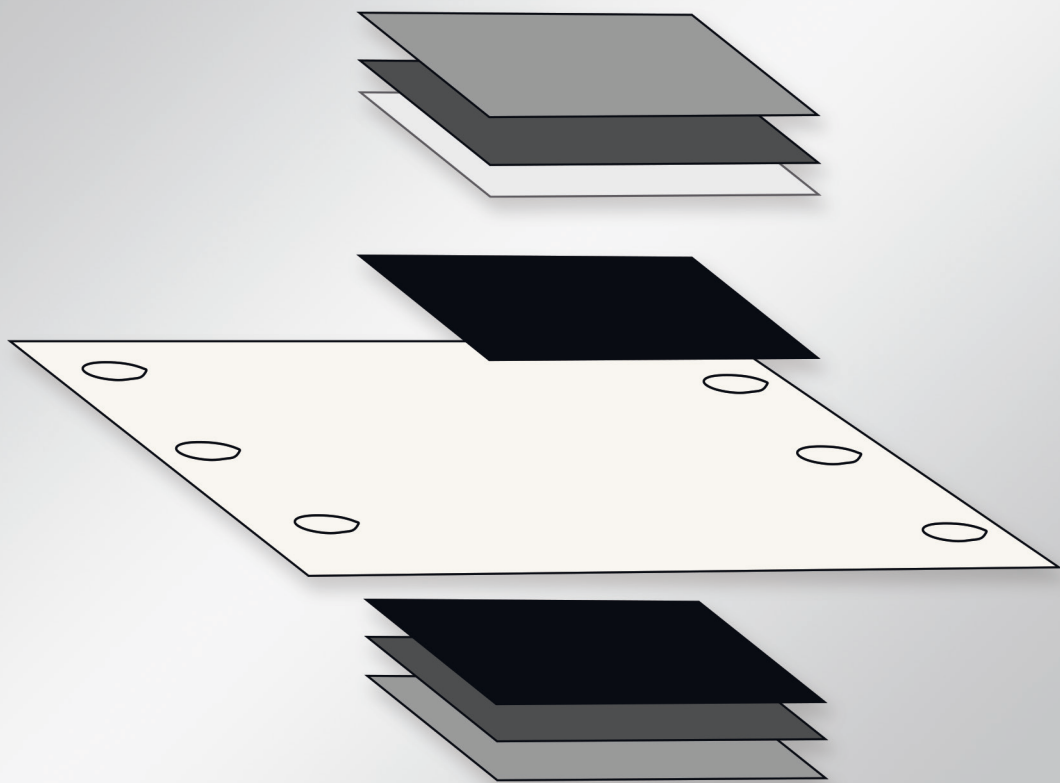




# **Eignung von nickelhaltigen Katalysatorsystemen in sauren Medien zur Nutzung im Betrieb von Brennstoffzellen**

Ali Karaca

Energie & Umwelt / Energy & Environment

Band / Volume 594

ISBN 978-3-95806-663-2





Forschungszentrum Jülich GmbH  
Institut für Energie- und Klimaforschung  
Elektrochemische Verfahrenstechnik (IEK-14)

# **Eignung von nickelhaltigen Katalysatorsystemen in sauren Medien zur Nutzung im Betrieb von Brennstoffzellen**

Ali Karaca

Schriften des Forschungszentrums Jülich  
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment

Band / Volume 594

ISSN 1866-1793

ISBN 978-3-95806-663-2



Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek.  
Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der  
Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte Bibliografische Daten  
sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Herausgeber  
und Vertrieb:           Forschungszentrum Jülich GmbH  
                                Zentralbibliothek, Verlag  
                                52425 Jülich  
                                Tel.: +49 2461 61-5368  
                                Fax: +49 2461 61-6103  
                                **zb-publikation@fz-juelich.de**  
                                **[www.fz-juelich.de/zb](http://www.fz-juelich.de/zb)**

Umschlaggestaltung:   Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Druck:                    Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Copyright:             Forschungszentrum Jülich 2022

Schriften des Forschungszentrums Jülich  
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment, Band / Volume 594

D 82 ,(Diss. RWTH Aachen University, 2022)

ISSN 1866-1793  
ISBN 978-3-95806-663-2

Vollständig frei verfügbar über das Publikationsportal des Forschungszentrums Jülich (JuSER)  
unter [www.fz-juelich.de/zb/openaccess](http://www.fz-juelich.de/zb/openaccess).



This is an Open Access publication distributed under the terms of the [Creative Commons Attribution License 4.0](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/),  
which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

## Kurzfassung

Katalysatoren für die Sauerstoffreduktionsreaktion in Brennstoffzellen sind günstiger, wenn Platin durch alternative Materialien wie Nichtedelmetalle ersetzt und deren katalytische Aktivität gesteigert wird. Diese Arbeit befasst sich mit einer Verringerung von Platin in der Kathode einer Direktmethanolbrennstoffzelle durch den Einsatz von Nickel. Es werden zwei Ansätze untersucht: Platin-Nickel-Legierungen und Core-Shell-Strukturen. Mit Hilfe automatisierter Ultraschallbeschichtung wurden mechanisch stabile Elektroden mit reproduzierbaren elektrochemischen Eigenschaften produziert. Außerdem wurden ganze katalysatorbeschichtete Membranen (CCM) mit Hilfe der Ultraschallsprühtechnik integral gefertigt. Es konnte gezeigt werden, dass das Ionomer-Kohlenstoff-Verhältnis (I/C) in der Elektrode einen erheblichen Einfluss auf die elektrochemisch aktive Oberfläche (44,7 (I/C 0,87) und 53,0 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> (I/C 0,5)) hat. Core-Shell-Katalysatoren weisen niedrigere Leistungsdichten als Legierungen auf. Eine Langzeitstabilität von mindestens 1000 Betriebsstunden mit Steigerung der Leistung ist bei beiden gegeben. Auch kommt es bei beiden zu erheblichem Nickelaustrag, wodurch die Leistungssteigerungen erklärt werden können. Sowohl Legierungs- als auch Core-Shell-Katalysatoren weisen gegenüber kommerziellen Platinpartikeln eine erhöhte Methanoltoleranz auf. Zusätzlich wurde die Fertigung von Membran-Elektroden-Einheiten als integraler Prozess durch Ultraschallsprühen von Elektrode und Membran als alternatives Fertigungsverfahren etabliert. Über eine thermische Modifikation könnte die Leitfähigkeit der Membranen verbessert werden, ist in realen Prozessen aber nicht praktikabel und führt unter den gewählten Bedingungen zu Leistungsverlusten. Auch die Modifikation der Membranen mit hochsiedenden Lösungsmitteln ergibt keine Verbesserungen. Spuren oder Abbauprodukte der Lösungsmittel (DMAc, DMF) führen zu Membranvergiftung und höheren ionischen Widerständen (0,18 unbehandelt, 0,30 mit DMAc und 2,18 Ω cm<sup>2</sup> mit DMF). Protonisch gut leitende Membranen mit geringen Permeationen werden durch Graphenoxid als Additiv erzielt. Dünne Membranen (20-30 µm) mit Graphenoxid haben eine bis zu 20 % bessere protonische Leitfähigkeit und um 50 % niedrigere Wasserstoffpermeation. Allerdings sinkt die Methanolpermeation nicht. Die erhaltenen Ergebnisse können langfristig eine erhebliche Reduzierung des Platingehalts in Brennstoffzellen, eine Vereinfachung des Herstellungsprozesses und eine Verbesserung der Eigenschaften in Bezug auf Permeation, Performance und Stabilität der Membran-Elektroden-Einheiten bewirken.

## Abstract

Catalysts for the oxygen reduction reaction in fuel cells are more favorable when platinum is replaced by alternative materials such as non-precious metals and their catalytic activity is increased. This work addresses a reduction of platinum in the cathode of a direct methanol fuel cell by using nickel. Two approaches are investigated: platinum-nickel alloys and core-shell structures. Automated ultrasonic spraycoating was used to produce mechanically stable electrodes with reproducible electrochemical properties. In addition, whole catalyst-coated membranes (CCMs) were integrally fabricated using ultrasonic spray technology. The ionomer to carbon ratio (I/C) in the electrode was shown to have a significant effect on the electrochemically active surface area (44.7 (I/C 0.87) and 53.0 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> (I/C 0.5)). Core-shell catalysts have lower power densities than the alloys. Long-term stability of at least 1000 hours of operation with increase in performance is given for both. Both catalyst types experience significant nickel discharge from the surface of the particles, which explains the performance increases. Both alloy and core-shell catalysts exhibit increased methanol tolerance compared to commercial platinum particles. In addition, fabrication of membrane-electrode assemblies has been demonstrated as an integral process by ultrasonic spraying of the electrode and membrane. Thermal modification could be used to improve the conductivity of the membranes but is not practical in real processes and results in performance losses under the selected conditions. Modification of the membranes with high-boiling solvents also does not result in any improvements. Trace amounts or degradation products of the solvents (DMAc, DMF) lead to membrane poisoning and higher ionic resistivities (0.18 untreated, 0.30 with DMAc and 2.18 Ω cm<sup>2</sup> with DMF). Membranes with very good protonic conductivity and low permeations are obtained using graphene oxide as an additive. Thin membranes (20–30 μm) with graphene oxide have up to 20% better protonic conductivity and 50% lower hydrogen permeation. However, the methanol permeation does not decrease. In the long term, the results and findings obtained in this work can lead to a significant reduction in the platinum content in fuel cells, a simplification of the manufacturing process and an improvement in the properties in terms of permeation, performance, and stability of the membrane-electrode assemblies.

# Inhaltsverzeichnis

|          |                                                    |           |
|----------|----------------------------------------------------|-----------|
| <b>1</b> | <b>Einleitung .....</b>                            | <b>1</b>  |
| 1.1      | Motivation .....                                   | 1         |
| 1.2      | Zielsetzung .....                                  | 2         |
| 1.3      | Aufbau der Arbeit .....                            | 3         |
| <b>2</b> | <b>Grundlagen .....</b>                            | <b>4</b>  |
| 2.1      | Grundlagen der Technik .....                       | 4         |
| 2.1.1    | Katalysatoren .....                                | 6         |
| 2.1.2    | Elektroden .....                                   | 9         |
| 2.1.3    | Membranen .....                                    | 12        |
| 2.2      | Grundlagen der Messmethoden .....                  | 16        |
| 2.2.1    | Röntgenstrukturanalyse (XRD) .....                 | 16        |
| 2.2.2    | Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) ..... | 21        |
| 2.2.3    | Lineare und zyklische Voltammetrie (LSV/CV) .....  | 27        |
| 2.2.4    | ATR-Infrarot-Spektroskopie (ATR-IR) .....          | 29        |
| 2.2.5    | Quantitative FT IR-Spektroskopie (Q-FT-IR) .....   | 34        |
| <b>3</b> | <b>Aktuelle Forschungsansätze .....</b>            | <b>37</b> |
| 3.1      | Katalysatoren .....                                | 37        |
| 3.2      | Elektroden .....                                   | 41        |
| 3.3      | Membranen .....                                    | 45        |
| 3.4      | Membran-Elektroden-Einheiten .....                 | 48        |
| <b>4</b> | <b>Experimentelle Fertigungsverfahren .....</b>    | <b>50</b> |
| 4.1      | Chemikalien und Materialien .....                  | 50        |
| 4.2      | Dispersionsherstellung .....                       | 52        |
| 4.2.1    | Herstellung von Katalysatorpasten .....            | 52        |
| 4.2.2    | Herstellung von Katalysator-tinten .....           | 53        |
| 4.2.3    | Herstellung von Ionomer-Lösungen .....             | 53        |
| 4.2.4    | Herstellung von Ionomer-Dispersionen .....         | 53        |

|          |                                                                 |           |
|----------|-----------------------------------------------------------------|-----------|
| 4.3      | Schichtherstellung .....                                        | 54        |
| 4.3.1    | Halbautomatisierte Rakelbeschichtung .....                      | 54        |
| 4.3.2    | Vollautomatisierte Rakelbeschichtung .....                      | 55        |
| 4.3.3    | Ultraschall-Sprüh-Beschichtung .....                            | 55        |
| 4.4      | Membranfertigung .....                                          | 56        |
| 4.4.1    | Membranherstellung durch Ultraschallsprühen .....               | 56        |
| 4.4.2    | Membranmodifikation durch thermisches Behandeln .....           | 57        |
| 4.4.3    | Membranmodifikation durch hochsiedende Lösungsmittel .....      | 57        |
| 4.4.4    | Membranherstellung von hybriden Membranen .....                 | 57        |
| 4.5      | Fertigung von Membran-Elektroden-Einheiten .....                | 58        |
| 4.6      | Fertigungskonzept zur Membran-Elektroden-Einheit .....          | 59        |
| <b>5</b> | <b>Experimentelle Charakterisierungsmethoden .....</b>          | <b>60</b> |
| 5.1      | Strukturelle Untersuchungen .....                               | 60        |
| 5.1.1    | Optische Mikroskopie .....                                      | 60        |
| 5.1.2    | Rasterelektronenmikroskopie (REM) .....                         | 60        |
| 5.1.3    | Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) .....                  | 60        |
| 5.1.4    | Röntgenstrukturanalyse (XRD) .....                              | 61        |
| 5.1.5    | ATR-Infrarot-Spektroskopie (ATR-IR) .....                       | 61        |
| 5.2      | Lösungsmittelbasierte Untersuchungen .....                      | 62        |
| 5.2.1    | Löslichkeitsexperimente .....                                   | 62        |
| 5.2.2    | Quellungsexperimente .....                                      | 62        |
| 5.3      | Elektrochemische Untersuchungen einer DMFC-Einzelzelle .....    | 62        |
| 5.3.1    | Kurzzeitmessungen .....                                         | 63        |
| 5.3.2    | Langzeitmessungen .....                                         | 64        |
| 5.4      | IR-spektroskopische Untersuchung des DMFC-Kathodenabgases ..... | 65        |
| 5.4.1    | Aufbau und Kalibrierung des Teststands .....                    | 65        |
| 5.4.2    | Betrieb des Teststands .....                                    | 73        |
| 5.4.3    | Auswertung der IR-Spektren .....                                | 74        |
| 5.5      | Impedanzspektroskopische Untersuchungen .....                   | 76        |
| 5.5.1    | Aufbau und Kalibrierung des Teststands .....                    | 76        |
| 5.5.2    | Betrieb des Teststands .....                                    | 78        |

|          |                                                                |            |
|----------|----------------------------------------------------------------|------------|
| 5.5.3    | Simulationen .....                                             | 80         |
| 5.6      | Potentiodynamische Untersuchungen .....                        | 80         |
| 5.6.1    | Aufbau und Kalibrierung des Teststands .....                   | 80         |
| 5.6.2    | Cyclovoltammetrie (CV) .....                                   | 81         |
| 5.6.3    | Lineare Sweep Voltammetrie (LSV).....                          | 82         |
| 5.7      | Charakterisierungskonzept der Membran-Elektroden-Einheit ..... | 82         |
| <b>6</b> | <b>Ergebnisse und Diskussion .....</b>                         | <b>85</b>  |
| 6.1      | Vergleich der Herstellungsmethoden .....                       | 85         |
| 6.2      | Vergleich der Elektrodentypen .....                            | 91         |
| 6.2.1    | Variation der Elektrodentinten.....                            | 91         |
| 6.2.2    | Variation der Beladungen .....                                 | 108        |
| 6.2.3    | Zusammenfassung der Elektrodentypen .....                      | 113        |
| 6.3      | Vergleich der Katalysatortypen .....                           | 114        |
| 6.3.1    | Struktureigenschaften .....                                    | 115        |
| 6.3.2    | Leistungsfähigkeit .....                                       | 117        |
| 6.3.3    | Langzeitverhalten.....                                         | 121        |
| 6.3.4    | Degradationsverhalten.....                                     | 136        |
| 6.3.5    | Katalysatorvergiftung .....                                    | 144        |
| 6.3.6    | Zusammenfassung der Katalysatortypen .....                     | 159        |
| 6.4      | Vergleich von Membrantypen .....                               | 160        |
| 6.4.1    | Eigenschaften thermisch behandelter Membranen .....            | 161        |
| 6.4.2    | Eigenschaften chemisch behandelter Membranen .....             | 183        |
| 6.4.3    | Eigenschaften dünner Membranen.....                            | 193        |
| 6.4.4    | Eigenschaften von Hybridmembranen.....                         | 199        |
| 6.4.5    | Zusammenfassung der Membrantypen .....                         | 204        |
| <b>7</b> | <b>Zusammenfassung und Bewertung der Ergebnisse .....</b>      | <b>206</b> |
| <b>8</b> | <b>Verzeichnisse .....</b>                                     | <b>209</b> |
| 8.1      | Abkürzungsverzeichnis .....                                    | 209        |
| 8.2      | Abbildungsverzeichnis .....                                    | 211        |
| 8.3      | Tabellenverzeichnis .....                                      | 222        |

|           |                         |            |
|-----------|-------------------------|------------|
| <b>9</b>  | <b>Referenzen .....</b> | <b>226</b> |
| <b>10</b> | <b>Anhang .....</b>     | <b>240</b> |

# 1 Einleitung

## 1.1 Motivation

Durch die Energiewende wurde eine Verschiebung der Energiegewinnung weg von fossilen hin zu erneuerbaren Energiequellen eingeleitet. Deshalb reicht es nicht mehr aus, Konzepte für effiziente Energiespeicher oder Energiewandler zu entwickeln, die im Grundsatz funktionieren, aber aufgrund hoher Kosten nicht markttauglich sind. Vielmehr müssen diese neuen Technologien für die breite Masse von Anwendern verfügbar und nutzbar sein. Vor dem Hintergrund der Entwicklung von Brennstoffzellen hat dies zweierlei Konsequenzen.

Zum einen müssen Brennstoffzellen, unabhängig vom Einsatzgebiet, verglichen zu bestehenden Systemen, wie zum Beispiel Generatoren oder Batterien, eine marktwirtschaftlich akzeptable Alternative darstellen. Dazu muss der Dreiklang aus Erstanschaffungs-, Wartungs- und Betriebskosten einen Vorteil gegenüber zurzeit existierenden Energiewandlern bieten.

Bei Betrachtung der Kosten einzelner Komponenten von Brennstoffzellensystemen lässt sich feststellen, dass die Membran-Elektroden-Einheit (MEA) den Hauptkostenpunkt eines Systems ausmacht. Dies ist unter anderem der Nutzung des Edelmetalls Platin zuzuschreiben. Unabhängig von den eingesetzten Verarbeitungsmethoden sind die MEA-Kosten also stark von der volatilen Preisentwicklung des Platins abhängig. Die genannten Ansätze, Leistungssteigerung und Kostenreduktion, werden bei Brennstoffzellenkatalysatoren über zwei verschiedene Ansätze verfolgt.

Aufgrund der besonderen Abhängigkeit von Platin- sowohl bei Anoden (PtRu) als auch Kathoden (Pt) - gibt es den Ansatz, bei gleicher Funktionalität die Belegung der Elektroden mit Edelmetall zu verringern und somit den Preis für die Elektroden einer Brennstoffzelle über die Reduktion des Einsatzes von Ressourcen zu senken [1].

Alternativ dazu gibt es den Versuch, Platin teilweise durch günstigere und besser verfügbare nicht edle Metalle zu ersetzen [2–4]. Dabei zeichnet sich ab, dass ein vollständiger Verzicht auf Platin zumindest zum jetzigen Zeitpunkt noch nicht möglich zu sein scheint. Dennoch kann der Einsatz von Platin zumindest zum Teil verringert und stattdessen durch Metalle wie Nickel oder Kobalt ersetzt werden [5].



Die Entwicklung geht dabei in Richtung von Metalllegierungen, die durch Leaching des Nichtedelmetals eine Core-Shell-Struktur ausbilden und damit höhere Aktivitäten vorweisen als reine Platinnanopartikel [6–9]. Alternativ wird der Ansatz verfolgt, Core-Shell-Partikel direkt zu synthetisieren und damit den Schritt der Entlegierung zu eliminieren [10–12]. Zwar weisen die beschriebenen Partikelsysteme teils deutlich höhere Aktivitäten auf als Platin, allerdings fehlt bisher der Nachweis, dass die Synthese der Katalysatoren in ausreichenden Mengen möglich ist. Zusätzlich muss die Haltbarkeit dieser neuartigen Katalysatortypen unter realitätsnäheren Bedingungen untersucht werden als bei den bis dato vorliegenden Halbzellentests mit einer rotierenden Scheibenelektrode (RDE) im Labor.

## 1.2 Zielsetzung

Vor dem hier beschriebenen Hintergrund sollen in dieser Arbeit sowohl Legierungs- als auch Core-Shell-Katalysatoren, basierend auf Platin und Nickel, untersucht werden. Die Katalysatorpartikel wurden durch das Fraunhofer Zentrum für Angewandte Nanotechnologie CAN in einem kontinuierlichen Flussreaktor hergestellt und sind somit in einer Größenordnung von einigen Gramm verfügbar. Die eingesetzten Katalysatoren werden in realitätsnahen Anwendungen untersucht. Dies bedeutet vor allem, dass Charakterisierungen auf Basis von vollständigen Membran-Elektroden-Einheiten in Einzelzellen durchgeführt werden, anstatt sich auf Halbzellenuntersuchungen zu beschränken. Hierbei werden die folgenden Fragestellungen untersucht:

1. Eignen sich PtNi-basierte Nanopartikel für den Einsatz in sauerstoffreduzierenden Elektroden? Wenn ja, warum sind sie geeignet?
2. Wie verhalten sich diese Katalysatoren bezüglich Leistungsfähigkeit (Aktivität) und Langzeitstabilität in einem solchen Einsatz?
3. Können bei der Herstellung von Membran-Elektroden-Einheiten auf Basis dieser Katalysatoren andere Herstellungsmethoden zur Verbesserung der Gesamteigenschaften einer Zelle führen?
4. Welche Nachteile haben die bestehenden Methoden und wie ließen sich diese vermeiden?
5. Welchen Einfluss haben verschiedene Behandlungsmethoden auf charakteristische Eigenschaften der Polymerelektrolytmembran.

Diese Aspekte sollen immer unter der Berücksichtigung und im Vergleich zu kommerziell erhältlichen Materialien und Komponenten sowie konventionell üblichen Techniken und Methoden untersucht und bewertet werden.

### **1.3 Aufbau der Arbeit**

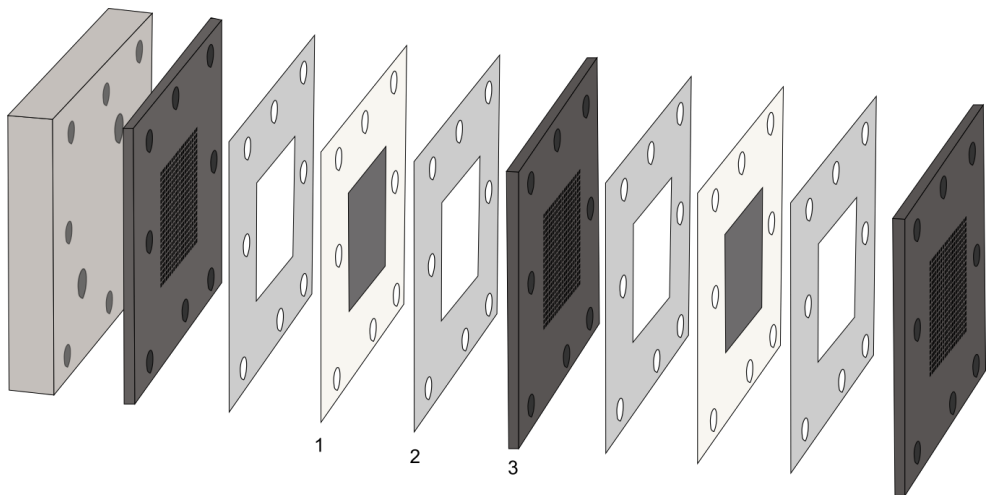
Um die oben definierten Ziele zu erreichen, werden in der Arbeit folgende Aspekte bearbeitet:

- In Kapitel 2 werden die Grundlagen der Technik und der in der Arbeit genutzten Messmethoden vorgestellt, um so ein Verständnis für die bearbeitete Thematik zu schaffen.
- In Kapitel 3 werden die Ansätze besprochen, die aktuell in der Forschung genutzt werden, um die genannten Probleme bei der Entwicklung von Katalysatorsystemen mit verringertem Platineinsatz zu lösen.
- In den Kapiteln 4 und 5 werden die verwendeten experimentellen Fertigungs- und Charakterisierungsmethoden dieser Arbeit beschrieben.
- In Kapitel 6 werden die Ergebnisse dieser Experimente besprochen. Dabei wird wie folgt vorgegangen:
  - Zunächst werden die Herstellungstechniken zur Fertigung von Elektroden diskutiert und hinsichtlich Reproduzierbarkeit bewertet.
  - Anschließend werden die Ergebnisse der elektrochemischen Untersuchungen von Elektroden für verschiedene Elektrodenarten und Beladungen diskutiert.
  - Nach einer Optimierung der Elektroden in Bezug auf ihre elektrochemische Leistungsfähigkeit werden zwei verschiedene Katalysatortypen – Legierung und Core-Shell – miteinander verglichen.
  - Schließlich werden die neu entwickelten Elektroden in eine neuartige Schicht-für-Schicht-Fertigung eingebracht, bei der Membranen nicht als fertige Komponenten eingesetzt werden, sondern Teil der gesamten MEA-Fertigung sind. Dazu werden zahlreiche Fertigungs- und Modifikationskonzepte für Nafion-Membranen diskutiert.
- Unter Berücksichtigung aller Daten wird in Kapitel 7 eine Beantwortung der zuvor definierten Fragestellungen und eine Bewertung aller Ergebnisse vorgenommen.

## 2 Grundlagen

### 2.1 Grundlagen der Technik

Die Direktmethanolbrennstoffzelle (DMFC) gehört, wie auch die Polymerelektrolytbrennstoffzelle (PEFC), zu den Niedertemperaturbrennstoffzellen, die auf einer Polymerelektrolytmembran basieren. Sie wird für gewöhnlich bei Temperaturen zwischen 60 und 110 °C betrieben [13]. Ihr Kernstück ist die Membran-Elektroden-Einheit (MEA) (Komponente 1 Abbildung 1) aus Anode, Membran und Kathode. Im Detail bestehen die jeweiligen Elektroden in der Regel wiederum aus drei Komponenten: der Katalysatorschicht, der mikroporösen Schicht und der Gasdiffusionsschicht (GDL) [14]. Auf die Membran-Elektroden-Einheit werden Dichtungen aufgelegt, um Leckagen zu vermeiden (Komponente 2 Abbildung 1). Die Zu- und Abführung des Brennstoffs und der Luft werden über einen Strömungskanal (Komponente 3 Abbildung 1) gewährleistet. Durch mehrfache Kombination dieser Komponentengruppen und Versehen mit je einer Endplatte pro Seite ergibt sich daraus ein Stack.



**Abbildung 1** Schematische Explosionszeichnung eines (vereinfachten) Aufbaus eines DMFC Stacks.

Die Anode wird mit einer Mischung aus Methanol und Wasser versorgt und die Kathode entweder mit Luft oder reinem Sauerstoff. An den Elektroden ergeben sich dann vereinfacht die folgenden Redoxreaktionen:

Anodenreaktion  $CH_3OH + H_2O \rightarrow CO_2 + 6H^+ + 6e^-$  **Gleichung 1**

Kathodenreaktion  $\frac{3}{2}O_2 + 6H^+ + 6e^- \rightarrow 3H_2O$  **Gleichung 2**

Gesamtreaktion  $CH_3OH + \frac{3}{2}O_2 \rightarrow CO_2 + 3H_2O$  **Gleichung 3**

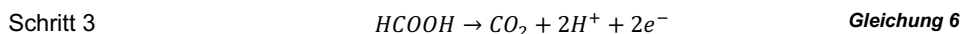
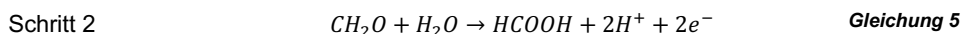
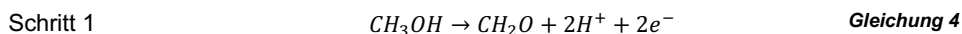
Das Methanol wird an der Anode oxidiert, gibt 6 Elektronen und 6 Protonen ab, die über die Stromkollektoren (Komponente 3 Abbildung 1) (Elektronen) und die Membran (Protonen) zur Kathode geleitet werden [13]. Dort wird der Sauerstoff zu Wasser reduziert. Methanol ist ein flüssiger Brennstoff und hat deshalb gegenüber gasförmigem Wasserstoff Vorteile bezüglich seiner Energiedichte. In Tabelle 1 sind die gravimetrischen und volumetrischen Energiedichten im Vergleich aufgeführt. Im Brennstoffzellenbetrieb ist die volumetrische Energiedichte ausschlaggebend. Wasserstoff hat selbst bei 800 bar oder bei -259 °C (flüssiger Zustand) eine volumetrische Energiedichte, die nur etwa halb so groß wie die des flüssigen Methanols ist. Volumetrisch betrachtet lässt sich also mit Methanol - ohne Kompression oder Kühlung - verglichen zu Wasserstoff mehr Energie speichern. Trotzdem unterliegt die DMFC der PEFC in Bezug auf ihre Leistungsdichte. Aufgrund der langsameren Kinetik der Methanoloxidation, verglichen zur Wasserstoffoxidation, und der Methanolpermeation von Anode zu Kathode, was zu einer Absenkung des Potenzials führt, hat die DMFC eine geringere Leistungsdichte als die PEFC. Alle weiteren Details sollen in den nachfolgenden Abschnitten erläutert werden.

**Tabelle 1 Energiedichten von Methanol und Wasserstoff im Vergleich** [15–17].

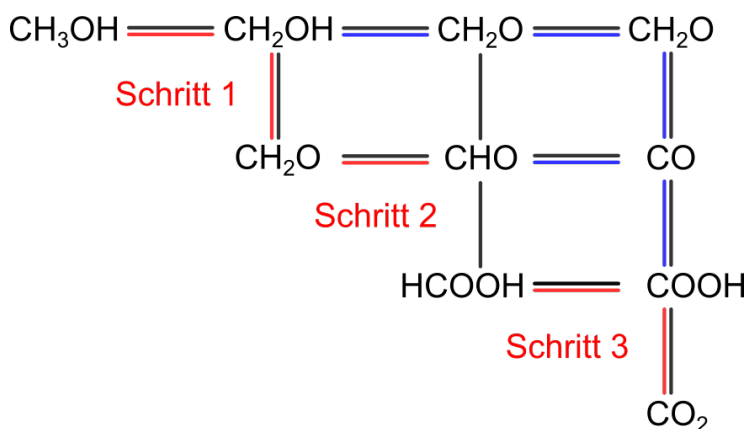
| <b>Brennstoff</b> | <b>Energiedichte (gravimetrisch)</b> | <b>Energiedichte (volumetrisch)</b> |
|-------------------|--------------------------------------|-------------------------------------|
| -                 | <b>kWh kg<sup>-1</sup></b>           | <b>kWh L<sup>-1</sup></b>           |
| Methanol          | 5,6                                  | 4,4                                 |
| Wasserstoff       | 33,3                                 | 2,3 (bei -259°C)                    |
| Wasserstoff       | 33,3                                 | 2,1 (bei 800 bar)                   |

### 2.1.1 Katalysatoren

Die Katalysatoren dienen der Beschleunigung der Redoxreaktionen. An der Anode findet die Oxidation von Methanol zu Kohlenstoffdioxid statt. Das reversible Oxidationspotenzial von Methanol liegt bei 0,046 V [14]. Es handelt sich dabei aber nicht um einen einfachen Oxidationsschritt. Es gibt zahlreiche Routen. Die in der Literatur als bevorzugte Route angegebene Redoxreaktion beinhaltet drei Schritte [14]:



Unter Berücksichtigung der anderen möglichen Reaktionsrouten und deren Zwischenprodukte ergibt sich eine vollständige Übersicht, die in Abbildung 2 zusammengefasst ist.

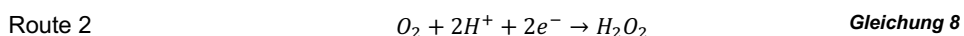
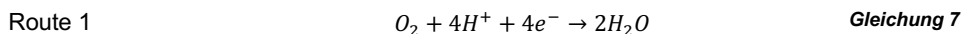


**Abbildung 2** Übersicht der möglichen Reaktionsrouten der Oxidation von Methanol zu Kohlenstoffdioxid. Zuvor angegebene Route in Rot; alternative Routen und Zwischenprodukte in Blau. (Adaptiert von [18]).

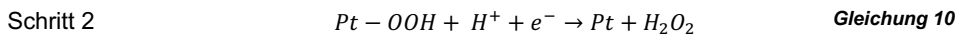
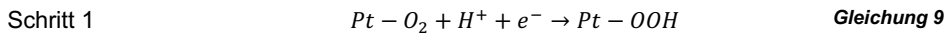
Die rot markierte Route ist deshalb bevorzugt, weil sie stabile Zwischenprodukte enthält. Die einzelnen Schritte lassen sich wie folgt zusammenfassen [13]:

- Schritt 1: Bildung von Formaldehyd
- Schritt 2: Bildung von Ameisensäure
- Schritt 3: Bildung von Kohlenstoffdioxid

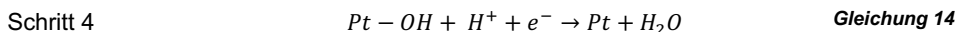
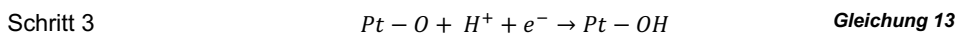
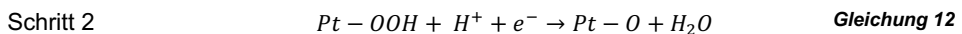
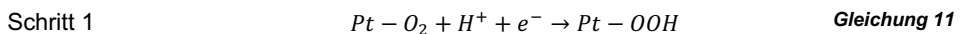
Es ist festzustellen, dass die Oxidation viele Zwischenschritte beinhaltet, was zu einer trägen Reaktionskinetik führt [14]. Aus diesem Grund werden bei DMFC-Anoden hauptsächlich Pt-basierte Katalysatoren verwendet, um eine bessere Kinetik zu erhalten, da diese die höchste Aktivität bei der Methanolveroxidation aufweisen [14]. Anhand der Übersicht der Reaktionsrouten ist außerdem zu erkennen, dass als Zwischenprodukt auch Kohlenstoffmonoxid entstehen kann. Das kann zu einer Vergiftung des Katalysators führen, da Kohlenstoffmonoxid stark an Pt adsorbiert und damit die katalytisch aktiven Zentren blockiert [14]. Das findet vor allem unterhalb eines Potentials von 0,45 V statt, da Kohlenstoffmonoxid bei diesen Bedingungen nicht weiteroxidiert wird. Zur weiteren Oxidation sind OH-Gruppen notwendig, die an Platin erst bei 0,55 V gebildet werden [13]. An der Anode würde dies zu einer Erhöhung des Anodenpotentials und damit zur Absenkung des Gesamtpotentials der Zelle führen. Aus diesem Grund werden Platinlegierungen (z.B. PtRu) als Anodenkatalysatoren genutzt, die bereits bei niedrigen Potentialen (0,2 V gegen RHE) OH-Gruppen aus Wasser bilden können [14,19]. Ein Verhältnis von 1:1 (Pt:Ru) scheint dabei das optimale Verhältnis zwischen eigentlichem Katalysator Platin und unterstützendem Ruthenium zu sein [14]. Nichtsdestotrotz liegen die Katalysatorbelegungen mit 2 bis 8 mg cm<sup>-2</sup>, verglichen zur Anode bei der PEFC (0,2–0,4 mg cm<sup>-2</sup>), sehr hoch. Diffundiert Methanol zur Kathode, liegen dort zwar höhere Potentiale vor, nichtsdestotrotz adsorbiert aber Kohlenstoffmonoxid an der Katalysatoroberfläche und blockiert damit aktive Zentren des Katalysators. Bei der Sauerstoffreduktion auf der Kathode ist die Bandbreite an möglichen Reaktionsrouten nicht so umfangreich wie bei der Methanolveroxidation. Es sind zwei mögliche Sauerstoffreduktionsrouten bekannt [14].



Die Vierelektronen-Route stellt die vollständige Reduktion des Sauerstoffs dar. Die Zweielektronen-Route hingegen ist eine unvollständige Reduktion des Sauerstoffs [14]. Route 2 hat einen geringeren Sauerstoffnutzungsgrad und ist nachteilig bezüglich der Membrandegradation [14] (Kapitel 2.1.3). Die Zweielektronen-Route besteht aus zwei Reaktionsschritten, die ein OOH-Radikal beinhalten [14,19].



Für die Vierelektronen-Route gibt es eine dissoziative und eine assoziative Möglichkeit. Welcher Fall vorliegt, hängt davon ab, ob der Sauerstoff vor der vollständigen Reduktion dissoziiert oder nicht [14,19]. Nachfolgend ist der assoziative Mechanismus dargestellt.



Der dissoziative Mechanismus würde atomaren Sauerstoff voraussetzen [19].



Schritt 3 und 4 folgen dann dem assoziativen Mechanismus.

Wie bereits bei den Reaktionsmechanismen dargestellt, eignet sich in sauren Medien für die Sauerstoffreduktionsreaktion vorrangig Platin als Katalysator. Dies stellt einen erheblichen Kostenfaktor sowohl für DMFC- als auch für die PEFC-Systeme dar. Gleichzeitig sind sowohl die Sauerstoffreduktion, als auch die Methanoloxidation, eine komplexe mehrschrittige Reaktion, bei der es durch die Adsorption der OH-Gruppe (Schritt 3 Assoziativer Mechanismus) zu einer teilweisen Blockierung der Katalysatoroberfläche kommen kann [14]. Für die langsame Kinetik der Sauerstoffreduktion gibt es allgemeine und für die DMFC spezielle Erklärungen [14]:

1. Die Bildung von Wasserstoffperoxid als Nebenprodukt, das eine vollständige Reduktion erschwert [14].
2. Die Bildung eines Pt-OH-Adsorbates als geschwindigkeitsbestimmendem Schritt, das die weiteren Reaktionsschritte der Reduktion behindert [14].
3. Die Permeation von Methanol von der Anode durch die Membran und anschließende Oxidation an der Kathode, die aufgrund des dort fehlenden Rutheniums zur Vergiftung der Kathode führen kann [14].

### **2.1.2 Elektroden**

Elektroden sind die Schichten einer MEA, in denen durch die Katalysatoren die elektrochemischen Redoxreaktionen stattfinden. Sie müssen dabei mindestens diese drei Anforderungen erfüllen [20]:

1. Transport der Gase (Wasserstoff, Sauerstoff) oder Flüssigkeiten (Methanol) zwischen Strömungsverteilern und Katalysatoren.
2. Leitung von Protonen zwischen Membran und Katalysatoren.
3. Leitung von Elektronen zwischen Stromkollektoren und Katalysatoren.

Elektronen, Protonen und die Gase bzw. Flüssigkeiten werden als drei einzelne Phasen in der Elektrode betrachtet. Bei der Zusammensetzung und Herstellung einer Elektrode ist deshalb das Ziel, eine möglichst große Dreiphasengrenze zu erzeugen, da alle drei Komponenten (Elektronen, Protonen, Gase) zusammentreffen müssen, um die gewünschte Reaktion zu ermöglichen. Beim Design einer Elektrode gilt es also zu beachten, wie die Verteilung zwischen Nafion, Kohlenstoff und Katalysator im verfügbaren Volumen der jeweiligen Elektrode vorgenommen wird, um die Dreiphasengrenze in Elektrodenvolumen zu maximieren [20].



Eine Elektrode besteht aber nicht nur aus der oben beschriebenen Zusammensetzung aus Elektrolyt, Kohlenstoff und Katalysator. Das ist nur ein Teil der Gesamtelektrode. Teilt man die in Abbildung 1 dargestellte Explosionszeichnung weiter auf, ergibt sich die in Abbildung 3 dargestellte Aufteilung in einen zwei- bis dreiteiligen Aufbau [20]:

1. Die Katalysatorschicht (1) (auch aktive Schicht genannt) ist der Bereich in der Elektrode, der direkten Kontakt zur Membran hat und in dem die jeweiligen Halbzellenreaktionen stattfinden [20]. Die Herstellung der Katalysatorschicht kann auf vielfältige Weisen erfolgen, die im experimentellen Teil und bei der Diskussion der Ergebnisse detailliert betrachtet werden. Sie besteht hauptsächlich aus drei Komponenten:
  - a. Katalysator für die elektrochemischen Redoxreaktionen [20].
  - b. Katalysatorträger, um Katalysatornanopartikel darauf zu dispergieren, damit die Katalysatoroberfläche zu vergrößern und den Katalysatornutzungsgrad zu maximieren [21].
  - c. Elektrolyt zur Protonenleitung [20].
2. Die mikroporöse Schicht (MPL)<sup>1</sup> (2) besteht in der Regel aus einem Gemisch aus Kohlenstoff und PTFE. Sie dient der Hydrophobierung der GDL und damit dem Wassermanagement in der Elektrode [20,22]. Im Gegensatz zur faserbasierten GDL hat die MPL eine Mikroporosität, die insbesondere in einer Brennstoffzellenkathode zum Abführen vom als Reaktionsprodukt anfallenden Wasser notwendig ist. Bei der MPL gibt es drei verschiedene Aspekte (a-c), welche die Performance der dazugehörigen Zelle beeinflussen können [23]. Alle drei Aspekte beeinflussen, ob mehr oder weniger Wasser in der Katalysatorschicht zurückgehalten oder durchgelassen wird [23]. Hierbei muss bei der Entwicklung von Katalysatorschichten ein Gleichgewicht gefunden werden. Die Katalysatorschicht muss zwar befeuchtet sein, um eine protonische Leitfähigkeit zu gewährleisten, darf aber nicht mit Wasser „geflutet“ werden, um einen Zugang der Reaktanden nicht zu verhindern. Die drei Parameter sind folgende:

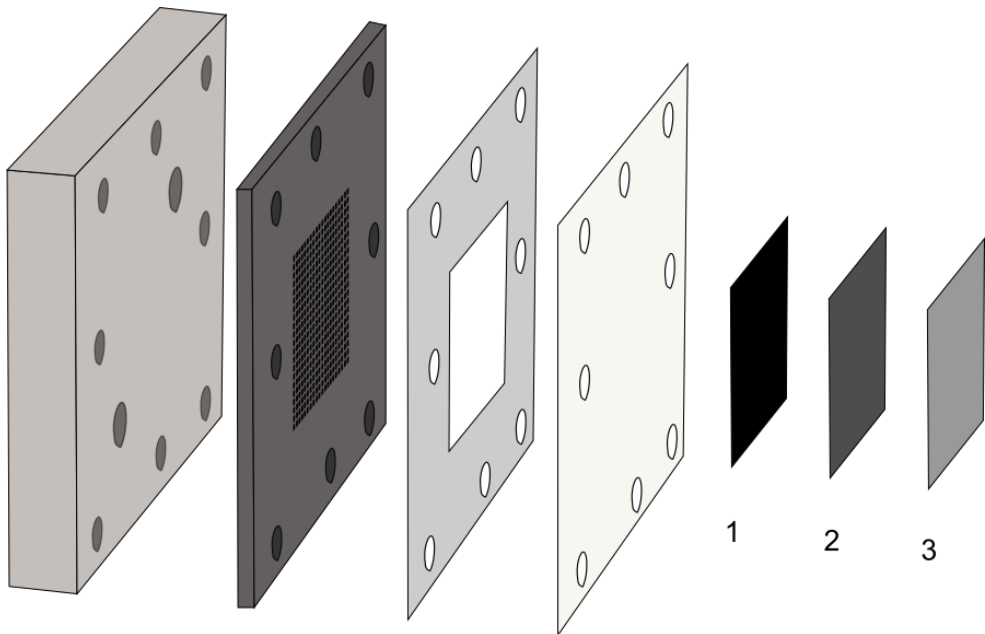
---

<sup>1</sup> Diese wird in der Literatur oftmals nicht als eigenständige Komponente, sondern lediglich als Beschichtung der Gasdiffusionsschicht (GDL) (3) betrachtet. Zur Vollständigkeit wird in dieser Arbeit aber eine Trennung vorgenommen.

- a. Dicke der Beschichtung
  - b. Verhältnis von PTFE zu Kohlenstoff
  - c. Morphologie der Beschichtung
3. Die Gasdiffusionslage (GDL) hat mehrere Aufgaben [23]:
- a. Gewährleistung der mechanischen Stabilität im Verbund der MEA [23].
  - b. Wassermanagement in der Katalysatorschicht (zusammen mit der MPL) [23].
  - c. Elektronentransport zwischen Katalysatorschichten und den Verteilerplatten, die auch als Stromkollektoren dienen [23].

Die Eigenschaften der GDL hängen dabei von folgenden Aspekten ab:

- 1. Hydrophobizität für ein effektives Wassermanagement [23].
- 2. Makroporosität des genutzten Materials, um einen Zugang der Gase zur Katalysatorschicht zu ermöglichen [23].
- 3. Kompression der GDL beim Zusammenbau von Zelle oder Stack [23].
- 4. Elektronische Leitfähigkeit des gewählten Materials [23].



**Abbildung 3** Schematische Explosionszeichnung eines möglichen (vereinfachten) Aufbaus einer DMFC Zelle und Darstellung des Aufbaus einer Elektrode mit Katalysatorschicht (1), der mikroporösen Schicht (MPL) (2) und der Gasdiffusionsschicht (GDL) (3).

### 2.1.3 Membranen

Die Eigenschaften einer Brennstoffzelle hängen maßgeblich von den Eigenschaften der eingesetzten Membran ab. Diese sollte folgende Funktionen erfüllen:

- Leitung von Protonen [24,25]
- Trennung von Brennstoff und Sauerstoff [24,25]
- Elektrische Isolation [26]

Um diese Anforderungen erfüllen zu können, sollte eine entsprechende Membran folgende Eigenschaften haben:

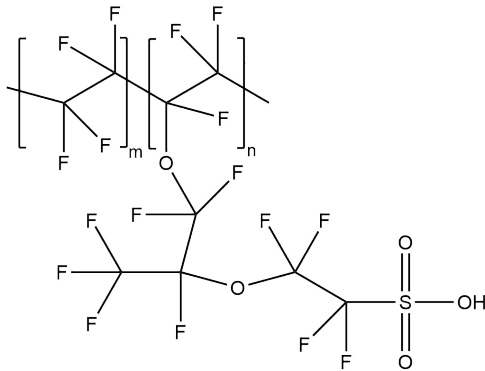
- Hohe thermische Stabilität [24,25,27]
- Hohe ionische Leitfähigkeit [24,25,27]
- Geringe elektrische Leitfähigkeit
- Geringe Permeabilität für den Brennstoff [24,27,28]

Die heute verfügbaren Membranen lassen sich grundsätzlich in zwei Kategorien teilen [25]:

1. Neutrale Polymere, die mit einem Salz oder einer anorganischen Säure dotiert werden (z.B. Polyethylenglycol (PEG) dotiert mit Lithiumperchlorat ( $\text{LiClO}_4$ )) [25].
2. Polymere mit einer eigenen ionischen funktionellen Gruppe, die entweder an der Hauptkette oder an einer Seitenkette kovalent gebunden ist (z.B. Polystyrolsulfonat). Da die Membranen sowohl Polymer als auch den Elektrolyten vereinen, werden sie auch Polyelektrolyten (Polyanionen, Polykationen oder Polyamphotere) genannt [25].

Im Nachfolgenden soll hauptsächlich auf die zweite Kategorie von Membranen eingegangen werden, da auch das in dieser Arbeit verwendete Ionomer, Nafion (Abbildung 4), ein Polyelektrolyt ist.

Polyelektrolyten lassen sich in zwei funktionale Teile aufteilen: Den neutralen Teil des Polymers, der für den mechanischen Zusammenhalt der Membran sorgt, und die ionische Funktionalität, die im Falle PEFC oder DMFC für eine protonische Leitfähigkeit sorgt [25].



**Abbildung 4** Schematische Darstellung des Polyelektrolyten, der Nafion zugrunde liegt. Mit einem PTFE basierten Rückgrat, einer Etherbrücke zur Anbindung der Seitenkette und einer Sulfonsäure-Gruppe am Ende der Seitenkette als protonenleitende funktionelle Gruppe [29].

Der ohmsche Widerstand oder umgekehrt die ionische Leitfähigkeit einer Membran hängt von drei Faktoren ab:

1. Die Dicke der Membran, da sie die Weglänge der Protonenleitung bestimmt. Je dicker die Membran, desto größer die Weglänge und damit der Widerstand [25].
2. Der relative Anteil der protonenleitenden ionischen Gruppen in der Membran. Je größer dieser ist, desto besser kann die Protonenleitung funktionieren [25].
3. Der Wassergehalt der Membran (wird im Folgenden beschrieben).

Umgekehrt müssen jedoch zwei Aspekte bezüglich Dicke und Anzahl der ionischen Gruppen berücksichtigt werden:

1. Je dünner die Membran ist, desto höher kann die Wasserstoff- oder Methanolpermeation durch die Membran sein [25].
2. Je größer die Anzahl der Seitenketten ist, welche ionische Gruppen enthalten, desto schlechter ist die mechanische Stabilität der Membran [25].

Für Niedertemperaturanwendungen wie die PEFC und DMFC haben sich perfluorierte Kohlenwasserstoffe mit Sulfonsäure-Gruppen als Protonenleiter etabliert [25]. Nafion ist eines der bekanntesten Materialien dieser Gruppe von Polyelektrolyten. Der grundsätzliche Aufbau von Nafion ist in Abbildung 4 dargestellt. Das PTFE basierte Polymerrückgrat sorgt nicht nur für mechanische und elektrochemische Stabilität, sondern auch für die Undurchlässigkeit gegen Wasserstoff oder Methanol und ist der Grund dafür, dass sich die Membran nicht in Wasser oder Methanol auflöst [25].

Dieser Teil der Membran ist hydrophob. Die ionischen Gruppen hingegen sind hydrophil und bilden durch Aggregationen im Bulk der Membran sogenannte ionische Cluster [25]. Je größer die Anzahl an Seitenketten mit Sulfonsäure-Gruppen, desto größere Aggregationen kommen zustande. Sobald Nafion basierte Membranen Kontakt mit Wasser haben, nehmen die Cluster dieses auf und werden zu inversen Mizellen aufgequollen [25]. Durch weiteres Aufquellen kommt es zu Verbindungen zwischen den einzelnen Mizellen, sodass ein Netzwerk aus inversen Mizellen (mit einem Durchmesser von circa 4 nm) und protonenleitenden Kanälen (mit einem Durchmesser von circa 1 nm) entsteht [30].

Zur Beschreibung von Nafion existieren noch weitere Modelle wie das Schichtstrukturmodell [25] oder das Fibrillenmodell [25]. Allerdings gibt es zahlreiche experimentelle Hinweise darauf, dass es tatsächlich zur Entstehung von ionischen Clustern in einer Nafion-Membran kommt, weshalb diese Modelle nicht weiter berücksichtigt werden. Das Cluster-Netzwerk-Modell von Gierke *et al.* würde bedeuten, dass es eine vollständige Auftrennung des hydrophoben und hydrophilen Anteils des Polyelektrolyten gibt. Diese Annahme wurde durch MacKnight *et al.* mit dem Kern-Schale-Modell für Nafion verfeinert [25,31]. Bei diesem wird angenommen, dass ein ionenreicher Kern existiert (ähnlich wie die ionischen Cluster im Cluster-Netzwerk-Modell), der von einer ionenarmen, dafür aber mit perfluoriertem Polymerrückgrat angereicherten, Schale umgeben wird.

Unabhängig vom tatsächlichen Strukturmodell, das auf Nafion zutrifft, ist die Protonenleitung eine der wichtigsten Aufgaben, die eine Membran in der Brennstoffzelle erfüllen muss. Zum Leitungsmechanismus gibt es diesbezüglich mehrere Möglichkeiten. Kreuer *et al.* haben die verschiedenen Leitungsmechanismen von Protonen in Nafion zusammengefasst. Dabei erscheinen drei Mechanismen als die vorrangigen Möglichkeiten, um Protonen in einer Membran zu leiten [32]:

1. Grotthus-Mechanismus
2. Vehikel-Mechanismus
3. Oberflächen-Mechanismus

**Grotthus-Mechanismus:** Dieser Mechanismus, auch Hopping-Mechanismus genannt, tritt vorrangig auf, wenn mehr als 14 Wassermoleküle pro Sulfonsäure verfügbar sind. Die überschüssigen Wassermoleküle halten sich im Zentrum der ionischen Cluster auf und bilden ein „Bulk“. Durch die Knüpfung und den Abbruch von Wasserstoffbrückenbindungen werden Protonen über eine Art Kette von einem Ort zum anderen geleitet. Die hauptsächlichen Träger sind dabei  $\text{H}_5\text{O}_2^+$  und  $\text{H}_9\text{O}_4^+$  [25,32].

**Vehikel-Mechanismus:** Dieser Mechanismus tritt vorrangig auf, wenn weniger Wassermoleküle verfügbar sind als sie für den Grotthus-Mechanismus notwendig sind. Hierbei wird ein Proton für gewöhnlich in Form eines Hydronium-Ions ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) transportiert, wobei dann ein Wassermolekül ( $\text{H}_2\text{O}$ ) das Vehikel wäre [25,32].

**Oberflächen-Mechanismus:** Liegen weniger als sechs Wassermoleküle pro Sulfonsäure-Gruppe vor, kommt es hauptsächlich zum Oberflächen-Mechanismus. Dabei kommt es zu einer direkten Protonenleitung durch Protolyse entlang der  $\text{SO}^{3-}$ -Gruppen in einem ionischen Cluster. [25,32].

Choe *et al.* haben die Diffusionskoeffizienten für die drei verschiedenen Mechanismen bestimmt, die in der nachfolgenden Tabelle zusammengefasst sind [33]. Es wird deutlich, dass der Grotthus-Mechanismus zur höchsten Leitfähigkeit führt, weshalb Nafion-Membranen mit ausreichend Wasser gequollen sein müssen, um zusätzliche ohmsche Verluste zu vermeiden.

**Tabelle 2 Diffusionskoeffizienten der drei verschiedenen Mechanismen zur Protonenleitung. Ermittelt von Choe *et al.* [33].**

| Mechanismus | Diffusionskoeffizient        |
|-------------|------------------------------|
| -           | $\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$ |
| Grotthus    | $7,00 \cdot 10^{-5}$         |
| Vehikel     | $1,71 \cdot 10^{-5}$         |
| Oberfläche  | $1,01 \cdot 10^{-7}$         |

## 2.2 Grundlagen der Messmethoden

In diesem Kapitel sollen nachfolgend die den verwendeten Messmethoden zugrundeliegenden physikalischen Grundlagen sowie Erklärungen zu den erhaltenen Messgrößen erklärt werden.

### 2.2.1 Röntgenstrukturanalyse (XRD)

**Kristallstrukturen.** In Festkörpern liegen die interatomaren Abstände in der Größenordnung von 100 bis 300 pm ( $1\text{--}3\text{ \AA}$ ) [34]. Damit sind die Abstände zu klein, um mit Hilfe lichtmikroskopischer Methoden detektiert werden zu können, da die Wellenlänge des Lichts zwischen 400 und 780 nm ( $400.000\text{--}780.000\text{ pm}$ ) liegt [35]. Allerdings kommt es beim Einsatz von Röntgenstrahlung mit einem Wellenlängenbereich von 50-230 pm zu einer Interferenz durch die dreidimensionalen Gitter eines Kristalls [34]. Durch diese Interferenzen werden eingestrahlte Röntgenstrahlen in verschiedene andere Raumrichtungen (Reflexe) abgelenkt (Röntgenbeugung) [34]. Durch das Messen der Reflexe und die Interpretation ihrer Anordnung sowie Intensität kann die Anordnung der Atome in einem Kristallgitter (einer Kristallstruktur) ermittelt werden (Röntgenkristallstruktur) [36]. Ein Kristall kann dann über die kleinste Wiederholungseinheit (Elementarzelle) und die Länge und Richtung der Vektoren in die drei Raumrichtungen beschrieben werden [34]. Wird die Elementarzelle in alle drei Raumrichtungen aneinandergereiht, entsteht das sogenannte Translationsgitter [37].

Die kleinste Einheit des Translationsgitters – die Elementarzelle [37] – kann durch ihre Gitterkonstanten (Beträge der jeweiligen Basisvektoren) sowie die zwischen den Vektoren vorliegenden Winkeln beschrieben werden [34]. Um einen Kristall vollständig zu charakterisieren, ist es ausreichend, die dazugehörige Elementarzelle zu kennen [34]. Die räumliche Lage der Atome wird mit Hilfe der drei Basisvektoren beschrieben. Diese bilden ein sogenanntes kristallographisches Achsensystem. In diesem werden die Gitterkonstanten der Elementarzelle als Einheiten genutzt und die Atomlagen in Bezug zu diesen angegeben (Bruchteile der Gitterkonstante) [37]. Dabei können die zugrundeliegenden Elementarzellen gradwinklig (z.B. Kristallsystem: monoklin, orthorhombisch, tetragonal) oder schiefwinklig (z.B. Kristallsystem: triklin) sein [34].

In einem bestehenden Translationsgitter gibt es oft mehrere Möglichkeiten, die entsprechenden Basisvektoren auszuwählen, um eine Elementarzelle mit dem kleinsten Volumen zu definieren [34]. Dabei sollte der Fokus immer darauf liegen, eine Elementarzelle auszuwählen, die den höchsten Grad der Symmetrie zulässt. Entsprechend ist eine orthogonale oder hexagonale Aufstellung der Achsen gegenüber schiefwinkligen primitiven Zellen vorzuziehen, auch wenn dies bedeutet, dass die ausgewählte Elementarzelle nicht die kleinste mögliche Volumeneinheit im Translationsgitter darstellt [34]. In diesem Fall befindet sich in der gewählten Volumeneinheit noch ein weiteres Atom, das durch die Wahl einer schiefwinkligen aber volumetrisch kleinsten Elementarzelle nicht vorhanden wäre. Auf diese Weise kommt es zu zwei verschiedenen Gittertypen; den primitiven Gittern (kleinste Volumeneinheit) und den zentrierten Gittern (nicht die kleinste Volumeneinheit, aber dafür höchste Symmetrie) [37]. Dadurch ergeben sich 14 verschiedene Kristallsysteme – die Bravais-Gitter. Wird ein solches, sich dreidimensional periodisch wiederholendes, Kristallgitter Strahlung ausgesetzt, deren Wellenlänge in der gleichen Größenordnung wie die Gitterkonstanten ist, kommt es zu Interferenzen [38]

**Röntgenstrahlung.** Wird unter einem Hochvakuum in einer sogenannten Röntgenröhre [39] eine Hochspannung (30-60 kV) an eine Glühkathode und eine Antikathode (Anode: Molybdän, Kupfer) angelegt, entsteht ein Elektronenstrahl, der von der Kathode auf die Anode trifft [34]. Dadurch kommt es zu zwei Arten von Strahlung:

1. Bremsstrahlung: Die kinetische Energie der auftreffenden Elektronen wird durch die Metallionen der Anode in Strahlung umgesetzt. Die Bremsstrahlung hat eine kontinuierliche Energieverteilung, da die auftreffenden Elektronen unterschiedlich stark oder schwach verlangsamt werden [34,40].
2. Charakteristische Röntgenstrahlung: In manchen Fällen wird durch ein eintreffendes Elektron direkt ein Elektron aus einer der Schalen des Metallatoms (z.B. K-Schale) herausgeschlagen. Dadurch kommt es zu einer Ionisierung des Metallatoms, was einen instabilen Zustand darstellt. Ein Elektron aus einer höheren Schale (z.B. L-Schale) füllt die in der K-Schale entstandene Lücke, wodurch eine Strahlung mit bestimmter Wellenlänge emittiert wird. Auf diese Weise kommt es zur Bildung eines Dubletts (z.B.  $K\alpha_1$  und  $K\alpha_2$ ) [34,40].



Für die meisten Strukturbestimmungen wird monochromatische Strahlung benötigt (z.B.  $K \alpha$ ). Deshalb werden die anderen, störenden Wellenlängen der Röntgenstrahlung oftmals durch die Nutzung von geeigneten Filtern (z.B. Metallfolien) oder Einkristall-Monochromatoren (Graphit, Quarz, Lithiumfluorid) monochromatisiert. Die Wellenlänge der entsprechenden Röntgenstrahlung errechnet sich wie folgt [34]:

$$\lambda_{min} = \frac{h \cdot c}{e \cdot U} \quad \text{Gleichung 15}$$

Mit:  $h$  dem Planck'schen Wirkungsquantum,  $c$  der Lichtgeschwindigkeit,  $e$  der Elementarladung und  $U$  der Röhrenspannung.

**Interferenzen.** Strahlt man mit einer Wellenlänge gleicher Größenordnung wie die Gitterkonstante auf ein Kristallgitter, kommt es an jedem Punkt des Gitters unter Beibehaltung der Wellenlänge zur Bildung einer kugelförmigen Streuwelle [34]. Abhängig vom Gangunterschied<sup>2</sup> kommt es, sofern dieser ganzzahlig ist, zu positiven Interferenzen. Diese verstärken sich zu einem messbaren, gebeugten Strahl (positive Interferenz) oder löschen sich gegenseitig aus (destruktive Interferenz) [36]. Betrachtet man zunächst den eindimensionalen Fall mit Streuzentren (Atomen) entlang einer Achse des Translationsgitters, kann der Gangunterschied (Phasendifferenz) aus dem Einfallswinkel und Ausfallwinkel der Strahlung wie folgt berechnet werden [34]:

$$a \cos \mu_a + a \cos \nu_a = n_1 \lambda \quad \text{Gleichung 16}$$

Auf diese Weise könnte, sofern die Wellenlänge bekannt ist, für jeden Einfallswinkel der Strahlung unter Berücksichtigung der ganzzahligen Gangunterschiede ein definierter Ausfallswinkel berechnet werden. Unter Betrachtung aller Raumrichtungen ergibt sich damit in Richtung der Achse ein Kegelmantel (Laue-Kegel) [34]. Wird dieses Modell um die Achsen  $b$  und  $c$  erweitert, ergibt sich auch für diese ein entsprechender Laue-Kegel nach der Bedingung:

---

<sup>2</sup> Phasendifferenz zweier oder mehrerer kohärenter Wellen

$$b \cos \mu_b + b \cos \nu_b = n_2 \lambda$$

**Gleichung 17**

$$c \cos \mu_c + c \cos \nu_c = n_3 \lambda$$

**Gleichung 18**

Für den zwei- und dreidimensionalen Fall müssen beide beziehungsweise alle drei Bedingungen (ganzzahlige Beugungsordnungen) gleichzeitig erfüllt sein, damit es zu einer positiven Interferenz kommen kann. Das schränkt die Anzahl an gestreuten und anschließend tatsächlich am Kristallgitter ausfallenden Röntgenstrahlen so stark ein, dass dieser Fall bei jedem Kristallgitter nur bei ganz bestimmten Einfallswinkeln gegeben ist [34]. Aus diesem Grund wird bei Strukturuntersuchungen eines Einkristalls dieser in der Regel rotiert, um in jedem Fall den notwendigen Winkel zu treffen [34].

**Bragg-Gleichung.** Bei Erfüllung aller drei Laue-Gleichungen ist die ausfallende Strahlung in einer Ebene. Zusätzlich sind im gesamten Translationsgitter alle gestreuten Wellen in einer Phase. Diese Bedingung lässt sich mit Hilfe der Bragg-Gleichung berechnen [37]:

$$2d \sin \theta = n \lambda$$

**Gleichung 19**

Laut der Bragg-Gleichung sind damit nur die Winkel zugelassen, bei denen der Gangunterschied ( $2d \sin \theta$ ) ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge ( $n \lambda$ ) darstellt. Nicht alle zu untersuchenden Proben liegen als Einkristalle vor, sondern sind häufig polykristalline Materialien. In den für diese Arbeit relevanten Fällen ist es ebenfalls so, dass Partikel vorliegen, die aus vielen Kristalliten mit verschiedener Ordnung (Verbreiterung der Reflexe) [41] oder aus vielen kleinen Kristalliten bestehen, die eine willkürliche Ordnung vorweisen („unendliche“ Verbreiterung der Reflexe) [41]. Insgesamt ergibt sich dadurch ein für jedes Material charakteristischer „Fingerabdruck“ von Reflexen, der mit Hilfe einer Pulverkamera aufgenommen und mit bestehenden Datenbanken abgeglichen werden kann [41]. Um exakte Intensitäten zu bestimmen, kann statt der Pulverkamera ein Pulverdiffraktometer eingesetzt werden.

**Pulverdiffraktometrie.** Bei zahlreichen kleinen Kristalliten kann es bei der Bestrahlung mit Röntgenstrahlung zu einer „unendlichen“ Verbreiterung der Reflexe kommen. Dann liegen keine einfachen Beugungsreflexe, sondern Beugungsringe als Produkt des Laue-Kegels vor. Zwingende Voraussetzung ist die Einhaltung der Bragg-Gleichung [40]. Die Summe aller gebeugten Röntgenstrahlen aller Gitterebenen in verschiedenen Orientierungen ergibt dann eine Strahlungsverteilung, die ausgewertet werden kann [40]. Die Beugungsringe können einzeln ausgelesen werden, um aus diesen den jeweiligen Beugungswinkel zu errechnen [40]. Durch Einsatz der Bragg-Gleichung kann dann der Abstand der Netzebenen berechnet werden. Dies ist möglich, da die Wellenlänge der Röntgenstrahlung bekannt ist und die Winkel der Reflexe experimentell ermittelt wurden [40]. Ist der Abstand  $d$  zwischen zwei Netzebenen bestimmt, können durch den Einsatz der Miller'schen Indizes die Gitterkonstanten (Zellparameter zur Beschreibung der Elementarzelle) des entsprechenden Kristalls errechnet werden [42]. Die Berechnung für ein kubisches System erfolgt beispielsweise nach folgender Gleichung [42]:

$$d_{hkl} = \frac{a}{(h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}} \quad \text{Gleichung 20}$$

**Bragg-Brentano Geometrie.** Im Falle der Pulverdiffraktometrie wird in der Regel jedoch nicht mehr mit der Auszählung von Beugungsringen gearbeitet, sondern mit Hilfe von Röntgenstrahldetektoren (Zählrohren). Eine gängige Methode ist die Messung im Reflektionsmodus (Bragg-Brentano-Geometrie) [40]. In diesem Aufbau werden die Proben auf einem flachen Probenträger (anders als bei kapillaren Probenträgern) eingesetzt. Es handelt sich dabei um eine modifizierte Seeman-Bohlin-Geometrie. Der Probenträger befindet sich im Mittelpunkt eines Drehkreises. Quelle der Röntgenstrahlung ist in der Regel eine Röntgenröhre aus bekannten Materialien (z.B. Kupferanode). Der von der Anode (Antikathode) emittierte Strahl wird oft durch einen oder mehrere Kollimatoren in seiner axialen und vertikalen Divergenz beschränkt, sodass ein definierter Röntgenstrahl auf die im Mittelpunkt des Diffraktometers befindliche Probe trifft [43,44].

Die beim Auftreffen auf die Probe entstehenden Laue-Kegel, die man in einer Debye-Scherrer-Kamera sonst mit Hilfe eines  $360^\circ$ -Films aufgezeichnet hat, werden dann oberhalb der Probe mit Hilfe des zuvor erwähnten Zählrohres detektiert. Der Detektor ist an eine präzise steuerbare Drehachse montiert und detektiert sequenziell die in einer Debye-Scherrer-Kamera sonst als Ringe auftretenden Kegelausschnitte. Zur Erhöhung der Messgenauigkeit werden vor dem Detektor Kollimatoren und/oder Monochromatoren eingesetzt, um mögliche Streustrahlungen des Probenhalters oder der Probe selbst zu eliminieren [40,43,44]. Der Detektor muss im Kreis bewegt werden (Detektorkreis), da bei einem pulverförmigen polykristallinen Material tendenziell alle Netzebenen gleichzeitig vom Röntgenstrahl getroffen werden und somit auch alle potenziellen Beugungsreflexe (Laue-Kegel) gleichzeitig entstehen. Gleichzeitig müssen jedoch entweder die Probe (mit halber Winkelgeschwindigkeit des Detektors) oder die Röntgenquelle bewegt werden, um den Umfangswinkelsatz zu erfüllen. Dadurch kann eine Parafokussierung aller divergenten Strahlen der Quelle stattfinden und diese an der Detektorblende wieder zusammengeführt werden [40]. Die so erhaltenen Beugungsreflexe können, wie zuvor beschrieben, ausgewertet werden, um die Abstände  $d$  der Netzebenen und mit Hilfe der Miller'schen Indizes die Gitterkonstanten zu berechnen.

### **2.2.2 Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS)**

Bei einer Membran-Elektroden-Einheit für die Brennstoffzellenanwendung, wie der DMFC, finden zahlreiche Prozesse an den Grenzflächen zwischen dem Elektrolyten, der Membran und Elektrode statt (fest-fest). Gleichzeitig ist der Brennstoff – Methanol – selbst flüssig sowie in Wasser gelöst, sodass es zu Wechselwirkungen an einer fest-flüssigen Grenzfläche kommt. Den größten Einfluss der stattfindenden Prozesse an der MEA haben die elektrochemischen Reaktionen an den Grenzflächen in den Elektroden. Diese können mit Hilfe der elektrochemischen Impedanzspektroskopie untersucht und charakterisiert werden. Mittels dieser Technik werden nicht zeit- und konzentrationsabhängige, sondern frequenzabhängige elektrische/elektrochemische Eigenschaften von verschiedenen Materialien untersucht [45]. Bei der elektrochemischen Impedanzspektroskopie wird dem System ein elektrischer Impuls (Spannung oder Strom) bestimmter Größenordnung aufgeprägt und das entsprechende Antwortsignal (Strom oder Spannung) gemessen [46].

Bei dem aufgeprägten Impuls finden in der Membran-Elektroden-Einheit unter anderem folgende Prozesse statt [45]:

- Elektronentransport durch die elektrischen Leiter (Gasdiffusionsschicht, mikroporöse Schicht, Elektrode)
- Elektronentransfer (Charge Transfer) an Elektroden-Elektrolyten-Grenzfläche
- Ionen-transport durch einen Elektrolyten (Membran)
- Massentransport

Die Geschwindigkeit dieser Prozesse hängt unter anderem von folgenden Materialeigenschaften ab [45]:

- Ohmscher Widerstand der Elektronenleiter
- Ionischer Widerstand des Elektrolyten (der dem ohmschen Gesetz gehorcht)
- Reaktionskinetik der elektrochemischen Redoxreaktionen
- Diffusionskonstante und Konzentration der Gase und Flüssigkeiten

Defektstrukturen, Inhomogenitäten in der Elektrode oder den Grenzflächen sowie nicht erwünschte Verunreinigungen der Komponenten können die vorliegenden elektrochemischen Prozesse erheblich verlangsamen. Auch wenn die Möglichkeiten von zeitabhängigen Messungen mit der EIS bestehen, benötigen diese im Anschluss Fourier-Transformationen, um sie in frequenzabhängige Größen umzurechnen. Die gängigste Vorgehensweise mit dem besten Signal-Rausch-Verhältnis ist deshalb das Aufprägen eines frequenzabhängigen sinusförmigen Inputsignals mit definierter Amplitude und das Messen der Phasenverschiebung und der Amplitude des Antwortsignals [45]. Wird dem zu untersuchenden System ein monochromatisches Signal aufgeprägt, kann dieses wie folgt beschrieben werden [45]:

$$v(t) = V_m \sin(\omega t) \quad \text{Gleichung 21}$$

Wobei  $v(t) = \frac{\omega}{2\pi}$  ist. Das entsprechende Antwortsignal – der Stromfluss – kann dann wie folgt ausgedrückt werden [45]:

$$I(t) = I_m \sin(\omega t + \theta) \quad \text{Gleichung 22}$$

Wobei  $\theta$  die Phasendifferenz zwischen Eingangs- und Ausgangssignal darstellt.

Führt man die oben gezeigten Gleichungen analog dem ohmschen Gesetz ( $R=V/I$ ) zusammen, so ergibt sich, wie auch beim ohmschen Gesetz für die Impedanz ein Verhältnis aus Spannung und Strom [46]:

$$Z^* = \frac{V_m \sin(\omega t)}{I_m \sin(\omega t + \theta)} = Z_m \frac{\sin(\omega t)}{\sin(\omega t + \theta)} \quad \text{Gleichung 23}$$

Für frequenzabhängige Untersuchungen lässt sich das zuvor erwähnte ohmsche Gesetz nicht anwenden, da dieses nur für eine limitierte Anzahl von Fällen anwendbar ist. Mit dem ohmschen Gesetz kann nur der Widerstand bei einem bestimmten Stromfluss und einer Spannung beschrieben werden. Mit Hilfe der Impedanz kann aber auch die Fähigkeit ausgedrückt werden, einen Strom zu speichern (Kapazität). Außerdem besteht in elektrochemischen Systemen die Möglichkeit von Induktivitäten, die beispielsweise von Verkabelungen oder mitunter auch durch Katalysatorvergiftungen hervorgerufen werden können. Auch diese können mit Hilfe der Impedanz beschrieben werden. Diese wird nach der oben beschriebenen Gleichung mit Hilfe von zwei Parametern ausgedrückt: Dem Betrag der Impedanz ( $Z_m = |Z|$ ) und der Phasendifferenz  $\theta$  [45]. Analog zum ohmschen Gesetze kann der Strom auch mit der Spannung und der Impedanz ausgedrückt werden [46]:

$$I(t) = \frac{V(t)}{Z^*} \quad \text{Gleichung 24}$$

Wie zuvor beschrieben kann die Impedanz in einen Widerstand und einen kapazitiven Teil aufgespalten werden, wobei dieser mit  $-j(\omega C)^{-1}$  beschrieben wird. Setzt man dies in die vorherige Gleichung ein, ergibt sich [46]:

$$I(t) = \frac{V(t)}{Z^*} = \frac{V(t)}{R} - \frac{\omega C V(t)}{j} = V(t) \left( \frac{1}{R} - \frac{\omega C}{j} \right) = V(t) \left( \frac{1 + (\omega R C)^2}{R - j \omega R^2 C} \right) \quad \text{Gleichung 25}$$

Durch Division des zuletzt dargestellten Terms mit  $V(t)$ , ergibt sich für die Impedanz insgesamt [46]:

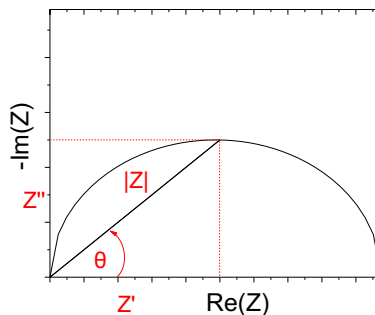
$$Z^* = \frac{R}{1 + (\omega RC)^2} - j \frac{\omega R^2 C}{1 + (\omega RC)^2} \quad \text{Gleichung 26}$$

Es wird deutlich, dass sich die Impedanz mit einem realen und einem imaginären Teil beschreiben lässt [46]:

$$Z_{real}(\omega) = \frac{R}{1 + (\omega RC)^2} \quad \text{Gleichung 27}$$

$$Z_{im}(\omega) = \frac{\omega R^2 C}{1 + (\omega RC)^2} \quad \text{Gleichung 28}$$

Es zeigt sich auf diese Weise, dass die Impedanz bei sehr niedrigen Frequenzen eher durch den Widerstand und bei sehr hohen Frequenzen hauptsächlich durch den kapazitiven Anteil dominiert wird. Diese Beschreibung wird in Diagrammen mit einem sogenannten Nyquist-Plot ausgedrückt (Abbildung 5), in dem der reale Teil auf der x-Achse und der imaginäre Teil auf der y-Achse aufgetragen wird. Jeder Punkt im Nyquist-Plot stellt die Impedanz des Systems bei einer bestimmten Frequenz dar [46].



**Abbildung 5** Beispielhafte Auftragung des Betrags der Impedanz in einem Nyquist-Plot mit dem realen Anteil der Impedanz auf der x-Achse, dem imaginären Anteil auf der y-Achse und der Phasendifferenz als Winkel zwischen x-Achse und dem Betrag der Impedanz  $\theta$ .

Der Betrag der Impedanz kann durch einen Vektor  $\mathbf{Z}$  angegeben werden. Der Winkel zwischen der x-Achse und dem Vektor von  $\mathbf{Z}$  kann als Funktion des realen und imaginären Teils der Impedanz ausgedrückt werden [46]:

$$\theta = \arctan \frac{Z_{im}}{Z_{real}} \quad \text{Gleichung 29}$$

Mit Hilfe der Eulerschen Gleichung [45] kann ein Zusammenhang zwischen trigonometrischen Anwendungen und Exponentialfunktionen mit komplexen Zahlen hergestellt werden:

$$e^{j\theta} = \cos \theta + j \sin \theta \quad \text{Gleichung 30}$$

Die Impedanz ließe sich demnach auch wie folgt beschreiben [46]:

$$Z^* = \frac{V}{I} = Z_m e^{j\theta} = Z_m (\cos \theta + j \sin \theta) = Z_{real} + jZ_{im} \quad \text{Gleichung 31}$$

Bei komplexen Systemen wie einer Brennstoffzelle setzt sich das Impedanzspektrum, in Abhängigkeit der Messbedingungen, in der Regel aus mehreren Halbkreisen, wie in Abbildung 5 dargestellt ist, zusammen. Dies ist ein Zeichen dafür, dass nicht nur ein Prozess, sondern mehrere Teilprozesse mit unterschiedlichen Zeitkonstanten detektiert worden sind, bei denen unterschiedliche Widerstände, Kapazitäten oder Induktivitäten eine Rolle spielen.

Zur Auswertung der generierten Daten gibt es mehrere Möglichkeiten. In dem nachfolgenden Abschnitt soll lediglich auf die Vorgehensweise beim Einsatz von elektrischen Ersatzschaltbildern (EEC) eingegangen werden, da es sich dabei um die in dieser Arbeit eingesetzte Methode handelt.



Verglichen zu anderen Modellen auf Atom- oder Molekülebene, sind elektrische Ersatzschaltbilder wesentlich unpräziser. Trotzdem sind sie für die Impedanzspektroskopie besonders nützlich, da mit ihnen frequenzabhängige Antwortsignale elektrochemischer Systeme ausreichend genau abgebildet werden können. Bei elektrischen Ersatzschaltbildern werden bekannte elektrische Elemente wie Widerstände, Kapazitäten oder Induktivitäten in einer Kombination aus Reihen- und Parallelschaltungen so miteinander verbunden, dass sie die elektrochemischen Prozesse in dem betrachteten System wiedergeben sollen [45]. Voraussetzung dazu ist jedoch, dass die abzubildenden Prozesse bekannt sind. Mit Hilfe von EECs kann nicht aufgeklärt werden, welche Arten von Verlusten (Widerstände, Kapazitäten oder Induktivitäten) vorkommen. Sind diese jedoch bekannt, können die EECs genutzt werden, um das experimentell erhaltene Impedanzspektrum zu modellieren und somit die Größe der jeweiligen Elemente zu bestimmen. Widerstand, Kapazität und Induktivität sind ideale Komponenten. Der Widerstand ist eine frequenzunabhängige Größe und hat damit keinen imaginären Anteil. Deshalb gibt es auch keine Phasenverschiebung zwischen dem Eingangs- und Ausgangssignal. Die Impedanz einer Kapazität ist dagegen frequenzabhängig und sinkt mit steigender Frequenz. Sie besteht ausschließlich aus dem imaginären Teil. Dadurch kommt es zu einer Phasenverschiebung von  $-90^\circ$ .

**Tabelle 3 Übersicht über die wichtigsten in einem Ersatzschaltbild (EEC) eingesetzten Komponenten und ihre dazugehörigen Gleichungen zur Beschreibung der Impedanz [46].**

| Komponente             | Äquivalentes Element                  | Impedanz                         |
|------------------------|---------------------------------------|----------------------------------|
| Widerstand             | R (Ohm)                               | $R$                              |
| Kapazität              | C (F)                                 | $\frac{1}{j\omega C}$            |
| Induktivität           | L (H)                                 | $j\omega L$                      |
| Constant-Phase-Element | Q (Ohm <sup>-1</sup> s <sup>α</sup> ) | $\frac{1}{Q(j\omega)^\alpha}$    |
| Diffusion              | W (Ohm)                               | $\frac{K_{Diff}}{\sqrt{\omega}}$ |

Die Impedanz einer Induktivität enthält ebenfalls nur einen imaginären Anteil, verhält sich aber entgegengesetzt zu einer Kapazität und wird mit steigender Frequenz größer. Die Phasenverschiebung beträgt +90. Die in dieser Arbeit eingesetzten EECs werden im Ergebnisteil dargestellt und diskutiert.

### 2.2.3 Lineare und zyklische Voltammetrie (LSV/CV)

Wird einem elektrochemischen System wie einer Brennstoffzelle extern eine definierte Spannung aufgeprägt, kann dieses System dazu bewegt werden, durch einen Elektronenfluss (z.B. Charge Transfer) in ein Gleichgewicht entsprechend der neuen Spannung gebracht zu werden. Dieser Umstand wird bei der Cyclovoltammetrie genutzt [47]. Es handelt sich bei dieser Methode um eine potenzialkontrollierte und damit umgekehrte elektrochemische Messtechnik. Die Spannung durchläuft einen Vorwärts-Sweep und einen Rückwärts-Sweep [47]:

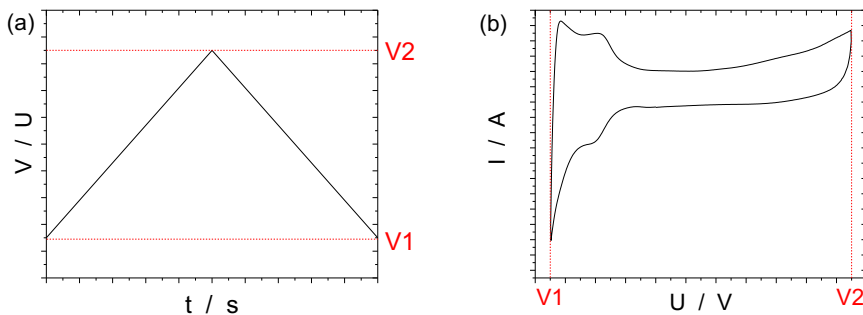
$$E = E_i + vt \text{ (Vorwärts)} \quad \text{Gleichung 32}$$

$$E = E_i - vt \text{ (Rückwärts)} \quad \text{Gleichung 33}$$

Mit  $E$  der resultierenden und  $E_i$  der Ist-Spannung,  $v$  der Scanrate und  $t$  der Zeit.

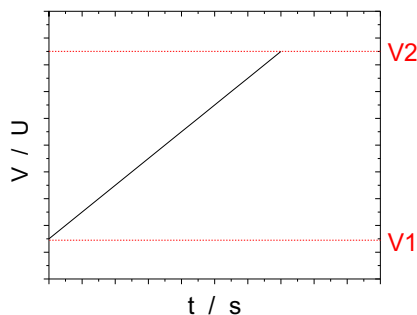
Bei der Cyclovoltammetrie wird in der Regel ein Drei-Elektroden-Aufbau benutzt. Die in den vorhergehenden Gleichungen gezeigten Potenzialänderungen und die daraus resultierenden Stromflüsse werden an der Arbeitselektrode (WE) angelegt und gemessen. Zum Ausgleich dieser gibt es eine Gegenelektrode, welche die Stromflüsse an der Arbeitselektrode kompensiert (Gegenreaktion zur stattfindenden Reaktion an der Arbeitselektrode) [47]. Für gewöhnlich wird der gesamte Messaufbau gegen eine dritte Elektrode – die Referenzelektrode – referenziert [47]. Dabei kann es sich beispielsweise um eine Wasserstoffnormalelektrode handeln (NHE). Ein möglicher Spannungsverlauf und der daraus resultierende Stromverlauf als Antwortsignal sind beispielhaft für die in dieser Arbeit eingesetzten Membran-Elektroden-Einheiten in Abbildung 6 dargestellt.

Anhand der Darstellungsform in Abbildung 6 (a) (Stromfluss gegen Spannung) können dann faradaysche, kapazitive oder weitere Prozesse identifiziert und für manche Anwendungen auch quantifiziert werden. Für gewöhnlich wird diese Technik in flüssigen Systemen, besonders bei Halbzellen (Rotating Disc Electrode (RDE)), eingesetzt. Im Rahmen dieser Arbeiten wird sie jedoch an vollständigen MEAs zur Charakterisierung von Elektrodeneigenschaften in einer vollständigen Zelle eingesetzt.



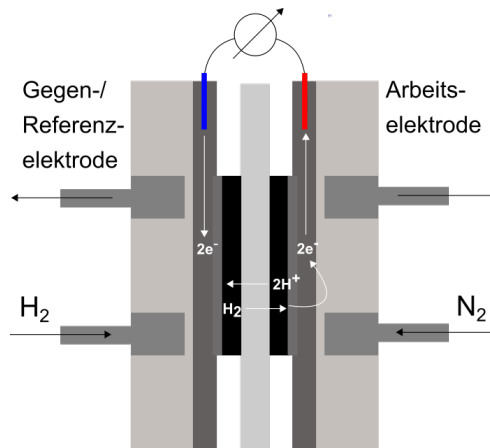
**Abbildung 6** Beispielhafte Darstellung eines einzelnen Spannungszyklus wie er in der Cyclovoltammetrie eingesetzt werden kann (a) und ein beispielhafter Verlauf des Antwortstroms einer Brennstoffzelle in Abhängigkeit der angelegten Spannung (b).

Die lineare Sweep-Voltammetrie unterliegt den gleichen Grundlagen wie der zyklischen, bei der lediglich ein halber Zyklus (Abbildung 7) durchlaufen wird.



**Abbildung 7** Beispielhafte Darstellung eines linearen Sweeps der Spannung in Abhängigkeit von der Zeit. Die Darstellung eines linearen Sweep-Voltammogramms wäre dagegen die Darstellung des Stromflusses in Abhängigkeit der angelegten Spannung.

In dieser Arbeit wird die lineare Sweep-Voltammetrie zur Bestimmung der Wasserstoffpermeation durch Membranen genutzt. Eine schematische Darstellung der stattfindenden Prozesse ist in Abbildung 8 dargestellt. Hierbei wird eine Seite der Membran mit befeuchtetem Wasserstoff und die andere Seite mit befeuchtetem Stickstoff durchströmt. Durch die Anwendung eines linearen Sweeps von 0 bis 0,6 V kommt es zu einer Oxidation des durch die Membran permeierten Wasserstoffs und einer Protonenleitung zur Gegenelektrode. Somit ergibt sich als Antwortsignal auf die Anwendung der Spannung ein Stromfluss [48], der als Maß zur Quantifizierung der Wasserstoffpermeation in Abhängigkeit der Spannung aufgetragen werden kann [49,50].



**Abbildung 8 Vereinfachte schematische Darstellung der Prozesse, die bei dem beschriebenen Experiment zur Bestimmung der Wasserstoffpermeation stattfinden.**

#### 2.2.4 ATR-Infrarot-Spektroskopie (ATR-IR)

Bevor im Detail die IR-Spektroskopie betrachtet wird, soll zuvor angemerkt werden, dass es sich bei der ATR-Methode um die IR-spektroskopische Analyse von Oberflächen handelt. Bei dieser Methode werden IR-Strahlen durch einen Diamanten total reflektiert, sodass diese nur mit der Oberfläche der Probe in Berührung kommen. Die IR-Spektroskopie basiert darauf, dass es Moleküle beziehungsweise Molekülverbindungen gibt, die infrarote Strahlung absorbieren können. Dadurch kommt es zu einer Anregung dieser Verbindung.

Der dabei für gewöhnlich charakteristische Wellenlängenbereich liegt zwischen 0,78 und 2,50  $\mu\text{m}$  [51–53]. In der IR-Spektroskopie wird jedoch mit Wellenzahlen gearbeitet. Beide Größen hängen wie folgt zusammen [51–53]:

$$\bar{\nu} = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{\lambda} = \frac{n}{l} \quad \text{Gleichung 34}$$

Mit  $\nu$  der Frequenz,  $c$  der Lichtgeschwindigkeit,  $\lambda$  der Wellenlänge,  $l$  der Weglänge und  $n$  der Anzahl von Wellenlängen, die auf diese Weglänge entfallen.

Der genannte Wellenlängenbereich entspricht damit einem Wellenzahlbereich von 4000 bis 400  $\text{cm}^{-1}$ . Die durch IR-Strahlen absorbierte Energie ist geringer als die von sichtbarem Licht oder wesentlich kurzwelligeren UV-Strahlen. Während es bei UV-Strahlen zu einer elektronischen Anregung auf atomarer Ebene kommt, können mit IR-Strahlen lediglich die Bindungen zwischen zwei Atomen angeregt werden (Schwingungs- oder Rotationsanregung) [51–53].

Zur Absorption von IR-Strahlung gibt es zwei Voraussetzungen:

1. Das Molekül muss zwischen den Schwingungszuständen sein Dipolmoment ändern. Durch eine Änderung des Dipolmoments kommt es zur Bildung eines elektrischen Feldes, das mit der IR-Strahlung in Wechselwirkung treten kann [51–53].
2. Nicht jeder Wellenzahlbereich kann für das gleiche Molekül oder die gleiche Molekülbindung verwendet werden. Die eingesetzte Frequenz muss der Frequenz der natürlichen Eigenschwingung entsprechen. Durch die Absorption der IR-Strahlung kommt es dann zu einer Änderung der Schwingungsamplitude und des Energieniveaus der Schwingung [51–53].

Um die Funktionsweise der ATR-IR-Spektroskopie zu verstehen, muss auch die Entstehung von Schwingungs-Rotations-Spektren erläutert werden. Bindungen zwischen zwei oder mehr Atomen können mit zwei Parametern beschrieben werden – der Bindungslänge und dem Bindungswinkel. Entsprechend können die bei IR-Bestrahlung entstehenden Schwingungen auch in zwei Kategorien eingeteilt werden [51,54]:

1. Valenz- oder Streckschwingungen (Änderung der Bindungslänge)
2. Deformationsschwingungen (Änderung des Bindungswinkels)

Bei Valenzschwingungen gibt es zudem symmetrische und asymmetrische Schwingungen. Diese treten bereits bei Molekülen, bestehend aus zwei Atomen, auf. Die Deformationsschwingungen können nur bei Molekülen ab drei Atomen entstehen. Deformationsschwingungen können wiederum in zwei Kategorien aufgeteilt werden [51,54]:

1. In-plane (Pendel-, Scherschwingungen)
2. Out-of-plane (Wipp-, Torsionsschwingungen)

Die Schwingung zwischen zwei Atomen kann modellhaft mit Hilfe eines harmonischen Oszillators ausgedrückt werden, wobei zur Beschreibung der Rückstellkraft das Hookesche Gesetz angewendet wird [51,54]:

$$F = -k \cdot x \quad \text{Gleichung 35}$$

Mit  $k$  der Kraftkonstante und  $x$  der Auslenkung aus dem Gleichgewichtszustand.

Aus dieser Auslenkung resultiert eine potenzielle Energie, die wie folgt beschrieben wird [51,54]:

$$E = \frac{1}{2} \cdot k \cdot x^2 \quad \text{Gleichung 36}$$

Wird das Hookesche Gesetz mit dem Zweiten Newtonschen Gesetz ( $F = m \cdot a$ ) gleichgesetzt, ergibt sich für die Schwingfrequenz  $\nu$ . Bei zwei Atomen muss die Masse durch die reduzierte Masse ( $\mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}$ ) ersetzt werden:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \cdot \sqrt{\frac{k}{m}} \quad \text{Gleichung 37}$$

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \cdot \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

**Gleichung 38**

Bei einem IR-Spektrum treten die Absorptionsbanden immer bei diskreten Wellenzahlen auf. Daher ist bekannt, dass die Schwingungszustände nur gequantelt vorkommen können. Diese Quantelung der Schwingungszustände wird durch die Schwingungsquantenzahl  $\nu$  beschrieben. Sie kann nur ganzzahlige positive Werte oder null annehmen. Aus diesem Grund ist es unzureichend, die Schwingungsenergie mit einem mechanischen harmonischen Oszillator zu beschreiben. Vielmehr muss dazu ein quantenmechanischer harmonischer Oszillator einbezogen werden:

$$E = h \cdot \nu \cdot \left( \nu + \frac{1}{2} \right)$$

**Gleichung 39**

Schon im Grundzustand (bei  $\nu = 0$ ) liegt die Nullpunktsenergie bei  $E_0 = \frac{h \cdot \nu}{2}$ . Die Energiedifferenz zwischen zwei Energiezuständen muss also proportional zur Differenz der Quantenzahlen sein:

$$\Delta E = h \cdot \nu \cdot \Delta \nu$$

**Gleichung 40**

Das Modell des quantenmechanischen harmonischen Oszillators spiegelt allerdings nicht die Realität wider, da es keine absolute Proportionalität zwischen den Energiezuständen und den Quantenzahlen gibt. Diese Abweichung von der Proportionalität basiert auf dem Lenard-Jones-Potenzial. Werden zwei miteinander verbundene Atome aus ihrem Gleichgewicht gebracht, spielen anziehende Coulomb-Kräfte sowie Kern-Kern- Abstoßungskräfte eine Rolle. Je größer der Abstand der zwei Atome ist, desto größer wird der Anteil der Anziehungskräfte und umgekehrt [51–53]. Eine bessere Annäherung erhält man mit dem quantenmechanischen anharmonischen Oszillator (Morse-Potenzial) [51–53], bei dem berücksichtigt wird, dass zwischen zwei Atomen in unendlicher Entfernung keine Bindung mehr besteht:

$$E = h \cdot \nu \cdot \left( \nu + \frac{1}{2} \right) - \frac{h^2 \nu^e}{4 D_e} \cdot \left( \nu + \frac{1}{2} \right)^2 \quad \text{Gleichung 41}$$

Mit  $D_e$  der Dissoziationsenergie.

Abgesehen von Schwingungen kann es durch die Bestrahlung mit IR-Strahlen auch zu Rotationen um die Bindungsachse kommen. Jedem Schwingungsniveau können dabei mehrere Rotationsniveaus zugeordnet werden. Das bedeutet, dass es bei einem Schwingungsübergang auch zu einem Rotationsübergang kommt. Die dafür benötigte Energie ist deutlich niedriger, sodass es schon bei der Schwingungsquantenzahl 0 zu Rotationen kommen kann. Die benötigte Rotationsenergie kann mit Hilfe der klassischen Mechanik beschrieben werden [51–53]:

$$E_r = \frac{1}{2} \cdot I \cdot \omega \quad \text{Gleichung 42}$$

$$\omega = 2\pi \cdot \nu_{rot} \quad \text{Gleichung 43}$$

$$I = m_1 \cdot r_1^2 + m_2 \cdot r_2^2 \quad \text{Gleichung 44}$$

Mit dem Trägheitsmoment  $I$  und der Winkelgeschwindigkeit  $\omega$ , der Masse  $m_x$  und dem Abstand  $r_x$  des jeweiligen Atoms zum Schwerpunkt des gesamten Moleküls.

Ersetzt man die einzelnen Massen durch die reduzierte Masse und die Einzelabstände durch die Summe der Abstände, erhält man folgenden Ausdruck [51–53]:

$$I = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2} \cdot r^2 = \mu \cdot r^2 \quad \text{Gleichung 45}$$

Wie die Schwingungszustände sind auch die Rotationszustände gequantelt. Die Lösung der entsprechenden Schrödinger-Gleichung ergibt folgende Lösung:



$$E_r = \frac{h^2}{8\pi^2 \cdot I} \cdot j \cdot (j + 1)$$

Gleichung 46

Dabei ist zu beachten, dass  $j$  nur positive ganzzahlige Werte oder den Wert null annehmen kann. Schwingung und Rotation schließen einander nicht aus. Ganz im Gegenteil liegt häufig ein schwingender Rotator (oder rotierender Oszillator) vor [55]. Dadurch ist die absorbierte Energie aus den Einzelbeiträgen der Schwingungs- und Rotationsenergie zusammengesetzt. Auf diese Weise haben sowohl Zentrifugalkräfte als auch der Schwingungszustand eine Auswirkung auf den Abstand. Dadurch kann es zur Vergrößerung des Abstands kommen, was zu einer Vergrößerung des Trägheitsmoments führt. Dies wiederum resultiert in einer abnehmenden Rotationsenergie [53]. Die Auswahlregeln für den schwingenden Rotator lauten  $\Delta v = \pm 0, 1, 2, 3$  und  $\Delta j = \pm 1$ . Es kann also vorkommen, dass es ausschließlich zu Rotationen, nicht aber zu Schwingungen kommt [53]. Kommt es zu Schwingungsanregungen, liegen auch weitere Rotationsübergänge vor. Dadurch entstehen zusätzliche Banden im IR-Spektrum. Da  $j$  sowohl +1 als auch -1 sein kann, kommt es zu Bildung von zwei Zweigen (R-Zweig für +1 und P-Zweig für -1). Zwischen beiden Zweigen kommt es zu einer Lücke, bei der es theoretisch zu  $\Delta j = 0$  kommen würde. Da die Auswahlregeln für die Rotation +1 oder -1 sind, stellt 0 einen verbotenen Übergang dar. Aufgrund der Wechselwirkung von Rotation und Schwingung sind nicht alle Abstände gleich, sondern nehmen zur theoretischen Lücke hin im R-Zweig ab und im P-Zweig wieder zu [53], sodass diese Lücke praktisch nicht exakt detektiert wird [51].

### 2.2.5 Quantitative FT IR-Spektroskopie (Q-FT-IR)

Nachdem die Grundlagen zur Infrarotspektroskopie im vorhergehenden Abschnitt erläutert wurden, soll nachfolgend die Verwendung in der quantitativen Anwendung kurz erläutert werden. Um zur Quantifizierung verwendet werden zu können, muss eine der untersuchbaren Stoffeigenschaften einen messbaren Zusammenhang zur Konzentration vorweisen. Im vorliegenden Fall ist dies die Absorption elektromagnetischer (infraroter) Strahlung. Bei dieser Art der Auswertung wird das Verhältnis der Intensität vor dem Eintritt in die Probe und nach dem Austritt analysiert, das nach dem Lambert-Beer-Gesetz folgenden Zusammenhang hat [52]:

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \log \frac{1}{T} = abC \quad \text{Gleichung 47}$$

Mit A der Absorbanz,  $I_0$  und I die Strahlungsintensität vor und hinter der Probe, T die Transmission, a der Absorptionskoeffizient, b die Probendicke und C die Probenkonzentration.

Es gibt also eine direkte lineare Abhängigkeit zwischen der Konzentration und Dicke sowie der Absorbanz einer Probe. Bei hohen Konzentrationen können Abweichungen von diesem linearen Verhältnis auftreten, die jedoch vernachlässigbar sind, wenn im entsprechenden Konzentrationsbereich zuvor kalibriert wurde [52,53]. Bei Messungen in der Gasphase ist die Intensität nicht nur von der Konzentration, sondern auch vom Druck und der Temperatur abhängig. Aus diesem Grund wird die Konzentration oft durch den Partialdruck der zu untersuchenden Komponente ausgetauscht:

$$A = abP_C \quad \text{Gleichung 48}$$

Aus diesem Grund sollten die Temperatur bei Messbedingungen und die Temperatur bei Kalibrierbedingungen übereinstimmen. Andernfalls müssen mit Hilfe des 2. Gesetzes von Gay-Lussac Korrekturen vorgenommen werden [53]:

$$p_1 T_2 = p_2 T_1 \quad \text{Gleichung 49}$$

Bei Gasgemischen ergibt sich die Absorbanz als Summe der Absorptionen der einzelnen Komponenten. Beispielhaft für ein Zweikomponentengemisch:

$$A = a_1 b_1 C_1 + a_2 b_2 C_2 \quad \text{Gleichung 50}$$

Wird das IR-Spektrometer mit verschiedenen Konzentrationsreihen kalibriert, ergibt sich folgender linearer Zusammenhang:

$$y = a + bx$$

**Gleichung 51**

Mit y dem Detektorsignal und x der Konzentration der untersuchten Komponente.

Wird eine unbekannte Konzentration gemessen, kann die Gleichung nach dieser umgestellt werden [52]:

$$x = \frac{y - a}{b}$$

**Gleichung 52**

Aufgrund der vorliegenden Proportionalität zwischen Detektorsignal und Konzentration kann die IR-Spektroskopie [52] in der Gasphase bei Substanzen eingesetzt werden, die sich ohne Zersetzung oder chemische Reaktion in die Gasphase überführen lassen und IR-absorbierende funktionelle Gruppen vorweisen.

### 3 Aktuelle Forschungsansätze

In diesem Kapitel sollen aktuelle Forschungsansätze und Erkenntnisse zu den Bereichen Katalysatoren, Elektroden, Membranen sowie den resultierenden Membran-Elektroden-Einheiten dargestellt und besprochen werden.

#### 3.1 Katalysatoren

In diesem Abschnitt sollen nur Katalysatoren für die Sauerstoffreduktionsreaktion in Brennstoffzellen berücksichtigt werden. Zum gegebenen Zeitpunkt sind kohlenstoffgeträgerte Platinnanopartikel der Standard für Brennstoffzellenkathoden [56]. Aufgrund der kostenseitigen Herausforderungen, die sich durch den Einsatz von Platin ergeben, müssen jedoch Wege gefunden werden, diese zu senken [57]. Zur Lösung dieses Problems gibt es zahlreiche Ansätze:

- Das vollständige Ersetzen von Platin durch Nichtedelmetalle (NEM). Mit diesem Ansatz konnten jedoch nicht die gleichen, gesteigerten Aktivitäten oder Stabilitäten generiert werden wie bei Platin [58–60].
- Die Dotierung von kohlenstoffhaltigen Materialien (z.B. mit Stickstoff) zur Erzeugung einer katalytischen Aktivität für die Sauerstoffreduktionsreaktion, wobei dieser Ansatz noch im frühen Stadium der Entwicklung ist [61].
- Die Verringerung des Platinanteils durch alternative Materialien. Für diesen Ansatz gibt es zahlreiche Möglichkeiten, die nachfolgend betrachtet werden sollen. Der Fokus soll auf dem Einsatz von platinhaltigen Legierungen und Core-Shell-Nanopartikeln liegen.

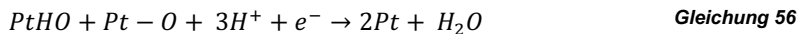
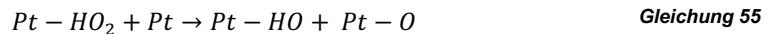
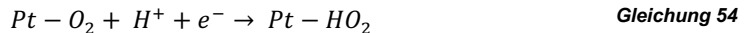
**Platinhaltige (PtM) Legierungen.** Wang *et al.* haben  $\text{Pt}_x\text{Ni}_{1-x}$ -haltige Legierungsnanopartikel mit einem durchschnittlichen Partikeldurchmesser von 5 nm synthetisiert und diese in Bezug auf die Sauerstoffreduktionsreaktion untersucht [62]. In Abhängigkeit der Zusammensetzung ( $\text{Pt}_3\text{Ni}$ ,  $\text{PtNi}$ ,  $\text{PtNi}_2$ ,  $\text{PtNi}_3$ ) konnten sie eine 3,5 ( $\text{Pt}_3\text{Ni}$ ) bis 5-fache ( $\text{PtNi}$ ) Verbesserung der spezifischen Aktivität ( $\text{mA cm}^{-2}$ ) gegenüber vergleichbaren Platinnanopartikeln feststellen [62]. Sie konnten beobachten, dass es bei den elektrochemischen Tests der Katalysatoren zu einem Leaching von Nickel kommt. Dadurch bildet sich eine mit Platin angereicherte Schale an der Oberfläche der Katalysatoren aus, deren Dicke von der ursprünglichen Legierungszusammensetzung abhängt [62].

Stamenkovic *et al.* erklären die erhöhte Aktivität bei der Sauerstoffreduktionsreaktion mit einer schwächeren Sauerstoff-Metall-Bindung, die sich durch das Legieren mit Übergangsmetallen wie Nickel, Cobalt oder Eisen ergibt [63]. Bei Betrachtung der Aktivität in Abhängigkeit von der Adsorptionsenergie und einem Vergleich der verschiedenen Katalysatortypen (Pt, PtM Legierungen), lässt sich feststellen, dass Platin Sauerstoff stärker bindet als Legierungskatalysatoren (Pt<sub>3</sub>Co, Pt<sub>3</sub>Ni). Deshalb befinden sich diese in einem oxidierten Zustand, was die Aktivität bezüglich weiterer Sauerstoffreduktionen mindert [63]. Umgekehrt gibt es Legierungen (Pt<sub>3</sub>Ti), die Sauerstoff zu schwach binden, wodurch der Elektronentransfer zum begrenzenden Faktor wird [63]. Die schwächere Bindung zwischen Metall und Adsorbat kommt durch eine Verschiebung des d-Bands (Molekülorbital verteilt über einen Kristall [64]) zustande [65]. Durch eine Absenkung der bindenden Molekülorbitale kommt es auch zu einer Absenkung der antibindenden Molekülorbitale, was eine Auffüllung dieser mit Elektronen erleichtert und damit die Bindung insgesamt schwächt [63]. Berechnungen auf Basis der Dichtefunktionaltheorie zeigen, dass eine Absenkung des d-bands (induziert durch Lagen von Übergangsmetallen unter der Platinschale) um circa 0,2 eV zu einer Steigerung der Aktivität um circa 0,055 eV führen kann [63]. Diese Bedingung wird laut Berechnungen von Pt<sub>3</sub>Ni erfüllt [63]. Die experimentellen Befunde weichen in absoluten Zahlen teilweise leicht ab, bestätigen diese Aussagen jedoch grundsätzlich. Es zeigt sich, dass der Einsatz von platinhaltigen Legierungsnanopartikeln mit Cobalt, Eisen oder Nickel als Legierungspartner diese Bedingungen in Teilen erfüllen können [63]. Antolini *et al.* haben Pt<sub>3</sub>Co und Pt<sub>3</sub>Ni im realen Zellbetrieb als Kathodenkatalysatoren in einer für diese Arbeit relevanten DMFC eingesetzt, untersucht und mit einfachen Pt-Nanopartikeln verglichen [66]. Dabei konnten sie die Ergebnisse von Stamenkovic *et al.* bestätigen, weil auch in dieser Arbeit Pt<sub>3</sub>Ni, verglichen zu den anderen beiden Proben, die höchsten Aktivitäten aufgewiesen hat [66]. Auch sie weisen die erhöhte Aktivität den zuvor beschriebenen elektronischen Effekten zu [66]. Diese Effekte werden von Toda *et al.* im Detail wie folgt beschrieben: Mit Hilfe von XPS-Untersuchungen konnten sie zeigen, dass es im d-Band die 4d<sub>3/2</sub> und 4d<sub>5/2</sub> Orbitale sind, die eine positive Verschiebung der Elektronenbindung aufweisen. Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass es zu einer Absenkung der Fermi-Energie<sup>3</sup> kommt [67], was die Ergebnisse von Stamenkovic *et al.* bestätigt.

---

<sup>3</sup> Höchster Energiezustand, den Fermionen (in diesem Fall Elektronen) im Grundzustand des Systems (in diesem Fall 0 K) einnehmen können [230].

Diese Effekte treffen nicht nur auf das d-Band, sondern auch auf Orbitale des f-Bands zu. Die höheren Aktivitäten bei der Sauerstoffreduktion gehen dann auf eine kinetische Steigerung beim geschwindigkeitsbestimmenden Schritt (Gleichung 54) der Gesamtreaktion zurück [67]:



**PtM Core-Shell.** Wie zuvor bereits beschrieben wurde, kommt es durch das Leaching der nicht edlen Übergangsmetalle zu einer Anreicherung von Platin an der Partikeloberfläche, sodass sich Core-Shell ähnliche Strukturen ausbilden. Da es genau dieser Aufbau ist, der eine verbesserte katalytische Aktivität gegenüber einfachen Platinnanopartikeln vorweist, gab es zahlreiche Aktivitäten mit dem Ziel, Core-Shell-Nanopartikel zu erzeugen und zu untersuchen [68,69]. Da Übergangsmetalle wie Nickel besonders in sauren Medien nicht stabil sind, wird die Behandlung von PtM-basierten Legierungsnanopartikeln mit Säuren wie Phosphorsäure [6], Schwefelsäure oder Salpetersäure vorgenommen [9]. Glösen *et al.* haben entlegierte PtNi-Nanopartikel unter realen DMFC-Betriebsbedingungen für 3000 h getestet, untersucht und haben dabei einen Schutzmechanismus für die Langzeitstabilität der Partikel identifiziert [8]. Durch elektrochemische Tests konnten sie eine weitere Entlegierung feststellen, die zu einer Ausbildung einer vollständigen Platinschale, bestehend aus drei Atomlagen, führt und weiteres Leaching von Nickel verhindert [8]. Die Partikel seien deshalb nicht nur aktiver als reines Platin, sondern auch genau so stabil [8]. Stamenkovic *et al.* haben die erhöhte Aktivität von PtM Core-Shell-Nanopartikeln untersucht und konnten feststellen, dass es bei diesen durch eine OH-Adsorption (s. Gleichung 55) zu einer Kontraktion der Platinschale kommt [68].

Durch die zuvor bereits erklärte Verschiebung des d-Bands und die Kontraktion der Platinschale kommt es zu einer erhöhten Stabilität der Partikeloberfläche und zu einer Verschiebung des Potentials, bei dem  $H_{UPD}$  (-0,15 V) und  $OH_{ad}$  (+0,1 V) an der Oberfläche adsorbiert werden. Auf diese Weise kommt es zu einer Verringerung der Belegung der Partikeloberflächen und zu mehr freien katalytisch aktiven Zentren [68].

**Methanoltoleranz.** Ein weiterer für die DMFC besonders relevanter Aspekt ist die erhöhte Toleranz von bimetallicen platinhaltigen Nanopartikeln gegenüber Methanol oder Katalysatorgiften wie Kohlenstoffmonoxid. Es ist allgemein bekannt, dass Kohlenstoffmonoxid in PEM-Brennstoffzellen (Niedertemperatur) ein Katalysatorgift für Platinkatalysatoren darstellt [70,71]. Dies kommt zustande, weil es durch die Adsorption von Kohlenstoffmonoxid an Platinoberflächen bis 150 °C zu einer negativen freien Energie (Helmholtz-Energie) kommt [72]. Dadurch ist eine Bedeckung von Platinoberflächen in Niedertemperaturbrennstoffzellen mit Kohlenstoffmonoxid besonders begünstigt [72], was zu einer Abnahme der katalytischen Aktivität des Katalysators führt [73]. In einer DMFC gibt es neben dem Kohlenstoffmonoxid aus der Luftzufuhr zur Kathode, das potenziell als Katalysatorgift wirkt, zusätzlich Methanol, das von der Anode zur Kathode permeiert. Es gibt außerdem zahlreiche Abbauprodukte von Methanol, die bei der Umsetzung an der Kathode entstehen können [74]. Bimetallische PtNi-basierte Katalysatoren weisen verglichen mit reinen Pt-Nanopartikeln gegenüber Methanol eine erhöhte Toleranz auf [75]. Zum Test der Methanoltoleranz wird dabei üblicherweise eine gezielte Vergiftung des Katalysators mit Kohlenstoffmonoxid im Halbzellenbetrieb durchgeführt. Dabei konnte eine erhöhte Selektivität der bimetallicen Katalysatoren gegenüber der Sauerstoffreduktion ermittelt werden [76]. Liu *et al.* haben darüber hinaus die Aktivität von PtNi-basierten Nanoclustern gegenüber Methanoloxidation im Vergleich zur Sauerstoffreduktion untersucht und festgestellt, dass die bimetallicen Systeme deutlich selektiver Sauerstoff reduzieren als Platinnanopartikel, wodurch die Aktivität der Katalysatoren durch Methanolpermeation bezüglich der Sauerstoffreduktion weniger beeinträchtigt wird [2].

### 3.2 Elektroden

In diesem Abschnitt sollen aktuelle Erkenntnisse bezüglich der Auswirkungen der Fertigung und Rezeptur von Elektrodenpasten und -tinten auf verschiedene Eigenschaften wie Performance, Langzeitstabilität und elektrochemische Eigenschaften diskutiert werden. Dabei soll auf die Techniken, Materialien und Probleme eingegangen werden, die experimentelle Relevanz für diese Arbeit haben.

Zur Fertigung der in dieser Arbeit verwendeten Elektroden wurde das Rakeln genutzt. Dabei wird mit Hilfe eines Rakelmessers aus einer Elektrodenpaste ein möglichst gleichmäßiger Film gezogen. In diesem Dispersionsfilm können sich während der Trocknung Risse bilden, was zu experimentellen Schwierigkeiten bei der weiteren Verarbeitung zu CCMs oder MEAs führen kann. Scheepers *et al.* haben aufgezeigt, dass die Rissbildung unter anderem abhängig von der Nassschichtdicke der Elektroden ist [77]. Die von Scheepers *et al.* getesteten Rezepturen bestehen ausschließlich aus Wasser, 1-Propanol und Carbonblack, mit molaren Fraktionen von 1-Propanol zwischen 43 und 63 % [77]. Die untersuchten Nassschichtdicken liegen zwischen 100 und 200  $\mu\text{m}$  [77]. Laut Scheepers *et al.* lässt sich folgender Trend beobachten: Je höher die Nassschichtdicke, desto eher kommt es zu Rissen in der trocknenden Elektrodenschicht [77].

Gleichzeitig haben die Autoren gezeigt, dass sich diesem Trend durch eine Steigerung der molaren Fraktion von 1-Propanol teilweise entgegenwirken lässt. Dies begründen sie mit dem Trocknungsverlauf der nassen Elektrode. Kommt es während der Trocknung zu einer Anreicherung von Wasser, steigt die Oberflächenspannung der trocknenden Schicht, was die Rissbildung in der Elektrode fördert [77]. Steigert man hingegen den Anteil von 1-Propanol, wird dieser Anreicherung teilweise entgegengewirkt [77]. In einer realen Elektrode mit Nafion als Elektrolyten und Bindemittel spielt außerdem die Verteilung des Nafions auf dem Katalysator eine wichtige Rolle [78]. Das Verhalten von Nafion in einer Katalysatordispersion basiert unter anderem auf der eingesetzten Lösungsmittelkombination. Mit Hilfe von Kleinwinkelstreuexperimenten (SANS, SAXS) sowie  $^{19}\text{F}$ -NMR-Untersuchungen und Simulationen konnte ermittelt werden, dass und wie verschiedene Lösungsmittel Einfluss auf die Morphologie von Nafion haben [79,80].



Welch *et al.* haben drei verschiedene Lösungsmittel(-kombinationen) getestet und die resultierende Morphologie untersucht. Die Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengefasst [79].

**Tabelle 4 Lösungsmittel und daraus resultierende Morphologie von Nafion** [79].

| <b>Lösung</b>                 | <b>Morphologie</b>   | <b>Maße</b>          |
|-------------------------------|----------------------|----------------------|
| Propan-1,2,3-triol (Glycerin) | Zylinder             | 4,6-15 nm            |
| Wasser/2-Propanol             | Gequollenes Partikel | >200 nm (Durschnitt) |
| N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP)   | Statistisches Knäuel | 4,1 nm ( $R_g$ )     |

Mabuchi *et al.* haben mit Hilfe von Molekular-Dynamiksimulationen gezeigt, dass die Kombination aus Wasser und 1-Propanol zu einer zylindrischen Morphologie führen kann, deren Länge und Durchmesser von der Nafionkonzentration und dem Anteil von Alkohol abhängt [80]. Es wird also deutlich, dass die Auswahl der Lösungsmittel einen erheblichen Einfluss auf die Morphologie von Nafion hat. Wie sich das insgesamt auf die Elektrode auswirkt, haben Kumano *et al.* gezeigt [78]. Bildet Nafion aufgrund der gewählten Lösungsmittelkombination strukturierte Agglomerationen, die nicht am Katalysator adsorbieren, kommt es während der Trocknung zu stressinduzierten Rissen in der Schicht. Ist das Nafion hingegen gleichmäßig verteilt und kann deshalb am Katalysator adsorbieren, hält es beim Trocknungsvorgang die Elektrode zusammen [78]. Dabei konnten sie beispielsweise zeigen, dass die Kombination Wasser/Ethanol die zuvor genannten Anforderungen besser erfüllt als Wasser/1-Propanol [78].

Ein wichtiger Grund für die Notwendigkeit rissfreier Elektroden wird durch die Ergebnisse von Singh *et al.* deutlich [81]. Es konnte gezeigt werden, dass die Katalysatorschichten zu einer lokalen mechanischen Verstärkung der Membran beitragen [81]. Bei Defekten in den Elektroden in Form von unbedeckten Stellen (z.B. Rissen) führt dies zu Schwachpunkten in der Membran, was dort ein mechanisches Versagen im Vergleich zu vollständig bedeckten Stellen begünstigt [81]. Hinzu kommt, dass es beim Heißverpressen von Elektroden mit Rissstruktur zu einer ungleichmäßigen Belegung der Membranoberfläche kommen und somit zu Delaminationen zwischen Elektrode und Membran führen können.

Kim *et al.* haben den Einfluss solcher Delaminationen auf die Zellperformance und die Entwicklung von Zellwiderständen untersucht und konnten zeigen, dass Delaminationen an der Grenzfläche zu erhöhten ohmschen Widerständen führen [82]. Der Einfluss geht soweit, dass es mit einem linearen Anstieg des relativen Flächenanteils ( $A/A_{\text{gesamt}}$ ) der Delaminationen zu einem nahezu exponentiellen Anstieg des relativen Widerstands ( $R/R_0$ ) kommt [82]. Auf der anderen Seite haben Kim *et al.* gezeigt, dass Risse in der Elektrode eine Verringerung der Massentransporthemmungen bewirken können, da die Risse in der Elektrodenstruktur wie elektrodeninterne Strömungskanäle wirken können [83]. Universelle Aussagen, ob Elektroden rissfrei sein sollten und wie die absoluten Auswirkungen auf die Gesamtzelle sind, lassen sich anhand der dargestellten Szenarien also nicht treffen. Es ist vielmehr davon abhängig, welche konkreten Anforderungen eine Elektrode erfüllen muss, um eine entsprechende Konfiguration auszuwählen.

Abgesehen von den mechanischen Eigenschaften der Elektroden, zählen im Zell- oder Stackbetrieb aber vor allem die elektrochemischen Eigenschaften. Affoune *et al.* zeigten in Untersuchungen von eigens hergestellten Nafion-Membranen, dass die protonische Leitfähigkeit und Oberflächentopographie (Oberflächenrauheit) von Nafion mit steigendem Anteil von Propanol kontinuierlich sinkt [84]. Bezogen auf das Nafion und die Protonenleitfähigkeit in der Elektrode wäre also die Verringerung des Propanolanteils vorteilhaft. Auch die Ergebnisse einer Untersuchung von Ngo *et al.* sprechen dafür, den Propanolanteil in der Elektrodentinte gering zu halten [85]. Ngo *et al.* erklären, dass es mit sinkendem Propanolanteil zu einer Bildung von größeren und negativ geladenen Nafionpartikeln kommt, was zu einer verstärkten sterischen Hinderung zwischen Nafionpartikeln und dem Katalysator führt [85]. Dadurch soll der Zugang von Sauerstoff zur Katalysatoroberfläche erleichtert werden [85]. Dies müsste einen Anstieg der ECSA und eine verbesserte Performance zur Folge haben, was den Beobachtungen von Ngo *et al.* entspricht (Maximum bei 20 % Propanolanteil) [85].

Kim *et al.* führen lösungsmittelinduzierte Steigerungen der elektrochemischen Performance ebenfalls auf die Erhöhung der ECSA zurück, die sich bei speziellen Lösungsmitteln aus der verbesserten Beweglichkeit der PTFE basierten Hauptkette ergeben [86].

Die Autoren konnten mit Hilfe von  $^{19}\text{F}$ -NMR-Experimenten mit Nafion in verschiedenen Lösungsmitteln (2-Propanol, N-Methyl-2-pyrrolidon und Dimethylsulfoxid) zeigen, dass es eine Korrelation zwischen der Beweglichkeit der Hauptkette, der ECSA der resultierenden Elektrode und der Performance gibt [86]. Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass eine größere Beweglichkeit der Hauptkette zu einer Steigerung der ECSA und damit zu einer besseren Performance führt [86].

Die letzten wichtigen Aspekte, die in Bezug auf Elektroden berücksichtigt werden sollen, sind die Wechselwirkungen zwischen Nafion als Elektrolyten in der Elektrodenschicht und dem Katalysator. Zwar ist Nafion notwendig, um eine Protonenleitung zur elektrochemisch aktiven Katalysatoroberfläche zu gewährleisten [87] und damit die Dreiphasengrenze zu erzeugen, auf der anderen Seite haben Subbaraman *et al.* auch gezeigt, dass Nafion auf zweierlei Weisen zur Deaktivierung des Katalysators beitragen kann [88].

Sie konnten zeigen, dass die Sulfonsäure-Gruppe des Nafions unabhängig von der Kristallisation von Platin an dessen Oberfläche adsorbiert [88]. Dies haben sie durch den Einsatz eines Pt(111)-Einkristalls, polykristallinem Platin sowie einer Platinschale basierend auf  $\text{Pt}_3\text{Ni}(111)$  gezeigt [88]. Sie konnten feststellen, dass die Sulfonsäure-Gruppen irreversibel an Platinoberflächen adsorbieren und diese Beobachtung auch auf Platinnanopartikel übertragbar ist [88].

Die adsorbierten Sulfonsäure-Gruppen führen zu einer Deaktivierung der Katalysatoroberfläche bei der Sauerstoffreduktionsreaktion. Dabei gibt es einen Zusammenhang zwischen der Adsorptionsstärke der Sulfonsäure-Gruppen und der Deaktivierung. Je stärker die Adsorption, desto höher die Deaktivierung bezüglich der Sauerstoffreduktion [88]. Gleichzeitig kann, abhängig vom Verhältnis Platin zu Ionomer, auch eine physische Blockade des Katalysators durch die Hauptkette des Ionomers zustandekommen [88].

Bei der Konzeption einer Elektrodenzusammensetzung muss also durch den Einsatz von Nafion unbedingt die protonische Leitfähigkeit gewährleistet werden. Gleichzeitig zeigen die Ergebnisse von Subbaraman *et al.* aber auch, wie ein zu hoher Anteil von Nafion zur Deaktivierung der eigentlich gewünschten Reaktion in einer Brennstoffzellenkathode beitragen kann.

### 3.3 Membranen

Die Eigenschaften einer Brennstoffzelle hängen, wie zuvor erwähnt, auch von den Eigenschaften der verwendeten Membran ab. Um die Anforderungen an ionische Leitfähigkeit (Protonenleitung) [24,27], Trennung der Brennstoffe (geringe Gaspermeabilität) [24,27,28], elektronische Isolation [26], thermische [24,27] und mechanische Stabilität [89] von Nafion-Membranen zu verbessern, gibt es zahlreiche publizierte Ansätze, von denen hier einige besprochen werden sollen. Grob können die untersuchten Maßnahmen in zwei Kategorien geordnet werden:

1. Modifikation des Membranmaterials zur Verbesserung spezieller Eigenschaften
2. Hinzufügen von Additiven zur Erzeugung von hybriden Eigenschaften

Die Modifikation des Membranmaterials kann auf mehrere Weisen erfolgen. Zwei davon sind folgende:

**Thermische Modifikation:** Da es sich bei Nafion, um ein statistisches Copolymer handelt [90], ist es möglich, einige Eigenschaften einer fertigen Membran durch thermische Behandlung zu modifizieren [90]. Das PTFE-basierte Rückgrat der Nafion-Membran hat einen Schmelzpunkt, der über dem Zersetzungspunkt der Seitenketten liegt [91]. Bevor Nafion in Schmelze ginge, würde es also eher zersetzt. Da es sich bei einem statistischen Copolymer wie Nafion, anders als bei manchen anorganischen Verbindungen, jedoch nicht um ideale Einkristalle handelt, besteht die Möglichkeit, dass durch thermisches Annealing Einfluss auf den relativen Kristallinitätsgrad des Polymers genommen werden kann [92–97]. Die thermische Modifikation soll einen Einfluss auf den Kristallinitätsgrad, die Wasseraufnahme, die Permeabilität (Wasserstoff oder Methanol) und die ionische Leitfähigkeit von Nafion haben [92–96]. Li *et al.* haben gezeigt, dass durch thermische Modifikation (120-160 °C) von Nafion 211 der Kristallinitätsgrad des Polymers von 12,4 % auf 13,8-14,5 % gesteigert werden kann, jedoch die ionische Leitfähigkeit dadurch sinkt [93]. Hensley *et al.* haben ähnliche Experimente mit zahlreichen verschiedenen Nafion-Membrantypen bei 165 °C durchgeführt und konnten zeigen, dass zumindest bei dünnen Membranen (Nafion 211 und Nafion HP) der Kristallinitätsgrad gesteigert werden kann. Gleichzeitig haben Hensley *et al.* jedoch auch eine Steigerung der Wasseraufnahme und der ionischen Leitfähigkeit als Folge der thermischen Modifikation feststellen können [97]. Yin *et al.* konnten mit Hilfe thermischer Modifikationen (120-200 °C) zeigen, dass der Kristallinitätsgrad durch Rekristallisation zunimmt.

Die Ordnung und Packungsdichte des Polymers nimmt zu, was sich anhand einer verringerten Mobilität der Hauptketten nachweisen lässt [98]. Die stärkere Kristallisation führt dazu, dass auch die mechanische Stabilität der Membranen verbessert werden kann [98]. Gleichzeitig nimmt aber ab einer Modifikationstemperatur über 140 °C die Wasseraufnahme und die protonische Leitfähigkeit ab, wobei keine Steigerung der Selektivität zwischen Leitfähigkeit und Wasserpermeation erfolgt [98]. Yin *et al.* erklären, dass sich, wie von Gebel beobachtet [99], beim Quellen zunächst Cluster aus inversen Mizellen und anschließend durch weitere Quellung verbundene Kanäle ergeben. Durch den höheren Kristallinitätsgrad und die damit gesteigerte Ordnung wachse aber auch der Weg für die Protonen, um von der Anode zur Kathode geleitet zu werden, sodass es ab der angegebenen Temperatur von 140 °C zu einer Verringerung der protonischen Leitfähigkeit kommt [98]. Mit Hilfe dieser Ergebnisse sollte es möglich sein, eine Temperatur auszuwählen, um Membranen mit den gewünschten Eigenschaften zu erhalten.

**Hochsiedende Lösungsmittel:** Die zweite Möglichkeit, Membranen in ihren Eigenschaften zu modifizieren, beginnt bereits bei der Zusammensetzung der Nafion-Lösung. Abgesehen von der sonst üblichen Kombination aus Wasser und einem kurzkettigen Alkohol (z.B. 1- oder 2-Propanol) wird noch ein weiteres Lösungsmittel mit Siedetemperaturen weit über 100 °C hinzugefügt. Diese Methode basiert auf Arbeiten, die Moore und Martin 1986 [100] sowie Gebel und Pineri 1987 [101] bereits vorgestellt haben und noch heute in verschiedenen Variationen durchgeführt wird [102,103]. Wasser und kurzkettige Alkohole verdampfen schon bei niedrigen Temperaturen, wohingegen hochsiedende Lösungsmittel auch bei Temperaturen über 100 °C noch flüssig bleiben können [100,101], sodass sich eher ein hochviskoses Gel ausbildet, als eine feste Membran. Auf diese Weise kann die Mobilität der Polymerketten gesteigert werden, was zu einem besseren Entanglement<sup>4</sup> dieser führen soll [86]. Kim *et al.* führen ein gesteigertes Entanglement der Polymerketten auch auf eine gesteigerte mechanische Stabilität der Membranen zurück und nicht auf den Kristallinitätsgrad [104]. Untersuchungen von Lin *et al.* [102] und von Lee *et al.* [105] haben gezeigt, dass hochsiedende Lösungsmittel wie Dipropylenglycol oder Dimethylformamid eine bessere Kompatibilität mit dem PTFE basierten Rückgrat von Nafion zeigen als Wasser.

---

<sup>4</sup> Verstrickung von Polymerketten ineinander.

Nafion liegt deshalb eher in Lösung als in Dispersion vor, wodurch es zu einer geringeren Phasenseparation zwischen dem hydrophoben Rückgrat und den hydrophilen Seitenketten kommt [102,105]. Dai *et al.* haben die Eigenschaften von aus verschiedenen hochsiedenden Lösungsmitteln (NMP, DMSO, DMF, EtOH/Wasser) gegossenen Nafion-Membranen untersucht und konnten dabei einen Einfluss des Lösungsmittels auf die durchschnittliche Größe der ionischen Cluster im Polymer feststellen [106]. Sie sehen hierbei einen Zusammenhang zwischen dem Löslichkeitsparameter  $\delta$  und der ionischen Leitfähigkeit der Membranen. Der Löslichkeitsparameter zwischen Nafion und dem entsprechenden Lösungsmittel scheint einen Einfluss auf die durchschnittliche Größe der ionischen Cluster im Polymer zu haben. Je größer die Cluster sind, desto besser ist wiederum die protonische Leitfähigkeit der Membranen [106].

**Hybride Membranen:** Eine dritte Möglichkeit, die Eigenschaften einer auf Nafion basierenden Membran zu modifizieren, besteht in der Zugabe von Additiven, um Aspekte wie die Permeabilität, protonische Leitfähigkeit oder Wasseraufnahme gezielt zu steuern. Es gibt eine Vielzahl von Materialien wie Ceroxid [107], Titandioxid, Siliziumdioxid [108], die für ebenso viele Möglichkeiten der Verbesserung der Membraneigenschaften eingesetzt werden können. Nachfolgend soll hauptsächlich auf Graphen und Graphenoxid als Additive eingegangen werden. Eine perfekte einatomige Lage Graphen könnte einen nützlichen Beitrag zur Kompensation einiger Schwächen von Nafion leisten [109]. Aufgrund der hohen Elektronendichte des zweidimensionalen Gitters wäre Graphen in einer Membran impermeabel für alle Brennstoffe oder Sauerstoff, aber gleichzeitig protonenleitend [109], weshalb es für zahlreiche Anwendungen als kompositen Separatormaterial in Frage kommt [110]. Der Einsatz von Graphen in Nafion-Membranen verspricht erhebliche Verbesserungen, wie die Reduzierung von Methanolpermeation (um 68.6 % verglichen zu einer nicht modifizierten Membran) [111] in der DMFC. Deutlich mehr Aktivitäten gibt es jedoch im Bereich von Nafion-Membranen, die mit Graphenoxid funktionalisiert werden, da dieses ähnliche Eigenschaften wie Graphen aufweist [112–115]. Choi *et al.* haben hybride Membranen aus Nafion und Graphenoxid (mit Anteilen von 0,1-2 Gew.-% Graphenoxid) gegossen und elektrochemisch untersucht. Dabei konnten sie feststellen, dass mit steigendem Graphenoxid-Gehalt die Methanolpermeabilität von  $1,3 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  (bei 0 Gew.-%) auf etwa  $0,6 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  gesenkt werden konnte.

Gleichzeitig kam es aber auch zu einer Verringerung der Protonenleitfähigkeit von ca. 40 auf ca. 25 mS cm<sup>-1</sup>. Auch Wang *et al.* haben Graphenoxid-Lagen (15-80) in eine Nafion-Membran eingebracht [112]. Es zeigte sich eine bis zu fünffach höhere Selektivität<sup>5</sup>, allerdings ebenfalls eine um bis zu mehr als 50 % reduzierte Protonenleitfähigkeit. Dem haben Parthiban *et al.* entgegengewirkt, indem sie mit Sulfonsäure funktionalisiertes Graphen eingesetzt haben [116]. Dieses bewirkt bei 1 Gew.-% S-Graphen (Optimum) eine Reduzierung der Methanolpermeation von 5,53 auf 3,72 mol S<sup>-1</sup> cm<sup>-2</sup> und eine gleichzeitige Steigerung der protonischen Leitfähigkeit von 65,3 auf 104,0 mS cm<sup>-1</sup> [116].

### 3.4 Membran-Elektroden-Einheiten

Im Rahmen zahlreicher Forschungsarbeiten werden Elektroden [87,117–122] und Membranen [50,123–128] getrennt gefertigt und/oder charakterisiert, obwohl Elektroden und Membranen in einer Brennstoffzelle nur als Einheit (der Membran-Elektroden-Einheit) funktionieren können. Derzeit gibt es mehrere Routen, um eine mit Katalysator beschichtete Membran (CCM) oder eine Membran-Elektroden-Einheit (MEA) herzustellen. Eine gängige Methode ist es, ein chemisch inertes Trägermaterial (z.B. PTFE-Folie) mit Elektrodenmaterial zu beschichten, zu trocknen und anschließend durch Heißverpressen von Membran und beschichteter PTFE-Folie die Elektrode zu übertragen [129]. Dieser Prozess ist sowohl im Labor (Rakeln und Decal Transfer) [130] als auch im Produktionsmaßstab (Schlitzdüse und Roll-to-Roll Transfer) [131] etabliert. Die größte Herausforderung ist dabei eine vollständige Übertragung des Elektrodenmaterials und Vermeidung von Lücken oder Delaminationen an der Grenzfläche [132]. Dabei ist kein gezieltes Design der Membran-Elektroden-Grenzfläche möglich, was deutliche Verbesserungen bezüglich Massentransport und Leistung der Zelle mit sich bringen kann [133]. Eine Alternative ist die Beschichtung von Gasdiffusionslagen (GDL) (z.B. Kohlenstoffvlies) mit Elektrodenmaterial und das anschließende Aufpressen der Gasdiffusionselektrode (GDE) auf eine Membran, woraus eine Membran-Elektroden-Einheit (MEA) resultiert [48,134,135]. Nachteilhaft an dieser Methode ist das mögliche Eindringen von Elektrodenmaterial in die GDL während der Beschichtung. Dies verlängert die Wege für die Protonenleitung und kann unter Umständen den Katalysatornutzungsgrad verringern [136].

---

<sup>5</sup> Quotient aus Protonenleitfähigkeit und Methanolpermeation [112].

Außerdem gibt es mehrere Wege durch Ultraschallsprühen, Rakeln oder mit einer Schlitzdüse eine beheizte und fixierte Membran [137–139] oder aber eine mit Lösungsmittel vorgequollene Membran [140,141] direkt zu beschichten. Beide Ansätze können aufgrund des Schwellverhaltens von Nafion herausfordernd sein [140]. Im Fall der Ultraschallbeschichtung von trockenen Membranen muss die Fixierung mit Vakuum und das Beheizen der Membranen fehlerfrei umgesetzt werden, da es ansonsten zu lokalen Schwellungen (Blasen) in der Membran kommen kann, was eine gleichmäßige Beschichtung verhindert. Wenn eine vorgequollene Membran verwendet wird, muss eine entsprechende Luftfeuchtigkeit sichergestellt werden, um die Quellung der Membran bei einem konstanten Wert zu halten und inhomogene Beschichtungen zu vermeiden [140]. Obwohl diese Methoden grundsätzlich funktionieren, basieren sie allesamt auf kommerziellen Membranen. Betrachtet man die Herstellung einer CCM als ganze Einheit, stellt dies eine Einschränkung dar. Eine Lösung zu diesem Problem wäre die integrierte Fertigung von Membranen und Elektroden. Dieser Ansatz wurde in zahlreichen Arbeiten auf verschiedene Weisen umgesetzt. Klingele *et al.* haben die Technik der Direktmembrandeposition (DMD) entwickelt, bei der nafionhaltige Lösungen auf Gasdiffusionselektroden (GDE) durch Ultraschallbeschichtung aufgetragen werden [49,142]. Bayer *et al.* haben die gleiche Technik genutzt, um Membranen mit einer Dicke von nur 10 µm herzustellen [143]. Dieser Ansatz ist vielversprechend. Aber genauso wie der klassische Decal-Transfer und die Membrandirektbeschichtung auf kommerziellen Membranen basieren, ist dieser Ansatz von bestimmten Eigenschaften der eingesetzten GDL abhängig. So muss sichergestellt werden, dass es bei der Beschichtung einer GDE aufgrund von zu groben Oberflächen nicht zu einem Abriss des Membranfilms und damit Defekten in der Membran kommt, die dann zu hohen Permeationen des Brennstoffs führen [143]. Idealerweise sollte es also möglich sein, die Membran als selbststehende Einheit zu produzieren. Diesen Ansatz haben Stähler *et al.* gewählt, indem sie mit Hilfe einer Schlitzdüse Anode, Membran und Kathode einer CCM ohne Einsatz fertiger Komponenten aufeinanderfolgend selbst hergestellt haben [144]. Auf diese Weise können die Belegung und Dicke der jeweiligen Elektroden sowie die Dicke und Zusammensetzung der Membran und der Trocknungsgrad der jeweiligen Schicht vor der Auftragung der nächsten Schicht kontrolliert werden. So kann nicht nur ein gezieltes Design der einzelnen Komponenten, sondern auch der jeweiligen Grenzflächen gewährleistet werden.



## 4 Experimentelle Fertigungsverfahren

### 4.1 Chemikalien und Materialien

Im Rahmen dieser Forschungsarbeit wurden verschiedene Materialien zum Teil in Form von kommerziell erhältlichen Produkten genutzt, zum anderen Teil jedoch auch experimentell hergestellte Proben von Projektpartnern verwendet.

**Katalysatoren (Anode).** Bei den eingesetzten Anodenkatalysatoren handelt es sich um Platin-Ruthenium (PtRu) Legierungskatalysatoren (HiSPEC® 12100, Johnson Matthey; Pt:Ru 1:1<sup>6</sup>; Metall:Kohlenstoff 1:3)

**Katalysatoren (Kathode).** Bei den im Rahmen dieser Forschungsarbeit untersuchten Kathodenkatalysatoren handelt es sich um Platin-Nickel-Katalysatoren (PtNi), die ausschließlich von zwei Projektpartnern, dem Fraunhofer Zentrum für Angewandte Nanotechnologie CAN und dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Hamburg, bezogen werden. Dabei gibt es verschiedene Spezifikationen. Die zwei für diese Arbeit genutzten Typen sind in der nachfolgenden Tabelle aufgelistet.

*Tabelle 5 Übersicht aller verwendeten Kombinationen von Katalysatortypen und kohlenstoffbasierten Trägermaterialien sowie Belegungen von Metallanteilen auf Kohlenstoffträgern.*

| Katalysatortyp  | Zusammensetzung  | Katalysatorträger | Beladung |
|-----------------|------------------|-------------------|----------|
| PtNi-Legierung  | Ca. 4/96 Gew.-%  | Vulcan XC72       | 33%      |
| PtNi-Core-Shell | Ca. 28/72 Gew.-% | Vulcan XC72       | 33%      |

**Nafion-Lösung.** Zur Herstellung von Elektrodenpasten oder -tinten sowie Membranen werden, außer anders gekennzeichnet, Nafion-Lösungen des Typs LIQUion™ LQ-1115-1100 EW der Firma Ion Power genutzt. Die Lösungen bestehen aus 15 Gew.-% Nafion, 40 Gew.-% Wasser und 45 Gew.-% Alkohol. Die Art des Alkohols ist in den Herstellerangaben nicht näher spezifiziert. Interne Untersuchungen zeigen jedoch, dass es sich hauptsächlich um 2-Propanol handelt.

---

<sup>6</sup> Gravimetrisches Verhältnis

## Membran-Elektroden-Einheiten

**Nafion-Membran.** Für die im Rahmen dieser Forschungsarbeit hergestellten Membran-Elektroden-Einheiten (MEAs) werden, außer anders gekennzeichnet, Nafion® 115 Membranen der Firma Chemours (DuPont) genutzt. Diese werden nach Erhalt zuerst für 1 h in 3 %-iger Wasserstoffperoxid-Lösung bei 80°C behandelt, mit destilliertem Wasser abgewaschen, für 1 h in destilliertem Wasser behandelt und anschließend für 1 h in verdünnter Schwefelsäure bei 80°C protoniert. Abschließend werden sie nochmals mit destilliertem Wasser für 1 h behandelt und zuletzt für drei Tage bei 23°C getrocknet.

**Gasdiffusionsschicht (GDL).** Als GDL wird sowohl anoden- als auch kathodenseitig Carbon-Vlies der Firma Freudenberg verwendet. Für die Kathoden wird dabei der Typ H2315CX167 genutzt. Hierbei handelt es sich um ein hydrophobisiertes Carbon-Vlies mit einer mikroporösen Beschichtung (MPL), bestehend aus Polytetrafluorethylen (PTFE) und Kohlenstoff, die zur Abführung von Wasser als Reaktionsprodukt der kathodischen Sauerstoffreduktion dient. Bei der Anode wird das Kohlenstoffvlies vom Typ H2315 I6 (Freudenberg Performance) verwendet.

**Anoden.** Bei den genutzten Anoden handelt es sich um institutsseitig hergestellte Standardproben einer einzigen Charge, um sich verändernde Eigenschaften der MEA auf Anpassungen an der Kathode zurückführen zu können. Die genutzten Anoden sind mit Katalysatordispersionen beschichtete Gasdiffusionsschichten (GDEs). Bei der verwendeten Katalysatordispersion handelt es sich um ein Gemisch aus PtRu Katalysator [HISPEC 12100] (9,7%), Wasser (35,3%), Methanol (4%), Nafion-Lösung [D1021, 10 Gew.-%, 1100 EW] (35,3%) und 2-Propanol (15,6%). Die Verarbeitung erfolgt mit einer Schlitzdüse der Firma TSE Troller (Schweiz). Die Katalysatorbelegungen liegen bei 2,9-3,1 mg cm<sup>-2</sup>.

**Kommerzielle MEAs.** Um Referenzen für Polarisationskurven, Leistungsdichten und Impedanzen zu erhalten, werden kommerzielle MEAs von Johnson Matthey plc genutzt. Aus Gründen der Geheimhaltung ist nicht bekannt, welche Materialien mit welchen Mengenanteilen enthalten sind. Auf Basis der zur Verfügung stehenden Informationen ist jedoch anzunehmen, dass die Anoden einen PtRu-Legierungskatalysator (Verhältnis 1:1) mit einer Katalysatorbelegung von etwa 4,5 mg cm<sup>-2</sup> und die Kathoden Pt-Nanopartikel mit einer Belegung von etwa 1,5 mg cm<sup>-2</sup> enthalten.

## **4.2 Dispersionsherstellung**

Im Rahmen dieser Forschungsarbeit werden unter anderem Elektroden für die Sauerstoffreduktionsreaktion (ORR) basierend auf Platin-Nickel-Nanopartikeln entwickelt, charakterisiert und optimiert. In diesem Zusammenhang werden zahlreiche Variationen bei Rezepturen und Verarbeitungsmethoden vorgenommen. Die Details einzelner experimenteller Vorgehensweisen werden in Bezug auf Auswertung und Diskussion in Kapitel 6 aufgeführt. Nichtsdestotrotz gibt es grundsätzliche Vorgehensweisen bei Herstellung und Verarbeitung, die in den nachfolgenden Abschnitten zusammengefasst sind.

### **4.2.1 Herstellung von Katalysatorpasten**

Katalysatordispersionen mit einem Feststoffanteil > 10 % werden als Pasten bezeichnet. Diese werden für den Rakelprozess benötigt. Für die Herstellung werden Spritzen (20 mL) mit Kombi-Stopfen und Gyrolok-Verschluss verwendet, um Verluste bei der Herstellung im Vergleich zur Verwendung von Glaskolben zu verringern. Für die Herstellung der Pasten wird die in der Rezeptur vorgesehene Menge Wasser in der Spritze vorgelegt und anschließend das Katalysatorpulver zugegeben. Danach wird ein alkoholisches Lösungsmittel (1- oder 2-Propanol, 1-Butanol oder 1-Pentanol) abhängig von der Rezeptur hinzugefügt. Letztlich wird die vorgesehene Menge Nafion-Lösung dazu pipettiert. Die Dispersion wird erst bei verschlossener Spritze für 30 Sekunden auf einem Laborrüttler gerüttelt und mit einem ULTRA-TURRAX® T10 basic Dispergierer bei maximaler Leistung für zwei Minuten durchmischt. Zum Schluss wird das Gemisch mit einer Ultraschallsonotrode (MS73) der Firma BANDELIN electronic GmbH & Co. KG bei 30 % der maximalen Leistung für zwei Minuten dispergiert, um eine homogene Katalysatordispersion zu erhalten. Eine höhere Leistung der Sonotrode wird nicht genutzt, da es durch deren spitze Form zu einem lokal stark begrenzten Energieeintrag kommt, was zu einer Wärmebildung in der Dispersion führt. Leichtflüchtige Komponenten können auf diese Weise schneller verdunsten, was zu einer Veränderung der Zusammensetzung und Rheologie der Pasten führt. Um die Verdunstung von Lösungsmitteln zu verhindern, wird die Spritze mit rückstandsfreier Klebefolie abgeklebt und zum Einlass der Ultraschallsonotrode mit einem Skalpell angeschnitten. Die so erhaltene Katalysatordispersion wird anschließend für die Herstellung von Elektroden durch Rakeln verwendet.

#### **4.2.2 Herstellung von Katalysatortinten**

Katalysatordispersionen mit einem Feststoffanteil unter 5 % werden nachfolgend als Katalysatortinten bezeichnet. Diese werden für das Ultraschallsprühen von Elektroden benötigt. Für die Herstellung werden Glasflaschen der Firma Schott AG (bis 100 mL) oder Mischbehälter vom Typ Tube Drive P control mit Dissolverscheiben der Firma IKA®-Werke GmbH & CO. KG (bis 300 mL) genutzt. Für die Herstellung der Tinten wird die in der individuellen Rezeptur vorgesehene Menge Wasser im Gefäß vorgelegt und anschließend das Katalysatorpulver zugegeben. Anschließend wird das vorgesehene Volumen 1-Propanol zugegeben. Zuletzt wird die benötigte Menge Nafion-Lösung in die Dispersion pipettiert. Bei Volumina bis 100 mL wird die Dispersion mit einem ULTRA-TURRAX® Dispergierer vom Typ T25 easy clean control bei  $12.000 \text{ U min}^{-1}$  für 60 Sekunden dispergiert. Bei Volumina von 100 bis 300 mL wird der Mischbehälter Tube Drive p control für 60 Sekunden bei  $6000 \text{ U min}^{-1}$  verwendet. Beide Tintentypen werden vor der Verwendung in einem mit Eis gekühlten Ultraschallbad für 20 Minuten behandelt und anschließend direkt zu Elektroden verarbeitet.

#### **4.2.3 Herstellung von Ionomer-Lösungen**

Zur Herstellung von ultraschallgesprühten Membranen werden Nafion-Lösungen benötigt. Dazu wird als Stammlösung das kommerziell verfügbare LIQUion™ LQ-1115-1100 EW der Firma Ion Power mit 15 % Feststoffgehalt verwendet. Dieses wird mit einem Verhältnis Wasser zu 2-Propanol 47,06 Gew.-%:52,94 Gew.-% auf einen Feststoffanteil von 2 % Nafion verdünnt. Bei der Hinzugabe von zusätzlichen Lösungsmitteln für Modifikationen der Nafion-Lösung wird eine Zusammensetzung von 2 Gew.-% Nafion, 2 Gew.-% Additionales Lösungsmittel, 45,18 Gew.-% Wasser und 50,82 Gew.-% 2-Propanol gewählt.

#### **4.2.4 Herstellung von Ionomer-Dispersionen**

Zur Herstellung von ultraschallgesprühten Kompositmembranen werden Nafion-Lösungen mit Additiven wie Graphen oder Graphenoxid benötigt. Die Additive liegen oftmals selbst in Form von wässrigen Dispersionen vor. Zur Herstellung der Ionomer-Dispersionen wird als Stammlösung das kommerziell verfügbare LIQUion™ LQ-1115-1100 EW der Firma Ion Power mit 15 % Feststoffgehalt verwendet. Diesem wird die gewünschte Menge Additiv bezogen auf den Nafion-Anteil der Stammlösung zugesetzt.

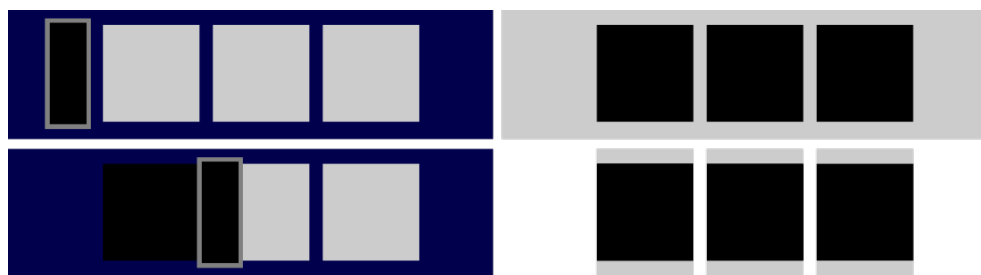
Um das ursprüngliche Verhältnis von Wasser zu Alkohol wiederherzustellen, wird die notwendige Menge 2-Propanol zugesetzt. Sofern die resultierende Dispersion einen Gesamtfeststoffanteil von 10 Gew.-% nicht überschreitet, wird diese für die Herstellung der Kompositmembranen verarbeitet. Wird die Grenze überschritten, wird die Dispersion im ursprünglichen Verhältnis von Wasser zu Alkohol verdünnt.

### 4.3 Schichtherstellung

Aufgrund der Spezifikationen der vorliegenden experimentell hergestellten Katalysatoren lassen sich Standardvorgehensweisen nur bedingt oder auf die neuen Voraussetzungen angepasst einsetzen. Die verwendeten Methoden sollen unter Berücksichtigung aller Spezifikationen zusammengefasst werden.

#### 4.3.1 Halbautomatisierte Rakelbeschichtung

Mit Hilfe der teilautomatisierten Rakel-Beschichtung werden alle Elektrodenpasten aus 4.2.1 verarbeitet. Eine schematische Darstellung der Vorgehensweise ist in Abbildung 9 dargestellt. Die Elektroden werden auf ein PTFE-beschichtetes Glasfasergewebe (Decal-Folie) gerakelt. Dazu werden aus rückstandsfreien Klebefolien mit definierten Dicken (80-268  $\mu\text{m}$ ) Formen mit den gewünschten Abmessungen gestanzt und auf die Decal-Folien geklebt. Anschließend wird ein Rakel (Abbildung 9) ohne Schlitz mit der zuvor vorbereiteten Paste befüllt und mit  $1 \text{ mm s}^{-1}$  über die zu beschichtende Decal-Folie gezogen. Die Schichten werden im Anschluss für mindestens 24 h bei Raumtemperatur getrocknet.



**Abbildung 9** Schematische Darstellung der Vorgehensweise beim Rakeln. Folierung des Trägersubstrats mit selbstklebenden Folie, die Ausstanzungen in Form der Elektrodengeometrie hat (oben links), Verteilung der Elektrodenpaste auf dem Trägersubstrat mit dem Rakel (unten links), Abziehen der Folie (oben rechts), Zerschneiden des Substrats, um die Elektroden einzeln weiter zu MEAs verarbeiten zu können (unten rechts).

### 4.3.2 Vollautomatisierte Rakelbeschichtung

Mit dieser Methode werden standardmäßig alle Anoden GDEs hergestellt. Die Herstellung und Charakterisierung der Anoden sind nicht Teil dieser Arbeit, werden entsprechend institutsintern als Standardreferenzmaterialien bezogen und ohne weitere Behandlung eingesetzt. Die Herstellung der Anoden GDEs wird nach folgender Prozedur durchgeführt: Ein Kohlenstoffvlies (H2315 I6, Freudenberg Performance Materials SE & Co. KG) wird mit einer haftvermittelnden Schicht behandelt und anschließend mit Hilfe einer Beschichtungsmaschine Click & Coat (Coatema Coating Machinery GmbH) inklusive Rakelbeschichtung und Prallschlitztrockner mit der Katalysatordispersion beschichtet. Die Dispersionsdosierung wird über eine elektrische Linearachse EGC (Festo SE & Co. KG) mit einer Schlauchpumpe MCP (ISMATEC®) vorgenommen. Die exakten Beschichtungsparameter sind folgende:

*Tabelle 6 Herstellungsparameter der Herstellung von Anoden GDEs für die DMFC.*

| Beschichtungsparameter       | Einheit             | Haftschicht | Anoden |
|------------------------------|---------------------|-------------|--------|
| Beschichtungsgeschwindigkeit | $\text{m min}^{-1}$ | 0,3         | 0,3    |
| Rakelspalt                   | $\mu\text{m}$       | 150         | 350    |
| Beschichtungsbreite          | mm                  | 350         | 320    |
| Trocknungstemperatur         | $^{\circ}\text{C}$  | 80          | 80     |

### 4.3.3 Ultraschall-Sprüh-Beschichtung

Alle Beschichtungen im Bereich des Ultraschallsprühens werden mit einem Sono Tek ExactaCoat Ultraschall-Sprühroboter durchgeführt. Dazu werden die in 4.2.2 beschriebenen Elektrodentinten in eine Hamilton Gas Tight 1000 Series Spritze (25 mL) gefüllt, die in einer dafür vorgesehenen Spritzenpumpe befestigt wird. In der Spritze wird die Elektrodentinte permanent mit Hilfe eines Magnetrührers gerührt, um eine kontinuierliche Durchmischung der Dispersion zu gewährleisten. Während des Sprühprozesses wird die Elektrodentinte durch ein Schlauch- und Ventilsystem aus PTFE mit einer Volumenflussrate von  $0,3 \text{ mL min}^{-1}$  zur Ultraschalldüse gepumpt. In der Ultraschalldüse wird die Elektrodentinte mit einer Frequenz von 25 kHz und einer Leistung von 3 Watt ohne die Anwendung von Druck zu einem Aerosol mit einer medianen Tröpfchengröße von  $39 \mu\text{m}$  vernebelt.

Um einen definierten Sprühstrahl zu erzeugen und einen Schutzmantel um das brennbare Gemisch aus Alkohol und Katalysator zu ermöglichen, wird durch eine Ringöffnung um die Ultraschalldüse ein Stickstoffstrom mit einem Differenzdruck von 1 kPa geleitet. Das zu beschichtende Substrat wird mit Hilfe einer porösen Sinterplatte durch ein Vakuum an einer bestimmten Stelle auf der Sinterplatte fixiert. Zur Trocknung wird die Vakuumplatte mit internen Heizelementen kontinuierlich auf 80 °C geheizt.

## 4.4 Membranfertigung

### 4.4.1 Membranherstellung durch Ultraschallsprühen

Da die Methode des Ultraschallsprühens bereits bei der Herstellung von Elektroden etabliert werden konnte, wird die gleiche Technik für die Membranfertigung ausgewählt. Auf diese Weise soll ein nahtloser Übergang von Elektrode zu Membran gewährleistet werden. Alle Membranen werden aus den in 4.2.3 und 4.2.4 beschriebenen Nafion-Lösungen und Nafion-Dispersionen hergestellt. Dazu werden die Lösungen bzw. die Dispersionen mit einer Frequenz von 120 kHz und einer Leistung von 3 Watt, bei einem  $N_2$ -Kegeldruck von 0,45 kPa und einer Sprühdauer von 1,5 mL min<sup>-1</sup> in einem vorgegebenen Sprühmuster auf eine mit Vakuum fixierte glasfaserverstärkte PTFE-Folie gesprüht. Die Temperatur der porösen Sinterplatte wird dabei wie folgt eingestellt:

**Tabelle 7 Temperatur der Sinterplatte bei jeder genutzten Kombination von Nafion-Lösungsmittel-Additiv-Kombination.**

| Zusammensetzung                                  | Temperatur |
|--------------------------------------------------|------------|
| Nafion, Wasser, 2-Propanol                       | 110 °C     |
| Nafion, Wasser, 2-Propanol, N,N-Dimethylformamid | 110 °C     |
| Nafion, Wasser, 2-Propanol, N,N-Dimethylacetamid | 130 °C     |
| Nafion, Wasser, 2-Propanol, Dimethylsulfoxid     | 130 °C     |
| Nafion, Wasser, 2-Propanol, Ethylenglykol        | 130 °C     |
| Nafion, Wasser, 2-Propanol, Graphen              | 110 °C     |
| Nafion, Wasser, 2-Propanol, Graphenoxid          | 110 °C     |

#### **4.4.2 Membranmodifikation durch thermisches Behandeln**

Die thermische Nachbehandlung ultraschallgesprühter Membranen läuft nach der folgenden Prozedur ab: Nachdem die Membranen auf glasfaserverstärkte PTFE-Folie gesprüht wurden, wird eine weitere PTFE Folie auf die gefertigte Membran gelegt. Die drei Lagen werden zwischen zwei Edelstahlplatten für eine Stunde bei 135, 165 oder 195 °C behandelt und zur Abkühlung direkt nach dem Ablauf der gewählten Dauer aus dem Ofen genommen und unmittelbar auf Raumtemperatur abgekühlt.

#### **4.4.3 Membranmodifikation durch hochsiedende Lösungsmittel**

Nachdem die Membranen, wie in 4.4.1 beschrieben, hergestellt wurden, werden diese bei 130 °C unter Anwendung eines Vakuums für eine Stunde getrocknet. Bei Anwendung des Vakuums wird der Dampfdruck des Lösungsmittels ausgewählt, das bei der vorgegebenen Temperatur den niedrigsten Dampfdruck aufweist.

#### **4.4.4 Membranherstellung von hybriden Membranen**

Zur Herstellung einer Membran mit Sandwichstruktur (Nafion-Additiv-Nafion) werden 18 Schichten der Nafion-Lösung (2 Gew.-%; 1,5 mL min<sup>-1</sup>; 0,45 hPa), 12 Schichten der jeweiligen Additiv-Dispersion (2 mg mL<sup>-1</sup>; 0,75 mL min<sup>-1</sup>) und zuletzt wieder 18 Schichten der Nafion-Lösung (2 Gew.-%; 1,5 mL min<sup>-1</sup>) gesprüht. 12 Schichten der Additiv-Dispersion entsprechen einer Beladung von 0,05 mg cm<sup>-2</sup> Graphenoxid in der Schicht. Zur Herstellung einer Kompositmembran wird das Additiv in einer bestehenden Nafion-Lösung dispergiert und anschließend wie in Kapitel 4.4.1 gefertigt.

Die gefertigten Membranen lassen sich in drei Gruppen einteilen:

- 1. Gruppe:** Thermische Modifikation: Alle Membranen basieren auf verdünnten Lösungen des LIQUion™ LQ-1115 (2 %) (Wasser, 2-Propanol und Nafion) unter Beibehaltung des Wasser-2-Propanol-Verhältnisses. Die Herstellungstemperatur beträgt 110 °C [M(110)]. Anschließende thermische Nachbehandlung bei 135, 165 oder 195 °C [M(135), M(165), M(195)].



2. **Gruppe:** Hochsiedende Lösungsmittel: Diese Membranen werden nach der gleichen Vorgehensweise wie Gruppe 1 hergestellt. Der Unterschied liegt in der Zusammensetzung der Lösung (2 % Nafion, 2 % Hochsiedende Lösungsmittel, Rest Wasser und 2-Propanol im gleichen Verhältnis wie in der Stammlösung LQ-1115). Herstellungstemperatur 130 °C. Zusätzliche Lösungsmittel Ethylenglykol, Dimethylformamid, Dimethylacetamid und Dimethylsulfoxid. Nachbehandlung ebenfalls bei 130 °C unter Anwendung eines Vakuums (Dampfdruck des jeweils hochsiedenden Lösungsmittels bei 130 °C).
3. **Gruppe:** Basiert auf M(110) unter Hinzugabe von Additiven.

#### 4.5 Fertigung von Membran-Elektroden-Einheiten

Zur Herstellung von Membran-Elektroden-Einheiten gibt es drei Grundmethoden, die in dieser Arbeit verwendet und teilweise miteinander kombiniert werden. Diese sind Decal-Transfer der Elektrode von einem Trägersubstrat auf die Membran, Direktbeschichtung der Membran oder Verpressen einer GDE auf die Membran.

**Decal Transfer.** Elektroden, die auf glasfaserverstärkten PTFE-Folien hergestellt wurden, werden mit einer Heißpresse auf die Membran übertragen. Dazu werden Membran und Elektrode zwischen zwei PTFE-Folien und Edelstahlplatten platziert und aufgeheizt. Anschließend werden beide Komponenten verpresst. Zuletzt wird die CCM zwischen den Edelstahlplatten in einer wassergekühlten Presse fixiert, bis sie auf eine Temperatur unter 40 °C abgekühlt ist. Die genauen Parameter sind in Tabelle 8 aufgeführt.

*Tabelle 8 Parameter beim Verpressen von Nafion Membranen und Elektroden zu einer CCM oder MEA.*

| Elektrode | Aufheizen | Temperatur | Druck                   | Dauer | Kühldauer |
|-----------|-----------|------------|-------------------------|-------|-----------|
| Rakeln    | 3 min     | 130 °C     | 0,5 kN cm <sup>-2</sup> | 3 min | 6 min     |
| Sprühen   | 3 min     | 130 °C     | 1,0 kN cm <sup>-2</sup> | 3 min | 6 min     |

**Direktbeschichtung.** Wenn die Elektroden nicht zuvor auf Decal Folien beschichtet wurden, werden diese direkt durch Ultraschall-Sprühtechnik auf eine Nafion 115 aufgetragen. Die genaue Vorgehensweise dabei ist in 4.3.3 beschrieben.

**GDE-Verpressen.** Alle Anoden bestehen aus Gasdiffusionselektroden. Diese werden wie beim **Decal-Transfer** nach dem Verpressen der Kathoden auf die Gegenseite verpresst. (Die kathodenseitige GDL wird beim Einbau in eine Einzelzelle auf die Kathode gelegt und mit PTFE-Dichtungen in der dafür vorgesehenen Position fixiert.)

## 4.6 Fertigungskonzept zur Membran-Elektroden-Einheit

Basierend auf den einzelnen Techniken ergeben sich Fertigungskonzepte (Tabelle 9), die jeweils eine Kombination der verschiedenen Techniken darstellen.

*Tabelle 9 Übersicht der Kombination verschiedener Techniken zu Fertigungskonzepten.*

| Konzept | Kathode          | Träger                  | Transfer           | Anode            | Träger | Transfer    |
|---------|------------------|-------------------------|--------------------|------------------|--------|-------------|
| 1       | HRB*             | Decal Folie             | Decal Transfer     | VRB <sup>+</sup> | GDL    | Heißpressen |
| 2       | USB <sup>#</sup> | Decal Folie             | Decal Transfer     | VRB <sup>+</sup> | GDL    | Heißpressen |
| 3       | USB <sup>#</sup> | Nafion Membran 115      | Direktbeschichtung | VRB <sup>+</sup> | GDL    | Heißpressen |
| 4       | USB <sup>#</sup> | Nafion Membran Gesprüht | Direktbeschichtung | VRB <sup>+</sup> | GDL    | Heißpressen |

\*-Halbautomatisierte-Rakel-Beschichtung, #-Ultraschall-Sprüh-Beschichtung, +-Vollmatisierte-Rakel-Beschichtung

In den nachfolgenden Kapiteln werden alle charakterisierten MEAs nach den Fertigungskonzepten aus Tabelle 9 hergestellt, um eine einheitliche Übersicht über alle hergestellten, getesteten und charakterisierten MEAs zu generieren.

## **5 Experimentelle Charakterisierungsmethoden**

### **5.1 Strukturelle Untersuchungen**

#### **5.1.1 Optische Mikroskopie**

Alle visuellen Charakterisierungen im Bereich der optischen Mikroskopie werden mit einem Axio Imager ML Mikroskop der Firma Zeiss durchgeführt. Dabei werden die Objektive 10x/0,25 HD, 5x/0,13 HD und 2,5x/0,06 HD EC Epiplan-NEOPLOAR mit einer minimal 25-fachen und einer maximal 100-fachen Vergrößerung eingesetzt. Bei der verwendeten Kamera handelt es sich um eine AxioCam MR Rw3 von Zeiss. Die Bildbearbeitung, Nachbelichtung sowie Auswertung und Anpassung der Aufnahmen erfolgt mit Hilfe der Software AxioVision SE 64.

#### **5.1.2 Rasterelektronenmikroskopie (REM)**

Alle Proben, die mit Hilfe eines Rasterelektronenmikroskops charakterisiert werden, werden zuvor in Epoxidharz (Epofix, Struers) eingebettet. Diese Probe wird anschließend poliert und durch Sputtern mit Gold beschichtet. Alle rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen werden mit einem Gemini Ultra Plus Scanning Electron Microscope der Firma Zeiss durchgeführt. Dieses wird mit einer Spannung von 20 keV bis 100 keV im Hochvakuum von  $10^{-6}$  mbar betrieben. Für EDX-Punktmessungen, Line Scans oder Element-Mappings wird ein Ultim Max 100 EDX-Detektor der Firma Oxford Instruments eingesetzt. Dabei wird ein Arbeitsabstand von 8,5 mm eingerichtet.

#### **5.1.3 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)**

Untersuchungen mit Transmissionselektronenmikroskopen werden am Fraunhofer CAN durchgeführt. Für TEM-Aufnahmen wird ein JEM-1011 von JEOL Ltd. genutzt. Dieses wird mit einer Beschleunigungsspannung von 100 kV betrieben und ermöglicht eine bis zu 200.000-fache Vergrößerung. Für hochauflösende TEM-Aufnahmen (HRTEM) wird ein JEM-2200FS (JEOL Ltd.) mit einer Beschleunigungsspannung von bis zu 200 kV und einer maximal 1.500.000-fachen Vergrößerung genutzt.

#### 5.1.4 Röntgenstrukturanalyse (XRD)

Röntgenstrukturanalysen werden für zwei Aspekte dieser Arbeit eingesetzt. Zum einen werden Nanopartikel auf Platin-Nickel-Basis nach der Synthese und nach Belastungstests charakterisiert. Zum anderen werden Membranen damit untersucht. Für beide werden jeweils unterschiedliche Röntgendiffraktometer eingesetzt.

**Nanopartikel.** Die Charakterisierung der Kristallstrukturen von Platin-Nickel-basierten Nanopartikeln werden am Fraunhofer CAN durchgeführt. Dafür wird ein Philips X'Pert Pro MPD Röntgendiffraktometer eingesetzt. Als Röntgenquelle dient Cu-K $\alpha$ -Strahlung. Die Betriebsparameter sind 40 kV und 35 mA in einem Winkelbereich von  $2\theta$  5°-100° und einer Wellenlänge von 0,154 nm.

**Membranen.** Diese Untersuchungen werden mit einem D8 DISCOVER (Bruker Corporation) durchgeführt. Dabei wird Cu-K $\alpha$ -Strahlung als monochromatische Eintrittsstrahlung verwendet. Die Wellenlänge beträgt 0,154 nm bei 40 kV und 40 mA. Die Messungen erfolgen in einem Winkelbereich von 4 bis 80°, mit Inkrementen von 0,01° und einer Messgeschwindigkeit von 1° s<sup>-1</sup>. Bei dem verwendeten Detektor handelt es sich um einen LYNXEYE XE-T von Bruker. Zur Filterung von Störstrahlung werden Solarschlitz-Filter auf beiden Seiten der Probe, des Detektors und der Quelle verwendet. Diese sind auf 2.5° eingestellt. Zusätzlich wird eine Nickel-Folie (0.02 mm) verwendet. Zur Verarbeitung und Darstellung der Messdaten wird die Software Diffract Measurement Center V 6.5.0 von Bruker verwendet. Die Membranen werden zur Untersuchung auf Silizium-Wafern platziert. Alle Untersuchungen finden bei Raumtemperatur ohne Anwendung eines Vakuums statt.

#### 5.1.5 ATR-Infrarot-Spektroskopie (ATR-IR)

Die ATR-IR wird genutzt, um Membranen spektroskopisch zu charakterisieren. Die Untersuchungen werden mit einem Nicolet iS20 von Thermo Scientific mit einer GladiATR-Einheit von Pike Technologies durchgeführt. Jede Messung erfolgt in einem Wellenzahlbereich von 400-4000 cm<sup>-1</sup>. Vor der Aufnahme der IR-Spektren der Membranen wird eine Messung ohne jegliches Material vorgenommen, um eine Basislinie zu erzeugen. Anschließend wird die zu untersuchende Membran auf die GladiATR-Einheit gelegt und mit dem dafür vorgesehenen Stempel fixiert. Jede Messung wird werksseitig 32 Mal wiederholt, bevor aus dem Mittel aller Messungen ein vollständiges IR-Spektrum erstellt wird.

## **5.2 Lösungsmittelbasierte Untersuchungen**

Die Untersuchungen werden für ultraschallgesprühte Nafion-Membranen durchgeführt.

### **5.2.1 Löslichkeitsexperimente**

Alle ultraschallgesprühten Membrantypen werden mindestens einem Löslichkeitsexperiment (außer anders vermerkt) unterzogen. Die Bedingungen entsprechen den Betriebsbedingungen des DFMC Testbetriebs. Die Membran wird hierfür 1 h bei 70 °C in einer 0,75 M Methanol-Lösung behandelt. Zur Überprüfung der Löslichkeit wird die Membran vor dem Versuch 24 h bei 60 °C getrocknet und gewogen. Nach dem Löslichkeitsversuch wird die Membran ein zweites Mal bei den gleichen Bedingungen getrocknet, gewogen und anschließend die Differenz bestimmt.

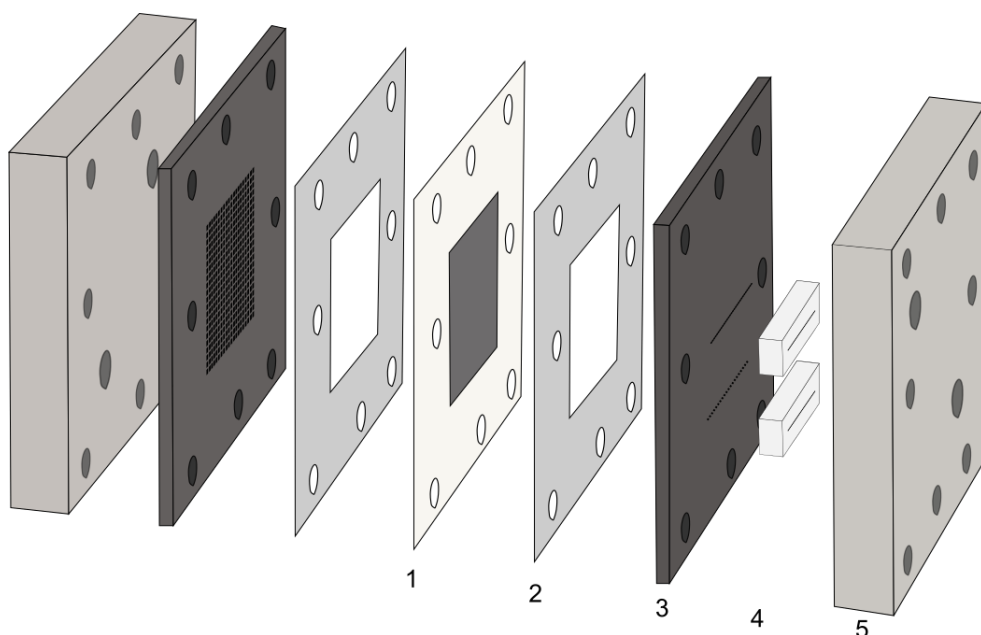
### **5.2.2 Quellungsexperimente**

Um den Quellungsgrad und die Wasseraufnahme der gesprühten Membranen zu bestimmen, werden Quellungsversuche im destillierten Wasser durchgeführt. Die Membranen werden vor dem Versuch 24 h bei 60 °C getrocknet, gewogen und vermessen (Höhe, Breite, Dicke). Danach werden die Membranen für 1 h bei Raumtemperatur in destilliertem Wasser eingelegt, abgetupft, erneut gewogen und vermessen. Aus der Differenz der Ergebnisse werden die relative Wasseraufnahme und der Quellungsgrad aus den relativen Änderungen der Abmessungen errechnet.

## **5.3 Elektrochemische Untersuchungen einer DMFC-Einzelle**

Alle MEAs werden unabhängig vom MEA-Typen im Einzelzellbetrieb Performance-Tests unterzogen. Diese unterteilen sich in Kurzzeitmessungen in Form von Polarisationskurven und Langzeitmessungen zur Untersuchung des Langzeitverhaltens verschiedener MEA-Typen. Für beide Messungen wird die jeweilige MEA in eine Testzelle eingebaut, wie sie schematisch in Abbildung 10 dargestellt ist. Die MEA (1) wird zwischen zwei PTFE-Dichtungen (2) (200 µm) fixiert. Bei den Flow Fields handelt es sich um Graphitplatten, in die Kanäle mit einer Kanalbreite von 1 mm gefräst sind (Schachbrettmuster). Zur gleichmäßigen Druckverteilung (Anpressdruck) in der Zelle befinden sich auf dem anodischen Flow Field zwei Druckverteilerblöcke (4).

Auf deren Innenseite befinden sich O-Ringe aus Gummi, die selbst in dafür vorgefräste Stellen in der Endplatte (5) eingesetzt werden. Die galvanodynamische Belastung der Zelle erfolgt über Kabelanschlüsse an den Endplatten (5), die Messung der daraus resultierenden Potenziale jedoch über Kabelanschlüsse an den Flow Fields (3) der Zelle.



**Abbildung 10** Schematische Explosionszeichnung des Aufbaus einer Testzelle.

### 5.3.1 Kurzzeitmessungen

Zur Durchführung von Kurzzeitmessungen wird jede Zelle in dafür vorgesehen Testständen charakterisiert. Die galvanostatische Belastung der Zellen erfolgt mit einer elektronischen Last des Typs NS506-4 (Höcherl und Hackl). Der Aufbau ist schematisch in Abbildung 11 dargestellt. Die Methanol-Lösung ( $0,75; 0,5; 1,0 \text{ mol L}^{-1}$ ) wird durch eine Vorheizzelle geleitet ( $3,88 \text{ mL min}^{-1}$ ) und dort vorgeheizt ( $70 \text{ °C}$ ). Von dort wird sie zur Anode der Messzelle geleitet. Die Kathode wird mit einem Mass-Flow-Controller (MFC) mit Luft versorgt ( $650 \text{ mL min}^{-1}$ ). Der Luftstrom wird weder vorgeheizt noch befeuchtet. Eine Messprozedur beinhaltet das stromlose Einfahren der Zelle und die Versorgung mit Methanol-Lösung sowie Luft.

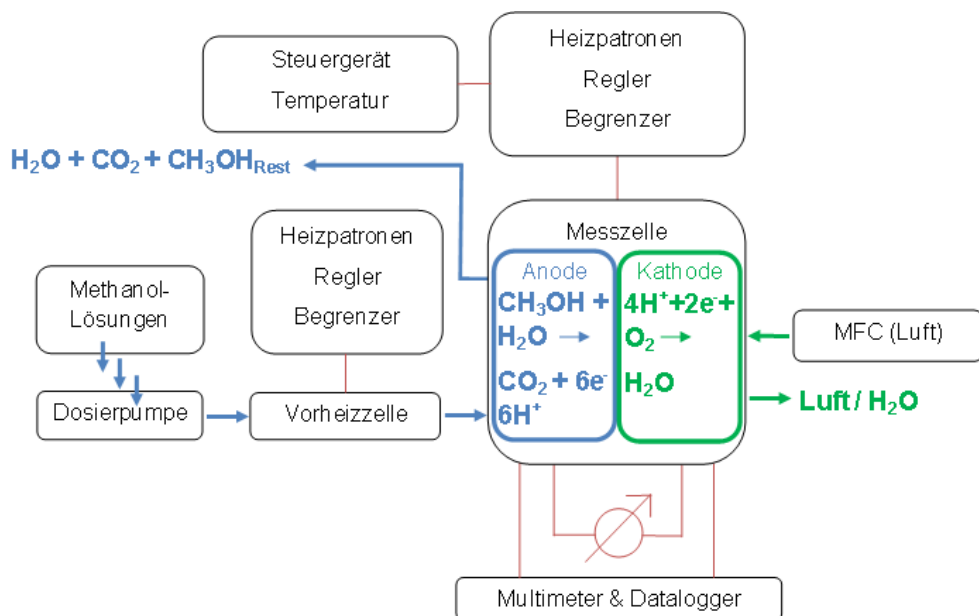


Abbildung 11 Schematische Darstellung des Teststands zur Durchführung von Kurzzeitmessungen.

Anschließend wird die Zelle mit Stromdichten von 0 bis  $300 \text{ mA cm}^{-2}$  in Schritten von  $20 \text{ mA cm}^{-2}$  oder 0 bis  $350 \text{ mA cm}^{-2}$  in Schritten von  $30 \text{ mA cm}^{-2}$  belastet. Diese Prozedur wird jeweils dreimal mit den Methanol-Konzentrationen von  $0,75 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $0,50 \text{ mol L}^{-1}$  und  $1,00 \text{ mol L}^{-1}$  durchgeführt.

### 5.3.2 Langzeitmessungen

Beim Teststand für Langzeitmessungen handelt es sich um einen ähnlichen Aufbau wie für Kurzzeitmessungen (Abbildung 12). Hierbei liegen jedoch drei Zellen vor, die elektrisch in Reihe geschaltet werden. Jede Zelle wird gesondert mit Methanol-Lösung ( $0,75 \text{ mol L}^{-1}$ ) und mit Luft ( $650 \text{ mL min}^{-1}$ ) versorgt und unabhängig von den anderen Zellen auf  $70^\circ\text{C}$  geheizt. Nach einer stromlosen Einfahrprozedur werden galvanostatische Kennlinien zur Überprüfung der Performance der Zellen abgefahren (0 bis  $300 \text{ mA cm}^{-2}$ ). Anschließend werden sie für jeweils mehrere Stunden (abhängig vom Programm) mit einer Stromdichte von  $100 \text{ mA cm}^{-2}$  belastet. Nach einer definierten Abschalt- und Abkühldauer wird diese Prozedur wiederholt, bis eine Messdauer von 500 h erreicht ist. Bei 1000-stündigen Tests wird diese Prozedur zweimal durchlaufen.

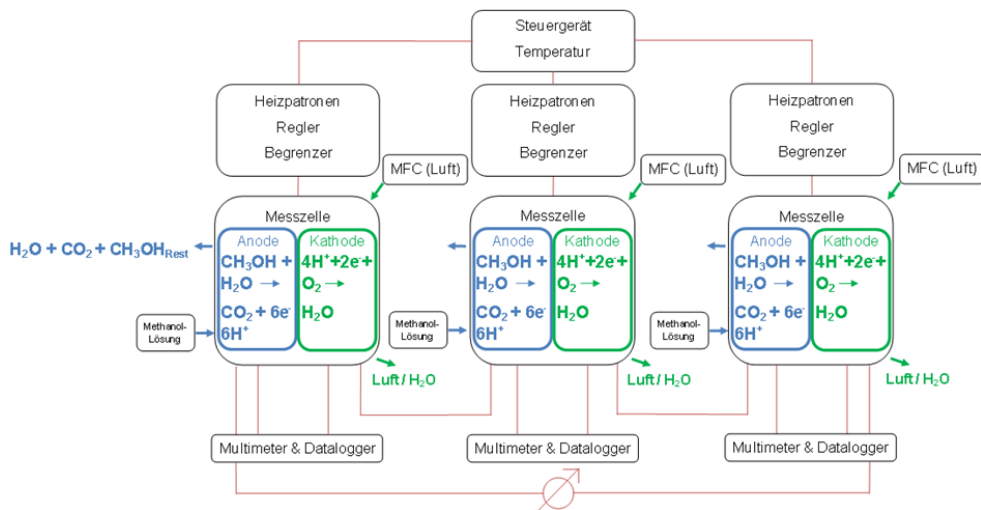


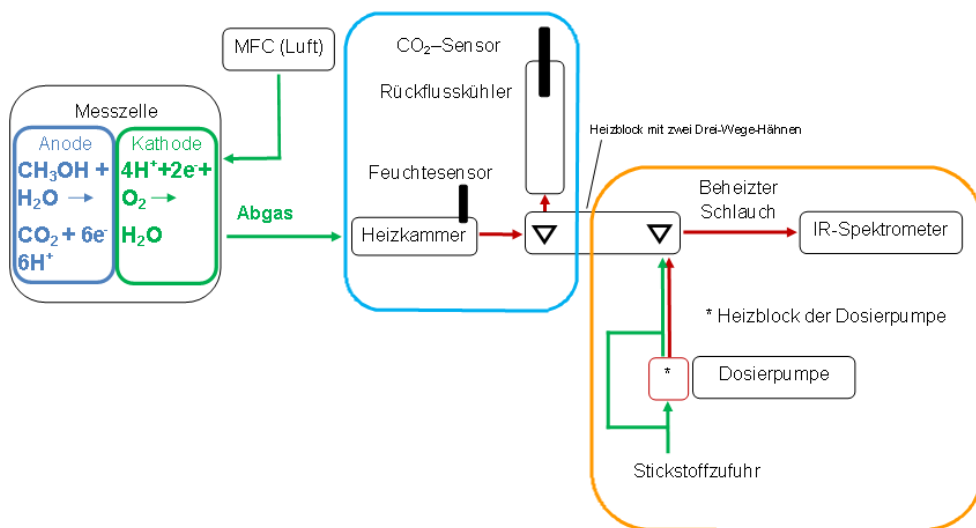
Abbildung 12 Schematische Darstellung des Teststands zur Durchführung von Langzeitmessungen.

## 5.4 IR-spektroskopische Untersuchung des DMFC-Kathodenabgases

### 5.4.1 Aufbau und Kalibrierung des Teststands

**Aufbau.** Zur Untersuchung der Katalysatorabgase sind alle Teststände, beschrieben in Abschnitt 5.3.1, mit einer Einheit ausgestattet, die schematisch in Abbildung 13 dargestellt ist (türkis). Hierbei werden die Kathodenabgase durch eine Heizkammer geleitet, die bei 130 °C gehalten wird, um sicherzustellen, dass alle emittierten Komponenten in der Gasphase sind. Am Ausgang der Heizkammer befindet sich ein Feuchtesensor, mit dessen Hilfe der Wasseranteil im Gas bestimmt wird, um die Wasser-Permeation von Anode zur Kathode zu messen. Anschließend wird das Gas über einen beheizten Block mit Drei-Wege-Hahn zu einem Rückflusskühler geleitet, der das gesamte Abgas auf 10-11 °C abkühlt. Wasser und sonstige bei dieser Temperatur flüssige Komponenten kondensieren an diesem aus und werden in einem dafür vorgesehenen Behälter aufgefangen und abgeführt. Am oberen Ende des Rückflusskühlers befindet sich ein CO<sub>2</sub>-Sensor, mit dessen Hilfe der CO<sub>2</sub>-Gehalt im Abgas bestimmt wird, um rückwirkend die Methanol-Permeation zu berechnen. Dieses Messkonzept basiert auf der Annahme, dass permeiertes Methanol vollständig zu Kohlenstoffdioxid umgesetzt wird. Zur Analyse der Abgaszusammensetzung und zur Bestimmung von möglichen Reaktionsmechanismen an der Kathode wurde der orange markierte Teil in Abbildung 13 konzipiert.





**Abbildung 13 Schematische Darstellung des zweiten Teils des Teststands zu Kurzzeitmessungen, mit dem Abgasuntersuchungen des Kathodenabgases von Einzelzellen durchgeführt werden.**

Das gesamte Abgas wird über den Heizblock mit Drei-Wege-Hahn und einen zweiten Drei-Wege-Hahn zu einem Gasphasen-IR-Spektrometer geleitet, mit dessen Hilfe eine Auswertung der Gaszusammensetzung vorgenommen wird. Dazu wird zuerst das IR-Spektrometer für zwei Stunden eingeschaltet. Währenddessen werden die Messkammer und das Schlauchsystem, das in die Messzelle führt, auf 180 °C aufgeheizt. Beide Komponenten werden während dieser Zeit über den beheizten Drei-Wege-Hahn mit Stickstoff gespült, um Verunreinigungen aus der Messzelle zu verdrängen und somit Interferenzen zu verhindern. Zur Untersuchung der Kathodenabgase werden diese in die Messzelle des IR-Spektrometers geleitet. Für die Durchführung der Untersuchungen wird ein IR-Spektrometer vom Typ GASMET™ DX4000N von Ansyco genutzt, wobei es sich um ein FT-IR-Gas-Analysator handelt. Mit diesem kann eine Messung von 50 Gasen simultan durchgeführt werden, wobei ein Messbereich der Wellenzahlen von 900-4000 cm<sup>-1</sup> abgedeckt wird. Die maximale Auflösung beträgt 4 cm<sup>-1</sup> und die maximale Scanrate 10 scans s<sup>-1</sup>. Der Aufbau und die Komponenten des Gas-Analysators sind in Abbildung 14 dargestellt. In der schwarzen Kammer unten rechts befinden sich das Interferometer (1) und die Lichtquelle (2) des Spektrometers. Bei dem Interferometer handelt es sich um den Typen GICCOR von Temet Instruments. Der Strahlungssteiler und die Fenster des Interferometers bestehen aus Zinkselenid (ZnSe).



**Abbildung 14 Aufbau und Komponenten des FT-IR-Gas-Analysators GASMET™ DX4000N von Asynco.**

Das Interferometer des Systems wird permanent mit  $680 \text{ mL min}^{-1}$  Stickstoff umspült, um während der Messungen Interferenzen zu vermeiden. Bei (3) handelt es sich um die beheizte Messzelle. Diese ist eine mit Rhodium beschichtete Aluminiumzelle (Volumen:  $0,5 \text{ L}$ ; Weglänge:  $5 \text{ m}$ ; Maximaler Gasdruck:  $2 \text{ bar}$ ; Betriebstemperatur  $180 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Die Fenster der Messzelle bestehen aus Bariumfluorid ( $\text{BaF}_2$ ). Monolithische mit Gold beschichtete Spiegel sorgen für Multireflexionen in der Messzelle. Der Detektor (4) ist ein Quecksilber-Cadmium-Tellur Detektor (MCT-Detektor), der mit Hilfe eines Peltier-Elements gekühlt wird. (5) ist ein interner Rechner für die Fourier-Transformation zu wellenzahlabhängigen Spektren. Als Strahlungsquelle kommt keramisches Siliziumcarbid bei  $1550 \text{ K}$  zum Einsatz. Während und nach der gesamten Messung werden sowohl der Schlauch, der zum Zelleingang führt, als auch die Messzelle permanent auf  $180 \text{ }^{\circ}\text{C}$  geheizt, um mögliche Kondensationen auf den Spiegeln zu vermeiden.

**Vorbereitung (Kalibrierung).** Um eine quantitative Analyse der Kathodenabgase mit Hilfe des Gasphasen-IR-Spektrometers durchzuführen, ist eine Kalibrierung des Gerätes notwendig. Diese wird durchgeführt, indem Referenzspektren der jeweiligen Reinsubstanzen mit verschiedenen bekannten Konzentrationen im Gasstrom aufgenommen werden. Die gewählten Konzentrationen sollten den jeweils benötigten Konzentrationsbereich abdecken. Durch den Hersteller sind für alle zu untersuchenden Moleküle bereits Referenzspektren in der Analysesoftware des Spektrometers hinterlegt. Erste Testmessungen mit diesen Daten waren ausreichend, um einen groben Konzentrationsbereich für jedes Molekül zu definieren, der zur quantitativen Auswertung bei den eigentlichen Untersuchungen notwendig ist.

Die Testmessungen erfolgen, indem jeweils eine Testzelle mit dem entsprechenden Katalysatortypen eingesetzt und bei unterschiedlichen Betriebsbedingungen mit Hilfe der gegebenen Referenzspektren auf ihre Kathodenabgase untersucht werden. In Tabelle 10 sind die emittierten Kathodenabgaskomponenten mit Konzentrationsbereichen aufgeführt. Dazu sind die bereits kalibrierten Konzentrationsbereiche aufgelistet. Auf Basis dieses Vergleichs wurde beurteilt, ob eine Neukalibrierung notwendig ist. Wie in der Tabelle zu sehen ist, sind die vorliegenden Kalibrierdaten für Kohlenstoffdioxid und Methanol bereits geeignet. Idealerweise sollte der Messbereich zwischen den Minima und Maxima der Kalibrierdaten sein und, um Messungenauigkeiten zu vermeiden, nicht im Grenzbereich liegen. Für alle anderen Substanzen muss die Kalibrierung in einem neuen Konzentrationsbereich erneuert werden. Gründe dafür sind ein zu kleiner Konzentrationsbereich (Wasser) oder ein Wertebereich, der deutlich unter den kalibrierten Konzentrationen liegt (alle anderen Substanzen).

**Tabelle 10** Gegenüberstellung der bereits bestehenden und der benötigten kalibrierten Konzentrationsbereiche sowie eine Bewertung zur Notwendigkeit einer Neukalibrierung für jedes zu charakterisierende potenzielle Abbauprodukt im Kathodenabgas einer DMFC.

| <b>Molekül</b>   | <b>Ermittelter Konzentrationsbereich</b> | <b>Kalibrierter Konzentrationsbereich</b> | <b>Benötigter Konzentrationsbereich</b> | <b>Kalibrierbedarf</b> |
|------------------|------------------------------------------|-------------------------------------------|-----------------------------------------|------------------------|
| -                | ppm                                      | ppm                                       | ppm                                     | ppm                    |
| CO <sub>2</sub>  | 2.000 – 18.000                           | 500 – 100.000                             | 500 – 40.000                            | Nein                   |
| CO               | 0 – 3                                    | 20 – 1.000                                | 0 – 10                                  | Ja                     |
| H <sub>2</sub> O | 0 – 610.000                              | 0 – 360.000                               | 0 – 700.000                             | Ja                     |
| Methanol         | 0 – 500                                  | 0 – 1000                                  | 0 – 800                                 | Nein                   |
| Formaldehyd      | 0 – 3                                    | 39,8 – 438                                | 0 – 30                                  | Ja                     |
| Ameisensäure     | 0 – 3                                    | 50 – 200                                  | 0 – 10                                  | Ja                     |
| Methylformiat    | 0 – 26                                   | 50 – 500                                  | 0 – 40                                  | Ja                     |
| Dimethylether    | 0 – 10                                   | 100 – 800                                 | 0 – 30                                  | Ja                     |

Experimentell liegen dabei Einschränkungen für Kohlenstoffmonoxid und Dimethylether vor, da ein risikofreies Handling der Reinform dieser Substanzen nicht gewährleistet werden kann. Außerdem ist die Verfügbarkeit in Form von Kalibriergasen in der benötigten Konzentration nicht gegeben. Deshalb werden für die nachfolgenden Auswertungen trotz Ungenauigkeiten die vorliegenden Referenzspektren verwendet.

**Berechnungen (Kalibrierung).** Für die Kalibrierung es ist notwendig verschiedene Konzentrationen der Reinsubstanzen im Nullgas zu messen. Bei den meisten dieser handelt es sich um Flüssigkeiten. Die Messungen finden ausschließlich in der Gasphase statt. Deshalb müssen die Reinsubstanzen in die Gasphase überführt werden. Zu diesem Zweck werden variable Flüssigkeitsvolumenströme berechnet, die einer bestimmten Konzentration der Substanz in der Gasphase bei einer bestimmten Gasflussrate des Nullgases entsprechen. Dazu sind die nachfolgenden vier Grundgleichungen notwendig:

|                               |                                   |                     |
|-------------------------------|-----------------------------------|---------------------|
| Allgemeine Gasgleichung [145] | $p \cdot V_g = n \cdot R \cdot T$ | <b>Gleichung 57</b> |
|-------------------------------|-----------------------------------|---------------------|

|                             |                        |                     |
|-----------------------------|------------------------|---------------------|
| Berechnung der Dichte [145] | $\rho = \frac{m}{V_f}$ | <b>Gleichung 58</b> |
|-----------------------------|------------------------|---------------------|

|                                 |                   |                     |
|---------------------------------|-------------------|---------------------|
| Berechnung der Stoffmenge [145] | $n = \frac{m}{M}$ | <b>Gleichung 59</b> |
|---------------------------------|-------------------|---------------------|

|                                           |                             |                     |
|-------------------------------------------|-----------------------------|---------------------|
| Berechnung der Volumenkonzentration [145] | $c = \frac{V_g}{V_g + V_N}$ | <b>Gleichung 60</b> |
|-------------------------------------------|-----------------------------|---------------------|

Mit p dem Druck (Pa),  $V_g$  dem Volumenstrom ( $\text{L min}^{-1}$ ) der Reinsubstanzen in Gasform, n der Stoffmenge (mol), R der allgemeinen Gaskonstante ( $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$ ), T der Temperatur (K),  $\rho$  der Dichte ( $\text{g L}^{-1}$ ), m der Masse (g),  $V_f$  dem Volumenstrom der Reinsubstanz in flüssiger Form ( $\text{mL min}^{-1}$ ), M der molaren Massen ( $\text{g mol}^{-1}$ ), c der Volumenkonzentration (Vol-%),  $V_N$  dem Volumenstrom des Nullgases ( $\text{L min}^{-1}$ ). Durch Umstellung des allgemeinen Gasgesetzes nach  $V_g$  und Ersetzen der Stoffmenge durch Gleichung 58 und Gleichung 59 erhält man folgenden Ausdruck:

|                                                                                        |                     |
|----------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|
| $V_g = \frac{n \cdot R \cdot T}{p} = \frac{\rho \cdot V_f \cdot R \cdot T}{M \cdot p}$ | <b>Gleichung 61</b> |
|----------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|

Dieser Term kann in Gleichung 60 eingesetzt werden. Da die Konzentration vorgegeben wird, kann die Gleichung nach  $V_f$  umgestellt werden:

$$V_f = \frac{M \cdot p \cdot V_N}{\rho \cdot R \cdot T \cdot \left(\frac{1}{c} - 1\right)} \quad \text{Gleichung 62}$$

Mit Gleichung 62 können die notwendigen Volumenströme für die gewünschten Konzentrationen der Reinsubstanzen im Nullgasstrom berechnet werden. Auf diese Weise können für jede zu kalibrierende Substanz konzentrationsbasierte Kalibrierreihen erstellt werden, wie sie in Tabelle 11 für Methanol aufgeführt ist. Diese werden für jede zu kalibrierende Substanz in dem gewünschten Konzentrationsbereich aufgestellt. Als Temperatur wurde dabei 273,15 K eingesetzt, da der Mass-Flow-Controller für den Nullgasstrom diesen nur für Normbedingungen angibt.

**Tabelle 11 Berechnungstabelle zur Kalibrierreihe des IR-Spektrometers für Methanol.**

| Konzentration |        | Volumenstrom Nullgas | Volumenstrom Methanol |                    |                    |
|---------------|--------|----------------------|-----------------------|--------------------|--------------------|
| ppm           | Vol-%  | L min <sup>-1</sup>  | mL min <sup>-1</sup>  | mL h <sup>-1</sup> | µL h <sup>-1</sup> |
| 10            | 0,001  | 2                    | 0,000036              | 0,002171           | 2,171              |
| 20            | 0,002  | 2                    | 0,000072              | 0,004342           | 4,342              |
| 50            | 0,005  | 2                    | 0,000181              | 0,010855           | 10,855             |
| 75            | 0,0075 | 2                    | 0,000271              | 0,016283           | 16,283             |
| 100           | 0,01   | 2                    | 0,000362              | 0,021711           | 21,711             |
| 150           | 0,015  | 2                    | 0,000542              | 0,032569           | 32,569             |
| 200           | 0,02   | 2                    | 0,000742              | 0,043427           | 43,427             |
| 250           | 0,025  | 2                    | 0,000905              | 0,054287           | 52,287             |
| 300           | 0,03   | 2                    | 0,001086              | 0,065147           | 65,147             |
| 400           | 0,04   | 2                    | 0,001448              | 0,086872           | 86,872             |
| 800           | 0,08   | 2                    | 0,002897              | 0,173813           | 173,810            |

Der Nullgasstrom liegt bei  $2 \text{ L min}^{-1}$ . Für die molare Masse von Methanol wird  $32,04 \text{ g mol}^{-1}$ , für den Druck  $101300 \text{ Pa}$  und für die Dichte  $790 \text{ g L}^{-1}$  eingesetzt. Die Berechnung des Volumenstroms der Flüssigkeit erfolgt in  $\text{mL min}^{-1}$  und wird für die Spritzenpumpe in  $\text{mL h}^{-1}$  oder  $\mu\text{L h}^{-1}$  umgerechnet. Mit den so erhaltenen Parametern und den gewünschten Messzeiten kann anschließend das gewünschte Spritzenvolumen ausgewählt werden. Dazu wird durch den Quotienten verschiedener Spritzenvolumina mit dem Volumenstrom die maximal mögliche Messzeit  $t_{\max}$  errechnet. Es kann nicht davon ausgegangen werden, dass sich mit dem Start der Spritzenpumpe schlagartig konstante Pumpraten einstellen. Weiterhin sind mindestens drei Minuten konstanter Volumenfluss während der Messzeit notwendig. Zur Sicherheit werden die Spritzen deshalb so ausgewählt, dass die Untergrenze für  $t_{\max}$  bei 15 Minuten liegt. Eine Beispielrechnung für die Auswahl der Spritzenvolumina ist für Methanol in Tabelle 12 aufgeführt.

**Tabelle 12** Berechnungstabelle zur maximal möglichen Messzeit  $t_{\max}$  zur Überprüfung der verwendeten Spritzengröße.

| Konzentration | Volumenstrom Methanol | Spritzengröße | Messzeit $t_{\max}$ |
|---------------|-----------------------|---------------|---------------------|
| ppm           | $\text{mL min}^{-1}$  | mL            | min                 |
| 10            | 0,000036              | 0,01          | 276,38              |
| 20            | 0,000072              | 0,01          | 138,19              |
| 50            | 0,000181              | 0,01          | 55,27               |
| 75            | 0,000271              | 0,05          | 184,24              |
| 100           | 0,000362              | 0,05          | 138,18              |
| 150           | 0,000542              | 0,05          | 92,11               |
| 200           | 0,000742              | 0,05          | 69,08               |
| 250           | 0,000905              | 0,05          | 55,26               |
| 300           | 0,001086              | 0,05          | 46,05               |
| 400           | 0,001448              | 0,05          | 34,53               |
| 800           | 0,002897              | 0,05          | 17,26               |

Die Auswahl der Spritzen für die anderen Reinsubstanzen sind in entsprechender Weise ausgelegt. Die einzige Ausnahme stellt dabei Formaldehyd dar, das bereits in Wasser gelöst ist. Zur Berechnung der Kalibrierreihe wird anstelle der Dichte die Massenkonzentration ( $\text{g L}^{-1}$ ) eingesetzt.

**Durchführung (Kalibrierung).** Zur Kalibrierung werden mit der Spritzendosierpumpe die Reinsubstanzen in den Heizblock dosiert, der die Flüssigkeiten in die Gasphase überführt. Mit Stickstoff als Nullgas wird die entsprechende Substanz dann über das beheizte Schlauchsystem in das IR-Spektrometer geleitet. Der Volumenstrom des Trägergases beträgt  $2 \text{ L min}^{-1}$ . Die Dosieraten der Spritzenpumpe werden den Kalibriertabellen entsprechend eingestellt. Der Heizblock an der Spritzenpumpe wird auf den Siedepunkt der zu kalibrierenden Reinsubstanz eingestellt. Die entsprechenden Siedepunkte und die dazugehörigen eingestellten Temperaturen sind in der nachfolgenden Tabelle angegeben.

*Tabelle 13 Siedepunkte und dazugehörige eingestellte Temperaturen am Heizblock der Spritzenpumpe.*

| Reinsubstanz  | Siedepunkt | Temperatur |
|---------------|------------|------------|
| -             | °C         | °C         |
| Wasser        | 100        | 120        |
| Methanol      | 65         | 90         |
| Formaldehyd   | 101        | 105        |
| Ameisensäure  | 25         | 32         |
| Methylformiat | n.a.       | 107        |

Je nach Reinsubstanz muss der Heizblock abweichend auf höhere Temperaturen als die eigentlichen Siedetemperaturen eingestellt werden, um eine gleichmäßige Verdampfung zu gewährleisten und sprunghafte Zu- oder Abnahmen der Konzentrationen in der Gasphase zu vermeiden. Diese Temperaturen wurden durch Vorversuche ermittelt. Um die Gleichmäßigkeit der aufgenommenen Spektren zu überprüfen, werden während der Kalibrierung die Konzentrationen in der Gasphase alle 5 Sekunden unter Verwendung der bereits vorhandenen Referenzspektren aufgenommen.

Dann wird die Zeit bestimmt, die notwendig ist, bis sich gleichbleibende Konzentrationen einstellen. Nach Einstellung einer konstanten Konzentration wird das eigentliche (neue) Referenzspektrum über einen Zeitraum von drei Minuten gemessen. Diese Messdauer ist notwendig, um potenzielle Absorptionsschwankungen auszugleichen. Weiterhin sollte der Aufnahme des Referenzspektrums mindestens die gleiche Messdauer zugewiesen werden, die auch für die eigentlichen Messungen vorgesehen ist. Bei diesen beträgt die Messdauer eine Minute. Zuletzt wird dieses Spektrum als Referenzspektrum für die jeweilige Konzentration der Reinsubstanz in der Software des Messgeräts hinterlegt.

#### **5.4.2 Betrieb des Teststands**

Zur Untersuchung der Kathodenabgase werden drei verschiedene Parameter variiert, um den jeweiligen Einfluss dieser auf die Prozesse an der Kathode zu untersuchen. Diese sind:

1. Methanol-Konzentration an der Anode bei konstantem Volumenstrom von  $0,22 \text{ mL min}^{-1} \text{ cm}^{-2}$   
(0,5; 0,75; 1,00; 2,00 und  $3,00 \text{ mol L}^{-1}$ )
2. Luftvolumenstrom an der Kathode  
(0,037; 0,020; 0,015; 0,010;  $0,005 \text{ mL min}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ )
3. Stromdichte  
(0; 0,10;  $0,14 \text{ A cm}^{-2}$ )

Jeder Messparameter aus der Liste wird mit jedem weiteren aufgeführten Messparameter kombiniert. Die Abgase der Kathode werden während der gesamten Messdauer über die Verbindung, dargestellt in Abbildung 13, in den FT-IR-Gas-Analysator geleitet. Jeder Messpunkt wird für 30 Minuten gehalten, um eine ausreichende Durchspülung der Messzelle zu gewährleisten und nach Veränderung eines Parameters das Einstellen eines Gleichgewichts zu ermöglichen.



### 5.4.3 Auswertung der IR-Spektren

Die Auswertung der Spektren erfolgt nach einmaligem Einsetzen der gewünschten Referenzspektren automatisiert mit der Gerätesoftware CALCMET. Dazu wird in der Software eine Anwendung erstellt, in der alle Referenzspektren der in der Messprobe erwarteten Abbau- oder Nebenprodukte des Methanols eingesetzt werden. Außerdem werden für jede zu untersuchende Substanz bis zu drei Auswertebereiche (Wellenzahlen) angegeben, sodass bei der Auswertung nur die jeweiligen Bereiche in den Spektren verwendet werden. Zur Auswertung werden die aufgenommenen Spektren unter Zuhilfenahme der Software mit den Referenzspektren abgeglichen und für jede Substanz aus den jeweiligen Absorptionen der ausgewählten Spektralbereiche die Konzentrationen errechnet. In der nachfolgenden Tabelle sind die Wellenzahlen angegeben, die charakteristisch für die jeweiligen funktionellen Gruppen der entsprechenden Substanzen sind.

**Tabelle 14 Übersicht der zugewiesenen Spektrenbereiche für die charakteristischen Absorptionsbanden der funktionellen Gruppen der jeweiligen zu quantifizierenden Substanzen.**

| <b>Substanz</b> | <b>Zugewiesene Spektrenbereiche 1, 2 und 3</b> |                        |                        |
|-----------------|------------------------------------------------|------------------------|------------------------|
| <b>-</b>        | <b>cm<sup>-1</sup></b>                         | <b>cm<sup>-1</sup></b> | <b>cm<sup>-1</sup></b> |
| Wasser          | 3401-3200                                      | -                      | -                      |
| Methanol        | 3150-2560                                      | 1150-930               |                        |
| Formaldehyd     | 2850-2550                                      | -                      | -                      |
| Ameisensäure    | 1300-900                                       | -                      | -                      |
| Methylformiat   | 3100-2700                                      | 1160-950               | -                      |
| Dimethylether   | 3450-2550                                      | 2223-1810              | 1380-1190              |
| CO              | 2223-2000                                      | -                      | -                      |
| CO <sub>2</sub> | 2255-2000                                      | -                      | -                      |

Diese Bereiche sind bereits in der Software hinterlegt und konnten durch vorhergehende Arbeiten im Bereich der quantitativen IR-spektroskopischen Analysen von DMFC-Abgasen etabliert werden. Der für Wasser angegebene Bereich liegt unterhalb der symmetrischen OH-Schwingung, die normalerweise bei  $3652\text{ cm}^{-1}$  detektiert wird, wodurch nur ein geringer Anteil der Absorptionsbande für die quantitative Auswertung berücksichtigt wird [51].

Bei Kohlenstoffdioxid liegt der zugewiesene Spektrenbereich unterhalb des Maximums der Absorptionsbande. Es handelt sich dabei um O-C-O-Streckschwingung, die im Normalfall bei  $2349\text{ cm}^{-1}$  detektiert wird. Dadurch kann nur etwa die Hälfte der Absorptionsbande zur Auswertung berücksichtigt werden [51,53]. Der zugewiesene Bereich für die quantitative Bestimmung der CO-Konzentrationen liegt im Bereich der C-O-Streckschwingung. Diese absorbiert für gewöhnlich bei  $2143\text{ cm}^{-1}$  [146]. Für Methanol sind zwei Bereiche definiert. Dabei handelt es sich um die symmetrische und asymmetrische  $\text{CH}_3$ -Streckschwingung und die C-O-Streckschwingung. Letztere liegt normalerweise bei  $1075\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$  [51,53].

Die quantitative Auswertung zur Ameisensäure erfolgt auf Basis der C-O-Streckschwingung bei  $1315\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$ . Diese überlagert teilweise mit der C-O-H-Deformationsschwingung bei  $1440\text{--}1395\text{ cm}^{-1}$  [53]. Methylformiat kann mit Hilfe von zwei definierten Bereichen ausgewertet werden. Dazu wird die symmetrische und asymmetrische  $\text{CH}_3$ -Streckschwingung und die C-O-Streckschwingung genutzt. Letztere wird normalerweise bei  $1200\text{--}1180\text{ cm}^{-1}$  absorbiert [53,147]. Allerdings kann in diesem Fall nur ein Teil der Bande zur Auswertung genutzt werden.

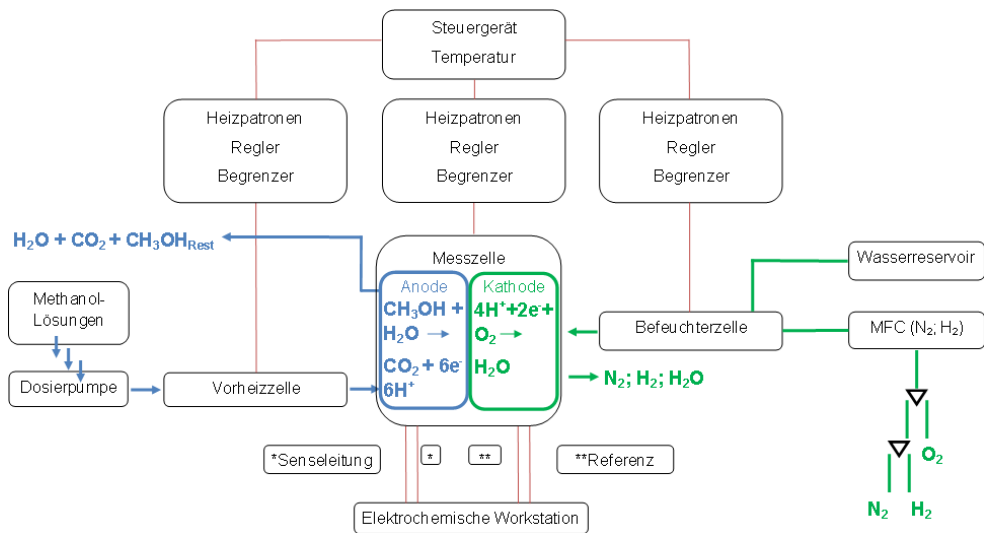
Dimethylether wird ebenfalls über die symmetrische und asymmetrische  $\text{CH}_3$ -Streckschwingung quantifiziert. Im zweiten Bereich der Auswertung sollte keine Absorption vorliegen. Der dritte definierte Bereich liegt oberhalb der asymmetrischen  $\text{CH}_2\text{--O--CH}_2$ -Streckschwingung. Diese wird für gewöhnlich bei  $1150\text{--}1085\text{ cm}^{-1}$  detektiert [147]. Die letzte Komponente, Formaldehyd, wird über die aliphatische C-H-Schwingung quantifiziert. Diese liegt im Bereich  $2830\text{--}2810\text{ cm}^{-1}$  und  $2750\text{--}2720\text{ cm}^{-1}$  als Doppelbande vor [53].

## 5.5 Impedanzspektroskopische Untersuchungen

### 5.5.1 Aufbau und Kalibrierung des Teststands

Mit Hilfe des Teststands in Abbildung 15 ist es möglich, impedanzspektroskopische Einzelzellen- oder Halbzellenmessungen durchzuführen. Dazu ist der Teststand wie folgt konzipiert:

Zur Versorgung der Anode wird die zu untersuchende Zelle wie auch bei den anderen Testständen über eine peristaltische Dosierpumpe (*ISMATEC® REGLO Quick*) mit vorgemischten Methanol-Lösungen versorgt. Die Methanol-Lösungen durchlaufen zuerst eine Vorheizzone, mit der sichergestellt wird, dass die Methanol-Lösung die gewünschte Betriebstemperatur der Messzelle beim Zelleingang hat und die Messzelle somit nicht abkühlt. Die Kathode kann in abwechselnder Reihenfolge mit drei verschiedenen Gasen versorgt werden. Für Halbzellenmessungen kann die Zelle mit Wasserstoff versorgt werden. Über zwei Drei-Wege-Hähne sind zusätzlich Luft für Einzelzellmessungen und Stickstoff zum Spülen der Zelle angeschlossen. Konstruktion und Gasführung sind so ausgelegt, dass nur ein Gas zu jedem Zeitpunkt in die Zelle geleitet werden kann, um die Entstehung eines explosionsfähigen Knallgasgemisches zu verhindern. Kernstück des Teststands ist eine elektrochemische Workstation IM6 von Zahner-elektrik GmbH & Co. KG. Für Stromstärken von über 3 A ( $0,17 \text{ A cm}^{-2}$ ) wird ein zusätzlicher Power Potentiostat PP241 ebenfalls von Zahner-elektrik GmbH & Co. KG angeschlossen, der Messungen von 3 bis 40 A ( $0,17$  bis  $2,26 \text{ A cm}^{-2}$ ) zulässt. Die Zelle wird mit jeweils vier Anschlüssen mit der elektrochemischen Workstation verbunden. Jeweils ein Anschluss an Anode und Kathode für die Verbindung mit dem internen Potentiostaten der Workstation, ein Anschluss an der Anode als Sense-Leitung für die Messung der Potential- oder Stromstärkeänderung (abhängig von der Messmethode) und ein Anschluss für die Referenzelektrode. Bei dieser handelt es sich für gewöhnlich um eine externe Normalwasserstoffelektrode. Als Befeuchterzelle wird ein Standardzellendesign, wie in Abbildung 10 dargestellt, verwendet. Dabei wird die MEA durch eine Nafion 115 Membran ersetzt. Über ein Wasserreservoir wird die Befeuchterzelle permanent mit Wasser versorgt, das bei Verbrauch über einen hydrostatischen Druck die Befeuchterzelle kontinuierlich nachversorgt. Zum Einstellen der relativen Luftfeuchtigkeit in der Messzelle (Kathode) ist die Temperatur der Befeuchterzelle über das Temperaturreglergerät mit Hilfe von Heizpatronen steuerbar.



**Abbildung 15** Schematische Darstellung des Teststands zur Durchführung von Experimenten zur elektrochemischen Impedanzspektroskopie.

**Kalibrierung.** Vor dem Betrieb des Teststands werden alle notwendigen Komponenten des Systems kalibriert. Diese sind folgende:

- Peristaltikpumpe *ISMATEC® REGLO Quick*
  - Methanol-Lösungen
- Mass-Flow-Controller *Analyt-MTC®*
  - Wasserstoff
  - Luft
  - Stickstoff

Die kontrollierte Dosierung der Peristaltikpumpe wird über einen Bereich von 0,27 bis 5,23 U min<sup>-1</sup> (in Inkrementen von 0,62 U min<sup>-1</sup>) der jeweiligen Methanol-Lösung für jeweils 60 Sekunden kalibriert. Das beförderte Volumen an Methanol-Lösung wird in einem teilverschlossenen Auffanggefäß für die jeweilige Messdauer gesammelt und gravimetrisch bestimmt. Über den Umrechnungsfaktor der Dichte wird unter Berücksichtigung der Raumtemperatur das beförderte Volumen bestimmt. Jede Messung wird drei Mal wiederholt, um daraus einen Mittelwert inklusive Standardabweichung zu bestimmen. Aus den erhaltenen Werten wird eine Kalibriergrade erstellt, mit deren Hilfe anschließend jede gewünschte Volumenflussrate eingestellt werden kann. Der Mass-Flow-Controller kann durch das dazugehörige Steuergerät mit relativen Werten von 0 bis 100 % geregelt werden.

Zur Kalibrierung der Volumenströme werden, abhängig vom Gas, Messungen von 0 bis 100 % in 5 %-Schritten durchgeführt. Zur Bestimmung des Gasflusses wird ein ANALYT-MTC Massenflussmesser der Serie 358 genutzt. Auf diese Weise werden, wie bereits bei den Volumenflüssen der Methanol-Lösungen, Kalibriergraden für alle Gase und einsetzbaren Luftvolumenströme von mindestens  $50 \text{ mL min}^{-1}$  bis  $1000 \text{ mL min}^{-1}$  erstellt.

### 5.5.2 Betrieb des Teststands

Die elektrochemische Impedanzspektroskopie wird für die Charakterisierung von zwei Komponenten eingesetzt.

- Zum einen werden Prozesse an der Kathode untersucht. Dieser Teil der Charakterisierungen ist noch einmal aufgeteilt in Einzelzellmessungen und Halbzellenmessungen.
- Zum anderen werden die Einflüsse der Membran auf die ohmschen Widerstände in der Zelle bestimmt. Dieser Bereich der Charakterisierungsmethode wird insbesondere in den Kapiteln der Membranfertigung und Membrancharakterisierung eingesetzt.

Für beide Bereiche gibt es unterschiedliche experimentelle Vorgehensweisen, die jedoch mit dem vorher beschriebenen Setup des Teststands realisiert werden können.

**Einzelzellmessungen.** Alle Untersuchungen werden mit dem Thales Software Package der elektrochemischen Workstation IM6 gesteuert und erfolgen nach der folgenden Prozedur: Die Spektren werden mit einer Spannungsamplitude von 10 mV in einem Frequenzbereich zwischen 50 mHz und 50 kHz aufgenommen. Unter 66 Hz werden vier Messpunkte pro Dekade aufgenommen, über 66 Hz acht. Variable Parameter sind Stromdichte, Temperatur, Methanol-Konzentration, anodischer und kathodischer Volumenstrom. Die exakten Parameter sind in Tabelle 15 aufgelistet. Dabei wird nur jeweils ein Parameter verändert, während alle anderen konstant gehalten werden. Aus der Kombination dieser werden die entsprechenden Messreihen generiert. Auf Basis der angegebenen Messparameter ergeben sich Kombinationen von variablen und konstanten Parametern, die zu fünf Messreihen führen. Diese sind in Tabelle 16 aufgeführt.

**Tabelle 15 Variable Parameter bei der Durchführung von impedanzspektroskopischen Charakterisierungen von Kathoden.**

| Parameter                                        | Einheit              | -     |
|--------------------------------------------------|----------------------|-------|
| Temperatur                                       | °C                   | 30    |
|                                                  |                      | 50    |
|                                                  |                      | 70    |
| Stromdichte                                      | mA cm <sup>-1</sup>  | 0     |
|                                                  |                      | 50    |
|                                                  |                      | 150   |
| Methanol-Konzentration                           | mol L <sup>-1</sup>  | 0,5   |
|                                                  |                      | 0,75  |
|                                                  |                      | 1,00  |
| Anodischer Volumenstrom<br>$\dot{V}_{Anode}$     | mL min <sup>-1</sup> | 0,658 |
|                                                  |                      | 1,316 |
|                                                  |                      | 1,974 |
|                                                  |                      | 3,880 |
| Kathodischer Volumenstrom<br>$\dot{V}_{Kathode}$ | mL min <sup>-1</sup> | 176   |
|                                                  |                      | 415   |
|                                                  |                      | 653   |

**Halbzellenmessungen Anode.** Im Falle von Halbzellenmessungen werden alle in Tabelle 16 aufgeführten Messreihen, bis auf die Variation des Kathodenstroms, wiederholt, indem der kathodische Gasstrom von Luft auf Wasserstoff (50 mL min<sup>-1</sup>) umgestellt wird. Beim Betrieb mit Wasserstoff wird die Kathode als dynamische Wasserstoff- und Referenzelektrode für die Anode eingesetzt. Alle anderen Messparameter entsprechen denen in Tabelle 15 und Tabelle 16.

**Tabelle 16 Übersicht der Messreihen, die sich aus der Kombination der Parameter in Tabelle 15 ergeben.**

| <b>Methanol-Konzentration</b><br><br>$c$ | <b>Anodischer Volumenstrom</b><br><br>$\dot{V}_{Anode}$ | <b>Kathodischer Volumenstrom</b><br><br>$\dot{V}_{Kathode}$ | <b>Stromdichte</b><br><br>$i$ | <b>Temperatur</b><br><br>$T$ |
|------------------------------------------|---------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|-------------------------------|------------------------------|
| mol L <sup>-1</sup>                      | mL min <sup>-1</sup>                                    | mL min <sup>-1</sup>                                        | mA cm <sup>-1</sup>           | °C                           |
| $c$ variieren                            | 3,88                                                    | 653                                                         | 2,65                          | 70                           |
| 0,75                                     | $\dot{V}_{Anode}$ variieren                             | 653                                                         | 2,65                          | 70                           |
| 0,75                                     | 3,88                                                    | $\dot{V}_{Kathode}$ variieren                               | 2,65                          | 70                           |
| 0,75                                     | 3,88                                                    | 653                                                         | $i$ variieren                 | 70                           |
| 0,75                                     | 3,88                                                    | 653                                                         | 2,65                          | $T$ variieren                |

### 5.5.3 Simulationen

Alle experimentell erhaltenen Spektren werden mit Simulationen ausgewertet. Dazu werden jeweils Ersatzschaltbilder mit Elementen wie Kapazitäten, Induktivitäten und Widerständen erstellt. Hierbei stellt jedes Element einen Prozess in den Elektroden oder Membranen dar. Mit Hilfe dieses Ersatzschaltbildes werden Fits der ermittelten Impedanzspektren erstellt, die dann zur weiteren Auswertung genutzt werden.

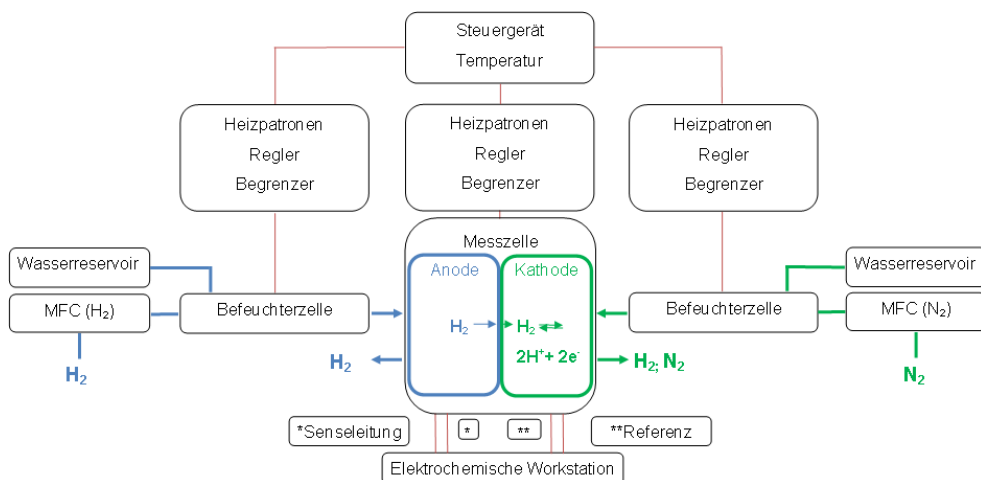
## 5.6 Potentiodynamische Untersuchungen

Abgesehen von der elektrochemischen Impedanzspektroskopie werden weitere potentiodynamische Messungen vorgenommen, die in diesem Kapitel zusammengefasst werden.

### 5.6.1 Aufbau und Kalibrierung des Teststands

Beim Teststand der weiteren potentiodynamischen Messmethoden handelt es sich um einen parallelen Aufbau zu den impedanzspektroskopischen Messungen. Im Gegensatz zu diesem Konzept wird die Anode jedoch ebenfalls mit einer Befeuchterzelle verbunden. Über einen MFC wird ein Zugang zu Wasserstoff an der Anode ermöglicht.

Die Kathode (in diesem Fall als Counter bezeichnet) wird ausschließlich mit einer Stickstoffzufuhr verbunden. Alle anderen Komponenten entsprechen dem Aufbau wie er in Abschnitt 5.5.1 zum Teststand der impedanzspektroskopischen Untersuchungen beschrieben ist. Der finale Aufbau ist in Abbildung 16 dargestellt. Für alle nachfolgenden Messmethoden ist die Kalibrierung der Mass-Flow-Controller notwendig. Diese werden nach der vorher beschriebenen Vorgehensweise kalibriert.



**Abbildung 16 Schematische Darstellung des Teststands zur Durchführung von potentiodynamischen Messungen wie Cyclovoltammetrie oder Lineare-Sweep-Voltammetrie.**

## 5.6.2 Cyclovoltammetrie (CV)

Experimente im Bereich der Cyclovoltammetrie werden zur Bestimmung von elektrochemisch aktiven Oberflächen (ECSA) und für beschleunigte Alterungstests (ADT) von Katalysatoren mit Hilfe von Potenzialzyklen (PC) eingesetzt. Die experimentellen Protokolle sehen wie folgt aus.

**ECSA.** Zur Bestimmung der ECSA wird die Anode mit befeuchtetem Wasserstoff gespült ( $200 \text{ mL min}^{-1}$ ;  $25^\circ \text{C}$ ;  $100 \text{ rH}$ ). Die Kathode wird mit befeuchtetem Stickstoff ( $200 \text{ mL min}^{-1}$ ;  $25^\circ \text{C}$ ;  $100 \text{ rH}$ ) gespült, bis ein Zellpotenzial von etwa  $0,1 \text{ V}$  erreicht ist. Dann wird die Volumenflussrate des Stickstoffs auf  $50 \text{ mL min}^{-1}$  gesenkt. Zur Durchführung der Messung wird ein Potenzialbereich von  $0,05\text{-}1,05 \text{ V}$  bei einer Scanrate von  $20 \text{ mV s}^{-1}$  drei Mal abgefahren und der resultierende Strom gemessen.



**Potenzialzyklen.** Um Brennstoffzellenkatalysatoren für einen langfristigen Einsatz im Automobilsektor zu testen, empfiehlt das FCCJ (Fuel Cell Commercialization Conference of Japan) bis zu 400.000 Zyklen bei einer Zykluszeit von 6 Sekunden und einem Potenzialbereich zwischen 0,6 und 1,0 V (Load Cycle), wobei sie von der Dreieckspannungsmethode abweichen, um eine quadratische Methode zu nutzen, und die Spannung für jeweils drei Sekunden bei 0,6 und 1,0 V halten [148]. Alinejad *et al.* schlagen darüber hinaus eine gemischte Prozedur zwischen 0,6 und 1,0 V sowie 1,0 und 1,5 V vor, um den Einsatz unter Last und das Startup-Shutdown-Szenario in Kombination abzubilden [149]. Hierbei handelt es sich jedoch eher um Versuche für den finalen, langfristigen Einsatz in konkreten Mobilitätsanwendungen, die über erste grundlegende Tests weit hinausgehen. In dieser Arbeit werden zur Durchführung der beschleunigten Alterungstests (ADT) die Anode mit befeuchtetem Wasserstoff ( $200 \text{ mL min}^{-1}$ ;  $65^\circ\text{C}$ ) und die Kathode mit befeuchtetem Stickstoff ( $50 \text{ mL min}^{-1}$ ;  $65^\circ\text{C}$ ) gespült. Die Zelltemperatur beträgt  $70^\circ\text{C}$ , sodass sich eine relative Luftfeuchtigkeit von 85 % in der Zelle ergibt. Nachdem ein Zellpotenzial von etwa 0,1 V erreicht ist, wird ein Potenzialzyklus (PC) von 0,8-1,3 V mit einer Scanrate von  $20 \text{ mV s}^{-1}$  abgefahren. Dieser Zyklus wird 250 mal wiederholt. Diese Prozedur wird viermal wiederholt (1000 Zyklen).

### 5.6.3 Lineare Sweep Voltammetrie (LSV)

Die LSV wird zur Überprüfung von Wasserstoffpermeation durch Nafion-Membranen angewandt. Die experimentelle Vorgehensweise entspricht der Beschreibung zu CV-Experimenten, mit dem Unterschied, dass ein linearer Potenzial-Sweep zwischen 0 und 0,6 V mit einer Scanrate von  $5 \text{ mV s}^{-1}$  und einer Auflösung von 1 mV angewandt wird.

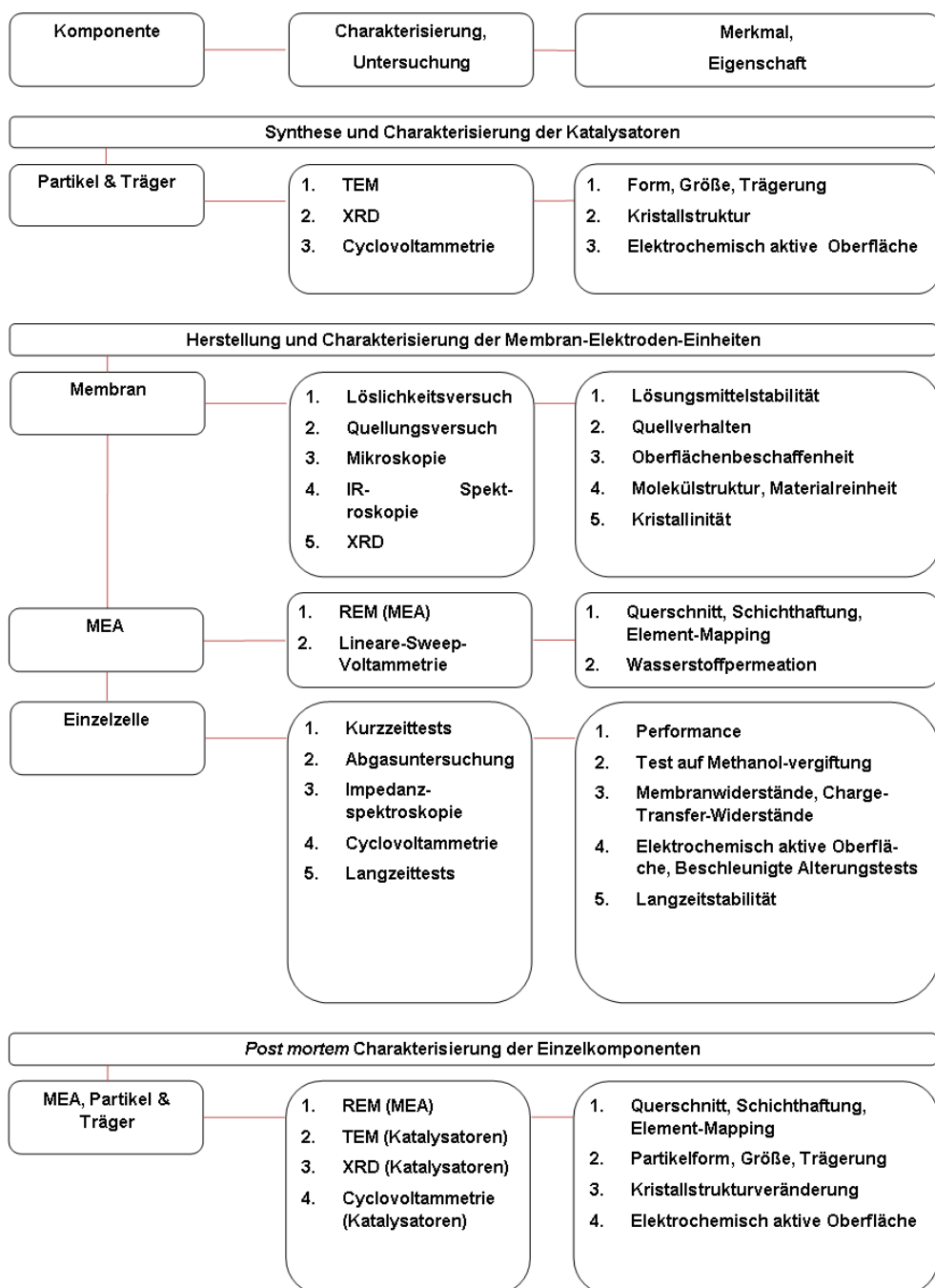
## 5.7 Charakterisierungskonzept der Membran-Elektroden-Einheit

In den vorhergehenden Abschnitten des Kapitels sind alle experimentellen Techniken zusammengefasst, die zur Charakterisierung der hergestellten MEAs eingesetzt werden. Aus einer Kombination dieser Techniken wurde ein für diese Arbeit entwickeltes Charakterisierungskonzept etabliert, das in Abbildung 17 schematisch dargestellt ist. Im ersten Abschnitt werden die verschiedenen PtNi-Nanopartikel mit Hilfe von TEM und XRD auf ihre Partikelgröße und -form überprüft.

Weiterhin wird ihre Kristallstruktur charakterisiert. Die Membranen werden zunächst mikroskopisch auf ihre Oberfläche untersucht. Mit Hilfe von IR-Spektroskopie werden Verunreinigungen in der Membran identifiziert. Mit Löslichkeitsversuchen wird die Stabilität in Lösung bewertet und mit Hilfe von Quellungsversuchen das Quellungsverhalten der Membranen analysiert. Außerdem werden XRD-Untersuchungen durchgeführt, um den relativen Kristallinitätsgrad der Membranen zu messen. Die Membranen werden anschließend verwendet, um sie mit dem Katalysatormaterial und GDLs zu MEAs zu verarbeiten. Hierbei werden noch nicht getestete Proben im Querschnitt mikroskopiert (REM), um Einflüsse der Herstellung auf die verschiedenen Schichten im System und eine Verteilung der Elemente (Platin, Nickel und Ruthenium) vor der Nutzung der MEAs zu visualisieren (Element-Mapping). Anschließend werden sie nach einem bestimmten Protokoll eingefahren und auf ihre Performance getestet. MEAs mit unterschiedlichen Katalysatoren auf der Kathode werden gezielt auf die Reaktion bei Methanol-Vergiftungen getestet, indem eine IR-spektroskopische Gasphasenanalyse durchgeführt wird.

Um die Wasserstoffpermeation verschiedener Membranen zu messen, wird die Lineare-Sweep-Voltammetrie eingesetzt. Mit Hilfe der elektrochemischen Impedanzspektroskopie wird der Beitrag verschiedener Membrantypen zu den ohmschen Widerständen einer Einzelzelle festgestellt. Weiterhin wird durch die Anwendung dieser Technik der Einfluss verschiedener Kathoden auf die Charge-Transfer-Widerstände bei der Sauerstoffreduktionsreaktion im Brennstoffzellenbetrieb in Abhängigkeit verschiedener Betriebsparameter charakterisiert.

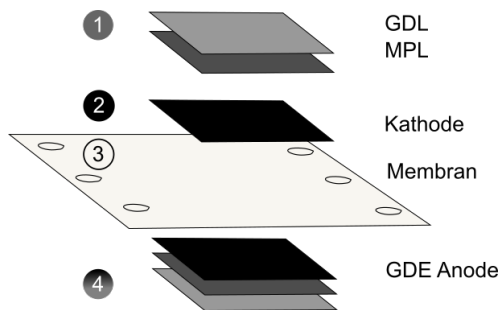
Mit Hilfe der Cyclovoltammetrie wird eine Bestimmung der elektrochemisch aktiven Oberflächen der Kathoden vorgenommen, um den Einfluss verschiedener Elektrodenrezepturen zu bestimmen. Gleichzeitig wird diese Technik genutzt, um die Zellen 1000 Potenzialzyklen zu unterziehen und so eine beschleunigte Alterung der Katalysatoren hervorzurufen. Parallel dazu werden manche Zelltypen, die alle vorhergehenden Tests durchlaufen haben, Langzeittests von mindestens 1000 h unterzogen, um die Langzeitstabilität der gesamten MEA zu prüfen. Nach dem Durchlaufen aller Teststadien werden die Kathoden bestimmter MEAs rückgewonnen, um eine nochmalige Charakterisierung des Katalysatormaterials vorzunehmen, die bereits vor der Verarbeitung zu Elektroden oder MEAs durchgeführt wurde. Auf diese Weise werden Vorher-nachher-Vergleiche der Katalysatoren ermöglicht.



**Abbildung 17** Schematische Darstellung des Charakterisierungskonzepts der Partikel, Membranen, Elektroden und Membran-Elektroden-Einheiten vor, während und nach der Verarbeitung und Belastung.

## 6 Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel sollen alle Ergebnisse und Erkenntnisse dargestellt und diskutiert werden, die bei der Einführung von platin-nickelhaltigen Membran-Elektroden-Einheiten erlangt wurden. Dabei werden die verschiedenen Aspekte der Herstellungsmethode für Elektroden, über Rezepturen, die Katalysatortypen sowie deren Trägermaterialien bis hin zur Betrachtung einer kompletten MEA-Fertigung und die Langzeitstabilität einzelner Komponenten diskutiert. Der prinzipielle Aufbau einer MEA ist in Abbildung 18 dargestellt. Die platin-nickelhaltigen Katalysatoren werden für die Nutzung in der Kathode (Komponente 2 Abbildung 18) eingesetzt.



**Abbildung 18** Schematischer Aufbau einer Membran-Elektroden-Einheit wie in dieser Arbeit genutzt. 1 GDL mit hydrophobierter MPL; 2 eigens hergestellte Kathode; 3 Membran kommerziell (Nafion 115) oder eigens hergestellt (s. 6.4 Vergleich von Membrantypen); 4 In-house bezogene Anoden GDE mit MPL.

### 6.1 Vergleich der Herstellungsmethoden

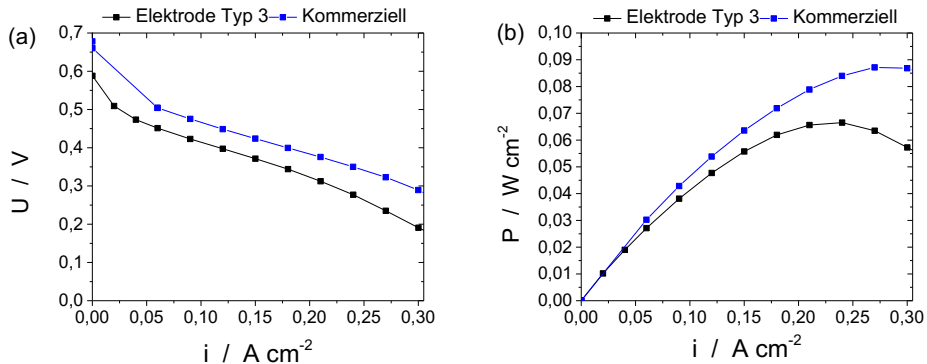
Wie im experimentellen Teil (Kapitel 4.3) bereits beschrieben, werden zur Herstellung von Elektroden verschiedene Techniken angewendet. Bevor elektrochemische Untersuchungen am Katalysator, den Elektroden, der Membran oder der MEA vorgenommen werden konnten, musste sichergestellt werden, dass die Elektrodenherstellung reproduzierbar war. Dies ist notwendig, um zu gewährleisten, dass Unterschiede bei den darauffolgenden Charakterisierungen auf Veränderungen der Komponenten, Elektrodenzusammensetzungen oder Materialeigenschaften zurückzuführen sind und nicht auf herstellungsbedingte Abweichungen. Zunächst wurde zur Elektrodenproduktion das Rakeln verwendet, um mit einfachen Mitteln schnell Elektroden zu erhalten. Hierzu wurden verschiedene Elektrodenpasten hergestellt, die in Tabelle 17 zusammengefasst.

Die Pasten basieren auf Katalysatorpulver bestehend aus 33 Gew.-% PtNi auf 67 Gew.-% Kohlenstoffträger Vulcan XC72. Das Verhältnis von Platin zu Nickel liegt durchschnittlich bei 96 Gew.-% Pt zu 4 Gew.-% Ni. Die Pasten wurden auf glasfaserverstärkte PTFE-Folie gerakelt und anschließend bei Temperaturen zwischen Raumtemperatur und 60 °C getrocknet. Nach dem Heißverpressen mit einer anodischen GDE und einer kathodenseitigen GDL zu einer MEA wurden erste Einzelzellentests durchgeführt.

**Tabelle 17 Zusammensetzung der Elektrodenpasten auf Basis von PtNi-Nanopartikeln zur Herstellung von Elektroden durch Rakeln.**

| <b>Elektrode</b> | <b>Katalysatorpulver</b> | <b>Wasser</b> | <b>2-Propanol</b> |
|------------------|--------------------------|---------------|-------------------|
| <b>Paste</b>     | <b>[g]</b>               | <b>[g]</b>    | <b>[mL]</b>       |
| 1                | 1,0                      | 0             | 10,0              |
| 2                | 1,0                      | 2,5           | 7,0               |
| 3                | 1,0                      | 4,5           | 5,5               |
| 4                | 1,0                      | 5,0           | 6,0               |

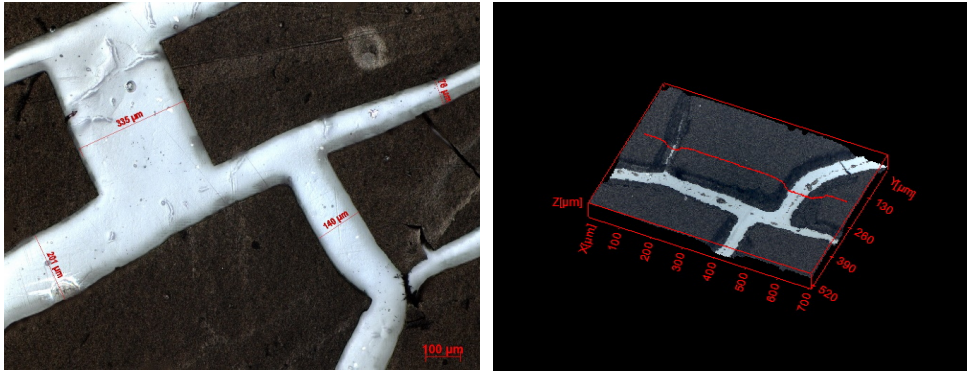
In Abbildung 19 sind die Kennlinien einer MEA dargestellt, die im Rahmen von ersten Testreihen hergestellt wurde. Diese basiert auf Paste 3. Mit einer Katalysatorbeladung von  $0,278 \text{ mg cm}^{-2}$  PtNi auf der Kathode und  $3,0 \text{ mg cm}^{-2}$  PtRu auf der Anode, verglichen zu  $1,5 \text{ Pt}$  und  $4,5 \text{ mg cm}^{-2}$  PtRu einer kommerziellen MEA von Johnson Matthey plc erbringt die selbst hergestellte MEA vergleichsweise gute Leistungen, die als Basis für detaillierte Charakterisierungen dienen könnte.



**Abbildung 19** U-I- und P-I-Kennlinie einer MEA hergestellt mit Elektrode Typ 3 als Kathode ( $0,278 \text{ mg cm}^{-2}$ ), Nafion 115 und Standardanode ( $3,0 \text{ mg cm}^{-2}$ ). Im Vergleich dazu eine kommerzielle MEA von Johnson Matthey plc mit circa  $1,5 \text{ mg cm}^{-2}$  Platin auf der Kathode und  $4,5 \text{ mg cm}^{-2}$  Platin-Ruthenium auf der Anode.

Allerdings muss sichergestellt werden, dass die Elektroden und die MEAs mit gleichbleibender Qualität reproduziert werden können. Wie in Abbildung 20 dargestellt, ergeben sich bei der Trocknung der Elektroden, die mittels Rakeln auf PTFE-Folien hergestellt wurden, Risse in der Elektrodenoberfläche. Dabei handelt es sich um ein bekanntes Phänomen [77,150]. In dem hier dargestellten Fall sind die Risse so tief, dass keine zusammenhängende Elektrodenschicht vorliegt, sondern eine Ansammlung von Elektrodenteilen (Flakes). Im dargestellten Ausschnitt ist zu erkennen, dass die Risse teilweise mehrere hundert Mikrometer breit sind. Dieses Problem führte darüber hinaus dazu, dass es nicht nur zur Rissbildung, sondern auch zur Delamination der einzelnen Schollen vom Decal-Transfer-Sheet kam. Dies führt zu Inhomogenitäten und Defekten in der Elektrodenschicht, da nicht mehr alle Stellen der gesamten Elektrodengeometrie mit Elektrodenmaterial belegt waren.

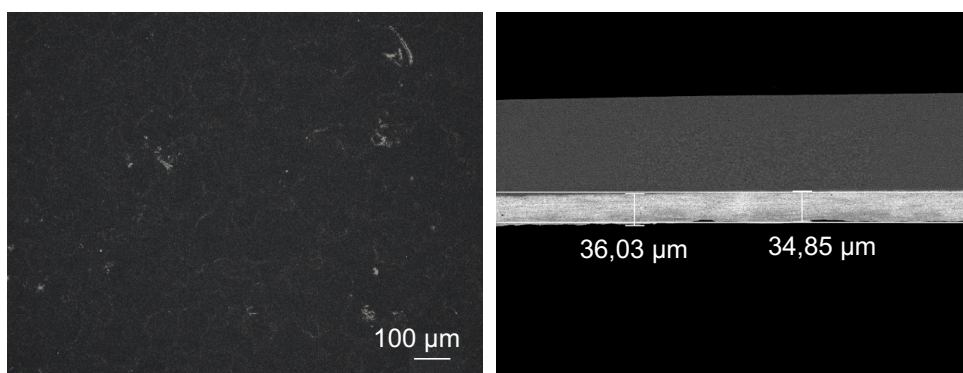
Die in dieser Arbeit genutzten Nassschichtdicken liegen bei 240 bis  $375 \text{ }\mu\text{m}$ , da aufgrund des geringen Katalysatoranteils im Pulver hohe Schichtdicken erforderlich sind, um die gewünschten Belegungen zu erreichen. Die hier verwendeten Schichtdicken führen nach Tests von Scheepers *et al.* unter allen von ihnen untersuchten Bedingungen zur Rissbildung [77]. Da es während der Trocknung außerdem zu einer Anreicherung von Wasser kommt, steigt nach Scheepers *et al.* die Oberflächenspannung der trocknenden Schicht, was die Rissbildung in der Elektrode zusätzlich fördert [77].



**Abbildung 20 Ergebnisse der Untersuchung von Elektroden, die durch Rakeln hergestellt und anschließend auf eine Nafion 115 heißverpresst wurden. Links ein Ausschnitt aus der Elektrode zur Auswertung der entstandenen Rissbreiten, rechts eine zusätzliche Auswertung des Höhenprofils.**

Basierend auf dieser Erkenntnis wurde das Wasser vollständig durch 2-Propanol ersetzt (Elektrodenpaste 1). Dies war jedoch nicht ausreichend, um die Rissbildung und Delamination der Schollen zu verhindern. Zur weiteren Überprüfung wurden Wasser/Alkohol-Kombinationen getestet, bei denen höher siedende Alkohole wie 2-Butanol und 1-Pentanol verwendet wurden. Auch hier konnten vergleichbare Kennlinien wie bei Elektroden auf Basis von 2-Propanol erzielt werden. Allerdings ließ sich auch bei diesen eine Rissbildung mit anschließender Delamination nicht verhindern. Wie Kumano *et al.* zeigen konnten, sind rissfreie Elektroden jedoch zwingend notwendig, da Risse einen negativen Einfluss auf die Leistungsfähigkeit und Langlebigkeit der Elektroden haben [78]. Weiterhin sollten die Elektroden laut Singh *et al.* möglichst defektfrei sein, um eine lokale mechanische Verstärkung der Membran zu gewährleisten [81]. Da im Kontext dieser Arbeit nicht nur die Kathode als einzelne Komponente, sondern die gesamte Membran-Elektroden-Einheit betrachtet wird, ist eine reproduzierbare Elektrode eine zwingende Voraussetzung. Die Herausforderung der Rissbildung soll in der Folge mit Hilfe der Ultraschallsprühtechnik behoben werden. Dabei wird auf ein kontinuierlich beheiztes Substrat (z.B. PTFE-Folie oder Membran) ein mit Ultraschall erzeugtes Aerosol (Katalysatordispersion) schichtweise aufgetragen, bis die gewünschte Beladung mit Katalysatormaterial erreicht ist. Durch das Beheizen des Substrats wird jede aufgetragene Schicht noch vor der Auftragung der nächsten getrocknet. Auf diese Weise kommt es nicht zur Bildung von kritischen Nassschichtdicken und auch nicht zu Trocknungsverläufen, bei denen Wasser in der Elektrode angereichert werden könnte.

Abbildung 21 zeigt beispielhafte Ergebnisse dieser Vorgehensweise. Links ist eine Aufsicht auf die hergestellte Elektrode zu sehen. Diese weist keine Risse auf, die mit Hilfe optischer Mikroskopie nachweisbar sind. Rechts ist die Profilaufnahme der halbseitig beschichteten Membran, aufgenommen mit einem Rasterelektronenmikroskop, dargestellt. Diese Aufnahme zeigt, dass die Anforderung an eine gleichmäßige Verteilung des Elektrodenmaterials auf der Membran deutlich besser gewährleistet werden kann, als dies durch die Herstellung durch den Rakelprozess und anschließendes Heißverpressen in diesem Fall möglich gewesen wäre.

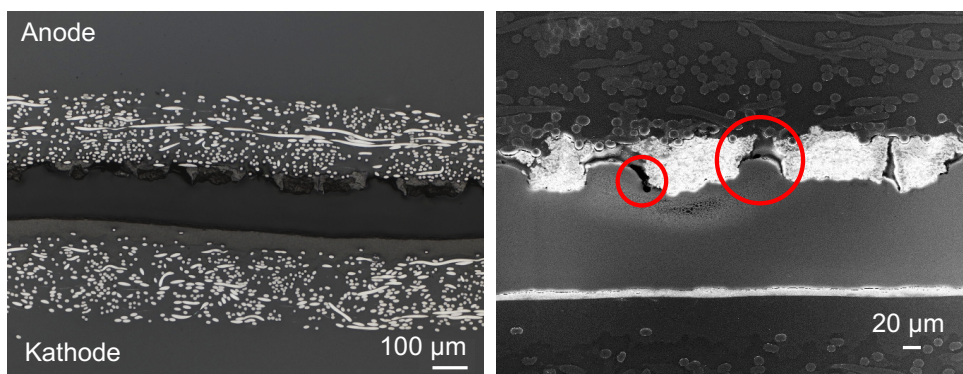


**Abbildung 21** Ergebnisse der Untersuchung von Elektroden, die durch Ultraschallsprühen auf eine Nafion 115 hergestellt wurden. Links ein Ausschnitt aus der Oberflächenuntersuchung der Elektrode (Optische Mikroskopie), rechts ein Ausschnitt aus dem Profil der halbseitig beschichteten Membran (REM) zur Überprüfung der gleichmäßigen Verteilung des Elektrodenmaterials auf der Membran.

Desweiteren wird ein zusätzlicher Vorteil der direkten Ultraschallbeschichtung gegenüber dem Decal-Transfer oder dem Verpressen von GDEs deutlich, wenn die vollständige MEA rasterelektronenmikroskopisch untersucht wird. In Abbildung 22 sind die Ergebnisse der Untersuchungen in zwei verschiedenen Vergrößerungen dargestellt. Besonders in der rechten Abbildung ist deutlich zu erkennen, dass es durch das Heißverpressen der GDE bei hohen Beladungen zu einem Aufbrechen der Katalysatorschicht und zu Deformationen in der Membran kommt, die durch den Druck beim Verpressen in die Risse der Elektrode gedrückt wird. Abgesehen von dem zuvor erwähnten Nachteil, dass es zu einer Schwächung der Membran kommen kann, können die mit Katalysator unbelegten Stellen nicht elektrochemisch aktiv sein. Wie weiterhin zu sehen ist, kommt es durch die massiven Deformationen der Membran auch zu Delaminationen an der Membran-Elektroden-Grenzfläche.



Delaminationen zwischen Membran und Elektroden führen zu längeren Wegen für die Protonen zur Dreiphasengrenze und somit zu höheren ohmschen Widerständen [82]. Lineare Steigerungen des relativen Flächenanteils ( $A/A_{\text{gesamt}}$ ) der Delaminationen resultieren in einem nahezu exponentiellen Anstieg des relativen Widerstands ( $R/R_0$ ) [82]. Diese Probleme können durch eine direkte Beschichtung der Membran, wie unter anderem von Sun *et al.* gezeigt [138], umgangen werden. Eigene Vorversuche zeigten außerdem, dass es selbst bei deutlich dickeren Schichten nicht zu derartigen Defekten, wie sie beim Heißpressen zu sehen sind, kommt. Auf Basis der hier aufgeführten Gründe werden alle Kathoden für die nachfolgenden Charakterisierungen und Tests durch Direktbeschichtung der Membran mittels Ultraschallsprühen hergestellt. DMFC-Anoden wurden bereits in vorhergehenden Arbeiten an diesem Institut entwickelt und weisen trotz der beschriebenen Phänomene sehr gute elektrochemische Eigenschaften auf. Voruntersuchungen mit Hilfe der Impedanzspektroskopie haben gezeigt, dass die Anoden vergleichbare Eigenschaften wie kommerzielle Anoden haben. Da der Fokus auf der Etablierung von nickelhaltigen Platinkatalysatoren in der Kathode liegen soll, werden die zuvor institutsseitig entwickelten Anoden für alle MEAs verwendet. Damit entsprechen alle nachfolgend charakterisierten MEAs Konzept 4 der Fertigungskonzepte aus Kapitel 4.6.



**Abbildung 22 Rasterelektronenmikroskopische Querschnittsuntersuchung einer fertigen MEA in zwei verschiedenen Vergrößerungen, bei der die Kathode durch Ultraschallsprühen auf die Membran aufgesprüht und die mit Rakeltechnik hergestellte Anode als GDE heißverpresst wurde. Die weißen (links) und grauen (rechts) Punkte und Fasern oben und unten in der jeweiligen Darstellung sind die Kohlenstofffasern der Gasdiffusionsschicht. Die rot markierten Stellen zeigen die im Text zuvor beschriebenen Delaminationen zwischen Anode und Membran.**

## 6.2 Vergleich der Elektrodentypen

Zur Etablierung von nickelhaltigen Platinkatalysatoren als Kathodenmaterial sollen die Einflüsse der verschiedenen Komponenten in der Elektrodentinte oder der Elektrode untersucht werden. Dazu wurden drei Aspekte ausgewählt: Zum einen der Einfluss des Ionomergehalts in der Elektrode, zum anderen der Einfluss des Wasser-Propanol-Verhältnisses. Zuletzt soll eine Diskussion über die Optimierung der Elektroden in Bezug auf die Katalysatorbelegung geführt werden.

### 6.2.1 Variation der Elektrodentinten

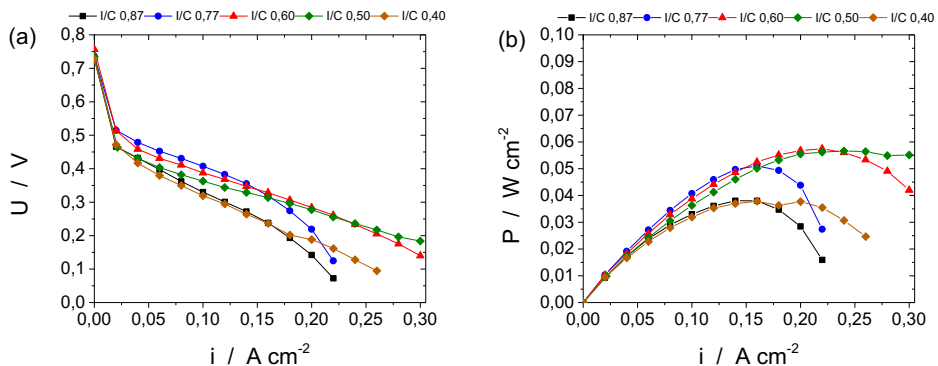
Der richtige Ionomeranteil in einer Elektrode ist unter anderem wichtig, um die maximale elektrochemisch aktive Oberfläche (ECSA)<sup>7</sup> zu generieren [151], ohne dabei die Poren des Katalysatorträgers zu verschließen, die Katalysatoroberfläche zu versiegeln oder die Pfade der Elektronenleitung in der Elektrode zu unterbrechen [152]. Der Ionomeranteil in einer Elektrode wird in dieser Arbeit anders als bei Katalysatoren nicht mit  $\text{mg cm}^{-2}$  angegeben, sondern als Verhältnis zum Kohlenstoffanteil (I/C, engl. Ionomer-to-Carbon Ratio). Grund dafür ist, dass nicht zwangsläufig die absolute Belegung mit Ionomer ausschlaggebend ist, sondern die Verhältnisse von Katalysator, Kohlenstoff und Nafion zueinander. Da hierbei besonders die ionische und die elektrische Leitfähigkeit relevant sind, wird das gravimetrische Verhältnis<sup>8</sup> von Nafion und Kohlenstoff gegenüber dem von Nafion und Katalysator bevorzugt. Basierend auf Arbeiten von Glösen *et al.* [121] wurden im Rahmen von Vorversuchen schon Tests mit verschiedenen Ionomergehalten durchgeführt. Glösen *et al.* stellten in ihren Arbeiten fest, dass relative Ionomeranteile (I/C) zwischen 0,26 und 0,79 das Volumen der Nanoporen nicht drastisch reduzieren [121]. Darauf aufbauend wurden, beginnend bei einem I/C-Verhältnis von 0,5, die Ionomeranteile variiert und anschließend auf Einzelzellebene charakterisiert. In Abbildung 23 sind die U-I- und die P-I-Kennlinien von MEAs basierend auf I/C-Verhältnissen in der Kathode von 0,4 bis 0,87 dargestellt. Die Standardabweichungen der Messwerte sind sehr gering und werden durch die Darstellung der Messpunkte verdeckt.

---

<sup>7</sup> Dreiphasengrenze

<sup>8</sup> Bei der Vorbereitung aller Rezepturen wird die Nafion-Lösung eingewogen, anstatt sie volumetrisch zu pipettieren. Dies ist aufgrund der Herstellerangaben möglich, laut denen der Nafionanteil in der Lösung 15 Gew.-% beträgt. Auf diese Weise kann das gravimetrische Verhältnis von Kohlenstoff und Nafion eingestellt werden. Hinzu kommt, dass temperaturabhängige volumetrische Schwankungen der Lösung auf diese Weise umgegangen werden können.

Bei der Betrachtung der Kennlinien lassen sich diese in drei Kategorien einteilen, wobei es ein optimales I/C-Verhältnis gibt. Die MEAs mit Elektroden basierend auf I/C-Verhältnissen von 0,87 und 0,77 weisen jeweils Massentransporthemmungen ab Stromdichten von 0,16 beziehungsweise 0,18 A cm<sup>-2</sup> auf. Der starke Abfall der Kennlinie, der auf Massentransporthemmungen hindeutet, könnte bedeuten, dass der Ionomeranteil zu hoch ist, da ein derartiger Verlauf bei Proben mit niedrigeren Ionomeranteilen nicht vorkommt.



**Abbildung 23** U-I- und P-I-Kennlinien verschiedener MEAs basierend auf Kathoden mit unterschiedlichen I/C-Verhältnissen. Anode: 3,0 mg cm<sup>-2</sup>; Kathode circa 0,3 mg cm<sup>-2</sup>.

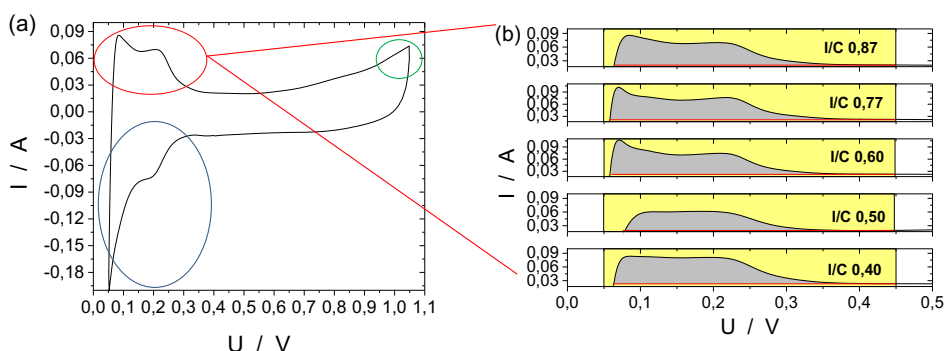
Es wird angenommen, dass dies auf zwei verschiedene Weisen geschehen kann:

1. Durch den hohen Anteil des Ionomers, der nicht nur aus protonenleitenden Sulfonsäure-Gruppen, sondern auch aus einem PTFE-basierten Rückgrat besteht, könnten die katalytisch aktiven Bereiche des Katalysators bedeckt werden. Dadurch würde die Zugänglichkeit für Sauerstoff erschwert, was eine Massentransporthemmung darstellen würde (I/C 0,77 und 0,87). Li und Pickup konnten bei Optimierungsversuchen zum Nafionanteil in Elektroden für die PEM-Brennstoffzelle durch impedanzspektroskopische Messungen den Anstieg von elektronischen Widerständen ausschließen, was auch sie auf einen Anstieg des Sauerstofftransportwiderstands schließen ließ [152].

2. Hinzu kommt, dass es bei einem zu hohen Nafionanteil zu einer Unterbrechung der elektrischen Leitfähigkeit in der Elektrode kommen kann, weil einzelne Bereiche der Elektroden durch überschüssiges Nafion elektrisch isoliert werden (I/C 0,87) [153]. Das wäre eine mögliche Erklärung dafür, warum bei der Probe I/C 0,87 noch ein zusätzlicher ohmscher Widerstand in Form eines stärkeren linearen Spannungsabfalls im Vergleich zu Probe I/C 0,77 zu sehen ist.

Während die Proben I/C 0,87 und 0,77 in die Gruppe mit zu hohem Nafionanteil einzuordnen sind, trifft bei Probe I/C 0,4 das Gegenteil zu. Die Kennlinien der Proben I/C 0,87 und 0,4 sind bis  $0,16 \text{ A cm}^{-2}$  identisch. Ab  $0,16 \text{ A cm}^{-2}$  kommt es bei I/C 0,4 jedoch nicht zu einem Knick in der Kennlinie wie bei den Proben 0,87 oder 0,77, sondern zu einem linear verlaufenden Abfall der Spannung. In diesem Fall ist davon auszugehen, dass es sich um ionische Widerstände handelt, die durch fehlende Nafionbrücken verursacht werden. Bestätigt wird dies durch andere Arbeiten von Li und Pickup, in denen Nafionanteile von 14-66 % untersucht wurden [152]. Bei der Untersuchung des ohmschen Widerstands in Abhängigkeit des Nafionanteils ergibt sich dabei ein parabelförmiger Verlauf, der bei 33 % sein Minimum erreicht. Ein I/C-Verhältnis von 0,4 entspricht einem Anteil von etwa 23 %. Auch Passalacqua *et al.* erklären den Verlust an Leistung bei zu niedrigen Nafionanteilen mit einem Mangel an Nafionbrücken, die eine ununterbrochene Protonenleitung von der Membran in die Elektrode gewährleisten sollten [153]. In anderen Arbeiten wird in Bezug auf Widerstände durch Nafion oft der ohmsche Widerstand genannt [153,154]. Es handelt sich dabei aber eher um ionische Widerstände (Protonenleitung), die sich wie ohmsche Widerstände verhalten und entsprechend verwechselt werden können. Bei einem I/C-Verhältnis von 0,4 ist also anzunehmen, dass der Ionomeranteil zu gering ist, wodurch sich ionische Widerstände ergeben, die sich negativ auf die Performance der Zelle auswirken. Das Optimum für die vorliegende Katalysatorprobe scheint im Bereich I/C 0,5 bis 0,6 zu liegen, wobei sich bei Stromdichten ab  $0,26 \text{ A cm}^{-2}$  auch bei I/C 0,6 eine leichte Massentransporthemmung abzeichnet. Umgekehrt liegen bei beiden Proben scheinbar nicht dieselben ohmschen Widerstände vor, wie sie in der Probe I/C 0,4 vorzufinden sind, da der linear absinkende Bereich der Kennlinie einen geringeren Abfall der Spannung aufweist als bei der Probe I/C 0,4.

Kennlinien sind eine gute Möglichkeit, um die Leistungsfähigkeit einzelner Zellen zu testen. Allerdings erhält man durch einfache Messungen keinen tiefergehenden Einblick in die Ursachen der beobachteten Zelleigenschaften. Deshalb wurden cyclovoltammetrische Untersuchungen der jeweiligen Elektroden durchgeführt, um die elektrochemisch aktiven Oberflächen zu ermitteln. In Abbildung 24 (a) ist repräsentativ ein Cyclovoltammogramm der Elektroden dargestellt. In diesem sind drei wichtige Bereiche markiert: die Oxidation von Platin zu Platinoxid (grün), die Adsorption von Wasserstoff an Platin (blau) und die Desorption des Wasserstoffs (rot) [155,156]. Zur Ermittlung der ECSA können die Integrale der Adsorptions- oder Desorptionspeaks ausgewertet werden [157]. Theoretisch sollten beide unter idealen Bedingungen identische Integrale vorweisen, wobei es durch eine Überlappung mit dem Peak der Wasserstoffentwicklung schwierig ist, diese Prozesse zu unterscheiden [156]. Außerdem ist es in diesem Fall schwierig, den Beginn des Desorptionspeak (Onset Point) zu identifizieren. Für einen direkten Vergleich der ECSA-Werte der Elektroden wäre es jedoch notwendig den Adsorptionspeak eindeutig zu identifizieren – und nicht nur abzuschätzen. Aus diesem Grund wurden in diesem Fall, die Wasserstoffdesorptionspeaks ausgewertet, die deutlicher zu identifizieren sind und damit eine bessere Vergleichbarkeit unter den Elektroden bieten. In Abbildung 24 (b) ist die Analyse der Desorptionspeaks der verschiedenen Elektrodentypen zu erkennen. Die erhaltenen Werte für die Peakintegrale werden dann genutzt, um die ECSA nach Gleichung 63 zu berechnen.



**Abbildung 24** Ein repräsentatives Cyclovoltammogramm der untersuchten Kathoden (a). In diesem sind drei wichtige Bereiche markiert: Die Platinoxidation (grün), die Wasserstoffadsorption (blau) und die Wasserstoffdesorption (rot) [155,156]. Außerdem die Auswertung der Integrale der Wasserstoffdesorptionspeaks bei verschiedenen I/C-Verhältnissen (b).

In Tabelle 18 sind die Ergebnisse der Berechnungen zusammengefasst.

$$ECSA = A_{PI} \cdot \frac{1}{\nu} \cdot \frac{1}{Q} \cdot \frac{1}{M_{PtNi}} \cdot \frac{1}{A_{Geo}} \cdot \frac{1}{10} \quad \text{Gleichung 63}$$

Mit  $A_{PI}$  der Fläche des Peakintegrals,  $\nu$  der Scanrate,  $Q$  der Ladung pro Flächeneinheit,  $M_{PtNi}$  der Beladung pro Flächeneinheit,  $A_{Geo}$  der geometrischen Fläche der Elektrode,  $\frac{1}{10}$  dem Umrechnungsfaktor zu  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ .

**Tabelle 18 Ergebnisse der ECSA-Berechnungen von Elektroden mit verschiedenen I/C-Verhältnissen.**

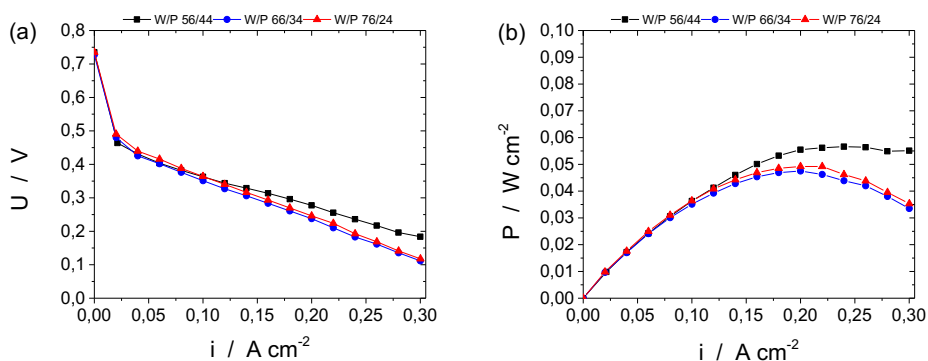
| I/C         | ECSA                                         |
|-------------|----------------------------------------------|
| -           | <b><math>\text{m}^2 \text{g}^{-1}</math></b> |
| 0,87        | 44,7                                         |
| 0,77        | 50,2                                         |
| 0,60        | 47,9                                         |
| <b>0,50</b> | <b>53,0</b>                                  |
| 0,40        | 43,1                                         |

Bevor eine Diskussion der Ergebnisse vorgenommen wird, ist anzumerken, dass für  $Q$ , die Ladung zur Oxidation von einer Monolage Wasserstoff auf der Oberfläche des Katalysators, der allgemein etablierte Wert von  $210 \text{ mC cm}^{-2}$  genutzt wird [156]. Dabei handelt es sich um einen systematischen Fehler, da dieser Wert nur für reines Platin – und nicht für bimetallische Platinlegierungen – gültig ist. In diesem Fall wäre die errechnete Ladung lediglich auf den relativen Anteil von Platin zu beziehen, wie es beispielsweise von Ding *et al.* vorgeschlagen wird [158]. Außerdem besteht die Möglichkeit, einen Korrekturfaktor zu nutzen. Dieser bezieht sich auf die Belegung des Katalysators mit Wasserstoff. Bei reinem Platin wird angenommen, dass es zu einer idealen Monolage Wasserstoff ( $\theta = 1$ ) kommt, bei dem pro Platinatom ein Wasserstoffatom absorbiert wird [159,160].

Der Wert für den Korrekturfaktor  $\theta$  wäre kleiner als eins. Damit würde eine unvollständige Belegung der Katalysatoroberflächen mit Wasserstoffatomen angenommen. Allerdings sind für die hier genutzten Katalysatorproben zum gegebenen Zeitpunkt keine verlässlichen Werte für  $\theta$  bekannt. Derartige Korrekturen sind außerdem nur dann zwingend notwendig, wenn die absoluten Oberflächen verschiedener Katalysatortypen untereinander verglichen werden sollen. In diesem Fall werden verschiedene Elektrodentypen des gleichen Katalysatortyps aus der gleichen Charge verglichen. Deshalb wird der systematische Fehler bei der Berechnung der absoluten Oberfläche nicht berücksichtigt, da die Oberflächen unterschiedlicher Elektroden immer mit der gleichen Katalysatorprobe verglichen werden sollen, wodurch es einen Fehler bei den absoluten Oberflächen gibt. Da es sich jedoch um einen systematischen, in allen Elektroden gleichermaßen vorliegenden, Fehler handelt, ist ein Vergleich zwischen den verschiedenen Elektrodentypen dennoch möglich. Die Ergebnisse bestätigen teilweise, was durch die Analyse der Kennlinien bereits anzunehmen war. Besonders bei den Proben I/C 0,87 und 0,4 gibt es bei den ECSA-Werten Ausschläge nach unten. Dies würde die Hypothese bestätigen, dass die Ionomeranteile jeweils zu hoch (I/C 0,87) sind und damit die Oberflächen der Katalysatoren blockieren oder zu niedrig sind (I/C 0,4) und damit nicht ausreichend Nafionbrücken bilden. Der Wert für die Probe I/C 0,77 ist höher als für I/C 0,6. Es ist aber anzunehmen, dass bei hohen Stromdichten das gebildete Wasser mit I/C 0,77 nicht schnell genug abgeführt werden kann, wodurch es zu den beobachteten Massentransporthemmungen kommt. Die größte ECSA liegt eindeutig bei I/C 0,5 vor. Ein I/C-Verhältnis von 0,5 scheint der ideale Kompromiss zur Maximierung der Oberfläche zu sein, ohne dabei die katalytisch aktiven Zentren zu blockieren. Da sich dies auch in der Kennlinie widerspiegelt, sollen alle weiteren Rezepturen und Tests auf diesem Wert basieren. Nachdem ein optimales I/C-Verhältnis für die Elektroden identifiziert wurde, sollte zusätzlich der Einfluss der Lösungsmittelzusammensetzung auf die Elektrodeneigenschaften untersucht werden. Grund ist der Einfluss verschiedener Lösungsmittel auf die Morphologie von Nafion [79,80]. Wichtige Voraussetzung war dabei, dass es sich um praktikable Zusammensetzungen handelt, die unter Umständen auch in größeren Chargen umsetzbar sind. Aufgrund der niedrigeren Siedepunkte und der Unbedenklichkeit bezüglich der Giftigkeit erschien daher die Kombination aus Wasser und kurzkettigen Alkoholen wie Propanol am einfachsten und sinnvollsten.

Ohne Untersuchungen zur Morphologie des Nafions selbst durchzuführen, soll der Einfluss der Morphologie auf zuvor betrachtete Eigenschaften untersucht werden. In den bereits diskutierten Elektrodentinten wurde ein Wasser/Propanol-Verhältnis (W/P) von 56/44 genutzt. Affoune *et al.* zeigten in Untersuchungen von eigens hergestellten Nafion-Membranen, dass die protonische Leitfähigkeit und Oberflächentopographie (Oberflächenrauheit) von Nafion mit steigendem Anteil von Propanol kontinuierlich sinkt [84]. Ein positiver Nebeneffekt wäre, dass die Elektrodentinten wasserbasiert wären und somit der Prozess ohne Umweltbedenken und der Notwendigkeit einer Lösungsmittlrückführung skaliert werden könnte.

Auch die Ergebnisse einer Untersuchung von Ngo *et al.* sprechen dafür, den Propanolanteil in der Elektrodentinte weiter zu verringern [85]. Ngo *et al.* erklären, dass es mit sinkendem Propanolanteil zu einer Bildung von größeren und negativ geladenen Nafionpartikeln kommt, was zu einer verstärkten sterischen Hinderung zwischen Nafionpartikeln und dem Katalysator führt [85]. Dadurch soll der Zugang von Sauerstoff zur Katalysatoroberfläche erleichtert werden [85]. Dies müsste einen Anstieg in der ECSA und eine verbesserte Performance zur Folge haben, was den Beobachtungen von Ngo *et al.* entspricht (Maximum bei 20 % Propanolanteil) [85]. Aus diesem Grund wurden die Elektroden für die nachfolgenden Untersuchungen aus Elektrodentinten mit sinkendem Propanolanteil in der Dispersion hergestellt und charakterisiert. In Abbildung 25 sind die Ergebnisse der Einzelzellentests dargestellt und in Tabelle 19 sind die Ergebnisse der ECSA-Bestimmungen zusammengefasst.



**Abbildung 25** U-I- und P-I-Kennlinien verschiedener MEAs basierend auf Kathoden mit unterschiedlichen W/P-Verhältnissen in der dazugehörigen Elektrodentinte. Anode:  $3,0 \text{ mg cm}^{-2}$ ; Kathode circa  $0,3 \text{ mg cm}^{-2}$ .



**Tabelle 19 Ergebnisse der ECSA-Berechnungen von Elektroden mit verschiedenen W/P-Verhältnissen.**

| W/P   | ECSA                           |
|-------|--------------------------------|
| -     | m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> |
| 56/44 | 53,0                           |
| 66/34 | 45,6                           |
| 76/24 | 46,4                           |

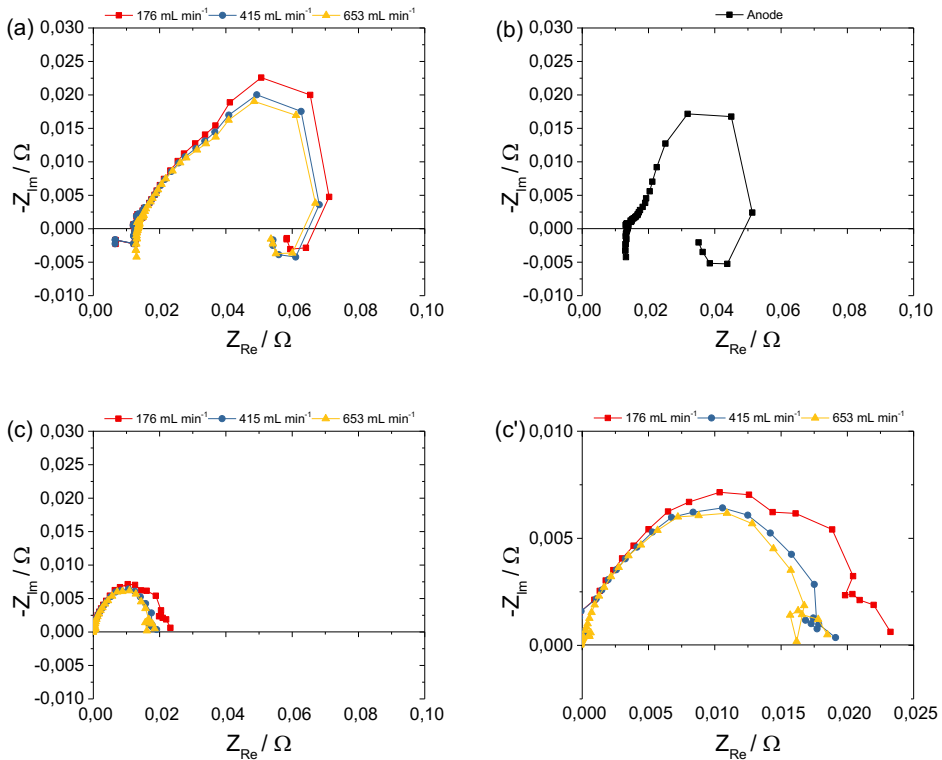
Die Ergebnisse scheinen den zuvor aufgeführten Argumenten der steigenden Oberflächenrauheit und besseren Leitfähigkeit zu widersprechen; dies trifft jedoch nicht zwangsläufig zu. Affoune *et al.* haben lediglich den Einfluss der Lösungsmittelzusammensetzung auf Nafion getestet [84]. Bei der Herstellung von Elektroden wird hingegen eine Dispersion, bestehend aus Wasser, Alkohol, Nafion und dem Katalysatorpulver, verwendet. Nichtsdestotrotz widerspricht das Ergebnis dieser Untersuchung auch denen von Ngo *et al.* [85].

Bei der Herstellung der Pasten wurde zunächst immer das Pulver vorgelegt, anschließend das Wasser zugegeben und erst dann der Alkohol, um etwaige Entzündungsgefahren auszuschließen. Dabei konnte beobachtet werden, dass das Katalysatorpulver in einer separaten Feststoffphase auf der Wasseroberfläche lag. Erst durch die Zugabe des Alkohols kam es zu einer Dispersion des Katalysatorpulvers in der Lösungsmittelkombination. Die erhaltenen Ergebnisse müssen also nicht zwangsläufig den Ergebnissen in der Literatur widersprechen. Es kann sein, dass durch einen erhöhten Wasseranteil die Leitfähigkeit von Nafion gesteigert und gleichzeitig der Katalysator schlechter dispergiert wird. Sahu *et al.* berichten, dass es bei der Herstellung von Kohlenstoffträgern zur Bildung von hydrophoben Gruppen an der Kohlenstoffträgeroberfläche kommt [161]. Aricò *et al.* berichten von zwei funktionellen Gruppen, die eine Hydrophobie der Kohlenstoffoberfläche hervorrufen [162]. Dies könnte eine mögliche Erklärung dafür sein, warum sich das Katalysatorpulver nicht mit Wasser dispergieren lässt und warum deshalb die ECSA-Werte mit steigendem Wasseranteil in der Elektrodentinte sinken. Anhand einiger interner Versuchsreihen konnte jedoch festgestellt werden, dass sogar kommerzielle Katalysatoren gleicher Katalysatortypen Unterschiede zwischen zwei verschiedenen Chargen bezüglich ihrer Eigenschaft, dispergiert zu werden, aufweisen.

Die in dieser Arbeit erhaltenen Ergebnisse sind also nur für die hier durchgeführten Diskussionen repräsentativ und könnten bei anderen Proben unzutreffend sein. Trotzdem sind es die für diese Katalysatorprobe vorliegenden Ergebnisse, auf deren Basis weitere Untersuchungen durchgeführt werden sollen. Es ist festzuhalten, dass durch eine Steigerung des Wasseranteils und der damit verbundenen Reduzierung des Propanolanteils keine Vergrößerung der ECSA oder Verbesserung der Leistung bewirkt werden konnte. Zur weiteren Aufklärung, wie sich die Zusammensetzung der Elektroden auf die Eigenschaften der Elektroden auswirkt, wurde die elektrochemische Impedanzspektroskopie zur Auflösung der verschiedenen Widerstände in der Elektrode eingesetzt. Da eine direkte impedanzspektroskopische Charakterisierung der Kathode im Einzelzellentest nicht möglich ist, musste eine indirekte Methode, entwickelt von Müller *et al.*, angewendet werden [163,164]. Dazu wurden zuerst impedanzspektroskopische Messungen im Einzelzellenbetrieb (Anode: Methanol, Kathode: Luft) durchgeführt. Anschließend wurde die Luft durch Wasserstoff ersetzt. Dadurch fungiert die Kathode als dynamische Wasserstoffelektrode (DHE) und kann als interne Referenzelektrode zur Kathode eingesetzt werden [163,164]. Durch die Subtraktion der beiden Impedanzspektren resultiert ein neues Spektrum, welches der Kathode zugewiesen wird. Dabei wird angenommen, dass bei der Halbzellenmessung der Anode keine impedanzspektroskopischen Beiträge durch die Kathode detektiert werden [163,165].

Um die Auswertung der Messungen zu vereinfachen, sollten zunächst experimentelle Bedingungen geschaffen werden, bei denen Massentransporthemmungen an der Kathode ausgeschlossen werden können. Hierzu wurden Impedanzspektren einer Zelle mit verschiedenen Luftvolumenströmen an der Kathode aufgezeichnet und ausgewertet. In Abbildung 26 sind die Nyquist-Plots der gesamten Zelle (a), der Anode (b) und den resultierenden Spektren der Kathode (c) dargestellt. In Detailansicht (c') ist zu erkennen, dass mit steigendem Luftvolumenstrom sowohl in der gesamten Zelle (a) als auch in der Kathode (c') die Halbkreise im Nyquist-Plot immer kleiner werden. Dies spricht für eine Abnahme der Massentransporthemmungen, da kein anderer Parameter außer dem Luftvolumenstrom verändert wurde. Insbesondere in (c') ist der Einfluss des Luftvolumenstroms deutlich zu erkennen. Während bei den Luftvolumenströmen 415 und 653 mL min<sup>-1</sup> Ansätze für zwei mögliche Halbkreise zu erkennen sind, ist bei 176 mL min<sup>-1</sup> noch deutlich ein dritter Halbkreis zu sehen.

Dieser befindet sich im niederfrequenten Teil des Spektrums, was ebenfalls für eine Massentransporthemmung spricht [164]. Zwischen den Spektren bei 415 und 653 mL min<sup>-1</sup> ist ein Unterschied zu erkennen, obwohl bei 415 mL min<sup>-1</sup> kein dritter Halbkreis mehr zu erkennen ist. Bei den durchgeführten Testmessungen handelt es sich jedoch um eine für die DMFC moderate Stromdichte von 0,15 A cm<sup>-2</sup>. Um sicherzustellen, dass auch bei Messungen bei höheren Stromdichten der Massentransport keine Hemmung darstellt, wurde als Standardluftvolumenstrom 653 mL min<sup>-1</sup> ausgewählt. Ähnlich wurde bei der Ermittlung der notwendigen Volumenströme von Methanol verfahren. Hierbei wurden Volumenströme von 0,658 bis 3,880 mL min<sup>-1</sup> getestet. In der nachfolgenden Tabelle sind diese Werte, normiert auf die geometrische Elektrodenfläche und umgerechnet auf Lambda-Werte, aufgeführt.



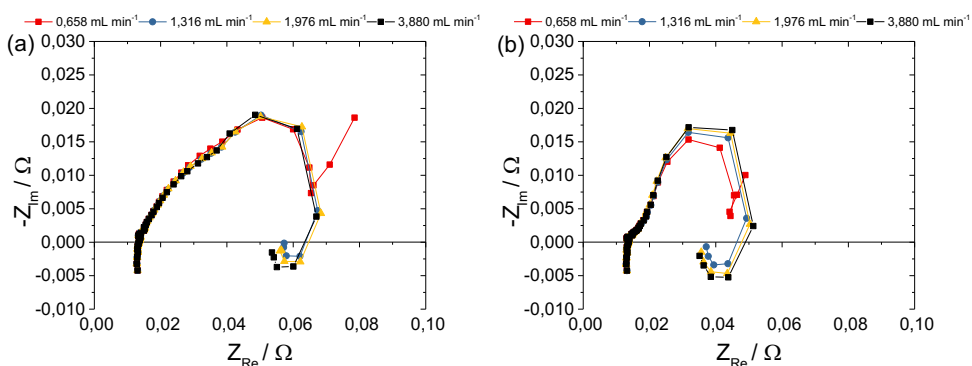
**Abbildung 26** Nyquist-Plots einer Beispielizele zur Ermittlung des notwendigen Luftvolumenstroms an der Kathode, um Massentransporthemmungen zu vermeiden oder soweit wie möglich zu verringern. Einzelzelle (a), Anode (b), resultierende Kathodenspektren (c), Detailansicht (c').

**Tabelle 20 Umrechnung der Volumenströme auf Volumenströme pro Flächeneinheit und Lambda-Werte.**

| Volumenstrom Methanol | Volumenstrom pro Flächeneinheit      | Lambda-Werte* |
|-----------------------|--------------------------------------|---------------|
| $\text{mL min}^{-1}$  | $\text{mL min}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ | -             |
| 0,658                 | 0,0373                               | 1,5           |
| 1,316                 | 0,0746                               | 3,0           |
| 1,976                 | 0,1120                               | 4,5           |
| 3,880                 | 0,2200                               | 8,8           |

\*Bezogen auf eine Stromdichte von  $0,15 \text{ A cm}^{-2}$

In Abbildung 27 sind die Spektren der Einzelzelle und der Anode dargestellt. Die Spektren bei Lambda-Werten zwischen 3 und 8,8 liegen bis auf den positiven Bereich des imaginären Teils der Impedanz aufeinander. Bei einem Lambda-Wert von 1,5 ist außerdem der Ansatz eines zusätzlichen Halbkreises zu erkennen, der ebenfalls im niederfrequenten Bereich des Spektrums liegt und somit auch auf Massentransporthemmungen in der Anode zurückgeführt wird. Obwohl schon ab Lambda 3 keine Massentransporthemmungen mehr zu erkennen sind, werden alle Untersuchungen mit einem Volumenstrom von  $3,88 \text{ mL min}^{-1}$  durchgeführt, um sicherzustellen, dass dieser auch bei höheren Stromdichten ausgeschlossen werden kann.



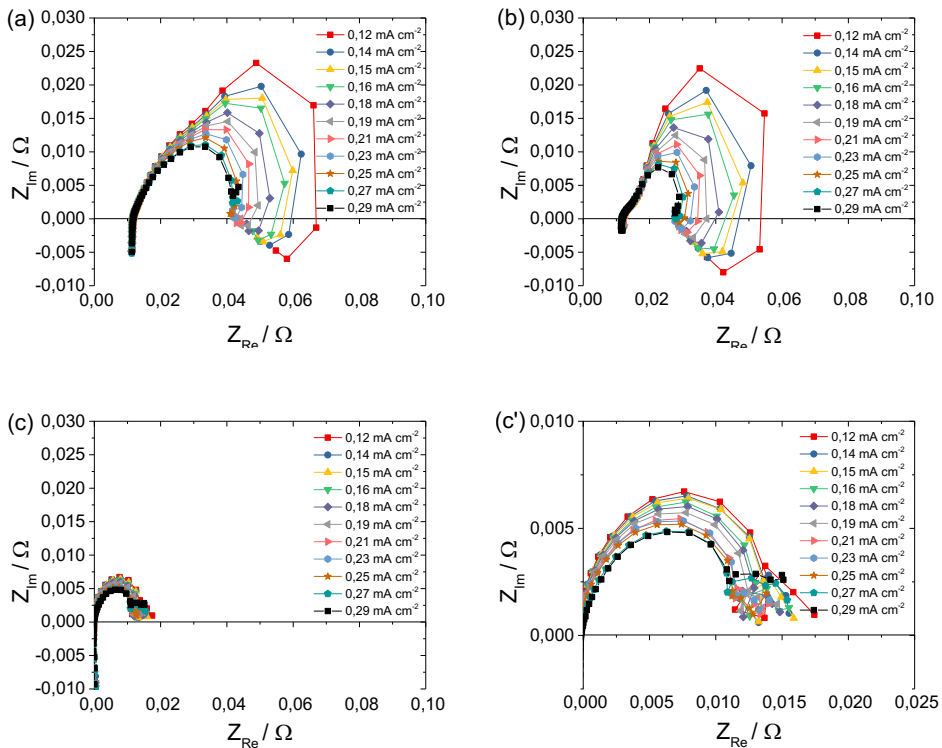
**Abbildung 27 Nyquist-Plots einer Beispielzelle zur Ermittlung des notwendigen Methanolstroms ( $0,75 \text{ mol L}^{-1}$ ) an der Anode, um Massentransporthemmungen zu vermeiden oder soweit wie möglich zu verringern. Einzelzelle (a), Anode (b). Luftvolumenstrom  $653 \text{ mL min}^{-1}$ ; Stromdichte  $0,15 \text{ A cm}^{-2}$ .**

Auf dieser Basis wurden folgende Betriebsparameter als Standardmessbedingungen etabliert (Tabelle 21). Die Temperatur wird auf 70 °C festgesetzt, da dies der Standardbetriebstemperatur der Einzelzelle und ungefähr der Betriebstemperatur kommerzieller Stacks entspricht (72 °C).

**Tabelle 21 Betriebsparameter bei der Durchführung von impedanzspektroskopischen Untersuchungen.**

| Betriebsparameter             | -                          |
|-------------------------------|----------------------------|
| Volumenstrom Kathode (Luft)   | 653 mL min <sup>-1</sup>   |
| Volumenstrom Anode (Methanol) | 3,880 mL min <sup>-1</sup> |
| Temperatur                    | 70 °C                      |

In Abbildung 28 sind die ermittelten Impedanzspektren einer Einzelzelle (a) und der Anode (b) in Abhängigkeit verschiedener Stromdichten dargestellt. Durch die Differenz von Gesamtzellen- und Anodenspektren wurden die finalen Impedanzspektren der jeweiligen Kathode (c und c') erhalten. Während der Messungen werden nicht nur die Impedanzen gemessen, sondern auch die Phasenverschiebung. Da bei der Messung im Normalfall harmonische Wechselströme genutzt werden, die durch eine Sinusfunktion beschreibbar sind, kann durch die Differenzbildung der Phasenwinkel (zwischen der aufgeprägten Wechselspannung und dem Wechselstrom) die Phasenverschiebung ermittelt werden. Bei dieser handelt es sich um den Versatz der Nulldurchgänge [166]. Bei der Auftragung in einem Bode-Plot (Phasenverschiebung gegen Frequenz) können auf diese Weise die Anzahl der Prozesse identifiziert werden, die während der Messung einen Widerstand erzeugen. In den Bode-Plots der Zellen konnten bei maximalen Volumenströmen auf Anode und Kathode bis zu drei Peaks (Phasenverschiebung) und drei Plateaus beim Betrag der Impedanz identifiziert werden.

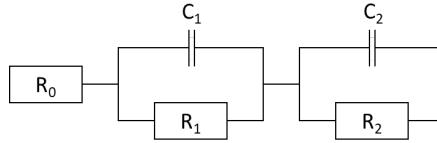


**Abbildung 28** Nyquist-Plots der impedanzspektroskopischen Untersuchungen der Einzelzelle (a) und der Halbzelle (Anode) (b) sowie des resultierenden Nyquist-Plots für die Kathode (c und c').

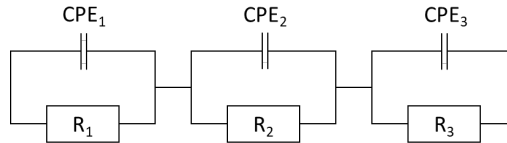
Zur Auswertung wird ein Ersatzschaltbild genutzt, mit dessen Hilfe die Beträge von Widerständen, Kapazitäten oder Induktivitäten simulativ bestimmt werden können. Wu *et al.* haben für die Kathode der DMFC ein Ersatzschaltbild vorgeschlagen, das in Abbildung 29 dargestellt ist [167]. Die RC-Kombinationen sollen eine faradaysche Impedanz mit zwei adsorbierten Spezies darstellen. Dabei handelt es sich um ein Zwischenprodukt der Sauerstoffreduktion ( $\text{O}_2\text{H}_{\text{ads}}$ ) und der Methanoloxidation ( $\text{CO}_{\text{ads}}$ ), die durch die Methanolpermeation von der Anode zur Kathode zustande kommt. Du *et al.* haben das gleiche Ersatzschaltbild vorgeschlagen, jedoch einen Vorwiderstand hinzugefügt (Abbildung 29). Dieser spiegelt den ionischen Widerstand der Membran wider [168]. Dies wäre für eine direkte Bestimmung der Impedanzen der Kathode notwendig. Durch die Differenzbildung zwischen den Impedanzspektren der Einzelzelle und der Anode wird auch der Beitrag der Membran subtrahiert, sodass dieser in diesem Fall vernachlässigt werden kann.

Da entgegen der Ergebnisse von Du und Wu [167,168] in dieser Arbeit bis zu drei Prozesse festgestellt werden konnten, müssen diese auch im Ersatzschaltbild berücksichtigt werden. Dies wird mit einem zusätzlichen RC-Glied im Ersatzschaltbild getan. Zur Vereinfachung der Simulation und zur Erhöhung der Genauigkeit wird die Kapazität im EEC von Du *et al.* (Abbildung 29) durch Constant Phase Elemente (CPE) ersetzt. Mit diesem kann ebenfalls das Verhalten einer Doppelschicht simuliert werden, wobei über einen Exponenten die Abweichungen von einem idealen Kondensator abgebildet werden können. Hat das CPE einen Exponenten von 1, handelt es sich um einen idealen Kondensator. Das in dieser Arbeit genutzte Ersatzschaltbild ist in Abbildung 30 dargestellt. Mit diesem können sowohl die zwei faradayschen Impedanzen, als auch, sofern vorhanden, Massentransporthemmungen simuliert werden.

Es wurde dabei bewusst auf den Einsatz einer Warburg-Impedanz verzichtet, die zur Darstellung von Massentransporthemmungen genutzt wird. Trotz der Vermutung, dass Massentransporthemmungen auftreten, liegt kein eindeutiger Beweis vor. Weiterhin geht es bei der impedanzspektroskopischen Untersuchung dieser Zellen um die Untersuchung der elektrochemischen Prozesse und der damit verbundenen Aktivität der Elektroden und nicht um die Medienverteilung. Hinzu kommt, dass ein dritter Prozess nicht bei allen Zellen festgestellt wurde. Deshalb wurde das oben dargestellte Modell, bestehend aus drei Gliedern, nur dann eingesetzt, wenn es notwendig war. Ansonsten wurde eine zweigliedrige RC-Kombination gewählt. Dabei wurden nach der jeweiligen Messung zur Sicherheit beide Ersatzschaltbilder eingesetzt, um die erhaltenen Spektren zu simulieren. Ob die dritte R-CPE-Kombination notwendig ist, lässt sich anhand der Simulationsergebnisse überprüfen. Hierbei wird von der Software auch eine Signifikanz ausgegeben. Beträgt diese null, dann ist der Einfluss der entsprechenden Komponenten im Ersatzschaltbild auch null, sodass das Spektrum durch die ausgewählte Komponente nicht beeinflusst wird. In diesem Fall wurde das Ersatzschaltbild auf ein zweigliedriges System umgestellt. Auf diese Weise wurden alle Elektrodentypen charakterisiert, die durch Direktbeschichtung auf die Membran hergestellt wurden. Aus den erhaltenen Daten musste anschließend das R-CPE-Paar identifiziert werden, welches der Sauerstoffoxidation entspricht.



**Abbildung 29** Ersatzschaltbild für eine DMFC-Kathode. Vorgeschlagen von Du et al. [168]. Dieses beinhaltet den Vorwiderstand  $R_0$ , der den Widerstand der Membran abbilden soll.



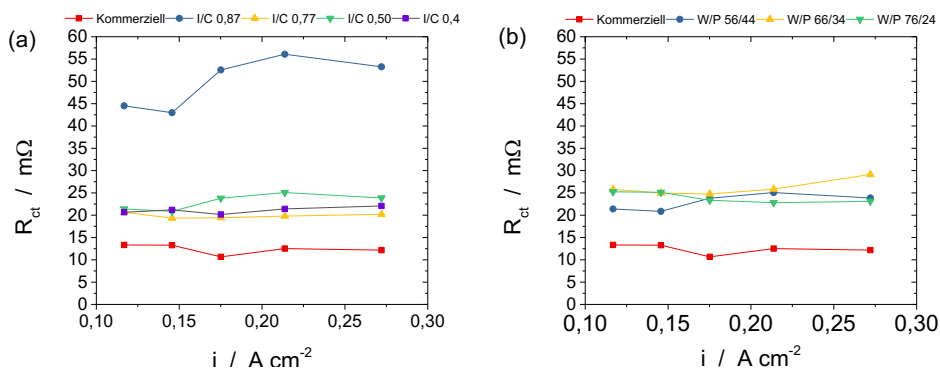
**Abbildung 30** In dieser Arbeit genutztes Ersatzschaltbild für eine DMFC-Kathode zur Darstellung der Widerstände der Sauerstoffreduktion, Methanoloxidation und der Massentransporthemmung.

In Tabelle 22 ist beispielhaft eine Übersicht der Simulationsergebnisse einer Zelle dargestellt. Zur Zuordnung der verschiedenen R-CPE-Paare wird wie folgt vorgegangen: In einer DMFC-Kathode ist die Sauerstoffreduktion der dominierende Prozess. Deshalb wird erwartet, dass dieser den größten Beitrag zu den Widerständen in der Zelle leistet. Der Exponent des dazugehörigen CPE-Werts sollte bei 1 liegen, was einem idealen Kondensator entspricht [46]. Die Massentransporthemmungen sollten den größten Einfluss in Bezug auf die Kapazität haben. Gleichzeitig sollte der dazugehörige Exponent im Bereich von 0,5 liegen (Tabelle 22 grün) [46]. Auf diese Weise kann jedes R-CPE-Paar einem bestimmten Prozess zugeordnet werden. Das verbleibende Paar wird dann den Widerständen und Kapazitäten der Methanoloxidation zugeordnet (Tabelle 22 blau). Mit dieser Methode wurden die Ergebnisse aller Zellen ausgewertet. Die resultierenden Ergebnisse sind in Abbildung 31 und Abbildung 32 dargestellt. Hierbei sind die Widerstände (Charge Transfer) und die Doppelschichtkapazitäten in Abhängigkeit der Stromdichten dargestellt. Beim Vergleich der Charge-Transfer-Widerstände fallen zwei Dinge auf: Wie bereits zu erwarten war, stellen die Widerstände der kommerziellen Kathode mit etwa 10-15 mOhm das Minimum aller Widerstände dar. Gleichzeitig werden mit  $I/C$  0,87 bei 40-60 mOhm die maximalen Charge-Transfer-Widerstände erreicht, was die vorherige Annahme bestätigt, dass die Katalysatoroberfläche durch den Überschuss an Ionomer bedeckt wird und somit einen effektiven Ladungstransfer verhindert [152,153].



**Tabelle 22 Beispielhafte Ergebnisse der Simulation der erhaltenen Impedanzspektren einer Testzelle mit Hilfe des in Abbildung 30 dargestellten Ersatzschaltbildes.**

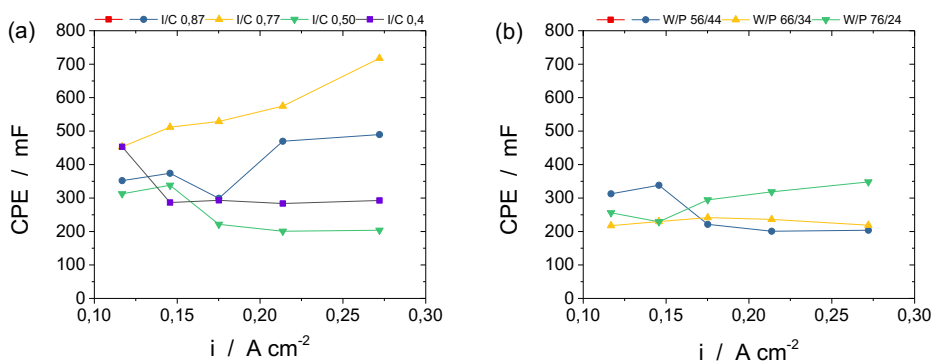
| I    | R <sub>1</sub> | CPE <sub>1</sub> | Exp.  | R <sub>2</sub> | CPE <sub>2</sub> | Exp.   | R <sub>3</sub> | CPE <sub>3</sub> | Exp.   |
|------|----------------|------------------|-------|----------------|------------------|--------|----------------|------------------|--------|
| [A]  | [mΩ]           | [F]              | -     | [mΩ]           | [mF]             | -      | [mΩ]           | [mF]             | -      |
| 2,06 | 5,098          | 147,7            | 0,988 | 25,80          | 217,6            | 0,9725 | 3,30           | 89,9             | 0,4595 |
| 2,57 | 5,779          | 137,5            | 1,001 | 24,94          | 229,7            | 0,9707 | 2,90           | 103,5            | 0,4603 |
| 3,09 | 5,005          | 95,2             | 1,054 | 24,76          | 241,6            | 0,9714 | 2,54           | 113,8            | 0,4637 |
| 3,77 | 8,235          | 96,34            | 0,980 | 25,84          | 236,0            | 0,9546 | 2,02           | 121,5            | 0,4842 |
| 4,8  | 12,44          | 31,55            | 0,931 | 29,14          | 219,0            | 0,9298 | 1,15           | 116,6            | 0,5646 |



**Abbildung 31 Charge Transfer Widerstände der einzelnen Elektrodentypen in Abhängigkeit verschiedener Stromstärken. I/C (a) und W/P (b).**

Bei I/C-Werten von 0,4 bis 0,77 können keine signifikanten Unterschiede festgestellt werden. Das Gleiche trifft auf alle W/P-Verhältnisse zu (Abbildung 31 (b)). Erst eine Betrachtung der Doppelschichtkapazitäten (Abbildung 32) bringt weitere Erkenntnisse. Dabei muss zuvor angemerkt werden, dass eine eindeutige Identifikation bei der kommerziellen Kathode nicht möglich war, weshalb ausschließlich die in-house produzierten Elektroden miteinander verglichen werden. Hier ist zu erkennen, dass insbesondere bei den I/C-Werten 0,87 und 0,77 – im Vergleich zu 0,5 und 0,4 – erhöhte Doppelschichtkapazitäten vorkommen. Insgesamt stellt sich mit steigender Stromdichte ein Minimum bei I/C 0,5 ein. Das Gleiche trifft auch auf W/P 56/34 ab Stromdichten von 0,175 A cm<sup>-2</sup> zu, wobei der Unterschied zu W/P 66/34 vernachlässigbar klein ist.

Insgesamt lässt sich nachvollziehen, warum es bei der Kombination aus I/C 0,5 und W/P 56/44 unter allen Elektrodentypen zu einem Leistungsmaximum kommt. Die ECSA-Werte sind für diesen Elektrodentypen maximal, während die Widerstände vergleichbar und die Doppelschichtkapazitäten zum Teil niedriger ausfallen. Dennoch sind die Werte für die Widerstände immer noch höher als bei einer platinbasierten Elektrode. Im Theorieabschnitt wurde dargelegt, dass die Legierung von Platin und Nickel dazu führt, dass die Bindungsenergie von Platin mit Sauerstoff, verglichen zu reinem Platin, gesenkt wird [169]. Aufgrund der unterschiedlichen Atomgrößen im gemeinsamen Kristallgitter verhindert Nickel eine Verlängerung der Platinbindung, die zu einer verringerten Bindungsenergie führt [169].



**Abbildung 32 Doppelschichtkapazitäten der einzelnen Elektrodentypen in Abhängigkeit verschiedener Stromstärken. I/C (a) und W/P (b). Bei den angegebenen Werten handelt es sich um Constant Phase Elemente, die jedoch allesamt Exponenten zwischen 0,9 und 1 haben, wodurch angenommen wird, dass es sich um nahezu ideale Doppelschichtkapazitäten handelt.**

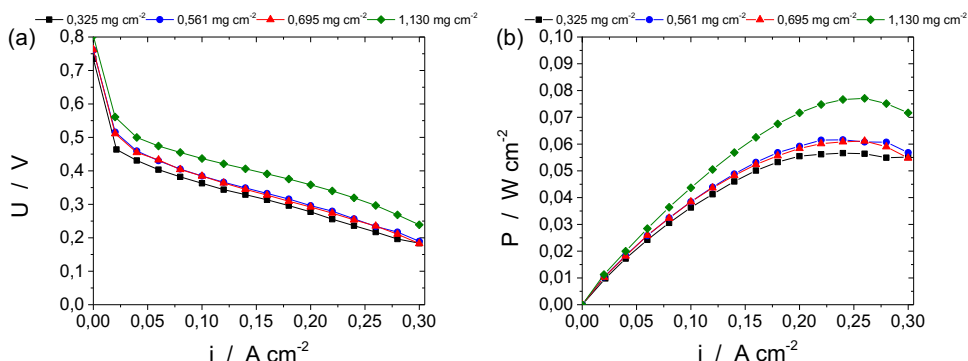
Nickel selbst ist jedoch oxophil [169]. Sofern es sich an der Oberfläche befindet, kommt es zu einer stärkeren Bindung des Sauerstoffs, was dem ursprünglich beabsichtigten Effekt entgegenwirkt. Da die hier eingesetzten Nanopartikel auf Basis von Platin-Nickel-Legierungen aber bereits vielversprechende Ergebnisse aufweisen, sollen deren Untersuchungen zunächst abgeschlossen werden.

### 6.2.2 Variation der Beladungen

In den vorhergehenden Abschnitten wurde gezeigt, dass die Kombination von I/C 0,5 und W/P 56/44 für die bisher genutzten PtNi-Nanopartikel die maximale Leistungsfähigkeit aufweist. Weiterhin wurden die Gründe dafür untersucht. Im nachfolgenden Abschnitt soll gezeigt werden, inwiefern die darauf basierenden Elektroden durch die Variation der Belegung optimiert werden können. Dazu wurde die Beladung von  $0,325 \text{ mg cm}^{-2}$  bis auf eine maximale Beladung von  $1,130 \text{ mg cm}^{-2}$  gesteigert. In Abbildung 33 sind die Ergebnisse der Performancetests dargestellt. Hierbei ist zu erkennen, dass zwischen den ersten drei Belegungen von  $0,325$  bis  $0,695 \text{ mg cm}^{-2}$  bei den gewählten Betriebsbedingungen kaum eine Steigerung der Leistung erreicht wurde. Erst durch eine Steigerung auf  $1,130 \text{ mg cm}^{-2}$  lässt sich bei bestimmten Stromdichten eine Leistungssteigerung von  $61 \text{ mW cm}^{-2}$  ( $0,695 \text{ mg cm}^{-2}$ ) auf maximal  $77 \text{ mW cm}^{-2}$  ( $1,130 \text{ mg cm}^{-2}$ ) feststellen. In Tabelle 23 sind die Zellspannungen bei  $0,22 \text{ A cm}^{-2}$ , einer möglichen Zielstromdichte in kommerziellen Systemen, zusammengestellt. Hier wird dieser Trend noch einmal bestätigt.

**Tabelle 23 Zellspannungen der unterschiedlichen Zellen bei  $0,22 \text{ A cm}^{-2}$ .**

| <b>Beladung</b>                       | <b>Spannung</b> |
|---------------------------------------|-----------------|
| <b><math>\text{mg cm}^{-2}</math></b> | <b>V</b>        |
| 0,325                                 | 0,26            |
| 0,561                                 | 0,28            |
| 0,695                                 | 0,28            |
| 1,130                                 | 0,34            |



**Abbildung 33 U-I- und P-I-Kennlinien verschiedener MEAs basierend auf Kathoden mit unterschiedlichen Belegungen. I/C-Verhältnis 0,5 und W/P-Verhältnis 56/44.**

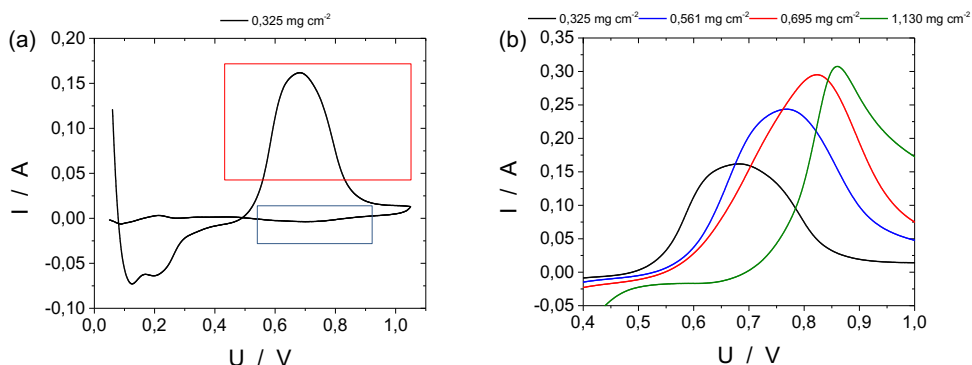
Dafür ist jedoch eine Steigerung der Belegung um 162 % notwendig, um eine Leistungssteigerung von 126 % zu erreichen. Dies deutet auf verringerte ECSA-Werte oder einen schlechteren Nutzungsgrad der zur Verfügung stehenden Katalysatormenge hin. Einen weiteren Aspekt benennen Baglio *et al.*, wenn sie einen Zusammenhang zwischen der steigenden Schichtdicke der Elektroden und den daraus resultierenden höheren Massentransporthemmungen herstellen [170]. In Tabelle 24 sind die ermittelten ECSA-Werte für die verschiedenen Beladungen zusammengefasst. Während der ECSA-Wert für die maximale Belegung im Vergleich zu den anderen Belegungen abnimmt, kommt es bei den ersten drei Belegungen zu einer kontinuierlichen Steigerung der ECSA-Werte. Da die Werte auf die Belegung normiert sind ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ ), ist eine Steigerung der ECSA in Abhängigkeit der Belegung ausgeschlossen. Da sich keine Leistungssteigerung mit steigender Belegung ergibt, wäre vielmehr eine Verringerung der ECSA zu erwarten. Die Ergebnisse und die dazugehörigen theoretischen Überlegungen widersprechen sich zum Teil. Aus diesem Grund wurde zur weiteren Überprüfung eine zusätzliche Methode zur Ermittlung der ECSA-Werte hinzugezogen. Abgesehen von der Auswertung der Wasserstoff-Adsorptions-/Desorptionspeaks lässt sich auch eine Untersuchung mittels CO-Strippings<sup>9</sup> vornehmen, bei dem die Kathode mit CO gesättigt wird, das dann oxidiert wird. Die Oxidation des CO kann als Oxidationspeak (Abbildung 34 (a) roter Bereich) im Cyclovoltammogramm detektiert und ausgewertet werden.

<sup>9</sup> Elektrochemische Oxidation einer Monolage Kohlenstoffmonoxid auf der Katalysatoroberfläche.

Die Auswertung erfolgt durch die mehrmalige Aufnahme des Cyclovoltammogramms. Ist das adsorbierte Kohlenstoffmonoxid vollständig zu Kohlenstoffdioxid oxidiert, kann kein Peak mehr detektiert werden (Abbildung 34 (a), blauer Bereich) [157]. Das Cyclovoltammogramm ohne Oxidationspeak wird als Basislinie zur Bildung der Peakintegrale genutzt [157]. Auf diese Weise wurden alle Integrale (Abbildung 34 (b)) ausgewertet. Anders als bei der Auswertung der Adsorptions- oder Desorptionspeaks von Wasserstoff an Platin wird beim CO-Stripping eine Ladung von  $420 \mu\text{C cm}^{-2}$  aktiver Oberfläche angenommen [157]. Die so erhaltenen Werte sind in Tabelle 25 zusammengefasst. Sie bestätigen die Überlegungen einer kontinuierlichen Abnahme der ECSA mit steigender Belegung. Besonders bei der maximal eingesetzten Belegung von  $1,130 \text{ mg cm}^{-2}$  ist ein massiver Einbruch der ermittelten ECSA zu sehen.

**Tabelle 24 Ergebnisse der ECSA-Berechnungen von Elektroden mit verschiedenen PtNi-Belegungen. Bestimmt durch  $H_{\text{UPD}}$ -Methode.**

| Belegung            | ECSA                       |
|---------------------|----------------------------|
| $\text{mg cm}^{-2}$ | $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ |
| 0,325               | 53,68                      |
| 0,563               | 56,73                      |
| 0,695               | 64,87                      |
| 1,130               | 52,74                      |



**Abbildung 34 Vollständiges Cyclovoltammogramm als Resultat des CO-Stripping-Experiments einer Kathode mit  $0,325 \text{ mg cm}^{-2}$  (a) und Überlagerung der Stripping-Peaks aller getesteten Elektroden (b).**

**Tabelle 25 Ergebnisse der ECSA-Berechnungen von Elektroden mit verschiedenen PtNi-Belegungen. Bestimmt durch CO-Stripping-Methode.**

| <b>Belegung</b>           | <b>ECSA</b>                         |
|---------------------------|-------------------------------------|
| <b>mg cm<sup>-2</sup></b> | <b>m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup></b> |
| 0,325                     | 78,76                               |
| 0,563                     | 73,66                               |
| 0,695                     | 71,26                               |
| 1,130                     | 35,69                               |

Auf Basis theoretischer Überlegungen wurde zur Bewertung dieser Ergebnisse eine theoretische absolute Oberfläche (Total Surface Area) des in der Elektrode zur Verfügung stehenden Katalysators berechnet [171]. Dazu sind folgende Überlegungen notwendig: Auf Basis von TEM-Untersuchungen konnte festgestellt werden, dass der mittlere Partikeldurchmesser 3 nm beträgt. Bei der Annahme einer idealen sphärischen Partikelform können die theoretische Oberfläche und das Volumen eines einzelnen Partikels mit Gleichung 64 und Gleichung 65 berechnet werden. Über die Kenntnis der Dichte kann die durchschnittliche Masse eines Partikels über Gleichung 66 berechnet werden. Durch die Bildung eines Quotienten der theoretischen Oberfläche eines Partikels und dessen Gewicht kann eine Größe in Form von m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> erhalten werden (Gleichung 67). Dieser theoretische Wert beträgt 93,46 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> und wurde genutzt, um den Nutzungsgrad des Katalysators auf Basis der ECSA-Werte mit Hilfe von Wasserstoffdesorption und CO-Stripping zu bestimmen.

$$A_{\text{Sphärisches Partikel}} = 4 \cdot \pi \cdot r^2 \quad \text{Gleichung 64}$$

$$V_{\text{Sphärisches Partikel}} = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3 \quad \text{Gleichung 65}$$

$$m_{\text{Sphärisches Partikel}} = V_{\text{Sphärisches Partikel}} \cdot \rho \quad \text{Gleichung 66}$$

$$A_{\text{Absolut (Theoretisch)}} = \frac{A_{\text{Sphärisches Partikel}}}{m_{\text{Sphärisches Partikel}}} \quad \text{Gleichung 67}$$

Die Ergebnisse dieser Berechnungen sind in Tabelle 26 zusammengefasst. Zunächst ist festzuhalten, dass durch die CO-Stripping-Methode systematisch höhere Werte erhalten werden, als durch die  $H_{UPD}$ -Methode. Dies ist in Übereinstimmung mit Untersuchungen von Moniri *et al.* [157] und Carter *et al.* [172], die beschreiben, wie durch die CO-Stripping-Methode die Ergebnisse grundsätzlich überschätzt [157] und durch die  $H_{UPD}$ -Methode [157,172] unterschätzt werden. Dieser Unterschied lässt sich laut Moniri *et al.* auch durch den Einsatz von Ausgleichsgraden bei der  $H_{UPD}$ -Methode nicht kompensieren [157]. Diese können eingesetzt werden, um die Überlagerung von faradayschen Prozessen im Bereich der Doppelschichtkapazität zu korrigieren. Trotz der signifikanten Unterschiede werden bei der Betrachtung dieser Ergebnisse zwei Dinge deutlich. Zum einen kommt es bei der maximalen Beladung bei beiden Messmethoden zu einem signifikanten Einbruch der ECSA oder des Nutzungsgrads der eingesetzten Katalysatormenge. Zum anderen ist festzustellen, dass bei der CO-Stripping-Methode mit steigender Katalysatorbelegung – und damit verbunden mit zunehmender Elektrodendicke – die ECSA-Werte kontinuierlich sinken.

**Tabelle 26 Entwicklung des Nutzungsgrads der theoretisch zur Verfügung stehenden Katalysatoroberfläche in Abhängigkeit der Messmethode.**

| <b>Belegung</b>           | <b><math>H_{UPD}</math></b> | <b>CO-Stripping</b> |
|---------------------------|-----------------------------|---------------------|
| <b>mg cm<sup>-2</sup></b> | <b>%</b>                    | <b>%</b>            |
| 0,325                     | 57                          | 85                  |
| 0,563                     | 61                          | 80                  |
| 0,695                     | 69                          | 77                  |
| 1,130                     | 56                          | 39                  |

Auf Basis dieser Ergebnisse kann eine individuelle und anwendungsorientierte Bewertung zum Einsatz der benötigten Katalysatormenge vorgenommen werden. Werden die Zellen in einem besonders niedrigen Stromdichtebereich ( $<0,075 \text{ A cm}^{-2}$ ) betrieben, reicht bereits eine Belegung von circa  $0,3 \text{ mg cm}^{-2}$  aus. Eine höhere Belegung bei höheren Stromdichten würde zwar auch höhere Leistungsdichten ermöglichen, würde jedoch auch zu höheren Materialkosten beitragen.

### 6.2.3 Zusammenfassung der Elektrodentypen

Die Ergebnisse dieses Abschnitts lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Durch die Variation des Anteils von Nafion in der Elektrodenschicht lassen sich bestimmte Eigenschaften der Elektrode steuern. Ein Anteil unterhalb des Optimums führt zu erhöhten ionischen Widerständen. Ein höherer Anteil führt hingegen zu einer Blockierung der Katalysatoroberflächen. Diese Trends können anhand der elektrochemisch aktiven Oberfläche, der Charge-Transfer-Widerstände und Doppelschichtkapazitäten sowie der Performance der resultierenden Zellen beobachtet werden.
- Auch die Variation der Lösungsmittelzusammensetzungen hat einen Einfluss auf die Elektrodeneigenschaften. Theoretisch sollte eine Steigerung des Wasseranteils (und damit Verringerung des Propanolanteils) eine Erhöhung der ECSA in Bezug auf das Nafion bewirken. Allerdings ist dieser Fall nicht eingetreten. Diese Beobachtung wird auf eine Hydrophobie des Katalysatorpulvers zurückgeführt, wodurch es durch mehr Wasser zu einer schlechteren Dispersion des Katalysatormaterials kommt.
- Eine Steigerung der Katalysatorbelegung in der Elektrode führt grundsätzlich zu einer Verbesserung der Performance der Zelle. Allerdings sinkt gleichzeitig der Nutzungsgrad der Katalysatoren, was durch geringere ECSA-Werte bei CO-Stripping beobachtet werden konnte.



### 6.3 Vergleich der Katalysatortypen

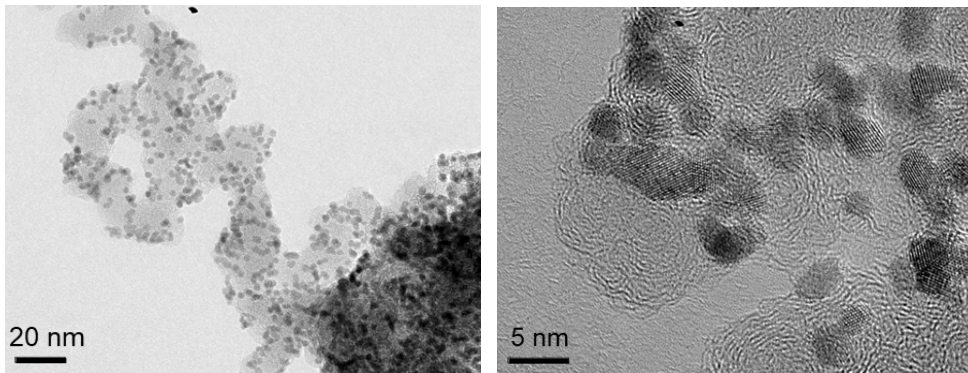
In den vorhergehenden Abschnitten wurde gezeigt, dass PtNi-basierte Katalysatoren vielversprechende Alternativen zu reinen Pt-Nanopartikeln darstellen. Trotzdem wurden noch immer höhere Charge-Transfer-Widerstände bei der Sauerstoffreduktion festgestellt, was auf die Anwesenheit von Nickel an der Katalysatoroberfläche zurückgeführt wurde. Diesem Schwachpunkt soll in der Folge mit dem Einsatz von PtNi-Core-Shell-Partikeln entgegnet werden. In diesem Abschnitt wird dieser Aspekt verfolgt. Dabei werden die Erkenntnisse aus den bereits durchgeführten Untersuchungen genutzt. Es handelt sich zwar um einen PtNi-Core-Shell-Katalysator und nicht um Legierungspartikel, alle anderen Eigenschaften wie der Katalysatorträger oder das Metall-Kohlenstoff-Verhältnis werden jedoch beibehalten. Unter Berücksichtigung der im vorhergehenden Abschnitt durchgeführten Optimierung der Belegung soll folgender Ansatz gewählt werden: Da der Fokus dieser Arbeit auf dem Verständnis der Eigenschaften von PtNi-basierten Partikeln und nicht auf der Leistungsmaximierung in einem System liegt, kann auf eine maximale Katalysatorbelegung ( $>1 \text{ mg cm}^{-2}$ ) verzichtet werden. Für weitere Untersuchungen wäre also eine Belegung von circa  $0,3 \text{ mg cm}^{-2}$  ausreichend. Nach Durchführung der Tests sollte jedoch noch ausreichend Katalysator auf der Elektrode vorhanden sein, um abschließende Post-mortem-Analysen durchführen zu können. Diese sollen dazu beitragen, ein Verständnis dafür zu schaffen, ob es beim Einsatz als Sauerstoffreduktionselektrode Auswirkungen auf Zusammensetzung und Morphologie der Nanopartikel gibt und in welcher Form eine Degradation dieser vorliegt. Aus diesem Grund wurde für alle nachfolgenden Untersuchungen eine Katalysatorbelegung von circa  $0,7 \text{ mg cm}^{-2}$  (Elektrode 3, Kapitel 6.2.1) ausgewählt.

Dieses Kapitel umfasst folgende Untersuchungen:

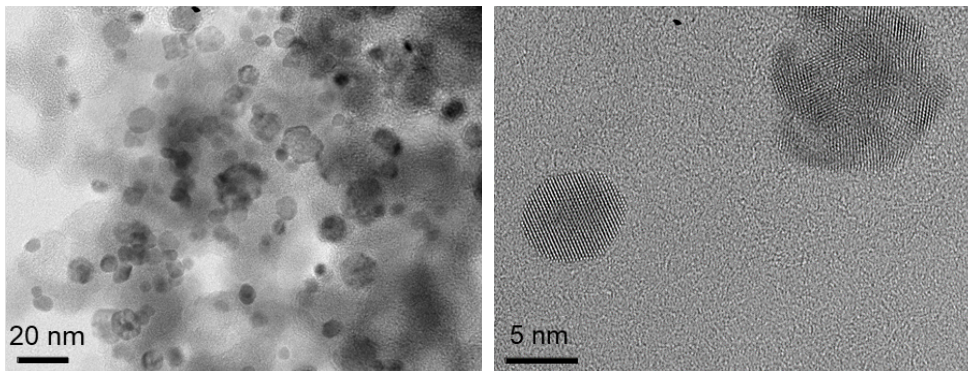
1. Vergleich der Struktur der verschiedenen Partikelsysteme
2. Vergleich der Performance der Zellen auf Basis von PtNi-Nanopartikeln bestehend aus Legierungen und Core-Shell-Strukturen
3. Vergleich der Langzeitstabilität bei einer Testdauer von mindestens 1000 h und die Reaktion auf beschleunigte Alterungstests (Accelerated Degradation Test)
4. Reaktion auf Katalysatorvergiftung durch Methanolpermeation

### 6.3.1 Struktureigenschaften

Vor dem Einsatz im Brennstoffzellenbetrieb wurden die Katalysatoren zunächst Untersuchungen unterzogen, um mögliche Eigenschaften der jeweiligen Elektroden auf die Struktureigenschaften der Katalysatorsysteme zurückführen zu können. In Abbildung 35 und Abbildung 36 sind TEM-Aufnahmen beider Katalysatorsysteme (Legierung und Core-Shell), geträgert auf Vulcan XC72, in verschiedenen Vergrößerungen dargestellt. Beim Vergleich der beiden Partikelsysteme fällt auf, dass die Legierungen im Durchschnitt eine Partikelgröße von weniger als 5 nm haben (3,5 nm), während die Core-Shell-Nanopartikel teilweise weit über 10 nm groß sind.

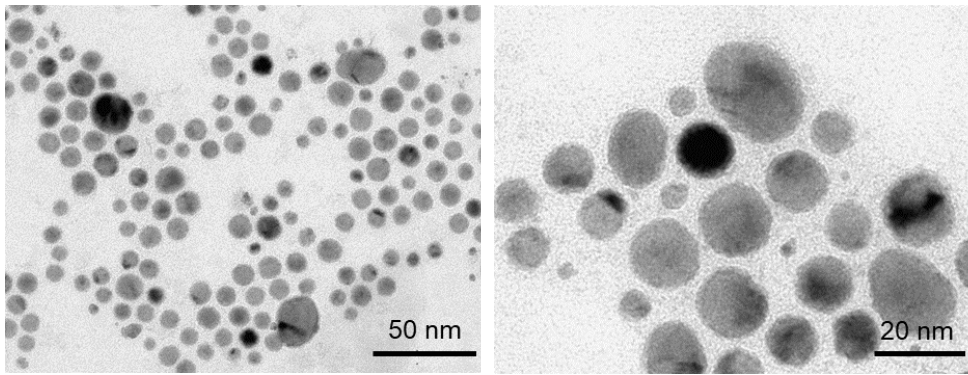


**Abbildung 35** Nanopartikel auf Basis von PtNi-Legierungen geträgert auf Vulcan XC 72 mit einer Verteilung von 33 % Katalysator zu 67 % Kohlenstoffträger (Nach der Synthese und Trägerung und vor dem Einsatz im Brennstoffzellenbetrieb).

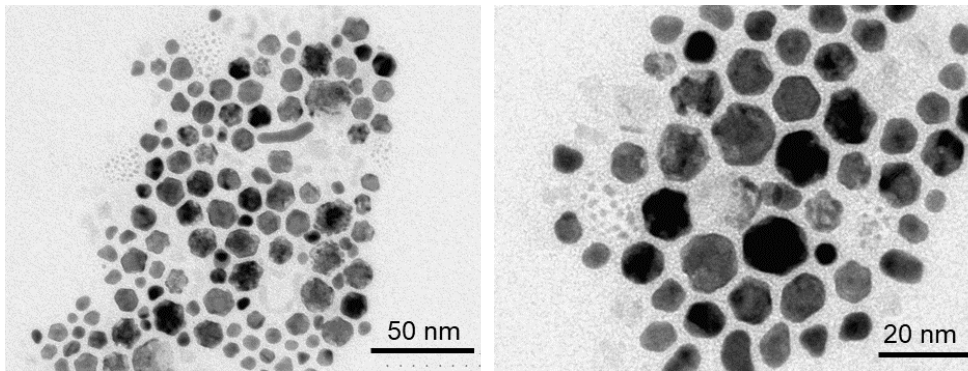


**Abbildung 36** Core-Shell-Nanopartikel auf Basis von PtNi geträgert auf Vulcan XC 72 mit einer Verteilung von 33 % Katalysator zu 67 % Kohlenstoffträger (Nach der Synthese und Trägerung und vor dem Einsatz im Brennstoffzellenbetrieb).

Eine genauere Untersuchung der Core-Shell-Nanopartikel bestätigt diese Beobachtung. In Abbildung 37 und Abbildung 38 sind TEM-Aufnahmen der Nickelkerne (ohne Kohlenstoffträger) dargestellt, die zuerst synthetisiert wurden, um anschließend mit einer Platinschale ummantelt zu werden. Zu erkennen ist auch hier, dass die Nickelkerne für die PtNi-Core-Shell-Nanopartikel bereits deutlich größer sind als die PtNi-Legierungen insgesamt. Die Partikel sind im Schnitt etwa 14 nm groß und können in Ausnahmefällen Dimensionen von bis zu 20 nm pro Nickelkern annehmen.



**Abbildung 37** Nickelkerne, die als Basis für die Synthese von PtNi-Core-Shell-Nanopartikeln dienen sollen. Die Kerne weisen Partikelgrößen von bis zu 20 nm auf. Die durchschnittliche Kerngröße beträgt circa 10 nm. Aufnahmen ohne kohlenstoffhaltiges Trägermaterial.



**Abbildung 38** Core-Shell-Nanopartikel auf Basis von PtNi, die aus den Nickel-Kernen aus Abbildung 37 synthetisiert wurden. Diese haben keine sphärische Form wie die Nanopartikel aus PtNi-Legierung, was eine Bestimmung der durchschnittlichen Partikelgrößenbestimmung erschwert. Die durchschnittliche Partikelgröße beträgt 15-20 nm. Aufnahmen vor der Trägerung auf einem kohlenstoffhaltigen Trägermaterial.

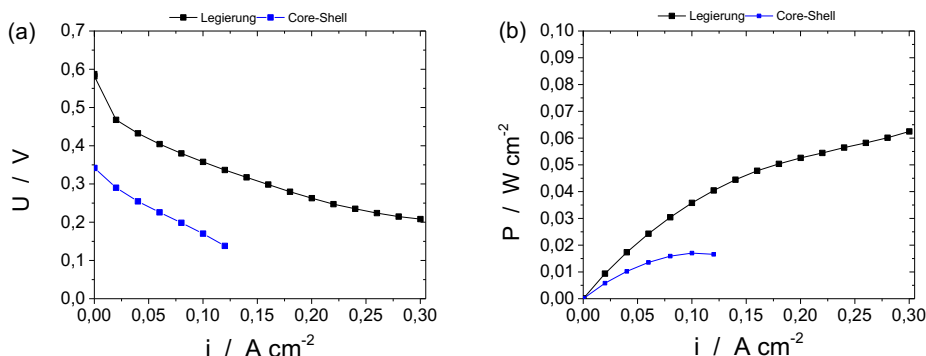
In Abbildung 38 sind die aus den Nickelkernen resultierenden Core-Shell-Nanopartikel ebenfalls ohne Kohlenstoffträger zu sehen. Hier ist eindeutig zu erkennen, dass die Partikel nicht nur durchschnittlich größer sind, sondern durch das zusätzliche Aufwachsen einer Platinschale ihre zuvor noch teilweise vorhandene sphärische Form verloren haben. Als durchschnittliche Partikelgröße konnten etwa 20 nm bestimmt werden. Im direkten Vergleich sind die Core-Shell-Nanopartikel im Durchschnitt mehr als 5,7-mal größer als die Legierungspartikel. Bei der gleichen (gravimetrischen) Belegung würden die Core-Shell-Nanopartikel (unter Annahme einer sphärischen Form) auf einer Elektrode entsprechend eine um den Faktor 32,65 kleinere theoretische Oberfläche vorweisen als die Legierungspartikel.

Wie in 6.3.4 dargelegt wird, unterscheiden sich die Zusammensetzungen der Partikelsysteme in Bezug auf Platin und Nickel. Eine um die Zusammensetzung und Dichte der beiden Metalle bereinigte Berechnung ergibt eine um den Faktor 30,83 abweichende geometrische Oberfläche der Partikelsysteme. Auf Basis dieser theoretischen Überlegungen bezüglich der verfügbaren Oberflächen ist zu erwarten, dass MEAs, die aus Elektroden mit Core-Shell-Partikeln hergestellt wurden, schlechtere Leistungen erbringen dürften als MEAs mit Elektroden aus Nanopartikeln auf Basis von PtNi-Legierungen.

Auch in zuvor veröffentlichten Arbeiten haben PtNi-Core-Shell-Nanopartikel tendenziell Größen unter 5 nm, wie die hier vorliegenden PtNi-Legierungen, um eine Maximierung der Oberfläche zu ermöglichen [10,173]. In dieser Hinsicht unterscheiden sich die hier genutzten Core-Shell-Nanopartikel von denen anderer Arbeiten. Allerdings ist anzumerken, dass es sich bei den meisten anderen Partikeln um Proben aus einfachen Batch-Synthesen handelt, wohingegen die in dieser Arbeit genutzten Partikel in einem kontinuierlichen Flussreaktor hergestellt werden.

### **6.3.2 Leistungsfähigkeit**

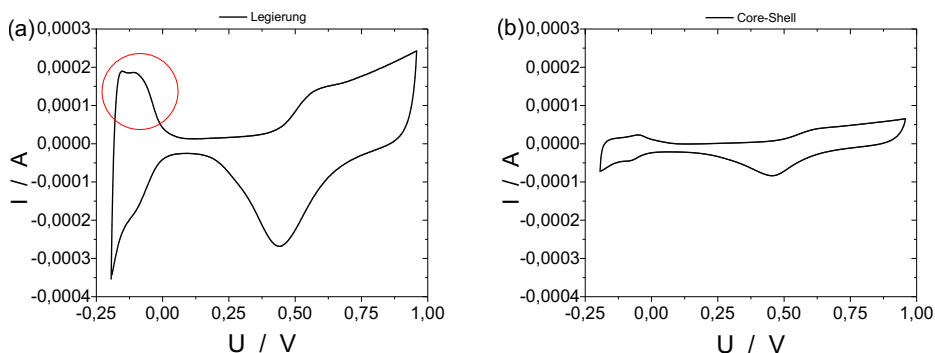
In Abbildung 39 sind die U-I- und P-I-Kennlinien der MEAs auf Basis von Nanopartikeln aus PtNi-Legierungen und Core-Shell-Strukturen dargestellt.



**Abbildung 39** Vergleich von U-I- (a) und P-I-Kennlinien (b) einer MEA basierend auf einer Kathode aus Nanopartikeln aus PtNi-Legierungen und Core-Shell auf Basis von PtNi als initialer Performancetest vor einem Langzeittest. Anode:  $3,0 \text{ mg cm}^{-2}$ ; Kathode  $0,7 \text{ mg cm}^{-2}$ .

Die Leistungen der beiden MEAs unterscheiden sich erwartungsgemäß signifikant. Während mit PtNi-Legierungspartikeln der anvisierte Stromdichtebereich von 0 bis  $0,3 \text{ A cm}^{-2}$  vollständig getestet werden konnte, musste bei der MEA mit Core-Shell-Partikeln der Test bereits bei  $0,12 \text{ A cm}^{-2}$  abgebrochen werden, da die kritische Untergrenze von  $0,1 \text{ V}$  ansonsten unterschritten worden wäre. Ob die signifikanten Leistungseinbußen auf, die theoretisch verfügbare und bei Core-Shell-Nanopartikeln verringerte, Oberfläche zurückzuführen sind, sollte mit Hilfe von Halbzellenmessungen (RDE) ermittelt werden.

Dazu wurden die ECSA-Werte für beide Partikelsysteme anhand von Standardrezepturen bestimmt. In Abbildung 40 sind die Cyclovoltammogramme der beiden Partikelsysteme in der Halbzellenmessung dargestellt. Eine visuelle Auswertung der Wasserstoffdesorptionspeaks (rot markiert) bestätigt die zuvor getroffene Annahme. Zur genauen Bestimmung wurden die ECSA-Werte auf den jeweiligen Platinanteil normiert. Die Zusammenfassung der Ergebnisse sind in Tabelle 27 dargestellt. Am Ende ergibt sich zwischen ECSA-Werten von Legierung und Core-Shell ungefähr ein Faktor 6, was eine endgültige Bestätigung für das diskutierte Problem ist.



**Abbildung 40** Cyclovoltammogramme im Halbzellen-Setup von unbenutztem Katalysatorpulver. (a) Nanopartikel auf Basis von PtNi-Legierungen und (b) Core-Shell-Nanopartikel auf Basis von PtNi.

**Tabelle 27** Übersicht der Mess- und Berechnungsergebnisse zur Bestimmung der ECSA der beiden Partikelsysteme geträgert auf Vulcan XC72.

| Partikelsystem | Peakintegrale | Sweep-Rate         | Belegung<br>(Platin) | ECSA             |
|----------------|---------------|--------------------|----------------------|------------------|
| -              | mW            | mV s <sup>-1</sup> | mg                   | m <sup>2</sup> g |
| Legierung      | 0,0249        | 100                | 0,9639               | 12,31            |
| Core-Shell     | 0,0035        | 100                | 0,8043               | 2,06             |

Allerdings dürfte nicht nur die geometrische und elektrochemisch aktive Oberfläche der Katalysatoren eine Rolle spielen. Auch das Verhältnis vom Kern zur Schale spielt eine wichtige Rolle bei der Aktivität der Katalysatoren [174,175]. Wenn man von Durchschnittswerten ausgeht, haben die Core-Shell-Nanopartikel etwa eine Schalendicke von 6 nm. In anderen bereits publizierten Arbeiten sind nicht nur die Partikelgrößen insgesamt kleiner, sondern auch die Dicke der mit Pt angereicherten oder reinen Pt-Schalen deutlich geringer. Die Dicken reichen von einer Pt-Monolage bei Li *et al.* [176] über 0,5 nm [173], 0,6 nm [11] bis zu 1 nm [10,177]. Eine Pt-Schale mit einer Schichtdicke von etwa 1 nm entspricht laut Kuttyiel *et al.* [173] und Li *et al.* [10] etwa vier Monolagen Platin. Bei einer 6 nm dicken Platinschale wäre demnach abzuschätzen, dass die Schale aus über 20 Lagen von Platinatomen besteht. Die Anzahl der Monolagen ist ausschlaggebend, da sie einen Einfluss auf die durch Nickel induzierte Kompression der Pt-Monolagen selbst hat [11].

Die Kompression der Monolagen wiederum führt zu einer Steigerung der Aktivität bezüglich der Sauerstoffreduktionsreaktion. Laut Strasser *et al.* liegt eine optimale Kompression der Platinschale bei -2,5 % [11]. Diese wird bei einer Kombination aus Cu-Kern und Pt-Schale laut Strasser *et al.* bereits bei 5 Monolagen Platin erreicht [11]. Die Kompression lässt sich über ein einfaches Verhältnis der Kantenlängen der jeweiligen Elementarzellen errechnen, da sowohl Platin als auch Nickel im kubisch-flächenzentrierten Raumgitter kristallisieren. Die Kompressionen der ersten Monolage sind in Tabelle 28 zusammengefasst.

**Tabelle 28 Berechnung der Kompression der ersten Monolage Platin auf einem Kern bestehend aus einem Übergangsmetall durch die Bildung eines Quotienten aus den Kantenlängen der jeweiligen Elementarzellen.**

| Metall | Kantenlänge Elementarzelle | Kompression* |
|--------|----------------------------|--------------|
| Platin | 3,912 Å                    | 0 %          |
| Kupfer | 3,597 Å                    | Ca. 8 %      |
| Nickel | 3,499 Å                    | Ca. 11 %     |

\*Bei einer Monolage Platin auf einem Kern bestehend aus dem jeweiligen Übergangsmetall.

Aufgrund der ähnlichen Kantenlängen der Elementarzellen ist anzunehmen, dass auch eine ähnliche Anzahl von Monolagen notwendig sein könnte, um eine Kontraktion von 2,5 % zu erreichen. Chattot *et al.* haben zur Überprüfung dieser Kompressionen PtNi-Core-Shell-Nanopartikel synthetisiert und untersucht [178]. Diese hatten eine Zusammensetzung von 85 zu 15 Atom-% Platin zu Nickel, eine Partikelgröße von  $3 \pm 0,7$  nm und eine Schalendicke von  $0,9 \pm 0,2$  nm, was laut Autoren einer durchschnittlichen Anzahl von 4,5 Monolagen entspricht [178]. Dabei konnte eine durchschnittliche Mikrokompression von 0,5 % festgestellt werden [178]. Überträgt man dies auf die in dieser Arbeit vorliegenden Partikel, bei denen mindestens 20 Monolagen Platin auf dem nickelhaltigen Kern zu erwarten sind, ist anzunehmen, dass der Effekt einer Mikrokompression des Nickelkerns auf die äußere platinhaltige Schale mit hoher Wahrscheinlichkeit nicht mehr gegeben ist.

Unter diesen Gesichtspunkten werden die Vorteile der Mikrokompression und der damit verbundenen höheren Aktivität bezüglich der Sauerstoffreduktionsreaktion durch die hohe Anzahl der platinhaltigen Monolagen auf dem nickelhaltigen Kern wieder kompensiert. Unter der Annahme, dass die kontinuierliche Synthese von PtNi-Core-Shell-Nanopartikeln so optimiert werden kann, dass die Größe der Kerne und die Anzahl der Monolagen auf dem Kern in Zukunft reduziert werden können, sollten die Core-Shell-Nanopartikel dennoch einer vollständigen Charakterisierung unterzogen werden. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sollen in den nachfolgenden Abschnitten dargelegt und diskutiert werden.

### **6.3.3 Langzeitverhalten**

Nach einer initialen Charakterisierung der beiden Partikelsysteme sollten beide in Bezug auf ihre Beständigkeit im Langzeittest untersucht werden, um folgenden Fragen nachzugehen:

1. Wie verhalten sich MEAs, die auf Elektroden mit verschiedenen PtNi-Partikelsystemen basieren, bei einer gleichbleibenden galvanostatischen Belastung über eine Testdauer, die repräsentativ für einen Langzeittest ist?
2. Wie verändert sich die Leistungsfähigkeit der MEAs im direkten Vergleich vor und nach einem Langzeittest?
3. Wie wirkt sich eine Langzeitbelastung morphologisch auf die Nanopartikel aus?
4. Kommt es zu einem Leaching oder einer Verteilung der Katalysatormaterialien in der MEA?
5. Kommt es während der Langzeitbelastung zu kristallographischen Veränderungen der Partikelsysteme und wie sind diese einzuschätzen?

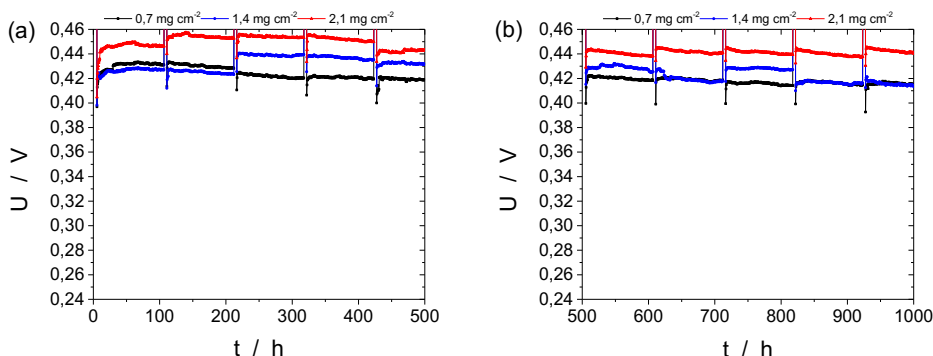
Zur Durchführung von Langzeittests, steht ein Testaufbau zur Verfügung, der ausschließlich den Test von drei in Reihe geschalteten Zellen zugleich zulässt. Wie zuvor beschrieben, sollte als Zielgröße eine Belegung von  $0,7 \text{ mg cm}^{-2}$  genutzt werden. Wie bereits bei den Kurzzeittests der Einzelzellen gibt es auch bei diesem Test eine kritische Potenzialuntergrenze von  $0,05 \text{ V}$ , die nicht unterschritten werden darf, da ansonsten der entsprechende Testschritt übersprungen und somit der Langzeittest abgebrochen wird. Da die zu charakterisierenden Materialien nur in begrenzten Mengen verfügbar waren, musste sichergestellt werden, dass es zu keinem Systemausfall über die Testdauer von  $1000 \text{ h}$  kommt.



Aus diesem Grund wurden die Zellen 2 und 3 mit der jeweils zweifachen und dreifachen Menge Katalysator belegt. Auch weil es sich in dieser Arbeit um den ersten Langzeittest dieser Partikelsysteme handelt und keine Erfahrungswerte zur Stabilität vorliegen, um Post-mortem-Analysen der zurückgewonnenen Partikel durchführen zu können. Vor der Testprozedur werden die Zellen viermal für 19 h mit Kurzzeittests eingefahren, um sicherzustellen, dass die Membran und das Nafion in der Elektrode ausreichend befeuchtet und die Katalysatoren konditioniert sind. Diese Vorgehensweise ist notwendig, da in Vorversuchen festgestellt wurde, dass es bei den durch Direktbeschichtung hergestellten Systemen bis zu drei Tage dauern kann, bis gleichbleibende Kennlinien erreicht werden. In einer Testprozedur zum Langzeittest sind folgende Schritte vorgesehen:

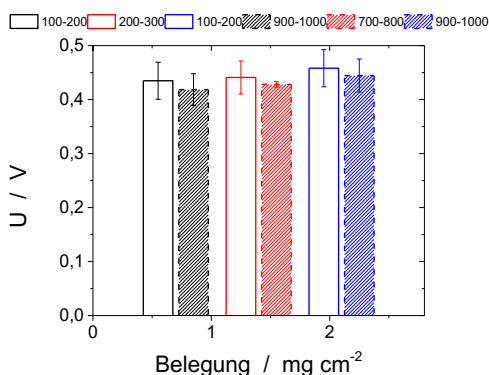
1. Drei Kennlinien mit einem Stromdichtebereich von 0 bis  $0,3 \text{ A cm}^{-2}$
2. 100 h galvanostatische Belastung bei  $0,1 \text{ A cm}^{-2}$  (alle 30 Minuten Schritte a-c)
  - a. Abschaltung der Last für drei Sekunden
  - b. Abschaltung der Kathodenversorgung für 15 Sekunden
  - c. Abschalten der Last für 10 Sekunden
3. Wiederholung der Schritte

In Abbildung 41 (Nanopartikel PtNi-Legierung) und Abbildung 43 (PtNi-Core-Shell-Nanopartikel) sind die Potenzialverläufe der drei MEAs basierend auf den beiden Partikelsystemen über die Zeit aufgetragen. Die Potenzialsprünge und das kurzzeitige Abfallen der Potenziale sind auf die Abschaltung und den erneuten Start der galvanostatischen Belastung zurückzuführen. Weiterhin ist anzumerken, dass es bei Zelle 2 ( $1,4 \text{ mg cm}^{-2}$ ) beim Test mit PtNi-Legierungen (Abbildung 41) zu einem anodenseitigen Leck der Zelle gekommen ist, was sich in regelmäßigen Abfällen der Zellspannung widerspiegelt. Dieses konnte während der Testdauer zeitweise verschlossen werden, trat jedoch im zweiten Teil der Testphase teilweise wieder auf. Nichtsdestotrotz wurde der Test nicht abgebrochen, da die Spannung nicht auf ein kritisches Niveau fiel und die für die Post-mortem-Analyse eigentlich zu charakterisierende Zelle 1 ( $0,7 \text{ mg cm}^{-2}$ ) keinerlei Probleme aufwies. In Abbildung 41 – ist abgesehen von der fehlerhaften Zelle 2 – eine Steigerung des Zellpotenzials bis 100 h (Zelle 1) und 200 h (Zelle 3) zu erkennen. In den darauffolgenden 800 h kommt es zu minimalen Spannungsabfällen.



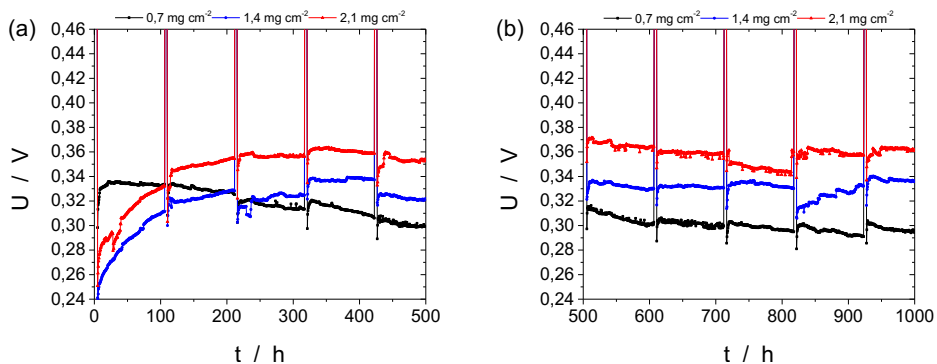
**Abbildung 41** Verlauf der Zellspannung bei einer kontinuierlichen Belastung in einem Langzeittest (1000 h mit einer Stromdichte von 0,1 A cm<sup>-2</sup>). Kathoden bestehend aus Nanopartikeln auf Basis von PtNi-Legierungen geträgert auf Vulcan XC72.

In Abbildung 42 sind die Durchschnittswerte für die Zellpotenziale über die Testzeiträume 100-200 h und 900-1000 h im Vergleich zueinander aufgetragen (Bei Zelle 2 wurden aufgrund der Leckagen die Daten für die Messzeiträume 200-300 und 700-800 h genutzt). Es wird deutlich, dass das Partikelsystem über einen Messzeitraum von 1000 h sehr stabil ist und im Rahmen der Standardabweichung bei einer kontinuierlichen Belastung auch keine Leistungseinbußen vorweist. Gleichzeitig wird die in den vorhergehenden Abschnitten bereits angemerkte Beobachtung noch einmal bestätigt: Bei niedrigen Stromdichten kann auch durch Vervielfachung der Belegung keine signifikante Steigerung der Zellpotenziale erreicht werden.



**Abbildung 42** Vergleich der durchschnittlichen Potenziale der Zellen (bei 0,1 A cm<sup>-2</sup>) mit drei verschiedenen Belegungen (mit Kathoden aus Nanopartikeln aus PtNi-Legierungen) zu Beginn und am Ende des Alterungstests.

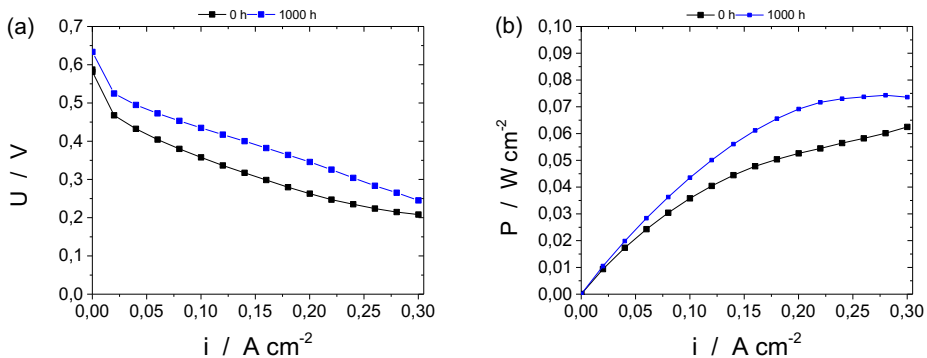
Ein Vergleich, wie er in Abbildung 42 vorgenommen wurde, ist bei der Betrachtung der Ergebnisse zu den MEAs auf Basis von Core-Shell-Nanopartikeln (Abbildung 43) nicht möglich. Zunächst ist festzuhalten, dass die Spannungen bei vergleichbaren Belegungen mit Katalysatormaterial allesamt niedriger sind als bei PtNi-Legierungen. Es sind jedoch keine eindeutigen Trends zu erkennen. Gleichzeitig erscheint die Reaktion der Zellen auf das Aufnehmen von Kennlinien deutlich empfindlicher zu sein, als dies bei PtNi-Legierungen der Fall war.



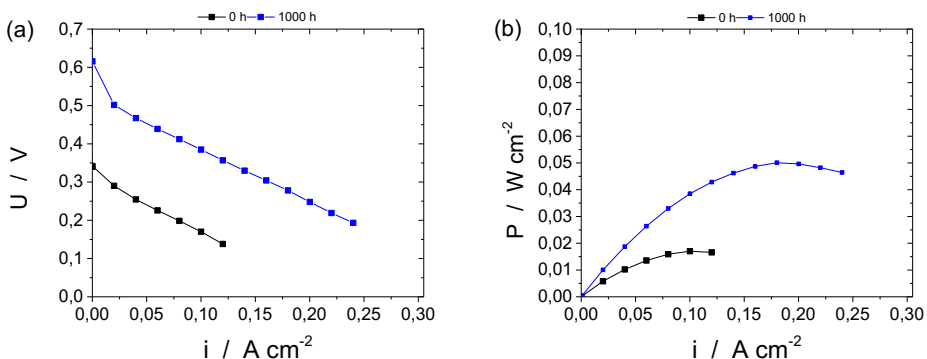
**Abbildung 43** Verlauf der Zellspannung bei einer kontinuierlichen Belastung in einem Langzeittest (1000 h mit einer Stromdichte von  $0,1 \text{ A cm}^{-2}$ ). Kathoden bestehend aus Core-Shell-Nanopartikeln auf Basis von PtNi geträgert auf Vulcan XC72.

Bei der niedrigsten Belegung wird das maximale Potenzial bereits unter 50 h erreicht. Danach kommt es zu einer kontinuierlichen Abnahme. Umgekehrt verhält es sich bei den höheren Belegungen. Bei Zelle 2 und 3 kommt es zu einer kontinuierlichen Steigerung der Zellpotenziale bis etwa 300 h. Danach kommt es zu empfindlichen Reaktionen auf den Abschaltprozess, nach dem die Zellpotenziale immer wieder variieren. Eine mögliche Interpretation der Vorgänge ist hierbei schwierig. Um den endgültigen Einfluss des Langzeittests auf die Leistungsfähigkeit der Zellen zu untersuchen, wurden die Zellen nach Abschluss des 1000-stündigen Langzeittests einem weiteren Kurzzeittest unterzogen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 44 (PtNi-Legierungen) und Abbildung 45 (PtNi-Core-Shell) dargestellt. In beiden Fällen kommt es im direkten Vergleich der Vorher-Nachher-Untersuchungen zu signifikanten Verbesserungen der Zelleistungen.

Diese Beobachtung entspricht Ergebnissen von Glösen *et al.*, die PtNi-basierte Nanopartikel über einen Zeitraum von über 3000 h im Zellbetrieb getestet haben [8]. Bei beiden Partikelsystem kommt es nach dem Langzeittest im Einzelzelltest zu erhöhten Klemmspannungen, höheren maximalen Stromdichten und insgesamt verbesserten Kennlinien über den gesamten getesteten Stromdichtebereich. Nichtsdestotrotz unterliegen die MEAs auf Basis von Core-Shell-Nanopartikeln im Nachher-Test nach wie vor den MEAs auf Basis der PtNi-Legierungen, auch wenn es bei den Core-Shell-Partikeln zu einer Vervielfachung der Leistungsdichte kommt.



**Abbildung 44** Vergleich von U-I- (a) und P-I-Kennlinien (b) einer MEA basierend auf einer Kathode aus Nanopartikeln aus PtNi-Legierungen vor und nach einem Langzeittest mit einer Testdauer von 1000 h. Anode:  $3,0\ mg\ cm^{-2}$ ; Kathode  $0,7\ mg\ cm^{-2}$ . Jede Zelle wird zu Beginn einer standardisierten Einfahrprozedur unterzogen.



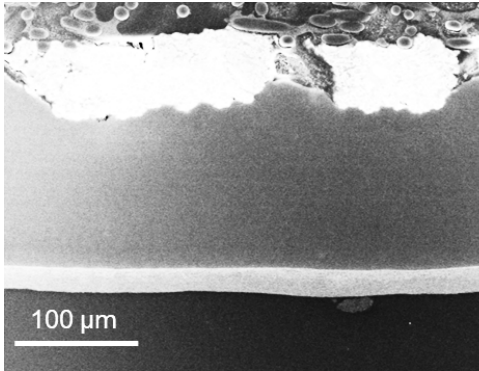
**Abbildung 45** Vergleich von U-I- (a) und P-I-Kennlinien (b) einer MEA basierend auf einer Kathode aus PtNi-Core-Shell-Nanopartikeln vor und nach einem Langzeittest mit einer Testdauer von 1000 h. Anode:  $3,0\ mg\ cm^{-2}$ ; Kathode  $0,7\ mg\ cm^{-2}$ . Jede Zelle wird zu Beginn einer standardisierten Einfahrprozedur unterzogen.

Trotz der nach wie vor niedrigen Leistungsdichten der Core-Shell-Nanopartikel, verdeutlicht Abbildung 45, welches Potenzial sich hinter diesem Partikelkonzept verbirgt. Eine Verringerung auf vergleichbare Partikelgrößen wie bei den vorliegenden PtNi-Legierungen ( $\varnothing$  3,5 nm) sowie die Verringerung der Anzahl der Monolagen von Platin in der Schale könnte einen erheblichen Effekt auf die geometrische und elektrochemisch aktive Oberfläche haben. Das hätte auch positive Auswirkungen auf die Leistungsfähigkeit der daraus resultierenden Elektroden. Zum gegebenen Zeitpunkt gibt es zwischen den ECSA-Werten der Elektroden noch einen Unterschied um den Faktor 6.

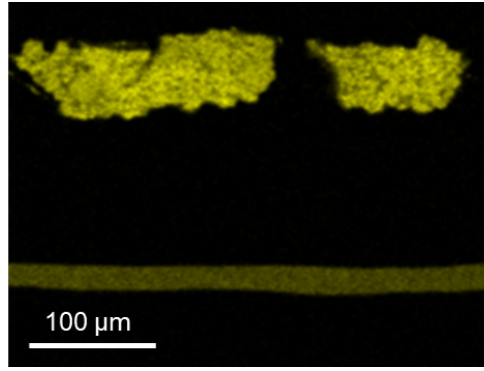
Um ein Verständnis dafür zu schaffen, welche Auswirkungen die Belastungen während des Langzeittests auf die entsprechenden MEAs, die Katalysatorpulver, die Katalysatorpartikel sowie die kristallographischen Eigenschaften der Partikel haben, wurden nach dem Langzeittest und den darauffolgenden Kurzzeittests Untersuchungen an den getesteten MEAs und Partikelsystemen vorgenommen. Dabei war insbesondere die Stabilität von Nickel im Gesamtverbund der MEA von Interesse.

Um zu überprüfen, wie sich das in den verschiedenen Partikelsystemen eingesetzte Nickel verhält, wurden mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie Querschnittsuntersuchungen der MEAs vorgenommen und ein EDX-Mapping des gesamten MEA-Querschnitts durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Abbildung 46 (Nanopartikel auf Basis von PtNi-Legierungen) und Abbildung 47 (Core-Shell-Nanopartikel auf Basis von PtNi) dargestellt.

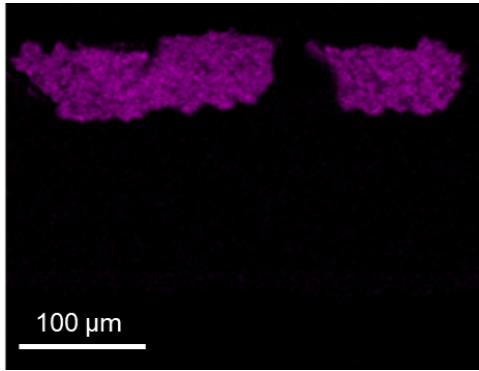
In Abbildung 46 (a) ist eine Übersicht der MEA dargestellt. Von oben nach unten sind die Fasern der GDL, die Anode (weiß), die Membran, die Kathode und unten leichte Reste der kathodenseitigen MPL zu erkennen. Die mit MPL beschichtete GDL wurde vor der Einbettung in Epoxidharz entfernt. Aufgrund des geringen Nafionanteils in der Elektrode und keiner zusätzlichen Nafionbeschichtung auf der MPL bestand zwischen Elektrode und GDL nicht ausreichend Haftung, um diese miteinander zu verpressen. Deshalb wurde diese beim Einbau lediglich aufgelegt und beim Ausbau wieder entfernt. In den Darstellungen (b), (c) und (d) sind die Ergebnisse für den Scan in Bezug auf Platin, Ruthenium und Nickel dargestellt. Die Scans zeigen Platin in Anode (PtRu) und Kathode (PtNi), wie es zu erwarten war.



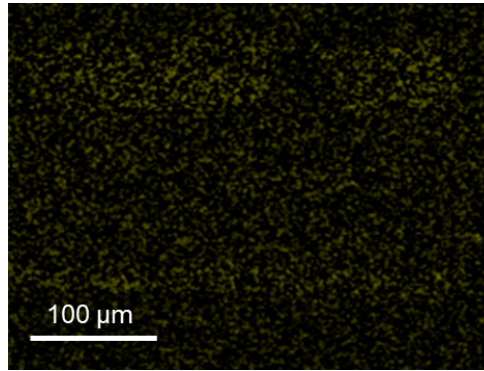
(a) Elektronenbild der MEA. Oben Anode, (GDE); Mitte Membran, unten Kathode



(b) Mapping-Ergebnisse für Platin



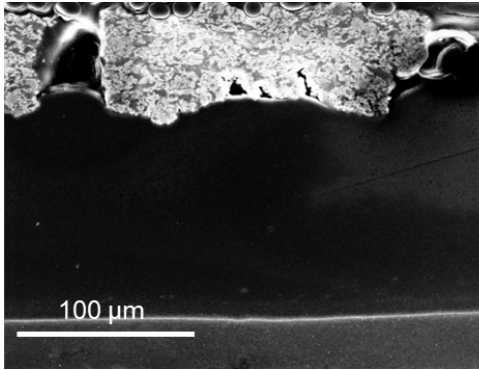
(c) Mapping-Ergebnisse für Ruthenium



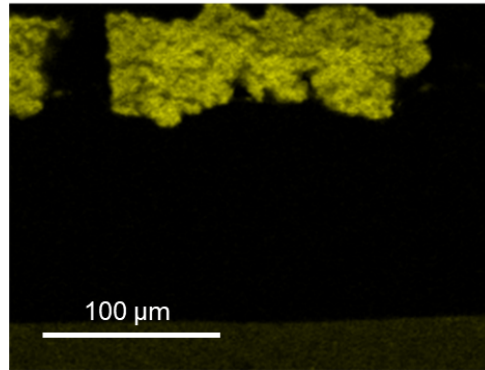
(d) Mapping-Ergebnisse für Nickel

**Abbildung 46 REM-Profilanalyse einer MEA mit Nanopartikeln auf Basis von PtNi-Legierungen in der Kathode. Ergebnisse eines EDX-Mappings nach einem Langzeittest mit einer Testdauer von 1000 h zur Bestimmung der Elementverteilung in der MEA.**

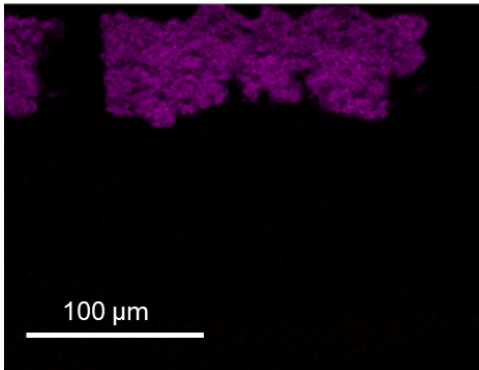
Da jedoch kein Platin in der Membran detektiert werden konnte, ist anzunehmen, dass es weder auf der Anode noch auf der Kathode zu einem Leaching von Platin kommt. Die gleiche Schlussfolgerung wird auch für das Ruthenium aus der Anode gezogen, da es ausschließlich in der Anode detektiert werden konnte. Dies trifft nicht auf Nickel zu. In Abbildung 46 (d) sind die Ergebnisse für den Scan mit Nickel dargestellt. Da der Nickelanteil in der Legierung insgesamt sehr niedrig ist, wurde zur besseren Visualisierung eine Kontrastverstärkung vorgenommen. Nach dieser ließ sich Nickel über den gesamten Querschnitt der MEA visualisieren. Dieses Ergebnis spricht dafür, dass es bei Nickel in der PtNi-Legierung zu einem Leaching kommt. Die Ergebnisse für die Core-Shell basierten MEAs sind in Abbildung 47 dargestellt.



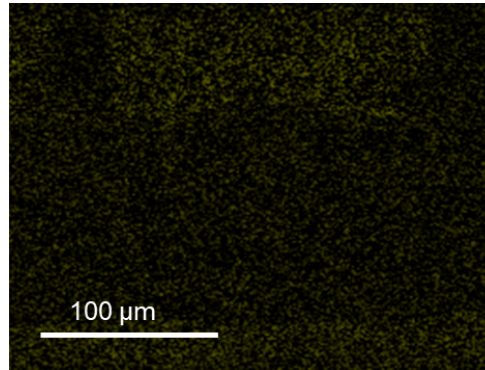
(a) Elektronenbild der MEA. Oben Anode, (GDE); Mitte Membran, Unten Kathode



(b) Mapping-Ergebnisse für Platin



(c) Mapping-Ergebnisse für Ruthenium

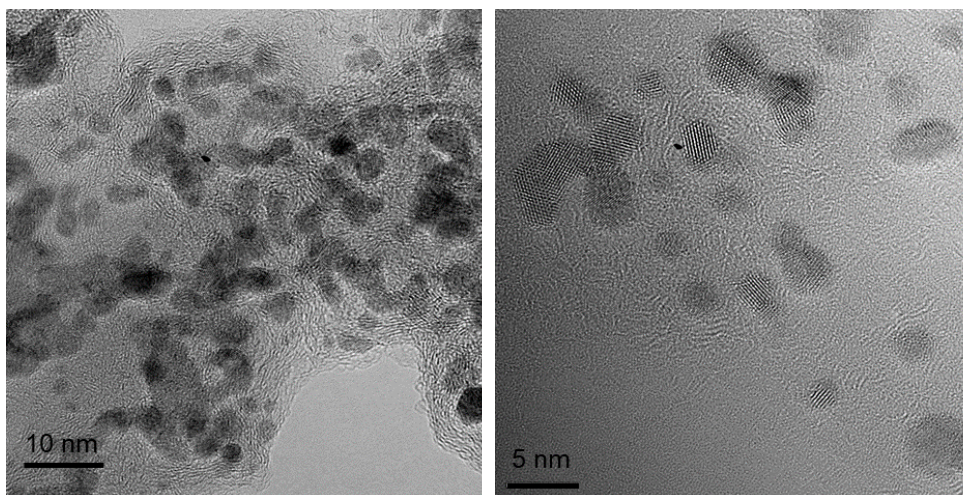


(d) Mapping-Ergebnisse für Nickel

**Abbildung 47 REM-Profilanalyse einer MEA mit Core-Shell-Nanopartikeln auf Basis von PtNi in der Kathode. Ergebnisse eines EDX-Mappings nach einem Langzeittest mit einer Testdauer von 1000 h zur Bestimmung der Elementverteilung in der MEA.**

Trotz der Veränderung des Partikelsystems von Legierung zu Core-Shell ist auch bei den Core-Shell basierten Elektroden eine Verteilung von Nickel über den gesamten Querschnitt der MEA zu beobachten. Da es trotzdem zu einer Verbesserung der Zellperformance kommt, sind Veränderungen auf Partikelebene zu erwarten. Aus diesem Grund wurde von den Zellen des Langzeittests jeweils aus Zelle 3 das Kathodenmaterial durch Ultraschallbehandlung in alkoholischen Medien zurückgewonnen. Dieses wurde nach der Trocknung und Aufbereitung anschließend mit Hilfe eines Transmissionselektronenmikroskops untersucht. Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind in Abbildung 48 (PtNi-Legierung) und Abbildung 49 (PtNi-Core-Shell) dargestellt.





**Abbildung 48 Nanopartikel auf Basis von PtNi-Legierungen geträgert auf Vulcan XC72 mit einer ursprünglichen Verteilung von 33 % Katalysator zu 67 % Kohlenstoffträger nach einem 100.**

Eine Betrachtung eines Teilabschnitts (Abbildung 48 links) des Materials zeigt ein mögliches Partikelwachstum der Legierungspartikel. Dem könnte eine Agglomeration der bestehenden Partikel oder eine Ostwald-Reifung zugrunde liegen. Mittels einer Vergrößerungsaufnahme (Abbildung 48 rechts) konnte jedoch gezeigt werden, dass es tendenziell zu Agglomerationen von zwei oder mehr Partikeln zu einem größeren gekommen ist. Diese Beobachtung stimmt mit Ergebnissen von Wittern überein [179]. Auch hier konnten nach elektrochemischen Tests zur Methanoxidation starke Agglomerationen von PtNi-Nanopartikeln beobachtet werden [179].

In diesem Fall sind die Agglomerationen besonders daran zu erkennen, dass es bei einem größeren Partikel mehrere Gitterebenen (verdreht oder verschoben zueinander) zu geben scheint. Außerdem wurde mit Hilfe eines EDX-Mappings im TEM der Anteil von Nickel im vorliegenden Elektrodenmaterial analysiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 29 zusammengefasst. Diese bestätigen, was bereits mit Hilfe des EDX-Mappings der MEA festgestellt werden konnte. Während die ungenutzten Legierungspartikel im EDX-Mapping einen Nickelanteil von 3,61 % vorweisen, ist dieser nach dem Langzeittest auf unter 1 % gesunken. Bei einem Wert von unter 1 % kann angenommen werden, dass sich keinerlei PtNi-basierten Strukturen ausbilden, die eine Verbesserung der katalytischen Aktivität über die Zeit bewirken könnten.



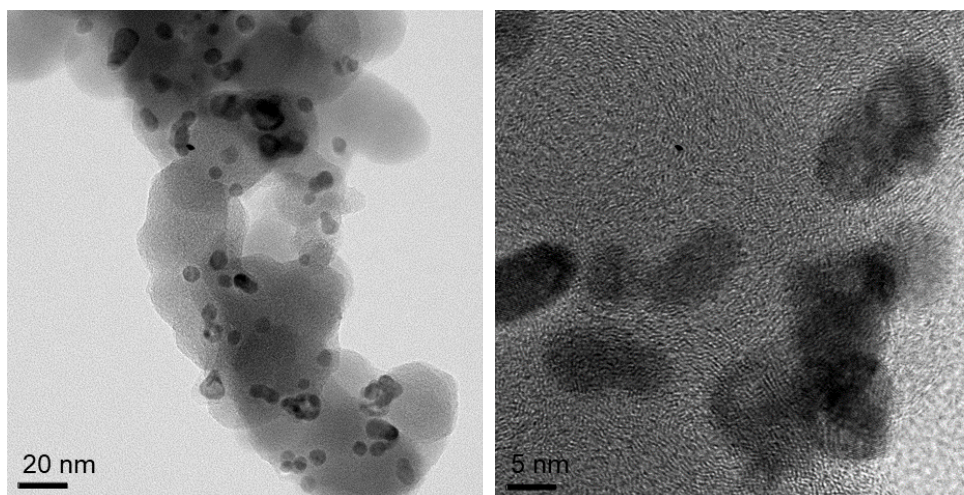
**Tabelle 29 Zusammensetzung der Nanopartikel auf Basis von PtNi-Legierungen vor und nach einem Langzeittest mit einer Testdauer von 1000 h. Bestimmt mit Hilfe einer TEM-EDX-Messung.**

| Element | Anteil<br>(Vorher) | Standard-<br>abweichung | Anteil<br>(Nachher) | Standard-<br>abweichung |
|---------|--------------------|-------------------------|---------------------|-------------------------|
| -       | <b>Massen %</b>    | Massen %                | <b>Massen %</b>     | Massen %                |
| Platin  | <b>96,39</b>       | 0,28                    | <b>99,32</b>        | 0,41                    |
| Nickel  | <b>3,61</b>        | 0,28                    | <b>0,68</b>         | 0,41                    |

Wäre ein signifikanter Nickelanteil vorhanden, könnte von einer möglichen Ausbildung von Core-Shell-Strukturen durch Entlegierung ausgegangen werden [180]. Laut Strasser *et al.* ist für die Ausbildung von Core-Shell-Nanopartikeln mit oberflächennahen nickelhaltigen Schichten ein möglichst hoher Nickelanteil ( $\text{PtNi}_3$ ,  $\text{PtNi}_5$ ) im eingesetzten Partikel notwendig [9]. Da weder der ursprüngliche Anteil im Partikel so hoch noch ein ausreichender Anteil Nickel im übrig gebliebenen Rest vorhanden ist, kann diese Option ausgeschlossen werden. Vielmehr ist zu erwarten, dass es durch das Leaching des Nickels zu einer Verbesserung des Platinkatalysators selbst kommt. Es könnte zu einer Kontraktion der Partikel kommen, wie sie von Glösen *et al.* und Hasché *et al.* beobachtet wurde [8,159]. Dies würde jedoch auch eine Steigerung der ECSA-Werte nach sich ziehen, die im späteren Verlauf diskutiert werden sollen. Ding *et al.* berichten im Zusammenhang mit der Entlegierung von PtNi-Nanopartikeln von der Ausbildung einer Nanoporosität (Intraporen), die zu einer Verbesserung der katalytischen Aktivität für die Sauerstoffreduktionsreaktion führt [158]. Durch die Entstehung von intraporösen Strukturen an der Katalysatoroberfläche gäbe es mehr katalytisch aktive Oberfläche, was ebenfalls zu einer Erhöhung der ECSA führen sollte. Ein solcher Verlauf konnte auch von Ding *et al.* beobachtet werden [158]. Bevor die Diskussion um die Entwicklung der ECSA-Werte erweitert wird, sollen zunächst die Ergebnisse der Untersuchungen der Core-Shell-Nanopartikel betrachtet werden. In Tabelle 30 und Abbildung 49 sind die Ergebnisse zusammengetragen. Auch hier fällt die Agglomeration mehrerer Partikel auf. Wu *et al.* berichten in diesem Zusammenhang zu Katalysatordegradationen sogar von einer Sinterung einzelner Katalysatorpartikel [181].

**Tabelle 30 Zusammensetzung der Core-Shell-Nanopartikel auf Basis von PtNi vor und nach einem Langzeittest mit einer Testdauer von 1000 h. Bestimmt mit Hilfe einer TEM EDX-Messung.**

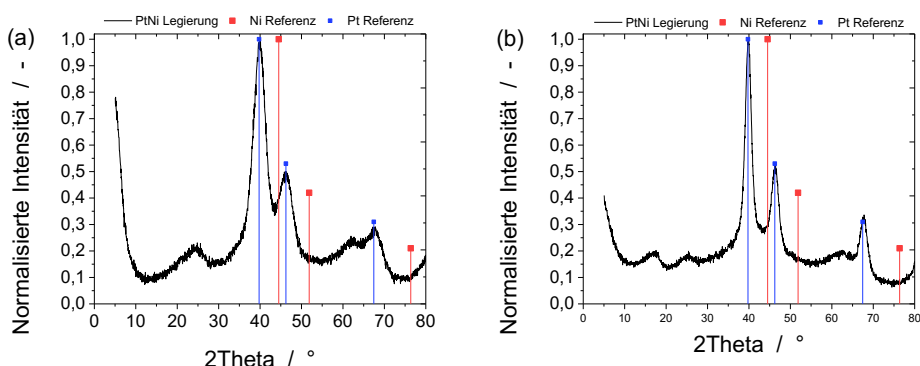
| Element | Anteil<br>(Vorher) | Standard-<br>abweichung | Anteil<br>(Nachher) | Standard-<br>abweichung |
|---------|--------------------|-------------------------|---------------------|-------------------------|
| -       | Massen %           | Massen %                | Massen %            | Massen %                |
| Platin  | 80,43              | 0,20                    | 96,33               | 0,11                    |
| Nickel  | 19,57              | 0,20                    | 3,67                | 0,11                    |



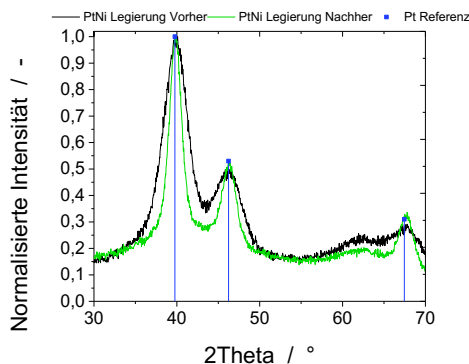
**Abbildung 49 Core-Shell-Nanopartikel auf Basis von PtNi geträgert auf Vulcan XC72 mit einer ursprünglichen Verteilung von 33 % Katalysator zu 67 % Kohlenstoffträger nach einem Langzeittest mit einer Testdauer von 1000 h.**

Gleichzeitig kann auch bei diesem Partikelsystem beobachtet werden, dass es zum Leaching eines erheblichen Anteils des Nickels kommt, obwohl eine Platinschale vorliegt. Im Vergleich mit anderen Arbeiten zu diesem Thema ist dies jedoch eine gängige Beobachtung [6,8,9]. Der Nickelanteil bei den charakterisierten Partikeln sinkt von etwa 20 % im unbenutzten Stadium auf unter 5 % nach dem Langzeittest. Es ist also nicht zu erwarten, dass bereits bei der Synthese eine aus Platin bestehende, den Nickelnkern schützende Schale vorliegt. Ob es durch das Leaching von Nickel aber zu einer Kontraktion der Partikel, Ausbildung einer platinangereicherten Schale oder Vergrößerung der Katalysatoroberfläche durch Nanoporosität kommt, ist den vorliegenden TEM-Ergebnissen nicht zu entnehmen.

Daher wurden Vorher-Nachher-Diffraktogramme sowie Cyclovoltammogramme beider Partikelsysteme aufgenommen. Die Ergebnisse sind in den nachfolgenden Abbildungen dargestellt. In Abbildung 50 und Abbildung 52 sind die Vergleiche der XRD-Untersuchungen der beiden Partikelsysteme zu sehen. Zusätzlich sind die zu erwartenden Beugungswinkel der einzelnen Elemente (Platin, Nickel) als Referenzen markiert. Im Vergleich vor (a) und nach (b) dem Langzeittest ist festzustellen, dass es beim Diffraktogramm der PtNi-Legierung bei den Platinpeaks zu einer leichten Verzerrung oder Verschiebung der Peaks kommt, wenn man diese mit den Referenzen vergleicht. Diese Verzerrung entspricht der Vegardschen Regel, laut der es in einem Mischkristall, wie er bei PtNi-Legierungen vorliegt, zu einem mittleren Gitterabstand zwischen den beiden Komponenten kommt [182]. Diese Verschiebung ist in Abbildung 50 (b) nicht mehr zu sehen. Stattdessen gibt es eine Überlagerung der Referenzwerte und der gemessenen Peakmaxima. Dies bestätigt das (nahezu) vollständige Leaching von Nickel. Allerdings zeigt eine direkte Überlagerung der Vorher-Nachher-Aufnahmen auch verbreiterte Peaks vor der Nutzung verglichen zu schmalen Peaks nach dem Langzeittest. Dieses Ergebnis spricht eher für ein Partikelwachstum als für eine Partikelkontraktion durch das Leaching von Nickel, wie in der Literatur vorgeschlagen [8]. Gleichzeitig kann es aber auch für eine Vereinheitlichung der Gitterkonstanten sprechen. Durch das Leaching von Nickel sollten größtenteils nur noch Platinkristallite vorliegen, die eine einheitlichere Gitterkonstante haben dürften als eine Legierung aus Platin und Nickel.

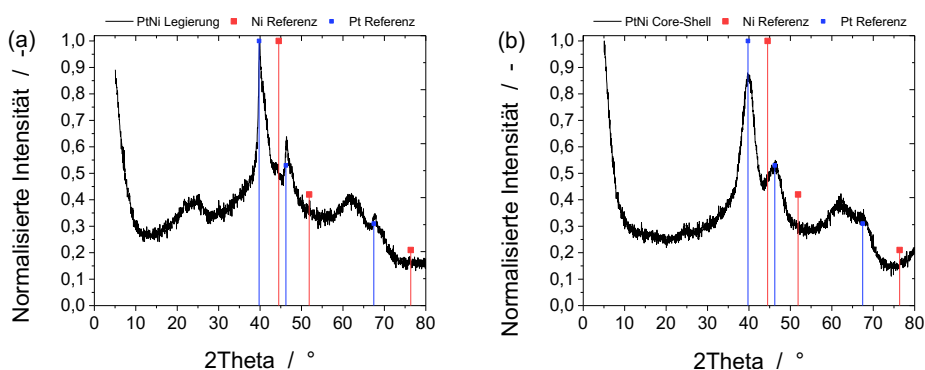


**Abbildung 50** XRD-Diffraktogramme von Nanopartikeln auf Basis von PtNi-Legierungen vor (a) und nach (b) einem Langzeittest mit einer Testdauer von 1000 h.



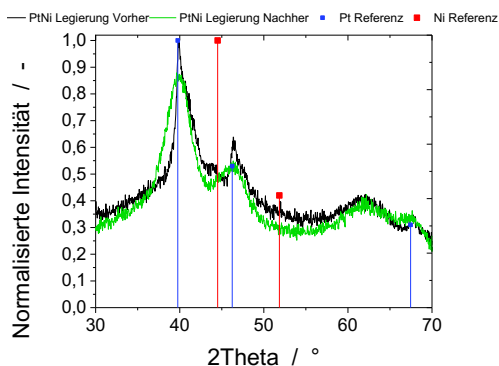
**Abbildung 51 Vergleich der XRD-Diffraktogramme von PtNi-Legierungspartikeln vor und nach einem Langzeittest mit einer Testdauer von 1000 h.**

Die gleichen Untersuchungen wurden auch für die PtNi-Core-Shell-Nanopartikel durchgeführt und sind in Abbildung 52 und Abbildung 53 dargestellt. Bei diesen Partikeln ist zu erkennen, dass es nicht zu einer Verzerrung des Platinpeaks kommt, sondern eigene Nickelpeaks detektiert werden können (44,5°; 51,8°). Dies spricht für die Existenz der Core-Shell-Struktur. Die Peaks können getrennt detektiert werden, da beide Elemente eigene Kristallgitter bilden (Kern und Schale). Allerdings ist bei der Untersuchung der gleichen Probe nach dem Langzeittest (Abbildung 52 (b)) kein Nickelpeak mehr zu detektieren.



**Abbildung 52 XRD-Diffraktogramme von Core-Shell-Nanopartikeln auf Basis von PtNi vor (a) und nach (b) einem Langzeittest mit einer Testdauer von 1000 h.**

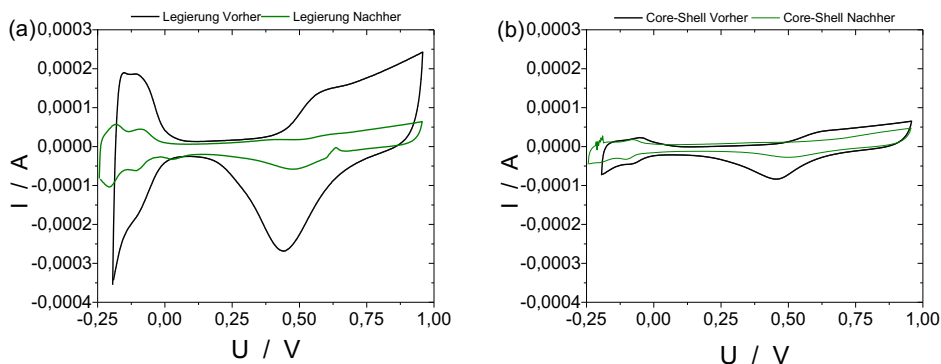
Dies muss nicht zwangsläufig bedeuten, dass die Nickelkerne vollständig aufgelöst sind. Allerdings bestätigt es die Ergebnisse der TEM- und REM-EDX-Mappings, nach denen ein Großteil des Nickels nicht mehr vorliegt.



**Abbildung 53 Vergleich der XRD-Diffraktogramme von PtNi-Core-Shell-Nanopartikeln vor und nach einem Langzeittest mit einer Testdauer von 1000 h.**

In Abbildung 53, der Überlagerung beider Diffraktogramme, ist jedoch eine leichte Verbreiterung bei den Platinpeaks zu sehen, was trotz der Partikelagglomerationen für eine mögliche Kontraktion aufgrund der teilweisen Auflösung der Nickelkerne sprechen könnte.

Um zu ermitteln, ob die verbesserte Leistungsfähigkeit der Elektroden tatsächlich auf eine Partikelkontraktion und auf eine potenzielle Erhöhung der ECSA-Werte des Elektrodenmaterials zurückzuführen ist, wurden auch hier Vorher-Nachher-Cyclovoltammogramme aufgezeichnet. Diese sind in Abbildung 54 als Überlagerung zu sehen. Wie den Abbildungen entnommen werden kann, ist bei den PtNi-Legierungen (a) der Desorptionspeak zwischen -0,25 und 0 V vorher deutlich größer als nachher. In Tabelle 31 sind die Ergebnisse der ECSA-Auswertungen zusammengefasst. Grundsätzlich ist festzuhalten, dass die erhaltenen ECSA-Werte verglichen zu Ergebnissen aus der Literatur sehr niedrig ausfallen [69,183–185].



**Abbildung 54** Vergleich der Cyclovoltammogramme vor und nach einem Langzeittest mit einer Testdauer von 1000 h. (a) Nanopartikel auf Basis von PtNi-Legierung und (b) Core-Shell-Nanopartikel auf Basis von PtNi.

**Tabelle 31** Vergleich der ECSA-Werte vor und nach einem Langzeittest mit einer Testdauer von 1000 h.

| Element        | Legierung                  | Core-Shell                 |
|----------------|----------------------------|----------------------------|
| -              | $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ | $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ |
| Vorher         | 12,31                      | 2,06                       |
| <b>Nachher</b> | <b>3,63</b>                | <b>0,98</b>                |

Dies könnte auf die verwendete Standardrezeptur oder die Messeinrichtung zurückgeführt werden. Da jedoch die gleichen Proben mit der gleichen Elektrode und der gleichen Standardrezeptur getestet wurden, werden die Ergebnisse nur untereinander und nicht mit Literaturwerten verglichen. Bei den vorliegenden Ergebnissen wird deutlich, dass nach 1000 h zu Einbußen bei der ECSA kommt. Bei Betrachtung der Leistungsfähigkeit führen die Agglomerationen der nach dem Leaching verbleibenden Partikel jedoch zu keinen Einbußen. Ganz im Gegenteil wird die Aktivität der Katalysatoren über die Versuchsdauer eher gesteigert. In diesem Zusammenhang ist jedoch zu erwähnen, dass eine kontinuierliche Belastung über 1000 h mit einer Stromdichte von  $100 \text{ mA cm}^{-2}$  nicht zwangsläufig ein realitätsnahes Anwendungsszenario für den Betrieb in einem Stack widerspiegelt. Besonders beim Anfahren und den bei Abschaltung ergebenden Start-Stopp-Zyklen (Startup/Shutdown) können eine Belastung für die Katalysatoren oder deren kohlenstoffhaltige Elektroden darstellen und zu beschleunigten Degradationsraten führen [59,187].

### 6.3.4 Degradationsverhalten

In zahlreichen Arbeiten werden Cyclovoltammogramme mit diversen Potenzialbereichen und unterschiedlichen Scanraten genutzt, um Katalysatoren beschleunigten Degradations- oder Alterungstests (ADT) zu unterziehen. Diese werden teilweise genutzt, um Langzeittests zu ersetzen, da eine Oszillation um spezielle Potenzialbereiche dem Kathodenpotenzial im Brennstoffzellenbetrieb entsprechen soll [155]. Die Wiederholung von Cyclovoltammogrammen eignet sich jedoch nicht nur, um den Betrieb zu simulieren, sondern auch das Anfahrverhalten eines ausgeschalteten Brennstoffzellensystems (Startup/Shutdown) [7,159]. Im Rahmen der Arbeiten für 6.2 konnte durch die Halbzellenmessungen ermittelt werden, dass das Kathodenpotenzial der genutzten Elektroden unter Belastung (mittlere Stromdichten) bei circa 0,5 V liegt. Aus diesem Grund wurde dieser Wert als Untergrenze ausgewählt. Da es sich bei den genutzten Katalysatoren um Kathodenmaterialien für die Sauerstoffreduktion handelt und diese auch potenziell in einem  $\text{H}_2/\text{O}_2$ -basierten System eingesetzt werden könnten, sollte die Obergrenze für die nachfolgenden Tests auf dieser Basis ausgewählt werden.

Laut Reiser *et al.* kann es durch Permeation von Wasserstoff und Sauerstoff beim Startup des Systems zu einem sogenannten Reverse-Current kommt, wodurch es auf der Kathode zu Spannungen von bis zu 1,44 V kommen könnte [188]. Auf dieser Basis wurden in der Literatur Testprotokolle mit verschiedenen maximalen Kathodenpotenzialen publiziert. Reid *et al.* haben 1,32 V für 4000 Zyklen vorgeschlagen [189]. Du *et al.* haben im Halbzellentest (RDE) eine Spannung von 1,1 V mit 2500 Zyklen getestet [160]. In jedem Fall ist es wichtig, dass durch einen Zyklus der Katalysator jeweils oxidiert und katalysiert wird, was zur Alterung des Materials führt [190]. Grund dafür ist, dass eine Oxidschicht auf der Katalysatoroberfläche schützend wirkt und es bei Platin eher an der reinen Platinoberfläche zu einer Auflösung des Materials kommt [148].

Um die zuvor beschriebene Oxidation und Reduktion des Katalysators sicherzustellen, wurde ein Potenzialbereich von 0,5 bis 1,3 V (gegen RHE) ausgewählt. Zwischen diesen beiden Potenzialen wurden jeweils 1000 Zyklen gefahren. Alle 250 Zyklen wurde eine Bestimmung der ECSA-Werte der jeweiligen Zelle vorgenommen, wobei eine Bestimmung des möglichen Verlusts von Platin in der Elektrode nicht *in-situ* möglich war und somit bei der Berechnung auch nicht berücksichtigt werden konnte.

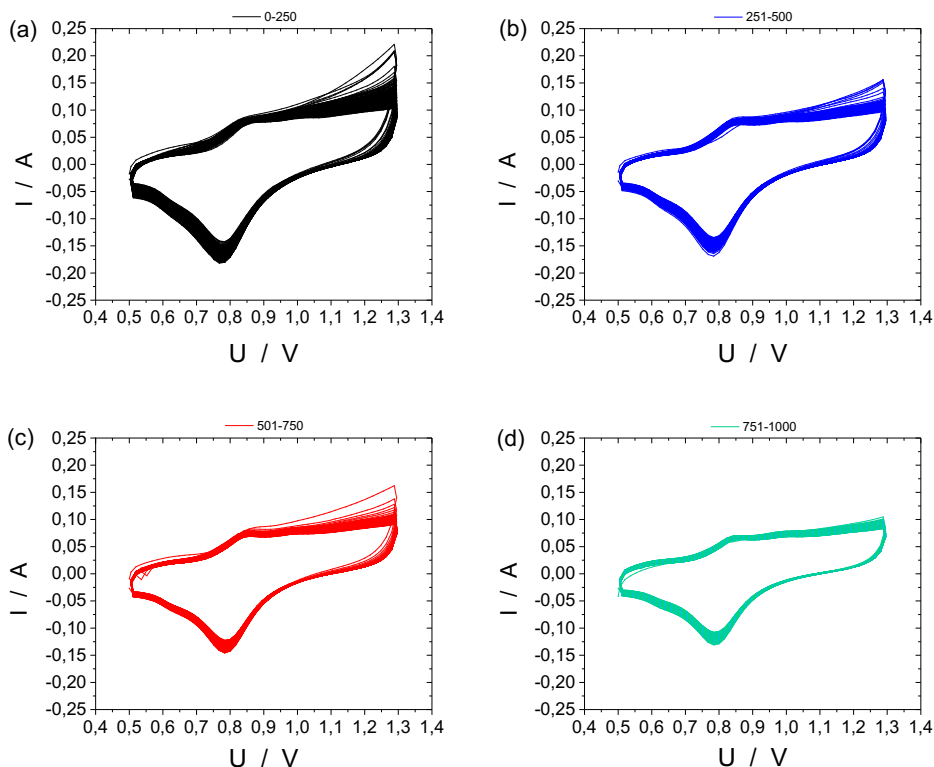
Dabei wurde nicht die absolute ECSA ermittelt, sondern lediglich das Peakintegral des Wasserstoffdesorptionspeaks ausgewertet. Der Wert bei 0 Zyklen wurde auf 100 % normiert und alle weiteren Messergebnisse gegen diesen Wert referenziert. Die Ergebnisse dieser Testprozedur sind in Abbildung 55 (1000 Zyklen zwischen 0,5 und 1,3 V), Abbildung 56 (Wasserstoffdesorptionspeak im Cyclovoltammogramm) und Tabelle 32 (Relative Entwicklung der ECSA-Werte alle 250 Zyklen) dargestellt.

**Tabelle 32 Entwicklung der elektrochemisch aktiven Oberfläche im Verlauf der 1000 Zyklen zur beschleunigten Alterung der Nanopartikel auf Basis von PtNi-Legierungen.**

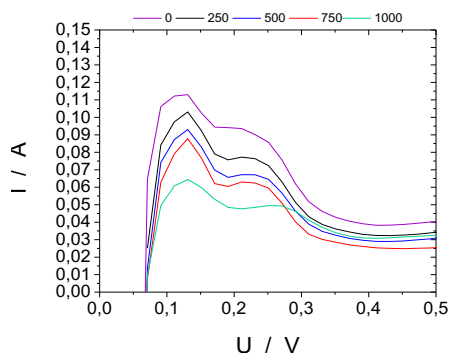
| <b>Zyklus</b> | <b>Relative ECSA</b> |
|---------------|----------------------|
| -             | %                    |
| 0             | 100                  |
| 250           | 96                   |
| 500           | 86                   |
| 750           | 79                   |
| 1000          | 46                   |

Es ist zu erkennen, dass es zu einer deutlichen Verringerung der ECSA kommt. Eine Wiederholung der Experimente führte zu ähnlichen Ergebnissen. Eine Durchführung von Performancetests zwischen jeweils 250 Zyklen lieferte keine Erkenntnis darüber, wie sich die ersten 1000 Zyklen auf die Elektroden auswirken. Zwischen allen Zyklen wurden jeweils drei Kennlinien mit jeweils drei verschiedenen Methanolkonzentrationen gemessen. Vorher wurden die Zellen auf Betriebstemperatur geheizt und für mindestens 1 h mit Methanol gespült. Die Reaktionen der MEAs auf die Belastung waren von Test zu Test unterschiedlich. Während Zellen bei manchen Tests nicht belastet werden konnten (maximale Stromdichte  $0,06 \text{ A cm}^{-2}$ ), konnte beim nächsten Performancetest teilweise der volle Stromdichtebereich von 0 bis  $0,3 \text{ A cm}^{-2}$  angesteuert werden. Es konnten über die gesamte Testreihe jedoch mit keiner der eingesetzten Zellen ausreichend zusammenhängende Daten generiert werden, um Aussagen über einen möglichen Trend zur Entwicklung der Leistungsfähigkeit treffen zu können.





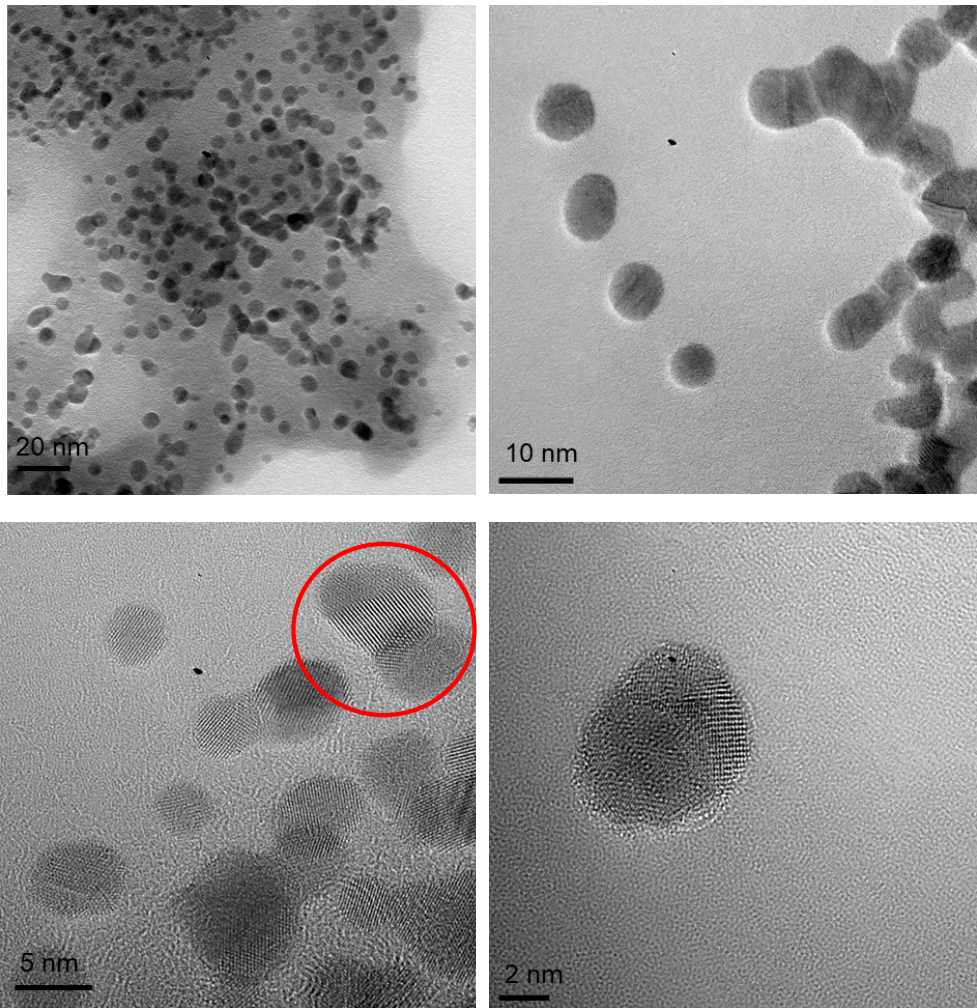
**Abbildung 55** Cyclovoltammogramme (0-1000 Zyklen) von Kathoden bestehend aus Nanopartikeln auf Basis von PtNi-Legierungen geträgert auf Vulcan XC 72 mit einer Verteilung von 33 % Katalysator zu 67 % Kohlenstoffträger als Test zur beschleunigten Alterung.



**Abbildung 56** Teilweise Darstellung des Cyclovoltammogramms einer Kathode bestehend aus Nanopartikeln auf Basis von PtNi-Legierungen geträgert auf Vulcan XC 72 mit einer Verteilung von 33 % Katalysator zu 67 % Kohlenstoffträger. Aufgenommen zur Auswertung des Wasserstoffdesorptionspeaks zur Untersuchung der Entwicklung der Oberfläche.

Um dennoch Erkenntnisse zu den Auswirkungen auf das Katalysatormaterial zu erlangen, wurden auch diese Katalysatoren zusätzlich zurückgewonnen und elektronenmikroskopisch untersucht. Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind in Abbildung 57 dargestellt. Zu erkennen ist, dass es noch einzelne Partikel gibt, die noch immer Partikelgrößen kleiner als 5 nm haben. Gleichzeitig wird aber auch deutlich, dass es zu einer Agglomeration beziehungsweise einem Sintern der Partikel auf der Trägeroberfläche kommt. Besonders bei den Abbildungen mit den Maßstäben 5 und 10 nm ist zu sehen, wie zwei oder mehrere Partikel miteinander verwachsen, was durch die unterschiedlichen Gitter (rot markiert) deutlich wird. Die Ergebnisse stimmen mit Erkenntnissen von Choi *et al.* überein, die PtNi-basierte Nanopartikel synthetisiert und 5.000, 10.000 und 30.000 Potenzialzyklen zwischen 0,6 und 1,0 V unterzogen haben [191]. Auch Dubau *et al.* haben ähnliche Beobachtungen gemacht [174]. Bei 5000 Zyklen zwischen 0,6 und 1,0 V konnten die Autoren eine Vergrößerung einzelner Partikel in Anwesenheit mehrerer Korngrenzen beobachten [174]. Um weitere Erkenntnisse über die Vorgänge in den Nanopartikeln zu erlangen, wurden die Partikel mit Hilfe energiedisperser Röntgenspektroskopie auf ihren Nickelgehalt untersucht. Die Ergebnisse weisen dabei zwischen 0 (Probe 1 und 2) und 0,6 % (Probe 3) Nickelanteile auf. Das entspricht ebenfalls den Ergebnissen von Choi *et al.*, die durch ein Leaching von Nickel zusätzlich eine Veränderung der Partikelstruktur von oktaedrischer zu sphärischer Form beobachten konnten [191]. Zusätzlich stimmen die Ergebnisse in dieser Arbeit mit denen von Dubau *et al.* überein, in denen die PtNi-Nanopartikel zusätzlich noch unter verschiedenen Bedingungen (Stickstoff-, Luft- oder Wasserstoffatmosphäre) thermisch behandelt wurden [174]. In jedem Fall kam es zu einer Reduktion des Nickelanteils von mindestens 50 % [174]. Beim ausgewählten Potenzialbereich gibt es die größten Ähnlichkeiten mit den Arbeiten von Hodnik *et al.*, die 4500 Zyklen zwischen 0,57 und 1,17 V durchgeführt haben. Sie betonen dabei, dass die stärkste Katalysatordegradation durch hohe Potenziale und das Startup-Shutdown-Szenario hervorgerufen werden [192]. Dabei wurde die Entwicklung der Katalysatorveränderungen in höherer Auflösung beobachtet, als dies in anderen Arbeiten der Fall war. Sie konnten beobachten, dass es in den ersten 100 Zyklen zu einer Zunahme der ECSA kam. Sie begründen dies mit einer nachgewiesenen Aufräuhung der Katalysatoroberfläche durch das Leaching von Nickel. Bei hohen Zykluszahlen konnten sie mittels Identical Location Scanning Electron Microscopy jedoch auch die Auflösung kleinerer Partikel (relativ) beobachten [192].

Es könnte ein Indiz für Leaching oder eine Ostwald-Reifung sein. Unter Berücksichtigung des Partikelwachstums, das in dieser Arbeit beobachtet werden konnte, wäre eine Ostwald-Reifung eine geeignete Erklärung. In einem weiteren Versuch haben Choi *et al.* auf die zuvor hergestellten PtNi-Nanopartikel eine Platinschale abgeschieden und den gleichen Test wiederholt. Hierbei konnten sie eine deutliche Verringerung des Nickel-Leachings und eine höhere Formstabilität feststellen [191].



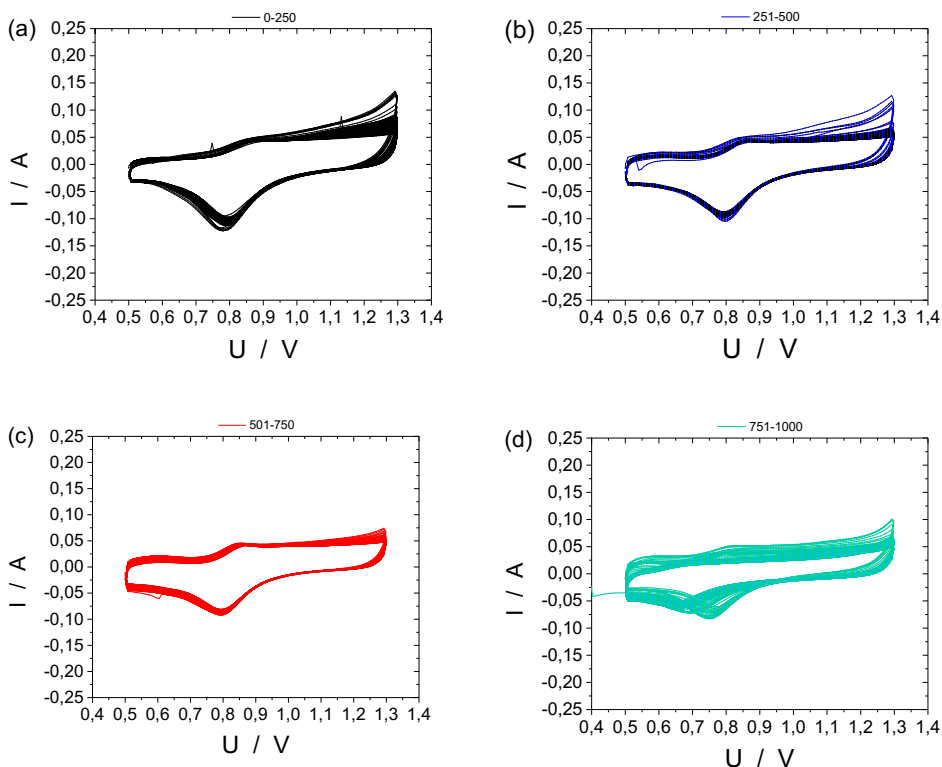
**Abbildung 57** Nanopartikel auf Basis von PtNi-Legierungen geträgert auf Vulcan XC 72 mit einer Verteilung von 33 % Katalysator zu 67 % Kohlenstoffträger nach einem beschleunigten Alterungstest von 1000 Zyklen zwischen 0,5 und 1,3 V.

Aus diesem Grund wurden die gleichen Experimente auch für die eigenen Core-Shell-Nanopartikel basierend auf PtNi wiederholt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 33 und Abbildung 58 sowie Abbildung 59 zusammengefasst.

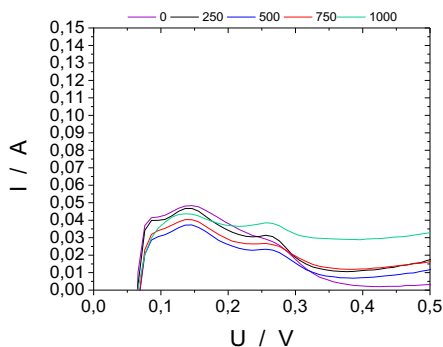
**Tabelle 33** Entwicklung der elektrochemisch aktiven Oberfläche im Verlauf der 1000 Zyklen zur beschleunigten Alterung der Core-Shell-Nanopartikel auf Basis von PtNi.

| Zyklus | Relative ECSA |
|--------|---------------|
| -      | %             |
| 0      | 100           |
| 250    | 65            |
| 500    | 60            |
| 750    | 46            |
| 1000   | 27            |

Anhand der ermittelten ECSA-Werten wird deutlich, dass die Beobachtungen von Choi *et al.* nicht bestätigt werden können, da die elektrochemisch aktiven Oberflächen zum Teil drastisch abnehmen. Eine Wiederholung des Tests mit weiteren Proben führte zu ähnlichen Ergebnissen mit relativen ECSA-Werten nach 1000 Zyklen, die bei maximal 30 % lagen. Performancetests führten zu ähnlichen Ergebnissen wie jene mit PtNi-Nanopartikeln auf Basis von Legierungen. Wie schon vor dem Langzeittest, erreichten diese Proben auch nach einer Einfahrprozedur nur maximale Stromdichten von  $0,12 \text{ A cm}^{-2}$ , was sich nach den durchgeführten 1000 Zyklen nicht verbesserte. Eine Rückgewinnung und eine Post-mortem-Analyse der Katalysatoren war aus experimentellen Gründen nicht möglich, weshalb keine Aussagen über den Einfluss der Potenzialzyklen auf die Katalysatorstruktur beziehungsweise Materialzusammensetzung getroffen werden können. Zusammenfassend ist festzuhalten, dass die Ergebnisse zum Teil die Aussage widerspiegeln, die zuvor bereits bezüglich beschleunigter Alterungstests getroffen wurde. Langzeittests haben zumindest im Rahmen dieser Untersuchungen insbesondere auf die Leistungsfähigkeit von Zellen andere Auswirkungen als die beschleunigten Alterungstests.



**Abbildung 58** Cyclovoltammogramme (0-1000 Zyklen) von Kathoden bestehend aus Core-Shell-Nanopartikeln auf Basis von PtNi geträgert auf Vulcan XC 72 mit einer Verteilung von 33 % Katalysator zu 67 % Kohlenstoffträger als Test zur beschleunigten Alterung.



**Abbildung 59** Ausschnitt aus dem Cyclovoltammogramm einer Kathode bestehend aus Core-Shell-Nanopartikeln auf Basis von PtNi geträgert auf Vulcan XC 72 mit einer Verteilung von 33 % Katalysator zu 67 % Kohlenstoffträger. Aufgenommen zur Auswertung des Wasserstoffdesorptionspeaks zur Untersuchung der Entwicklung der Oberfläche.

Gleichzeitig zeigen die EDX-Untersuchungen der Legierungen aber auch, dass die 1000 Potenzialzyklen (als Simulation für ein Startup-Shutdown-Szenario) eine beschleunigte und stärkere Wirkung auf das Leaching von Nickel haben als die vergleichsweise milden Bedingungen beim Langzeittest der jeweiligen MEAs. Dies hat nicht nur Auswirkungen auf die Katalysatoren selbst, sondern auf einen weiteren Aspekt, der zuvor noch nicht berücksichtigt wurde. Leonard *et al.* und Huang *et al.* berichten, dass das nachträgliche Entfernen von Liganden, die initial zur Stabilisierung der Nanopartikel bei der Synthese eingesetzt werden, kritisch ist [193,194]. Yang *et al.* berichten, dass die hier durchgeführte Technik der Potenzialzyklen effektiv dazu führt, dass an Nanopartikeln haftende Liganden entfernt werden [195]. Dies führt laut Yang *et al.* dazu, dass im Verlauf der ersten 100 Zyklen eine kontinuierliche Steigerung der elektrochemisch aktiven Oberfläche beobachtet werden kann [195]. Dieses Ergebnis konnte durch die eigenen Untersuchungen nicht bestätigt werden. Es können also keine Aussagen darüber getroffen werden, ob durch die angewandten Potenzialzyklen tatsächlich die vorliegenden Liganden von der Katalysatoroberfläche entfernt werden konnten.

Den abweichenden Ergebnissen könnten mehrere Faktoren zugrunde liegen. Die Experimente von Yang *et al.* wurden in einer Halbzelle (RDE) mit flüssigem Elektrolyten durchgeführt, durch den die entfernten Liganden abgeführt werden könnten, wohingegen in dieser Arbeit ganze Zellen in Form von MEAs genutzt wurden. Weiterhin wurde in eigenen Versuchen mit einem Umfang von 250 und nicht 100 Zyklen gearbeitet. Entsprechend könnte die mögliche Steigerung der ECSA durch die Entfernung der Liganden geringer ausfallen als der Verlust an ECSA durch das Leaching von Nickel und die Ausbildung von Agglomerationen. Insgesamt kann also festgehalten werden, dass die beschleunigten Alterungstests gut geeignet sein können, um Katalysatoren schneller degradieren zu lassen. Ein vollständiger Langzeittest mit 1000 oder mehr Stunden Testdauer lässt sich dadurch jedoch nicht ersetzen, da keine vergleichbaren Auswirkungen auf die Elektroden zu beobachten sind. Bei der Nutzung von Katalysatoren im Brennstoffzellenbetrieb ist jedoch nicht nur die Stabilität in Bezug auf Spannungsspitzen wichtig, um eine Leistungsfähigkeit über lange Nutzdauern zu gewährleisten, sondern auch die Toleranz gegenüber bekannten Katalysatorgiften (z.B. Kohlenstoffmonoxid). Diese Aspekte sollen im nachfolgenden Abschnitt genauer betrachtet und diskutiert werden.

### 6.3.5 Katalysatorvergiftung

Wie im Theorieteil bereits beschrieben, ist Kohlenstoffmonoxid in PEM-Niedertemperatur-Brennstoffzellen ein Katalysatorgift für Platinkatalysatoren [70,71]. In einer DMFC gibt es nicht nur Kohlenstoffmonoxid aus der Luftzufuhr zur Kathode, sondern auch Methanol, das von der Anode zur Kathode permeiert. Wie in den Grundlagen dieser Arbeit beschrieben, gibt es zahlreiche Abbauprodukte von Methanol, die bei der Umsetzung an der Kathode entstehen könnten [74]. In der Literatur werden bimetallische PtNi-basierte Katalysatoren oft als tolerant gegenüber Methanol deklariert [75]. Als Prüfung der Methanoltoleranz wird dabei teilweise lediglich eine gezielte Vergiftung des Katalysators mit Kohlenstoffmonoxid im Halbzellenbetrieb getestet und dessen Reaktion darauf untersucht [76] oder die Aktivität von PtNi-basierten Katalysatoren in Bezug auf Methanolveroxydation im Vergleich zur Sauerstoffreduktion analysiert [2]. Diese Betrachtungen sind notwendig und insbesondere in Bezug auf die katalytische Aktivität zur Sauerstoffreduktionsreaktion wichtig.

Die Untersuchung von Sauerstoffreduktion und Methanolveroxydation als konkurrierende Reaktionen und die Toleranz gegenüber Kohlenstoffmonoxid sind aber nur drei einzelne Aspekte deutlich komplexerer Zusammenhänge. Sinnvoll wäre eine vollständigere Betrachtung, bei der untersucht wird, was mit Methanol passiert, das an einer DMFC-Kathode umgesetzt wird. Insbesondere wäre dabei wichtig, inwieweit eine vollständige Umsetzung zu Kohlenstoffdioxid stattfindet oder ob es zur Bildung von Zwischen- (z.B. Kohlenstoffmonoxid) oder Nebenprodukten (z.B. Dimethylether) kommt, die zu einer weiteren Einschränkung der Katalysatoraktivität führen. Diesen Fragestellungen sollte mit Hilfe der Gasphasen-IR-Spektroskopie der Kathodenabgase einzelner DMFC-Zellen nachgegangen werden. Alle Untersuchungen des Kathodenabgases wurden nach der in Kapitel 5.4.2 beschriebenen Prozedur durchgeführt. Dabei wurden folgende Parameter variiert: Luftvolumenstrom an der Kathode, Methanolkonzentration und Stromdichte. Die exakten Werte sind in Tabelle 34 angegeben. In den durchgeführten Arbeiten wurden alle variablen Parameter permutiert, wodurch sich pro Probe 90 Messungen ergeben. In den nachfolgenden Diskussionen, sollen aber hauptsächlich Variationen des Luftvolumenstroms und der Stromdichte bei konstanter Methanolkonzentration von  $0,75 \text{ mol L}^{-1}$  diskutiert werden, da alle weiteren bisher durchgeführten Tests und erhaltenen Ergebnisse hauptsächlich auf Basis dieser Konzentration diskutiert wurden.

**Tabelle 34 Übersicht der verschiedenen Betriebsparameter zur Untersuchung der Kathodenabgase.**

| <b>Luftvolumenstrom</b>                   | <b>Methanolkonzentration</b> | <b>Stromdichte</b>       |
|-------------------------------------------|------------------------------|--------------------------|
| <b>L min<sup>-1</sup> cm<sup>-2</sup></b> | <b>mol L<sup>-1</sup></b>    | <b>A cm<sup>-2</sup></b> |
| 0,005                                     | 0,5                          | 0                        |
| 0,01                                      | 0,75                         | 0,1                      |
| 0,015                                     | 1                            | 0,14                     |
| 0,02                                      | 1,5                          | -                        |
| 0,0369                                    | 2                            | -                        |
| -                                         | 3                            | -                        |

Beim Screening der Kathodenabgase wurden folgende Katalysatoren getestet: Platin, PtNi-Legierung, PtNi-Core-Shell. Bei dem Platinkatalysator handelt es sich nicht nur um einen kommerziellen Katalysator, sondern auch um eine vollständig kommerzielle MEA von Johnson Matthey plc. Bei den anderen beiden Proben handelt es sich um die bisher diskutierten Katalysatortypen. Die Spezifikationen der MEAs sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengefasst:

**Tabelle 35 Aufstellung der Katalysatormaterialien, die in den verschiedenen MEAs genutzt werden.**

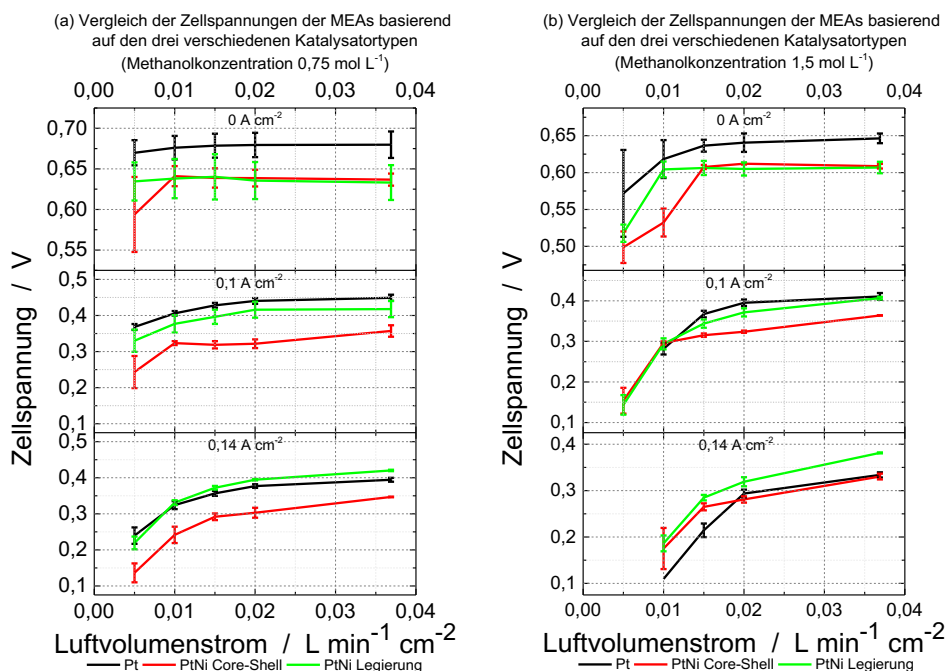
| <b>Kathode</b>        | <b>Belegung</b>           | <b>Anode</b>          | <b>Belegung</b>           |
|-----------------------|---------------------------|-----------------------|---------------------------|
| <b>Katalysatortyp</b> | <b>mg cm<sup>-2</sup></b> | <b>Katalysatortyp</b> | <b>mg cm<sup>-2</sup></b> |
| Pt*                   | 1,5*                      | PtRu*                 | 4,5*                      |
| PtNi-Core-Shell       | 0,7                       | PtRu                  | 3,0                       |
| PtNi-Legierung        | 0,7                       | PtRu                  | 3,0                       |

\* Kommerzielle MEA von Johnson Matthey plc.



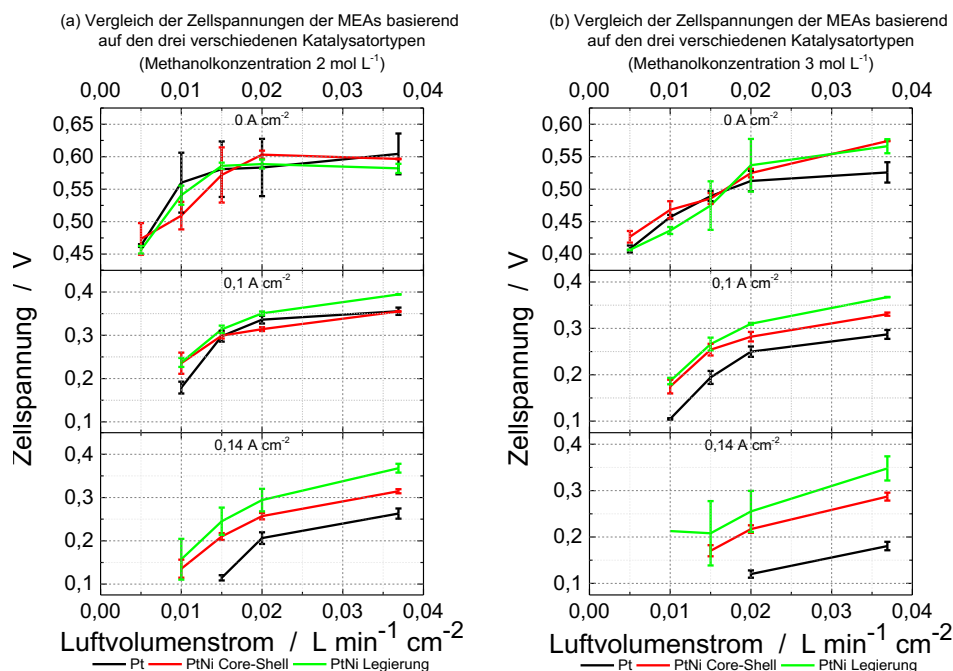
Bei der Analyse des Abgases wurden folgende Moleküle berücksichtigt: Methanol, Methanal (Formaldehyd), Methansäure (Ameisensäure), Methansäuremethylester (Methylformiat), Methoxymethan (Dimethylether), Kohlenstoffmonoxid und Kohlenstoffdioxid. Zur Vereinfachung der Auswertung wurde der geringe Anteil Kohlenstoffdioxid am frischen Luftvolumenstrom nicht berücksichtigt und als null angenommen. Da die absoluten Werte für die untersuchten Moleküle in Abhängigkeit von den Betriebsbedingungen variieren können, wurden alle Werte jeweils auf das bei der entsprechenden Messung insgesamt emittierte kohlenstoffhaltige Abgas normiert. Auf diese Weise werden die Abgasemissionen immer anteilig am Gesamtkohlenstoff angegeben. In den nachfolgenden Abbildungen sind die Ergebnisse der Messungen zusammengefasst. In Abbildung 60 (a) sind die Zellspannungen der drei verschiedenen MEAs basierend auf den jeweiligen Kathodenkatalysatoren in Abhängigkeit verschiedener Stromdichten und Luftvolumenströme dargestellt. Es ist festzuhalten, dass die MEA basierend auf reinem Pt-Katalysator eine deutlich höhere Zellspannung aufweist als die eigens hergestellten MEAs.

Dabei ist zu betonen, dass sowohl auf Anode als auch auf Kathode bei der Pt-basierten Probe deutlich mehr Katalysatormaterial verarbeitet wurde (Tabelle 35). Der bei  $0 \text{ A cm}^{-2}$  gemessene Spannungsunterschied nimmt über den Verlauf von 0,1 hin zu  $0,14 \text{ A cm}^{-2}$  zumindest zwischen Pt und PtNi-Legierung ab. Zwischen Pt und PtNi-Core-Shell bleibt der Unterschied über alle Stromdichten und Luftvolumenströme jedoch weitgehend konstant. Dass der Spannungsunterschied bei den verschiedenen Katalysatoren gegeben ist, sollte jedoch nicht auf eine Intoleranz der bimetallischen Systeme gegenüber Methanol zurückgeführt werden, sondern auf die zuvor bereits diskutierte geringere elektrochemisch aktive Oberfläche der PtNi-Core-Shell Nanopartikel. In Abbildung 60 (b) und Abbildung 61 (a) und (b) wurden die gleichen Tests mit Methanolkonzentrationen in Höhe von 1,5 bis  $3 \text{ mol L}^{-1}$  wiederholt. Die Ergebnisse der Untersuchungen zeigen, dass es bei allen Zellen mit steigender Methanolkonzentration und steigender Stromdichte zu einem Abfall der Zellspannung kommt. Diese Entwicklung wäre zu erwarten, da bei höheren Konzentrationen auch mehr Methanol permeieren und die Sauerstoffreduktion behindern kann.



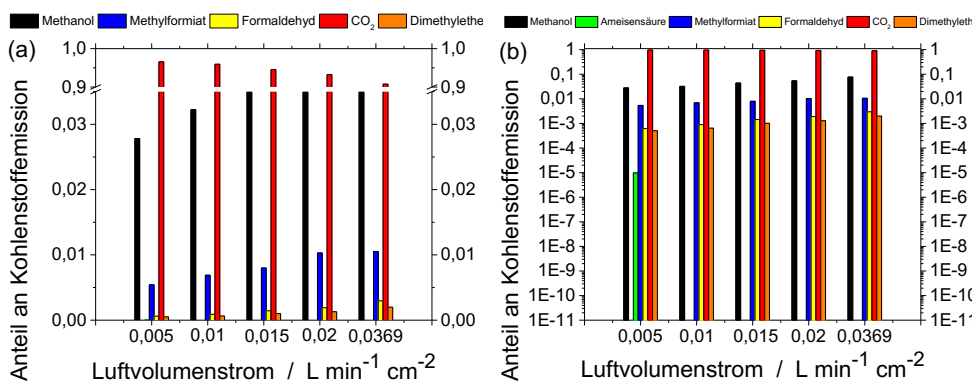
**Abbildung 60** Vergleiche der Zellspannungen der drei untersuchten MEAs basierend auf den drei verschiedenen Katalysatortypen Pt, PtNi-Core-Shell und PtNi-Legierung in Abhängigkeit der Stromdichte und des Luftvolumenstroms an der Kathode mit einer Methanolkonzentration von  $0,75 \text{ mol L}^{-1}$  und  $1,5 \text{ mol L}^{-1}$ .

Allerdings bestätigt der Trendvergleich der Katalysatoren untereinander die zuvor formulierte Annahme, dass die bimetallicen Partikelsysteme eine größere Methanoltoleranz aufweisen, als reine Platinkatalysatoren. Dies wird deutlich, weil die Zellspannungen der Pt-basierten Zelle mit steigender Methanolkonzentration so stark abfallen, dass sie ab  $1,5 \text{ mol L}^{-1}$  und  $0,1 \text{ A cm}^{-2}$  im Rahmen der Standardabweichung bereits gleiche Zellspannungen aufweisen wie die Zelle mit PtNi-Legierung. Bei  $1,5 \text{ mol L}^{-1}$  und  $0,14 \text{ A cm}^{-2}$  (Abbildung 60 (b)) fällt die Zellspannung der Pt-basierten Zelle bei einem Luftvolumenstrom von  $0,01 \text{ L min}^{-1} \text{cm}^{-2}$  sogar erstmals unter die Zellspannung der anderen beiden Systeme. Dieser Trend verstärkte sich so lange, bis der Test bei  $3 \text{ mol L}^{-1}$  und  $0,14 \text{ A cm}^{-2}$  (Abbildung 61 (b)) aufgrund der Grenzzellspannung von  $0,1 \text{ V}$  bei einem Luftvolumenstrom von  $0,02 \text{ L min}^{-1} \text{cm}^{-2}$  abgebrochen werden musste, wohingegen bei PtNi-Core-Shell und PtNi-Legierung noch eine weitere Senkung des Luftvolumenstroms auf  $0,015$  (PtNi-Core-Shell) und  $0,01 \text{ L min}^{-1} \text{cm}^{-2}$  (PtNi-Legierung) möglich war.



**Abbildung 61** Vergleiche der Zellspannungen der drei untersuchten MEAs basierend auf den drei verschiedenen Katalysatortypen Pt, PtNi-Core-Shell und PtNi-Legierung in Abhängigkeit der Stromdichte und des Luftvolumenstroms an der Kathode mit einer Methanolkonzentration von  $2 \text{ mol L}^{-1}$  und  $3 \text{ mol L}^{-1}$ .

Diese Ergebnisse sprechen für eine höhere Toleranz der bimetalischen Katalysatoren gegenüber Methanol, wie sie zuvor bereits publiziert worden ist [2,193]. Allerdings wäre zu klären, in welcher Form diese Toleranz vorkommt. Deshalb soll nachfolgend geklärt werden, ob die Katalysatoren selektiv genug sind, um auch bei einer Exposition mit Methanol ausschließlich Sauerstoff zu reduzieren oder in welcher Form es zu einer Umsetzung des permeierten Brennstoffs kommt. Auch wenn PtNi-Nanopartikeln eine höhere Selektivität zugesprochen wird [2,193], zeigen die nachfolgenden Ergebnisse, dass die Methanoloxidation an der Kathode nicht in Gänze verhindert werden kann. In Abbildung 62 ist repräsentativ für die hier durchgeführten Experimente eine Übersicht über die an der Kathode gemessenen kohlenstoffbasierten Emissionen dargestellt. Aus dieser wird ersichtlich, dass nicht nur Methanol ohne Reaktion freigesetzt oder zu Kohlenstoffdioxid abgebaut wird, sondern auch Zwischenprodukte wie Ameisensäure, Methylformiat, Formaldehyd, Dimethylether und Kohlenstoffmonoxid (in dieser Messreihe nicht zu sehen) entstehen. Es ist festzuhalten, dass das Methanol hauptsächlich zu Kohlenstoffdioxid ( $>90 \%$ ) umgesetzt wird.

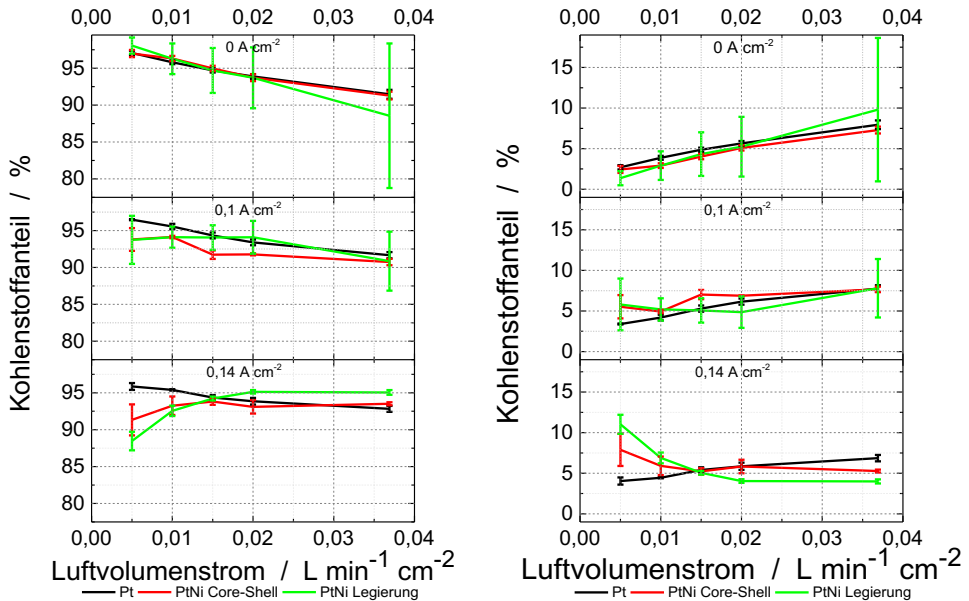


**Abbildung 62** Übersicht der kohlenstoffbasierten und durch Methanolpermeation sowie -umsetzung an der Kathode entstehenden Abgase sowie ihr relativer Anteil bei einer Stromdichte von  $0,1 \text{ A cm}^{-2}$  und einer Methankonzentration von  $0,75 \text{ mol L}^{-1}$ . Lineare Darstellung (a) und Logarithmische Darstellung (dekadisch) zur verbesserten Übersicht (b). Alle Ergebnisse basieren auf Messungen mit einem PtNi-Core-Shell Katalysator auf der Kathode.

Der Rest teilt sich hauptsächlich in Methanol, das unverbraucht emittiert wird, Methylformat, Formaldehyd und Dimethylether auf. Ameisensäure und Kohlenstoffmonoxid kommen nur in Spuren im ppm Bereich in den gemessenen Kathodenabgasen vor. Die Ergebnisse sprechen dafür, dass es hauptsächlich entweder zur Emission des permeierten Methanols oder einer vollständigen Umsetzung zu Kohlenstoffdioxid kommt. Außer bei besonders hohen Methankonzentrationen oder sehr niedrigen Luftvolumenströmen liegen die  $\text{CO}_2$ -Anteile zwischen 87,5 und 98,5 % am gesamten emittierten kohlenstoffbasierten Abgas. Wie sich die Anteile relativ zueinander, in Bezug auf die verschiedenen Katalysatortypen und den unterschiedlichen Betriebsbedingungen verändern, ist in den nachfolgenden Abbildungen dargestellt. In Abbildung 63 sind die Anteile von Kohlenstoffdioxid (a) und Methanol (b) im Kathodenabgas in Abhängigkeit vom Luftvolumenstrom und der Stromdichte für die drei Katalysatortypen zu sehen. Vergleicht man die Anteile und die Trends über den gesamten Messbereich bei gleichen Betriebsbedingungen miteinander, fällt auf, dass sie einen entgegengesetzten Verlauf haben. Je mehr Kohlenstoffdioxid entsteht, desto weniger Methanol wird emittiert. Hier besteht eine direkte Korrelation zueinander, da die Anteile der anderen Produkte demgegenüber vernachlässigbar sind. Außerdem ist zu sehen, dass mit steigender Stromdichte der Anteil von Methanol sinkt. Sobald Strom produziert wird, konkurriert an der Kathode die Methanoloxidation mit der Sauerstoffreduktion.

(a) Vergleich der  $\text{CO}_2$ -Anteile bei verschiedenen Stromdichten und Luftvolumenströmen (Methanolkonzentration  $0,75 \text{ mol L}^{-1}$ )

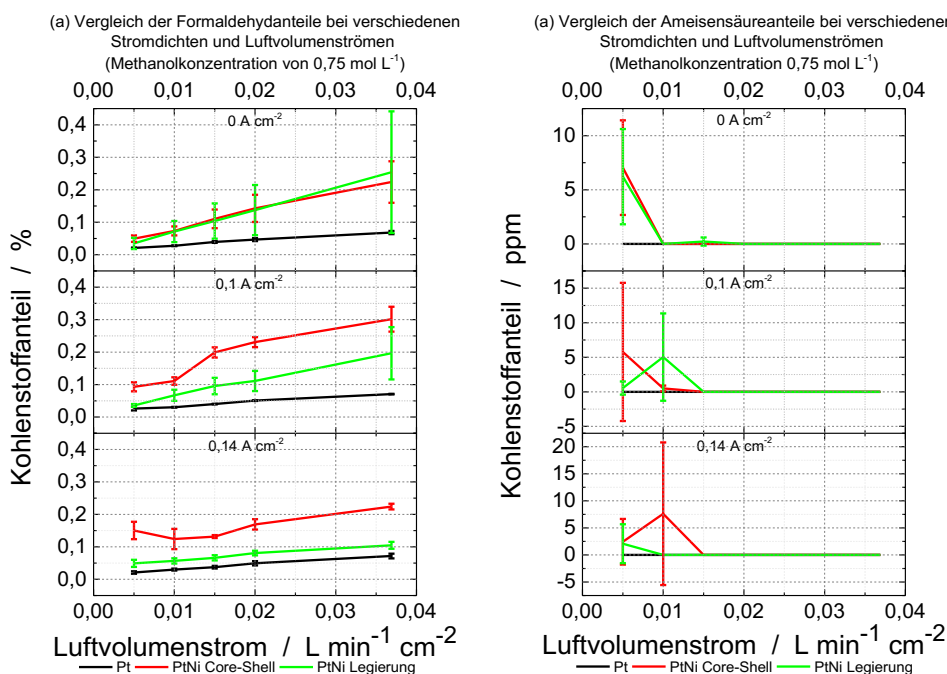
(b) Vergleich der Methanolanteile bei verschiedenen Stromdichten und Luftvolumenströmen (Methanolkonzentration  $0,75 \text{ mol L}^{-1}$ )



**Abbildung 63** Vergleiche der Anteile von Kohlenstoffdioxid und Methanol am gesamten emittierten kohlenstoffbasierten Kathodenabgas in Abhängigkeit der Stromdichte und des Luftvolumenstroms an der Kathode.

Deshalb sollte der Methanolanteil sinken. Zusätzlich ist zu beobachten, dass die  $\text{CO}_2$ -Anteile bei  $0 \text{ A cm}^{-2}$  mit steigenden Luftvolumenströmen sinken und die Anteile des Methanols ansteigen. Insgesamt liegen die Anteile an den drei Katalysatoren aber jeweils auf dem gleichen Niveau. Erst bei einer Stromdichte von  $0,14 \text{ A cm}^{-2}$  treten deutliche Unterschiede bei den verschiedenen Katalysatoren auf. Bei einem Luftvolumenstrom von  $0,005 \text{ L min}^{-1} \text{ cm}^{-2}$  kommt es zu mittleren  $\text{CO}_2$ -Anteilen von 88,5 % (PtNi-Legierung), 91,3 % (PtNi-Core-Shell) und 95,9 % (Pt). Erst bei der Erhöhung der Luftvolumenströme nähern sich die Anteile wieder ähnlichen Niveaus, beziehungsweise steigt der Anteil bei der PtNi-Legierung teilweise über die der anderen beiden Katalysatoren (98,1 % (PtNi-Legierung), 97,0 % (PtNi-Core-Shell) und 97,1 % (Pt)). Bei den Methanolanteilen ist ein vollständig entgegengesetzter Trend zu beobachten. Dies würde Nanopartikel aus PtNi-Legierungen besonders attraktiv für den Einsatz bei niedrigen Luftvolumenströmen machen. Es scheint im Vergleich zu den anderen beiden Katalysatorsystemen eine höhere Selektivität gegenüber der Sauerstoffreduktion zu geben.

Im niedrigen Stromdichtebereich von  $0,1 \text{ A cm}^{-2}$  und im stromlosen Betrieb sind die Unterschiede im Rahmen der Standardabweichungen jedoch vernachlässigbar klein. Formaldehyd (Methanal) ist beim oxidativen Abbau von Methanol das erste stabile Zwischenprodukt. Aus diesem Grund war anzunehmen, dass dieses zumindest teilweise vor einer vollständigen Oxidation zu Kohlenstoffdioxid im Kathodenabgas detektiert werden kann. In Abbildung 64 (a) sind die Anteile von Formaldehyd im Kathodenabgas in Abhängigkeit vom Luftvolumenstrom und der Stromdichte für die drei Katalysatortypen dargestellt. Vor einer detaillierten Diskussion der Ergebnisse ist zu erwähnen, dass der absolute Anteil des Formaldehyds im einstelligen Promillebereich liegt und damit deutlich unter dem von Kohlenstoffdioxid oder Methanol. Deshalb sollen im Nachfolgenden weniger die absoluten Emissionen als der Vergleich der Emissionen unter Berücksichtigung der verschiedenen Katalysatoren besprochen werden.



**Abbildung 64** Vergleiche der Anteile von Formaldehyd und Ameisensäure am gesamten emittierten kohlenstoffbasierten Kathodenabgas in Abhängigkeit der Stromdichte und des Luftvolumenstroms an der Kathode.

Es ist zu erkennen, dass die Anteile von Formaldehyd an Pt in allen drei Messreihen am niedrigsten sind, während der PtNi-Core-Shell-Katalysator die höchsten Emissionen an Formaldehyd zulässt. Die Werte des Legierungskatalysators liegen bei allen drei Messreihen teilweise dazwischen ( $0,1$  und  $0,14 \text{ A cm}^{-2}$ ) oder sind im stromlosen Betrieb genauso hoch wie bei PtNi-Core-Shell. Mit steigendem Luftvolumenstrom ist ein Anstieg der Formaldehydanteile zu beobachten, wobei dieser Trend bei Pt deutlich geringer ausfällt als bei den bimetallischen Katalysatoren.

Diese Beobachtung wäre zu erwarten, da zur Oxidation von Methanol zu Methanal Sauerstoff notwendig ist, der bei hohen Luftvolumenströmen verfügbarer ist als bei niedrigen. Bei steigender Stromdichte hingegen sinken die Formaldehydanteile an der PtNi-Legierung. Dies ist für Pt und PtNi-Core-Shell nicht der Fall, bei denen die Werte nahezu konstant bleiben. Eine Ausnahme stellt der PtNi-Core-Shell-Katalysator bei niedrigen Luftvolumenströmen dar, bei dem die Formaldehydanteile leicht ansteigen. Diese Beobachtung konnte ebenfalls bei hohen Methanolkonzentrationen im stromlosen Zustand, auch bei den beiden anderen Katalysatoren, gemacht werden.

Insgesamt sind die Unterschiede zwischen Pt und PtNi-Core-Shell am signifikantesten und könnten auf zwei Ursachen zurückgeführt werden: Das Formaldehyd könnte schwächer am PtNi-Core-Shell-Katalysator adsorbieren als am Pt-Katalysator oder wird an diesem schneller weiteroxidiert als am PtNi-Core-Shell-Katalysator, sodass deutlich weniger Formaldehyd desorbiert werden kann. Beides wäre eine mögliche Erklärung für die experimentellen Beobachtungen. Es muss jedoch auch der zur Verfügung stehende Anteil an Methanol berücksichtigt werden. Bei der PtNi-Legierung könnte die Abnahme mit steigender Stromdichte auf die geringere Menge Methanol zurückgeführt werden, dessen Anteil mit steigender Stromdichte ebenfalls sinkt. Diese Erklärung trifft jedoch nicht auf die beiden anderen Katalysatoren zu. Dass die Anteile mit steigender Stromdichte insgesamt etwas steigen, wird nur bei den höheren getesteten Methanolkonzentrationen deutlich. Dieser Trend wäre zu erwarten, da bei steigenden Stromdichten mehr Sauerstoff für die Stromerzeugung verwendet wird. Permeiert gleichzeitig durch die erhöhte Konzentration mehr Methanol zur Kathode, dürfte es zu einer Sauerstoffverarmung und damit zu einer unvollständigen Oxidation des Methanols kommen, die beim Formaldehyd abgebrochen wird, anstatt zur Ameisensäure weiterzulaufen. Gleichzeitig kann es aber auch an einem Überschuss von Methanol liegen, der die Desorption von Formaldehyd begünstigt.

Nach Formaldehyd ist Ameisensäure (Methansäure) das nächste stabile Zwischenprodukt bei der Oxidation von Methanol. Trotzdem liegt dieses nur in deutlich geringeren Mengen (ppm-Bereich) vor. Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in Abbildung 64 (b) dargestellt. Aus der Darstellung wird ersichtlich, dass die Ameisensäure, sofern vorhanden, nur bei niedrigen Luftvolumenströmen mit einigen wenigen ppm nachweisbar ist. Allerdings sind die Standardabweichungen zum Teil so groß, dass nicht mit absoluter Sicherheit von einem Nachweis gesprochen werden kann. Es könnte viel mehr zu Interferenzen mit anderen Komponenten gekommen sein, die das Messergebnis verfälschen. Gleichzeitig könnten die vorliegenden Mengen im Bereich der Nachweisgrenze des IR-Spektrometers liegen, sodass keine verlässliche Messung möglich ist. Erst bei einer Methanolkonzentration von  $3 \text{ mol L}^{-1}$  konnte Ameisensäure verlässlich mit ausreichend geringer Standardabweichung nachgewiesen werden. Dafür, dass Ameisensäure ansonsten nicht verlässlich nachgewiesen werden konnte, wurden zwei mögliche Ursachen identifiziert. Zum einen ist eine schnelle Oxidation zum Endprodukt Kohlenstoffdioxid möglich, zum anderen könnte eine Nebenreaktion zum Abbau der entstehenden Ameisensäure beitragen.

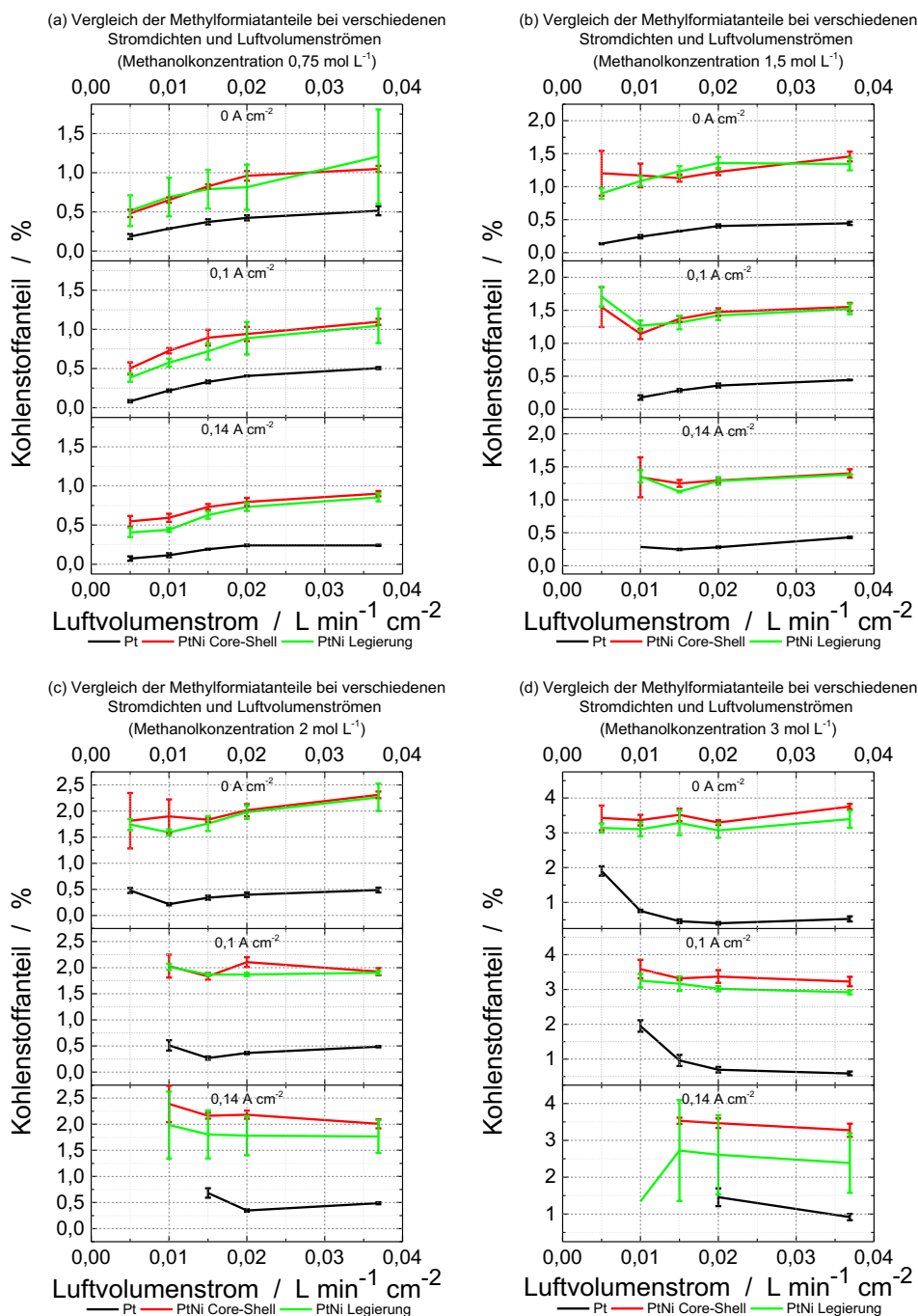
Unter Säurekatalyse kann es zur Veresterungsreaktion zwischen Methansäure und Methanol zu Methansäuremethylester (Methylformiat) kommen [196]. In Abbildung 65 sind die Anteile von Methylformiat im Kathodenabgas bei den drei Katalysatortypen dargestellt. Die Ergebnisse bestätigen die zuvor formulierte Hypothese. Zur Bildung von Methylformiat sind entweder Ameisensäure und Methanol oder Methanol und Kohlenstoffmonoxid notwendig [197]. Damit sich aus Methanol und Kohlenstoffmonoxid Methylformiat bildet, wären jedoch höhere Drücke als Atmosphärendruck und metallische Alkoholate als Katalysatoren notwendig [197]. Da diese Route ausgeschlossen werden kann, ist davon auszugehen, dass Ameisensäure mit Methanol unter Säurekatalyse zu Methylformiat reagiert. Die Ergebnisse zeigen, dass die Veresterungsreaktion durch die bimetallischen Katalysatoren eher begünstigt werden als durch reines Platin. Zu beobachten ist außerdem, dass mit steigender Stromdichte die Methylformiatanteile bei allen drei Katalysatoren sinken. Zusätzlich steigen die Anteile mit steigendem Luftvolumenstrom. Es ist anzunehmen, dass die katalytisch aktiven Zentren bei der Stromerzeugung eher durch den Sauerstoff belegt werden. Gleichzeitig können bei höheren Luftvolumenströmen die Methylformiatmoleküle unter Umständen besser desorbiert werden.



Betrachtet man die Entwicklung bei höheren Methanolkonzentrationen (Abbildung 65 (b-d)), wird deutlich, dass die Zunahme mit steigender Konzentration nicht mehr so sensitiv gegenüber einer Steigerung der Luftvolumenströme ist. Dies führt bis hin zu einer Abnahme der Anteile ab  $3 \text{ mol L}^{-1}$  und  $0,1 \text{ A cm}^{-2}$ . Bei den niedrigsten Luftvolumenströmen liegt ein solcher Anstieg aber auch am Pt-Katalysator vor. Mit steigender Konzentration steigen auch die Methanolkonzentrationen in der Kathode, was durch einen geringen Luftvolumenstrom zusätzlich begünstigt wird und zur Methylformiatbildung beiträgt. Insgesamt wird bei höheren Konzentrationen sehr deutlich, was zuvor bereits angesprochen wurde. In allen Messreihen und über alle Konzentrationsbereiche hinweg liegen beim Pt-Katalysator die Anteile für Methylformiat deutlich unter denen, die bei den bimetallischen Katalysatoren entstehen.

Ein letzter Aspekt ist eine potenzielle Bildung von Methylformiat außerhalb der Zelle in der Gasphase im beheizten Schlauchsystem ( $180^\circ\text{C}$ ), das die Abgase von der Messzelle zum IR-Spektrometer führt. Wäre dies der Fall, dürfte mit steigendem Wasseranteil in der Methanol-Lösung der Anteil Methylformiat im Kathodenabgas sinken, da bei der Veresterungsreaktion Wasser freigesetzt wird. Eine erhöhte Wasserkonzentration sollte das Reaktionsgleichgewicht in Richtung der Edukte verschieben.

Eine Analyse der Methylformiatanteile in Abhängigkeit der Wasseranteile zeigt allerdings, dass mit steigendem Wasseranteil ein konstanter (Pt) oder ebenfalls steigender (PtNi-Core-Shell und Legierung) Methylformiatanteil vorliegt. Dies widerspricht einer möglichen Bildung des Produkts außerhalb der Zelle. Bei Kohlenstoffmonoxid handelt es sich zwar nicht um das Produkt einer Nebenreaktion, aber um ein Zwischenprodukt, das durch unvollständige Oxidation entstehen kann. Da es als Katalysatorgift wirkt [72,198,199], ist die Entstehung und Emission besonders relevant.



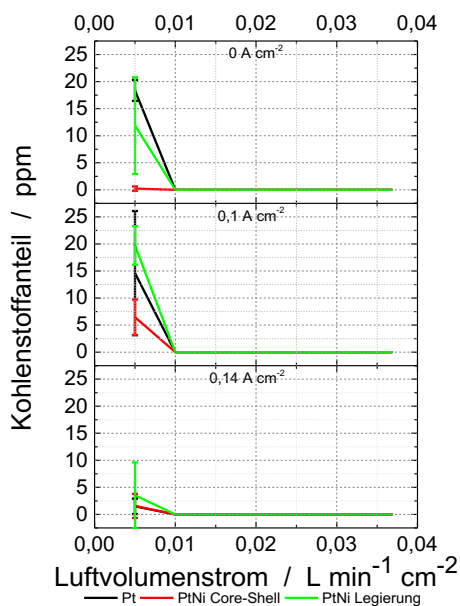
**Abbildung 65** Vergleiche der Anteile von Methylformiat am gesamten emittierten kohlenstoffbasierten Kathodenabgas in Abhängigkeit der Stromdichte und des Luftvolumenstroms an der Kathode.

In Abbildung 66 sind die Ergebnisse der Untersuchungen zur Emission von Kohlenstoffmonoxid zusammengefasst. Insgesamt liegen auch die Konzentrationen von Kohlenstoffmonoxid im ppm-Bereich. Bei  $0,75 \text{ mol L}^{-1}$  sind nur beim geringsten Luftvolumenstrom geringste Mengen von Kohlenstoffmonoxid im Bereich der Nachweisgrenze messbar. Das führt zu großen Standardabweichungen, die wenig Möglichkeiten für Interpretationen bieten. Aus diesem Grund sind auch die Messergebnisse für die höheren Konzentrationen von  $1,5$  bis  $3 \text{ mol L}^{-1}$  aufgeführt. Bei allen Messungen ist ein Trend zu beobachten, bei dem die Emission mit sinkendem Luftvolumenstrom steigt.

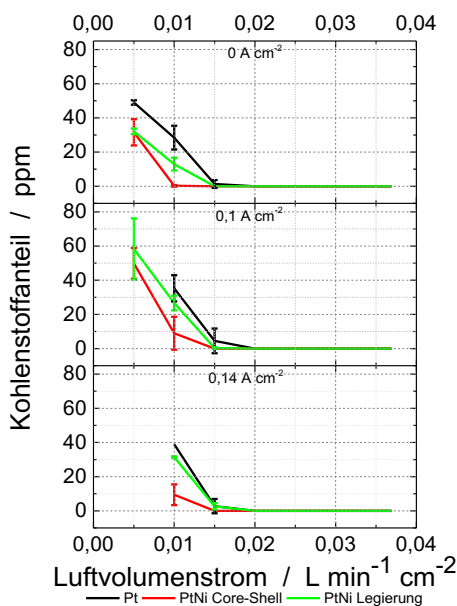
Dieser Trend ist über alle Konzentrationen hinweg zu erwarten und sollte sich mit steigender Methanolkonzentration an der Anode und damit verbunden bei höheren Permeationen nur verstärken, da es durch die niedrigeren Luftvolumenströme und höheren Methanolkonzentrationen auf der Kathode zu einer Verarmung von Sauerstoff kommen kann. Das sollte wiederum dazu führen, dass die vollständige Oxidation zu Kohlenstoffdioxid erschwert wird oder aufgrund des Mangels an Edukt nicht möglich ist, was zu einer Desorption von Kohlenstoffmonoxid führt. Bei einem Vergleich der Werte in Bezug auf die verschiedenen Katalysatortypen zeigt sich, dass der Pt-Katalysator in der Regel die höchsten Emissionswerte von Kohlenstoffmonoxid aufweist, während die PtNi-Core-Shell-Partikel die niedrigsten Werte haben. PtNi-Legierungspartikel liegen in der Regel dazwischen. Diese Beobachtung lässt zwei Interpretationen zu.

Entweder adsorbiert Kohlenstoffmonoxid an den bimetallicen Partikeln stärker als an Platin oder es wird durch letztere schneller zu Kohlenstoffmonoxid vollständig oxidiert, weshalb die Gesamtkonzentration im System insgesamt geringer ausfällt. Da die Emissionswerte für Kohlenstoffdioxid aufgrund des hohen Gesamtanteils bei allen Partikeln und der Standardabweichungen an zahlreichen Messpunkten überlappen und auch in einer ganz anderen Größenordnung liegen als die des Kohlenstoffmonoxids, ist eine weitere Überprüfung dieser Hypothesen nicht möglich.

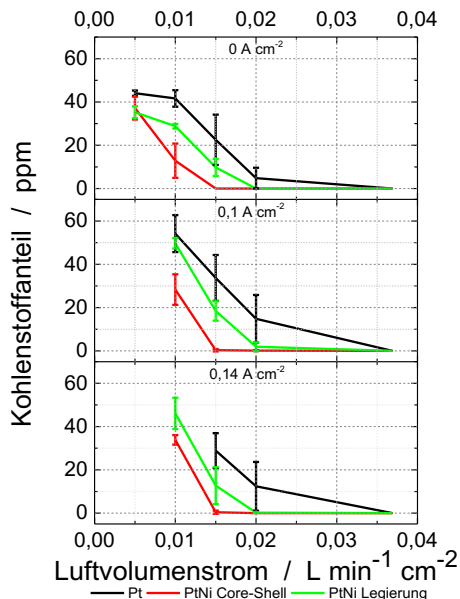
(a) Vergleich der CO-Anteile bei verschiedenen Stromdichten und Luftvolumenströmen (Methanolkonzentration  $0,75 \text{ mol L}^{-1}$ )



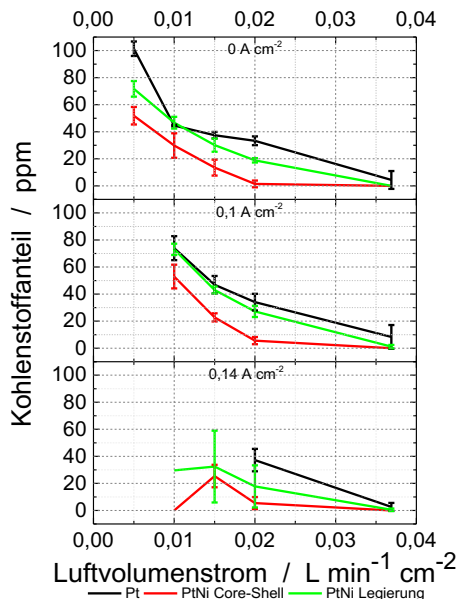
(b) Vergleich der CO-Anteile bei verschiedenen Stromdichten und Luftvolumenströmen (Methanolkonzentration  $1,5 \text{ mol L}^{-1}$ )



(c) Vergleich der CO-Anteile bei verschiedenen Stromdichten und Luftvolumenströmen (Methanolkonzentration  $2 \text{ mol L}^{-1}$ )

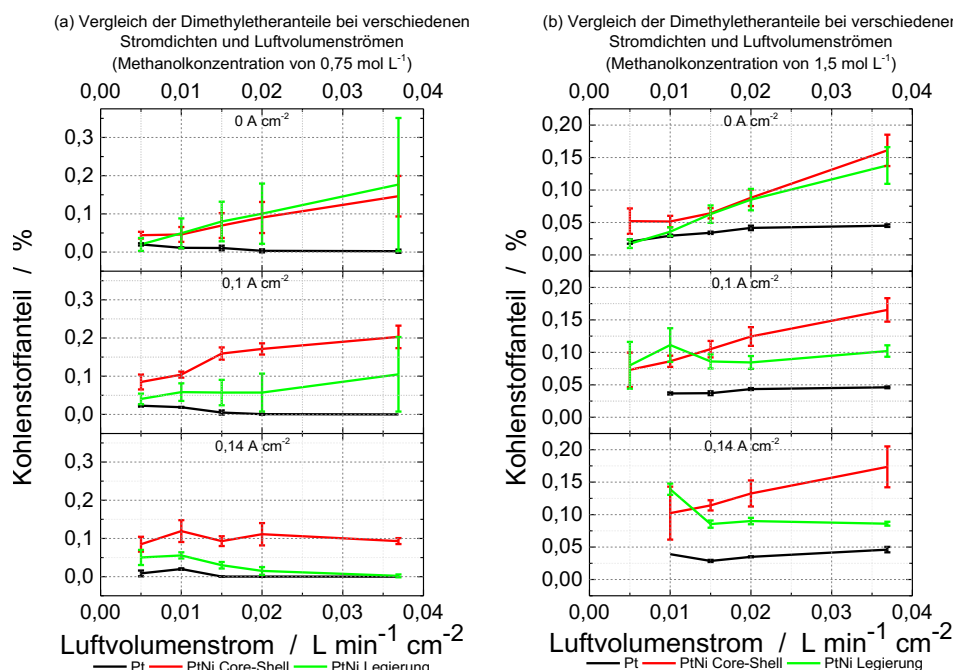


(d) Vergleich der CO-Anteile bei verschiedenen Stromdichten und Luftvolumenströmen (Methanolkonzentration  $3 \text{ mol L}^{-1}$ )



**Abbildung 66** Vergleiche der Anteile von Kohlenstoffmonoxid am gesamten emittierten kohlenstoffbasierten Kathodenabgas in Abhängigkeit der Stromdichte und des Luftvolumenstroms an der Kathode. Getestete Methanolkonzentrationen:  $0,75$  (a),  $1,5 \text{ mol L}^{-1}$  (b),  $2$  (c) und  $3 \text{ mol L}^{-1}$  (d).

Die zuletzt untersuchte Komponente im Kathodenabgas ist Dimethylether, das aus der säurekatalysierten Kondensation Methanol entstehen kann [200,201]. Es handelt sich um eine Nebenreaktion, die keinen direkten Bezug zur eigentlichen Methanoloxidation hat. Nach dem aktuellen Stand ist nicht bekannt, dass Pt oder PtNi-Nanopartikel für diesen Zweck genutzt werden [200–203]. Nichtsdestotrotz konnte Dimethylether zumindest teilweise detektiert werden, weshalb eine detailliertere Analyse durchgeführt wurde. In Abbildung 67 sind die Anteile von Dimethylether im Kathodenabgas in Abhängigkeit vom Luftvolumenstrom und der Stromdichte für die drei Katalysatortypen dargestellt. Bei  $0,75 \text{ mol L}^{-1}$  liegt der Wert für Pt bei den meisten Messpunkten nahe 0 %. Bei der PtNi-Legierung sind Emissionen messbar, allerdings sind die Toleranzen zu groß, um einen Trend zu erkennen. Aus diesem Grund sind hier auch die Messergebnisse bei  $1,5 \text{ mol L}^{-1}$  dargestellt. Der Vergleich der Ergebnisse in Bezug auf die eingesetzten Katalysatoren verdeutlicht, dass durch den Einsatz eines zusätzlichen Übergangsmetalls in Form einer Legierung oder als Core-Shell mehr Dimethylether emittiert wird als bei reinem Platin.



**Abbildung 67** Vergleiche der Anteile von Dimethylether am gesamten emittierten kohlenstoffbasierten Kathodenabgas in Abhängigkeit der Stromdichte und des Luftvolumenstroms an der Kathode. Getestete Methanolkonzentrationen:  $0,75$  (a),  $1,5 \text{ mol L}^{-1}$  (b).

Dies könnte für eine bevorzugte Bildung des Nebenprodukts oder die schwächere Adsorption an der entsprechenden Katalysatoroberfläche sprechen. Dass die Emissionen mit steigenden Luftvolumenströmen zunehmen, lässt die Vermutung zu, dass das Dimethylether durch die bimetallicischen Katalysatoren schwächer adsorbiert wird, als durch Platin. Dies wäre in Bezug auf Katalysatorvergiftungen vorteilhafter, da auf diese Weise die katalytisch aktiven Zentren nicht durch Dimethylether besetzt werden und so für die Sauerstoffreduktion frei bleiben. Allgemein ist zu beobachten, dass mit steigenden Methanolkonzentrationen auf der Anode die Anteile der Nebenprodukte im Kathodenabgas steigen und die des Kohlenstoffdioxids sinken. Besonders bei niedrigen Luftvolumenströmen wird dieser Trend noch einmal verstärkt beobachtet. Durch die Verarmung von Luftsauerstoff in der Kathode wird eher die Bildung der Nebenprodukte begünstigt. Gleichzeitig ist jedoch auch zu beobachten, dass die bimetallicischen Katalysatoren, insbesondere PtNi-Core-Shell, die Nebenprodukte eher emittieren als Pt, was auf eine bessere Desorption bei den bimetallicischen Partikeln zurückgeführt wird. Das würde auf eine insgesamt erhöhte Toleranz der bimetallicischen Partikel gegenüber bekannten Katalysatorgiften hindeuten.

### **6.3.6 Zusammenfassung der Katalysatortypen**

Die Ergebnisse dieses Abschnitts lassen sich wie folgt zusammenfassen

- PtNi-basierte Nanopartikel eignen sich für den Einsatz in DMFC-Kathoden.
- Elektroden, die sowohl auf Legierungs- als auch Core-Shell-Partikeln basieren, weisen trotz erheblich geringerer Beladungen im Vergleich zu kommerziellen Elektroden, relativ hohe Aktivitäten auf.
- In Langzeituntersuchungen und Degradationstests zeigt sich, dass es bei beiden zu einem Leaching eines erheblichen Anteils von Nickel kommt. In beiden Fällen kommt es dadurch teilweise zu einer Steigerung der Performance. Die negativen Langzeitauswirkungen auf die Membran wurden in diesem Zusammenhang nicht ermittelt, müssen jedoch geringer sein als die Leistungssteigerung durch die Elektroden, da sonst insgesamt keine verbesserte Leistung messbar gewesen wäre.
- Beide Katalysatortypen weisen gegenüber reinem Platin eine erhöhte Toleranz gegenüber Methanol auf, was sich unter anderem in einer geringeren Abnahme der Performance bei höheren Methanolpermeationen in die Kathode ausdrückt.

## 6.4 Vergleich von Membrantypen

Alle bisherigen Charakterisierungen der Elektroden und Katalysatormaterialien in dieser Arbeit basierten auf MEAs, die entweder durch den Decal-Transfer von Elektroden auf Membranen oder durch die direkte Beschichtung der Membranen mit Elektrodentinten hergestellt wurden. Dabei wurde die Direktbeschichtung von Membranen aufgrund des höheren Automatisierungsgrades als Standardoption etabliert. Gleichzeitig ergeben sich bei dieser Route jedoch einige Schwierigkeiten, die es zu beheben gilt. Bei der etablierten Direktbeschichtung von Membranen liegt experimentell gesehen das Hauptproblem darin, diese so zu beschichten, dass sie während des Herstellungsprozesses nicht quellen. Dazu muss die zu beschichtende Membran mit einem Vakuum auf der dafür vorgesehenen Sinterplatte fixiert und gleichzeitig vollständig beheizt werden, sodass die in der Elektrodentinte vorhandenen Lösungsmittel umgehend verdampfen. Gleichzeitig ergibt sich bei der Nutzung von kommerziell verfügbaren Membranen eine gewisse Gewährleistung bezüglich Verfügbarkeit und Kontinuität der Eigenschaften (z.B. durch gleichbleibende Produktionsabläufe). Diese ist jedoch nicht immer bei allen Membrantypen gewährleistet. Gleichzeitig handelt es sich bei der Beschichtung der Membran mit Elektroden (direkt oder Decal-Transfer) um ein Zusammenfügen verschiedener Komponenten, obwohl der Zusammenschluss aus Membran und Elektroden eher als ein Verbund oder eine Einheit betrachtet werden sollte. Zuletzt ist zu berücksichtigen, dass bei der Nutzung von fertig hergestellten kommerziellen Membranen keinerlei Informationen zur thermischen Vorgeschichte oder möglichen Nachbehandlungen der Membranen verfügbar sind. Genau diese können jedoch ausschlaggebend für Eigenschaften wie den Kristallinitätsgrad der Membranen sein [97,204], der auch die Aufnahme von Wasser und damit indirekt die protonische Leitfähigkeit beeinflussen kann. Während bei der Entwicklung von Elektroden zahlreiche Details wie Porosität, Ionomer-Katalysator-Verhältnis, Kohlenstofftyp oder Kohlenstoff-Katalysator-Verhältnis usw. berücksichtigt werden, wird bei Membranen oft auf bestehende Produkte zurückgegriffen. In diesem Kapitel soll daher bei der Betrachtung von Membran-Elektroden-Einheiten die Membran nicht als fertig bereitstehende Komponente angenommen werden, sondern ein Teil der MEA-Fertigung und Charakterisierung sein. Dazu sollen Einflüsse der Herstellungsparameter auf zuvor definierte Eigenschaften der Membran untersucht und Auswirkungen verschiedener Modifikationstechniken evaluiert werden, um zwei Ziele zu erreichen:

1. Etablierung einer integrativen MEA-Fertigung, bei der die Herstellung von Anode, Membran und Kathode in einem kontinuierlichen Prozess möglich ist, ohne fertige Komponenten zu nutzen. Vielmehr sollen Rohstoffe wie Katalysatorpulver, Lösungsmittel und Ionomer-Lösungen eingesetzt werden.
2. Die Erstellung einer Grundlage zum besseren Verständnis von Ursache und Wirkung von Modifikationsmethoden bei Membranen, um so für spätere Anwendungsfälle anforderungsorientierte Membraneigenschaften einstellen zu können.

#### **6.4.1 Eigenschaften thermisch behandelter Membranen**

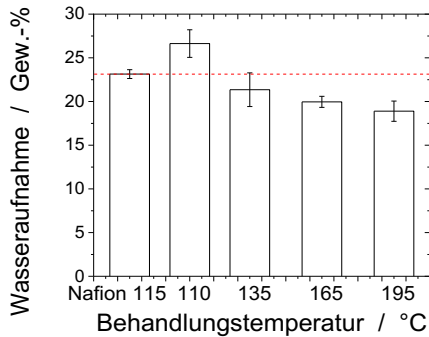
Da es sich bei Nafion, um ein statistisches Copolymer handelt [90], ist es möglich einige Eigenschaften durch thermisches Annealing zu modifizieren [90]. Das PTFE-basierte Rückgrat der Nafion-Membran hat einen Schmelzpunkt, der über dem Zersetzungspunkt der Seitenketten liegt [91]. Weiterhin handelt es sich bei Nafion nicht um ideale Einkristalle. Deshalb wurde untersucht, inwiefern durch thermisches Annealing Einfluss auf den relativen Kristallinitätsgrad des Polymers genommen werden kann. Auf diese Weise sollten Erkenntnisse darüber erhalten werden, welchen Einfluss der Kristallinitätsgrad auf die weiteren Eigenschaften der Membranen hat.

**Löslichkeitsversuche.** Alle vier Membrantypen M(110); M(135), M(165) und M(195) sind visuell betrachtet zusammenhängende, nicht spröde, teilweise elastische Membranen. Diese wurden mit Methanol-Lösung ( $0,75 \text{ mol L}^{-1}$ ) für jeweils 1 h behandelt und nach dem Protokoll in Kapitel 5.2.1 ausgewogen. Alle vier Proben zeigen jeweils Gewichtsverluste von unter 1 Gew.-%. (inklusive Standardabweichung). Aus diesem Grund wird angenommen, dass alle thermisch behandelten Membranen sich in wässrigen Methanol-Lösungen nicht auflösen und somit grundsätzlich für weitere Tests im DMFC-Betrieb geeignet sind. Dies steht im Einklang mit Ergebnissen von Vengatesan *et al.*, die Nafion-Membranen aus Lösung gegossen und anschließend bei Temperaturen zwischen 120 und 165 °C thermisch behandelt haben [94].



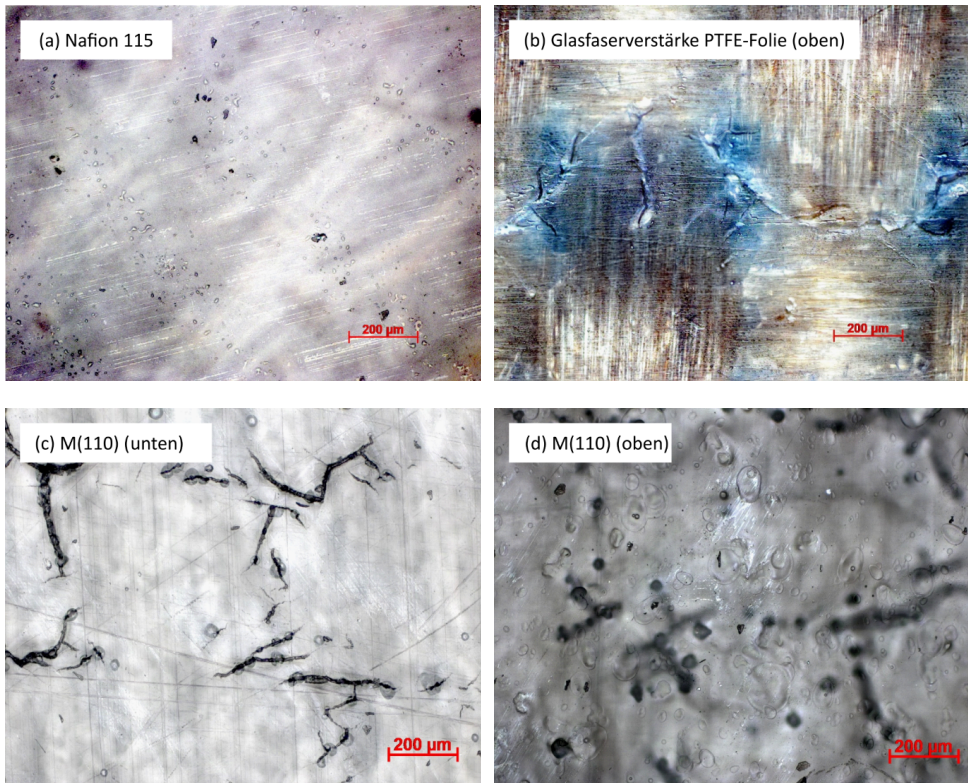
Diese wurden zwar für PEFC-Anwendungen eingesetzt, waren jedoch ebenfalls stabil und konnten allen weiteren Tests unterzogen werden. Der Anteil an Verlusten von unter 1 % ist in vergleichbaren Größenordnungen wie Ergebnisse von Siroma *et al.*, die Nafion 117 Membranen mit Methanol-Lösungen (0 bis 100 % Methanol) bei Temperaturen von 25 bis 80 °C behandelt und die gravimetrischen Verluste bestimmt haben [205]. In vergleichbaren Konzentrationsbereichen liegen die Verluste über alle getesteten Temperaturen hinweg unterhalb von 2 %. Erst bei höheren Molfraktionen ( $>0,2$ ) und bei Temperaturen über 50 °C werden die Verluste größer [205].

**Quellversuche.** Das Quellverhalten der Membranen wurde mit gravimetrischen Messungen charakterisiert. Zur Dickenmessung wurde allerdings ein Mikrometer verwendet, bei dem der schwer reproduzierbar einstellbare Druck auf den weichen Probenkörper einen großen Einfluss auf den Messwert haben kann. Aus diesem Grund wird an dieser Stelle ausschließlich die gravimetrische Wasseraufnahme diskutiert. In Abbildung 68 ist die relative Wasseraufnahme der vier verschiedenen Membrantypen im Vergleich zu Nafion 115 dargestellt. Ein Vergleich mit Nafion 115 wird herangezogen, da in allen anderen Experimenten bisher standardmäßig mit dieser Membran gearbeitet wurde. Nafion 115 hat eine relative Wasseraufnahme von etwa 23 %. Alle eigens hergestellten Membranen weisen Werte in der gleichen Größenordnung (19 – 2 %) auf. Yuan *et al.* haben die relative Wasseraufnahme von gegossenen Membranen untersucht und ähnliche Ergebnisse erhalten (~22 %). Vengatesan *et al.*, die ebenfalls verschiedene Behandlungstemperaturen bei Nafion-Membranen eingesetzt haben, konnten einen ähnlichen Trend beobachten, wie er in Abbildung 68 zu sehen ist [94]. Mit steigender Behandlungstemperatur sinkt die relative Wasseraufnahme der Proben. Die Aufnahme von Wasser ist besonders für die protonische Leitfähigkeit der Membranen wichtig, da Wasser unabhängig vom Mechanismus notwendig für die Protonenleitung ist [206]. Gleichzeitig könnte das Quellverhalten wichtig für den dynamischen Betrieb sein, bei dem die Möglichkeit besteht, dass der aktive Zellbereich austrocknet. Es kann dazu kommen, dass Membranen und nafionhaltige Elektroden ungleichmäßig anschwellen oder schrumpfen (dimensional mismatch), was zu einer Delamination zwischen den Grenzflächen (Anode-Membran, Membran-Kathode) führen kann [207]. Wie sich die relative Wasseraufnahme der jeweiligen Membrantypen auf die weiteren Eigenschaften der Membranen im Zellbetrieb auswirkt, wird zu einem späteren Zeitpunkt diskutiert.



**Abbildung 68** Relative Wasseraufnahme von kommerziellem Nafion 115 im Vergleich zu eigens durch Ultraschallsprühen hergestellte Membranen mit vergleichbaren Dicken. Je höher die Behandlungstemperatur ist, desto geringer ist die Wasseraufnahme.

**Oberflächenbeschaffenheit.** Da die Oberflächen der Membranen beidseitig eine Grenzfläche zu jeweils einer Elektrode haben, ist es notwendig zu verstehen, wie sich der Herstellungsprozess auf deren Oberflächen auswirken. In Abbildung 69 sind mikroskopische Aufnahmen im direkten Vergleich dargestellt. Zu sehen ist die Oberfläche der Nafion 115 Membran (a), die glasfaserverstärkte PTFE-Folie (b), welche als Träger bei der Herstellung der Membranen dient, und die Unter- (c) sowie Oberseite (d) der Membran M(110), die hier exemplarisch für alle weiteren in-house hergestellten Membranen ausgewählt wurde. Zu sehen ist, dass die Nafion 115 Streifen in einer bestimmten Laufrichtung aufweist. Es ist anzunehmen, dass diese durch den Herstellungsprozess entstehen, da die 100er Reihe der Nafion-Membranen durch Extrusion hergestellt werden [208]. Diese Streifen sind bei einer ultraschallgesprühten Membran (c, d) nicht zu sehen. Bei dieser Herstellungsweise wird keine Schmelze des Polymers extrudiert, sondern eine hochverdünnte Nafion-Lösung mit einer durchschnittlichen Tröpfchengröße von 13  $\mu\text{m}$  auf das Trägersubstrat gesprüht. Gleichzeitig wird die Sprühhichtung beim Auftragen des Materials mit jeder Lage um 90° gedreht, um möglichst isotrope Materialeigenschaften zu erzeugen. Aus diesem Grund ist bei der Membran M(110) zumindest visuell keine Laufrichtung in Form von Schlieren zu erkennen. Kratzer, die auf der Unterseite der Membran zu sehen sind (c), entstehen durch die Trennung der Membran vom Trägersubstrat mit Skalpell.



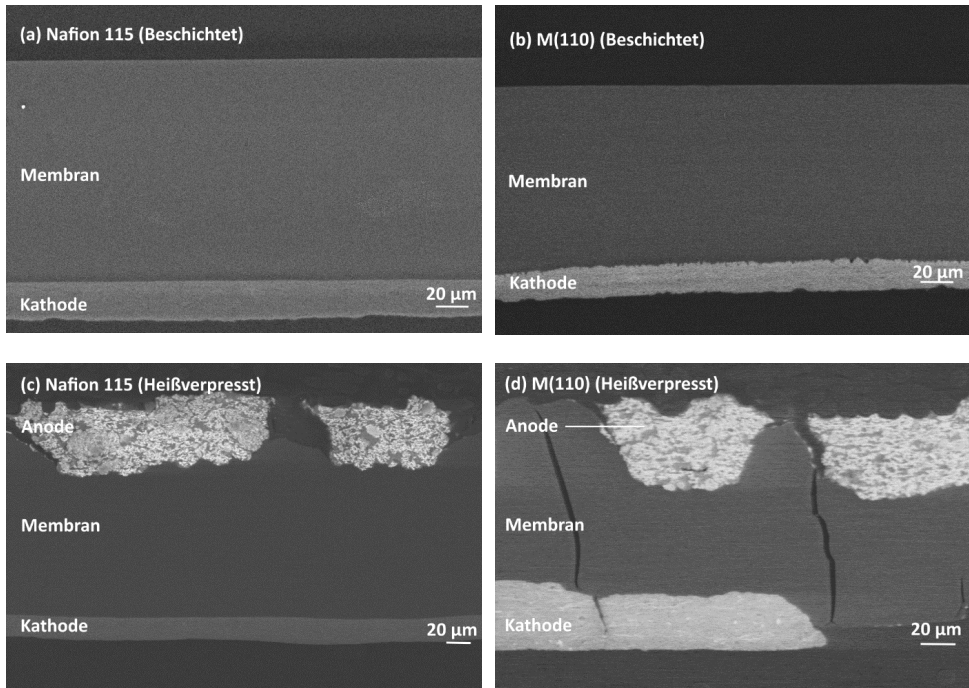
**Abbildung 69** Mikroskopische Aufnahmen von Nafion 115 (a), glasfaserverstärkter PTFE-Folie (b), der In-house ultraschallgesprühten Membran M(110) von unten (c) und der gleichen Membran von oben (d).

Nichtsdestotrotz sind regelmäßig wiederkehrende Risse in der ultraschallgesprühten Membran zu erkennen. Ein Vergleich mit dem verwendeten Trägersubstrat gibt Aufschluss über die Herkunft dieser Risse. Ähnliche Defekte sind in der glasfaserverstärkten PTFE-Folie zu erkennen. Es handelt sich dabei um ein Gewebe von Glasfasern, das keine perfekt glatte Oberfläche darstellt. Es ist zu erwarten, dass Luft durch das Anlegen eines Vakuums an der Unterseite durch die Defektstellen des Substrats gesaugt wurde. Durch diesen permanenten Luftstrom konnte das Membranmaterial unter Umständen nicht vollständig an besagter Stelle aufgetragen werden. Eine mikroskopische Untersuchung der Membranoberseite zeigt jedoch, dass die Risskonturen zwar zu erkennen sind, die Risse jedoch nicht vollständig durch die Membran (through-plane) propagieren.

Es wird deshalb angenommen, dass die Membranen an den Defektstellen zu Teilen ausgedünnt sind, jedoch nicht vollständig gerissen. Eine riss- und möglichst defektfreie Struktur der Membran ist notwendig, um vergleichbare Eigenschaften bezüglich der Permeation von Brennstoffen wie Wasserstoff oder Methanol zu gewährleisten. Aus diesem Grund sind Untersuchungen über den gesamten MEA-Querschnitts notwendig, um eine Bewertung von through-plane Risspropagationen vorzunehmen.

**Querschnittsuntersuchungen.** Die Ergebnisse zur Untersuchung des Querschnitts einer Membran, einer CCM und einer MEA sind in Abbildung 70 zusammengefasst. Diese Untersuchungen sollen Erkenntnisse bezüglich der Membrandickenverteilung, der Schichthaftung zwischen Membran und Elektroden und potenziellen Defekten ermöglichen. In Abbildung 70 (a) und (b) sind eine mit Kathode beschichtete Nafion 115 und eine M(110) zu sehen. Risse, wie sie die Ergebnisse in Abbildung 69 vermuten lassen würden, sind zunächst nicht zu erkennen. Bei einem direkten Vergleich von extrudierter Nafion 115 und ultraschallgesprühter M(110) fällt jedoch auf, dass die Nafion 115 Membran im Profil verglichen zur M(110) glatt ist, während die Membran M(110) einige Rauheiten aufweist. Es ist anzunehmen, dass diese Eigenschaft dem Herstellungsprozess geschuldet ist, da die aufgetragene Nafion-Lösung während des Sprühprozesses bei Kontakt mit dem beheizten Trägersubstrat umgehend trocknet und somit die Rauheiten des Trägersubstrats auf die Membran übertragen werden. Da auch bei den ausgewählten Temperaturen eine Mobilität der Polymerketten durch das Aufschmelzen der Bulkphase ausgeschlossen ist, wird angenommen, dass die Nafion-Anteile dort tröpfchenweise trocknen und bleiben, wo sie durch den Sprühstrahl aufgetragen worden sind. Weiterhin sind in der Abbildung die beschichtete Nafion 115 (c) und M(110) (d) nach dem Heißverpressen und Quellen mit Methanol-Lösung und anschließendem Trocknen dargestellt.

Hierbei ist festzustellen, dass das Verpressen von Anode und Membran einen erheblich größeren mechanischen Einfluss auf die Membran hat, als bei einer Direktbeschichtung. Beide Membrantypen weisen Deformationen auf der Seite auf, die mit der Anode verpresst wurde. Dies führt dazu, dass die Membranen an manchen Stellen dünner und an anderen dicker als die gewünschten 127  $\mu\text{m}$  sind.



**Abbildung 70** REM-Aufnahmen verschiedener Stadien von beschichteten Membranen: Mit einer Kathode beschichtete Nafion 115 (a), mit einer Kathode beschichtete Membran M(110), mit einer GDE heißverpresste Nafion 115 (c), mit einer GDE heißverpresste Membran M(110). Die Proben in (c) und (d) wurden beide im Einzelzellenbetrieb Performancetests unterzogen, ausgebaut, getrocknet und anschließend untersucht.

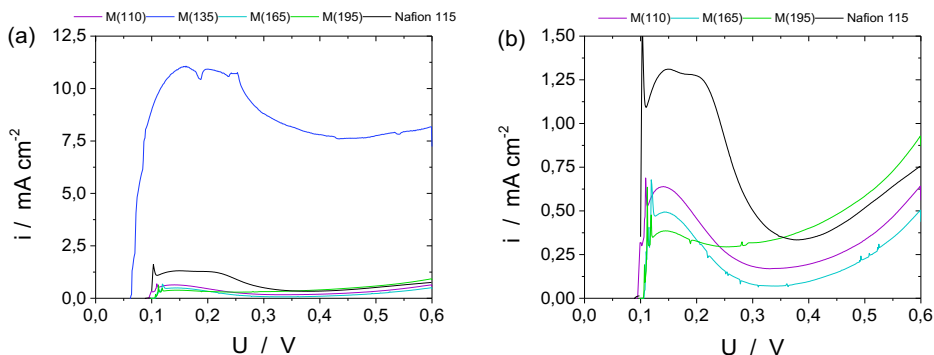
Gleichzeitig weisen bereits die Anoden an sich Bruchstellen auf und sind in Teilen bereits von den Membranen delaminiert. Dieser Teil der Ergebnisse ändert sich nicht, wenn die Membranen direkt nach dem Heißverpressen untersucht werden. Ein wichtiger Unterschied zwischen Nafion 115 (c) und M(110) ist allerdings, dass Nafion 115 trotz Deformationen aufgrund von mechanischen Einwirkungen keine Risse in der Bulkphase der Membran vorweist. Dies ist bei der Membran M(110) nicht der Fall.

Dieses Problem tritt bei ultraschallgesprühten Membranen vor der Quellung mit Lösungsmitteln nicht auf. Es ist also anzunehmen, dass die Quellung der maßgebliche Faktor für die Rissbildung in den Membranen ist. Der Grund dafür, dass die Rissbildung bei ultraschallgesprühten Membranen vorkommt, nicht jedoch bei extrudierten Membranen, könnte das Entanglement der Polymerketten sein. Kim *et al.* konnten zeigen, dass die mechanische Stabilität von Membranen weniger auf der Kristallinität der Bulkphase, vielmehr jedoch auf dem Entanglement der Polymerketten basiert [104].

Beim Ultraschallsprühen kann ein Entanglement der Polymerketten bei einer durchschnittlichen Tröpfchengröße von 13  $\mu\text{m}$  und einer umgehenden Trocknung der Bulkphase nicht gewährleistet werden [209]. Dieses Problem wäre unter Umständen jedoch zu vernachlässigen, wenn die gesamte CCM einer MEA ohne die Anwendung von druckbasierten Transferverfahren – beispielweise durch vollständiges Ultraschallsprühen aller drei Schichten – umgesetzt würde. Gleichzeitig wäre eine optimierte Schichthaftung zwischen Elektroden und Membranen die Folge, da durch das Auftragen von einzelnen Tropfen eine vollständige Belegung von Elektrodenoberflächen mit Membranmaterial und umgekehrt gewährleistet werden kann. Dies würde Probleme wie die Delamination einzelner Schichten verhindern. Zusätzlich würde diese Herangehensweise den Decal-Transfer-Prozess obsolet machen. Inwiefern die Herstellungsmethode einen Einfluss auf die Dichtigkeit, das heißt auf das Permeationsverhalten hat, lässt sich mit Hilfe von Permeationstests ermitteln.

**Wasserstoffpermeation.** Nachdem durch mikroskopische Untersuchungen bereits Unterschiede bei extrudierten und ultraschallgesprühten Membranen festgestellt werden konnten, ist es notwendig, die Eigenschaften der Membran in Bezug auf Permeationen zu prüfen. Dabei wird zuerst die Permeation von Wasserstoff überprüft, um einen Überblick und einen besseren Vergleich mit bereits publizierten Ergebnissen vornehmen zu können. Die Wasserstoffpermeation wurde durch Anwendung der Linearen-Sweep-Voltammetrie charakterisiert.

Die Ergebnisse der Permeationstests sind in Abbildung 71 (a) und (b) sowie in der Tabelle 36 dargestellt. In der Abbildung sind die Verläufe der Voltammogramme dargestellt, in der Tabelle hingegen die maximal gemessenen Stromdichten (Limiting Current Density). Hier ist zu sehen, dass alle thermisch behandelten Membranen, außer der M(135), ähnliche Permeationen von Wasserstoff zulassen. Tabelle 36 und Abbildung 71 (b) ist außerdem zu entnehmen, dass die maximal gemessene Permeationsstromdichte bei den Membranen M(110), M(165) und M(195) allesamt unterhalb jener von Nafion 115 liegen. Diese Ergebnisse sind vergleichbar mit Messungen von Klingele *et al.*, bei denen die Permeationsstromdichte im Bereich von  $1,5 \text{ mA cm}^{-2}$  lag. Die Ergebnisse sind vergleichbar, obwohl bei den Arbeiten von Klingele *et al.* das Membranmaterial direkt auf eine GDE aufgetragen wurde [49].



**Abbildung 71** Lineare-Sweep-Voltammogramme der verschiedenen thermisch behandelten Membranen im direkten Vergleich zu einer Nafion 115 (a) und ein Zoom-In der gleichen Voltammogramme in einem kleineren Stromdichtebereich auf der y-Achse (b).

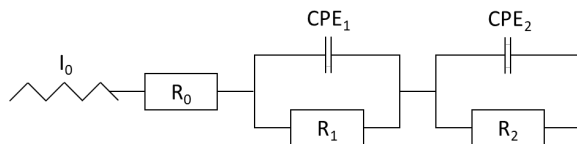
**Tabelle 36** Maximale Permeationsstromdichten und Permeationsraten verschiedener thermisch behandelter Membranen im Vergleich zu Nafion 115.

| Membrantyp | H <sub>2</sub> -Crossover-Stromdichten | H <sub>2</sub> -Crossover-Raten     |
|------------|----------------------------------------|-------------------------------------|
| -          | mA cm <sup>-2</sup>                    | mol m <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> |
| Nafion 115 | 1,30                                   | 6,736·10 <sup>-6</sup>              |
| M(110)     | 0,64                                   | 3,317·10 <sup>-6</sup>              |
| M(135)     | 11,06                                  | 5,895·10 <sup>-5</sup>              |
| M(165)     | 0,50                                   | 2,591·10 <sup>-6</sup>              |
| M(195)     | 0,39                                   | 2,021·10 <sup>-6</sup>              |

Ähnliche Ergebnisse wurden von Bayer *et al.* erzielt, bei denen zunächst ein starker Anstieg der Stromdichte, gefolgt von einem Plateau bei etwa 2,5 mA cm<sup>-2</sup>, [143] beobachtet wurde. Im Falle der Membranen M(110), M(165) und M(195) ist ein Trend zu erkennen, bei dem mit steigender Behandlungstemperatur die Permeationsstromdichten sinken. Allerdings sind die Werte insgesamt sehr gering. Zusätzlich ist hinzuzufügen, dass die Standardabweichungen der Mittelwerte zur besseren Übersichtlichkeit der Diagramme ausgelassen wurden. Hierbei kommt es zu einer Überschneidung der Voltammogramme, die keine klare Tendenz mehr erkennen lassen.

Nichtsdestotrotz muss betont werden, dass die Membranen geringere Permeationen zulassen, obwohl zuvor mikroskopisch analysierte Proben Risse aufgewiesen haben. Daraus wird geschlossen, dass die detektierten Risse in ihrer Häufigkeit und Größe unter Umständen eine untergeordnete Rolle spielen. Membranen sollten molekularen Wasserstoff daran hindern, durch eine Zelle zu permeieren, aber dafür in protonischer Form leiten. Aus diesem Grund wurde im nächsten Schritt der Einfluss der ohmschen Widerstände der Membran mit Hilfe der elektrochemischen Impedanzspektroskopie ermittelt.

**Ohmsche Widerstände.** Um die ohmschen Widerstände der Membranen zu ermitteln, wurden Impedanzspektren der gesamten Zelle inklusive Zellhardware aufgenommen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 73 in Form eines Nyquist-Plots dargestellt. Zur Auswertung des ohmschen Widerstands ließe sich theoretisch der Schnittpunkt mit der x-Achse ablesen. Für eine höhere Genauigkeit wurden die Spektren jedoch zuvor mit einer Hilbert-Transformation geglättet (ZHIT) [210]. Anschließend wurde ein Fit der geglätteten Spektren durch Einsatz eines Ersatzschaltbildes erzeugt. Dabei wurde ein Ersatzschaltbild gewählt, das die Prozesse im gemessenen Teil des Impedanzspektrums widerspiegeln soll. Dieses ist in Abbildung 72 dargestellt.

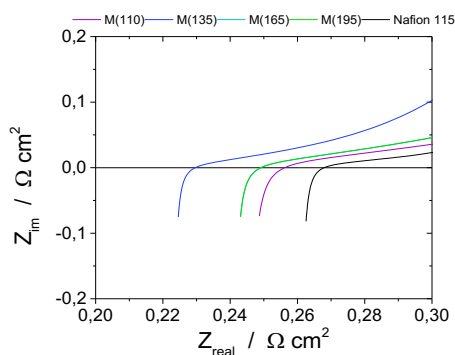


**Abbildung 72** Ersatzschaltbild zum Erstellen eines Fits der gemessenen Impedanzspektren. Reihenschaltung einer Induktivität (Kabel), einem ohmschen Widerstand (Zellhardware und Membranen) und zwei Kombinationen aus ohmschen Widerständen CPE-Elementen, um die elektrochemischen Prozesse in der Zelle abzubilden.

Um eine höhere Genauigkeit zu erhalten, wurde ein Fit des gesamten Spektrums erstellt. Verwertet werden allerdings nur die Werte für den ohmschen Vorwiderstand, der zwischen Induktivität und den zwei RC-Kombinationen dargestellt ist (Abbildung 72). Um den Einfluss weiterer Komponenten zu eliminieren, wurde der ohmsche Widerstand der Flow-Fields und der eingesetzten GDL getrennt von der Zelle jeweils einzeln bestimmt. Die Summe der Widerstände der herauszurechnenden Komponenten (Zwei GDLs und zwei Flow-Fields) beträgt  $0,06 \pm 0,0007 \, \Omega \, \text{cm}^2$ .



Dieser Wert wurde von den experimentell ermittelten Werten der ohmschen Widerstände der Gesamtzelle subtrahiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 37 dargestellt. Allerdings handelt es sich hierbei noch nicht um die ohmschen Widerstände der Membranen, sondern vielmehr um die Summe der ohmschen Widerstände von Membranen, Elektroden und den Kontaktwiderständen zwischen allen vorhandenen Grenzflächen. Da eine direkte Messung im vorhandenen experimentellen Setup nicht möglich ist, wurde ein indirekter Weg gewählt, um eine Annäherung an die gesuchten Größen zu erhalten.



**Abbildung 73** Nyquist-Plot der Impedanzspektren zur Charakterisierung der ohmschen Widerstände ultraschallgesprühter und thermisch behandelter Membranen.

**Tabelle 37** Ohmsche Widerstände der CMMS basierend auf ultraschallgesprühten und thermisch behandelten Membrantypen mit Nafion 115 als Referenz.

| Membrantyp | Ohmscher Widerderstand $R$ | Standardabweichung $\sigma$ |
|------------|----------------------------|-----------------------------|
| -          | $\Omega \text{ cm}^2$      | $\Omega \text{ cm}^2$       |
| Nafion 115 | 0,21                       | 0,01                        |
| M(110)     | 0,18                       | 0,02                        |
| M(135)     | 0,16                       | 0,02                        |
| M(165)     | 0,18                       | 0,02                        |
| M(195)     | 0,18                       | 0,01                        |

Slade *et al.* haben die protonische Leitfähigkeit einer Nafion 115 in vollständig hydratisiertem Zustand bei 70 °C bestimmt [211]. Dies entspricht den experimentellen Bedingungen, bei denen auch die Messungen in dieser Arbeit durchgeführt wurden. Laut Slade *et al.* beträgt die protonische Leitfähigkeit bei diesen Bedingungen  $0,115 \pm 0,009 \text{ S cm}^{-1}$  bei einer Dicke von  $140 \pm 9 \text{ }\mu\text{m}$  im gequollenen Zustand [211].

Dies entspricht einem ohmschen Widerstand von  $0,122 \pm 0,01 \text{ }\Omega \text{ cm}^2$ . Durch Subtraktion des Widerstands von Nafion 115 von dem der Nafion-basierten CCM ergibt sich ein Restwiderstand (Gleichung 68). Dieser beträgt  $0,08 \pm 0,02 \text{ }\Omega \text{ cm}^2$ . Dieser Restwiderstand wird als ohmscher Widerstand der Elektroden inklusive aller Kontaktwiderstände definiert. Subtrahiert man diesen von den ohmschen Widerständen der CCMs (Gleichung 69), basierend auf den ultraschallgesprühten und thermisch behandelten Membranen, ergibt sich eine Annäherung an deren ohmschen Widerstände. Die Ergebnisse sind in Tabelle 38 zusammengefasst.

$$R_{CCM} - R_{Nafion\ 115} = R_{Rest} \quad \text{Gleichung 68}$$

$$R_{CCM} - R_{Rest} = R_{Membrane} \quad \text{Gleichung 69}$$

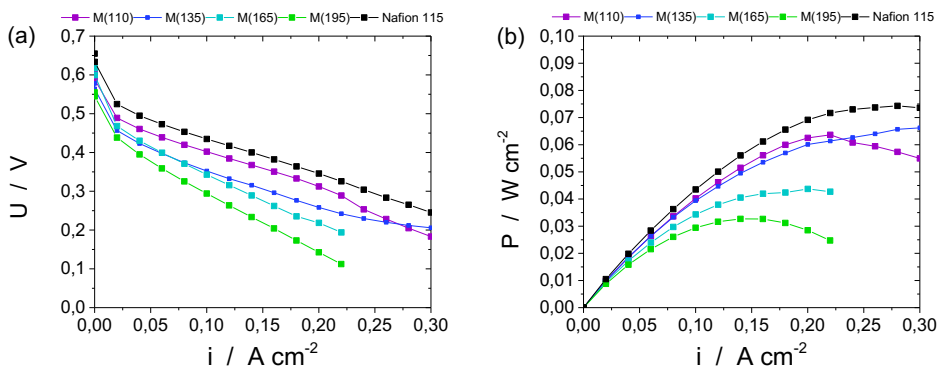
**Tabelle 38 Ohmsche Widerstände der verschiedenen thermisch behandelten Membrantypen.**

| <b>Membrantyp</b> | <b>Ohmscher Widerderstand <math>R</math></b> | <b>Standardabweichung <math>\sigma</math></b> |
|-------------------|----------------------------------------------|-----------------------------------------------|
| -                 | $\Omega \text{ cm}^2$                        | $\Omega \text{ cm}^2$                         |
| Nafion 115        | 0,12                                         | 0,01                                          |
| M(110)            | 0,10                                         | 0,02                                          |
| M(135)            | 0,08                                         | 0,02                                          |
| M(165)            | 0,10                                         | 0,02                                          |
| M(195)            | 0,10                                         | 0,01                                          |

Alle thermisch behandelten Membranen weisen Widerstände (einschließlich der Standardabweichung) in der gleichen Größenordnung wie Nafion 115 auf. Auch im Vergleich mit bereits publizierten Ergebnissen reihen sich die Werte zwischen denen anderer Autoren ein [142–144,212]. Allerdings ist ein exakter Vergleich der Membranwiderstände nicht möglich, da einige Autoren lediglich den Hochfrequenzwiderstand (HFR) angeben [212]. Bei diesem ist allerdings der Einfluss anderer Zellkomponenten nicht ausgeschlossen. In anderen Arbeiten werden die Membranwiderstände lediglich beim Betrieb mit befeuchteten Gasen gemessen und nicht, wie in dieser Arbeit, mit wässrigen Lösungen. Dadurch ergeben sich höhere Membranwiderstände und geringere protonische Leitfähigkeiten [142,143]. Dass die erhaltenen Werte alle überschneiden, bedeutet nicht zwangsläufig gleiche Widerstände. Viel mehr sind die Messunsicherheiten bei der gewählten Vorgehensweise zu groß, um genauere Messwerte und damit klar erkennbare Tendenzen zu erhalten. Eine Möglichkeit, zumindest indirekt den Einfluss der Membran auf die gesamte Zelle zu identifizieren, besteht in der Durchführung von Performancetests (Kurzzeitmessungen). Da alle anderen Komponenten in der jeweils untersuchten Zelle beibehalten werden, kann bei unterschiedlichen U-I-Kennlinien angenommen werden, dass der Effekt auf den jeweiligen Membrantypen und seine Eigenschaften bezüglich Widerstand und Methanolpermeabilität zurückzuführen ist.

**Performancetests.** Alle MEAs, die auf den verschiedenen thermisch behandelten Membranen basieren, wurden im Einzelzellteststand Performancetests unterzogen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 74 zusammengefasst. Als Vergleich wurde eine MEA auf Basis von Nafion 115 genutzt. Die Standardabweichungen der Messungen sind kleiner als die jeweiligen Markierungen der Messpunkte (Kreise, Dreiecke, Quadrate). Aus diesem Grund wurden sie nicht dargestellt. Bei Betrachtung der Ergebnisse lässt sich feststellen, dass mit Membranen, die bei 110 °C hergestellt, aber nicht weiter thermisch behandelt wurden, im direkten Vergleich die höchsten Leistungen erzielt werden können. Erst ab einem Stromdichtebereich von  $220 \text{ mA cm}^{-2}$  fällt die Spannung unter die der M(135), wobei der Verlauf eher auf einen Einfluss von Massendiffusionsbeschränkungen schließen lässt, als dass es sich um Einflüsse der Membran handelt (Abbildung 74 (a)).

Gleichzeitig lässt sich eine weitere klare Tendenz feststellen. Je höher die Temperatur bei der thermischen Nachbehandlung der Membran ist, desto geringer sind die Leistungen, die auf Basis dieser Membranen erzielt werden konnten. Die Ergebnisse dieser Messungen bestätigen also die Hypothese aus dem Abschnitt zur Ermittlung der ohmschen Widerstände der Membranen. Diese Tendenz konnte wegen der kleinen Unterschiede zwischen den jeweiligen Membranen mit Hilfe der gewählten Methoden nur nicht besser aufgelöst werden, um diese Unterschiede impedanzspektroskopisch zu ermitteln.



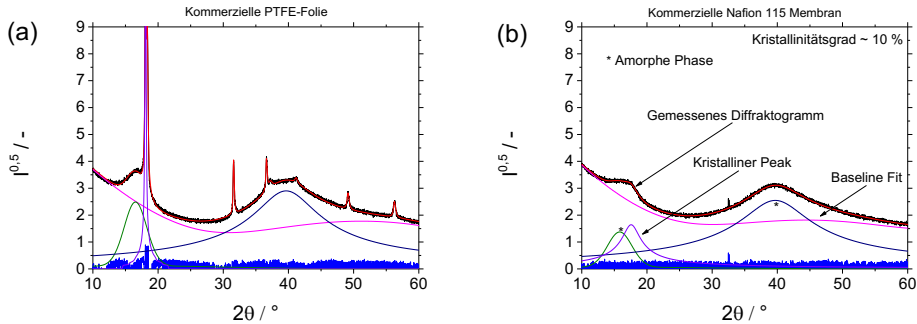
**Abbildung 74** Ergebnisse der Performancetests mit MEAs, die auf ultraschallgesprühten und unterschiedlich thermisch behandelten Membranen basieren: U-I-Kennlinie aller MEAs (a) und P-I-Kennlinie aller MEAs (b).

Dass höhere Behandlungstemperaturen schlechtere Leistungen der MEAs mit sich bringen, haben bereits Jung und Kim bei Experimenten mit Nafion 117 aufzeigen können [213]. Die Autoren begründen die verschlechterte Performance mit einem Anstieg der Kristallinität in der Bulkphase des Polymers. Diesen Anstieg erklären sie mit der Ausbildung eines scharfen kristallinen Peaks in XRD-Diffraktogrammen, die sie mit Hilfe von Weitwinkel-Röntgenstreuung erstellt haben [213]. Allerdings haben die Autoren keine quantitative Analyse der Diffraktogramme durchgeführt, sondern lediglich die Veränderung des Peaks, welcher der kristallinen Phase zugeordnet wird, beobachtet. Die Entwicklung der Peaks, die der amorphen Phase zugeordnet werden, wurden in diesem Zusammenhang nicht berücksichtigt.

**Relative Kristallinitätsgrade.** Um den Zusammenhang zwischen den bisher untersuchten Eigenschaften und dem relativen Kristallinitätsgrad der jeweiligen Membran zu untersuchen, wurden Experimente zur Weitwinkel-Röntgenstreuung aller hergestellten Membranproben durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 75 und Abbildung 77 dargestellt. Dargestellt sind Differenzen zwischen gemessenen und theoretisch berechneten Intensitäten (blau), die tatsächlich gemessenen Diffraktogramme (schwarz), die berechneten Diffraktogramme (rot) und die Fits der jeweiligen Phasen (amorph-grün und dunkelviolett; kristallin-hellviolett).

Zur Analyse der Diffraktogramme werden Fits der Peaks der amorphen und kristallinen Phasen im Diffraktogramm angelegt. Methodisch wird dabei vorgegangen wie von Hensley *et al.* beschrieben [97]. Für den Fit des Untergrunds wird die Chebychev-Polynomialkurve in der 4. Ordnung verwendet. Die benötigten Anpassungskoeffizienten werden von der Software automatisch generiert und verfeinert. Von den vorliegenden Datenpunkten werden die generierten Datensätze des Untergrunds subtrahiert. Die Fits der Peaks der kristallinen und amorphen Phasen werden wie folgt durchgeführt: Für den Fit wird grundsätzlich die Pseudo-Voigt-Funktion (Full Width at Half Maximum (FWHM)) verwendet. Die eingesetzten Variablen zur Verfeinerung der Fits (Refinement factor) können zwischen 0 und 1 variieren. Abhängig von der Größe der Variable handelt es sich entsprechend um einen Gaußschen (1) oder die Lorentzschen (0) Fit.

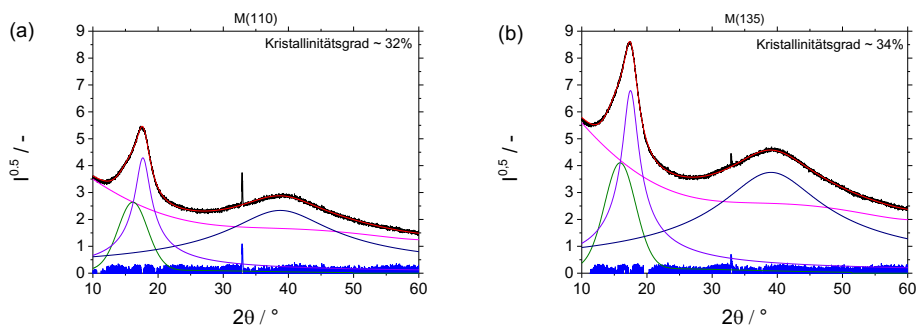
Die Zuordnung der Peaks erfolgt auf Basis von Werten, die Gebel *et al.* ermitteln konnten [101]. Der Peak bei  $2\theta=16,7^\circ$  wird der kristallinen Phase des Nafions zugewiesen, wobei die Peaks bei  $2\theta=13,9^\circ$  und  $2\theta=39,6^\circ$  der amorphen Phase im Polymer zugeordnet werden. Zur Überprüfung der Zuordnung der Peaks wurde kommerzielle PTFE-Folie vor der eigentlichen Analyse der Membranen untersucht und mit dem Diffraktogramm von Nafion 115 verglichen (Abbildung 75). Im Diffraktogramm der PTFE-Folie ist ein definierter Peak an der erwarteten Stelle zu sehen ( $\approx 17^\circ$ ). Es ist anzunehmen, dass es sich hierbei um die kristalline Phase des Polymers handelt, da das Rückgrat von Nafion einem PTFE-Polymer entspricht, wobei jedoch die Kristallinität aufgrund der Sulfonsäure-basierten Seitenkette eingeschränkt ist. Im direkten Vergleich der beiden Diffraktogramme sind die Intensität deutlich größer und die Peakbreite deutlich geringer als bei Nafion 115. Auf dieser Basis wird angenommen, dass die Zuordnung von Gebel *et al.* [101] zulässig ist.



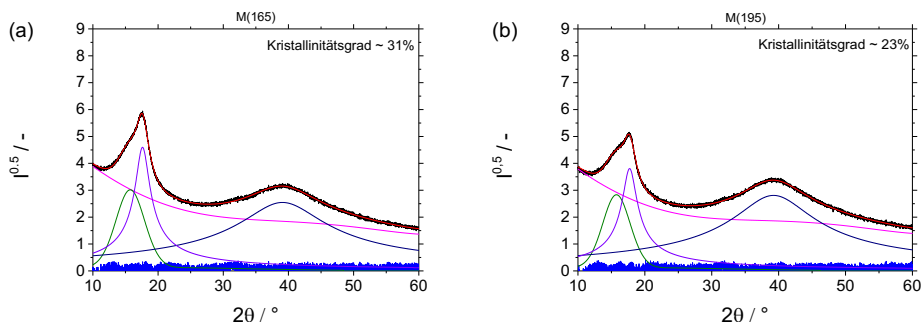
**Abbildung 75 XRD-Diffraktogramme einer kommerziellen PTFE-Folie (a) und einer kommerziellen Nafion 115 Membran (b) inklusive der Fits zur kristallinen und amophen Phase des Polymers.**

In Abbildung 76 und Abbildung 77 sind die Diffraktogramme inklusive aller Fits der Membranen mit verschiedenen thermischen Behandlungstemperaturen dargestellt.

Zur weiteren Auswertung der Diffraktogramme werden die Integrale der jeweiligen Peaks gebildet. Es handelt sich dabei um die Peaks, die als Resultat der Fits entstanden sind und nicht um das tatsächlich gemessene Diffraktogramm. Zur Berechnung der Kristallinitätsgrade wird ein Quotient aus den Peakintegralen der kristallinen Phase und der amophen und kristallinen Phasen gebildet (Gleichung 70) [214]:



**Abbildung 76 XRD Diffraktogramme der ultraschallgesprühten und verschieden thermisch behandelten Membranen M(110) (a) und M(135) (b) inklusive der Fits zur kristallinen und amophen Phase des Polymers.**



**Abbildung 77** XRD-Diffraktogramme der ultraschallgesprühten und verschiedenen thermisch behandelten Membranen M(165) (c) und M(195) (d) inklusive der Fits zur kristallinen und amorphen Phase des Polymers.

$$x_c = \frac{\int_0^\infty I_{kr}(s)s^2 ds}{\int_0^\infty [I_{kr}(s) + I_{am}(s)]s^2 ds} \cdot 100 \quad \text{Gleichung 70}$$

Anzumerken ist jedoch, dass es sich nicht um eine Bestimmung des absoluten Kristallinitätsgrades, sondern um einen relativen Wert handelt. Die Analyse erfolgt nicht über eine vorherige Kalibrierung mit Proben bekannter Kristallinitätsgrade, sondern lediglich durch die Bildung des Quotienten aus Peakintegralen der amorphen und kristallinen Phasen des Polymers. Nichtsdestotrotz können einige Erkenntnisse bezüglich weiterer Eigenschaften der Membranen gewonnen werden. Die ermittelten relativen Kristallinitätsgrade sind in Tabelle 39 aufgelistet.

**Tabelle 39** Übersicht der relativen Kristallinitätsgrade ultraschallgesprühter und thermisch behandelter Membranen mit Nafion 115 als Referenz.

| Membrantyp | Relativer Kristallinitätsgrad |
|------------|-------------------------------|
| -          | %                             |
| Nafion 115 | 10                            |
| M(110)     | 33                            |
| M(135)     | 34                            |
| M(165)     | 31                            |
| M(195)     | 23                            |

Es ist festzustellen, dass alle ultraschallgesprühten Membranen (>20 %) einen deutlichen höheren Kristallinitätsgrad als Nafion 115 (10 %) aufweisen. Hensley *et al.* haben bei gleichen Untersuchungen Werte im Bereich von 11-13 % ermittelt [93,97]. Aus diesem Grund wird angenommen, dass die Charakterisierungen korrekt ausgeführt wurden und ein Vergleich der verschiedenen Membrantypen zulässig ist. Werden die ultraschallgesprühten und thermisch behandelten Membranen untereinander verglichen, ist festzustellen, dass ab einer Behandlungstemperatur von 135 °C die relativen Kristallinitätsgrade kontinuierlich sinken, was für einen Abbau der kristallinen Phase im Polymer spricht. Dieser Trend steht im Einklang zu Ergebnissen von Luan *et al.*, die gegossene Membranen bei Temperaturen von 150 bis 230 °C thermisch behandelt haben [214]. Page *et al.* argumentieren, dass das Polymer nicht aus einem Einkristall, sondern aus vielen Kristalliten mit einer Verteilung über verschiedene Kristallitgrößen besteht [215]. Abhängig von der ausgewählten Temperatur schmelzen laut Page *et al.* einzelne Kristallitfraktionen, wobei die jeweilige Größe der Kristallite der maßgebliche Faktor sei [215]. Das würde entsprechend bedeuten, dass mit steigender Temperatur immer größere Kristallite aus der Bulkphase des Polymers schmelzen. Durch das Aufschmelzen einiger Bereiche des Polymers werden laut Page *et al.* die Seitenketten freigesetzt, deren Bewegung eine erneute Kristallisation oder das weitere Wachstum der noch bestehenden Kristallite hemmen soll [215]. Trifft diese Hypothese von Page *et al.* zu, müsste die durchschnittliche Größe der noch bestehenden Kristallite bei einem sinkenden Kristallinitätsgrad steigen, da mit steigender Temperatur nur die größeren Kristallite bestehen bleiben sollten.

Eine Analyse der Full Width at Half Maximum (FWHM) des Peaks der kristallinen Phase müsste entsprechend bei steigender Behandlungstemperatur eine sinkende Tendenz aufweisen, was für im Durchschnitt größere Kristallite sprechen würde. Die Ergebnisse dieser Analyse sind in Tabelle 40 zusammengefasst. Es ist festzustellen, dass es ab einer Behandlungstemperatur von 130 °C tatsächlich zu einer Schmälerung der Peakbreite kommt, was für einen Verbleib der größeren Kristallite im Polymer spricht. Luan *et al.* konnten in ihren Experimenten den gleichen Trend beobachten [214], was die Hypothese von Page *et al.* bestätigen würde.



**Tabelle 40 Ergebnisse der Peakanalyse Full Width at Half Maximum (FWHM) ultraschallgesprühten und thermisch behandelten Membranen.**

| Membrantyp | Peak Position 2 $\theta$ | FWHM |
|------------|--------------------------|------|
| -          | °                        | -    |
| M(110)     | 17,69                    | 1,75 |
| M(135)     | 17,49                    | 2,2  |
| M(165)     | 17,64                    | 1,94 |
| M(195)     | 17,75                    | 1,92 |

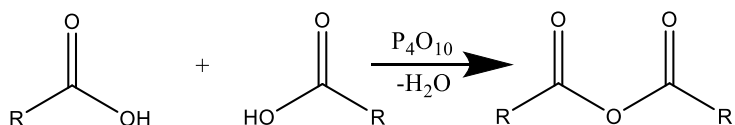
Abgesehen von der Kristallinität der Bulkphase ist jedoch auch eine Betrachtung der Seitenketten notwendig. Durch das Schmelzen einiger kristalliner Bereiche der Membran sollte es zu einer erhöhten Mobilität der Seitenketten kommen, die eine Reorganisation der Sulfonsäure-Einheiten zu Clustern ermöglichen könnte. Eine Organisation zu Sulfonsäure-Clustern, die in Form von inversen Mizellen auftreten, sollte mindestens zwei Effekte haben. Zum einen sollte die durchschnittliche Größe der vorkommenden Mizellen zunehmen. Dies müsste zu einer Linksverschiebung des Peakmaximums in einem Diffraktogramm bei Kleinwinkelröntgenstreuungs- (SAXS) oder Kleinwinkelneutronenstreuung-Experimenten (SANS) führen. Das ist bei Ergebnissen von Luan *et al.* [214] der Fall. Gleichzeitig müsste bei einer besseren Organisation von Sulfonsäure-Einheiten zu mehr oder größeren Mizellen eine erhöhte protonische Leitfähigkeit nachweisbar sein, da diese, abhängig vom ausgewählten Modell, einen effektiveren Protonenleitungs kanal durch die Membran (through-plane) bilden sollte.

Wie in den impedanzspektroskopischen Untersuchungen gezeigt wurde, konnte eine solche Tendenz aufgrund der beschränkten Nachweisgrenzen nicht festgestellt werden. Eine verbesserte protonische Leitfähigkeit der Membranen sollte zu steigenden Leistungen bei der Messung von U-I-Kennlinien führen. Dies ist bei Untersuchungen von Luan *et al.* der Fall [214], nicht jedoch in dieser Arbeit. Auf Basis dieser Tatsache wird angenommen, dass die beschriebenen Prozesse bei den hier aufgeführten experimentellen Arbeiten nicht in Gänze so ablaufen, wie sie theoretisch beschrieben wurden. Der Unterschied könnte in einem experimentellen Detail liegen.

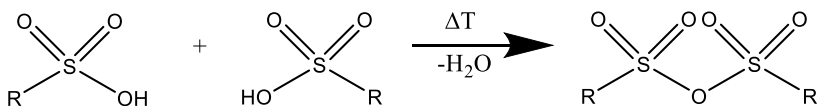
Während bei anderen Arbeiten die thermisch behandelten Membranen über einen Zeitraum von mehreren Stunden kontrolliert abgekühlt wurden, wurden die Proben in dieser Arbeit unmittelbar nach der Behandlung aus dem Ofen entnommen. Dadurch kam es zu einer Abkühlung von Behandlungstemperatur auf Raumtemperatur innerhalb weniger Sekunden. Es wird angenommen, dass die geschmolzenen Bereiche im Polymer durch den starken Temperaturgradienten eher als amorphe Phase erstarren, als dass es zu einer zusätzlichen Ausbildung von Mizellen oder das Wachstum bestehender Mizellen kommt. Diese Hypothese wird durch die zuvor gezeigten Ergebnisse der relativen Wasseraufnahmen gestützt. Hier kam es zu einer sinkenden Tendenz bei steigender Behandlungstemperatur. Wenn die Sulfonsäure-Gruppen keine inversen Mizellen ausbilden können, in denen sich Wasser befindet, kann die Membran kein Wasser aufnehmen. Durch den geringeren Wasseranteil in der Membran dürfte es zu schlechteren protonischen Leitfähigkeiten und damit zu schlechteren Leistungen in U-I-Kennlinien kommen. Es ist allerdings nicht auszuschließen, dass nicht nur die Temperatur, sondern auch die Dauer der Behandlung eine maßgebliche Rolle bei der Ausbildung von Mizellen oder protonenleitenden Kanälen spielt. Kwon *et al.* konnten hierzu mit Hilfe von modifizierten und zeitaufgelösten AFM-Untersuchungen zeigen, dass es bei einer thermischen Behandlung der Membranen zu einer Ausbildung von protonenleitenden Kanälen orthogonal zur Membranoberfläche kommt [95]. Hinzu kommt jedoch, dass es nicht bei einer dauerhaft orthogonalen Ausrichtung bleibt. Wird die Membran über diesen Punkt hinaus weiter thermisch behandelt, werden die Kanäle laut Kwon *et al.* immer weiter parallel zur Membranoberfläche ausgerichtet, was einen Verlust protonischer Leitfähigkeit zur Folge hat [95]. Zuletzt ist festzuhalten, dass die ideale Behandlungsdauer, um orthogonal ausgerichtete Kanäle zu erhalten, mit der Temperatur variiert.

Hier besteht die Möglichkeit, dass bei den in dieser Arbeit durchgeführten Experimenten, abhängig von der Temperatur, die ideale orthogonale Ausrichtung nicht erreicht wird. Kwon *et al.* konnten bei 120 °C (Temperatur, die den eigenen Behandlungstemperaturen am nächsten ist) ermitteln, dass eine Behandlungsdauer von etwa 13 h notwendig ist, um die maximal mögliche protonische Leitfähigkeit zu erreichen [95]. Bei einer Behandlungsdauer von 1 h in dieser Arbeit gibt es hier große zeitliche Differenzen, deren experimenteller Nutzen am Ende des Kapitels bewertet werden soll.

Eine andere mögliche, in der Literatur oft diskutierte, Hypothese ist die Kondensationsreaktion von zwei Sulfonsäure-Gruppen zu einem Sulfonsäure-Anhydrid [216,217]. In der klassischen organischen Chemie entstehen symmetrische Anhydride durch die Dehydratisierung von zwei Carbonsäuren. Dies kann unter Einsatz eines Trocknungsmittels (z.B. Phosphorpentoxid) bewerkstelligt werden (Abbildung 78) [218]. In einigen Publikationen wird durch thermische Langzeitbelastungstests gezeigt, dass es zu einer Bildung von Sulfonsäure-Anhydriden kommen soll (Abbildung 79) [217]. Eine solche Reaktion hätte tatsächlich eine verringerte Wasseraufnahme und schlechtere protonische Leitfähigkeit zur Folge, da die Säure-Funktion der Sulfonsäure nicht mehr gegeben wäre. Zur Überprüfung dieser Hypothese wurden FT-IR-spektroskopische Untersuchungen aller ultraschallgesprühten und thermisch behandelten Membranen durchgeführt.



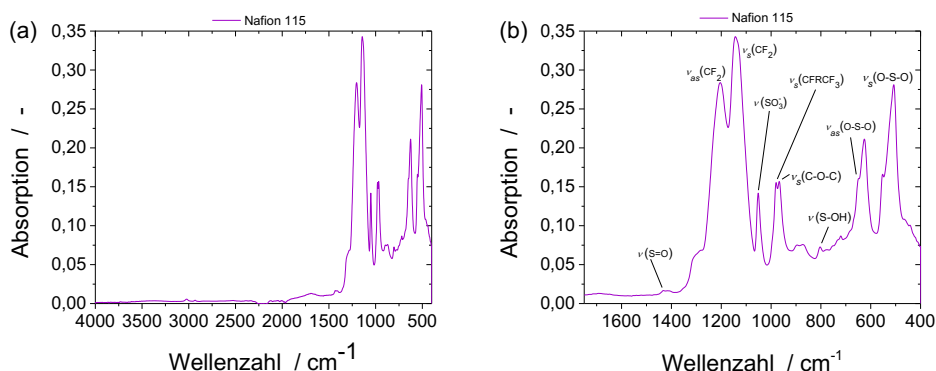
**Abbildung 78** Schematische Darstellung der Bildung eines symmetrischen Anhydrids von zwei einfachen Carbonsäuren unter Abspaltung eines Wassermoleküls.



**Abbildung 79** Schematische Darstellung der Bildung eines symmetrischen Anhydrids von zwei Sulfonsäure-Gruppen im Nafion Polymer unter Abspaltung eines Wassermoleküls.

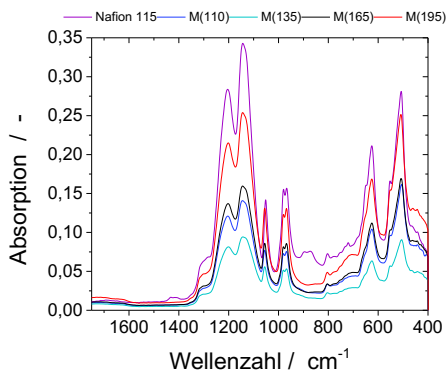
**IR-Spektroskopie.** In Abbildung 80 ist ein FT-IR-Spektrum einer Nafion 115 Membran (a) inklusive der Zuordnung zu den entsprechenden funktionellen Gruppen dargestellt [93,216,217,219,220]. Hierbei wurde bei der Auswahl der zugeordneten Gruppen auf die Sulfonsäure betreffenden Peaks geachtet. Singhal *et al.* [216] und Collette *et al.* [219] argumentieren, dass durch thermische Behandlung Peaks im FT-IR-Spektrum auftreten, die der Bildung von Sulfonsäure-Anhydriden zugeordnet werden können [216,219].

Dabei ist jedoch kritisch anzumerken, dass hier keine detaillierten Strukturuntersuchungen durchgeführt oder Argumentationsketten für die eindeutige Zuordnung aufgeführt werden. In allen hier aufgeführten Quellen wird lediglich erwähnt, dass nach einer thermischen Behandlung von Nafion-Membranen bei  $1440\text{ cm}^{-1}$  neue Peaks detektiert werden können, die dann Sulfonsäure-Anhydriden zugeordnet werden [216,219].



**Abbildung 80** FT-IR-Spektrum einer Nafion 115 Membran in der Übersicht (a) und im Zoom-in inklusive Zuordnung der jeweiligen Gruppen (b).

Zur Überprüfung dieser Befunde wurde eine Überlagerung der FT-IR-Spektren aller thermisch behandelten Membranen mit dem Spektrum einer Nafion 115 durchgeführt. Diese ist in Abbildung 81 dargestellt. Bei Überlagerung der Spektren konnte festgestellt werden, dass durch die durchgeführte thermische Behandlung keine neuen Peaks im FT-IR-Spektrum der jeweiligen Proben entstehen. Besonders bei der Wellenzahl von  $1440\text{ cm}^{-1}$  tritt der umgekehrte Fall ein, dass im Vergleich zum Spektrum des Nafion 115 ein Peak mit minimaler Absorption bei den in-house hergestellten Proben nicht zu detektieren ist.



**Abbildung 81 FT-IR-Spektren der verschiedenen thermisch behandelten Membrantypen in einer Überlagerung mit dem FT-IR-Spektrum einer Nafion 115 Membran.**

Mit diesen Ergebnissen konnte die zuvor formulierte Hypothese nicht bestätigt werden. Viel mehr ist anzunehmen, dass unter den gewählten Bedingungen dieser Arbeit ein solcher Prozess nicht stattfindet. Auf Basis dieser Ausführungen wird daher weiter angenommen, dass die zuvor aufgeführten Aspekte bezüglich des Aufschmelzens kleinerer Kristallite und der Verhinderung der Bildung größerer Mizellen zutreffend sind. Abschließend ist festzuhalten, dass es auf Basis von Literaturerkenntnissen möglich sein kann, durch die thermische Behandlung von Membranen verbesserte Eigenschaften in Bezug auf die Leistungsdichte von Einzelzellen zu erhalten. Ein konkreter Zusammenhang zwischen der Kristallinität im Bulk und anderen Eigenschaften der Membran konnte jedoch nicht hergestellt werden. Es ist anzunehmen, dass die untersuchten Eigenschaften nicht diejenigen sind, die von der Kristallinität direkt beeinflusst werden. Die notwendigen experimentellen Voraussetzungen gehen jedoch über den Ansatz zur Etablierung einer integrativen und kontinuierlichen CCM-Fertigung unter Einsatz eines Ultraschallsprühroboters bei vertretbarem zeitlichem Aufwand hinaus. Weiterhin ergibt sich aus Performancetests kein Grund, der für eine zusätzliche thermische Behandlung oberhalb von 110 °C sprechen würde. Aus diesem Grund wurde ein weiterer Ansatz mit Hilfe hochsiedender Lösungsmittel ausgewählt. Die Ergebnisse sollen im nachfolgenden Abschnitt diskutiert werden.

#### 6.4.2 Eigenschaften chemisch behandelter Membranen

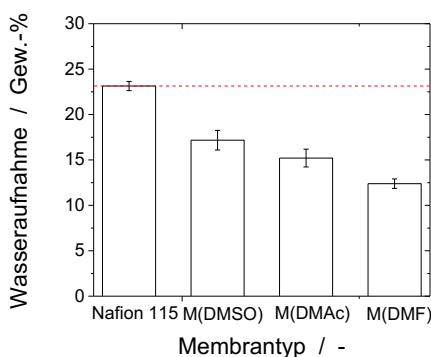
Bei der Fertigung der Membranen wurden im vorherigen Abschnitt Bedingungen gewählt, die eine sofortige Trocknung der Nafion-Lösung nach dem Sprühen voraussetzen. Es sollte untersucht werden, ob durch thermische Nachbehandlung verschiedene Membraneigenschaften verbessert werden können. Wie im vorhergehenden Abschnitt gezeigt werden konnte, ist dies laut bereits publizierter Arbeiten möglich. Es hätte jedoch einen erheblichen Einfluss auf die Fertigungszeiten der MEAs.

Der Einsatz von hochsiedenden Lösungsmitteln bei der Membranfertigung könnte einen ähnlichen Effekt wie die thermische Behandlung hervorrufen. Bereits Moore *et al.* [100] und Gebel *et al.* [101] haben gezeigt, dass durch den Einsatz von hochsiedenden Lösungsmitteln stabile Membranen gegossen werden können. Aus diesem Grund wurden Lösungsmittel ausgesucht, die Siedepunkte oberhalb der Fertigungstemperatur haben. Auf diese Weise wurden Nafionlösungen, bestehend aus Nafion, Wasser, 2-Propanol und dem hochsiedenden Lösungsmittel, erzeugt. Während angenommen werden kann, dass Wasser und 2-Propanol während der Fertigung verdampfen, soll das zusätzliche Lösungsmittel ein Gel mit Nafion bilden und so die Mobilität der Polymerketten erhöhen [86,104].

Die Auswahl der Betriebstemperatur lag in allen vier Fällen unter der Siedetemperatur des hochsiedenden Lösungsmittels. Außerdem wird angenommen, dass es durch die erhöhte Mobilität zu einem Entanglement der Polymerketten kommt, was sich zumindest auf die mechanischen Eigenschaften von Nafion-Membranen positiv auswirken sollte [104]. In diesem Abschnitt soll jedoch zunächst der Einfluss dieser Vorgehensweise auf die zuvor charakterisierten Membraneigenschaften untersucht werden.

**Wasseraufnahme.** Die Wasseraufnahme der auf hochsiedenden Lösungsmitteln basierenden Membranen liegt bei allen Membrantypen unter der von Nafion 115. Hierbei gibt es einen klaren Trend von DMSO über DMAc zu DMF. Es könnte ein Zusammenhang zwischen der Siedetemperatur des Lösungsmittels und der Wasseraufnahme gesehen werden.

Je höher die Siedetemperatur des Lösungsmittels, desto höher ist die Wasseraufnahme. Allerdings erscheint ein solcher Zusammenhang unwahrscheinlich. Wenn eine Abhängigkeit zum Siedepunkt bestünde, sollte diese umgekehrt sein, da anzunehmen wäre, dass die Lösungsmittel unter Umständen nicht vollständig aus der Membran entfernt wurden und somit Reste der Lösungsmittel die Aufnahmefähigkeit verringern. Da dies nicht der Fall ist, besteht die Möglichkeit anderer Einflüsse, die nachfolgend geklärt werden sollen.



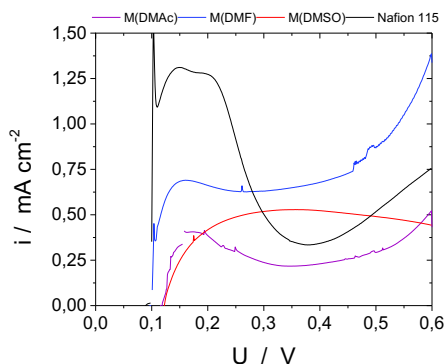
**Abbildung 82** Relative Wasseraufnahme von kommerziellem Nafion 115 im Vergleich zu eigens durch Ultraschallsprühen hergestellte Membranen in vergleichbarer Dicke. Diese basieren auf hochsiedenden Lösungsmitteln.

**Wasserstoffpermeation.** Auch bei diesen Membrantypen wurde die Wasserstoffpermeation durch LSV untersucht. Die Ergebnisse sind in Abbildung 83 dargestellt. Hier fällt auf, dass die maximalen Stromdichten allesamt unter der von kommerzieller Nafion 115 liegen. Gleichzeitig ist aber anzumerken, dass es bei M(DMF) ab 0,45 V zu einem linearen Anstieg der Stromdichte kommt.

Dieses Verhalten könnte als Kurzschluss zwischen den Elektroden identifiziert werden [49,107]. Der gemessene Strom fließt nicht durch die Oxidation des permeierten Wasserstoffs, sondern direkt durch den Kurzschluss in der Membran. Dies könnte einer der Effekte sein, die sich aus den Rissen bei ultraschallgesprühten Membranen ergeben. Breitwieser *et al.* argumentieren, dass bei besonders dünnen Membranen (10  $\mu\text{m}$ ) die Karbonfasern einer GDL die Membranen durchstechen könnten [107].

Die Wahrscheinlichkeit dafür ist bei den hier getesteten Membranen (110-130  $\mu\text{m}$ ) gering. Weiterhin konnte ein solches Phänomen bei der Untersuchung des Querschnitts nicht festgestellt werden. Es ist aber festzuhalten, dass der dargestellte Stromdichtebereich bis maximal  $1,5 \text{ mA cm}^{-1}$  sehr gering ist. Klingele *et al.* haben ähnliche Ergebnisse ( $1,3 \text{ mA/cm}^{-1}$ ) und Verläufe bei ähnlichen Messbedingungen (80 °C, 100 % RH) auf Basis kommerzieller Membranen erzielt [49].

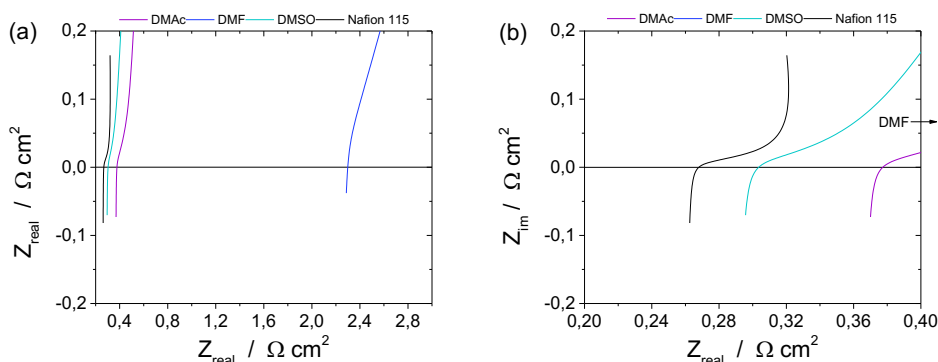
Bei diesen ist nicht anzunehmen, dass es durch Defektstrukturen zu einem Kurzschluss kommt, da eine Analyse des Querschnitts eine solche Annahme widerlegt [49]. Zusätzlich liegen die Stromdichten bei Kurzschlüssen deutlich über den in dieser Arbeit erhaltenen Ergebnissen [142].



**Abbildung 83** Lineare-Sweep-Voltammogramme der Membranen basierend auf verschiedenen hochsiedenden Lösungsmitteln.



**Ohmsche Widerstände.** Um den Einfluss der Lösungsmittel auf die protonischen Leitfähigkeiten der Membranen zu untersuchen, wurden auch hier elektrochemische Impedanzspektren aufgenommen und ausgewertet. Die Spektren sind in Abbildung 84 dargestellt und die Ergebnisse der Auswertung in Tabelle 41 zusammengefasst. Bei den in der Tabelle aufgeführten Ergebnissen handelt es sich um die endgültigen Werte nach Subtraktion aller anderen Einflussgrößen.



**Abbildung 84** Nyquist-Plots der Impedanzspektren zur Charakterisierung der ohmschen Widerstände ultraschallgesprühter Membranen basierend auf verschiedenen hochsiedenden Lösungsmitteln in der Übersicht (a) und im Zoom-in (b).

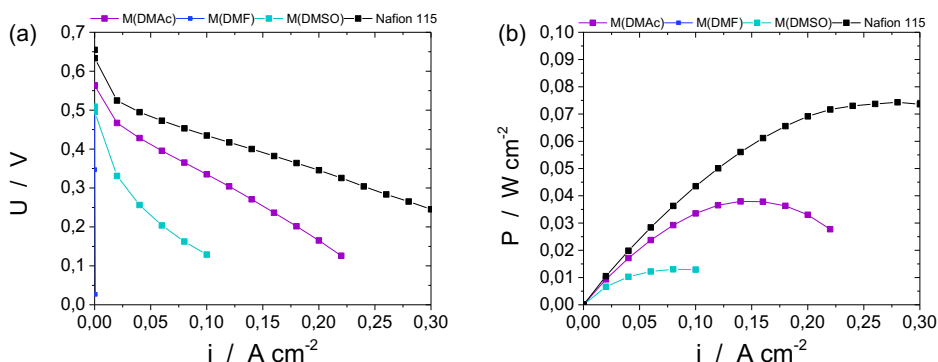
**Tabelle 41** Ohmsche Widerstände der ultraschallgesprühten Membrantypen auf Basis hochsiedender Lösungsmittel.

| Membrantyp | Ohmscher Widerstand $R$ | Standardabweichung $\sigma$ |
|------------|-------------------------|-----------------------------|
| -          | $\Omega \text{ cm}^2$   | $\Omega \text{ cm}^2$       |
| Nafion 115 | 0,12                    | 0,01                        |
| M(DMSO)    | 0,23                    | 0,04                        |
| M(DMAc)    | 0,30                    | 0,02                        |
| M(DMF)     | 2,18                    | 0,08                        |

Es zeigt sich, dass die Lösungsmittel in jedem Fall einen negativen Einfluss auf die protonische Leitfähigkeit von Nafion-Membranen haben. Woher dieser Einfluss stammt, ist durch diese Messung nicht zu ermitteln.

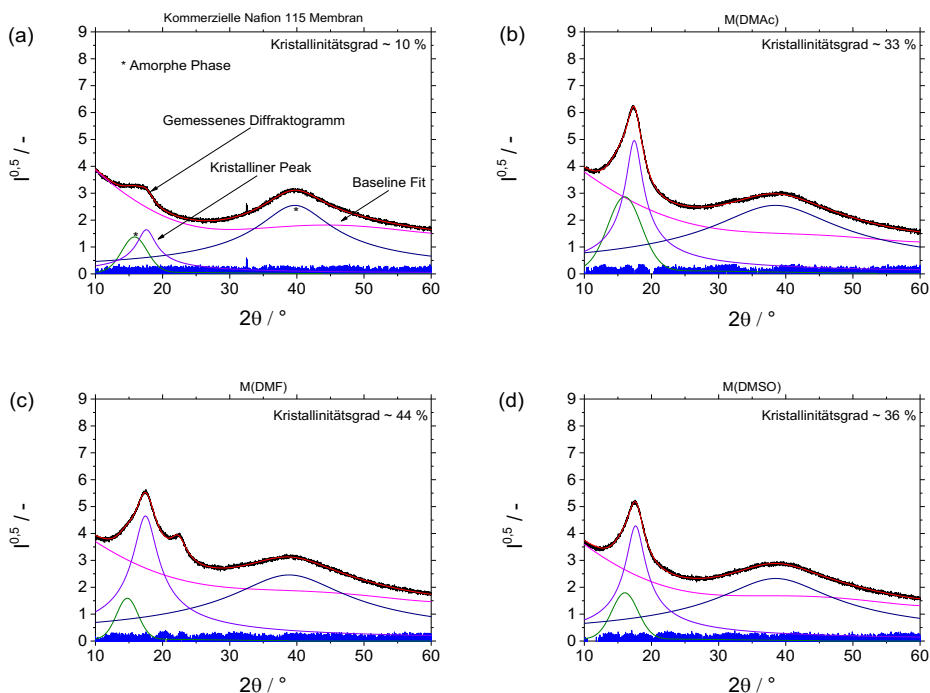
Bei M(DMAc) und M(DMSO) liegen die ohmschen Widerstände zwar in derselben Größenordnung wie bei Nafion 115, sind allerdings immer noch um den Faktor zwei bzw. drei größer. Bei der Membran M(DMF) liegt der Wert mit  $2,18 \, \Omega \, \text{cm}^2$  über allen anderen. Es gibt jedoch einen Zusammenhang zwischen der Wasseraufnahme und den ohmschen Widerständen. Je geringer die Wasseraufnahme ausfällt, desto größer sind die ohmschen Widerstände der Membran. Es ist also anzunehmen, dass die Lösungsmittel die Wasseraufnahmefähigkeit der Membranen verringern und damit zu höheren ohmschen Widerständen führen. Dieser Einfluss der Lösungsmittel auf die ohmschen Widerstände der Membranen spiegelt sich auch in den U-I-Kennlinien bei den Performancetests wider.

**Performancetests.** In Abbildung 85 sind die Kennlinien der CCM basierend auf den in-house hergestellten Membranen zu sehen. Diese spiegeln die Ergebnisse der impedanzspektroskopischen Untersuchungen wider. Die ohmschen Widerstände sind zum Teil so groß, dass die resultierende Spannung bei M(DMF) bereits bei einer Belastung von  $20 \, \text{mA} \, \text{cm}^{-2}$  unter das eingestellte untere Limit von  $100 \, \text{mV}$  sinkt. Da nun die Wirkung der hochsiedenden Lösungsmittel bei der Membranfertigung durch Ultraschallsprühen festgestellt werden konnte, ist es notwendig, die Ursache des Problems zu ermitteln. Dazu wurden die gleichen Analysen wie bei den thermisch behandelten Membranen vorgenommen. In welcher Weise die hochsiedenden Lösungsmittel die protonische Leitfähigkeit beeinflussen, sollte mit den nachfolgenden Charakterisierungen ermittelt werden.



**Abbildung 85** Ergebnisse der Performancetests mit MEAs, die auf ultraschallgesprühten Membranen aus hochsiedenden Lösungsmitteln basieren: U-I-Kennlinie aller MEAs (a) und P-I-Kennlinie aller MEAs (b).

**Relative Kristallinitäten.** Um zu prüfen, ob in diesem Fall die Kristallinität eine Rolle spielt, wurden die gleichen XRD-Messungen auch bei diesen Membranen durchgeführt. Die Diffraktogramme sind in Abbildung 86 dargestellt. Die Berechnungen zu den relativen Kristallinitätsgraden sind in Tabelle 42 zusammengefasst.



**Abbildung 86** XRD-Diffraktogramme der ultraschallgesprühten Membranen basierend auf verschiedenen hochsiedenden Lösungsmitteln: Nafion 115 als Referenz (a), M(DMAc) (b), M(DMF) (c), M(DMSO) (d).

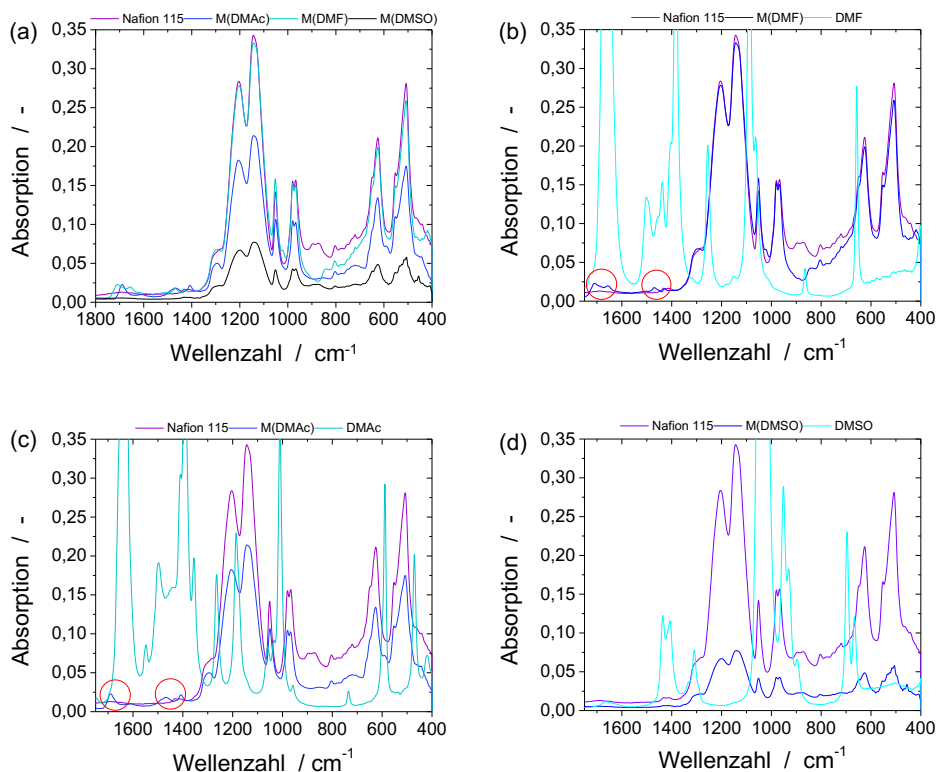
Hierbei fällt auf, dass diese Membrantypen, wie schon zum Teil die thermisch behandelten Membranen, ebenfalls relative Kristallinitätsgrade über 30 % aufweisen. Es wird deshalb endgültig ausgeschlossen, dass die Kristallinität des Bulks eine maßgebliche Rolle spielt. Auch wenn der relative Kristallinitätsgrad und die ohmschen Widerstände von M(DMF) am höchsten sind, während die Wasseraufnahme am geringsten ist, ergibt sich kein direkter Zusammenhang zwischen diesen Eigenschaften bei den anderen Membranen. Es wird daher angenommen, dass der Grund für diesen Zusammenhang einen anderen Ursprung hat.

**Tabelle 42 Übersicht der relativen Kristallinitätsgrade ultraschallgesprühter Membranen auf Basis von hochsiedenden Lösungsmitteln mit Nafion 115 als Referenz.**

| Membrantyp | Kristallinitätsgrad |
|------------|---------------------|
| -          | %                   |
| Nafion 115 | 10                  |
| M(DMSO)    | 36                  |
| M(DMAc)    | 33                  |
| M(DMF)     | 44                  |

Abbildung 86 (c) enthält einen ersten Hinweis auf das mögliche Problem. Im gemessenen XRD-Diffraktogramm befindet sich bei  $2\theta=22^\circ$  ein weiterer Peak, der weder der kristallinen noch der amorphen Phase des Nafions zugeordnet werden kann. Es handelt sich hierbei, im Gegensatz zum Peak der amorphen Phase, aber um einen relativ klar definierten Peak, sodass erwartet wird, dass sich in der Membran eine kristalline Phase bildet, die nicht zum Polymer gehört. Um diese Hypothese zu überprüfen, wurden von allen Membrantypen FT-IR-Spektren aufgezeichnet, mit deren Hilfe mögliche Verunreinigungen nachgewiesen werden sollen.

**IR-Spektroskopie.** In Abbildung 87 sind verschiedene Überlagerungen der FT-IR-Spektren von Nafion 115, den Membranen M(DMSO), M(DMAc), M(DMF) sowie der dazugehörigen hochsiedenden Lösungsmittel zu sehen. Ziel war es, zu identifizieren, ob die auf hochsiedenden Lösungsmitteln basierenden Membranen Peaks in den Spektren aufweisen, die nicht dem IR-Spektrum von Nafion zuzuordnen sind. Dies ist für die Membranen M(DMF) und M(DMAc) der Fall, nicht aber für M(DMSO) (Abbildung 87 (a)). Ein detaillierter Vergleich der Spektren von Nafion 115, den thermischen behandelten und der jeweiligen Lösungsmittel ist in der Abbildung 87 (b), (c) und (d) zu sehen. Die Überlagerung der FT-IR-Spektren bestätigt die Annahme, dass es in der Membran zu Verunreinigungen gekommen ist, die von dem jeweiligen Lösungsmittel stammen. Im Spektrum der Membran M(DMF) sind Absorptionspeaks bei 1711 und  $1654\text{ cm}^{-1}$  detektiert worden. Diese Peaks sind nicht bei Nafion 115, dafür aber im Spektrum von DMF zu finden. Das gleiche trifft auf die Membran M(DMAc) zu. Im Spektrum dieser Membran konnten Peaks bei 1689, 1469 und  $1407\text{ cm}^{-1}$  detektiert werden, die ebenfalls nicht Nafion zugeordnet werden konnten.



**Abbildung 87 FT-IR-Spektren der ultraschallgesprühten Membranen basierend auf verschiedenen hochsiedenden Lösungsmitteln als Überlagerung mit FT-IR-Spektren von Nafion 115 und den entsprechenden reinen Lösungsmitteln.**

Zusätzlich wurde eine Überlagerung FT-IR-Spektren mit in-house ultraschallgesprühten Membranen ohne hochsiedende Lösungsmittel (M(110)) vorgenommen. Auch hier konnten die entsprechend gekennzeichneten Peaks nicht detektiert werden. All diese Ergebnisse weisen darauf hin, dass bei den Membranen M(DMF) und M(DMAc) Rückstände oder Abbauprodukte der jeweiligen Lösungsmittel zu Verunreinigungen in der Membran führen, welche die protonische Leitfähigkeit des jeweiligen Membrantyps einschränken. Nichtsdestotrotz greift diese Erklärung für den Membrantypen M(DMSO) nicht. Mit der Analyse der FT-IR-Spektren konnten keine Rückstände oder Abbauprodukte von DMSO nachgewiesen werden. In Tabelle 43 ist eine Übersicht potenzieller unerwünschter Nebenreaktionen zusammengefasst, die abhängig vom Lösungsmittel, während der Membranfertigung stattfinden könnten.

**Tabelle 43** *Potenzielle Nebenreaktionen der hochsiedenden Lösungsmittel während der Membranfertigung durch Ultraschallsprühen.*

| <b>Lösungsmittel</b>                 | <b>Potenzielle Reaktionen</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |
|--------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Dimethylacetamid (DMAc) [221]</b> | Watts <i>et al.</i> berichten, dass DMAc unter stark sauren Bedingungen eine Hydrolyse durchläuft, bei der Ethansäure (Essigsäure) und Dimethylamin freigesetzt wird (Abbildung 88). Das Dimethylamin wäre ein potenzielles Reagenz, das zur Vergiftung der Membran führen könnte. Eine Erklärung dafür erfolgt im Text.                                                                            |
| <b>Dimethylformamid (DMF) [222]</b>  | DMF kann schon bei der Siedetemperatur von 153 °C in Kohlenstoffmonoxid und Dimethylamin zersetzt werden (Abbildung 89). Diese Temperatur wurde weder bei der Fertigung noch bei der Nachbehandlung erreicht. Allerdings wird die Zersetzung unter sauren Bedingungen katalysiert. Auf diese Weise kann es unter Umständen bereits bei niedrigen Temperaturen zur entsprechenden Zersetzung kommen. |
| <b>Dimethylsulfoxid (DMSO) [223]</b> | Bei DMSO kann es bereits bei 90 °C zu einer Disproportionierung zu Dimethylsulfid und Dimethylsulfon kommen (Abbildung 90). Allerdings fehlt eine Erklärung wie diese Abbauprodukte von DMSO die protonische Leitfähigkeit von Nafion negativ beeinflussen.                                                                                                                                         |

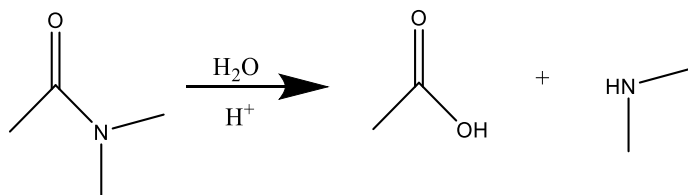


Abbildung 88 Schematische Darstellung der Hydrolyse von DMAc zu Ethansäure und Dimethylamin.

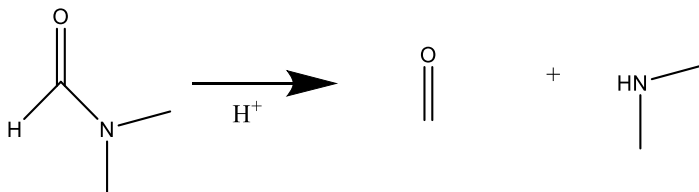


Abbildung 89 Schematische Darstellung der säurekatalysierten Zersetzung von DMF zu Kohlenstoffmonoxid und Dimethylamin.

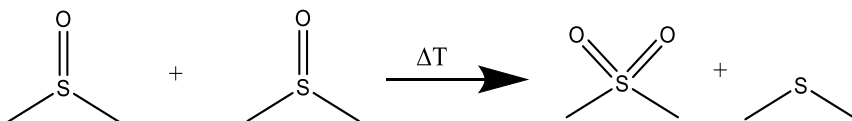


Abbildung 90 Schematische Darstellung der Disproportionierung von DMSO zu Dimethylsulfon und Dimethylsulfid.

Hongsirikarn *et al.* berichten, dass die protonische Leitfähigkeit von Nafion-Membranen durch die Vergiftung der Membran mit Ammoniak drastisch reduziert wurde. So kam es dazu, dass bei Messungen in der flüssigen Phase Einbußen der protonischen Leitfähigkeit von 75 % festgestellt werden konnten. In der Gasphase lagen die Verluste bei 66-98 % vor. Das ist auf eine Protonierung des Ammoniaks zurückzuführen, da Nafion mit einem  $\text{pK}_s$ -Wert von -6 eine Supersäure darstellt [224] und Ammoniak eine Base ist. Dadurch sollte es zu einer Salzbildung zwischen dem Sulfonsäure-Rest und dem Ammonium-Kation kommen, die die Protonenleitung in der Membran verhindert. Der  $\text{pK}_s$ -Wert des Ammonium-Ions beträgt 9,24 ( $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ ). Der  $\text{pK}_s$ -Wert von Dimethylammonium ist 10,71 [218]. Dimethylamin ist also eine stärkere Base als Ammoniak, wodurch eine Säure-Base-Reaktion noch viel wahrscheinlicher wäre.

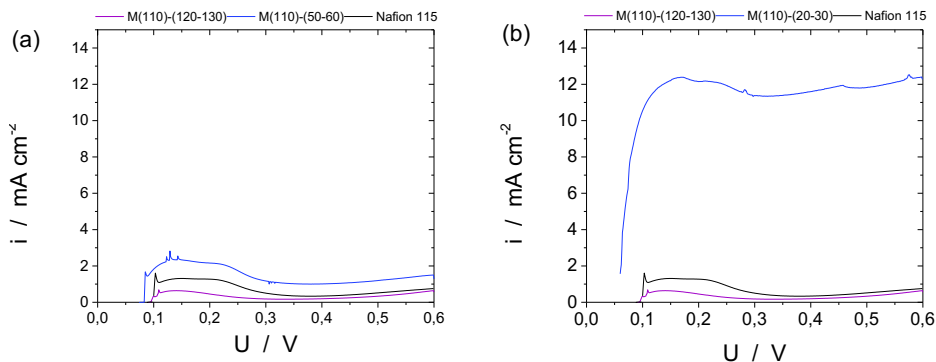
Es ist also anzunehmen, dass durch den Einsatz von DMF oder DMSO eine Zersetzung der Lösungsmittel stattfindet, da hier Betriebstemperaturen von 130 °C und Nafion als Quelle für eine saure Katalyse der Zersetzung vorliegen. Weiterhin kann angenommen werden, dass es durch das entstehende Dimethylamin zu einer Säure-Base-Reaktion zwischen dem Amin und der Sulfonsäure des Nafions kommt. Dadurch würde sich ein Salz bilden, das die Protonenleitung der Membran drastisch reduziert, weil die Sulfonsäure-Gruppen durch die aminischen Kationen belegt sind. Es ist also festzuhalten, dass es durch den Einsatz der ausgewählten hochsiedenden Lösungsmittel vermutlich zur Vergiftung der Membranen kommt, wodurch erhöhte ohmsche Widerstände zustande kommen, was die Leistung der darauf basierenden Zellen einbrechen lässt. Für weitere Untersuchungen sind diese Membrantypen also ungeeignet und werden nicht berücksichtigt.

#### **6.4.3 Eigenschaften dünner Membranen**

Auf Basis der Ergebnisse der vorhergehenden beiden Abschnitte konnte gezeigt werden, dass eine Modifikation der ultraschallgesprühten Membranen, wie sie hier durchgeführt wurden, keine Verringerung der ohmschen Widerstände, höhere Leistungen oder geringere Permeationen ermöglicht. Deshalb wird als Basis für dünnere Proben die Membran M(110) genutzt. Ziel bei dünneren Membranen war es, zu untersuchen, wie die ohmschen Widerstände verringert werden können, während weiterhin nur niedrige Permeationen vorliegen. Zu diesem Zweck wurden Membranen mit einer Dicke von 50 bis 60 µm und 20 bis 30 µm hergestellt und bezüglich der zuvor diskutierten Aspekte charakterisiert.

**Wasserstoffpermeation.** In Abbildung 91 sind die Voltammogramme des linearen Sweeps zum Test auf Wasserstoffpermeation dargestellt. In Tabelle 44 sind die Ergebnisse der maximal gemessenen Permeationsstromdichten ( $H_2$ -Crossover-Stromdichten) und der entsprechenden Crossover-Raten angegeben. Membran M(110)-(50-60) lässt Permeationen zu, die um den Faktor 4 größer sind als bei der Basismembran. Sie ist jedoch in der gleichen Größenordnung wie bei Nafion 115. Dies ist bei der dünneren Membran M(110)-(20-30) nicht der Fall.





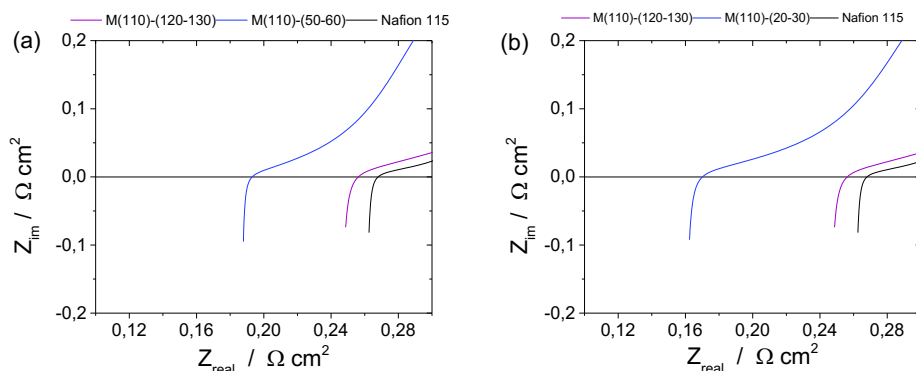
**Abbildung 91** Lineare-Sweep-Voltammogramme von Membranen verschiedener Dicken im Vergleich zu Nafion 115 und der Basismembran M(110)-(120-130) als Vergleich zur Nafion 115. Membran mit 50 – 60 µm Dicke (a) und 20 – 30 µm Dicke (b).

**Tabelle 44** Maximale Permeationsstromdichten und Permeationsraten verschieden dicker Membranen im Vergleich zu Nafion 115 und der Basismembran M(110)-(120-130).

| Membrantyp       | H <sub>2</sub> -Crossover-Stromdichten | H <sub>2</sub> -Crossover-Raten     |
|------------------|----------------------------------------|-------------------------------------|
| -                | mA cm <sup>-2</sup>                    | mol m <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> |
| Nafion 115       | 1,30                                   | 6,736·10 <sup>-6</sup>              |
| M(110)-(120-130) | 0,64                                   | 3,317·10 <sup>-6</sup>              |
| M(110)-(50-60)   | 2,55                                   | 13,212·10 <sup>-6</sup>             |
| M(110)-(20-30)   | 12,39                                  | 64,199·10 <sup>-6</sup>             |

Die maximale Permeationsstromdichte liegt bei 12,39 mA cm<sup>-2</sup>. Hinzu kommt, dass bei so dünnen Membrandicken die Verarbeitung der Membran zu MEAs aufgrund geringerer mechanischer Stabilität deutlich schwieriger ist. Dadurch kam es bei manchen Proben, die hier nicht gezeigt sind, zu Defekten beziehungsweise Rissen. Diese haben zu Permeationsstromdichten von über 20 mA cm<sup>-2</sup> geführt. Um eine Bewertung vornehmen zu können, ob eine weitere Optimierung der 20 – 30 µm dünnen Membran ausreichende Vorteile ermöglichen würde, ist es notwendig, die ursprüngliche Frage zu beantworten inwieweit die ohmschen Widerstände der Membran durch die Reduktion der Membrandicke gesenkt werden können.

**Ohmsche Widerstände.** Die Nyquist-Plots aus den impedanzspektroskopischen Untersuchungen der dünneren Membranen sind in Abbildung 92 dargestellt. Die Ergebnisse der Auswertung sind in Tabelle 45 zusammengefasst. Die Darstellung im Nyquist-Plot zeigt bereits, dass die Reduktion der Membrandicke zur Verringerung der ohmschen Widerstände führt. Die Auswertung der Daten in Tabelle 45 zeigt, dass es einen linearen Zusammenhang zwischen der Trockenschichtdicke und dem ohmschen Widerstand in der Membran gibt.

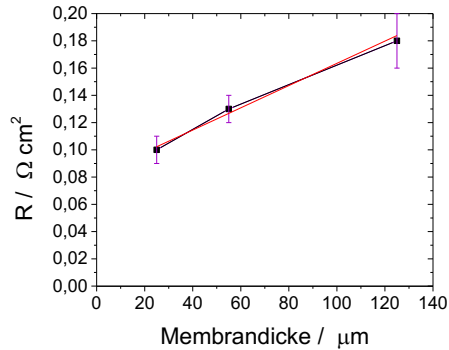


**Abbildung 92** Nyquist-Plots der Impedanzspektren zur Charakterisierung der ohmschen Widerstände verschieden dicker Membranen im Vergleich zu Nafion 115 und der Basismembran M(110)-(120-130). Membran M(110)-(50-60) (a) und Membran M(110)-(20-30) (b). Zur besseren Übersicht Darstellung ohne Fehlerbalken. Standardabweichungen in Tabelle 45.

**Tabelle 45** Ohmsche Widerstände verschieden dicker Membranen im Vergleich zu Nafion 115 und der Basismembran M(110)-(120-130).

| Membrantyp       | Ohmscher Widerstand $R$ | Standardabweichung $\sigma$ |
|------------------|-------------------------|-----------------------------|
| -                | $\Omega \text{ cm}^2$   | $\Omega \text{ cm}^2$       |
| Nafion 115       | 0,21                    | 0,01                        |
| M(110)-(120-130) | 0,18                    | 0,02                        |
| M(110)-(50-60)   | 0,13                    | 0,01                        |
| M(110)-(20-30)   | 0,10                    | 0,01                        |

Dieser lineare Trend ist in Abbildung 93 dargestellt. Durch den linearen Trend kann gewährleistet werden, dass die dickenunabhängige spezifische Leitfähigkeit der Membranen immer gleich ist.



**Abbildung 93** Darstellung der ohmschen Widerstände der ultraschallgesprühten Membranen in Abhängigkeit von der Trockenschichtdicke der jeweiligen Membran. Es gibt sich ein linearer Zusammenhang ( $R^2=98,6\%$ ). Der Ordinatenabschnitt von  $0,08 \pm 0,01$  zeigt, dass bei den Berechnungen zur Eliminierung aller Widerstände außer den Membranwiderständen nicht alle Kontakt- oder Übergangswiderstände berücksichtigt wurden.

Dies sollte nach der empirischen Gleichung (Gleichung 71) von Springer *et al.* bei gleicher Temperatur und Befeuchtung auch immer gleich sein [225]. Laut Gleichung 71 [225] sollte die spezifische Leitfähigkeit ( $\sigma(T_{cell})$ ) einer Membran nur von der Temperatur ( $T_{cell}$ ) und der Befeuchtung abhängig sein. Dieser Zusammenhang ist in  $\sigma_x$  zusammengefasst, bei dem es sich um einen feuchtigkeitsabhängigen Vorfaktor handelt. Da sämtliche Membranen bei gleichen Bedingungen charakterisiert wurden und im Rahmen der Standardabweichung alle die gleiche spezifische Leitfähigkeit aufweisen, entsprechen sie dem Modell von Springer *et al.* [225]. Somit sollte es möglich sein, durch dünnere Membranen höhere Leistungen im Einzelzellentest zu erreichen.

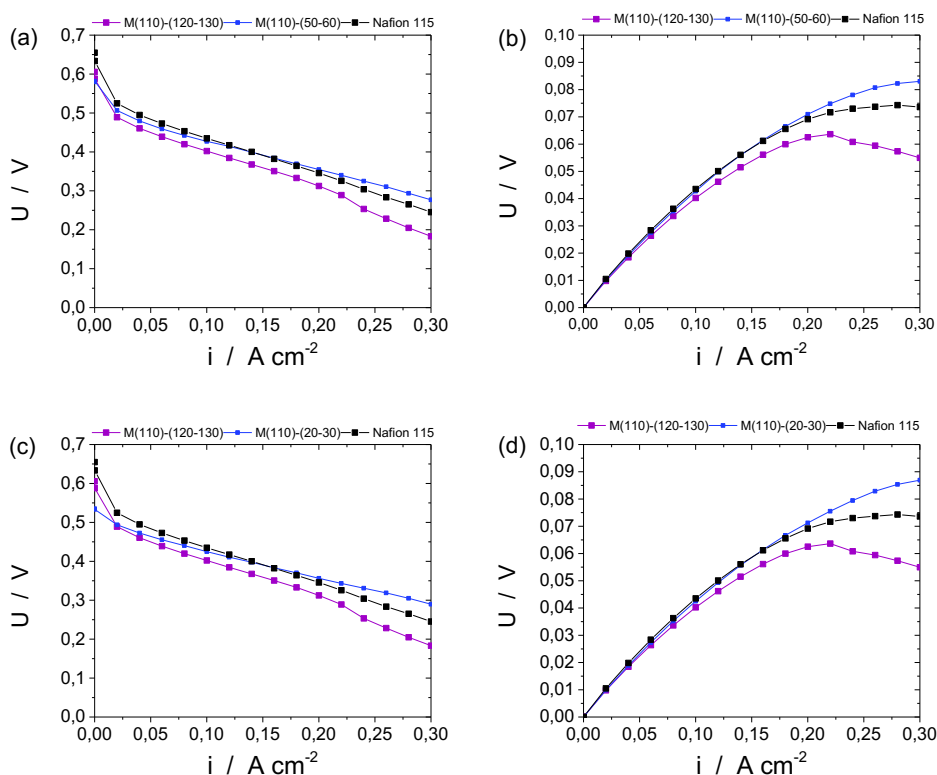
$$\sigma(T_{cell}) = \left[ 1268 \left( \frac{1}{303} - \frac{1}{273 + T_{cell}} \right) \right] \sigma_x$$

**Gleichung 71**

$$\sigma_x = 0,005139\lambda - 0,00326$$

**Gleichung 72**

**Performancetests.** In Abbildung 94 sind die Kennlinien der MEAs basierend auf einer 50 – 60  $\mu\text{m}$  dicken Membran (M(110)-(50-60)) und einer 20 – 30  $\mu\text{m}$  dicken Membran (M(110)-(20-30)) im Vergleich zu einer Nafion 115 und einer vergleichbar dicken M(110)-(120-130) dargestellt. Aus der Abbildung wird erkenntlich, dass mit dünneren Membranen im Vergleich zu der dickeren kommerziellen Nafion 115 und der ebenfalls dickeren ultraschallgesprühten Membran höhere Leistungen erzielt werden können. Allerdings wird der Unterschied erst ab Stromdichten von  $0,18 \text{ A cm}^{-2}$  erkenntlich. Davor kommt es besonders bei der auf Nafion 115 basierenden MEA zu einer Überlagerung der Kennlinien. Grund für die geringe Zunahme der Leistungen durch dünnere Membranen dürfte die Permeation des Brennstoffs – in diesem Fall Methanol – sein, die bei Reduktion der Dicke entsprechend zunimmt.



**Abbildung 94 Ergebnisse der Performancetests mit MEAs.** Alle Membranen basierend auf dem Typen M(110). Die hier gezeigten Proben unterscheiden sich in der Trockenschichtdicke: U-I- (a) und P-I- (b) Kennlinie basierend auf M(110) mit einer Membrandicke von 50 – 60  $\mu\text{m}$  sowie U-I- (c) und P-I- (d) Kennlinien basierend auf M(110) mit einer Membrandicke von 20 – 30  $\mu\text{m}$ .

Die Zunahme der Methanolpermeation würde zu einem stärkeren Verlust des Halbzellenpotenzials (Kathode) führen. Auf diese Weise werden Verbesserungen durch geringere ohmsche Verluste wieder kompensiert. Erst bei (für die DMFC) hohen Stromdichten, wenn durch den erhöhten Methanolverbrauch weniger Permeation stattfindet, kommen die Vorteile der dünneren Membran zum Tragen. Parallel zu den Leistungstests wurden bei allen Messungen zwischen zwei Kennlinien halbstündige Messungen des CO<sub>2</sub>-Anteils am Kathodenabgas vorgenommen und auf die Methanolpermeation zurückgerechnet. Wie in Kapitel 6.3.5 gezeigt wurde, entspricht das nicht 100 % des permeierten Methanols. Da in diesem Fall bei allen Messungen aber der gleiche Katalysatortyp (PtNi-Legierung) mit der gleichen Belegung (0,7 mg cm<sup>-2</sup>) genutzt wurde, ist von einem systematischen Fehler auszugehen, der einen Vergleich der Messergebnisse untereinander zulässt. In Tabelle 46 sind die Ergebnisse der halbstündigen Messungen bei Klemmspannung zusammengefasst, von denen jeweils nur der zweite Teil (15 Minuten) berücksichtigt wurde, da davon auszugehen ist, dass die Methanolpermeation direkt nach Belastung niedriger als im Gleichgewichtszustand ist. Die Ergebnisse bestätigen die vorhergehenden Ausführungen, wonach die gesprühten Membranen (M(110)-(120-130)) grundsätzlich eine höhere Methanolpermeation zulassen als kommerzielles Nafion 115. Gleichzeitig wird deutlich, dass bei den gesprühten Membranen mit reduzierter Membrandicke höhere Permeationen von Methanol zugelassen werden. Ziel der Arbeiten sollte daher sein, die geringe Methanolpermeation wie bei einer M(110)-(120-130) mit den geringen ohmschen Widerständen einer M(110)-(20-30) zu kombinieren, um maximale Leistungen bei minimalen Verlusten durch Permeation zu ermöglichen.

**Tabelle 46 Methanolpermeation der verschiedenen Membrantypen bei Klemmspannung.**

| <b>Membrantyp</b> | <b>Methanolpermeation</b> |
|-------------------|---------------------------|
| <b>-</b>          | <b>A cm<sup>-1</sup></b>  |
| Nafion 115        | 0,039±0,001               |
| M(110)-(120-130)  | 0,052±0,001               |
| M(110)-(50-60)    | 0,086±0,001               |
| M(110)-(20-30)    | 0,113±0,006               |

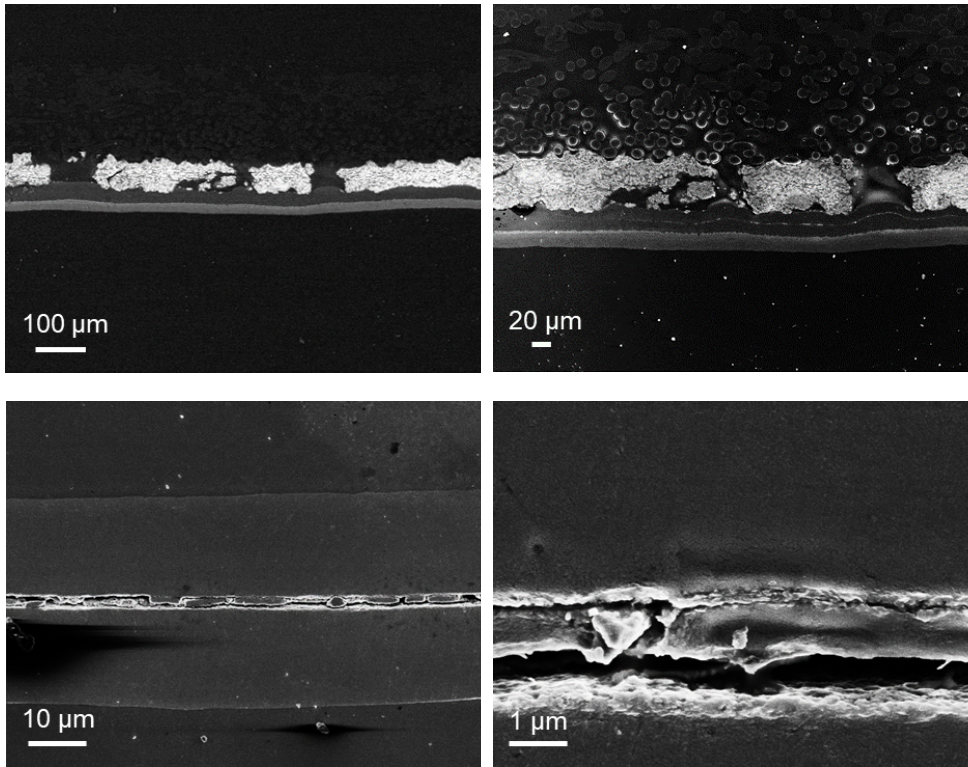
#### 6.4.4 Eigenschaften von Hybridmembranen

Es gibt zahlreiche Methoden zur Reduktion von Permeation. Zwei dieser Methoden sind folgende:

- Eine Membran, bestehend aus Ionomer und einem Kompositmaterial als Sperrschicht, die als Barriere gegen Permeation dienen soll [226] – nachfolgend Sandwichmembran genannt.
- Eine Membran, bestehend aus Ionomer und Kompositmaterial, genutzt als „Füllmaterial“, möglichst gleichmäßig verteilt in dem Bulkmaterial der Membran [113,227,228] – nachfolgend als Kompositmembran bezeichnet.

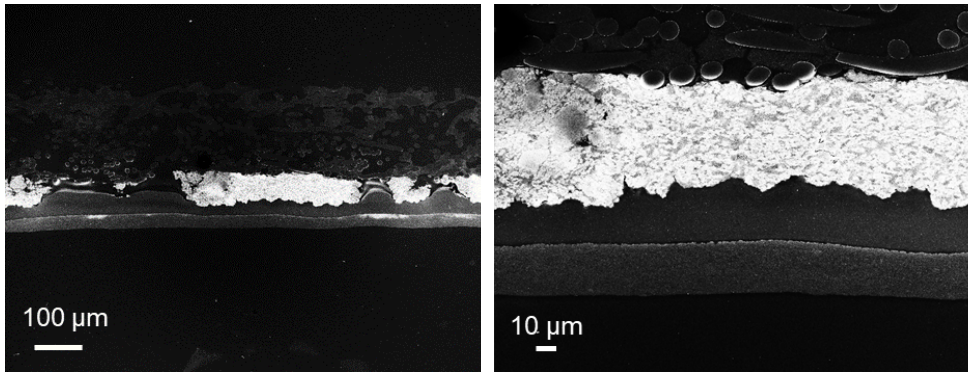
In den meisten verfügbaren publizierten Arbeiten wird auf die zweite Option gesetzt, da diese auch mit einfachen experimentellen Mitteln (Solution Casting, Knife Coating) umgesetzt werden kann. Die gezielte reproduzierbare Herstellung von einzelnen Schichten im Maßstab von wenigen Mikrometern zur Erzeugung von Sandwichmembranen ist deutlich aufwendiger. Aufgrund der Verfügbarkeit eines automatisierten Sprühroboters sollten in dieser Arbeit beide Optionen mit Graphenoxid als Kompositmembran erprobt und untersucht werden, da es in zahlreichen Publikationen als nützliches Additiv zur Verringerung von Permeation genannt wird [115]. Dabei sollte der Einfluss des Kompositmaterials und der Verarbeitung als Füller oder Sperrschicht auf die Methanol- und Wasserstoffpermeation sowie den ohmschen Widerstand und die Performance untersucht werden. In Abbildung 95 bis Abbildung 97 sind die Querschnitte der MEAs, basierend auf der Sandwichmembran und der Kompositmembran, sowie eine Detailansicht der Kompositmembran dargestellt.

Für die Sandwichmembran wurden jeweils mehrere Lagen Nafion, darauf Graphenoxid-Dispersion (wasserbasiert) und anschließend wieder Nafion ultraschallgesprüht. In Abbildung 95 ist die Sperrschicht eindeutig zu erkennen. Ab einer 3.000-fachen Vergrößerung (10  $\mu\text{m}$ ) ist zu sehen, dass es innerhalb der Sperrschicht teilweise zu Delaminationen kommen kann. Dieser Defekt wird bei einer 10.000-fachen Vergrößerung (1  $\mu\text{m}$ ) noch deutlicher. Es ist zu erkennen, dass es nicht an der Grenzfläche zwischen Membran und Sperrschicht, sondern innerhalb der Sperrschicht selbst zu Delaminationen kommt, die dazu führen, dass eine zweigeteilte Membran mit jeweils einer halben Sperrschicht vorliegt.

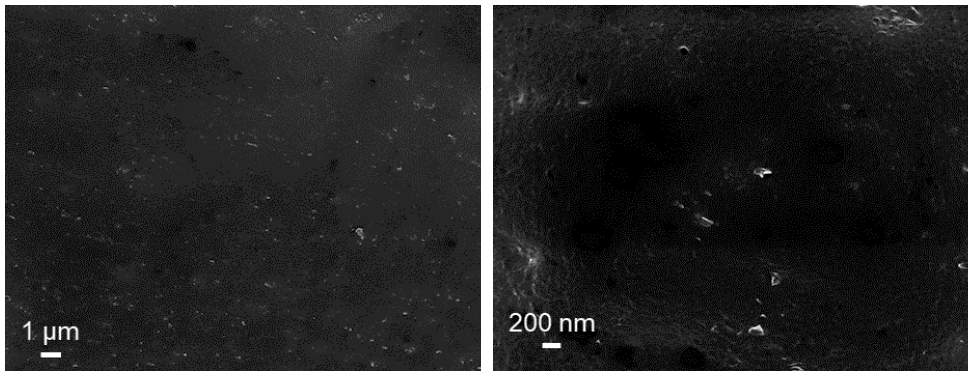


**Abbildung 95** REM-Aufnahmen des Querschnitts einer MEA basierend auf einer Sandwichmembran mit einer Graphenoxid-Sperrschicht (oben) und Nahaufnahme des Querschnitts einer Sandwichmembran (unten).

Eine Auswertung der Aufnahmen hat ergeben, dass die Sperrschicht inklusive Delamination eine Schichtdicke von  $1,85\ \mu\text{m}$  hat. Es ist zu erwarten, dass es durch die Delamination in der Sperrschicht möglicherweise zu erhöhten ohmschen Widerständen über den Querschnitt der CCM kommt. Die Kompositmembran in Abbildung 96 dagegen weist keinerlei Defekte dieser Art auf. Abgesehen von den bisher bekannten Rissen in der Anode und den damit verbundenen Unregelmäßigkeiten an der Grenzfläche zwischen Anode und Membran, sind keine Defekte in der Membran selbst zu detektieren. Erst in einer 10.000-fachen Vergrößerung und größer (Abbildung 97 unten) sind bei einem besonders starken Kontrast einzelne Nanokolloide oder deren Agglomerationen in der Membran zu erkennen. Defekte oder Delaminationen wie bei der Sandwichmembran sind nicht zu finden.



**Abbildung 96** Rem-Aufnahmen des Querschnitts einer MEA basierend auf einer Kompositmembran mit einer Graphenoxid-Nanokolloiden als Kompositmaterial.



**Abbildung 97** REM-Aufnahmen der Kompositmembran bestehend aus Nafion und Graphenoxid-Nanokolloiden. Zu erkennen sind noch vereinzelt Agglomerationen der Nanokolloide in der Membran.

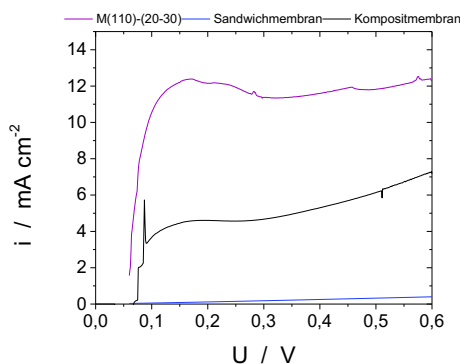
In Tabelle 47 sind die Ergebnisse der impedanzspektroskopischen Untersuchungen der Membranen zusammengefasst. Diese bestätigen die Annahmen. Verglichen zur einfach ultraschallgesprühten Membran mit einer Dicke von 20 – 30 µm weist die Sandwichmembran eine deutlich erhöhte ( $0,13 \pm 0,01 \Omega \text{ cm}^2$ ) und die Kompositmembran einen leicht verringerten ohmschen Widerstand ( $0,08 \pm 0,01 \Omega \text{ cm}^2$ ) auf. Die Verringerung des ohmschen Widerstands in der Kompositmembran war teilweise zu erwarten, da Graphenoxid selbst protonenleitend ist sowie in hybridischen Membranen zu einer Verbesserung der protonischen Leitfähigkeit beiträgt [110,113,229]. Deshalb wird angenommen, dass der erhöhte ohmsche Widerstand in der Sandwichmembran nicht zwangsläufig durch die Graphenoxid-Sperrschicht, sondern mit großer Sicherheit durch die vorliegende Delamination und der damit verbundenen Lücke in der Protonenleitung hervorgerufen wird.



**Tabelle 47 Ohmsche Widerstände der verschiedenen Membrantypen: Ultraschallgesprühte Membran (M(110)-(20-30), ultraschallgesprühte Membran mit Graphenoxid-Sperrschicht (Sandwichmembran) und Kompositmembran bestehend aus Nafion und Graphenoxid-Nanokolloiden (schwarz).**

| Membrantyp      | Ohmscher Widerstand $R$ | Standardabweichung $\sigma$ |
|-----------------|-------------------------|-----------------------------|
| -               | $\Omega \text{ cm}^2$   | $\Omega \text{ cm}^2$       |
| M(110)-(20-30)  | 0,10                    | 0,01                        |
| Sandwichmembran | 0,13                    | 0,01                        |
| Kompositmembran | 0,08                    | 0,01                        |

In Abbildung 98 ist das Voltammogramm des linearen Sweeps zur Untersuchung der Wasserstoffdurchlässigkeit dargestellt. Als Referenz ist ebenfalls das ursprüngliche Ergebnis der nicht modifizierten einfachen Membran zu sehen. Hierbei zeigt sich, dass Graphenoxid sowohl dispergiert im Bulkmaterial der Membran als auch Sperrschicht signifikante Verbesserungen gegenüber einer einfachen ultraschallgesprühten Membran mit sich bringt. Weiterhin zeigen die Ergebnisse deutlich, dass für eine Verringerung der Wasserstoffpermeation der Ansatz einer Sandwichmembran größere Vorteile erbringt als die Kompositmembran.



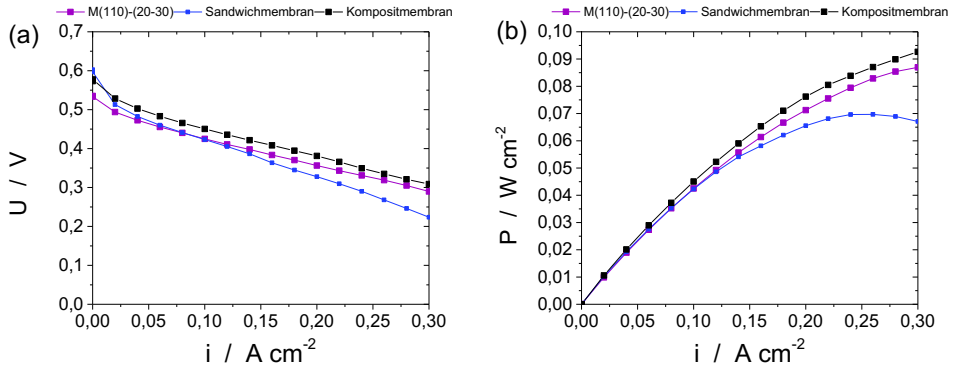
**Abbildung 98 Vergleich der Linearen-Sweep-Voltammogramme einer ultraschallgesprühten Membran (M(110)-(20-30), einer ultraschallgesprühten Membran als Sandwich mit einer Graphenoxid-Sperrschicht dazwischen und einer Kompositmembran, bestehend aus Nafion und Graphenoxid.**

Während die Kompositmembran eine Halbierung der Wasserstoffpermeation von etwa 12 (normale Membran) auf etwa  $6 \text{ mA cm}^{-2}$  bewirkt, liegt die Permeation bei der Sandwichmembran bei nahezu  $0 \text{ mA cm}^{-2}$ . In Bezug auf die Methanolpermeation konnten abweichende Beobachtungen dazu gemacht werden (Tabelle 48). Durch den Einsatz der Sandwichmembran kommt es zu einer Reduktion der Methanolpermeation um etwa 45 % verglichen zu einer nicht modifizierten Membran. Bei der Kompositmembran kommt es diesbezüglich eher zu einer Steigerung der Methanolpermeation von  $0,113 \text{ A cm}^{-2}$  (nicht modifiziert) auf  $0,145 \text{ A cm}^{-2}$  (Kompositmembran).

**Tabelle 48 Methanolpermeation der verschiedenen Membrantypen bei Klemmspannung: Ultraschallgesprühte Membran (M(110)-(20-30), ultraschallgesprühte Membran mit Graphenoxid-Sperrschicht (Sandwichmembran) und Kompositmembran bestehend aus Nafion und Graphenoxid-Nanokolloiden (schwarz).**

| Membrantyp      | Methanolpermeation |
|-----------------|--------------------|
| -               | $\text{A cm}^{-2}$ |
| M(110)-(20-30)  | $0,113 \pm 0,001$  |
| Sandwichmembran | $0,063 \pm 0,001$  |
| Kompositmembran | $0,145 \pm 0,001$  |

Wie sich das Zusammenspiel von erhöhter Permeation und geringerem ohmschen Widerstand beziehungsweise umgekehrt auf die Leistungsfähigkeit der jeweiligen Zellen auswirkt, ist in den Kennlinien der jeweiligen MEAs, basierend auf den verschiedenen Membrantypen in Abbildung 99 dargestellt. Bei der Betrachtung der Ergebnisse wird deutlich, dass die verbesserte protonische Leitfähigkeit der Kompositmembran einen größeren Beitrag zur Leistungssteigerung hat als der durch die erhöhte Permeation entstehende Verlust. Dadurch kommt es bereits ab einer Stromdichte von  $0,12 \text{ A cm}^{-2}$  zu einer verbesserten Leistung gegenüber der nicht modifizierten Membran. Der Effekt ist bei der Sandwichmembran, bei der die niedrigere Methanolpermeation nicht die erhöhten Verluste durch die höheren ohmschen Widerstände kompensiert, umgekehrt. Entsprechend weist die auf der Sandwichmembran basierende MEA ab  $0,16 \text{ A cm}^{-2}$  niedrigere Leistungen auf als die nicht modifizierte Membran.



**Abbildung 99** Ergebnisse der Performancetests mit MEAs, die auf folgenden Membrantypen basieren: Ultraschallgesprühte Membran (M(110)-(20-30) (violett), ultraschallgesprühte Membran mit Graphenoxid-Sperrschicht (Sandwichmembran) (blau) und Kompositmembran bestehend aus Nafion und Graphenoxid-Nanokolloiden (schwarz).

#### 6.4.5 Zusammenfassung der Membrantypen

Die Ergebnisse dieses Abschnitts lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Nafion-Membranen können durch Ultraschallsprühen aus Nafion-Lösungen hergestellt werden.
- Der Herstellungsprozess einer Membran kann in die integrative Fertigung einer CCM eingegliedert werden und ermöglicht eine gezielte Gestaltung der Schichteigenschaften sowie verbesserte Grenzflächenhaftungen.
- Die thermische Modifikation von Nafion-Membranen sollte in der Theorie zu verbesserten Eigenschaften der Membranen führen, würde jedoch auch erhebliche Verzögerungen im Fertigungsprozess nach sich ziehen und sind somit nicht praktikabel. Auch aus diesem Grund waren die in der Literatur aufgeführten Vorteile in dieser Arbeit nicht darstellbar.
- Der Einsatz von hochsiedenden Lösungsmitteln kann theoretisch ebenfalls zu Verbesserungen führen, hat bei der gewählten Herstellungsmethode allerdings zur Folge, dass entweder die gewählten Lösungsmittel selbst oder Abbauprodukte dieser in der Membran verbleiben. Dies führt zu einer Membranvergiftung, wodurch die Protonenleitung massiv behindert wird, was sich in erhöhten ionischen Widerständen widerspiegelt.

Die Ergebnisse zu Hybridmembranen lassen zum gegebenen Zeitpunkt nur eine vorläufige Bewertung zu.

Die verschiedenen Membranarchitekturen wirken sich wie folgt auf die Eigenschaften der Membran aus:

- Aufgrund der verringerten Wasserstoff- und Methanolpermeation ist eine Sandwichstruktur bei der Membran einer nicht modifizierten Membran oder Kompositmembran vorzuziehen.
- Aufgrund der verringerten ohmschen Widerstände und der daraus resultierenden erhöhten Performance ist eine Kompositmembran den beiden anderen vorzuziehen.

Auf Basis der hier vorliegenden Ergebnisse sollte die Kombination beider Systeme zu einer Membran mit den gewünschten Eigenschaften führen. Dabei sollte eine Sandwichstruktur (drei Schichten) beibehalten werden, wobei die mittlere Schicht (Sperrschicht) nicht ausschließlich aus dem Additiv bestehen sollte, sondern aus einer mit Graphenoxid angereicherten weiteren Lage Nafion. Auf diese Weise könnte das Additiv weiterhin dispergiert im Bulkmaterial der Membran vorliegen und sollte durch das ebenfalls eingesetzte Nafion in der Sperrschicht keine Delamination in der Ebene (in-plane) zulassen. Diese Membranarchitektur sollte Gegenstand weiterer zukünftiger Untersuchungen sein.

## 7 Zusammenfassung und Bewertung der Ergebnisse

Zu Beginn dieser Arbeit wurde beschrieben, dass die Membran-Elektroden-Einheiten von Brennstoffzellen den Hauptkostenanteil eines Brennstoffzellensystems einnehmen. Einer der Gründe dafür ist der Einsatz von Edelmetallen wie Platin in der Kathode von Membran-Elektroden-Einheiten. Der in dieser Arbeit verfolgte Ansatz war daher, Platin teilweise durch günstigeres Nickel zu ersetzen und die Machbarkeit dieses Ansatzes zu überprüfen. Dabei sollte methodisch jedoch nicht ausschließlich die Kathode betrachtet, sondern ausgehend von dieser der gesamte Status quo bei Membran-Elektroden-Einheiten hinterfragt werden. Dazu wurde auf Basis der Herstellungsmethode zur Kathode (Ultraschallsprühen) der gesamte Herstellungsprozess eine Membran-Elektroden-Einheit vom Verpressen verschiedener Komponenten zu einer integrierten Fertigung, inklusive Herstellung der eigenen Membranen, umgestellt. Letztlich wurde auch die Architektur der Membran selbst, von extrudiertem Nafion (100er Reihe) zu Kompositmembranen, vollzogen. Insgesamt lassen sich die Erkenntnisse zur Eignung von PtNi-basierten Katalysatormaterialien, zur Leistungsfähigkeit und Langlebigkeit dieser sowie die veränderte Herstellungsweise von Membran-Elektroden-Einheiten inklusive neuartiger Membrantypen wie folgt zusammenfassen und bewerten.

- Die Herstellungsmethode von Elektroden muss, abhängig von den entsprechenden Anforderungen, an die zu produzierende Elektrode angepasst sein. Durch Rakeln oder die Nutzung einer Schlitzdüse können in einem einzelnen Schritt schnell Elektroden hergestellt werden. Bei besonders hohen Beladungen (große Schichtdicken) konnte sowohl für die Anode als auch für die Kathode gezeigt werden, dass sich bei der Trocknung der Elektrodenschicht Risse in der Elektrodenstruktur ergeben. Eine Auftragung des Materials in mehreren Schritten durch Ultraschallsprühen bei kontinuierlicher Trocknung schafft Abhilfe, führt jedoch zu deutlich längeren Herstellungszeiten.
- Schlüssel ist eine reproduzierbare Herstellungstechnik. Nur so ist es möglich zu zeigen, welchen Einfluss die Komposition der in einer Elektrode enthaltenen Komponenten (z.B. Ionomer oder Katalysator) auf die Eigenschaften der Elektrode haben. Hierbei konnte insbesondere gezeigt werden, dass ein zu niedriger Ionomeranteil die ECSA der Elektrode aufgrund fehlender Protonenleitung verringert und ein zu hoher Ionomeranteil die Katalysatoroberfläche versiegelt und Massentransporthemmungen verursacht.

- Weiter konnte gezeigt werden, dass mit erhöhter Katalysatorbeladung zwar die Leistung gesteigert werden kann, aber der Nutzungsgrad des verfügbaren Katalysators in der Elektrode sinkt. Hohe Katalysatorbeladungen werden erst bei hohen Stromdichten notwendig.
- Der teilweise Ersatz von Platin konnte durch den Einsatz von bimetallichen PtNi-Nanopartikeln (Legierung und Core-Shell) erreicht werden. Dabei zeigte sich, dass PtNi-Legierungen in Bezug auf ihre Leistungsfähigkeit durchaus ausreichende Langzeitstabilität aufweisen und unter Umständen über eine Langzeitbelastung sogar Steigerungen im Stoffumsatz erreichen. Dabei kommt es jedoch zum vollständigen Leaching von Nickel, wodurch ab einem bestimmten Punkt nur noch Platin in der Elektrode zu finden ist.
- Der Ersatz von Platin mit Core-Shell-Nanopartikeln zeigt, dass Nickel durch eine Platinschale zumindest teilweise vor dem Leaching geschützt werden kann. Um eine vergleichbare Aktivität mit kommerziellen oder PtNi-Partikeln zu erhalten, müssen die PtNi-Core-Shell-Nanopartikel allerdings deutlich kleiner (3-5 nm) synthetisiert werden. Zum Zeitpunkt der Bearbeitung haben sie aufgrund der durchschnittlichen Partikelgröße von etwa 20 nm zu geringe elektrochemisch aktive Oberflächen aufgewiesen.
- Die bimetallichen Partikelsysteme weisen eine höhere Toleranz gegenüber Methanolvergiftungen auf, was sich insbesondere in der geringeren Abnahme der Aktivität widerspiegelt, wenn diese höheren Methanolpermeationen ausgesetzt werden. Dieses Ergebnis ist in Übereinstimmung mit der Literatur.
- Zuletzt konnte im Rahmen der MEA-Herstellung, zu der auch die Elektrodenfertigung gehört, gezeigt werden, dass ein einfaches „Zusammenführen“ einzelner Komponenten nicht der bestmögliche Weg ist. Durch das konsequente Ultraschallsprühen von Elektrode und Membran konnte gezeigt werden, dass die MEA-Herstellung auch in einem eigenen mehrschrittigen Prozess erfolgen kann, bei der insbesondere die CCM (Elektroden und Membranen) Schicht für Schicht in einem einzigen System ohne zusätzliche Arbeitsschritte wie Heißpressen gefertigt werden können. Die Vorteile sind die verbesserte Grenzflächenhaftung sowie die Möglichkeit, auch die Membran nach individuellen Anforderungen zu modifizieren.

- Zur Modifikation der Membran wurden drei Ansätze untersucht: Thermische Behandlung, Einsatz von hochsiedenden Lösungsmitteln und die Herstellung von hybridischen Membranen. Die ersten zwei Ansätze scheinen in zuvor publizierten Arbeiten Verbesserungen der Membraneigenschaften zu bewirken, die jedoch nicht praktikable Voraussetzungen (hohe Temperaturen, Vakuum, lange Trocknungszeiten, mehrschrittige Fertigung der Membran) erfordern.
- Bei einem Transfer dieser Methoden auf einen automatisierten Herstellungsprozess mit kürzeren Herstellungs-Zykluszeiten (und gleichzeitiger Trocknung) haben beide Methoden eher negative Auswirkungen auf das Permeationsverhalten, die ohmschen Widerstände oder die Leistungsfähigkeit der daraus resultierenden MEA.
- Der Einsatz von Graphenoxid als Additiv für eine hybridische Membran hat bereits bei bloßem Dispergieren des Additivs (0,32 %) in der Nafion-Lösung und in der Herstellung einer darauf basierenden Kompositmembran einen positiven Effekt auf die Reduzierung der Wasserstoffpermeation (ca. 50 %) und die Herabsetzung des ohmschen Widerstands (25 %).
- Um die Methanolpermeation effektiv zu verringern, ist allerdings eine gezielt erzeugte Sperrschicht in der Membran notwendig (Sandwichstruktur), die auf den hier gesammelten Erfahrungen aus einer hochkonzentrierten Mischung aus Additiv und Nafion als Bindemittel hergestellt werden könnte, um eine Delamination innerhalb der Sperrschicht zu vermeiden.

Um die zuvor aufgestellten Fragen abschließend zu beantworten, lässt sich sagen, dass nickelhaltige Nanopartikel grundsätzlich für den Einsatz in einer DMFC-Kathode geeignet sind. Aufgrund des Leachings von Nickel empfiehlt sich jedoch eher die Verwendung von Core-Shell-Strukturen gegenüber Legierungen. Zur Maximierung der Oberfläche und der katalytischen Aktivität sollte eine Verringerung der Größe von 20 auf 3-5 nm und eine Verringerung der Atomlagen von über 10 auf 3-4 vorgenommen werden. Zuletzt ist es möglich die MEA-Fertigung vom Zusammenfügen einzelner Komponenten auf eine integrierte Schicht-für-Schicht-Herstellung umzustellen, die gegenüber konventionellen Methoden zahlreiche Vorteile mit sich bringt.

## 8 Verzeichnisse

### 8.1 Abkürzungsverzeichnis

|      |                                         |
|------|-----------------------------------------|
| ADT  | Beschleunigte Alterungstests            |
| CPE  | Constant Phase Element                  |
| CV   | Cyclovoltammetrie                       |
| DME  | Dimethylether                           |
| DMFC | Direktmethanolbrennstoffzelle           |
| DMSO | Dimethylsulfoxid                        |
| ECSA | Elektrochemisch aktive Oberfläche       |
| EDX  | Energiedispersive Röntgenspektroskopie  |
| EG   | Ethylenglycol                           |
| EIS  | Elektrochemische Impedanzspektroskopie  |
| FT   | Fourier-Transformation                  |
| G    | Graphen                                 |
| GDE  | Gasdiffusionselektrode                  |
| GDL  | Gasdiffusionsschicht                    |
| GO   | Graphenoxid                             |
| HRB  | Halbautomatisierte Rakelbeschichtung    |
| IR   | Infrarotspektroskopie                   |
| kWh  | Kilowattstunden                         |
| LSV  | Lineare Sweep Voltammetrie              |
| MEA  | Membran-Elektroden-Einheit              |
| MPL  | Mikroporöse Schicht                     |
| Ni   | Nickel                                  |
| NMR  | Kernspinresonanzspektroskopie           |
| OM   | Optische Mikroskopie                    |
| PEFC | Polymerelektrolytmembranbrennstoffzelle |



|      |                                       |
|------|---------------------------------------|
| PPB  | Parts per billion                     |
| PPM  | Parts per million                     |
| Pt   | Platin                                |
| REM  | Rasterelektronenmikroskopie           |
| Ru   | Ruthenium                             |
| SANS | Kleinwinkelstreuung Neutronenstrahlen |
| SAXS | Kleinwinkelstreuung Röntgenstrahlen   |
| TEM  | Transmissionselektronenmikroskopie    |
| USB  | Ultraschall-Sprüh-Beschichtung        |
| VRB  | Vollautomatisierte Rakelbeschichtung  |
| XRD  | Röntgenstrukturanalyse                |

## 8.2 Abbildungsverzeichnis

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Abbildung 1 Schematische Explosionszeichnung eines (vereinfachten) Aufbaus eines DMFC Stacks. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | 4  |
| Abbildung 2 Übersicht der möglichen Reaktionsrouten der Oxidation von Methanol zu Kohlenstoffdioxid. Zuvor angegebene Route in Rot; alternative Routen und Zwischenprodukte in Blau. (Adaptiert von [18]). ....                                                                                                                                                                                                                        | 6  |
| Abbildung 3 Schematische Explosionszeichnung eines möglichen (vereinfachten) Aufbaus einer DMFC Zelle und Darstellung des Aufbaus einer Elektrode mit Katalysatorschicht (1), der mikroporösen Schicht (MPL) (2) und der Gasdiffusionsschicht (GDL) (3). ....                                                                                                                                                                          | 11 |
| Abbildung 4 Schematische Darstellung des Polyelektrolyten, der Nafion zugrunde liegt. Mit einem PTFE basierten Rückgrat, einer Etherbrücke zur Anbindung der Seitenkette und einer Sulfonsäure-Gruppe am Ende der Seitenkette als protonenleitende funktionelle Gruppe [29]. ....                                                                                                                                                      | 13 |
| Abbildung 5 Beispielhafte Auftragung des Betrags der Impedanz in einem Nyquist-Plot mit dem realen Anteil der Impedanz auf der x-Achse, dem imaginären Anteil auf der y-Achse und der Phasendifferenz als Winkel zwischen x-Achse und dem Betrag der Impedanz $\theta$ . ....                                                                                                                                                          | 24 |
| Abbildung 6 Beispielhafte Darstellung eines einzelnen Spannungszyklus wie er in der Cyclovoltammetrie eingesetzt werden kann (a) und ein beispielhafter Verlauf des Antwortstroms einer Brennstoffzelle in Abhängigkeit der angelegten Spannung (b). ....                                                                                                                                                                              | 28 |
| Abbildung 7 Beispielhafte Darstellung eines linearen Sweeps der Spannung in Abhängigkeit von der Zeit. Die Darstellung eines linearen Sweep-Voltammogramms wäre dagegen die Darstellung des Stromflusses in Abhängigkeit der angelegten Spannung. ....                                                                                                                                                                                 | 28 |
| Abbildung 8 Vereinfachte schematische Darstellung der Prozesse, die bei dem beschriebenen Experiment zur Bestimmung der Wasserstoffpermeation stattfinden. ....                                                                                                                                                                                                                                                                        | 29 |
| Abbildung 9 Schematische Darstellung der Vorgehensweise beim Rakeln. Folierung des Trägersubstrats mit selbstklebender Folie, die Ausstanzungen in Form der Elektrodengeometrie hat (oben links), Verteilung der Elektrodenpaste auf dem Trägersubstrat mit dem Rakel (unten links), Abziehen der Folie (oben rechts), Zerschneiden des Substrats, um die Elektroden einzeln weiter zu MEAs verarbeiten zu können (unten rechts). .... | 54 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Abbildung 10 Schematische Explosionszeichnung des Aufbaus einer Testzelle.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 63 |
| Abbildung 11 Schematische Darstellung des Teststands zur Durchführung von Kurzzeitmessungen. ....                                                                                                                                                                                                                                                                               | 64 |
| Abbildung 12 Schematische Darstellung des Teststands zur Durchführung von Langzeitmessungen. ....                                                                                                                                                                                                                                                                               | 65 |
| Abbildung 13 Schematische Darstellung des zweiten Teils des Teststands zu Kurzzeitmessungen, mit dem Abgasuntersuchungen des Kathodenabgases von Einzelzellen durchgeführt werden. ....                                                                                                                                                                                         | 66 |
| Abbildung 14 Aufbau und Komponenten des FT-IR-Gas-Analysators GASMET™ DX4000N von Asynco.....                                                                                                                                                                                                                                                                                   | 67 |
| Abbildung 15 Schematische Darstellung des Teststands zur Durchführung von Experimenten zur elektrochemischen Impedanzspektroskopie. ....                                                                                                                                                                                                                                        | 77 |
| Abbildung 16 Schematische Darstellung des Teststands zur Durchführung von potentiodynamischen Messungen wie Cyclovoltammetrie oder Lineare-Sweep-Voltammetrie. ....                                                                                                                                                                                                             | 81 |
| Abbildung 17 Schematische Darstellung des Charakterisierungskonzepts der Partikel, Membranen, Elektroden und Membran-Elektroden-Einheiten vor, während und nach der Verarbeitung und Belastung.....                                                                                                                                                                             | 84 |
| Abbildung 18 Schematischer Aufbau einer Membran-Elektroden-Einheit wie in dieser Arbeit genutzt. 1 GDL mit hydrophobierter MPL; 2 eigens hergestellte Kathode; 3 Membran kommerziell (Nafion 115) oder eigens hergestellt (s. 6.4 Vergleich von Membrantypen); 4 In-house bezogene Anoden GDE mit MPL. ....                                                                     | 85 |
| Abbildung 19 U-I- und P-I-Kennlinie einer MEA hergestellt mit Elektrode Typ 3 als Kathode ( $0,278 \text{ mg cm}^{-2}$ ), Nafion 115 und Standardanode ( $3,0 \text{ mg cm}^{-2}$ ). Im Vergleich dazu eine kommerzielle MEA von Johnson Matthey plc mit circa $1,5 \text{ mg cm}^{-2}$ Platin auf der Kathode und $4,5 \text{ mg cm}^{-2}$ Platin-Ruthenium auf der Anode..... | 87 |
| Abbildung 20 Ergebnisse der Untersuchung von Elektroden, die durch Rakeln hergestellt und anschließend auf eine Nafion 115 heißverpresst wurden. Links ein Ausschnitt aus der Elektrode zur Auswertung der entstandenen Rissbreiten, rechts eine zusätzliche Auswertung des Höhenprofils. ....                                                                                  | 88 |
| Abbildung 21 Ergebnisse der Untersuchung von Elektroden, die durch Ultraschallsprühen auf eine Nafion 115 hergestellt wurden. Links ein Ausschnitt aus der Oberflächenuntersuchung der Elektrode (Optische Mikroskopie), rechts ein Ausschnitt aus dem Profil der halbseitig beschichteten Membran (REM) zur                                                                    |    |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Überprüfung der gleichmäßigen Verteilung des Elektrodenmaterials auf der Membran.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | 89  |
| Abbildung 22 Rasterelektronenmikroskopische Querschnittsuntersuchung einer fertigen MEA in zwei verschiedenen Vergrößerungen, bei der die Kathode durch Ultraschallsprühen auf die Membran aufgesprüht und die mit Rakeltechnik hergestellte Anode als GDE heißverpresst wurde. Die weißen (links) und grauen (rechts) Punkte und Fasern oben und unten in der jeweiligen Darstellung sind die Kohlenstofffasern der Gasdiffusionsschicht. Die rot markierten Stellen zeigen die im Text zuvor beschriebenen Delaminationen zwischen Anode und Membran. | 90  |
| Abbildung 23 U-I- und P-I-Kennlinien verschiedener MEAs basierend auf Kathoden mit unterschiedlichen I/C-Verhältnissen. Anode: $3,0 \text{ mg cm}^{-2}$ ; Kathode circa $0,3 \text{ mg cm}^{-2}$ .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | 92  |
| Abbildung 24 Ein repräsentatives Cyclovoltammogramm der untersuchten Kathoden (a). In diesem sind drei wichtige Bereiche markiert: Die Platinoxidation (grün), die Wasserstoffadsorption (blau) und die Wasserstoffdesorption (rot) [155,156]. Außerdem die Auswertung der Integrale der Wasserstoffdesorptionspeaks bei verschiedenen I/C-Verhältnissen (b).                                                                                                                                                                                           | 94  |
| Abbildung 25 U-I- und P-I-Kennlinien verschiedener MEAs basierend auf Kathoden mit unterschiedlichen W/P-Verhältnissen in der dazugehörigen Elektrodentinte. Anode: $3,0 \text{ mg cm}^{-2}$ ; Kathode circa $0,3 \text{ mg cm}^{-2}$ .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 97  |
| Abbildung 26 Nyquist-Plots einer Beispielzelle zur Ermittlung des notwendigen Luftvolumenstroms an der Kathode, um Massentransporthemmungen zu vermeiden oder soweit wie möglich zu verringern. Einzelzelle (a), Anode (b), resultierende Kathodenspektren (c), Detailansicht (c').                                                                                                                                                                                                                                                                     | 100 |
| Abbildung 27 Nyquist-Plots einer Beispielzelle zur Ermittlung des notwendigen Methanolstroms ( $0,75 \text{ mol L}^{-1}$ ) an der Anode, um Massentransporthemmungen zu vermeiden oder soweit wie möglich zu verringern. Einzelzelle (a), Anode (b). Luftvolumenstrom $653 \text{ mL min}^{-1}$ ; Stromdichte $0,15 \text{ A cm}^{-2}$ .                                                                                                                                                                                                                | 101 |
| Abbildung 28 Nyquist-Plots der impedanzspektroskopischen Untersuchungen der Einzelzelle (a) und der Halbzelle (Anode) (b) sowie des resultierenden Nyquist-Plots für die Kathode (c und c').                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | 103 |
| Abbildung 29 Ersatzschaltbild für eine DMFC-Kathode. Vorgeschlagen von Du et al. [168]. Dieses beinhaltet den Vorwiderstand $R_0$ , der den Widerstand der Membran abbilden soll.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | 105 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Abbildung 30 In dieser Arbeit genutztes Ersatzschaltbild für eine DMFC-Kathode zur Darstellung der Widerstände der Sauerstoffreduktion, Methanoxidation und der Massentransporthemmung. ....                                                                                                                                                                                                                             | 105 |
| Abbildung 31 Charge Transfer Widerstände der einzelnen Elektrodentypen in Abhängigkeit verschiedener Stromstärken. I/C (a) und W/P (b).....                                                                                                                                                                                                                                                                              | 106 |
| Abbildung 32 Doppelschichtkapazitäten der einzelnen Elektrodentypen in Abhängigkeit verschiedener Stromstärken. I/C (a) und W/P (b). Bei den angegebenen Werten handelt es sich um Constant Phase Elemente, die jedoch allesamt Exponenten zwischen 0,9 und 1 haben, wodurch angenommen wird, dass es sich um nahezu ideale Doppelschichtkapazitäten handelt. ....                                                       | 107 |
| Abbildung 33 U-I- und P-I-Kennlinien verschiedener MEAs basierend auf Kathoden mit unterschiedlichen Belegungen. I/C-Verhältnis 0,5 und W/P-Verhältnis 56/44.....                                                                                                                                                                                                                                                        | 109 |
| Abbildung 34 Vollständiges Cyclovoltammogramm als Resultat des CO-Stripping-Experiments einer Kathode mit 0,325 mg cm <sup>-2</sup> (a) und Überlagerung der Stripping-Peaks aller getesteten Elektroden (b). ....                                                                                                                                                                                                       | 110 |
| Abbildung 35 Nanopartikel auf Basis von PtNi-Legierungen geträgert auf Vulcan XC 72 mit einer Verteilung von 33 % Katalysator zu 67 % Kohlenstoffträger (Nach der Synthese und Trägerung und vor dem Einsatz im Brennstoffzellenbetrieb). ....                                                                                                                                                                           | 115 |
| Abbildung 36 Core-Shell-Nanopartikel auf Basis von PtNi geträgert auf Vulcan XC 72 mit einer Verteilung von 33 % Katalysator zu 67 % Kohlenstoffträger (Nach der Synthese und Trägerung und vor dem Einsatz im Brennstoffzellenbetrieb). ....                                                                                                                                                                            | 115 |
| Abbildung 37 Nickelkerne, die als Basis für die Synthese von PtNi-Core-Shell-Nanopartikeln dienen sollen. Die Kerne weisen Partikelgrößen von bis zu 20 nm auf. Die durchschnittliche Kerngröße beträgt circa 10 nm. Aufnahmen ohne kohlenstoffhaltiges Trägermaterial. ....                                                                                                                                             | 116 |
| Abbildung 38 Core-Shell-Nanopartikel auf Basis von PtNi, die aus den Nickel-Kernen aus Abbildung 37 synthetisiert wurden. Diese haben keine sphärische Form wie die Nanopartikel aus PtNi-Legierung, was eine Bestimmung der durchschnittlichen Partikelgrößenbestimmung erschwert. Die durchschnittliche Partikelgröße beträgt 15-20 nm. Aufnahmen vor der Trägerung auf einem kohlenstoffhaltigen Trägermaterial. .... | 116 |
| Abbildung 39 Vergleich von U-I- (a) und P-I-Kennlinien (b) einer MEA basierend auf einer Kathode aus Nanopartikeln aus PtNi-Legierungen und Core-Shell auf Basis von                                                                                                                                                                                                                                                     |     |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| PtNi als initialer Performancetest vor einem Langzeittest. Anode: 3,0 mg cm <sup>-2</sup> ; Kathode 0,7 mg cm <sup>-2</sup> .....                                                                                                                                                                                                                         | 118 |
| Abbildung 40 Cyclovoltammogramme im Halbzellen-Setup von unbenutztem Katalysatorpulver. (a) Nanopartikel auf Basis von PtNi-Legierungen und (b) Core-Shell-Nanopartikel auf Basis von PtNi.....                                                                                                                                                           | 119 |
| Abbildung 41 Verlauf der Zellspannung bei einer kontinuierlichen Belastung in einem Langzeittest (1000 h mit einer Stromdichte von 0,1 A cm <sup>-2</sup> ). Kathoden bestehend aus Nanopartikeln auf Basis von PtNi-Legierungen geträgert auf Vulcan XC72. ....                                                                                          | 123 |
| Abbildung 42 Vergleich der durchschnittlichen Potenziale der Zellen (bei 0,1 A cm <sup>-2</sup> ) mit drei verschiedenen Belegungen (mit Kathoden aus Nanopartikeln aus PtNi-Legierungen) zu Beginn und am Ende des Alterungstests. ....                                                                                                                  | 123 |
| Abbildung 43 Verlauf der Zellspannung bei einer kontinuierlichen Belastung in einem Langzeittest (1000 h mit einer Stromdichte von 0,1 A cm <sup>-2</sup> ). Kathoden bestehend aus Core-Shell-Nanopartikeln auf Basis von PtNi geträgert auf Vulcan XC72. ....                                                                                           | 124 |
| Abbildung 44 Vergleich von U-I- (a) und P-I-Kennlinien (b) einer MEA basierend auf einer Kathode aus Nanopartikeln aus PtNi-Legierungen vor und nach einem Langzeittest mit einer Testdauer von 1000 h. Anode: 3,0 mg cm <sup>-2</sup> ; Kathode 0,7 mg cm <sup>-2</sup> . Jede Zelle wird zu Beginn einer standardisierten Einfahrprozedur unterzogen... | 125 |
| Abbildung 45 Vergleich von U-I- (a) und P-I-Kennlinien (b) einer MEA basierend auf einer Kathode aus PtNi-Core-Shell-Nanopartikeln vor und nach einem Langzeittest mit einer Testdauer von 1000 h. Anode: 3,0 mg cm <sup>-2</sup> ; Kathode 0,7 mg cm <sup>-2</sup> . Jede Zelle wird zu Beginn einer standardisierten Einfahrprozedur unterzogen.....    | 125 |
| Abbildung 46 REM-Profilanalyse einer MEA mit Nanopartikeln auf Basis von PtNi-Legierungen in der Kathode. Ergebnisse eines EDX-Mappings nach einem Langzeittest mit einer Testdauer von 1000 h zur Bestimmung der Elementverteilung in der MEA.....                                                                                                       | 127 |
| Abbildung 47 REM-Profilanalyse einer MEA mit Core-Shell-Nanopartikeln auf Basis von PtNi in der Kathode. Ergebnisse eines EDX-Mappings nach einem Langzeittest mit einer Testdauer von 1000 h zur Bestimmung der Elementverteilung in der MEA. ....                                                                                                       | 128 |
| Abbildung 48 Nanopartikel auf Basis von PtNi-Legierungen geträgert auf Vulcan XC72 mit einer ursprünglichen Verteilung von 33 % Katalysator zu 67 % Kohlenstoffträger nach einem 100. ....                                                                                                                                                                | 129 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Abbildung 49 Core-Shell-Nanopartikel auf Basis von PtNi geträgert auf Vulcan XC72 mit einer ursprünglichen Verteilung von 33 % Katalysator zu 67 % Kohlenstoffträger nach einem Langzeittest mit einer Testdauer von 1000 h. ....                                                                                                                    | 131 |
| Abbildung 50 XRD-Diffraktogramme von Nanopartikeln auf Basis von PtNi-Legierungen vor (a) und nach (b) einem Langzeittest mit einer Testdauer von 1000 h. ....                                                                                                                                                                                       | 132 |
| Abbildung 51 Vergleich der XRD-Diffraktogramme von PtNi-Legierungspartikeln vor und nach einem Langzeittest mit einer Testdauer von 1000 h. ....                                                                                                                                                                                                     | 133 |
| Abbildung 52 XRD-Diffraktogramme von Core-Shell-Nanopartikeln auf Basis von PtNi vor (a) und nach (b) einem Langzeittest mit einer Testdauer von 1000 h. ....                                                                                                                                                                                        | 133 |
| Abbildung 53 Vergleich der XRD-Diffraktogramme von PtNi-Core-Shell-Nanopartikeln vor und nach einem Langzeittest mit einer Testdauer von 1000 h. ....                                                                                                                                                                                                | 134 |
| Abbildung 54 Vergleich der Cyclovoltammogramme vor und nach einem Langzeittest mit einer Testdauer von 1000 h. (a) Nanopartikel auf Basis von PtNi-Legierung und (b) Core-Shell-Nanopartikel auf Basis von PtNi. ....                                                                                                                                | 135 |
| Abbildung 55 Cyclovoltammogramme (0-1000 Zyklen) von Kathoden bestehend aus Nanopartikeln auf Basis von PtNi-Legierungen geträgert auf Vulcan XC 72 mit einer Verteilung von 33 % Katalysator zu 67 % Kohlenstoffträger als Test zur beschleunigten Alterung. ....                                                                                   | 138 |
| Abbildung 56 Teilweise Darstellung des Cyclovoltammogramms einer Kathode bestehend aus Nanopartikeln auf Basis von PtNi-Legierungen geträgert auf Vulcan XC 72 mit einer Verteilung von 33 % Katalysator zu 67 % Kohlenstoffträger. Aufgenommen zur Auswertung des Wasserstoffdesorptionspeaks zur Untersuchung der Entwicklung der Oberfläche. .... | 138 |
| Abbildung 57 Nanopartikel auf Basis von PtNi-Legierungen geträgert auf Vulcan XC 72 mit einer Verteilung von 33 % Katalysator zu 67 % Kohlenstoffträger nach einem beschleunigten Alterungstest von 1000 Zyklen zwischen 0,5 und 1,3 V. ....                                                                                                         | 140 |
| Abbildung 58 Cyclovoltammogramme (0-1000 Zyklen) von Kathoden bestehend aus Core-Shell-Nanopartikeln auf Basis von PtNi geträgert auf Vulcan XC 72 mit einer Verteilung von 33 % Katalysator zu 67 % Kohlenstoffträger als Test zur beschleunigten Alterung. ....                                                                                    | 142 |
| Abbildung 59 Ausschnitt aus dem Cyclovoltammogramm einer Kathode bestehend aus Core-Shell-Nanopartikeln auf Basis von PtNi geträgert auf Vulcan XC 72 mit einer Verteilung von 33 % Katalysator zu 67 % Kohlenstoffträger. Aufgenommen zur                                                                                                           |     |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Auswertung des Wasserstoffdesorptionspeaks zur Untersuchung der Entwicklung der Oberfläche. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 142 |
| Abbildung 60 Vergleiche der Zellspannungen der drei untersuchten MEAs basierend auf den drei verschiedenen Katalysatortypen Pt, PtNi-Core-Shell und PtNi-Legierung in Abhängigkeit der Stromdichte und des Luftvolumenstroms an der Kathode mit einer Methanolkonzentration von 0,75 mol L <sup>-1</sup> und 1,5 mol L <sup>-1</sup> .....                                                                                                                                        | 147 |
| Abbildung 61 Vergleiche der Zellspannungen der drei untersuchten MEAs basierend auf den drei verschiedenen Katalysatortypen Pt, PtNi-Core-Shell und PtNi-Legierung in Abhängigkeit der Stromdichte und des Luftvolumenstroms an der Kathode mit einer Methanolkonzentration von 2 mol L <sup>-1</sup> und 3 mol L <sup>-1</sup> .....                                                                                                                                             | 148 |
| Abbildung 62 Übersicht der kohlenstoffbasierten und durch Methanolpermeation sowie -umsetzung an der Kathode entstehenden Abgase sowie ihr relativer Anteil bei einer Stromdichte von 0,1 A cm <sup>-2</sup> und einer Methanolkonzentration von 0,75 mol L <sup>-1</sup> . Lineare Darstellung (a) und Logarithmische Darstellung (dekadisch) zur verbesserten Übersicht (b). Alle Ergebnisse basieren auf Messungen mit einem PtNi-Core-Shell Katalysator auf der Kathode. .... | 149 |
| Abbildung 63 Vergleiche der Anteile von Kohlenstoffdioxid und Methanol am gesamten emittierten kohlenstoffbasierten Kathodenabgas in Abhängigkeit der Stromdichte und des Luftvolumenstroms an der Kathode.....                                                                                                                                                                                                                                                                   | 150 |
| Abbildung 64 Vergleiche der Anteile von Formaldehyd und Ameisensäure am gesamten emittierten kohlenstoffbasierten Kathodenabgas in Abhängigkeit der Stromdichte und des Luftvolumenstroms an der Kathode.....                                                                                                                                                                                                                                                                     | 151 |
| Abbildung 65 Vergleiche der Anteile von Methylformiat am gesamten emittierten kohlenstoffbasierten Kathodenabgas in Abhängigkeit der Stromdichte und des Luftvolumenstroms an der Kathode.....                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 155 |
| Abbildung 66 Vergleiche der Anteile von Kohlenstoffmonoxid am gesamten emittierten kohlenstoffbasierten Kathodenabgas in Abhängigkeit der Stromdichte und des Luftvolumenstroms an der Kathode. Getestete Methanolkonzentrationen: 0,75 (a), 1,5 mol L <sup>-1</sup> (b), 2 (c) und 3 mol L <sup>-1</sup> (d).....                                                                                                                                                                | 157 |
| Abbildung 67 Vergleiche der Anteile von Dimethylether am gesamten emittierten kohlenstoffbasierten Kathodenabgas in Abhängigkeit der Stromdichte und des Luftvolumenstroms an der Kathode. Getestete Methanolkonzentrationen: 0,75 (a), 1,5 mol L <sup>-1</sup> (b). ....                                                                                                                                                                                                         | 158 |



|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Abbildung 68 Relative Wasseraufnahme von kommerziellem Nafion 115 im Vergleich zu eigens durch Ultraschallsprühen hergestellte Membranen mit vergleichbaren Dicken. Je höher die Behandlungstemperatur ist, desto geringer ist die Wasseraufnahme. ....                                                                                                                                                                  | 163 |
| Abbildung 69 Mikroskopische Aufnahmen von Nafion 115 (a), glasfaserverstärkter PTFE-Folie (b), der In-house ultraschallgesprühten Membran M(110) von unten (c) und der gleichen Membran von oben (d).....                                                                                                                                                                                                                | 164 |
| Abbildung 70 REM-Aufnahmen verschiedener Stadien von beschichteten Membranen: Mit einer Kathode beschichtete Nafion 115 (a), mit einer Kathode beschichtete Membran M(110), mit einer GDE heißverpresste Nafion 115 (c), mit einer GDE heißverpresste Membran M(110). Die Proben in (c) und (d) wurden beide im Einzelzellenbetrieb Performancetests unterzogen, ausgebaut, getrocknet und anschließend untersucht. .... | 166 |
| Abbildung 71 Lineare-Sweep-Voltammogramme der verschiedenen thermisch behandelten Membranen im direkten Vergleich zu einer Nafion 115 (a) und ein Zoom-In der gleichen Voltammogramme in einem kleineren Stromdichtebereich auf der y-Achse (b). ....                                                                                                                                                                    | 168 |
| Abbildung 72 Ersatzschalbild zum Erstellen eines Fits der gemessenen Impedanzspektren. Reihenschaltung einer Induktivität (Kabel), einem ohmschen Widerstand (Zellhardware und Membranen) und zwei Kombinationen aus ohmschen Widerständen CPE-Elementen, um die elektrochemischen Prozesse in der Zelle abzubilden. ....                                                                                                | 169 |
| Abbildung 73 Nyquist-Plot der Impedanzspektren zur Charakterisierung der ohmschen Widerstände ultraschallgesprühter und thermisch behandelter Membranen. ....                                                                                                                                                                                                                                                            | 170 |
| Abbildung 74 Ergebnisse der Performancetests mit MEAs, die auf ultraschallgesprühten und unterschiedlich thermisch behandelten Membranen basieren: U-I-Kennlinie aller MEAs (a) und P-I- Kennlinie aller MEAs (b).....                                                                                                                                                                                                   | 173 |
| Abbildung 75 XRD-Diffraktogramme einer kommerziellen PTFE-Folie (a) und einer kommerziellen Nafion 115 Membran (b) inklusive der Fits zur kristallinen und amorphen Phase des Polymers. ....                                                                                                                                                                                                                             | 175 |
| Abbildung 76 XRD Diffraktogramme der ultraschallgesprühten und verschieden thermisch behandelten Membranen M(110) (a) und M(135) (b) inklusive der Fits zur kristallinen und amorphen Phase des Polymers. ....                                                                                                                                                                                                           | 175 |

|                                                                                                                                                                                                                                       |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Abbildung 77 XRD-Diffraktogramme der ultraschallgesprühten und verschiedenen thermisch behandelten Membranen M(165) (c) und M(195) (d) inklusive der Fits zur kristallinen und amorphen Phase des Polymers. ....                      | 176 |
| Abbildung 78 Schematische Darstellung der Bildung eines symmetrischen Anhydrids von zwei einfachen Carbonsäuren unter Abspaltung eines Wassermoleküls. ....                                                                           | 180 |
| Abbildung 79 Schematische Darstellung der Bildung eines symmetrischen Anhydrids von zwei Sulfonsäure-Gruppen im Nafion Polymer unter Abspaltung eines Wassermoleküls. ....                                                            | 180 |
| Abbildung 80 FT-IR-Spektrum einer Nafion 115 Membran in der Übersicht (a) und im Zoom-in inklusive Zuordnung der jeweiligen Gruppen (b). ....                                                                                         | 181 |
| Abbildung 81 FT-IR-Spektren der verschiedenen thermisch behandelten Membrantypen in einer Überlagerung mit dem FT-IR-Spektrum einer Nafion 115 Membran. ....                                                                          | 182 |
| Abbildung 82 Relative Wasseraufnahme von kommerziellem Nafion 115 im Vergleich zu eigens durch Ultraschallsprühen hergestellte Membranen in vergleichbarer Dicke. Diese basieren auf hochsiedenden Lösungsmitteln. ....               | 184 |
| Abbildung 83 Lineare-Sweep-Voltammogramme der Membranen basierend auf verschiedenen hochsiedenden Lösungsmitteln. ....                                                                                                                | 185 |
| Abbildung 84 Nyquist-Plots der Impedanzspektren zur Charakterisierung der ohmschen Widerstände ultraschallgesprühter Membranen basierend auf verschiedenen hochsiedenden Lösungsmitteln in der Übersicht (a) und im Zoom-in (b). .... | 186 |
| Abbildung 85 Ergebnisse der Performancetests mit MEAs, die auf ultraschallgesprühten Membranen aus hochsiedenden Lösungsmitteln basieren: U-I-Kennlinie aller MEAs (a) und P-I-Kennlinie aller MEAs (b). ....                         | 187 |
| Abbildung 86 XRD-Diffraktogramme der ultraschallgesprühten Membranen basierend auf verschiedenen hochsiedenden Lösungsmitteln: Nafion 115 als Referenz (a), M(DMAc) (b), M(DMF) (c), M(DMSO) (d). ....                                | 188 |
| Abbildung 87 FT-IR-Spektren der ultraschallgesprühten Membranen basierend auf verschiedenen hochsiedenden Lösungsmitteln als Überlagerung mit FT-IR-Spektren von Nafion 115 und den entsprechenden reinen Lösungsmitteln. ....        | 190 |
| Abbildung 88 Schematische Darstellung der Hydrolyse von DMAc zu Ethansäure und Dimethylamin. ....                                                                                                                                     | 192 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Abbildung 89 Schematische Darstellung der säurekatalysierten Zersetzung von DMF zu Kohlenstoffmonoxid und Dimethylamin. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | 192 |
| Abbildung 90 Schematische Darstellung der Disproportionierung von DMSO zu Dimethylsulfon und Dimethylsulfid.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | 192 |
| Abbildung 91 Lineare-Sweep-Voltammogramme von Membranen verschiedener Dicken im Vergleich zu Nafion 115 und der Basismembran M(110)-(120-130) als Vergleich zur Nafion 115. Membran mit 50 – 60 µm Dicke (a) und 20 – 30 µm Dicke (b). ....                                                                                                                                                                                              | 194 |
| Abbildung 92 Nyquist-Plots der Impedanzspektren zur Charakterisierung der ohmschen Widerstände verschieden dicker Membranen im Vergleich zu Nafion 115 und der Basismembran M(110)-(120-130). Membran M(110)-(50-60) (a) und Membran M(110)-(20-30) (b). Zur besseren Übersicht Darstellung ohne Fehlerbalken. Standardabweichungen in Tabelle 45. ....                                                                                  | 195 |
| Abbildung 93 Darstellung der ohmschen Widerstände der ultraschallgesprühten Membranen in Abhängigkeit von der Trockenschichtdicke der jeweiligen Membran. Es gibt sich ein linearer Zusammenhang ( $R^2=98,6\%$ ). Der Ordinatenabschnitt von $0,08 \pm 0,01$ zeigt, dass bei den Berechnungen zur Eliminierung aller Widerstände außer den Membranwiderständen nicht alle Kontakt- oder Übergangswiderstände berücksichtigt wurden..... | 196 |
| Abbildung 94 Ergebnisse der Performancetests mit MEAs. Alle Membranen basierend auf dem Typen M(110). Die hier gezeigten Proben unterscheiden sich in der Trockenschichtdicke: U-I- (a) und P-I- (b) Kennlinie basierend auf M(110) mit einer Membrandicke von 50 – 60 µm sowie U-I- (c) und P-I- (d) Kennlinien basierend auf M(110) mit einer Membrandicke von 20 – 30 µm. ....                                                        | 197 |
| Abbildung 95 REM-Aufnahmen des Querschnitts einer MEA basierend auf einer Sandwichmembran mit einer Graphenoxid-Sperrschicht (oben) und Nahaufnahme des Querschnitts einer Sandwichmembran (unten). ....                                                                                                                                                                                                                                 | 200 |
| Abbildung 96 Rem-Aufnahmen des Querschnitts einer MEA basierend auf einer Kompositmembran mit einer Graphenoxid-Nanokolloiden als Kompositmaterial....                                                                                                                                                                                                                                                                                   | 201 |
| Abbildung 97 REM-Aufnahmen der Kompositmembran bestehend aus Nafion und Graphenoxid-Nanokolloiden. Zu erkennen sind noch vereinzelt Agglomerationen der Nanokolloide in der Membran.....                                                                                                                                                                                                                                                 | 201 |
| Abbildung 98 Vergleich der Linearen-Sweep-Voltammogramme einer ultraschallgesprühten Membran (M(110)-(20-30), einer ultraschallgesprühten                                                                                                                                                                                                                                                                                                |     |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Membran als Sandwich mit einer Graphenoxid-Sperrschicht dazwischen und einer Kompositmembran, bestehend aus Nafion und Graphenoxid.....                                                                                                                                                                                           | 202 |
| Abbildung 99 Ergebnisse der Performancetests mit MEAs, die auf folgenden Membrantypen basieren: Ultraschallgesprühte Membran (M(110)-(20-30) (violett), ultraschallgesprühte Membran mit Graphenoxid-Sperrschicht (Sandwichmembran) (blau) und Kompositmembran bestehend aus Nafion und Graphenoxid-Nanokolloiden (schwarz). .... | 204 |

### 8.3 Tabellenverzeichnis

|                                                                                                                                                                                                                                                                     |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabelle 1 Energiedichten von Methanol und Wasserstoff im Vergleich [15–17]. .....                                                                                                                                                                                   | 5  |
| Tabelle 2 Diffusionskoeffizienten der drei verschiedenen Mechanismen zur Protonenleitung. Ermittelt von Choe et al. [33]. .....                                                                                                                                     | 15 |
| Tabelle 3 Übersicht über die wichtigsten in einem Ersatzschaltbild (EEC) eingesetzten Komponenten und ihre dazugehörigen Gleichungen zur Beschreibung der Impedanz [46]. .....                                                                                      | 26 |
| Tabelle 4 Lösungsmittel und daraus resultierende Morphologie von Nafion [79]. .....                                                                                                                                                                                 | 42 |
| Tabelle 5 Übersicht aller verwendeten Kombinationen von Katalysatortypen und kohlenstoffbasierten Trägermaterialien sowie Belegungen von Metallanteilen auf Kohlenstoffträgern. ....                                                                                | 50 |
| Tabelle 6 Herstellungsparameter der Herstellung von Anoden GDEs für die DMFC. ....                                                                                                                                                                                  | 55 |
| Tabelle 7 Temperatur der Sinterplatte bei jeder genutzten Kombination von Nafion-Lösungsmittel-Additiv-Kombination. ....                                                                                                                                            | 56 |
| Tabelle 8 Parameter beim Verpressen von Nafion Membranen und Elektroden zu einer CCM oder MEA. ....                                                                                                                                                                 | 58 |
| Tabelle 9 Übersicht der Kombination verschiedener Techniken zu Fertigungskonzepten. ....                                                                                                                                                                            | 59 |
| Tabelle 10 Gegenüberstellung der bereits bestehenden und der benötigten kalibrierten Konzentrationsbereiche sowie eine Bewertung zur Notwendigkeit einer Neukalibrierung für jedes zu charakterisierende potenzielle Abbauprodukt im Kathodenabgas einer DMFC. .... | 68 |
| Tabelle 11 Berechnungstabelle zur Kalibrierreihe des IR-Spektrometers für Methanol. ....                                                                                                                                                                            | 70 |
| Tabelle 12 Berechnungstabelle zur maximal möglichen Messzeit $t_{\max}$ zur Überprüfung der verwendeten Spritzengröße. ....                                                                                                                                         | 71 |
| Tabelle 13 Siedepunkte und dazugehörige eingestellte Temperaturen am Heizblock der Spritzenpumpe. ....                                                                                                                                                              | 72 |
| Tabelle 14 Übersicht der zugewiesenen Spektrenbereiche für die charakteristischen Absorptionsbanden der funktionellen Gruppen der jeweiligen zu quantifizierenden Substanzen. ....                                                                                  | 74 |
| Tabelle 15 Variable Parameter bei der Durchführung von impedanzspektroskopischen Charakterisierungen von Kathoden. ....                                                                                                                                             | 79 |

|                                                                                                                                                                                                                 |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Tabelle 16 Übersicht der Messreihen, die sich aus der Kombination der Parameter in Tabelle 15 ergeben.....                                                                                                      | 80  |
| Tabelle 17 Zusammensetzung der Elektrodenpasten auf Basis von PtNi-Nanopartikeln zur Herstellung von Elektroden durch Rakeln. ....                                                                              | 86  |
| Tabelle 18 Ergebnisse der ECSA-Berechnungen von Elektroden mit verschiedenen I/C-Verhältnissen. ....                                                                                                            | 95  |
| Tabelle 19 Ergebnisse der ECSA-Berechnungen von Elektroden mit verschiedenen W/P-Verhältnissen. ....                                                                                                            | 98  |
| Tabelle 20 Umrechnung der Volumenströme auf Volumenströme pro Flächeneinheit und Lambda-Werte. ....                                                                                                             | 101 |
| Tabelle 21 Betriebsparameter bei der Durchführung von impedanzspektroskopischen Untersuchungen. ....                                                                                                            | 102 |
| Tabelle 22 Beispielhafte Ergebnisse der Simulation der erhaltenen Impedanzspektren einer Testzelle mit Hilfe des in Abbildung 30 dargestellten Ersatzschaltbildes. ....                                         | 106 |
| Tabelle 23 Zellspannungen der unterschiedlichen Zellen bei $0,22 \text{ A cm}^{-2}$ . ....                                                                                                                      | 108 |
| Tabelle 24 Ergebnisse der ECSA-Berechnungen von Elektroden mit verschiedenen PtNi-Belegungen. Bestimmt durch $H_{UPD}$ -Methode.....                                                                            | 110 |
| Tabelle 25 Ergebnisse der ECSA-Berechnungen von Elektroden mit verschiedenen PtNi-Belegungen. Bestimmt durch CO-Stripping-Methode. ....                                                                         | 111 |
| Tabelle 26 Entwicklung des Nutzungsgrads der theoretisch zur Verfügung stehenden Katalysatoroberfläche in Abhängigkeit der Messmethode. ....                                                                    | 112 |
| Tabelle 27 Übersicht der Mess- und Berechnungsergebnisse zur Bestimmung der ECSA der beiden Partikelsysteme geträgert auf Vulcan XC72. ....                                                                     | 119 |
| Tabelle 28 Berechnung der Kompression der ersten Monolage Platin auf einem Kern bestehend aus einem Übergangsmetall durch die Bildung eines Quotienten aus den Kantenlängen der jeweiligen Elementarzellen..... | 120 |
| Tabelle 29 Zusammensetzung der Nanopartikel auf Basis von PtNi-Legierungen vor und nach einem Langzeittest mit einer Testdauer von 1000 h. Bestimmt mit Hilfe einer TEM-EDX-Messung.....                        | 130 |
| Tabelle 30 Zusammensetzung der Core-Shell-Nanopartikel auf Basis von PtNi vor und nach einem Langzeittest mit einer Testdauer von 1000 h. Bestimmt mit Hilfe einer TEM EDX-Messung. ....                        | 131 |
| Tabelle 31 Vergleich der ECSA-Werte vor und nach einem Langzeittest mit einer Testdauer von 1000 h.....                                                                                                         | 135 |

|                                                                                                                                                                            |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Tabelle 32 Entwicklung der elektrochemisch aktiven Oberfläche im Verlauf der 1000 Zyklen zur beschleunigten Alterung der Nanopartikel auf Basis von PtNi-Legierungen. .... | 137 |
| Tabelle 33 Entwicklung der elektrochemisch aktiven Oberfläche im Verlauf der 1000 Zyklen zur beschleunigten Alterung der Core-Shell-Nanopartikel auf Basis von PtNi. ....  | 141 |
| Tabelle 34 Übersicht der verschiedenen Betriebsparameter zur Untersuchung der Kathodenabgase. ....                                                                         | 145 |
| Tabelle 35 Aufstellung der Katalysatormaterialien, die in den verschiedenen MEAs genutzt werden. ....                                                                      | 145 |
| Tabelle 36 Maximale Permeationsstromdichten und Permeationsraten verschiedener thermisch behandelter Membranen im Vergleich zu Nafion 115. ....                            | 168 |
| Tabelle 37 Ohmsche Widerstände der CMMs basierend auf ultraschallgesprühten und thermisch behandelten Membrantypen mit Nafion 115 als Referenz. ....                       | 170 |
| Tabelle 38 Ohmsche Widerstände der verschiedenen thermisch behandelten Membrantypen. ....                                                                                  | 171 |
| Tabelle 39 Übersicht der relativen Kristallinitätsgrade ultraschallgesprühter und thermisch behandelter Membranen mit Nafion 115 als Referenz. ....                        | 176 |
| Tabelle 40 Ergebnisse der Peakanalyse Full Width at Half Maximum (FWHM) ultraschallgesprühten und thermisch behandelten Membranen. ....                                    | 178 |
| Tabelle 41 Ohmsche Widerstände der ultraschallgesprühten Membrantypen auf Basis hochsiedender Lösungsmittel. ....                                                          | 186 |
| Tabelle 42 Übersicht der relativen Kristallinitätsgrade ultraschallgesprühter Membranen auf Basis von hochsiedenden Lösungsmitteln mit Nafion 115 als Referenz. ....       | 189 |
| Tabelle 43 Potenzielle Nebenreaktionen der hochsiedenden Lösungsmittel während der Membranfertigung durch Ultraschallsprühen. ....                                         | 191 |
| Tabelle 44 Maximale Permeationsstromdichten und Permeationsraten verschieden dicker Membranen im Vergleich zu Nafion 115 und der Basismembran M(110)-(120-130). ....       | 194 |
| Tabelle 45 Ohmsche Widerstände verschieden dicker Membranen im Vergleich zu Nafion 115 und der Basismembran M(110)-(120-130). ....                                         | 195 |
| Tabelle 46 Methanolpermeation der verschiedenen Membrantypen bei Klemmspannung. ....                                                                                       | 198 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Tabelle 47 Ohmsche Widerstände der verschiedenen Membrantypen:<br>Ultraschallgesprühte Membran (M(110)-(20-30), ultraschallgesprühte Membran mit<br>Graphenoxid-Sperrschicht (Sandwichmembran) und Kompositmembran bestehend<br>aus Nafion und Graphenoxid-Nanokolloiden (schwarz). .....                     | 202 |
| Tabelle 48 Methanolpermeation der verschiedenen Membrantypen bei<br>Klemmspannung: Ultraschallgesprühte Membran (M(110)-(20-30),<br>ultraschallgesprühte Membran mit Graphenoxid-Sperrschicht (Sandwichmembran)<br>und Kompositmembran bestehend aus Nafion und Graphenoxid-Nanokolloiden<br>(schwarz). ..... | 203 |



## 9 Referenzen

- [1] T.-H. Huang, H.-L. Shen, T.-C. Jao, F.-B. Weng, A. Su, *Int. J. Hydrogen Energy* **2012**, 37, 13872–13879.
- [2] J. Liu, J. Lan, L. Yang, F. Wang, J. Yin, *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2019**, 7, 6541–6549.
- [3] K. Ahrenstorf, H. Heller, A. Kornowski, J. A. C. Broekaert, H. Weller, *Adv. Funct. Mater.* **2008**, 18, 3850–3856.
- [4] L. Gan, M. Heggen, S. Rudi, P. Strasser, *Nano Lett.* **2012**, 12, 5423–5430.
- [5] N. Travitsky, T. Ripenbein, D. Golodnitsky, Y. Rosenberg, L. Burshtein, E. Peled, *J. Power Sources* **2006**, 161, 782–789.
- [6] P. Mani, R. Srivastava, P. Strasser, *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112, 2770–2778.
- [7] F. Hasché, M. Oezaslan, P. Strasser, *ChemCatChem* **2011**, 3, n/a-n/a.
- [8] A. Glösen, F. Dionigi, P. Paciok, M. Heggen, M. Müller, L. Gan, P. Strasser, R. E. Dunin-Borkowski, D. Stolten, *ACS Catal.* **2019**, 9, 3764–3772.
- [9] P. Strasser, S. Kühl, *Nano Energy* **2016**, 29, 166–177.
- [10] W. Li, P. Haldar, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2010**, 13, 47–50.
- [11] P. Strasser, S. Koh, T. Anniyev, J. Greeley, K. More, C. Yu, Z. Liu, S. Kaya, D. Nordlund, H. Ogasawara, M. F. Toney, A. Nilsson, *Nat. Chem.* **2010**, 2, 454–460.
- [12] K. Sasaki, H. Naohara, Y. Cai, Y. M. Choi, P. Liu, M. B. Vukmirovic, J. X. Wang, R. R. Adzic, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2010**, 49, 8602–8607.
- [13] P. Kurzweil, *Brennstoffzellentechnik*, Springer Fachmedien Wiesbaden, Wiesbaden, **2016**.
- [14] H. Liu, J. Zhang, Eds. , *Electrocatalysis of Direct Methanol Fuel Cells*, Wiley, **2009**.
- [15] M. Bockhorst, “METHANOL,” can be found under <http://www.energieinfo.de/eglossar/methanol>, Besucht am 23.11.2020
- [16] M. Bockhorst, “Wasserstoff,” can be found under <http://www.energieinfo.de/eglossar/wasserstoff>, Besucht am 23.11.2020
- [17] R. Paschotta, “Wasserstoffspeicher,” can be found under <https://www.energie->

- lexikon.info/wasserstoffspeicher.html, **2019**.
- [18] A. L. Dicks, D. A. J. Rand, *Fuel Cell Systems Explained*, Wiley, **2018**.
  - [19] T. Iwasita, H. Hoster, A. John-Anacker, W. F. Lin, W. Vielstich, *Langmuir* **2000**, *16*, 522–529.
  - [20] S. Litster, G. McLean, *J. Power Sources* **2004**, *130*, 61–76.
  - [21] E. Akbari, Z. Buntat, *Int. J. Energy Res.* **2017**, *41*, 92–102.
  - [22] J. T. Gostick, M. A. Ioannidis, M. W. Fowler, M. D. Pritzker, *Electrochem. commun.* **2009**, *11*, 576–579.
  - [23] L. Cindrella, A. M. Kannan, J. F. Lin, K. Saminathan, Y. Ho, C. W. Lin, J. Wertz, *J. Power Sources* **2009**, *194*, 146–160.
  - [24] A. Albarbar, M. Alrweq, *Proton Exchange Membrane Fuel Cells*, Springer International Publishing, Cham, **2018**.
  - [25] C. Zhao, G. Zhang, H. Na, *Electrochemical Polymer Electrolyte Membranes*, CRC Press, **2015**.
  - [26] U. Beuscher, S. J. C. Cleghorn, W. B. Johnson, *Int. J. Energy Res.* **2005**, *29*, 1103–1112.
  - [27] K. Scott, C. Xu, X. Wu, *Wiley Interdiscip. Rev. Energy Environ.* **2014**, *3*, 24–41.
  - [28] J. Prabhuram, T. S. Zhao, H. Yang, *J. Electroanal. Chem.* **2005**, *578*, 105–112.
  - [29] MERCK, “Nafion™ perfluorierte Membran,” can be found under <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/563994?lang=de&region=DE>, Besucht am 23.11.2020
  - [30] W. Y. Hsu, T. D. Gierke, *J. Memb. Sci.* **1983**, *13*, 307–326.
  - [31] W. J. Macknight, W. P. Taggart, R. S. Stein, *J. Polym. Sci. Polym. Symp.* **2007**, *45*, 113–128.
  - [32] K.-D. Kreuer, S. J. Paddison, E. Spohr, M. Schuster, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 4637–4678.
  - [33] Y.-K. Choe, E. Tsuchida, T. Ikeshoji, S. Yamakawa, S. Hyodo, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 3892.
  - [34] W. Massa, *Kristallstrukturbestimmung*, Vieweg+Teubner, Wiesbaden, **2009**.

- [35] Bundesamt für Strahlenschutz, "Optische Strahlung," can be found under <https://www.bfs.de/DE/themen/opt/sichtbares-licht/einfuehrung/einfuehrung.html>, **2020**.
- [36] E. R. Wölfel, *Theorie Und Praxis Der Röntgenstrukturanalyse*, Vieweg+Teubner Verlag, Wiesbaden, **1987**.
- [37] H. Krischner, B. Koppelhuber-Bitschnau, *Röntgenstrukturanalyse Und Rietveldmethode*, Vieweg+Teubner Verlag, Wiesbaden, **1994**.
- [38] Nobel Foundation, "The Nobel Prize in Physics 1914," can be found under <https://www.nobelprize.org/prizes/physics/1914/press-release/>, **1915**.
- [39] G. K. von Schulthess, *Röntgen, Computertomografie & Co.*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2017**.
- [40] R. Allmann, *Röntgen-Pulverdiffraktometrie*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2003**.
- [41] GDCH, "Pulverdiffraktometrie," can be found under [https://www.gdch.de/fileadmin/downloads/Netzwerk\\_und\\_Strukturen/Fachgruppen/Analytische\\_Chemie/chemkrist/pulverdiffraktometrie.pdf](https://www.gdch.de/fileadmin/downloads/Netzwerk_und_Strukturen/Fachgruppen/Analytische_Chemie/chemkrist/pulverdiffraktometrie.pdf), Besucht am 23.11.2020
- [42] H. Föll, "Ebenenabstand in nichtkubischen Gittersystemen," can be found under [https://www.tf.uni-kiel.de/matwis/amat/mw1\\_ge/kap\\_3/advanced/m3\\_1\\_2.html](https://www.tf.uni-kiel.de/matwis/amat/mw1_ge/kap_3/advanced/m3_1_2.html), Besucht am 23.11.2020
- [43] R. Jenkins, R. L. Snyder, *Introduction to X-Ray Powder Diffractometry*, **1996**.
- [44] H. Klug, L. Alexander, *Willey, New York, EUA* **1974**.
- [45] E. Barsoukov, J. R. Macdonald, *Impedance Spectroscopy*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, **2018**.
- [46] V. F. Lvovich, *Impedance Spectroscopy*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, **2012**.
- [47] David K. Gosser Jr., *Synth. React. Inorg. Met. Chem.* **1994**, 24, 1237–1238.
- [48] B. Millington, V. Whipple, B. G. Pollet, *J. Power Sources* **2011**, 196, 8500–8508.
- [49] M. Klingele, B. Britton, M. Breitwieser, S. Vierrath, R. Zengerle, S. Holdcroft, S. Thiele, *Electrochem. commun.* **2016**, 70, 65–68.

- [50] X. Cheng, J. Zhang, Y. Tang, C. Song, J. Shen, D. Song, J. Zhang, *J. Power Sources* **2007**, 167, 25–31.
- [51] T. Hecht, *Physikalische Grundlagen Der IR-Spektroskopie*, Springer Fachmedien Wiesbaden, Wiesbaden, **2019**.
- [52] P. Larkin, *Infrared and Raman Spectroscopy; Principles and Spectral Interpretation*, **2011**.
- [53] H. Günzler, H.-U. Gremlich, *IR-Spektroskopie*, **2003**.
- [54] D. A. Skoog, J. J. Leary, *Instrumentelle Analytik*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **1996**.
- [55] I. V. Hertel, C.-P. Schulz, *Atome, Moleküle Und Optische Physik 2*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2010**.
- [56] L. Dubau, L. Castanheira, F. Maillard, M. Chatenet, O. Lottin, G. Maranzana, J. Dillet, A. Lamibrac, J.-C. Perrin, E. Moukheiber, A. ElKaddouri, G. De Moor, C. Bas, L. Flandin, N. Caqué, *Wiley Interdiscip. Rev. Energy Environ.* **2014**, 3, 540–560.
- [57] N. Guerrero Moreno, M. Cisneros Molina, D. Gervasio, J. F. Pérez Robles, *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2015**, 52, 897–906.
- [58] R. Othman, A. L. Dicks, Z. Zhu, *Int. J. Hydrogen Energy* **2012**, 37, 357–372.
- [59] D. Banham, S. Ye, K. Pei, J. Ozaki, T. Kishimoto, Y. Imashiro, *J. Power Sources* **2015**, 285, 334–348.
- [60] R. Bashyam, P. Zelenay, *Nature* **2006**, 443, 63–66.
- [61] D. Guo, R. Shibuya, C. Akiba, S. Saji, T. Kondo, J. Nakamura, *Science (80-. )*. **2016**, 351, 361–365.
- [62] C. Wang, M. Chi, G. Wang, D. van der Vliet, D. Li, K. More, H. Wang, J. A. Schlueter, N. M. Markovic, V. R. Stamenkovic, *Adv. Funct. Mater.* **2011**, 21, 147–152.
- [63] V. Stamenkovic, B. S. Mun, K. J. J. Mayrhofer, P. N. Ross, N. M. Markovic, J. Rossmeisl, J. Greeley, J. K. Nørskov, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2006**, 45, 2897–2901.
- [64] “Die Metallbindung,” can be found under <https://www.uni->

ulm.de/fileadmin/website\_uni\_ulm/nawi.inst.251/Didactics/elekleit/html/index024.html, Besucht am 23.11.2020

- [65] M. Gajdo, A. Eichler, J. Hafner, *J. Phys. Condens. Matter* **2004**, 16, 1141–1164.
- [66] E. Antolini, J. R. C. Salgado, E. R. Gonzalez, *J. Electroanal. Chem.* **2005**, 580, 145–154.
- [67] T. Toda, H. Igarashi, H. Uchida, M. Watanabe, *J. Electrochem. Soc.* **1999**, 146, 3750.
- [68] V. R. Stamenkovic, B. Fowler, B. S. Mun, G. Wang, P. N. Ross, C. A. Lucas, N. M. Markovic, *Science (80-. )*. **2007**, 315, 493–497.
- [69] B. Han, C. E. Carlton, A. Kongkanand, R. S. Kukreja, B. R. Theobald, L. Gan, R. O'Malley, P. Strasser, F. T. Wagner, Y. Shao-Horn, *Energy Environ. Sci.* **2015**, 8, 258–266.
- [70] X. Cheng, Z. Shi, N. Glass, L. Zhang, J. Zhang, D. Song, Z.-S. Liu, H. Wang, J. Shen, *J. Power Sources* **2007**, 165, 739–756.
- [71] J. J. Baschuk, X. Li, *Int. J. Energy Res.* **2001**, 25, 695–713.
- [72] S. Gottesfeld, J. Pafford, *J. Electrochem. Soc.* **1988**, 135, 2651–2652.
- [73] J.-M. Le Canut, R. M. Abouatallah, D. A. Harrington, *J. Electrochem. Soc.* **2006**, 153, A857.
- [74] M. S. Masdar, T. Tsujiguchi, N. Nakagawa, *J. Power Sources* **2009**, 194, 610–617.
- [75] H. Liu, X. Liu, Y. Li, Y. Jia, Y. Tang, Y. Chen, *Nano Res.* **2016**, 9, 3494–3503.
- [76] L. Zou, J. Fan, Y. Zhou, C. Wang, J. Li, Z. Zou, H. Yang, *Nano Res.* **2015**, 8, 2777–2788.
- [77] F. Scheepers, A. Stähler, M. Stähler, M. Carmo, W. Lehnert, D. Stolten, *Coatings* **2018**, 8, 1–8.
- [78] N. Kumano, K. Kudo, A. Suda, Y. Akimoto, M. Ishii, H. Nakamura, *J. Power Sources* **2019**, 419, 219–228.
- [79] C. Welch, A. Labouriau, R. Hjelm, B. Orlor, C. Johnston, Y. S. Kim, *ACS Macro Lett.* **2012**, 1, 1403–1407.

- [80] T. Mabuchi, S.-F. Huang, T. Tokumasu, *Macromolecules* **2020**, *53*, 3273–3283.
- [81] Y. Singh, R. M. H. Khorasany, W. H. J. Kim, A. S. Alavijeh, E. Kjeang, R. K. N. D. Rajapakse, G. G. Wang, *Int. J. Hydrogen Energy* **2019**, *44*, 12057–12072.
- [82] S. Kim, M. Khandelwal, C. Chacko, M. M. Mench, *J. Electrochem. Soc.* **2009**, *156*, B99.
- [83] S. M. Kim, C. Y. Ahn, Y. H. Cho, S. Kim, W. Hwang, S. Jang, S. Shin, G. Lee, Y. E. Sung, M. Choi, *Sci. Rep.* **2016**, *6*, 1–7.
- [84] A. M. Affoune, A. Yamada, M. Umeda, *J. Power Sources* **2005**, *148*, 9–17.
- [85] T. T. Ngo, T. L. Yu, H. L. Lin, *J. Power Sources* **2013**, *225*, 293–303.
- [86] T. H. Kim, J. Y. Yi, C. Y. Jung, E. Jeong, S. C. Yi, *Int. J. Hydrogen Energy* **2017**, *42*, 478–485.
- [87] S. C. Thomas, X. Ren, S. Gottesfeld, *J. Electrochem. Soc.* **1999**, *146*, 4354–4359.
- [88] R. Subbaraman, D. Strmcnik, A. P. Paulikas, V. R. Stamenkovic, N. M. Markovic, *ChemPhysChem* **2010**, *11*, 2825–2833.
- [89] A. Sadeghi Alavijeh, M. A. Goulet, R. M. H. Khorasany, J. Ghataurah, C. Lim, M. Lauritzen, E. Kjeang, G. G. Wang, R. K. N. D. Rajapakse, *Fuel Cells* **2015**, *15*, 204–213.
- [90] K. A. Mauritz, R. B. Moore, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 4535–4586.
- [91] S. H. De Almeida, Y. Kawano, *J. Therm. Anal. Calorim.* **1999**, *58*, 569–577.
- [92] D. K. Paul, K. Karan, *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 1828–1835.
- [93] J. Li, X. Yang, H. Tang, M. Pan, *J. Memb. Sci.* **2010**, *361*, 38–42.
- [94] S. Vengatesan, E. Cho, H.-J. Kim, T.-H. Lim, *Korean J. Chem. Eng.* **2009**, *26*, 679–684.
- [95] O. Kwon, S. Wu, D.-M. Zhu, *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114*, 14989–14994.
- [96] C. M. Evans, M. R. Singh, N. A. Lynd, R. A. Segalman, *Macromolecules* **2015**, *48*, 3303–3309.
- [97] J. E. Hensley, J. D. Way, S. F. Dec, K. D. Abney, *J. Memb. Sci.* **2007**, *298*, 190–201.

- [98] C. Yin, Z. Wang, Y. Luo, J. Li, Y. Zhou, X. Zhang, H. Zhang, P. Fang, C. He, *J. Phys. Chem. Solids* **2018**, *120*, 71–78.
- [99] G. Gebel, *Polymer (Guildf)*. **2000**, *41*, 5829–5838.
- [100] R. B. Moore, C. R. Martin, *Anal. Chem.* **1986**, *58*, 2569–2570.
- [101] G. Gebel, P. Aldebert, M. Pineri, *Macromolecules* **1987**, *20*, 1425–1428.
- [102] H.-L. Lin, T. L. Yu, C.-H. Huang, T.-L. Lin, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **2005**, *43*, 3044–3057.
- [103] C.-H. Ma, T. L. Yu, H.-L. Lin, Y.-T. Huang, Y.-L. Chen, U.-S. Jeng, Y.-H. Lai, Y.-S. Sun, *Polymer (Guildf)*. **2009**, *50*, 1764–1777.
- [104] Y. S. Kim, C. F. Welch, R. P. Hjelm, N. H. Mack, A. Labouriau, E. B. Orlor, *Macromolecules* **2015**, *48*, 2161–2172.
- [105] J. H. Lee, G. Doo, S. H. Kwon, S. Choi, H.-T. Kim, S. G. Lee, *Sci. Rep.* **2018**, *8*, 10739.
- [106] J. Dai, X. Teng, Y. Song, J. Ren, *J. Memb. Sci.* **2017**, *522*, 56–67.
- [107] M. Breitwieser, T. Bayer, A. Büchler, R. Zengerle, S. M. Lyth, S. Thiele, *J. Power Sources* **2017**, *351*, 145–150.
- [108] P. Dimitrova, K. A. Friedrich, B. Vogt, U. Stimming, *J. Electroanal. Chem.* **2002**, *532*, 75–83.
- [109] S. Hu, M. Lozada-Hidalgo, F. C. Wang, A. Mishchenko, F. Schedin, R. R. Nair, E. W. Hill, D. W. Boukhvalov, M. I. Katsnelson, R. A. W. Dryfe, I. V. Grigorieva, H. A. Wu, A. K. Geim, *Nature* **2014**, *516*, 227–230.
- [110] S. Stankovich, D. A. Dikin, G. H. B. Dommett, K. M. Kohlhaas, E. J. Zimney, E. A. Stach, R. D. Piner, S. B. T. Nguyen, R. S. Ruoff, *Nature* **2006**, *442*, 282–286.
- [111] X. H. Yan, R. Wu, J. B. Xu, Z. Luo, T. S. Zhao, *J. Power Sources* **2016**, *311*, 188–194.
- [112] L. Sha Wang, A. Nan Lai, C. Xiao Lin, Q. Gen Zhang, A. Mei Zhu, Q. Lin Liu, *J. Memb. Sci.* **2015**, *492*, 58–66.
- [113] H. Zarrin, D. Higgins, Y. Jun, Z. Chen, M. Fowler, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 20774–20781.

- [114] B. G. Choi, Y. S. Huh, Y. C. Park, D. H. Jung, W. H. Hong, H. Park, *Carbon N. Y.* **2012**, 50, 5395–5402.
- [115] H. C. Chien, L. D. Tsai, C. P. Huang, C. Y. Kang, J. N. Lin, F. C. Chang, *Int. J. Hydrogen Energy* **2013**, 38, 13792–13801.
- [116] V. Parthiban, S. Akula, S. G. Peera, N. Islam, A. K. Sahu, *Energy & Fuels* **2016**, 30, 725–734.
- [117] J.-H. Wee, K.-Y. Lee, S. H. Kim, *J. Power Sources* **2007**, 165, 667–677.
- [118] K. Han, J. Lee, H. Kim, *Electrochim. Acta* **2006**, 52, 1697–1702.
- [119] F. Liu, C.-Y. Wang, *Electrochim. Acta* **2006**, 52, 1417–1425.
- [120] F. Scheepers, A. Stähler, M. Stähler, M. Carmo, W. Lehnert, D. Stolten, *J. Coatings Technol. Res.* **2019**, 16, 1213–1221.
- [121] A. Glusen, M. Muller, D. Stolten, *ECS Trans.* **2013**, 58, 1023–1029.
- [122] Y. C. Park, D. H. Kim, S. Lim, S. K. Kim, D. H. Peck, D. H. Jung, *Int. J. Hydrogen Energy* **2012**, 37, 4717–4727.
- [123] J. Halim, G. G. Scherer, M. Stamm, *Macromol. Chem. Phys.* **1994**, 195, 3783–3788.
- [124] G. S. Hwang, D. Y. Parkinson, A. Kusoglu, A. A. MacDowell, A. Z. Weber, *ACS Macro Lett.* **2013**, 2, 288–291.
- [125] M. Tsuda, N. B. Arboleda, H. Kasai, *Chem. Phys.* **2006**, 324, 393–397.
- [126] H.-G. Haubold, T. Vad, H. Jungbluth, P. Hiller, *Electrochim. Acta* **2001**, 46, 1559–1563.
- [127] S. S. Kocha, J. Deliang Yang, J. S. Yi, *AIChE J.* **2006**, 52, 1916–1925.
- [128] J. Mališ, P. Mazúr, M. Paidar, T. Bystron, K. Bouzek, *Int. J. Hydrogen Energy* **2016**, 41, 2177–2188.
- [129] M. S. Wilson, S. Gottesfeld, *J. Appl. Electrochem.* **1992**, 22, 1–7.
- [130] H. Tang, S. Wang, M. Pan, S. P. Jiang, Y. Ruan, *Electrochim. Acta* **2007**, 52, 3714–3718.
- [131] J. Chen, H. Liu, Y. A. Huang, Z. Yin, *J. Manuf. Process.* **2016**, 23, 175–182.
- [132] M. S. Saha, D. K. Paul, B. A. Peppley, K. Karan, *Electrochem. commun.* **2010**,



- 12, 410–413.
- [133] M. Breitwieser, M. Klingele, S. Vierrath, R. Zengerle, S. Thiele, *Adv. Energy Mater.* **2018**, 8, DOI 10.1002/aenm.201701257.
  - [134] D. C. Huang, P. J. Yu, F. J. Liu, S. L. Huang, K. L. Hsueh, Y. C. Chen, C. H. Wu, W. C. Chang, F. H. Tsau, *Int. J. Electrochem. Sci.* **2011**, 6, 2551–2565.
  - [135] K. Wippermann, R. Elze, C. Wannek, H. Echsler, D. Stolten, *J. Power Sources* **2013**, 228, 57–67.
  - [136] T. V Reshetenko, H. Kim, U. Krewer, H. Kweon, *Fuel Cells* **2007**, 7, 238–245.
  - [137] S. Thanasilp, M. Hunsom, *Fuel* **2010**, 89, 3847–3852.
  - [138] L. Sun, R. Ran, Z. Shao, *Int. J. Hydrogen Energy* **2010**, 35, 2921–2925.
  - [139] R. Engle, *J. Fuel Cell Sci. Technol.* **2012**, 9, DOI 10.1115/1.4004462.
  - [140] Y. Shi, Z. Lu, L. Guo, C. Yan, *Int. J. Hydrogen Energy* **2017**, 42, 26183–26191.
  - [141] I.-S. Park, W. Li, A. Manthiram, *J. Power Sources* **2010**, 195, 7078–7082.
  - [142] M. Klingele, M. Breitwieser, R. Zengerle, S. Thiele, *J. Mater. Chem. A* **2015**, 3, 11239–11245.
  - [143] T. Bayer, H. C. Pham, K. Sasaki, S. M. Lyth, *J. Power Sources* **2016**, 327, 319–326.
  - [144] M. Stähler, A. Stähler, F. Scheepers, M. Carmo, D. Stolten, *Int. J. Hydrogen Energy* **2019**, 44, 7053–7058.
  - [145] F. W. Küster, A. Thiel, A. Ruland, U. Ruland, *Rechentafeln Für Die Chemische Analytik*, De Gruyter, **2011**.
  - [146] J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicke, *Schwingungsspektroskopie. Eine Einführung.*, Thieme, Wissenschaft, **1988**.
  - [147] E. Pretsch, P. Bühlmann, M. Badertscher, *Structure Determination of Organic Compounds: Tables of Spectral Data*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2009**.
  - [148] A. Ohma, K. Shinohara, A. Iiyama, T. Yoshida, A. Daimaru, *ECS Trans.* **2019**, 41, 775–784.
  - [149] S. Alinejad, M. Inaba, J. Schröder, J. Du, J. Quinson, A. Zana, M. Arenz, *J. Phys.*

- [150] F. E. Hizir, S. O. Ural, E. C. Kumbur, M. M. Mench, *J. Power Sources* **2010**, *195*, 3463–3471.
- [151] C.-Y. Jung, W.-J. Kim, S.-C. Yi, *Int. J. Hydrogen Energy* **2012**, *37*, 18446–18454.
- [152] G. Li, P. G. Pickup, *J. Electrochem. Soc.* **2003**, *150*, C745.
- [153] E. Passalacqua, F. Lufrano, G. Squadrito, A. Patti, L. Giorgi, *Electrochim. Acta* **2001**, *46*, 799–805.
- [154] S. J. Lee, S. Mukerjee, J. McBreen, Y. W. Rho, Y. T. Kho, T. H. Lee, *Electrochim. Acta* **1998**, *43*, 3693–3701.
- [155] C. A. Rice, P. Urchaga, A. O. Pistono, B. W. McFerrin, B. T. McComb, J. Hu, *J. Electrochem. Soc.* **2015**, *162*, F1175–F1180.
- [156] M. Łukaszewski, *Int. J. Electrochem. Sci.* **2016**, *11*, 4442–4469.
- [157] S. Moniri, T. Van Cleve, S. Linic, *J. Catal.* **2017**, *345*, 1–10.
- [158] J. Ding, S. Ji, H. Wang, J. Key, D. J. L. Brett, R. Wang, *J. Power Sources* **2018**, *374*, 48–54.
- [159] F. Hasché, M. Oezaslan, P. Strasser, *J. Electrochem. Soc.* **2011**, *159*, B24–B33.
- [160] S. Du, Y. Lu, S. K. Malladi, Q. Xu, R. Steinberger-Wilckens, *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 692–698.
- [161] V. Sahu, S. Shekhar, P. Ahuja, G. Gupta, S. K. Singh, R. K. Sharma, G. Singh, *RSC Adv.* **2013**, *3*, 3917.
- [162] A. S. Arico', V. Antonucci, M. Minutoli, N. Giordano, *Carbon N. Y.* **1989**, *27*, 337–347.
- [163] J. T. Mueller, P. M. Urban, *J. Power Sources* **1998**, *75*, 139–143.
- [164] J. T. Müller, P. M. Urban, W. F. Hölderich, *J. Power Sources* **1999**, *84*, 157–160.
- [165] T. E. Springer, *J. Electrochem. Soc.* **1996**, *143*, 587.
- [166] "Basics of Electrochemical Impedance Spectroscopy," can be found under <https://www.gamry.com/application-notes/EIS/basics-of-electrochemical-impedance-spectroscopy/>, Besucht am 23.11.2020
- [167] X. Wu, *J. Electrochem. Soc.* **1999**, *146*, 1847.

- [168] C. Y. Du, T. S. Zhao, C. Xu, *J. Power Sources* **2007**, *167*, 265–271.
- [169] C. di Paola, F. Baletto, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 7701.
- [170] V. Baglio, A. Stassi, F. V. Matera, A. Di Blasi, V. Antonucci, A. S. Aricò, *J. Power Sources* **2008**, *180*, 797–802.
- [171] I. H. Hafez, M. R. Berber, T. Fujigaya, N. Nakashima, *Sci. Rep.* **2015**, *4*, 6295.
- [172] R. N. Carter, S. S. Kocha, F. Wagner, M. Fay, H. A. Gasteiger, *ECS Trans.* **2019**, *11*, 403–410.
- [173] K. A. Kuttiyiel, K. Sasaki, Y. Choi, D. Su, P. Liu, R. R. Adzic, *Nano Lett.* **2012**, *12*, 6266–6271.
- [174] L. Dubau, J. Nelayah, T. Asset, R. Chattot, F. Maillard, *ACS Catal.* **2017**, *7*, 3072–3081.
- [175] L. Yang, M. B. Vukmirovic, D. Su, K. Sasaki, J. A. Herron, M. Mavrikakis, S. Liao, R. R. Adzic, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 1748–1753.
- [176] M. Li, P. Liu, R. R. Adzic, *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 3480–3485.
- [177] T. Toda, H. Igarashi, M. Watanabe, *J. Electroanal. Chem.* **1999**, *460*, 258–262.
- [178] R. Chattot, T. Asset, P. Bordet, J. Drnec, L. Dubau, F. Maillard, *ACS Catal.* **2017**, *7*, 398–408.
- [179] H. L. Wittern, Investigation into PtNi Nanoparticles as Electrocatalyst for the Methanol Oxidation Reaction, **2015**.
- [180] P. Strasser, *Chemie Ing. Tech.* **2009**, *81*, 573–580.
- [181] J. Wu, X. Z. Yuan, J. J. Martin, H. Wang, J. Zhang, J. Shen, S. Wu, W. Merida, *J. Power Sources* **2008**, *184*, 104–119.
- [182] L. Vegard, *Zeitschrift für Phys.* **1921**, *5*, 17–26.
- [183] T.-Y. Jeon, S. K. Kim, N. Pinna, A. Sharma, J. Park, S. Y. Lee, H. C. Lee, S.-W. Kang, H.-K. Lee, H. H. Lee, *Chem. Mater.* **2016**, *28*, 1879–1887.
- [184] P. Yang, X. Yuan, H. Hu, Y. Liu, H. Zheng, D. Yang, L. Chen, M. Cao, Y. Xu, Y. Min, Y. Li, Q. Zhang, *Adv. Funct. Mater.* **2018**, *28*, 1–8.
- [185] S. C. Zignani, V. Baglio, D. Sebastián, T. A. Rocha, E. R. Gonzalez, A. S. Aricò, *J. Electroanal. Chem.* **2016**, *763*, 10–17.

- [186] H. A. Gasteiger, S. S. Kocha, B. Sompalli, F. T. Wagner, *Appl. Catal. B Environ.* **2005**, 56, 9–35.
- [187] P. T. Yu, W. Gu, R. Makharia, F. T. Wagner, H. A. Gasteiger, *ECS Trans.* **2019**, 3, 797–809.
- [188] C. A. Reiser, L. Bregoli, T. W. Patterson, S. Y. Jung, J. D. Yang, M. L. Perry, T. D. Jarvi, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2005**, 8, A273–A276.
- [189] O. Reid, F. S. Saleh, E. B. Easton, *Electrochim. Acta* **2013**, 114, 278–284.
- [190] Y. Shao, G. Yin, Y. Gao, *J. Power Sources* **2007**, 171, 558–566.
- [191] J. Choi, J.-H. Jang, C.-W. Roh, S. Yang, J. Kim, J. Lim, S. J. Yoo, H. Lee, *Appl. Catal. B Environ.* **2018**, 225, 530–537.
- [192] N. Hodnik, M. Zorko, M. Bele, S. Hočevar, M. Gabersček, *J. Phys. Chem. C* **2012**, 116, 21326–21333.
- [193] B. M. Leonard, Q. Zhou, D. Wu, F. J. DiSalvo, *Chem. Mater.* **2011**, 23, 1136–1146.
- [194] W. Huang, Q. Hua, T. Cao, *Catal. Letters* **2014**, 144, 1355–1369.
- [195] H. Yang, Y. Tang, S. Zou, *Electrochem. commun.* **2014**, 38, 134–137.
- [196] A. Wittstock, V. Zielasek, J. Biener, C. M. Friend, M. Baumer, *Science (80-. )*. **2010**, 327, 319–322.
- [197] W. Reutemann, H. Kieczka, in *Ullmann's Encycl. Ind. Chem.*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, **2000**.
- [198] N. Wagner, E. Gülzow, *J. Power Sources* **2004**, 127, 341–347.
- [199] H. S. Chu, C. P. Wang, W. C. Liao, W. M. Yan, *J. Power Sources* **2006**, 159, 1071–1077.
- [200] J. J. Spivey, *Chem. Eng. Commun.* **1991**, 110, 123–142.
- [201] M. Xu, J. H. Lunsford, D. W. Goodman, A. Bhattacharyya, *Appl. Catal. A Gen.* **1997**, 149, 289–301.
- [202] S. S. Akarmazyan, P. Panagiotopoulou, A. Kambolis, C. Papadopoulou, D. I. Kondarides, *Appl. Catal. B Environ.* **2014**, 145, 136–148.
- [203] K. W. Jun, H. S. Lee, H. S. Roh, S. E. Park, *Bull. Korean Chem. Soc.* **2002**, 23,

803–806.

- [204] M. Ludvigsson, J. Lindgren, J. Tegenfeldt, *J. Electrochem. Soc.* **2000**, *147*, 1303.
- [205] Z. Siroma, N. Fujiwara, T. Ioroi, S. Yamazaki, K. Yasuda, Y. Miyazaki, *J. Power Sources* **2004**, *126*, 41–45.
- [206] P. Choi, N. H. Jalani, R. Datta, *J. Electrochem. Soc.* **2005**, *152*, E123.
- [207] Y. S. Kim, B. S. Pivovar, *J. Electrochem. Soc.* **2010**, *157*, B1616.
- [208] FuelCellStore, “Nafion™ N115, N117, N1110 Ion Exchange Materials,” can be found under <https://www.fuelcellstore.com/spec-sheets/chemours-nafion-115-117-1110-spec-sheet.pdf>, Besucht am 23.11.2020
- [209] H. Chen, J. D. Snyder, Y. A. Elabd, *Macromolecules* **2008**, *41*, 128–135.
- [210] C. A. Schiller, F. Richter, E. Gülzow, N. Wagner, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, *3*, 374–378.
- [211] S. Slade, S. A. Campbell, T. R. Ralph, F. C. Walsh, *J. Electrochem. Soc.* **2002**, DOI 10.1149/1.1517281.
- [212] P. Holzapfel, M. Bühler, C. Van Pham, F. Hegge, T. Böhm, D. McLaughlin, M. Breitwieser, S. Thiele, *Electrochem. commun.* **2020**, *110*, 106640.
- [213] H.-Y. Jung, J. W. Kim, *Int. J. Hydrogen Energy* **2012**, *37*, 12580–12585.
- [214] Y. Luan, Y. Zhang, H. Zhang, L. Li, H. Li, Y. Liu, *J. Appl. Polym. Sci.* **2008**, *107*, 396–402.
- [215] K. A. Page, K. M. Cable, R. B. Moore, *Macromolecules* **2005**, *38*, 6472–6484.
- [216] N. Singhal, A. Datta, *J. Phys. Chem. B* **2015**, *119*, 2395–2403.
- [217] F. M. Collette, C. Lorentz, G. Gebel, F. Thominette, *J. Memb. Sci.* **2009**, *330*, 21–29.
- [218] H. P. Latscha, U. Kazmaier, H. A. Klein, *Organische Chemie*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2008**.
- [219] F. M. Collette, F. Thominette, H. Mendil-Jakani, G. Gebel, *J. Memb. Sci.* **2013**, *435*, 242–252.
- [220] Z. Liang, W. Chen, J. Liu, S. Wang, Z. Zhou, W. Li, G. Sun, Q. Xin, *J. Memb. Sci.* **2004**, *233*, 39–44.

- [221] J. C. Watts, P. A. Larson, in *Kirk-Othmer Encycl. Chem. Technol.*, John Wiley & Sons, Inc., **2002**.
- [222] D. L. Comins, S. P. Joseph, in *Encycl. Reagents Org. Synth.*, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, **2001**, pp. 545–574.
- [223] A. P. Krapcho, A. Porcheddu, G. Giacomelli, in *Encycl. Reagents Org. Synth.*, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, **2004**, pp. 825–830.
- [224] K. D. Kreuer, *J. Memb. Sci.* **2001**, 185, 29–39.
- [225] T. E. Springer, *J. Electrochem. Soc.* **1991**, 138, 2334.
- [226] S. Ben Jadi, A. El Guerra, E. A. Bazzoui, R. Wang, J. I. Martins, M. Bazzoui, *J. Solid State Electrochem.* **2019**, 23, 2423–2433.
- [227] C. Simari, A. Enotiadis, C. Lo Vecchio, V. Baglio, L. Coppola, I. Nicotera, *J. Memb. Sci.* **2020**, 599, 117858.
- [228] S. K. Dae, H. S. Kwang, B. P. Ho, M. L. Young, *Macromol. Res.* **2004**, 12, 413–421.
- [229] A. Yu, I. Roes, A. Davies, Z. Chen, *Appl. Phys. Lett.* **2010**, 96, 1–4.
- [230] E. Fermi, *Zeitschrift für Phys.* **1926**, 36, 902–912.

## 10 Anhang

### Anhang 1 Kalibrierdaten Mass-Flow-Controller Teststand 1.

| V<br>(Sollwert)<br>in<br>L/min | V<br>(Istwert) in<br>L/min | V<br>(Normbed., :1,07) | V(Soll) /<br>V (Ist) | V<br>(Istwert)<br>in<br>L/min | V<br>(Normbed., :1,07) | V(Soll)<br>/ V (Ist) | Mittelwert<br>V<br>(Normbed., :1,07) |
|--------------------------------|----------------------------|------------------------|----------------------|-------------------------------|------------------------|----------------------|--------------------------------------|
| 0                              | 0                          | 0                      | 0                    | 0                             | 0                      | 0                    | 0                                    |
| 0,03                           | 0,036                      | 0,034                  | 0,892                | 0,036                         | 0,034                  | 0,892                | 0,034                                |
| 0,08                           | 0,086                      | 0,080                  | 0,995                | 0,086                         | 0,080                  | 0,995                | 0,080                                |
| 0,13                           | 0,136                      | 0,127                  | 1,023                | 0,136                         | 0,127                  | 1,023                | 0,127                                |
| 0,18                           | 0,186                      | 0,174                  | 1,035                | 0,186                         | 0,174                  | 1,035                | 0,174                                |
| 0,23                           | 0,236                      | 0,221                  | 1,043                | 0,236                         | 0,221                  | 1,043                | 0,221                                |
| 0,28                           | 0,287                      | 0,268                  | 1,044                | 0,287                         | 0,268                  | 1,044                | 0,268                                |
| 0,33                           | 0,338                      | 0,316                  | 1,045                | 0,338                         | 0,316                  | 1,045                | 0,316                                |
| 0,42                           | 0,429                      | 0,401                  | 1,048                | 0,429                         | 0,401                  | 1,048                | 0,401                                |
| 0,51                           | 0,520                      | 0,486                  | 1,049                | 0,52                          | 0,486                  | 1,049                | 0,486                                |
| 0,6                            | 0,611                      | 0,571                  | 1,051                | 0,611                         | 0,571                  | 1,051                | 0,571                                |
| 0,65                           | 0,663                      | 0,620                  | 1,049                | 0,662                         | 0,619                  | 1,051                | 0,619                                |

**Anhang 2 Kalibrierdaten Mass-Flow-Controller Teststand 2**

| <b>V<br/>(Sollwert) in<br/>L/min</b> | <b>V<br/>(Istwert)<br/>in<br/>L/min</b> | <b>V<br/>(Normbed.,<br/>:1,07)</b> | <b>V(Soll)<br/>/ V<br/>(Ist)</b> | <b>V<br/>(Istwert)<br/>in<br/>L/min</b> | <b>V<br/>(Normbed.,<br/>:1,07)</b> | <b>V(Soll)<br/>/ V<br/>(Ist)</b> | <b>Mittelwert V<br/>(Normbed.,<br/>:1,07)</b> |
|--------------------------------------|-----------------------------------------|------------------------------------|----------------------------------|-----------------------------------------|------------------------------------|----------------------------------|-----------------------------------------------|
| 0                                    | 0                                       | 0                                  | 0                                | 0                                       | 0                                  | 0                                | 0                                             |
| 0,08                                 | 0,059                                   | 0,055                              | 1,451                            | 0,059                                   | 0,055                              | 1,451                            | 0,055                                         |
| 0,13                                 | 0,099                                   | 0,093                              | 1,405                            | 0,099                                   | 0,093                              | 1,405                            | 0,093                                         |
| 0,18                                 | 0,139                                   | 0,130                              | 1,386                            | 0,139                                   | 0,130                              | 1,386                            | 0,130                                         |
| 0,23                                 | 0,180                                   | 0,168                              | 1,367                            | 0,18                                    | 0,168                              | 1,367                            | 0,168                                         |
| 0,28                                 | 0,220                                   | 0,206                              | 1,362                            | 0,22                                    | 0,206                              | 1,362                            | 0,206                                         |
| 0,33                                 | 0,261                                   | 0,244                              | 1,353                            | 0,261                                   | 0,244                              | 1,353                            | 0,244                                         |
| 0,42                                 | 0,333                                   | 0,311                              | 1,350                            | 0,333                                   | 0,311                              | 1,350                            | 0,311                                         |
| 0,51                                 | 0,406                                   | 0,379                              | 1,344                            | 0,406                                   | 0,379                              | 1,344                            | 0,379                                         |
| 0,6                                  | 0,479                                   | 0,448                              | 1,340                            | 0,479                                   | 0,448                              | 1,340                            | 0,448                                         |
| 0,65                                 | 0,520                                   | 0,486                              | 1,338                            | 0,52                                    | 0,486                              | 1,338                            | 0,486                                         |



**Anhang 3 Kalibrierdaten Mass-Flow-Controller Teststand 4.**

| <b>V<br/>(Sollwert) in<br/>L/min</b> | <b>V<br/>(Istwert) in<br/>L/min</b> | <b>V<br/>(Normbed., :<br/>1,07)</b> | <b>V<br/>(Soll) /<br/>V<br/>(Ist<br/>)</b> | <b>V<br/>(Istwert) in<br/>L/min</b> | <b>V<br/>(Normbed., :<br/>1,07)</b> | <b>V<br/>(Soll) /<br/>V<br/>(Ist<br/>)</b> | <b>Mittelwert V<br/>(Normbed., :<br/>1,07)</b> |
|--------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|--------------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|--------------------------------------------|------------------------------------------------|
| 0                                    | 0                                   | 0                                   | 0                                          | 0                                   | 0                                   | 0                                          | 0                                              |
| 0,03                                 | 0,033                               | 0,031                               | 0,973                                      | 0,034                               | 0,032                               | 0,944                                      | 0,031                                          |
| 0,08                                 | 0,084                               | 0,079                               | 1,019                                      | 0,085                               | 0,079                               | 1,007                                      | 0,079                                          |
| 0,13                                 | 0,135                               | 0,126                               | 1,030                                      | 0,136                               | 0,127                               | 1,023                                      | 0,127                                          |
| 0,18                                 | 0,187                               | 0,175                               | 1,030                                      | 0,187                               | 0,175                               | 1,030                                      | 0,175                                          |
| 0,23                                 | 0,239                               | 0,223                               | 1,030                                      | 0,239                               | 0,223                               | 1,030                                      | 0,223                                          |
| 0,28                                 | 0,29                                | 0,271                               | 1,033                                      | 0,291                               | 0,272                               | 1,030                                      | 0,271                                          |
| 0,33                                 | 0,343                               | 0,321                               | 1,029                                      | 0,343                               | 0,321                               | 1,029                                      | 0,321                                          |
| 0,42                                 | 0,436                               | 0,407                               | 1,031                                      | 0,436                               | 0,407                               | 1,031                                      | 0,407                                          |
| 0,51                                 | 0,53                                | 0,495                               | 1,030                                      | 0,53                                | 0,495                               | 1,030                                      | 0,495                                          |
| 0,6                                  | 0,623                               | 0,582                               | 1,030                                      | 0,623                               | 0,582                               | 1,030                                      | 0,582                                          |
| 0,65                                 | 0,675                               | 0,631                               | 1,030                                      | 0,675                               | 0,631                               | 1,030                                      | 0,631                                          |

**Anhang 4 Kalibrierdaten Mass-Flow-Controller Teststand 5 Zelle 1.**

| <b>V<br/>(Soll<br/>wert)<br/>in<br/>L/min</b> | <b>V<br/>(Istwe<br/>rt) in<br/>L/min</b> | <b>V<br/>(Normbed.<br/>, :1,07)</b> | <b>V(Soll)<br/>/ V (Ist)</b> | <b>V<br/>(Istwe<br/>rt) in<br/>L/min</b> | <b>V<br/>(Normbe<br/>d., :1,07)</b> | <b>V(Soll)<br/>/ V (Ist)</b> | <b>Mittelwert<br/>V<br/>(Normbed.<br/>, :1,07)</b> |
|-----------------------------------------------|------------------------------------------|-------------------------------------|------------------------------|------------------------------------------|-------------------------------------|------------------------------|----------------------------------------------------|
| 0                                             | 0                                        | 0                                   | 0                            | 0                                        | 0                                   | 0                            | 0                                                  |
| 0,03                                          | 0,036                                    | 0,034                               | 0,892                        | 0,035                                    | 0,033                               | 0,917                        | 0,033                                              |
| 0,08                                          | 0,089                                    | 0,083                               | 0,962                        | 0,089                                    | 0,083                               | 0,962                        | 0,083                                              |
| 0,13                                          | 0,142                                    | 0,133                               | 0,980                        | 0,142                                    | 0,133                               | 0,980                        | 0,133                                              |
| 0,18                                          | 0,194                                    | 0,181                               | 0,993                        | 0,195                                    | 0,182                               | 0,988                        | 0,182                                              |
| 0,23                                          | 0,247                                    | 0,231                               | 0,996                        | 0,248                                    | 0,232                               | 0,992                        | 0,231                                              |
| 0,28                                          | 0,3                                      | 0,280                               | 0,999                        | 0,3                                      | 0,280                               | 0,999                        | 0,280                                              |
| 0,33                                          | 0,353                                    | 0,330                               | 1,000                        | 0,353                                    | 0,330                               | 1,000                        | 0,330                                              |
| 0,42                                          | 0,448                                    | 0,419                               | 1,003                        | 0,448                                    | 0,419                               | 1,003                        | 0,419                                              |
| 0,51                                          | 0,543                                    | 0,507                               | 1,005                        | 0,544                                    | 0,508                               | 1,003                        | 0,508                                              |
| 0,6                                           | 0,638                                    | 0,596                               | 1,006                        | 0,638                                    | 0,596                               | 1,006                        | 0,596                                              |
| 0,65                                          | 0,691                                    | 0,646                               | 1,007                        | 0,691                                    | 0,646                               | 1,007                        | 0,646                                              |

**Anhang 5 Kalibrierdaten Mass-Flow-Controller Teststand 5 Zelle 2.**

| <b>V<br/>(Soll<br/>wert)<br/>in<br/>L/min</b> | <b>V<br/>(Istwe<br/>rt) in<br/>L/min</b> | <b>V<br/>(Normbed.<br/>, :1,07)</b> | <b>V(Soll)<br/>/ V (Ist)</b> | <b>V<br/>(Istwe<br/>rt) in<br/>L/min</b> | <b>V<br/>(Normbe<br/>d., :1,07)</b> | <b>V(Soll)<br/>/ V (Ist)</b> | <b>Mittelwert<br/>V<br/>(Normbed.<br/>, :1,07)</b> |
|-----------------------------------------------|------------------------------------------|-------------------------------------|------------------------------|------------------------------------------|-------------------------------------|------------------------------|----------------------------------------------------|
| 0                                             | 0                                        | 0                                   | 0                            | 0                                        | 0                                   | 0                            | 0                                                  |
| 0,03                                          | 0,032                                    | 0,030                               | 1,003                        | 0,032                                    | 0,030                               | 1,003                        | 0,030                                              |
| 0,08                                          | 0,085                                    | 0,079                               | 1,007                        | 0,085                                    | 0,079                               | 1,007                        | 0,079                                              |
| 0,13                                          | 0,138                                    | 0,129                               | 1,008                        | 0,138                                    | 0,129                               | 1,008                        | 0,129                                              |
| 0,18                                          | 0,191                                    | 0,179                               | 1,008                        | 0,191                                    | 0,179                               | 1,008                        | 0,179                                              |
| 0,23                                          | 0,244                                    | 0,228                               | 1,009                        | 0,244                                    | 0,228                               | 1,009                        | 0,228                                              |
| 0,28                                          | 0,297                                    | 0,278                               | 1,009                        | 0,297                                    | 0,278                               | 1,009                        | 0,278                                              |
| 0,33                                          | 0,350                                    | 0,327                               | 1,009                        | 0,35                                     | 0,327                               | 1,009                        | 0,327                                              |
| 0,42                                          | 0,445                                    | 0,416                               | 1,010                        | 0,445                                    | 0,416                               | 1,010                        | 0,416                                              |
| 0,51                                          | 0,541                                    | 0,506                               | 1,009                        | 0,541                                    | 0,506                               | 1,009                        | 0,506                                              |
| 0,6                                           | 0,635                                    | 0,593                               | 1,011                        | 0,636                                    | 0,594                               | 1,009                        | 0,594                                              |
| 0,65                                          | 0,690                                    | 0,645                               | 1,008                        | 0,689                                    | 0,644                               | 1,009                        | 0,644                                              |

**Anhang 6 Kalibrierdaten Mass-Flow-Controller Teststand 5 Zelle 3.**

| <b>V<br/>(Soll<br/>wert)<br/>in<br/>L/min</b> | <b>V<br/>(Istwe<br/>rt) in<br/>L/min</b> | <b>V<br/>(Normbed.<br/>, :1,07)</b> | <b>V(Soll)<br/>/ V (Ist)</b> | <b>V<br/>(Istwe<br/>rt) in<br/>L/min</b> | <b>V<br/>(Normbe<br/>d., :1,07)</b> | <b>V(Soll)<br/>/ V (Ist)</b> | <b>Mittelwert<br/>V<br/>(Normbed.<br/>, :1,07)</b> |
|-----------------------------------------------|------------------------------------------|-------------------------------------|------------------------------|------------------------------------------|-------------------------------------|------------------------------|----------------------------------------------------|
| 0                                             | 0                                        | 0                                   | 0                            | 0                                        | 0                                   | 0                            | 0                                                  |
| 0,03                                          | 0,044                                    | 0,041                               | 0,730                        | 0,044                                    | 0,041                               | 0,730                        | 0,041                                              |
| 0,08                                          | 0,097                                    | 0,091                               | 0,882                        | 0,098                                    | 0,092                               | 0,873                        | 0,091                                              |
| 0,13                                          | 0,149                                    | 0,139                               | 0,934                        | 0,150                                    | 0,140                               | 0,927                        | 0,140                                              |
| 0,18                                          | 0,202                                    | 0,189                               | 0,953                        | 0,203                                    | 0,190                               | 0,949                        | 0,189                                              |
| 0,23                                          | 0,255                                    | 0,238                               | 0,965                        | 0,256                                    | 0,239                               | 0,961                        | 0,239                                              |
| 0,28                                          | 0,308                                    | 0,288                               | 0,973                        | 0,309                                    | 0,289                               | 0,970                        | 0,288                                              |
| 0,33                                          | 0,361                                    | 0,337                               | 0,978                        | 0,362                                    | 0,338                               | 0,975                        | 0,338                                              |
| 0,42                                          | 0,456                                    | 0,426                               | 0,986                        | 0,456                                    | 0,426                               | 0,986                        | 0,426                                              |
| 0,51                                          | 0,551                                    | 0,515                               | 0,990                        | 0,552                                    | 0,516                               | 0,989                        | 0,515                                              |
| 0,6                                           | 0,646                                    | 0,604                               | 0,994                        | 0,647                                    | 0,605                               | 0,992                        | 0,604                                              |
| 0,65                                          | 0,699                                    | 0,653                               | 0,995                        | 0,700                                    | 0,654                               | 0,994                        | 0,654                                              |

**Anhang 7 Kalibrierdaten der Schlauchpumpe für Methanol-Lösung Teststand 1 Zelle 1.**

| <b>DZ</b> | <b>Methanolfluss</b> | <b>Differenz</b> | <b>Zeit</b>     | <b>Zeit</b>          | <b>Zeit</b>            |
|-----------|----------------------|------------------|-----------------|----------------------|------------------------|
|           | <b>g</b>             | <b>g</b>         | <b>hh:mm:ss</b> | <b>Dezimal<br/>h</b> | <b>Dezimal<br/>min</b> |
| 5         | 5,886                | -                | 00:05:00        | 0,08                 | 5                      |
| 10        | 11,723               | 5,837            | 00:05:00        | 0,08                 | 5                      |
| 15        | 17,249               | 5,526            | 00:05:00        | 0,08                 | 5                      |
| 20        | 22,8265              | 5,5775           | 00:05:00        | 0,08                 | 5                      |
| 25        | 28,473               | 5,6465           | 00:05:00        | 0,08                 | 5                      |
| 30        | 34,113               | 5,64             | 00:05:00        | 0,08                 | 5                      |
| 35        | 39,365               | 5,252            | 00:05:00        | 0,08                 | 5                      |
| 40        | 45,111               | 5,746            | 00:05:00        | 0,08                 | 5                      |

**Anhang 8 Kalibrierdaten der Schlauchpumpe für Methanol-Lösung Teststand 1 Zelle 2.**

| <b>DZ</b> | <b>Methanolfluss</b> | <b>Differenz</b> | <b>Zeit</b>  | <b>Zeit</b>          | <b>Zeit</b>            |
|-----------|----------------------|------------------|--------------|----------------------|------------------------|
|           | <b>g</b>             | <b>g</b>         | <b>MM:SS</b> | <b>Dezimal<br/>h</b> | <b>Dezimal<br/>min</b> |
| 5         | 5,672                | -                | 00:05:00     | 0,08                 | 5                      |
| 10        | 11,114               | 5,442            | 00:05:00     | 0,08                 | 5                      |
| 15        | 16,143               | 5,029            | 00:05:00     | 0,08                 | 5                      |
| 20        | 21,652               | 5,509            | 00:05:00     | 0,08                 | 5                      |
| 25        | 27,155               | 5,503            | 00:05:00     | 0,08                 | 5                      |
| 30        | 35,278               | 8,123            | 00:05:30     | 0,09                 | 5,5                    |
| 35        | 37,506               | 2,228            | 00:05:00     | 0,08                 | 5                      |
| 40        | 42,344               | 4,838            | 00:05:00     | 0,08                 | 5                      |

**Anhang 9 Kalibrierdaten der Schlauchpumpe für Methanol-Lösung Teststand 1 Zelle 3.**

| <b>DZ</b> | <b>Methanolfloss</b> | <b>Differenz</b> | <b>Zeit</b>  | <b>Zeit</b>          | <b>Zeit</b>            |
|-----------|----------------------|------------------|--------------|----------------------|------------------------|
|           | <b>g</b>             | <b>g</b>         | <b>MM:SS</b> | <b>Dezimal<br/>h</b> | <b>Dezimal<br/>min</b> |
| 5         | 5,671                | -                | 00:05:00     | 0,08                 | 5                      |
| 10        | 10,939               | 5,268            | 00:05:00     | 0,08                 | 5                      |
| 15        | 16,007               | 5,068            | 00:05:00     | 0,08                 | 5                      |
| 20        | 21,0875              | 5,0805           | 00:05:00     | 0,08                 | 5                      |
| 25        | 26,124               | 5,0365           | 00:05:00     | 0,08                 | 5                      |
| 30        | 30,647               | 4,523            | 00:05:00     | 0,08                 | 5                      |
| 35        | 35,842               | 5,195            | 00:05:00     | 0,08                 | 5                      |
| 40        | 44,471               | 8,629            | 00:05:30     | 0,09                 | 5,5                    |

**Anhang 10 Kalibrierdaten der Schlauchpumpe für Methanol-Lösung Teststand 2.**

| <b>DZ</b> | <b>Methanolfloss</b> | <b>Differenz</b> | <b>Zeit</b>  | <b>Zeit</b>          | <b>Zeit</b>            |
|-----------|----------------------|------------------|--------------|----------------------|------------------------|
|           | <b>g</b>             | <b>g</b>         | <b>MM:SS</b> | <b>Dezimal<br/>h</b> | <b>Dezimal<br/>min</b> |
| 5         | 4,238                | -                | 00:05:00     | 0,08                 | 5                      |
| 10        | 7,982                | 3,744            | 00:05:00     | 0,08                 | 5                      |
| 15        | 12,39                | 4,408            | 00:05:00     | 0,08                 | 5                      |
| 20        | 16,158               | 3,768            | 00:05:00     | 0,08                 | 5                      |
| 25        | 20,261               | 4,103            | 00:05:00     | 0,08                 | 5                      |
| 30        | 23,831               | 3,57             | 00:05:00     | 0,08                 | 5                      |
| 35        | 28,115               | 4,284            | 00:05:00     | 0,08                 | 5                      |
| 40        | 31,726               | 3,611            | 00:05:00     | 0,08                 | 5                      |

**Anhang 11 Kalibrierdaten der Schlauchpumpe für Methanol-Lösung Teststand 4.**

| <b>DZ</b> | <b>Methanolfloss</b> | <b>Differenz</b> | <b>Zeit</b>  | <b>Zeit</b>          | <b>Zeit</b>            |
|-----------|----------------------|------------------|--------------|----------------------|------------------------|
|           | <b>g</b>             | <b>g</b>         | <b>MM:SS</b> | <b>Dezimal<br/>h</b> | <b>Dezimal<br/>min</b> |
| 5         | 4,515                | -                | 00:05:00     | 0,08                 | 5                      |
| 10        | 8,777                | 4,262            | 00:05:00     | 0,08                 | 5                      |
| 15        | 12,882               | 4,105            | 00:05:00     | 0,08                 | 5                      |
| 20        | 16,8905              | 4,0085           | 00:05:00     | 0,08                 | 5                      |
| 25        | 20,86                | 3,9695           | 00:05:00     | 0,08                 | 5                      |
| 30        | 24,767               | 3,907            | 00:05:00     | 0,08                 | 5                      |
| 35        | 28,483               | 3,716            | 00:05:00     | 0,08                 | 5                      |
| 40        | 32,394               | 3,911            | 00:05:00     | 0,08                 | 5                      |

**Anhang 12 Kalibrierdaten der Schlauchpumpe für Methanol-Lösung Teststand 5 Zelle 1.**

| <b>DZ</b> | <b>Methanolfloss</b> | <b>Differenz</b> | <b>Zeit</b>     | <b>Zeit</b>          | <b>Zeit</b>            |
|-----------|----------------------|------------------|-----------------|----------------------|------------------------|
|           | <b>g</b>             | <b>g</b>         | <b>hh:mm:ss</b> | <b>Dezimal<br/>h</b> | <b>Dezimal<br/>min</b> |
| 5         | 6,684                | -                | 00:05:00        | 0,08                 | 5                      |
| 10        | 12,901               | 6,217            | 00:05:00        | 0,08                 | 5                      |
| 15        | 18,743               | 5,842            | 00:05:00        | 0,08                 | 5                      |
| 20        | 25,295               | 6,552            | 00:05:00        | 0,08                 | 5                      |
| 25        | 31,216               | 5,921            | 00:05:00        | 0,08                 | 5                      |
| 30        | 44,823               | 13,607           | 00:06:00        | 0,10                 | 6                      |
| 35        | 43,158               | -1,665           | 00:05:00        | 0,08                 | 5                      |
| 40        | 49,395               | 6,237            | 00:05:02        | 0,08                 | 5                      |

**Anhang 13 Kalibrierdaten der Schlauchpumpe für Methanol-Lösung Teststand 5 Zelle 2.**

| <b>DZ</b> | <b>Methanolfloss</b> | <b>Differenz</b> | <b>Zeit</b>  | <b>Zeit</b>          | <b>Zeit</b>            |
|-----------|----------------------|------------------|--------------|----------------------|------------------------|
|           | <b>g</b>             | <b>g</b>         | <b>MM:SS</b> | <b>Dezimal<br/>h</b> | <b>Dezimal<br/>min</b> |
| 5         | 6,794                |                  | 00:05:00     | 0,08                 | 5                      |
| 10        | 16,084               | 9,29             | 00:06:00     | 0,10                 | 6                      |
| 15        | 19,749               | 3,665            | 00:05:00     | 0,08                 | 5                      |
| 20        | 26,273               | 6,524            | 00:05:00     | 0,08                 | 5                      |
| 25        | 32,343               | 6,07             | 00:05:00     | 0,08                 | 5                      |
| 30        | 38,441               | 6,098            | 00:05:00     | 0,08                 | 5                      |
| 35        | 44,374               | 5,933            | 00:04:59     | 0,08                 | 5                      |
| 40        | 50,611               | 6,237            | 00:05:00     | 0,08                 | 5                      |

**Anhang 14 Kalibrierdaten der Schlauchpumpe für Methanol-Lösung Teststand 5 Zelle 3.**

| <b>DZ</b> | <b>Methanolfloss</b> | <b>Differenz</b> | <b>Zeit</b>  | <b>Zeit</b>          | <b>Zeit</b>            |
|-----------|----------------------|------------------|--------------|----------------------|------------------------|
|           | <b>g</b>             | <b>g</b>         | <b>MM:SS</b> | <b>Dezimal<br/>h</b> | <b>Dezimal<br/>min</b> |
| 5         | 6,334                |                  | 00:05:00     | 0,08                 | 5                      |
| 10        | 12,426               | 6,092            | 00:05:00     | 0,08                 | 5                      |
| 15        | 22,116               | 9,69             | 00:06:00     | 0,10                 | 6                      |
| 20        | 24,745               | 2,629            | 00:05:00     | 0,08                 | 5                      |
| 25        | 30,354               | 5,609            | 00:05:00     | 0,08                 | 5                      |
| 30        | 36,112               | 5,758            | 00:05:00     | 0,08                 | 5                      |
| 35        | 41,711               | 5,599            | 00:05:00     | 0,08                 | 5                      |
| 40        | 47,244               | 5,533            | 00:04:58     | 0,08                 | 5                      |





Band / Volume 581

**Schlussbericht**

**Accelerating Low- carbon Industrial Growth through  
CCUS (ALIGN-CCUS)**

S. Weiske, S. Schemme, R. C. Samsun, R. Peters, S. Troy, S. Morgenthaler,  
D. Schumann, P. Zapp (2022), 216 pp  
ISBN: 978-3-95806-632-8

Band / Volume 582

**Closed Carbon Cycle Mobility –**

Klimaneutrale Kraftstoffe für den Verkehr der Zukunft

F. Schorn, J. Häusler, J. L. Breuer, S. Weiske, J. Pasel, R. C. Samsun, R.  
Peters (2022), 220 pp  
ISBN: 978-3-95806-636-6

Band / Volume 583

**Machine learning for monitoring groundwater resources over Europe**

Y. Ma (2022), viii, 125 pp  
ISBN: 978-3-95806-638-0

Band / Volume 584

**Mechanical properties of single and dual phase proton conducting  
membranes**

W. Zhou (2022), IV, VI, 133 pp  
ISBN: 978-3-95806-645-8

Band / Volume 585

**Improvements to gravity wave physics from an observational perspective**

M. Geldenhuys (2022), vii, 136 pp  
ISBN: 978-3-95806-647-2

Band / Volume 586

**Impact of severe convection on the water vapor mixing ratio in the  
extra-tropical stratosphere**

D. Khordakova (2022), ii, 136 pp  
ISBN: 978-3-95806-648-9

Band / Volume 587

**Effects of salt precipitation during evaporation on porosity  
and permeability of porous media**

J. Piotrowski (2022), xxvii, 139 pp  
ISBN: 978-3-95806-650-2

Band / Volume 588

**IEK-14 Report 2022**

**Forschung für die Energiewende und den Wandel im Rheinischen Revier**

B. Emonts (Hrsg.) (2022)

ISBN: 978-3-95806-652-6

Band / Volume 589

**Oxidation of monoterpenes studied in atmospheric simulation chambers**

L. L. Hantschke (2022), 188 pp

ISBN: 978-3-95806-653-3

Band / Volume 590

**NiFe Layered Double Hydroxide Catalysts for Oxygen Evolution Reaction in Alkaline Water Electrolysis**

W. Jiang (2022), 165 pp

ISBN: 978-3-95806-658-8

Band / Volume 591

**Optimizing Cross-linked Infrastructure for Future Energy Systems**

L. Welder (2022), xxiii, 360 pp

ISBN: 978-3-95806-659-5

Band / Volume 592

**Evaluation von Reaktorkonzepten für die CO<sub>2</sub>-basierte Methanolsynthese aus Wasserstoff und Kohlendioxid mithilfe von CFD-Simulationen**

S. Weiske (2022), x, 369 pp

ISBN: 978-3-95806-661-8

Band / Volume 593

**Spectral Induced Polarization of Biochar in Soil**

Z. Gao (2022), XXVI, 155 pp

ISBN: 978-3-95806-662-5

Band / Volume 594

**Eignung von nickelhaltigen Katalysatorsystemen in sauren Medien zur Nutzung im Betrieb von Brennstoffzellen**

A. Karaca (2022), iv, 249 pp

ISBN: 978-3-95806-663-2

Weitere **Schriften des Verlags im Forschungszentrum Jülich** unter  
<http://wwwzb1.fz-juelich.de/verlagextern1/index.asp>



Energie & Umwelt / Energy & Environment  
Band / Volume 594  
ISBN 978-3-95806-663-2