

Zuverlässigkeitsuntersuchungen und Vergleich von AEM-Membran-Elektroden-Einheiten

Dissertation

Zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

der
Naturwissenschaftlichen Fakultät II
Chemie, Physik und Mathematik
der Martin-Luther-Universität
Halle-Wittenberg

vorgelegt von

Stefan Ackermann

geboren am 18.07.1986 in Lutherstadt Eisleben

Abstract

On the basis of renewable energies electrochemical energy converters such as fuel cells and electrolyzers play an increasing role. The PEM (proton exchange membrane) technology represents the state of the art in the field of fuel cells. Automobile manufacturer utilize this technology to launch their first commercial fuel cell vehicles. Because of the predominant acidic conditions in PEMFCs only expensive noble metals can be used. By application of an AEM (alkaline exchange membrane) the usage of considerably cheaper materials is possible. This technology combines the advantages of the acidic and alkaline fuel cell and promises a cost-effective solution.

The aim of this thesis is the investigation and comparison of the aging behavior of alkaline and acidic membrane electrode assemblies in fuel cell operation. It is very important to assign occurring malfunctions and signs of aging to an exact cause. With the help of electrochemical *in situ* methods and physicochemical *ex situ* diagnostics, the produced CCMs were extensively characterized. Based on the determined aging phenomena, assessments can be made to avoid degradation and the used materials can be further optimized to increase the durability.

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	I
Abkürzungsverzeichnis	III
Abbildungsverzeichnis	V
Tabellenverzeichnis	VIII
1 Einleitung und Zielstellung	1
1.1 Allgemeine Einführung.....	1
1.2 Ziel der Arbeit	3
2 Grundlagen	5
2.1 Geschichte und Wirkungsweise einer BZ.....	5
2.2 Ionenaustauschermembran-BZ	7
2.2.1 Aufbau und Funktion einer PEM-BZ.....	7
2.2.2 Degradationserscheinungen in einer PEM-BZ.....	11
2.2.3 Aufbau und Funktion einer AEM-BZ.....	14
2.2.4 Degradationserscheinungen in einer AEM-BZ.....	18
2.3 Präparationsmethoden von katalysatorbeschichteten Membranen (CCM) / Membran-Elektroden-Einheiten (MEA)	20
2.4 Fe-N-Komplexe als ORR-Katalysator	23
2.5 Elektrochemische Grundlagen.....	26
2.5.1 Polarisationskurve.....	26
2.5.2 Beschleunigte elektrochemische Stresstests.....	28
3 Experimentelle Untersuchungen	30
3.1 Versuchsaufbau BZ-Teststand	30
3.2 Synthese und Halbzellmessungen des Fe-N-Katalysators.....	31
3.3 Präparation der Membran-Elektroden-Einheiten.....	33
3.3.1 Decal-Methode.....	33
3.3.2 Airbrush-Methode.....	36
3.4 Alterung und Charakterisierung der CCMs	39
3.4.1 Elektrochemische Langzeittests	39
3.4.2 Elektrochemische Analytik	41
3.4.3 Mikrostrukturelle und oberflächensensitive Analytik	42
4 Ergebnisse und Diskussion	43
4.1 Gegenüberstellung: Airbrush-Methode und Decal-Methode	43

4.1.1	Präparativer Vergleich der PEM- und AEM-CCMs	43
4.1.2	Elektrochemischer Vergleich der PEM- und AEM-CCMs.....	47
4.2	Charakterisierung des Fe-N-Katalysators	51
4.2.1	Strukturaufklärung und mikrostrukturelle Charakterisierung	51
4.2.2	Elektrochemische Charakterisierung	54
4.3	Degradation einer PEM-CCM mit Pt/Pt-Beladung.....	56
4.3.1	Elektrochemische Charakterisierung der PEM-CCM mit Pt/Pt-Beladung.....	56
4.3.2	Mikrostrukturelle Charakterisierung der PEM-CCM mit Pt/Pt-Beladung.....	57
4.4	Degradation einer AEM-CCM mit Pt/Pt-Beladung.....	60
4.4.1	Elektrochemische Charakterisierung der AEM-CCM mit Pt/Pt-Beladung.....	60
4.4.2	Mikrostrukturelle Charakterisierung der AEM-CCM mit Pt/Pt-Beladung.....	62
4.5	Degradation einer AEM-CCM mit Fe-N/Pt-Beladung	66
4.5.1	Elektrochemische Charakterisierung der AEM-CCM mit Fe-N/Pt-Beladung	66
4.5.2	Mikrostrukturelle Charakterisierung der AEM-CCM mit Fe-N/Pt-Beladung	68
4.6	Degradationsvergleich zwischen den PEM- und AEM-CCMs	73
5	Zusammenfassung und Ausblick.....	77
	Literaturverzeichnis	IX
	Eidesstattliche Erklärung.....	XXV
	Danksagung.....	XXVI
	Curriculum Vitae.....	XXVII
	Publikationen.....	XXVIII
	Konferenzbeiträge.....	XXIX
	Anhang.....	XXX

Abkürzungsverzeichnis

AB	Airbrush-Verfahren
AEM	Alkaline Exchange Membrane (engl., Alkalische Austauschmembran)
AEM-BZ	alkalische Austauschmembran-Brennstoffzelle
A-BZ	alkalische Brennstoffzelle
AST	Accelerated Stress Test (engl., beschleunigter Alterungstest)
BZ	Brennstoffzelle
CCM	Catalyst Coated Membrane (engl., katalysatorbeschichtete Membran)
CNT	Carbon Nanotube (engl., Kohlenstoffnanoröhre)
CV	Cyclic Voltammetry (engl., Zyklovoltammetrie)
D	Decal-Verfahren
DOE	Department of Energy
EE	erneuerbare Energie
e.V.	eingetragener Verein
F	Faraday Konstante ($F = 96485 \text{ As mol}^{-1}$)
GDE	Gas Diffusion Electrode (engl., Gasdiffusionselektrode)
GDL	Gas Diffusion Layer (engl., Gasdiffusionslage)
HOR	Hydrogen Oxidation Reaction (engl., Wasserstoffoxidationsreaktion)
HT-PEM	High Temperature Proton Exchange Membrane Fuel Cell (engl., Hochtemperatur-Protonenaustauschmembran-Brennstoffzelle)
HYPOS	Hydrogen Power Storage & Solutions East Germany
IPN	interpenetrierendes Polymernetzwerk
LA-ICP-MS	Laser Ablation - Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry
Lsg.	Lösung
MCFC	Molten Carbonate Fuel Cell, (engl., Schmelzkarbonat-Brennstoffzelle)
MEA	Membrane Electrode Assembly (engl., Membran-Elektroden-Einheit)
NIP	Nationales Innovationsprogramm Wasserstoff und Brennstoffzellentechnologie
OCV	Open-Circuit Voltage (engl., Leerlaufspannung)
ORR	Oxygen Reduction Reaction (engl., Sauerstoffreduktionsreaktion)
PAFC	Phosphoric Acid Fuel Cell (engl., Phosphorsäure-Brennstoffzelle)
PEEK	Polyetheretherketon
PEM	Proton Exchange Membrane (engl., Protonenaustauschmembran)
PEM-BZ	Protonenaustauschmembran-Brennstoffzelle
PFSA	Perfluorosulfonic Acid (engl., Perfluorsulfonsäure)
PTFE	Polytetrafluorethylen
QA	Quarternäres Ammonium

REM	Rasterelektronenmikroskop
RHE	Reversible Wasserstoffelektrode ($E_0 = 0,000 - 0.059 \cdot \text{pH}$)
RT	Raumtemperatur
SHE	Standard-Wasserstoffelektrode ($E_0 = 0,000 \text{ V a } (\text{H}^+) = 1 \text{ M}$)
SOFC	Solid Oxid Fuel Cell (engl., Festoxid-Brennstoffzelle)
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
USFCC	United States Fuel Cell Council
WBGU	Wissenschaftlicher Beirat der Bundesregierung Globale Umweltveränderungen
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie
z.B.	zum Beispiel
z_e	Anzahl der Elektronen pro Brennstoffmolekül ($z_e = 2$ für Wasserstoff)

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Darstellung des in PEM-BZ verwendeten Nafions.....	8
Abbildung 2: TEM-Aufnahme eines Pt/C-Katalysators (20 Gew.-% Pt).....	9
Abbildung 3: Schematische Darstellung des Reaktionsablaufes an einer CCM.	9
Abbildung 4: Schematische Darstellung der BZ-Komponenten: 1 Stack; 2 Bipolplatten mit Flowfields (Paralleldesign); 3 Gasdiffusionslagen (Graphit-GDLs); 4 Katalysator beschichtete Membran (CCM).	10
Abbildung 5: Delaminierende Elektrode an einer PEM-CCM.	12
Abbildung 6: Schematische Darstellung der drei Niedertemperatur-Brennstoffzellentypen: 1 PEM-BZ; 2 A-BZ; 3 AEM-BZ.....	15
Abbildung 7: Schematische Darstellung eines QA-funktionalisiertes AEM-Polymer.....	15
Abbildung 8: Verwendete kationische Gruppen bei AEMs.	16
Abbildung 9: Modellierung des Einflusses der Membrandicke einer AEM [102].	17
Abbildung 10: Degradationsmechanismen von quartären Ammonium-Gruppen: 1 E2-Eliminierung; 2 nucleophile Substitution (S_N2).	19
Abbildung 11: Schematische Präparation einer MEA: 1 direkter Auftrag Elektrode auf die Membran; 2 Auftrag der Elektrode auf die Membran über eine Transferfolie; 3 Auftrag der Elektrode auf die GDL.	21
Abbildung 12: Schematische Darstellung eines in den Kohlenstoffträger eingebauten, aktiven Eisen-Zentrums.	24
Abbildung 13: Theoretischer Verlauf der Polarisationskurve einer BZ.	26
Abbildung 14: Schematische Darstellung einer Strom-Spannungs- und der korrespondierenden Strom-Leistungskennlinie.	27
Abbildung 15: Schematische Darstellung des verwendeten BZ-Teststandes nach [174].	30
Abbildung 16: Einzelzelle mit einer elektrochemisch aktiven Fläche von 5 cm ² : 1 Graphit- Bipolarplatten, 2 Zelle mit Gasanschlüssen, 3 Dichtungen, 4 Graphit-GDLs.....	31
Abbildung 17: Elektrodenpräparation: 1 Abscheiden der Elektrodenpaste; 2 Zuschneiden der Elektrode.	34
Abbildung 18: Heißpressprozess: 1 schematische Darstellung der Sandwich-Anordnung der einzelnen CCM-Bestandteile, 2 Positionierung der Elektroden auf den Gylon- Platten, 3 Heißpresse Collin P 300 P/M.	35
Abbildung 19: Schematische Prozedur der Elektrodenpräparation mittels Decal-Methode.	36
Abbildung 20: Airbrush-Apparatur: 1 Aufbau für die Präparation, 2 gesprühte CCM innerhalb der Apparatur.....	38
Abbildung 21: Schematische Prozedur der Elektrodenpräparation mittels Airbrush-Methode. ...	39
Abbildung 22: Elektrochemisches Stressregime (Chronoamperometrie).	40

Abbildung 23: Gamry Reference 3000 mit Reference 30k Booster und Messzelle.	41
Abbildung 24: Mittels Decal-Methode präparierte PEM-CCM: 1 CCM nach dem Heißpressen; 2 REM-Aufnahme einer Elektrode.	43
Abbildung 25: 1 Mittels Decal-Methode präparierte PEM-CCM (Membran: Nafion 115 / Katalysator: Pt/C); 2 REM-Querschnitt der PEM-CCM.....	44
Abbildung 26: Mittels Decal-Methode präparierte AEM-CCM: 1 CCM mit nicht vollständig übertragener Elektrode nach dem Heißpressen; 2 Lichtmikroskopie-Aufnahme eines CCM-Querschnittes der teilweise übertragenen Elektrode.....	45
Abbildung 27: 1 Mittels Decal-Methode präparierte AEM-CCM (Membran: Fumatech FAA-3- PK-75 / Katalysator: Pt/C); 2 REM-Querschnitt der AEM-CCM.	45
Abbildung 28: 1 Mittels Airbrush-Methode präparierte PEM-CCM (Membran: Nafion 115 / Katalysator: Pt/C); 2 REM-Querschnitt der PEM-CCM.a.....	46
Abbildung 29: Polarisations- und Leistungskennlinien für PEM-CCMs mit Pt/Pt-Beladung bei verschiedenen Temperaturen ($p = 2$ bar): 1 Decal-Methode (CCM_{PEM-D1}); 2 Airbrush- Methode ($CCM_{PEM-AB1}$).	48
Abbildung 30: Polarisations- und Leistungskennlinien für AEM-CCMs mit Pt/Pt-Beladung bei verschiedenen Temperaturen ($p = 2$ bar): 1 Decal-Methode (CCM_{AEM-D1}); 2 Airbrush- Methode ($CCM_{AEM-AB1}$).	50
Abbildung 31: REM-EDX-Analyse des Fe-N-Katalysators.	51
Abbildung 32: XPS-Spektrum des N1s-Bereiches des Fe-N-Katalysators [175].	53
Abbildung 33: TEM-Aufnahme Fe-N-Katalysators.	54
Abbildung 34: RDE-Messung in sauerstoffgesättigter 0,1 M KOH-Lösung bei 1600 U min^{-1} und einer Scanrate von $0,005 \text{ V s}^{-1}$: Vergleich zwischen Pt/C und dem synthetisierten Fe-N als ORR-Katalysatoren [175].....	54
Abbildung 35: Vergleich der Leistungsmaxima der getesteten AEM-CCMs ($CCM_{AEM-AB1}$ und $CCM_{AEM-AB3}$) mit den unterschiedlichen Kathodenkatalysatoren.	55
Abbildung 36: Vergleich zwischen dem Ausgangszustand und des degradierten Zustandes der Probe CCM_{PEM-D1} nach 300 Betriebsstunden (Anode / Kathode: Pt/C; $T_{Zelle} =$ $78 \text{ }^\circ\text{C}$; 1 bar): 1 Polarisationskurve, 2 Zyklovoltammogramm (Scan rate = 100 mV s^{-1}) [183].	57
Abbildung 37: TEM-Analyse des Pt/C-Katalysators auf der Kathodenseite (300 Betriebsstunden): 1 TEM-Aufnahme der unbehandelten Probe (CCM_{PEM-D3}); 2 Partikelgrößenverteilung der unbehandelten Probe (CCM_{PEM-D3}); 3 TEM- Aufnahme der degradierten Probe (CCM_{PEM-D1}); 4 Partikelgrößenverteilung der degradierten Probe (CCM_{PEM-D1}) [183].	58
Abbildung 38: XPS-Messungen der PEM-CCMs (300 Betriebsstunden): 1 Pt4f-Spektrum der unbehandelten Probe (CCM_{PEM-D3}); 2 Pt4f-Spektrum der degradierten Probe	

(CCM _{PEM-D1}), 3 C1s-Spektrum der unbehandelten Probe (CCM _{PEM-D3}); 4 C1s-Spektrum der degradierten Probe (CCM _{PEM-D1}) [183].	59
Abbildung 39: Degradation der AEM-CCM mit Pt/Pt-Beladung (CCM _{AEM-AB1}) bei T = 50 °C, p = 2 bar: 1 Verlauf des elektrochemischen Stressregimes; 2 Verlauf des OCVs.	61
Abbildung 40: Polarisationskurven der AEM-CCM mit Pt/Pt-Beladung: 1 Darstellung des Leistungsdichtemaximums und des Leistungsdichteminimums; 2 Darstellung des Leistungsverlusts anhand von Polarisationskurven.	62
Abbildung 41: TEM-Analyse des Pt/C-Katalysators auf der Kathodenseite der AEM-CCM (131 Betriebsstunden): 1 TEM-Aufnahme der unbehandelten Probe (CCM _{AEM-AB2}); 2 Partikelgrößenverteilung der unbehandelten Probe (CCM _{AEM-AB2}); 3 TEM-Aufnahme der degradierten Probe (CCM _{AEM-AB1}); 4 Partikelgrößenverteilung der degradierten Probe (CCM _{AEM-AB1}).	63
Abbildung 42: XPS-Messungen der AEM-CCM mit Pt/Pt-Beladung: 1 Pt4f-Spektrum der unbehandelten Probe (CCM _{AEM-AB2}); 2 Pt4f-Spektrum der degradierten Probe (CCM _{AEM-AB1}), 3 C1s-Spektrum der unbehandelten Probe (CCM _{AEM-AB2}); 4 C1s-Spektrum der degradierten Probe (CCM _{AEM-AB1}); 5 N1s-Spektrum der unbehandelten Probe (CCM _{AEM-AB2}); 6 N1s-Spektrum der degradierten Probe (CCM _{AEM-AB1}).	64
Abbildung 43: Degradation der AEM-CCM mit Fe-N/Pt-Beladung (CCM _{AEM-AB3}) bei T = 50 °C, p = 2 bar: 1 Verlauf des elektrochemischen Stressregimes; 2 Verlauf des OCVs.	67
Abbildung 44: Polarisationskurven der AEM-CCM mit Fe-N/Pt-Beladung: 1 Darstellung des Leistungmaximums und des Leistungsminimums; 2 Darstellung des Leistungsverlusts anhand von Polarisationskurven.	68
Abbildung 45: TEM-Analyse des Fe-N-Katalysators auf der Kathodenseite der AEM-CCM (71,7 Betriebsstunden): 1 und 2 TEM-Aufnahmen der unbehandelten Probe; 3 und 4 TEM-Aufnahmen der degradierten Probe.	69
Abbildung 46: LA-ICP-MS-Untersuchung der degradierten Probe CCM _{AEM-AB3} : 1 Messpunkte auf der Kathode der CCM; 2 Vergleich des Eisen- und des Kohlenstoffgehaltes.	70
Abbildung 47: XPS-Messungen der AEM-CCM mit Fe-N/Pt-Beladung: 1 C1s-Spektrum der unbehandelten Probe; 2 C1s-Spektrum der degradierten Probe, 3 N1s-Spektrum der unbehandelten Probe; 4 N1s-Spektrum der degradierten Probe.	72
Abbildung 48: Elektrochemischer Stresstest der AEM-CCMs (T = 50 °C, p = 2 bar): 1 AEM mit Fe-N/Pt-Beladung; 2 AEM mit Pt/Pt-Beladung.	75
Abbildung 49: Lebensdaueruntersuchung einer Fumatech FAA-3 20 µm bei 60 °C und mit Pt/Pt-Beladung (Anode: 0,5 mg _{Pt} cm ⁻² / Kathode: 0,5 mg _{Pt} cm ⁻²) [201].	76

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Darstellung der Hauptbrennstoffzellentypen [23, 24].....	6
Tabelle 2: Verfahren zum Herstellen von Membran-Elektroden-Einheiten [26, 113]	23
Tabelle 3: Übersicht zur Probenherstellung von 5 cm ² -CCMs mittels Decal-Methode	34
Tabelle 4: Übersicht zur Probenherstellung von 5 cm ² -CCMs mittels Airbrush-Methode	37
Tabelle 5: Betriebsparameter der elektrochemischen Langzeittests	40
Tabelle 6: Übersicht über die präparierten Proben mit Elektrodenbeladungen und Verwendungszweck.....	47
Tabelle 7: Vergleich der erreichten Leistungsdichten der PEM-CCMs in Abhängigkeit der Temperatur	49
Tabelle 8: Vergleich der erreichten Leistungsdichten der AEM-CCMs in Abhängigkeit der Temperatur	50
Tabelle 9: EDX-Quantifizierung des Fe-N-Katalysators	52
Tabelle 10: Übersicht der auf Lebensdauer untersuchten Proben	78

1 Einleitung und Zielstellung

1.1 Allgemeine Einführung

In einer Zeit, in der politisches und wirtschaftliches Handeln durch den Klimawandel und die damit verbundene Energiewende geprägt ist, existieren zahlreiche Fragen in Bezug auf die Energieversorgung der Zukunft. Aufgrund des beschlossenen Atomausstiegs sowie der Verknappung der fossilen Rohstoffe wird verstärkt nach Möglichkeiten einer sicheren und nachhaltigen Energieversorgung gesucht. Auch durch den weiter zunehmenden Treibhauseffekt und die daraus resultierende Erderwärmung ist die Politik in der Pflicht, zu handeln. Die Bundesregierung will daher gemäß dem Kyoto-Protokoll [1] die Emission von Treibhausgasen wie z.B. Kohlenstoffdioxid (CO_2), Methan (CH_4), Distickstoffoxid (N_2O), teilhalogenierte Fluorkohlenwasserstoffe (H-FKW / HFC), perfluorierte Kohlenwasserstoffe (FKW / PFC) und Schwefelhexafluorid (SF_6) bis zum Jahr 2050 deutlich verringern, um einen globalen Temperaturanstieg von 1,5 bis 1,7 °C nicht zu überschreiten. Insbesondere Deutschland hat zur Reduktion der Treibhausgasemissionen folgende Zielsetzungen: 40% bis zum Jahr 2020, 55% bis 2030, 70% bis 2040 und 80-95% bis 2050 (bezogen auf das Basisjahr 1990) [2]. Die Dekarbonisierung ist nicht nur für das globale Klimaregime, sondern auch für die Weltwirtschaft essenziell [3]. In diesem Zusammenhang wurden in einer vom Wissenschaftlichen Beirat der Bundesregierung Globale Umweltveränderungen (WBGU) beauftragten Studie von 2016 verschiedene Szenarien zum Thema globale Dekarbonisierung auf Basis erneuerbarer Energien (EE) untersucht [4]. Das gesamte Vorhaben soll mit der „Energiewende“ und der Einführung einer sogenannten „Wasserstoffwirtschaft“ umgesetzt werden. Aktuell wird in Deutschland und anderen Industrieländern elektrische Energie überwiegend durch Großkraftwerke zur Verfügung gestellt. Das Stromnetz sorgt dabei für eine gleichmäßige Verteilung und Abdeckung. Es besitzt aber keine Speicherfunktion wie beispielsweise das Gasnetz. Der elektrische Strom muss demzufolge immer zum Verbrauchszeitpunkt erzeugt werden [5]. Die Frage nach einer weltweit sinnvollen Energiespeicherung und dem wachsenden Interesse an EE wird die gesamte Industrie beeinflussen. Sogenannte elektrochemische Energiewandler wie z.B. Brennstoffzellen (BZ) und Elektrolyseure spielen dafür eine immer wichtiger werdende Rolle. Da EE oftmals von der Tageszeit und den Wetterbedingungen abhängen, ist deren Stromproduktion stark fluktuierend. Der beispielsweise durch Windkraft und Photovoltaik in Überproduktion erzeugte Strom schafft die Grundlage für die zukünftige Nutzung von „grünem“ Wasserstoff, der eine maßgebliche Säule für die erfolgreiche Umsetzung der Energiewende darstellen wird. Mit Hilfe der Elektrolyse kann aus Wasser direkt Wasserstoff und Sauerstoff hergestellt und somit der aus EE stammende fluktuierende Strom langfristig in chemischer Form gespeichert werden. Die elektrolytische Wasserstoffproduktion ist eine

erprobte Technik, deren Wirtschaftlichkeit direkt von der Stromerzeugung und den daraus resultierenden Stromkosten abhängt [5]. Wasserstoff, mit einer Energiedichte von 33 kWh kg^{-1} (im Vergleich Benzin: 12 kWh kg^{-1}) [6], ist ein Sekundärenergieträger, der speicherbar ist (z.B. Druckgas-, Flüssiggas-, Metallhydridspeicher, etc.) und bei Bedarf wieder in elektrische, mechanische oder thermische Energie umgewandelt werden kann. Des Weiteren besteht neben der kurzzeitigen Speicherung für den Transport auch die Möglichkeit, Wasserstoff längerfristig in Salzkavernen zu speichern, so wie aktuell Erdgas gespeichert wird, was eine saisonale Speicherung des Energieträgers erlaubt [5]. Unter Anbetracht der möglichen Speicherkapazität besitzt die Wasserstofftechnologie ein riesiges Potential. Im Vergleich mit anderen Kurz- bzw. Langzeitspeichern ist diese jedoch noch nicht marktreif [7]. Mit politischer Unterstützung werden verschiedene Förderprogramme wie das Nationale Innovationsprogramm Wasserstoff und BZ-Technologie (NIP), das NIP 2, das Fuel Cells and Hydrogen Joint Undertaking (FCH JU), das FCH2JU oder der Hydrogen Power Storage & Solutions East Germany e.V. (HYPOS) angeboten, um die Wasserstofftechnologien zur Marktfähigkeit zu bringen [8-10]. Es wird ein beträchtlicher Aufwand betrieben, um die Dekarbonisierung voranzutreiben. Das Ziel dabei ist es, CO_2 -neutrale elektrische Energie mit Hilfe von BZ zu erzeugen. BZ sind hocheffiziente Energiewandler, die chemische Energie von Brennstoffen wie Wasserstoff oder Kohlenwasserstoff ohne Umwege der Kraftstoffverbrennung und Überführung in Bewegungsenergie direkt in elektrische Energie umwandeln [9].

Mit der Thematik der BZ beschäftigen sich weltweit zahlreiche Universitäten, Forschungsinstitute und Vertreter aus der Industrie. Mit Hilfe intensiver Forschungs- und Entwicklungsaktivitäten in den vergangenen zwei Jahrzehnten konnten bei der PEM-BZ große Technologiefortschritte verzeichnet werden. Jedoch wird die großtechnische Kommerzialisierung durch die hohen Materialkosten sowie die relativ geringe Zuverlässigkeit und Langlebigkeit erschwert [11]. Um das Vorhaben einer breiten wirtschaftlichen Ausbreitung umzusetzen, werden eine konsequente Produktüberwachung, belastbare Spezifikationen und eine kontinuierliche Qualitätssicherung notwendig sein.

Insbesondere der mobile Sektor wird einen erheblichen Anteil an der Energiewende haben. Dabei ist aktuell der Nachfolger des Verbrennungsmotors und des verwendeten Treibstoffs immer noch nicht eindeutig geklärt. So besitzen Fahrzeuge mit einem BZ-Antrieb klare Vorteile gegenüber einem reinen Elektrofahrzeug, die aktuell immer noch vor dem Problem des zeitintensiven Betankens und der noch relativ geringen Reichweite stehen. Die Automobilindustrie entwickelt sich dabei in verschiedene Richtungen, wobei die asiatischen Automobilhersteller eine führende Rolle bei den wasserstoffbetriebenen Fahrzeugen übernehmen. Der Hyundai ix35 FCEV (Fuel Cell Electric Vehicle) war 2012 das erste in

Kleinserie gefertigte BZ-Fahrzeug [12]. Ende 2014 folgte dann der Toyota Mirai [13] und 2016 der Honda Clarity [14]. Deutsche Premiumhersteller wie beispielsweise BMW wollen 2021 eine Kleinserie ihrer BZ-Fahrzeuge am Markt anbieten [15]. Auch in anderen Bereichen hält die BZ-Elektromobilität Einzug. So entwickelte die Alstom Transport Deutschland GmbH ein Schienenfahrzeug mit einem Wasserstoffantrieb [16]. Auch in der Luft- und Schifffahrt wurden BZ-Systeme für die Bordstromversorgung getestet [5, 8, 17, 18]. Angesichts der Vorteile dieser Technologie ist der stationäre BZ-Betrieb ein weiterer Einsatzbereich. Dabei findet sie bei der Energieversorgung sowohl für private Haushalte als auch in der Industrie Anwendung [5, 9]. Aufgrund der zu erwartenden Marktentwicklung und Marktpenetration dieser Technologien wird der diagnostische Aufwand massiv ansteigen sowie eine Vielzahl an Testszenarien erfordern, um den Anforderungen der Wirtschaft gerecht werden zu können.

1.2 Ziel der Arbeit

BZ-Systeme müssen für den praktischen Einsatz hohe technologische Ansprüche in Bezug auf Kosten, Effizienz, Lebensdauer und Zuverlässigkeit erfüllen. Es ist sehr wichtig, auftretende Fehlfunktionen und Alterungserscheinungen einer genauen Ursache, wie der Materialdegradation oder dem Versagen einer Einzelkomponente, zuzuordnen. Die am weitesten entwickelte Technologie im Bereich der BZ ist die Protonenaustauschermembran-BZ (engl. Proton Exchange Membrane, PEM). Die größten Nachteile der PEM-BZ sind neben den Kosten für die BZ-spezifischen Komponenten, die hohen Materialkosten für Edelmetallkatalysatoren wie z.B. Platin bzw. Platin-Verbindungen und die protonenleitenden, perfluorierten Membranen wie z.B. Nafion (siehe Kapitel 2.2.1). Die Herausforderung besteht darin die anfallenden Kosten auf ein wettbewerbsfähiges Niveau zu bringen [5]. Genau um diesem Problem entgegenzuwirken, wurde die alkalische Austauschmembran (engl. Alkaline Exchange Membrane, AEM) entwickelt, bei der aufgrund des vorherrschenden alkalischen Milieus deutlich günstigere Materialien im gesamten System verwendet werden können. Im Mittelpunkt stehen dabei die Hauptkostenfaktoren der PEM-BZ wie z.B. der Einsatz von günstigen, korrosionsbeständigen, edelmetallfreien Katalysatoren. Es existieren zahlreiche Veröffentlichungen, die sich auf die Adaption bzw. Machbarkeit eines Zellbetriebes der AEM beziehen. Jedoch gibt es kaum Untersuchungen zur Lebensdauer solcher Systeme. Daher ist noch viel Forschungs- und Entwicklungsarbeit auf dem Gebiet der AEM notwendig. Neben Einflussfaktoren wie den verwendeten Betriebsparametern muss vor allem die Stabilität der alkalischen Festelektrolyte weiter optimiert werden, um einen zuverlässigen Betrieb dieser Technologie zu gewährleisten. Aus diesem Grund ist die Identifizierung der zugrundeliegenden Degradationsphänomene ausschlaggebend. So zeigt der Hersteller

Tokuyama Corporation mit seiner Membran A901 in einem selbst durchgeführten Zuverlässigkeitstest unter elektrochemischer Belastung eine Lebensdauer von über 1000 Betriebsstunden [19, 20].

Das Ziel dieser Arbeit ist die Untersuchung und der Vergleich des Alterungsverhaltens von alkalischen und sauren Membran-Elektroden-Einheiten im BZ-Betrieb. Dabei ist es sehr wichtig auftretende Fehlfunktionen und Alterungserscheinungen einer genauen Ursache zuzuordnen. Der Fokus der Arbeit liegt allein auf der Bewertung des Degradationsverhaltens der zu untersuchenden Membran- und Katalysatormaterialien. Im ersten Schritt werden dazu katalysatorbeschichtete Membranen (engl. Catalyst Coated Membrane, CCM) beider Technologien gefertigt, untersucht und verglichen. Danach werden Degradationsuntersuchungen an einer klassischen PEM-CCM mit Pt-Beladung durchgeführt. Dies soll den Stand der Technik widerspiegeln. Anschließend wird die saure Membran durch eine alkalische Membran mit Pt-Beladung substituiert und analog untersucht. Im letzten Schritt wird das Platin auf der alkalischen Membran kathodenseitig durch einen Fe-N-Katalysator ersetzt und ebenfalls auf Lebensdauer geprüft. Mit Hilfe elektrochemischer *in-situ* Methoden und physikochemischer *ex-situ* Diagnostik werden die hergestellten CCMs umfassend charakterisiert. Ausgehend von den ermittelten bzw. auftretenden Alterungsphänomenen können Einschätzungen zur Vermeidung der Degradation getroffen und die eingesetzten Werkstoffe zur Erhöhung der Lebensdauer weiter optimiert werden.

2 Grundlagen

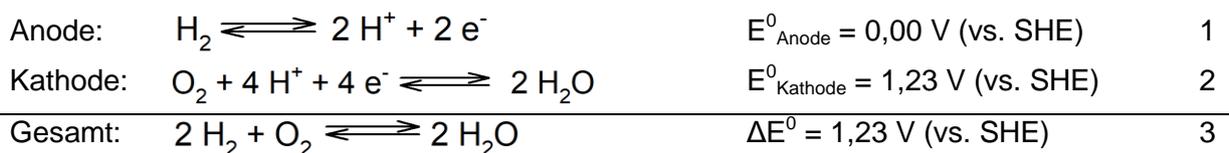
2.1 Geschichte und Wirkungsweise einer BZ

Eine BZ ist ein galvanisches Element, das durch die Zufuhr eines Eduktes (Brennstoff) und mit Hilfe eines Oxidationsmittels chemische Energie in elektrische Energie umwandelt. Die Grundlage für diese Technologie legte 1838 der Chemiker Christian Friedrich Schönbein (1799-1868). Er entdeckte eine elektrische Spannung zwischen zwei in Salzsäure liegenden Platin-Drähten, wenn diese mit Sauerstoff bzw. mit Wasserstoff umspült werden. Zusammen mit dem Physiker Sir William Grove (1811-1896) hat er durch die elektrochemische Rekombination von Wasserstoff und Sauerstoff zu Wasser das Prinzip der Umkehrung der Elektrolyse erkannt. Daraufhin wurden weitere Experimente durchgeführt und die erste funktionsfähige BZ wurde 1839 in London vorgestellt [21]. Der Chemiker Wilhelm Ostwald (1853-1932) erkannte 1884 das große Potential dieser unter dem Namen „galvanische Gasbatterie“ bekannten Technik, die damals schon einen Wirkungsgrad von bis zu 50% erreichte [22]. Seitdem wurde die BZ-Technologie fortlaufend weiterentwickelt. Tabelle 1 zeigt die unterschiedlichen Hauptbrennstoffzellentypen, die in verschiedene Kriterien klassifiziert werden können. Ihr Name ist durch den verwendeten Elektrolyt geprägt. Alle aufgeführten Typen unterliegen demselben elektrochemischen Prinzip, jedoch unterscheiden sie sich hinsichtlich ihres Betriebstemperaturregimes, den verwendeten Materialien und den verwendbaren Treibstoffen [23].

Tabelle 1: Darstellung der Hauptbrennstoffzellentypen [23, 24]

	PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell)	PAFC (Phosphoric Acid Fuel Cell)	AFC (Alkaline Fuel Cell)	MCFC (Molten Carbonate Fuel Cell)	SOFC (Solid Oxid Fuel Cell)
Elektrolyt	Polymer- membran	flüssige H ₃ PO ₄ (immobilis- iert)	flüssige KOH (immobilis- iert)	geschmol- zenes / flüssiges Carbonat	Keramik
Ladungsträger	H ⁺	H ⁺	OH ⁻	CO ₃ ²⁻	O ²⁻
Betriebstem- peratur	80 °C	200 °C	60-220 °C	650 °C	600-1000 °C
Katalysator	Pt	Pt	Pt	Ni / NiO	Perowski- tische Verbin- dungen
Zellkompo- nenten	kohlenstoff- basierend	kohlenstoff- basierend	kohlenstoff- basierend	edelstahl- basierend	keramik- basierend
Treibstoff- kompatibilität	H ₂ , Methanol	H ₂	H ₂	H ₂ , CH ₄	H ₂ , CH ₄ , CO

Grundsätzlich bestehen BZ aus Elektroden (Anode und Kathode), die durch einen Elektrolyten getrennt sind. Dabei wird einerseits der Brennstoff, der aus Wasserstoff bzw. aus organischen Verbindungen wie Methanol oder Methan besteht und andererseits Sauerstoff den Elektroden kontinuierlich zugeführt. An der Anode (Minuspol) wird gemäß Gleichung 1 der Wasserstoff oxidiert. Diese Reaktion wird als HOR (engl., Hydrogen Oxidation Reaction) bezeichnet. Dem gegenüber steht die ORR (engl., Oxygen Reduction Reaction) an der Kathode (Pluspol), an der gemäß Gleichung 2 der Sauerstoff reduziert wird. Durch die an den Elektroden stattfindenden, elektrochemischen Reaktionen ergibt sich unter Standardbedingungen (25 °C, 101325 Pa) eine theoretische Spannung von 1,23 V (Gleichung 3) [23].



Die theoretische Zellspannung ΔE^0 entspricht der Differenz der beiden Normalpotentiale der Anode und Kathode (Gleichung 4). Dieser Wert gibt die theoretische Spannung einer Batterie im unbelasteten Zustand an.

$$\Delta E^0 = E^0_{\text{Kathode}} - E^0_{\text{Anode}}$$

4

Beträgt der Wert $\Delta E^0 < 0$, so muss für den Ablauf der Reaktion Strom zugeführt werden. Ein klassisches Beispiel dafür ist die Wasserelektrolyse. Im Fall von $\Delta E^0 > 0$ läuft die Reaktion spontan ab und erzeugt Strom. Mit Hilfe der GIBBSschen Freien Reaktionsenthalpie (Gleichung 5) kann die nutzbare Energie pro mol Brenngas beim Ablauf der Reaktion bestimmt werden.

$$\Delta G^0 = -z_e F \Delta E^0$$

5

Somit entsteht bei der Reaktion zwischen Wasserstoff und Sauerstoff eine Nutzenergie von 237 kJ mol^{-1} . Um höhere Spannungen zu erreichen, werden einzelne BZ in Reihe geschaltet. Die Betriebsspannung ergibt sich demzufolge aus der Multiplikation der Zellenanzahl mit der Einzelzellspannung [21, 23].

2.2 Ionenaustauschermembran-BZ

2.2.1 Aufbau und Funktion einer PEM-BZ

Die klassische PEM-BZ ist eine Niedertemperatur-BZ, die bei $80 \text{ }^\circ\text{C}$ arbeitet. Das Herzstück eines PEM-Systems stellt die Membran-Elektroden-Einheit (engl., Membrane Electrode Assembly, MEA) dar. Sie besteht im einfachsten Fall aus einem kationenleitenden Festelektrolyten, zwei porösen Elektroden und zwei Gasdiffusionsschichten (engl. Gas Diffusion Layer, GDL). Die Membran stellt den Elektrolyten dar und besitzt eine protonenleitende Funktion. Das von DU PONT [25] entwickelte und am meisten verwendete Membranmaterial ist Nafion (Abbildung 1). Dieser Festelektrolyt ist ein perfluoriertes, elektrisch nicht leitendes Polymer, das aufgrund seiner chemischen Struktur vergleichsweise teuer ist. Um die Entstehung von explosionsfähigen Gemischen zu verhindern, ist es für die Gase Wasserstoff und Sauerstoff fast undurchlässig. Die Membran ist somit ein Trennelement der beiden Reaktionsräume. Neben den klassischen perfluorierten Membranen existieren weitere Polymere wie teilfluorierte, nicht fluorierte und Kompositmaterialien, die im Bereich der BZ Anwendung finden [26].

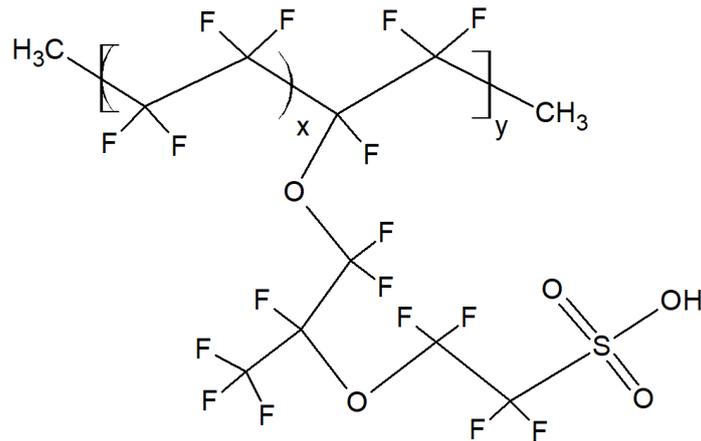


Abbildung 1: Darstellung des in PEM-BZ verwendeten Nafions.

Zur Herstellung einer CCM wird eine definierte Katalysator-Dispersion beidseitig auf die Membran abgeschieden. Der Katalysator selbst besteht aus dem Aktivmaterial und einem Träger, der in der Regel ein leitfähiger Kohlenstoff wie z.B. Leitruß (Vulcan XC-72, Black Pearls, etc.), Kohlenstoffnanoröhrchen (CNT) oder Kohlenstoffnanofasern (CNF) ist. Es können auch andere Trägermaterialien, wie z.B. leitfähige dotierte Diamanten bzw. Nanodiamanten, leitfähige Oxide (Zinnoxid, Titanoxid, Wolframoxid) oder Carbide (Wolframcarbide), eingesetzt werden [27, 28]. Die aufgetragenen Elektrokatalysatoren stellen die katalytisch aktiven Bestandteile dar, an denen die Reaktionen ablaufen. Weitere Informationen zur Herstellung von CCMs / MEAs werden im Abschnitt 2.3 vorgestellt. Als Aktivmaterialien werden bei der PEM-BZ klassisch Platin, Platinlegierungen oder platinfreie Verbindungen verwendet. Die Platin basierenden Katalysatoren werden in die konventionellen Pt/C-Katalysatoren, in binäre Katalysatoren (Pt-Co/C, Pt-Ru, etc.) und in tertiäre Katalysatoren (Pt-Ru-Ni/C, Pt-Ru-Mo/C, etc.) unterschieden [26, 29]. Insbesondere Pt-Ru-Katalysatorsysteme besitzen eine nachgewiesene, verbesserte Toleranz gegenüber Katalysatorgiften [26, 30, 31]. Diese Gifte können Verunreinigungen in den Eduktströmen, wie z.B. Kohlenstoffmonoxid oder Schwefelverbindungen (Schwefelwasserstoff, etc.) sein, die sich negativ auf den Betrieb der Brennstoffzelle auswirken. Sie werden von der Platin-Oberfläche irreversibel chemisorbiert und schädigen somit den Katalysator. Es ist bewiesen, dass Verunreinigungen von Kohlenstoffmonoxid im ppm- sowie Schwefelwasserstoff im ppb-Bereich ausreichen, um die BZ-Leistung signifikant abfallen zu lassen [32-35]. Abbildung 2 zeigt beispielhaft eine TEM-Aufnahme von einem klassischen Pt/C-Katalysator mit 20 Gew.-% Platin. Platinfreie Katalysatoren werden zusätzlich in günstigere Edelmetall-Katalysatoren (Pd, Ru, Ag, etc.), in Nicht-Edelmetall-Katalysatoren wie Übergangsmetall-Stickstoff-Kohlenstoff- (Fe-N/C, Co-N/C, etc.) bzw. Übergangsmetall-Oxid-Katalysatoren (MnO_x, etc.) und in metallfreie Katalysatoren (N-CNT, etc.) eingeteilt [29, 36, 37].

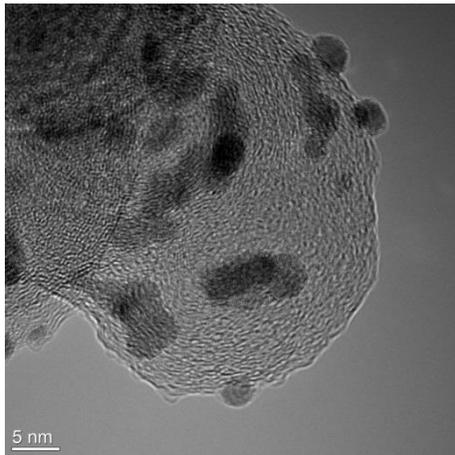


Abbildung 2: TEM-Aufnahme eines Pt/C-Katalysators (20 Gew.-% Pt).

Bei der Elektrodenpräparation soll eine möglichst große Drei-Phasen-Grenze entwickelt werden, die aus dem Katalysator (Aktivmaterial + Träger), dem Elektrolyt (Ionomer) und dem Reaktant (H_2 , O_2) besteht. Die Ausbildung dieser Grenze ist u.a. für die Leistungsfähigkeit einer PEM-BZ verantwortlich, weil dort die elektrochemischen Prozesse stattfinden. Abbildung 3 zeigt eine schematisch dargestellte CCM mit den Reaktionsabläufen gemäß der Gleichungen 1 bis 3. An der Anode wird der Wasserstoff zu Protonen (H^+) und Elektronen (e^-) aufgespalten (HOR). Die Elektronen können an einer Last in Form von Strom genutzt werden, während die Protonen von der Anode durch die Membran zur Kathode wandern. Dort reagieren sie zusammen mit den Elektronen und dem zugeführten Sauerstoff zu Wasser (ORR). Die Reaktionskinetik der ORR ist deutlich träger als der HOR und bestimmt somit die Geschwindigkeit der ablaufenden elektrochemischen Reaktion. Um dem entgegenzuwirken ist die Katalysatorbeladung an der Kathode höher als an der Anode [38, 39].

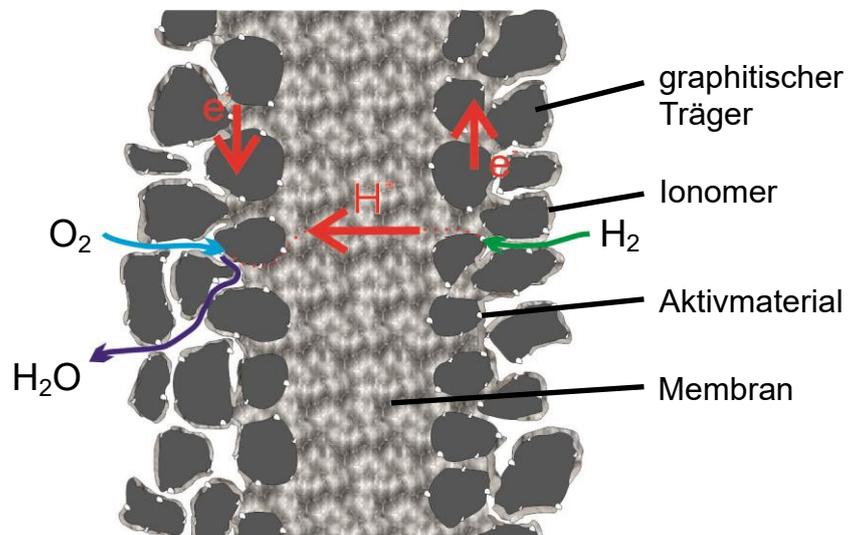


Abbildung 3: Schematische Darstellung des Reaktionsablaufes an einer CCM.

Die GDLs sind poröse Graphitgeflechte, die den Stofftransport zu den Elektroden ermöglichen und gleichzeitig die frei werdende Wärme ableiten. Sie können in „carbon paper“ und „carbon cloth“ unterteilt werden, aber aufgrund des besseren Wasser-managements und Massentransportes werden die „carbon cloth“ favorisiert [21, 26, 40]. Diese Gasdiffusionsschichten werden anodenseitig sowie kathodenseitig auf die CCM aufgebracht und erzeugen die MEA. Die MEA wird weiterhin von Bipolar- bzw. Endplatten umhüllt, die zusammen eine Einzelzelle bilden. Wenn mehrere Einzelzellen in Reihe verschaltet werden, entsteht ein BZ-Stack (Abbildung 4). Bei Bipolarplatten werden elektrisch leitfähige Materialien wie Edelstahl oder Graphit verwendet, um die anodenseitig frei werdenden Elektronen auf die Kathodenseite zu überführen. Neben der räumlichen Trennung der einzelnen Zellen sind sie mit Hilfe von sogenannten Flussfeldern (Flowfields) für die Zuführung und Verteilung der Edukte auf den Elektrodenflächen verantwortlich. Die Flowfields können dabei verschiedene Geometrien wie z.B. eine Serpentinform, eine Parallelförmigkeit oder eine ineinandergreifende / verzahnte Form besitzen. Des Weiteren besitzen die Bipolarplatten die Aufgabe den Druckverlust innerhalb der Zelle zu reduzieren und einen optimalen Gasdurchsatz zu gewährleisten [41].

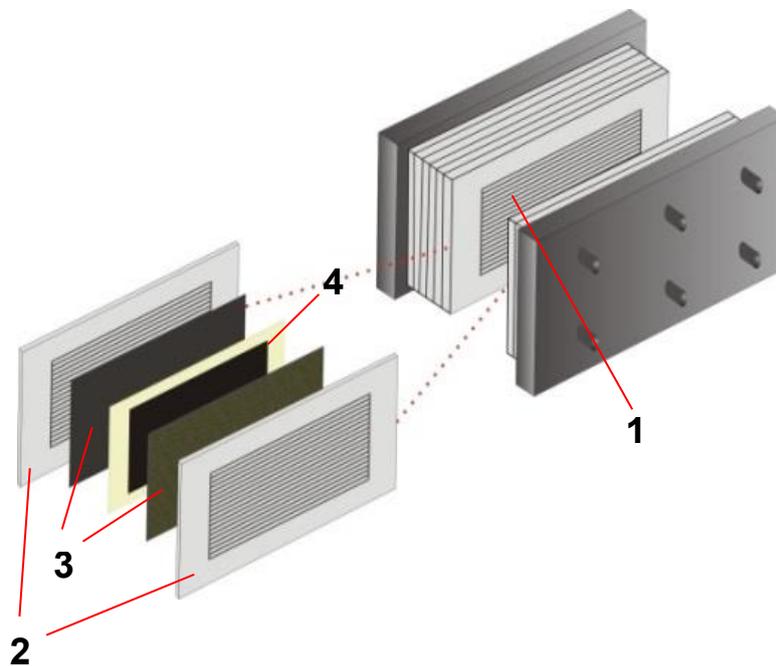


Abbildung 4: Schematische Darstellung der BZ-Komponenten: 1 Stack; 2 Bipolarplatten mit Flowfields (Paralleldesign); 3 Gasdiffusionslagen (Graphit-GDLs); 4 Katalysator beschichtete Membran (CCM).

2.2.2 Degradationserscheinungen in einer PEM-BZ

Alterungsphänomene sind bei PEM-BZ weitestgehend bekannt und untersucht worden. Das Verständnis der Degradationsmechanismen aller Komponenten ist wichtig, um ein zuverlässiges und langlebiges System zu entwickeln. Einen erheblichen Einfluss auf den Leistungsverlust hat der Abbau des PFSA-Polymers von der Membran und des Ionomers. Die zugrunde liegende Membrandegradation wird in drei Kategorien eingeteilt: thermisch, mechanisch und chemisch [42, 43]. Konventionelle PFSA-Membranen wie Nafion arbeiten in einem Temperaturbereich zwischen 60 und 80 °C. Ab einer Temperatur von 80 °C erreicht das Polymer die Glasübergangstemperatur und die ionische Leitfähigkeit nimmt ab, die durch den Wassergehalt der Membran bestimmt wird [36]. Auch Temperaturen unterhalb von 0 °C haben einen erheblichen Einfluss auf das Degradationsverhalten der Membran, da bei extremen Temperaturwechseln und Kaltstarts das Polymer geschädigt werden kann. Das Gefrieren des Systems kann ebenfalls zu physischen Schäden wie kleinen Rissen oder zu Delamination führen, was einen Anstieg des elektrischen Widerstandes zur Folge hat [44-48]. Die eigentliche thermische Degradation wird jedoch vorwiegend durch den Wechsel zwischen hohen und niedrigen Temperaturen wie beispielsweise beim schnellen Starten verursacht [48, 49]. In einer PEM-BZ muss ein Gleichgewicht des Hydratisierungsniveaus vorherrschen, damit die protonenleitende Membran effizient arbeiten kann. Das überschüssige flüssige Wasser, was z.B. aus den feuchten Gasen kondensiert bzw. was als Reaktionsprodukt entsteht, behindert den Eduktstrom zu den Elektroden, wo die elektrochemische Reaktion stattfindet. Daher ist ein ausgereiftes Wassermanagement von entscheidender Bedeutung. Ein wesentliches Problem dabei ist die Aufrechterhaltung des Verhältnisses zwischen der Membrantrocknung und der Flüssigwasserflutung, um einerseits ein hohes Leistungsniveau zu gewährleisten und andererseits die Degradation der BZ zu verhindern [11, 50]. Ein häufig auftretender Wechsel eines feuchten und trockenen Zustandes führt zu mechanischem Stress. Eine Nafion-Membran kann bei Wasserzufuhr um bis zu 50% anschwellen, was zusätzlich noch zu Spannungen innerhalb der Elektrode führen kann [51]. Durch die resultierende Expansion und Kompression der Membran können ebenfalls kleine Risse entstehen, die bis zur Delamination der Elektrode führen können (Abbildung 5). Des Weiteren können sich durch den mechanischen Stress lokal auftretende Löcher, sogenannte „Pinholes“, bilden. Infolgedessen kommt es zum Gasübergang (Crossover), der zu weiteren physischen Schäden führt, wodurch ein zerstörerischer Kreislauf entsteht, der einen beschleunigten Leistungseinbruch zur Folge hat [52-54]. Gleichzeitig kann eine Gefahrensituation entstehen, da durch den Gasübergang explosionsfähige Gemische gebildet werden können.

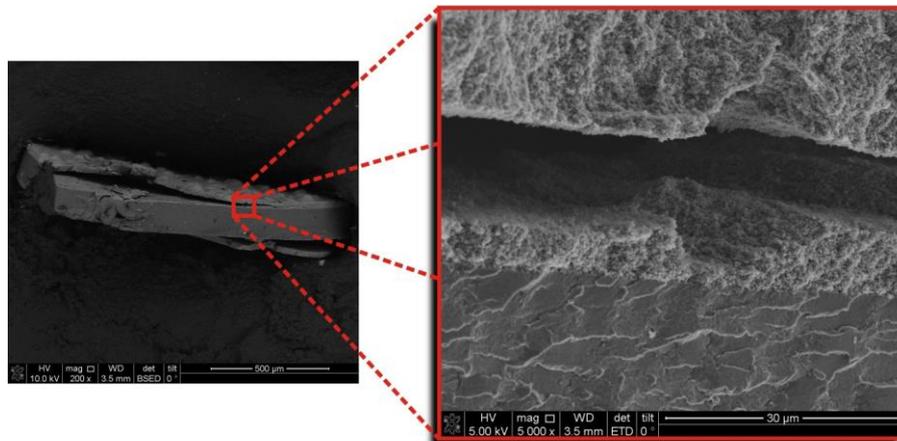


Abbildung 5: Delaminierende Elektrode an einer PEM-CCM.

Aufgrund der besseren elektrochemischen Kinetik sind Membranen für einen Einsatz bei höheren Temperaturen entwickelt worden. Diese sogenannten HT-PEM-BZ, deren Membranen oftmals aus PBI (Polybenzimidazol) basierenden Kompositmaterialien bestehen, arbeiten in einem Temperaturbereich von 100-200 °C. Sie ermöglichen neben der verbesserten Kinetik ein einfacheres Wassermanagement sowie eine erhöhte Toleranz gegenüber Verunreinigungen wie Kohlenstoffmonoxid [55, 56].

Der Leistungsverlust einer BZ ist neben der Membrandegradation vorwiegend auf die Alterung des Katalysators zurückzuführen. Die Ursache dafür kann jeder Bestandteil der Katalysatorschicht (Katalysator, Träger oder Ionomer) und die Grenzflächen zwischen ihnen sein. Dabei beeinflussen Materialveränderungen oder -verluste die Leistung und die Lebensdauer der BZ sehr stark, indem sie die ionische bzw. die elektrische Leitfähigkeit beeinträchtigen [29]. Ein bekanntes Degradationsphänomen ist das Partikelwachstum, welches durch das Auflösen kleiner Partikel und deren Wiederabscheidung hervorgerufen wird. Dieser Prozess wird Sintern genannt und führt zum Verlust der elektrochemisch aktiven Oberfläche (Ostwald-Reifung) [57, 58]. Die sowohl an der Anode als auch an der Kathode stattfindende altersbedingte Katalysatoroxidation führt ebenfalls zum Partikelwachstum und dem Absinken der Katalysatoraktivität [59, 60]. Beispielsweise unterliegen Platin-Katalysatoren in der Automobilindustrie tausenden von Potential- bzw. Lastzyklen. Dabei beträgt während des Fahrzeugbetriebs der normale BZ-Betriebsspannungsbereich 0,95-0,60 V. Es ist bekannt, dass durch die Erzeugung von Platin-Oxiden die Platin-Auflösung verstärkt wird. Der Verlust der Aktivität und der elektrochemisch aktiven Oberfläche ist umso größer, je breiter die Potentialspanne bei einer zyklischen Belastung ist [61]. Dabei verhalten sich kleinere Platin-Partikel bei einer elektrochemischen Belastung anders als Größere. Es wird vermutet, dass sich in Abhängigkeit vom Potential der Platin-Platin-Bindungsabstand ändert, wodurch sich die kleineren Partikel schneller auflösen [62]. Weiterhin besteht die Möglichkeit, dass die gelöste Platin-Spezies in das Ionomer und weiter in die Membran

wandert, was zu einem drastischen Absinken der Membranstabilität und -leitfähigkeit führt [63]. Diese Platin-Migration in die Ionomerphase verursacht aufgrund der fehlenden Kohlenstoffträgerbindung zusätzlich einen Verlust an katalytisch aktiver Oberfläche. Daher können die migrierten Partikel bei der Bestimmung der elektrochemisch aktiven Platin-Oberfläche nicht mit einbezogen werden [58].

Ein weiterer nicht zu vernachlässigender Punkt ist die Korrosion des Kohlenstoffträgers. Der Abbau des leitfähigen Materials führt zum Anstieg des elektrischen Widerstandes und somit zum Leistungsverlust. Die Kohlenstoffoxidation kann über zwei Wege verlaufen. Einerseits kann eine unvollständige Oxidation auftreten, die zur Bildung von Oberflächengruppen führt und andererseits kann es zur vollständigen Oxidation kommen, bei der gasförmiges Kohlenstoffdioxid entsteht [64]. Die Kohlenstoffkorrosion ist von verschiedenen Faktoren, wie der relativen Feuchte, der Temperatur, der Oberfläche des Kohlenstoffes und vor allem von der Zellspannung abhängig. So neigt Kohlenstoff in Gegenwart von Platin schon bei niedrigen Potentialen zur Oxidation. Auch häufige Start-Stop-Szenarien führen durch eine ungleichmäßige Wasserstoffverteilung auf der Anode zu lokalen Potentialerhöhungen auf der Kathode, wodurch die Korrosion des Kohlenstoffes beschleunigt wird [65-70].

Das Ionomer in der Katalysatorschicht trägt maßgeblich zur Leistungsfähigkeit der BZ bei. Die Verteilung des Ionomers innerhalb der Drei-Phasen-Grenze hat Auswirkungen auf die ionische und elektrische Leitfähigkeit, die sowohl durch einen chemischen bzw. physikalischen Abbau sowie Auflösung des Ionomers beeinflusst werden kann [71]. In Analogie zur Membran bewirkt ein Wechsel des Wasserhaushaltes der Zelle einen zunehmenden Abbau. Da das Nafion-Ionomer während des Betriebs mehr Wasser (Produktwasser, befeuchteter Gaseinlass) ausgesetzt ist, altert es schneller als die Membran. Durch Langzeittests und beschleunigte Alterungstests konnte die Degradation des Ionomers, insbesondere der Abbau der CF_3 - und CF_2 -Spezies, belegt werden. Darüber hinaus korreliert die Ionomauflösung mit der Kohlenstoffoxidation [72-74] und führt zu mechanischen Schäden zwischen Membran und Elektrode.

Weiterhin können auch andere Komponenten wie z.B. die GDLs, Bipolarplatten oder Dichtungen korrodieren, die durch den damit verbundenen Anstieg des elektrischen Widerstandes, Undichtigkeiten, Verunreinigungen oder anderweitigen Problemen ebenfalls zum Verlust der Zelleistung führen können [36].

Damit sich die PEM-BZ auch gegenüber bewährten Technologien durchsetzen kann, stellt die Wirtschaft umfassende Anforderungen an die Membran. Sie muss über eine hohe (protonische) Ionenleitfähigkeit, eine geringe Permeabilität (Crossover), eine gute chemische, thermische und mechanische Stabilität sowie über geringe Materialkosten und eine einfache Herstellung verfügen [75]. Kommerzielle Vertreter der PEM wie Nafion

(Dupont), Gore-Select (Gore), Aciplex (Asahi Kasei), Flemion (Asahi Glass) und Celtec-P (BASF) weisen trotz aufgeklärter Degradationsphänomene eine immer noch unzureichende Stabilität und Lebensdauer auf, was den ökonomischen Durchbruch der PEM-BZ behindert [36, 43]. Die Anforderungen an die Lebensdauer der Komponenten eines BZ-Stacks unterscheiden sich sehr stark in Abhängigkeit der Anwendung. Im Automobil-Sektor beträgt diese etwa 5.000 Betriebsstunden, wobei das System einen maximalen Leistungsverlust von 10% aufweisen darf [36, 76]. Bei Bussen und stationären Anwendungen müssen sogar Langzeitstabilitäten von 20.000 h bzw. 40.000 h erreicht werden, da diese Systeme einen deutlich geringeren dynamischen und Start-Stop-Betrieb aufweisen [36]. Besonders bei einer dynamischen Betriebsweise kann es in Abhängigkeit von unterschiedlichen Betriebsparametern wie Temperatur, Druck, Feuchte, etc. zu einer Unterversorgung mit den Reaktanden kommen, was somit zu einer beschleunigten Degradation führt. Bereits 2015 zeigte das amerikanische BZ-Unternehmen UTC Power die Umsetzbarkeit der geforderten Ziele in Form eines Bus-Projektes mit AC Transit. Sie erreichten mit ihrem „Null-Emissions-Fahrzeug“ 20.000 Betriebsstunden, wodurch umgerechnet 514.374 kg Kohlenstoffdioxid eingespart wurden [77].

2.2.3 Aufbau und Funktion einer AEM-BZ

Obwohl die PEM-BZ in den letzten Jahrzehnten deutliche Fortschritte gemacht hat, konnte sich die Technologie für eine Kommerzialisierung noch immer nicht durchsetzen. Ein signifikanter Faktor bei der noch geringen Verbreitung der PEM-BZ ist die Abhängigkeit von Edelmetallen wie z.B. Platin. Zu Beginn wurden vorwiegend alkalische BZ (A-BZ) mit flüssigem Elektrolyt (wässrige KOH) zur Überwindung dieser Abhängigkeit genutzt [78]. AFCs bieten den Vorteil, dass sie unedle Metalle wie Raney-Nickel und / oder Raney-Silber als Katalysatoren verwenden [79]. Die A-BZ ist eine solide Technologie und wurde deshalb bei den berühmten Raumfahrtprogrammen Apollo und Gemini eingesetzt [79, 80]. Sie besitzt jedoch auch große Nachteile. Der alkalische Elektrolyt wird durch Kohlenstoffdioxid aus der Luft vergiftet und bildet Carbonate. Ein weiteres Problem ist das Austrocknen bzw. Fluten der Elektroden, was zum Leistungseinbruch führt. Daher war es ein wichtiger Schritt, den flüssigen Elektrolyten durch einen Festelektrolyten zu ersetzen und die Reaktionsräume der Anode und Kathode zu trennen [79, 81, 82]. Die Folge war die Entwicklung der AEM. Diese Technologie soll die Nachteile der PEM- und A-BZ minimieren und deren Vorteile kombinieren. Die nachfolgende Abbildung 6 stellt den schematischen Aufbau dieser drei Niedertemperatur-BZ-Typen dar. Die skizzierte A-BZ (Abbildung 6-2) zeigt im Vergleich zu den beiden Festelektrolyt-BZ keine durchgängigen Elektroden. Hier werden u.a. katalysatorbeschichtete Netze verwendet, da diese von dem flüssigen Elektrolyt umspült werden.

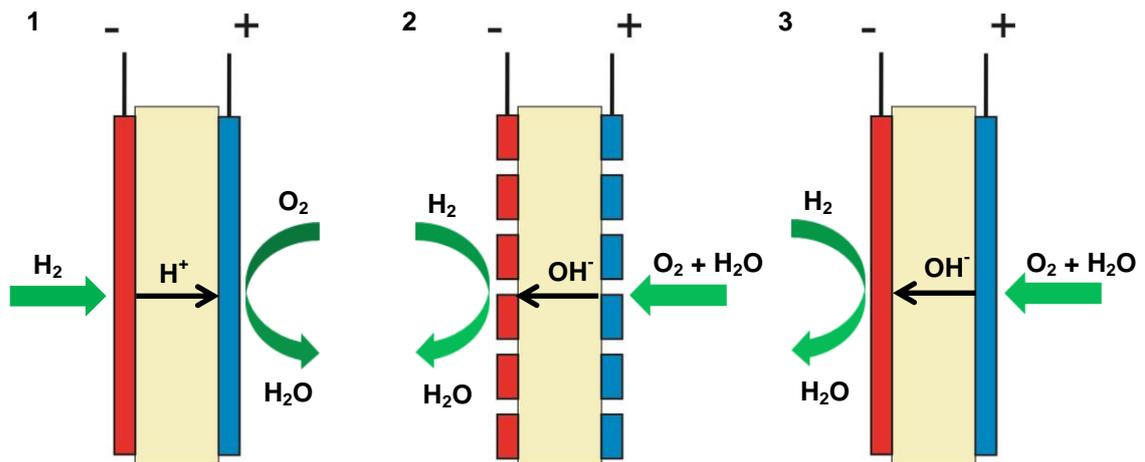


Abbildung 6: Schematische Darstellung der drei Niedertemperatur-Brennstoffzellentypen: 1 PEM-BZ; 2 A-BZ; 3 AEM-BZ.

Die AEM-BZ funktioniert wie eine klassische PEM-BZ, aber aufgrund des alkalischen Milieus kann auf teure Edelmetalle als Katalysatormaterial verzichtet werden. Dies ermöglicht die Verwendung von edelmetalfreien bzw. komplett metallfreien Katalysatoren. Durch den Einsatz dieser kostengünstigeren Materialien, vor allem bei den Katalysatoren und der Membran, stellt die AEM ein zukunftsfähiges Konzept und eine kosteneffiziente Lösung dar [83, 84]. Denn aktuell betragen, unter Berücksichtigung einer Massenproduktion, allein die Kosten des verwendeten Platin-Katalysators fast 50% der Stack-Kosten in einem PEM-BZ-System [85].

Für diese Technologie wurden funktionalisierte Polymere entwickelt, deren Hauptkette beispielsweise aus Polyethersulfonketon, Polyphenylenether, Polyarylethersulfon oder Polyvinylalkoholen bestehen. Für die Funktionalisierung werden vorwiegend quartäre Ammonium-Gruppen (QA) verwendet, um die notwendige alkalische Ionenleitfähigkeit zu erreichen (Abbildung 7). Zur Verbesserung der thermischen und chemischen Stabilität des Materials werden oftmals die QAs zusätzlich quervernetzt [82, 83, 86-88].

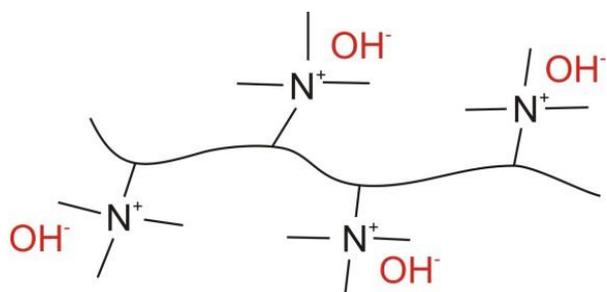


Abbildung 7: Schematische Darstellung eines QA-funktionalisiertes AEM-Polymer.

Es gibt verschiedene Möglichkeiten, kationische Gruppe einzubringen, um die gewünschten Eigenschaften des Polymers zu erreichen. Das Material kann durch Co-Polymerisation von funktionalisierten Monomeren oder durch die Polymerisation von Monomeren mit anschließender Funktionalisierung hergestellt werden. Dabei finden kationische funktionelle Gruppen wie Ammonium, Phosphonium, Sulfonium, Pyridinium, Imidazolium oder Guanidinium Anwendung (Abbildung 8) [93].

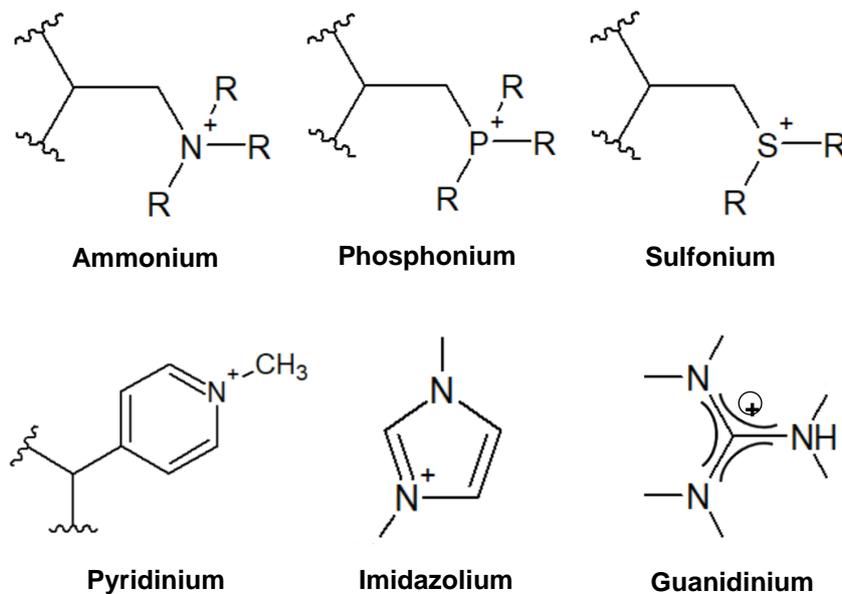
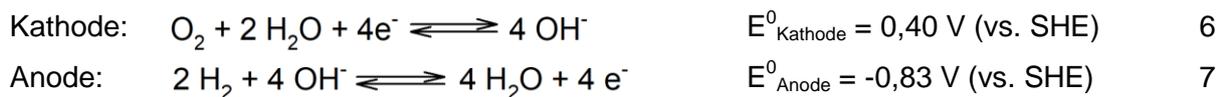


Abbildung 8: Verwendete kationische Gruppen bei AEMs.

Auf der Grundlage von QA sind zahlreiche Verbindungen auf ihre Stabilität bei Temperaturen von bis zu 160 °C und Natriumhydroxid-Konzentrationen bis zu 10 mol l⁻¹ getestet worden. Ohne eine elektrochemische Belastung zeigen diese Verbindungen, bis auf aromatische Kationen, eine hervorragende Stabilität. Vor allem zyklische QAs erwiesen sich als besonders stabil [89]. Weitere Materialklassen für AEMs sind interpenetrierende Polymernetzwerk basierende Membranen (IPN) [90], Ionermembranen auf Basis von ionischen Flüssigkeiten [91] und heterogene Membranen [92], die sich aus einem Hydroxidsalz und einer inerten Matrix zusammensetzen. Das IPN-Material besteht aus zwei Polymeren, die keine kovalente Bindung besitzen. Eine der beiden Verbindungen sorgt durch gute thermische, chemische und mechanische Eigenschaften für die Stabilität der Membran. Die zweite Verbindung ist das anionenleitende Polymer, das für die elektrochemische Leistungsfähigkeit der Membran-Elektroden-Einheit zuständig ist. Die Kombination beider Polymere bildet ein für den Einsatz in einer AEM-BZ geeignetes Material [93, 94]. Die Leitfähigkeit der AEM ist ebenfalls wie die der PEM sehr stark vom Wassergehalt und deren Fähigkeit, Wasser aufzunehmen, abhängig. Je höher die Temperatur, desto mehr Feuchtigkeit können die Gase aufnehmen und in die Membran transportieren [95-97]. Jedoch ist der Diffusionskoeffizient der Hydroxid-Ionen im Vergleich mit Protonen um einen

Faktor vier niedriger, weshalb auch die Leitfähigkeit der alkalischen Membranen vergleichsweise gering ist. Das bedeutet, um ähnliche Ergebnisse wie bei einer PEM-BZ zu erreichen, wird eine höhere Konzentration an Hydroxid-Ionen benötigt. Die Ionenaustauschkapazität des Polymers einer AEM müsste erheblich höher sein, was eine exzessive Schwellung bei der Wasseraufnahme zur Folge hätte. Diese starke Hydratation wiederum resultiert, wie in Absatz 2.2.2 beschrieben, in eine mechanische Destabilisierung [81, 98]. Dabei unterscheidet sich der Wasser- und Ladungstransport der AEM im Vergleich zur PEM. Bei der AEM wird der an der Kathode zugeführte Sauerstoff zusammen mit dem zugeführten Wasser zu Hydroxid-Ionen umgesetzt (Gleichung 6). Die erzeugten Hydroxid-Ionen wandern durch die Membran und reagieren an der Anode zusammen mit dem Wasserstoff zu Wasser (Gleichung 7). Demnach ist ein optimiertes Wassermanagement für die Kathode sowie das zugeführte Wasser und die daraus resultierende Wasseraufnahme für die AEM noch entscheidender als für die PEM [99]. Wird an der Kathode für die Reduktionsreaktion innerhalb der AEM nicht genügend Wasser zur Verfügung gestellt, kommt es zu einer erheblichen Abnahme der Leistung der BZ [93].



Entsprechend der Differenz der beiden Normalpotentiale (Gleichung 3 und 4) entsteht unter Standardbedingungen eine theoretische Zellspannung der AEM von 1,23 V.

Die Membrandicke hat einen sehr hohen Einfluss auf die zu erreichende Leistung einer AEM-BZ [84, 99, 100]. Abbildung 9 zeigt modellierte Polarisationskurven, die den Effekt von der Membrandicke auf die Stromdichte darstellen. Demzufolge steigt die Stromdichte durch dünnere Membranen, weil der ohmsche Widerstand sinkt [101, 102].

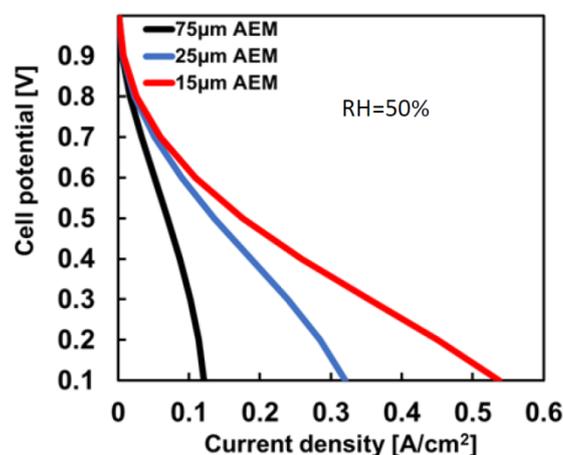


Abbildung 9: Modellierung des Einflusses der Membrandicke einer AEM [102].

Bei AEM-BZ besteht, neben den verwendeten Membran-Materialien, besonders bei der Reaktionskinetik Optimierungsbedarf, wodurch Leistungsunterschiede zum PEM-Pendant erklärt werden können [103]. Aktuelle Publikationen verschiedener Arbeitsgruppen, die eigene Membranen entwickeln, zeigen jedoch AEM-BZs, die auf bzw. sogar über dem Leistungsniveau einer PEM-BZ arbeiten. Eine der führenden Gruppen auf diesem Gebiet unter John R. Varcoe erreicht mit einer LDPE-AEM-BZ bei 80 °C eine maximale Leistungsdichte von 1,45 W cm⁻² [104].

2.2.4 Degradationserscheinungen in einer AEM-BZ

Die auftretenden Degradationsphänomene einer AEM-BZ ähneln stark denen einer PEM-BZ (Abschnitt 2.2.2), da beide Technologien den selben Grundaufbau besitzen. Der größte Unterschied ist das Membranmaterial, welches folglich andere Degradationsursachen und -erscheinungen aufweist. Bei der Entwicklung der AEM-Technologie lag bisher der Fokus besonders auf der Steigerung der Leistungsfähigkeit. Daher existieren nur wenige Studien, die sich mit dem Abbau der alkalischen Membran beschäftigen. Degradationsuntersuchungen sind mit erheblichem Zeit- und Kostenaufwand verbunden, um einen direkten Beweis für das Versagen eines Materials oder einer Komponente abbilden zu können. Einige Abbaumechanismen von AEMs, insbesondere des Ammonium-Typs, sind untersucht und veröffentlicht [93]. Die größte Schwierigkeit bei der Entwicklung von AEMs besteht darin, eine stabile Bindung zwischen der kationischen Gruppe und dem polymeren Grundgerüst herzustellen. Da quartäre Ammonium-Gruppen für E2 (Hofmann oder β -Wasserstoff)-Eliminierungen und nucleophile Substitutionen (S_N2) leicht empfänglich bzw. zugänglich sind, resultiert eine stark temperaturabhängige, chemische Destabilisierung der Bindung (Abbildung 10). Aus der quartären Ammonium-Gruppe entsteht als Abbauprodukt ein tertiäres Amin [83, 93, 105, 106]. Oberhalb von 60 °C wird der chemische Abbau der QA-Gruppen stark beschleunigt [105-107], wodurch das Solvatisieren der Hydroxid-Ionen verhindert wird. Durch die verminderte Solvatisierung wird der Abbau der kationischen Gruppen weiter beschleunigt. Dabei erfolgt der intrinsische Abbau der Membran hauptsächlich durch nucleophile Angriffe der Hydroxid-Ionen auf die Anionentauscher-Gruppe [106, 108]. Die resultierende Degradation tritt an den Hauptketten und an den funktionalisierten Gruppen auf. Das Ergebnis ist ein Leistungseinbruch durch die Abnahme der ionischen Leitfähigkeit sowie der mechanischen und der physikochemischen Stabilität [93]. Demzufolge können chemische Stabilitätstests in wässrigen alkalischen Lösungen zu falschen positivierten Stabilitätsergebnissen führen, weil die Membran chemisch stabiler erscheint, als sie tatsächlich ist [108].

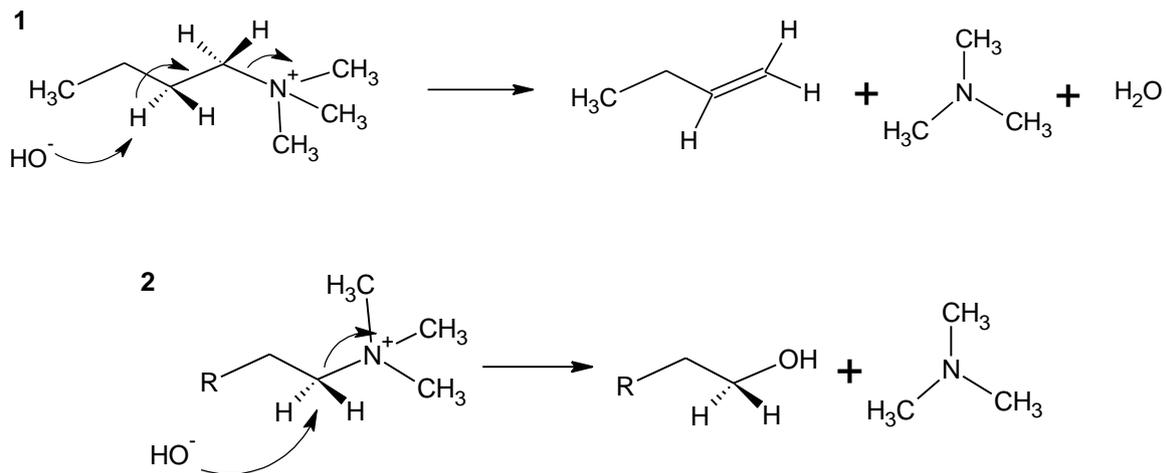


Abbildung 10: Degradationsmechanismen von quartären Ammonium-Gruppen: 1 E2-Eliminierung; 2 nucleophile Substitution (S_N2).

Die thermische und chemische Stabilität der QA-vernetzten Polymere ist vor allem von der Hauptkette des Polymers und der chemischen Umgebung der quartären Ammonium-Gruppen abhängig [109, 110]. Da die Hauptursache der Degradation vieler AEMs eine chemische Zersetzung oberhalb von 60 °C ist, arbeiten folglich die meisten alkalischen Membranen nur bei maximal 50 °C [93]. Neben dem Problem der thermischen Stabilität ist die Akkumulation von Carbonaten und Dicarbonaten durch die Anwesenheit von Kohlenstoffdioxid aus der Luft ein weiteres Hindernis bei der Entwicklung von AEM-BZ. Die Carbonate / Dicarbonat e führen zu einer Verminderung der Hydroxid-Leitfähigkeit, welche ebenfalls zur Degradation und Leistungsverlust führt [19, 98, 111]. Im Wasserstoff / Luft-Betrieb bildet sich in der AEMFC, wie in der klassischen AFC, schnell ein Gleichgewicht aus Hydroxid, Carbonat und Dicarbonat. Es gestaltet sich sehr schwierig, die verschiedenen Anionen zu bestimmen oder zu kontrollieren. Daher wurde ein mathematisches Modell zur Bestimmung des Zusammenhangs zwischen Stromdichte und den verbleibenden Carbonationen in der AEMFC entwickelt [101].

Um die AEM zu kommerzialisieren, gibt es verschiedene Strategien. Um beispielsweise das Problem der Kohlenstoffdioxid-Vergiftung zu lösen, werden unterschiedliche Ansätze verfolgt. Es werden u.a. Hochleistungsmembranen mit einem starken Kohlenstoffdioxid-Widerstand entwickelt oder die Kohlenstoffdioxid-Rückstände vorher entfernt, um das System nur mit reinen Stoffen zu betreiben [93]. Forschungseinrichtungen und Firmen wie die Tokuyama Corporation oder die Fumatech GmbH arbeiteten in den letzten Jahren an einer konsequenten Verbesserung der thermischen und mechanischen Stabilität ihrer alkalischen Membranen. Beispielsweise besitzt die Tokuyama Corporation mittlerweile eine verbesserte Membran in ihrem Produktportfolio, die A901, die einen Betrieb bei 80 °C ermöglicht. Diese erreicht im Rahmen eines elektrochemischen Belastungstests über 1000 Betriebsstunden, jedoch wurde dabei ein stetiger Anstieg des elektrischen Widerstandes und

ein damit verbundener starker Leistungsabfall verzeichnet [19, 29]. 2019 soll ein AEMFC-Demonstrationsprojekt des Departments of Energy (DOE) mit konkreten Parametern initiiert werden. Die Anforderungen an das Projekt sind eine kontinuierliche Leistungsdichte von 360 mW cm^{-2} ($0,6 \text{ V}$, 600 mA cm^{-2}) bei einer Betriebstemperatur über $60 \text{ }^\circ\text{C}$, einer CCM-Beladung mit einem edelmetallfreien Katalysator von unter $0,1 \text{ mg cm}^{-2}$ und einem Spannungsverlust von unter 10% bei 2.000 Betriebsstunden [112].

Wenn in Zukunft ein geeignetes Polymer- bzw. Materialkonzept entwickelt werden würde, dass eine Langzeitstabilität seiner OH^- -Form bei einer Betriebstemperatur von $> 80 \text{ }^\circ\text{C}$, hohen Stromdichten (vergleichbar mit PEM) sowie einer intrinsischen Toleranz gegenüber Kohlenstoffdioxid bei einem kathodischen Luftbetrieb besitzt, könnte die AEM-BZ die klassische PEM-BZ sehr schnell ersetzen [97].

2.3 Präparationsmethoden von katalysatorbeschichteten Membranen (CCM) / Membran-Elektroden-Einheiten (MEA)

Die MEA als wichtigstes Element eines PEM-BZ-Systems stellt an die Präparation enorme Anforderungen. Eine reproduzierbare Herstellung ist die Grundvoraussetzung für einen industriellen Einsatz und gewährleistet einen einheitlichen Abruf der Leistung. Allgemein kann die Präparation von MEAs in drei Ansätze unterteilt werden. Die Elektrode kann direkt auf die protonenleitende Membran oder vorher auf eine Transferfolie aufgetragen und anschließend mit der Membran zu einer CCM verpresst werden (Abbildung 11). Im dritten Ansatz wird die Elektrode auf die GDL aufgetragen, was als Gasdiffusionselektrode (GDE) bezeichnet wird. Im Anschluss werden die GDEs zusammen mit der Membran zur MEA verpresst [113]. Bei der Präparation soll eine möglichst große Drei-Phasen-Zone (Katalysator, Elektrolyt und Gasphase) erzeugt werden, die für den Ablauf der elektrochemischen Prozesse notwendig ist. Ein weiterer entscheidender Faktor für die Leistungsfähigkeit der BZ ist die Ausbildung einer geeigneten Porenstruktur, welche für den Stofftransport innerhalb der Elektrode sorgt [114].

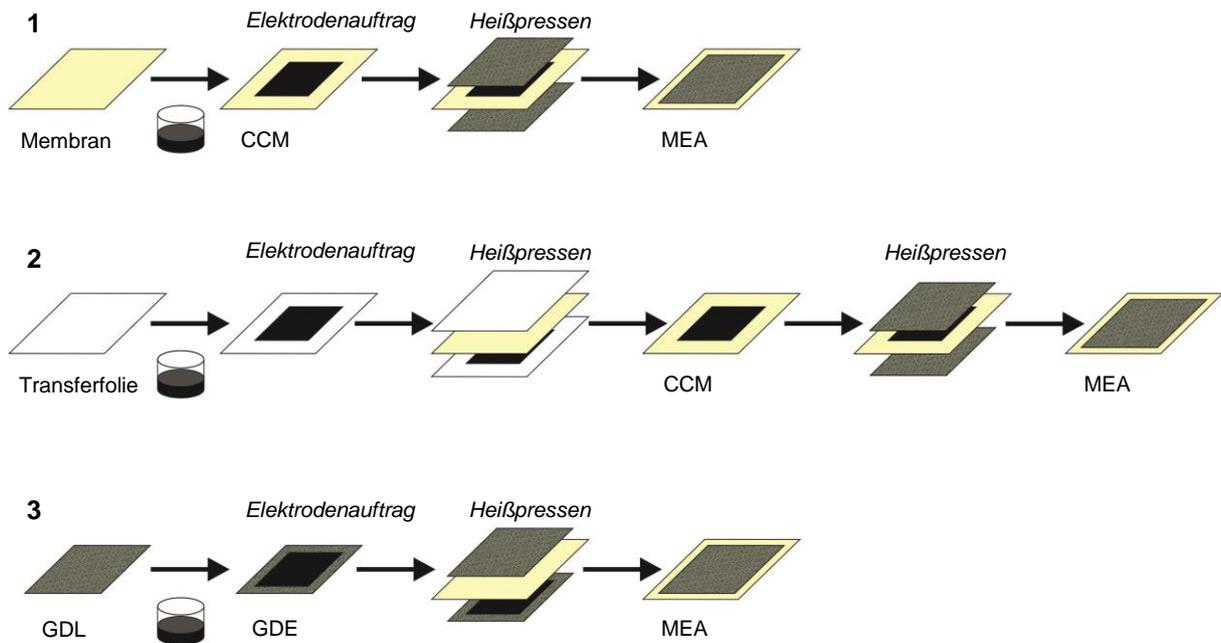


Abbildung 11: Schematische Präparation einer MEA: 1 direkter Auftrag Elektrode auf die Membran; 2 Auftrag der Elektrode auf die Membran über eine Transferfolie; 3 Auftrag der Elektrode auf die GDL.

Die Airbrush-Methode ist das bekannteste und im Labor am meisten verwendete Verfahren. Dabei wird die wässrige Suspension, bestehend aus Katalysator, Dispersionsmittel und Ionomer, mit Hilfe eines inerten Gasstromes (Argon oder Stickstoff) direkt auf die Membran oder die GDL gesprüht. Das Dispersionsmittel wird beim Sprühen verdampft und die Elektrodenschicht dabei abgeschieden. Der Sprühvorgang dieser Methode wird so lange wiederholt bis die gewünschte Schichtdicke bzw. Katalysatorbeladung erreicht ist [115].

Die Decal-Methode ist ebenfalls eine weit verbreitete Methode. Bei diesem Verfahren wird die Suspension mit Hilfe eines Rakels auf eine Transferfolie aufgetragen. Diese Trägerfolie, z.B. PTFE, muss vor dem Auftragen der Elektrode gründlich gereinigt werden. Im Anschluss muss sie in Abhängigkeit vom verwendeten Dispersionsmittel unter Temperatureinwirkung und Vakuum getrocknet werden, bis das gesamte Dispersionsmittel verdampft ist. Danach wird die Membran zusammen mit den Elektroden in einer Sandwich-Anordnung heiß verpresst. Dazu werden zwei Edelstahlplatten auf die entsprechende Temperatur vorgeheizt, die Sandwich-Anordnung dazwischen platziert und für einige Minuten bei konstanter Temperatur und konstantem Druck verpresst. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur können die Transferfolien entfernt werden. Durch den Übertrag der Elektroden von den Trägerfolien auf die Membran entsteht die fertig präparierte CCM bzw. durch die abschließende Zusammenführung mit den GDLs die MEA [116, 117]. Mit der Decal-Methode ist die Auftragung von sehr dünnen Katalysatorschichten möglich, was zu einem guten Massentransport führt [118]. Zwei der Präparationsschritte sind besonders wichtig und

stellen Schlüsselfaktoren dar: die Herstellung der Paste mit anschließendem Auftrag und der folgende Heißpressprozess [118]. Bei der Herstellung der Katalysatorpaste und deren Abscheidung hat das Dispersionsmittel einen erheblichen Einfluss auf die Rheologie, die Verarbeitbarkeit, die Oberflächenspannung und auf die Leistung der MEA [119-121]. Einige Publikationen sehen die Decal-Methode, speziell diesen Schritt, als kritisch. Es wird postuliert, dass sich durch das Auftragen der Paste eine Ionomerhaut auf der Katalysatorschicht ausbildet, wodurch sich die Diffusion verlangsamt und die Leistung im Massentransportbereich vermindert wird [122, 123]. Der zweite Schritt, das Heißpressen, sorgt für die elektrische und mechanische Bindung zwischen den Elektroden und der Membran, was den protonischen und elektrischen Widerstand der Elektroden reduziert [122, 123]. Jedoch kann dieser Prozess zu einer erheblichen Materialveränderung führen. Durch den Heißpressvorgang steigt die elektrochemisch aktive Oberfläche sowie die ionische Leitfähigkeit aufgrund einer verbesserten Anbindung. Die Präparationsparameter Druck, Temperatur und Zeit wechselwirken untereinander und wirken sich signifikant auf die Leistungsfähigkeit aus. Es existieren zahlreiche Veröffentlichungen, die sich mit der Optimierung des Heißpressvorganges und der Parameterabhängigkeit beschäftigen. Je nach Publikation befindet sich das Optimum der Presstemperatur zwischen 100-150 °C, der Anpressdruck zwischen 400-2000 N cm⁻² und die Pressdauer zwischen 90-180 s [124-133]. Des Weiteren wird beim Heißpressen die Porosität und die Porengrößenverteilung der kleinen sowie der großen Poren stark beeinflusst [126, 127]. Auch präparationsinduzierte Degradationserscheinungen oder direktes Versagen wie z.B. durch Delamination der Elektrode wurden untersucht. So werden bei der Präparation auftretende Risse zwischen Membran und Elektrode verstärkt [134]. Elektrodenmaterialien können durch eine Vielzahl von Verfahren auf ein Substrat bzw. die Membran abgeschieden werden. Die folgende Tabelle 2 gibt in Abhängigkeit vom Katalysatorzustand einen Überblick über verschiedene Präparationsmethoden.

Tabelle 2: Verfahren zum Herstellen von Membran-Elektroden-Einheiten [26, 113]

Zustand des Katalysators bei der Abscheidung	Mögliche Verfahren
Aerosol	Airbrush Ultraschallsprühen
Dampf	Chemische Dampfabcheidung Magnetronspattern
Precursorstadium	Elektronenstrahlreduktion Imprägnierungsreduktion
Emulsion	Verteilen / Walzen von Paste Aufpinseln Siebdruck
Festkörper	Trockensprühen Decal-Methode

2.4 Fe-N-Komplexe als ORR-Katalysator

Ein großes Problem bei der Kommerzialisierung von PEM-BZ sind die Kosten dieser Technologie aufgrund der verwendeten Edelmetalle. Es existieren verschiedene Herangehensweisen, um diese zu reduzieren. Zum einen wird versucht, durch Material- und Betriebsweisen-Optimierung eine konstante Leistung aufrechtzuerhalten und dabei die verwendete Edelmetallmenge, insbesondere das Platin, zu verringern. Andererseits wird mit Katalysatoren bzw. Verbindungen gearbeitet, die günstiger sind wie z.B. unedle Metalle. Insbesondere auf die Verbesserung und die Entwicklung geeigneter Kathodenkatalysatoren konzentrieren sich Wissenschaftler weltweit, weil die Leistungslimitierung von BZ vorwiegend durch die Sauerstoffreduktion (ORR) an der Kathode bestimmt wird. In diesem Zusammenhang wird seit mehreren Jahrzehnten an Übergangsmetallkatalysatoren als Ersatz für die teureren Edelmetalle geforscht. Speziell Makrozyklen in Form von M-N₄-Chelatkomplexen mit Eisen- oder Cobalt-Zentralatomen sowie Phthalocyanin- oder Porphyrin-Liganden zeigen eine sehr gute Aktivität und Selektivität in Bezug auf die ORR [37, 38, 135-137]. Eine Methode, um die Aktivität, die Selektivität und besonders die Stabilität solcher Übergangsmetall-Katalysatoren weiter zu steigern, ist die Temperaturbehandlung [138-149]. Bei diesem Verfahren wird das Übergangsmetall wie z.B. Eisen (Abbildung 12) in den Kohlenstoffträger eingebaut, wodurch zwei freie Koordinationsstellen am Zentralatom entstehen, die somit für Sauerstoffmoleküle besser zugänglich sind [146]. Der optimale Temperaturbereich dieser Behandlung befindet sich je nach Publikation in einer inerten Atmosphäre wie Ar oder N₂ zwischen 600 und 900 °C [38]. Die Katalysatorstruktur

hat dabei einen direkten Einfluss auf dessen Leistung (Aktivität, Selektivität und Stabilität) und ist sehr stark vom Kohlenstoffträger [139, 140] und den Chemikalien, die als Stickstoff- bzw. Metallquelle [141-143] verwendet werden, abhängig.

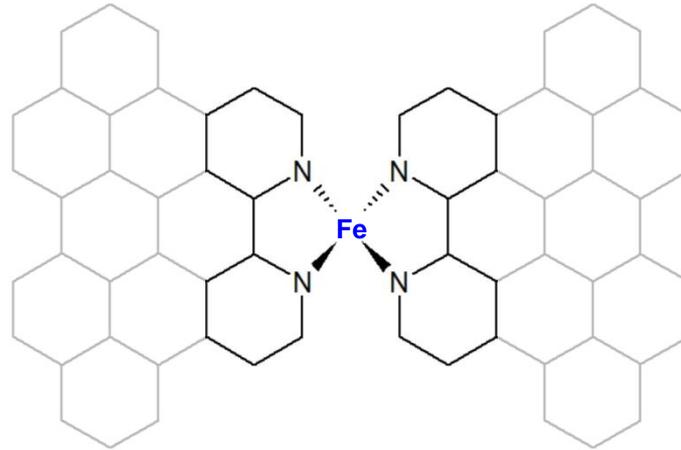


Abbildung 12: Schematische Darstellung eines in den Kohlenstoffträger eingebauten, aktiven Eisen-Zentrums.

Der Eisen-Phenanthrolin-Komplex ist ein Beispiel für einen sehr effizienten ORR-Katalysator. Dabei wird vermutet, dass im System vorhandene Eisen-Ionen die Reaktion von Phenanthrolin und Kohlenstoff katalysieren und somit die Bildung des aktiven Zentrums für die Sauerstoffreduktion unterstützen. Jedoch besitzt dieser Komplex aufgrund der Bildung von Wasserstoffperoxid nur eine geringe Stabilität [144].

Ein weiterer Faktor, um die Aktivität und die Stabilität zu verbessern, ist der Metallgehalt des Katalysators. Die Katalysatoraktivität erhöht sich dabei mit steigendem Anteil des Metalls, bis ein Optimum erreicht wird. Bei einem Überschreiten des Optimums fällt die Aktivität drastisch [142, 147, 149, 150]. Je nach Publikation variieren die limitierenden Bereiche der M-N/C-Beladung. Der optimale Wert des Eisengehalts für die Fe-N-Verbindungen befindet sich demnach zwischen 0,2 und 5 Gew.-% [38, 151]. In Bezug auf klassische platinbasierende Katalysatoren zeigen Fe-N/C-Katalysatoren sowohl im sauren als auch im alkalischen Medium eine vergleichbare katalytische Aktivität [136,138, 152-156]. Beachtliche Fortschritte wurden im Allgemeinen bei dem Verständnis für Fe-N/C-Katalysatoren und deren erhöhte Aktivität erzielt [38]. Die Stickstoffspezies, insbesondere die starke Wechselwirkung des Stickstoffes mit dem Metall [162, 163] sowie der Einbau des Stickstoffes in die Kohlenstoffträgeroberfläche [143, 164] sind für die verbesserte Aktivität verantwortlich. Weiterhin zeigte sich, dass die Koexistenz eines hohen Gehalts an Fe-N und einer ausreichenden Menge an metallischen Eisen-Nanopartikeln für die ORR-Aktivität essentiell sind. Die Wechselwirkung des Eisens mit der Fe-N₄-Koordinationsstruktur begünstigt dabei die Adsorption von Sauerstoffmolekülen [154]. Die Lebensdauer dieser edelmetallfreien

Katalysatoren ist besonders für BZ-Anwendungen noch vergleichsweise schlecht. In Halbzellversuchen zeigen Katalysatoren der Form M-N/C eine exzellente Stabilität, jedoch existieren aktuell noch keine geeigneten Verbindungen, die über eine ausreichende Stabilität für Praxisanwendungen verfügen [157]. In Abhängigkeit vom Medium (sauer oder alkalisch) zeigen sich für die ORR mechanistische Unterschiede. Für gewöhnlich ist die ORR in einer klassischen PEM-BZ eine Vier-Elektronen-Transfer-Reaktion, die Sauerstoff direkt zu Wasser reduziert. Der Mechanismus im sauren Milieu auf der Platinoberfläche ist weitestgehend bekannt [158, 159]. Dabei blockieren auf der Oberfläche adsorbierte Hydroxid-Ionen die direkte Adsorption von molekularem Sauerstoff. Im alkalischen Medium blockiert die adsorbierte Hydroxid-Spezies nicht nur die Sauerstoffadsorption, sondern fördert auch die Bildung des Peroxid-Intermediats auf der Oberfläche. Dadurch entstehen Wechselwirkungen zwischen der Oberflächenhydroxyl-Spezies und dem Sauerstoff. Es resultiert eine gewisse Unabhängigkeit des darunterliegenden Elektrodenmaterials, was durch die kinetischen Unterschiede im alkalischen Medium verursacht wird. Dies ermöglicht die Verwendung von unedlen Metallen und deren Oxiden als Elektrodenmaterialien [159,160]. Jedoch katalysieren Übergangsmetallverbindungen oft einen Zwei-Elektronen-Prozess, die Reduktion von Sauerstoff zu Wasserstoffperoxid, welche hauptsächlich für die Degradation und somit für die geringe Stabilität der Katalysatoren verantwortlich ist [38]. Fe-N-Katalysatoren ermöglichen zum einen die direkte Adsorption von molekularem Sauerstoff an den aktiven Zentren und zum anderen ist die adsorbierte Hydroxid-Spezies ein labiler Ligand, der den Elektronentransfermechanismus durch eine effiziente Sauerstoffreduktion fördert. Folglich ist die ORR im alkalischen Medium kinetisch begünstigt. Thermodynamisch wird bei dem hohen pH-Wert die Stabilität des Peroxid-Intermediats verbessert, das für einen vollständigen Vier-Elektronen-Transfer notwendig ist [159, 160]. Jedoch kann die Bildung des Peroxids auch zur Degradation des aktiven Zentrums beitragen, indem es deren Stickstoff-Atome oxidiert [161]. Andere mechanistische Sachverhalte hingegen, wie z.B. die auf der Temperaturbehandlung basierende Aktivitäts- und Stabilitätssteigerungen, sind noch ungeklärt.

Bei der Kommerzialisierung der BZ-Technologie sind Übergangsmetallkatalysatoren wie z.B. Fe-N/C eine sehr attraktive Alternative und eine kosteneffiziente Lösung gegenüber den klassischen Pt/C-Katalysatoren.

2.5 Elektrochemische Grundlagen

2.5.1 Polarisationskurve

Die Polarisationskurve, die auch als Strom-Spannungskennlinie bezeichnet wird, charakterisiert die BZ im stationären Zustand. Sie beschreibt den Zusammenhang zwischen der Stromdichte und der Spannung bzw. Leistung(sdichte). Der Verlauf der Polarisationskurve lässt sich in drei Bereiche und die Leerlaufspannung einteilen (Abbildung 13) [165].

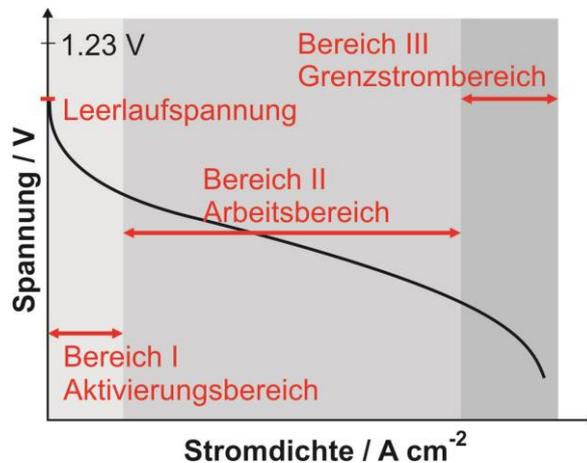


Abbildung 13: Theoretischer Verlauf der Polarisationskurve einer BZ.

Der Schnittpunkt mit der Y-Achse (Spannung) gibt die Leerlaufspannung (engl. Open Circuit Voltage, OCV) an und beschreibt die BZ im unbelasteten Zustand. Sie liegt deutlich unter dem theoretischen Wert der Zellspannung von 1,23 V. Die Ursache für das Absinken der Zellspannung ist die Ausbildung eines Mischpotentials, das von mehreren Faktoren beeinflusst wird. In Abhängigkeit von der Qualität der Membran, die im Idealzustand die Reaktionsräume voneinander separieren soll, kann es zur Diffusion einzelner Reaktanden kommen, was zur Reduktion der Zellspannung führt. Des Weiteren ist die Membran kein idealer elektronischer Isolator. Durch einen sogenannten Leckstrom kann der Sauerstoff zu Wasser reduziert und gleichzeitig Kohle, Platin oder Verunreinigungen oxidiert werden. Somit würden diese Elektronen für den Ladungstransport nicht mehr zur Verfügung stehen. Auch die Katalysatoren selbst haben einen Einfluss auf die Leerlaufspannung. An ihnen können Nebenreaktionen stattfinden, die ebenfalls zur Bildung von Mischpotentialen führen können [21, 23, 165, 166].

Der in Abbildung 13 dargestellte Bereich I ist der Aktivierungsbereich und wird durch das schnelle Absinken der Zellspannung charakterisiert. Da das Überpotential der Wasserstoffelektrode bei Platin gegen Null geht, wird dieser Bereich der Kennlinie durch den quasi-exponentiellen Potentialabfall der Sauerstoffreduktion (ORR) bestimmt. Das Absinken der

Spannung beschreibt die Qualität bzw. die Wirksamkeit des ORR-Katalysators [21, 23, 165, 166].

Bereich II zeigt den Arbeitsbereich einer BZ. Das nahezu lineare Absinken der Zellspannung mit steigender Stromdichte wird durch ohmsche Verluste hervorgerufen. Der sogenannte ohmsche Spannungsabfall (IR-Drop) ist auf das Membran- und Elektrodenmaterial zurückzuführen. Da die Materialien über eine begrenzte elektrische und ionische Leitfähigkeit verfügen, erhöht sich demzufolge der elektrische Widerstand mit steigender Stromdichte. Daher sind Ionenleiter mit großer Leitfähigkeit (kleine Elektrolytwiderstände) von Vorteil [21, 165, 166].

Bereich III ist der Grenzstrombereich, der durch eine Massentransportlimitierung gekennzeichnet ist. Der An- und Abtransport der Reaktanden ist geschwindigkeitsbestimmend, wobei der Stofftransport durch Diffusion und Konvektion begrenzt wird. An der Position mit den schnelleren elektrochemischen Reaktionen baut sich lokal ein Konzentrationsgradient auf. Da die für die Reaktion notwendigen Edukte nicht mehr ausreichend zugeführt werden können, kommt es zur Ausbildung einer Grenzstromdichte und zum Einbruch der Zellspannung. Weiterhin kann aufgrund des hohen Gasdurchsatzes die Membran austrocknen, was zur Abnahme der Leitfähigkeit und demzufolge zum weiteren Absinken der Zellspannung beiträgt. Moderne BZ verfügen daher über strukturierte Gasdiffusionselektroden, mit denen hohe Stromdichten von einigen A cm^{-2} erreicht werden können [21, 23, 165, 166].

Aus der Polarisationskurve kann die Leistungsdichte und somit auch die maximale Leistung einer BZ ermittelt werden. Durch das Multiplizieren der Spannung mit jedem Punkt der korrespondierenden Stromdichte innerhalb der Strom-Spannungskennlinie kann die Kennlinie der Leistungsdichte erzeugt werden (Abbildung 14).

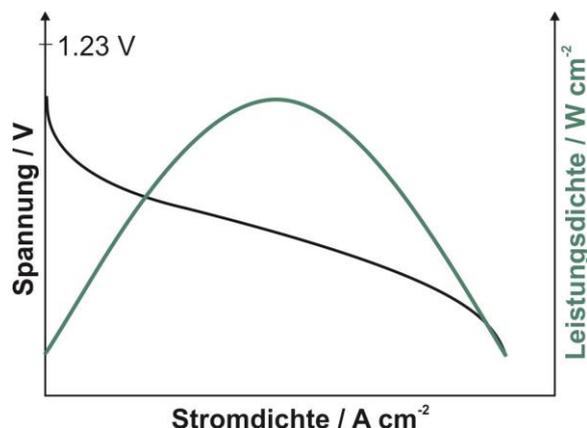


Abbildung 14: Schematische Darstellung einer Strom-Spannungs- und der korrespondierenden Strom-Leistungskennlinie.

Sie steigt zusammen mit der Stromdichte, bis das Leistungsdichtemaximum erreicht wird. Danach fällt die Leistungsdichte mit fortlaufender Stromdichte. BZ sind so konzipiert, dass sie direkt bei dem Leistungsdichtemaximum oder etwas darunter arbeiten, weil die Spannungseffizienz verbessert wird. Ein Betrieb über dem Leistungsdichtemaximum führt sowohl zum Absinken der Leistungsdichte als auch der Spannungseffizienz, da diese mit zunehmender Stromdichte sinkt [21].

2.5.2 Beschleunigte elektrochemische Stresstests

Es gibt zwei Möglichkeiten die Lebensdauer von BZ und deren Komponenten zu bestimmen: den Lebensdauertest und den beschleunigten Stresstest (engl. Accelerated Stress Test, AST). Um die Lebensdauer von Komponenten oder des Systems zu quantifizieren, können herkömmliche Tests in Echtzeit unter normalen Bedingungen durchgeführt werden. Dies stellt jedoch erhebliche Kosten gegenüber den Erkenntnissen für den Analysezeitraum dar. Ein BZ-Stack ist ein kompliziertes System, das eine Vielzahl von unterschiedlichen Komponenten besitzt. Diese können auf unterschiedliche Art und Weise degradieren sowie miteinander interagieren. Aus diesem Grund wurden beschleunigte Alterungstests entwickelt, mit denen entsprechende Degradationsdaten in einer verkürzten Experimentierzeit erzeugt werden können. Die Lebensdauerbewertung und die Degradationsanalyse der jeweiligen Bestandteile kann an der gesamten BZ oder im Halbzellmaßstab durchgeführt werden [29, 36]. Da der Katalysator eine entscheidende Rolle bei der Umsetzung der elektrochemischen Reaktionen spielt, ist er die am häufigsten untersuchte Komponente. Dabei wird oftmals ein kontrolliertes Potential als Stressor verwendet, um den Abbau des Katalysators zu analysieren. Insbesondere bei Platin basierenden Katalysatorsystemen wird die Auflösung des Platin-Oxids betrachtet. Die induzierten Potentialwechsel können unterschiedliche Verläufe von niedrigen zu hohen Potentialen in Form von Quadraten, Dreiecken, welligen oder stationären Potentialsteuerungen aufweisen und verursachen dadurch elektrochemischen Stress, der zum Abbau der Katalysatorschicht führt. Durch das Abfahren dieser Potentialzyklen wird der Betrieb der BZ beispielsweise in Kraftfahrzeuganwendungen simuliert und stellt vereinfacht den Leistungsverlust dar [167, 168]. Es ist jedoch schwierig, reale BZ-Betriebsbedingungen in elektrochemischen Halbzelltests zu simulieren. Aus praktischer Sicht ist daher ein tatsächlicher BZ-Test die beste Methode, den Katalysator zu bewerten. Das Department of Energy (DOE) und das United States Fuel Cell Council (USFCC) [169-171] haben verschiedene Testprotokolle etabliert, um neue Zellbestandteile und Materialien zu bewerten. In Abhängigkeit von der zu betrachtenden Komponente werden speziell optimierte Protokolle angewendet. In Publikationen werden oftmals eigene Protokolle zur Bestimmung der Lebensdauer gewählt, weil noch keine international vereinheitlichten

Testprotokolle existieren. So wird ein galvanostatischer bzw. potentiostatischer Betrieb mit einem definierten Strom-Zeit-Regime gewählt, das über einen bestimmten vordefinierten Zeitraum zyklisch abgefahren wird. Dieses Regime kann unterschiedliche Elemente wie Leistungspeaks oder Leistungsplateaus enthalten, bei denen der Strom bzw. das Potential auf einem konstanten Wert gehalten wird, um die zu testende Komponente kontinuierlich zu belasten. Des Weiteren können durch einen diskontinuierlichen Betrieb Start-Stop-Situationen simuliert werden, um deren Leistungsauswirkungen bzw. die Lebensdauer der verschiedenen Bestandteile zu ermitteln. Während der Untersuchungen können elektrochemische *in-situ*-Methoden eingesetzt werden, um das System bzw. die Komponente zu überwachen. Dabei werden in regelmäßigen Abständen Strom-Spannungskennlinien, die Leerlaufspannung, zykelvoltammetrische Untersuchungen oder allgemein verschiedene Widerstände bzw. Impedanzen aufgenommen. Abschließend können *ex-situ*-Methoden zur Bestimmung von morphologischen oder mikrostrukturellen Veränderungen (Degradation) herangezogen werden [172, 173].

3 Experimentelle Untersuchungen

3.1 Versuchsaufbau BZ-Teststand

Der BZ-Teststand, der ein Eigenbau der AG Bron, Institut für Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg ist, besteht aus vier Einheiten und ist in Abbildung 15 [174] schematisch dargestellt. Das erste Segment ist die Mischeinheit (Mixer Unit), die für die Gasversorgung der Zelle verantwortlich ist. Sie reguliert die Flussrate und die Zusammensetzung der Gasflüsse für die BZ. Der nächste Abschnitt ist die Befeuchtungseinheit mit sogenannten „Bubblern“ (Bubbler Unit), um die Gase zu erhitzen und zu befeuchten, damit die ionenleitende Membran nicht austrocknet. Die dritte Einheit ist die BZ selbst (Fuel Cell). Dort wird die chemische Energie der Eduktgase in elektrische Energie umgewandelt. Das letzte Segment ist der Wasserabscheider (Dryer Unit). Nicht umgesetzte Gase werden dort auf Raumtemperatur abgekühlt und das überschüssige Wasser auskondensiert. In dieser Konfiguration kann die Zelle mit folgenden Parametern betrieben werden: Temperaturen von Raumtemperatur bis 100 °C und Drücke von 1 bis 3 bar.

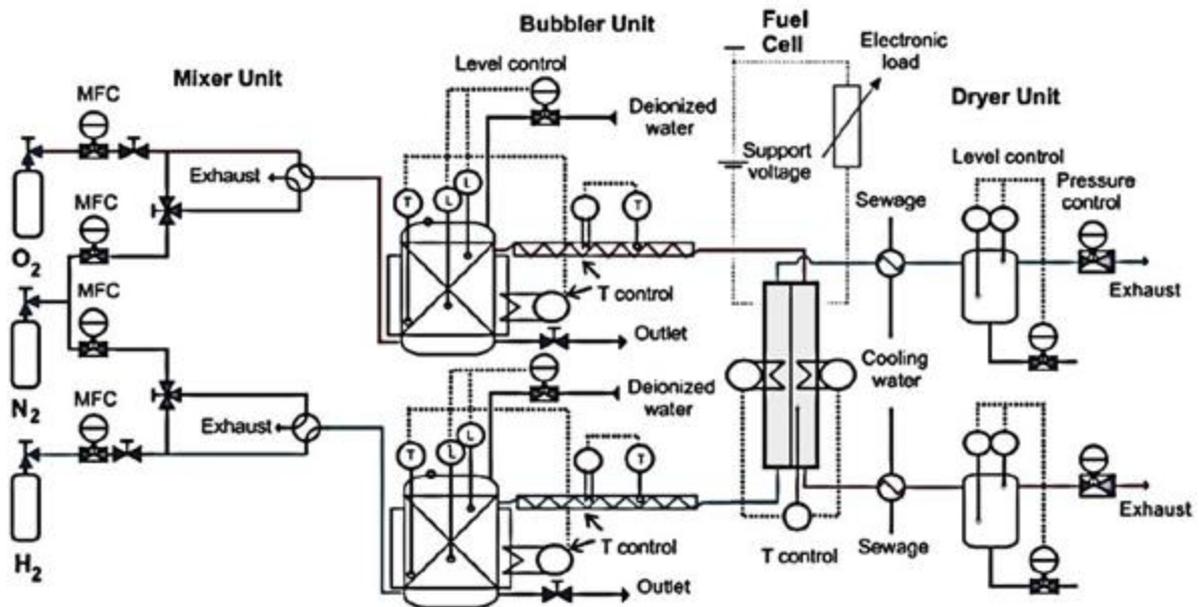


Abbildung 15: Schematische Darstellung des verwendeten BZ-Teststandes nach [174].

Im Rahmen dieser Arbeit wurde der BZ-Aufbau mit zwei unterschiedlichen Technologien, der PEM- und AEM-BZ, betrieben. Entsprechend des verwendeten protonen- bzw. hydroxidionenleitenden Festelektrolyten wurden die jeweiligen Präparationsverfahren angepasst. Vor allen Messungen wurde der Teststand auf Funktionsfähigkeit aller Komponenten geprüft. Das beinhaltet die Füllstandskontrolle der Gassättiger und die kontinuierliche Gasversorgung aller notwendigen Gase (N₂, H₂, O₂). Weiterhin wurden die

präparierten CCMs mit Elektrolyt gesättigt, um die optimale Ionenleitfähigkeit zu gewährleisten. Dabei wurden die PEM-CCMs in 0,5 M H_2SO_4 und die AEM-CCMs in 0,1 M KOH für zwei Tage eingelegt, wobei täglich der Elektrolyt getauscht wurde. Nach der Sättigung wurden die CCMs mit destilliertem Wasser abgespült und auf die Zellbegebenheiten angepasst. Als nächster Schritt erfolgte der Einbau der CCM und der Zusammenbau der Zelle, die aus Graphit-Bipolarplatten, Dichtungen und Graphit-GDLs besteht (Abbildung 16).

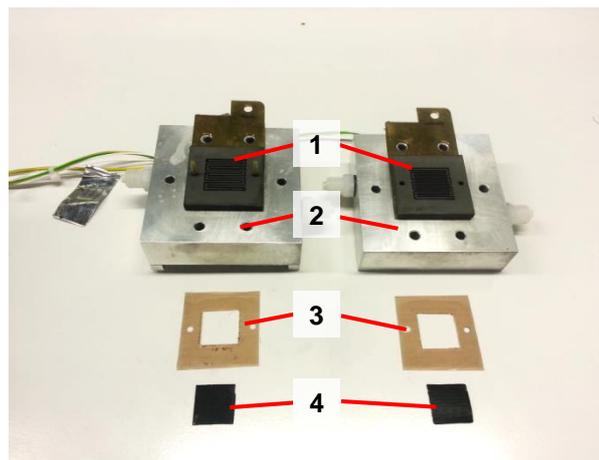


Abbildung 16: Einzelzelle mit einer elektrochemisch aktiven Fläche von 5 cm²: 1 Graphit-Bipolarplatten, 2 Zelle mit Gasanschlüssen, 3 Dichtungen, 4 Graphit-GDLs.

Beide Technologien wurden, soweit die Betriebsparameter es zuließen, unter identischen Bedingungen getestet. Nach dem Zusammenschrauben der Zelle, dem Anschluss der Gasversorgung und der Steuerungskabel erfolgte ein Dichtigkeitstest. Dazu wurde das System mit Stickstoff gespült und ein Druck von etwa 2,5 bar aufgebaut. Dieser Druck musste mindestens 15 Minuten ohne eine zusätzliche Gasversorgung mit maximalen Schwankungen von +/- 0,05 bar gehalten werden. Der Stickstoff soll für eine inerte Atmosphäre innerhalb des Reaktionsraumes sorgen, da beispielsweise enthaltener Sauerstoff auf der Wasserstoffseite erhebliche Störungen und ein explosionsfähiges Gemisch verursachen kann. Wenn dieser Test erfolgreich war, konnte mit den elektrochemischen Untersuchungen begonnen werden.

3.2 Synthese und Halbzellmessungen des Fe-N-Katalysators

Der in dieser Arbeit synthetisierte und verwendete Fe-N-Katalysator wurde im Rahmen eines Materialscreenings aus der Masterarbeit von Gebhard [175] ausgewählt. In dieser wissenschaftlichen Untersuchung wurden Fe-N-Komplexe durch autogene Hochtemperaturpyrolyse, Imprägnierung, Fällungsreaktionen und einer Kombination dieser

Synthesevarianten präpariert und analysiert. Der mittels kombiniertem Verfahren aus Imprägnierung und Fällung hergestellte Katalysator zeigt hinsichtlich Aktivität und Stabilität die besten Gesamtergebnisse und wurde für einen Zelltest ausgewählt. Dieser Katalysator wurde im Folgenden auf die Lebensdauer unter Realbedingungen in einer Einzelzelle getestet (Abschnitt 4.5).

Bei der kombinierten Synthese aus Imprägnierung und Fällung wurden 250 mg Kohlenstoff (Black Peals) als Substrat verwendet. Dieser wurde zur Funktionalisierung für 1 h in 250 ml Ethanol in einem Ultraschallbad suspendiert. Zum Einbau der Fe-N-Aktivzentren wurden 56 mg Dicyanbis-(1,10-Phenanthrolin)-Eisen(II)-Dihydrat zugefügt und für eine weitere Stunde im Ultraschallbad behandelt. Nach der Dispergierung wurde eine weitere Lösung, bestehend aus 10 ml destilliertem Wasser, in dem 15,5 mg Eisen(II)-acetat und 53 mg 1,10-Phenanthrolin gelöst sind, hinzugegeben. Die für die Synthese notwendigen Massen wurden mit einer Feinwaage (Mettler Toledo) eingewogen. Anschließend wurde die Suspension für weitere 48 h bei Raumtemperatur gerührt. Danach erfolgte das Eindampfen des Lösungsmittels und die Trocknung des Katalysators bei 100 °C für 24 h. Im Anschluss wurde eine zweistufige Hochtemperaturbehandlung bei 100 und 700 °C durchgeführt, indem die Substanz in ein Quarzschiffchen überführt und in ein Quarzrohr geschoben wurde. Dabei wurde das Katalysatorpulver mit einer Heizrate von 10 K min⁻¹ erwärmt, wobei jede Temperaturstufe für jeweils 1 h gehalten wurde. Während der Hochtemperaturbehandlung wurde das System über den gesamten Zeitraum mit Argon gespült (3 l h⁻¹). Der verwendete Hochtemperaturofen der Marke Carbolite und die eingesetzten Mass-Flow-Controller der Firma Bronkhorst sind computergesteuert. Der Eisenanteil des Katalysators sollte nach dieser kombinierten Synthese 5 Gew.-% betragen.

Halbzellmessungen des präparierten Fe-N-Katalysators wurden in einer 75 cm³ Einkompartiment-Zelle durchgeführt. Die verwendete Drei-Elektrodenkonfiguration besteht aus einer katalysatorbeschichteten Glaskohlenstoffelektrode (Kerndurchmesser: 4 mm) als Arbeitselektrode, einer Silber/Silberchlorid-Elektrode (Ag|AgCl|ges. KCl) als Referenzelektrode und einem Platin-Draht als Gegenelektrode. Zur Auftragung des Katalysators wurde eine Suspension bestehend aus 2,5 mg Elektrokatalysatormaterial, 960 µL Isopropanol und 40 µL Nafion-Lösung hergestellt, die vorher 2 h im Ultraschallbad behandelt wurde. Nach der Dispergierung wurden 5 µL Katalysatorlösung auf die vorgereinigte Arbeitselektrode aufgetropft und bei Raumtemperatur getrocknet. Die resultierende Beladung beträgt 100 µg cm⁻². Die elektrochemischen Untersuchungen wurden mit einem Autolab PGSTAT128N Potentiostat der Metrohm AG und einer RDE der Firma Hach-Lange GmbH durchgeführt. Für die RDE-Messung wurde die Zelle zu Beginn mit einer stickstoffgesättigten

Elektrolytlösung befüllt. Diese Voruntersuchungen wurden als Korrektur für die Messungen mit sauerstoffgesättigten Lösungen verwendet, um die Proben auf die Doppelschichtkapazität anzupassen. Die RDE-Kurven wurden in einem Potentialbereich von -1,0 bis 0,3 V (vs. Ag|AgCl|ges. KCl) und mit einer Vorschubgeschwindigkeit (Scanrate) von 0,005 V s⁻¹ aufgenommen.

3.3 Präparation der Membran-Elektroden-Einheiten

3.3.1 Decal-Methode

Bei der Decal-Methode mit anschließendem Heißpressen wurde im ersten Schritt eine homogene Paste aus Katalysator, Ionomer und Lösungsmittel hergestellt. Dazu wurden die einzelnen Bestandteile abgewogen und in einen verschließbaren Behälter gefüllt. Dieser wurde in eine dual asymmetrische Zentrifuge (Hausschild, Speedmixer DAC 150 SP) eingebaut, in der die Reagenzien bei 2400 U min⁻¹ für fünf Minuten dispergiert wurden. Die erzeugte Katalysator-Paste wurde mit Hilfe eines Rakels (BYK Additives & Instruments, 8-Schichtrakel (25,4-203,2 µm)) auf eine mit Isopropanol vorgereinigte ETFE-Trägerfolie aufgetragen. Für die Präparation der PEM-CCM wurde eine kommerzielle Ionomer-Lösung (Nafion 117 in niedrigen aliphatischen Alkoholen) und ein Katalysator-Ionomer-Verhältnis von 3:1 verwendet. Die exakten Angaben der verwendeten Substanzen sind in Tabelle 3 aufgelistet worden. Für die AEM-CCM hingegen wurde die Ionomer-Lösung selbst hergestellt. Dazu wurden Löslichkeitsvorversuche (Anhang B) durchgeführt, um ein geeignetes Lösungsmittel zu finden. Zur Erzeugung der Ionomer-Lösung wurden Teilstücke des Membranpolymers Fumatech FAA-3 in dem Lösungsmittel Methanol unter Rühren gelöst. Die Zielkonzentration der alkalischen Ionomer-Lösung beträgt aufgrund der begrenzten Löslichkeit 5 g l⁻¹. Bestimmt wurde sie mit Hilfe einer UV / VIS-Messung (PerkinElmer Spektrometer Lambda 14) durch die Aufnahme einer Kalibriergerade von verschiedenen konzentrierten FAA-3-Methanol-Lösungen. Die 5 g l⁻¹-Lösung diente als Referenzlösung für die hergestellten AEM-CCMs und wurde für alle präparierten AEM-Proben verwendet. Um die Elektrode homogen abzuscheiden (Abbildung 17-1), mussten verschiedene Präparationsparameter wie das verwendete Lösungsmittel, in dem das Ionomer gelöst ist sowie das Mischungsverhältnis aus Katalysator und Lösungsmittel aufeinander abgestimmt werden (Anhang C, Anhang D). Nach dem Trocknen der aufgetragenen Paste bei Raumtemperatur wurde, ausgehend vom Zelldesign (Zellgröße, Zellgeometrie), die Elektrode zusammen mit der Trägerfolie herausgelöst (Abbildung 17-2). Die verwendete Einzelzelle besitzt eine Zellgröße von 5 cm². Die resultierende aktive Fläche beträgt 2,25x2,25 cm.

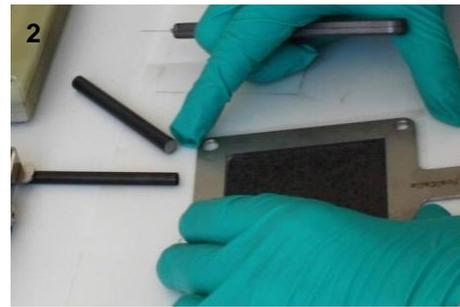


Abbildung 17: Elektrodenpräparation: 1 Abscheiden der Elektrodenpaste; 2 Zuschneiden der Elektrode.

Die finale Zusammensetzung der Katalysatorpaste ist in der nachfolgenden Tabelle 3 dargestellt. Sie fasst die mittels Decal-Methode präparierten und relevanten PEM- und AEM-Proben zusammen. Die Elektroden wurden in Chargen auf die ETFE-Trägerfolie abgeschieden, d.h. mit dem Auftrag einer vorbereiteten Paste konnten mehrere identische Elektroden hergestellt werden. Die Nomenklatur der Proben setzt sich dabei aus der hergestellten Komponente: CCM, der Technologie: PEM(-BZ) / AEM(-BZ) und der Präparationsmethode: Decal- (D) / Airbrush-Verfahren (AB) zusammen.

Tabelle 3: Übersicht zur Probenherstellung von 5 cm²-CCMs mittels Decal-Methode

<u>Probenname</u>	<u>Substanz</u>	<u>Masse / Volumen pro Dispersion</u>	
		<u>Kathode</u>	<u>Anode</u>
CCM_{PEM-D1}		PEM: Pt/Pt	
CCM_{PEM-D2}	Pt/C (20 Gew.-% Pt)	150 mg	150 mg
CCM_{PEM-D3}	H ₂ O	0,25 ml	0,25 ml
	Isopropanol	0,36 ml	0,36 ml
	Nafion-Ionomer (5 Gew.-% Nafion 117-Lösung)	1,14 ml (50 mg Ionomer)	1,14 ml (50 mg Ionomer)
	Schichtdicke beim Rakeln	101,6 µm (4 mils)	50,8 µm (2 mils)
CCM_{AEM-D1}		AEM: Pt/Pt	
	Pt/C (20 Gew.-% Pt)	150 mg	150 mg
	H ₂ O	0,25 ml	0,25 ml
	FAA-3 (gelöstes Ionomer) in Methanol (5 g l ⁻¹)	1,25 ml (6,25 mg Ionomer)	1,25 ml (6,25 mg Ionomer)
	Schichtdicke beim Rakeln	101,6 µm (4 mils)	50,8 µm (2 mils)

Anschließend wurde die ionenleitende Membran zwischen zwei zugeschnittene Elektroden in einer Sandwichanordnung zwischen zwei Gylonplatten zu einer Membran-Elektroden-Einheit heiß verpresst (Abbildung 18). Die Parametereinstellungen der verwendeten Presse (Collin P 300 P/M) unterscheiden sich in Abhängigkeit von der zu präparierenden Probe. Für die Präparation der PEM-CCMs wurden eine Presstemperatur von 130 °C, eine Pressdauer von 90 s und auf Grundlage von 800 N cm² ein spezifischer Druck der Presse von 4 bar als Pressparameter verwendet. Da die alkalische Membran eine andere Oberflächenbeschaffenheit aufweist, unterscheiden sich die Parameter beim Pressprozess. Um die geeigneten Parameter für die AEM-CCM zu ermitteln, wurden Pressversuche mit variabler Presstemperatur zwischen 80-150 °C (Anhang E), variablen Hydraulikdruck zwischen 1-10 bar (Anhang F) und variabler Pressdauer zwischen 30-180 s (Anhang G) durchgeführt worden. Dabei wurden folgende Parameter für die AEM-CCMs identifiziert: 130 °C, 90 s, 6 bar.

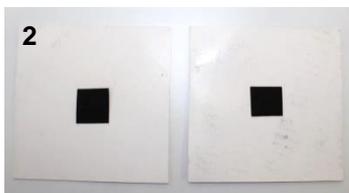
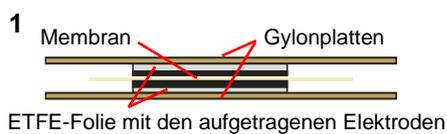


Abbildung 18: Heißpressprozess: 1 schematische Darstellung der Sandwich-Anordnung der einzelnen CCM-Bestandteile, 2 Positionierung der Elektroden auf den Gylon-Platten, 3 Heißpresse Collin P 300 P/M.

Abschließend wurde die CCM auf Raumtemperatur abgekühlt und die Trägerfolie entfernt. Die Katalysatorbeladung wurde gemäß Gleichung 8 durch Differenzwägung der ausgeschnittenen Elektroden (m_{EI}) ermittelt. Dazu wurde anfangs die Masse der Trägerfolie mit der Elektrode (m_{Mem+EI}) und nach dem Heißpressen die Masse der Trägerfolie mit den Rückständen der Elektrode ($m_{Mem+Rück}$) bestimmt.

$$m_{EI} = m_{Mem+EI} - m_{Mem+Rück}$$

8

In der nachfolgenden Abbildung 19 ist die Prozedur der CCM-Präparation mittels Decal-Verfahren schematisch dargestellt.

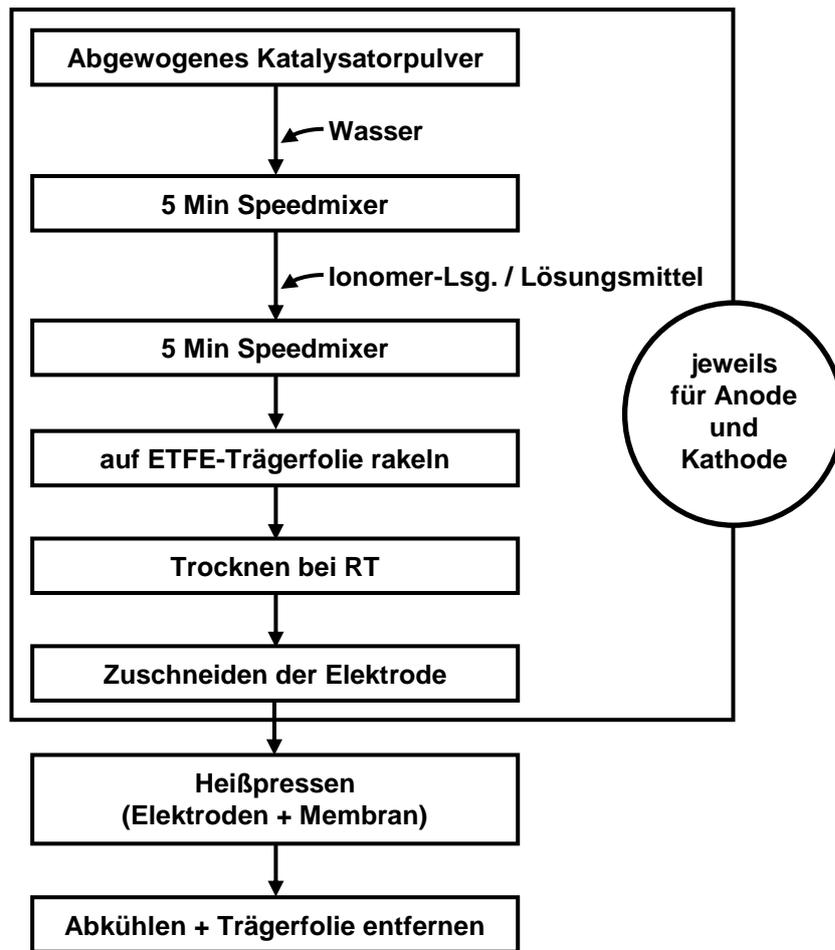


Abbildung 19: Schematische Prozedur der Elektrodenpräparation mittels Decal-Methode.

3.3.2 Airbrush-Methode

Die bei dem Sprühprozess verwendeten Substanzen (Tabelle 4) wurden mit einer Feinwaage der Firma Mettler Toledo eingewogen bzw. mit einer kalibrierten LLG-Mikropipette abgemessen. Die hergestellte Suspension wurde für drei Stunden bei Raumtemperatur im Ultraschallbad behandelt und im Anschluss einen Tag ebenfalls bei Raumtemperatur gerührt. Im letzten Schritt wurden die Suspensionen erneut im Ultraschallbad bei Raumtemperatur für eine Stunde behandelt. Diese Prozedur wurde jeweils für die Katalysatoren der Anoden- und Kathodenseite durchgeführt. Bei der PEM-CCM betrug das dafür verwendete Katalysator-Ionomer-Verhältnis 3:1. Die Tokuyama Corporation ist einer der wenigen Hersteller von kommerziellen AEMs. Sie geben ein Katalysator-Ionomer-Verhältnis für deren alkalische Membranen von 7:3 (Pt/C:Ionomer) an [176]. Das Airbrush-Verfahren bietet für die AEM-CCM-Präparation den Vorteil, dass mehr ionomerhaltiges Lösungsmittel verwendet werden kann, um das verwendete Zielverhältnis von 7:3 einzustellen. Bei der Probennomenklatur der Airbrush-Methode wurde analog zu den Proben der Decal-Methode in Abschnitt 3.3.1 verfahren.

Tabelle 4: Übersicht zur Probenherstellung von 5 cm²-CCMs mittels Airbrush-Methode

<u>Probenname</u>	<u>Substanz</u>	<u>Masse / Volumen pro Dispersion</u>	
		Kathode	Anode
CCM_{PEM-AB1}		PEM: Pt/Pt	
	Pt/C (20 Gew.-% Pt)	31,5 mg	21 mg
	H ₂ O	1 ml	1 ml
	Isopropanol	0,5 ml	0,5 ml
	Nafion-Ionomer (5 Gew.-% Nafion 117-Lösung)	240 µl (10,5 mg Ionomer)	160 µl (7,0 mg Ionomer)
CCM_{AEM-AB1}		AEM: Pt/Pt	
	Pt/C (20 Gew.-% Pt)	25 mg	25 mg
	H ₂ O	0,2 ml	0,2 ml
	FAA-3 (gelöstes Ionomer) in Methanol (5 g l ⁻¹)	2 ml (10 mg Ionomer)	2 ml (10 mg Ionomer)
CCM_{AEM-AB2}		AEM: Pt/Pt	
	Pt/C (20 Gew.-% Pt)	25 mg	25 mg
	H ₂ O	0,2 ml	0,2 ml
	FAA-3 (gelöstes Ionomer) in Methanol (5 g l ⁻¹)	2 ml (10 mg Ionomer)	2 ml (10 mg Ionomer)
CCM_{AEM-AB3}		AEM: Pt/Fe-N	
	Fe-N auf Black Pearls	30 mg	-
	Pt/C (20 Gew.-% Pt)	-	25 mg
	H ₂ O	0,2 ml	0,2 ml
	FAA-3 (gelöstes Ionomer) in Methanol (5 g l ⁻¹)	2,4 ml (12 mg Ionomer)	2 ml (10 mg Ionomer)
CCM_{AEM-AB4}		AEM: Pt/Fe-N	
	Fe-N auf Black Pearls	19,5 mg	-
	Pt/C (20 Gew.-% Pt)	-	25 mg
	H ₂ O	0,2 ml	0,2 ml
	FAA-3 (gelöstes Ionomer) in Methanol (5 g l ⁻¹)	1,6 ml (8 mg Ionomer)	2 ml (10 mg Ionomer)

Die verwendete Airbrush-Apparatur (Abbildung 20-1) besteht aus einer Heizplatte und einer Einspannvorrichtung mit einem Anschluss für eine Wasserstrahlpumpe, mit der die Membran fixiert wurde. Zur Herstellung der CCM wurde die Membran in einem geeigneten, der Zellgeometrie passenden Aufsatz eingespannt. Anschließend wurde die Heizplatte für die PEM auf 80 °C (für die AEM auf 50 °C) eingestellt und für 15 Minuten temperiert. Direkt nach dem Ausheizen wurde die Membran zum Wiegen in einen Exsikkator überführt und die Masse der Membran m_{Mem} bestimmt. Danach wird diese wieder in die Vorrichtung eingebaut, befestigt und wieder auf 80 °C (50 °C bei AEMs) erhitzt. Im Anschluss wurde eine der beiden vorbereiteten Dispersionen (Anoden- und Kathoden-Katalysatordispersion) in die Airbrush-Pistole gefüllt und auf die eingespannte Membran aufgesprüht (Abbildung 20-2). Beim Sprühen erfolgten Richtungswechsel in senkrechter und waagerechter Form, um eine gleichmäßige Elektrode zu erzeugen. Wenn die gesamte Lösung versprüht war, wurde die Membran mit der aufgesprühten Elektrode bei 80 °C (50 °C bei AEMs) ausgeheizt, um das Lösungsmittel vollständig zu verdampfen. Danach wurde die Membran ausgebaut und die Masse $m_{\text{Mem+Kat1}}$ bestimmt. Anschließend wurde die Membran gedreht eingebaut, so dass die unbeschichtete Seite nach oben zeigte und die identische Prozedur wurde für die zweite Elektrode durchgeführt. Die zweite vorbereitete Dispersion wurde aufgesprüht und abschließend die Masse $m_{\text{Mem+Kat1+Kat2}}$ bestimmt.

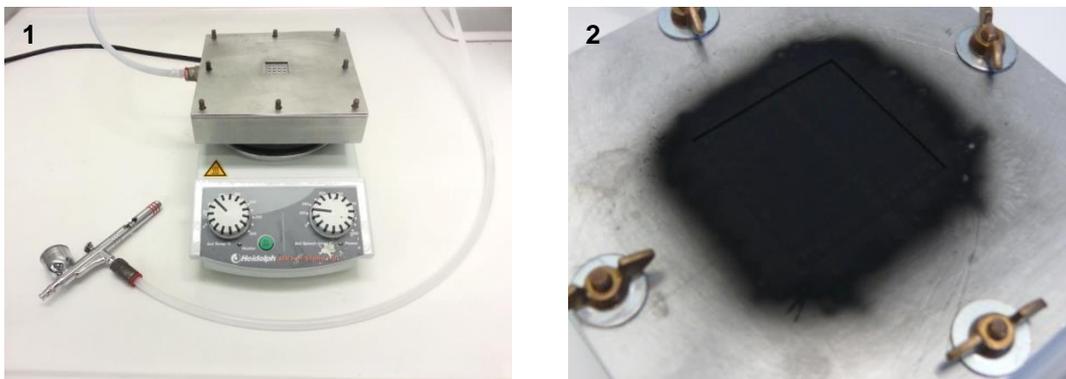


Abbildung 20: Airbrush-Apparatur: 1 Aufbau für die Präparation, 2 gesprühte CCM innerhalb der Apparatur.

Zur Bestimmung der Beladung wurde die Masse der beiden Elektroden mit Hilfe der Gleichungen 9 bis 11 ermittelt. Durch die Einwaage aller Substanzen konnte die exakte Beladung berechnet werden.

$$m_{\text{ges}} = m_{\text{Mem+Kat1+Kat2}} \quad 9$$

$$m_{\text{Kat2}} = m_{\text{Mem+Kat1+Kat2}} - m_{\text{Mem+Kat1}} \quad 10$$

$$m_{\text{Kat1}} = m_{\text{Mem+Kat1}} - m_{\text{Mem}} \quad 11$$

In der nachfolgenden Abbildung 21 ist die Prozedur der CCM-Präparation mittels Airbrush-Verfahren schematisch dargestellt.

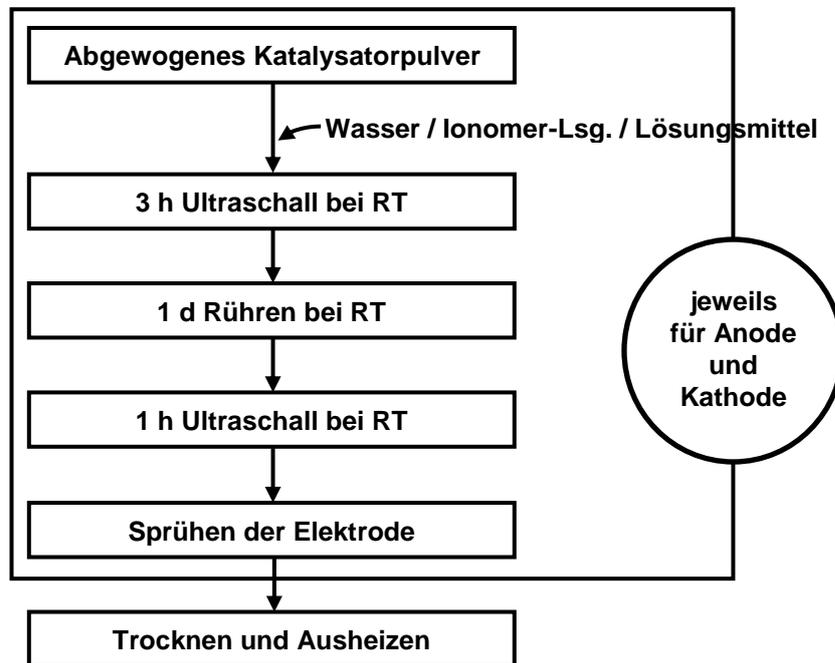


Abbildung 21: Schematische Prozedur der Elektrodenpräparation mittels Airbrush-Methode.

3.4 Alterung und Charakterisierung der CCMs

3.4.1 Elektrochemische Langzeittests

Durch einen aufgezwungenen Stresstest wurden die CCMs gezielt einer beschleunigten Alterung ausgesetzt, um auftretende Versagenserscheinungen zu ermitteln. Die induzierte Degradation der Materialien wurde in Form von mechanischen, thermischen und elektrochemischen Belastungszyklen durchgeführt.

Nach der Vorbereitung des BZ-Teststandes (Abschnitt 3.1) wurde mit den elektrochemischen Untersuchungen begonnen. Dazu wurden anfangs Druck- und Temperaturabhängigkeitstests durchgeführt, um die CCMs beider Technologien zu charakterisieren (Abschnitt 4.1.2). Nach dem Abschluss der elektrochemischen Vorbetrachtungen wurde der Teststand für die Stresstests vorbereitet. Für die verschiedenen Voruntersuchungen und Degradationstests wurden CCMs mit einer Größe von jeweils 5 cm² mit Hilfe des Decal- und des Airbrush-Verfahrens hergestellt (Abschnitt 3.3). Die Betriebsparameter des Teststandes für die elektrochemischen Langzeittests sind in Tabelle 5 dargestellt.

Tabelle 5: Betriebsparameter der elektrochemischen Langzeittests

Betriebsparameter	PEM	AEM
Temperatur	80 °C	50 °C
Druck	2 bar	2 bar
Gasstrom: Anode; Kathode	10 ml min ⁻¹ ; 10 ml min ⁻¹	10 ml min ⁻¹ ; 10 ml min ⁻¹

Um die elektrochemische Belastung der Proben über einen längeren Zeitraum zu gewährleisten, wurde ein Strom-Zeit-Regime in Form einer Chronoamperometrie (Abbildung 22) gewählt. Dafür wurden definierte Potentiale, die einen elektrochemischen Stress induzieren sollen, kontinuierlich angelegt. Die Stromantwort wurde währenddessen über die Zeit aufgezeichnet. Zu Beginn wurde 1 s eine Spitzenspannung von 700 mV angelegt, die einen Leistungspeak darstellen soll. Danach wurde eine geringe Belastung von 100 mV konstant für 10.000 s und abschließend eine Spannung von 200 mV für 36.000 s gehalten. Die beschriebene dynamische Stressbelastung ist repräsentativ für einen Messtag, d.h. der dargestellte Spannungsverlauf entspricht, bei einem problemlosen Abauf, einem Tag. Das System wurde jeden Tag am Ende der Messung abgekühlt, der Druck auf 1 atm expandiert und mit Stickstoff über Nacht gespült. Am Folgetag wurden die entsprechenden Betriebsparameter wie Temperatur, Druck und Gasflüsse wieder eingestellt. Dieser Prozess wurde so lange wiederholt bis ein irreversibler Leistungseinbruch auftrat. Dieser Zustand war erreicht, wenn die CCMs eine verminderte Leistung von 50% in Bezug auf die ursprünglich erzielte Leistung unterschritten und diese sich über einen Zeitraum von mehreren Tagen nicht verbessert hatte. Auf Grundlage der Leistungsreduktion wurde eine dem zugrunde liegende Materialdegradation angenommen und der Langzeittest beendet. Während der gesamten Testphase wurde der Zustand der gestressten Proben *in-situ* durch Polarisationskurven überwacht.

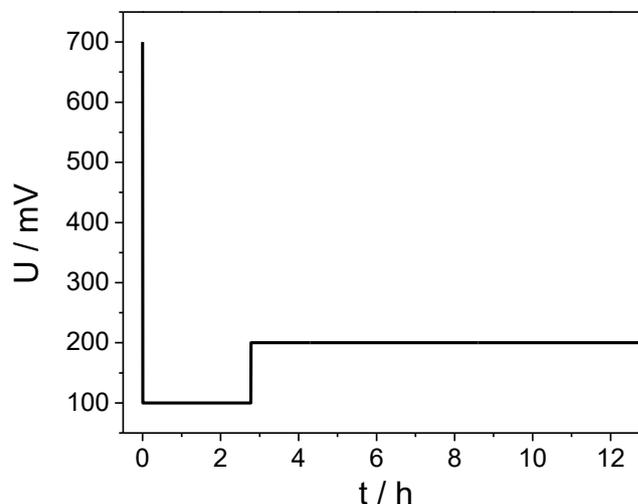


Abbildung 22: Elektrochemisches Stressregime (Chronoamperometrie).

Da das Labor über keine Ex-Schutzvorrichtung verfügte, war eine Messung über Nacht nicht durchführbar. Aus diesem Grund waren keine beschleunigten Alterungstest nach der DOE oder der USFCC möglich. Die Proben wurden daher neben dem dargestellten elektrochemischen Regime noch zusätzlich durch tägliches An-/Abfahren und die damit verbundenen Temperatur- sowie Druckänderungen mechanisch belastet. Diese zyklisch veränderten Betriebsparameter simulierten dabei das Start-Stop-Verhalten einer BZ im Praxisbetrieb.

3.4.2 Elektrochemische Analytik

Die elektrochemischen Messungen wurden mit dem Potentiostaten Gamry Reference 3000 und dem Reference 30k Booster (Abbildung 23) der Firma C3 Prozess- und Analysetechnik GmbH durchgeführt. Dabei wurden die Software-Pakete PHE200 Physical Electrochemistry und PWR800 Electrochemical Energy verwendet. Somit waren Messungen zwischen 0 und 30 A möglich.



Abbildung 23: Gamry Reference 3000 mit Reference 30k Booster und Messzelle.

Die parameterabhängige Leistungsfähigkeit der CCMs wurde mittels Strom-Spannungskennlinien bestimmt. Ausgehend vom OCV wurde ein konstanter Strom für 5 s angelegt und das resultierende Spannungssignal detektiert. Dieser Vorgang wurde mit einer Schrittweite von $0,05 \text{ A s}^{-1}$ wiederholt, wobei sich das Potential verringerte, bis es schließlich auf $0,01 \text{ V}$ abgesunken ist (Stop-Kriterium). Bei der Untersuchung des PEM-Systems wurde zusätzlich die Zyklovoltammetrie (CV) herangezogen, um die elektrochemisch aktive Platin-Oberfläche zu bestimmen. Vor den CV-Messungen wurde die Zelle mindestens 1 h mit Stickstoff gespült, um alle gasförmigen Reaktanden bzw. Luftrückstände aus dem Messaufbau zu entfernen. Anschließend wurden die Zyklovoltammogramme in den Grenzen zwischen $0,05-$

1,20 V vs. RHE aufgenommen. Dazu wurde die Anode mit den Strommessleitungen der Referenz- und der Gegenelektrode kontaktiert, weil der anoden-seitige Platin-Katalysator zusammen mit dem zugeführten Wasserstoff als Reversible Wasserstoffelektrode (engl., Reversible Hydrogen Electrode, RHE) fungierte. Kathodenseitig wurden die Strommessleitungen der Arbeits- und der Working-Sense-Elektrode befestigt.

3.4.3 Mikrostrukturelle und oberflächensensitive Analytik

Innerhalb dieser Arbeit wurden zahlreiche morphologische und mikrostrukturelle Untersuchungen (*ex-situ*-Diagnostik) durchgeführt. Zur Überprüfung der präparierten CCMs wurden Querschnitte erzeugt, um den Aufbau, die Morphologie und die Elektrodenbeschaffenheit zu kontrollieren. Dafür wurde das Kryobruch- und das Sandwich-Verfahren [177, 178] angewendet. Bei der zweitgenannten Methode wurde die Probe zur Stabilisierung in ein Epoxid eingebettet und zugeschnitten. Die hergestellten Querschnitte der Proben wurden erst mit dem Stereomikroskop Olympus SZX16 betrachtet und anschließend mit dem Rasterelektronenmikroskop (REM) SU70 der Firma Hitachi untersucht. Dabei wurde ein SE-Detektor und eine Beschleunigungsspannung von 3,0 kV verwendet. Der synthetisierte Fe-N-Katalysator wurde ebenfalls mit dem Hitachi SU70 hinsichtlich seiner Morphologie und seiner elementaren Zusammensetzung analysiert. Für die durchgeführte REM-EDX-Analyse war der SSD-Detektor Apollo XXP der Firma EDAX mit einer Beschleunigungsspannung von 15 kV verwendet worden. Die Proben für die Langzeitmessungen wurden mikrostrukturell mit Hilfe von TEM- und XPS-Analysen untersucht. Dazu wurden zur Aufklärung von Degradationsphänomenen unbehandelte und degradierte CCMs vergleichend betrachtet. Für die TEM-Untersuchungen wurde das FEI Tecnai G2 F20 mit einem Schottky FEG als Elektronenquelle, einer Beschleunigungsspannung von 200 kV und eine CCD-Kamera für die Aufnahme der Bilder verwendet. Die XPS-Untersuchungen wurden mit dem Kratos X-ray Photoelectron Spectrometer - Axis Ultra DLD durchgeführt, das einen Al K α Monochromator als Röntgenquelle verwendet. Die Fe-N/Pt-CCMs wurden zusätzlich vor und nach dem Langzeittest kathodenseitig auf ihren Eisengehalt analysiert, um einen eventuellen Katalysatorverlust bzw. -abbau zu ermitteln. Für die Gehaltsbestimmung wurde sowohl vom unbehandelten sowie vom degradierten Fe-N-Katalysator eine Laserablation durchgeführt. Dafür wurde das CETAC LSX-213 von der Firma Teledyne Cetac Technologies verwendet. Während der Messung wurden durch die Lasereinstrahlung des Nd-YAG Lasers (213 nm, Energie > 0,4 mJ/Puls) Teile der Probe (200 μ m Spots) ablatiert und anschließend im hochauflösenden Sektorfeld-Massenspektrometer mit ICP-Kopplung auf den Elementgehalt untersucht (LA-ICP-MS). Abschließend wurden die Background-Signale durch die Messung eines vorhergehenden Gasblanks ermittelt und vom Messergebnis subtrahiert.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Gegenüberstellung: Airbrush-Methode und Decal-Methode

4.1.1 Präparativer Vergleich der PEM- und AEM-CCMs

Der präparative Vergleich soll die morphologischen Unterschiede der CCMs hinsichtlich der beiden Präparationsverfahren aufzeigen. Die CCMs, die mit Hilfe der Decal-Methode hergestellt worden sind, führen in Abhängigkeit der Technologie zu unterschiedlichen Ergebnissen. Für die PEM-CCMs (Abbildung 24-1) sind die aus der Literatur bekannten Pressparameter 130 °C, 90 s und 800 N cm² verwendet worden. Diese führen zu sehr planaren, homogenen sowie porösen Elektroden. Die in Abbildung 24-2 dargestellte Elektrode weist bei dieser Probe eine Schichtdicke von 6,11 µm auf. Das Ergebnis der PEM-CCM ist eine gut reproduzierbare Membran-Elektroden-Einheit mit einer sehr ebenen Oberfläche, was eine Grundvoraussetzung für den großtechnischen Einsatz ist.

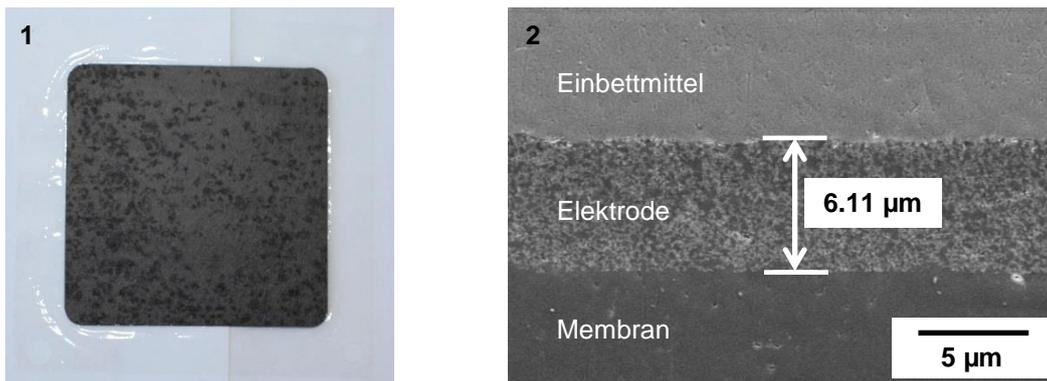


Abbildung 24: Mittels Decal-Methode präparierte PEM-CCM: 1 CCM nach dem Heißpressen; 2 REM-Aufnahme einer Elektrode.

Abbildung 25 zeigt exemplarisch die Probe CCM_{PEM-D3}, die gerakelt und anschließend heiß verpresst wurde. Diese weist eine Schichtdicke der Kathode von 20-25 µm sowie der Anode von 10-15 µm auf. Beide Elektroden wurden jeweils mit 101,6 µm bzw. 50,8 µm durch einen Rakel auf die Transferfolie abgeschieden. Durch das Heißpressen sind demzufolge beide Elektroden um ca. 75% komprimiert worden.

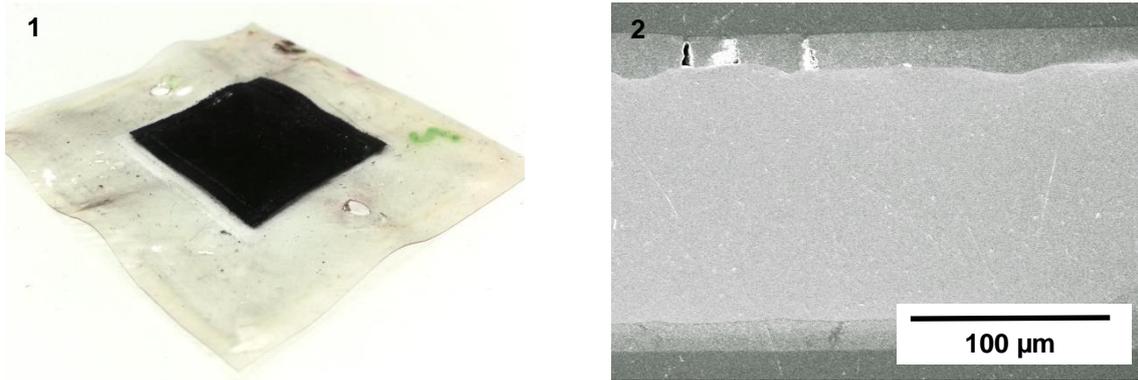


Abbildung 25: 1 Mittels Decal-Methode präparierte PEM-CCM (Membran: Nafion 115 / Katalysator: Pt/C); 2 REM-Querschnitt der PEM-CCM.

Die mit der Decal-Methode präparierten AEM-CCMs zeigen ein anderes Ergebnis. Für das Heißpressen der alkalischen Membranen mussten geeignete Pressparameter ermittelt werden (Anhang E - Anhang G). Dabei ist das Pressen der AEM-CCM deutlich problematischer als die PEM-CCM. Bei vielen Parametereinstellungen tritt das Problem eines unvollständigen Übertrages der Elektrode von der Transferfolie auf die Membran auf. Ab einer Temperatur von 120 °C beginnt die Elektrode gut auf der Membran zu haften. Jedoch ist das rückstandslose Entfernen der Transferfolien ab 140 °C problematisch. Bei den Pressversuchen mit variablen Druck und variabler Pressdauer verhält es sich ähnlich. Abbildung 26-1 demonstriert exemplarisch eine unvollständig übertragene Elektrode. Aus der Literatur [123] sind derartige Schwierigkeiten bekannt, wobei eine wesentliche Menge der Katalysatorschichten nicht auf die Membran übertragen wurde, sondern auf der Transferfolie verblieben ist. Durch die Erhöhung des Druckes ist die Übertragung des Elektrodenmaterials verbessert worden. Für die AEM-CCMs sind eine Presstemperatur von 130 °C, ein Hydraulikdruck der Presse von 6 bar und eine Pressdauer von 90 s als die geeignetsten Pressparameter ermittelt worden. Ein weiteres Problem, was bei den AEM-CCMs auftrat, ist in Abbildung 26-2 zu erkennen. Die für die Präparation und Untersuchung verwendete AEM, die Fumatech FAA-3-PK-75, gehört zu der Kategorie der interpenetrierenden Polymernetzwerk basierenden Membranen (IPN), d.h sie enthält das mechanisch stabilisierende Material PEEK (Polyetheretherketon). Dieser thermoplastische Kunststoff ist ein extrem beständiges Material. Jedoch stört diese Stabilität die Kompression beim Pressprozess und das Elektrodenmaterial kann an diesen Stellen nur schlecht übertragen werden. Dadurch entsteht keine einheitliche Schichtdicke der Elektrode auf der Membran und eine inhomogene Elektrodenoberfläche.

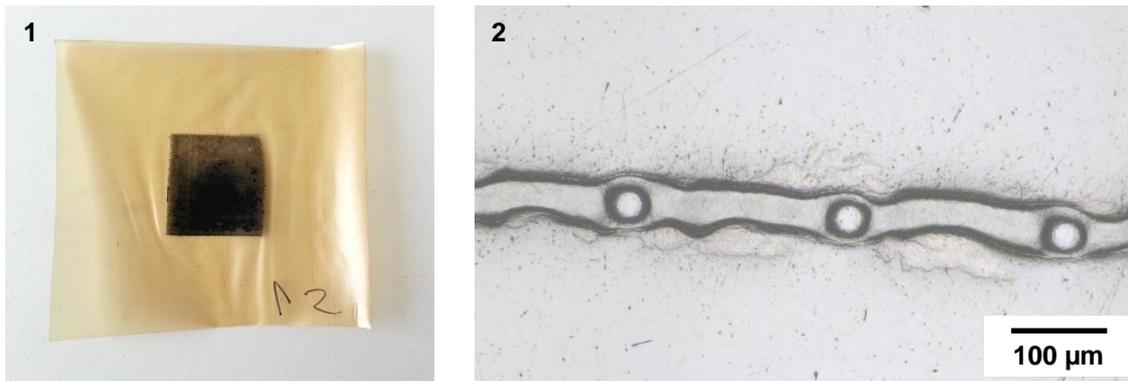


Abbildung 26: Mittels Decal-Methode präparierte AEM-CCM: 1 CCM mit nicht vollständig übertragener Elektrode nach dem Heißpressen; 2 Lichtmikroskopie-Aufnahme eines CCM-Querschnittes der teilweise übertragenen Elektrode.

Für PEM-CCMs ist die Decal-Methode ein sehr guter Herstellungsprozess. Für die AEM-CCMs hingegen, insbesondere für die PEEK-verstärkte FAA-3-Membran, scheint diese Präparationsmethode nicht ideal zu sein. Durch die Anpassung der Pressparameter wurde bei der AEM-CCM ein annähernd vollständiger Übertrag erreicht (Abbildung 27-1). Das erwähnte PEEK ist in Abbildung 27-2 in Form von Kreisen zu erkennen und besitzt einen durchschnittlichen Radius von 40 µm. Die abgeschiedenen Elektroden variieren hinsichtlich ihrer Schichtdicken aufgrund der Membranverstärkung. Sowohl auf der Kathoden- als auch auf der Anodenseite unterscheidet sich die Elektrodendicke zwischen einigen Mikrometern direkt in der PEEK-Umgebung bis hin zu maximal 50 µm direkt auf der Membran. Während des Pressvorganges scheint sich das Membranmaterial der AEM verformt zu haben. In Abbildung 27-2 ist zu erkennen, dass die Membran der AEM-CCM aufgrund der Materialeinwirkung des Katalysators beim Heißpressen eine unterschiedliche Dicke zwischen 30-60 µm besitzt. Die ursprüngliche Hersteller-Angabe für die Dicke dieser FAA-3-PK-75-Membran beträgt 70-75 µm. Sie wird demzufolge während des Pressprozesses an den Stellen, wo sich keine PEEK-Verstärkung befindet, komprimiert, wodurch die inhomogene Oberfläche resultiert.

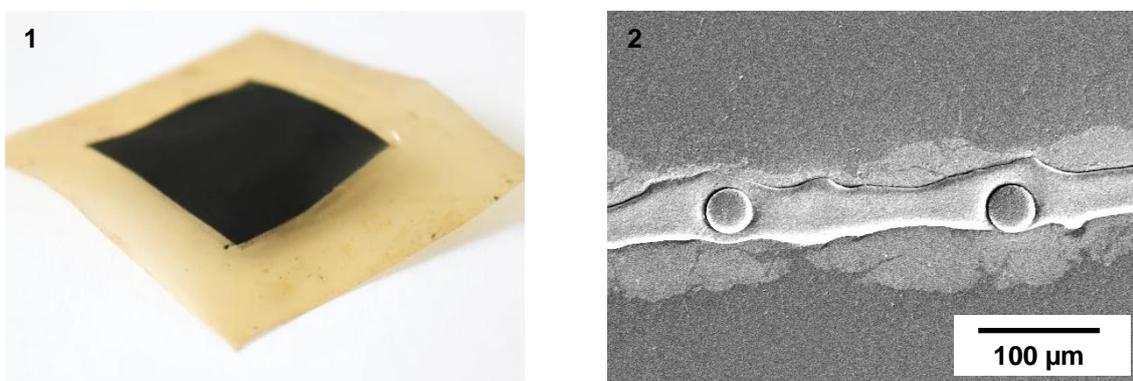


Abbildung 27: 1 Mittels Decal-Methode präparierte AEM-CCM (Membran: Fumatech FAA-3-PK-75 / Katalysator: Pt/C); 2 REM-Querschnitt der AEM-CCM.

Die Airbrush-Methode ist eine unkomplizierte und im Labormaßstab weit verbreitete Präparationsmethode. Dieses manuelle Verfahren ist sehr stark vom Anwender und dessen Erfahrung abhängig. Ein Nachteil dieser Methode ist die nicht reproduzierbare Herstellung der CCMs. Jede präparierte Probe stellt somit ein Einzelstück dar, weshalb häufig die Decal-Methode verwendet wird. Die in Abbildung 28-1 dargestellte, gesprühte Elektrode der Probe $CCM_{PEM-AB1}$ besitzt eine Schichtdicke zwischen 30-50 μm . Im REM-Querschnitt (Abbildung 28-2) sind auf beiden Elektrodenseiten kleine Erhöhungen zu erkennen, die aus der Fixierung der Airbrush-Apparatur resultieren.

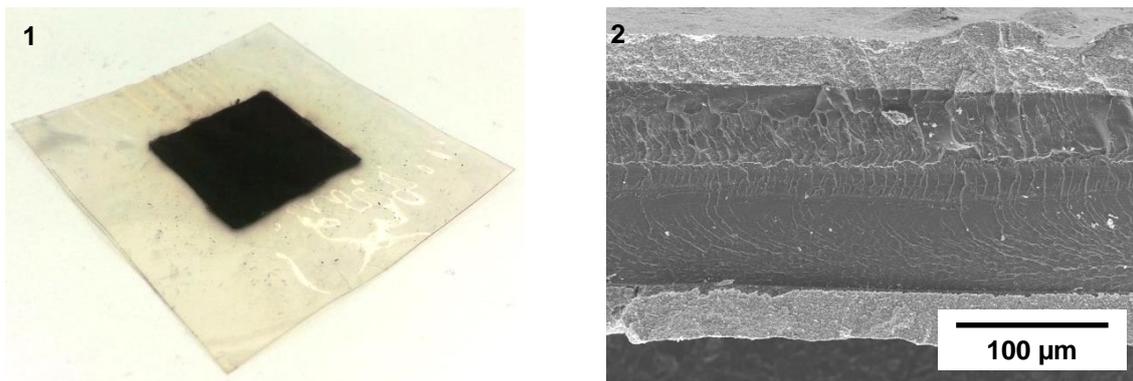


Abbildung 28: 1 Mittels Airbrush-Methode präparierte PEM-CCM (Membran: Nafion 115 / Katalysator: Pt/C); 2 REM-Querschnitt der PEM-CCM.

Da das Decal-Verfahren als Präparationsmethode bei den AEM-CCMs nicht zum Erfolg geführt hat, sind zusätzlich AEM-CCMs mit dem Airbrush-Verfahren hergestellt worden. Ein weiteres Problem bei der AEM-CCM-Präparation, welches mit dem Decal-Verfahren einhergeht, ist die zu geringe Menge an Ionomer in der Elektrode. Mit Hilfe des Lösungsmittels, in dem das Ionomer gelöst ist (5 g l^{-1}), wird die Viskosität der Paste für die Elektrodenabscheidung eingestellt. Der Anteil an Ionomer im verwendeten Lösungsmittel für die Pastenpräparation ist zu niedrig. Daraus resultiert das zu geringe Katalysator-Ionomer-Verhältnis von 24:1. Insbesondere bei der Verwendung eines alkalischen Festelektrolyts sollte der Ionomeranteil im Vergleich zur PEM höher sein, da der Diffusionskoeffizient der Hydroxid-Ionen um den Faktor 4 geringer ist als der von Protonen. Gemäß der Literatur bzw. aus veröffentlichten Ergebnissen vom Membranhersteller Tokuyama Corporation wird ein Katalysator-Ionomer-Verhältnis von 7:3 (Pt/C:Ionomer) für die AEM Tokuyama A201 eingestellt [176]. Daher wurden für den Vergleich der Langzeituntersuchungen die mittels Airbrush-Verfahren präparierten AEM-CCMs herangezogen. Durch den deutlich höheren Lösungsmittelanteil bei diesem Verfahren ist es möglich das gewünschte Katalysator-Ionomer-Verhältnis von 7:3 zu erzeugen. Der direkte Leistungsvergleich zwischen den beiden Präparationsmethoden zeigt große Unterschiede bei den hergestellten AEM-CCMs

(Abschnitt 4.1.2). In der nachfolgenden Tabelle 6 sind alle relevanten Proben mit Beladung der Elektroden und dem Verwendungszweck innerhalb der Arbeit aufgeführt.

Tabelle 6: Übersicht über die präparierten Proben mit Elektrodenbeladungen und Verwendungszweck

Probenname	Methode	Beladung Anode	Beladung Kathode	Verwendungszweck
CCM_{PEM-D1}	Decal	0,16 mg _{Pt} cm ⁻²	0,23 mg _{Pt} cm ⁻²	Elektrochemische Untersuchungen und beschleunigter Alterungstest + mikrostrukturelle post mortem Untersuchungen (der Kathode)
CCM_{PEM-D2}	Decal	0,16 mg _{Pt} cm ⁻²	0,21 mg _{Pt} cm ⁻²	Elektrochemische Untersuchungen
CCM_{PEM-D3}	Decal	0,16 mg _{Pt} cm ⁻²	0,21 mg _{Pt} cm ⁻²	Mikrostrukturelle Voruntersuchungen (der Kathode)
CCM_{AEM-D1}	Decal	0,23 mg _{Pt} cm ⁻²	0,36 mg _{Pt} cm ⁻²	Elektrochemische Untersuchungen
CCM_{PEM-AB1}	Airbrush	0,21 mg _{Pt} cm ⁻²	0,56 mg _{Pt} cm ⁻²	Elektrochemische Untersuchungen
CCM_{AEM-AB1}	Airbrush	0,36 mg _{Pt} cm ⁻²	0,60 mg _{Pt} cm ⁻²	Elektrochemische Untersuchungen und beschleunigter Alterungstest + mikrostrukturelle post mortem Untersuchungen (der Kathode)
CCM_{AEM-AB2}	Airbrush	0,48 mg _{Pt} cm ⁻²	0,76 mg _{Pt} cm ⁻²	Mikrostrukturelle Voruntersuchungen (der Kathode)
CCM_{AEM-AB3}	Airbrush	0,57 mg _{Pt} cm ⁻²	3,05 mg _{Fe-N} cm ⁻²	Elektrochemische Untersuchungen und beschleunigter Alterungstest + mikrostrukturelle post mortem Untersuchungen (der Kathode)
CCM_{AEM-AB4}	Airbrush	-	2,75 mg _{Fe-N} cm ⁻²	Mikrostrukturelle Voruntersuchungen (der Kathode)

4.1.2 Elektrochemischer Vergleich der PEM- und AEM-CCMs

Der elektrochemische Vergleich soll die Leistungsunterschiede der nach unterschiedlichen Präparationsverfahren hergestellten CCMs aufzeigen. In Abbildung 29 werden die temperaturabhängigen Polarisations- und Leistungskennlinien der unterschiedlich präparierten PEM-CCMs dargestellt. Die mit Hilfe der Decal-Methode hergestellten PEM-CCMs (z.B. CCM_{PEM-D1}) weisen eine höhere Temperaturabhängigkeit auf als die PEM-CCMs, die mittels Airbrush-Methode (z.B. CCM_{PEM-AB1}) hergestellt worden. In Abbildung 29-1 ist zu erkennen,

dass die Probe CCM_{PEM-D1} im Vergleich zur Probe $CCM_{PEM-AB1}$ in Abbildung 29-2 deutlich an Leistung mit steigender Temperatur zunimmt. $CCM_{PEM-AB1}$ erreicht aber bei den jeweiligen Temperaturen höhere Leistungsdichten als CCM_{PEM-D1} . Der OCV beider Proben zeigt einen ähnlichen Trend. Der Wert des OCVs der Probe $CCM_{PEM-AB1}$ beträgt 1,07 V und ist höher als der OCV der Probe CCM_{PEM-D1} mit 0,99 V. Jedoch besitzt die Probe $CCM_{PEM-AB1}$ nahezu die doppelte Katalysatorbeladung. Bei beiden Proben sind die drei Bereiche der Strom-Spannungskennlinie, Aktivierungs-, Arbeits- und Grenzstrombereich sehr gut ausgeprägt. Die mittels Airbrush hergestellten CCMs kommen deutlich schneller in den diffusionslimitierten Bereich, was wahrscheinlich an den größeren Schichtdicken der Elektroden (CCM_{PEM-D1} : $\varnothing \sim 20 \mu\text{m}$, $CCM_{PEM-AB1}$: $\varnothing \sim 40 \mu\text{m}$) liegt. Ein Vergleich der identisch präparierten PEM-Proben CCM_{PEM-D1} und CCM_{PEM-D2} zeigt ein annähernd gleiches elektrochemisches Verhalten. Die dabei aufgenommenen Polarisationskurven liegen fast deckungsgleich übereinander (Anhang H). Das Decal-Verfahren ist demnach eine sehr gute Präparationsmethode, um reproduzierbare Proben herzustellen.

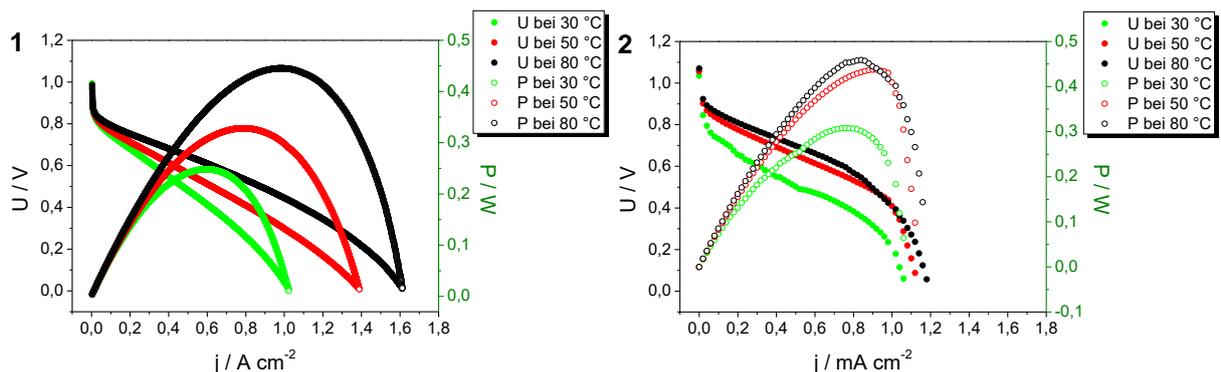


Abbildung 29: Polarisations- und Leistungskennlinien für PEM-CCMs mit Pt/Pt-Beladung bei verschiedenen Temperaturen (p = 2 bar): 1 Decal-Methode (CCM_{PEM-D1}); 2 Airbrush-Methode ($CCM_{PEM-AB1}$).

In Tabelle 7 sind die temperaturabhängigen maximalen Leistungsdichten gegenübergestellt. Die erreichten Leistungsdichten der $CCM_{PEM-AB1}$ sind im direkten Vergleich mit CCM_{PEM-D1} bei 30 °C um 17%, bei 50 °C um 23% und bei 80 °C nur um 2% höher. Die erhöhte maximale Leistungsdichte, besonders bei niedrigeren Temperaturen, der mittels Airbrush präparierten Probe resultiert vermutlich aus der höheren Katalysatorbeladung. Jedoch erreichen beide Proben bei der klassischen PEM-BZ-Betriebstemperatur von 80 °C ein nahezu identisches Ergebnis von $0,45 \text{ W cm}^{-2}$ (CCM_{PEM-D1}) bzw. $0,46 \text{ W cm}^{-2}$ ($CCM_{PEM-AB1}$).

Tabelle 7: Vergleich der erreichten Leistungsdichten der PEM-CCMs in Abhängigkeit der Temperatur

Temperatur	Decal-Methode (CCM_{PEM-D1})	Airbrush-Methode ($CCM_{PEM-AB1}$)
30 °C	0,25 W cm ⁻² (0,62 A cm ⁻² / 0,40 V)	0,30 W cm ⁻² (0,76 A cm ⁻² / 0,40 V)
50 °C	0,33 W cm ⁻² (0,81 A cm ⁻² / 0,41 V)	0,43 W cm ⁻² (0,89 A cm ⁻² / 0,48 V)
80 °C	0,45 W cm ⁻² (0,98 A cm ⁻² / 0,46 V)	0,46 W cm ⁻² (0,84 A cm ⁻² / 0,55 V)

Für die PEM ist das Decal-Verfahren die eindeutig bessere Präparationsvariante, da sehr dünne poröse Elektroden mit niedrigen Katalysatorbelastungen erzeugt werden können, die dennoch hohe Leistungsdichten erreichen können.

Die präparierten AEM-CCMs zeigen ein gegenteiliges Ergebnis (Abbildung 30), was vermutlich an der in 4.1.1 beschriebenen problematischen Herstellung der Proben liegt. Die mittels Decal-Methode hergestellten CCMs erreichen eine deutlich geringere Leistungsdichte als die Airbrush-CCMs. Mögliche Gründe dafür können der präparationsbedingte zu geringe Ionomer-Anteil, die PEEK-Verstärkung sowie die mechanische Verformung der Membran während des Pressprozesses sein. Da bei der Airbrush-Methode eine wässrige Suspension zur Präparation anstatt einer Paste erzeugt wird, kann ein höherer Anteil an Ionomer bei den AEM-CCMs (Katalysator-Ionomer-Verhältnis von 7:3) eingebracht werden. Bei beiden Verfahren ist, wie in Abbildung 30 dargestellt, ebenfalls eine Temperaturabhängigkeit zu erkennen. Jedoch ist bei der Airbrush-Probe ($CCM_{AEM-AB1}$) im Vergleich zur Decal-Probe (CCM_{AEM-D1}) die Katalysatorbelastung nahezu doppelt so hoch. Das OCV von CCM_{AEM-D1} beträgt 1,06 V bzw. von $CCM_{AEM-AB1}$ 1,02 V. Beide Proben besitzen somit im unbelasteten Zustand eine ähnliche Leerlaufspannung. Auch sind die drei Bereiche der Polarisationskennlinie bei beiden Proben im Vergleich zu den PEM-CCMs nicht so gut ausgeprägt. Ein Aktivierungsbereich ist bei beiden fast gar nicht zu erkennen, was für eine geringe Überspannung an den Elektroden und eine gut katalysierte ORR spricht. Der Arbeitsbereich der CCM_{AEM-D1} fällt sehr schnell bis auf 0 V ab, wobei die Diffusionslimitierung nicht vom Arbeitsbereich zu unterscheiden ist. Dies ist wahrscheinlich auf die zu geringe ionische Leitfähigkeit aus dem zu niedrigen Ionomer-Anteil zurückzuführen. Bei der $CCM_{AEM-AB1}$ ist der Arbeitsbereich gut zu erkennen, wobei dieser analog zur PEM-Probe relativ schnell in den Grenzstrombereich übergeht. Diese Charakteristik scheint ein präparatives Problem der Airbrush-Methode zu sein. Vermutlich ist der Stofftransport durch die dickeren Elektroden bei höheren Stromdichten im Vergleich zu den Proben der Decal-Methode gehemmt. Die deutlich dünneren porösen Elektroden der mittels Decal-Verfahren hergestellten PEM-CCMs bieten wahrscheinlich eine verbesserte Zugänglichkeit zum ionenleitenden Polymer. Demzufolge kann eine präparationsbedingte, unzureichende Porosität bei den mittels Airbrush-Methode hergestellten Proben die Ursache für die schnellere Diffusionslimitierung

sein. Eine auf die Poren optimierte Elektrode würde somit zu einem vergrößerten Arbeitsbereich und einer erhöhten Leistungsdichte führen.

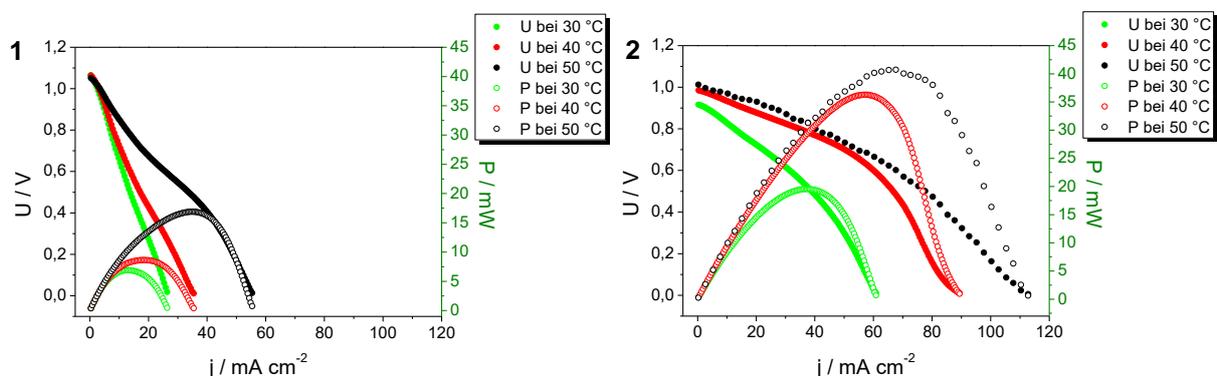


Abbildung 30: Polarisations- und Leistungskennlinien für AEM-CCMs mit Pt/Pt-Beladung bei verschiedenen Temperaturen (p = 2 bar): 1 Decal-Methode (CCM_{AEM-D1}); 2 Airbrush-Methode (CCM_{AEM-AB1}).

Die temperaturabhängigen maximalen Leistungsdichten sind in der Tabelle 8 zusammengefasst. Aufgrund der vorher erläuterten Problematik hinsichtlich der Decal-Methode sind die Leistungsdichten von CCM_{AEM-AB1} im Vergleich zu CCM_{AEM-D1} deutlich höher. Die mittels Airbrush präparierten Proben zeigen bei 30 °C eine um 65%, bei 40 °C eine um 75% und bei 50 °C eine um 58% höhere Leistungsdichte. Die jeweiligen Leistungsmaxima bei 50 °C sind für die Airbrush-CCM bei 40 mW cm⁻² und bei der Decal-CCM bei 17 mW cm⁻² erreicht worden. Die maximale Betriebstemperatur von 50 °C für die AEM-CCMs ist deshalb gewählt worden, weil oberhalb von 60 °C die QA-Gruppen abgebaut werden. Demzufolge würden bei der alkalischen Membran ab 60 °C irreversible thermische Schäden verursacht werden.

Tabelle 8: Vergleich der erreichten Leistungsdichten der AEM-CCMs in Abhängigkeit der Temperatur

Temperatur	Decal-Methode (CCM _{AEM-D1})	Airbrush-Methode (CCM _{AEM-AB1})
30 °C	7 mW cm ⁻² (12 mA cm ⁻² / 0,56 V)	20 mW cm ⁻² (37 mA cm ⁻² / 0,53 V)
40 °C	9 mW cm ⁻² (19 mA cm ⁻² / 0,46 V)	36 mW cm ⁻² (57 mA cm ⁻² / 0,63 V)
50 °C	17 mW cm ⁻² (35 mA cm ⁻² / 0,48 V)	40 mW cm ⁻² (65 mA cm ⁻² / 0,62 V)

Bei den hier verwendeten Membranen zeigt der direkte Vergleich zwischen diesen beiden Technologien einen signifikanten Unterschied. Die PEM-CCMs spiegeln den Stand der Technik wider, wobei sich die Decal-Methode als eine sehr gut geeignete Präparationsmethode herausgestellt hat. Die Ergebnisse der AEM-CCMs hingegen liegen in Bezug auf die maximal erreichbaren Leistungsdichten noch deutlich unterhalb der PEM-CCMs. Die dabei verwendete alkalische Membran, die Fumatech FAA-3-PK-75, besitzt einige Defizite. Sie ist mit ihren angegebenen 70-75 µm zu dick und das verwendete ionenleitende Polymer

kann ohne zusätzlichen Elektrolyten nicht ausreichend Ladungsträger freisetzen, wodurch ein rapider Abfall des Arbeitsbereichs und somit eine schnelle Leistungslimitierung auftritt. Des Weiteren scheint das eingebrachte PEEK des IPN-Materials die Membran zwar mechanisch zu stabilisieren, aber gleichzeitig die Ionenleitfähigkeit und die Präparation bezüglich der Decal-Methode zu behindern.

4.2 Charakterisierung des Fe-N-Katalysators

4.2.1 Strukturaufklärung und mikrostrukturelle Charakterisierung

Der verwendete Fe-N-Katalysator wurde in einer Masterarbeit [175] im Rahmen einer Materialbewertung synthetisiert. Die Synthese ist eine Kombination aus Imprägnierung und Fällung, wobei der Zielgehalt des Katalysators 5 Gew.-% an Eisen betragen soll. Zur Charakterisierung des Katalysators wurden REM-EDX-, XPS- und TEM-Messungen herangezogen.

Um die genauen Anteile bzw. die chemische Zusammensetzung zu bestimmen, wurden EDX-Analysen an dem Fe-N-Katalysator durchgeführt. Bei der Quantifizierung der EDX-Spektren ist zu beachten, dass diese fehlerbehaftet ist, da die Probe über keine glatte Oberfläche verfügt. Abbildung 31 zeigt die REM-Aufnahme des analysierten Bereichs (gesamtes Bild) und als Punkt-EDX (rotes Kreuz) auf der Oberfläche des Agglomerates. Die beiden vollständig aufgenommenen EDX-Spektren befinden sich im Anhang I und Anhang J.

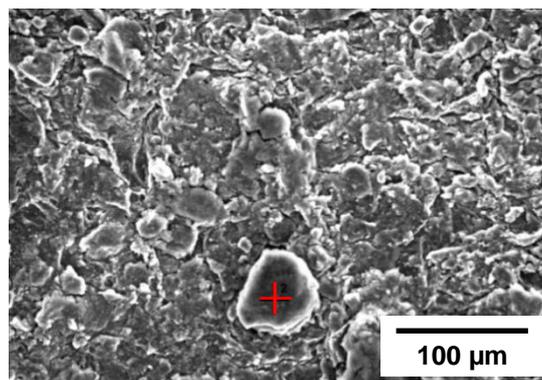


Abbildung 31: REM-EDX-Analyse des Fe-N-Katalysators.

Bei der EDX-Analyse des Ausschnittes sind 0,63 At.-% (= 2,72 Gew.-%) Eisen nachgewiesen worden. Aufgrund des hohen Anteils an Kohlenstoffe von 86,45 At.-% (= 80,29 Gew.-%), ist es möglich, dass der Kohlenstoff einen Großteil der Probe überlagert. Daher wird zusätzlich ein Punkt-EDX direkt auf dem abgebildeten Agglomerat aufgenommen. Dort entspricht der Eisengehalt 1,32 At.-% (= 5,66 Gew.-%). Diese Quantifizierung lässt vermuten, dass sich ein Großteil des abgeschiedenen Eisens in

Agglomeraten befindet. Demzufolge ist der angestrebte Eisenanteil von 5 Gew.-% zwar erreicht, aber vermutlich ist ein bestimmter Anteil nicht als katalytisches Zentrum in Form von Fe-N im Kohlenstoffträger gebunden, sondern elementarer Bestandteil innerhalb der Agglomerate. Stickstoff konnte bei der REM-EDX-Analyse nicht detektiert werden, da die Menge an enthaltenen Stickstoff des synthetisierten Katalysators wahrscheinlich unterhalb der quantitativen Nachweisgrenze von etwa 1 At.-% liegt. Die vollständige Quantifizierung der EDX-Analyse ist in Tabelle 9 zusammengefasst.

Tabelle 9: EDX-Quantifizierung des Fe-N-Katalysators

Element	Spektrum über ganzes Bild aufgenommen		Spektrum in einem Punkt aufgenommen	
	Gew.-%	At.-%	Gew.-%	At.-%
C	80,29	86,45	86,30	93,63
O	14,59	11,80	3,79	3,09
Na	0,83	0,47	0,46	0,26
Si	0,50	0,23	2,82	1,31
S	1,00	0,43	0,97	0,39
Fe	<u>2,72</u>	<u>0,63</u>	<u>5,66</u>	<u>1,32</u>
TOTAL	100,00	100,00	100,00	100,00

Weiterhin wird zur Bestimmung der Bindungsverhältnisse und zur Bestätigung des Elementgehalts eine XPS-Analyse durchgeführt. Der durch XPS ermittelte Gehalt des Eisens beträgt unter 0,2 und des Stickstoffs 0,8 At.-%. Diese Werte sind sogar noch deutlich niedriger als die bestimmten REM-EDX-Ergebnisse. Dies unterstützt die Vermutung, dass sich ein Großteil des abgeschiedenen Eisens in den Agglomeraten befindet. Trotz des geringen Metallgehaltes von unter 0,2 At.-% beträgt das Verhältnis von Eisen zu Stickstoff 1:4. Theoretisch besteht das aktive Fe-N-Zentrum aus einem Eisen-Atom, das von vier Stickstoff-Atomen umgeben ist (Abbildung 12). Die Ergebnisse der XPS-Analyse zeigen, dass ein Großteil der zugeordneten N1s-Signale der chemischen Struktur des Fe-N-Katalysators zugeordnet werden können, wodurch das theoretische Verhältnisse von 1:4 nahezu erreicht wird. Abbildung 32 stellt den N1s-Bereich des XPS-Spektrums dar, der den Einbau des aktiven Zentrums in die Kohlenstoffstruktur bestätigt. Die Auswertung und die Signalzuordnung der verschiedenen Stickstoffspezies (Anhang K) wurde mit dem Programm CasaXPS durchgeführt. Es konnten vier unterschiedliche Typen von gebundenem Stickstoff identifiziert werden [151, 156, 163, 179-181]. Die pyridinischen und pyrrolischen Stickstoffspezies können wahrscheinlich dem Fe-N-Zentrum zugeordnet werden und würden die bisherigen Ergebnisse, den Einbau in den Kohlenstoffträger, bekräftigen. Die Metall-N- und

die Pyridin-N-Bindung des Katalysators sind nur schwer voneinander zu differenzieren. Daher besteht die Möglichkeit, dass sich beide Signale überlagern und es folglich sehr stark ausgeprägt ist [138, 182]. Die Signale der quartären Ammonium-Verbindungen (R_4-N^+) und des Pyridin-N-Oxids können nicht dem aktiven Zentrum zugeordnet werden. Diese sind wahrscheinlich in andere Strukturen des Kohlenstoffträgers gebunden. Ein Grund für diese weiteren nicht beabsichtigten Stickstoffmodifizierungen kann die überschüssige Zugabe von 1,10-Phenanthrolin als Stickstoffquelle sein.

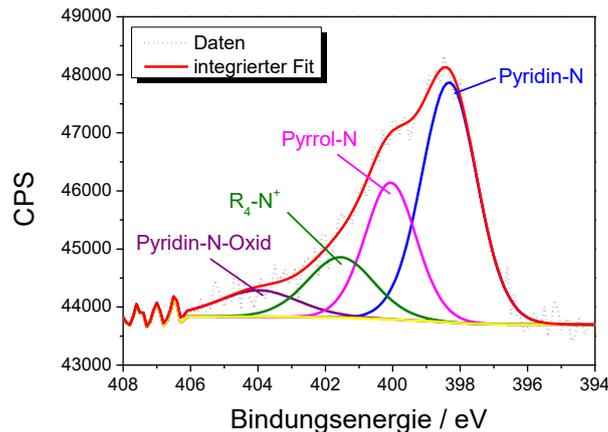


Abbildung 32: XPS-Spektrum des N1s-Bereiches des Fe-N-Katalysators [175].

Abschließend wurden TEM-Aufnahmen des Fe-N-Katalysators angefertigt, die innerhalb des Kohlenstoffträgers unterschiedlich große Agglomerate zeigen (Abbildung 33). Die Größe der Agglomerate streut zwischen einigen Nanometern bis hin zu $0,5 \mu\text{m}$ und unterstützt zusätzlich die Vermutung, dass große Mengen des Eisens innerhalb dieser agglomerierten Partikel gar nicht erfasst werden können, was den vergleichsweise niedrigen Eisengehalt bei beiden Gehaltbestimmungen erklärt. Da der Fe-N-Katalysator tief in die Porenstruktur des Kohlenstoffes eingebaut ist, wird vermutlich die nominale Menge an Fe-N in der Größenordnung der XPS-Ergebnisse ($\text{Fe} \sim 0,2 \text{ At.-%}$) liegen und somit einen Massenanteil von $\leq 1 \text{ Gew.-%}$ erreichen. Dieser Wert korreliert mit einigen bekannten Werten aus der Literatur [147, 164]. Das überschüssige, detektierte Eisen liegt demnach vermutlich elementar vor. Laut Literatur soll die Anwesenheit von Fe-Nanopartikel bei Fe-N_x -Zentren die Katalysatoraktivität in Bezug auf die ORR deutlich verbessern [154].

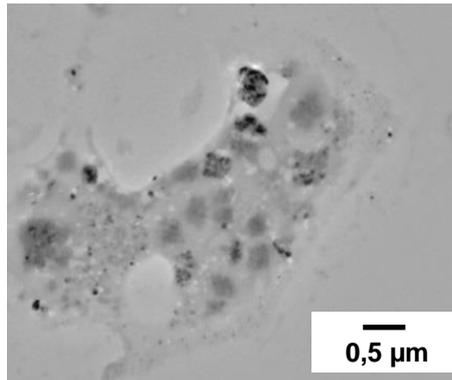


Abbildung 33: TEM-Aufnahme Fe-N-Katalysators.

4.2.2 Elektrochemische Charakterisierung

RDE-Untersuchungen des Fe-N-Katalysators zeigen im direkten Vergleich mit einem Pt/C-Katalysator (20 Gew.-% Pt) in sauerstoffgesättigter 0,1 M Kaliumhydroxid-Lösung eine höhere Aktivität als das Platin (Abbildung 34). So beträgt beispielsweise das Onset-Potential des Fe-N-Katalysators 0,02 V vs. Ag|AgCl|KCl_{sat} im Vergleich zum Pt/C-Katalysator mit -0,01 V vs. Ag|AgCl|KCl_{sat}. In der Masterarbeit [175] wurden weiterhin Stabilitätstests in Form von zykl voltammetrischem Stress durchgeführt, die ebenfalls positiv verlaufen sind. Dabei wurden bis zu 2500 Zyklen durchlaufen und nur ein geringfügiger Aktivitätsverlust ermittelt.

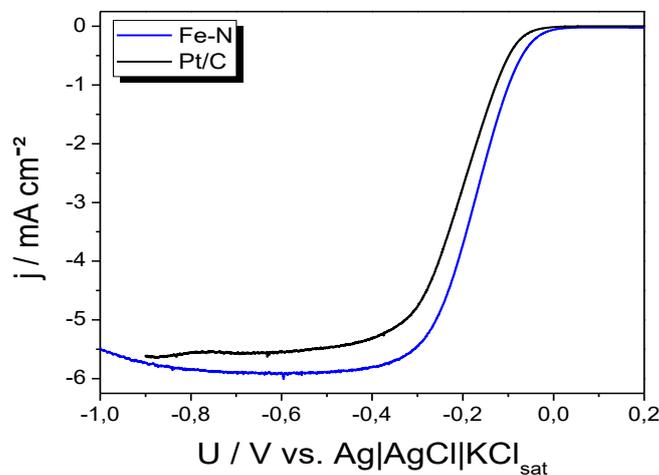


Abbildung 34: RDE-Messung in sauerstoffgesättigter 0,1 M KOH-Lösung bei 1600 U min⁻¹ und einer Scanrate von 0,005 V s⁻¹: Vergleich zwischen Pt/C und dem synthetisierten Fe-N als ORR-Katalysatoren [175].

Im nächsten Schritt der elektrochemischen Charakterisierung wird ein Zelltest des Fe-N-Katalysators auf einer alkalischen Membran durchgeführt, wobei dieser neue edelmetallfreie Kathoden-Katalysator für die Sauerstoffreduktion (Kathodenseite) eingesetzt wird. Dazu werden zwei CCMs präpariert (Abschnitt 3.3), die auf ihre maximale Leistung getestet werden. Bei beiden CCMs wird auf der Anode ein klassischer Platin-Katalysator mit

20 Gew.-% Pt aufgebracht. Auf der Kathodenseite wird bei der einen Probe ebenfalls Platin (Probe $\text{CCM}_{\text{AEM-AB1}}$) und auf der zweiten Probe der neue Fe-N-Katalysator (Probe $\text{CCM}_{\text{AEM-AB3}}$) aufgetragen. In Abbildung 35 ist der direkte Vergleich der beiden AEM-CCMs mit den unterschiedlichen Kathodenkatalysatoren dargestellt. Bei der Probe $\text{CCM}_{\text{AEM-AB3}}$ mit dem Fe-N-Katalysator sind der Arbeits- und der diffusionslimitierte Bereich besser ausgeprägt. Des Weiteren besitzt sie ein höheres OCV von 1066 mV und eine höhere maximale Leistungsdichte von 41 mW cm^{-2} ($65 \text{ mA cm}^{-2} / 0,63 \text{ V}$). Die Probe $\text{CCM}_{\text{AEM-AB1}}$, die auf beiden Seiten Pt/C-Katalysatoren besitzt, erreicht dagegen eine maximale Leistungsdichte von 32 mW cm^{-2} ($62 \text{ mA cm}^{-2} / 0,51 \text{ V}$) und das OCV beträgt 1012 mV.

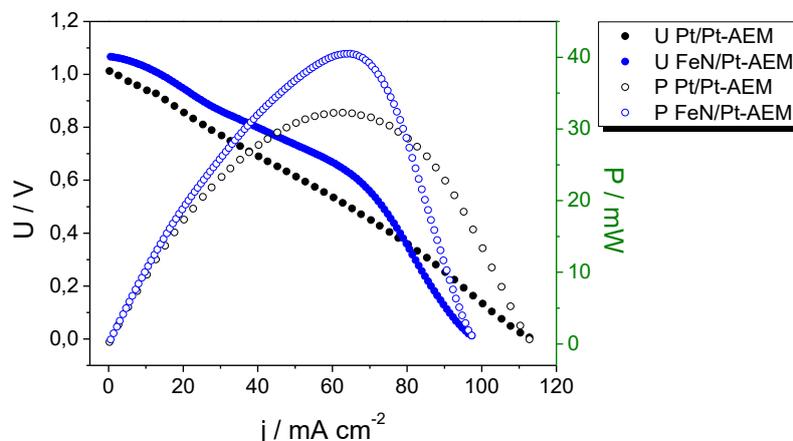


Abbildung 35: Vergleich der Leistungsmaxima der getesteten AEM-CCMs ($\text{CCM}_{\text{AEM-AB1}}$ und $\text{CCM}_{\text{AEM-AB3}}$) mit den unterschiedlichen Kathodenkatalysatoren.

Die Ergebnisse der elektrochemischen Zelltests auf einer alkalischen Membran bestätigen somit die Halbzellmessungen. Aus der Literatur [163, 181] sind ähnliche Ergebnisse mit der Fumatech FAA-3-Membran bekannt. So sind beispielsweise bei vergleichbaren Untersuchungen mit einer Pt/Pt-Beladung (Anode/Kathode 40 Gew.-% Pt/C; $50 \text{ }^\circ\text{C}$ Zelltemperatur) eine Leistungsdichte von $\sim 60 \text{ mW cm}^{-2}$ und ein OCV von $\sim 1,00 \text{ V}$ erreicht worden. Bei der Verwendung eines Eisen-kordinierten, Stickstoff-dotierten Kohlenstoff-nanohorns als Kathodenkatalysator betrug die maximale Leistungsdichte $\sim 35 \text{ mW cm}^{-2}$ und das OCV $\sim 0,83 \text{ V}$ [181].

Im Rahmen der Masterarbeit wurde somit ein edelmetallfreier Katalysator entwickelt, der in Bezug auf die ORR-Aktivität mit dem Referenzsystem Pt/C mindestens gleichwertig ist. Auf der Grundlage der positiven Ergebnisse der Halbzellmessungen und der ersten Zelltests wird dieser synthetisierte und charakterisierte Fe-N-Katalysator in einem weiteren Zelltest in Abschnitt 4.5 auf seine Lebensdauer geprüft.

4.3 Degradation einer PEM-CCM mit Pt/Pt-Beladung

4.3.1 Elektrochemische Charakterisierung der PEM-CCM mit Pt/Pt-Beladung

Bei dem ersten Langzeittest ist eine klassische PEM-CCM mit Platin-Beladung auf Lebensdauer und Zuverlässigkeit untersucht worden. Die Ergebnisse der PEM-CCM dienen als Ausgangspunkt für die nachfolgenden Untersuchungen an den AEM-CCMs. Dabei wurde Probe CCM_{PEM-D1} zwischen acht und zehn Stunden pro Tag potentiostatisch belastet. Nach etwa 300 Betriebsstunden und einem täglichen Start-Stop-Betrieb wurde der Test beendet, da die Leistung sehr stark von $0,451 \text{ W cm}^{-2}$ ($0,98 \text{ A cm}^{-2}$; $0,46 \text{ V}$) auf $0,087 \text{ W cm}^{-2}$ ($0,15 \text{ A cm}^{-2}$; $0,58 \text{ V}$) irreversibel eingebrochen ist (Abbildung 36-1). Dies entspricht, in Bezug auf die erreichte Maximalleistung, einem Leistungsverlust von 81%. In der Strom-Spannungskennlinie ist ein stärkerer Abfall des Arbeitsbereichs zu erkennen, was einerseits auf eine verringerte Platin-Oberfläche und andererseits auf einen Verlust der elektrischen bzw. ionischen Leitfähigkeit zurückzuführen sein könnte. Eine Ursache für die Leitfähigkeitsabnahme könnte der Abbau des Nafion-Ionomers oder des Kohlenstoffträgers innerhalb der Elektrode sein. Der Übergang vom Arbeitsbereich zum Grenzstrombereich beginnt sehr früh bei $0,14 \text{ V}$, was ein Hinweis auf die verringerte Katalysatoroberfläche ist. Ein Vergleich der Zyklovoltammogramme in Abbildung 36-2 zeigt starke Unterschiede der unbehandelten und degradierten CCM hinsichtlich der Sauerstoff- als auch der Wasserstoffbereiche am Platin-Katalysator. Der Sauerstoffbereich beschreibt die De- und Adsorption von Sauerstoff auf der Platin-Oberfläche und befindet sich in einem Potentialbereich von $0,7$ bis $1,2 \text{ V vs. RHE}$. Der Wasserstoffbereich erstreckt sich in einem Potentialbereich von $0,0$ bis $0,3 \text{ V vs. RHE}$ und stellt die De- und Adsorption von Wasserstoffatomen auf der Platin-Oberfläche dar. Die Veränderungen in diesen Bereichen resultieren aus einer stark reduzierten elektrochemisch aktiven Oberfläche des Platins in der CCM. Da weniger aktive Oberfläche zur Verfügung steht, wird die Umsetzung der Edukte reduziert. Dieser Verlust ist verantwortlich für den rapiden Leistungseinbruch innerhalb der Strom-Spannungsmessung. Eine Ursache dafür kann der Austrag des Platins aus der CCM bzw. eine Migration des Platins in die Ionomerphase sowie ein Sinterprozess der Katalysatorpartikel sein.

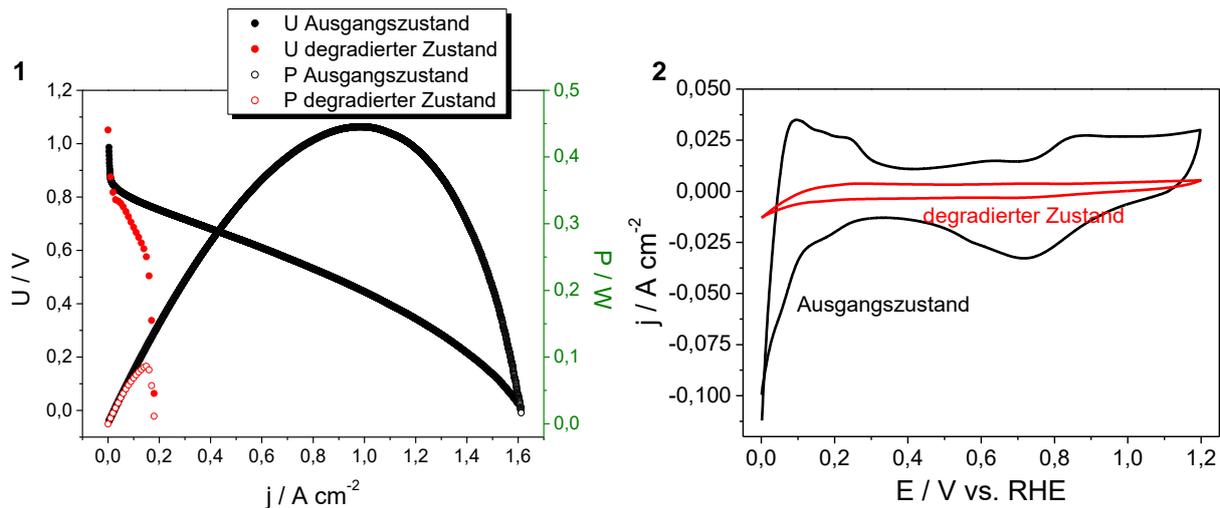


Abbildung 36: Vergleich zwischen dem Ausgangszustand und des degradierten Zustandes der Probe CCM_{PEM-D1} nach 300 Betriebsstunden (Anode / Kathode: Pt/C; T_{Zelle} = 78 °C; 1 bar): 1 Polarisationskurve, 2 Zyklovoltammogramm (Scan rate = 100 mV s⁻¹) [183].

4.3.2 Mikrostrukturelle Charakterisierung der PEM-CCM mit Pt/Pt-Beladung

Mit Hilfe von mikrostrukturellen Charakterisierungsmethoden sind bei identisch präparierten Proben vor bzw. nach dem Langzeittest die Kathodenseiten untersucht worden, um die nach 300 Betriebsstunden aufgetretenen Degradationsphänomene zu analysieren. Für die Untersuchungen wurden die degradierte Probe CCM_{PEM-D1} und die unbehandelte Probe CCM_{PEM-D3} verwendet. Ein Vergleich der TEM-Aufnahmen und der Partikelgrößenanalyse in Abbildung 37 zeigen das Partikelwachstum des Platin-Katalysators durch die elektrochemische Belastung. Es sind starke Veränderung hinsichtlich der Partikelgröße in der unbehandelten Probe in Abbildung 37-2 und in der degradierten Probe in Abbildung 37-4 zu erkennen. Die Anzahl der Platin-Partikel mit einer Größe von 2 bis 3 nm ist deutlich reduziert worden. Gleichzeitig hat sich die Menge der Partikel mit einer Größe zwischen 5 und 11 nm erhöht. Die ermittelte durchschnittliche Partikelgröße der unbehandelten Probe CCM_{PEM-D3} von $3,1 \pm 1,0$ nm ($n = 310$) korreliert mit aus der Literatur [184-186] bekannten Angaben für Pt/C (20 Gew.-% Pt/C). Durch den Sinterprozess [187] sind die Partikel der degradierten Probe CCM_{PEM-D1} auf $4,4 \pm 2,1$ nm ($n = 230$) angewachsen. Die nachgewiesene Verringerung der Platin-Oberfläche bestätigt die anfängliche Annahme hinsichtlich der elektrochemisch aktiven Oberfläche [57]. Jedoch kann der Sinterprozess allein nicht die Ursache für den massiven Abbau in Abbildung 36-2 sein. Bei der Betrachtung der TEM-Aufnahmen in Abbildung 37-1 und Abbildung 37-3 fällt auf, dass sich zusätzlich der Träger verändert haben muss und einige Platin-Partikel nicht mehr direkt auf dem Kohlenstoff gebunden sind. Die Ursache kann eine Oxidation des Kohlenstoffes und eine mögliche Migration sein. Durch die fehlende Bindung zum Träger können Partikel migrieren und somit nicht mehr bei der Bestimmung der elektrochemisch aktiven Platin-Oberfläche mit einbezogen werden [58].

Dies führt zum Verlust der aktiven Oberfläche, was durch die zykl voltammetrischen Messungen in Abbildung 36-2 bestätigt wurde.

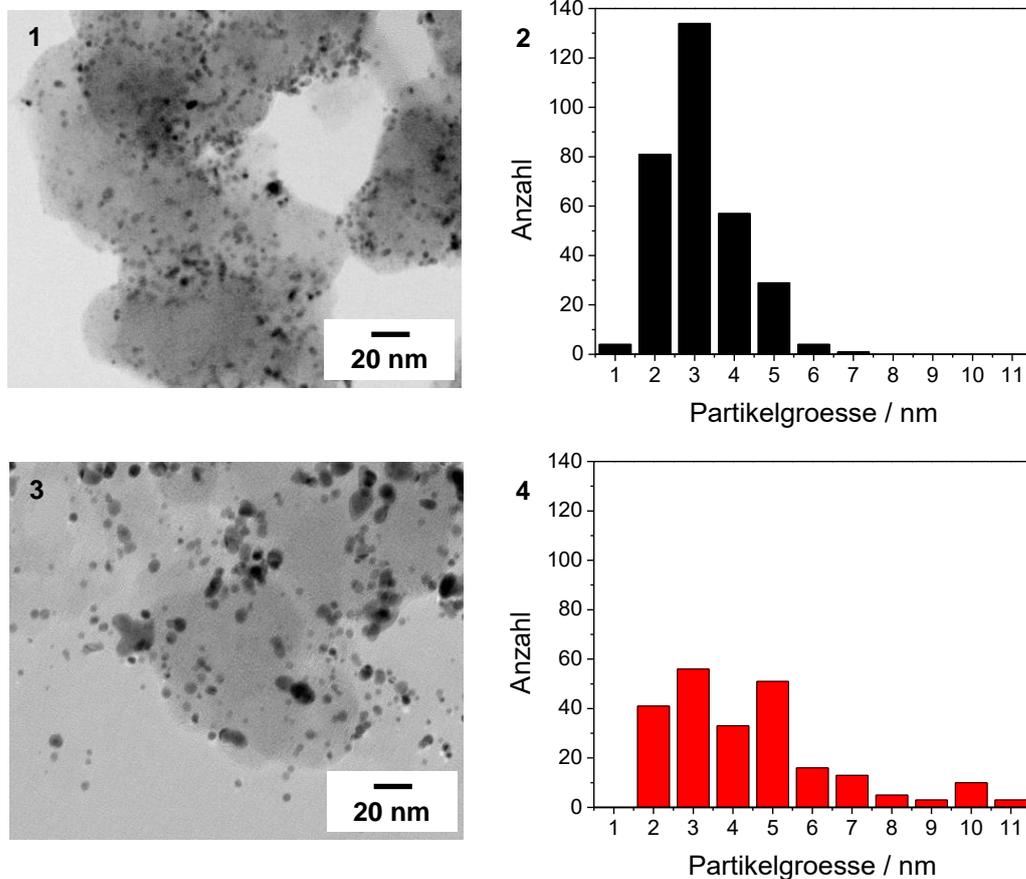


Abbildung 37: TEM-Analyse des Pt/C-Katalysators auf der Kathodenseite (300 Betriebsstunden): 1 TEM-Aufnahme der unbehandelten Probe (CCM_{PEM-D3}); 2 Partikelgrößenverteilung der unbehandelten Probe ((CCM_{PEM-D3})); 3 TEM-Aufnahme der degradierten Probe (CCM_{PEM-D1}); 4 Partikelgrößenverteilung der degradierten Probe (CCM_{PEM-D1}) [183].

Weiterhin sind die unbehandelte und die degradierte Probe mit Hilfe der oberflächensensitiven Technik XPS untersucht worden. Dazu werden die Signale mit Hilfe der Software Unifit 2014 zugeordnet und die verschiedenen Platin- und Kohlenstoffspezies ausgewertet. Die Pt4f-Banden des oxidierten bzw. des metallischen Platins in Abbildung 38-1 und Abbildung 38-2 zeigen keinen Unterschied zwischen der unbehandelten Probe CCM_{PEM-D3} und der degradierten Probe CCM_{PEM-D3} (Anhang L). Beide Platin-Spektren stimmen mit Werten aus der Literatur [74, 188, 189] überein. Es ist zu erkennen, dass sich sowohl der Oxidationszustand als auch die Zusammensetzung der Platin-Partikel während der elektrochemischen Belastung, trotz des Zusammensinterns der Partikel, nicht verändert haben.

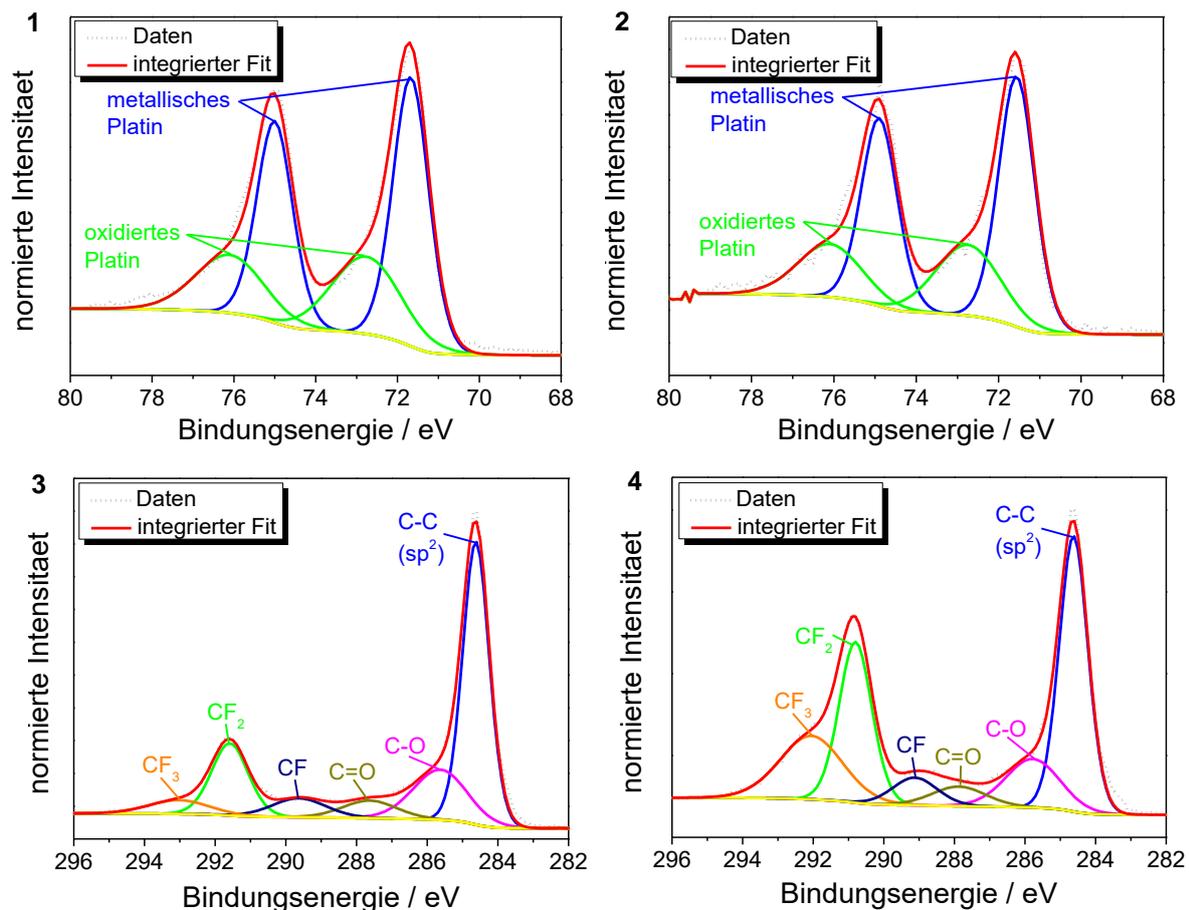


Abbildung 38: XPS-Messungen der PEM-CCMs (300 Betriebsstunden): 1 Pt4f-Spektrum der unbehandelten Probe (CCM_{PEM-D3}); 2 Pt4f-Spektrum der degradierten Probe (CCM_{PEM-D1}), 3 C1s-Spektrum der unbehandelten Probe (CCM_{PEM-D3}); 4 C1s-Spektrum der degradierten Probe (CCM_{PEM-D1}) [183].

Die XPS-Spektren des Kohlenstoffes (Abbildung 38-3 und Abbildung 38-4) weisen darauf hin, dass sich der Kohlenstoff im Gegensatz zum Platin stark verändert hat (Anhang L). Die Intensität der CF-, CF₂- und CF₃-Banden [74], die dem Nafion-Ionomer zugeordnet werden können, zeigen im Verhältnis zu den C=O-, C-O- und C-C-Banden [74] bei der degradierten Probe eine starke Zunahme. Gleichzeitig verringert sich die Intensität der Bande des sp²-hybridisierten graphitischen Kohlenstoffes. Ein Abbau des Nafion-Ionomers während der elektrochemischen Belastung kann nicht nachgewiesen werden. Eine Ursache für die stark veränderte C-C-Bande im C1s-Spektrum kann demzufolge der Abbau des Kohlenstoffträgermaterials sein. Diese Vermutung wird durch die TEM-Aufnahmen in Abbildung 37 zusätzlich unterstützt, in der eine Veränderung des Trägermaterials zu erkennen ist. Durch den Abbau bzw. die Oxidation des graphitischen Kohlenstoffes (sp²-Hybridisierung) wird die Leitfähigkeit verringert und resultiert in einem erhöhten ohmschen Widerstand (reduzierter Elektronentransport), wodurch der Arbeitsbereich der Polarisationskurve schneller abfällt. Weiterhin ist der vergleichsweise frühe Übergang vom Arbeitsbereich in den Grenzstrombereich bei 0,14 V (Abbildung 36-1) ein weiterer Beleg für das Sintern der Platin-Partikel. Aufgrund der verringerten elektrochemisch aktiven Oberfläche kann weniger Edukt

umgesetzt werden. Durch den Abbau des Kohlenstoffträgermaterials besteht die Möglichkeit der Migration oder des Austrags des Platin-Katalysators aus dem System, was ebenfalls in einer Verringerung der elektrochemisch aktiven Oberfläche resultiert [183]. Eine Möglichkeit den Platin-Verlust im System nachzuweisen, wäre die Analyse des aus der Zelle ausgetragenen Wassers mittels ICP-MS oder -OES. Abschließend können für den Leistungsverlust der PEM-CCM das Sintern sowie eine vermutliche Migration der Platin-Partikel und der Abbau des Kohlenstoffträgers als Degradationsursache verantwortlich gemacht werden.

4.4 Degradation einer AEM-CCM mit Pt/Pt-Beladung

4.4.1 Elektrochemische Charakterisierung der AEM-CCM mit Pt/Pt-Beladung

Nachdem die Degradationsuntersuchungen an der klassischen PEM-CCM abgeschlossen sind, wird die protonenleitende Membran durch eine alkalische Membran substituiert, wobei der gleiche Platin-Katalysator (20 Gew.-% Pt) verwendet wird. Da das Decal-Verfahren für die Präparation der AEM-CCMs mit der Fumatech FAA-3-PK-75-Membran nicht geeignet ist (Abschnitt 4.1), werden die Lebensdaueruntersuchungen mit Proben durchgeführt, die mittels Airbrush-Methode hergestellt worden sind. Die präparierte Probe CCM_{AEM-AB1} wird dazu vorbereitet und täglich mit dem in Abschnitt 3.4.1 angegebenen Strom-Zeit-Regime elektrochemisch belastet. Die Probe CCM_{AEM-AB2} dient als unbehandelte Referenz und wird für den mikrostrukturellen Vergleich verwendet. Aufgrund von auftretenden Problemen bei der Messung bzw. unvorhergesehenen Messabbrüchen musste der Belastungstest zum Teil mehrmals täglich gestartet werden. Die Degradation ist durch eine geeignete *in-situ*-Diagnostik dokumentiert worden. Abbildung 39-1 zeigt den Verlauf des angewendeten Regimes mit der in blau gekennzeichneten Spannung und der in schwarz dargestellten resultierenden Stromantwort. Während der Belastung werden Spitzenstromdichten von bis 153 mA cm^{-2} erreicht. Nach etwa 70 h bricht der Strom das erste Mal auf ein Niveau von 20 mA cm^{-2} ein. Die Probe erholt sich schnell, erreicht aber nur noch eine durchschnittliche Spitzenstromdichte von etwa 60 mA cm^{-2} . Danach folgen weitere Leistungseinbrüche bis auf eine Stromdichte von 5 mA cm^{-2} . Bei der Entwicklung des Stromes über die Zeit ist eine abnehmende Tendenz zu erkennen. Das OCV zeigt in Abbildung 39-2 ein ähnliches Verhalten. Direkt zu Beginn des Tests beträgt es 897 mV. Durch die kontinuierliche Belastung der Probe steigt das OCV und erreicht nach 14 Betriebsstunden seinen maximalen Wert von 997 mV. Danach fällt es zusammen mit den sich einstellenden Strömen langsam ab. Die Messung wird aufgrund der sehr geringen und konstanten Stromdichte von 20 mA cm^{-2} nach 131 Betriebsstunden beendet. Am Ende der Messung betrug das OCV 912 mV.

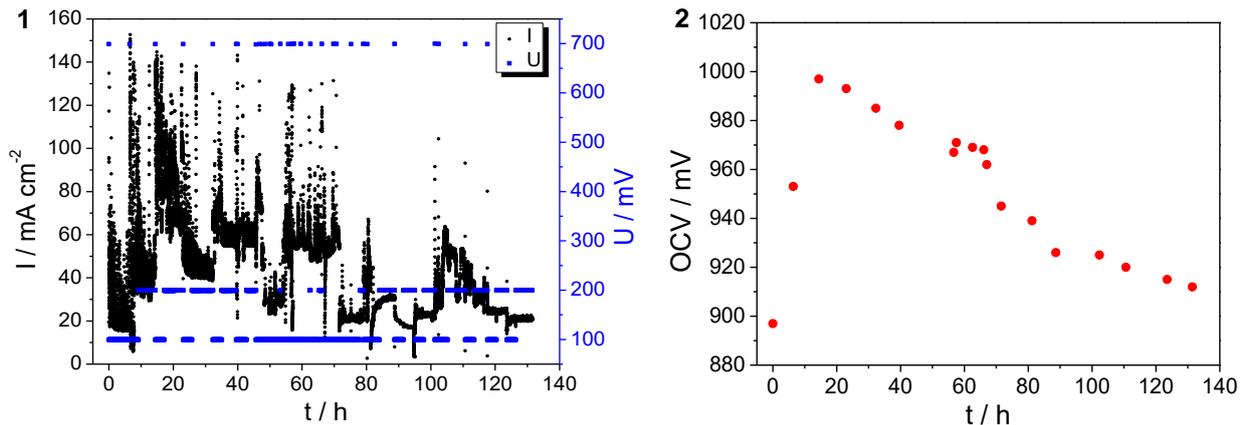


Abbildung 39: Degradation der AEM-CCM mit Pt/Pt-Beladung (CCM_{AEM-AB1}) bei T = 50 °C, p = 2 bar: 1 Verlauf des elektrochemischen Stressregimes; 2 Verlauf des OCVs.

Aufgrund des starken und irreversiblen Absinkens der Leistung wurde der Test nach 131 Betriebsstunden abgebrochen. Dabei wurde ein Leistungsdichtemaximum nach 14 h von 32 mW cm^{-2} ($62 \text{ mA cm}^{-2} / 0,51 \text{ V}$) und beim Abbruch der Messung eine Leistung von 9 mW cm^{-2} ($20 \text{ mA cm}^{-2} / 0,46 \text{ V}$) ermittelt (Abbildung 40-1). Der ermittelte Leistungsverlust beträgt in Bezug auf die Maximalleistung 72%. Anhand der Polarisationskurven in Abbildung 40-2 ist zu erkennen, dass die Leistungsdichte nach dem Test-Beginn auf das Maximum ansteigt und dieses zunächst beibehält, was der Verlauf des sich einstellenden Stromes in Abbildung 39-1 bestätigt. Wie oben erwähnt, ist die Leistung nach etwa 70 h das erste Mal eingebrochen. Es folgen weitere Einbrüche, von denen sich die Probe nicht mehr erholt und stetig weiter an Leistung verliert bis die Messung beendet wird. Die Strom-Spannungskennlinien zeigen, dass sich nach dem ersten Leistungsabfall das Material der Probe verändert haben muss. Bei den ersten Polarisationskurven (Beginn, nach 14 h, nach 57 h) ist der diffusionslimitierende Bereich nicht eindeutig vom Arbeitsbereich zu differenzieren. Jedoch nach dem Einbruch fällt sowohl nach 102 h sowie nach 131 h der Arbeitsbereich der CCM sehr schnell ab. Die Ursache dafür kann eine irreversible Schädigung bzw. Degradation einer Komponente sein, was zu einem verminderten Eduktumsatz oder einer Abnahme der elektronischen sowie ionischen Leitfähigkeit führt.

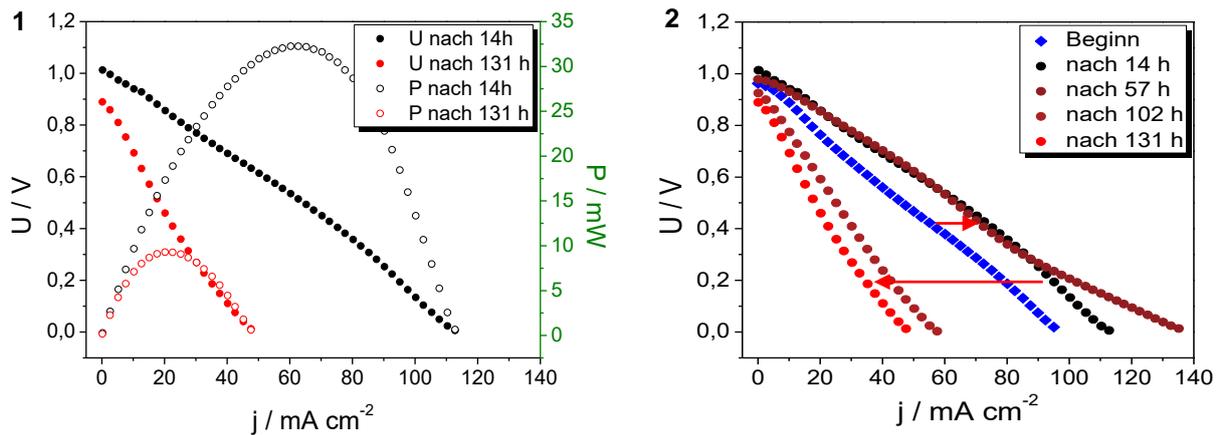


Abbildung 40: Polarisationskurven der AEM-CCM mit Pt/Pt-Beladung: 1 Darstellung des Leistungsdichtemaximums und des Leistungsdichteminimums; 2 Darstellung des Leistungsverlusts anhand von Polarisationskurven.

4.4.2 Mikrostrukturelle Charakterisierung der AEM-CCM mit Pt/Pt-Beladung

Der mikrostrukturelle Vergleich zwischen der 131 Betriebsstunden belasteten Probe $CCM_{AEM-AB1}$ und der unbehandelten Probe $CCM_{AEM-AB2}$ zeigt bei der Analyse der Partikelgröße keinen Unterschied. In beiden Proben beträgt die Größe der Platin-Partikel zwischen 1 und 6 nm. Die in Abbildung 41 dargestellten TEM-Aufnahmen und Partikelgrößenanalyse korrelieren mit den Werten für Pt/C aus der Literatur [184-186]. Die Verteilung der Partikelgrößen beträgt für die unbehandelte Probe $2,6 \pm 0,9$ nm ($n = 298$) sowie für die degradierte Probe $2,7 \pm 0,8$ nm ($n = 265$). Ein Großteil der Partikel (78% der unbehandelten Probe und 83% der degradierten Probe) besitzt eine Größe zwischen 2 und 3 nm. Demzufolge ist in Bezug auf das Sintern der Partikel keine Degradation am Katalysator aufgetreten. Der Leistungsverlust von 32 mW cm^{-2} auf 9 mW cm^{-2} ist nicht auf einen Abbau bzw. eine Veränderung des Platins zurückzuführen. Im Vergleich zur PEM-BZ ist die elektrochemische Belastung in Form von Strom und Spannung bei diesem Langzeittest signifikant niedriger. Des Weiteren ist auch die Dauer der Belastung deutlich geringer. Dies sind vermutlich Gründe für die ausbleibende Katalysatordegradation. Da bei einer AEM-BZ keine zykelvoltammetrische Messung möglich ist, um die Ad- und Desorptionsbereiche des Wasser- sowie Sauerstoffs zu bestimmen, kann auch keine Aussage zu der elektrochemisch aktiven Oberfläche des Katalysators getroffen werden.

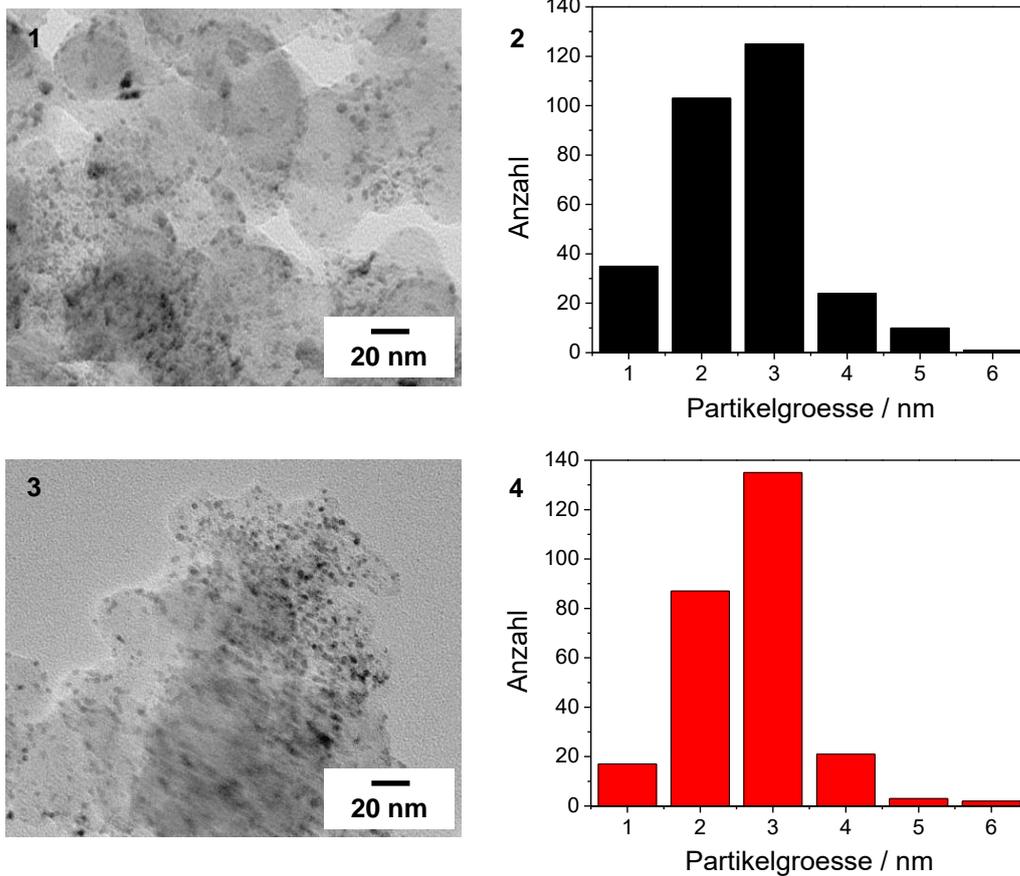


Abbildung 41: TEM-Analyse des Pt/C-Katalysators auf der Kathodenseite der AEM-CCM (131 Betriebsstunden): 1 TEM-Aufnahme der unbehandelten Probe ($CCM_{AEM-AB2}$); 2 Partikelgrößenverteilung der unbehandelten Probe ($CCM_{AEM-AB2}$); 3 TEM-Aufnahme der degradierten Probe ($CCM_{AEM-AB1}$); 4 Partikelgrößenverteilung der degradierten Probe ($CCM_{AEM-AB1}$).

Eine Untersuchung der CCM-Oberflächen mittels XPS soll Aufschluss über die degradationsbedingte Veränderung geben. Dazu wurden die Pt4f, C1s und N1s-Spektren aufgenommen (Abbildung 42). Die Signalzuordnung erfolgte dabei ebenfalls mit dem Programm Unifit 2014 (Anhang M).

Die Signalintensität der Pt4f-Banden [74, 188, 189] der Probe $CCM_{AEM-AB1}$ in Abbildung 42-1 und der Probe $CCM_{AEM-AB2}$ in Abbildung 42-2 sind nahezu identisch. Jedoch haben sich alle Banden der degradierten Probe $CCM_{AEM-AB1}$ durchschnittlich um 1,0 eV zu niedrigeren Bindungsenergien verschoben. Die Banden des oxidierten Platins sind von 77,0 und 73,4 eV zu 75,7 und 72,6 eV sowie die Banden des metallischen Platins von 76,0 und 72,6 eV zu 75,0 und 71,6 eV versetzt. Die Ursache für die Verschiebung der Platin-Banden sind elektrostatische Aufladungen der Probe, welche auftreten und vom Anwender nicht beeinflusst werden können. Dabei fließen die freien Ladungsträger über die Oberfläche nicht ausreichend ab, was den Verlauf der Messung stört. Durch beispielsweise technische Hilfsmittel kann die Aufladung lediglich graduell abgemildert werden. Bei der unbehandelten Probe in Abbildung 42-1 ist zusätzlich noch ein Satellitenpeak bei 69,7 eV zu erkennen, der

nicht zuordenbar ist. Dieser kann ebenfalls durch eine intrinsische Anregung der Probe entstehen. Er gehört zum Untergrund und wurde vollständigshalber angepasst.

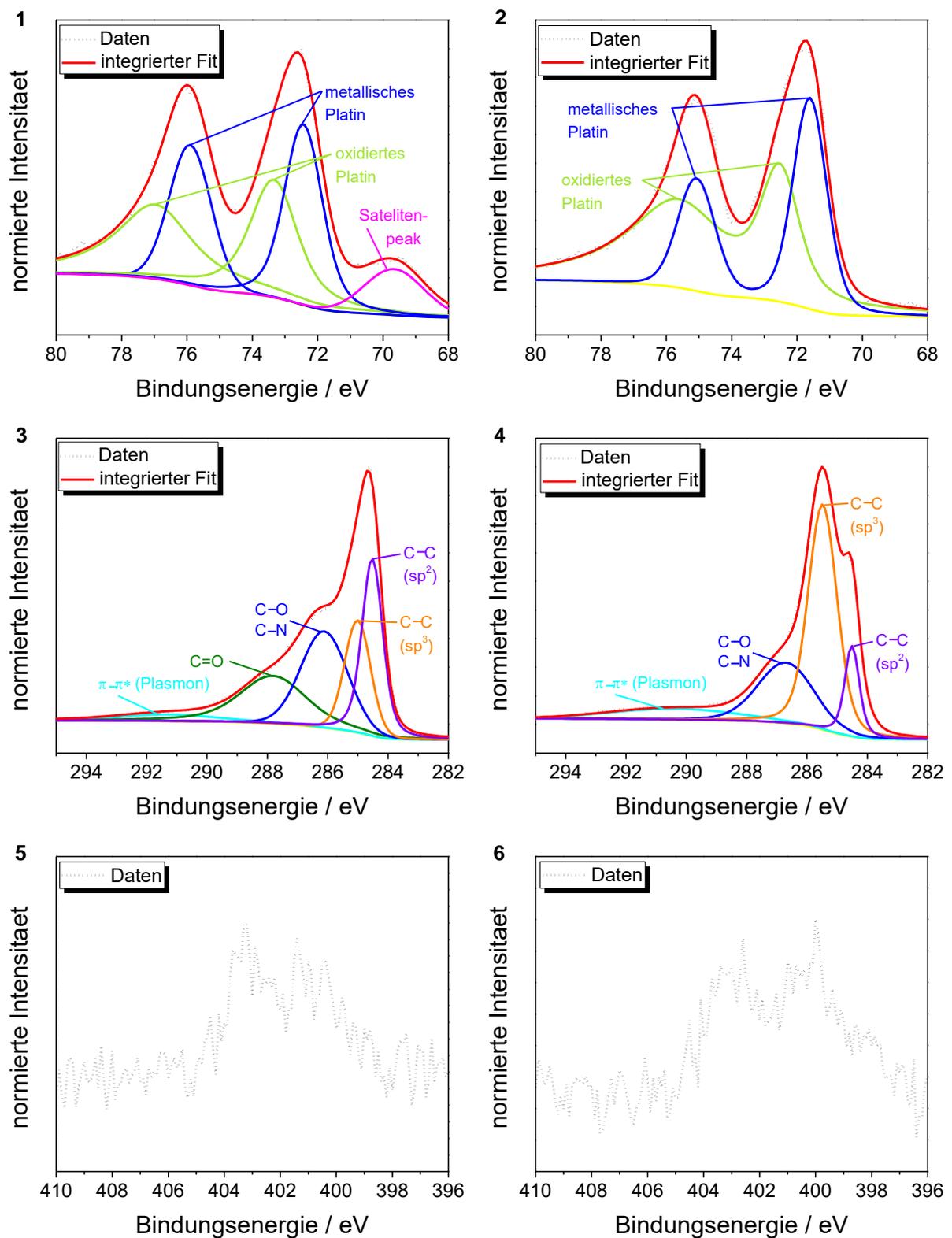


Abbildung 42: XPS-Messungen der AEM-CCM mit Pt/Pt-Beladung: 1 Pt4f-Spektrum der unbehandelten Probe (CCM_{AEM-AB2}); 2 Pt4f-Spektrum der degradierten Probe (CCM_{AEM-AB1}); 3 C1s-Spektrum der unbehandelten Probe (CCM_{AEM-AB2}); 4 C1s-Spektrum der degradierten Probe (CCM_{AEM-AB1}); 5 N1s-Spektrum der unbehandelten Probe (CCM_{AEM-AB2}); 6 N1s-Spektrum der degradierten Probe (CCM_{AEM-AB1}).

Beim Vergleich der C1s-Spektren der degradierten Probe $CCM_{AEM-AB1}$ in Abbildung 42-3 und der unbehandelten Probe $CCM_{AEM-AB2}$ in Abbildung 42-4 ist eindeutig eine Veränderung des Kohlenstoffes zu erkennen. Besonders das Intensitätsverhältnis zwischen den C-C (sp^3)- und C-C (sp^2)-Banden hat sich stark verändert. Die Intensitätsunterschiede der Banden können durch den Abbau des graphitischen (sp^2 -hybridisierten) Kohlenstoffes bei 284,5 eV erklärt werden. Die Peaks der sich überlagernden C-O- und C-N-Banden sind bei der unbehandelten Probe (286,1 eV) ausgeprägter als in der degradierten Probe (286,7 eV). Aufgrund der Überlagerung können diese schlecht differenziert werden, wodurch ein aus der elektrochemischen Belastung resultierender Abbau nicht eindeutig zugewiesen werden kann. Bei der Betrachtung der weiteren Kohlenstoff-Sauerstoff-Spezies ist zu erkennen, dass die C=O-Banden von $CCM_{AEM-AB1}$ (287,8 eV) bei der degradierten Probe nicht mehr vorkommen. Ein entsprechender Abbau dieser Bande kann durch eine Oxidation der Kohlenstoffspezies erklärt werden, wobei die C=O-Gruppen vermutlich zu Kohlenstoffdioxid oxidiert und ausgetragen werden. Entstandenes Kohlenstoffdioxid kann zusätzlich die Membran bzw. das Ionomer negativ beeinflussen. Im alkalischen Medium entwickeln sich aus Kohlenstoffdioxid Carbonat-Ionen, die das hydroxidleitende Material irreversibel schädigen können. Zusätzlich erscheint im C1s-Spektrum bei beiden Proben eine Plasmon-Bande, die durch eine elektrostatische Aufladung der jeweiligen Probe auftreten kann. Diese $\pi-\pi^*$ -Satelliten beruhen auf dem Shake-up-Effekt [190]. Sie entstehen bei der Relaxation eines Elektrons, das in ein höheres unbesetztes Niveau oberhalb der Fermikante angeregt wird. In aromatischen Systemen geht dies häufig auf einen $\pi-\pi^*$ -Übergang zurück [191]. Die N1s-Spektren in Abbildung 42-5 und Abbildung 42-6 zeigen beide ein zu schlechtes Signal- zu Rauschverhältnis, weshalb keine genaue Zuordnung möglich ist. Aufgrund der Lage eventueller Signale könnte man über Banden von quartärer Ammonium-Ionen (R_4-N^+) sowie von tertiären Aminen (NR_3) spekulieren. Aufgrund der zu schlechten Auflösung der N1s-Spektren werden diese zur Auswertung nicht herangezogen und daher außer Betracht gelassen.

Der Leistungsabfall der Probe $CCM_{AEM-AB1}$ in Abbildung 39 ist vorwiegend durch die Degradation des Kohlenstoffträgers zu erklären. Mit Hilfe der XPS-Untersuchungen kann eine massive Reduktion der C-C (sp^2)- und der Abbau der C=O-Banden nachgewiesen werden, was auf eine starke Oxidation des graphitischen Kohlenstoffes hindeutet. Die Verringerung anderer Kohlenstoff-Sauerstoff-Spezies wie der C-O-Bande bekräftigen die Vermutung der Kohlenstoffoxidation. Bezüglich des Platin-Katalysators lässt sich keine Degradation nachweisen, da keine Veränderungen in den XPS- und den TEM-Analysen erkennbar sind. Aufgrund der langsamen, aber stetigen Abnahme des Stromes bzw. des OCVs wird die These der sukzessiven Kohlenstoffdegradation ebenfalls unterstützt. Eine Ursache für die relativ geringe Stabilität des Trägers können die häufigen Start-Stops und die

damit verbundenen Parametervariationen hinsichtlich der Temperatur- und der Druckänderungen sein. Denn diese unregelmäßige elektrochemische und mechanische Belastung führt nachweislich zur beschleunigten Korrosion des Kohlenstoffes. Die Kohlenstoffdegradation wird im Degradationsvergleich in Abschnitt 4.6 detaillierter betrachtet. Ein analog durchgeführter Lebensdauertest im nachfolgenden Abschnitt 4.5 soll weitere Erkenntnisse zu den Degradationsursachen hervorbringen.

4.5 Degradation einer AEM-CCM mit Fe-N/Pt-Beladung

4.5.1 Elektrochemische Charakterisierung der AEM-CCM mit Fe-N/Pt-Beladung

In diesem Langzeittest wird kathodenseitig der selbst synthetisierte (Abschnitt 3.2) und charakterisierte (Abschnitt 4.2) edelmetallfreie Katalysator auf Basis von Eisen und anodenseitig ein Platin-Katalysator (20 Gew.-% Pt) auf die AEM verwendet. Die hergestellten Proben $CCM_{AEM-AB3}$ und $CCM_{AEM-AB4}$ sind aufgrund der Problematik der Decal-Methode ebenfalls mit der Airbrush-Methode präpariert worden. Die Probe $CCM_{AEM-AB3}$ mit dem neu entwickelten Fe-N-Katalysator wird unter identischen Bedingungen (Abschnitt 4.4) mit dem in Abbildung 22 bekannten elektrochemischen Stress-Regime belastet. An der unbehandelten Probe $CCM_{AEM-AB4}$ werden die mikrostrukturellen Untersuchungen durchgeführt. Nach dem Belastungstest wird post mortem die Mikrostrukturanalytik von $CCM_{AEM-AB3}$ mit $CCM_{AEM-AB4}$ verglichen. Das Ergebnis des Stresstests ist in Abbildung 43-1 dargestellt, wobei blau der vorgegebenen Spannung und schwarz der resultierenden Stromantwort entspricht. Die Leistung der Probe $CCM_{AEM-AB3}$ steigt zu Beginn sehr schnell. Nach 1,6 h Belastung wird eine Spitzenstromdichte von 90 mA cm^{-2} erreicht, die jedoch nicht gehalten wird, sondern schnell wieder sinkt. Nach 18,6 h Belastung ist die Stromdichte auf etwa 3 mA cm^{-2} gefallen. Die Leistung verharrt bis auf einige Ausreißer auf diesem Niveau. Kurzzeitig (nach 25,2 h, nach 40,0 h, nach 44,3 h und nach 51,3 h) erreicht die Probe $CCM_{AEM-AB3}$ wiederholt eine Stromdichte von durchschnittlich 9 mA cm^{-2} . Nach 58,4 h scheint sich die Probe zu erholen und die Stromdichte steigt erneut bis auf 22 mA cm^{-2} . Nach 70,0 h fällt der Strom wieder und die Messung wird nach 71,7 h beendet. Die Aufnahme des OCV in Abbildung 43-2 zeigt ein ähnliches Verhalten. Zu Beginn der Untersuchung beträgt das OCV 981 mV, das zusammen mit der steigenden Leistung nach 1,6 h einen Maximalwert von 1069 mV erreicht. Danach verringert es sich, entsprechend der Stromdichte, und verbleibt durchschnittlich bei 983 mV. Nach 58,3 h elektrochemischer Belastung fällt das OCV rapide ab. Nach 71,6 h beträgt das OCV nur noch 892 mV und die Messung wird nach 71,7 h beendet.

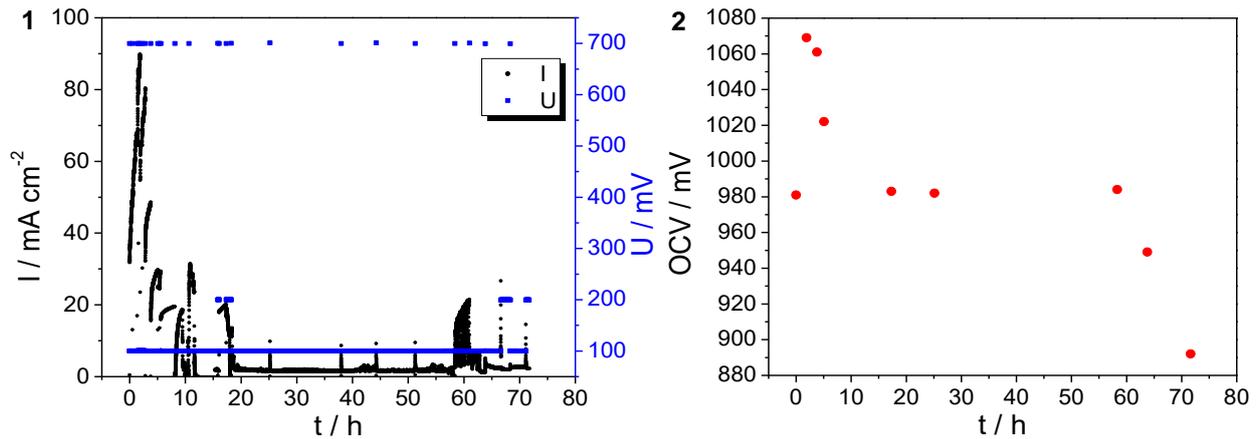


Abbildung 43: Degradation der AEM-CCM mit Fe-N/Pt-Beladung (CCM_{AEM-AB3}) bei T = 50 °C, p = 2 bar: 1 Verlauf des elektrochemischen Stressregimes; 2 Verlauf des OCVs.

Die Ströme sind nach 18,6 h auf einem sehr niedrigen Niveau von durchschnittlich 2 mA cm⁻². Aber das OCV zeigt noch einen stabilen Verlauf, weshalb die Messung weiter betrieben wird. Die fortlaufend aufgenommenen Polarisationskurven zeigen ein ähnliches Verhalten. Nach 1,6 h ist die Maximalleistungsdichte (Abbildung 44) von 41 mW cm⁻² (65 mA cm⁻² / 0,63 V) erreicht. Diesen Zustand kann die Probe CCM_{AEM-AB3} nicht lange stabil aufrechterhalten und verliert schnell an Leistung. Die ermittelte Leistungsdichte nach 71,6 h direkt vor Beendigung der Messung beträgt 11 mW cm⁻² (19 mA cm⁻² / 0,57 V). Dies entspricht einem Leistungsverlust von 73%. Die schnelle Leistungsabnahme ist anhand der Polarisationskurven in Abbildung 44-2 dargestellt. Auch bei dieser Probe verändert sich der charakteristische Verlauf der Strom-Spannungskennlinien. In den ersten drei Kurven (Beginn, nach 1,6 h, nach 5,1 h) sind eindeutig der Arbeits- und der Grenzstrombereich voneinander zu differenzieren. Diese Diffusionslimitierung der Elektrode ist nach dem Abfall der Leistung nicht mehr vorhanden. So zeigt die Polarisationskurve nach 17,3 h einen schwach ausgeprägten Grenzstrombereich, der aber nicht mehr vom Arbeitsbereich zu unterscheiden ist. Die reduzierte Leistung nach 17,3 h verblieb bis 58,3 h auf einem gleichbleibenden Niveau. Danach erfolgt eine weitere Verringerung der Leistung. Es muss eine Materialveränderung bei dem Leistungsdichtemaximum nach 1,6 h stattgefunden haben, die das Material geschädigt hat. Diese Degradationserscheinung wird wahrscheinlich den schnellen und konstanten Leistungsabfall verursacht haben. Das OCV blieb nach dem Leistungseinbruch weiterhin auf einem stabilen Niveau von durchschnittlich 983 mV. Nach 58,3 h ist dieses jedoch ebenfalls rapide gesunken (Abbildung 43-2), weshalb die Messung nach 71,7 h beendet wurde. Demzufolge muss ein weiteres Degradationsphänomen aufgetreten sein, das für den Abfall des OCV verantwortlich ist.

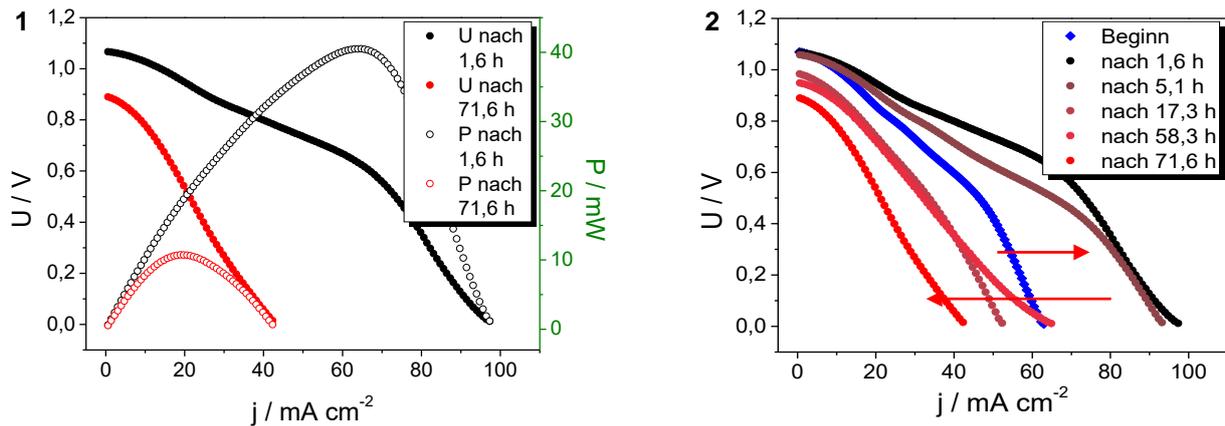


Abbildung 44: Polarisationskurven der AEM-CCM mit Fe-N/Pt-Beladung: 1 Darstellung des Leistungmaximums und des Leistungsminimums; 2 Darstellung des Leistungsverlusts anhand von Polarisationskurven.

4.5.2 Mikrostrukturelle Charakterisierung der AEM-CCM mit Fe-N/Pt-Beladung

Die TEM-Aufnahmen in Abbildung 45 zeigen, dass die unbehandelte und die degradierte Probe deutliche Unterschiede in der Partikelgröße aufweisen. Die unbehandelte Probe $\text{CCM}_{\text{AEM-AB4}}$ besitzt sowohl fein verteilte Katalysator-Partikel mit einer Größe von einigen nm (Abbildung 45-1) und Agglomerate von der Größe mehrerer 100 nm (Abbildung 45-2). Die degradierte Probe $\text{CCM}_{\text{AEM-AB3}}$ zeigt im direkten Vergleich eine Veränderung der Partikelgröße. Es hat den Anschein, dass sich die Größe aller Partikel reduziert hat. In Abbildung 45-3 sind zahlreiche Partikel mit einer Größe von deutlich unter 1 nm zu erkennen. Auch die zuvor aufgetretenen Agglomerate sind erheblich kleiner geworden. Sie erreichen, wie in Abbildung 45-4 exemplarisch dargestellt, einen maximalen Durchmesser von etwa 25 nm. Aufgrund der Vermutung, dass sich ein Großteil des Eisens in elementarer Form in den Agglomeraten befindet (Abschnitt 4.2), besteht die Möglichkeit der Auswaschung des Katalysators. Durch die mechanische Belastung in Form von Druckauf- bzw. abbau und in Verbindung mit dem Wassermanagement können die Partikel ausgetragen werden. Wenn dies unmittelbar am Anfang nach 1,6 h geschehen ist, würde das dennoch nicht den rapiden Leistungseinbruch erklären, weil die aktiven Zentren direkt im Kohlenstoff eingebaut sind. Diese sogenannten geleeichten Partikel sollten demzufolge nicht zu einer Leistungsminderung führen. Ein weitere Möglichkeit ist auf der Grundlage der elektrochemischen Belastung die Bildung von Wasserstoffperoxid, das die aktiven Zentren, insbesondere den Stickstoff, oxidieren kann [161]. Trotz der Tatsache, dass Übergangsmetallverbindungen zur Wasserstoffperoxid-Bildung neigen, konnte in der Masterarbeit, in der dieser Fe-N-Katalysator synthetisiert wurde, nur eine geringe Menge nachgewiesen werden. Jedoch ist vorstellbar, dass selbst geringe Mengen dieses Oxidationsmittels ausreichen, um die Fe-N-Bindung zu destabilisieren und somit für den Abbau des Katalysators verantwortlich sind.

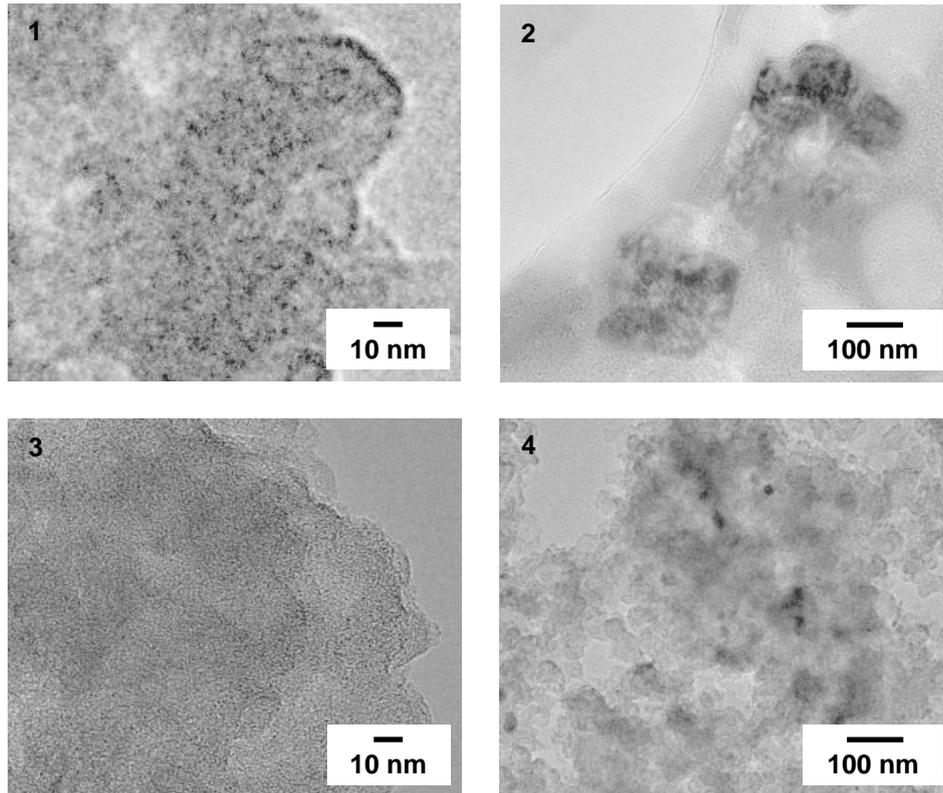


Abbildung 45: TEM-Analyse des Fe-N-Katalysators auf der Kathodenseite der AEM-CCM (71,7 Betriebsstunden): 1 und 2 TEM-Aufnahmen der unbehandelten Probe; 3 und 4 TEM-Aufnahmen der degradierten Probe.

In den TEM-Aufnahmen der unbehandelten Probe in Abbildung 45 sind Partikel zu erkennen, die nach dem elektrochemischen Stresstest nicht mehr vorhanden sind bzw. sich stark verändert haben. Daher werden die Elektroden zusätzlich auf ihren Eisengehalt, der zum Teil aus dem aktiven Zentrum und aus Agglomeraten besteht sowie auf ihren Kohlenstoffgehalt, der vorwiegend vom Träger stammt, analysiert. Da die Elektroden zu dünn sind und zu fest auf der Membran haften, ist kein Aufschluss möglich. Demzufolge ist der Gehalt mittels LA-ICP-MS (engl. Laser Ablation - Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry) qualitativ bestimmt worden. Die unbehandelte Probe ($CCM_{AEM-AB4}$) und die degradierte Probe ($CCM_{AEM-AB3}$) werden dazu an unterschiedlichen Messpunkten in Form von Lasergräben untersucht. Abbildung 46-1 zeigt exemplarisch die degradierte Probe $CCM_{AEM-AB3}$ und die einzelnen für die Messung verwendeten linear angeordneten Messpunkte (A-C, D-E, F-H). Die Ergebnisse der LA-ICP-MS sind mit der Signalintensität cps (counts per second) angegeben. Eine absolute Menge des jeweiligen Elementes kann daraus nicht abgeleitet werden. Bei der unbehandelten Probe wurden fünf Lasergräben an verschiedenen Stellen (Messpunkte A-E) mit durchschnittlich $1,1 \times 10^8$ cps für Eisen (blaue Kreise) und $5,8 \times 10^5$ cps für Kohlenstoff (schwarze Kreise) ermittelt (Abbildung 46-2). Alle relevanten und elementabhängigen Werte der unbehandelten Probe $CCM_{AEM-AB4}$ befinden sich annähernd

auf einem gleichen Niveau und ergeben insgesamt einen homogenen Kohlenstoff- und Eisengehalt.

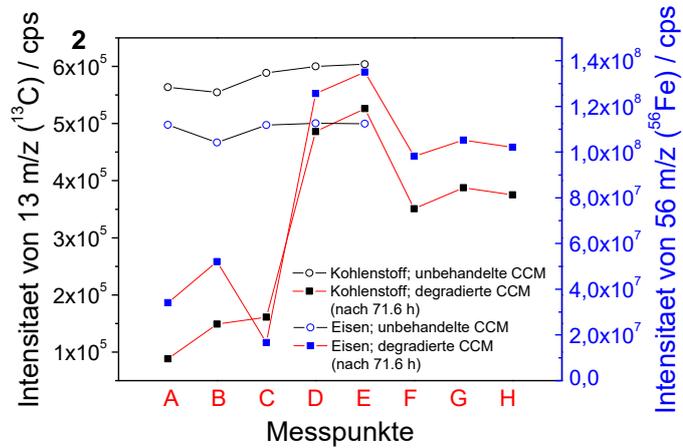
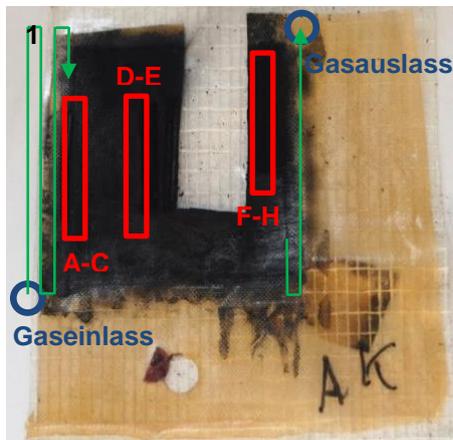


Abbildung 46: LA-ICP-MS-Untersuchung der degradierten Probe CCM_{AEM-AB3}: 1 Messpunkte auf der Kathode der CCM; 2 Vergleich des Eisen- und des Kohlenstoffgehaltes.

Für die degradierte Probe CCM_{AEM-AB3} sind sehr unterschiedliche Signalintensitäten in den verschiedenen Bereichen gemessen worden. Der Gehalt des Eisens (blaue Quadrate) sowie des Kohlenstoffes (schwarze Quadrate) des ersten Grabens (Messpunkte A-C), der in der Nähe des Gaseinlasses aufgenommen wurde, beträgt im Durchschnitt $0,3 \times 10^8$ bzw. $1,3 \times 10^5$ cps und liegt deutlich unter dem Wert der unbehandelten Probe (Abbildung 46-2). Die Signalintensitäten des mittleren Grabens (Messpunkte D-E) zeigen für Eisen ($1,3 \times 10^8$ cps) und für Kohlenstoff ($5,1 \times 10^5$ cps) Werte, die den Anfangswerten der unbehandelten Probe entsprechen. Im Fall des Eisens sind die Signale sogar höher. Diese Abweichung kann auf eine Kontamination hindeuten, die möglicherweise durch vorausgegangene Untersuchungen verursacht wurde. Bei dem letzten Graben (Messpunkte F-H), in der Nähe des Gasauslasses, sind die Signale (Eisen: $1,0 \times 10^8$ cps, Kohlenstoff: $3,7 \times 10^5$ cps) im Vergleich zur unbehandelten Probe wiederholt niedriger. Diese Ergebnisse lassen den Schluss zu, dass einige Bereiche, in denen die Eduktkonzentration hoch ist, stärker belastet sind als jene mit niedrigerer Eduktkonzentration. Diese erhöhte Belastung wurde mit Hilfe von *in-situ*-Aufbauten mit segmentierten Endplatten demonstriert. Dabei wurden lokal, insbesondere in der Gaseinlassregion, durch einen unzureichenden Gastransport hohe Stromdichten erzeugt [192, 193]. Es ist vorstellbar, dass aufgrund der nachgewiesenen Agglomerate in der Probe CCM_{AEM-AB3} eine solche Unterversorgung zu der erhöhten elektrochemischen Belastung und im Endeffekt zum Abbau des Fe-N-Katalysators geführt hat. Die Messungen der La-ICP-MS bestätigen diese Vermutung, da in den Bereichen des Gaseinlasses und des Gasauslasses stark reduzierte Eisen- und Kohlenstoffgehalte nachgewiesen wurden. Die inhomogene Verteilung des Eisens kann

gegebenenfalls auch durch Auswaschung des Katalysators oder durch vorausgegangene Untersuchungen hervorgerufen worden sein. Jedoch bekräftigt der durchgängig gesunkene Anteil des Kohlenstoffes sowie der lokal reduzierte Gehalt des Eisens die Vermutung eines Abbaus durch die elektrochemische Belastung.

Zusätzlich sind XPS-Untersuchungen auf den CCM-Oberflächen durchgeführt worden, um die Ursache für die Materialveränderung und den daraus resultierenden schnellen Leistungseinbruch zu identifizieren. Dazu werden die C1s und N1s-Spektren aufgenommen (Abbildung 47). Die Signalzuordnung erfolgt dabei ebenfalls mit dem Programm Unifit 2014 (Anhang N). Die aufgenommenen Fe2p-Spektren zeigen nur sehr schwache und verrauschte Signale, weshalb diese an dieser Stelle nicht für die Degradationsuntersuchung herangezogen werden können. Ein Vergleich der C1s-Spektren der unbehandelten Probe ($\text{CCM}_{\text{AEM-AB4}}$) in Abbildung 47-1 und der degradierten Probe ($\text{CCM}_{\text{AEM-AB3}}$) in Abbildung 47-2 zeigt eine geringfügige Veränderung. Anhand des Intensitätsverhältnisses der Banden des sp^2 - (284,6 eV) und des sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffes (285,6 eV) ist zu erkennen, dass der graphitische sp^2 -hybridisierte Kohlenstoff zum Teil abgebaut wurde. Des Weiteren ist die sich überlagernde C-O- / C-N-Bande bei 286,7 eV leicht reduziert und die C=O-Bande bei 287,4 eV ist etwas stärker ausgeprägt. Dies deutet auf eine leichte Oxidation der funktionellen Gruppen auf der Kohlenstoffoberfläche hin. Auch in diesen beiden C1s-Spektren tritt die Plasmon-Bande auf, die auf dem Shake-up Effekt beruht. Ein Vergleich der N1s-Spektren der unbehandelten Probe in Abbildung 47-3 und der degradierten in Abbildung 47-4 zeigt eine deutliche Veränderung. Beide Spektren enthalten die sehr stark ausgeprägte $\text{R}_4\text{-N}^+$ -Bande bei 402,6 eV ($\text{CCM}_{\text{AEM-AB4}}$) bzw. bei 403,0 eV ($\text{CCM}_{\text{AEM-AB3}}$), die für die im Ionomer bzw. in der Membran enthaltenen quartären Ammonium-Ionen steht. Es kann jedoch nicht eindeutig zwischen den reinen, quartären Ammonium-Ionen (401-402 eV) und quervernetzten Ammonium-Ionen (402-403 eV) differenziert werden, da deren Signale sehr nahe beieinanderliegen und sich demzufolge überlagern können [194, 195]. Bei der degradierten Probe werden zusätzlich Banden bei 399,6 eV und bei 406,7 eV detektiert, die einer tertiären Amminogruppe ($-\text{NR}_2$) [96] und den sauerstoffhaltigen Nitrat- und Nitro-Gruppen zugeordnet werden können (R-O-NO_2 / R-NO_2) [196]. Beide Signale können als Abbauprodukt der quartären Ammoniumgruppe betrachtet werden. Im ersten Schritt können einzelne Alkylgruppen freigesetzt und die verbleibende stickstoffhaltige Gruppe in einem zweiten Schritt durch chemische (Hydroperoxidionen) oder elektrochemische Reaktion oxidiert werden. Diese Abbaureaktion würde zu einem Verlust der Ionenleitfähigkeit und folglich zu einem Ansteigen des Membranwiderstandes führen, was die Leistungsabnahme bzw. die Verminderung der Strom-Spannungskennlinien in Abbildung 44 erklären würde.

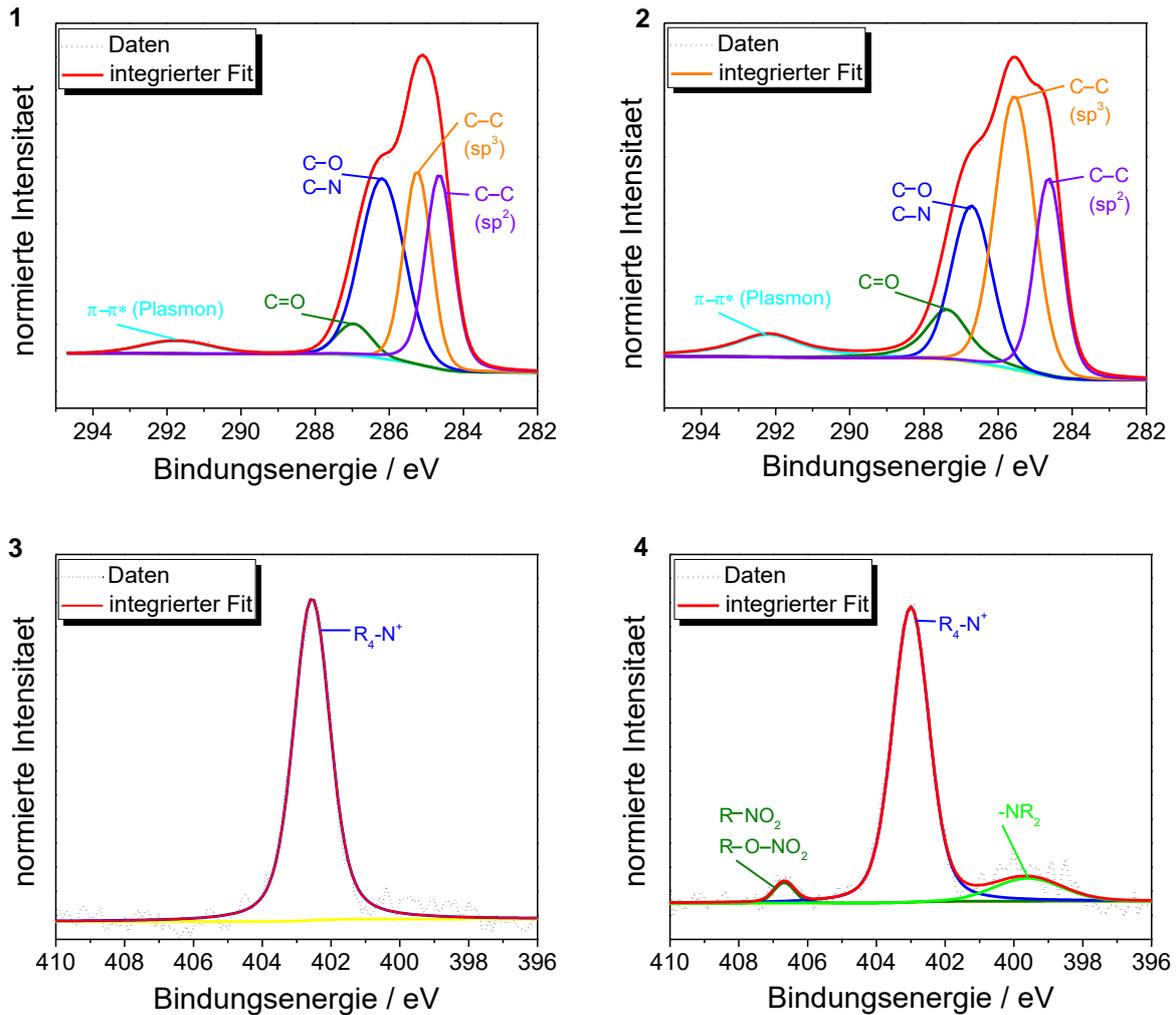


Abbildung 47: XPS-Messungen der AEM-CCM mit Fe-N/Pt-Beladung: 1 C1s-Spektrum der unbehandelten Probe; 2 C1s-Spektrum der degradierten Probe, 3 N1s-Spektrum der unbehandelten Probe; 4 N1s-Spektrum der degradierten Probe.

Der schnelle Leistungseinbruch ist durch lokal erzeugte hohe Stromdichten hervorgerufen worden, wodurch der Fe-N-Katalysator sehr schnell abgebaut wurde. Vermutlich ist dieses Geschehnis die Ursache für die Auflösung der aktiven Zentren und der Agglomerate, die einen hohen Eisenanteil beinhaltet haben. Die Folge war der Leistungseinbruch nach der erreichten Maximalleistung bei 1,6 h. Jedoch blieb das OCV stabil bei 983 mV und erst nach 58,3 h begann es zu sinken, was wahrscheinlich die Folge der thermisch beschleunigten Degradation der Membran ist. Dieser mittels XPS nachgewiesene Abbau der kationischen Gruppen reduzierte die ionische Leitfähigkeit der Membran, weshalb nicht mehr ausreichend Ladungsträger transportiert werden konnten [83, 93, 105, 106]. Gleichzeitig ist eine geringfügige Oxidation des Kohlenstoffes nachgewiesen worden, die vermutlich durch die Abnahme der elektrischen Leitfähigkeit zum Leistungsabfall beigetragen hat.

4.6 Degradationsvergleich zwischen den PEM- und AEM-CCMs

Im Hinblick auf den Stand der Technik der klassischen PEM-BZ konnten einige aus der Literatur [74, 186] bekannten Degradationsphänomene dargestellt werden: der Abbau des Kohlenstoffträgermaterials und die Abnahme der elektrochemischen Oberfläche durch den Sinterprozess der Platin-Partikel. Die Degradation des Platin-Katalysators konnte nach einer Betriebsdauer von etwa 300 Betriebsstunden nachgewiesen werden. Die starke Verminderung der katalytischen Oberfläche konnte belegt werden, obwohl diese noch keine Veränderung in ihrer chemischen Natur besaß, was die XPS-Spektren in Abbildung 38 beweisen. Das Partikelwachstum infolge des Sinterprozesses und somit der Verlust der elektrochemisch aktiven Oberfläche konnte durch TEM-Aufnahmen (Abbildung 37) sowie durch Zyklovoltammetrie (Abbildung 36-2) nachgewiesen werden. Aus der Literatur sind jedoch andere Werte für die Stabilität von Platin-Verbindungen bekannt. So zeigen beispielsweise andere Veröffentlichungen eine Langzeitstabilität von bimetallic Pt₃Co/C-Nanopartikeln von 3422 Betriebsstunden [197]. Weiterhin wurde durch XPS-Untersuchungen die Degradation des Kohlenstoffträgers (Abbildung 38) nachgewiesen. Auch diesbezüglich werden in der Literatur für die Stabilität der Trägermaterialien deutlich längere Zeiträume von 2000 Betriebsstunden [72] angegeben. Als Folge der gealterten PEM-CCM ist in Abbildung 36-1 der daraus resultierende, massive Leistungseinbruch zu beobachten. Bei den aus der Literatur bekannten beschleunigten Alterungstests werden kontinuierliche Versuche ohne Unterbrechung der elektrochemischen Belastung und Betriebsparameter durchgeführt, was zu einer deutlich geringeren Dynamik führt und eine Begründung für die nachgewiesenen höheren Standzeiten ist. Die vergleichsweise schnelle Degradation ist wahrscheinlich auf den täglich alternierenden Betrieb mit der zusätzlichen mechanischen Belastung durch die Temperatur- und Druckvariation (An- und Abfahren des Betriebssystems) zurückzuführen. Die Degradationstests der alkalischen CCMs zeigen einen noch schnelleren Leistungsverlust, der aber auf unterschiedlichen Ursachen beruht. Bei beiden Untersuchungen wird zu Beginn das Leistungsmaximum erreicht, das jedoch unterschiedlich schnell in Abhängigkeit von der jeweiligen Probe verringert wird. Die alkalische Membran mit der Pt/Pt-Beladung (CCM_{AEM-AB1}) in Abbildung 48-1 weist ein stabileres Verhalten auf, da die Abnahme der Leistung vergleichsweise langsam stattfindet. Dabei korreliert die abnehmende Stromantwort mit dem OCV der Probe, d.h. bei Probe CCM_{AEM-AB1} existiert vermutlich nur eine Degradationsursache. Bei dem zweiten Alterungstest der alkalischen Membran mit der Fe-N/Pt-Beladung (CCM_{AEM-AB3}) in Abbildung 48-2 liegen dem schnellen Versagen wahrscheinlich zwei Degradationsphänomene zu Grunde. Die Ursache für den rapiden Leistungseinbruch ist vermutlich die Erzeugung von lokal erhöhten Stromdichten, insbesondere in der Gaseinlassregion, die für eine schnelle Degradation des Fe-N-Katalysators sorgen. Der Abbau der Eisenbestandteile ist durch die TEM-Aufnahmen in

Abbildung 45 sowie der LA-ICP-MS-Untersuchungen in Abbildung 46 bestätigt worden. Die zweite Ursache ist die stetige Verringerung der ionischen Leitfähigkeit des Polymers und der elektrischen Leitfähigkeit des Kohlenstoffträgers. Diese Problematik tritt bei beiden untersuchten AEM-CCMs auf. Der Abbau des Kohlenstoffträgers wird durch das tägliche Start-Stop-Szenario und den damit verbundenen elektrochemischen und mechanischen Stress ausgelöst. Die auftretende Degradation führt zur Reduzierung der elektrischen Leitfähigkeit, die den Arbeitsbereich der CCMs innerhalb der Strom-Spannungskennlinien signifikant beeinflusst. Beim direkten Vergleich der mikrostrukturellen Charakterisierung der Probe CCM_{AEM-AB1} mit Pt/Pt-Beladung und der Probe CCM_{AEM-AB3} mit Fe-N/Pt-Beladung ist bei beiden eine stetige Abnahme des graphitischen Kohlenstoffes zu erkennen. Bei der Probe CCM_{AEM-AB3} ist eine geringere Oxidation in Form des C-C (sp²)-Abbaus nachgewiesen worden, da dieser Test schon nach 71,7 h abgebrochen wurde. Die Probe CCM_{AEM-AB1} zeigte hingegen eine starke Kohlenstoffdegradation. Anteile des Kohlenstoffträgers sind offenbar vollständig zu Kohlenstoffdioxid oxidiert worden. Die XPS-Analyse der degradierten Probe wies keine C=O- bzw. verringerte C-O-Banden auf und der Anteil des graphitischen Kohlenstoffes (C-C sp²) ist ebenfalls stark reduziert worden. Normalerweise sind sp²-hybridisierte Kohlenstoffstrukturelemente im Vergleich zu den frei schwingenden sp³-Bindungen nicht für Degradation anfällig [29, 198]. Eine Kohlenstoff-Doppelpbindung (sp²-Hybridisierung) besteht aus einer schwachen π-Bindung und einer starken σ-Bindung. Die lockere π-Bindung kann leicht gespalten werden und ist gern bereit einen Reaktionspartner zu addieren, wodurch sich die Konfiguration von sp² in sp³ ändert. Ob eine Änderung der Kohlenstoffkonfiguration stattgefunden hat, kann nicht beurteilt werden. Da aber die Banden des sp³-hybridisierten Kohlenstoffes nur bei den XPS-Spektren der AEM-CCMs (Abbildung 42, Abbildung 47) auftraten, stammen diese vermutlich von den quartären Ammoniumgruppen (Abbildung 8) des Ionomers innerhalb der Elektrode, die u.a. auch einfach gebundene Kohlenstoff-Atome enthalten. Folglich nimmt bei der Degradation des graphitischen Kohlenstoffes auch nur die Bande des sp²-hybridisierten Kohlenstoffes ab, wodurch sich der Anteil bzw. die Bande des sp³-hybridisierten Kohlenstoffes erhöht. Diese Vermutung wird durch die Ergebnisse der PEM-CCM bekräftigt. Das C1s-Spektrum der PEM-CCM (Abbildung 38) enthält nur sp²-hybridisierten Kohlenstoff, der sich durch die elektrochemische Belastung abgebaut hatte. Eine zweite Ursache für die abnehmende Leistung ist die sinkende, ionische Leitfähigkeit durch den Abbau des Ionomer- bzw. des Membranmaterials. Dieser Effekt hat für die Leistungsfähigkeit noch gravierendere Folgen als die Verringerung der elektrischen Leitfähigkeit. Abbildung 48-1 zeigt die AEM-CCM mit Fe-N/Pt-Beladung (CCM_{AEM-AB3}), bei der nach 58,3 h ein rapider Abfall des OCV zu erkennen ist. Abbildung 48-2 (CCM_{AEM-AB1}) zeigt einen ähnlichen Effekt, wo nach 66,1 h ebenfalls ein leichter Abfall des OCV zu erkennen ist. Demzufolge unterliegen beide Proben, unabhängig

des verwendeten Katalysators, der gleichen Degradationsursache. An diesem Punkt beginnt bei beiden CCMs wahrscheinlich der thermisch beschleunigte Abbau der quartären Ammonium-Gruppen, der anhand der XPS-Untersuchungen in Abschnitt 4.5.2 nachgewiesen werden konnte. Da die Probe CCM_{AEM-AB1} auf beiden Seiten einen Platin-Katalysator verwendet, der in diesem Lebensdauertest nachweislich keiner Degradation unterlag, ist der Leistungsabfall nicht so massiv wie bei der Probe CCM_{AEM-AB3}. Somit wurde der Langzeittest mit der CCM_{AEM-AB1} mit Pt/Pt-Beladung nach 131 h durch die Verringerung der ionischen und elektrischen Leitfähigkeit beendet. Hingegen wurde die Lebensdaueruntersuchung der CCM_{AEM-AB3} mit Fe-N/Pt-Beladung aufgrund der schnellen Auflösung des Fe-N-Katalysators und des Abbaus der quartären Ammoniumgruppen nach 71,7 h beendet.

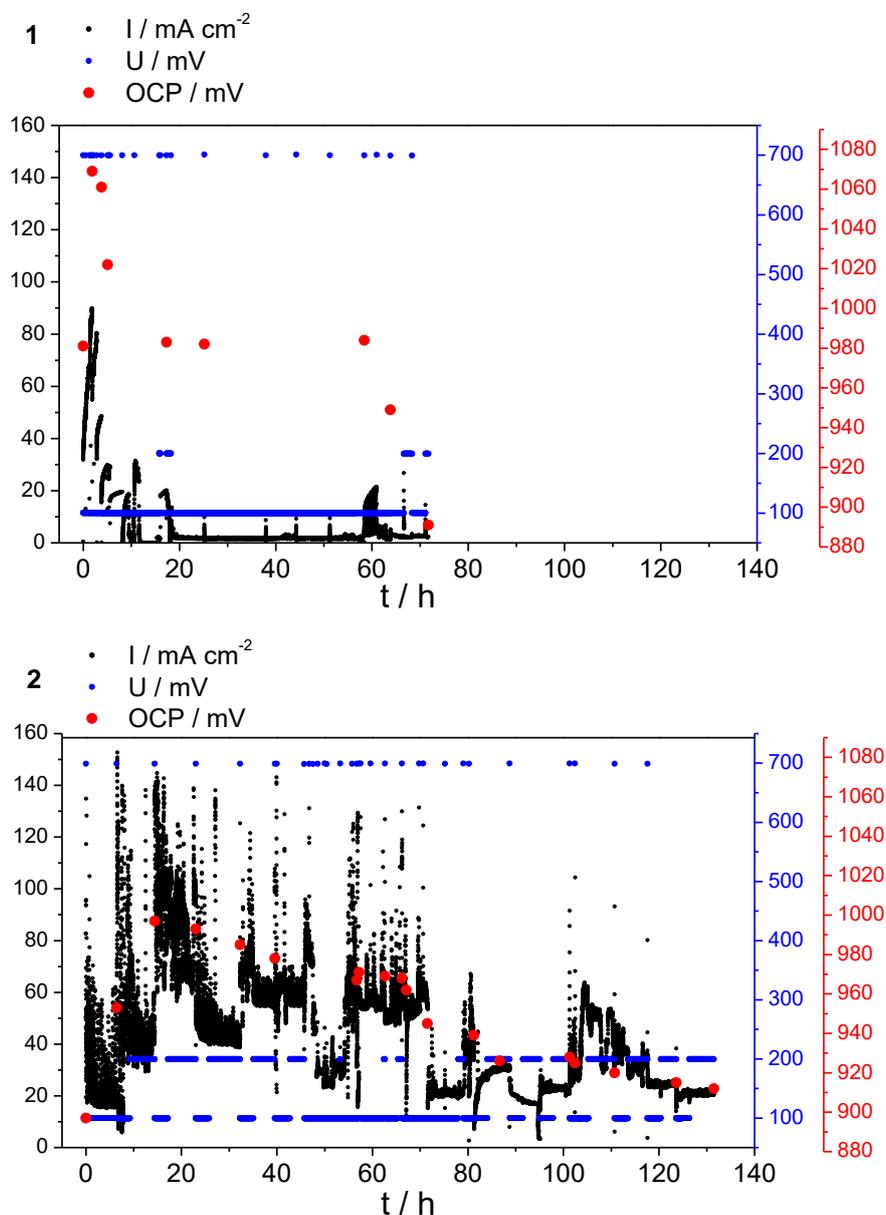


Abbildung 48: Elektrochemischer Stresstest der AEM-CCMs (T = 50 °C, p = 2 bar): 1 AEM mit Fe-N/Pt-Beladung; 2 AEM mit Pt/Pt-Beladung.

Ähnliche Degradationstests mit alkalischen Membranen aus der Literatur zeigen äquivalente Ergebnisse. Als Degradationsursache wurde dabei zusätzlich auf die physikalische Verwitterung der Elektrode während des Betriebs verwiesen. Dies führte zu einer brüchigen Elektrodenschicht und zur Delamination, was in einem abrupten Anstieg des Elektrodenwiderstandes resultierte [199]. Weitere Veröffentlichungen mit der FAA-3 ohne PEEK (70 μm) zeigen Messungen mit einem anderen selbst entwickelten Ionomer auf Basis einer quartären Phosphonium-Verbindung. Ohne das neue Ionomer wurde mit einer äquivalente Pt-Beladung von $0,5 \text{ mg cm}^{-2}$ und einer Betriebstemperatur von $50 \text{ }^\circ\text{C}$ ebenfalls eine Leistungsdichte von 40 mW cm^{-2} erreicht. Mit dem Ionomer konnte bei $50 \text{ }^\circ\text{C}$ eine Leistungsdichte von 138 mW cm^{-2} und maximal bei $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 200 mW cm^{-2} realisiert werden [200]. Jedoch wurden keine Aussagen zur Lebensdauer getroffen, da die thermische Stabilität der kommerziellen alkalischen Membranen auf $60 \text{ }^\circ\text{C}$ beschränkt ist. In einer aktuellen Untersuchung dieses Membrantyps konnten enorme Leistungsdichten erzielt werden. Dabei wurden mit einer ultradünnen FAA-3-Membran mit einer Dicke von $20 \mu\text{m}$ und ohne PEEK-Verstärkung eine maximale Leistungsdichte von 428 mW cm^{-2} erreicht. Der Lebensdauererfolg dieser AEM-CCM in Abbildung 49 zeigt jedoch ein identisches Ergebnis [201]. Die Strom-Spannungskennlinien weisen die gleiche Charakteristik und die selben Veränderungen des Arbeitsbereiches wie in dieser Arbeit auf, was vermutlich auf ähnliche Degradationsursachen zurückzuführen ist.

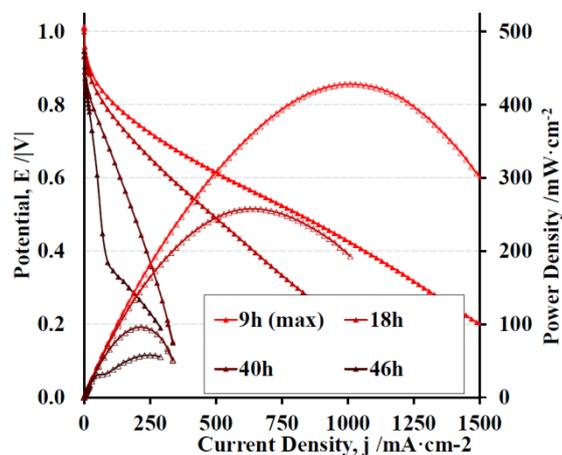


Abbildung 49: Lebensdaueruntersuchung einer Fumatech FAA-3 20 μm bei $60 \text{ }^\circ\text{C}$ und mit Pt/Pt-Beladung (Anode: $0,5 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$ / Kathode: $0,5 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$) [201].

5 Zusammenfassung und Ausblick

Die Leistung und die Lebensdauer von BZ werden von verschiedenen Parametern beeinflusst. Sie sind sehr stark von der verwendeten Membran, der daraus präparierten CCM und den Betriebsbedingungen wie Druck, Temperatur sowie Teil-, Voll- oder Überlastfähigkeit abhängig. Des Weiteren spielt auch die Präparation eine entscheidende Rolle. Die genannten Parameter können synergistisch auf die Lebensdauer wirken, wodurch die Alterung beschleunigt werden kann. Auch eine fehlerhafte bzw. für die entsprechenden Komponenten nicht optimal abgestimmte Präparation kann zum Einbruch der Leistung führen [93].

Im Rahmen dieser Arbeit wurden als erstes für die Herstellung von PEM- und AEM-CCMs das Decal- und das Airbrush-Verfahren miteinander verglichen. Die Decal-Methode scheint für die Herstellung von PEM-CCMs sehr gut geeignet zu sein. Auf diese Weise können leistungsstarke und reproduzierbare CCMs mit planaren Elektroden erzeugt werden. Für die AEM hingegen, insbesondere bei der Verwendung der Fumatech FAA-3-PK-75-Membran, ist die Decal-Methode zur Herstellung von AEM-CCMs nur bedingt geeignet. Das für die mechanische Stabilisierung verwendete PEEK behindert den Pressprozess bei der CCM-Herstellung, wodurch sehr ungleichmäßige Elektroden sowie Elektrodenoberflächen entstehen. Die mittels Decal-Methode hergestellten AEM-CCMs wurden mit verschiedenen Parametern und unterschiedlichen Elektrodenzusammensetzungen präpariert. Jedoch wurde auf diese Weise keine Verbesserung der Elektrodenmorphologie sowie der Leistung erreicht. Der Wechsel zur Airbrush-Methode bewirkte eine geringfügige Leistungsverbesserung. Deshalb wurden für die Lebensdaueruntersuchungen die AEM-CCMs, trotz der schlechten Reproduzierbarkeit, mit diesem Verfahren präpariert. Der direkte Leistungsvergleich zwischen der klassischen PEM Nafion 115 mit der hier getesteten AEM Fumatech FAA-3-PK-75 zeigte große Leistungsunterschiede. In Abhängigkeit von der verwendeten alkalischen Membran, insbesondere bei sehr dünnen Membranen, erreicht die AEM-BZ mittlerweile eine Leistungsfähigkeit, die auf dem Niveau einer PEM-BZ liegt. Jedoch ist in Bezug auf Zuverlässigkeitsuntersuchungen zu AEMs wenig bekannt. Daher wurden in dieser Arbeit neben dem präparativen Vergleich drei Lebensdauertests durchgeführt. Durch die Verbindung von elektrochemischen *in-situ* Untersuchungen und unterschiedlicher mikrostrukturdiagnostischer Verfahren wurden qualitative Aussagen über das Degradationsverhalten und die Leistungsfähigkeit der einzelnen Elektrokatalysatoren sowie der präparierten CCMs unter praxisnahen Bedingungen getroffen. Als erstes wurde auf der Grundlage einer PEM-CCM der Stand der Technik und einige bekannte Degradationsphänomene wie das Sintern der Katalysatorpartikel und die Kohlenstoffträgeroxidation demonstriert, die den Ausgangspunkt für die weiteren AEM-Untersuchungen darstellen. Die

detaillierte Betrachtung der beiden AEM-CCMs zeigte eine deutlich verminderte Lebensdauer im Vergleich zur PEM, was auf die noch unzureichende thermische Stabilität des Membranmaterials zurückzuführen ist. Eine Degradationserscheinung, die bei allen drei Lebensdaueruntersuchungen aufgetreten ist, war die Kohlenstoffoxidation. Die Ursachen für diesen zum Teil starken Kohlenstoffabbau sind die variierenden Parameter durch die täglichen Start-Stop-Szenarien. Im letzten Test wurde zusätzlich ein selbst synthetisierter Katalysator auf Basis von Eisen untersucht, der Platin als ORR-Katalysator ersetzt hatte. Dieser Fe-N-Katalysator zeigte im Vergleich zu Platin in allen Voruntersuchungen eine verbesserte Aktivität. Folglich wurde eine AEM-CCM mit diesem Fe-N-Katalysator auf der Kathodenseite präpariert und auf Lebensdauer untersucht. Im Praxistest erwies er sich jedoch als instabil und wurde wahrscheinlich durch auftretende lokale Stromdichteerhöhungen während der elektrochemischen Belastung abgebaut, weshalb diese CCM-Untersuchung den geringsten Belastungszeitraum aufwies. Die Übersicht in Tabelle 10 zeigt die ermittelten Ergebnisse der drei durchgeführten Lebensdaueruntersuchungen.

Tabelle 10: Übersicht der auf Lebensdauer untersuchten Proben

Probe	P_{Max} [mW cm⁻²]	P_{Min} [mW cm⁻²]	P_{Verlust} [%]	Betrieb [h]	Degradationsursache
PEM (Pt/Pt)	451	87	81	300	- Sintern (und Migration) der Platin-Partikel - Oxidation des Kohlenstoffes
AEM (Pt/Pt)	32	9	72	131	- Abbau der alkalischen Membran - Oxidation des Kohlenstoffes
AEM (Fe-N/Pt)	41	11	73	72	- Abbau des Fe-N-Katalysators - Abbau der alkalischen Membran

Die PEM-BZ ist eine etablierte Technologie, die mit zunehmendem Anteil der EE nicht nur im mobilen Sektor eine wichtige Rolle spielen wird. Jedoch sind aktuell die Kosten aufgrund der verwendeten Materialien immer noch zu hoch. Ein Ansatz zur Kostenreduktion kann ein Kostenvorteil durch eine Massenproduktion (Skaleneffekt) sein. Dafür muss aber in erster Linie eine breite Akzeptanz der Bevölkerung aufgebaut werden, um einen entsprechenden Absatz dieser Technologie zu gewährleisten. Eine weitere Möglichkeit bietet die Kostenreduktion durch die Verwendung von günstigeren Materialien, wie es der Ansatz der AEM verfolgt. Die Technologie der AEM-BZ stellt dabei eine unterstützende, aussichtsreiche und kosteneffiziente Lösung zur Dekarbonisierung dar, da durch die Verwendung des alkalischen Festelektrolyts auf teure Edelmetallkatalysatoren verzichtet werden kann. Sie

besitzt jedoch noch einige Schwächen, wie z.B. keine ausreichende thermische Stabilität, die in Zukunft noch zu beheben sind. Einige Membranhersteller wie die Fumatech GmbH oder die Tokuyama Corporation bieten aktuell gute kommerzielle Lösungen an, mit denen es möglich ist auf dem Niveau von PEM-BZ zu arbeiten. Aber in Bezug auf die Langzeitstabilität ist noch sehr viel Entwicklungsarbeit zu leisten. In Zukunft muss neben den Materialien auch das Herstellungsverfahren optimiert werden, um eine großtechnische Anwendung sicherstellen zu können. Daher ist besonders die Grundlagenforschung bei der Materialentwicklung ein entscheidender Faktor, um langlebige und leistungsstarke Membranen zu erzeugen. Diese Arbeit soll zur Weiterentwicklung der AEM-Technologie dienen, damit diese in naher Zukunft die Marktreife erlangt, um einen Beitrag für die Energiewende zu leisten.

Literaturverzeichnis

- [1] Das Protokoll von Kyoto zum Rahmenübereinkommen der Vereinten Nationen über Klimaänderungen, <http://unfccc.int/resource/docs/convkp/kpger.pdf>, abgerufen am 29.11.2017.
- [2] CO2-Emission, Energiewende, <https://www.bundesregierung.de/Content/DE/Lexikon/EnergieLexikon/C/2013-09-18-co2-emission.html>, abgerufen am 12.04.2017.
- [3] Der globale Regelrahmen für Dekarbonisierung - 3x3 Ansatzpunkte für die Reform der Global Economic Governance, Deutsches Institut für Entwicklungspolitik, 10/2015, https://www.die-gdi.de/uploads/media/AuS__10.2015.pdf, abgerufen am 12.04.2017.
- [4] Sterner, M., Bauer, F., Weltweit Null-Emissionen bis 2050 - Szenarien zur globalen Dekarbonisierung auf Basis erneuerbarer Energien, Sektorkopplung und Energiespeicher ohne negative Emissionen, Biomasse und CCS, Studie, Berlin, 2016.
- [5] Töpler, J., Lehmann, J. (Hrsg.), Wasserstoff und Brennstoffzelle - Technologien und Marktperspektive, Springer, Berlin Heidelberg, 2014.
- [6] Viessmann, Basiswissen Wasserstoff, http://www.viessmann.de/de/wohngebaeude/welches_heizsystem/Brennstoffzelle.html, abgerufen am 12.04.2017.
- [7] DCTI Green Guide - Photovoltaik & Stromspeicher 2016, Deutsches CleanTech Institut (DCTI), <http://www.dcti.de/publikationen/dcti-green-guides.html>, abgerufen am 19.11.2017.
- [8] Mitzel, J., Friedrichhay, K. A., Wasserstoff und Brennstoffzellen, BWK 68 (5), 2016, 126-135.
- [9] Wurster, R. Zerta, M., Albrecht, U., Stationäre Brennstoffzellen-Anwendungen - Band 5 der Schriftreihe Wasserstoff und Brennstoffzellen, Hessisches Ministerium für Wirtschaft, Energie, Verkehr und Landesentwicklung, 2016.
- [10] Zwanzig20 – Partnerschaft für Innovation, <http://www.hypos-eastgermany.de/das-innovationsprojekt/zwanzig20-partnerschaft-fuer-innovation/>, abgerufen am 29.11.2016.
- [11] Ji, M., Wei, Z., A Review of Water Management in Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells, Energies 2, 2009, 1057-1106.
- [12] Der Hyundai ix35 Fuel Cell, <http://www.hyundai.de/Modelle/Alle-Modelle/ix35-Fuel-Cell.html?hyucampaign=KMP-01405-58ZT&gclid=CPnk2rKxjNACFfQW0wodJUYJrw>, abgerufen am 03.11.2017.

- [13] Der Toyota Mirai,
https://www.toyota.de/automobile/der-toyota-mirai.json?adt_source=adwords&gclid=EAlaIQobChMImZCW-4rL1wIVF54bCh0yeQoXEAAAYASAAEgljOPD_BwE&gclsrc=aw.ds, abgerufen am 04.11.2017.
- [14] Verkaufsstarkt des Honda Clarity Fuel Cell in Japan,
http://www.honda.de/cars/honda-welt/news-events/2016-03-16_verkaufsstart-des-honda-clarity-fuel-cell-in-japan.html, abgerufen am 04.11.2017.
- [15] BMW will ab 2021 Brennstoffzellen-Autos anbieten,
<http://www.manager-magazin.de/unternehmen/autoindustrie/bmw-und-daimler-wollen-das-wasserstoffauto-voranbringen-a-1130491.html>, abgerufen am 10.11.2017.
- [16] Ritter, M., Wasserstoff als Schlüssel zum emissionsfreien Schienenverkehr, Der 7. Deutsche Wasserstoff Congress 2016, Berlin, 2016.
- [17] A320 – ATRA
http://www.dlr.de/fb/desktopdefault.aspx/tabid-4859/8069_read-13095/, abgerufen am 10.11.2017.
- [18] e4ships - Brennstoffzellen im maritimen Einsatz,
<http://www.e4ships.de/home.html>, abgerufen am 10.11.2017.
- [19] Yanagi, H., Fukuta, K., Anion Exchange Membrane and Ionomer for Alkaline Membrane Fuel Cells (AMFCs), ECS Trans 16 (2008) 257-262.
- [20] Isomura, T., AMFC Activity in Tokuyama Corporation, Workshop on Ion Exchange Membranes for Energy Application 2016, Bad Zwischenahn, 2016.
- [21] Kurzweil, P., Brennstoffzellentechnik, 2. Auflage, Springer ,Wiesbaden 2013.
- [22] Reimann, M., Thermodynamik mit Mathcad, Oldenbourg Wissenschaftsverlag GmbH, München, 2010.
- [23] O’Hayre, R.P., Cha, S.-W., Colella, W., Prinz, F.B., Fuel Cell Fundamentals, John Wiley & Son, Hoboken New York, 2006.
- [24] EGG Technical Services, I.: Fuel Cell Handbook, 7. Aufl., U.S. Department of Energy Office of Fossil Energy National Energy Technology Laboratory, 2004.
- [25] Connolly, D. J., Gresham, W. F., Fluorocarbon vinyl ether polymers, U.S. Patent 3282875 A, 1966.
- [26] Mehta, V., Cooper, J.S., Review and analysis of PEM fuel cell design and manufacturing, J. Power Sources 114 (1), 2003, 32-53.
- [27] Wu, J., Yuan, X.Z., Martin, J.J., Wang, H., Zhang, J., Shen, J., Wu, S., Merida, W., A review of PEM fuel cell durability: Degradation mechanisms and mitigation strategies, J. Power Sources 184 (1), 2008, 104-119.

- [28] Shao, Y., Liu, J., Wang, Y., Lin, Y., Novel catalyst support materials for PEM fuel cells: current status and future prospects, *J. Mater. Chem.* 19 (1), 2009, 46-59.
- [29] Zhang, S., Yuan, X.-Z., Hin, J.N.C., Wang, H., Friedrich, K.A., Schulze, M., A review of platinum-based catalyst layer degradation in proton exchange membrane fuel cells, *J. Power Sources* 194 (2), 2009, 588-600.
- [30] Ralph, T. R., Hogarth, M. P., Catalysis for low temperature fuel cells - PART II: The Anode Challenges, *Platinum Metals Rev.* 46 (3), 2002, 117-135.
- [31] Wee, J.-H., Lee, K.-Y., Overview of the development of CO-tolerant anode electrocatalysts for proton-exchange membrane fuel cells, *J. Power Sources* 157 (1), 2006, 128-135.
- [32] Iwase, M., Kawatsu, S., Optimized CO tolerant electrocatalysts for polymer electrolyte fuel cells, *Proceedings of the First International Symposium on Proton Conducting Membrane Fuel Cells 1*, 1995, 12-18.
- [33] Garzon, F., Uribe, F.A., Rockward, T., Urdampilleta, I.G., Brosha, E-L., The Impact of Hydrogen Fuel Contaminates on Long-Term PMFC Performance, *ECS Trans* 3, 2006, 695-703.
- [34] Cheng, X., Shi, Z., Glass, N., Zhang, L., Zhang, J., Song, D., Liu, Z.-S., Wang, H., Shen, J., A review of PEM hydrogen fuel cell contamination: Impacts, mechanisms, and mitigation, *J. Power Sources* 165 (2), 2007, 739-756.
- [35] Sethuraman, V.A., Weidner, J.W., Analysis of sulfur poisoning on a PEM fuel cell electrode, *Electrochim. Acta* 55 (20), 2010, 5683-5694.
- [36] Nie, Y., Li, L., Wie, Z., Recent advancements in Pt and Pt-free catalysts for oxygen reduction reaction, *Chem. Soc. Rev.* 44, 2015, 2168-2201.
- [37] Morozan, A., Jusselme, B., Palacin, S., Low-platinum and platinum-free catalysts for the oxygen reduction reaction at fuel cell cathodes, *Energy Environ. Sci.* 4, 2011, 1238-1254.
- [38] Bezerra, C.W.B., Zhang, L., Lee, K., Liu, H., Marques, A.L.B., Marques, E.P., Wang, H., Zhang, J., A review of Fe-N/C and Co-N/C catalysts for the oxygen reduction reaction, *Electrochim. Acta* 53 (15), 2008, 4937-4951.
- [39] Larminie, J., Dicks, A., *Fuel Cell Systems Explained*, 2. Auflage, John Wiley & Sons Ltd., Chichester, West Sussex, 2011
- [40] Ralph, T.R., Hards, G.A., Keating, J.E., Low cost electrodes for proton exchange membrane fuel cells, *J. Electrochem. Soc.* 144 (11), 1997, 3845-3857.
- [41] Walkowiak, C., Müller, M., *Wasserstofftechnik und Brennstoffzellen - Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC)*, FH Darmstadt, Referat, 2005.
- [42] Collier, A., Wang, H., Yuan, X.Z., Zhang, J., Wilkinson, D.P., Degradation of polymer electrolyte membranes, *Int. J. Hydrogen Energ.* 31 (13), 2006, 1838-1854.

- [43] Ishimoto T., Koyama, M., A Review of Molecular-Level Mechanism of Membrane Degradation in the Polymer Electrolyte Fuel Cell, *Membranes* 2 (3), 2012, 395-414.
- [44] Kim, S., Mench, M.M., Physical degradation of membrane electrode assemblies undergoing freeze/thaw cycling: Microstructure effects, *J. Power Sources* 174 (1), 2007, 206-220.
- [45] Kim, S., Ahn, B.K., Mench, M.M., Physical degradation of membrane electrode assemblies undergoing freeze/thaw cycling: Diffusion media effects, *J. Power Sources* 179 (1), 2008, 140-146.
- [46] Alink, R., Gerteisen, D., Oszcipok, M., Degradation effects in polymer electrolyte membrane fuel cell stacks by sub-zero operation - An in situ and ex situ analysis, *J. Power Sources* 182 (1), 2008, 175-187.
- [47] Park, G.-G., Lim, S.-J., Park, J.-S., Yim, S.-D., Park, S.-H., Yang, T.-H., Yoon, Y.-G., Kim, C.-S., Analysis on the freeze/thaw cycled polymer electrolyte fuel cells, *Curr. Appl. Phys.* 10 (2), 2010, 562-565.
- [48] Yang, X.G., Tabuchi, Y., Kagami, F., Wang, C.-Y., Durability of membrane electrode assemblies under polymer electrolyte fuel cell cold-start cycling, *J. Electrochem. Soc.* 155 (7), 2008, B752-B761.
- [49] Yu, Y., Li, H., Wang, H., Yuan, X.-Z., Wang, G., Pan, M., A review on performance degradation of proton exchange membrane fuel cells during startup and shutdown processes: Causes, consequences, and mitigation strategies, *J. Power Sources* 205 (2012) 10-23.
- [50] Owejan, J.P., Gagliardo, J.J., Sergi, J.M., Kandlikar, S.G., Trabold, T.A., Water management studies in PEM fuel cells, Part I: Fuel cell design and in situ water distributions, *Int. J. Hydrogen Energ.* 34 (8), 2009, 3436-3444.
- [51] Elliott, J.A., Hanna, S., Elliott, A.M.S., Cooley, G.E., The swelling behavior of perfluorinated ionomer Membranes in ethanol/water mixture, *Polymer* 42 (5), 2001, 2251-2253.
- [52] Huang, X., Solasi, R., Zou, Y., Feshler, M., Reifsnider, K., Condit, D., Burlatsky, S., Madden, T., Mechanical endurance of polymer electrolyte membrane and PEM fuel cell durability, *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* 44 (16), 2006, 2346-2357.
- [53] Pozio, A., Cemmi, A., Mura, F., Masci, A., Serra, E., Silva, R.F., Long-term durability study of perfluoropolymer membranes in low humidification conditions, *J. Solid State Electr.* 15 (6), 2011, 1209-1216.
- [54] Huang, B.T., Chatillon, Y., Bonnet, C., Lopicque, F., Leclerc, S., Hinaje, M., Raël, S., Experimental investigation of pinhole effect on MEA/cell aging in PEMFC, *Int. J. Hydrogen Energ.* 38 (1), 2013, 543-550.

- [55] Chandan, A., Hattenberger, M., El-kharouf, A., Du, S., Dhir, A., Self, V., Pollet, B.G., Ingram, A., Bujalski, W., High temperature (HT) polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFC) - A review, *J. Power Sources* 231, 2013, 264-278.
- [56] Araya, S.S., Zhou, F., Liso, V., Sahlin, S.L., Vang, J.R., Thomas, S., Gao, X., Jeppesen, C., Kær, S.K., A comprehensive review of PBI-based high temperature PEM fuel cells, *Int. J. Hydrogen Energ.* 41 (46), 2016, 21310-21344.
- [57] Watanabe, M., Activity and Stability of Ordered and Disordered Co-Pt Alloys for Phosphoric Acid Fuel Cells, *J. Electrochem. Soc.* 141 (10), 1994, 2659-2668.
- [58] Ferreira, P.J., la O', G.J., Shao-Horn, Y., Morgan, D., Makharia, R., Kocha, S., Gasteiger, H.A., Instability of Pt/C Electrocatalysts in Proton Exchange Membrane Fuel Cells - A Mechanistic Investigation, *J. Electrochem. Soc.* 152 (11), 2005, A2256-A2271.
- [59] Cheng, X., Chen, L., Peng, C., Chen, Z., Zhang, Y., Fan, Q., Catalyst Microstructure Examination of PEMFC Membrane Electrode Assemblies vs. Time, *J. Electrochem. Soc.* 151 (1), 2004, A48-A52.
- [60] Ahn, S.-Y., Shin, S.-J., Ha, H.Y., Hong, S.-A., Lee, Y.-C., Lim, T.W., Oh, I.-H., Performance and lifetime analysis of the kW-class PEMFC stack, *J. Power Sources* 106 (12), 2002, 295-303.
- [61] Uchimura, M., Sugawara, S., Suzuki, Y., Zhang, J., Kocha, S.S., Electrocatalyst durability under simulated automotive drive cycles, *ECS Trans* 16, 2008, 225-234.
- [62] Yoshida, H., Kinumoto, T., Iriyama, Y., Uchimoto, Y., Ogumi, Z., XAS study for degradation mechanism of Pt/C catalyst during potential cycling test, *ECS Trans.* 11, 2007, 1321-1329.
- [63] Akita, T., Taniguchi, A., Maekawa, J., Siroma, Z., Tanaka, K., Kohyama, M., Yasuda, K., Analytical TEM study of Pt particle deposition in the proton-exchange membrane of a membrane-electrode-assembly, *J. Power Sources* 159 (1), 2006, 461-467.
- [64] Kinoshita, K., *Carbon, Electrochemical and Physicochemical Properties*, John Wiley & Sons, Chichester, New York, 1988.
- [65] Roen, L.M., Paik, C.H., Jarvi, T.D., Electrocatalytic Corrosion of Carbon Support in PEMFC Cathodes, *Electrochem Solid-State Lett.* 7 (1), 2004, A19-A22.
- [66] Kangasniemi, K.H., Condit, D.A., Jarvi, T.D., Characterization of Vulcan Electrochemically Oxidized under Simulated PEM Fuel Cell Conditions, *J. Electrochem. Soc.* 151 (4), 2004, E125-E132.
- [67] Wang, X., Li, W., Chen, Z., Waje, M., Yan, Y., Durability investigation of carbon nanotube as catalyst support for proton exchange membrane fuel cell, *J. Power Sources* 158 (1), 2006, 154-159.

- [68] Borup, R.L., Davey, J.R., Garzon, F.H., Wood, D.L., Inbody, M.A., PEM fuel cell electrocatalyst durability measurements, *J. Power Sources* 163 (1), 2006 76-81.
- [69] Maass, S., Finsterwalder, F., Frank, G., Hartmann, R., Merten, C., Carbon support oxidation in PEM fuel cell cathodes, *J. Power Sources* 176 (2), 2008, 444-451.
- [70] Takagi, Y., Takakuwa, Y., Effect of Shutoff Sequence of Hydrogen and Air on Performance Degradation in PEFC, *ECS Trans.* 3 (1), 2006, 855-860.
- [71] Passalacqua, E., Lufrano, F., Squadrito, G., Patti, A., Giorgi, L., Nafion content in the catalyst layer of polymer electrolyte fuel cells: Effects on structure and performance, *Electrochim. Acta* 46 (6), 2001, 799-805.
- [72] Xie, J., Wood, D.L., Wayne, D.M., Zawodzinski, T.A., Atanassov, P., Borup, R.L., Durability of PEFCs at high humidity conditions, *J. Electrochem. Soc.* 152 (1), 2005, A104-A113.
- [73] Xie, J., Wood, D.L., More, K.L., Atanassov, P., Borup, R.L., Microstructural Changes of Membrane Electrode Assemblies during PEFC Durability Testing at High Humidity Conditions, *J. Electrochem. Soc.* 152 (5), 2005, A1011-A1020.
- [74] Zhang, F.-Y., Advani, S.G., Prasad, A.K., Boggs, M.E., Sullivan, S.P., Beebe, T.P., Quantitative characterization of catalyst layer degradation in PEM fuel cells by X-ray photoelectron spectroscopy, *Electrochim. Acta* 54 (16), 2009, 4025-4030.
- [75] Dunwoody, D., Leddy, J., Proton Exchange Membranes: The View Forward and Back, *Electrochem. Soc. Interf.* 14, 2005, 37-39.
- [76] Technical Plan - Fuel Cells 2012, http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/mypp/pdfs/fuel_cells.pdf, abgerufen am 10.10.2016.
- [77] AC Transit, <http://www.actransit.org/2015/08/06/fuel-cell-bus-exceeds-20000-hours-of-service/>, abgerufen am 10.10.2016.
- [78] Pan, J., Lu, S., Li, Y., Huang, A., Zhuang, L., Lu, J., High Performance Alkaline Electrolyte for Fuel Cell Applications, *Adv. Funct. Mater* 20 (2), 2010 312-319.
- [79] Kordesch, K.V., Simader, G.R., Environmental Impact of Fuel Cell Technology, *Chem. Rev.* 95 (1), 1995, 191-207.
- [80] Reid, J.H., Process of Generating Electricity, U.S. Patent 736016 A, 1903.
- [81] Agel, E., Bouet, J., Fauvarque, J.F., Characterization and use of anionic membranes for alkaline fuel cells, *J. Power Sources* 101 (2), 2001, 267-274.
- [82] Xu, T., Liu, Z., Yang, W., Fundamental studies of a new series of anion exchange membranes: membrane prepared from poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) (PPO) and triethylamine, *J. Membr. Sci.* 249 (1-2), 2005 183-191.
- [83] Merle, G., Wessling, M., Nijmeijer, K., Anion exchange membranes for alkaline fuel cells: a review, *J. Membr. Sci.* 377 (1-2), 2011, 1-35.

- [84] Varcoe, J.R., Beillard, M., Halepoto, D.M., Kizewski, J.P., Poynton, S., Slade, R.C.T., Membrane and Electrode Materials for Alkaline Membrane Fuel Cells, *ECS Trans* 16, 2008, 1819-1834.
- [85] James, B.D., Moton, J.M., Colella, W.G., Mass Production Cost Estimation of Direct H₂ PEM Fuel Cell Systems for Transportation Applications: 2013 Update, Strategic Analysis, 2014.
- [86] Fang, J., Shen, P.K., Quaternized poly(phthalazinon ether sulfone ketone) membrane for anion exchange membrane fuel cells, *J. Membr. Sci.* 285 (1-2), 2006, 317-322.
- [87] Lin, X., Liang, X., Poynton, S.D., Varcoe, J.R., Ong, A.L., Ran, J., Li, Y., Li, Q., Xu, T., Novel alkaline anion exchange membranes containing pendant benzimidazolium groups for alkaline fuel cells, *J. Membr. Sci.* 443, 2013, 193-200.
- [88] Gong, F., Zhang, S., Synthesis of poly(arylene ether sulfone)s with locally and densely sulfonated pentiptycene pendants as highly conductive polymer electrolyte membranes, *J. Power Sources* 196 (23), 2011, 9876-9883.
- [89] Marino, M.G., Kreuer, K.D., Alkaline stability of quaternary ammonium cations for alkaline fuel cell membranes and ionic liquids, *ChemSusChem*. 8 (3), 2015, 513-523.
- [90] Qiao, J., Fu, J., Liu, L., Liu, Y., Sheng, J., Highly stable hydroxyl anion conducting membranes poly(vinyl alcohol)/poly(acrylamide-co-diallyldimethylammonium chloride) (PVA/PAADDA) for alkaline fuel cells: Effect of cross-linking, *Int. J. Hydrogen Energ.* 37 (5), 2012, 4580-4589.
- [91] Deavin, O.I., Murphy, S., Ong, A.L., Poynton, S.D.; Zeng, R., Herman, H., Varcoe, J.R., Anion-exchange membranes for alkaline polymer electrolyte fuel cells: comparison of pendent benzyltrimethylammonium- and benzylmethylimidazolium-head-groups, *Energy Environ. Sci.* 5 (9), 2012, 8584-8597.
- [92] Fenton, D.E., Parker, J.M., Wright, P.V., Complexes of alkali metal ions with poly(ethylene oxide), *Polymer* 14 (11), 1973, 589-589.
- [93] Wang, Y.-J., Qiao, J., Baker, R., Zhang, J., Alkaline polymer electrolyte membranes for fuel cell applications, *Chem. Soc. Rev.* 42 (13), 2013, 5768-5787.
- [94] Kerres, J.A., Krieg, H.M., Poly(vinylbenzylchloride) Based Anion-Exchange Blend Membranes (AEBMs): Influence of PEG Additive on Conductivity and Stability, *Membranes* 7 (32), 2017, 1-24.
- [95] Duan, Q., Ge, S., Wang, C.-Y., Water uptake, ionic conductivity and swelling properties of anion-exchange membrane, *J. Power Sources* 243, 2013, 773-778.
- [96] Li, G., Pan, J., Han, J., Chen, C., Lu, J., Zhuang, L., Ultrathin composite membrane of alkaline polymer electrolyte for fuel cell applications, *J. Mater. Chem. A* 1 (40), 2013, 12497-12502.

- [97] Varcoe, J.R., Atanassov, P., Dekel, D.R., Herring, A.M., Hickner, M.A., Kohl, P.A., Kucernak, A.R., Mustain, W.E., Nijmeijer, K., Scott, K., Xu, T., Zhuang, L., Anion-exchange membranes in electrochemical energy systems, *Energy Environ. Sci.* 7 (10), 2014, 3135-3191.
- [98] Marino, M.G., Melchior, J.P., Wohlfarth, A., Kreuer, K.D., Hydroxide, halide and water transport in a model anion exchange membrane, *J. Membrane Sci.* 464, 2014, 61-71.
- [99] Peng, S., Gong, J., Xu, X., Sui, P.-C., Lu, S., Xiang, Y., Numerical and Experimental Analyses on Deviated Concentration Loss with Alkaline Anion-Exchange Membrane Fuel Cells, *J. Phys. Chem. C* 119 (43), 2015, 24276-24281.
- [100] Poynton, S.D., Kizewski, J.P., Slade, R.C.T., Varcoe, J.R., Novel electrolyte membranes and non-Pt catalysts for low temperature fuel cells, *Solid State Ionics*, 181 (3-4), 2010, 219-222.
- [101] Siroma, Z., Watanabe, S., Yasuda, K., Fukuta, K., Yanagi, H., Mathematical Modeling of the Concentration Profile of Carbonate Ions in an Anion Exchange Membrane Fuel Cell, *J. Electrochem. Soc.* 158 (6), 2011, B682-B689.
- [102] Pivovar, B., Status of AMFC Technology and Advances in NRELs Perfluorinated Anion Exchange Membranes (PFAEM), Workshop on Ion Exchange Membranes for Energy Application 2017, Bad Zwischenahn, 2017.
- [103] Unlu M., Abbott, D., Ramaswamy, N., Ren, X., Mukerjee, S., Kohl, P.A., Analysis of Double Layer and Adsorption Effects at the Alkaline Polymer Electrolyte-Electrode Interface, *J. Electrochem. Soc.* 158 (11), 2011, B1423-B1431.
- [104] Wang, L., Brink, J.J., Liu, Y., Herring, A.M., Ponce-González, J., Whelligan, D. K., Varcoe, J.R., Non-fluorinated pre-irradiation-grafted (peroxidated) LDPE-based anion-exchange membranes with high performance and stability, *Energy Environ. Sci.* 10 (10), 2017, 2154-2167.
- [105] Komkova, E., Stamatialis, D., Strathmann, H., Wessling, M., Anion-exchange membranes containing diamines: preparation and stability in alkaline solution, *J. Membr. Sci.* 244 (1-2), 2004, 25-34.
- [106] Chempath, S., Einsla, B.R., Pratt, L.R., Macomber, C.S., Boncella, J.M., Rau, J.A.; Pivovar, B., Mechanism of Tetraalkylammonium Headgroup Degradation in Alkaline Fuel Cell Membranes, *J. Phys. Chem. C* 112 (9) (2008) 3179–3182.
- [107] Bauer, B., Strathmann, H., Effenberger, F., Anion-exchange membranes with improved alkaline stability, *Desalination* 79 (2-3), 1990, 125-144.
- [108] Dekel, D.R., Amar, M., Willdorf, S., Kosa, M., Dhara, S., Diesendruck, C.E., Effect of water on the stability of ammonium groups for anion exchange membrane fuel cell applications, *Chem. Mater.* 29 (10), 2017, 4425-4431.

- [109] Hibbs, M.R., Alkaline Stability of Poly(phenylene)-Based Anion Exchange Membranes with Various Cations, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* 51 (24), 2013, 1736-1742.
- [110] Arges, C.G., Ramani, V.K., Alkaline Stability and Ion Conductivity of Polysulfone Anion Exchange Membranes (AEMs) with Different Cation Chemistries, *ECS Trans.* 50 (2), 2013, 2183-2197.
- [111] Yan, J., Hickner, M.A., Anion Exchange Membranes by Bromination of Benzylmethyl-Containing Poly(sulfone)s, *Macromolecules* 43 (5), 2010, 2349-2356.
- [112] 2016 Alkaline Membrane Fuel Cell Workshop Summery Report, https://energy.gov/sites/prod/files/2016/10/f33/fcto_2016_amfcw_report.pdf, abgerufen am 10.10.2016.
- [113] Bladergroen, B., Su, H., Pasupathi, S., Linkov, V. (2012), Chapter 3: Overview of Membrane Electrode Assembly Preparation Methods for Solid Polymer Electrolyte Electrolyzer, In: Vladimir, L., Janis, K., *Electrolysis*, INTECH.
- [114] Yoon, Y., Park, G.G., Yang, T.H., Han, J.N., Lee, W.Y., Kim, C.S., Effect of pore structure of catalyst layer in a PEMFC on its performance, *Int. J. Hydrogen Energ.* 28 (6), 2003, 657-662.
- [115] Mosdale, R., Wakizoe, M., Srinivasan, S., Fabrication of electrodes for proton exchange membrane fuel cells using a spraying method and their performance evaluation, *Electrochemical Society*, Pennington, NY, 1994.
- [116] Wilson, M.S., Gottesfeld, S., Performance catalyzed membrane of ultra-low Pt loading for polymer electrolyte fuel cells, *J. Electrochem. Soc.* 139 (2), 1992, L28-30.
- [117] Wilson, M.S., Gottesfeld, S., Thin film catalyst layers for polymer electrolyte fuel cell electrodes, *J. Appl. Electrochem.* 22 (1), 1992, 1-7.
- [118] Song, S.Q., Liang, Z.X., Zhou, W.J., Sun, G.Q., Xin, Q., Stergiopoulos, V., Tsiakaras, P., Direct methanol fuel cells: The effect of electrode fabrication procedure on MEAs structural properties and cell performance, *J. Power Sources* 145 (2), 2005, 495-501.
- [119] Uchida, M., Aoyama, Y., Eda, N., Ohta, A., New preparation Method for polymer-electrolyte fuel cells, *J. Electrochem. Soc.* 142 (2), 1995, 463-468.
- [120] Therdtianwong, A., Ekdharmasuit, P., Therdtianwong, S., Fabrication and Performance of Membrane Electrode Assembly Prepared by a Catalyst-Coated Membrane Method: Effects of Solvents used in a Catalyst Ink Mixture, *Energy Fuels* 24 (2), 2010, 1191-1196.
- [121] Huang, D. , Yu, P.J., Liu, F.J., Huang, S.L., Hsueh, K.L., Chen, Y.C., Wu, C.H., Chang, W.C., Tsau, F.H., Effect of Dispersion Solvent in Catalyst Ink on Proton Exchange membrane Fuel Cell Performance, *Int. J. Electrochem. Sci.* 6, 2011, 2551-2565.

- [122] Xie, J., Garzon, F., Zawodzinski, T., Smith, W., Ionomer Segregation in Composite MEAs and Its Effect on Polymer Electrolyte Fuel Cell Performance, *J. Electrochem. Soc.* 151 (7), 2004, A1084-A1093.
- [123] Krishnan, N.N., Prabhuram, J., Hong, Y.T., Kim, H.-J., Yoon, K., Ha, H.-Y., Lim, T.-H., Kim, S.-K., Fabrication of MEA with hydrocarbon based membranes using low temperature decal method for DMFC, *Int. J. Hydrogen Energ.* 35 (11), 2010, 5647-5655.
- [124] Nakrumpai, B., Pruksathorn, K., Piumsomboon, P., Optimum condition of membrane electrode assembly fabrication for PEM fuel cells, *Korean J. Chem. Eng.* 23 (4), 2006, 570-575.
- [125] Liang, Z.X., Zhao, T.S., Prabhuram, J., A glue method for fabricating membrane electrode assemblies for direct methanol fuel cells, *Electrochim. Acta* 51 (28), 2006, 6412-6418.
- [126] Chen, C., Tsao, C., Characterization of electrode structures and the related performance of direct methanol fuel cells, *Int. J. Hydrogen Energ.* 31 (3), 2006, 391-398.
- [127] Jung, H.-Y., Cho, K.-Y., Lee, Y.M., Park, J.-K., Choi, J.-H., Sung, Y.-E., Influence of annealing of membrane electrode assembly (MEA) on performance of direct methanol fuel cell (DMFC), *J. Power Sources* 163 (2), 2007, 952-956.
- [128] Therdthianwong, A., Manomayidthikarn, P., Therdthianwong, S., Investigation of membrane electrode assembly (MEA) hot-pressing parameters for proton exchange membrane fuel cell, *Energy* 32 (12), 2007, 2401-2411.
- [129] Zhang, J., Yin, G.-P., Wang, Z.-B., Lai, Q.-Z., Cai, K.-D., Effects of hot pressing conditions on the performances of MEAs for direct methanol fuel cells, *J. Power Sources* 165 (1), 2007, 73-81.
- [130] Liu, P., Yin, G.-P., Wang, E.-D., Zhang, J., Wang, Z.-B., Influence of hot-pressing temperature on physical and electrochemical performance of catalyst coated membranes for direct methanol fuel cells, *J. Appl. Electrochem.* 39 (6), 2009, 859-866.
- [131] Park, Y.-C., Kang, S., Kim, S.-K., Lim, S., Jung, D.-H., Lee, D.-Y., Shul, Y.-G., Peck, D.-H., Effects of porous and dense electrode structures of membrane electrode assembly on durability of direct methanol fuel cells, *Int. J. Hydrogen Energ.* 36 (23), 2011, 15313-15322.
- [132] Min, B.J., Sun, P.-P., Kim, T.-Y., Kim, S.-S., Kim, S.-J., Cho, S.-Y., The effects of temperature and pressure on membrane electrode assemblies for Polymer Electrolyte Membrane, *Adv. Sci. Technol. Lett.* 38, 2013, 10-14.

- [133] Meyer, Q., Mansor, N., Iacoviello, F., Cullen, P.L., Jervis, R., Finegan, D., Tan, C., Bailey, J., Shearing, P.R., Brett, D.J.L., Investigation of Hot Pressed Polymer Electrolyte Fuel Cell Assemblies via X-ray Computed Tomography, *Electrochim. Acta* 242, 2017, 125-136.
- [134] Kundu, S., Fowler, M.W., Simon, L.C., Grot, S., Morphological features (defects) in fuel cell membrane electrode assemblies, *Journal of Power Sources* 157 (2), 2006, 650-656.
- [135] Kramm, U.I., Recent development in the preparation of Me-N-C catalysts for the oxygen reduction reaction, *Electrochemistry*, Goslar, 2016.
- [136] Kruusenberg, I., Matisen, L., Shah, Q., Kannan, A.M., Tammeveski, K., Non-platinum cathode catalysts for alkaline membrane fuel Cells, *Int. J. Hydrogen Energ.* 37 (5), 2012, 4406-4412.
- [137] Jasinski, R., A New Fuel Cell Cathode Catalyst, *Nature* 201, 1964, 1212-3.
- [138] Sanetuntikul, J., Shanmugam, S., High pressure pyrolyzed non-precious metal oxygen reduction catalysts for alkaline polymer electrolyte membrane fuel cells, *Nanoscale* 7 (17), 2015, 7644-7650.
- [139] Bae, I.T., Tryk, D.A., Scherson, D.A., Effect of Heat Treatment on the Redox Properties of Iron Porphyrins Adsorbed on High Area Carbon in Acid Electrolytes: An in Situ Fe K-Edge X-ray Absorption Near-Edge Structure Study, *J. Phys. Chem. B* 102 (21), 1998, 4114-4117.
- [140] Vengatesan, S., Cho, E., Oh, I.-H., Development of non-precious oxygen reduction reaction catalyst for polymer electrolyte membrane fuel cells based on substituted cobalt porphyrins, *Korean J. Chem. Eng.* 29 (5), 2012, 621-626.
- [141] Fournier, J., Lalande, G., Côté, R., Guay, D., Dodelet, J.P., Activation of Various Fe-Based Precursors on Carbon Black and Graphite Supports to Obtain Catalysts for the Reduction of Oxygen in Fuel Cells, *J. Electrochem. Soc.* 144(1), 1997, 218-226.
- [142] Faubert, G., Côté, R., Dodelet, J.P., Lefèvre, M., Bertrand, P., Oxygen reduction catalysts for polymer electrolyte fuel cells from the pyrolysis of FeII acetate adsorbed on 3,4,9,10-perylenetetracarboxylic dianhydride, *Electrochim. Acta* 44 (15), 1999, 2589-2603.
- [143] Jaouen, F., Charretier, F., Dodelet, J. P., Fe-Based Catalysts for Oxygen Reduction in PEMFCs Importance of the Disordered Phase of the Carbon Support, *J. Electrochem. Soc.* 153 (4), 2006, A689-A698.
- [144] Bron, M., Fiechter, S., Bogdanoff, P., Tributsch, H., Thermogravimetry/Mass Spectroscopy investigations on the formation of oxygen reduction catalysts for PEM Fuel Cells on basis of Heat-Treated Iron phenanthroline complexes, *Fuel Cells* 2 (34), 2002, 137-142.

- [145] Okada, T., Gokita, M., Yuasa, M., Sekine, I., Oxygen Reduction Characteristics of Heat-Treated Catalysts Based on Cobalt-Porphyrin Ion Complexes, *J. Electrochem. Soc.* 145 (3), 1998, 815-822.
- [146] Bron, M., Radnik, J., Fieber-Erdmann, M., Bogdanoff, P., Fiechter, S., EXAFS, XPS and electrochemical studies on oxygen reduction catalysts obtained by heat treatment of iron phenanthroline complexes supported on high surface area carbon black, *J. Electroanal. Chem.* 535 (1-2), 2002, 113-119.
- [147] Bron, M., Fiechter, S., Hilgendorff, M., Bogdanoff, P., Catalysts for oxygen reduction from heat-treated carbon-supported iron phenanthroline complexes, *J. Appl. Electrochem.* 32 (2), 2002, 211-216.
- [148] Dodelet, J.P. (2006), Oxygen reduction in PEM fuel cell conditions: heat treated non-precious metal-N₄ macrocycles and beyond, In: Zagal, J.H., Bedioui, F., Dodelet, J.P. (Eds.), *N₄ Macrocyclic Metal Complexes*, New York, Springer.
- [149] Faubert, G., Côté, R., Guay, D., Dodelet, J.P., Dénès, G., Bertrand, P., Iron catalysts prepared by high-temperature pyrolysis of tetraphenylporphyrins adsorbed on carbon black for oxygen reduction in polymer electrolyte fuel cells, *Electrochim. Acta* 43 (3-4), 1998, 341-353.
- [150] Lefèvre, M., Dodelet, J.P., Bertrand, P., O₂ Reduction in PEM Fuel Cells: Activity and Active Site Structural Information for Catalysts Obtained by the Pyrolysis at High Temperature of Fe Precursors, *J. Phys. Chem. B* 104 (47), 2000) 11238-11247.
- [151] Tang, S., Huangfu, H., Dai, Z., Sui, L., Zhu, Z., Preparation of Fe-N-Carbon Nanocoils as Catalyst for Oxygen Reduction Reaction, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 10, 2015, 7180-7191.
- [152] Lin, L., Zhu, Q., Xu, A.-W., Noble-Metal-Free Fe-N/C Catalyst for Highly Efficient Oxygen Reduction Reaction under Both Alkaline and Acidic Conditions, *J. Am. Chem. Soc.* 136 (31), 2014, 11027-11033.
- [153] Wang, Y.-C., Lai, Y.-J., Song, L., Zhou, Z.-Y., Liu, J.-G., Wang, Q., Yang, X.-D., Chen, C., Shi, W., Zheng, Y.-P., Rauf, M., Sun, S.-G., S-Doping of an Fe/N/C ORR Catalyst for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells with High Power Density, *Angew. Chem. Int. Ed.* 54 (34), 2015, 9907-9910.
- [154] Jiang, W.-J., Gu, L., Li, L., Zhang, Y., Zhang, X., Zhang, L.-J., Wang, J.-Q., Hu, J.-S., Wei, Z., Wan, L.-J., Understanding the High Activity of Fe-N-C Electrocatalysts in Oxygen Reduction: Fe/Fe₃C Nanoparticles Boost the Activity of Fe-N_x, *J. Am. Chem. Soc.* 138 (10), 2016, 3570-3578.
- [155] Shi, W., Wang, Y.-C., Chen, C., Yang, X.-D., Zhou, Z.-Y., Sun, S.-G., A mesoporous Fe/N/C ORR catalyst for polymer electrolyte membrane fuel cells, *Chinese J. Catal.* 37 (7), 2016, 1103-1108.

- [156] Ferrero, G.A., Preuss, K., Marinovic, A., Jorge, A.B., Mansor, N., Brett, D.J.L., Fuertes, A.B., Sevilla, M., Titirici, M.-M., Fe–N-Doped Carbon Capsules with Outstanding Electrochemical Performance and Stability for the Oxygen Reduction Reaction in Both Acid and Alkaline Conditions, *ACS Nano* 10 (6), 2016, 5922-5932.
- [157] Bashyam, R., Zelenay, P., A class of non-precious metal composite catalysts for fuel cells, *Nature* 443, 2006,) 63-66.
- [158] Chu, D., Jiang, R, Novel electrocatalysts for direct methanol fuel cells, *Solid State Ionics* 148 (3-4), 2002, 591-599.
- [159] Ramaswamy, N., Mukerjee, S., Fundamental Mechanistic Understanding of Electrocatalysis of Oxygen Reduction on Pt and Non-Pt Surfaces: Acid versus Alkaline Media, *Advances in Physical Chemistry* 2012 (11), 2012, 1-17.
- [160] Wu, J., Zhang, D., Niwa, H., Harada, Y., Oshima, M., Ofuchi, H., Nabae, Y., Okajima, T., Ohsaka, T., Enhancement in Kinetics of the Oxygen Reduction Reaction on a Nitrogen-Doped Carbon Catalyst by Introduction of Iron via Electrochemical Methods, *Langmuir* 31, 2015, 5529-5536.
- [161] Schulenburg, H., Stankov, S., Schünemann, V., Radnik, J., Dorbandt, I., Fiechter, S., Bogdanoff†, P., Tributsch, H., Catalysts for the Oxygen Reduction from Heat-Treated Iron(III) Tetramethoxyphenylporphyrin Chloride: Structure and Stability of Active Sites, *J. Phys. Chem. B* 107 (34), 2003, 9034-9041.
- [162] Li, X., Popov, B.N., Kawahara, T., Yanagi, H., Non-precious metal catalysts synthesized from precursors of carbon, nitrogen and transition metal for oxygen reduction in alkaline fuel cells, *J. Power Sources* 196 (4), 2011 1717-1722.
- [163] Dhavale, V.M., Singh, S.K., Nadeema, A., Gaikwad, S.S., Kurungot, S., Nanocrystalline Fe-Fe₂O₃ particle-deposited N-doped graphene as an activity-modulated pt-free electrocatalyst for oxygen reduction reaction, *Nanoscale* 9 (35), 2017, 13341-13342.
- [164] Jaouen, F., Marcotte, S., Dodelet, J.-P., Lindbergh, G., Oxygen Reduction Catalysts for Polymer Electrolyte Fuel Cells from the Pyrolysis of Iron Acetate Adsorbed on Various Carbon Supports, *J. Phys. Chem. B* 107 (6), 2003) 1376-1386.
- [165] Systematische Untersuchung des Einflusses von Stromwelligkeit im hoch- und niederfrequenten Bereich auf Polymer-Elektrolyt-Membrane in Niedertemperatur-Brennstoffzellen, *AiF*, Abschlussbericht 15279 N/1, 2009.
- [166] Wang, H., Yuan, X.Z., Li, H., *PEM Fuel Cell Diagnostic Tools*, CRC Press, Boca Raton, 2012.
- [167] Uchimura, M., Kocha, S.S., The impact of cycle potential on PEMFC durability, *ECS Trans* 11, 2007, 1215-1226.

- [168] Mitsushima, S., Kawahara, S., Ota, K.-I., Kamiya, N., Consumption rate of Pt under potential cycling, *J. Electrochem. Soc.* 154 (2), 2007, B153-B158.
- [169] US Fuel Cell Council's Single Cell Testing Task Force, Single Cell test Protocol, Washington D.C., 2006.
- [170] Garland, N., Benjamin, T., Kopasz, J., DOE Fuel Cell Programm: Durability Technical Targets and Testing Protocols, *ECS Trans* 11, 2007, 923-931.
- [171] Mukundan, R., Langlois, D.A., Lujan, R.W., Rau, K.C., Spornjak, D., Baker, A.M., Borup, R.L., Torrace, D., Development of accelerated stress tests for polymer electrolyte membrane fuel cells, 228th ECS Meeting, Phoenix, 2015.
- [172] Lutter, B., Heinen, M., Peinecke, V., Versuchsplanung und Standardmeßzelle zur umfassenden Charakterisierung von MT-PEM Brennstoffzellen, 4. Workshop AIF-Brennstoffzellenallianz, Duisburg, 2011.
- [173] Liu, D., Case, S., Durability study of proton exchange membrane fuel cells under dynamic testing conditions with cyclic current profile, *Journal of Power Sources* 162 (1), 2006, 521-531.
- [174] Petrova, O., Kulp, C., van den Berg, M.W.E., Klementiev, K.V., Otto, B., Otto, H., Lopez, M., Bron, M., Grünert, W., A spectroscopic proton-exchange membrane fuel cell test setup allowing fluorescence x-ray absorption spectroscopy measurements during state-of-the-art cell tests, *Review of Scientific Instruments* 82 (4), 2011, 044101.
- [175] Gebhard, M., Edelmetallfreie Katalysatoren für die Anwendung in alkalischen Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzellen, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Masterarbeit, 2016.
- [176] K. Fukuta, Electrolyte Materials for AMFCs and AMFC Performance, AMFC Workshop, Arlington, 2011.
- [177] Michler, G.H., *Electron Microscopy of Polymers*, Berlin Heidelberg, 2008.
- [178] Méndez-Vilas, A., Díaz, J., *Microscopy: Science, Technology, Applications and Education*, Badajoz, 2010.
- [179] Casanovas, J., Ricart, J.M., Rubio, J., Illas, F., Jiménez-Mateos, J.M., Origin of the Large N1s Binding Energy in X-ray Photoelectron Spectra of Calcined Carbonaceous Materials, *J. Am. Chem. Soc.* 118 (34), 1996, 8071-8076.
- [180] Zhu, Y., Zhang, B., Liu, X., Wang, D.-W., Su, D.S., Unravelling the Structure of Electrocatalytically Active Fe-N Complexes in Carbon for the Oxygen Reduction Reaction, *Angew. Chem. Int. Ed.* 53 (40), 2014 10673-10677.
- [181] Unni, S.M., Ramadas, S., Illathvalappil, R., Bhanu, S.N., Kurungot, S., Surface-modified single wall carbon nanohorn as an effective electrocatalyst for platinum-free fuel cell cathodes, *J. Mater. Chem. A* 3, 2015, 4361-4367.

- [182] Panomsuwan, G., Saitobcd, N., Ishizaki, T., Fe-N-doped carbon-based composite as an efficient and durable electrocatalyst for the oxygen reduction reaction, *RSC Adv.* 6, 2016, 114553-114559.
- [183] Entwicklung und Validierung von Methoden zur Untersuchung der Zuverlässigkeit und Lebensdauer elektrochemischer Energiewandler, Investitionsbank Sachsen-Anhalt 1304/00093, Abschlussbericht, 2015.
- [184] Maillard, F., Martin, M., Gloaguen, F., Léger, J.-M., Oxygen electroreduction on carbon-supported platinum catalyst. Particle-size effect on the tolerance to methanol competition, *Electrochim. Acta* 47 (21), 2002, 3431-3440.
- [185] Antolini, E., Review - Formation, microstructural characteristics and stability of carbon supported platinum catalyst for low temperature fuel cells, *J. Mater. Sci.* 38 (14), 2003, 2995-3005.
- [186] Wang, Z.-B., Zuo, P.-J., Wang, X.-P., Lou, J., Yang, B.-Q., Yin, G.-P., Studies of performance decay of Pt/C catalysts with working time of proton exchange membrane fuel cell, *J. Power Sources* 184 (1), 2008, 245-250.
- [187] Frelink, T., Visscher, W., van Veen, J.A.R., Particle size effect of carbon-supported platinum catalysts for the electrooxidation of methanol, *J. Electroanal. Chem.* 382 (1-2), 1995, 65-72.
- [188] Bancroft, G.M., Adams, I., Coatsworth, L.L., Bennewitz, C.David., Brown, J.D., Westwood, W.D., ESCA study of sputtered platinum films, *Anal. Chem.* 47 (3), 1975, 586-588.
- [189] Abe, Y., Kawamura, M., Sasaki, K., Preparation of PtO and α -PtO₂ thin films by reactive sputtering and their electrical properties, *Jpn J. Appl. Phys.* 38, 1999, 2092-2096.
- [190] Fadley, C.S. (1973), Theoretical Aspects of X-ray Photoelectron Spectroscopy, In: Dekeyser W., Fiermans L., Vanderkelen G., Vennik J. (Hrsg.) - *Electron Emission Spectroscopy*, Dordrecht: Springer.
- [191] Briggs, D., Seah, M.P., *Practical Surface Analysis, Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy (Volume 1)*, John Wiley Sons, Berlin, 1996.
- [192] Sun, H., Zhang, G., Guo, L.-J., Liu, H., A novel technique for measuring current distributions in PEM fuel cells, *J. Power Sources* 158, 2006 326-332.
- [193] Hakenjos, A., Muenter, H., Wittstadt, U., Hebling, C., A PEM fuel cell for combined measurement of current and temperature distribution, and flow field flooding, *J. Power Sources* 131, 2004, 213-216.
- [194] Pan, J., Lin, Y., Zhuang, L., Lu, J., Self-crosslinked alkaline polymer electrolyte exceptionally stable at 90 °C, *Chem. Commun.* 46, 2010 8597-8599.

- [195] Han, J., Peng, H., Pan, J., Wei, L., Li, G., Chen, C., Xiao, L., Lu, J., Zhuang, L., Highly stable alkaline polymer electrolyte based on a poly(ether ether ketone) backbone, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 5 (24), 2013, 13405-13411.
- [196] Pietrzak, R., XPS study and physico-chemical properties of nitrogen-enriched microporous activated carbon from high volatile bituminous coal, *Fuel* 88 (10), 2009, 1871-1877.
- [197] Lopez-Haro, M., Dubau, L., Guétaz, L., Bayle-Guillemaud, P., Chatenet, M., André, J., Caqué, N., Rossinot, E., Maillard, F., Atomic-scale structure and composition of Pt₃Co/C nanocrystallites during real PEMFC operation: A STEM-EELS study, *Applied Catalysis B: Environmental* 152-153, 2014, 300-308.
- [198] Yousfi-Steiner, N., Moçotéguy, P., Candusso, D., Hissel, D., A review on polymer electrolyte membrane fuel cell catalyst degradation and starvation issues: Causes, consequences and diagnostic for mitigation, *J. Power Sources* 194 (1), 2009, 130-145.
- [199] Piana, M., Boccia, M., Filpi, A., Flammia, E., Miller, H.A., Orsini, M., Salusti, F., Santiccioli, S., Ciardelli, F., Pucci, A., H₂/air alkaline membrane fuel cell performance and durability, using novel ionomer and non-platinum metal cathode catalyst, *J. Power Sources* 195 (18), 2010, 5875-5881.
- [200] Gu, S., Cai, R., Luo, T., Chen, Z., Sun, M., Liu, Y., He, G., Yan, Y., A soluble and highly conductive Ionomer for high-performance hydroxide exchange membrane fuel cells, *Angew. Chem. Int. Ed.* 48 (35), 2009 6499-6502.
- [201] Britton, B., Wright, A., Fan, J., Peckham, T.J., Holdcroft, S., Enduring anion-exchange membrane fuel cells, *Workshop on Ion Exchange Membranes for Energy Application 2017*, Bad Zwischenahn, 2017.

Eidesstattliche Erklärung

Stefan Ackermann
Große Gosenstraße 2
06114 Halle (Saale)

Hiermit erkläre ich, Stefan Ackermann, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig angefertigt und nur die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe. Die Arbeit wurde bisher keiner Prüfungsbehörde vorgelegt und auch noch nicht veröffentlicht.

Halle (Saale), den 19.04.2018

Danksagung

Herrn Prof. Dr. Michael Bron möchte ich besonders für die Betreuung seitens der Universität, seine Ratschläge und Anmerkungen danken.

Bei dem Kollegium des Fraunhofer IMWS und des Fraunhofer CSP möchte ich mich ebenfalls bedanken. Insbesondere bei Frau Dr.-Ing. Nadine Menzel und Dominik Härle bedanke ich mich für die fachliche Unterstützung und Diskussionen. Herrn Dr. Michael Krause danke ich für die Durchführung der XPS-Messungen sowie Frau Dr. Araceli de Pablos-Martin für das Anfertigen der TEM-Aufnahmen. Für REM-Aufnahmen und die REM-EDX-Analysen danke ich Frau Dr. Martina Werner. Frau Steffi Göller danke ich für die Präparation der CCM-Querschnitte. Bei Mandy Bührig möchte ich mich für die Laserablation mit anschließender ICP-MS-Analyse bedanken.

Weiterhin möchte ich mich bei dem gesamten Arbeitskreis von Prof. Dr. Michael Bron für die gute Zusammenarbeit und Unterstützung recht herzlich bedanken. Besonderer Dank gebührt dabei Matthias Steimecke für die zahlreichen fachlichen Diskussionen und hilfreichen Anmerkungen. Marcus Gebhard, den ich während seiner Masterarbeit betreut habe, danke ich für die Synthese und Bereitstellung des Fe-N-Katalysators. Auch Stefan Rümmler möchte ich für die Unterstützung bei der Auswertung der XPS-Messungen danken.

Abschließend möchte ich mich bei meiner Familie, insbesondere bei meiner am 23.02.2016 verstorbenen Mutter Ines Ackermann, bedanken.

Gutachter: Prof. Dr. Michael Bron
Prof. Dr. Bernd Abel

Datum der Verteidigung: 08.11.2018

Curriculum Vitae

Stefan Ackermann

geb. 18.07.1986 in Lutherstadt Eisleben

ledig

Akademischer Werdegang:

- | | |
|-------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 12/2013 – heute | Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
Promotionsstudium |
| 04/2015 – 08/2017 | PFH Private Hochschule Göttingen
Master of Business Administration (MBA)
Masterarbeit: „Entwicklung eines Businessplans für die Gruppe Wasserelektrolyse im Fraunhofer IMWS Halle“ |
| 10/2011 – 08/2013 | Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
Master of Science (M.Sc.), Chemie 120 LP
Vertiefung: Elektrochemie
Masterarbeit: „Elektrotechnische und elektrochemische Charakterisierung leitfähiger Lackschichten für das lektrochemische Antifouling“ |
| 10/2007 – 08/2011 | Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
Bachelor of Science (B.Sc.), Chemie 180 LP
Vertiefung: Technische Chemie
Bachelorarbeit: „Inbetriebnahme eines Sprühtrockners und Untersuchung eines definierten Testsystems“ |
| 09/1999 – 06/2006 | Martin-Luther-Gymnasium, Lutherstadt Eisleben
Allgemeine Hochschulreife |

Publikationen

Degradation behavior of Fe/N-C catalyst for oxygen reduction reaction in alkaline exchange membrane-fuel cells (AEM-FC)

S. Ackermann, M. Steimecke, M. Gebhard, N.-F. Schuhmacher, M. Bron, ChemElectroChem in Vorbereitung

A complementary Raman and SECM study on electrically conductive coatings based on graphite sol-gel composite electrodes for the electrochemical antifouling

S. Ackermann, M. Steimecke, C. Morig, U. Spohn, M. Bron, Journal of Electroanalytical Chemistry, **2017**, 795, 68–74.

Konferenzbeiträge

- 10/2017 **2. Transferworkshop Leistungszentrum "Chemie- und Biosystemtechnik", Halle**
Poster:
Vergleich von PEM- und AEM-Membran-Elektroden-Einheiten im Brennstoffzellenbetrieb
- 06/2017 **3. Projektleiterversammlung Leistungszentrum "Chemie- und Biosystemtechnik", Halle**
Vortrag:
Zuverlässigkeit und Lebensdauer alkalischer MEAs für Elektrolyseure und Brennstoffzellen
- 06/2017 **Workshop on Ion Exchange Membranes for Energy Applications (EMEA2017), Bad Zwischenahn**
Poster:
Reliability investigation of AEM membrane electrode assemblies with a Fe-N catalyst
- 10/2016 **1. Jahrestagung Chemie und Energie, Jena**
Poster:
Vergleich von identisch hergestellten Membran-Elektroden-Einheiten für PEM- und AEM-Brennstoffzellen
- 09/2016 **Electrochemistry, Goslar**
Poster:
Comparison of identically prepared PEM and AEM membrane electrode assemblies in the field of fuel cells

Anhang

Anhang A: verwendete Chemikalien und Materialien

Chemikalie/Material	Hersteller/Lieferant
Black Pearls 2000	Cabot
Dicyanbis-(1,10-Phenanthrolin)-Eisen(II)-Dihydrat	Acros Organics
Eisen(II)-acetat (99,995%)	Sigma Aldrich
1,10-Phenanthrolin (≥ 99%)	Fluka
Pt/C (20 Gew.-% Pt)	Premetek Co.
Methanol (≥ 99,98%)	Roth
Ethanol (≥ 99,9%)	TH Geyer
Isopropanol (≥ 99,95%)	Roth
Kaliumhydroxid (≥ 99,98%)	Roth
Schwefelsäure (98%)	Roth
Graphit-GDL	SGL Group Sigracet GDL 24 BC
Nafion 117-Lösung (5% in niederen aliphatischen Alkoholen)	Sigma Aldrich
Nafion 115-Membran	Quintech
Fumatech FAA-3 Ionomer	Fumatech BWT GmbH
Fumatech FAA-3-PK-75-Membran	Fumatech BWT GmbH
100 µm-ETFE-Trägerfolie	Nowofol
Stickstoff	Linde
Sauerstoff 5.0	Air Liquide
Wasserstoff 5.0	Air Liquide

Anhang B: Lösungsmittelversuche für das AEM-Ionomer Fumatech FAA-3 (5 mg pro 10 ml Lösungsmittel)

Lösungsmittel	Ergebnis
Acetonitril	schlecht löslich, leicht gequollen
Methanol	löslich (gelige Konsistenz), Siedepunkt (64,7 °C)
Ethanol	unlöslich
Isopropanol	unlöslich

Aceton	schlecht löslich, leicht gequollen
DMF	löslich (gelige Konsistenz), zu hoher Siedepunkt (153 °C)
THF	unlöslich
Nitromethan	leicht löslich
Dichlormethan	schlecht löslich

Anhang C: Rakelversuche der PEM-Elektroden mit unterschiedlichen Zusammensetzungen

Zusammensetzung der Suspension			Ergebnis
Katalysator	Wasser	Isopropanol [+ Ionomer-Lsg. (5 Gew.-%)]	
0,15 g	0,50 ml	0,61 [+ 1,14] ml	Rakeln nicht möglich, zu dünnflüssig, Risse nach dem Trocknen
0,15 g	0,50 ml	0,36 [+ 1,14] ml	Rakeln nicht möglich, zu dünnflüssig, Risse nach dem Trocknen
0,15 g	0,50 ml	0,11 [+ 1,14] ml	Rakeln nicht möglich, Risse nach dem Trocknen
0,15 g	0,50 ml	[+ 1,14] ml	Rakeln nicht möglich, Risse nach dem Trocknen
0,15 g	0,25 ml	0,86 [+ 1,14] ml	Rakeln nicht möglich, zu dünnflüssig
0,15 g	0,25 ml	0,61 [+ 1,14] ml	Rakeln möglich, aber zu dünnflüssig
0,15 g	0,25 ml	0,36 [+ 1,14] ml	Rakeln gut möglich, keine Risse nach dem Trocknen
0,15 g	0,25 ml	0,11 [+ 1,14] ml	Rakeln möglich, aber zu klebrig, bleibt im Rakel kleben
0,15 g	0,25 ml	[+ 1,14] ml	zu dickflüssig, Rakeln nicht möglich, bleibt im Rakel kleben
0,15 g	0,00 ml	0,86 [+ 1,14] ml	Rakeln möglich, Funken beim Pipettieren der Lösung
0,15 g	0,00 ml	0,61 [+ 1,14] ml	Rakeln möglich, Funken beim Pipettieren der Lösung
0,15 g	0,00 ml	0,36 [+ 1,14] ml	Rakeln möglich, aber zu klebrig, bleibt im Rakel kleben, Funken beim Pipettieren der Lösung
0,15 g	0,00 ml	0,11 [+ 1,14] ml	Rakeln möglich, aber zu klebrig, bleibt im Rakel kleben, Funken beim

Anhang D: Rakelversuche der AEM-Elektroden mit unterschiedlichen Zusammensetzungen

Zusammensetzung der Suspension			Ergebnis
Katalysator	Wasser	Methanol + Ionomer (5 g/l)	
0,15 g	0,50 ml	2,50 ml	viel zu dünnflüssig, Rakeln nicht möglich
0,20 g	0,50 ml	2,50 ml	zu dünnflüssig, Rakeln nicht möglich
0,25 g	0,50 ml	2,50 ml	Rakeln möglich, bildet Risse beim Trocknen
0,30 g	0,50 ml	2,50 ml	Rakeln möglich, bildet Risse beim Trocknen
0,35 g	0,50 ml	2,50 ml	zu dickflüssig, Rakeln noch möglich, bildet Risse beim Trocknen
0,15 g	0,25 ml	0,50 ml	zu dickflüssig, Rakeln nicht möglich
0,15 g	0,25 ml	1,00 ml	Rakeln möglich, etwas zu dickflüssig, keine Risse
0,15 g	0,25 ml	1,25 ml	Rakeln gut möglich, keine Risse nach dem Trocknen
0,15 g	0,25 ml	1,50 ml	Rakeln möglich, bildet kleine Risse beim Trocknen
0,15 g	0,25 ml	1,75 ml	Rakeln möglich, bildet Risse beim Trocknen
0,15 g	0,00 ml	0,50 ml	zu dickflüssig, Rakeln nicht möglich, Funken beim Pipettieren der Lösung
0,15 g	0,00 ml	1,00 ml	zu dickflüssig, Rakeln nicht möglich, Funken beim Pipettieren der Lösung
0,15 g	0,00 ml	1,25 ml	Rakeln möglich, bildet kleine Risse beim Trocknen, Funken beim Pipettieren der Lösung
0,15 g	0,00 ml	1,50 ml	Rakeln möglich, bildet kleine Risse beim Trocknen, Funken beim Pipettieren der Lösung
0,15 g	0,00 ml	1,75 ml	Rakeln möglich, bildet kleine Risse beim Trocknen, Funken beim Pipettieren der Lösung

Anhang E: Pressversuche der AEM mit variabler Temperatur (konstanter Hydraulikdruck von 2 bar und konstante Pressdauer von 2 Minuten)

Temperatur	Ergebnis
80 °C	Kein Übertrag der Elektrode von der Transferfolie auf die Membran
90 °C	Kein Übertrag der Elektrode von der Transferfolie auf die Membran
100 °C	geringer Übertrag der Elektrode von der Transferfolie auf die Membran
110 °C	geringer Übertrag der Elektrode von der Transferfolie auf die Membran
120 °C	guter Übertrag der Elektrode von der Transferfolie auf die Membran (Elektrode jedoch nicht vollständig übertragenen)
130 °C	Guter Übertrag der Elektrode, problematisches Ablösen der Transferfolie
140 °C	Guter Übertrag der Elektrode, problematisches Ablösen der Transferfolie
150 °C	Transferfolie haftet sehr stark auf der Membran

Anhang F: Pressversuche der AEM mit variabler Temperatur und variablen Hydraulikdruck (konstante Pressdauer von 2 Minuten)

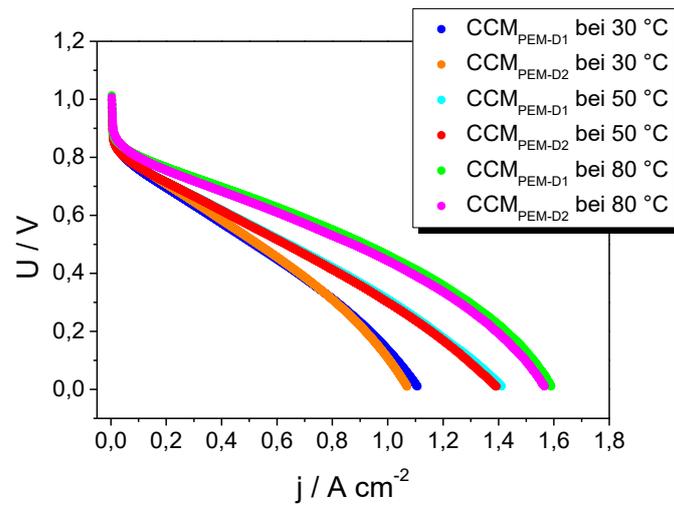
Temperatur	Hydraulikdruck	Ergebnis
120 °C	1 bar	Kein Übertrag der Elektrode von der Transferfolie auf die Membran
120 °C	2 bar	Leichter Übertrag der Elektrode von der Transferfolie auf die Membran
120 °C	3 bar	Leichter Übertrag der Elektrode von der Transferfolie auf die Membran
120 °C	4 bar	Leichter Übertrag der Elektrode von der Transferfolie auf die Membran
120 °C	5 bar	Fast vollständiger Übertrag der Elektrode von der Transferfolie auf die Membran
120 °C	6 bar	Transferfolie haftet stark auf der Membran, beim Entfernen der Folie leichte Delamination Elektrode
120 °C	7 bar	Transferfolie haftet stark auf der Membran, Entfernen der Folie problematisch
120 °C	8 bar	Transferfolie haftet sehr stark auf der Membran, Entfernen der Folie problematisch
120 °C	9 bar	Transferfolie haftet sehr stark auf der Membran, Entfernen der Folie ohne Beschädigung nicht möglich
120 °C	10 bar	Transferfolie haftet sehr stark auf der Membran, Entfernen der Folie ohne Beschädigung nicht möglich

130 °C	1 bar	Kein Übertrag der Elektrode von der Tansferfolie auf die Membran
130 °C	2 bar	Leichter Übertrag der Elektrode von der Tansferfolie auf die Membran
130 °C	3 bar	Leichter Übertrag der Elektrode von der Tansferfolie auf die Membran
130 °C	4 bar	Fast vollständiger Übertrag der Elektrode von der Tansferfolie auf die Membran
130 °C	5 bar	Fast vollständiger Übertrag der Elektrode von der Tansferfolie auf die Membran
130 °C	6 bar	Sehr guter Übertrag der Elektrode von der Tansferfolie auf die Membran, Folie haftet relativ stark auf der Membran
130 °C	7 bar	Sehr guter Übertrag der Elektrode von der Tansferfolie auf die Membran, Folie haftet noch stärker auf der Membran
130 °C	8 bar	Transferfolie haftet sehr stark auf der Membran, Entfernen der Folie ohne Beschädigung nicht möglich
130 °C	9 bar	Transferfolie haftet sehr stark auf der Membran, Entfernen der Folie ohne Beschädigung nicht möglich
130 °C	10 bar	Transferfolie haftet sehr stark auf der Membran, Entfernen der Folie ohne Beschädigung nicht möglich

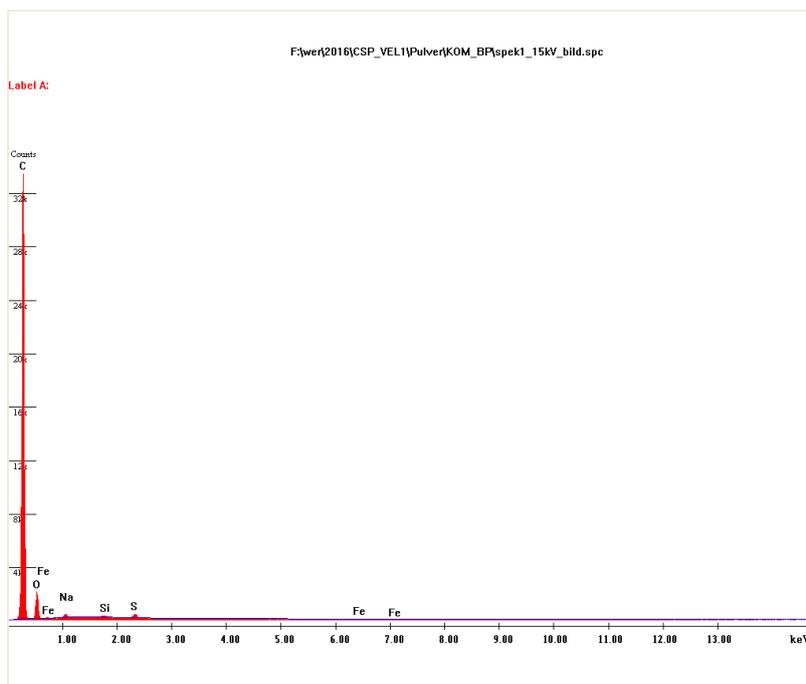
Anhang G: Pressversuche der AEM mit variabler Pressdauer (konstanter Hydraulikdruck von 6 bar und konstante Temperatur von 130 °C)

Pressdauer	Ergebnis
30 s	Kein vollständiger Übertrag der Elektrode von der Tansferfolie auf die Membran
60 s	Kein vollständiger Übertrag der Elektrode von der Tansferfolie auf die Membran
90 s	vollständiger Übertrag der Elektrode von der Tansferfolie auf die Membran und leichtes Ablösen der Folie
120 s	vollständiger Übertrag der Elektrode von der Tansferfolie auf die Membran und leichtes Ablösen der Folie (etwas schwieriger als bei 90 s bei identischem Ergebnis)
150 s	vollständiger Übertrag der Elektrode von der Tansferfolie auf die Membran und schweres Ablösen der Folie
180 s	vollständiger Übertrag der Elektrode von der Tansferfolie auf die Membran, Entfernen der Folie ohne Beschädigung nicht möglich

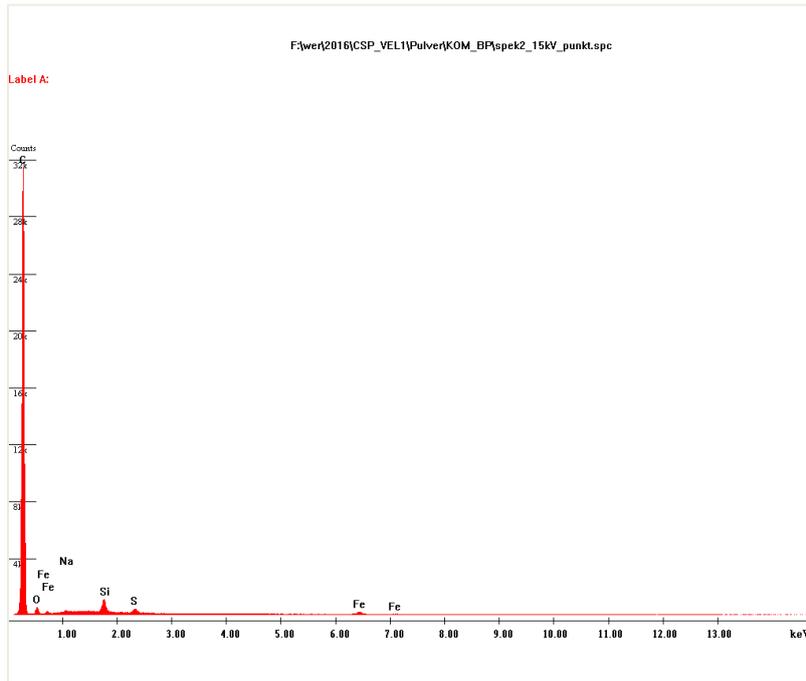
Anhang H: Vergleich der Polarisationskurven von 2 identisch präparierten PEM-CCMs



Anhang I: EDX-Spektrum des Fe-N-Katalysators über das ganze Bild aufgenommen



Anhang J: EDX-Spektrum des Fe-N-Katalysators in einem Punkt aufgenommen



Anhang K: Signalzuordnung (XPS) der synthetisierten Fe-N/C-Katalysators

N1s:

Position [eV]			
Pyridin-N-Oxid	R ₄ -N ⁺	Pyrrrol-N	Pyridin-N
404,0	401,6	400,1	398,3

Anhang L: Signalzuordnung (XPS) der PEM-CCM mit Pt/Pt-Beladung

Pt4f:

	Position [eV]			
	ox. Pt Peak 1	ox. Pt Peak 2	metall. Pt Peak 1	metall. Pt Peak 2
unbehandelt	76,1	72,8	75,0	71,7
degradiert	76,1	72,8	74,9	71,6

C1s:

	Position [eV]					
	CF ₃ -	CF ₂ -	CF-	C=O	C-O	C-C (sp ²)
unbehandelt	293,0	291,6	289,6	287,6	285,6	284,6
degradiert	292,1	290,8	289,1	287,8	285,7	284,6

Anhang M: Signalzuordnung (XPS) der AEM-CCM mit Pt/Pt-Beladung

Pt4f:

	Position [eV]			
	ox. Pt Peak 1	ox. Pt Peak 2	metall. Pt Peak 1	metall. Pt Peak 2
unbehandelt	77,0	73,4	76,0	72,6
degradiert	75,7	72,6	75,0	71,6

C1s:

	Position [eV]				
	Plasmon	C=O	C-O/C-N	C-C (sp ³)	C-C (sp ²)
unbehandelt	291,1	287,8	286,1	285,0	284,5
degradiert	290,3	-	286,7	285,5	284,5

Anhang N: Signalzuordnung (XPS) der AEM-CCM mit Fe-N/Pt-Beladung

C1s:

	Position [eV]				
	Plasmon	C=O	C-O/C-N	C-C (sp ³)	C-C (sp ²)
unbehandelt	291,7	287,0	286,2	285,2	284,6
degradiert	292,2	287,4	286,7	285,6	284,6

N1s:

	Position [eV]		
	R-NO ₂ / R-O-NO ₂	R ₄ -N ⁺	NR ₃
unbehandelt	-	402,6	-
degradiert	406,7	403,0	399,6