleiner als A_{ESA} für MEA500. Auch MEA3 sollte demnach keine signifikanten Spannungsverluste aufweisen. Dies ist jedoch nicht der Fall, vor allem für $i > 0,5$ A/cm². Ein möglicher Grund für das abweichende Verhalten von MEA3 könnte sein, dass hier das Pt nicht mehr ausreichend genügend Bindungsstellen für die HOR zur Verfügung stellt. Ein weiterer Grund wird im folgenden Kapitel mit Hilfe von Impedanzspektren eruiert.

Ein Vergleich mit der Literatur zeigt, dass es bisher keine Veröffentlichungen gibt, welche eine bessere PEFC Leistung für Anodenbeladungen < 5 μgPt/cm² haben als in dieser Arbeit. Dies kann daran liegen, dass bisherige Arbeiten gleichzeitig die Anoden- und Kathodenbeladung reduziert haben und somit die Leistung der PEFC durch die Kathode reduziert wurde. [51, 55, 58, 110, 111, 113, 115] Es könnte jedoch auch an einem durch das Sputtern bedingten Vorteil liegen, da das Pt der CL (< 1 μm) dichter an der Grenzfläche zur Membran lokalisiert ist. [49, 110]

3.5.2 Impedanzmessungen an ungealterten Elektroden

Die nach Kapitel 3.2.3 gemessenen Impedanzspektren von MEA3, MEA15, MEA25 und MEA500 für $0,1 \text{ A/cm}^2$ sind in Abbildung 3.10 a) gezeigt. Die MEAs zeigen ähnliche Werte für R_Ω bzw. R_C , nämlich $94 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$, $79 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$, $79 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ und $73 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$, bzw. $457 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$, $421 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$, $442 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ und $390 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$. Die Werte wurden mit Hilfe des Models aus Kapitel 2.1.3 mit der Simulierungssoftware von Zahner IM6 ermittelt. Für MEA3 sieht man einen zweiten Halbkreis im hochfrequenten Bereich, welcher zu einer Erhöhung der Gesamtimpedanz führt. Dieser hf Halbkreis wird auf den Durchtrittswiderstandes der Anode (R_A) zurückgeführt und beträgt hier $53 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$. Normalerweise ist dieser für die PEFC vernachlässigbar klein, und wurde für MEA15, MEA25 bzw. MEA500 mit $35 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$, $38 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ bzw. $29 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ errechnet.

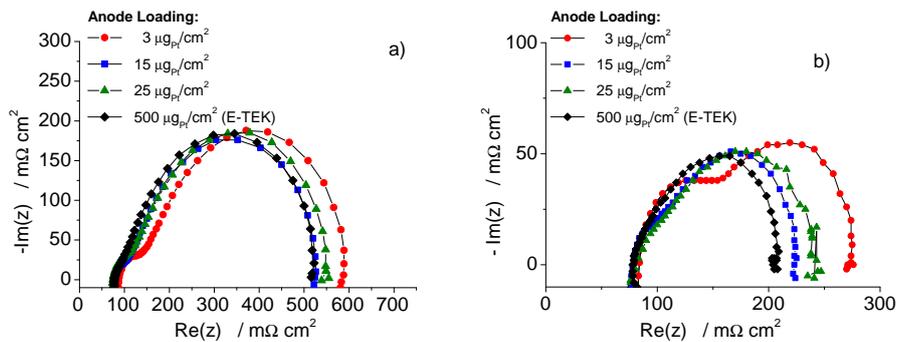


Abbildung 3.10: a) Impedanzspektren aufgenommen bei $0,1 \text{ A/cm}^2$ bzw. b) bei $0,5 \text{ A/cm}^2$ von MEA3, MEA15, MEA25 und MEA500. Die restlichen Betriebsparameter entsprechen denen von Abbildung 3.9.

Betrachtet man die Impedanzspektren bei $0,5 \text{ A/cm}^2$, ist dieser hf Halbkreis für MEA3 noch ausgeprägter (Abbildung 3.10 b)). Für diese beträgt R_A $47 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$, während für MEA15, MEA25 bzw. MEA500 dieser $18 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$, $18 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ bzw. $15 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ beträgt. Errechnet man den Spannungsverlust von MEA3 im vgl. zu MEA500 bei $0,1$ bzw. $0,5 \text{ A/cm}^2$ aus den Werten für R_A ergibt dieser 11 mV bzw. 16 mV . Im Vergleich dazu betragen die selben Spannungsverluste ermittelt aus den iE -Kurven aus Abbildung

3.9 12 mV bzw. 24 mV. Somit lassen sich die Spannungsverluste gut über den Durchtrittswiderstand der Anode erklären. Die Ergebnisse der Modellierung sind in Tabelle 7.2 zusammengefasst.

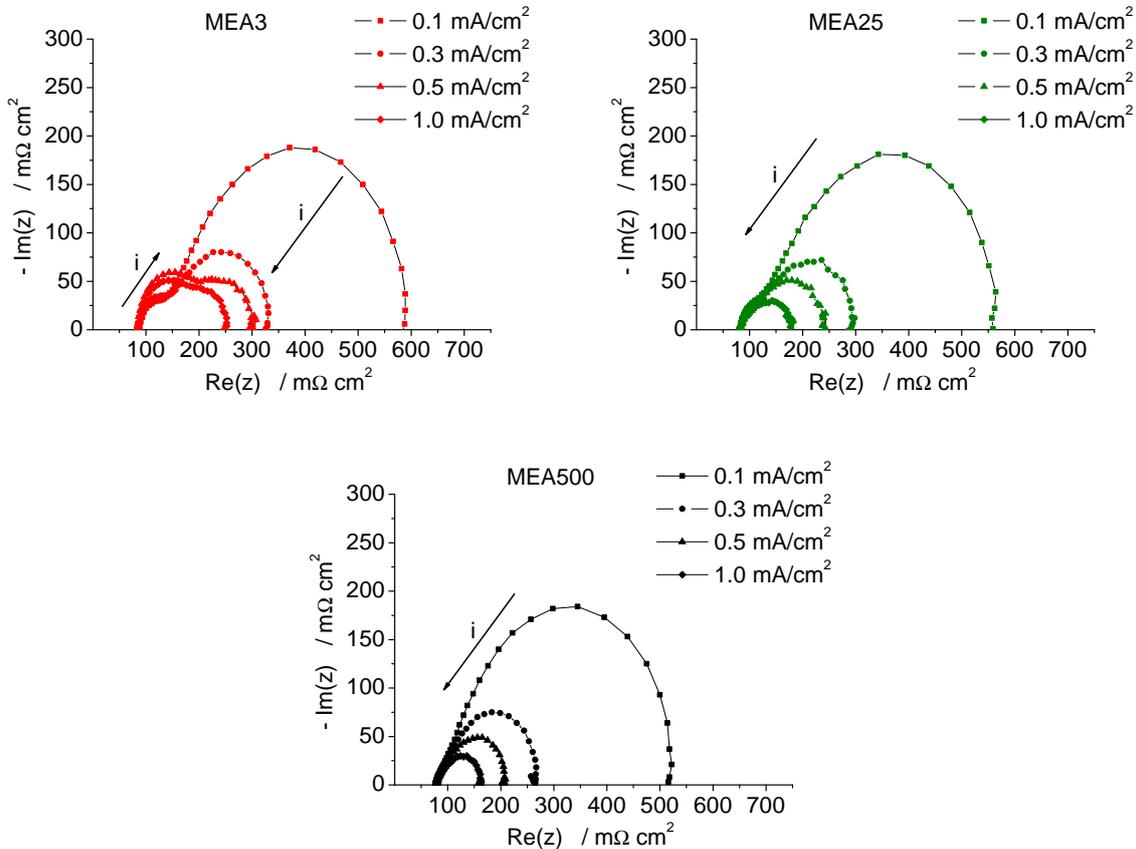


Abbildung 3.11: a) Impedanzspektren einer MEA3, b) MEA25 und c) MEA500 gemessen für verschiedene Stromdichten. Die restlichen Betriebsparameter entsprechen denen aus Abbildung 3.9.

Es kann spekuliert werden ob der 2. Halbkreis nicht auf die Anode, sondern andere Ursachen zurückzuführen ist. Jedoch ist zu bedenken, dass in allen Experimenten konsequent gleiche Betriebsparameter wie z.B. Gasfluss eingehalten wurden, und lediglich die Beladung der Anode variiert wurde. Auch zeigt die Modellierung eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten, s. Abbildung 3.12. Auf Grund dieser Überlegungen scheint der hf Halbkreis auf den Einfluss der Anode zurückzuführen

zu sein. Diese Interpretation des hochfrequenten Halbkreises ist auch in der Literatur gängig. [9, 68]

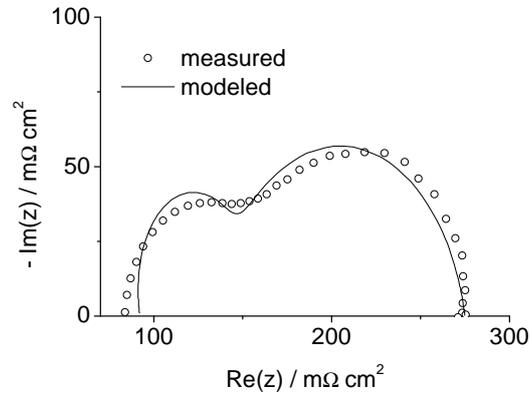


Abbildung 3.12: Vergleich zwischen einem gemessenen (Punkte) und dem simulierten (Linie) Impedanzspektrum von MEA3 bei $0,5 \text{ A/cm}^2$. Die restlichen Betriebsparameter entsprechen denen aus Abbildung 3.9.

Nach der Theorie ist R_C indirekt proportional zur Stromdichte i abhängig (s. Tabelle 2.1). Dies ist für alle MEAs zu beobachten und repräsentativ für MEA3, MEA25 und MEA500 gezeigt (Abbildung 3.11). Es müsste aber auch R_A mit steigendem i abnehmen. Jedoch wächst R_A mit zunehmendem i . Der Grund hierfür könnte eine Massentransportlimitierung an der Anode sein, verursacht durch die morphologischen Eigenschaften der gesputterten Anoden (Kapitel 3.3).

Abbildung 3.13 zeigt einen Mikrotomschnitt von MEA3. Man kann erkennen, dass nur noch sehr wenige Pt-Nanopartikel für die HOR zur Verfügung stehen. Geht man von kompakten Pt-Partikeln (Pt-Dichte $21,45 \text{ g/cm}^3$) und den ermittelten durchschnittlichen Partikeldurchmessern der MEAs aus, kann man die Dichte der Pt-Partikel pro Flächeneinheit abschätzen (Tabelle 7.3). Diese nimmt von MEA500 auf MEA3 um einen Faktor 167 ab. Das bedeutet A_{ESA} von MEA500 müsste nach dieser Berechnung um einen Faktor 8400 größer sein. Tatsächlich ist A_{ESA} von MEA500 nur um einen Faktor 220 größer als für MEA3. Dies liegt wohl an der einsetzenden Agglomerat- bzw.

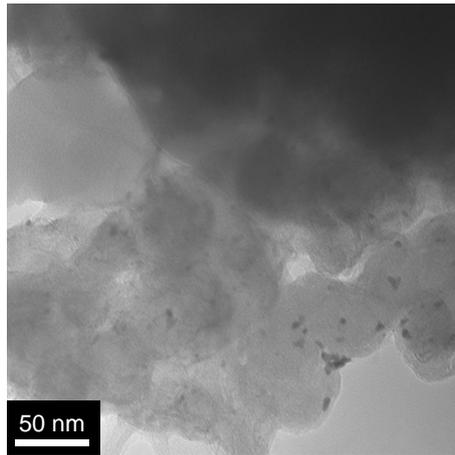


Abbildung 3.13: Mikrotomschnitt einer ungealterten MEA3

Filmbildung bei zunehmender Beladung.

Weiter bleibt unklar, wieviel Prozent dieser Partikel elektrochemisch kontaktiert sind. Ein Vergleich von A_{ESA} zwischen gut kontaktierten Modellelektroden im Flüssigelektrolyten und den hier untersuchten Anoden zeigt, dass gerade noch 6% der Oberfläche elektrochemisch aktiv ist (s. Kapitel 4.3). Vermutlich kommt es somit lokal zu sehr hohen Stromdichten für MEA3. Dies kann wiederum dazu führen, dass der diffusive An- und Abtransport der Reaktanden gehindert wird und somit müsste der Durchtrittswiderstand der Anode mit zunehmender Stromdichte steigen.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Leistung einer PEFC mit Beladungen von gesputterten Anoden $> 15 \mu g_{Pt}/cm^2$ nicht abnimmt, verglichen mit der E-TEK Anode. Bei Beladungen ab $3 \mu g_{Pt}/cm^2$ scheint die Anode jedoch die Leistung der PEFC zu limitieren. Dies zeigt sich anhand der iE -Kurven und der EIS Messungen. Vermutlich kommt es aufgrund der geringen Dichte an Pt-Partikel und deren schlechten elektrochemischen Anbindung zu Massentransportlimitierungen. Neben der Leistung einer Zelle ist auch deren Langzeitstabilität im gleichen Masse von Bedeutung. Diese wird in den folgenden Kapiteln untersucht.

3.6 Stabilitätsuntersuchungen

3.6.1 Langzeitstabilität bei konstantem Stromfluss

Im folgenden Kapitel wird die Langzeitstabilität der gesputterten Anoden (MEA3, MEA15, MEA25 und MEA500) bei konstanter Stromdichte ($0,5 \text{ A/cm}^2$) untersucht. Der resultierende Spannungsverlauf der MEAs über die Zeit ist in Abbildung 3.14 gezeigt.

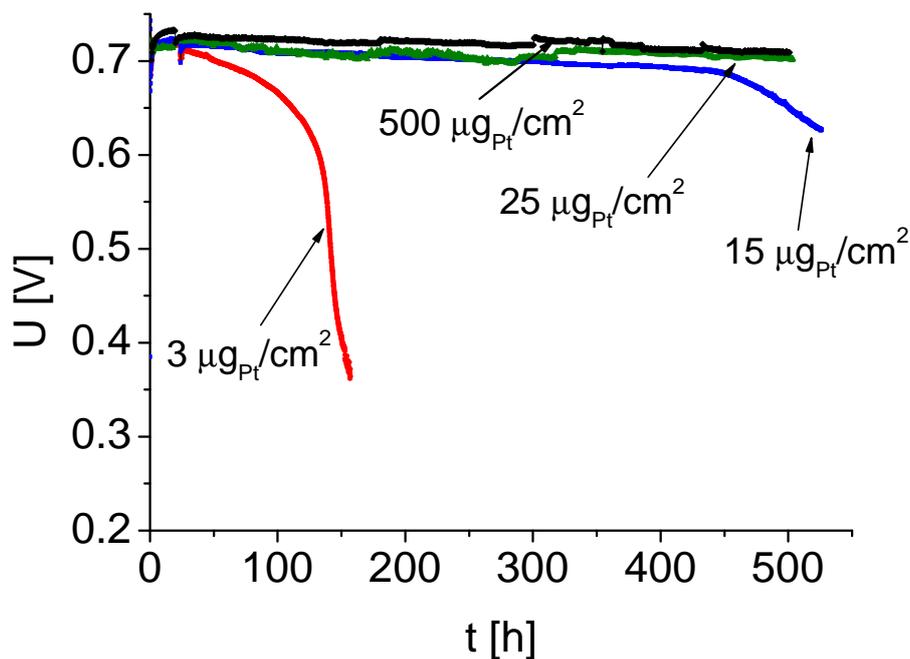


Abbildung 3.14: PEFC Stabilitätstests für MEA3, MEA15, MEA25 und MEA500, betrieben bei $0,5 \text{ A/cm}^2$, 80°C , 100%/100% R.H. und $H_2/O_2 = 1.5/1.5$ Stöchiometrie.

Die Abnahme der Zellspannung von BOL nach EOL beträgt (lineare Näherung) $2,7 \text{ mV/h}$ für MEA3, $0,39 \text{ mV/h}$ für MEA15 und $0,04 \text{ mV/h}$ für MEA25 und MEA500. Somit ist der Spannungsverlust von MEA25 und MEA500 bis 500 h Betriebszeit ähnlich, während MEA15 schon eine starke Abnahme der Spannung vor 500 h Betriebszeit zeigt, und MEA3 nur ca. 180 h betrieben werden konnte. Die Experimente wurden für je-

de Beladung zwei- bis dreimal mit einer frischen Zelle wiederholt. Dabei konnte der Spannungsverlauf für eine bestimmte Beladung nicht exakt reproduziert werden, da der rapide Spannungsabfall zu unterschiedlichen Zeitpunkten einsetzte. Die qualitative Reihenfolge der Laufzeiten für unterschiedliche Beladungen blieb jedoch die gleiche, wie in Abbildung 3.14 gezeigt. Dies ist exemplarisch für MEA15 gezeigt. Die mangelnde quantitative Reproduzierbarkeit ist auf die Dauer der Experimente zurückzuführen. Der rapide Spannungsverlust setzte für MEA3 bzw. MEA15 bei ca. 50 h, bzw. 200 h oder 450 h ein, während für MEA25 und MEA500 kein rapider Spannungsverlust zu sehen ist.

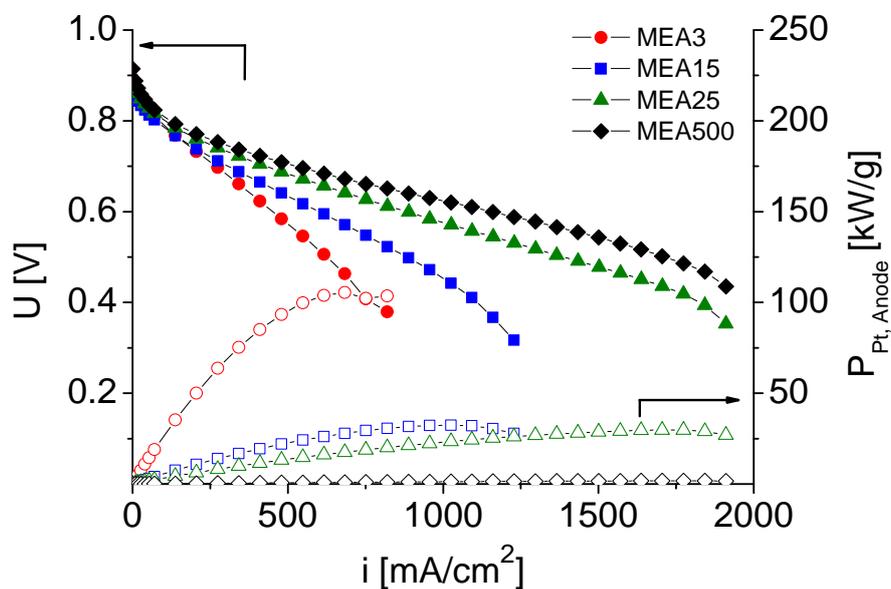


Abbildung 3.15: iE -Kurven von MEA3 ($3 \mu g_{Pt}/cm^2$), MEA15 ($15 \mu g_{Pt}/cm^2$), MEA25 ($25 \mu g_{Pt}/cm^2$) und MEA500 (E-TEK, $500 \mu g_{Pt}/cm^2$) gemessen nach der Alterung (EOL), bei 80°C , 1 bar, 100% R.H. und $H_2/O_2 = 1.5/1.5$ Stöchiometrie Betrieb (*gefüllten Symbole*). Die korrespondierenden Zelleistungen bezogen auf die anodische Pt-Beladung sind durch *offene Symbole* dargestellt.

Nach dem Alterungsversuch wurden die Zellen wie in Kapitel 3.2.3 beschrieben charakterisiert. Die resultierenden iE -Kurven, sowie die Zelleistung pro Pt-Beladung der Anode, sind in Abbildung 3.15 zu sehen. Alle gesputterten MEAs zeigen gegenüber MEA500

eine größere Abnahme der Zellspannungen schon ab Stromdichten $i > 0,2 \text{ A/cm}^2$. Für MEA3, MEA15 MEA25 und MEA500 finden sich Stromdichten von 450, 607, 887 bzw. 1171 mA/cm^2 bei 600 mV . Das entspricht einem Verlust von ca. 53%, 47%, 27% bzw. 10% gegenüber dem Zustand der Zellen zu BOL.

Die Frage, die es in den folgenden Kapiteln zu klären gilt ist, warum es zu diesem Spannungsverlust der MEAs mit gesputterten Elektroden kommt. Betrachtet man die gemessenen Werte für A_{ESA} , so bleiben diese für alle Anoden dieselben (Abbildung 7.3 und Tabelle 7.3). Demnach sind Alterungsprozesse des Katalysators wie Sintern, Pt-Auflösung oder Ostwald'sche Reifung wohl zu vernachlässigende Gründe. Die Ergebnisse der folgenden Kapitel weisen eher auf eine CO-Vergiftung der Anode durch CO Spuren im verwendeten Wasserstoff (H_2 4.5, Messer-Griesheim) hin. Um diese vorweg zu nehmen:

- i) Zunahme des hf Halbkreises in den EIS-Messungen (Kapitel 3.6.2)
- ii) Regeneration der Anode nach Sauerstoffeintrag bzw. Zyklisierungsexperiment (Kapitel 3.6.4)
- iii) Abnahme des Spannungsverlustes durch Verwendung von CO ärmeren Wasserstoff (Kapitel 3.6.3)

3.6.2 Impedanzmessungen nach EOL

Eine Ut-Kurve für eine MEA3 ist in Abbildung 3.16 gezeigt. Die MEA wurde unter den zuvor beschriebenen Bedingungen gealtert. Die Kurve zeigt die Abnahme der Spannung mit der Zeit bei $0,5 \text{ A/cm}^2$. Periodisch erholte sich die Zellspannung jedoch wieder. Zu diesen Zeitpunkten wurde der Versuch unterbrochen und die Befeuchtertöpfe wurden nachgefüllt. Dabei gelangte O_2 in die Töpfe, somit auch an die Anode, und regenerierte diese. Auf diesen Effekt wird in Kapitel 3.6.4 näher eingegangen.

Nach unregelmäßigen Zeitabständen t_1 bis t_5 wurde vor dem Befüllen der Befeuchtertöpfe Impedanzspektren bei verschiedenen Stromdichten aufgenommen und modelliert. Die

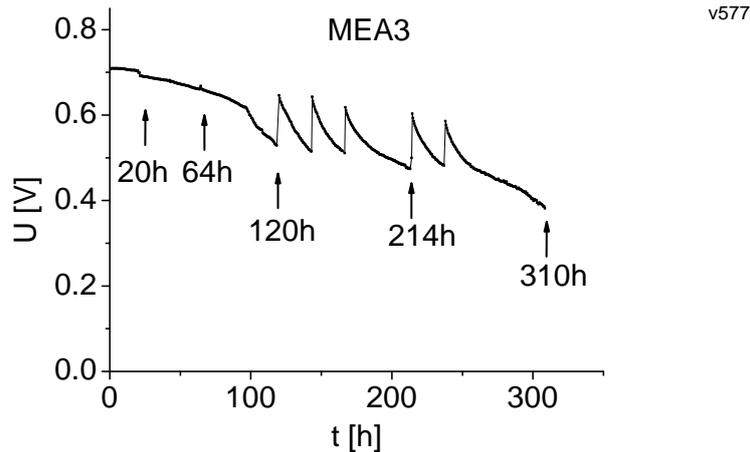


Abbildung 3.16: Ut-Kurve einer MEA3. Nach 20, 64, 120, 214 und 310 h wurden Impedanzspektren bei 0,3 und 0,5 A/cm^2 durchgeführt, s. Abbildung 3.17.

Spektren für 0,3 A/cm^2 sind in Abbildung 3.17 gezeigt. Während die berechneten Werte für R_Ω und R_C im Verlauf der Zeit konstant blieben (95 $m\Omega * cm^2$ bzw. 150 $m\Omega * cm^2$), zeigte R_A eine Zunahme um 250 $m\Omega * cm^2$ (Tabelle 7.1). Die Alterung, und somit der Spannungsverlust der Zelle, ist deshalb auf die Anode zurückzuführen.

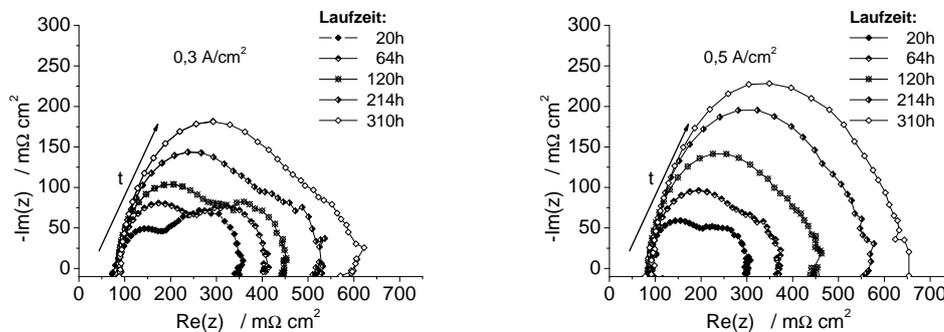


Abbildung 3.17: Impedanzspektren einer MEA3 gemessen zu unterschiedlichen Zeitpunkten, korrespondierend zu Abbildung 3.16. a) Für 0,3 A/cm^2 und b) 0,5 A/cm^2

Betrachtet man höhere Stromdichten (0,5 A/cm^2), ist dieser Effekt ähnlich. Der hf Halbkreis dominiert hier das Impedanzspektrum, und man erkennt nur noch einen Halb-

kreis. Während die Werte für R_Ω und R_C nach 310 h eine geringfügige Erhöhung um $10 \text{ m}\Omega * \text{cm}^2$ bzw. $26 \text{ m}\Omega * \text{cm}^2$ aufweisen, so steigt R_A um $300 \text{ m}\Omega * \text{cm}^2$ an. Somit ist R_A um einen Faktor 3,4 größer als R_C . Wie auch schon bei den Impedanzspektren der ungealterten MEAs gezeigt (Abbildung 3.11), steigt R_A mit zunehmendem i an. Dies spricht wiederum für eine Massentransportlimitierung an der Anode aufgrund der Alterung. Da sich A_{ESA} während der Alterung kaum verändert, spricht dies für eine zunehmende Belegung der Oberfläche über die Zeit.

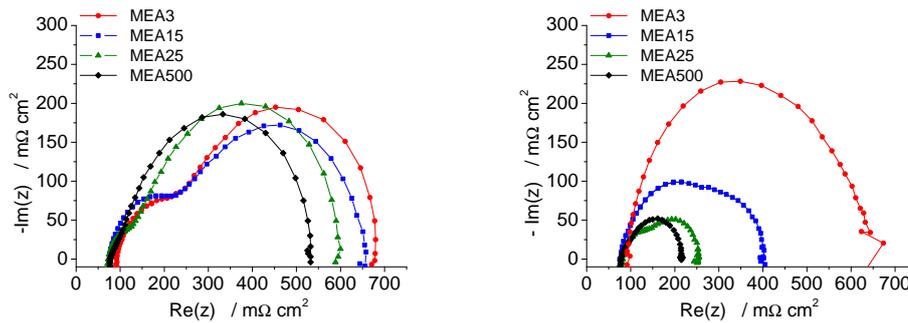


Abbildung 3.18: a) Impedanzspektren aufgenommen bei $0,1 \text{ A/cm}^2$ bzw. b) bei $0,5 \text{ A/cm}^2$ von MEA3, MEA15, MEA25 und MEA500 nach der Alterung (EOL). Die restlichen Betriebsparameter entsprechen denen von Abbildung 3.15.

Es wurden Impedanzspektren bei $0,1 \text{ A/cm}^2$ nach der Alterung aufgenommen, s. Abbildung 3.18 a). Die entsprechenden iE -Kurven der gealterten MEAs wurden bereits in Abbildung 3.15 gezeigt. Diese haben ähnliche simulierte Werte für R_Ω bzw. R_C , nämlich $97 \text{ m}\Omega * \text{cm}^2$, $97 \text{ m}\Omega * \text{cm}^2$, $82 \text{ m}\Omega * \text{cm}^2$ und $88 \text{ m}\Omega * \text{cm}^2$, bzw. $466 \text{ m}\Omega * \text{cm}^2$, $513 \text{ m}\Omega * \text{cm}^2$, $481 \text{ m}\Omega * \text{cm}^2$ und $434 \text{ m}\Omega * \text{cm}^2$. Für MEA3 und MEA15 sieht man jetzt einen signifikanten zweiten hf Halbkreis, welcher wiederum zur Erhöhung der Gesamtimpedanz führt. Für MEA25 und MEA500 ist dieser noch immer vergleichsweise klein. Die Modellierung von MEA3, MEA15, MEA25 und MEA500 für R_A ergab Werte von $182 \text{ m}\Omega * \text{cm}^2$, $176 \text{ m}\Omega * \text{cm}^2$, $44 \text{ m}\Omega * \text{cm}^2$ bzw. $32 \text{ m}\Omega * \text{cm}^2$. (Abbildung 3.19 und Tabelle 7.2).

Die hf Halbkreise für MEA3 und MEA15 sind bei $0,5 \text{ A/cm}^2$ deutlicher ausgeprägt

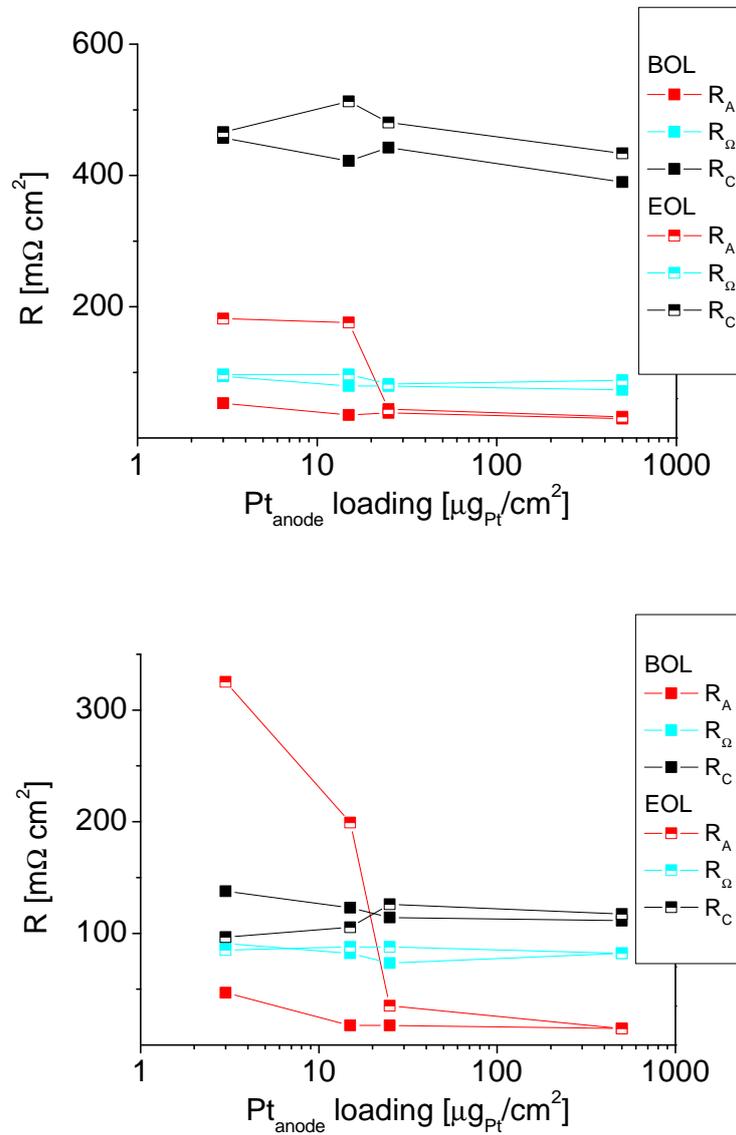


Abbildung 3.19: Modellierungen für die Durchtrittswiderstände (R_C, R_A) und die ohmschen Widerstände (R_Ω) als Funktion der Pt-Beladung der Anode. Die Widerstände wurden für die ungealterten (BOL) und die gealterten (EOL) MEAs errechnet, bei Stromdichten von $0,1$ und $0,5 \text{ A/cm}^2$. Das verwendete Ersatzschaltbild ist als *inset* wiedergegeben.

(Abbildung 3.18 b)). Dies gilt nun auch für MEA25, im Unterschied zum ungealterten Zustand der verschiedenen MEAs. Die Modellierung der Impedanzspektren von MEA3, MEA15, MEA25 und MEA500 ergab Werte für R_A von $325 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$, $199 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$, $35 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ bzw. $15 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$. Die Werte für R_Ω und R_C blieben für alle MEAs hingegen konstant. Errechnet man den Spannungsverlust von MEA3 im Vergleich zu MEA500 bei $0,1$ bzw. $0,5 \text{ A/cm}^2$ aus den Werten für R_A beträgt dieser 75 mV bzw. 156 mV . Im Vergleich dazu betragen die selben Spannungsverluste ermittelt aus den iE -Kurven aus Abbildung 3.15 20 mV bzw. 133 mV . Somit lassen sich die Spannungsverluste für $i > 0,2 \text{ A/cm}^2$ gut über die R_A verursachten Überspannungen erklären. Bei kleineren Stromdichten könnten Messungenauigkeiten zu den Diskrepanzen führen. Die Ergebnisse der Modellierung für die BOL und EOL Zustände der MEAs sind in Abbildung 3.19 und Tabelle 7.2 zusammengefasst.

Betrachtet man die Entwicklung der Impedanzspektren für die MEAs bei unterschiedlicher Stromdichte, so ist R_C indirekt proportional zu i , was für kinetische Überspannungen der Kathode spricht. Dies ist repräsentativ für MEA3, MEA25 und MEA500 gezeigt (Abbildung 3.20). Wie auch schon im Fall der ungealterten MEAs beobachtet, steigt R_A mit Zunehmendem i . Dies könnte wiederum auf eine Massentransportlimitierung an der Anode hinweisen.

Es zeigt sich also, dass die Alterung auf die Anode zurückzuführen ist. Da sich wie bereits besprochen A_{ESA} der MEAs nicht ändern, können Alterungsprozesse wie Sintern, Ostwald'sche Reifung und Pt-Auflösung ausgeschlossen werden. Stattdessen sprechen die Ergebnisse für eine Vergiftung der Anode, z.B. mit CO.

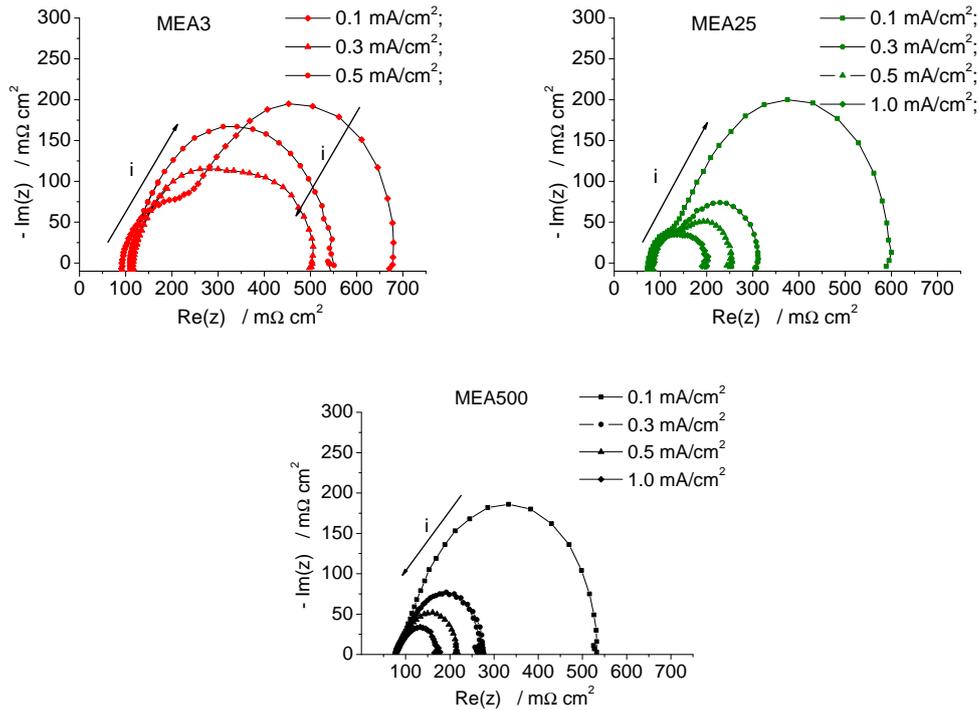


Abbildung 3.20: Impedanzspektren von MEA3, b) MEA25 und c) MEA500 nach der Alterung (EOL) gemessen für verschiedene Stromdichten. Die restlichen Betriebsparameter entsprechen denen aus Abbildung 3.15.

3.6.3 Langzeitversuch mit Wasserstoff 5.0

Um den Eintrag von O_2 in die Befeuchteröpfe während der Stabilitätsuntersuchungen zu verhindern, wurde der Teststand für diese Versuche umgebaut. Ein dritter Befeuchteropf wurde unabhängig auf 80°C erhitzt, und das Wasser (Millipor) mit N_2 für mind. 1 h gespült. Nach dem Spülen der Leitungen wurde das O_2 -arme Wasser dann durch Überdruck in die beiden Befeuchteröpfe für die Kathode und Anode überführt. Somit konnten die Versuche ohne Unterbruch und den Eintrag von O_2 durchgeführt werden.

Ein Vergleich zwischen einem Stabilitätsversuch mit altem (A1) und neuem Versuchsaufbau (A2) unterschiedlicher MEA25 ist in Abbildung 3.21 gezeigt. Versuch A1 konnte konstant bis zu 1000 h betrieben werden. Es sind jedoch jedesmal beim Befüllen der Befeuchteröpfe Potentialsprünge zu sehen. Nach dem Umbau sind diese nicht mehr zu

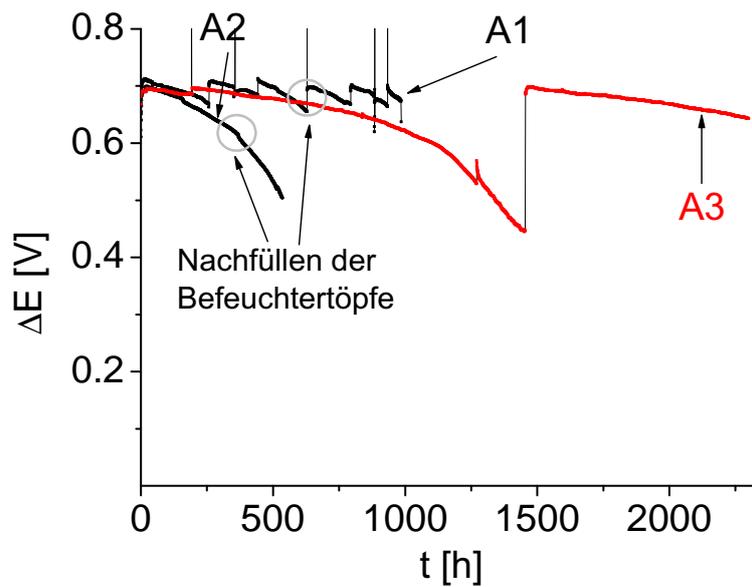


Abbildung 3.21: Ut-Kurven diverser MEA25 betrieben mit H_2 4.5 und altem Versuchsaufbau (A1), H_2 4.5 und neuem Versuchsaufbau (A2) und H_2 5.0 und neuem Versuchsaufbau (A3). Im Fall des neuen Versuchsaufbaus konnte der Eintritt von O_2 auf die Anodenseite verhindert werden. Die Zelle wurde bei $0,5 A/cm^2$, $80^\circ C$, $100\%/100\%$ R.H., H_2/O_2 und $1.5/1.5$ Stöchiometrie betrieben.

finden, und die Spannung nimmt kontinuierlich ab, um 195 mV in 518 h. Das Befüllen der Befeuchtertöpfe hat hier keinen Einfluss mehr.

Es wird vermutet, dass Spuren von CO aus dem Wasserstoff 4.5 die Anode vergiften, und so zu dem Spannungsverlust der Zelle führen. Um den CO Gehalt in H_2 4.5 zu bestimmen wurde eine Messung in Zusammenarbeit mit Herrn P. Barmet (Labor für Atmosphärenchemie, LAC) durchgeführt. Es wurden Proben von Wasserstoff 4.5 und 5.0 mittels eines speziell in der Atmosphärenchemie verwendeten inerten PVC-Tasche entnommen. Die Säcke wurden vor der Probenentnahme mehrmals mit N_2 und anschließend mit der Probe gespült. Die Proben wurden dann an einem Ultra-Fast-Carbon-Monoxide-Analyser (AL5002 von Airolaser) auf CO Spuren untersucht. Das Gerät detektiert die

Fluoreszenz von CO bei einer Wellenlänge von 160-190 *nm*, und einer Anregungswellenlänge von 150 *nm*. [123] Die Eichung des Gerätes erfolgte mittels 150 *ppb* CO in N_2 . Während die Proben für Wasserstoff 4.5 CO Konzentrationen zwischen 5 und 20 *ppb* zeigten, blieb der Wert für Wasserstoff 5.0 unter dem Detektionslimit von 1 *ppb*.

Es wurde ein Stabilitätsversuch mit Wasserstoff 5.0 im neuen Versuchsaufbau durchgeführt (A3). Der Spannungsverlust ist hier deutlich geringer als bei A2 (Abbildung 3.21) und der Versuch konnte 1444 *h* betrieben werden, bei einem Spannungsverlust von 245 mV. Die Anode aus Versuch A3 wurde anschließend durch 8 min. spülen mit O_2 regeneriert. Näheres zu dem regenerativen Effekt, s. Kapitel 3.6.4. Der Versuch zeigt deutlich, dass CO-Spuren im ppm Bereich ausreichen, um die gesputterte Anode einer MEA25 zu vergiften. Solch eine Vergiftung ist jedoch reversibel und so konnte auch eine Betriebszeit von mindestens 2300 *h* für MEA25 erreicht werden.

Derselbige regenerative Effekt zeigte sich vermutlich auch für Versuch A1. Der Eintrag von O_2 auf die Anodenseite oxidiert vermutlich auf Pt gebundenes CO und führt so zu den Potentialsprüngen in Versuch A1. In Versuch A2 und A3 kann das gebundene CO nicht mehr oxidiert werden und die Spannung nimmt deshalb kontinuierlich ab.

3.6.4 Regeneration

Bisher wurden Langzeitstabilitätsversuche von MEAs mit unterschiedlicher Pt-Beladung der Anode gezeigt. Die Abnahme der Zellspannung bei 0,5 A/cm^2 wurde auf eine CO-Vergiftung der Anode zurückgeführt. Im folgenden Experiment soll gezeigt werden, dass diese Vergiftung reversibel ist. Es wurde deshalb eine MEA25, wie in Versuch A2, betrieben, d.h. unter Ausschluss von O_2 beim Nachfüllen der Befeuchtertöpfe und mit H_2 4.5. Durch den O_2 Eintrag auf der Anodenseite kam es bisher zu einem regenerativen Effekt der Zelle (Abbildung 3.21). Es wird vermutet, dass der O_2 das auf der Pt-Oberfläche adsorbierte CO oxidiert [124] und so aktive Zentren frei gibt.

Der Spannungsverlauf mit der Zeit ist in Abbildung 3.22 dargestellt. Nach ca. 20 *h* ist

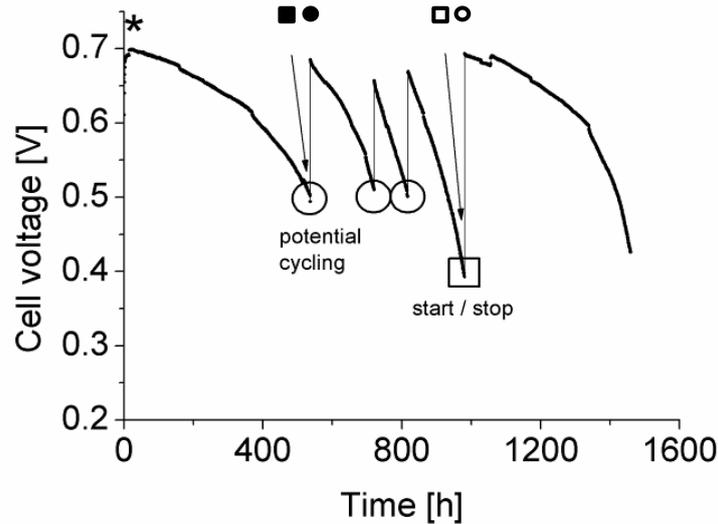


Abbildung 3.22: Langzeitstabilitätstest einer MEA25 unter den Bedingungen von Versuch A2 (Abbildung 3.21). Grosse Kreise markieren "potential cycling" Versuche, und das Rechteck einen Start/Stop Versuch. Die Symbole *, ■, ●, □ und ○ zeigen wann iE-Kurven und Impedanzspektren gemessen wurden.

die Zelle bei 699 mV eingefahren. Dieser Zeitpunkt ist mit einem Stern (*) markiert. Nach weiteren 516 h Betriebszeit sank die Zellspannung um 205 mV (■). Anschließend wurde die Anode unter N_2 -Atmosphäre dreimal zwischen 0.08 - 1 V gezykelt (80°C, 1 bar, 100%/100% R.H. und $N_2/H_2=200mL/200mL$ konstantem Gasfluss). Wurde danach wieder auf den vorherigen Zellbetrieb gewechselt, erholte sich die Spannung bei 0,5 A/cm^2 wieder auf einen vergleichbaren Wert (685 mV , ●) wie zu Beginn des Experiments.

Ähnliches Verhalten zeigen auch die iE-kurven in Abbildung 3.23, gemessen zu Beginn des Experiments (*), nach der Alterung (■) und nach dem Zyklisierungsexperiment (●). Zunächst sinkt die Leistung der MEA, vgl. *-Kurve mit der ■-Kurve, aber nach dem CV erholt sich die Zelle wieder ●-Kurve. Allerdings wird der Anfangszustand nicht vollkommen erreicht. Auch Impedanzspektren, welche zu den gleichen Zeitpunkten gemessen wurden, zeigen dieses Bild. Dies ist repräsentativ für eine Stromdichte von 0,5

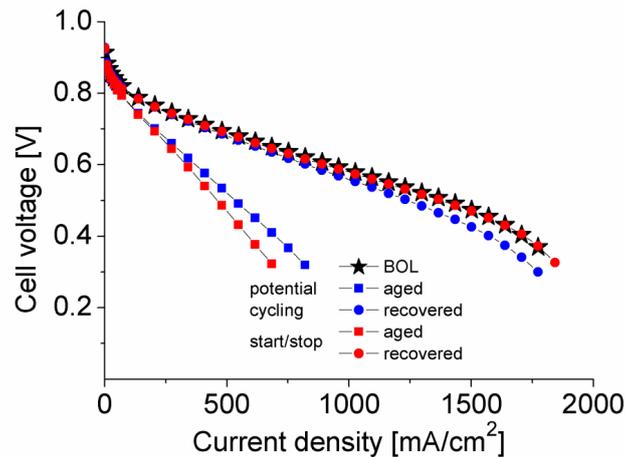


Abbildung 3.23: iE-Kurven zu dem Langzeitstabilitätstest aus Abbildung 3.22. Die Kurven wurden bei 80°C , 1 bar, $H_2/O_2=1,5/1,5$ Stöchiometrie und 100%/100% R.H. betrieben. Gemessen wurde je eine Kurve zu Beginn des Langzeitversuches (*), nach der Alterung (■, □) und nach Regeneration durch Zyklisierung mittels Stufenpotentiale (●) bzw. start/stop (○).

A/cm^2 in Abbildung 3.24 gezeigt. Der hochfrequente Halbkreis steigt von $38\text{ m}\Omega * cm^2$ zu Beginn des Experimentes (*) auf $403\text{ m}\Omega * cm^2$ nach der Alterung (■) an und sinkt nach dem Zyklisierungsexperiment (●) auf $80\text{ m}\Omega * cm^2$. Er bleibt somit größer als am Anfangszustand (*) der MEA. Wie bereits gezeigt, ist im vorliegenden System der hf Halbkreis auf Massentransportverluste der Anode zurückzuführen (Kapitel 3.6.3). Die Widerstände für die Kathode und die ohmschen Verluste ändern sich nicht im Laufe des Experiments.

Was geschieht nun beim Zyklisierungsexperiment? Betrachtet man den ersten Zyklendurchlauf der Zelle, so erscheint im Bereich von $590 - 770\text{ mV}$ ein oxidativer Peak, welcher vergleichbar mit einem CO-stripping Peak ($620 - 770\text{ mV}$) ist, s. Abbildung 3.25. Im zweiten und dritten Zyklendurchlauf ist kein Peak mehr vorhanden. Mit dem H_{UPD} Peak verhält es sich umgekehrt. Im ersten Durchlauf ist kein Peak vorhanden, und taucht erst im zweiten und dritten Durchlauf auf. Dies wird so interpretiert, dass die Anode zunächst mit CO bedeckt ist, und somit die Wasserstoffoxidation verhindert.

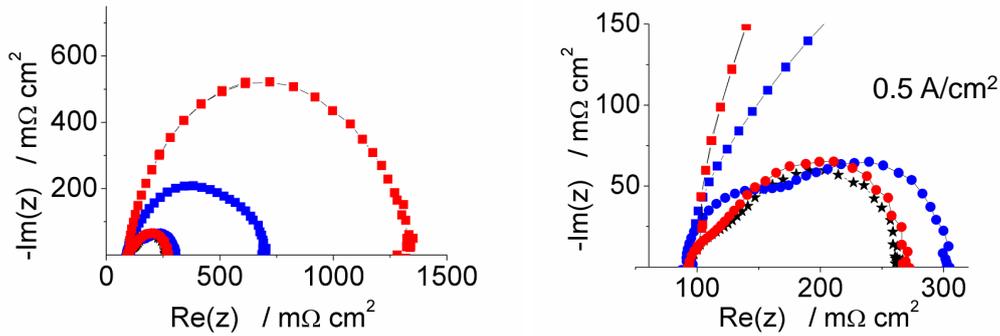


Abbildung 3.24: Links: Impedanzspektren zu den iE-Kurven aus Abbildung 3.23. Rechts: Vergrößerter Ausschnitt.

Erst nach Oxidation des COs im ersten Durchlauf, sind wieder aktive Zentren für die HOR im zweiten und dritten Durchlauf frei. Dieses Verhalten entspricht exakt dem eines CO-stripping Experiments. Somit kann auch die Regeneration der Zelle nach dem CV erklärt werden.

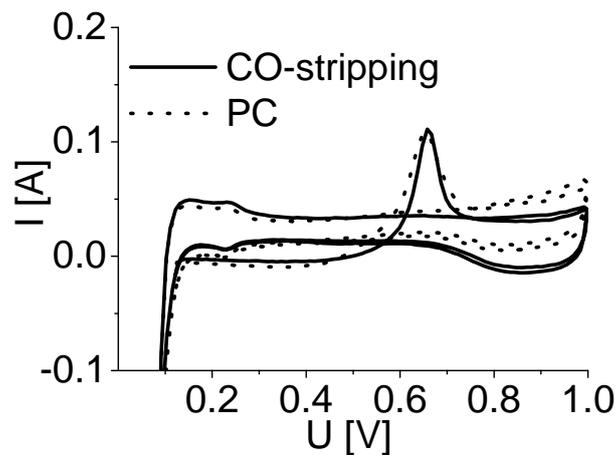


Abbildung 3.25: CVs einer MEA25 einmal nach der Alterung (gestrichelt Linie) und einmal nach einem CO-Stripping Experiment (durchgehende Linie).

Nach 980 h Betriebszeit wurde die gealterte MEA25 einem start/stop Experiment unterzogen. Dabei wurde die Anode 8 min lang mit 600 mL/min Luft und anschließend 8 min mit 600 mL/min H_2 gespült (Abbildung 3.23). Auch hier zeigt sich ein regeneratives

Verhalten der Zelle. Nach dem Experiment stieg die Zellspannung von 394 mV (\square) auf 693 mV (\circ) an, vergleichbar mit dem Anfangswert der Zelle (*). Im Unterschied zu den Zyklisierungsexperimenten sind jedoch die iE -Kurven und die Impedanzspektren bei $0,5 \text{ A/cm}^2$ zu Beginn des Experimentes (*) und nach start/stop (\circ) deckungsgleich (Abbildung 3.23 und 3.24). Auch die modellierten Werte für R_A sind nach st/st ($35 \text{ m}\Omega * \text{cm}^2$) identisch mit dem Anfangswert ($38 \text{ m}\Omega * \text{cm}^2$). Außerdem scheint die Zelle nach dem Zykeln mit ca. 1.22 mV/h schneller zu altern, als nach der start/stop Regeneration (0.56 mV/h), oder zu Beginn des Langzeitversuchs (0.4 mV/h), s. Abbildung 3.26. Es stellt sich deshalb die Frage, worin der Unterschied liegt zwischen der Regeneration nach dem Zykeln durch Stufenpotentiale und Start/Stop. Um diese Frage etwas einzugrenzen, wurden im nächsten Kapitel gezielte CO-Vergiftungsversuche durchgeführt.

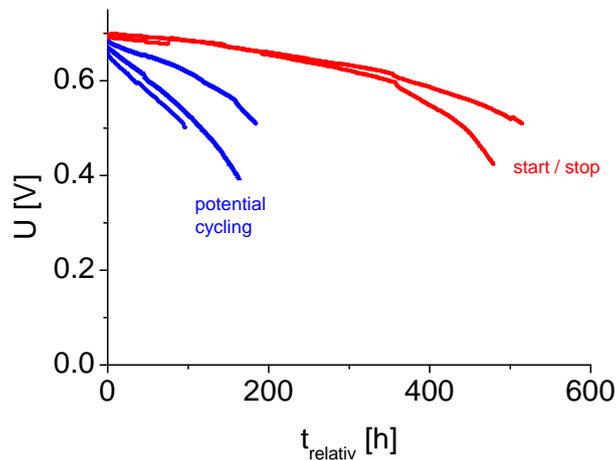
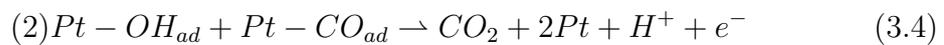
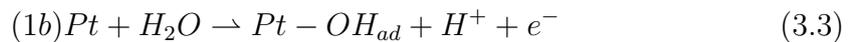
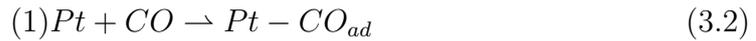


Abbildung 3.26: Spannungsabfall über die Zeit von MEA25 aus Abbildung 3.22 dargestellt auf einer relativen Zeitskala. Die Kurven starten jeweils nach der Regeneration.

3.7 CO-Vergiftung

Im folgenden Kapitel soll die Frage eingegrenzt werden, inwieweit es einen mechanistischen Unterschied zur Regeneration von CO-vergifteten gesputterten Anoden gibt. In der Literatur sind zwei Mechanismen bekannt: [125, 126]

a) Elektrochemische CO-Oxidation



b) Chemische Oxidation



or



Bei der Regeneration der Anode durch das Zykeln zwischen 80 *mV* und 1 *V* liegt nach gängiger Literatur der elektrochemische Mechanismus vor. Dies kann aber auch der Fall für die Regeneration nach Start/Stop sein. Wechselt man vom H_2 Betrieb auf Luft (O_2), dann steigt das Potential der Anode von ca. 0 *V* auf ca. 1 *V*. Dies erkennt man an einem Spannungsabfall der MEA25 von OCV (ca. 930 *mV*) auf 0 *V* erkennen. Wird anschließend wieder mit H_2 gespült, so fällt das Potential der Anode wieder auf 0 *V*, und die Spannung der MEA steigt wieder auf 930 *mV*. Da die Anode jeweils voll befeuchtet wird bzw. die Katalysatorschicht aufgrund der Nähe zur Membran stets H_2O sieht, können sich nach 3.2 auch OH-Spezies auf der Pt-Oberfläche bilden. Somit ist

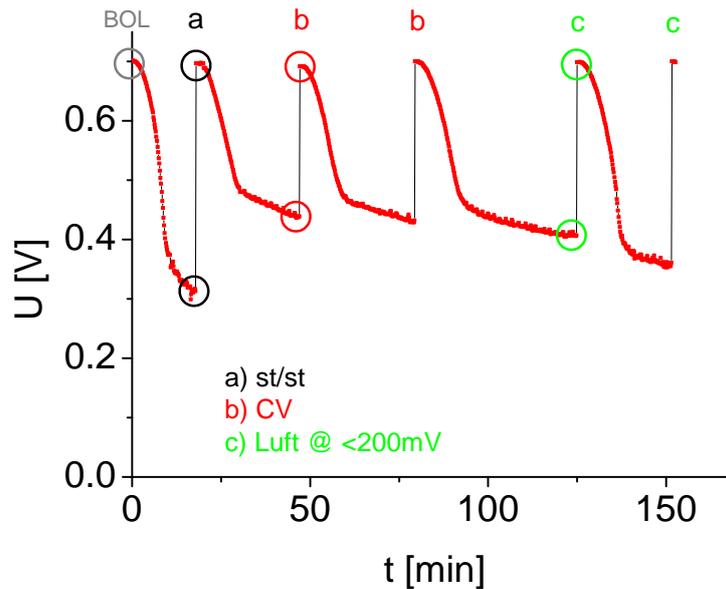


Abbildung 3.27: U-t-Kurve einer MEA25 betrieben bei $0,5 \text{ A/cm}^2$, 80°C , $100\%/100\%$ R.H. und $\text{H}_2/\text{O}_2 = 1.5/1.5$ Stöchiometrie. Die Anode wurde mit 12 ppm CO in H_2 vergiftet, und anschliessend durch Start/Stop (a), Zykeln der Anode zwischen 0,08-1 V (b), oder durch das Spülen der Anode mit Luft bei $<200 \text{ mV}$ regeneriert.

es auch möglich, dass beim Start/Stop die CO-Oxidation elektrochemisch abläuft. Der reine Einfluss des O_2 bleibt unklar. Um zwischen der elektrochemischen und der rein chemischen Oxidation zu unterscheiden, wurde deshalb im Folgenden noch ein dritter Regenerationsversuch durchgeführt. Hierbei wurde während des Spülens mit Luft das Potential der Anode unterhalb von 200 mV gehalten. Der genaue Ablauf des Experimentes wird im Folgenden dargestellt. Es sei angemerkt, dass im Folgenden Kapitel die Begriffe "Anode" und "Kathode" nicht im Sinne der IUPAC Definition verwendet werden, sondern die gesputterte Elektrode als "Anode" und die kommerzielle E-TEK Elektrode als "Kathode" bezeichnet wird.

Für die CO-Vergiftungsexperimente wurde eine MEA25 wie in Kapitel 3.2.1 beschrieben eingefahren, und anschließend ein Impedanzspektrum aufgenommen. Danach wurde die

Zelle mit 12 ppm CO in H_2 bei $0,5 A/cm^2$, 100%/100% R.H., $80C$ und $H_2/O_2 = 1.5/1.5$ Stöchiometrie betrieben. Die gewünschte CO-Konzentration wurde über einen Mix an H_2 4.5 und ein Spezialgas (100 ppm CO in H_2) über den Gasfluss eingestellt. Die CO-Konzentration wurde so gewählt, dass die Vergiftung der Anode schnell genug ist, um mehrere Vergiftungsversuche an einem Tag durch führen zu können. Wird die Anode jedoch durch eine zu hohe CO-Konzentration zu schnell vergiftet, kann es zu zyklischen Spannungsschwankungen kommen. [126, 127] Dies sollte vermieden werden.

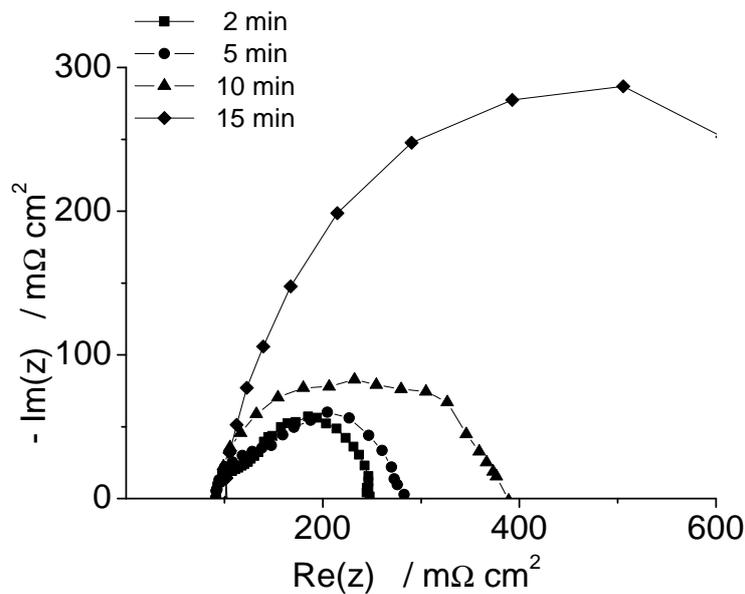


Abbildung 3.28: Impedanzspektren einer MEA25 gemessen zu unterschiedlichen Zeitpunkten, unter den Bedingungen aus Abbildung 3.27.

Der resultierende Spannungsverlauf der MEA bei $0,5 A/cm^2$ ist in Abbildung 3.27 gezeigt. Gleichzeitig wurde während einer Vergiftungsphase zu verschiedenen Zeitpunkten ein Impedanzspektrum aufgenommen (Abbildung 3.28). Man erkennt wiederum die beiden Halbkreise wie schon in den Kapiteln zuvor beschrieben (s. auch Abbildung 3.17). Mit zunehmender Zeit wächst der hf Halbkreis an. Dies kann wiederum als zunehmende CO-Vergiftung der Anode interpretiert werden. Modelliert man die Spektren nach dem bisherigen Modell, so steigen R_Ω und R_C um 15 bzw. $193 m\Omega * cm^2$ leicht an, während

R_A massiv um $741 \text{ m}\Omega * \text{cm}^2$ ansteigt (Tabelle 7.4). Der Spannungsverlust von 388 mV (Abbildung 3.27) kann somit durch die CO-Vergiftung bedingte Überspannung der Anode von 389 mV erklärt werden.

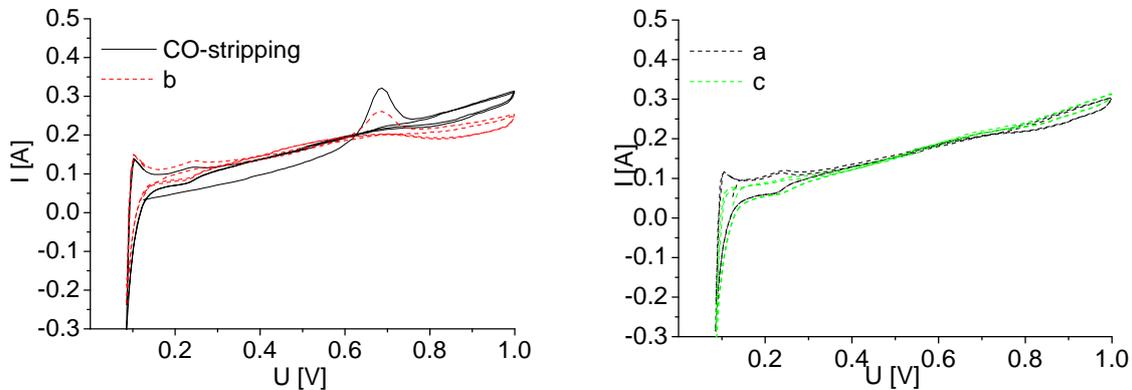


Abbildung 3.29: CVs der Anode von MEA25 aus Abbildung 3.27 a) nach der CO-Vergiftung und nach einem CO-stripping Experiment, und b) nach der Regeneration durch Start/Stop und dem Spülen mit Luft $<200 \text{ mV}$.

Nach der CO-Vergiftung wurde die Anode einmal durch Start/Stop (a), zweimal durch CV (b) und zweimal durch Luftspülung bei $<200 \text{ mV}$ (c) regeneriert. Im Fall a) wurde nach der Vergiftung auf OCV geschaltet und dann die Anode 8 min. mit Luft und anschließend 8 min. mit H_2 gespült (600 mL/min.). Dabei sank die Leerlaufspannung von ca. 910 mV auf 0 mV und stieg dann wieder auf 910 mV an. Im Fall b) und c) wurde die Zelle ebenfalls nach der Vergiftung auf OCV geschaltet. Danach wurde die Anode und Kathode mit N_2 gespült (600 mL/min.), dabei sank die Zellspannung auf 0 V . Anschließend wurde die Kathode mit H_2 gespült, wodurch die Zellspannung wieder auf ca. 110 mV anstieg. Der Fluss auf beiden Seiten wurde dann nach ca. 8 min. auf 200 mL/min. zurück geregelt. Bis hierhin ist der Ablauf des Experimentes für b) und c) identisch, und im folgenden unterscheiden sie sich.

Im Fall b) wurde die Anode dann dreimal zwischen 80 mV und 1 V gezykelt. Das resultierende CV ist in Abbildung 3.29 zu sehen. Man erkennt nach dem 1. Zykel einen oxidativen Peak zwischen $620 - 770 \text{ mV}$ (NHE), ähnlich dem eines CO-stripping Ex-

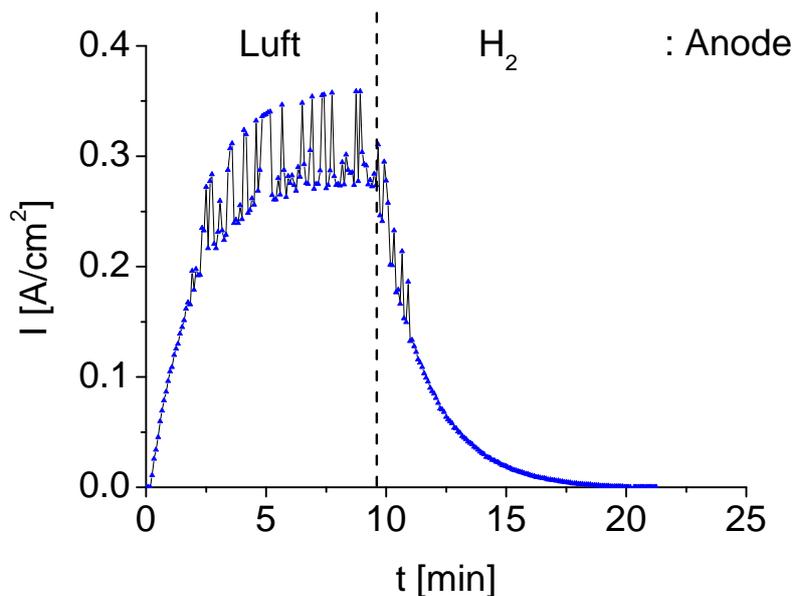


Abbildung 3.30: Verlauf der Stromdichte während des Spüls der CO vergifteten Anode von MEA25 mit Luft/ H_2 , 10 min./10 min., 80°C, 100%/100% R.H., Kathode: N_2 , $V < 200$ mV.

perimentes. Dieser Peak wurde auch bei den Langzeitversuchen beobachtet (Abbildung 3.25), und der Oxidation von CO zugeordnet. Das Peakintegral entspricht 68% des CO-stripping Peaks. Demnach hat sich zwar ein gewisser Prozentsatz an CO von der Pt-Oberfläche während der Spühlvorgänge gelöst, aber das CV zeigt trotzdem, dass nach den Spühlvorgängen b) und c) noch CO auf Pt gebunden ist.

Im Fall c) wurde die Anode ca. 8-10 min. mit Luft gespült, wobei das Potential der Anode auf < 200 mV gehalten wurde. Dabei kam es zu einem Anstieg des Stromflusses, welcher ab $0,2$ A/cm² das Oszillieren anfang, s. Abbildung 3.30. Der max. Stromfluss oszillierte dann zwischen $0,28$ - $0,36$ A/cm². Danach wurde die Anode 8-10 min. mit N_2 gespült, bis der Stromfluss komplett auf 0 A/cm² abfiel. Wird anschliessend die Anode zwischen $0,08$ - 1 V gezykelt, ist kein CO-Peak mehr zu erkennen, genauso wenig wie nach dem Start/Stop Experiment (Abbildung 3.29b)). Somit muss das CO durch den Sauerstoff oxidiert worden sein, da die Spannung stets < 200 mV war. Demnach führt auch

der rein chemische Mechanismus (3.7) zu einer Regeneration der Anode, wie auch der elektrochemische (3.7). Dies zeigt sich auch in Abbildung 3.27, da nach der Regeneration der Spannungswert bei $0,5 \text{ A/cm}^2$ jeweils vergleichbar ist mit dem Anfangswert (s. a. Tabelle 7.4).

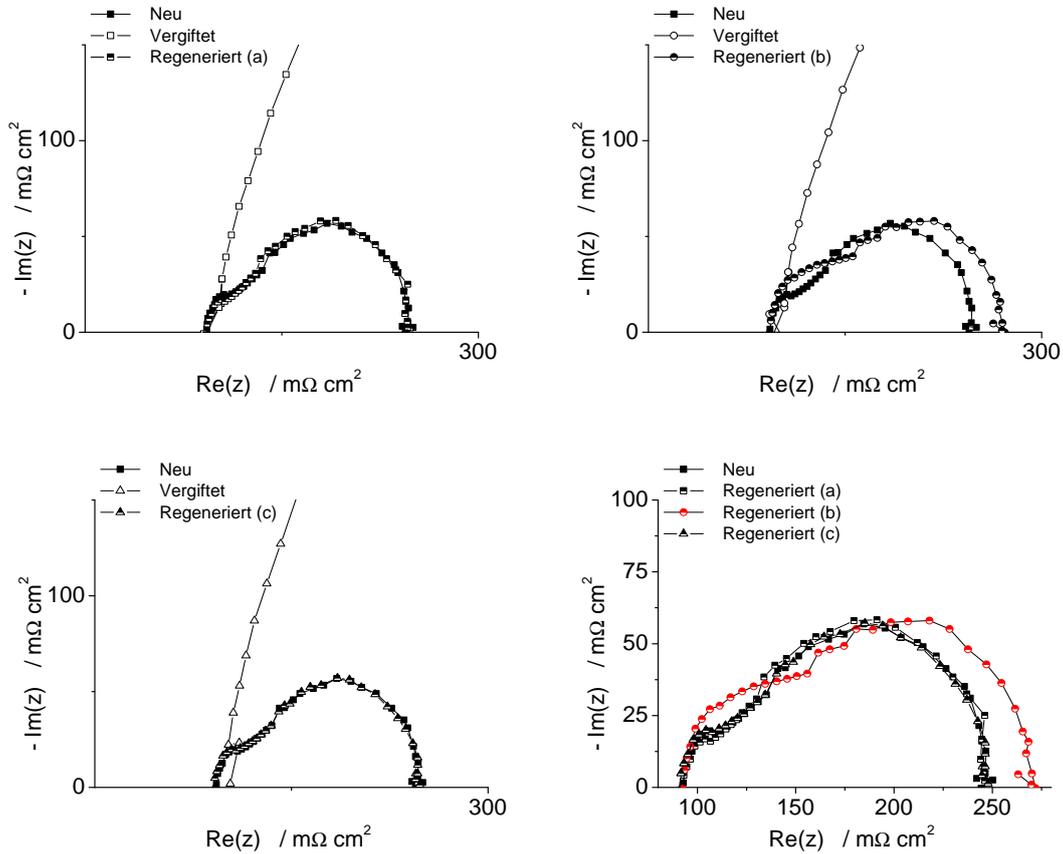


Abbildung 3.31: Impedanzspektren von MEA25 aufgenommen bei $0,5 \text{ A/cm}^2$, zu den Bedingungen aus Abbildung 3.27. a)-c) jeweils zu Beginn des CO-Vergiftungsexperimentes, nach der Vergiftung, und nach der Regeneration, d) Vergleich des ungealterten mit den jeweiligen Regenerationszuständen.

Bei näherer Betrachtung erkennt man jedoch, dass nach der Regeneration durch CV ein um wenige mV kleinerer Spannungswert erreicht wird, als am Anfang des Experimentes oder nach a) bzw. c). Dies spiegelt sich auch in den Impedanzspektren wieder, welche am Anfang des Experimentes und jeweils nach der CO-Vergiftung, sowie nach der

Regeneration bei $0,5 \text{ A/cm}^2$ aufgenommen wurden (Abbildung 3.31 a)-c)). Man sieht in allen drei Experimenten einen starken Anstieg des hf Halbkreises, verursacht durch die CO-Vergiftung. Nach der Regeneration ist dieser für Start/Stop und dem Spülen mit Luft $<200 \text{ mV}$ wieder komplett identisch mit dem Halbkreis zu Beginn des Experiments, während für die Regeneration durch CV der Anfangszustand nicht erreicht werden kann. Die Simulationen zeigen, dass in diesem Fall R_A um einen Faktor 1,6 höher ist, als R_A zu Beginn des Experiments. Die Werte für R_Ω und R_C hingegen bleiben für alle Experimente konstant (s. Tabelle 7.4). Dies verdeutlicht in graphischer Weise auch der Vergleich zwischen den Spektren zu Beginn des Experiments und nach den div. Regenerationsversuchen in Abbildung 3.31. Der Spannungsunterschied von 8 mV kann also durch den erhöhten Durchtrittswiderstand R_A erklärt werden (8 mV).

Somit zeigen die CO-Vergiftungsversuche ein ähnliches Bild wie die Langzeitstabilitätsversuche aus Kapitel 3.6.4 in Bezug auf die Impedanzspektren, und folglich der iE-Charakteristiken. Obwohl beide Mechanismen, elektrochemisch und rein chemisch, zur gewünschten Regeneration führen, ergibt sich ein Unterschied im Zustand der Anoden. Worauf dieser Unterschied zurückzuführen ist, ist nicht klar. Ein Hinweis könnte jedoch eine Arbeit von Hendriksen und Frenken liefern. [126] Diese haben CO-Oxidationsversuche mit O_2 auf einem idealen Pt(110) Katalysator mittels STM untersucht (152°C). Dabei stellten sie fest, dass sich die Pt-Oberfläche durch den Eintrag von O_2 verändert. Während ohne Sauerstoff ein rein metallischer Katalysator vorliegt, bildet sich eine Pt-Oxidschicht ab einem gewissen O_2 -Oberflächenbedeckungsgrad. Sie zeigten eine erhöhte CO-Oxidationsrate für die Pt-Oxidschicht, sowie eine grössere Rauheit der Pt-Oberfläche. Anhand der vorliegenden Daten kann ein genauer Grund für die Unterschiede zwischen Regeneration a), c) mit b) nicht erklärt werden. Hierfür müsste man auf Experimente mit Modellkatalysatoren im Flüssigelektrolyten ausweichen, und zusätzlich oberflächenspezifische Analysemethoden nutzen.

Zeigte sich bei den Langzeitversuchen auch ein Unterschied in der Spannungsabnahme nach Start/Stop bzw. am frischen Katalysator und nach CV (Abbildung 3.26), konnte dies bei den CO-Vergiftungsversuchen nicht beobachtet werden (Abbildung 3.32). Die

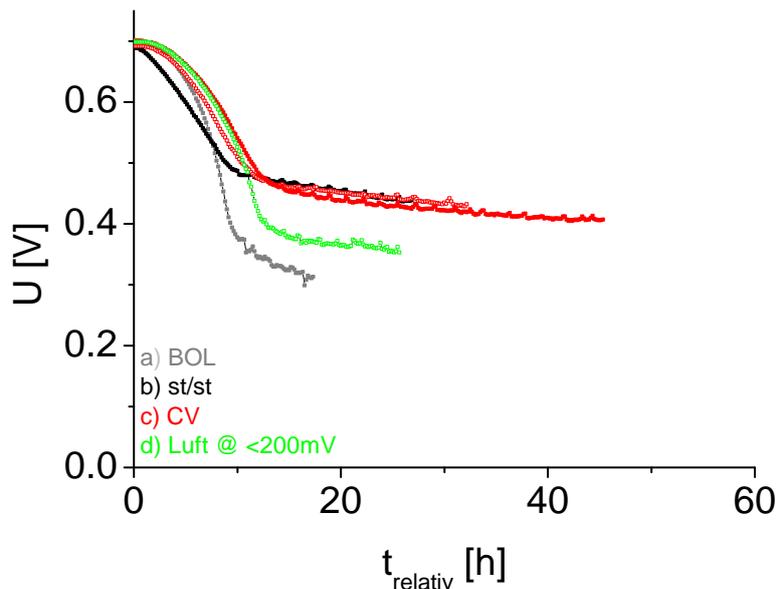


Abbildung 3.32: Verlauf der Zellspannung von MEA25 mit der Zeit der CO-Vergiftung.

Abklingrate ist bei allen Kurven gleich, während die Spannung von 0-10 min. rapide fällt, flacht der Spannungsabfall nach 10 min. ab, und nähert sich einem konstantem Wert. Lediglich die untere Spannungsuntergrenze unterscheidet sich. So erreicht diese die tiefsten Werte mit dem frischen Katalysator, gefolgt von der Regeneration c). Die Zustände nach der Regeneration a) und b) weisen die höchsten Werte für die Spannungsuntergrenze auf. Da die Versuche alle an der selben Elektrode durchgeführt wurden, kann es sich hierbei aber auch um Hystereseeffekte handeln, z.B. bedingt durch die Korrosion des Kohlenstoffträgermaterials. Schlussfolgerungen aus dieser Grafik wären höchst spekulativ, und sollen deshalb hier nicht weiter betrachtet werden.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass CO-vergiftete gesputterte Anoden auch rein chemisch mittels O_2 regeneriert werden können. Somit könnte die PEFC kontrolliert herunter gefahren und die Anode von CO befreit werden, ohne gleichzeitig die Start/Stop induzierten Schäden an der Kathode zu verursachen. Spekulativ bleibt die Frage, welcher Oxidationmechanismus bei Start/Stop bevorzugt wird. Vermutlich handelt es sich um ein Zusammenspiel von beiden Mechanismen. So könnten auf der CO reichen Pt-Oberfläche

zunächst OH Spezies nach Mechanismus 3.7 gebildet werden. Mit zunehmender O_2 Bedeckung wird jedoch dann Mechanismus 3.7 bevorzugt. Es könnte dann zur Bildung der PtO_2 Schicht im Fall von Start/Stop kommen, und dies wäre dann ein Unterschied zu dem CV regenerierten Katalysator. Dies müsste aber weiter untersucht werden.

3.8 Zyklisierungsversuche

Es wurde ein beschleunigter Alterungstests einer MEA25 und einer MEA500 durchgeführt. Die Testbedingungen wurden einer Empfehlung des DOE entnommen, und sind in Kapitel 3.2.4 beschrieben. Der Alterungstest soll ein einfaches Fahrverhalten eines PEFC- betriebenen PKWs simulieren. Dieser Versuch wird normalerweise zum Testen der Kathode verwendet, da die Alterungsprozesse wie Pt-Auflösung, Agglomerat Bildung oder Ostwald'sche Reifung hauptsächlich an der Kathode ablaufen (Kapitel 2.5.1). Aufgrund der Alterung der Kathode sinkt deren elektrochemisch aktive Oberfläche A_{ESA} , was wiederum zu einer Leistungsabnahme der gesamten PEFC führt. Effekte auf der Anode sind zu vernachlässigen, da hier Pt von einem kinetischen Gesichtspunkt betrachtet im Überschuss vorliegt ($100 \mu g_{Pt}/cm^2$), s. auch Kapitel 1.3.4. Das bedeutet, eine geringere Abnahme von A_{ESA} der Anode sollte gegenüber der starken Abnahme von A_{ESA} der Kathode auch zum Ende des Experimentes keinen zusätzlichen Einfluss auf die Leistung der PEFC haben. Das folgende Experiment soll zeigen, dass dies auch bei gesputterten Anoden mit geringer A_{ESA} so ist. Das heißt, die erwähnten Alterungsprozesse für Platinkatalysatoren führen aufgrund der Alterung der Kathode, nicht aber der Anode, zu einer Abnahme der PEFC Leistung. Somit sollte eine Reduzierung der Pt-Beladung der Anode in Bezug auf die beschriebenen Alterungsprozesse zu keiner zusätzlichen Leistungsabnahme einer PEFC nach deren Alterung führen.

Nach 0, 1.000, 5.000, und 10.000 Zyklen wurde jeweils A_{ESA} für die Kathode und die Anode von MEA25 und MEA500 mit CO-stripping bestimmt, sowie eine iE-Kurve gemessen. Die relative Abnahme ($A_{ESA,rel}$) von A_{ESA} bezogen auf A_{ESA} zu Beginn des

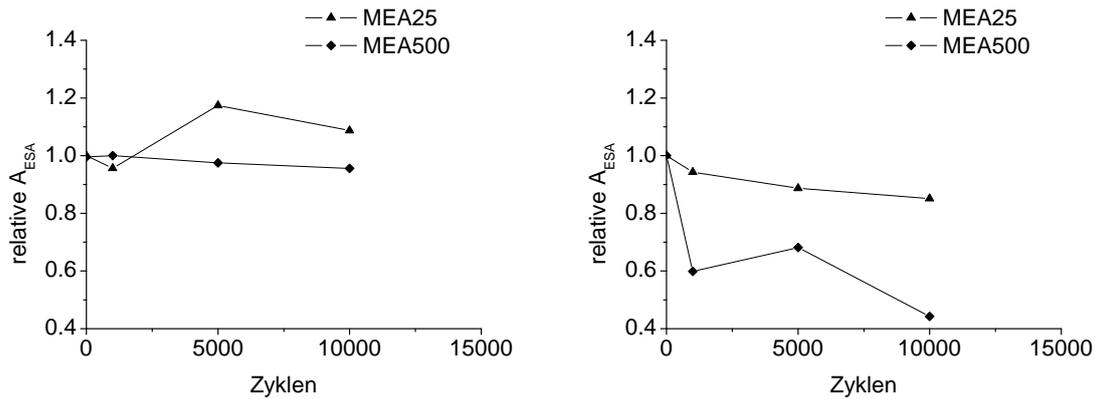


Abbildung 3.33: Verlauf der relativen elektrochemisch aktiven Oberfläche $A_{ESA,rel}$ einer MEA25 und MEA500 mit der Zyklenzahl, a) gemessen an der Anode bzw. b) der Kathode. Ein Zyklus wird beschrieben durch eine stufenweise Änderung der Spannung von OCV nach 0,6 V (30s/30s) bei 80°C, 1 bar, 100%/100% R.H. und $H_2/O_2=500/250$ mL/mL konstantem Gasfluss. $A_{ESA,rel}$ gibt A_{ESA} des jeweiligen Zyklus bezogen auf A_{ESA} zu Beginn des Experiments wieder.

Experiments (0 Zyklen) ist in Abbildung 3.33 gezeigt. Für MEA25 zeigt die Kathode bzw. Anode eine Abnahme von A_{ESA} nach 10.000 Zyklen um 15% bzw. 0%, während für MEA500 die Abnahme bei 44% bzw. 4% liegt. Das Experiment zeigt somit, dass der beschleunigte Alterungsversuch keinen Einfluss auf die elektrochemisch aktive Oberfläche der Anode hat, weder für die tintenbasierte, noch für die gesputterte. Lediglich die Kathode altert für beide MEAs in gleichen Teilen. Somit hat die gesputterte Anode auch keinen zusätzlichen Einfluss auf den Alterungsprozess der Kathode. Etwaige Leistungsverluste der MEAs müssten demnach auf die Kathode zurückgeführt werden. Vergleicht man jedoch die iE -Kurven für MEA25 und MEA500 nach 0 bzw. 10.000 Zyklen, erkennt man für beide MEAs keinen wesentlichen Leistungsverlust nach der Alterung (Abbildung 3.34 oben). Eine Begründung hierfür wird an dieser Stelle nicht erbracht, und stattdessen auf Kapitel 5 verwiesen. Es sei jedoch erwähnt, dass die gezeigten Kurven für EOL nach dem Reinigen der Kathode und Anode durch Zyklovoltammetrie zwischen

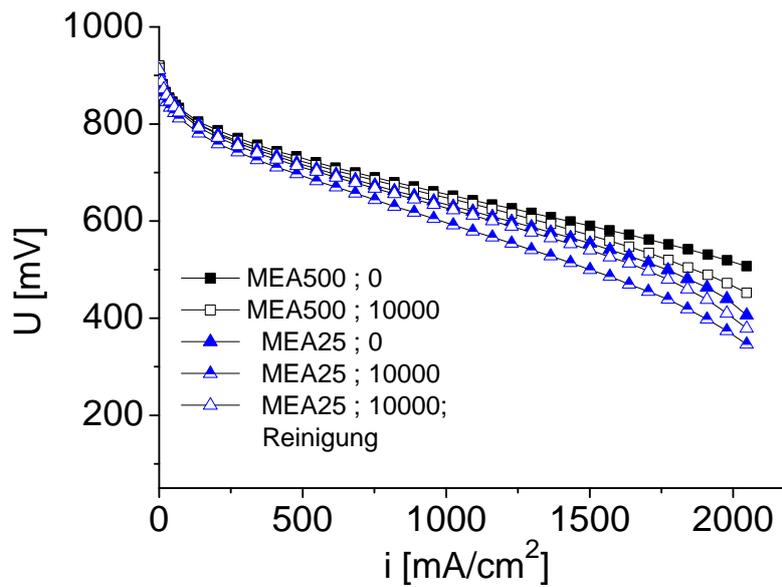


Abbildung 3.34: iE-Kurven für MEA 25 und MEA500 nach 0 und 10000 Zyklen, sowie nach dem Reinigen der Kathode und Anode von MEA500 nach der Alterung.

80 mV und 1 V , also nach dem CO-stripping Experiment, gemessen wurden. Werden die iE-Kurven vor dem CO-stripping Experiment gemessen, zeigt sich eine kleine Leistungsabnahme, s. Abbildung 3.34 unten. Dieser Effekt wurde jedoch in diesem Kapitel nicht weiter untersucht. Vermutlich handelt es sich aber um eine Verschmutzung bzw. Vergiftung der Anode durch CO, da in diesen Experimenten ebenfalls mit Wasserstoff 4.5 gearbeitet wurde.

4 Kathode

4.1 Motivation

In diesem Kapitel sollen gesputterte Elektroden als Kathoden für die PEFC untersucht werden. Die grundlegende Motivation der Pt Einsparung ohne Leistungseinbussen und Stabilitätsverlust bleibt die gleiche wie für die Anode. War dies auf Grund der hohen HOR Reaktionskinetik ein leichtes Ziel, ist dies viel schwieriger für die Kathode aufgrund der langsamen ORR zu erreichen. Versucht man Pt einzusparen, führt dies zu einer kleineren A_{ESA} und somit direkt zu einer Abnahme der Zellspannung, da die ORR die limitierende Reaktion ist. Wege um dies zu umgehen, sind z.B. der Einsatz von Core-Shell-Partikeln, Pt-Legierungen oder dünnen Schichten. [20] In diesem Kapitel wird letzteres versucht, d.h. durch sputtern von dünnen Pt Schichten leistungsstarke Katalysatoren herzustellen. Die Vorteile des Sputterns sollen auch für die Kathode genutzt werden.

In diesem Kapitel werden deshalb gesputterte Pt-Katalysatoren einmal als Modellsystem auf einer rotierenden Scheibenelektrode untersucht, aber auch in einer PEFC. Darüber hinaus sollen Lösungsansätze aufgezeigt werden, wie man eine hohe A_{ESA} für die Kathode erzielen könnte, trotz Reduzierung der Pt-Beladung.

4.2 Experimentanteil

4.2.1 Präparation und Charakterisierung der gesputterten

Modellelektroden

Zunächst wurde das Pt-Trägermaterial präpariert, dabei wurden 75 mg Vulkan XC72 mit 100 μl Nafion-117 (5%, Fluka) und 25 ml 2-Propanol vermischt. Anschliessend wurde die Dispersion 10 min lang im Ultraschallbad bei 60°C behandelt, und danach 10 min bei 40°C und 100 rpm gerührt. Im Wechsel folgten dann unter den beschriebenen Bedingungen 10 min Ultraschall, 10 min Rühren, 120 min Ultraschall, 10 min Rühren und abschließend 180 min Ultraschall. Dann wurden je 20 μl der Suspension auf eine blank polierte Scheibenelektrode aufgetropft und über Nacht bei RT und Ar-Atmosphäre im Exikator getrocknet. Dabei ist entscheidend, dass die resultierende Kohlenstoffschicht die Elektrode vollständig und homogen bedeckt. Dies wurde für jede Probe im Mikroskop sicher gestellt. Zuletzt wurden je 5 Proben mit einer Pt-Beladung von 2, 10, 20, 100 und 500 $\mu\text{g}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2$ gesputtert.

Zu jeder Beladung wurden dann 3-5 Elektroden in einem speziellen 3-Elektrodenaufbau in HClO_4 vermessen. Die entsprechende Gaszufuhr für die Sättigung des Elektrolyten erfolgte durch zwei Pipetten am Rand der Glaszelle. Zunächst wurde für jede Probe die HOR bestimmt. Danach folgte die Bestimmung von A_{ESA} mittels CV bei gesättigter N_2 Lösung, im Bereich von 0-1,2 V (RHE), und $v = 5 \text{ mV/s}$. Anschliessend wurde die ORR bestimmt, und die resultierenden RDE-Kurven iR-korrigiert. Die Auswertung folgt dann Kapitel 2.1.4. Gemessen wurde bei Raumtemperatur und Umgebungsdruck.

4.2.2 Präparation und Charakterisierung der gesputterten

Kathoden und MEAs in der PEFC

Die MEAs wurden wie in Kapitel 3.2.1 beschrieben hergestellt, mit dem Unterschied, dass die gesputterten Elektroden als Kathoden eingesetzt wurden, und die kommerziellen

E-TEK Elektroden als Anoden. Die MEAs mit Kathoden Beladungen von 5, 15, 25, 50, 100 und 500 $\mu\text{g}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2$ werden im fortlaufendem Text mit MEA5, MEA15, MEA25, MEA50, MEA100 und MEA500 bezeichnet. Die MEA mit kommerziellen Elektroden (BASF, E-TEK division, Typ LT140EWSI, 500 $\mu\text{g}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2$) wird, im Vergleich zu den gesputterten Elektroden, in diesem Kapitel mit MEA-E TEK abgekürzt.

Es wurden auch MEAs mit PtCo_x Kathoden in gleicher Weise hergestellt. Dabei wurden abwechselnd eine Schicht Pt, dann zwei Schichten Co und anschliessend wieder ein Schicht Pt aufgesputtert. Dies ergibt dann eine theoretische Schichtstruktur von $\text{N}^*\text{Pt}/\text{Co}/\text{Co}/\text{Pt}$ (Abbildung 4.1). Das Verhältnis von Pt zu Co wurde mittels RBS auf dem sich ebenfalls in der Sputterkammer befindlichen Si-Chip bestimmt. Nach diesen Ergebnissen besitzt eine Schicht Pt theoretisch eine Dicke von 2,5 nm. Jede Probe besitzt die gleiche Menge an Pt (20 Schichten) und folglich eine reine Pt-Beladung von 100 $\mu\text{g}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2$. Bei Co hängt dies von der Sputterleistung ab. Für das atomare Verhältnis von Pt zu Co von 1/3, 1 oder 3 erhält man theoretische Schichtdicken für Co von 0,75, 2,5 bzw. 7,5 nm bei Sputterleistungen für Co von 23, 70 bzw. 210 W. Die MEAs werden im folgenden mit $\text{PtCo}_{1/3}$, PtCo und PtCo_3 bezeichnet.

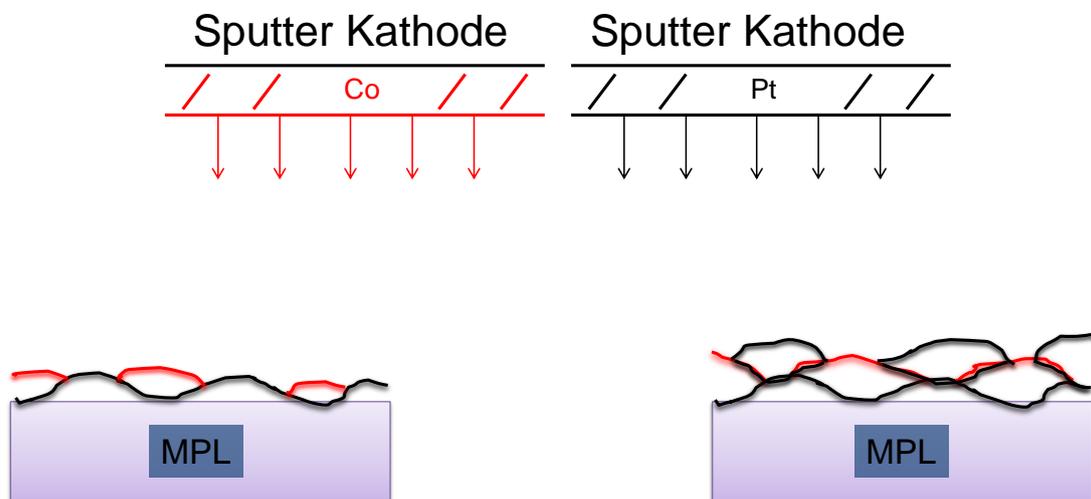


Abbildung 4.1: Veranschaulichung des Sputterprozesses der PtCo_y Proben.

Die MEAs wurden über Nacht für ca. 20 h bei 0,1 A/cm^2 , 80°C, Umgebungsdruck,

100%/100% R.H., H_2/O_2 Betrieb mit 600mL/600mL konstantem Fluss eingefahren. Wasserstoff (4.5) und Sauerstoff (2.5) von Messer-Griesheim dienen als Reaktionsgase. Bei den Angaben zur Beladung handelt es sich wie gehabt um ungefähre Werte. Die durchschnittlichen Werte mit der jeweiligen Standardabweichung können in Tabelle 7.6 gefunden werden. Die elektrochemische Charakterisierung der Kathoden erfolgte nach dem gleichen Schema wie für die Anoden (Kapitel 3.2.3). Lediglich der Gasfluss bei der Messung der EIS und der iE-Kurven wurde auf dem Maximum der Anlage bei 600mL/600mL H_2/O_2 betrieben.

4.3 Pt-Modellelektroden

Untersuchungen im Flüssigelektrolyten mit rotierenden Scheibenelektroden ermöglichen einen präziseren experimentellen Zugang zu den kinetischen Eigenschaften von gesputterten Pt-Elektroden im Gegensatz zu jenen am PEFC Teststand. Zum einen kann hier das Elektrodenpotential der Arbeitselektrode (im Fall der PEFC die Kathode) exakter bestimmt werden, da gegen eine Referenzelektrode gemessen werden kann. Zum anderen bietet die RDE Messung die Möglichkeit i_k und die massentransportlimitierte Stromdichte i_m zu separieren. Deshalb wurde in dieser Arbeit auf ein Pt-Elektroden-Modellsystem zurückgegriffen, um die erzielten Ergebnisse dann als Grundlage für den Vergleich mit den Kathodenexperimenten in der PEFC zu verwenden.

Zunächst wurde A_{ESA} für die verschiedenen Pt-Beladungen 2, 10, 20, 100, und 200 $\mu g_{Pt}/cm^2$ bestimmt. Die resultierenden CVs, eines pro Probe, sind in Abbildung 4.2 a) dargestellt. Man erkennt klar den Anstieg der H_{UPD} Flächen im Bereich von 50 - 400 mV. Die resultierenden elektrochemisch aktiven Flächen A_{ESA} und die spezifischen Flächen A_{Spez} sind als Balkendiagramme in Abbildung 4.2 b) bzw. c) dargestellt. Die roten Balken stellen dabei die Werte da, die anhand der H_{UPD} -Flächen berechnet wurden. Die grünen Balken wurden nach Abzug eines Pt freien CVs einer Elektrode mit reinem Kohlenstoffträgermaterial ermittelt. Rote und grüne Balken stellen somit einen

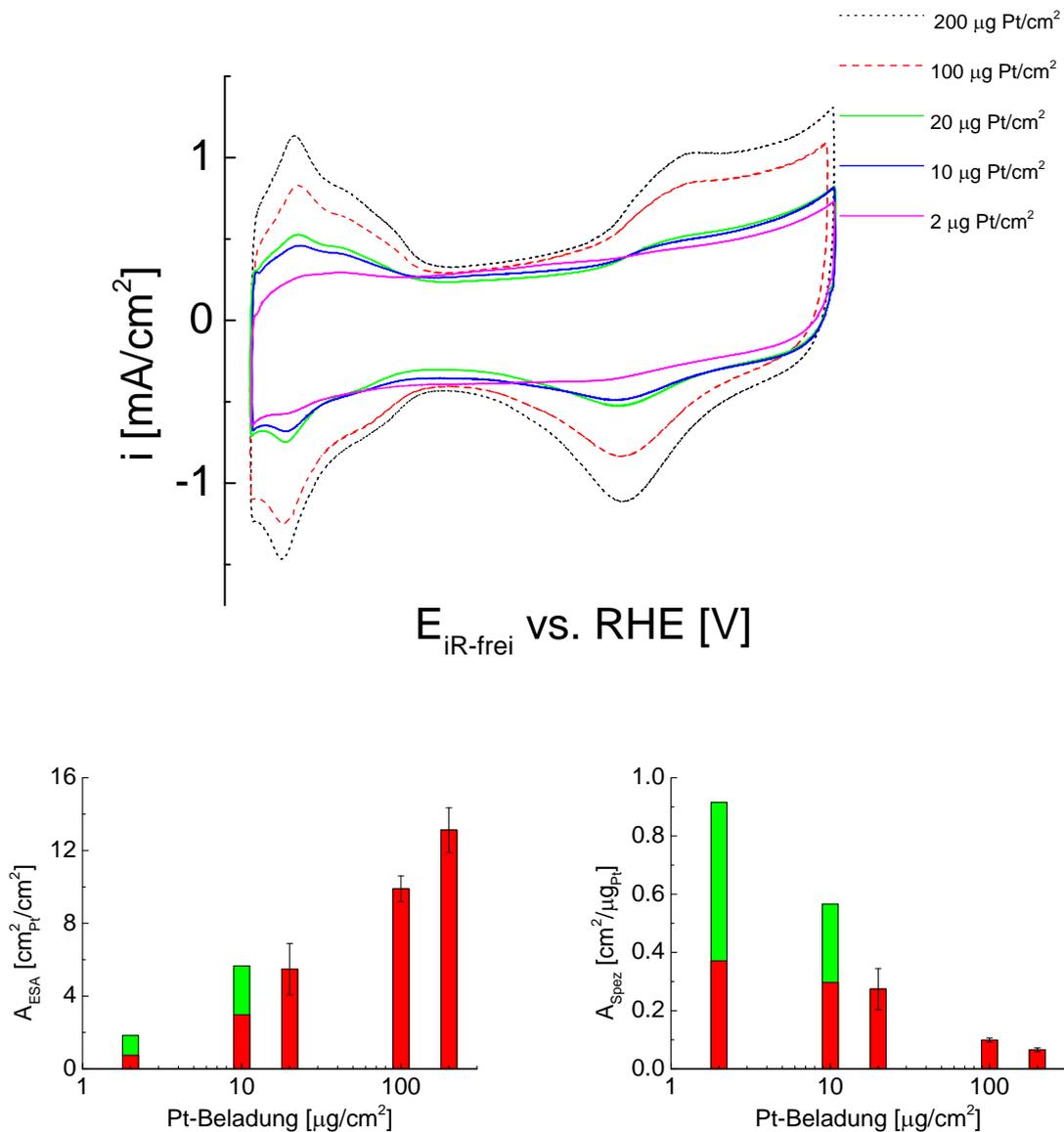


Abbildung 4.2: a) Zykelvoltammogramme verschiedener Modellelektroden mit Pt-Beladungen von 2, 10, 20, 100 und 500 $\mu\text{gPt}/\text{cm}^2$. b) Balkendiagramme von A_{ESA} und c) A_{Spez} der entsprechenden Pt-Beladungen. Die roten Balkendiagramme wurden durch Integration der H_{UPD} Fläche ermittelt. Die grünen Diagramme wurden für die 2 und 10 $\mu\text{gPt}/\text{cm}^2$ durch Integration der H_{UPD} Fläche nach Abzug eines CVs einer Probe mit Pt freiem Kohlenstoffträgermaterial ermittelt.

minimalen und einen maximalen Wert für A_{ESA} bzw. A_{Spez} dar. Grund für die grosse Differenz in den Werten ist, dass die RDE Methode bei den geringen Beladungen von 2 und 10 $\mu\text{g}_{Pt}/\text{cm}^2$ an Ihre Grenzen stösst. Der kapazitive Untergrundstrom des Kohlenstoffträgermaterials beträgt bei diesen Beladungen fast 90% des Gesamtstromes. Eine Berechnung des Verhältnisses Integral H_{UPD} zu Integral DS ergab 8%. Ein Messfehler von 10% aufgrund des DS Untergrundstromsignals entspricht dann aber genau einem Messfehler von 100% des H_{UPD} Integrals. Deshalb wurden bei diesen und den 10 $\mu\text{g}_{Pt}/\text{cm}^2$ Proben ein CV einer Probe mit Pt freiem Kohlenstoffträgermaterial abgezogen.

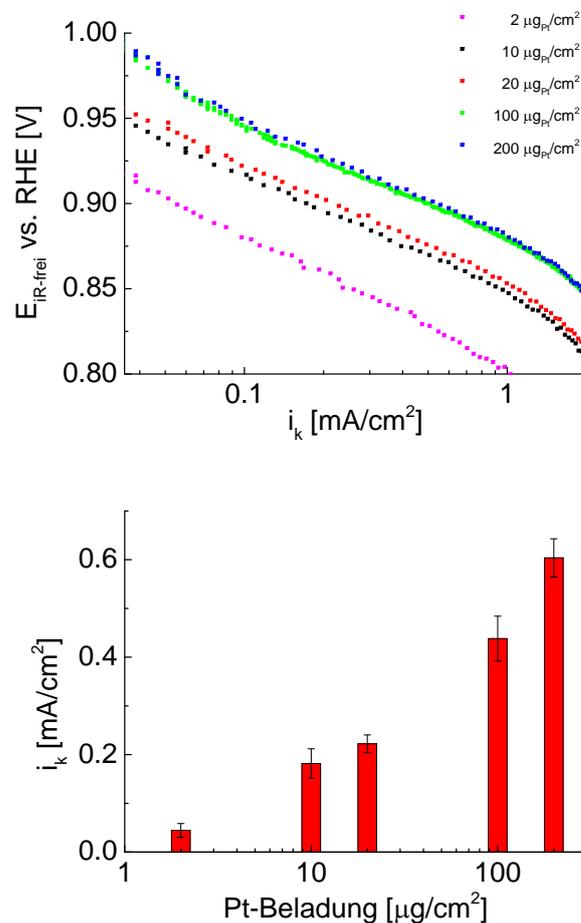


Abbildung 4.3: a) Tafelgeraden der Aktivitäten von verschiedenen Modellelektroden mit Pt-Beladungen von 2, 10, 20, 100 und 500 $\mu\text{g}_{Pt}/\text{cm}^2$ (RT, Umgebungsdruck). b) Balkendiagramme zu den Aktivitäten entnommen für $V=0,9V$.

Wie auch schon bei den gesputterten MEAs (Kapitel 3.4), zeigt sich ein logarithmischer Zusammenhang zwischen der Pt-Beladung und A_{ESA} . Allerdings weisen die Modellelektroden höhere Werte für A_{ESA} bei entsprechender Ladung auf als in der PEFC (Vgl. Tabelle 7.6 mit 7.5). Dies obwohl in der Literatur gezeigt wurde, dass A_{ESA} eines Katalysators ermittelt durch CO-stripping in der Regel höher liegt als durch die Bestimmung mit H_{UPD} . [128] Für eine Beladung von $100 \mu g_{Pt}/cm^2$ beträgt A_{ESA} der MEAs 49% der Modellelektroden. Für eine Beladung von $3 \mu g_{Pt}/cm^2$ in der PEFC bzw. $2 \mu g_{Pt}/cm^2$ für die Modellelektrode beträgt A_{ESA} der PEFC gerade noch 26% des Wertes für die Modellelektrode. Ein möglicher Grund für die höheren Werte von A_{ESA} für die Modellelektroden ist vermutlich die bessere Kontaktierung des Katalysators im Flüssigelektrolyten im Vergleich zu Nafion. Hieraus kann man schliessen, dass durch das Heisspressen der Elektrode 26-67% des gesputterten Pt elektrochemisch angebunden ist.

Zur Bestimmung der kinetischen Parameter der ORR für gesputterte Pt-Modellelektroden wurde wie in Kapitel 4.2.1 beschrieben RDE-Kurven bei verschiedenen Winkelgeschwindigkeiten gemessen, für Pt-Beladungen von 2, 10, 20, 100, und $200 \mu g_{Pt}/cm^2$. Aus den gewonnen Daten wurden dann die Koutecky-Levich-Plots erstellt, und hieraus der Tafelplott für i_k ermittelt (Abbildung 4.3 a)), s. Kapitel 2.1.4. Dabei ergaben sich gemessene Levich-Konstanten von $4,3 - 4,5 \cdot 10^{-2} mA * rpm^{0,5}$. Diese Werte vergleichen sich gut mit dem theoretischen Wert von $4,5 \cdot 10^{-2} mA * rpm^{0,5}$. Dieser wurde von Stamenkovic et al. [129] für einen Vierelektronen Prozess ($n=4$) anhand von Literaturwerten nach Formel 2.7 berechnet, mit $c_0=1,26 \cdot 10^{-3} mol/L$, $D = 1,93 \cdot 10^{-5} cm^2/s$ und $\nu=1,009 \cdot 10^{-2} cm^2/s$. Aufgrund des linearen Verhaltens des Koutecky-Levich-Plots scheinen die RDE-Messungen sinnvoll zu sein, und es liegt eine O_2 -Reaktionskinetik 1.Ordnung vor. Aus den Tafelgeraden wurden dann die kinetischen Stromdichten bei $0,9 V$ zum Vergleich der einzelnen Katalysatoren ermittelt und als Balkendiagramm in Abbildung 4.3 b) dargestellt. Man erkennt eine logarithmische Zunahme der Aktivitäten mit zunehmender Pt-Beladung, entsprechend der logarithmischen Zunahme von A_{ESA} .

Teilt man die Stromdichten durch die jeweilige Pt-Beladung kommt man auf die massenspezifischen kinetischen Stromdichten $i_{k,mass}$. Diese sind als Tafelplot in Abbildung

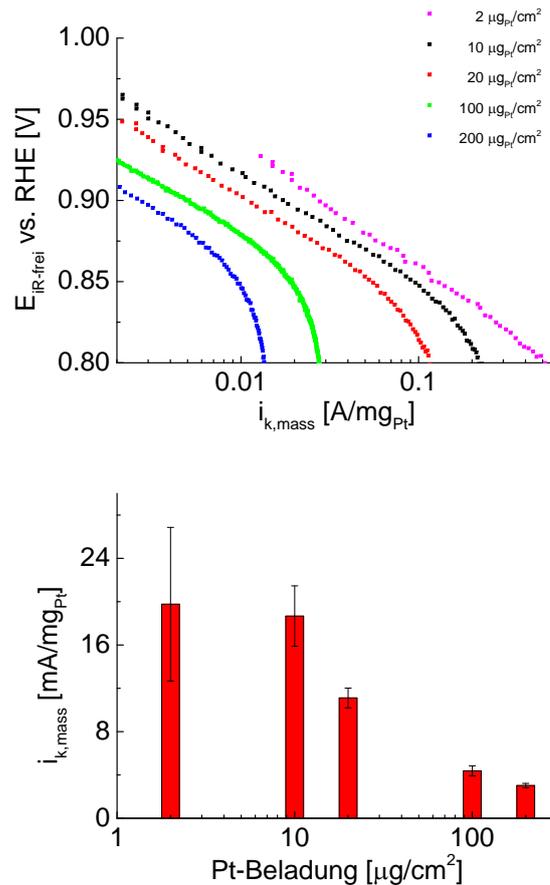


Abbildung 4.4: a) Tafelgeraden der massenspezifischen Aktivitäten von verschiedenen Modellelektroden mit Pt-Beladungen von 2, 10, 20, 100 und 500 $\mu\text{g}_{Pt}/\text{cm}^2$. b) Balkendiagramme zu den massenspezifischen Aktivitäten entnommen für $V=0,9V$.

4.4 a) zu sehen. Die entsprechenden Werte für die Tafelsteigungen für unterschiedliche Pt-Beladungen sind in Tabelle 7.5 zusammengefasst. Die Werte liegen in der Gegend von $-2,3 \cdot (RT/F) = -59 \text{ mV/dec}$ und sind somit vergleichbar mit Literaturwerten für den Pt-Einkristall, [130] polykristallinem Pt, [131] kohlenstoffgeträgertem Pt, [66], Pt/Vulcan Filmen [75] und einer Pt/Nafion Grenzschicht. [132, 133]

Um die Aktivitäten der Modellelektroden mit Katalysatoren aus der Literatur zu vergleichen, zieht man die Werte für $i_{k, mass}$ bei 0,9 V heran. Diese sind in Tabelle 7.5 zu finden, und als Balkendiagramm in Abbildung 4.4 b). Somit ist der Wert für 10 $\mu\text{g}_{Pt}/\text{cm}^2$ von

18,7 mA/mg_{Pt} etwas niedriger als bei Pt/Vulkan Filmen (23 mA/mg_{Pt} ; 14 $\mu g_{Pt}/cm^2$; 60°C), [75] geträgertem Pt in der PEFC (25 mA/mg_{Pt} ; 60°C), [60] und Gasdiffusions Elektroden in H_2SO_4 (20 mA/mg_{Pt} ; 50°C). [66]

Wie erklärt sich nun der Verlauf des Balkendiagramms? Dies soll Anhand von Abbildung 4.5 anschaulich erklärt werden. Hierzu ein kurzer Exkurs. Für CL mit ideal dispergierten Pt-Nanopartikeln besteht ein linearer Zusammenhang zwischen der Pt-Masse, A_{ESA} , und der Aktivität i_k . Hierbei wurde die Näherung gemacht, dass jedes Katalysatorpartikel gleich gross ist, und die gleiche Aktivität besitzt. Somit bleiben die Werte für $i_{k, mass}$ und $i_{k, spez}$ für jede Beladung identisch. Ideale Tinten wären ein Beispiel für dieses System.

Schlecht dispergierte Systeme wie Sputterkatalysatoren verhalten sich anders. Aufgrund der Agglomeratbildung bis hin zur Filmbildung steigt A_{ESA} nicht mehr linear an. Somit steigt aber auch i_k nicht mehr linear an. Die Werte für $i_{k, spez}$ bleiben dann natürlicherweise die gleichen, jedoch kommt es zu einer Abnahme von $i_{k, mass}$. Für das vorliegende System besteht ein logarithmischer Zusammenhang zwischen der Pt-Beladung, und damit Masse und A_{ESA} (Abbildung 4.6). Wie bereits erwähnt, liegt das an der zunehmenden Agglomerat- und Filmbildung des Systems. Stark vereinfacht müsste dann auch i_k logarithmisch mit der Pt-Beladung zusammenhängen. Dies ist nach Abbildung 4.3 auch der Fall. Somit müsste $i_{k, mass}$ mit steigender Pt-Beladung logarithmisch sinken. Dies ist auch der Fall ab einer Beladung von 10 $\mu g_{Pt}/cm^2$. Für Beladungen ab 2 $\mu g_{Pt}/cm^2$ gilt dies nicht mehr. Dies kann zum einen an dem Fehler liegen, welchen man für die Bestimmung von i_k für diese Proben macht, zum anderen ist die Dispersion der Pt-Nanopartikel bei diesen Beladungen noch sehr hoch und es besteht ein linearer Zusammenhang zwischen A_{ESA} und Pt-Beladung. Somit sollte $i_{k, mass}$ auch vergleichbar für diese geringen Beladungen sein. Dies ist auch der Fall, und ist in Abbildung 4.4 zu sehen.

Die Tafelgeraden für die flächenspezifischen Aktivitäten $i_{k, spez}$ sind in Abbildung 4.7 a) dargestellt. Die entsprechenden Werte für $i_{k, spez}$ bei 0,9 V sind als Balkendiagramme in 4.7 b) dargestellt. Nach der Theorie sollte $i_{k, spez}$ auch für gesputterte Katalysatoren unabhängig von der Beladung gleich bleiben, da $i_{k, spez}$ das Verhältnis der logarithmisch

| Hohe Dispersion | |  |  |  |
|-----------------|---------------|---|---|---|
| m_{Pt} : | m | | 5 m | 10 m |
| A_{ESA} : | F | | 5 F | 10 F |
| i_k : | A | | 5 A | 10 A |
| $i_{k, mass}$: | $\frac{A}{m}$ | | $\frac{A}{m}$ | $\frac{A}{m}$ |
| $i_{k, spez}$: | $\frac{A}{F}$ | | $\frac{A}{F}$ | $\frac{A}{F}$ |

| Geringe Dispersion: | |  |  |  |
|---------------------|---------------|---|---|---|
| m_{Pt} : | m | | 5 m | 10 m |
| A_{ESA} : | F | | 3 F PGE | 4 F PGE |
| i_k : | A | 3 A | 4 A 6 A | 4 A 6 A 8 A |
| $i_{k, mass}$: | $\frac{A}{m}$ | 0,6 $\frac{A}{m}$ | 0,8 1,2 $\frac{A}{m}$ | 0,4 $\frac{A}{m}$ 0,6 0,8 $\frac{A}{m}$ |
| $i_{k, spez}$: | $\frac{A}{F}$ | $\frac{A}{F}$ | 1,33 2 $\frac{A}{F}$ | $\frac{A}{F}$ 1,5 2 $\frac{A}{F}$ |

Abbildung 4.5: Stark vereinfachte Darstellung des Zusammenhanges zwischen der Katalysatormasse m_{Pt} , A_{ESA} , i_k , $i_{k, mass}$ und $i_{k, spez}$ für Systeme mit hoher Dispersion (Tinten), und geringer Dispersion (Sputterkatalysatoren). Für Agglomerate und dünne Filme kann es zu einer Zunahme der Aktivität des Katalysators kommen aufgrund des Partikelgrösseneffektes (PGE). Die Zahlen sind fiktiv zur Veranschaulichung gewählt. Hell rote bzw. dunkel rote Zahlen entsprechen den fiktiven Werten für einen schwach bzw. stark ausgeprägten PGE.

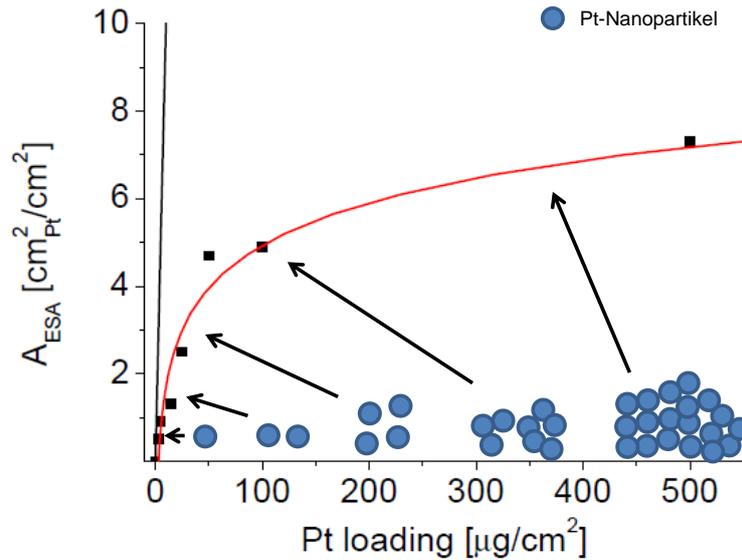


Abbildung 4.6: Zusammenhang zwischen linearem und logarithmischem Wachstum von A_{ESA} bzw. der Katalytischen Aktivität i_k . Ist das System gut dispergiert, nimmt A_{ESA} und i_k linear zu. Kommt es zur Agglomerat- bzw. Filmbildung, sinkt die Zunahme von A_{ESA} und i_k bei entsprechender linearen Zunahme der Pt-Masse.

wachsenden Aktivität i_k und der ebenfalls logarithmisch wachsenden elektrochemisch aktiven Fläche A_{ESA} darstellt. Dies trifft jedoch nicht zu. Je nachdem wie A_{ESA} für die 2 und 10 $\mu\text{g}_{Pt}/\text{cm}^2$ Proben ermittelt wurden, steigt $i_{k,spez}$ mit zunehmender Pt-Beladung (grüne Balken) oder sinkt bis zu einer Beladung von 20 $\mu\text{g}_{Pt}/\text{cm}^2$ und steigt danach wieder an (rote Balken). Der Grund für das Verhalten der roten Balken liegt an dem Fehler den man bei der Bestimmung von A_{ESA} für kleine Pt-Beladungen macht. Dieser hat dann einen entsprechenden Einfluss auf die Werte für $i_{k,spez}$. Die Methode trifft hierbei auf Ihre Grenzen für Beladungen $<10 \mu\text{g}_{Pt}/\text{cm}^2$. Traut man den grünen Balken, so kann die Zunahme an $i_{k,spez}$ jedoch erklärt werden. Grund hierfür könnte der sogenannte Partikelgrösseneffekt sein. [20, 134, 135]

Gasteiger et al. zeigten, dass beim Übergang von Pt-Nanopartikeln (Partikeldurchmesser von 2-6 nm), zu Pt-Black (Partikeldurchmesser von 10-20 nm), zu einer glatten Pt-

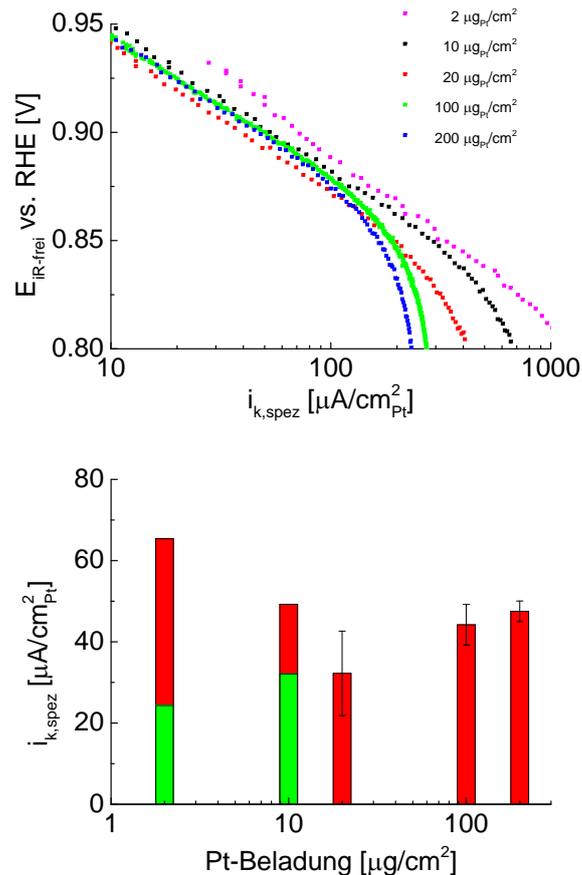


Abbildung 4.7: a) Tafelgeraden der flächenspezifischen Aktivitäten von verschiedenen Modellelektroden mit Pt-Beladungen von 2, 10, 20, 100 und 500 $\mu\text{g}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2$. b) Balkendiagramme zu den flächenspezifischen Aktivitäten entnommen für $V=0,9\text{V}$.

Oberfläche (Pt-Scheibe; Partikeldurchmesser von hunderte nm) die flächenspezifische Aktivität zunimmt. [20, 45] Wie in Kapitel 3.3 gezeigt wurde, setzt für gesputterte Pt-Elektroden mit zunehmender Pt-Beladung eine zunehmende Pt-Agglomeratbildung bis hin zur Pt-Filmbildung ein. Dies könnte somit auch die erhöhte flächenspezifische Aktivität von gesputterten Elektroden bei hoher Beladung erklären.

Als mögliche Ursache für diesen Partikelgrösseneffekt wird eine Partikelgrössen induzierte Änderung des OH_{ad} Adsorptionspotentials genannt. [134, 136, 137] Gasteiger et al. [20] zeigten, dass Pt-Nanopartikel ein um ca. 65 mV kleineres Adsorptionspotential als Pt-

Black aufweisen. Der Bedeckungsgrad der Pt-Katalysatoroberfläche mit OH_{ad} Spezies ist deshalb für Pt-Nanopartikel grösser als für Pt-Partikel mit größerem Durchmesser. Da die OH_{ad} Spezies einen negativen Effekt auf die ORR hat, sinkt somit auch die Aktivität der Pt-Nanopartikel, und somit auch die flächenspezifische Aktivität $i_{k,spez}$. Die Bildung von Pt-Oxid läuft dabei nach folgender Gleichung ab (s. Gleichung 3.4, Kapitel 3.7):

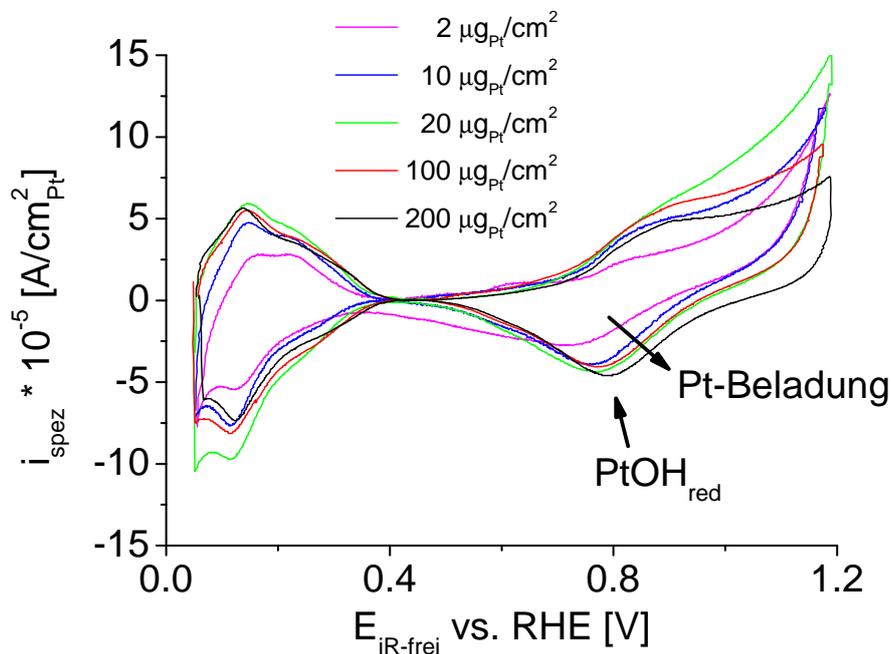


Abbildung 4.8: Doppelschicht korrigierte CVs der Originale aus Abbildung 4.2.

Um der Frage nachzugehen, ob das auch bei den gesputterten Elektroden der Fall ist, wurden die CVs aus Abbildung 4.2 zunächst auf die jeweilige elektrochemische Fläche A_{ESA} normiert und dann DS korrigiert. Dabei wurde für jedes CV die Stromdichte i_{DS} , welche der elektrochemischen DS zugerechnet wird, abgezogen (s. Abbildung 2.1). Die resultierenden CVs sind in Abbildung 4.8 zu sehen. Wie bereits erwähnt, würde

diese Korrektur für die $2 \mu\text{g}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2$ Proben zu großen Fehlern in der Berechnung von A_{ESA} führen. Es wurde deshalb bei dieser Probe ein CV einer Probe mit Pt freiem Kohlenstoffträgermaterial abgezogen.

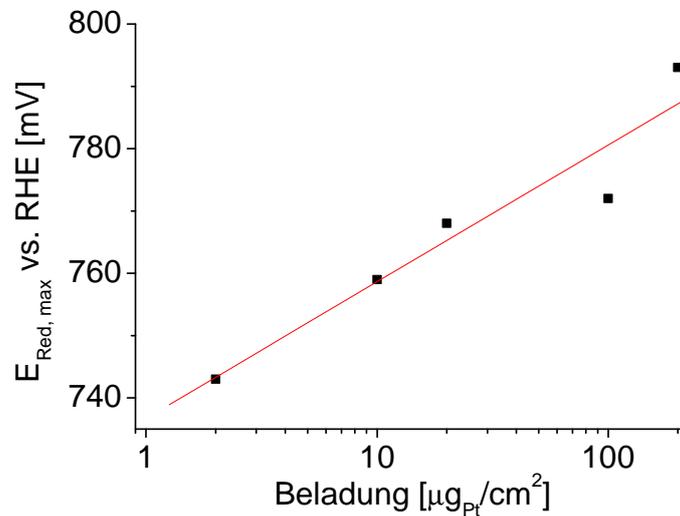


Abbildung 4.9: Maximas der PtOH Reduktionspeaks aufgetragen gegen die Pt-Beladung. Die Peaks wurden anhand von Abbildung 4.2 ermittelt.

Betrachtet man nun die Maximas der reduktiven PtOH_{ad} -Peaks $E_{\text{Red,max}}$, so sieht man einen Schift von niedrigeren zu höheren Potentialen bei zunehmender Pt-Beladung. Es zeigt sich ein logarithmischer Zusammenhang zwischen den Peakmaximas und der Beladung (Abbildung 4.9). Pro Dekade steigt $E_{\text{Red,max}}$ um 22 mV . Von 2 auf $200 \mu\text{g}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2$ nimmt $E_{\text{Red,max}}$ somit um 44 mV zu. Es zeigt sich qualitativ somit eine ähnliche Verschiebung wie sie auch von Gasteiger et al. gesehen wurde ($65 \text{ mV}/\text{dec}$ Partikelgrösse). [20] Diese lässt für die gesputterten Systeme dadurch erklären, dass bei kleineren Beladungen die Pt-Katalysatoroberfläche leichter oxidiert wird, da hier überwiegend Pt-Nanopartikel vorliegen. Mit zunehmender Beladung setzt jedoch eine zunehmende Pt-Agglomerat- und Filmbildung ein, und die Pt-Oxidbildung wird erschwert. Somit verschiebt sich der Onset der PtOH Bildung zu höheren Potentialen. Das gleiche gilt dann auch für die Reduzierung von PtOH_{ad} . In dieser Arbeit wurde die Auswertung der Reduktionspeaks

bevorzugt, da der Effekt hier deutlicher zu sehen ist. Der diskutierte Fehler bei der Korrektur für die $2 \mu\text{g}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2$ Probe hat auf die Lage der Potentiale nur einen geringen Einfluss von 2-3 mV. Die gesputterten Systeme mit Beladungen $>100 \mu\text{g}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2$ würden demnach der Morphologie von Pt-Black ähnlich sein.

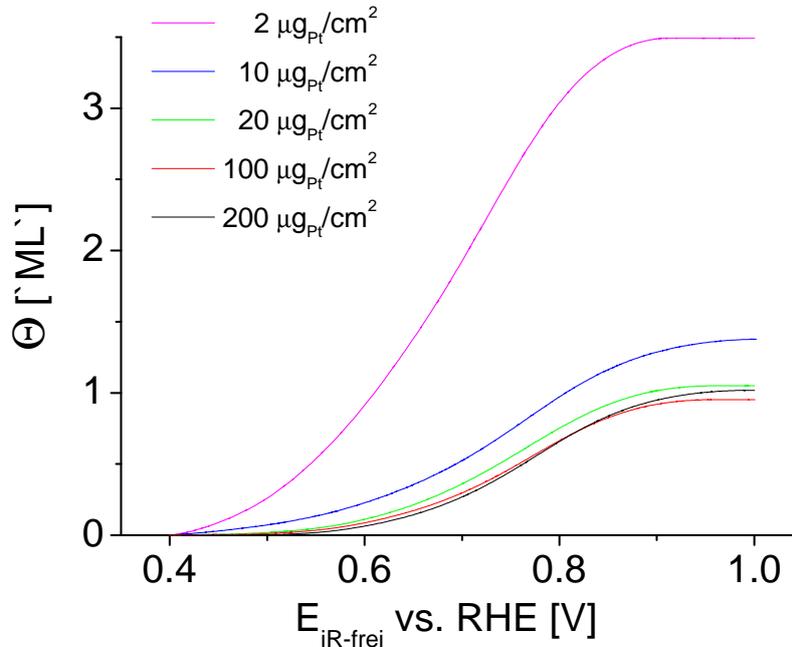


Abbildung 4.10: PtOH-Bedeckungsgrad ermittelt aus den Integralen der CVs aus Abbildung 4.9.

Anhand der Integrale der Reduktionspeaks lässt sich der $PtOH_{ad}$ Bedeckungsgrad mit folgender Formel abschätzen:

$$\Theta = \frac{\int i_{spez}(E)dE}{v * 210C/cm_{Pt}^2} \quad (4.2)$$

Hierbei ist i_{spez} die flächenspezifische Stromdichte, E das Elektrodenpotential, und v die Vorschubgeschwindigkeit. Integriert wurde zwischen 0,4-1 V. Die resultierenden Bedeckungsgrade, ausgehend von 0% Bedeckung bei 0,4 V, sind in Abbildung 4.10 gegen das Potential aufgetragen. Man erkennt einen klaren qualitativen Trend von wachsender PtOH Bedeckung bei Verringerung der Pt-Beladung. Die Kurve für die $2 \mu\text{g}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2$ Pro-

be zeigt sehr extreme Werte. Diese sind auf Grund des besprochenen Fehlers für i_{spez} mit Vorsicht zu bewerten. Die Kurve zeigt jedoch klar den qualitativen Trend der PtOH Bildung. Mit zunehmendem PtOH Bedeckungsgrad sinkt somit die oberflächenspezifische Aktivität $i_{k,spez}$ für kleine Beladungen im Vergleich zu hohen Beladungen. Dies weil bei geringen Beladungen überwiegend 2 nm grosse Pt-Nanopartikel vorliegen. Bei hohen Beladungen bildet sich ein partikulärer Film, ähnlich Pt-Black. Somit können die Ergebnisse aus Abbildung 4.7 qualitativ in Zusammenhang mit der Arbeit von Gasteiger et al. [20] gebracht werden. Die einsetzende Pt-Agglomeratbildung ab Pt-Beladungen $>100 \mu g_{Pt}/cm^2$ führt somit zu einem Anstieg von $i_{k,spez}$.

4.4 Pt-Elektroden in der PEFC

Um die Relevanz von gesputterten Kathoden in der Praxis zu untersuchen, wurden MEAs mit unterschiedlicher Pt-Kathodenbeladung in einen PEFC- Teststand eingebaut (Kapitel 4.2.2). Nach dem Einfahren wurden die iE-Kurven gemessen, s. Abbildung 4.12. Vergleicht man die iE-Kurven von MEA500 mit MEA-E TEK, so beträgt die Stromdichte bei 0,65 V für MEA500 lediglich 32% von MEA-E TEK. Verringert man die Pt-Beladung weiter auf $100 \mu g_{Pt}/cm^2$, so sinkt der entsprechende Wert nur auf 27% von MEA-E TEK, dies obwohl die Beladung um 80% reduziert wurde. Erst für MEA5 kommt es zu einer weiteren starken Abnahme der Leistung (3% von MEA-E TEK). Dies kann wiederum durch die Betrachtung von A_{ESA} erklärt werden (Abbildung 3.8 a)). Während A_{ESA} für MEA5 und MEA100 um einen Faktor 5 zunimmt, steigt sie für MEA100 und MEA500 nur um einen Faktor 1,6 weiter an. Für hohe Beladungen ist man weit von dem linearen Verhalten entfernt (Abbildung 4.6). Der Unterschied von A_{ESA} zwischen MEA500 und MEA-E TEK bezieht sich hingegen auf einen Faktor 15, da die tintenbasierte Kathode von MEA-E TEK hoch dispergiertes Pt aufweisen.

Trotz der zum Teil sehr geringen Beladungen von $25 \mu g_{Pt}/cm^2$ lassen sich mit den gesputterten Kathoden Stromdichten über $1,5 A/cm^2$ bei ca. 400 mV ziehen. Dies ist

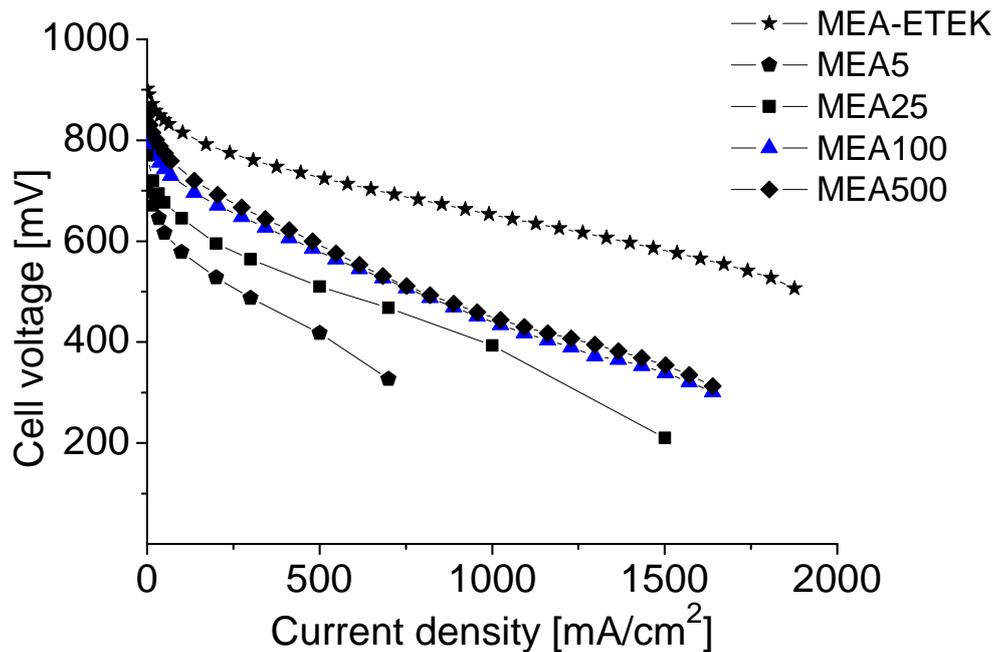


Abbildung 4.11: iE-Kurven von gesputterten Kathoden mit einer Beladung von $5 \mu\text{gPt}/\text{cm}^2$ (MEA5), $25 \mu\text{gPt}/\text{cm}^2$ (MEA25), $100 \mu\text{gPt}/\text{cm}^2$ (MEA100) und $500 \mu\text{gPt}/\text{cm}^2$ (MEA500). MEA-ETEK und die jeweiligen Anoden hatten eine Beladung von $500 \mu\text{gPt}/\text{cm}^2$ (kommerzielle Elektroden), gemessen nach dem Einfahren, bei 80°C , 1 bar , $100\%/100\%$ R.H. und $\text{H}_2/\text{O}_2 = 1.5/1.5$ Stöchiometrie.

erfreulich, da ein weitaus größerer Spannungsverlust bei geringer Pt-Beladung erwartet wurde. [109] Somit weisen die gesputterten Elektroden zwar eine im Vergleich zu ETEK geringe Leistungsdichte pro geometrischer Fläche auf, jedoch besitzen sie eine höhere Leistungsdichte pro Masse Pt, s. Abbildung 3.8 b). Dies macht sie für die Anwendung im Automobil uninteressant, da man hier hohe Leistungen $>40 \text{ kW}$ bei möglichst kleiner PEFC-Stapel Größe erreichen möchte. Für Anwendungen im unteren Leistungsbereich könnten die Elektroden jedoch aufgrund der geringen Pt-Beladung, und somit des sehr geringen Preises, interessant sein.

Im folgendem wird die Kinetik von gesputterten Kathoden in der PEFC abgeschätzt,

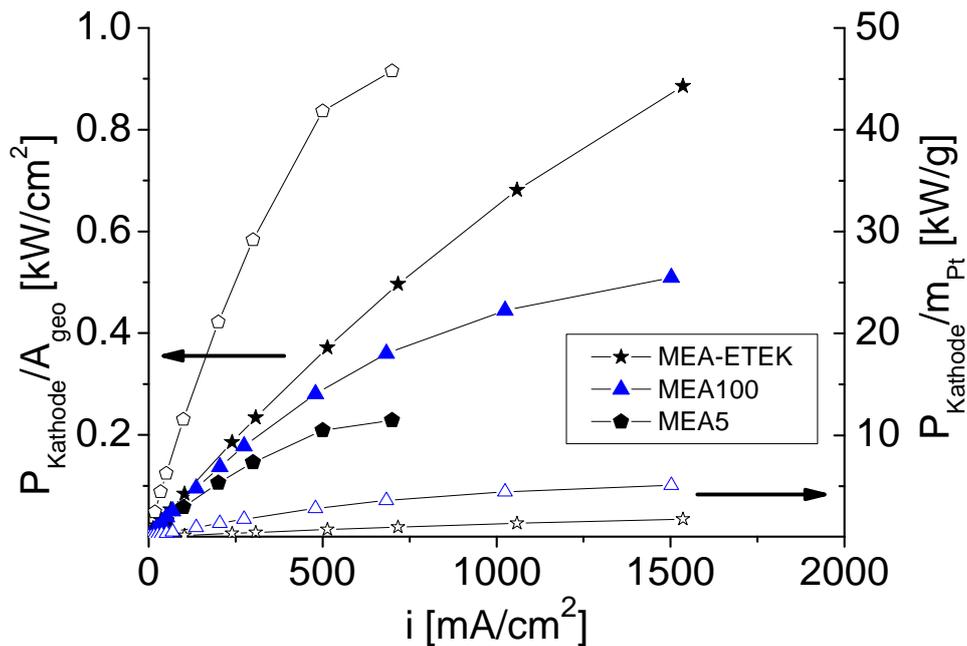


Abbildung 4.12: Zelleistungen bezogen auf die Kathoden Pt-Beladung für MEA5, MEA100 und MEA-ETEK, korrespondierend den iE -Kurven aus Abbildung 4.12.

und mit den Ergebnissen der Modellelektroden im Flüssigelektrolyten in Bezug gebracht. Deshalb wurden die iE -Kurven der PEFC Versuche iR -korrigiert. Der Wert für R_{Ω} wurde aus den simultan aufgenommenen Impedanzspektren ermittelt. Der Einfluss der Wasserstoffpermeation wurde auf 1 A/cm^2 geschätzt (S. Abbildung 2.2), und ebenfalls berücksichtigt. Ein durch Massentransport bedingter Einfluss ist für Stromdichten $<0,5 \text{ A/cm}^2$ zu vernachlässigen, da die Stöchiometrie λ hier für H_2 bzw. O_2 Werte von 6-175 bzw. 12-345 erreicht. Die erhaltenen Tafelsteigungen sind in Tabelle 7.6 zusammengefasst. Die Ergebnisse aus den Experimenten in der PEFC und für die Modellelektroden soll aus folgenden Gründen nur qualitativ miteinander verglichen werden. Erstens wurden die Experimente in der PEFC bei 80°C und die der Modellelektroden bei RT durchgeführt. Des Weiteren gibt es keine echte Referenzelektrode für die PEFC Versuche. Die Ermittlung des Kathodenpotentials wurde über die Annahme genähert, dass der anodisch bedingte Spannungsabfall zu vernachlässigen ist. Somit entspricht der gemessene

ne Spannungswert $U_{iR-frei}$ einem Pseudopotential der Kathode. Außerdem besitzen die MEAs der PEFC Versuche Nafion als Feststoffelektrolyten, und die Modellelektroden $HClO_4$ als Flüssigelektrolyten.

Die korrigierten Werte sind als Tafelplott in Abbildung 4.13 a) zu sehen. Man sieht für alle Beladungen eine weitaus geringere Aktivität als für die Vergleichs-MEA. Die Aktivitäten steigen zwar mit zunehmender Pt-Beladung, jedoch bleiben sie weit unter der Aktivität von MEA-ETEK. Ein Vergleich zwischen den Aktivitäten bei 750 mV zeigt

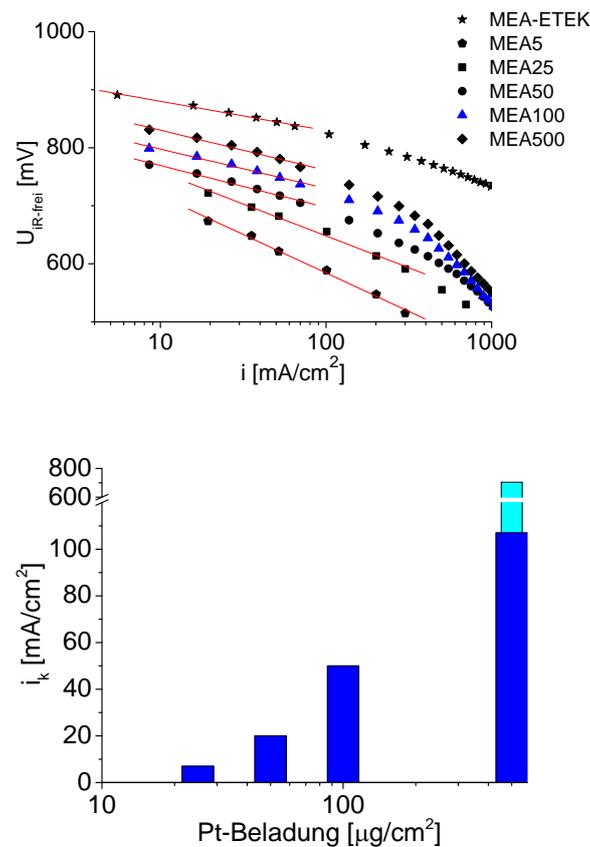


Abbildung 4.13: a) Tafelgeraden der Aktivitäten i_k von MEA5, MEA25, MEA50, MEA100, MEA500 und MEA-ETEK. b) Balkendiagramme zu den Aktivitäten i_k entnommen für $U_{iR-frei}=0,75\text{ V}$. Dunkel blaue Balken entsprechen den gesputterten Elektroden, hellblau der Vergleichselektrode (MEA-ETEK). Bedingungen s. Abbildung 4.12

dies eindeutig (Abbildung 4.14 b)). Somit ist i_k für MEA500 mit 107 mA/cm^2 um einen

Faktor 6,3 grösser als für MEA25, jedoch immer noch um einen Faktor 6,6 kleiner als MEA-ETEK (703 mA/cm^2). Für MEA5 konnten keine Werte ermittelt werden, da die OCV der Zelle lediglich 698 mV erreichte. Somit wachsen auch in der PEFC, wie auch für die Modellelektroden, die Aktivitäten i_k logarithmisch mit zunehmender Pt-Beladung, aufgrund der logarithmischen Zunahme von A_{ESA} .

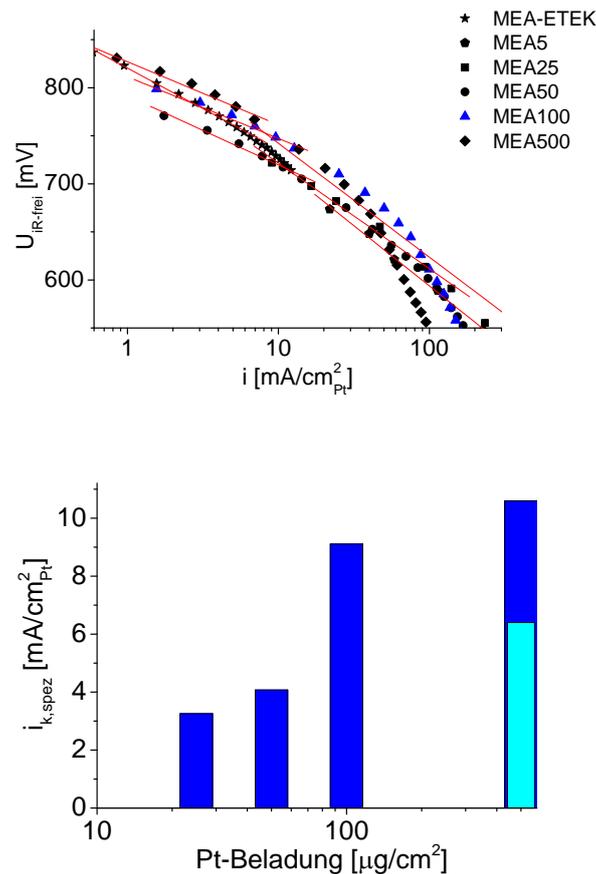


Abbildung 4.14: a) Tafelgeraden der flächenspezifischen Aktivitäten $i_{k,spez}$ von MEA5, MEA25, MEA50, MEA100, MEA500 und MEA-ETEK. b) Balkendiagramme zu den flächenspezifischen Aktivitäten $i_{k,spez}$ entnommen für $U_{iR-frei}=0,75 \text{ V}$, dunkel blaue Balken entsprechen den gesputterten Elektroden, hellblau der Vergleichselektrode (MEA-ETEK). Bedingungen s. Abbildung 4.12

Die Tafelgeraden für die flächenspezifischen Aktivitäten $i_{k,spez}$ und die entsprechenden

Werte bei $0,75\text{ V}$ sind in Abbildung 4.14 a) bzw. b) aufgetragen. Während MEA25 und MEA50 ähnliche Werte für $i_{k, spez}$ bei $0,75\text{ V}$ besitzen, steigen diese für MEA100 und MEA500 um ca. einen Faktor 2,5 sprunghaft an. Somit ist $i_{k, spez}$ für MEA25 um einen Faktor 2,8 kleiner, und MEA500 um einen Faktor 1,6 grösser als für MEA-ETEK. Der Grund für diese erhöhte flächenspezifischen Aktivitäten lässt sich vermutlich auf den PGE zurückführen, wie er bereits für die Modellelektroden gezeigt wurde. Ein direkter

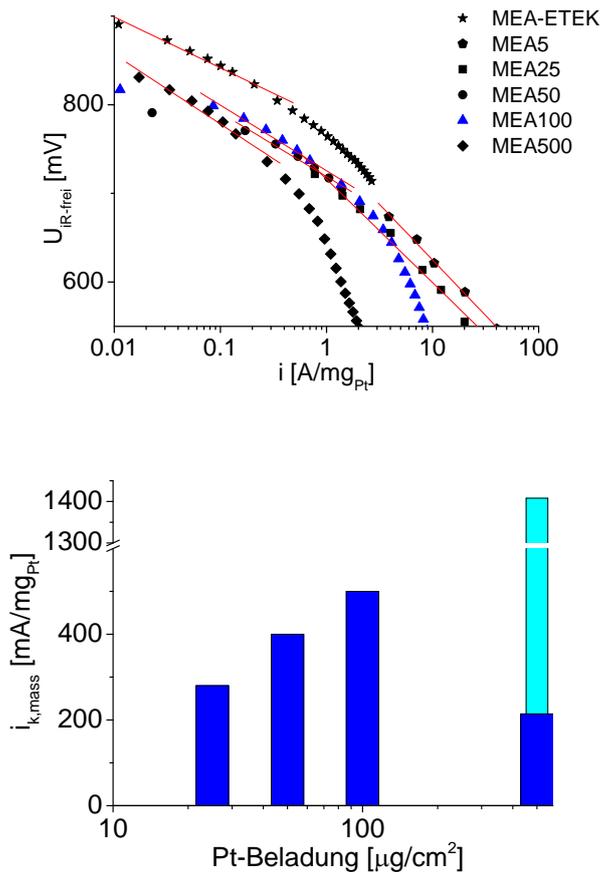


Abbildung 4.15: a) Tafelgeraden der massenspezifischen Aktivitäten $i_{k, mass}$ von MEA5, MEA25, MEA50, MEA100, MEA500 und MEA-ETEK. b) Balkendiagramme zu den massenspezifischen Aktivitäten $i_{k, mass}$ entnommen für $U_{iR-frei}=0,75\text{ V}$, dunkel blaue Balken entsprechen den gesputterten Elektroden, hellblau der Vergleichselektrode (MEA-ETEK). Bedingungen s. Abbildung 4.12

Beweis für diesen Effekt für die PEFC wie er für die Modellelektroden gemacht wurde (Abbildungen 4.9-4.10) kann nicht erfolgen. Die Messung eines CVs an der PEFC ist sehr viel ungenauer als im Flüssigelektrolyten, und eine Auswertung dieser bezüglich des Effektes nicht möglich. Jedoch zeigen die TEM-Aufnahmen in Abbildung 3.5, dass ab einer Beladung von $100 \mu\text{g}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2$ bereits ein Großteil des Kohlenstoffträgers mit einem dichten Film an Pt-Agglomeraten bedeckt ist. Der Beweis für die Modellelektroden wird als Grundlage für die PEFC Versuche genommen.

Somit liegen für MEA25 und MEA50 überwiegend Partikel vor, und diese besitzen somit ähnliche Werte für $i_{k,\text{spez}}$. Bei zunehmender Agglomerat- bzw. Filmbildung kommt es zum PGE, und $i_{k,\text{spez}}$ steigt sprunghaft an. Das heißt der PGE bewirkt den zusätzlichen kinetischer Effekt, welcher für die erhöhte flächenspezifische Aktivität von MEA100 und MEA500 verantwortlich ist. Somit ist rein qualitativ auch hier das Ergebnis deckend zu den Ergebnissen der Modellelektroden. Der Effekt scheint jedoch in der PEFC ausgeprägter zu sein. Somit könnte Nafion als Elektrolyten die OH_{ad} -Bedeckung begünstigen, und der Effekt wäre dadurch stärker ausgeprägt.

Dies spiegelt sich auch in den Tafelgeraden für die massenspezifischen Aktivitäten $i_{k,\text{mass}}$ und den entsprechenden Werten bei $0,75 \text{ V}$ wieder (Abbildung 4.15 a) bzw. b)). Man sieht eine Zunahme von $i_{k,\text{mass}}$ mit zunehmender Pt-Beladung für MEA25 - MEA100, während $i_{k,\text{mass}}$ für MEA500 abnimmt und um einen Faktor 1,3 kleiner ist als für MEA25. Dieses Maximum für MEA100 kann qualitativ über den PGE erklärt werden. Kommt es zu einem stärkeren PGE, kann dieser die Werte für $i_{k,\text{mass}}$ für mittlere Beladungen zwischenzeitlich sogar erhöhen. Aufgrund der wachsenden Filmbildung und dem logarithmischen Verlust an A_{ESA} pro Pt-Massenzunahme sinkt $i_{k,\text{mass}}$ dann jedoch wieder (Abbildung 4.5; starker PGE). Das Ziel müsste demnach sein, A_{ESA} für gesputterte Kathoden weiter zu erhöhen, ohne dabei den positiven Effekt des PGE aufgrund der Filmbildung zu verlieren.

4.5 PtCo_x Elektroden in der PEFC

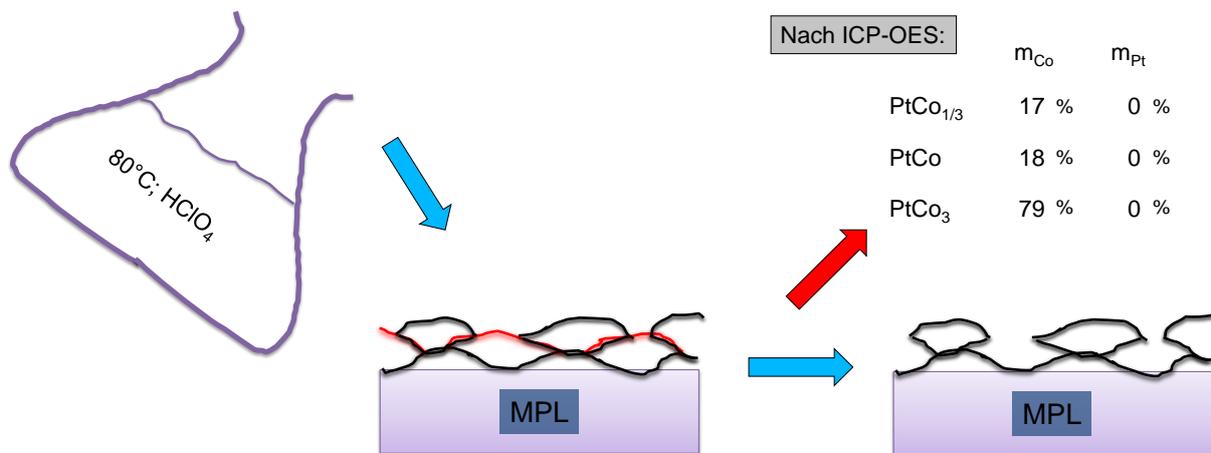


Abbildung 4.16: Schema der Säurebehandlung der co-gesputterten PtCo_x Elektroden. Die Proben wurden 1h in einem Erlenmeyerkolben behandelt. Die Menge an gelöstem Co wurde mittels ICP-OES bestimmt.

In diesem Kapitel wird eine Idee dargestellt, um die elektrochemisch aktive Fläche von gesputterten Pt-Elektroden unter Erhaltung des positiven katalytischen PGE zu vergrößern. Ziel ist es somit, durch die Vergrößerung von A_{ESA} bei gleich bleibender flächenspezifischer Aktivität $i_{k, spez}$, die massenspezifische Aktivität zu vergrößern. Dadurch sollte eine grössere Leistung bei entsprechender Pt-Beladung in der PEFC erzielt werden. Hierzu wurde eine Beladung von $100 \mu g_{Pt}/cm^2$ gewählt um einen kompakten Film aus Pt-Agglomeraten zu erhalten. Die Aufrauung erfolgte durch Zugabe von verschiedenen Stöchiometrien an Co während des Sputterns (Kapitel 4.2.2). Dadurch wird die Oberfläche mit Co versetzt. Löst man das Co nach dem Sputtern mit $80^\circ C$ heißer $HClO_4$ (1 h) heraus, sollte ein aufgerauter Pt-Agglomeratfilm zurück bleiben (Abbildung 4.16). ICP-OES Messungen ergaben, dass nach dem Leaching für PtCo_{1/3}, PtCo und PtCo₃ 17, 18, bzw. 79% des gesputterten Co heraus gelöst wurde. Die Menge an Pt lag hingegen unter dem Detektionslimit des ICP-OES Systems von $0,02 mg/L$. Die Messungen wurden von Frau Köchli am PSI durchgeführt. Durch die Methode blieb also die Pt-Elektrode unversehrt, und nur Co mit Kontakt zur Säure wurde heraus gelöst.

Die ermittelten elektrochemisch aktiven Flächen A_{ESA} für die Pt-Oberfläche wurden dann für die geleachten (säurebehandelten) und ungeleachten Elektroden bestimmt, und mit dem Wert für MEA100 verglichen (Abbildung 4.17). Durch das Co-Sputtern von Co kam es zu einer Vergrößerung von A_{ESA} im Bereich von 28-85%. Jedoch zeigt sich kein Unterschied, ob das Co heraus gelöst wurde, oder nicht. Lediglich für *PtCo* erkennt man eine Zunahme von A_{ESA} nach der Säurebehandlung. Die Erhöhung von A_{ESA} sollte

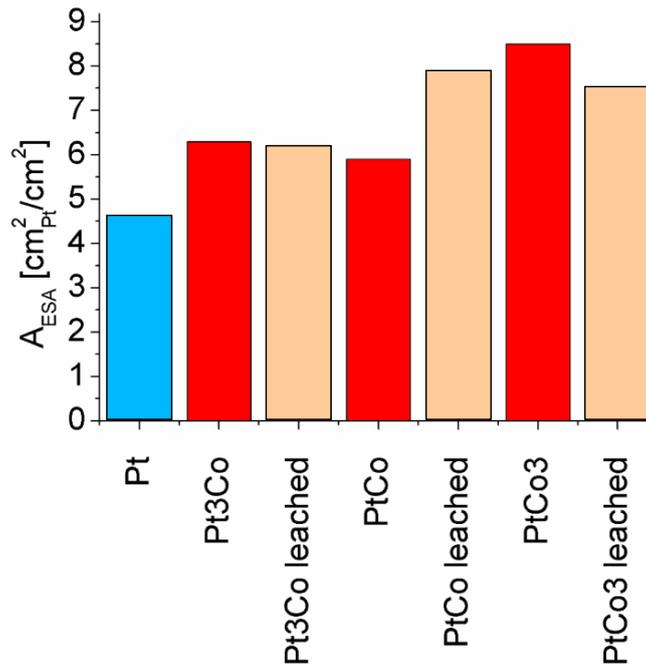


Abbildung 4.17: Balkendiagramme für A_{ESA} von MEA100 und den unbehandelten wie säurebehandelten $PtCo_x$ Elektroden.

nun auch zu einer Erhöhung der Aktivität und somit zur Erhöhung der Leistung in der PEFC führen. Die resultierenden iE -Kurven der unbehandelten Elektroden sind in Abbildung 4.18 a) zu sehen. Für $PtCo_{1/3}$ und $PtCo$ zeigt sich eine geringfügige Erhöhung der Leistung über den gesamten Stromdichtebereich. Für $PtCo_3$ hingegen zeigt sich eine starke Abnahme der Leistung bereits für $i > 0,3 \text{ A}/\text{cm}^2$. Während die Zunahme der Leistung für $PtCo_{1/3}$ und $PtCo$ wohl auf die Zunahme von A_{ESA} zurückzuführen ist, scheint es für $PtCo_3$ jedoch zu einer massentransport bedingten Abnahme der Spannung

zu kommen. Dieser kann damit erklärt werden, dass unter den PEFC Bedingungen Co aus der Elektrode heraus gelöst wird, ähnlich wie in dem Leaching Experiment mit $HClO_4$. Das Co^{2+} kann dann wiederum die SO_3^{2-} -Gruppen des Feststoffelektrolyten blockieren und somit den Antransport von H^+ verhindern. Dies würde dann zwar auf alle Elektroden zutreffen, ist dieser Effekt jedoch für $PtCo_3$ am stärksten ausgeprägt. Das Leaching Experiment zeigte, dass für $PtCo_3$ fast 80% des gesputterten Co aus der Elektrode herausgelöst wurde, während für $PtCo_{1/3}$ und $PtCo$ lediglich 17-18% herausgelöst wurden (Abbildung 4.16). In m_{Co} umgerechnet bedeutet das für $PtCo_{1/3}$, $PtCo$ und $PtCo_3$ 2,08, 7,65, bzw. 100,78 $\mu g_{Co}/cm^2$ aus der Elektrode gelöst wurde.

Werden die Elektroden hingegen säurebehandelt, lässt sich das Co an der Oberfläche der Elektroden vor Einbau in die PEFC heraus lösen. Somit sollte der massentransport bedingte Spannungsverlust aufgehoben werden, und ähnliche Leistungen in der PEFC erzielt werden wie für $PtCo_{1/3}$ und $PtCo$. Dies ist auch der Fall, wie anhand der Abbildung 4.18 b) zu sehen ist. Alle drei Elektroden zeigen nach der Säurebehandlung vergleichbare Werte für die Leistung über den gemessenen Stromdichtebereich. Die Säurebehandlung war auch positiv für $PtCo_{1/3}$ und $PtCo$, vermutlich weil bereits für die geringeren Mengen an gelöstem Co zu geringen massentransportbedingten Spannungsverlusten führen.

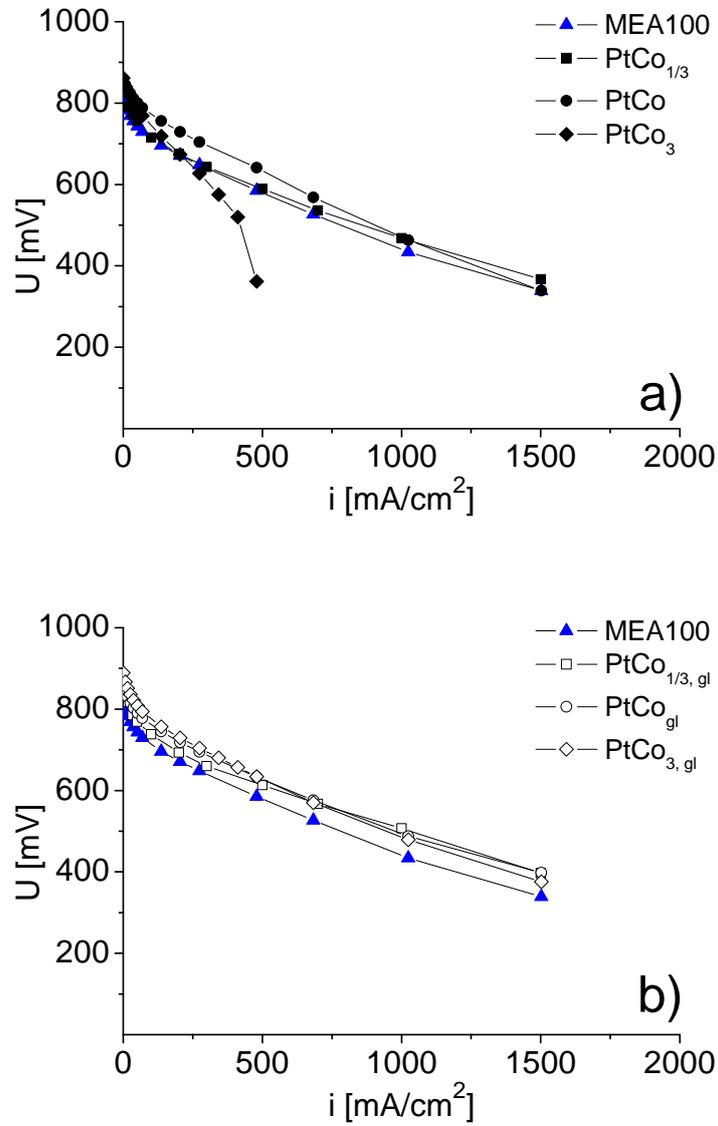


Abbildung 4.18: a) iE-Kurven zu den unbehandelten und b) den säurebehandelten PtCo_x Proben. Bedingungen: 80°C, Umgebungsdruck, 100%/100% R.H., und H₂/O₂ Betrieb mit 600mL/600mL konstantem Fluss

5 Bildgebende Verfahren zur Untersuchung der Alterung von Katalysatorschichten

5.1 Motivation

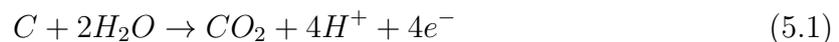
Dieses Kapitel stellt einen separaten Teil der Arbeit dar, und hat zunächst nichts mit gesputterten Elektroden zu tun. Ziel ist es, eine Grundlage für die Untersuchung von Alterungsprozessen in PEFCs mittels neuer 3D bildgebenden Verfahren zu legen. Dabei wurden die Methoden (Röntgenmikrotomographie, FIB/SEM, TEM-sectioning, 3D-TEM) an einer kommerziellen MEA (Gore Primea) getestet. Es wurden zwei verschiedene beschleunigte Alterungsversuche einer PEFC untersucht Start/Stop und das Zykeln durch Anlegen von Stufenpotentialen. Das Ziel in zukünftigen Untersuchungen ist, diese Methoden dann für die Untersuchung des Alterungsverhaltens von gesputterten Elektroden zu nutzen.

Neben der Abreicherung der Pt-Beladung spielt auch die Stabilität der Elektroden eine wesentliche Rolle für eine breite Markteinführung von PEFCs (s. Kapitel 1.3.6). Die beiden beschleunigten Alterungsversuche liefern hierbei wesentliche Informationen für die Stabilität einer PEFC. [119] Die wichtigsten Alterungsprozesse, welche bei diesen Alterungsversuchen an den Elektroden ablaufen, können eingeteilt werden in i) den Verlust an A_{ESA} durch Partikelwachstum aufgrund von Sintern oder Ostwald'scher Rei-

fung, ii) Pt-Oxidation mit anschließender Pt Diffusion und Abscheidung in der Membran, [138,139] und iii) Korrosion des Kohlenstoffträgermaterials. [103,140–153] Mit den erwähnten Methoden kann ein besseres qualitatives und quantitatives Verständnis dieser Prozesse gewonnen werden, was wiederum zu einer Verbesserung von Elektroden für PEFCs beitragen kann.

Während das Pt-Partikelwachstum nach i) bereits durch Methoden wie TEM, oder Röntgenstreuung quantitativ erfasst werden konnte, [154,155] ist dies bei der Pt-Auflösung nach ii) bisher schwierig. [108,156–158] Zwar konnten bisher Bi et al. durch die energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) die Menge an abgeschiedenem Pt in der Membran abschätzen, jedoch ist die Methode nur semi-quantitativ. [159,160] Weiter können Matrixeffekte die Messung stören, aber vor allem ist die Methode begrenzt auf eine Auflösung von 1-2 μm . Eine quantitative Auftrennung der Effekte i) und ii) kann jedoch wichtige Informationen zur Stabilität einer PEFC liefern, da durch die Pt-Auflösung zum einen A_{ESA} verloren geht, und zum anderen abgeschiedenes Pt in der Membran die Alterung dieser begünstigen kann. [161,162] Mit Hilfe des TEM-sectioning-Verfahrens kann aber auch dieser Alterungsprozess quantitativ erfasst werden, was in den folgenden Kapiteln gezeigt werden soll. [163]

Die Korrosion des Kohlenstoffträgers nach iii) führt zur Abnahme von A_{ESA} der Kathode durch das Abfallen von Pt-Partikeln vom Trägermaterial [153,164] oder einer Änderung der Porenstruktur der Katalysatorschicht. [140,141]



Die Kohlekorrosion wird vor allem durch Start/Stop stark gefördert, da hier erhöhte Potentiale $> 1V$ an der Kathode anliegen können (s. Kapitel 2.5). In den folgenden Kapiteln soll gezeigt werden, dass neben dem Verlust von A_{ESA} vor allem die Änderung der Porenstruktur einen wesentlichen Einfluss auf die Leistung einer PEFC haben kann. Die Porenstruktur der Kathoden-Katalysatorschicht hat im Wesentlichen einen Einfluss auf den Antransport von O_2 bzw. H^+ und den Abtransport von H_2O . Eine Verschlechterung der Porenstruktur, z.B. durch vermehrte Isolation von Poren, kann somit zu

einer Massentransportbedingten Abnahme der Leistung führen. Bisherige Messmethoden wie die Gasadsorption oder die Quecksilberporosimetrie können zwar die Porengrößenverteilung eines Materials bestimmen, jedoch liefern sie keine Informationen über die Struktur oder die Konnektivität des Porennetzwerkes. Hier benötigt es einer bildgebenden Methode mit einer Auflösung im Nanometerbereich, wie der FIB/SEM, oder dem 3D-TEM. Dies, weil die Größe der Poren in der Katalysatorschicht einer PEFC im Bereich von 1 – 200 nm liegt. Andere Methoden wie die Röntgentomographie, oder die Neutronenradiographie kommen deshalb hier nicht in Frage. Bisherige Arbeiten zeigen die 3D-Porenstruktur einer ungealterten SOFC und einer PEFC. [165–172] In den folgenden Kapiteln wird der Einfluss der alterungsbedingten Änderung der Morphologie der Kathoden-Katalysatorschicht untersucht werden.

5.2 Experimentanteil

5.2.1 Alterungsversuche

Für die beschleunigten Alterungsversuche wurden CCMs von W.L. Gore & Associates (PRIMEA MEA Series 5710) benutzt, mit einer Pt-Beladung von 0,4 bzw. 0,1 $\mu\text{g}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2$ für die Kathode bzw. Anode, und einer Membrandicke von 18 μm . Auf beiden Seiten wurden kommerzielle ELAT GDLs mit MPL-Überzug benutzt (BASF, Fuel Cell, Typ LT1410W). Alle Alterungsversuche wurden von Nicolas Linse mit einer 16 cm^2 PEFC mit parallelen Flussfeldern durchgeführt. [173]

Für den Start/Stop Alterungsversuch wurde die Anode der Zelle alternierend mit H_2 und Luft (60s/60s) gespült, während die Kathode kontinuierlich mit O_2 gespült wurde. Um die hohen membranschädigenden Spannungen während der OCV-Phase zu vermeiden, wurde ein externer Widerstand von 3 $\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ angelegt. Bei 80°C und 70% R.H. wurde insgesamt 1000 mal gezykelt. Für den Alterungsversuch durch Zykeln mit Potentialstufen, wurde die Kathode zwischen 0,6 V und OCV ($j_{0,9V}$) 24.000 mal gezykelt (10s/10s),

bei 80°C, 1 bar, 100%/100% R.H. und $H_2/O_2=1,5/1,5$. Die CO_2 Konzentration am Gasausgang der Kathode wurde mittels eines model100 Infrarot-Analysators (California Analytical Instruments, U.S.A.) bestimmt. Vor und nach der Alterung wurde A_{ESA} der Kathode mittels der H_{UPD} Methode an einer Zahner IM6 bestimmt. Gemessen wurde jeweils bei 80°C, 1 bar, 100%/100% R.H., $H_2/N_2=200\text{mL}/200\text{mL}$ konstantem Gasfluss, und $v = 10 \text{ mV/s}$. Gezykelt wurde zwischen 110 mV und 1000 mV (NHE). Danach wurde eine iE-Kurve bei 80°C, 2,5 bar_{abs} , 100% R.H. und $H_2/O_2=1.5/1.5$ Stöchiometrie aufgenommen.

5.2.2 Röntgenmikrotomographie

Für die Röntgenmikrotomographie wurden zylindrische Proben mit 0,7 mm Durchmesser aus den ungealterten CCMs von W.L. Gore & Associates (PRIMEA MEA Series 5710) mit einem speziell angefertigten Stechwerkzeug ausgestanzt (angefertigt von Herrn G. Mikuljan, SLS, TOMCAT-Strahllinie). Diese wurden dann auf einem speziellen Probenhalter mit Bienenwachs fixiert, und auf einem Mikrojustiertisch in den Röntgenstrahlengang mit 10 keV gebracht. Die Tomographiebilder wurden im Röntgenabsorptionsmodus aufgenommen (s. Kapitel 2.2.4) und mit der internen Software (TOMCAT) rekonstruiert. Die Segmentierung des 3D-Bildes erfolgte via Thresholding mittels der Software Avizo-Standards 5.1 (VSG, U.S.A.).

5.2.3 FIB/SEM

Für das FIB/SEM wurden die GDLs der gealterten CCMs vorsichtig mit einer Pinzette entfernt. Anschliessend wurde ein kleines Stück der Probe (ca. 5x5 mm) mittels leitendem Kohlenstoffkleber (Leit-C nach Göcke, Neubauer Chemikalien, Deutschland) und Kathodenschicht nach oben auf einen Aluminium-Probenhalter geklebt. Die Proben wurden dann in das FIB/SEM Mikroskop (Zeiss NVision 40) überführt. Anschließend wurde aus der Kathodenschicht mit Hilfe eines Ga-Ionenstrahls ein Quader freigelegt (Kapi-

tel 2.2.3), und mit einer nm dünnen Kohlenstoffschicht bedeckt, um den sog. "Curtain Effekt" zu verhindern (Kapitel 5.5.5). [174] Für die seriellen Schnitte (ca. 10 nm in z-Richtung, s. Abbildung 2.11) wurde ebenfalls ein Ga-Ionenstrahl mit einer Beschleunigungsspannung von 30 kV benutzt. Die genaue Schnittdicke wurde ermittelt, indem die gesamte abgetragene Probendicke durch die Anzahl der dazu benötigten Schnitte geteilt wurde. Die SEM-Bilder wurden automatisch nach jedem Schnitt bei einer SEM Beschleunigungsspannung von 3 kV und einer Vergrößerung von 300.000x aufgenommen. Die Sekundärelektronen wurden mit Hilfe eines In-lens-Detektors gemessen. Für das Image processing und die Berechnung der Porositäten der Proben wurde die Software Avizo-Standards 5.1 (VSG, U.S.A.) benutzt. Es wurden je zwei dieser Quader pro Probe analysiert.

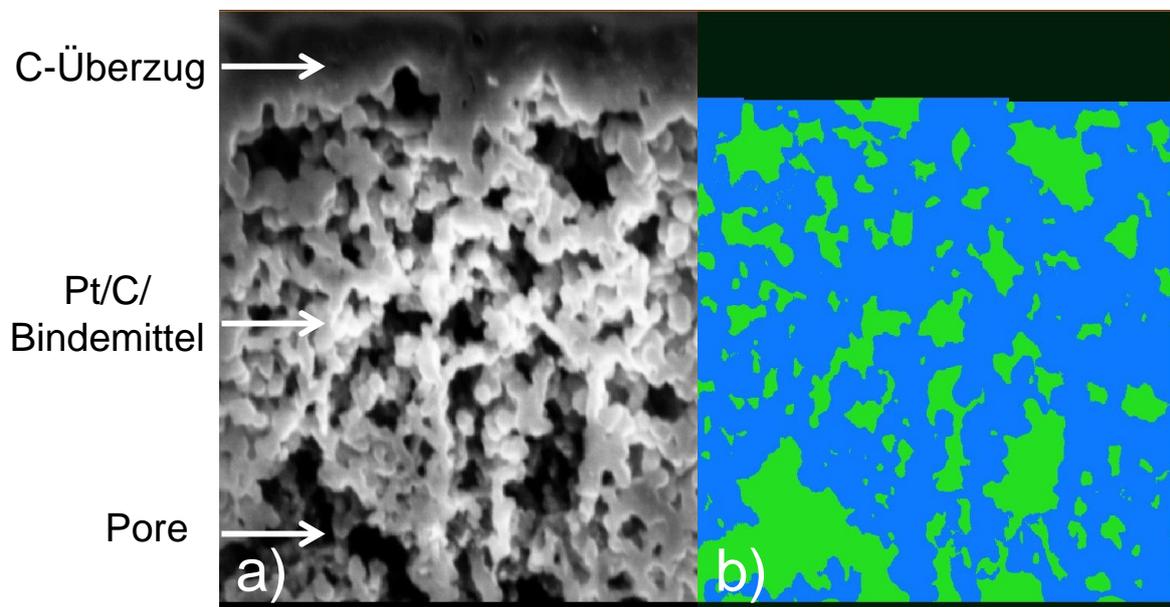


Abbildung 5.1: a) SEM-Bild der ungealterten Kathode einer beliebigen z-Ebene. b) Das gleiche SEM-Bild nach der Segmentierung. Schwarze Regionen sind nicht Bestandteil des 3D-Bildes, blaue Regionen markieren Pt/C/Binder und grüne Regionen das Porenvolumen.

In vielen FIB/SEM Studien werden die Proben in ein Silikon- oder Kunstharz eingebettet, wie z.B. bei den Arbeiten von Ender [175] und Wilson [168]. Aus Gründen, welche in Kapitel 5.4 näher beschrieben werden, wurde dies für diese Untersuchungen nicht

getan. Die erhaltenen Bilder wurden stattdessen via Thresholding in in zwei Bereiche eingeteilt ("External": Grauwert 0; "Material": Grauwerte 1-256). Regionen, welche der Membran oder der Kohlenstoffbeschichtung angehören, wurden ebenfalls dem Bereich "External" zugewiesen. Dies erfolgte durch visuelles Markieren der entsprechenden Regionen. Der Bereich "Katalysatorschicht" wurde anschliessend mittels eines willkürlich festgelegten Thresholds in zwei Bereiche gegliedert, nämlich in "Pore" (dunkle Bereiche) und "Katalysator" (helle Bereiche). Dabei kann beim "Katalysator" aufgrund ähnlicher Grauwerte nicht zwischen Kohlenstoffträgermaterial, Pt und Bindemittel unterschieden werden. Der Threshold wurde so gewählt, dass möglichst kein Katalysatormaterial als "Pore" erfasst wird. Um ein zusammenhängendes Porennetzwerk zu erhalten, wurde die Funktion "Magic Wand" in Aviso gewählt. Hierbei wird ein Voxel des Volumens angeklickt, und alle direkt angrenzenden Voxel mit geeignetem Threshold als Pore definiert. Dies wird so lange in x,y,z-Richtung durchgeführt, bis man alle verknüpften Voxel mit entsprechendem Threshold zugewiesen hat. Danach wurde eine visuelle Kontrolle durchgeführt, und die Bereiche "Pore" bzw. "Katalysator" manuell markiert. Für weitere Schwierigkeiten und Details bei der Segmentierung s. Kapitel 5.4. Ein entsprechendes SEM-Bild der ungealterten Probe vor und nach der Segmentierung ist Abbildung 5.1 dargestellt.

Für die Porengrößenverteilung wurde die Auflösung in x,y-Richtung herabgesetzt, um die entsprechende Auflösung in z-Richtung zu erhalten. Somit erhält man kubische Voxel mit Kantenlänge 10 nm. Dadurch umgeht man mathematische Schwierigkeiten bei der Berechnung der Porengrößenverteilung, welche man für nichtkubische Voxel bekommen würde. Die Porengrößenverteilung wurde dann mit Hilfe der "Local Thickness" Funktion von Fiji (Open Source Software) aus den segmentierten 3D-Bildern errechnet. [176] Hierzu wird eine volumenbezogene lokale Dicke abgeschätzt, indem man Kugeln mit maximalem Durchmesser in die Porenstruktur legt. [177]

5.2.4 Elektronentomographie

Für das 3D-TEM wurde speziell eine TEM-Lamelle aus der neuen und der Start/Stop gealterten Katalysatorschicht der Kathode geschnitten. Diese wurde ebenfalls mit dem FIB Mikroskop von Zeiss NVision 40 erhalten. Die Lamelle wurde an den Rändern mit C überzogen ($1 \mu\text{m}$), indem gasförmiges Phenanthren ortsspezifisch durch die Sekundärelektronen eines fokussierten Ga-Ionen Strahls (30kV) zersetzt wurde. Auf die gleiche Weise wurde die Lamelle an ein TEM Kupfergrid (J422, Plano GmbH, Deutschland) angeheftet (Abbildung 5.2). Der Durchmesser der Pt-Partikel wurde an einem Phillips CM30 TEM-Mikroskop (300 kV) ermittelt. Dabei wurden die erhaltenen TEM Aufnahmen mit Hilfe des UTHSCSA Image Tools 3.0 ausgewertet, und der Mittelwert von mehreren hundert Partikeln an verschiedenen Stellen gebildet. Das FIB/SEM wurde bei Raumtemperatur betrieben. Die Präparation der Lamelle erfolgt durch Frau J. Krebanjevic und H. Schulenburg.

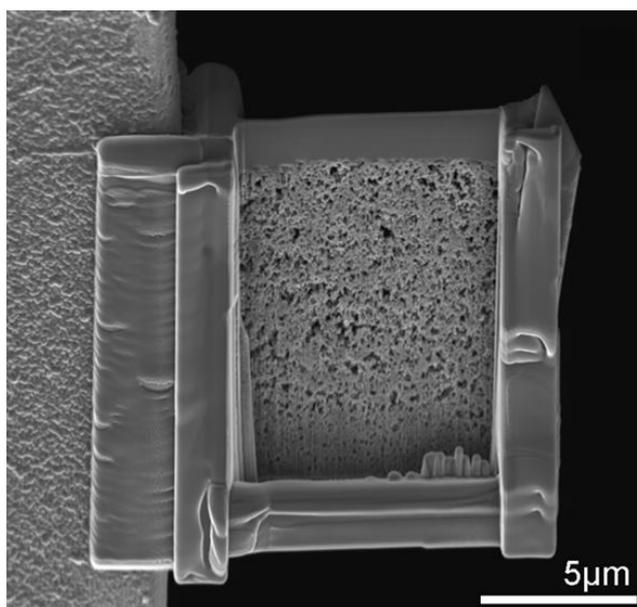


Abbildung 5.2: TEM Bild einer an einem Kupfergrid angeschweißten TEM-Lamelle, bestehend aus der Katalysatorschicht einer ungealterten Kathode. Der Kohlenstoffmantel wurde mittels ortsspezifischer chemischer Gasphasenabscheidung von Phenanthren erstellt.

Die TEM-Lamellen wurden nach Berlin an das Helmholtz Zentrum für Materialforschung und Energie (HZB) geschickt, und von Herrn I. Manke untersucht. Die 3D-TEM Experimente wurden an einem Zeiss LIBRA 200FE TEM durchgeführt. Die genauen Parameter der Messungen können den Publikationen von Frank [178], Grothausmann [179] und Friedrich [180] entnommen werden. Die Probe wurde von -70° bis 70° in $0,5^\circ$ Schritten gedreht, und Zero-Loss (ZL) Bilder bei 200 keV unter Verwendung eines Energiefilters erhalten. Das digitale Mikroskop Tomographie Modul Gatan regelte das x-y-z-Tracking. [181] Die Bilder wurden aneinander ausgerichtet, indem das Spurverhalten von Pt-Partikel in der Probe verfolgt wurde. [182] Die Rekonstruktion der Bilder erfolgte durch WBP (weighted back projection). Die Auswertung erfolgte durch die frei zugängliche Software IMOD.

5.2.5 Mikrotomschnitte

Zunächst wurde die GDL der gealterten MEAs mit einer Pinzette entfernt. Danach wurden mit Hilfe eines Skalpells dünne Streifen von $1 \times 10 \text{ mm}$ aus den CCMs geschnitten, und in ein Kunstharz eingebettet. Das Kunstharz folgte einer abgewandelten Version der Mollenhauer Rezeptur. [183] Es wurden 5 g Poly/Bed® 812, $2,75 \text{ g}$ Araldite502, 9 g Dodeceny succinic-Anhydrid und $0,25 \text{ g}$ DMP-30 mit einem Magnetprüher vermischt. Alle Chemikalien stammen von Plano GmbH (Deutschland) und wurden ohne weitere Aufreinigung benutzt. Die eingebetteten Proben wurden zunächst bei Raumtemperatur für 3h angetrocknet, und dann für mindestens 24h bei 60°C im Trockenschrank ausgehärtet. Anschliessend wurden 200 nm dünne Schnitte an einem Reichert-Jung Ultracut E Mikrotom gemacht, und an einem Phillips CM12 TEM-Mikroskop bei 120 kV Beschleunigerspannung analysiert. Die gewählte Schnittdicke war hierbei ein Kompromiss zwischen mechanischer Stabilität des Schnittes und der Transmission des Elektronenstrahls. Die erhaltenen TEM-Bilder wurden durch das "Stitching-Tool" von Fiji zusammengefügt. Somit konnte ein kompletter Querschnitt durch die CCM erhalten werden. Die zusammengefügt Bilder wurden mittels Thresholding segmentiert (Avizo

Standards 5.1 Software, VSG, USA), und auf die Pt-Partikeldurchmesser analysiert.

5.3 Morphologische Untersuchungen mittels Röntgenmikrotomographie

Mit Hilfe der Röntgenmikrotomographie wurde ein 3D-Bild einer ungealterten Gore CCM gewonnen. Gemessen wurde im Röntgenabsorptions-Modus, dabei absorbieren Pt-reiche Gebiete mehr Strahlung als die Membran, oder der Kohlenstoff. Pt wird folglich mit hellen und der Rest mit dunklen Grauwerten wiedergegeben. Mittels Thresholding wurde die Aufnahme dann segmentiert, und die Pt enthaltende Katalysatorschichten in rot-orange dargestellt (Abbildung 5.3). Man erkennt auf Abbildung 5.3 die ausgestanzte Kathode der CCM. Dahinter verbirgt sich die Membran und die Anode. Die Konzentration an Pt in dem entsprechendem Voxel skaliert linear mit der Helligkeit, d.h. je gelblicher das Voxel, desto mehr Pt enthält es.

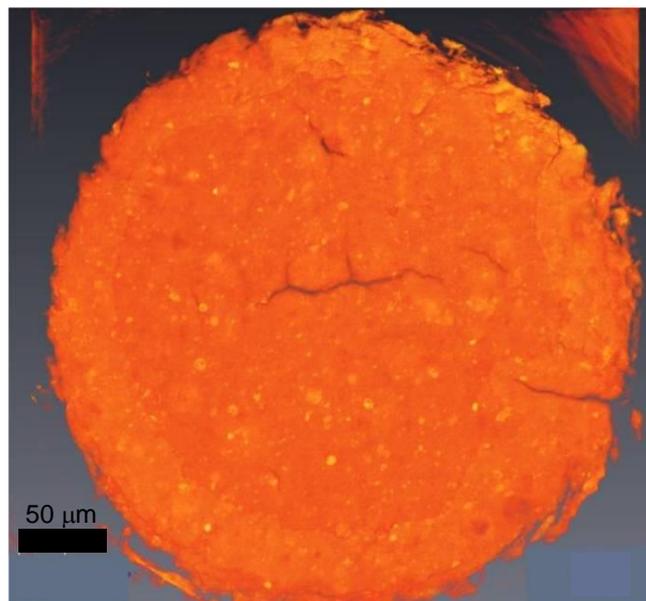


Abbildung 5.3: Röntgenmikrotomogramme einer nicht gealterten Gore CCM; a) Blick auf die Kathode.

Man kann demnach eine inhomogene Verteilung des Pt in der Katalysatorschicht der Kathode erkennen. Noch deutlicher ist diese inhomogene Verteilung anhand der virtuellen CCM Querschnitte in Abbildung 5.4a) zu sehen. Im Gegensatz zu Abbildung 5.3b) stellen diese nur eine Schnittebene des 3D-Bildes dar. Hierbei markieren hellgraue Bereiche Pt-reiche Regionen. Wie zuvor skaliert die Pt-Konzentration mit der Helligkeit. Die Querschnitte zeigen, dass sich Pt-reiche Blasen gebildet haben, welche innen hohl sind und in die Membran reichen. Deren Größe variiert zwischen 5 - 30 μm im Durchmesser (Abbildung 5.4b)). In wie weit die Blasen mit Kohlenstoff oder Bindemittel gefüllt sind, lässt sich anhand der Tomographiebilder nicht sagen. Eine Erklärung für die Blasenbildung könnte jedoch sein, dass diese beim Herstellungsprozess der CCM gebildet wurden. Das heißt beim Trocknen der Tinte kommt es zur Gasentwicklung, wodurch sich der Pt-reiche Katalysator an der Oberfläche der entstandenen Blasen ablagert. Das Gas entweicht später und es bleiben die Blasen zurück.

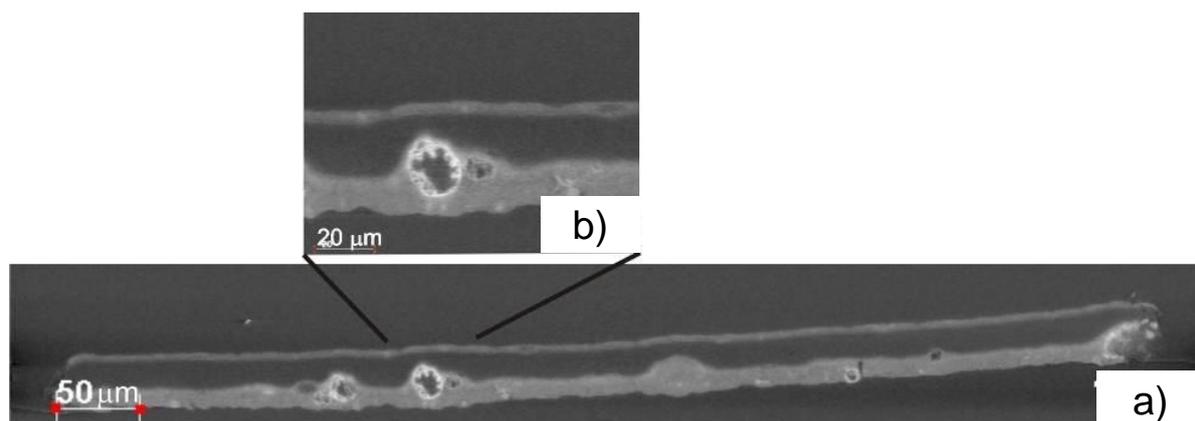


Abbildung 5.4: a) Virtueller Schnitt durch ein Röntgenmikrotomogramm; Pt reiche Regionen sind in hellgrau dargestellt, je heller desto größer ist die Pt-Konzentration. Es sind Blasen mit erhöhter Pt-Konzentration zu erkennen. b) Vergrößerter Ausschnitt der Abbildung.

Mit dieser Blasenentwicklung verbunden ist eine Ausdünnung der Membran, welche an manchen Stellen nur noch einige Mikrometer dick ist. Diese Stellen können zu einem erhöhten Kurzschlussrisiko oder einer Lochbildung führen. Tatsächlich mussten mehrere Brennstoffzellenversuche mit diesem Material vorzeitig abgebrochen werden, weil sich

Löcher in der Membran gebildet hatten.

5.4 Segmentierungsprobleme

Bevor ein quantitativ erfassbares 3D-Bild aus einem Set an einzelnen Aufnahmen gefertigt werden kann, müssen diese gestapelt und anschliessend segmentiert werden. Während die Stapelung der Bilder mit Fiji in dieser Arbeit kein Problem darstellte, war die Segmentierung im Fall des FIB/SEM aufwendig und problematisch. Vor allem der Segmentierungsschritt bei dem "Pore" von "Katalysator" unterschieden werden soll, ist entscheidend für die weitere qualitative und quantitative Auswertung.

In neueren FIB/SEM Studien von Ender [175] und Wilson [168] wurde die Kathode einer Li-Ionen Batterie in einem Silikon- oder Kunstharz eingebettet, um den Kontrast zwischen dem Porenvolumen und dem Elektrodenmaterial zu verstärken. Auch in dieser Arbeit wurde versucht, das Porenvolumen der Katalysatorschicht der CCM mit einem Kunstharz oder einem flüssigen Metall [170, 184] zu füllen. Jedoch blieb die gewünschte Kontrastverschärfung aus. Die Gründe hierfür liegen wahrscheinlich in der Zusammensetzung und der Morphologie des Pt/C Katalysators. Die Pt-Partikel sind zu klein ($d = 2-5 \text{ nm}$) um sie mit dem SEM zu detektieren, und sind nicht immer homogen über das Kohlenstoffträgermaterial verteilt. Deshalb kann der Z-Kontrast des Katalysatormaterials sehr stark variieren. Es gibt Gebiete mit hoher und tiefer lokaler Pt-Beladung, und somit mit hohem und tiefem Z-Kontrast, vor allem nach der Alterung. Wird die Katalysatorschicht in ein Kunstharz eingebettet, kann es sehr schwierig sein zwischen dem Harz und dem "Katalysator" mit geringer Pt-Beladung zu unterscheiden. Selbst die Einbettung der Katalysatorschicht in Woods Metall brachte kein nennenswertes Ergebnis zur Unterscheidung zwischen "Pore" und "Katalysator", da der Unterschied im Z-Kontrast zwischen Katalysatormaterial und Woods Metall sehr gering ist.

In dieser Arbeit wurde deshalb auf das Einbetten der Probe verzichtet, und eine alternative Segmentierungsmethode benutzt. [169–172] Da die SEM-Bilder eine beschränkte

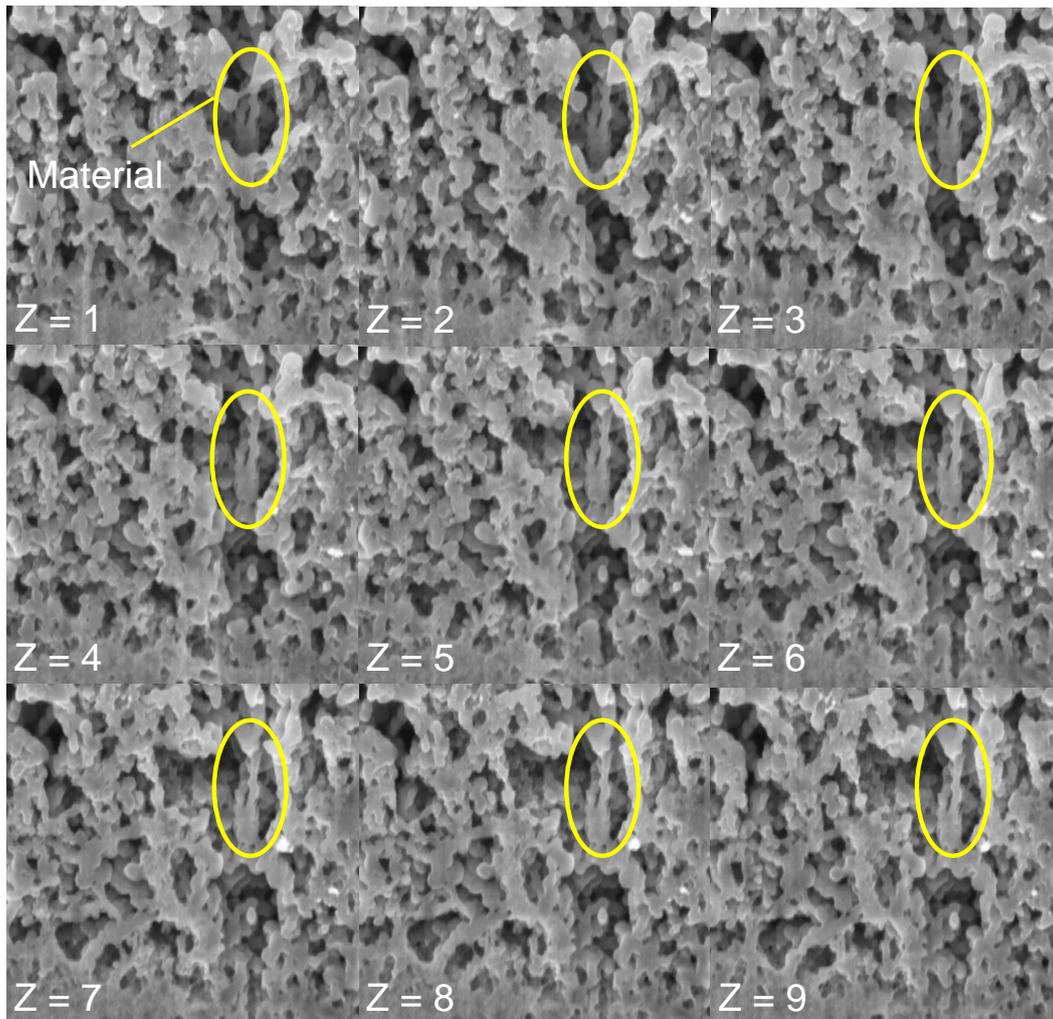


Abbildung 5.5: SEM-Bilder verschiedener Z-Ebenen (Z1-9) einer ungealterten Probe. Der Abstand der dargestellten z-Ebene zwischen einander beträgt jeweils 5 nm.

Tiefenschärfe aufweisen, kann die Unterscheidung zwischen "Pore" und "Katalysator" unklar sein, wenn nur einzelne SEM-Bilder betrachtet werden. Es sind deshalb mehrere Segmentierungsschritte notwendig. Zuerst wurden die SEM Parameter so optimiert, dass man eine höchstmögliche Auflösung bei minimalem Tiefenfokus erhält. Dies umfasst auch eine Optimierung des Detektortyps (Inlens) und der Beschleunigerspannung (3kV). In einem zweiten Schritt wurde, wie in Kapitel 5.2.3 beschrieben, zunächst eine grobe Einteilung der Regionen "External", "Pore" und "Katalysator" durch Thresholding und visueller Inspektion vorgenommen. Dieses Verfahren ist jedoch nicht immer

5.5 Alterung nach Start/Stop bzw. Zyklisierung durch Stufenpotentiale 144

eindeutig, wie Abbildung 5.5 zeigt. In der Abbildung wird eine Porenregion gezeigt, in der man bereits Katalysatormaterial in 45 nm Tiefe (Z-Richtung) entdeckt (Z=1; umrandet mit einem gelben Kreis). Dieses Katalysatormaterial weist ähnliche Grauwerte auf wie jenes, welches sich in der betrachteten Z-Ebene (Z=1) befindet. Ginge man nur nach dem Grauwert, würde also fälschlicherweise Porenregion zu "Katalysator" zugeordnet werden, obwohl dieses Katalysatormaterial erst einige Z-Ebenen (Z=9) weiter hinten erscheinen würde.

Um diesen Effekt zu korrigieren, wurden aufeinanderfolgende Bilder analysiert, um festzustellen, ob das Katalysatormaterial von Bild zu Bild abgetragen wird oder nicht. In diesem Beispiel Z=1-9. Wird das Katalysatormaterial abgetragen, wurde angenommen, dass sich die entsprechende Region in der Maschinenebene des Ga-Ionenstrahls befindet, und es sich folglich um "Katalysator"-Material in der entsprechenden Z-Ebene handelt. Wird das Katalysatormaterial nicht abgetragen, muss das Material folglich nicht in, sondern unterhalb der Maschinenebene des Ga-Ionenstrahls liegen. Die Region wurde dann der Region "Pore" zugeschrieben. In diesem Beispiel wird das markierte Katalysatormaterial also erst in Ebene Z=9 abgetragen, und somit auch erst dort als "Katalysator" markiert. Alle Proben wurden in dieser aufwendigen Weise segmentiert. Bis jetzt gibt es noch keine geeignete Software, um diese Korrektur automatisch und fehlerfrei durchzuführen.

5.5 Alterung nach Start/Stop bzw. Zyklisierung durch Stufenpotentiale

5.5.1 Elektrochemische Veränderungen

Die iE-Kurven vor und nach der Alterung der PEFCs sind in Abbildung 5.6a) gezeigt. Während nach 24.000 Potential Zyklen die Leistung der PEFC nahezu unverändert bleibt, erkennt man eine starke Abnahme der Leistung nach 1000 Start/Stop Zyklen,

5.5 Alterung nach Start/Stop bzw. Zyklisierung durch Stufenpotentiale 145

vor allem bei hohen Stromdichten. Die Degradation der Membran ist in beiden Fällen vernachlässigbar.

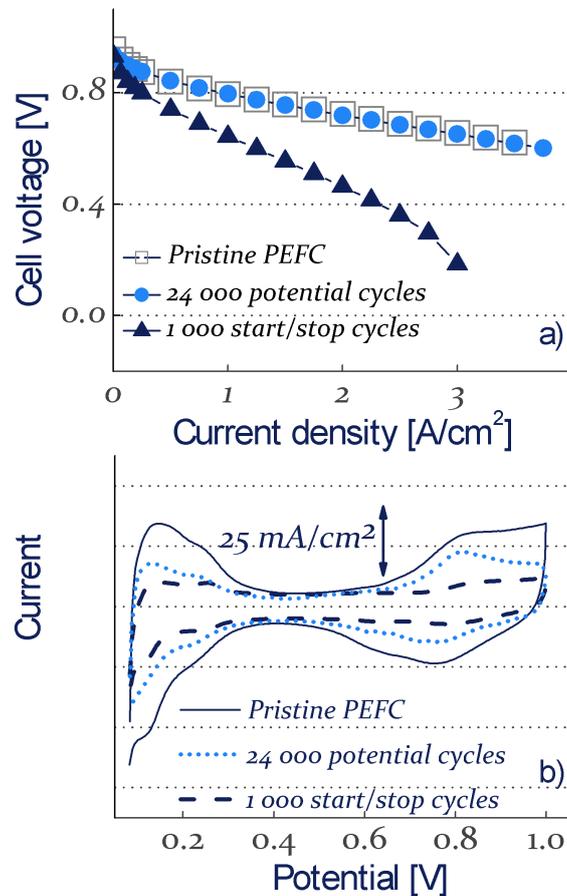


Abbildung 5.6: a) iE -Kurven der ungealterten und gealterten PEFCs, gemessen bei 80°C, 2,5 bar, 100% R.H., und $H_2/O_2=1.5/1.5$ Stöchiometrie; b) Zyklovoltammogramme der PEFCs nach entsprechendem Alterungszustand, gemessen bei 80°C, 1 bar, 100% R.H., $H_2/N_2=200mL/200mL$ und $v = 100 \text{ mV/s}$. [185]

Während die iE -Kurven der PEFCs nach den Alterungsversuchen stark voneinander abweichen, zeigen beide Experimente eine ähnliche Abnahme der elektrochemisch aktiven Oberfläche A_{ESA} , s. Abbildung 5.6b). Die genauen Gründe für die Abnahme der Flächen werden im folgenden Kapitel 5.5.2 gezeigt. Es bleibt also festzuhalten, dass die Abnahme von A_{ESA} nicht der Grund sein kann für den starken Leistungsverlust der Zelle nach Start/Stop. Eine starke Abnahme der Leistung, vor allem bei höheren Stromdichten (2,5

A/cm^2), deutet vielmehr auf eine Zunahme von Massentransportverlusten hin. Eine Rolle könnte hier die Korrosion des Kohlenstoffträgermaterials spielen, wie in den folgenden Kapiteln gezeigt werden soll.

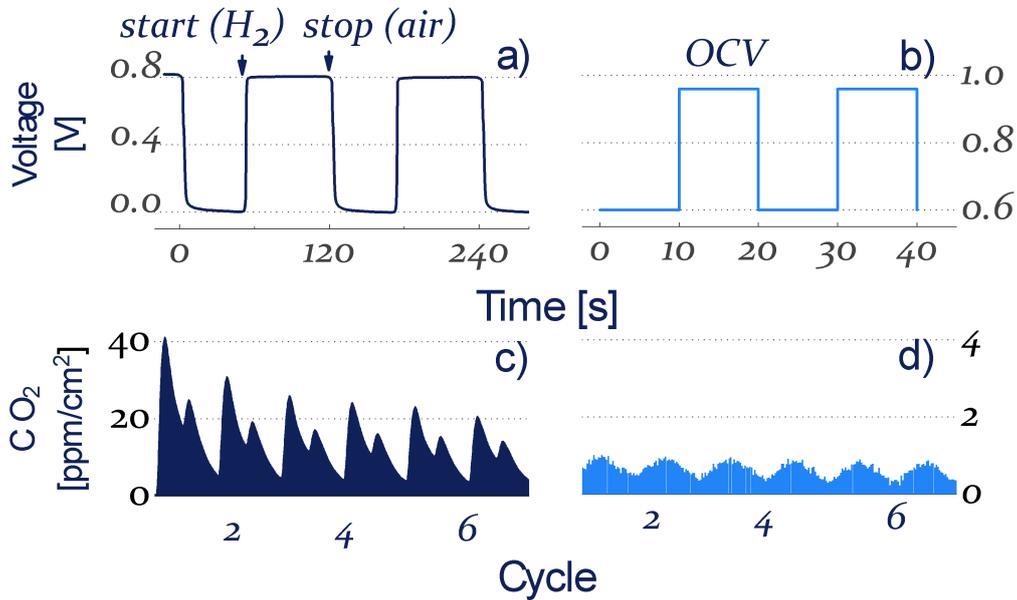


Abbildung 5.7: a) Start/Stop Alterungsprotokoll für PEFC Katalysatoren: Anode H_2 /Luft (60s/60s), Kathode kontinuierlich Luft, 80°C , 2,5 bar, 70% R.H., $H_2/O_2=600\text{mL}/600\text{mL}$, $3\text{ m}\Omega * \text{cm}^2$ externe Last, und 1000 Zyklen. b) Alterungsprotokoll mit Stufenpotentialen: 0,6 V/OCV (10s/10s), 80°C , 1 bar, 100% R.H., $H_2/O_2=1.5/1.5$ Stöchiometrie, und 24.000 Zyklen. Gemessene CO_2 Konzentration im Kathoden Abgas nach c) Start/Stop und d) dem Potential Zykeln. [185]

Die Korrosionsrate des Kohlenstoffmaterials kann über die Bestimmung des CO_2 Gehalts im Kathodenabgas bestimmt werden (s. Kapitel 5.2.1 und Formel 5.1). Im Fall des Zyklens mit Stufenpotentialen ist die CO_2 Bildungsrate sehr gering (Abbildung 5.7b und d)), da das Potential der Kathode während des Experiments niemals über die OCV Spannung von ca. 960 mV steigt. Für Start/Stop hingegen zeigt sich eine viel höhere CO_2 Bildungsrate mit je zwei ausgeprägten Peaks nach der Start bzw. der Stop Phase (Abbildung 5.7a) und c)). Dies liegt daran, dass beim Start/Stop Zykeln an der Kathode Potentiale wesentlich höher als 1 V anliegen können. [186, 187] Diese Potentiale

5.5 Alterung nach Start/Stop bzw. Zyklisierung durch Stufenpotentiale 147

führen zu einer verstärkten Korrosion des Kohlenstoffträgermaterials. Die Ergebnisse sind nochmals im Anhang, in Tabelle 7.7 zusammengefasst.

5.5.2 Elektrochemisch aktive Flächen

Im folgendem Kapitel soll quantitativ gezeigt werden, welche der besprochenen Alterungsmechanismen i) und ii) (Kapitel 5.1) in den beiden Alterungsversuchen hauptsächlich vorherrschen. Vor allem die quantitative Bestimmung des Pt in der Membran stellte sich hierbei als sehr schwierig dar.

Wie bereits gezeigt, nimmt A_{ESA} nach dem Potential Zykeln bzw. Start/Stop um 75 % bzw. 85% ab (Abbildung 5.6). Die Untersuchungen der TEM-Lamellen der ungealterten und gealterten Proben zeigen, dass das Partikelwachstum für beide Alterungsexperimente vergleichbar ist. Die durchschnittliche Partikelgröße steigt nach dem Potential Zykeln bzw. Start/Stop von 2,3 nm auf 4,5 nm bzw. 5,3 nm an (Abbildung 5.8).

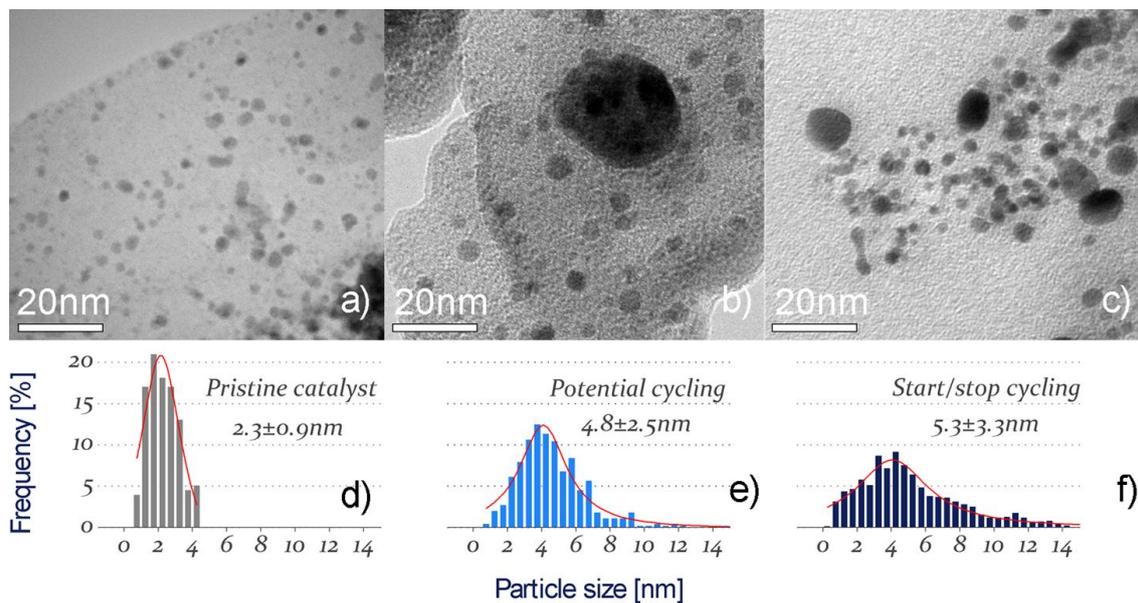


Abbildung 5.8: Hochauflöstes TEM-Bild einer TEM-Lamelle a) vor der Alterung, nach Alterung durch b) Potential Zykeln, und c) Start/Stop. d)-f) Die entsprechenden Pt-Partikelgrößenverteilungen. [163]

Es wurden vier verschiedene analytische Methoden evaluiert, um die Menge an Pt in der Membran zu bestimmen. 1) Die Röntgenmikrotomographie basierend auf Synchrotronstrahlung schlug aufgrund mangelnder Kontrastschärfe des Pt bzw. zu grober Auflösung der Methode ($1 \mu m$) fehl. 2) Es wurde die Laser-ablations induzierte Plasma Massenspektroskopie angewandt, um die CCM Schicht für Schicht abzutragen und zu analysieren. Jedoch verhinderte das Schmelzen der Membran oder eine ungleiche laterale Abtragungsrate eine quantitative Analyse. 3) Bei der RBS mit 5 MeV He-Ionen konnte nicht die gesamte CCM durchstrahlt werden, und höhere Energien, z.B. mit 6 MeV He-Ionen, oder 30 MeV C, führten zu ungewollten Kernreaktionen mit dem Material. 4) Die Analyse eines gestichteten TEM-Bildes einer CCM im Querschnitt führte jedoch zum gewünschten quantitativen Ergebnis.

Bei dieser Methode wurde ein Mikrotomschnitt der jeweiligen CCM mittels TEM im sog. stitching Mode untersucht. Das bedeutet, dass mehrere überlappende TEM-Bilder quer über die CCM aufgenommen, und anschliessend zu einem Bild zusammengefügt wurden. Dies soll repräsentativ anhand der Stufenpotential gealterten CCM gezeigt werden (Abbildung 5.9a)). Das zusammengefügte Bild wurde dann über Thresholding segmentiert. Dabei wurde zwischen Pt-Partikeln (dunkle Regionen) und Membran (helle Regionen) unterschieden, und visuell kontrolliert. Danach wurde die Anzahl und der Durchmesser aller Pt-Partikel in einem definierten Rechteck $a*b$ ermittelt (Abbildung 5.9b)). Unter der Annahme von sphärischen Pt-Partikel wurde dann die gesamte Pt-Masse innerhalb des Quaders $a*b*c$ errechnet, und auf die geometrische Elektrodenoberfläche A_{geo} bezogen:

$$\frac{m_{Pt}}{A_{geo}} = \frac{\sum_i \rho_{Pt} \frac{4}{3} \pi r_i^3}{ac}, \quad (5.2)$$

wobei m_{Pt} die Gesamtmasse an Pt innerhalb des Quaders, ρ_{Pt} die Pt-Dichte, und r den Radius der Pt-Partikel darstellt. A_{geo} ergibt sich aus dem Produkt $a*c$. Anhand dieser Berechnung ergab sich für die Stufenpotential gealterte CCM ein Wert von $63 \pm 12 \mu g_{Pt}/cm^2$. Außerdem erkennt man anhand von Abbildung 5.9a), dass das gesamte abgelagerte Pt in der Mitte der Membran abgelagert wurde. Diese Beobachtung stimmt mit anderen Versuchen aus der Literatur überein. Gasteiger [96] Bedingung ist das Zykeln

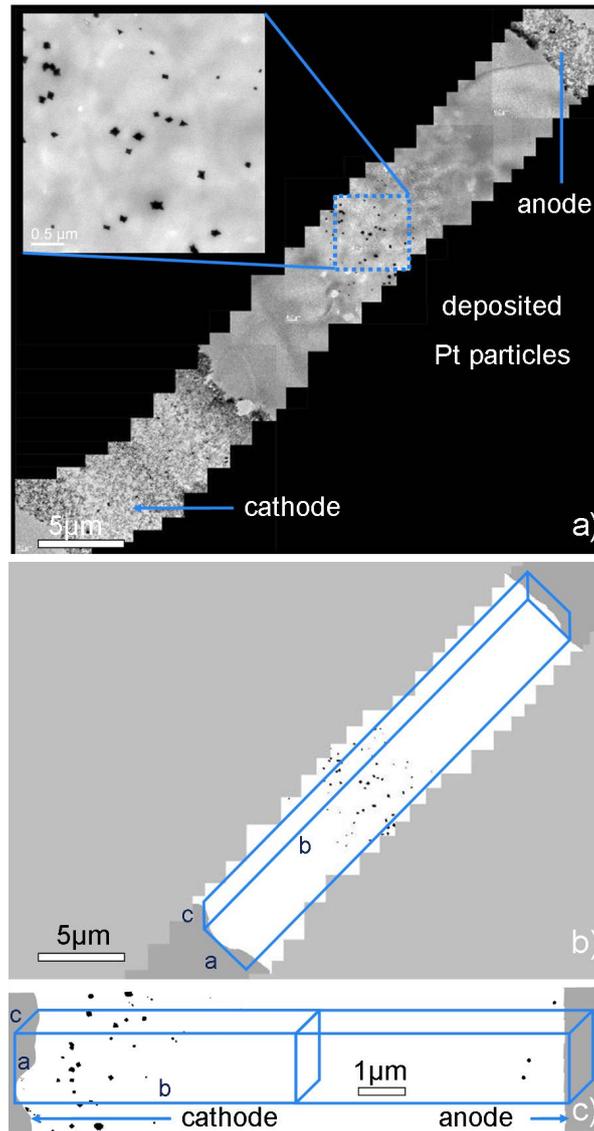


Abbildung 5.9: a) Zusammengefügte TEM-Bilder einer CCM nach dem Potential Zykeln zwischen 0,6 V und OCV, mit einer Mikrotomschnittdicke von 200 nm. b) Das entsprechende segmentierte Bild. Die Pt-Partikel in dem definierten quaderförmigen Volumen $a*b*c$ wurden gezählt und deren Radius r bestimmt. Hieraus errechnet sich dann die Gesamtmasse an abgeschiedenem Pt und deren A_{ESA} . c) Ein segmentiertes Bild einer CCM nach Start/Stop. Die Platinverluste wurden hier nach Verlust an der Anode und Kathode unterteilt. [163]

5.5 Alterung nach Start/Stop bzw. Zyklisierung durch Stufenpotentiale 150

bei H_2 und O_2 . Die Lage des Bandes wird durch den H_2 -Partialdruck in der Membran beeinflusst.

Im Gegensatz zum Potential Zykeln führte Start/Stop zu einer Abscheidung von Pt nahe der Elektroden/Membran Grenzfläche, nicht aber in der Mitte der Membran. Dies vermutlich, weil sich während Start/Stop der H_2 -Partialdruck verändert. Es wurden Pt-Partikel nahe der Kathode, aber auch der Anode gefunden (Abbildung 5.9c)). Dies deutet auf eine Pt-Auflösung sowohl an der Kathode, als auch an der Anode hin. Während die Pt-Auflösung an der Kathodenseite ein bekanntes Phänomen ist, kann diese auf der negativen Elektrode dadurch erklärt werden, [103, 143–145, 147, 148] dass während Start/Stop das Potential der Anode zwischen ca. 0 V und 1 V gezykelt wird. In dieser Arbeit wurde deshalb zwischen abgeschiedenem Pt abstammend von der Kathode und der Anode unterschieden (Abbildung 5.9c)). Somit erhält man einen kathoden- bzw. anodennahen Quader. Die berechnete Pt Masse der Kathode ($m_{Pt,K}$) betrug im Mittel $13 \pm 4 \mu g_{Pt}/cm^2$, während die Pt Masse an der Anode ($m_{Pt,A}$) sehr stark von Probe zu Probe variierte, und im Mittel bei $5 \pm 4 \mu g_{Pt}/cm^2$ lag (s. Tabelle 7.7). Diese Abschätzung erfasst jedoch keine Pt-Ionen oder Partikel mit $d < 5 \text{ nm}$. Es wurde aber angenommen, dass diese Mengen zu vernachlässigen sind. [150]

Die quantitative Bestimmung der abgeschiedenen Pt-Menge in der Membran ist eine Voraussetzung, um die verschiedenen Alterungsmechanismen in der Kathode zu separieren, welche zu einer Abnahme von A_{ESA} führen (Abbildung 5.10). Alle Werte in Abbildung 5.10 wurden anhand der TEM-Bilder berechnet, und die ursprünglichen Pt-Beladungen wurden den Herstellerangabe entnommen. Vor der Alterung errechnet sich A_{ESA} aus dem Produkt zwischen der massenspezifischen Oberfläche und der Pt-Beladung, z.B. $122 * 10^4 \text{ cm}^2/g_{Pt} * 0,4 * 10^{-3} \text{ g}_{Pt}/\text{cm}^2 = 489 \text{ cm}^2_{Pt}/\text{cm}^2$. Die massenspezifische Oberfläche wurde anhand des durchschnittlichen Pt-Partikeldurchmesser berechnet. Nach dem Potential Zykeln entsprach die Pt-Masse in der Membran ($63 \mu g_{Pt}/\text{cm}^2$) in etwa 16% ($78 \text{ cm}^2_{Pt}/\text{cm}^2$) des Gesamtverlustes an A_{ESA} . Multipliziert man die verbliebene Pt-Beladung der Kathode von $0,34 * 10^{-3} \mu g_{Pt}/\text{cm}^2$ mit der massenspezifischen Oberfläche von $58 * 10^4 \text{ m}^2_{Pt}/g$, so erhält man eine verbleibende spezifische Oberfläche von

5.5 Alterung nach Start/Stop bzw. Zyklisierung durch Stufenpotentiale 151

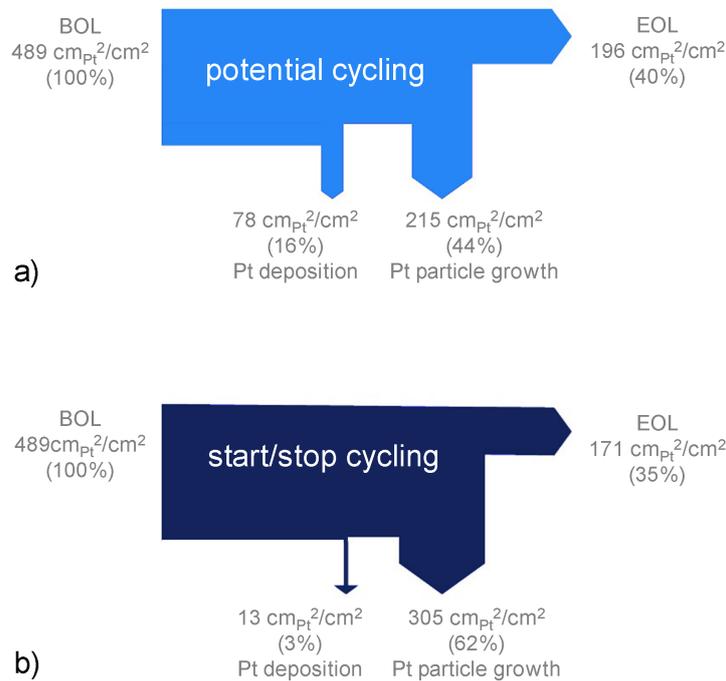


Abbildung 5.10: Flussdiagramme für den Verlust an A_{ESA} der Kathode aufgrund von Pt Auflösung/Redosition in der Membran und Partikelwachstum in der Katalysatorschicht nach a) Potential Zykeln und b) Start/Stop. Alle berechneten Platinoberflächen basieren auf TEM-Bildern. . [163]

$196 \text{ cm}_{\text{Pt}}^2/\text{cm}^2$. Beide Werte kann man aus dem durchschnittlichen Partikeldurchmesser ($4,8 \text{ nm}$) berechnen. Die verbleibende spezifische Oberfläche von $215 \text{ cm}_{\text{Pt}}^2/\text{cm}^2$ ergibt dann konsequenterweise den Verlust an A_{ESA} durch Partikelwachstum.

Das komplementäre Flussdiagramm, welches quantitativ den Einfluss der verschiedenen Verlustmechanismen nach Start/Stop zeigt, ist in Abbildung 5.10b) dargestellt. Während die Abnahme von A_{ESA} aufgrund von Pt Auflösung und Redosition in die Membran mit $13 \text{ cm}_{\text{Pt}}^2/\text{cm}^2$ etwas kleiner war als beim Potential Zykeln, lag der Wert aufgrund von Partikelwachstum mit $305 \text{ cm}_{\text{Pt}}^2/\text{cm}^2$ entsprechend höher. Bei Start/Stop scheint demnach hauptsächlich das Partikelwachstum für den Verlust an A_{ESA} verantwortlich

zu sein, mehr noch als beim der Zyklisierung durch Stufenpotentiale. Die Ergebnisse sind nochmals im Anhang (Tabelle 7.7) zusammengefasst.

5.5.3 FIB/SEM Serial Sectioning

Im folgendem Kapitel sind die Untersuchungen zu den Katalysatorschichten vor und nach der Alterung mit Hilfe des FIB/SEMs beschrieben. Während Abbildung 5.11a) die freigelegte Säule des zu untersuchenden Probenvolumens der ungealterten Katalysatorschicht zeigt, sind die entsprechenden hochaufgelösten SEM Bilder einer FIB Schnitt Ebene für die ungealterte (Abbildung 5.11b)), die Potential gezykelte (Abbildung 5.11c) und die Start/Stop gealterte (Abbildung 5.11) Probe zu sehen. Man erkennt bereits hier die hohe Porosität der ungealterten und der stufenpotential gealterten Probe (dunkle Regionen), während nach Start/Stop die Porosität drastisch abgenommen hat.

Noch besser ist dies anhand der segmentierten 3D-Bilder der entsprechenden Proben in Abbildung 5.12 a)-c) zu sehen, welche die Porenetzwerke der Proben darstellen. Dabei ist jeweils ein zusammenhängendes Porenetzwerk in grüner Farbe, und nicht verbundene Poren in roter Farbe dargestellt. Typischerweise liegt die Voxelgrösse der 3D-Bilder bei $2,5 \times 2,5 \times 10 \text{ nm}$ in x,y,z-Richtung, mit einer Auflösung von etwa $20 \times 20 \times 20 \text{ nm}^3$. Somit können die meisten Poren erfasst werden, nicht jedoch Mikroporen ($< 2 \text{ nm}$) welche z.B. im Kohlenstoffträgermaterial vorliegen, oder kleine Mesoporen ($2\text{-}20 \text{ nm}$). [141] Die Nomenklatur von Mikro- und Mesoporen folgt in dieser Arbeit einer Empfehlung der International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC).

Ein Vergleich zwischen dem Porenetzwerk der ungealterten und der Potential gezykelten Probe zeigt keinen wesentlichen Unterschied. In beiden Fällen bilden die Poren ein zusammenhängendes Netzwerk mit einer Porosität von ca. 40% (Tabelle 7.8). Im Gegensatz dazu verursachte Start/Stop eine wesentliche Veränderung des Porenetzwerkes. Die Poren hängen grösstenteils nicht mehr zusammen (Abbildung 5.12c)) und die ermittelte Porosität sank auf 5-8%. Dies spiegelt sich auch in der Porengrössenverteilung wieder, welche aus den 3D-Bildern berechnet wurde (Abbildung 5.13). Wiederum ist die Vertei-

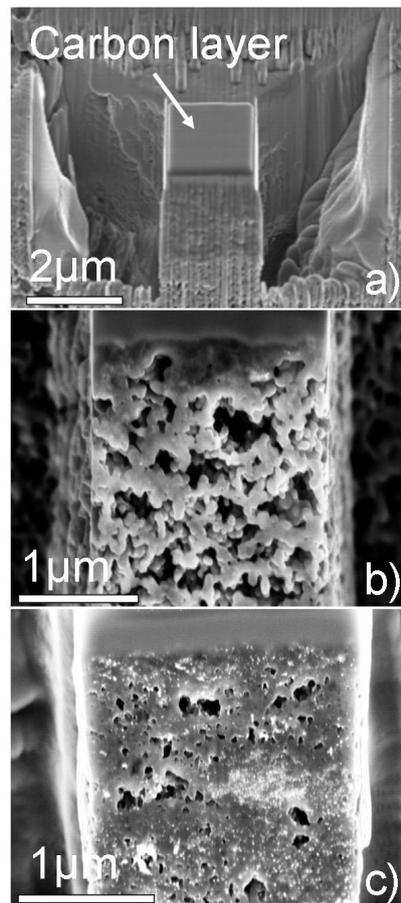


Abbildung 5.11: a) SEM Bild der freigelegten Säule der ungealterten Kathodenschicht. b) Hoch aufgelöstes SEM Bild b) der ungealterten, c) der Stufenpotential gezykelten, und d) der Start/Stop gealterten Kathodenschicht. [185]

lung für die ungealterte und die Potential gezykelte Probe vergleichbar. In etwa 50% der erfassbaren Poren sind kleiner als 60 *nm*, und es sind maximale Porendurchmesser von 200 *nm* vorhanden. Nach Start/Stop hingegen sind 70% der Poren kleiner als 40 *nm* und ein maximaler Porendurchmesser von 100 *nm* wurde ermittelt. Das bedeutet, dass fast keine Makroporen mehr vorhanden sind. Es sei jedoch erwähnt, dass Poren mit einem Durchmesser <20 *nm* in der Berechnung nicht erfasst wurden, da die Auflösung durch die Dicke pro Schicht von 10 *nm* dies nicht zulässt.

Es bleibt die Frage, ob die Katalysatorschicht durch den Ga-Ionenstrahl beim Abtragen des Materials durch Überhitzung beschädigt werden kann. Dies würde dann die Ergeb-

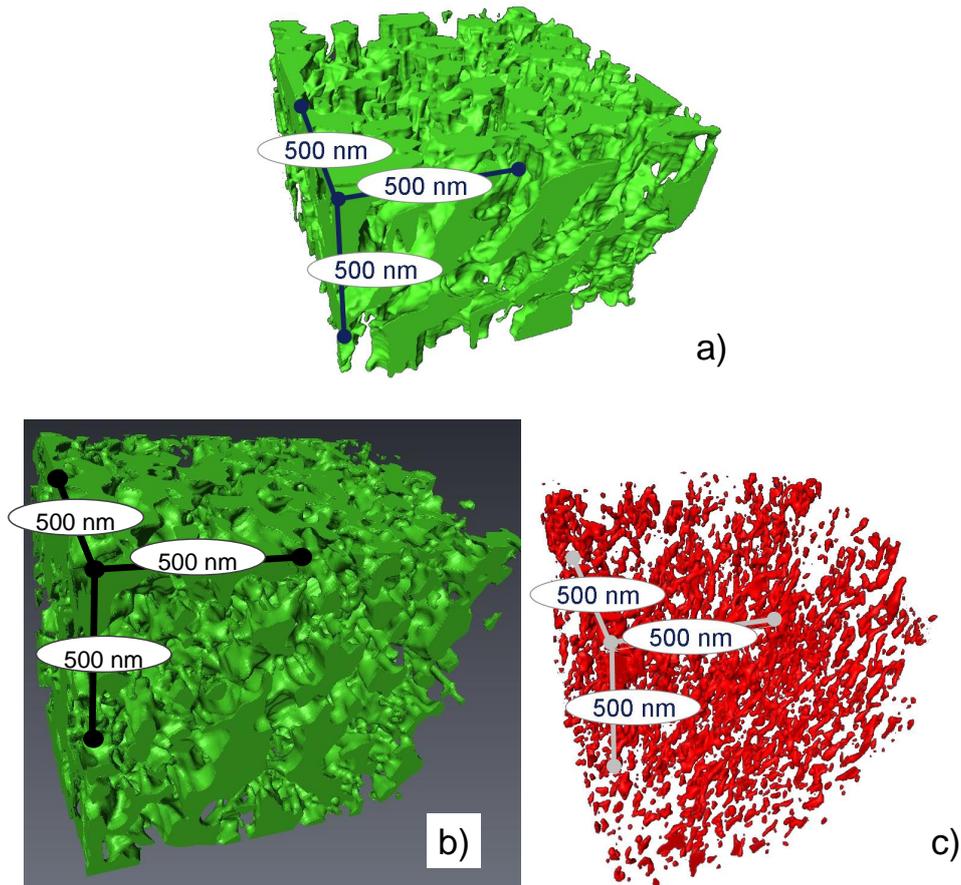


Abbildung 5.12: 3D-Struktur des Porennetzwerkes a) der ungealterten, b) stufenpotential gezykelten und c) Start/Stop gealterten Kathode. Dabei ist jeweils ein zusammenhängendes Porennetzwerk in grüner Farbe, und nicht verbundene Poren in roter Farbe dargestellt. [185]

nisse zu den Porositätsmessungen und den 3D-Strukturen verfälschen. So wurde zum Beispiel eine Amorphisierung von Materialien mit schlechter Wärmeleitfähigkeit, wie z.B. Silikon oder anderen Halbleitern, durch FIB/SEM berichtet. [188, 189] Um diese Effekte zu minimieren, betrug die Spannung des FIB 30 kV . Des Weiteren wurde der Effekt der Überhitzung untersucht, indem ein Kryo-FIB/SEM serial sectioning Experiment bei 77 K an einer ungealterten Probe durchgeführt wurde. Hierbei wurde kein wesentlicher Unterschied zu der ungekühlten Probe festgestellt, weder in der Morphologie noch im Betrag der berechneten Porosität. Dies lässt vermuten, dass die Elektronen-

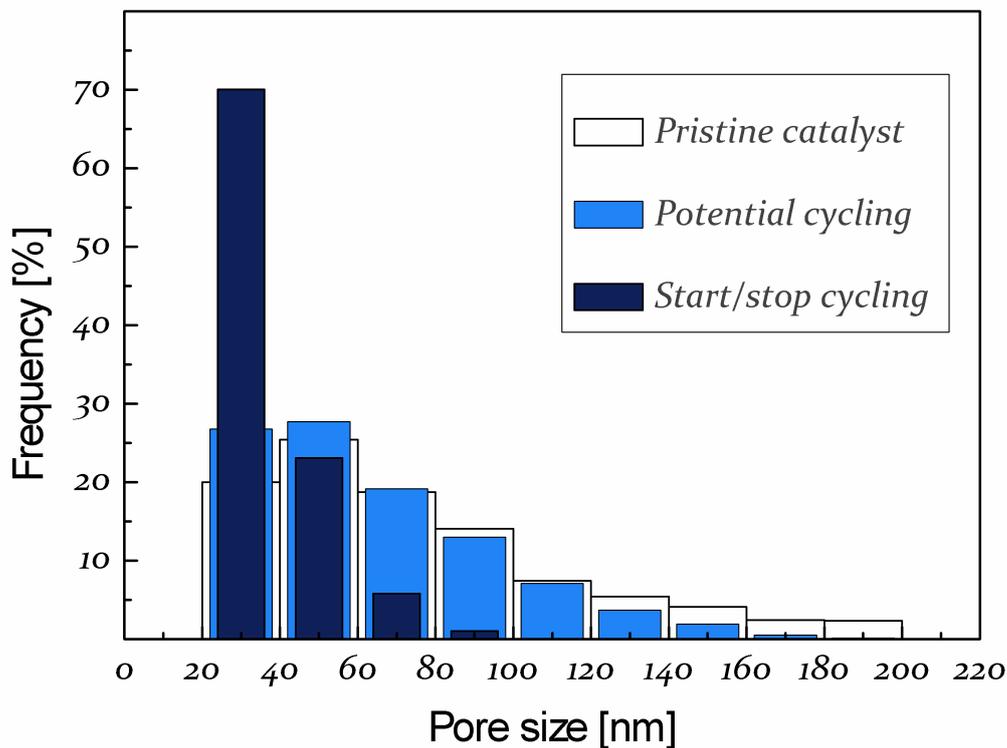


Abbildung 5.13: Porengrößenverteilung der Katalysatorschicht der Kathoden vor und nach der Alterung ermittelt durch FIB/SEM serial sectioning. Poren kleiner als 20 nm wurden nicht erfasst. [185]

und Wärmeleitfähigkeit der Katalysatorschicht ausreichend ist, um Beschädigungen des Katalysators durch Überhitzung zu verhindern. Alle Ergebnisse sind nochmals im Anhang, in Tabelle 7.8 zusammengefasst.

5.5.4 TEM-Lamellen Untersuchungen

Mit Hilfe des FIB/SEM wurden auch TEM-Lamellen zur Untersuchung der Pt-Partikelgröße und der Morphologie des Kohlenstoffträgers hergestellt. Die Morphologie des Trägermaterials kann anhand der TEM-Bilder der Lamellen untersucht werden, da die Herstellung der TEM-Lamellen ohne Einbettung der Katalysatorschichten in Kunstharz erfolgt. Representative Aufnahmen der Katalysatorschichten vor und nach der Alterung

durch Start/Stop sind in Abbildung 5.14 dargestellt. Die ungealterte Probe, ähnlich wie die Potential gezykelte Probe, besitzt eine hohe Porosität der Katalysatorschicht (Abbildung 5.14a), während die Probe nach Start/Stop nur noch einen kompakten Film an Kohlenstoffträgermaterial zeigt (Abbildung 5.14b)). Die Pt-Partikel scheinen in diesen eingebettet zu sein. Zusätzlich erkennt man hellgraue rundliche Regionen mit einem Durchmesser $<50 \text{ nm}$. Diese könnten isolierte Poren darstellen, welche auch in den FIB/SEM Untersuchungen gefunden wurden (Kapitel 5.5.3). Auch die Abnahme der Porosität nach Start/Stop, nicht aber nach dem Potential Zykeln entspricht dem aus den FIB/SEM Untersuchungen.

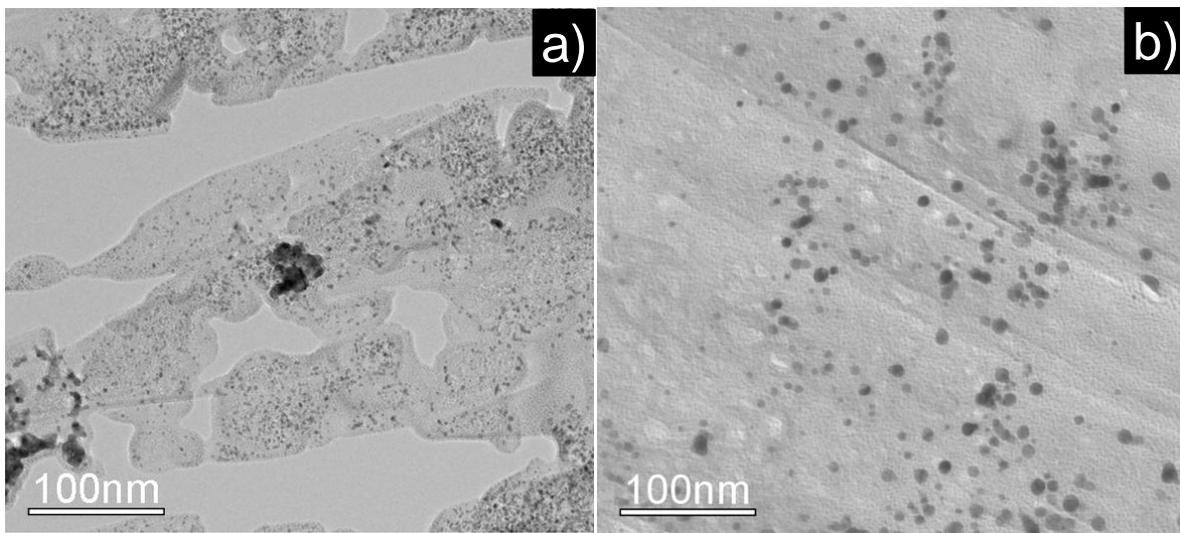


Abbildung 5.14: Hochaufgelöstes TEM-Bild einer TEM-Lamelle a) vor der Alterung, und b) nach der Alterung durch Start/Stop.

Da für beide Alterungsmechanismen A_{ESA} im gleichen Grössenbereich abnimmt, sich jedoch die Porosität nach Start/Stop drastisch ändert, wird vermutet, dass dies der Grund für die schlechtere Leistung der PEFC (Abbildung 5.6) nach Start/Stop ist. Die Poren nach Start/Stop scheinen zum Großteil isoliert zu sein, und das Kohlenstoffträgermaterial zusammengefallen. Dies müsste den Antransports des O_2 bzw. Abtransports von Produktwasser massiv behindern. Es bleibt jedoch noch die Frage, warum die Zelle noch vernünftige Leistungen erbringen kann. Bei einer Stromdichte von 1 A/cm^2 erreicht die Zelle noch 643 mV vgl. mit 794 mV zu Beginn des Experiments. Die immer

5.5 Alterung nach Start/Stop bzw. Zyklisierung durch Stufenpotentiale 157

noch moderate Leistung könnte durch die Präsenz von Poren < 5 nm erklärt werden. Diese könnten die scheinbar isolierten Poren miteinander verbinden und wären weder mit der FIB/SEM Methode noch mittels TEM Aufnahmen der TEM-Lamellen zu detektieren. Aus diesem Grund wurde ein 3D-Bild einer TEM-Lamelle mittels Elektronentomographie mit noch höherer Auflösung erstellt.

5.5.5 Elektronentomographie

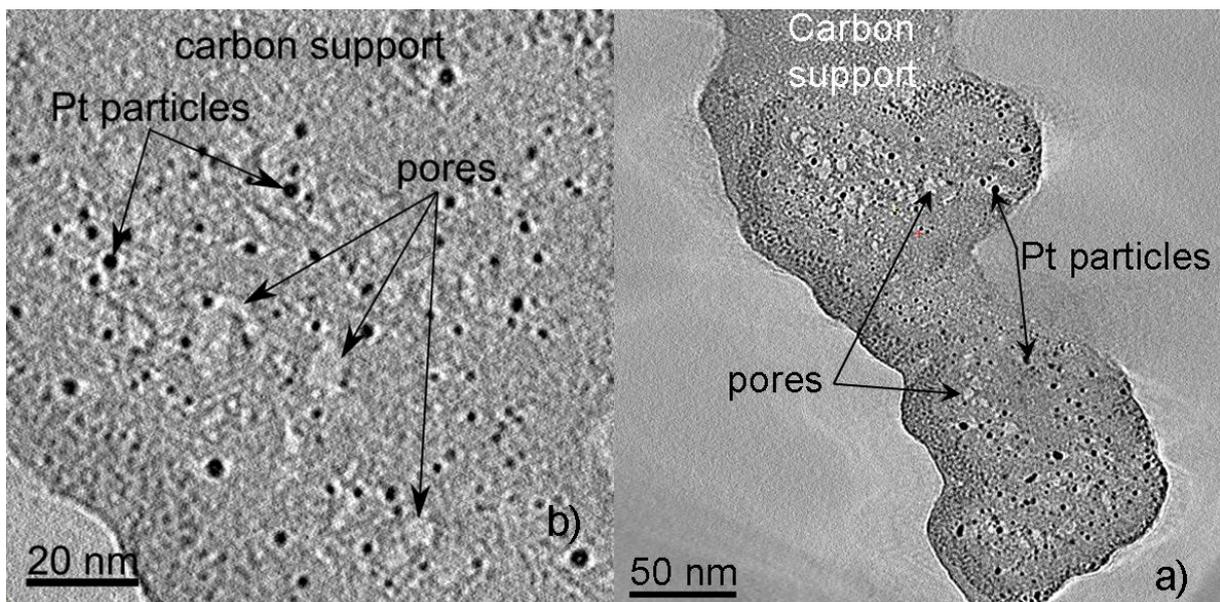


Abbildung 5.15: Virtuelle Schnitte durch das Elektronentomogramm der Kathodenschicht der ungealterten Probe, bei a) kleiner und b) hoher Auflösung. [185]

Für die Elektronentomographie wurde lediglich eine TEM-Lamelle der ungealterten und der Start/Stop Probe untersucht. Virtuelle Querschnitte ("Digitale Schnitte") [190] des resultierenden 3D-Bildes der ungealterten Kathodenschicht sind in Abbildung 5.15 zu sehen. Man erkennt ein Agglomerat von mehreren Kohlenstoffprimärpartikeln (Abbildung 5.15a)). Des Weiteren sieht man, dass bereits vor der Alterung Pt-Partikel innerhalb der Carbon Primärpartikel vorliegen (Abbildung 5.15b)). Dies weicht von einer aktuellen 3D-TEM Studie von Ito ab, [190] welche Pt-Partikel nur auf der äußeren Hülle der Kohlenstoffprimärpartikel eines Pt/Vulcan Katalysators zeigt. Dies, obwohl

die Pt-Partikel mehr oder weniger in die Kohlenstoffoberfläche eingebettet waren. Die Kohlenstoffprimärpartikel in unserer Studie könnten demnach eine Porosität aufweisen, welche die Bildung von Pt-Partikeln im inneren der Primärpartikel während der Synthese des Katalysators erlaubt. Helle und kugelförmige Regionen innerhalb der Kohlenstoffprimärpartikel in Abbildung 5.15 könnten demnach Mesoporen darstellen, und somit diese These unterstützen. Eine ähnliche Verteilung von Metall-Nanopartikeln in oberflächenvergrößertem Kohlen schwarz zeigen Grothausmann und Manke in einer 3D-TEM Studie über Ru/Black Pearls. [191]

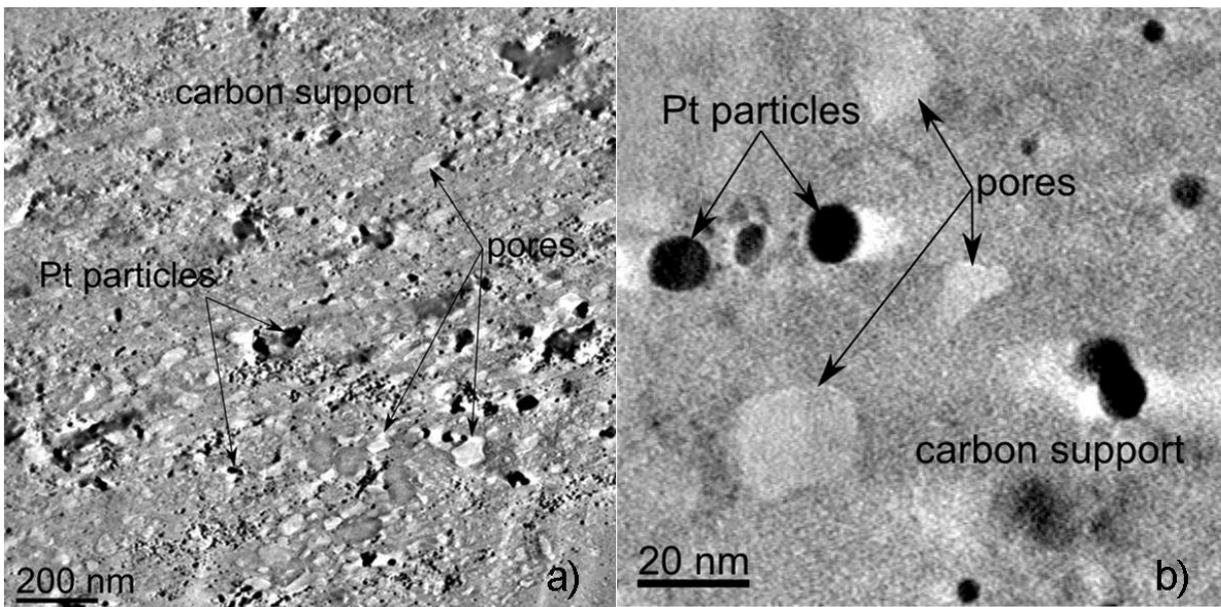


Abbildung 5.16: Virtuelle Schnitte durch das Elektronentomogramm der Kathodenschicht der Start/Stop gealterten Probe, bei a) kleiner und b) hoher Auflösung. [185]

Nach der Alterung durch Start/Stop erkennt man innerhalb der zusammengebrochenen Struktur des Kohlenstoffträgermaterials immer noch Mesoporen (Abbildung 5.16), welche auch in den FIB/SEM Untersuchungen gefunden wurden (Abbildung 5.12b)). Die Mesoporen sind ein häufiges charakteristisches Merkmal nach der Start/Stop Alterung. Auch die TEM-Bilder aus der Kippserie der gealterten Probe zeigt diese Poren mit Durchmessern von 5 - 20 nm (Abbildung 5.17). War die Existenz dieser Poren nach den FIB/SEM Untersuchungen noch fraglich, sollten die Elektronentomographie

5.5 Alterung nach Start/Stop bzw. Zyklisierung durch Stufenpotentiale 159

Untersuchungen diese bewiesen haben. Man erkennt diese Poren in Abbildung 5.17b) als hellgraue Bereiche. Die kleinen Mesoporen sind meist isoliert. Auch sind die meisten Pt-Partikel aufgrund des Zusammenbruchs des Kohlenstoffträgers in dessen Inneren zu finden. Der Massentransport von Reaktionsgas, Protonen und/oder Wasser zu bzw. von den Pt-Partikeln weg, sollte unter diesen morphologischen Bedingungen sehr stark behindert sein.

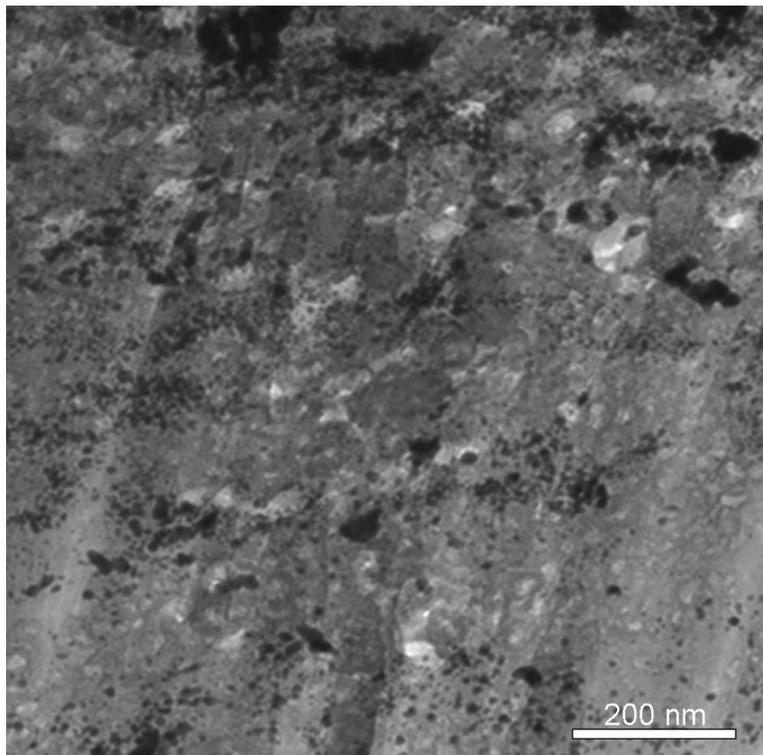


Abbildung 5.17: ZL-TEM Bild der Start/Stop gealterten Probe. [185]

Die gerenderten Bilder der TEM-Lamellen in Abbildung 5.18 sollen nochmals den morphologischen Unterschied des Kohlenstoffträgermaterials zwischen der ungealterten und der Start/Stop gealterten Probe visualisieren. Auf den Abbildungen sind die Pt-Partikel in grün, der Kohlenstoffträger in grau, und die Poren innerhalb des Kohlenstoffträgers in hellgrau dargestellt. Für die ungealterte Probe erkennt man die zu erwartende Carbon Black Struktur mit den zusammenhängenden Kohlenstoffprimärpartikeln (Abbildung 5.18a)). Nach Start/Stop ist nur noch eine sehr kompakte Struktur des Kohlenstoffträgers zu erkennen (Abbildung 5.18b)). Es sei noch erwähnt, dass die meanderähnliche

Struktur der TEM-Lamelle nach der Alterung ein Artefakt des Abfräsens durch den Ionenstrahl im FIB ist. Dies wird als "Curtain Effekt" bezeichnet.

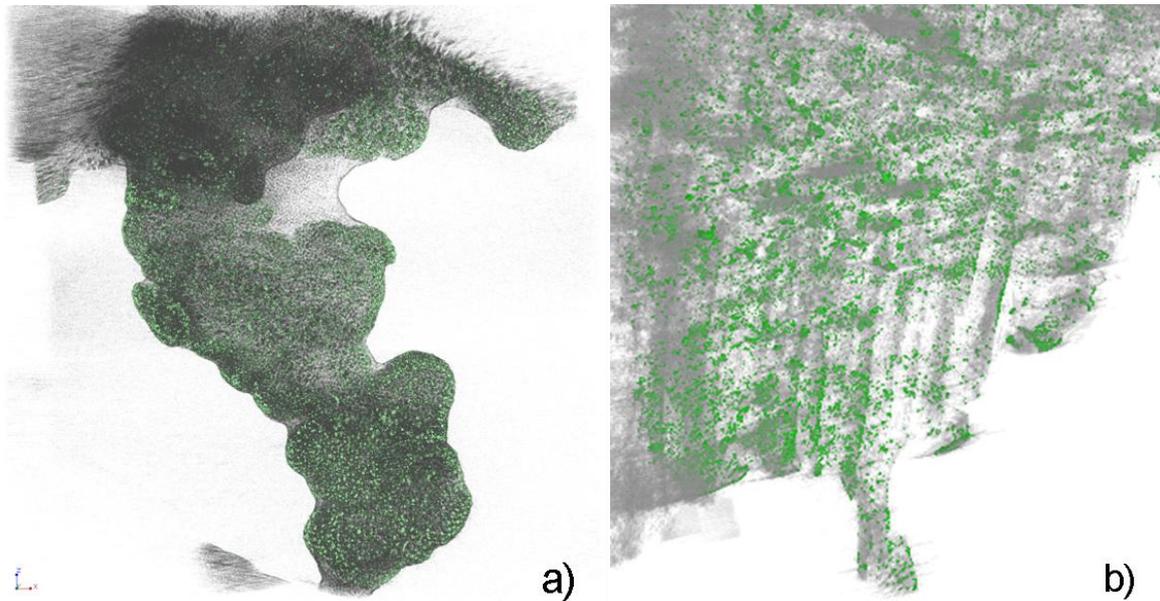


Abbildung 5.18: Abbildungen der gerenderten Oberflächen a) der ungealterten und b) der Start/Stop degradierten Katalysatorschicht. [185]

5.5.6 Morphologie der Katalysatorschicht nach Start/Stop

Die Degradation der Katalysatorschicht nach Start/Stop führt zu einer ungünstigen Morphologie der Schicht, welche den Antransport der Reaktanden und den Abtransport von Wasser behindert. Das anfängliche verknüpfte Porennetzwerk innerhalb der Katalysatorschicht wird durch Start/Stop überwiegend zerstört. Zurück bleibt eine kompakte Kohlenstoffschicht mit vereinzelt isolierten Poren. Die Abnahme der Porosität nach Start/Stop in unserer Studie ist drastisch, nämlich von 40% auf 5-8%. In Bezug hierzu zeigt sich jedoch eine geringe Kohlenstoffverlustrate von 8%, welche aus der im Kathodenabgas gemessenen CO_2 -Menge bestimmt wurde. Dieser Gegensatz könnte anhand des "Neck-Breaking"-Mechanismus von Liu erklärt werden, welcher Pt/Vulkan Katalysatoren mittels ortsentwickelter lokaler TEM Analyse untersucht hat. [140] Nach diesem Mechanismus bricht das Porennetzwerk zusammen, da die Verbindungsstellen der Koh-

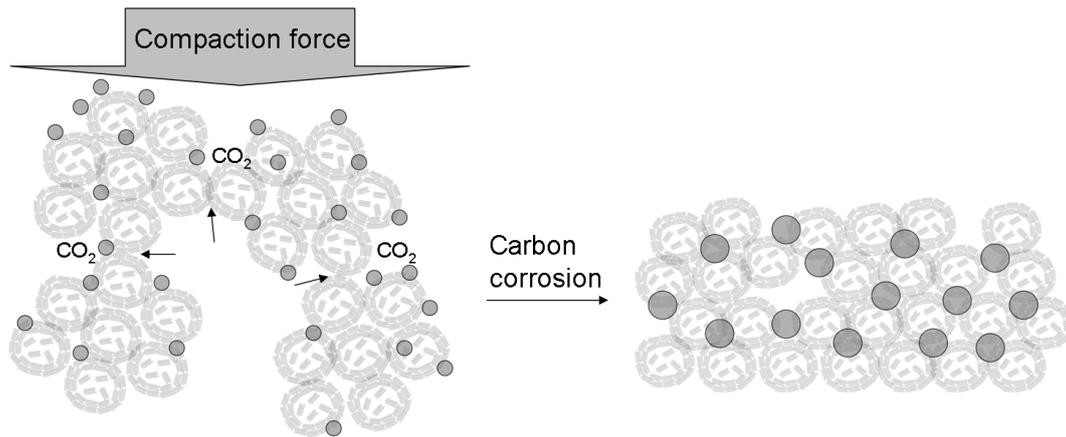


Abbildung 5.19: Vorgeschlagener Alterungsmechanismus der morphologischen Änderungen der Kathoden Katalysatorschicht nach Start/Stop. Die Kohlekorrosion an den Verbindungsstellen der Kohlenstoffprimärpartikel führt zum Bruch dieser Stellen ("Neck-Breaking", s. Pfeile). Der Mechanismus wird eventuell durch Pt katalysiert. Der Anpressdruck des PEFC Setups führt schließlich zum Bruch dieser Stellen, und somit zur kompakten Kohlenstoffschicht. [185]

lenstoffprimärpartikel aufgrund von Kohlenstoffkorrosion geschwächt werden (Abbildung 5.19). Verschiedene Studien zeigen weiter, dass die Start/Stop bedingte Kohlekorrosion durch Pt katalysiert wird. [187, 192–194] So könnten auch die Pt-Partikel an den Verbindungsstellen der Kohlenstoffprimärpartikel den "Neck-Breaking" Mechanismus katalysieren. Durch die lokale Korrosion an diesen Stellen und den Anpressdruck der PEFC, wird die Katalysatorschicht dann verdichtet, und es entsteht die Beobachtete Morphologie nach Start/Stop. Eine gezielte Untersuchung auf Kanal/Steg-Ebene könnte hier Unterschiede in der Morphologie der Katalysatorschicht zeigen, wurde aber im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Die Ergebnisse dieser Arbeit lassen sich im Wesentlichen in drei Kapitel bzw. zwei Bereiche gliedern. Zum einen wurden gesputterte Elektroden als Anode oder Kathode in der Polymerelektrolyt-Brennstoffzelle untersucht, mit dem Ziel der Reduzierung der Platinbeladung ohne Leistungs- und Stabilitätsverlust. Zum anderen wurde eine Grundlage geschaffen, um neue bildgebende Untersuchungsmethoden zu Alterungsprozessen in der PEFC zu eruieren. Zu diesen Methoden zählen die Röntgenmikrotomographie, das FIB/SEM Serial Sectioning, die Untersuchung von Mikrotomschnitten mittels TEM und dem 3D-TEM.

Die gesputterten Elektroden wurden mit kommerziellen tintenbasierten Elektroden von E-TEK verglichen. Der Einfluss einer gesputterten Elektrode als Anode bzw. Kathode in der PEFC konnte separiert werden, indem die MEAs entsprechend eine gesputterte Elektrode und eine tintenbasierte kommerzielle E-TEK Elektrode besaßen. Dabei zeigte sich, dass die morphologischen Unterschiede zwischen den gesputterten und den tintenbasierten Elektroden je nach Anwendung als Anode bzw. Kathode in der PEFC zu differenzierten Ergebnissen und Problemen führte. Ein Verständnis für die morphologischen Unterschiede ist deshalb wesentlich, um die Ergebnisse der Experimente interpretieren zu können. Im Wesentlichen lassen sich zwei Unterschiede ableiten. Zum einen besitzen die gesputterten Elektroden sehr geringe Katalysatorschichtdicken von $<1 \mu\text{m}$, im Vergleich zu den tintenbasierten Elektroden mit ca. $20 \mu\text{m}$ Schichtdicke. Die geringe Eindringtiefe des Platins in die MPL der Elektrode wurde bereits in der Literatur mittels RBS gezeigt, und konnte durch die TEM Untersuchungen an den Mikrotomschnitten der MEAs

bestätigt werden. Es zeigt sich, dass das meiste Pt sogar innerhalb einer Schicht von 100 nm abgeschieden wird. Hieraus ergeben sich unterschiedliche Transporteigenschaften in der Katalysatorschicht.

Zum anderen besitzen gesputterte Elektroden je nach Pt-Beladung eine sehr geringe Dispersion des Platins. TEM Untersuchungen an den abgekratzten Katalysatorschichten zeigten, dass, unabhängig von der Pt-Beladung, die Pt-Partikelgrösse 2 nm beträgt. Während diese bei einer Beladung von $3 \mu\text{g}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2$ noch vereinzelt vorliegen, bilden sich mit zunehmender Pt-Beladung Pt-Agglomerate und ab ca. $100 \mu\text{g}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2$ sogar ein kompakter Film. Die Morphologie der Agglomerate und des Films konnte nicht weiter untersucht werden. Dies hat eine geringe Dispersion des Pt auf der Elektrode zur Folge. Im Gegensatz hierzu zeigen die tintenbasierten Elektroden eine sehr hohe Pt-Dispersion. Dies hat zur Folge, dass für gesputterte Elektroden die elektrochemisch aktive Oberfläche logarithmisch mit der Pt-Beladung ansteigt. Somit ergibt sich nur bei geringen Beladungen $<25 \mu\text{g}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2$ ein linearer Zusammenhang zwischen A_{ESA} und der Pt-Beladung, während dieser sich für tintenbasierte Elektroden über einen weiten Bereich erstreckt. Somit ist bei gleicher Pt-Beladung von $500 \mu\text{g}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2$ A_{ESA} der gesputterten Elektroden um fast zwei Grössenordnungen geringer als für die tintenbasierten. Dies führt zu den im Folgenden diskutierten Ergebnissen für gesputterte Anoden bzw. Kathoden.

Anode

Aufgrund der schnellen HOR zeigen die gesputterten Anoden keinen Leistungsverlust der PEFC, trotz kleiner Werte für A_{ESA} . So konnte die Pt-Beladung für gesputterte Anoden auf $25 \mu\text{g}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2$ reduziert werden, ohne Leistungsverluste der PEFC. Erst ab einer Beladung $<3 \mu\text{g}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2$ kommt es zu einer Abnahme der Leistung für Stromdichten $i > 0,5 \text{ A}/\text{cm}^2$. Anders verhält es sich in Bezug auf die Langzeitstabilität. Mit abnehmender Pt-Beladung sinkt tendenziell die Langzeitstabilität für Brennstoffzellen relevante Betriebsbedingungen bei konstanter Stromdichte. Der Grund hierfür kann

te auf eine CO-Vergiftung der Anode zurückgeführt werden. So zeigten CO-stripping Experimente, dass A_{ESA} vor und nach der Alterung gleich bleibt und somit Alterungsprozesse der Pt-Partikel ausgeschlossen werden können. Des Weiteren konnte mit Hilfe der Impedanzspektroskopie gezeigt werden, dass die Alterung eindeutig auf die Anode zurückzuführen ist. Dies widerspiegelt sich in einem Anstieg des hochfrequenten Halbkreises mit zunehmender Betriebszeit. Messungen mit Hilfe der Zyklovoltammetrie am Ende des Langzeitversuches zeigten einen oxidativen Peak im Bereich von 0,6-0,7 V, welcher einem CO Oxidationspeak zugewiesen werden konnte. Verbunden mit diesem CV Experiment zeigte sich auch eine Regeneration der Anode, d.h. die Zellspannung und der simulierte Durchtrittswiderstand der Anode erreichten Werte vergleichbar mit jenen zu Beginn des Alterungsexperimentes. Als CO-Quelle wurde das Wasserstoffgas lokalisiert. So reichen Spuren von CO in Wasserstoff 4.5 (<5-20 ppb) aus, um die gesputterte Anode zu vergiften. Die Anode lässt sich auch durch das Spülen mit O_2 regenerieren und so in ihren Ursprungszustand versetzen. So zeigte ein Experiment mit Wasserstoff 5.0 (<1 ppb CO), dass eine Zelle mit $25 \mu g_{Pt}/cm^2$ auf der Anodenseite über 2250 h bei $0,5 A/cm^2$ betrieben werden konnte. Die Vergiftungsrate ist von der Pt-Beladung abhängig, und liegt im Bereich von 0,04-2,7 mV/h für Wasserstoffgas mit geringerer Qualität (H_2 4.5). Das bedeutet, dass der Spannungsverlust bei konstanter Stromdichte von $0,5 A/cm^2$ für Zellen mit Anodenbeladungen von $25 \mu g_{Pt}/cm^2$ im Stundenbereich vernachlässigt werden kann. Auch ein beschleunigter Alterungstest zeigte keinen anodisch bedingten Spannungsverlust für Pt-Beladungen der Anode mit $25 \mu g_{Pt}/cm^2$.

Gezielte Vergiftungsversuche mit CO reproduzierten das Ergebnis, dass es zwei Arten der Regeneration der Anode gibt. Einmal kann diese elektrochemisch durch die Zyklisierung der Anode mittels Stufenpotentialen zwischen 0,05-1 V regeneriert werden. Zum anderen zeigt sich auch eine rein chemische Regeneration durch Spülen der Anode mit O_2 , wie dies beim Herunterfahren der Zelle der Fall wäre. Interessanterweise zeigen sich Unterschiede nach den verschiedenen Regenerationstypen im Spannungsverhalten der Zelle bei $0,5 A/cm^2$ und im Impedanzspektrum. Während nach der chemischen Regeneration die Zelle den Ursprungspunkt des Langzeitexperimentes erreicht, bleibt ein leicht erhöhter

Durchtrittswiderstand der Anode nach der elektrochemischen Regeneration. Die Gründe hierfür bleiben spekulativ.

Das Ziel der Reduzierung der Pt-Beladung ohne Leistungs- und Stabilitätsverlust konnte somit erreicht werden. Offen bleibt die Frage nach dem Verhalten der Zelle bei fuel starvation. Des Weiteren ist unklar, weshalb die Leistung für $i > 0,5 \text{ A/cm}^2$ bei Beladungen von $3 \mu\text{g}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2$ bei ungealterten Elektroden abnimmt. Von einem kinetischen Betrachtungspunkt aus gesehen, sollte die HOR selbst bei den geringen A_{ESA} die Gesamtleistung nicht beeinflussen. Vermutlich handelt es sich jedoch um Spannungsverluste bedingt durch Massentransportlimitierungen. Unklar bleibt auch die Frage, weshalb es zu einem Unterschied in der chemischen und elektrochemischen Regeneration der Anode kommt. Vermutlich spielen hier Änderungen der Oberfläche der Pt-Nanopartikel eine Rolle. Hierfür müssten aber speziellere Experimente und ein anderes Setup der PEFC realisiert werden.

Kathode

Für gesputterte Kathoden wirkt sich die geringe aktive Oberfläche A_{ESA} negativ aus, da diese aufgrund der langsamen ORR den Gesamtprozess limitiert. Somit überträgt sich jeglicher Verlust an A_{ESA} in einen Verlust an PEFC Leistung. Die gesputterten Elektroden erzielten somit eine weitaus geringere Leistung in der PEFC, als die kommerzielle Vergleichselektrode (MEA-E-TEK). Allerdings konnte trotz sehr niedriger Beladungen von $100 \mu\text{g}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2$ noch Stromdichten von bis zu $1,5 \text{ A/cm}^2$ bei ca. $0,4 \text{ V}$ erreicht werden. Die erzielten flächenspezifischen Leistungen sind wohl nicht ausreichend für eine Anwendung im Automobilbereich. Jedoch wäre ein Einsatz im niederen Leistungsbereich denkbar, da für geringe Pt-Beladungen von $100 \mu\text{g}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2$ eine sehr hohe massenspezifische Leistungsdichte erreicht werden kann. Dies macht die gesputterten Systeme vom Kostenstandpunkt aus betrachtet interessant.

Ein sehr interessantes Ergebnis zeigte der Vergleich zwischen Messungen im Flüssigelektro-

lyten mittels Modellelektroden und den Brennstoffzellenversuchen. So zeigte sich in beiden Fällen ein Partikelgrösseneffekt. Nach der Literatur zeigt sich eine Zunahme der flächenspezifische Aktivität beim Übergang von Pt-Nanopartikeln zu ausgedehnten Filmen. Begründet wird dies durch eine Abnahme des OH-Bedeckungsgrades der Katalysatoroberfläche. Diese Abnahme des OH-Bedeckungsgrades konnte auch anhand der Modellelektrodenversuche nachgewiesen werden. Die entsprechende Zunahme der flächenspezifischen Aktivität mit zunehmender Pt-Beladung zeigte sich auch im Pt-CV durch eine Verschiebung des OH-Reduktionspeaks zu höheren Potentialen. Für die Brennstoffzellenversuche war eine vergleichbare Auswertung der CVs nicht möglich. Jedoch zeigte sich auch hier eine Zunahme der flächenspezifischen Aktivität mit zunehmender Pt-Beladung, weshalb es nahe liegt, die entsprechenden Ergebnisse der Modellelektrodenversuche auf die PEFC zu übertragen. Begründet wird der PGE bei gesputterten Kathoden damit, dass sich ein morphologischer Wandel beim Übergang von geringen Pt-Beladungen ($25 \mu\text{g}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2$) zu hohen Pt-Beladungen ($100 \mu\text{g}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2$) vollzieht. Das bedeutet, dass bei gesputterten Elektroden mit geringer Pt-Beladung hauptsächlich Pt-Nanopartikel vorliegen und ab einer Beladung von $100 \mu\text{g}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2$ ein ausgedehnter Film vorliegt, wie anhand der TEM-Aufnahmen gezeigt wurde.

Ein Versuch die Pt-Dispersion der gesputterten Kathoden zu erhöhen, um A_{ESA} zu erhöhen, war das Co-Sputtern von Co und Pt. Dies führte auch zu einer Erhöhung von A_{ESA} und somit zu einer Zunahme der Leistung. Jedoch müssen die Elektroden zuvor säurebehandelt werden, um massentransportbedingte Spannungsverluste durch gelöstes Co^{2+} zu verhindern. Insgesamt bleibt die Leistung jedoch unter derer der Vergleichselektrode. Das Co-Sputter-Experiment zeigt jedoch, dass die Erhöhung der Dispersion der Pt-Partikel ein Ansatz ist, um das Problem der geringen A_{ESA} zu lösen. Eine weitere Idee wäre, dünne Filme auf eine Zickzack-Struktur zu sputtern, ähnlich der Methodik von 3M (Abbildung 3.7). Aufgrund des Filmes kann man den kinetisch positiven PGE nutzen, und durch die Zickzack-Struktur wird A_{ESA} weiter erhöht. Wesentliches Forschungsziel im Bereich der Kathode muss also eine starke Erhöhung von A_{ESA} sein entweder durch Erhöhung der Pt-Dispersion oder durch eine Erhöhung der Grundfläche

auf die gesputtert wird.

Imaging von Alterungsphänomenen

Die angesprochenen Imaging Methoden lieferten einen vertieften sowohl qualitativen als auch quantitativen Einblick in die Alterungsprozesse der PEFC durch Start/Stop und Zyklisierung mit Stufenpotentialen. So konnte durch die Analyse von Mikrotomschnitten durch TEM eine quantitative Differenzierung der Abnahme von A_{ESA} durch Pt-Partikelwachstum und Pt-Auflösung erzielt werden. In beiden Alterungsversuchen war das Pt-Partikelwachstum die Hauptursache für die Abnahme der elektrochemisch aktiven Oberfläche. Die prozentualen Werte lagen hier für Start/Stop bzw. Zyklisierung mittels Stufenpotentialen bei 62% bzw. 45%. Eine rein quantitative Differenzierung der Abnahme von A_{ESA} war somit zum ersten Mal möglich. Mit Hilfe der Röntgenmikrotomographie konnten qualitativ Schwachstellen der Membran aufgezeigt werden. Leider war eine quantitative Analyse der Pt-Menge in der Membran, wie ursprünglich geplant, nicht möglich, da die Auflösung mit ca. $1 \times 1 \times 1 \mu m^3$ zu gering war. Eine sehr spannende Frage konnte die FIB/SEM Methode klären. So zeigten die MEAs nach den beiden Alterungsprotokollen zwar eine ähnliche Abnahme von A_{ESA} , jedoch nahm die Leistung nur für Start/Stop ab. Zugleich war die Kohlenstoffkorrosionsrate für Start/Stop erhöht. Die FIB/SEM Analyse der ungealterten und gealterten Proben konnte die Leistungsabnahme im Fall von Start/Stop qualitativ und quantitativ durch eine Abnahme der Porosität erklären. Während für die Zyklisierungsversuche die Porosität mit ca. 40% erhalten bleibt, sinkt diese für Start/Stop auf 5-8 %. Des Weiteren ist nach Start/Stop wenig zusammenhängendes Porennetzwerk vorhanden. Auch verschiebt sich nach Start/Stop die mittlere Porengröße hin zu kleineren Poren, während diese nach der Zyklisierung dem Anfangszustand der Katalysatorschicht entspricht. Es muss jedoch beachtet werden, dass Poren $< 10 \text{ nm}$ nicht durch die FIB/SEM Methode erfasst werden. Aus den erwähnten Gründen kommt es zu einer Abnahme der Spannung bedingt durch Massentransportlimitierungen. Die 3D-TEM Analyse ergänzte dieses Bild und zeigte ebenfalls

eine Abnahme der Porosität. Es fanden sich auch Hinweise für Mikroporen. Dies könnte erklären, weshalb die Leistung der Zelle aufgrund eines scheinbar fehlenden Porennetzwerkes nicht komplett zusammenbricht. Ein Kryoexperiment mit einer gekühlten Probe zeigte, dass die Erhitzung der Probe durch den Ga-Ionenstrahl des FIBs die Porosität nicht verändert.

In Zukunft sollte versucht werden, eigene Elektroden mit diesen Imaging Methoden zu untersuchen. Dies bringt diverse Schwierigkeiten mit sich, wie z.B. eine schonende Entfernung der GDL von der MPL einer gesputterten Elektrode. Dies ist notwendig, da die GDL störend ist für das FIB/SEM. So kommt es durch die GDL zu ungleichmäßigen Abtragungsraten des Ga-Ionenstrahls. Außerdem empfiehlt es sich, den segmentierten Datensatz bezüglich des Massentransports innerhalb des Porennetzwerkes zu modellieren. Somit könnten noch weitere interessante Ergebnisse erzielt und das volle Potential der Imaging Methoden ausgeschöpft werden.

Literaturverzeichnis

- [1] Grathwohl, M. *World Energy Supply, Resources - Technologies - Supply*. de Gruyter, (1982).
- [2] Rebhahn, E. *Energiehandbuch*. Springer, (2002).
- [3] Lewis, N. S. and Nocera, D. G. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **103**(43), 15729–15735 (2006).
- [4] Kates, R. W. *Environment: Science and Policy for Sustainable Development* **42**(3), 10–19 April (2000).
- [5] *I.E.A. International-Energy-Agency: Key World Energy Statistics*. (2005).
- [6] http://www.oecd.org/document/0,3746,e_h.
- [7] Program, U. N. D. *World Energy Assessment Report: Energy and the Challenge of Sustainability* (. United Nations, New York, (2003).
- [8] Hall, C. A. and Day, J. W. *American Scientist* **97**, 230 – 235 (2009).
- [9] O’Hayre, R., Colella, W., Cha, S.-W., and Prinz, F. B. *Fuel Cell Fundamentals*. Wiley & Sons, New York, 2 edition, (2009).
- [10] Kordesch, K. and Simander, G. *Fuel Cells and their Application*. VHC Verlagsgesellschaft, (1996).
- [11] Ochi, S., Kamishima, O., Mizusaki, J., and Kawamura, J. *Solid State Ionics* **180**(6-

- 8), 580 – 584 (2009). *ice:title*The 2nd International Conference on Physics of Solid State Ionics (2nd ICPSSI)*i/ce:title*.
- [12] Alberti, G., Narducci, R., and Sganappa, M. *Journal of Power Sources* **178**(2), 575 – 583 (2008).
- [13] Weizhong, L., LIU, Z., WANG, C., MAO, Z., and ZHANG, M. *Chinese Journal of Chemical Engineering* **18**(5), 856 – 862 (2010).
- [14] Wang, E.-D., Shi, P.-F., and Du, C.-Y. *Journal of Power Sources* **175**, 183–188 (2008).
- [15] Shichun, M., Xiaoen, W., Haolin, T., Peigang, L., Ming, L., Mu, P., and RunZhang, Y. *Journal of The Electrochemical Society* **153**(10), A1868–A1872 (2006).
- [16] Lee, H.-K., Kim, J.-I., Park, J.-H., and Lee, T.-H. *Electrochimica Acta* **50**(2-3), 761 – 768 (2004). *ice:title*Polymer Batteries and Fuel Cells:Selection of Papers from First International Conference*i/ce:title*.
- [17] Wang, C., Liu, Z., Mao, Z., Xu, J., and Ge, K. *Chemical Engineering Journal* **112**(1-3), 87 – 91 (2005).
- [18] Watanabe, M., Uchida, H., Seki, Y., Emori, M., and Stonehart, P. *Journal of the Electrochemical Society* **143**(12), 3847–3852 (1996).
- [19] Kuhn, H. . *In-Situ Charakterisierung von Polymer-Elektrolyt Brennstoffzellen mittels Elektrochemischer Impedanzspektroskopie*. PhD thesis, Eidgenössisch Technische Hochschule Zürich, (2006).
- [20] Gasteiger, H. A., Kocha, S. S., Sompalli, B., and Wagner, F. T. *Applied Catalysis B: Environmental* **56**(1-2), 9–35 March (2005).
- [21] Hamann, C. H. and Vielstich, W. *Elektrochemie*. Wiley VCH Verlag GmbH, 4 edition, (2005).
- [22] Conway, B. E. and Jerkiewicz, G. *Electrochimica Acta* **45**(25-26), 4075–4083 (2000).

- [23] Stamenkovic, V., Mun, B. S., Mayrhofer, K. J., Ross, P. N., Markovic, N. M., Rossmeisl, J., Greeley, J., and Nørskov, J. K. *Angewandte Chemie International Edition* **45**(18), 2897–2901 (2006).
- [24] Zhang, J. *PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers*. Springer-Verlag, London, (2008).
- [25] Liu, Z. Y., Brady, B. K., Carter, R. N., Litterer, B., Budinski, M., Hyun, J. K., and Muller, D. A. *Journal of the Electrochemical Society* **155**(10), B979 (2008).
- [26] Mayrhofer, K. J., Meier, J. C., Ashton, S. J., Wiberg, G. K., Kraus, F., Hanzlik, M., and Arenz, M. *Electrochemistry Communications* **10**(8), 1144 – 1147 (2008).
- [27] Debe, M. K., Schmoeckel, A. K., Vernstrom, G. D., and Atanasoski, R. *Journal of Power Sources* **161**(2), 1002–1011 October (2006).
- [28] Debe, M. *Novel catalysts, catalysts support and catalysts coated membrane methods, in Handbook of fuel cells*, volume 3. John Wiley & Sons, (2003).
- [29] Wedler, G. *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*. WILEY-VCH, Weinheim, (2004).
- [30] Atkins, P. W. *Physikalische Chemie*, volume 2. VCH, Weinheim, (1996).
- [31] Neyerlin, K. C., Gu, W., Jorne, J., and Gasteiger, H. A. *Journal of The Electrochemical Society* **154**(7), B631–B635 (2007).
- [32] Trasatti, S. *Handbook of Fuel Cells*. John Wiley & Sons Ltd., Chichester, (2003).
- [33] Wang, J. X., Markovic, N. M., and Adzic, R. R. *J. Phys. Chem. B* **108**(13), 4127–4133 March (2004).
- [34] Stonehart, P. and Ross, P. N. *Catalysis Reviews* **12**(1), 1–35 (1975).
- [35] Igarashi, H., Fujino, T., and Watanabe, M. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **391**(1-2), 119 – 123 (1995).
- [36] Jusys, Z., Kaiser, J., and Behm, R. J. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **3**, 4650–4660 (2001).

- [37] Hoare, J. *The Electrochemistry of Oxygen*. John Wiley and Sons, New York, (1968).
- [38] Yeager, E. *Electrochimica Acta* **29**(11), 1527 – 1537 (1984).
- [39] Appleby, A. and Foulkes, F. *Fuel Cell Handbook*. Van Nostrand, New York, (1989).
- [40] Technical report, PSI, (2004).
- [41] www.platinum.matthey.com/pgm-prices/price-charts .
- [42] Garland, N. *U.S. Department of Energy (DOE), Paul Scherrer Institut, December 15, 2008*.
- [43] Mazumder, V., Chi, M., More, K. L., and Sun, S. *Journal of the American Chemical Society* **132**(23), 7848–7849 (2010). PMID: 20496893.
- [44] Wang, C., van der Vliet, D., More, K. L., Zaluzec, N. J., Peng, S., Sun, S., Daimon, H., Wang, G., Greeley, J., Pearson, J., Paulikas, A. P., Karapetrov, G., Strmcnik, D., Markovic, N. M., and Stamenkovic, V. R. *Nano Letters* **11**(3), 919–926 (2011).
- [45] Gasteiger, H. A. and Markovic, N. M. *Science* **324**(5923), 48–49 (2009).
- [46] Stone, C. In *10th Ulm ElectroChemical Talks, Neu-Ulm, Deutschland*, (2006).
- [47] Kocha, S. in *W. Vielstich*. John Wiley & Sons Ltd., Chichester, (2003).
- [48] Mathias, M., Roth, J., Flemming, J., and Lehnert, W. in *W. Vielstich*. John Wiley & Sons Ltd., Chichester, (2003).
- [49] Secanell, M., Karan, K., Suleman, A., and Djilali, N. *Journal of The Electrochemical Society* **155**(2), B125–B134 (2008).
- [50] Schwanitz, B., Schulenburg, H., Horisberger, M., Wokaun, A., and Scherer, G. *Electrocatalysis* **2**, 35–41 (2011). 10.1007/s12678-010-0032-z.
- [51] Brault, P., Caillard, A., Thomann, A. L., Mathias, J., Charles, C., Boswell, R. W., Escribano, S., Durand, J., and Sauvage, T. *Journal Of Physics D-Applied Physics* **37**(24), 3419–3423 December (2004).

- [52] Caillard, A., Charles, C., Ramdutt, D., Boswell, R., and Brault, P. *Journal Of Physics D-Applied Physics* **42**(4), 045207 February (2009).
- [53] Caillard, A., Coutanceau, C., Brault, P., Mathias, J., and Léger, J.-M. *Journal of Power Sources* **162**(1), 66 – 73 (2006).
- [54] Cavarroc, M., Ennadjaoui, A., Mougnot, M., Brault, P., Escalier, R., Tessier, Y., Durand, J., Roualdès, S., Sauvage, T., and Coutanceau, C. *Electrochemistry Communications* **11**(4), 859 – 861 (2009).
- [55] Cha, S. Y. and Lee, W. M. *Journal Of The Electrochemical Society* **146**(11), 4055–4060 November (1999).
- [56] Chang, C. L., Chang, T. C., Ho, W. Y., Hwang, J. J., and Wang, D. Y. *Surface & Coatings Technology* **201**(7), 4442–4446 December (2006).
- [57] Gruber, D., Ponath, N., Muller, J., and Lindstaedt, F. *Journal Of Power Sources* **150**, 67–72 October (2005).
- [58] Haug, A. T., White, R. E., Weidner, J. W., Huang, W., Shi, S., Stoner, T., and Rana, N. *Journal Of The Electrochemical Society* **149**(3), A280–A287 March (2002).
- [59] Hirano, S., Kim, J., and Srinivasan, S. *Electrochimica Acta* **42**(10), 1587–1593 (1997).
- [60] Mukerjee, S., Srinivasan, S., and Appleby, A. J. *Electrochimica Acta* **38**(12), 1661 – 1669 (1993).
- [61] Rabat, H. and Brault, P. *Fuel Cells* **8**(2), 81–86 April (2008).
- [62] Yamada, K., Miyazaki, K., Koji, S., Okumura, Y., and Shibata, M. *Journal Of Power Sources* **180**(1), 181–184 May (2008).
- [63] Wan, C. H., Lin, M. T., Zhuang, Q. H., and Lin, C. H. *Surface & Coatings Technology* **201**(1-2), 214–222 September (2006).
- [64] Rainer, A. *Die Platinkatalysatorschicht in Polymerelektrolyt-Brennstoffzellen Bei-*

- träge zum Verständnis und zur Optimierung*. PhD thesis, Eidgenössisch Technische Hochschule Zürich, (2007).
- [65] Nart, F. and Vielstich, W. *Handbook of Fuel Cells, Electrocatalysis*, volume 2. Wiley, West Sussex, (2003).
- [66] Bett, J., Lundquist, J., Washington, E., and Stonehart, P. *Electrochimica Acta* **18**(5), 343 – 348 (1973).
- [67] Biegler, T., Rand, D., and Woods, R. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **29**(2), 269 – 277 (1971).
- [68] Wagner, N. and Gülzow, E. *Journal of Power Sources* **127**(1-2), 341–347 March (2004).
- [69] Bard, A., Stratmann, M., and Unwin, P. *Instrumentation and Electroanalytical Chemistry*. Wiley-VCH, Weinheim, (2003).
- [70] Bard, A. and Faulkner, L. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. John Wiley & Sons, (2001).
- [71] Ivers, E., Weber, A., and Schichlein, H. *Handbook of Fuel Cells*. John Wiley & Sons Ltd., Chichester, (2003).
- [72] Schneider, I. A., Kramer, D., Wokaun, A., and Scherer, G. G. *Journal of The Electrochemical Society* **154**(8), B770–B782 (2007).
- [73] Schneider, I. A., Bayer, M. H., Wokaun, A., and Scherer, G. G. *ECS Meeting Abstracts* **902**(10), 974–974 (2009).
- [74] Schneider, I. A., Bayer, M. H., and von Dahlen, S. *Journal of The Electrochemical Society* **158**(3), B343–B348 (2011).
- [75] Paulus, U., Schmidt, T., Gasteiger, H., and Behm, R. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **495**(2), 134 – 145 (2001).

- [76] Watanabe, M., Igarashi, H., and Yosioka, K. *Electrochimica Acta* **40**(3), 329 – 334 (1995). `jc:title; Polymer electrolyte fuel cells; /ce:title`.
- [77] Schmidt, T. J., Gasteiger, H. A., and Behm, R. J. *Journal of The Electrochemical Society* **146**(4), 1296–1304 (1999).
- [78] Paulus, U. *Electrocatalysis for Polymer Electrolyte Fuel Cells: Metal Alloys and Model Systems*. PhD thesis, ETH Zürich, (2002).
- [79] Göpel, W. and Ziegler, C. *Struktur der Materie: Grundlagen, Mikroskopie und Spektroskopie*. Teubner Verlagsgesellschaft, Tübingen, (1994).
- [80] Kohlrausch, F. *Praktische Physik*. Teubner Verlagsgesellschaft, Stuttgart, (1996).
- [81] Gruehn, R. and Ross, R. *Chemie in unserer Zeit* **21**(6), 194–206 (1987).
- [82] Blom, D. A., Dunlap, J. R., Nolan, T. A., and Allard, L. F. *Journal Of The Electrochemical Society* **150**(4), A414–A418 April (2003).
- [83] Stampanoni, M. *PSI-ETHZ* (2002).
- [84] Shotton, J., Winn, J., Rother, C., and Criminisi, A. *International Journal of Computer Vision* **81**, 2–23 (2009). 10.1007/s11263-007-0109-1.
- [85] Russ, J. *The Image Processing Handbook*. CRC Press, Boca Raton, Florida, (1999).
- [86] Kaynig-Fittkau, V.
- [87] Keiderling, T. *Brockhaus - Die Enzyklopädie: in 30 Bänden*. (2005-06).
- [88] Wasa, K. and Hayakawa, S. *Handbook of Sputter Deposition Technology, Principles, Technology and Applications*. Noyes Publications, New Jersey, (1992).
- [89] Freund, L. and Suresh, S. *Thin Film Materials: Stress, Defect Formation and Surface Evolution*. Cambridge University Press, Cambridge, (2003).
- [90] Browner, R. and Boom, A. *Anal. Chem.* **56**, 786A – 798A (1984).
- [91] Dickinson, G. W. and Fassel, V. A. *Analytical Chemistry* **41**(8), 1021–1024 (1969).

- [92] Fredeen, K. and Salit, M. In *presented at FACSS XV, Boston,*, (1988).
- [93] Ramsey, M. H. and Thompson, M. *Analyst* **110**, 519–530 (1985).
- [94] Ediger, R. In *Presented at the China Instrument Import and Export Agency, Beijing*, (1985).
- [95] Ferreira, P. J., la O', G. J., Shao-Horn, Y., Morgan, D., Makharia, R., Kocha, S., and Gasteiger, H. A. *Journal Of The Electrochemical Society* **152**(11), A2256–A2271 (2005).
- [96] Zhang, J., Litteer, B. A., Gu, W., Liu, H., and Gasteiger, H. A. *Journal of The Electrochemical Society* **154**(10), B1006–B1011 (2007).
- [97] Ohma, A., Suga, S., Yamamoto, S., and Shinohara, K. *ECS Transactions* **3**(1), 519–529 (2006).
- [98] More, K., Borup, R., and Reeves, K. *ECS Transactions* **3**(1), 717–733 (2006).
- [99] Darling, R. M. and Meyers, J. P. *Journal of The Electrochemical Society* **150**(11), A1523–A1527 (2003).
- [100] Wang, X., Kumar, R., and Myers, D. J. *Electrochemical and Solid-State Letters* **9**(5), A225–A227 (2006).
- [101] Dam, V. A. T. and de Bruijn, F. A. *Journal of The Electrochemical Society* **154**(5), B494–B499 (2007).
- [102] Reiser, C. A., Bregoli, L., Patterson, T. W., Yi, J. S., Yang, J. D., Perry, M. L., and Jarvi, T. D. *Electrochemical and Solid-State Letters* **8**(6), A273–A276 (2005).
- [103] Maass, S., Finsterwalder, F., Frank, G., Hartmann, R., and Merten, C. *Journal of Power Sources* **176**(2), 444–451 February (2008).
- [104] WILSON, M. S. and GOTTESFELD, S. *Journal Of The Electrochemical Society* **139**(2), L28–L30 February (1992).

- [105] Wilson, M. S., Valerio, J. A., and Gottesfeld, S. *Electrochimica Acta* **40**(3), 355–363 February (1995).
- [106] Yu, P., Pemberton, M., and Plasse, P. *Journal of Power Sources* **144**(1), 11 – 20 (2005).
- [107] Hsu, C. and Wan, C. *Journal of Power Sources* **115**(2), 268–273 April (2003).
- [108] Sasikumar, G., Ihm, J., and Ryu, H. *Journal of Power Sources* **132**(1-2), 11–17 May (2004).
- [109] Gasteiger, H., Panels, J., and Yan, S. *Journal of Power Sources* **127**(1-2), 162–171 March (2004).
- [110] Andreaus, B. and Eikerling, M. *Device and Materials Modeling in PEM Fuel Cells*. Springer, New York, (2009).
- [111] O’Hayre, R., Lee, S. J., Cha, S. W., and Prinz, F. B. *Journal Of Power Sources* **109**(2), 483–493 July (2002).
- [112] Caillard, A., Brault, P., Mathias, J., Charles, C., Boswell, R., and Sauvage, T. *Surface and Coatings Technology* **200**(1-4), 391–394 October (2005).
- [113] Huang, K.-L., Lai, Y.-C., and Tsai, C.-H. *Journal of Power Sources* **156**(2), 224–231 June (2006).
- [114] Alvisi, M., Galtieri, G., Giorgi, L., Giorgi, R., Serra, E., and Signore, M. *Surface and Coatings Technology* **200**(5-6), 1325–1329 November (2005).
- [115] Makino, K., Furukawa, K., Okajima, K., and Sudoh, M. *Electrochimica Acta* **51**(5), 961–965 November (2005).
- [116] Witham, C. K., Chun, W., Valdez, T. I., and Narayanan, S. R. *Electrochemical and Solid-State Letters* **3**(11), 497–500 (2000).
- [117] Schwanitz, B., Schulenburg, H., Horisberger, M., Wokaun, A., and Scherer, G. *PSI Electrochemistry Laboratory-Annual Report (1661-5379)*, 75 (2008).

- [118] Schwanitz, B., Schulenburg, H., Horisberger, M., Wokaun, A., and Scherer, G. *PSI Electrochemistry Laboratory-Annual Report* (1661-5379), 75 (2009).
- [119] Borup, R., Meyers, J., Pivovar, B., Kim, Y. S., Mukundan, R., Garland, N., Myers, D., Wilson, M., Garzon, F., Wood, D., Zelenay, P., More, K., Stroh, K., Zawodzinski, T., Boncella, J., McGrath, J. E., Inaba, M., Miyatake, K., Hori, M., Ota, K., Ogumi, Z., Miyata, S., Nishikata, A., Siroma, Z., Uchimoto, Y., Yasuda, K., Kimijima, K. I., and Iwashita, N. *Chemical Reviews* **107**(10), 3904–3951 October (2007).
- [120] Brault, P., Josserand, C., Bauchire, J.-M., Caillard, A., Charles, C., and Boswell, R. W. *Phys. Rev. Lett.* **102**(4), 045901– January (2009).
- [121] Williams, D. and Carter, C. *Transmission electron microscopy - a textbook for materials science*. Springer, New York, 2 edition, (2009).
- [122] Markovic, N. M., Grgur, B. N., and Ross, P. N. *J. Phys. Chem. B* **101**(27), 5405–5413 July (1997).
- [123] Gerbig, C., Schmitgen, S., Kley, D., Volz-Thomas, A., Dewey, K., and Haaks, D. *J. Geophys. Res.* **104**(D1), 1699–1704 (1999).
- [124] Carrette, L., Friedrich, K., and Stimming, U. *Fuel Cells - Fundamentals and Applications*. Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, (2001).
- [125] Cheng, X., Shi, Z., Glass, N., Zhang, L., Zhang, J., Song, D., Liu, Z.-S., Wang, H., and Shen, J. *Journal of Power Sources* **165**(2), 739–756 March (2007).
- [126] Hendriksen, B. L. M. and Frenken, J. W. M. *Phys. Rev. Lett.* **89**(4), 046101– July (2002).
- [127] Turner, J., Slaes, B., and Maple, M. *Surf. Sci.* **103**, 54 (1981).
- [128] Schulenburg, H., Durst, J., Müller, E., Wokaun, A., and Scherer, G. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **642**(1), 52 – 60 (2010).

- [129] Stamenkovivic, V., Schmidt, T. J., Ross, P. N., and Markovic, N. M. *The Journal of Physical Chemistry B* **106**(46), 11970–11979 (2002).
- [130] Grgur, B., Markovic, N., and Ross, P. *Canadian Journal of Chemistry* **75**(11), 1465–1471 (1997).
- [131] Damjanovic, A. and Sepa, D. *Electrochimica Acta* **35**(7), 1157 – 1162 (1990).
- [132] Parthasarathy, A., Srinivasan, S., Appleby, A. J., and Martin, C. R. *Journal of The Electrochemical Society* **139**(9), 2530–2537 (1992).
- [133] Beattie, P. D., Basura, V. I., and Holdcroft, S. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **468**(2), 180 – 192 (1999).
- [134] Thompsett, D. *Pt alloys as oxygen reduction catalysts, Handbook fo fuel cells*. John Wiley & Sons Ltd., Chichester, (2003).
- [135] Landsman, D. and Luczak, F. *Catalyst studies and coating technologies, Handbook of Fuel Cells*. John Wiley & Sons Ltd., Chichester, (2003).
- [136] Stamenkovic, V. R., Fowler, B., Mun, B. S., Wang, G., Ross, P. N., Lucas, C. A., and Markovic, N. M. *Science* **315**(5811), 493–497 (2007).
- [137] Markovic, N. M., Gasteiger, H. A., and Ross, P. N. *J. Phys. Chem.* **100**, 6715 (1996).
- [138] de Bruijin, F., Dam, V., and Janssen, G. *Fuel cells* **8**, 3 (2008).
- [139] Guilminot, E., Corcella, A., Chatenet, M., Maillard, F., Charlot, F., Berthome, G., Iojoiu, C., Sanchez, J.-Y., Rossinot, E., and Claude, E. *Journal of The Electrochemical Society* **154**(11), B1106–B1114 (2007).
- [140] Liu, Z. Y., Zhang, J. L., Yu, P. T., Zhang, J. X., Makharia, R., More, K. L., and Stach, E. A. *Journal of The Electrochemical Society* **157**(6), B906–B913 (2010).
- [141] Yu, P. T., Gu, W., Zhang, J., Makharia, R., Wagner, F. T., and Gasteiger, H. A. In

- Polymer Electrolyte Fuel Cell Durability*, BÃ¼chi, F. N., Inaba, M., and Schmidt, T. J., editors, 29–53. Springer New York (2009).
- [142] Smith, M. C., Gilbert, J. A., Mawdsley, J. R., Seifert, S., and Myers, D. J. *Journal Of The American Chemical Society* **130**(26), 8112–+ July (2008).
- [143] Jang, S.-E. and Kim, H. *Journal of the American Chemical Society* **132**(42), 14700–14701 October (2010).
- [144] Avasarala, B., Moore, R., and Haldar, P. *Electrochimica Acta* **55**(16), 4765–4771 June (2010).
- [145] Ball, S., Hudson, S., Thompsett, D., and Theobald, B. *Journal of Power Sources* **171**(1), 18–25 September (2007).
- [146] Hu, J., Sui, P., Kumar, S., and Djilali, N. *Electrochimica Acta* **54**(23), 5583–5592 September (2009).
- [147] Liu, Z. Y., Brady, B. K., Carter, R. N., Litteer, B., Budinski, M., Hyun, J. K., and Muller, D. A. *Journal of The Electrochemical Society* **155**(10), B979–B984 (2008).
- [148] Ettingshausen, F., Kleemann, J., Michel, M., Quintus, M., Fuess, H., and Roth, C. *Journal of Power Sources* **194**(2), 899–907 December (2009).
- [149] Takeuchi, N. and Fuller, T. F. *Journal of The Electrochemical Society* **155**(7), B770–B775 (2008).
- [150] Chang, C., Chang, T., Ho, W., Hwang, J., and Wang, D. *Surf. Coat. Technol.* **201**, 4442 (2006).
- [151] fang Li, M., Tao, Q., wen Liao, L., Xu, J., Cai, J., and xia Chen, Y. *Chinese Journal of Chemical Physics* **23**(4), 442 (2010).
- [152] Lim, K. H., Oh, H.-S., Jang, S.-E., Ko, Y.-J., Kim, H.-J., and Kim, H. *Journal of Power Sources* **193**(2), 575–579 September (2009).
- [153] Mayrhofer, K. J., Meier, J. C., Ashton, S. J., Wiberg, G. K., Kraus, F., Hanzlik,

- M., and Arenz, M. *Electrochemistry Communications* **10**(8), 1144–1147 August (2008).
- [154] Borup, R. L., Davey, J. R., Garzon, F. H., Wood, D. L., and Inbody, M. A. *Journal of Power Sources* **163**(1), 76–81 December (2006).
- [155] Ferreira, P. J., la O', G. J., Shao-Horn, Y., Morgan, D., Makharia, R., Kocha, S., and Gasteiger, H. A. *Journal of The Electrochemical Society* **152**(11), A2256–A2271 (2005).
- [156] Ticianelli, E. A., Beery, J. G., and Srinivasan, S. *Journal of Applied Electrochemistry* **21**, 597–605 (1991). 10.1007/BF01024847.
- [157] Verbrugge, M. W. *Journal of The Electrochemical Society* **141**(1), 46–53 (1994).
- [158] Sasaki, K., Wang, J., Balasubramanian, M., McBreen, J., Uribe, F., and Adzic, R. *Electrochimica Acta* **49**(22-23), 3873 – 3877 (2004). The role of electrochemistry in the sustained development of modern societies.
- [159] Bi, W., Gray, G. E., and Fuller, T. F. *Electrochemical and Solid-State Letters* **10**(5), B101–B104 (2007).
- [160] Bi, W., Sun, Q., Deng, Y., and Fuller, T. F. *Electrochimica Acta* **54**(6), 1826–1833 February (2009).
- [161] Aoki, M., Uchida, H., and Watanabe, M. *Electrochemistry Communications* **8**(9), 1509–1513 September (2006).
- [162] Mittal, V. O., Kunz, H. R., and Fenton, J. M. *Journal of The Electrochemical Society* **154**(7), B652–B656 (2007).
- [163] Schulenburg, H., Schwanitz, B., Krbanjevic, J., Linse, N., Scherer, G. G., and Wokaun, A. *Electrochemistry Communications* **13**(9), 921 – 923 (2011).
- [164] Mayrhofer, K. J., Ashton, S. J., Meier, J. C., Wiberg, G. K., Hanzlik, M., and Arenz, M. *Journal of Power Sources* **185**(2), 734–739 December (2008).

- [165] Wilson, J. R., Kobsiriphat, W., Mendoza, R., Chen, H.-Y., Hiller, J. M., Miller, D. J., Thornton, K., Voorhees, P. W., Adler, S. B., and Barnett, S. A. *Nat Mater* **5**(7), 541–544 July (2006).
- [166] Wilson, J. R., Duong, A. T., Gameiro, M., Chen, H.-Y., Thornton, K., Mumm, D. R., and Barnett, S. A. *Electrochemistry Communications* **11**(5), 1052–1056 May (2009).
- [167] Wilson, J. R., Gameiro, M., Mischaikow, K., Kalies, W., Voorhees, P. W., and Barnett, S. A. *Microscopy and Microanalysis* **15**(01), 71–77 (2009).
- [168] Wilson, J. R., Cronin, J. S., Barnett, S. A., and Harris, S. J. *Journal of Power Sources* **196**(7), 3443–3447 April (2011).
- [169] Ziegler, C., Thiele, S., and Zengerle, R. *Journal of Power Sources* **196**(4), 2094–2097 February (2011).
- [170] Schulenburg, H. and Roth, C. *In Polymer electrolyte membrane and direct methanol fuel cell technology (PEMFCs and DMFCs)*. Woodhead Publishing Ltd.: Cambridge U.K., (2011).
- [171] Schulenburg, H., Schwanitz, B., Krbanjevic, J., Linse, N., Mokso, R., Stampanoni, M., Wokaun, A., and Scherer, G. *ECS Trans.* **33**, 1471 (2011).
- [172] Zils, S., Timpel, M., Arlt, T., Wolz, A., Manke, I., and Roth, C. *Fuel Cells* **10**(6), 966–972 (2010).
- [173] Linse, N. *Start/stop phenomena in polymer electrolyte fuel cells*. PhD thesis, ETH Zurich, (2011).
- [174] Ishitani, T., Ohnishi, T., and Yaguchi, T. *Nanofabrication: Fundamentals and Applications*. World Scientific Co. PTE. LTD.: Singapore, (2008).
- [175] Ender, M., Joos, J., Carraro, T., and Ivers-Tiffée, E. *Electrochemistry Communications* **13**(2), 166–168 February (2011).
- [176] Fiji. *Website* (2011).

- [177] Hildebrand, T. and Raegsegger, P. *Journal of Microscopy* **185**(1), 67–75 (1997).
- [178] Frank, J. *J. Electron Tomography: Methods for Three-Dimensional Visualization of Structures in the Cell*. Springer: Berlin, (2006).
- [179] Grothausmann, R., Manke, I., G., Z., Dorbandt, I., Bogdanoff, P., Fiechter, S., Hentschel, M., A., L., Kupsch, A., Hilger, A., and Banhart, J. *MP Materials Testing* **10**, 706–711 (2010).
- [180] Friedrich, H., de Jongh, P. E., Verkleij, A. J., and de Jong, K. P. *Chemical Reviews* **109**(5), 1613–1629 May (2009).
- [181] Koster, A., de Ruijter, W., Van Den Bos, A., and Van Der Mast, K. *Ultramicroscopy* **27**(3), 251–272 April (1989).
- [182] Kremer, J. R., Mastronarde, D. N., and McIntosh, J. R. *Journal of Structural Biology* **116**(1), 71–76 January (1996).
- [183] Mollenhauer, H. *Stain. Technol.* **39**, 111 (1964).
- [184] CODY, G. D. and DAVIS, A. *Energy & Fuels* **5**(6), 776–781 November (1991).
- [185] Schulenburg, H., Schwanitz, B., Linse, N., Scherer, G. G., Wokaun, A., Krbanjevic, J., Grothausmann, R., and Manke, I. *J. Phys. Chem. C* **115**(29), 14236–14243 June (2011).
- [186] Reiser, C. A., Bregoli, L., Patterson, T. W., Yi, J. S., Yang, J. D., Perry, M. L., and Jarvi, T. D. *Electrochemical and Solid-State Letters* **8**(6), A273–A276 (2005).
- [187] Linse, N., Gubler, L., Wokaun, A., and Scherer, G. *Electrochimica Acta* **56**, 7541 – 7549 (2011).
- [188] McCaffrey, J. P., Phaneuf, M. W., and Madsen, L. D. *Ultramicroscopy* **87**(3), 97–104 April (2001).
- [189] RUBANOV, S. and MUNROE, P. R. *Journal of Microscopy* **214**(3), 213–221 (2004).

- [190] Ito, T., Matsuwaki, U., Otsuka, Y., Katagiri, G., Kato, M., Matsubara, K., Aoyama, Y., and Jinnai, H. *Handbook of Fuel Cells-Fundamentals, Technology and Applications; Advances in Electrocatalysis, Materials, Diagnostics and Durability*, volume 6. John Wiley & Sons: New York, 2009, (2009).
- [191] Grothausmann, R. and Manke, I.
- [192] Roen, L. M., Paik, C. H., and Jarvi, T. D. *Electrochemical and Solid-State Letters* **7**(1), A19–A22 (2004).
- [193] Li, W. and Lane, A. M. *Electrochemistry Communications* **11**(6), 1187–1190 June (2009).
- [194] Willsau, J. and Heitbaum, J. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **161**(1), 93–101 February (1984).

7 Anhang

| 0,3 A/cm² | 20 h | 64 h | 120 h | 214 h | 310 h |
|-----------------------------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| R_{Ω} [$m\Omega * cm^2$] | 95±29 | 92±29 | 89±29 | 94±29 | 97±29 |
| R_A [$m\Omega * cm^2$] | 96±13 | 156±16 | 201±18 | 275±19 | 346±20 |
| R_C [$m\Omega * cm^2$] | 150±13 | 153±11 | 154±10 | 151±8 | 151±7 |
| C_A [mF] | 25,8±0,21 | 15,6±0,32 | 13,3±0,38 | 12,76±0,45 | 11,5±0,5 |
| C_C [mF] | 425,9±0,17 | 371,6±0,14 | 361,4±0,12 | 366,9±0,1 | 337,4±0,08 |
| 0,5 A/cm² | 20 h | 64 h | 120 h | 214 h | 310 h |
| R_{Ω} [$m\Omega * cm^2$] | 91±29 | 92±29 | 91±29 | 96±29 | 101±29 |
| R_A [$m\Omega * cm^2$] | 113±14 | 182±17 | 263±18 | 351±19 | 413±19 |
| R_C [$m\Omega * cm^2$] | 94±9 | 95±8 | 101±6 | 109±6 | 120±6 |
| C_A [mF] | 20,5±0,25 | 15,23±0,35 | 13,3±0,44 | 12,58±0,5 | 11,5±0,53 |
| C_C [mF] | 413,8±0,11 | 369,6±0,08 | 304,5±0,07 | 225,3±0,06 | 200,1±0,06 |

Tabelle 7.1: Simulierte Werte für R_{Ω} , R_A , R_C , C_A und C_C von MEA3, berechnet aus den Impedanzspektren aus Abbildung 3.17. Die Spektren wurden zu unterschiedlichen Zeitpunkten während des Langzeitstabilitätsversuches bei 0,3 und 0,5 A/cm² aufgenommen.

| BOL | | | | |
|-----------------------------------|--------|--------|--------|--------|
| 0,1 A/cm² | MEA3 | MEA15 | MEA25 | MEA500 |
| R_{Ω} [$m\Omega * cm^2$] | 94±29 | 79±29 | 79±29 | 73±29 |
| R_A [$m\Omega * cm^2$] | 53±8 | 35±6 | 38±7 | 29±4 |
| R_C [$m\Omega * cm^2$] | 457±22 | 422±23 | 442±23 | 390±23 |
| C_A [mF] | 34±4 | 85±2 | 67±4 | 347±2 |
| C_C [mF] | 233±10 | 322±11 | 220±11 | 469±13 |
| 0,5 A/cm² | MEA3 | MEA15 | MEA25 | MEA500 |
| R_{Ω} [$m\Omega * cm^2$] | 91±30 | 82±29 | 73±29 | 82±29 |
| R_A [$m\Omega * cm^2$] | 47±9 | 18±5 | 18±5 | 15±4 |
| R_C [$m\Omega * cm^2$] | 138±15 | 123±16 | 114±16 | 111±16 |
| C_A [mF] | 25±6 | 81±3 | 96±3 | 187±2 |
| C_C [mF] | 180±5 | 249±6 | 253±6 | 304±6 |
| EOL | | | | |
| 0,1 A/cm² | MEA3 | MEA15 | MEA25 | MEA500 |
| R_{Ω} [$m\Omega * cm^2$] | 97±29 | 97±29 | 82±29 | 88±29 |
| R_A [$m\Omega * cm^2$] | 182±12 | 176±11 | 44±8 | 32±4 |
| R_C [$m\Omega * cm^2$] | 466±18 | 513±22 | 481±23 | 434±23 |
| C_A [mF] | 12±5 | 15±6 | 60±4 | 356±2 |
| C_C [mF] | 182±7 | 120±10 | 229±11 | 446±13 |
| 0,5 A/cm² | MEA3 | MEA15 | MEA25 | MEA500 |
| R_{Ω} [$m\Omega * cm^2$] | 85±29 | 88±29 | 88±29 | 82±29 |
| R_A [$m\Omega * cm^2$] | 325±6 | 199±11 | 35±8 | 15±4 |
| R_C [$m\Omega * cm^2$] | 97±18 | 105±15 | 126±15 | 117±16 |
| C_A [mF] | 75±5 | 71±9 | 46±5 | 263±2 |
| C_C [mF] | 50±8 | 16±5 | 203±5 | 351±6 |

Tabelle 7.2: Simulierte Werte für R_{Ω} , R_A , R_C , C_A und C_C von MEA3, MEA15, MEA25 und MEA500 berechnet aus den Impedanzspektren am Anfang (BOL) und Ende (EOL) des Langzeitstabilitätsversuches, aufgenommen für 0,1 und 0,5 A/cm².

| Beladung | d | OCV | i @ 0,65 V | A_{Spez} | A_{ESA} |
|------------|---------|---------|-----------------------|------------------------------------|---|
| [nm] | [nm] | [mV] | [mA/cm ²] | [m ² /g _{Pt}] | [cm ² _{Pt} /cm ²] |
| 3 | 2,2±0,6 | 911±33 | 711±45 | 15,4±0,8 | 0,5±0,1 |
| 14 | 2,4±0,7 | 878±57 | 876±109 | 8,6±2,5 | 1,3±0,4 |
| 26 | 1,9±0,6 | 910±13 | 866±135 | 10,2±1,9 | 2,5±0,5 |
| 500(E-TEK) | - | 902±5,7 | 1024±96 | 22,0±2,0 | 110,1±10,1 |

Tabelle 7.3: Durchschnittliche Werte mit Standardabweichung für gesputterte Anoden: Beladung nach RBS, Partikeldurchmesser nach TEM, OCV, Stromdichte bei 0,65 V, massenspezifische Oberfläche A_{Spez} , elektrochemisch aktive Oberfläche A_{ESA} . Die Werte für 500 $\mu\text{g}_{Pt}/\text{cm}^2$ wurden für E-TEK Anoden bestimmt.

| 0,1 A/cm² | U | R_{Ω} | R_A | R_C | C_A | C_C |
|-----------------------------|------|--------------|--------------|--------------|------------|------------|
| Zeitpunkt | [mV] | [Ω] | [Ω] | [Ω] | [mF] | [mF] |
| BOL | 809 | 95±29 | 51±8 | 409±22 | 74,4±0,12 | 480,2±0,44 |
| a12 | 776 | 109±29 | 593±21 | 371±10 | 20,6±0,61 | 540,9±0,11 |
| a13 | 810 | 95±29 | 47±8 | 412±22 | 94,5±0,11 | 509,6±0,44 |
| b12 | 777 | 105±29 | 444±19 | 391±11 | 21,6±0,54 | 348,6±0,16 |
| b13 | 812 | 94±29 | 67±11 | 404±21 | 54,3±0,16 | 478,7±0,41 |
| b22 | 775 | 106±29 | 556±20 | 375±11 | 21,1±0,55 | 419,2±0,14 |
| b23 | 812 | 94±29 | 54±9 | 403±21 | 67,9±0,13 | 487,9±0,43 |
| c12 | 776 | 106±29 | 464±9 | 387±11 | 20,9±0,54 | 331,3±0,15 |
| c13 | 816 | 95±29 | 50±19 | 408±22 | 81,0±0,12 | 495,6±0,44 |
| c22 | 750 | 110±29 | 629±8 | 404±10 | 17,8±0,65 | 491,1±0,11 |
| c23 | 815 | 94±29 | 46±21 | 393±22 | 105,6±0,11 | 518,8±0,44 |
| 0,5 A/cm² | U | R_{Ω} | R_A | R_C | C_A | C_C |
| Zeitpunkt | [mV] | [Ω] | [Ω] | [Ω] | [mF] | [mF] |
| BOL | 700 | 96±29 | 36±7 | 114±14 | 63,3±0,09 | 389,8±0,19 |
| a12 | 325 | 111±28 | 777±26 | 307±4 | 4,6±0,67 | 5,8±0,27 |
| a13 | 697 | 96±29 | 31±6 | 118±14 | 82,6±0,08 | 403,6±0,2 |
| b12 | 440 | 110±29 | 771±22 | 241±6 | 16,2±0,45 | 10,4±0,25 |
| b13 | 691 | 96±29 | 59±9 | 114±12 | 47,4±0,14 | 395,5±0,16 |
| b22 | 435 | 111±29 | 792±20 | 256±8 | 14,7±0,37 | 9,1±0,33 |
| b23 | 699 | 95±29 | 47±8 | 113±13 | 54,3±0,11 | 414,7±0,17 |
| c12 | 406 | 111±29 | 941±20 | 314±8 | 12,4±0,38 | 7,3±0,37 |
| c13 | 702 | 95±29 | 37±7 | 114±13 | 66,1±0,09 | 406,7±0,19 |
| c22 | 378 | 109±29 | 1706±25 | 210±6 | 6,3±0,58 | 8,5±0,25 |
| c23 | 707 | 95±28 | 30±6 | 113±14 | 90,0±0,08 | 417,0±0,19 |

Tabelle 7.4: Modellierte Werte für R_{Ω} , R_A , R_C , C_A und C_C aus den Impedanzspektren von MEA25 gemessen bei 0,1 und 0,5 A/cm².

| Beladung [$\mu\text{gPt}/\text{cm}^2$] | A_{Spez} (m^2/gPt) | A_{ESA} ($\text{cm}^2_{\text{Pt}}/\text{cm}^2$) | TS [mV/dec] | i_k @ 0,9 V [$\text{mA}/\text{cm}^2_{\text{geo}}$] | $i_{k,\text{spez}}$ @ 0,9 V [$\mu\text{A}/\text{cm}^2_{\text{Pt}}$] | $i_{k,\text{mass}}$ @ 0,9 V [mA/mgPt] |
|---|--|---|----------------------------------|---|--|--|
| 2 | 37,1 o. 91,5 ^a | 0,7 o. 1,8 ^a | -72±4 | 0,04±0,01 | 65,4 o. 24,3 ^b | 19,8±7,1 |
| 10 | 29,7 o. 56,6 ^a | 3,0 o. 5,7 ^a | -68±3 | 0,18±0,03 | 49,2 o. 32,1 ^b | 18,7±2,8 |
| 20 | 27,4±7,1 | 5,5±1,4 | -67±1 | 0,22±0,02 | 32,2±10,4 | 11,1±0,5 |
| 100 | 9,9±0,7 | 9,9±0,7 | -63±1 | 0,44±0,05 | 44,2±5,0 | 4,4±0,5 |
| 200 | 6,6±0,6 | 13,1±1,2 | -66±1 | 0,6±0,04 | 47,5±2,5 | 3,0±0,2 |

Tabelle 7.5: Durchschnittliche Werte mit Standardabweichung für gesputterte Modellelektroden: Beladung nach RBS, Tafelsteigung (TS) für den kinetischen Strom i_k , i_k , TS ($TS_{k,\text{spez}}$) für den flächenspezifischen Strom $i_{k,\text{spez}}$, $i_{k,\text{spez}}$, TS ($TS_{k,\text{mass}}$) für den massenspezifischen Strom $i_{k,\text{mass}}$, $i_{k,\text{mass}}$, massenspezifische Oberfläche A_{Spez} , elektrochemisch aktive Oberfläche A_{ESA} .

^a Die $HUPD$ -Flächen wurden erst nach Abzug eines CVs einer Messung mit Pt freien Kohlenstoffträgermaterial bestimmt.

^b Entsprechende Werte der für die nach ^a bereinigten Flächen.

| Beladung [nm] | OCV [mV] | i @ 0,65 V [mA/cm ²] | A _{Spez} [m ² /gPt] | A _{ESA} [cm ² _{Pt} /cm ²] | TS [mV/dec] | i _k @ 0,75 V [mA/cm ² _{geo}] | i _{k,spez} @ 0,75 V [μA/cm ² _{Pt}] | i _{k,mass} @ 0,75 V [mA/mgPt] |
|------------------|-------------|-------------------------------------|--|---|----------------|---|---|---|
| 4,8 | 698 | 30 | 17,7 | 0,9 | -132±5 | - | - | - |
| 26 | 770 | 94 | 10,2±1,9 | 2,5±0,5 | -110±5 | 5 | 200 | 2326 |
| 49,2 | 791 | 162 | 9,4±0,6 | 4,7±0,3 | -72±4 | 20 | 400 | 4073 |
| 104 | 817 | 270 | 4,9±0,9 | 4,9±0,9 | -68±4 | 50 | 500 | 9107 |
| 493 | 850 | 326 | 1,5±0,8 | 7,3±3,8 | 69±5 | 101 | 214 | 10594 |
| 500(E-TEK) | 902 | 1017 | 22,0±2,0 | 110,1±10,1 | -50±3 | 704 | 1408 | 6400 |

Tabelle 7.6: Durchschnittliche Werte mit Standardabweichung für gesputterte Kathoden: Beladung nach RBS, Partikeldurchmesser nach TEM, OCV, Stromdichte bei 0,65 V, massenspezifische Oberfläche A_{Spez} (BOL), elektrochemisch aktive Oberfläche A_{ESA}. Die Werte für 500 μgPt/cm² wurden für E-TEK Kathoden bestimmt.

| | Ungealtert | Stufenpotentiale ^a | Start/Stop ^a |
|---|------------------|-------------------------------|-------------------------|
| $U_{Zelle}^b @ 1A/cm^2 [mV]$ | 794 | 796 | 643 |
| A_{ESA} nach HUPD [cm^2_{Pt}/cm^2] | 226 | 57 | 34 |
| A_{Spez} nach HUPD [m^2_{Pt}/g] | 57 | 14 | 9 |
| $\emptyset d_{Pt}^c [nm]$ | $2,3 \pm 0,9$ | $4,8 \pm 2,3$ | $5,3 \pm 3,3$ |
| A_{Spez} nach TEM ^c [m^2_{Pt}/g] | $122 \cdot 10^4$ | $58 \cdot 10^4$ | $53 \cdot 10^4$ |
| A_{ESA} nach TEM ^c [cm^2_{Pt}/cm^2] | 489 | 196 | 171 |
| Pt-Verlust durch Auflösung, Kathode ^c [$\mu g_{Pt}/cm^2$] | - | 63 | 13 |
| Pt-Verlust durch Auflösung, Anode ^c [$\mu g_{Pt}/cm^2$] | - | 0 | 5 |
| Pt-Verlust durch Auflösung, Kathode ^c [%] | - | 16 | 3 |
| Pt-Verlust durch Auflösung, Anode ^c [%] | - | 0 | 5 |
| A_{ESA} in Membran, Ursprung Kathode ^c [cm^2_{Pt}/cm^2] | - | 1,6 | 0,9 |
| A_{ESA} in Membran, Ursprung Anode ^c [cm^2_{Pt}/cm^2] | - | 0 | 0,5 |
| $\emptyset d_{Pt}$ in Membran, Ursprung Kathode ^c [cm^2_{Pt}/cm^2] | - | 86 | 30 |
| $\emptyset d_{Pt}$ in Membran, Ursprung Anode ^c [cm^2_{Pt}/cm^2] | - | - | 26 |

Tabelle 7.7: Zusammenfassung der Ergebnisse aus den TEM Sectioning (Kapitel 5.5.2) Untersuchungen.

^a Degradationsprotokolle s. Kapitel 5.2.1.

^b iE-Kurven gemessen bei 80C, 2,5 bar, 100% R.H. und $H_2/O_2=1.5/1.5$.

^c Analyse nach TEM.

| | Ungealtert | Stufenpotentiale ^a | Start/Stop ^a |
|---|---------------|-------------------------------|-------------------------|
| $U_{Zelle}^b @ 1A/cm^2 [mV]$ | 794 | 796 | 643 |
| A_{ESA} nach $H_{UPD} [cm^2_{Pt}/cm^2]$ | 226 | 57 | 34 |
| A_{Spez} nach $H_{UPD} [m^2_{Pt}/g]$ | 57 | 14 | 9 |
| $\emptyset d_{Pt}^c [nm]$ | $2,3 \pm 0,9$ | $4,8 \pm 2,3$ | $5,3 \pm 3,3$ |
| CO_2 Entwicklung [$ppm/Zykel$] | - | 0,04 | 1,85 |
| Gesamtporosität ^d [%] | 40 ± 3 | 38 ± 3 | 5 ± 3 |
| geschlossene Poren ^d [%] | 0 | 0 | 2 ± 2 |

Tabelle 7.8: Zusammenfassung der Ergebnisse aus den FIB/SEM (Kapitel 5.5.3) Untersuchungen.

^a Degradationsprotokolle s. Kapitel 5.2.1.

^b iE-Kurven gemessen bei 80C, 2,5 bar, 100% R.H. und $H_2/O_2=1.5/1.5$.

^c Analyse nach TEM. ^d Analyse nach FIB/SEM.

Publikationen

1. Schwanitz, B., Schulenburg, H., Horisberger, M., Wokaun, A., and Scherer, G. G. *Electrocatalysis* 2, 35-41 (2011).
2. Schulenburg, H., Schwanitz, B., Krbanjevic, J., Linse, N., Scherer, G. G., and Wokaun, A. *Electrochemistry Communications* 13(9), 921-923 (2011).
3. Schulenburg, H., Schwanitz, B., Linse, N., Scherer, G. G., Wokaun, A., Krbanjevic, J., Grothausmann, R., and Manke, I. *J. Phys. Chem. C* 115(29), 14236-14243 June(2011).
4. Schwanitz, B., Annett, R., Horisberger, M., Scherer, G. and Schmidt, T. J. *Chimia*, in preparation.

Curriculum Vitae

Angaben zur Person

Vorname,Name Bernhard Wolfgang Schwanitz

Geburtsdatum 25.07.1980

Geburtsort Freising

Familienstand ledig

Staatsangehörigkeit deutsch

Ausbildung

1987 - 1990 Deutsche Grundschule El Paso in Texas/USA

1990 - 1991 Grundschule Attenkirchen in Bayern/Deutschland

1991 - 2000 Naturwissenschaftliches Gymnasium Moosburg a.d. Isar

2000 - 2001 Wehrpflichtiger; Tätigkeit als Triebwerksmechaniker in Erding

2001 - 2003 Grundstudium Diplom Chemie an der Universität Regensburg

2003 - 2005 Basisstudium Diplom Chemie an der Universität Regensburg

2005 - 2005 Auslandsstudium an der Massey University

2006 - 2008 Diplom Chemie an der Universität Regensburg

2008 - 2011 Dissertation an der ETH Zürich / Paul Scherrer Institut am Departement
Allgemeine Energie unter Prof. Alexander Wokaun