

Sebastian Maaß

**Langzeitstabilität der
Kathoden-Katalysatorschicht
in Polymerelektrolyt-
Brennstoffzellen**



Cuvillier Verlag Göttingen

Langzeitstabilität der Kathoden-Katalysatorschicht in Polymerelektrolyt-Brennstoffzellen

Von der Fakultät Maschinenbau
der Universität Stuttgart zur Erlangung der Würde
eines Doktors der Ingenieurwissenschaften (Dr.-Ing.)
genehmigte Abhandlung

Vorgelegt von
Sebastian Maaß
aus Würzburg

Hauptberichter: Prof. Dr.-Ing. C. Merten

Mitberichter: Prof. Dr. phil. E. Roduner

Tag der mündlichen Prüfung: 30.10.2007

Institut für Chemische Verfahrenstechnik
der Universität Stuttgart

2007

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.ddb.de> abrufbar.

1. Aufl. - Göttingen : Cuvillier, 2007

Zugl.: Stuttgart, Univ., Diss., 2007

978-3-86727-466-1

D 93

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2007

Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen

Telefon: 0551-54724-0

Telefax: 0551-54724-21

www.cuvillier.de

Alle Rechte vorbehalten. Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages ist es nicht gestattet, das Buch oder Teile daraus auf fotomechanischem Weg (Fotokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen.

1. Auflage, 2007

Gedruckt auf säurefreiem Papier

978-3-86727-466-1

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand zwischen August 2003 und Juli 2006 während meiner Zeit als Doktorand am Forschungszentrum Ulm der Daimler AG. Die Arbeit wurde vom Institut für Chemische Verfahrenstechnik (ICVT) der Universität Stuttgart wissenschaftlich begleitet.

Herrn Prof. Dr.-Ing. Clemens Merten danke ich sehr herzlich für die Übernahme der Betreuung der Arbeit. Ohne seine Bereitschaft dazu hätte ich die großartige Gelegenheit, diese Aufgabe zu bearbeiten, nicht nutzen können.

Herrn Prof. Dr. phil. Emil Roduner vom Institut für Physikalische Chemie (IPC) der Universität Stuttgart danke ich für das der Arbeit entgegengebrachte Interesse und für die Übernahme des Mitberichts.

Bei meinem Teamleiter und Betreuer bei der Daimler AG, Dr. Florian Finsterwalder, bedanke ich mich herzlichst für das Vertrauen, das er mir die drei Jahre entgegengebracht hat und für die gewährten Freiräume in der Wahl der Schwerpunkte dieser Arbeit. Ohne seine Anregungen, die sinnvolle Auswahl der Projektaufgaben und die Möglichkeit, Grundlagenergebnisse auch auf Stack- und Systemebene anwenden zu können, wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen.

Meinem Abteilungsleiter Dr. Georg Frank danke ich für seine Unterstützung der Doktorarbeit.

Meinen Kollegen des MEA-Teams, Susanne Will, Regina Wezel, Markus Schudy, Gabor Toth, Martin Quintus und Matthias Thess und den Kollegen des Stack- und des Systemteams sage ich Danke für die motivierende und freundliche Atmosphäre am Forschungszentrum und für viele wertvolle Diskussionen, die mir halfen, meiner Arbeit die richtige

Ausrichtung zu geben. Hr. Detlev Megow und Sebastian Kleinau gebührt großer Dank für die Unterstützung bei der teststandseitigen Umsetzung kniffliger Messaufgaben und ihre Geduld mit meinen vielen Extrawünschen und Eigenkreationen an den Testständen. Meinen Doktorandenkollegen Tobias Handschuh, Elmar Haug und Jörg Kleemann sei für anregende Diskussionen besonders gedankt.

Die experimentelle Ausrichtung und die Lebensdauerthematik dieser Arbeit erforderten zeitintensive und zum Großteil messtechnisch aufwändige Experimente, die ohne die Unterstützung von Diplomanden und Praktikanten kaum möglich gewesen wären. Aus diesem Grund möchte ich mich bei Markus Erl, Tobias Frieß, Robert Hartmann, Bianca Häuslein, Dominik Kurz, Alois Santl, Klaus Stellmacher und Lars Vandamme für die geleistete tolle Arbeit bedanken. Ohne sie wären einige Projektarbeiten und so manche Messung für diese Dissertation nicht durchgeführt worden.

Nicht zuletzt gilt mein Dank meinen Eltern, die mir meine Ausbildung ermöglicht haben, und meiner Freundin Nina, die mich immer wieder motiviert und nie die Geduld mit mir verloren hat.

Stuttgart, im Mai 2007

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	7
Tabellenverzeichnis	11
Symbolverzeichnis.....	12
Abkürzungsverzeichnis	15
Abstract.....	17
Zusammenfassung	25
1 Einleitung	33
2 Grundlagen	38
2.1 Historie	38
2.2 Aufbau und Funktion der PEM-Brennstoffzelle	39
2.3 Thermodynamik und Kinetik der Brennstoffzellenreaktionen.....	41
2.4 Platin als Katalysatormaterial.....	46
2.4.1 Wasserstoffoxidation.....	47
2.4.2 Sauerstoffreduktion und Bildung von Wasserstoffperoxid	49
2.4.3 Ionomerdegradation.....	53
2.5 Kohlenstoff als Katalysatorträger.....	54
3 Experimente.....	58
3.1 Geräte und Materialien	59
3.2 Messmethoden.....	61
3.2.1 Zyklovoltammetrie	61

3.2.2	Polarisationskurven	70
3.2.3	Impedanzspektroskopie	71
3.2.4	Methoden zur Messung der Membrandegradation.....	74
3.2.5	Infrarotspektroskopische Messung der Kohlenstoffkorrosion	76
4	Ergebnisse und Diskussion.....	80
4.1	Degradationsvorgänge im Zellbetrieb	80
4.1.1	Degradation im Langzeitbetrieb.....	80
4.1.2	Degradation bei ungleichmäßiger Reaktandenversorgung	94
4.1.3	Zusammenfassung der Ergebnisse zur Degradation im Zellbetrieb.....	98
4.2	Degradation des Kohlenstoffträgers	101
4.2.1	Reaktionsmechanismen der Kohlenstoffkorrosion	102
4.2.2	Einflussparameter auf die Kohlenstoffkorrosion	110
4.2.3	Kinetischer Ansatz für die Oxidationsrate	119
4.2.4	Zusammenfassung der Ergebnisse zur Kohlenstoffkorrosion.....	127
4.3	Degradation der katalytisch aktiven Oberfläche	129
4.3.1	Partikelmorphologie	130
4.3.2	Mechanismen der Platinagglomeration.....	131
4.3.3	Messungen bei konstantem Potential	134
4.3.4	Potentialzyklisierung.....	137
4.3.5	Auswirkung der Partikelagglomeration auf die Zellspannung.....	144
4.3.6	Zusammenfassung der Ergebnisse zur Platinagglomeration.....	147
4.4	Langzeitstabilität von Legierungskatalysatoren.....	150
4.4.1	Vergleich verschiedener Legierungssysteme	153
4.4.2	Analyse des Platin-Cobalt-Katalysators.....	158
4.4.3	Zusammenfassung der Ergebnisse mit Legierungskatalysatoren.....	172
5	Schlussfolgerungen und Ausblick	174
	Literaturverzeichnis.....	178

Abbildungsverzeichnis

Abb. 2-1:	Spannungs- und Leistungskennlinie einer H ₂ -Luft-Brennstoffzelle.	43
Abb. 2-2:	Niederindizierte Flächen des Platins.	46
Abb. 2-3:	CO-Oxidationspeak an Pt/C-Elektroden.	49
Abb. 2-4:	Morphologie kohlenstoffgeträgerter Platinkatalysatoren.	54
Abb. 2-5:	Pourbaix-Diagramm von Kohlenstoff.	56
Abb. 3-1:	Zyklovoltammogramme einer Platinmohr-Elektrode und einer Ketjenblack-geträgerten Platinelektrode (Pt/C).....	62
Abb. 3-2:	Zyklovoltammogramme einer Ketjenblackelektrode (C) und einer Ketjenblack-geträgerten Platinelektrode (Pt/C).....	63
Abb. 3-3:	Korrelation zwischen Doppelschichtkapazität und BET-Kohlenstoff- oberfläche bzw. elektrochemisch im CV bestimmter Platinoberfläche.	66
Abb. 3-4:	Oxidbereich der Platinmohr-Elektrode.....	69
Abb. 3-5:	Tafeldiagramm einer Pt/C-MEA im Oxidbereich.	71
Abb. 3-6:	Impedanzspektren und Ersatzschaltbild einer luftbetriebenen Brennstoffzelle.	72
Abb. 3-7:	NaF-Eichgerade zur Bestimmung der Fluoridkonzentration.....	75
Abb. 3-8:	Wasserstoffdurchbruch als Funktion der reziproken Membrandicke.....	76
Abb. 3-9:	Messprinzip der NDIR-Infrarotspektroskopie.....	77
Abb. 3-10:	Totzeit und Peakverschleifung der CO ₂ -Messung.....	78
Abb. 4-1:	Zeitlicher Verlauf der Zellspannungen im beschleunigten Testzyklus bei verschiedenen Stromdichten.	82

Abb. 4-2:	Zeitliche Zunahme der Membranundichtigkeiten in den Dauerläufen.	83
Abb. 4-3:	Veränderung von aktiver Fläche und Wasserstoffdurchbruch des Dauerlaufes 2 aus Abb. 4-2.	84
Abb. 4-4:	Luft-Polarisationskurven während des Dauerlaufs aus Abb. 4-3.	85
Abb. 4-5:	Polarisationskurven von MEAs unterschiedlicher Beladung.	86
Abb. 4-6:	Zellspannung in Abhängigkeit von der auf die Platinoberfläche bezogenen Stromdichte im Tafelbereich.	87
Abb. 4-7:	Luft-Polarisationskurven in Abhängigkeit der auf die Platin- oberfläche bezogenen Stromdichte.	88
Abb. 4-8:	Einfluss der Betriebstemperatur auf die Lebensdauer.	89
Abb. 4-9:	Aufteilung der aktiven Fläche in charakteristische Bereiche.	90
Abb. 4-10:	Änderung der Segmentstromdichte des Dauerlaufs aus Abb. 4-3.	91
Abb. 4-11:	Zeitlicher Verlauf der Segmentstromdichten bei 0,2 A/cm ²	92
Abb. 4-12:	Degradation von Membran und Katalysatorschichten.	93
Abb. 4-13:	Schnittbild einer Elektrode nach Wasserstoffverarmung.	95
Abb. 4-14:	Degradation der Kathode infolge Wasserstoffverarmung.	96
Abb. 4-15:	Polarisationskurven zum Versuch aus Abb. 4-14.	97
Abb. 4-16:	Mechanismus der Potentialüberhöhung.	98
Abb. 4-17:	CO- und CO ₂ -Entstehung an Kohlenstoffelektroden.	102
Abb. 4-18 a:	Korrosionsraten und zugehörige Zyklovoltammogramme von Pt/C- und C-Elektroden in Stickstoff.	103
Abb. 4-18 b:	Korrosionsraten und zugehörige Polarisationskurven von Pt/C- und C-Elektroden in Luft.	104
Abb. 4-19:	Sauerstoffreduktion und Fluoridfreisetzung an einer reinen Kohlen- stoffelektrode.	107
Abb. 4-20:	Peak V im anodischen Potential-Ast.	109
Abb. 4-21:	Vergleich dynamischer und stationärer Korrosionsvorgänge.	110
Abb. 4-22:	Abnahme der Korrosionsrate in stationären Betriebspunkten.	111
Abb. 4-23:	CO ₂ -Entstehung nach Haltezeit bei 1,0 V.	113
Abb. 4-24:	Abhängigkeit der Kohlenstoffoxidation vom Molenbruch Wasser.	114

Abb. 4-25:	Temperaturabhängigkeit der Kohlenstoffkorrosion.	116
Abb. 4-26:	Abnahme der Korrosionsrate mit der Betriebszeit bei Zyklisierung zwischen 650 und 1200 mV.	117
Abb. 4-27:	Dynamische Kohlenstoffkorrosion einer MEA nach 20 min Betrieb unter ganzflächiger Wasserstoffverarmung.	118
Abb. 4-28:	Messung und Verlauf der berechneten Parameter für Peak II.	122
Abb. 4-29:	Gemessener und berechneter Reduktionsverlauf der Platin-Oxidschicht .	124
Abb. 4-30:	Berechnete Teilvorgänge II – V der Kohlenstoffoxidation.	126
Abb. 4-31:	Messung und berechneter Verlauf der Kohlenstoffoxidation.	126
Abb. 4-32:	TEM-Aufnahmen kohlenstoffgeträgerter Platinpartikel.	130
Abb. 4-33:	Partikelgrößenverteilung einer neuen Elektrode.	131
Abb. 4-34:	Abnahme von aktiver Fläche und Zellspannung bei Potential- zyklisierung zwischen 60 und 1200 mV in Luft und in Stickstoff.	133
Abb. 4-35:	Änderung der aktiven Fläche von Platinmohr- und Pt/C-Elektroden bei konstantem Potential.	135
Abb. 4-36:	Pourbaix-Diagramm des Platins.	136
Abb. 4-37:	Einfluss der Zyklisierungsgrenzen auf die Abnahme der aktiven Fläche von Pt/C-Elektroden.	138
Abb. 4-38:	Einfluss der Potentialzyklisierung auf Platinmohr- und Pt/C- Elektroden. .	138
Abb. 4-39:	REM-Querschnittsbilder an den Pt/C-Kathoden.	140
Abb. 4-40:	TEM-Aufnahmen der Elektroden aus Abb. 4-39.	142
Abb. 4-41:	Zusammenwachsen dreier Platinpartikel.	142
Abb. 4-42:	Abnahme der aktiven Fläche verschiedener Elektrodentypen bei Zyklisierung.	143
Abb. 4-43:	Normierte Abnahme der aktiven Fläche.	144
Abb. 4-44:	Verschlechterung des Polarisationsverhaltens von Pt/C-Elektroden nach jeweils 8000 Zyklen in Abhängigkeit des anodischen Potentiallimits.	145
Abb. 4-45:	Abnahme der Zellspannung von Pt/C-Elektroden bei 150 und 1200 mA/cm ² bei zyklischer Belastung als Funktion der Zyklenzahl.	146
Abb. 4-46:	Abnahme der Zellspannung von Pt/C-Elektroden bei 150 und 1200 mA/cm ² bei zyklischer Belastung als Funktion der Zeit.	147

Abb. 4-47:	Wasserstoffdesorptionsbereich von Legierungselektroden.....	154
Abb. 4-48:	Spezifische Aktivitäten und Massenaktivitäten bei 0,9 V.....	155
Abb. 4-49:	Abnahme von aktiver Fläche und Zellspannung bei 0,2 A/cm ² von MEAs mit verschiedenen Kathodenkatalysatoren.	156
Abb. 4-50:	Abnahme von Ruhespannung und Membranintegrität der verschiedenen Kathodenkatalysatoren.	157
Abb. 4-51:	Verlauf der Membranwiderstände des Pt- und Pt ₃ Co-Dauerlaufs.	159
Abb. 4-52:	EDX-Cobalt- und Platinprofile.	160
Abb. 4-53:	Stabilitätsbereiche der Übergangsmetalle	161
Abb. 4-54:	Aktivitätsparameter des Pt ₃ Co/C-Dauerlaufs.....	162
Abb. 4-55:	Luft-Polarisationskurven der MEAs mit Platin- und Platin-Cobalt.	164
Abb. 4-56:	Zyklovoltammogramme der MEAs mit Platin- und Platin-Cobalt.	166
Abb. 4-57:	XRD-Spektren der Kathodenkatalysatorsschichten.	166
Abb. 4-58:	RRDE-Messungen der Wasserstoffperoxidentstehung an Pt/C und Pt ₃ Co/C.....	168
Abb. 4-59:	Fluoridfreisetzung in Abhängigkeit der Zellspannung.....	168
Abb. 4-60:	Kohlenstoffoxidationsraten von Pt/C und Pt ₃ Co/C bei Peak III und IV als Funktion der Temperatur.	169
Abb. 4-61:	Abnahme der aktiven Fläche von Pt ₃ Co/C bei Potentialzyklisierung.	170
Abb. 4-62:	Abnahme der Zellspannung von Platin- und Platin-Cobalt-MEAs bei Potentialzyklisierung.....	171

Tabellenverzeichnis

Tab. 3-1:	Lage der Adsorptionsmaxima der kristallographischen Hauptflächen von Platin	64
Tab. 4-1:	Berechnete und gemessene Absenkung des Ruhepotentials.	85
Tab. 4-2:	Messbedingungen für die Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Kohlenstoffkorrosion.	115
Tab. 4-3:	Aktivierungsenergien der Korrosionsreaktionen.	116
Tab. 4-4:	Zur Berechnung der Oxidationsvorgänge berücksichtigte Reaktionen.	119
Tab. 4-5:	Durch Anpassen an die Messergebnisse berechnete Parameter der Oxidationsreaktionen des Kohlenstoffs.	125
Tab. 4-6:	Literaturübersicht zur Aktivität und Stabilität von Legierungskatalysatoren.	151
Tab. 4-7:	Aktivitäten der Legierungskatalysatoren.	155
Tab. 4-8:	Degradationsdaten der Legierungskatalysator-MEAs.	157
Tab. 4-9:	CV- und Tafelparameter der kommerziellen Elektroden.	163

Symbolverzeichnis

Lateinische Symbole

a_j	[mol/l]	Aktivität
A	[m ²]	Geometrische Oberfläche
b	[mV/dec]	Tafelsteigung
c_{CO_2}	[ppm]	CO ₂ -Konzentration im Kathodenabgas
c_{Defekt}	[μg/cm ²]	Oberflächendichte der Defektatome von Kohlenstoff
c_{H_2O}	[μg/cm ²]	Oberflächenkonzentration des Wassers
$c_{OF-Atom}$	[μg/cm ²]	Oberflächendichte der Kohlenstoffatome
c_j	[mol/l]	Molare Konzentration der Komponente j
C_{DS}	[F/cm ²]	Spezifische Doppelschichtkapazität
d_{Kat}	[μm]	Katalysatorschichtdicke
d_{PEM}	[μm]	Membrandicke
d_{Pt}	[nm]	Katalysatorpartikel-Durchmesser
\bar{d}_{Pt}	[nm]	gemittelter volumetrischer Katalysatorpartikel-Durchmesser
d_N	[μm]	Nernstsche Diffusionsschichtdicke
D_j	[m ² /s]	Diffusionskoeffizient
E_A	[kJ/mol]	Aktivierungsenergie
E_{OF}	[kJ/mol]	Oberflächenenergie
E_{CA}	[m ² _{Pt} /g _{Pt}]	Gewichtsspezifische Katalysatoroberfläche
$EPSA$	[m ² _{Pt} /m ² _{geo}]	Flächenspezifische Katalysatoroberfläche
f	[Hz]	Frequenz
F	[(A·s)/mol]	Faraday-Konstante
ΔG^0	[kJ/mol]	Freie Standardbildungsenthalpie
ΔH^0	[kJ/mol]	Standardbildungsenthalpie
HXo	[ml/(h·cm ²)]	Wasserstoffdurchbruch
i, i_{geo}	[A/cm ²]	Geometrische Stromdichte
i_0	[A/cm ² _{Pt}]	Platin-oberflächenbezogene Austauschstromdichte
i_{DS}	[A/cm ²]	Doppelschichtstromdichte

$I_{H_2,des}$	[A]	Wasserstoffdesorptionsstrom
i_{lim}	[A/cm ²]	Grenzstromdichte
i_M	[mA/mg _{Pt}]	Massenaktivität
i_{Pt}	[A/cm ² _{Pt}]	Oberflächenspezifische Stromdichte
i_S	[μA/cm ² _{Pt}]	Spezifische Aktivität
\tilde{I}	[A]	Wechselstrom
j	[-]	Komplexe Zahl
k	[1/s]	Geschwindigkeitskonstante
k_∞	[1/s]	Stoßfaktor
L	[H]	Induktivität
m_k	[mg/cm ²]	Flächenspezifische Belegung der Komponente k
m_{Pt}	[g/m ²]	Flächenspezifische Platinbelegung
M	[kg]	Masse
MW_j	[g/mol]	Molekulargewicht
n	[-]	Pro Formelumsatz übertragene Elektronen
N	[mol]	Molmenge
N_A	[1/mol]	Avogadro-Zahl
N_i	[-]	Partikelanzahl der Klasse i
N_Z	[-]	Zyklenzahl
p	[bar(a)]	(Absolut-) Druck
p_j	[bar]	Partialdruck der Komponente j
P	[W]	Leistung
q_j	[C/cm ²]	Spezifische Oberflächenladung der Komponente j
q_{Pt}	[μC/cm ² _{Pt}]	Spezifische Wasserstoffbelegung polykristallinen Platins
Q	[C]	Oberflächenladung
r_j	[μg/(h·cm ²)]	Reaktionsrate
$r_{Fluorid}$	[μg/(h·cm ²)]	Fluoridfreisetzungsrate
r_C	[μg/(h·cm ²)]	Oxidationsrate des Kohlenstoffs
r_{PEM}	[mΩ·cm ²]	Spezifischer Membranwiderstand
rF	[-]	Relative Feuchte
R_{spez}	[Ω·cm ²]	Spezifischer Widerstand der Tafelgleichung
R_M	[Ω]	Membranwiderstand
R_d	[Ω]	Diffusionswiderstand
R_D	[Ω]	Durchtrittswiderstand
R	[J/(mol K)]	Universelle Gaskonstante
S^0	[kJ/ (mol K)]	Standardbildungsentropie
t	[s]	Zeit
T	[K]	Absolute Temperatur
U	[V]	Zellspannung
U_0	[V]	Tafelparameter
$U_{j,rev}$	[V]	Reversible Zellspannung

\tilde{U}	[V]	Wechselstrom
V	[m ³]	Volumen
\dot{V}	[l/min]	Volumenstrom
v	[mV/s]	Potentialänderungsgeschwindigkeit
v^n	[l/mol]	Molvolumen
x_j	[-]	Molenbruch
z	[-]	Durchtrittswertigkeit
\tilde{Z}	[Ω]	Impedanz

Griechische Symbole

α	[-]	Durchtrittsfaktor
ε_j	[F/m]	Dielektrizitätskonstante
η_D	[V]	Durchtrittsüberspannung
η_d	[V]	Diffusionsüberspannung
Φ_{UV}	[°]	Phasenwinkel Strom/Spannung
φ	[V]	Elektrodenpotential, Halbzellenpotential
φ_{00}	[V]	Standardreduktionspotential der Halbzellenreaktion bei 25 °C, 1013 mbar, pH = 0 (gegen Normalwasserstoffelektrode)
φ_{Ion}	[V]	Potential der Ionomerphase
ϑ	[°C]	Temperatur
λ	[-]	Stöchiometrie, Luftzahl; $\lambda = 1$ entspricht der nach Faraday für den elektrischen Strom umzusetzenden Stoffmenge
ν_k	[-]	Stöchiometrischer Koeffizient der Komponente k
θ_j	[-]	Bedeckungsgrad
ρ_j	[kg/m ³]	Dichte der Komponente j
σ	[N/m]	Oberflächenspannung
ω	[1/s]	Kreisfrequenz

Sonstige Indices

<i>ad</i>	Adsorbierte Spezies
<i>des</i>	Desorption
<i>norm</i>	Normiert
<i>ox</i>	Oxidation
<i>red</i>	Reduktion

Abkürzungsverzeichnis

AES	Auger Electron Spectroscopy
AFC	Alkaline Fuel Cell (Alkalische Brennstoffzelle)
BET	Stickstoffadsorption nach Brunauer, Emmet, Teller
BOL	Begin-of-Life (Neuzustand vor Beginn der Messungen)
CCM	Catalyst Coated Membrane (Katalysatorbeschichtete Membran)
CPE	Constant Phase Element (Konstantphasenelement)
CV	Cyclic Voltammetry (Zyklovoltammetrie)
DEMS	Differential Electron Mass Spectroscopy (Differenzielle Elektronen-Massenspektroskopie)
DFT	Density Functional Theory
DMFC	Direct Methanol Fuel Cell (Direktmethanol-Brennstoffzelle)
ECA	Electrochemically Active Area (Katalysatoroberfläche bezogen auf die Platinbelegung)
EDX	Energy Dispersive X-ray Analysis (Energiedispersive Röntgenanalyse)
EELS	Low Energy Electron Loss Spectroscopy
EIS	Electrochemical Impedance Spectroscopy (Elektrochemische Impedanzspektroskopie)
EOL	End-of-Life (degradierter Zustand nach Abschluss der Messungen)
EPSA	Electrochemical Platinum Surface Area (Katalysatoroberfläche bezogen auf die geometrische aktive Fläche)
GDE	Gas Diffusion Electrode (Gasdiffusionselektrode)
GDL	Gas Diffusion Layer (Gasdiffusionslage)
HOR	Hydrogen Oxidation Reaction (Wasserstoffoxidation)
ISE	Ion Selective Electrode (Ionenselektive Elektrode)
MCFC	Molten Carbonate Fuel Cell (Karbonatschmelze-Brennstoffzelle)
MEA	Membrane Electrode Assembly (Membran-Elektrode-Anordnung)
MOL	Mid-of-Life (Zustand bei Zwischenuntersuchungen während des Tests)
NDIR	Non-Dispersive Infrared Spectroscopy (Nichtdispersive Infrarotspektroskopie)

NECAR	New Electric Car (frühe Mercedes-Benz Brennstoffzellenfahrzeuge)
NHE	Normal Hydrogen Electrode (Normalwasserstoffelektrode)
OCV	Open Circuit Potential (Klemmenruhespannung)
ORR	Oxygen Reduction Reaction (Sauerstoffreduktion)
PAFC	Phosphoric Acid Fuel Cell (Phosphorsaure Brennstoffzelle)
PEK	Polyetherketon
PEM	Polymer Electrolyte Membrane (Polymerelektrolytmembran)
PEMFC	Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell (Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzelle)
PSU	Polyethersulfon
Pt/C	Kohlenstoffgetragener Platinkatalysator
PTFE	Poly-Tetrafluorethylen („Teflon“)
PZC	Potential of Zero Charge (Nullladungspotential)
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RHE	Reversible Hydrogen Electrode (Reversible Wasserstoffelektrode)
(R)RDE	Rotating (Ring) Disk Electrode (Rotierende Scheibenelektrode (mit Ring))
SOFC	Solid Oxide Fuel Cell (Festoxid-Brennstoffzelle)
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TFMSA	Trifluormethanesulfonic Acid (Trifluormethansulfonsäure)
TISAB	Total Ionic Strength Adjustment Buffer (Pufferlösung)
UPS	Ultraviolet Photoemission Spectroscopy
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy
XRD	X-Ray Diffraction (Röntgenstrahldiffraktometrie)

Abstract

For automotive application the fuel cell of choice is the polymer electrolyte membrane fuel cell (PEMFC). But, in addition to appreciable costs for catalyst and membrane, the low lifetime and high power degradation of fuel cells so far have prevented a broad commercialization of fuel cell technology in automotive application. This can mainly be attributed to the tough operating conditions, which are unavoidable for automotive fuel cells, like high dynamics and dry operation. In addition to that competition with conventional internal combustion engines does not allow costly measures to improve lifetime.

This work aims to examine place and mechanism of degradation processes and to evaluate mitigation strategies concerning materials and ways of operation. Though aging mechanisms of fuel cells cannot be strictly distinguished because of their close interactions, they are often classified into mechanical, thermal and chemical degradation.

Degradation as a consequence of mechanically induced edge-failure can be easily avoided by applying an appropriate design of the membrane-electrode-assembly (MEA). Thermal degradation can be counteracted by preventing hot-spots with an adequate flowfield and cooling concept. In contrast to that, chemical degradation dominates aging processes in today's PEM fuel cells. Consequently this work concentrates on chemically induced aging processes during fuel cell operation.

The work is divided into the general analysis of degradation processes during fuel cell operation, the deeper evaluation of the identified aging mechanisms which have highest impact on durability, i. e. carbon corrosion and platinum agglomeration, and concludes with the examination of the long-term stability of alloy catalysts as a promising way to improve fuel cell durability.

Experiments were conducted in situ in membrane-electrode-assemblies (MEAs). This way fuel cell specific border conditions like solid electrolyte and under-saturated conditions are accounted for. Specific test protocols were developed to reduce the impact of the more inhomogeneous local conditions over the active area, compared to a microelectrode in liquid electrolyte. By means of specific test protocols it was possible to take into account fuel cell specific conditions and ensure reproducibility. Furthermore analytic tools were developed, e. g. the measurement of carbon corrosion rates by NDIR spectroscopy.

Relevant degradation mechanisms in long term operation were analyzed by periodic interruption of the test cycle to carry out polarization curves in air and oxygen, respectively, and in addition impedance spectroscopy and cyclic voltammetry. The results were used to calculate characteristic parameters which identify the state of health of the fuel cell, i. e. cell voltage degradation, active platinum surface area, hydrogen crossover and catalyst activity.

As a result, processes which take place in the cathode catalyst layer were identified as determining lifetime and performance degradation.

Generally the operational time of a fuel cell is limited by chemical membrane degradation which leads to membrane thinning and pinhole formation. Pinholes short circuit anode and cathode compartment and enable direct chemical reaction of hydrogen and oxygen. Together with mechanical stress and peroxide formation the recombination heat leads to accelerated growth of the pinholes and to destruction of the MEA. From cross sectional pictures it was possible to assign membrane thinning to chemical ionomer decomposition starting from the cathode side of the membrane. Though sometimes the anode side is reported as the starting point of membrane decomposition in the literature, anode-side degradation was only observed after pinholes had formed and high quantities of oxygen were able to react at the anode side. Membrane attack on the cathode side is caused by formation of hydrogen peroxide and desorption of peroxide intermediates in the indirect oxygen reduction path. These mechanisms particularly take place in dry areas where platinum-adsorbed OH-groups are not stabilized by chemisorbed water. Together with poor dilution and washing out due to lack of liquid water the accelerated degradation in the dry inlet areas of fuel cells is explained. By means of current density distribution measurements a corresponding deactivation of the inlet areas was detected.

Performance degradation of the MEAs could completely be correlated to the decrease of active catalyst area. Degradation of the platinum surface explains the increased kinetic loss

at low current densities as well as performance decrease at high current densities. The latter one often is assigned to loss of hydrophobicity of the gas diffusion layer or the deterioration of the catalyst layer pore structure. Here it was possible to show that the apparent mass transport losses result from a longer average diffusion path of the reactants to the decreased active catalyst area.

To sum up, results of long term tests showed that performance stability and lifetime of PEM fuel cells is limited by processes which take place in the cathode catalyst layer. Most important are the oxidation of the carbon catalyst support, the agglomeration of platinum particles and the formation of peroxy radicals.

Corrosion mechanisms of the catalyst support were analyzed in potentiodynamic measurements. Because electrochemical oxidation of the carbon support proceeds by reaction of water with carbon, it was possible to conduct most measurements in nitrogen atmosphere which excludes chemical degradation by peroxide formation during oxygen reduction. Furthermore a homogeneous humidity level can be maintained all over the active electrode area because of the lack of reaction water. As the most important advantage of measurements in inert gas atmosphere, cyclic voltammograms can be recorded which allow correlation of the carbon corrosion rates with processes that take place at the active electrode surface. Carbon corrosion rates were determined by NDIR measurement of carbon dioxide and carbon monoxide concentrations at the cell outlet. In contrast to mass spectroscopy NDIR allows to measure CO_x concentrations in the order of ppm in both, nitrogen and oxygen atmosphere.

From potentiodynamic measurements it was possible to identify different corrosion mechanisms as a function of electrode potential. The corrosion rates of pure carbon electrodes and of carbon-supported platinum electrodes showed an exponential Butler-Volmer-behaviour. This leads to the often observed cathode destruction at high electrode potentials that are caused by open circuit voltage or even worse by hydrogen starvation.

At potentials below the thermodynamic equilibrium potential of the carbon oxidation reaction an increase of corrosion rates could be observed on pure carbon and on carbon-supported platinum electrodes. By means of fluoride release rate measurements it was possible to prove the formation of hydrogen peroxide. This complies with the known formation of H_2O_2 on platinum and carbon and hydrogen-covered platinum in this potential area. Thus it was concluded that carbon corrosion below 0.3 V is caused by chemical oxidation of the carbon support by hydrogen peroxide.

Compared to pure carbon electrodes, the corrosion rates of carbon-supported platinum electrodes were increased over the whole potential range that is relevant for fuel cell operation and additional corrosion processes were detected in distinct potential regimes.

Besides the normal oxidation of platinum-adsorbed carbon monoxide at about 0.55 V, increased carbon dioxide concentrations were measured in the anodic cycle at 1.0 V. This was related to oxidation of a second oxide surface species on carbon. In the cathodic cycle another increase of carbon corrosion was found in the potential range of platinum oxide reduction, which originates in the reaction of desorbing hydroxyl species with carbon surface groups. This effect was more pronounced with a better developed oxide layer on platinum. This means that long exposition of the electrode to high anodic potentials, which leads to formation of a thick oxide layer, increases carbon corrosion at subsequent lowering of the electrode potential. Because automotive fuel cell stacks in a typical driving cycle are exposed to high potentials for most of their operational lifetime, this corrosion mechanism is assumed to play an important role in cathode degradation in automotive application. For all relevant oxidation processes kinetic model equations were derived and verified by fitting them to the experiment. Further measurements showed linear dependence of carbon corrosion on molar water concentration and Arrhenius-type dependence on temperature. As a conclusion high temperatures and high humidity levels lead to an acceleration of electrode ageing. This dependence is diametrical to membrane degradation which is mitigated by high water content, i. e. high humidification.

Results show that an adequate operation strategy to reduce carbon corrosion has to prevent oversaturated conditions, high temperatures in part load operation and particularly has to limit the cathode electrode potential.

Potentiostatic and potentiodynamic measurements were conducted to more thoroughly evaluate the loss of active surface area during fuel cell operation and identify the mechanisms of particle agglomeration. Measurements of platinum black and carbon-supported platinum electrodes were compared to identify the influence of carbon corrosion.

Measurements in air and nitrogen did not show a difference so that experiments were conducted in inert nitrogen atmosphere. Degradation of electrode and cell voltage was monitored by regular conduction of polarization curves and cyclic voltammetry. In addition REM and TEM analysis was done of selected MEAs.

Carbon free platinum black electrodes did not show a detectable loss of active surface area at any constant potential. In contrast carbon supported electrodes showed increasing loss of

active area with increasing electrode potential. When exposed to potential cycling, all types of electrodes deteriorated, with the extent of degradation being determined by the anodic potential limit. Because aging of platinum black electrodes is not influenced by a support material, their decrease of active area can be related to degradation processes of the platinum alone. Degradation of carbon-supported electrodes in contrast was predominantly influenced by carbon corrosion. By comparing measurements at platinum black and platinum on high surface area carbon black it was possible to identify the effect of carbon corrosion on platinum surface area loss during dynamic operation, leading to a 50 % increase in degradation.

In cross-sectional pictures elemental platinum was found in the membrane near the cathode. This means that platinum dissolution and precipitation which is normally referred to as 3D-Ostwald-Ripening contributes to the loss of active area. In concordance with the potential dependence predicted by Pourbaix, the amount of platinum in the membrane increased with the height of the maximum potential that the electrode had been exposed to. Potential cycling increased the amount even further because periodic alteration of the equilibrium concentration of platinum in solution promotes precipitation of platinum in areas of lower potential. The loss of active catalyst surface during fuel cell operation thus can be lead back to 3D-Ostwald-Ripening. Oxidation of carbon support destabilizes the interface of carbon and platinum and accelerates the agglomeration processes.

The performance of the electrodes deteriorated according to the loss of catalyst surface. Pt/C electrodes supported on non-stabilized Ketjenblack showed such a strong performance decrease after only some hundred potential cycles that fuel cell operation was not possible any longer. By means of limiting the operational voltage to cathode potentials below or equal 850 mV, electrode durability comparable to steady state operation at 850 mV can be achieved. Decrease of relative humidity and use of graphitized carbon supports are further means to improve long term stability.

Besides corrosion stabilized supports the use of more agglomeration resistant catalytically active materials might improve durability. For this reason the long term stability of platinum alloys with 3d transition metals chromium, iron, cobalt and nickel was investigated. These catalysts also are highly interesting for use in fuel cells because of their potentially higher activity.

Especially the alloy of platinum with cobalt in a Pt₃Co/C-configuration was found to be very promising for application in fuel cells. Not only did it show a doubling of effective

oxygen reduction activity, it also exhibited improved stability of the active area under normal operating conditions. Furthermore MEAs which used the platinum-cobalt-alloy as cathode catalyst also showed diminished membrane degradation that was not observed before by other authors. As a consequence a four times longer lifetime was achieved compared to MEAs with standard platinum cathodes and lower fluoride release was measured. Prolonged membrane lifetime was assigned to reduced hydrogen peroxide formation which results from higher selectivity of the alloy catalyst for direct oxygen reduction. The result of lower peroxide formation on Pt₃Co/C under fuel cell conditions is diametrical to ex situ RRDE results in sulfuric acid, which show increased peroxide formation on the alloy catalyst. This difference points out the importance of considering the real fuel cell environment for both materials characterization und analysis of degradation mechanisms.

Improved selectivity and activity were lead back to the same fundamental causes. As reported in the literature an electronic modification of platinum surface atoms enables stronger oxygen adsorption. This facilitates cleavage of the O-O-bond which results in a higher probability of dissociative oxygen adsorption. Dissociative adsorption is known to initiate the direct reduction path. Moreover a weaker OH-adsorption reduces blockage of active sites for oxygen reduction.

EDX measurements demonstrated leaching of cobalt from the alloy catalyst to a stable level within the first hours of operation. This results in the formation of pure platinum top layers on an alloy core as reported in the literature. Tafel analysis of the catalyst activity during long term operation showed no significant change, implying stability of the top layer configuration.

At high anodic potentials and when cycling to high anodic potential limits, the platinum-cobalt-alloy exhibited reduced long term stability compared to that of pure platinum. This deterioration was lead back to increased carbon support oxidation. The enhanced alloy activity does not only lead to improved oxygen reduction capability but also accelerates oxidation of the carbon support. This elucidates the necessity to use corrosion stabilized carbon supports to be able to get the full benefit from alloy catalysts. Furthermore optimization of operating strategy to avoid corrosive conditions is indispensable.

The results of this work show tight interaction between electrochemistry at the catalyst surface and the macroscopic operating conditions. From the analysis of fundamental degradation mechanisms like carbon corrosion and catalyst particle agglomeration conclusions for improving the operation strategy of automotive fuel cell systems are drawn.

Materials like graphitized carbon supports and alloy catalysts can improve long term stability. Corrosion stabilized supports enable a 50 % reduction of performance degradation. With platinum cobalt catalysts it was possible to show a four times extended lifetime as a result of reduced peroxide formation.

In addition means have to be established which concern operation strategy. Particularly for idle mode, i. e. operation at no or low electric loads, an adequate strategy is highly important. Idle mode with its elevated cathode potentials sums up to 50 % of total operational lifetime in an average automotive driving cycle. Especially by limiting the idle voltage a multitude of degradation mechanisms can be avoided so that the long term stability of the cathode catalyst layer is improved and lifetime is extended.

Regarding all proposed measures a significant improvement of the long term stability of PEM fuel cells is to be expected. This represents a further step to achieving the required 5500 hours of operational lifetime and thus to the commercialization of fuel cell technology for automotive application.

Zusammenfassung

Für den Einsatz im automobilen Antriebsstrang wird heute praktisch ausschließlich die saure Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzelle (Polymer Electrolyte Fuel Cell, PEMFC) in Betracht gezogen. Neben den Kosten für Katalysator und Membran haben jedoch die begrenzte Lebensdauer und die schnelle Leistungsdegradation eine breite Kommerzialisierung der automobilen Brennstoffzellentechnologie bisher verhindert. Insbesondere der hoch dynamische Betrieb bei unterstättigten Bedingungen stellt starke Anforderungen an die Komponenten der Brennstoffzelle.

Ziel dieser Arbeit ist die Untersuchung von Angriffsort und Mechanismus der Degradationsvorgänge und die Evaluation von Gegenmaßnahmen sowohl material- als auch betriebstechnischer Art. Obwohl die Alterungsmechanismen in Brennstoffzellen aufgrund ihrer engen Wechselwirkungen nicht streng voneinander getrennt werden können, besitzt die klassische Einteilung in mechanische, thermische und chemische Degradation eine gewisse Gültigkeit. Mechanische Degradation äußert sich normalerweise durch Rissbildung im Randbereich der Membran-Elektrode-Einheiten (MEAs). Dieses so genannte Randversagen lässt sich durch ein geeignetes Randdesign der MEAs verhindern. Thermische Degradation ist durch Vermeidung lokaler Überhitzung durch ein entsprechend ausgelegtes Kühlflowfield und Thermomanagement kontrollierbar. Chemische Degradation der MEA-Komponenten dagegen bestimmt die Alterung heutiger Brennstoffzellen. Aus diesem Grund konzentriert sich die vorliegende Arbeit auf die chemisch-physikalischen Degradationsvorgänge im Brennstoffzellenbetrieb.

Die Arbeit teilt sich auf in die allgemeine Evaluation der Alterungsvorgänge, die Detailanalyse der als dominierend identifizierten Prozesse der Kohlenstoffkorrosion und Platinagglomeration und die abschließende Untersuchung von Legierungskatalysatoren als

einem vielversprechenden Ansatz, die Langzeitstabilität von PEM-Brennstoffzellen zu erhöhen.

Alle Versuche wurden in situ in Membran-Elektrode-Einheiten durchgeführt. Dies erlaubte die Berücksichtigung der brennstoffzellenspezifischen Randbedingungen, zu denen der feste Elektrolyt und die Gasphase mit relativen Feuchten kleiner oder gleich 100 % zählen. Um die Fehlereinflüsse infolge der im Vergleich zu ex situ-Messungen undefinierten Bedingungen des inhomogenen makroskopischen Systems Brennstoffzelle zu reduzieren, wurden spezifische Testprotokolle entwickelt. Diese erlaubten die weitgehende Beibehaltung der brennstoffzellenrelevanten Randbedingungen bei gleichzeitiger Sicherstellung der Reproduzierbarkeit der Ergebnisse unter Ausschluss verfälschender Einflüsse. Zudem wurden spezielle Messaufbauten entwickelt, wie die Erfassung der Kohlenstoffkorrosionsrate mittels NDIR-Spektroskopie.

Langzeitversuche bei 85 °C und starker Untersättigung dienten der Identifikation und Lokalisierung der im automobilen Betrieb maßgeblichen Alterungsmechanismen. Regelmäßig durchgeführte Zwischenuntersuchungen umfassten neben Polarisationskurven in Luft und Sauerstoff auch zykovoltammetrische und impedanzspektroskopische Messungen. Aus diesen Untersuchungen wurden die zur Beurteilung des Alterungszustands notwendigen Parameter wie Spannungsdegradation, Katalysatoraktivität, Wasserstoffdurchbruch und aktive Fläche berechnet. Ergänzend wurden Messungen der Stromdichteverteilung durchgeführt und Schnittbilder der degradierten MEAs angefertigt.

Die Ergebnisse zeigen, dass als Auswirkung der Zellalterung die Abnahme der Zelleistung und die Begrenzung der Lebensdauer unterschieden werden müssen, die auf unterschiedlichen Degradationsvorgängen beruhen.

Die Lebensdauer war in allen Langzeittests durch die chemische Degradation der Membran limitiert. Membranausdünnung führt im Brennstoffzellenbetrieb zu Lochbildung und verursacht das Kurzschließen der Reaktionsräume. Die Ausdünnung der Membran konnte anhand von Schnittbildern auf kathodenseitige Zersetzung zurückgeführt werden. In der Literatur finden sich auch Berichte über anodenseitigen Membranangriff, der im Rahmen dieser Arbeit jedoch erst nach der Ausbildung von Löchern in der Membran festgestellt werden konnte. Die kathodenseitige Membranzersetzung wird durch die Entstehung von Wasserstoffperoxid im indirekten Sauerstoff-Reduktionspfad und durch die Desorption peroxidischer Zwischenprodukte verursacht. Da die Desorption radikalischer Spezies insbesondere in trockenen Bereichen auftritt, in denen die Pt-OH_{ad}-Gruppen nicht durch

adsorbiertes Wasser stabilisiert sind, erklärt sich die starke Membrandegradation, die anhand der Schnittbilder in den trockenen Eingangsbereichen der Zelle festgestellt wurde. Die aufgrund verminderter Verdünnung und Auswaschung erhöhte Peroxidkonzentration verstärkt die Degradation unter trockenen Bedingungen weiter. Messungen der Stromdichteverteilung zeigten darüber hinaus erhöhte Katalysatordeaktivierung in den trockenen Eingangsbereichen der MEA.

Die Leistungsverluste der Dauerlauf-MEAs ließen sich vollständig mit der Abnahme der aktiven Fläche des Kathodenkatalysators erklären, wie sie mittels Zyklovoltammetrie gemessen wurden. Die eventuell stattfindende Degradation anderer Zellbestandteile hatte keinen maßgeblichen Einfluss auf die Langzeitstabilität der Brennstoffzellen. Die fortschreitende Abnahme der aktiven Katalysatoroberfläche verursacht zum einen die im Tafelbereich der Polarisationskurven auftretenden kinetischen Verluste, zum anderen konnte sie rechnerisch als ursächlich für die erhöhten Massetransportverluste bei hohen Stromdichten erkannt werden. Die Massetransportverluste werden nicht durch den Verlust der Hydrophobierung der Gasdiffusionslagen oder verschlechtertes Benetzungsverhalten der Katalysatorschichtporen bewirkt, sondern durch einen im Mittel verlängerten Diffusionsweg zu der verbliebenen aktiven Oberfläche in der Katalysatorschicht. Der Verlust an aktiver Fläche wird im Allgemeinen auf die Agglomeration der Platinpartikel zurückgeführt. Die in Schnittbildern nachgewiesene Ausdünnung der Kathoden-Katalysatorschicht legt jedoch nahe, dass die Oxidation des kohlenstoffbasierten Katalysatorträgers an der Degradation der Kathode beteiligt ist.

Die Ergebnisse der Dauerlaufmessungen zeigten, dass die Leistungsabnahme von PEM-Brennstoffzellen durch die Degradation des Kathoden-Katalysators verursacht wird, während die Lebensdauer letztendlich durch das Versagen der Elektrolytmembran begrenzt ist. Da die Peroxyradikale, die zur chemischen Degradation der Membran führen, ebenfalls am Kathodenkatalysator gebildet werden, können letztendlich alle relevanten Degradationsvorgänge auf Vorgänge in der Katalysatorschicht der Kathode zurückgeführt werden. Aus diesem Grund konzentriert sich diese Arbeit auf die Langzeitstabilität der Kathodenkatalysatorschicht, d. h. die Identifikation der in bzw. an der Kathode ablaufenden Alterungsmechanismen. Besonderes Augenmerk lag auf der Untersuchung der Kohlenstoffkorrosion und des Verlusts an aktiver Oberfläche als maßgebliche Ursachen für den Leistungsverlust im Zellbetrieb.

Die Oxidation des Kohlenstoffträgers wurde in potentiodynamischen Messungen untersucht. Da Kohlenstoff elektrochemisch durch Reaktion mit Wasser oxidiert wird, konnte der Großteil der Korrosionsmessungen in Stickstoff- statt in Luftatmosphäre durchgeführt werden. Dies bot die Möglichkeit, chemische Degradation durch Peroxidbildung auszuschließen und homogene Bedingungen über die gesamte aktive Fläche sicherzustellen. Darüber hinaus kann in Stickstoffatmosphäre parallel zur Korrosionsmessung die Aufnahme von Zyklovoltammogrammen erfolgen, was die Korrelation der Korrosionsrate mit den Vorgängen an der Katalysatoroberfläche erlaubt. Die Bestimmung der Kohlenstoff-Korrosionsrate erfolgte durch Messung der Kohlenstoffdioxid- und Kohlenstoffmonoxid-Konzentrationen am Zellausgang mittels NDIR-Spektroskopie. Das NDIR-Verfahren erlaubt im Gegensatz zur Massenspektroskopie die CO_2 - und CO -Messung in Stickstoff- und Sauerstoffatmosphäre im ppm-Bereich.

Anhand der potentiodynamischen Messungen konnten in Abhängigkeit des Potentials mehrere Korrosionsmechanismen identifiziert werden. Sowohl an kohlenstoffgeträgerten Platinelektroden als auch an reinen Kohlenstoffelektroden nehmen die Oxidationsraten oberhalb des thermodynamischen Gleichgewichtspotentials von 0,203 V gegen NHE gemäß der Butler-Volmer-Gleichung exponentiell zu. Daraus ergeben sich die starken Schädigungen von Brennstoffzellenkathoden, wie sie bei Anliegen hoher Potentiale im Ruhezustand oder infolge Potentialüberhöhung bei Wasserstoffverarmung beobachtet werden. An reinen Kohlenstoffelektroden entstand neben CO_2 zu ca. 10 % Kohlenmonoxid. In Anwesenheit von Platin wird dieses jedoch zu CO_2 aufoxidiert, so dass an Brennstoffzellenelektroden nur Kohlenstoffdioxidentstehung feststellbar war. Sowohl platinaktivierte als auch reine Kohlenstoffelektroden wiesen unterhalb des thermodynamischen Gleichgewichtspotentials der Kohlenstoffoxidation einen Wiederanstieg der CO_2 - und CO -Entstehung auf. Anhand von Fluoridfreisetzungsmessungen, die als Maß für die Entstehung von Wasserstoffperoxid herangezogen werden können, wurde dies auf die chemische Oxidation des Kohlenstoffträgers durch Wasserstoffperoxid zurückgeführt. Wasserstoffperoxid entsteht in den relevanten Potentialbereichen unter 0,3 V durch Sauerstoffreduktion an Kohlenstoff oder an Platin, dessen aktive Zentren durch Wasserstoffadsorbatschichten blockiert sind.

Im Vergleich zu den reinen Kohlenstoffelektroden waren die Korrosionsraten an kohlenstoffgeträgerten Platinelektroden über den gesamten Potentialbereich erhöht, zudem wurde in bestimmten Potentialbereichen zusätzlich erhöhte Trägerkorrosion festgestellt.

Neben der normalen Oxidation adsorbierten Kohlenstoffmonoxids im anodischen Ast der Zyklovoltammogramme wurde erhöhte CO₂-Entstehung im Potentialbereich um 1,0 V gemessen. Diese konnte auf die Oxidation einer stabilen Oberflächenoxidspezies am Kohlenstoff zurückgeführt werden. Im kathodischen Zyklus trat ein weiterer Korrosionsvorgang im Bereich der Reduktion der Platinoxidschicht auf. Ursache ist die Reaktion der desorbierenden Hydroxylspezies mit platinnahen Oxidgruppen des Kohlenstoffs. Dieser Effekt war umso ausgeprägter, je stärker die Oxidschichtausbildung vor Einleitung der kathodischen Potentialänderung war, d. h. je länger die Elektrode hohen Potentialen ausgesetzt und je anodischer das Potentiallimit war. Da Brennstoffzellenstacks in typischen automobilen Lastprofilen insbesondere Teillast- und Ruhepotentialen ausgesetzt sind, wird diesem Korrosionsmechanismus im realen Betrieb eine große Bedeutung beikommen.

Für die maßgeblichen Oxidationsvorgänge wurden Modellansätze aufgestellt und anhand der gemessenen Korrosionsverläufe verifiziert.

Messungen zur Abhängigkeit der Kohlenstoffkorrosion von weiteren Betriebsbedingungen zeigten eine lineare Zunahme mit dem Wassermolenbruch und Arrheniusabhängigkeit von der Temperatur. Dies bedeutet, dass hohe Temperaturen und Feuchten besonders korrosionsfördernd wirken und die Alterung der MEA beschleunigen. Damit sind für die Katalysatorschichten im Gegensatz zu den Anforderungen der Elektrolytmembran geringe Feuchten für eine hohe Langzeitstabilität und Lebensdauer von Vorteil. Betriebsstrategische Maßnahmen zur Verringerung der Kohlenstoffkorrosion müssen neben der Vermeidung übersättigter Bedingungen und hoher Temperaturen im Teillastbereich insbesondere eine Begrenzung des Kathodenpotentials beinhalten.

Die Untersuchung des Verlusts an aktiver Katalysatoroberfläche erfolgte in potentiostatischen und potentiodynamischen Messungen. Ziel war die Analyse der genauen Ursachen und Mechanismen für die in Dauerläufen beobachtbare Partikelgrößenzunahme. Es wurden Messungen an Platinmohr-Elektroden und an Elektroden mit kohlenstoffgeträgertem Platin durchgeführt. Da Vergleichsmessungen in Luft und Stickstoff keinen Einfluss des Sauerstoffpartialdrucks auf den Verlust an aktiver Katalysatorfläche zeigten, erfolgten die Messungen in Stickstoffatmosphäre. Die Degradation von Elektrode und Zellspannung wurde anhand regelmäßig durchgeführter Polarisations- und zykovoltametrischer Zwischenuntersuchungen erfasst. Zusätzlich wurden von ausgewählten Elektroden REM-Schnittbilder und TEM-Aufnahmen angefertigt.

Während kohlenstofffreie Platinmohr-Elektroden bei potentiostatischer Belastung keine Abnahme der aktiven Fläche zeigten, nahm die Degradation kohlenstoffgeträgerter Elektroden mit zunehmendem Potential zu. Bei Potentialzyklisierung verloren sowohl Pt/C- als auch Platinmohr-Elektroden an aktiver Fläche, wobei die Stärke der Oberflächenabnahme durch das anodische Potentiallimit und die Anzahl der Zyklen bestimmt wurde. Da die Alterung von Platinmohr-Elektroden nicht von einem Trägermaterial beeinflusst ist, ist die Abnahme bei potentiodynamischer Belastung rein auf Degradationsvorgänge am Platin selbst zurückzuführen. Die im Vergleich zu Platinmohr-Elektroden erhöhte Degradation Ketjenblack-geträgerter Elektroden ist auf den Einfluss der Kohlenstoffkorrosion zurückzuführen. Bei zyklischer Belastung führt die Oxidation des Kohlenstoffträgers zu einer um die Hälfte erhöhten Abnahme der aktiven Fläche.

Neben der Kohlenstoffkorrosion konnte Platinauflösung, d. h. das so genannte 3D-Ostwald-Ripening als maßgeblicher Degradationsvorgang identifiziert werden. REM-Schnittbilder erbrachten den Nachweis elementaren Platins in der kathodennahen Membran. Gemäß des nach Pourbaix zu erwartenden Lösungsgleichgewichts nahm die Menge des in die Membran gewanderten Platins mit dem Potential zu. Potentialzyklisierung verstärkte durch periodische Änderung der Gleichgewichtskonzentration die Auflösungs Vorgänge weiter, so dass in den Schnittbildern ein Ausbleichen der Elektroden infolge Platinauswaschung erkennbar war. Die Abnahme der aktiven Fläche im Brennstoffzellenbetrieb ist somit auf Partikelagglomeration und Platinverlust in den Elektrolyten als Folge des 3D-Ostwald-Ripenings zurückzuführen. Die Oxidation des Kohlenstoffträgers beschleunigt die Agglomerationsvorgänge durch Destabilisierung der Platin-Kohlenstoff-Grenzflächen maßgeblich.

Der in den Zyklovoltammogrammen gemessene Oberflächenverlust spiegelte sich im Polarisationsverhalten der Elektroden wider. So zeigten die Pt/C-Elektroden mit nicht korrosionsstabilisiertem Katalysator bereits nach wenigen 100 Zyklen so starke Leistungsverluste, dass kein Brennstoffzellenbetrieb mehr möglich war. Bei Einhaltung einer Spannungsobergrenze von 850 mV, d. h. bei Vermeidung stark korrosiver Bedingungen, kann die Betriebsstabilität Ketjenblack-geträgerter Pt/C-Elektroden jedoch soweit erhöht werden, dass keine erhöhte Degradation gegenüber stationärem Betrieb mehr feststellbar ist. Die Absenkung der relativen Feuchte und der Einsatz graphitisierter Kohlenstoffträger stellen eine zusätzliche Möglichkeit zur Erhöhung der Langzeitstabilität der Kathode dar.

Neben dem Einsatz korrosionsstabilisierter Katalysatorträger ist die Verwendung stabilerer Aktivmaterialien nahe liegend, um den Verlust an Kathoden-Katalysatoroberfläche zu begrenzen. Aus diesem Grund wurde die Langzeitstabilität von Platinlegierungen mit den 3d-Übergangsmetallen Chrom, Eisen, Cobalt und Nickel untersucht. Diese Katalysatoren sind auch wegen ihrer potentiell erhöhten Aktivität für den Einsatz in Brennstoffzellen von großem Interesse.

Von den untersuchten Katalysatorsystemen stellte sich insbesondere die Legierung von Platin mit Cobalt in Form des Pt₃Co/C-Katalysators als vielversprechend heraus. Platin-Cobalt zeigte im Brennstoffzellenbetrieb neben einer Verdopplung der effektiven, in der Zelle nutzbaren Aktivität auch eine erhöhte Langzeitstabilität. Neben der gesteigerten Aktivität und der verringerten Leistungsdegradation ergab sich durch den Einsatz des Platin-Cobalt-Katalysators zudem der bisher nicht beobachtete Effekt einer reduzierten Membrandegradation. Dadurch konnte in Zusammenspiel mit der erhöhten Spannungstabilität eine Vervierfachung der Lebensdauer im Vergleich zu Referenzversuchen mit reinen Platinkatalysatoren erreicht werden. Die längere Membranlebensdauer wurde auf verringerte Peroxidbildung zurückgeführt, d. h. auf eine erhöhte Selektivität des Legierungskatalysators für die direkte Sauerstoffreduktion. Diese konnte auch anhand von Fluoridfreisetzungsmessungen in Abhängigkeit des Potentials nachgewiesen werden und steht in genauem Gegensatz zu ex situ durchgeführten RRDE-Messungen in Schwefelsäure, die eine erhöhte Peroxidbildung am Legierungskatalysator ergaben. Dies unterstreicht die Relevanz brennstoffzellenspezifischer Randbedingungen bei der Auswahl von Materialien und der Untersuchung von Alterungsvorgängen.

Die erhöhte Selektivität des Katalysators wurde auf dieselben Ursachen zurückgeführt, wie die erhöhte Aktivität. Demnach bewirkt eine elektronische Modifikation der Platin-Oberflächenatome eine Verstärkung der Sauerstoffadsorption, so dass die Trennung der O-O-Bindung erleichtert und somit die dissoziative Adsorption bevorzugt wird. Dissoziative Adsorption leitet den direkten Sauerstoffreduktionspfad ein. Darüber hinaus verringert eine schwächere OH-Adsorption die Blockierung der aktiven Sauerstoffreduktionzentren.

Anhand von EDX-Untersuchungen konnte die Auswaschung von Cobalt auf einen stabilen Wert bereits in den ersten Betriebsstunden nachgewiesen werden. Diese führt zu der in der Literatur vielfach beobachteten Ausbildung reiner Platinoberflächenschichten auf einem Partikelkern mit Legierungszusammensetzung. Durch eine Fernwirkung der elektronischen Modifikation über mehrere Atomlagen hinweg ergibt sich die erhöhte katalytische

Aktivität der Oberflächenatome. Anhand von Tafelanalysen konnte nachgewiesen werden, dass die Aktivität des Katalysators über den kompletten Langzeitversuch stabil blieb.

Bei Potentialzyklisierung und hohen anodischen Potentiallimits zeigte der Pt₃Co/C-Katalysator jedoch eine im Vergleich zu Platin verringerte Stabilität. In Korrosionsuntersuchungen konnte dies auf verstärkte Oxidation des Kohlenstoffträgers zurückgeführt werden. Die verbesserte katalytische Aktivität erhöht somit nicht nur die Sauerstoffreduktionsrate, sondern auch die Kohlenstoffoxiderate. Dies verdeutlicht die Notwendigkeit des Einsatzes korrosionsstabilisierter Trägermaterialien, insbesondere bei Verwendung von Legierungskatalysatoren. Darüber hinaus ist die Optimierung der Betriebsstrategie hinsichtlich der Vermeidung korrosiver Bedingungen für die Verwendung hochaktiver Legierungskatalysatoren unerlässlich.

Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen die engen Wechselwirkungen zwischen der Elektrochemie am Katalysatorkorn und den Betriebszuständen im Brennstoffzellensystem. Aus der Analyse grundlegender Degradationsmechanismen Rückschlüsse zur Erhöhung der Lebensdauer automobiler Brennstoffzellensysteme gezogen. Materialtechnische Maßnahmen wie der Einsatz graphitisierter Kohlenstoffträger und von Legierungskatalysatoren ermöglichen eine Verbesserung der Langzeitstabilität. Korrosionsstabilisierte Katalysatorträger verringern die Leistungsdegradation um bis zu 50 %, während durch den Einsatz von Platin-Cobalt-Katalysatoren aufgrund der verringerten Peroxidbildung eine Vervierfachung der Lebensdauer nachgewiesen werden konnte. Zusätzlich zur Auswahl geeigneter Materialien sind betriebsstrategische Maßnahmen notwendig. Insbesondere für den Leerlaufbetrieb, d. h. den elektrisch unbelasteten oder gering belasteten Zustand, ist eine adäquate Betriebsweise unverzichtbar. Der Leerlaufbetrieb mit seinen hohen Kathodenpotentialen stellt in automobilen Fahrzyklen bis zu 50 % der Betriebszeit dar. Vor allem die Absenkung der Leerlaufspannung ermöglicht durch Vermeidung einer Vielzahl von Degradationsmechanismen die Erhöhung der Langzeitstabilität der Kathodenkatalysatorschicht und eine Verlängerung der Lebensdauer.

Zusammengefasst stellen die vorgeschlagenen, auf den Grundlagenversuchen dieser Arbeit basierenden material- und betriebsstrategischen Maßnahmen eine signifikante Verbesserung der Langzeitstabilität von PEM-Brennstoffzellen in Aussicht. Bei Berücksichtigung aller Stellhebel ist ein weiterer Schritt in Richtung der geforderten Betriebszeit von 5500 h und somit der Kommerzialisierung der Brennstoffzellentechnologie für die automobilen Anwendung getan.

1 Einleitung

Brennstoffzellen sind eines der vielversprechendsten alternativen Antriebskonzepte für die automobilen Anwendung. Triebkraft für die Suche nach Alternativen zum heutigen Verbrennungsmotor sind dessen geringer Wirkungsgrad und die unvermeidbaren Emissionen. Infolge der Preisentwicklung auf dem Treibstoffmarkt rückt zudem wieder verstärkt das Bewusstsein in den Vordergrund, dass bei rapide steigender Nachfrage nach Erdöl (von 77 Millionen Barrel/Tag im Jahr 2002 auf geschätzte 120 Millionen Barrel/Tag im Jahr 2030 [1]) die Förderkapazitäten und Ressourcen begrenzt sind [2]. Die Entwicklung alternativer kohlenwasserstoffbasierter Kraftstoffe wie z. B. Bioethanol kann die Abhängigkeit vom Rohölmarkt verringern, jedoch aufgrund des begrenzten biologischen Potentials nicht vollständig aufheben. Hybrid-Antriebskonzepte bieten bereits heute ein Treibstoffesparpotential in städtischen Fahrzyklen. Keiner dieser Ansätze löst jedoch die Problematik der Lärm- und Schadstoffbelastung, die aufgrund des weiter wachsenden Verkehrsaufkommens insbesondere in Ballungszentren zu einem drängenden Problem geworden sind. Die Rußpartikelfilterdebatte, die Einführung von Schadstoffplaketten und die Verhängung erster LKW-Fahrverbote in deutschen Innenstädten zeigen die zunehmende Sensibilisierung von öffentlicher Meinung und Gesetzgebung in Bezug auf verkehrsbedingte Emissionsbelastungen.

Die Brennstoffzelle als Direktwandler von chemischer in elektrische Energie bietet prinzipielle Vorteile hinsichtlich Wirkungsgrad und Emissionen. Verschiedene Technologien für portable, mobile und stationäre Anwendungen befinden sich im Stadium der Forschung bzw. Vorentwicklung, erste Produkte für die netzunabhängige Stromversorgung werden bereits kommerziell angeboten wie z. B. Systeme der Firmen SFC, Voller Energy, Jadoo Power oder des ZSW/UBZM. Für den Einsatz in Kraftfahrzeugen wird die wasserstoffbe-

triebene Polymerelektrolyt-Brennstoffzelle (PEMFC) favorisiert und bereits im Alltagsbetrieb erprobt. Die hohe Effizienz der elektrochemischen Wandlung von Wasserstoff ermöglicht eine Verringerung des Treibstoffverbrauchs im Vergleich zu heutigen verbrennungsmotorischen Antriebskonzepten. Darüber hinaus ist ein Wasserstoff-Brennstoffzellensystem vom Tank zur Straße emissionsfrei und treibhausgasneutral, was insbesondere in städtischen Gebieten zu einer Verringerung der Schadstoff- und Lärmbelastung beiträgt.

Die Verwendung von Wasserstoff als Kraftstoff ist allerdings mit noch ungeklärten Fragestellungen hinsichtlich der Kosten und Energieeffizienz von Herstellung, Speicherung und Verteilung verbunden. Der aktuell wirtschaftlichste Weg der Wasserstoffgewinnung ist die Erdgas-Dampfreformierung [3]. Die Wasserstoffherstellung erfolgt dabei nicht klimaneutral, die Gesamtemission an Schadstoffen wie Kohlenstoffmonoxid oder Stickoxiden ist im Vergleich zum Verbrennungsmotor jedoch drastisch vermindert. Eine zukünftige zentralisierte Wasserstofferzeugung würde darüber hinaus ein Auffangen und Speichern des treibhausaktiven CO₂ ermöglichen (Sequestrierung, d. h. Tiefenspeicherung in Aquiferen, erschöpften Gasfeldern und nicht abbaubaren Kohleflözen [4]). Als Fernziel muss die klimaneutrale und von fossilen Ressourcen unabhängige, d. h. regenerative Erzeugung von Wasserstoff gelten.

Die Technologie für eine Wasserstoffinfrastruktur existiert bereits heute in den großen Verbundnetzen der chemischen Industrie, wie z. B. im Ruhrgebiet. Dessen ungeachtet sind die Investitionskosten für den flächendeckenden Aufbau einer separaten Wasserstoffinfrastruktur beachtlich, da die heutigen, für flüssige Kraftstoffe ausgelegten Verteilersysteme nicht genutzt werden können. Darüber hinaus führt die zu erwartende mittelfristig geringe Marktdurchdringung von Brennstoffzellenantrieben zu sehr hohen fahrzeugspezifischen Infrastrukturkosten [3].

Die hohe Diffusivität und der geringe volumetrische Energiegehalt des Wasserstoffs machen technisch aufwändige und große Hochdruckspeicher an Bord eines Fahrzeugs erforderlich, die kosten- und bauraumtechnisch großen Optimierungsbedarf haben.

Obwohl die grundsätzliche technische Machbarkeit der automobilen Brennstoffzellentechnologie bereits vielfach in der Anwendung demonstriert wird, sind die Lebensdauer-, Leistungs- und Kostenziele, wie sie z. B. durch das amerikanische Energieministerium formuliert wurden [5], in Kombination noch nicht realisierbar. Insbesondere die Lebensdauerproblematik erfordert aufwändige Maßnahmen im Bereich der Systemkomponenten

und der Betriebsstrategie. In Konsequenz können Leistungsdichte- und Kostenanforderungen nicht erfüllt werden. Im Fahrzeug bestehen aufgrund von Umweltfaktoren und durch das Betriebsprofil hohe Anforderungen an Brennstoffzellenstack und –system. Zu nennen sind:

- Betrieb in einem breiten Temperaturbereich, vom Kaltstart bei Temperaturen deutlich unterhalb des Gefrierpunkts bis zu Maximaltemperaturen um aktuell ca. 95 °C zur Gewährleistung der Wärmeabfuhr bei hoher Leistungsabgabe,
- Funktionalität bei stark unter- und übersättigten Bedingungen,
- Betrieb bei hohen elektrochemischen Potentialen und unter schnellen Potentialtransienten und
- eine im Vergleich zu anderen (elektro-) chemischen Reaktoren sehr hohe Lastspreizung bis zu einem Faktor von 200.

Aufgrund dieser komplexen Randbedingungen kann die mindest notwendige kumulierte Lebensdauer von 5000 h mit heutigen Materialien nicht zuverlässig erreicht werden, sondern bewegt sich aktuell im Bereich von 2000 h. Die im Brennstoffzellenbetrieb auftretenden Alterungsvorgänge werden klassisch in drei Kategorien eingeteilt:

- Mechanische Degradation: Der aufgrund von Feuchte- und Temperaturänderungen lokal und zeitlich schwankende Wassergehalt in der Membran-Elektrode-Anordnung (MEA) führt zu Quellen und Schrumpfen der Elektrolytmembran. Dadurch ist diese Zug- und Schubspannungen ausgesetzt [6]. Mechanische Belastung entsteht zudem durch Druckdifferenzen zwischen den Reaktionsräumen und durch ungleichmäßige Kompression im Stack. Diese Belastungen können insbesondere im Randbereich der MEA zu einer Schädigung der Membran führen, da die hier verlaufende Dichtung eine starre Fixierung darstellt [7]. Der mechanischen Überbeanspruchung kann durch dimensionsstabile Membranen (z. B. durch kovalent/ionische Verknüpfung [8] oder PTFE-Verstärkung [9]) und durch ein geeignetes Randkonzept entgegengewirkt werden [10].
- Physikalisch-chemische Degradation: Bei der Reduktion von Sauerstoff können radikalische Sauerstoffspezies wie das Hydroxylradikal $\cdot\text{OH}$ entstehen, das die Membran und Elektroden schädigt [11]. Die radikalinduzierte Zersetzung des Ionomers führt zur Ausdünnung der Membran und letztendlich zur Bildung kleiner Löcher. Wachstum dieser Löcher führt zum Kurzschließen der Reaktionsräume und schließlich zum Ausfall der Zelle. Weitere Degradationserscheinungen wie der Verlust an Kataly-

satoroberfläche durch Agglomerations- und Sintervorgänge führen zur Leistungsabnahme im Zellbetrieb.

- Thermische Degradation: Lokal unzureichende Kühlung, lokal sehr hohe Stromdichten oder die Rekombinationshitze von Wasserstoff und Sauerstoff im Bereich von Membrandefekten können im Brennstoffzellenbetrieb zu einem starken lokalen Temperaturanstieg führen. Wird hierbei der Glaspunkt der Elektrolytmembran erreicht, besteht aufgrund der verringerten mechanischen Stabilität die Gefahr der Zerstörung der Membran. Hohe Temperaturen beschleunigen zudem thermisch aktivierte Alterungsprozesse.

Aufgrund der engen Wechselwirkungen zwischen den Degradationsarten ist die obige Einteilung nur formal gültig und eine eindeutige Zuordnung von Ursache und Wirkung oft nicht möglich. So führt die Ausdünnung der Membran infolge chemischen Radikalangriffs zu einer strukturell geschwächten Membran, die aufgrund mechanischer Überlastung lokal versagt. Der thermische Effekt der direkten Rekombination von Wasserstoff und Sauerstoff im Bereich des gebildeten Loches führt zusammen mit mechanischen Belastungen zu schnellem Lochwachstum und letztendlich zum Ausfall der MEA.

Physikalisch-chemische Degradationsvorgänge sind in heutigen PEM-Brennstoffzellen der Hauptgrund für Leistungsabnahme und begrenzte Lebensdauer. Ziel dieser Arbeit ist es, Ursachen, Mechanismen und Abhängigkeiten der physikalisch-chemischen Degradationsvorgänge zu identifizieren und Maßnahmen zur Verbesserung der Langzeitstabilität von PEM-Brennstoffzellen aufzuzeigen. Im Fokus der Arbeit liegt hierbei die Kathoden-Katalysatorschicht, die sich als Ort wesentlicher Alterungsvorgänge und als Quelle schädlicher Reaktionsprodukte identifiziert wurde. Die Membran wird dementsprechend nur insoweit betrachtet, als dass sie Angriffsort peroxidischer Spezies ist und das Ausmaß der Schädigung eine Beurteilung der Bildung schädlicher Reaktionsprodukte in der Kathoden-Katalysatorschicht erlaubt.

Die Untersuchungen sollten unter für die PEM-Brennstoffzelle relevanten Bedingungen durchgeführt werden, das bedeutet insbesondere das Vorhandensein eines Festelektrolyten und das gleichzeitige Vorliegen von Wasser in Flüssig- und Dampfphase. Aus diesem Grund wurden die Experimente bevorzugt in situ, d. h. an Membran-Elektrode-Einheiten durchgeführt.

In den vorstehenden Abschnitten wurden Anwendungsbeispiele der PEM-Brennstoffzellentechnologie in automobilen Systemen eingeführt. Anforderungen und offene tech-

nische Probleme wurden diskutiert und daraus Gegenstand und Ziel der vorliegenden Arbeit abgeleitet. Kapitel 2 behandelt die theoretischen Grundlagen der Brennstoffzelle und der darin ablaufenden Prozesse. Der Stand der Wissenschaft zur Sauerstoffreduktion an Platin, zu relevanten Degradationsvorgängen der Membran und zur Oxidation des Kohlenstoffträgers wird aufgezeigt. Die angewandten Messmethoden werden in Kapitel 3 erläutert. Die Ergebnisse der Arbeit werden in Kapitel 4 dargestellt und diskutiert. Dabei behandelt Abschnitt 4.1 die im Brennstoffzellenbetrieb maßgeblichen Degradationsmechanismen, deren Identifikation anhand von Dauerläufen mit umfassenden Zwischenuntersuchungen erfolgte. Darauf aufbauend werden die Ergebnisse spezifischer Testprotokolle vorgestellt, die zur näheren Untersuchung der Oxidation des Kohlenstoffträgers (Abschnitt 4.2) und der Platinagglomeration (Abschnitt 4.3) dienen. Der Ergebnisteil schließt mit der Diskussion der mit Legierungskatalysatoren erzielten Resultate (Abschnitt 4.4). In Kapitel 5 werden Schlussfolgerungen aus den gewonnenen Erkenntnissen sowohl hinsichtlich Betriebsstrategie als auch hinsichtlich Materialauswahl gezogen und ein Ausblick auf den weiteren Entwicklungsbedarf der Brennstoffzellentechnologie gegeben.

2 Grundlagen

2.1 Historie

Bereits in den 1830-er Jahren experimentierte der deutsche Chemiker Christian F. Schönbein (1799-1868) an der Universität Basel mit Sauerstoffelektroden. Nach enger Zusammenarbeit mit William Grove (1811-1896) publizierte dieser im Jahr 1839 eine Arbeit zur elektrochemischen Spannungsreihe. Im Nachwort beschreibt Grove seine Versuche zur Erzeugung elektrischer Energie mittels Umsetzung von Wasserstoff und Sauerstoff an Platinblechen in angesäuertem Wasser [12]. Diese „Gasbatterie“ wird gemeinhin als Geburtsstunde der Brennstoffzelle angesehen. Mangels geeigneter Materialien und aufgrund der rasanten Fortschritte von Dampfmaschine und Verbrennungsmotor konnte die Brennstoffzellentechnologie lange keine technische Bedeutung erlangen. Erst mit der aufkommenden Raumfahrt in den fünfziger und sechziger Jahren des vergangenen Jahrhunderts nahmen die Entwicklungsanstrengungen auf dem Gebiet der Wasserstoff-Luft-Elemente wieder zu. Die alkalische Brennstoffzelle (Alcaline Fuel Cell, AFC), und insbesondere die phosphorsaure Brennstoffzelle (Phosphoric Acid Fuel Cell, PAFC) erreichten bis in die frühen 1990-er Jahre einen hohen Entwicklungsstand für Anwendungen in der dezentralen Energieversorgung (z. B. IFC Pt25TM) [13], [14]. Hohe Investitionskosten verhinderten jedoch eine Kommerzialisierung. Nach der Verwendung chemisch wenig resistenter Polystyrol-Polymerelektrolytmembranen bei den Gemini-Missionen in den 1960-er Jahren [15] ermöglichte erst die Entwicklung chemisch stabiler und hoch leitfähiger Ionomermaterialien (beginnend mit Nafion®, 1962 [16]) die Entwicklung der PEM-Niedertemperaturtechnologie. Insbesondere die automobiler Anwendung rückte in den Vordergrund des Forschungsinteresses. Seit der Vorstellung des Daimler-Benz NECAR 1-

Fahrzeugs im Jahre 1994 wurde die technische Entwicklung in mehreren Konzeptfahrzeugen demonstriert: Die nachfolgenden NECAR-Fahrzeuge und Chrysler-Brennstoffzellenfahrzeuge zeichneten sich durch kontinuierlich verbesserte volumetrische und gravimetrische Leistungsdichte aus und zeigten unterschiedliche Möglichkeiten der Treibstoffversorgung auf (Methanolreformierung, flüssiger Wasserstoff, Druckwasserstoff, Natrium-Borhydrid). Seit 2003 betreibt DaimlerChrysler eine Pkw- und Busflotte mit insgesamt 100 Fahrzeugen im Praxistest. 2005 wurde das Forschungsfahrzeug F600 „Hygenius“ vorgestellt, das zukunftsweisende Brennstoffzellenkonzepte wie z. B. metallische Bipolarplatten verwirklicht.

Neben den bereits angesprochenen alkalischen, phosphorsauren und Polymerelektrolyt-Brennstoffzellen existieren eine Reihe weiterer Brennstoffzellentypen. Diese sind die Direktmethanol-Brennstoffzelle (Direct Methanol Fuel Cell, DMFC, eine mit flüssigem oder gasförmigem Methanol betriebene PEMFC), die Karbonatschmelze-Brennstoffzelle (Molten Carbonate Fuel Cell, MCFC) und die Festoxid-Brennstoffzelle (Solid Oxide Fuel Cell, SOFC). Die verschiedenen Typen lassen sich einteilen hinsichtlich des Elektrolyts (Protonenleiter fest/flüssig, Hydroxidionenleiter, Sauerstoffionenleiter oder Karbonationenleiter), der Betriebstemperatur (Niedertemperatur $<100\text{ °C}$, Mitteltemperatur ca. 200 °C und Hochtemperatur $>500\text{-}1000\text{ °C}$) und des Brennstoffes (Wasserstoff, Reformat, Methanol oder Ergas) [17].

2.2 Aufbau und Funktion der PEM-Brennstoffzelle

Die wesentlichen Bestandteile der PEM-Brennstoffzelle sind die Festelektrolytmembran, die beidseitigen Gasdiffusionselektroden und die Abschlussplatten mit Gasversorgungskanälen. Membran und Elektroden werden im Allgemeinen als Membran-Elektrode-Anordnung (Membrane Electrode Assembly, MEA) bezeichnet, die Kombination mit den Abschlussplatten ergibt eine Einzelzelle. Werden die Abschlussplatten als Bipolarplatten ausgelegt und beidseitig mit Strömungskanälen für Brennstoff bzw. Luft versehen, kann eine beliebige Anzahl von Einzelzellen zu Zellstapeln höherer Spannung und Leistung zusammengesetzt werden, die als Brennstoffzellenstack bezeichnet werden.

Die Ionomermembran ist ein protonenleitender Festelektrolyt und stellt den ionischen Kontakt zwischen den Elektroden her. Sie trennt zudem den anoden- und kathodenseitigen Reaktionsraum gasdicht ab, so dass keine direkte chemische Rekombination der Reaktan-

den möglich ist. Polymerelektrolytmembranen müssen neben ausreichender Stabilität eine hohe Leitfähigkeit und hohen Wasserrückhalt bei gleichzeitig geringer Gaspermeabilität aufweisen. Die nach Stand der Technik verwendeten Membranen basieren auf Nafion®-Derivaten. Diese Protonenleiter besitzen eine chemisch und thermisch sehr stabile Polytetrafluorethylen-Hauptkette, an der je nach Ionomertyp in unterschiedlichen Abständen Perfluoralkyl-Seitenketten angehängt sind (Perfluorvinyl im Falle von Nafion®) [16]. Endständige Sulfonsäuregruppen an den Seitenketten dienen als Festionen. Durch Wasseraufnahme werden die Sulfonsäuregruppen hydratisiert und es findet eine Nanoseparation der unverträglichen hydrophoben und hydrophilen Ionomerphasen statt [18]. Dadurch bildet sich die spezielle Struktur von Ionenclustern aus, die über Kanäle verbunden sind (Cluster-Network-Modell nach Hsu und Gierke [19], [20]). Der Protonentransport in den Clusterräumen erfolgt durch strukturelle Wanderung hydratisierter Oxoniumionen ähnlich dem Grotthuss-Modell der Tunnelung von Protonen [21], [22]. Sowohl zur Clusterbildung als auch für den Protonentransportmechanismus selbst ist das Vorhandensein von Wasser Voraussetzung. Darin liegt die Ursache der starken Abhängigkeit der Membranleitfähigkeit vom Wassergehalt und damit der Sensitivität der PEM-Brennstoffzelle gegenüber Betriebstemperatur und Befeuchtung [23]. Die strukturelle Ausbildung des Cluster-Kanal-Netzwerkes und damit die Leitfähigkeit in Abhängigkeit des Wassergehalts lassen sich anhand eines Perkulationsmodells beschreiben [20], der Ionentransport in den Poren anhand eines Dusty-Fluid-Modells [24].

Die Gasdiffusionselektroden setzen sich aus Katalysator- und Gasdiffusionsschicht zusammen. Die Katalysatorschicht stellt als Reaktionszone von Wasserstoff auf der Anode und Sauerstoff auf der Kathode die Schnittstelle zwischen ionisch leitender Phase, elektrisch leitender Phase und Gasphase dar (aus diesem Grund häufig nicht ganz korrekt als Dreiphasengrenze bezeichnet). Als Katalysator dient normalerweise Platin, das zur Vergrößerung der aktiven Fläche auf einem Kohlenstoffträger dispergiert ist. Dieser Träger stellt die elektrisch leitende Phase dar. Die Platin-Kohlenstoff-Partikel sind der Modellvorstellung nach von einem dünnen Ionomerfilm bedeckt, der die ionisch leitende Phase darstellt und in dem sich der Sauerstoff der Gasphase löst [25], [26]. Die Platin/Kohlenstoff/Ionomer-Agglomerate bilden die Porenstruktur der Katalysatorschicht, über die der Transport der Edukte und Produkte erfolgt. Die angrenzenden Gasdiffusionslagen dienen der gleichmäßigen Versorgung der Katalysatorschicht mit Reaktionsgasen, dem gesteuerten Rückhalt und Abtransport des Reaktionswassers („Wassermanagement“) [27]-[29] und der mechanischen Stabilisierung der Elektroden. Die Gasdiffusionslagen

bestehen aus kohlenstoffbasierten Papieren, Geweben oder Vliesen, die mit einer mehr oder weniger hydrophoben Rußschicht als Mikrodiffusionslage versehen sind.

Die je nach Stackkonzept als Mono- oder Bipolarplatten ausgelegten Trennplatten aus Graphit, Graphit-Komposit oder Metall schließen die Zelle ab und dienen der Leitung des elektrischen Stroms. Über eine Kanalstruktur (Flowfield) werden die Reaktionsmedien zugeführt und das Produktwasser abtransportiert.

In der Brennstoffzelle laufen die Reaktionen nach Gleichungen (2-1) und (2-2) ab. An der Anode wird Wasserstoff unter Elektronenabgabe zu Protonen oxidiert (Hydrogen Oxidation Reaction, HOR). Die entstehenden Protonen migrieren durch die Membran zur Kathode, die Elektronen können an der Anode (Minuspol) abgegriffen werden und fließen gemäß des treibenden Potentialgefälles unter Verrichtung elektrischer Arbeit über einen äußeren Stromkreis zur Kathode. An der Kathode wird Sauerstoff mit den aus der Wasserstoffoxidation stammenden Protonen und Elektronen zu Wasser reduziert (Oxygen Reduction Reaction, ORR).



φ_{00} bezeichnet das Standardreduktionspotential der Halbzellenreaktionen.

2.3 Thermodynamik und Kinetik der Brennstoffzellenreaktionen

Die Standardbildungsenthalpie ΔH^0 der Reaktion von Wasserstoff mit Sauerstoff beträgt -285,83 kJ/mol mit der üblichen Annahme, dass das Reaktionswasser im flüssigen Aggregatzustand entsteht. Unter Berücksichtigung der entsprechenden Standardbildungsentropien S_j^0 von Wasserstoff, Sauerstoff und Wasser ergibt sich die freie Enthalpie ΔG^0 der Brennstoffzellenreaktion zu -237,13 kJ/mol.

Bei offenem äußeren Stromkreis laufen die Halbzellenreaktionen (2-1) und (2-2) bis zur Gleichgewichtseinstellung ab, d. h. bis sich die elektrochemischen Potentiale der jeweiligen Elektroden- und Elektrolytphase durch Aufbau einer elektrostatischen Potentialdifferenz im Gleichgewicht befinden. Nach Gleichung (2-3) bzw. (2-4) berechnet sich die reversible Zellspannung U_{rev} des H₂/O₂-Elements bei Standardbedingungen zu 1,229 V.

$$U_{rev} = \varphi_{00,ORR} - \varphi_{00,HOR} \quad (2-3)$$

$$U_{rev} = -\frac{\Delta G^0}{nF} = -\frac{\Delta H^0 - T\Delta S^0}{nF} \quad (2-4)$$

n bezeichnet die Anzahl der pro Formelumsatz übertragenen Elektronen, T die absolute Temperatur und F die Faraday-Konstante.

Die Temperaturabhängigkeit der Zellspannung berechnet sich nach Gleichung (2-5) bei Standardbedingungen und bei Bildung flüssigen Wassers zu $-0,85 \text{ mV/K}$. In der Realität wird die thermodynamische Abhängigkeit der Zellspannung überlagert durch die mit der Temperatur zunehmende Reaktionsgeschwindigkeit bzw. abnehmende Sauerstofflöslichkeit im Ionomer. Die Abhängigkeit der Zellspannung vom Sauerstoffpartialdruck ergibt sich nach (2-6) zu $+44 \text{ mV/dec}$ ($25 \text{ }^\circ\text{C}$), d. h. eine Druckerhöhung von Umgebungsdruck auf für Brennstoffzellensysteme typische Maximaldrücke von ca. 3 bar (absolut) resultiert bei trockener Luft in einem thermodynamischen Spannungsgewinn von 21 mV. Elektrochemisch betrachtet bedeutet eine Druckerhöhung eine Erhöhung der Reaktandenaktivität, die entsprechend auch für das Halbzellenpotential φ_0 durch die Nernst-Gleichung (2-7) beschrieben werden kann. Im realen Brennstoffzellenbetrieb ist der Konzentrations-effekt aufgrund des vom Gesamtdruck unabhängigen Wasserdampfpartialdrucks zusätzlich erhöht, und zwar umso mehr, je höher die Taupunktstemperatur ist.

$$\left(\frac{\partial U_{rev}}{\partial T}\right)_p = \frac{\partial}{\partial T}\left(-\frac{\Delta G}{nF}\right)_p = \frac{\Delta S_{p,T}}{nF} \quad (2-5)$$

$$\left(\frac{\partial U_{rev}}{\partial p}\right)_T = -\frac{1}{nF}\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial p}\right)_T = -\frac{\Delta V}{nF} = -\frac{\Delta nRT}{nFp} \quad (2-6)$$

$$\varphi = \varphi_{00} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{ox}^v}{a_{red}^v} \quad (2-7)$$

ν bezeichnet die stöchiometrischen Koeffizienten, z die Durchtrittswertigkeit.

Die nach obigen Formeln berechnete theoretische Klemmenruhespannung (Open Circuit Voltage, OCV) von 1,229 V wird in der Realität nicht erreicht. Grund sind elektrische Fehlschlüsse und Mischpotentialausbildung an der Kathode. Diese ergibt sich aus der Kombination der Sauerstoffreduktion und der unerwünschten Oxidationsreaktionen des Kohlenstoffträgers, des Platins (Oxidschichtbildung und Platinauflösung), organischer Verunreinigungen und des Wasserstoffs, der von der Anode über die Membran permeiert.

Im stationären Zustand dominiert der Einfluss der Wasserstoffoxidation und andere Vorgänge können vernachlässigt werden. Der Wasserstoffdurchbruch über die Membran ist eine Funktion von Temperatur, relativer Feuchte, Wasserstoffpartialdruck und Membranmaterial. Bei realistischen Betriebsbedingungen (80 °C, 2 bar absolut) ergibt sich für Nafion® 111-basierte MEAs ein Wasserstoffdurchbruch von 0,025 ml/(min·cm²), entsprechend einem Oxidationsstrom von 3,6 mA/cm². Das theoretische Ruhepotential von 1,222 V erniedrigt sich hierdurch auf die auch experimentell typischerweise gemessenen 0,970 V (bei Annahme einer Austauschstromdichte von 10⁻⁹ A/cm² [30] und einer aktiven Fläche von 250 m²/g_{Pt}).

Bei geschlossenem äußeren Stromkreis fließen die Elektronen gemäß des treibenden Potentialgefälles von der Anode zur Kathode. Je nach äußerem Widerstand werden die Elektroden in dem Maße anodisch bzw. kathodisch polarisiert, dass der erforderliche Stoffumsatz erreicht wird. Die Polarisation der Elektroden ist in den inneren Widerständen der Brennstoffzelle begründet, die durch Überspannungen überwunden werden müssen. Diese bewirken den für die Brennstoffzelle typischen nichtlinearen Zusammenhang zwischen Strom und Spannung, der durch die Polarisationskurve beschrieben wird (Abb. 2-1).

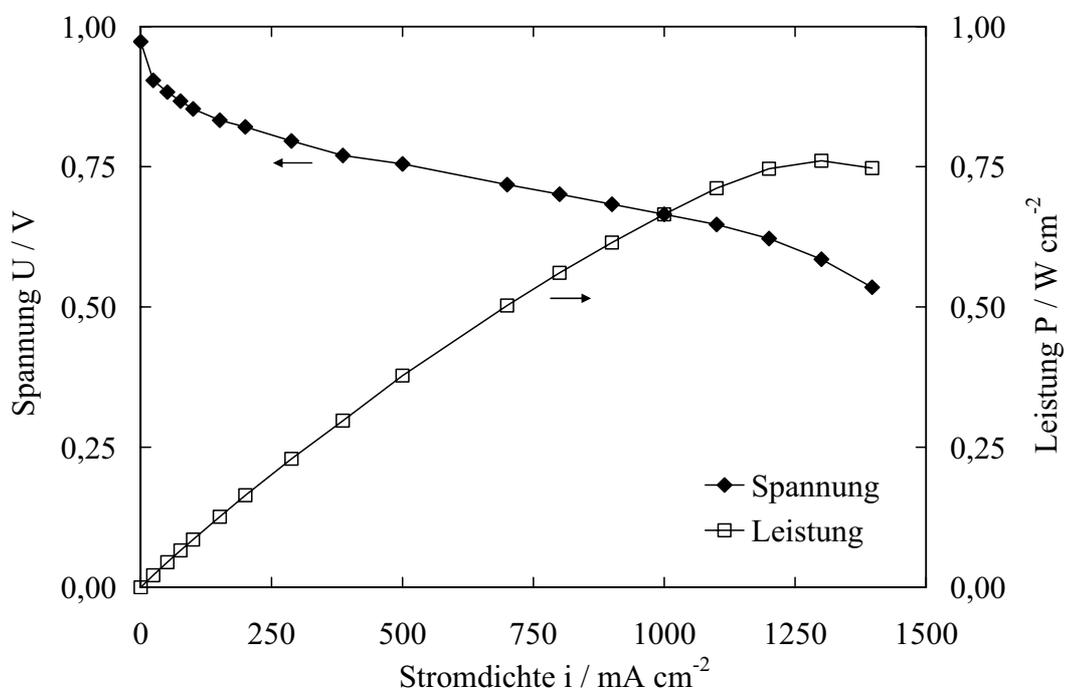


Abb. 2-1: Spannungs- und Leistungskennlinie einer H₂-Luft-Brennstoffzelle.

In Wasserstoff-Luft-Brennstoffzellen haben Durchtritts-, Diffusions- und Ohmsche Verluste einen nennenswerten Anteil an der Gesamtüberspannung. Als Durchtrittsüberspannung wird die potentialabhängige Aktivierungsenergie bezeichnet, welche für den Ladungsdurchtritt durch die elektrolytische Doppelschicht beim Ladungsübergang zwischen Elektrode und Elektrolyt notwendig ist. Mit der Vorstellung der Theorie des aktivierten Komplexes ergibt sich die Butler-Volmer-Gleichung (2-8) zur Beschreibung des Zusammenhangs zwischen Stromdichte i und Durchtrittsüberspannung η_D an einer Elektrode [31].

$$i = i_0 ECA \left[\exp\left(\alpha \frac{zF}{RT} \eta_D\right) - \exp\left(- (1-\alpha) \frac{zF}{RT} \eta_D\right) \right] \quad (2-8)$$

i_0 ist die Austauschstromdichte, ECA die Katalysatorfläche und α der Durchtrittsfaktor.

Da die Oxidation des Wasserstoffs an Platin sehr viel leichter abläuft, als die Reduktion des Sauerstoffs (Verhältnis der Austauschstromdichten Faktor 10^6 [32]), können die Anoden- gegenüber den Kathodenüberspannungen vernachlässigt werden. Des Weiteren ist der anodische Ast der Butler-Volmer-Gleichung für die Kathodenreaktion aufgrund der Trägheit der Sauerstoffreduktion nicht relevant. Es lässt sich der vereinfachte Tafel-Ansatz (2-9) ableiten [33], der das Verhalten von H_2/O_2 -betriebenen Brennstoffzellen im Potentialbereich bis ca. 850 mV (so genannter Tafelbereich) hinreichend genau beschreibt. In der Elektrochemie wird der Ansatz in Form der empirischen Tafelgleichung (2-10) zur Bestimmung kinetischer Parameter herangezogen (vgl. Kapitel 3.2.2).

$$\eta_D = \frac{2,3RT}{(1-\alpha)nF} \log(i_0 ECA) - \frac{2,3RT}{(1-\alpha)nF} |i| \quad \text{für } i < 0 \quad (2-9)$$

$$U = U_0 - b \log i - iR_{spez}, \quad U_0 = U_{rev} + b \log(i_0 ECA) \quad (2-10)$$

b bezeichnet die Tafelsteigung, U_0 das Ruhepotential. Die Tatsache, dass sich die kathodenseitige Durchtrittsreaktion durch einen Tafelansatz beschreiben lässt, kennzeichnet sie als eine vollständig irreversible Reaktion. Da die Sauerstoffreduktion erst bei hohen Überspannungen mit nennenswertem Stoffumsatz abläuft, stellt der kathodenseitige Ladungsdurchtritt den größten inneren Verlust im normalen Brennstoffzellenbetrieb dar. In Kapitel 4.4 wird im Rahmen der Lebensdauerbetrachtung alternativer Katalysatormaterialien eine Möglichkeit der Verringerung der Durchtrittsüberspannung aufgezeigt.

Die Diffusionsüberspannung resultiert aus dem Absinken der Reaktandenkonzentration an der Elektrodenoberfläche, bedingt durch eine bei hohen Stromdichten im Vergleich zur Reaktionsrate langsame Nachdiffusion der reagierenden Stoffe. Ausgehend von der Modellvorstellung einer endlichen Diffusionsschicht, wie sie in PEM-Brennstoffzellen durch die Ionomerfilm- bzw. Katalysatorschichtdicke gegeben ist, und bei Annahme Fick'scher Diffusion erhält man aus der Nernst-Gleichung den Zusammenhang (2-11)

$$\eta_d = \frac{RT}{nF} \sum v_j \ln \left(1 - \frac{i}{i_{lim}} \right), \quad i_{lim} = nFD_j \frac{c_j}{d_N} \quad (2-11)$$

mit der Grenzstromdichte i_{lim} , der Dicke der Nernstschen Diffusionsschicht d_N und der ungestörten Bulk-Konzentration c_j [34].

Im Brennstoffzellenbetrieb führt insbesondere die Stofftransportlimitierung der Kathode zu Leistungsverlusten, nämlich die gehemmte Diffusion von Sauerstoff in Luftstickstoff und im Reaktionswasser. Unter den trockenen automobilen Betriebsbedingungen ist ein Abknicken der Kennlinie durch leistungslimitierende Diffusionshemmung allerdings nur bei sehr niedrigen Temperaturen feststellbar, wenn viel Wasser in der Flüssigphase vorliegt.

Die ohmschen Verluste setzen sich zusammen aus dem ionischen Membranwiderstand, den elektronischen und ionischen Widerständen der Katalysatorschicht, dem elektronischen Widerstand der Diffusionsschichten und ionischen und elektronischen Kontaktwiderständen zwischen den einzelnen Schichten. Der dominierende Anteil der ohmschen Verluste wird durch die Ionomerphase in Membran und Katalysatorschicht verursacht. Die nach Stand der Technik eingesetzten Membranen sind deshalb zur Minimierung des Widerstandes sehr dünn ($\leq 30 \mu\text{m}$).

Zur physikalischen Modellierung der Luftpolarisationskurve werden die aufgeführten Überspannungen kombiniert (2-12). Darüber hinaus finden sich in der Literatur weitere, empirisch begründete Formeln zur Beschreibung von U_i -Kennlinien ((2-13) und (2-14)) [35], [36].

$$U = U_0 - b \log \left(\frac{i}{i_0} \right) - iR_{spez} + m \ln \left(1 - \frac{i}{i_{lim}} \right) \quad (2-12)$$

$$U = U_0 - b \log \left(\frac{i}{i_0} \right) - iR_{spez} - m \exp \left(n \frac{i}{i_{lim}} \right) \quad (2-13)$$

$$U = U_0 - b \log\left(\frac{i}{i_0}\right) - iR_{spez} - m \operatorname{arctanh}\left(n \frac{i}{i_{lim}}\right) \quad (2-14)$$

Die aufgeführten Gleichungen werden in Kapitel 4 zur Beschreibung der Luftpolarisationskurven herangezogen.

2.4 Platin als Katalysatormaterial

Dieser Abschnitt behandelt die morphologischen und katalytischen Eigenschaften des Platins und stellt die Grundlagen der katalytischen Umsetzung von Wasserstoff und Sauerstoff an der Platinoberfläche vor.

Brennstoffzellen für die automobiler Anwendung müssen bei Temperaturen von ca. -25 bis 95 °C funktionieren und dabei hohe Leistungsdichte- und Wirkungsgradanforderungen erfüllen. Platin ist das einzige heute bekannte Katalysatormaterial, das in der sauren Festelektrolytumgebung bei niedrigen Temperaturen und Drücken eine ausreichende Aktivität und Stabilität besitzt. Nach dem Stand der Technik wird es deshalb für die Katalyse sowohl der Sauerstoffreduktion als auch der Wasserstoffoxidation eingesetzt.

Platin ist ein Übergangsmetall der achten Nebengruppe mit der elektronischen Konfiguration $[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^9 6s^1$, d. h. ein s-Elektron wird in das d Orbital umgebaut. Die hohe katalytische Aktivität beruht auf dem freien d_{z^2} -Valenzzustand, in den Adsorbatelektronen aufgenommen werden können.

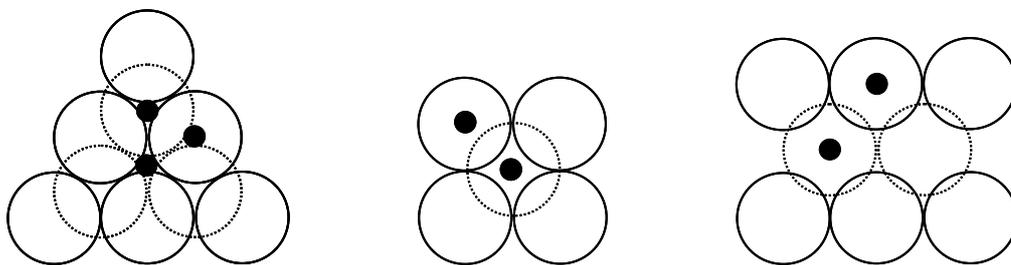


Abb. 2-2: Niederindizierte Flächen des Platins. Von links nach rechts: Pt(111), Pt(100), Pt(110). Die durchgezogenen Linien stellen die Atome der ersten Atomlage dar, die gestrichelten Linien die Atome der zweiten Atomlage. Die schwarzen Punkte kennzeichnen mögliche Adsorptionszentren.

Platin besitzt ein kubisch flächenzentriertes (kfz) Raumgitter mit einer Gitterkonstante von 0,3937 nm und einem Netzebenenabstand von 0,2777 nm für nanodisperse Partikel [37]. Als niederindizierte Ebenen existieren Pt(111), (100) und (110) mit Pt(111) als der dichtest gepackten Ebene (Abb. 2-2). Durch die Stapelfolge ABCABC ergeben sich die in der Abbildung dargestellten Adsorptionszentren. Wasserstoff und Sauerstoff adsorbieren bevorzugt in den Tetraeder- bzw. Oktaederlücken der ersten Atomlage, d. h. an denselben aktiven Zentren [38]-[42].

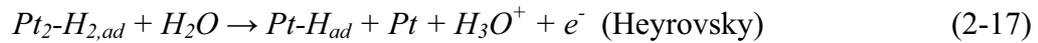
Aus Kosten- und Bauraumgründen ist eine hohe Leistungsdichte bei geringem Edelmetalleinsatz notwendig. Da sich die effektive Aktivität eines Katalysators aus dem Produkt von intrinsischer Aktivität und der Größe der katalytisch aktiven Oberfläche ergibt, wird Platin üblicherweise in Form nanodisperser Partikel auf einem Trägermaterial aufgebracht. So lassen sich in Gasdiffusionselektroden Platinoberflächen von ca. 70 m²/g bei Platin-Partikelgrößen von durchschnittlich 3-4 nm realisieren. Dies ermöglicht geringe Gesamtbelastungen im Bereich 0,5 mg/cm² bzw. 0,6 g/kW.

Die thermodynamisch günstigste Form von Nanokristalliten sind sphärische Partikel. Kristallographisch wird dieser Zustand am besten durch Kubo-Oktaeder angenähert, die sich aus (111)- und (100)-Oberflächen zusammensetzen. Durch Belegung der niedrig-indizierten Oberflächenebenen mit unvollständigen Atomlagen entstehen so genannte B₅-Kubo-Oktaeder, die nahezu kugelförmige Gestalt besitzen [43].

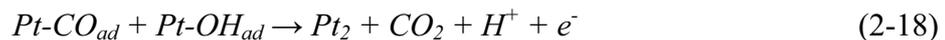
2.4.1 Wasserstoffoxidation

Im Folgenden werden die wichtigsten Grundlagen der Oxidation von Wasserstoff an Platin aufgeführt. Die Unterpotentialabscheidung von Wasserstoff wird im Detail in Kapitel 3.2.1 behandelt.

Antransport und Adsorption des Wasserstoffs durch die elektrolytische Doppelschicht stellen den geschwindigkeitslimitierenden Schritt der Wasserstoffoxidation dar. Die Adsorption erfolgt molekular, wobei bei für elektrochemische Systeme relevanten Temperaturen ein spontaner Zerfall in zwei chemisorbierte Wasserstoffatome stattfindet (Tafel-Reaktion (2-15)) [41]. In der nachfolgenden Volmer-Durchtrittsreaktion wird der atomar adsorbierte Wasserstoff ionisiert und hydratisiert (2-16). Nach Heyrovsky kann die Oxidation auch direkt am molekular adsorbierten Wasserstoff ansetzen. Dabei entstehen ein Proton und atomar adsorbierter Wasserstoff gemäß Gleichung (2-17).



Kohlenstoff weist keine Aktivität für die Wasserstoffoxidation auf [44]. Da Verunreinigungen an denselben aktiven Platinzentren adsorbieren wie Wasserstoff, ist eine gewisse Struktursensitivität der Wasserstoffoxidation vorhanden [45]. Insbesondere Kohlenstoffmonoxid wirkt als starkes Katalysatorgift. Aufgrund der Relevanz für spätere Experimente und Degradationsmechanismen wird hier kurz auf die Mechanismen von CO-Adsorption und -Oxidation eingegangen. Kohlenmonoxid adsorbiert an denselben aktiven Zentren, an denen die Oxidation des Wasserstoffs stattfindet. Dies führt bei reinen Platinelektroden zu einer Blockierung der Reaktionszentren und zu einer CO-belegungsgradabhängigen Limitierung der Wasserstoffoxidation [46]. Aufgrund der hohen Adsorptionswärme an Platin ist bei den üblichen Betriebstemperaturen von PEM-Brennstoffzellen eine Desorption unwahrscheinlich, so dass Kohlenmonoxid quasi zu einer irreversiblen Vergiftung führt. Erst bei Potentialen oberhalb ca. 0,3 V kann CO in Anwesenheit von OH_{ad} -Spezies nach Gleichung (2-18) durch elektrochemische Reaktion zu CO_2 oxidativ entfernt werden [47].



Das Gleichgewichtspotential der CO-Oxidation ist dabei stark vom Grad der Belegung abhängig und verschiebt sich mit zunehmender Vergiftung der Elektrode zu höheren Potentialen (Abb. 2-3). Dies erklärt sich durch die stärkere Blockierung benachbarter Adsorptionszentren durch CO, die somit nicht mehr für die OH-Adsorption zur Verfügung stehen.

Durch den Einsatz von PtRu-Legierungen kann die CO-Toleranz der Anode erhöht werden. An Ruthenium findet zum einen die Dissoziation von Wasser bereits bei geringeren Potentialen als an Platin statt und ermöglicht Reaktion (2-18), zum anderen wird das Energieniveau der Platin-d-Valenzen erniedrigt, so dass CO weniger stark adsorbiert und die katalytisch aktiven Zentren mit höherer Wahrscheinlichkeit unbesetzt bleiben [48]. Typische Legierungszusammensetzungen sind Pt:Ru-Molverhältnisse zwischen 3:1 und 1:1 [49].

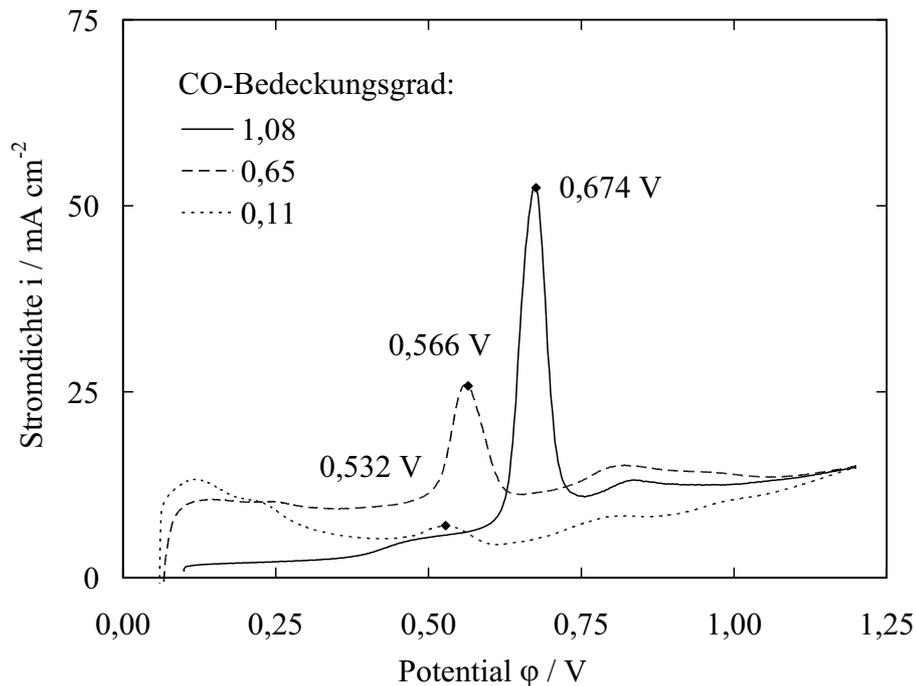


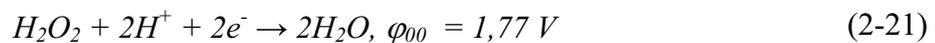
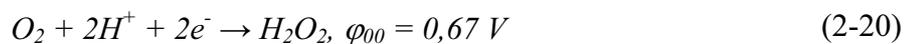
Abb. 2-3: CO-Oxidationspeak an Pt/C-Elektroden in Abhängigkeit des CO-Bedeckungsgrades. Die Peaks sind mit der Lage der Potentialmaxima beschriftet.

2.4.2 Sauerstoffreduktion und Bildung von Wasserstoffperoxid

Trotz intensiver Forschung ist der genaue Ablauf der Sauerstoffreduktionsreaktion nicht vollständig geklärt. Grundlegende Untersuchungen zur Kinetik und den Reaktionspfaden werden mit der rotierenden Scheibenelektrode mit Ring (Rotating Ring Disk Elektrode, RRDE) in flüssigen Elektrolyten durchgeführt. Diese Technik ermöglicht die Messung der kinetischen Ströme der Sauerstoffreduktion an der Scheibenelektrode und den Nachweis der dabei entstehenden Reaktionsprodukte (insbesondere Wasserstoffperoxid) an der auf 1,2 V potentiostatierten Ringelektrode. Die Aussagekraft der Messmethode ist dadurch begrenzt, dass nur Zwischenprodukte nachgewiesen werden können, die von der Scheibenelektrode desorbieren. Somit ist eine detailmechanistische Analyse des Reaktionspfads im Allgemeinen nicht möglich [50]. Erkenntnisse über die genauen Vorgänge an der Elektrodenoberfläche können über spektroskopische Untersuchungen wie z. B. EELS, UPS, XPS oder AES an Platinoberflächen im Hochvakuum erhalten werden. Eine realistische Nachstellung der Elektrode-Elektrolyt-Phasengrenze mit elektrolytischer Doppelschicht ist jedoch nicht möglich, d. h. der Einfluss adsorbierter Spezies

(insbesondere Wasser) und des elektrischen Feldes kann nicht berücksichtigt werden. In den letzten Jahren wurden mittels molekulardynamischer Simulation Aussagen über energetisch günstigste Reaktionspfade und –zwischenprodukte erhalten.

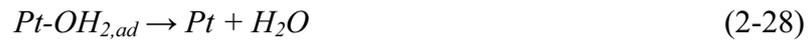
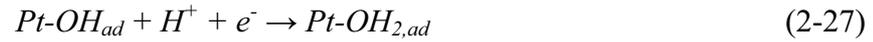
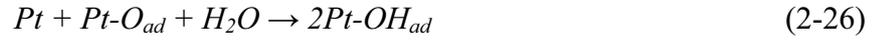
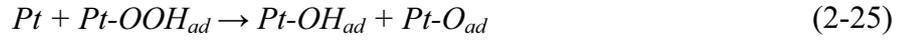
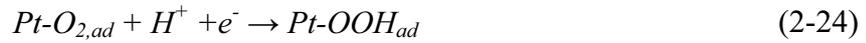
Grundsätzlich kann Sauerstoff im so genannten direkten Reduktionspfad zu Wasser (2-19) oder im Peroxidpfad zu Wasserstoffperoxid (2-20) reduziert werden. Wasserstoffperoxid kann elektrochemisch weiter zu Wasser reduziert werden (2-21) oder chemisch in Wasser und Sauerstoff zerfallen (2-22) [51].



RRDE-Untersuchungen an Platin-Einkristalloberflächen [44], [53]-[57], polykristallinem Platin [53], [54], [58]-[60] und kohlenstoffgeträgertem Platin [61], [62] in Schwefel- und Perchlorsäure weisen starke Wasserstoffperoxidentstehung im Potentialbereich adsorbierter Wasserstoffs (0-0,4 V) nach. Geringere Peroxidentstehungsraten können über den gesamten für Brennstoffzellen relevanten Potentialbereich gemessen werden [53], [54], [62]. Teilweise wurde erhöhte Peroxidbildung im Bereich der Oxidschichtbildung bzw. –auflösung nachgewiesen [52], [59]. Verunreinigungen erhöhen die Peroxidbildungsrate [45], [58]. Die vermehrte Entstehung von Wasserstoffperoxid ist eine Folge der Blockierung aktiver Zentren, da Wasserstoffadsorbate, Verunreinigungen und Sauerstoffspezies an denselben Reaktionszentren adsorbieren. Als Konsequenz ist bei Permeation von Sauerstoff auf die Anode die Bildung von Wasserstoffperoxid wahrscheinlich, da die Elektroden bereits mit Wasserstoffadsorbat besetzt sind und die dissoziative Adsorption von Sauerstoff inhibiert wird. Aus diesem Grund ist bei Leerlaufspannung und bei Membrandefekten eine erhöhte Membrandegradation zu erwarten.

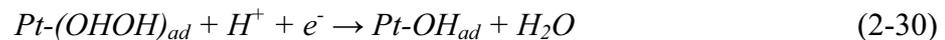
An Pt(111) und (100), also den kristallographischen Ebenen, die die Oberfläche nanodisperser Partikel dominieren, wird mehr Peroxid gebildet, als an Pt(110) [52], [55]-[57]. Die geringere Peroxidentstehung an (110)-Oberflächen liegt darin begründet, dass diese kristallographische Ebene durch ihre zerklüftete Struktur zusätzliche aktive Zentren für die Wasserstoffoxidation zur Verfügung stellt, die nicht durch Verunreinigungen blockiert werden. Die Sauerstoffreduktion an Platin ist stark struktursensitiv und kann in sauren Me-

dien sowohl über den direkten als auch über den indirekten Pfad laufen. Zur Beschreibung des Reaktionsweges wurden komplexe Modelle entwickelt [63], [64]. Im Allgemeinen werden die Ergebnisse als serieller oder paralleler Reduktionsweg interpretiert, in dem peroxidische Zwischenprodukte mehr oder weniger leicht von der Katalysatoroberfläche desorbieren [51], [54], [56], [58], [60]. Neuere Ergebnisse deuten darauf hin, dass an kohlenstoffgeträgertem Platin in nennenswertem Umfang peroxidische Zwischenprodukte auftreten, diese durch die große Platinoberfläche der Katalysatorschicht jedoch vor dem Verlassen der Porenstruktur gemäß Reaktionen (2-21) bzw. (2-22) abreagieren [62]. Die RDE-Auswertungen zeigen, dass der erste Elektronenübergang geschwindigkeitsbestimmend ist. Allerdings konnte nicht abschließend geklärt werden, ob die Adsorption dissoziativ erfolgt, obwohl die Art der Adsorption als bestimmend für den weiteren Reaktionsweg angesehen wird. Erfolgt der Elektronenübergang nach molekularer Adsorption, ist der Zweielektronenreduktionspfad wahrscheinlicher, erfolgt der Elektronenübergang mit dissoziativer Adsorption, ist der Vierelektronenpfad bevorzugt [54], [59], [65], [66]. Im Hochvakuum können Adsorption und Dissoziation mit spektroskopischen Mitteln untersucht werden. EELS- (Electron Energy Loss Spectroscopy) und UPS- (Ultraviolet Photoemission Spectroscopy) Messungen zeigen, dass Sauerstoff an Pt(111) oberhalb von 150 K dissoziiert und atomar adsorbiert [67], [68]. Unterhalb dieser Temperatur wurde die beidseitige molekulare Adsorption in peroxy- und superoxyähnlichen Zuständen nachgewiesen. Wie molekulardynamische Simulationen zeigen, existieren diese molekularen Zustände auch bei für technische Systeme relevanten Temperaturen als Vorläuferstadien der Dissoziation [68]-[71]. DFT-Simulationen ergeben aber, dass die Energiebarriere für den ersten Elektronenübergang geringer ist, als für den Dissoziationsschritt. Da zudem das elektrische Feld der Protonen die Elektronenaffinität des Sauerstoffadsorbats erhöht, erfolgen erst der Elektronenübergang gekoppelt mit der Protonierung und danach die sofortige Dissoziation des gebildeten $\text{Pt-OOH}_{\text{ad}}$ in Pt-OH_{ad} und Pt-O_{ad} [72], d. h. der direkte Reduktionspfad wird eingeleitet (Gleichungen (2-23)-(2-25)). Atomar adsorbierter Sauerstoff reagiert mit dem an elektrolytischen Phasengrenzen immer vorhandenen Wasser zu Pt-OH_{ad} (2-26) [73]. Nach [42] finden Elektronenübergang, Protonierung und Dissoziation an Pt(100) und Pt(110) in einem Schritt statt, während an Pt(111) das Superoxid entsteht. Die nachfolgenden Protonierungen erfolgen jedoch zu Wasser, da Wasserstoffperoxid nicht stabil ist und spontan in zwei adsorbierte Hydroxylradikale $\cdot\text{OH}_{\text{ad}}$ zerfällt. Aus den aufgeführten Argumenten ergibt sich der in den folgenden Gleichungen dargestellte Reaktionsweg:



Die Anwesenheit von Wasser stabilisiert durch die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen die adsorbierten $\cdot OH$ -Spezies. Es bildet sich ein zweidimensionales Netzwerk auf der Platinoberfläche aus, in dem jedes Sauerstoffatom mit drei Wasserstoffatomen koordiniert ist [73], [74]. Ist kein oder nur wenig Wasser an der Katalysatoroberfläche vorhanden, kann mangelnde Stabilisierung der adsorbierten Oberflächenspezies nach den Ergebnissen von Panchenko et al. zur Desorption von $\cdot OH$ -Radikalen führen [42].

Im Gegensatz zu dem gerade aufgeführten Reaktionsmechanismus wurde bei [75] die Oxidation des Superoxids zu Peroxid als Reaktionsweg mit der geringsten Energie identifiziert. Demnach findet statt der Zerfallsreaktion (2-25) die Reduktionsreaktion (2-29) statt, d. h. es werden peroxidische Zwischenprodukte gebildet. Allerdings ist auch hier aufgrund der stabilen OH-Ausbildung die Reduktion zu Wasser bevorzugt (2-30).



Nach den Adsorptionsmodellen von Yeager entspricht die Adsorption nach (2-23)-(2-25) der lateralen Adsorption (Griffith- oder Bridge-Modell) mit Wechselwirkung der Sauerstoff- π - und Platin-d-Orbitale, die im direkten Reduktionspfad zur Bildung von Wasser führt. Adsorption nach (2-29) und (2-30) entspricht der Ausbildung einer endständigen Einfachbindung zwischen den Sauerstoff- σ - und Platin-d-Orbitalen (Pauling-Modell), was entweder zur Bildung von Wasserstoffperoxid oder Wasser führt [76].

Nach Zecevic et al. hat ein Nafionfilm von 1-15 μm keinen Einfluss auf den Reaktionsweg und die Kinetik der Sauerstoffreduktion [77]. In PEM-Brennstoffzellenelektroden ist der

Katalysator mit Filmdicken von höchstens wenigen Nanometern bedeckt, so dass obige Reaktionsmechanismen in Brennstoffzellen als unverändert angenommen werden können.

2.4.3 Ionomerdegradation

Wie im vorherigen Abschnitt aufgeführt, entstehen während der Sauerstoffreduktion Peroxidspezies. Zum einen kann durch indirekte Reduktion Wasserstoffperoxid gebildet werden, das teilweise in die Membran diffundiert und dort an ionischen Verunreinigungen in Hydroxyl- und Peroxoradikale zerfällt [78]. Zum anderen können $\cdot\text{OH}$ -Radikale unter den relativ trockenen Bedingungen in PEM-Brennstoffzellen direkt von der Katalysatoroberfläche desorbieren. Die radikalische Reaktion der Peroxidspezies mit den Molekülketten des Ionomers wird als Ursache der chemischen Membrandegradation angesehen [79].

Ionomere wie PEK oder PSU, die aromatische Ringe und wasserstoffgesättigte Kohlenstoffatome besitzen, sind starker Degradation durch $\cdot\text{OH}$ -Radikale ausgesetzt. Aufspalten der aromatischen Ringe durch $\cdot\text{OH}$ -Addition, umgekehrte Polymerisation der tertiären H-Atome an α -Kohlenstoffatomen und Aufspaltung von Etherbindungen führen zu struktureller Zerstörung und dem Verlust von Sulfonsäuregruppen [80], [81]. Im Vergleich zu diesen Ionomeren sind Perfluorsulfonsäuren aufgrund ihrer aliphatischen Struktur mit fluorgesättigten Kohlenstoffatomen wesentlich stabiler gegenüber chemisch induzierter Zersetzung. Obwohl sie keine der genannten Angriffszentren besitzen, unterliegen auch Perfluorsulfonsäure-Ionomere chemischer Alterung. Nach allgemeinem Kenntnisstand sind endständige Carboxylgruppen hauptverantwortlich für die chemische Degradation von Nafion®-ähnlichen Elektrolytmembranen [79], [82]. Ein weiterer diskutierter Degradationsmechanismus perfluorierter Ionomere ist die anodische Zerstörung der Hauptkette durch Reaktion der CF_2 -Gruppen mit C- bzw. H-Atomen [83].

Der Verlust von Sulfonsäuregruppen reduziert die Protonenleitfähigkeit der Membran und führt zu einem Anstieg des Membranwiderstands. Die strukturelle Zerstörung des Ionomers führt zudem zur Ausdünnung der Membran und letztendlich zur Lochbildung. Aufgrund mechanischer und thermischer Beanspruchung wachsen diese schnell und führen zum Versagen der Membran und damit zum sicherheitskritischen Ausfall der MEA.

2.5 Kohlenstoff als Katalysatorträger

Wie in Abschnitt 2.4 angeführt, muss Platin zur Erreichung hoher effektiver Aktivitäten in Form sehr kleiner Partikel vorliegen. Dies wird durch Verwendung eines Trägermaterials realisiert, auf dem der Katalysator in Form nanodisperser Partikel chemisorbiert ist. Auf diese Weise steht ein höherer Prozentsatz an Oberflächenatomen pro Masseneinheit Platin für die Katalyse zur Verfügung. Aufgrund der hohen elektrischen Leitfähigkeit, der guten Verarbeitbarkeit und seiner Stabilität in sauren und alkalischen Medien ist sp^2 -hybridisierter Kohlenstoff der am besten geeignete Katalysatorträger für Gasdiffusionselektroden. Typischerweise werden Carbon Black-Ruße verwendet, da diese Kohlenstoffsorten eine geeignete Porenmorphologie mit großen zugänglichen Oberflächen besitzen und eine geeignete Oberflächenchemie aufweisen [84], [85].

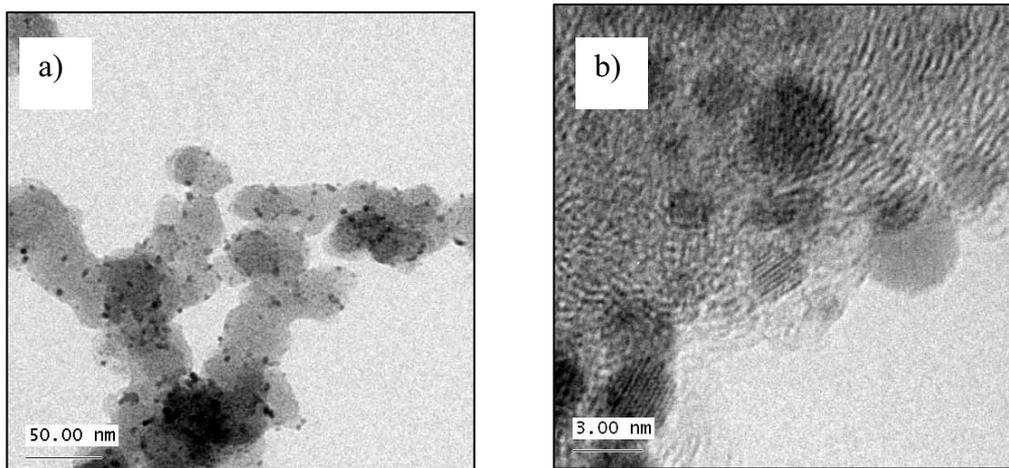


Abb. 2-4: Morphologie kohlenstoffgeträgerter Platinkatalysatoren
a) Amorphe Agglomeratstruktur aus Primärpartikeln;
b) Oberflächenstruktur eines Primärpartikels mit dispergiertem Platin.

Carbon Black-Ruße werden durch Pyrolyse von flüssigen oder gasförmigen Kohlenwasserstoffen hergestellt, der häufigste Prozess ist der Furnace-Prozess im Rußofen [86]. Die Ruße besitzen die in Abb. 2-4a dargestellte prinzipielle Struktur aus teilkristallinen, sphärischen Primärpartikeln von ca. 20-50 nm Durchmesser. Durch Überlappung von Graphitlagen lagern sich die Primärpartikel zu dreidimensionalen amorphen Clustern zusammen [87]. Diese Aggregate bilden die für die Diffusionseigenschaften und das Flutungsverhalten der Katalysatorschicht maßgebliche Porenstruktur mit Porenraumdurchmessern kleiner 200 nm. Dabei werden die Porenräume unter 100 nm Größe durch die Mikroporosität der Primärpartikel und den Abstand zwischen den Primärpartikeln gebildet, die größeren

Porenräume entstehen durch den Zwischenraum zwischen den Primärpartikelaggregaten [88]. Im Gegensatz zu aktivierten Kohlenstoffen (Aktivkohlen) wird die Porenstruktur also nicht durch die innere Porosität der Primärpartikel gebildet, sondern hauptsächlich durch die Aggregatmorphologie [86].

Die Primärpartikel des Kohlenstoffs bestehen aus ungeordnet zusammengelagerten graphitischen Kristalliten, aus graphitischen Einzelebenen, aus unorganisiertem Kohlenstoff und aus turbostratischen Kristalliten. Letztere unterscheiden sich von der idealen Graphitstruktur dadurch, dass die einzelnen Ebenen gegeneinander verschoben sind. In den graphitischen Ebenen liegt die hexagonale Kristallstruktur vor. Nach dem konzentrischen Kristallit-Modell ist die Partikeloberfläche geordneter als das Partikelinnere [89]. Die TEM-Aufnahme in Abb. 2-4b zeigt die Heterogenität der Kohlenstoffoberfläche, die sich in einer hohen Anzahl an Fehlstellen und Gitterebenenkanten und -ecken äußert. Atome an den Fehlstellen weisen geringe Koordinationszahlen und ungesättigte σ -Bindungen auf. Diese Defekte stellen kristallographische Zentren unterschiedlicher Aktivität dar, an denen Oberflächenspezies adsorbieren [90]. Die funktionellen Gruppen, insbesondere H- und O-Spezies, bestimmen maßgeblich die physikochemischen und elektrochemischen Eigenschaften des Kohlenstoffs [91]. In der Literatur wurden u. a. Phenol-, Carbonyl-, Carboxyl-, Chinon-, und Laktongruppen identifiziert, wobei Chinon- und Carboxylgruppen dominieren [92], [93].

Die Platinpartikel werden durch Imprägnierung des Kohlenstoffträgers mit wässrigen Platinsalzen oder durch Adsorption von Platin- bzw. Platinoxidkolloiden und anschließende Reduktion auf den Support aufgebracht [94]. Dabei kommt der Oberflächenchemie eine entscheidende Rolle zu, da insbesondere Sauerstoffspezies als Adsorptionszentren für Wachstumskeime dienen. Die Stabilisierung der Platinpartikel auf dem Kohlenstoffträger erfolgt durch ein Zusammenspiel von sauren und basischen Oberflächenzentren und ist nicht vollständig geklärt [90], [95]. Fehlstellen, Ecken und Kanten können als Potentiallöcher wirken, in denen Platinpartikel immobilisiert werden [96], [97].

Als Folge ihrer Mikroporosität können Kohlenstoffruße sehr hohe BET-Oberflächen besitzen (z. B. Black Pearl®: 1500 m²/g [98]). Diese Porenräume können jedoch aufgrund ihrer geringen Größe (<1 nm) nicht mit Ionomer benetzt werden, so dass die innere Oberfläche der Primärpartikel nicht als Reaktionsraum zur Verfügung steht [99]. Typische Kohlenstoffträger sind Vulkan XC-72® mit einer BET-Oberfläche von 220 m²/g oder Ketjenblack EC300® mit einer BET-Oberfläche von ca. 930 m²/g [98].

Die Homogenität der Kohlenstoffoberfläche kann durch Temperaturbehandlung (2500-3000 °C) erhöht werden. Bei dieser so genannten Graphitisierung wird durch Reorganisation und Abbrennen von Fehlstellen eine Partikelstruktur hoher Ordnung erreicht [86]. Graphitisierte Kohlenstoffruße besitzen relativ kleine BET-Oberflächen von typischerweise unter 200 m²/g, da neben einer homogenen Oberfläche mit wenig Adsorptionszentren kaum offenes Mikroporenvolumen vorhanden ist [100]. Obwohl die homogenere und kleinere Oberfläche die Feinverteilung des Katalysatormaterials erschwert, können mit optimierten Herstellungsmethoden Platinausnutzungen erreicht werden, die mit hochoberflächigen Kohlenstoffen vergleichbar sind [88].

Problematisch bei der Verwendung von Rußen als Katalysatorträgermaterial ist die thermodynamische Instabilität von Kohlenstoff in wässrigen Medien bei den in Brennstoffzellen üblichen Kathodenpotentialen von 0,65-1,0 V, da Kohlenstoff bereits bei 0,207 V elektrochemisch oxidiert werden kann. Allerdings ist die Oxidation kinetisch stark limitiert, so dass die Korrosionsraten sehr gering sind [102]. Die elektrochemische Oxidation des Kohlenstoffs erfolgt gemäß den Gleichungen (2-31)-(2-33) [101], [103]

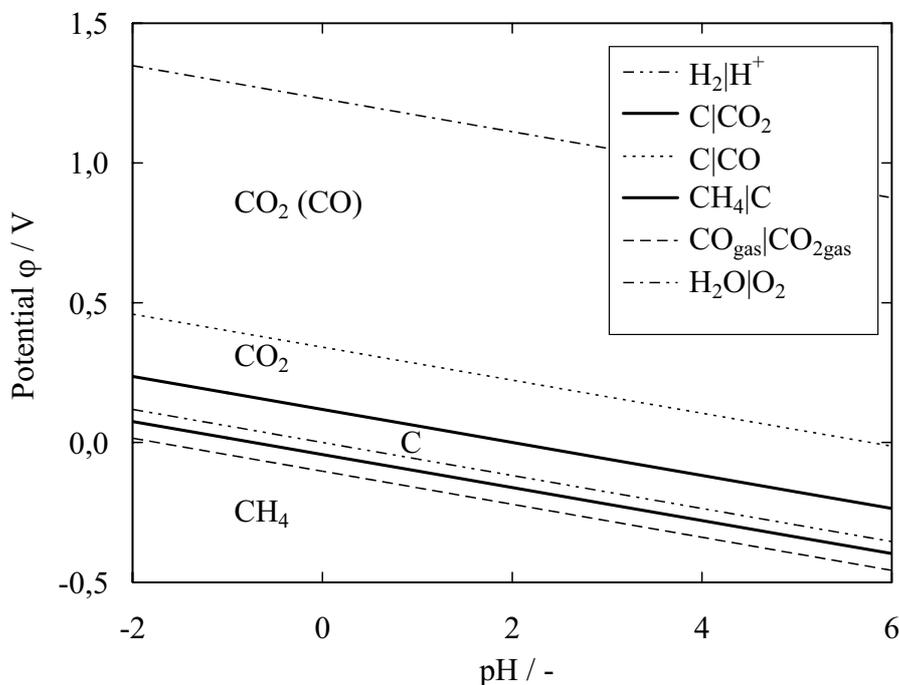
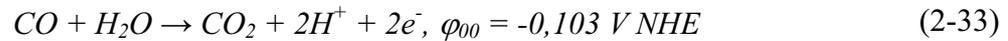
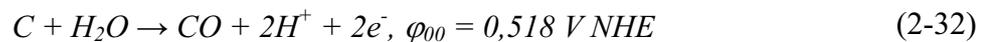
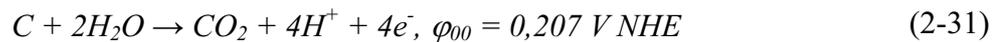
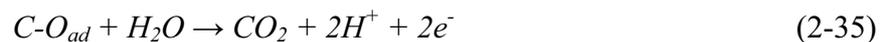
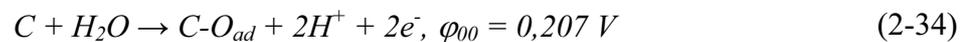


Abb. 2-5: Pourbaix-Diagramm von Kohlenstoff [101]. Die Strichpunkt-Linien begrenzen den Stabilitätsbereich von Wasser, die durchgezogenen Linien den Stabilitätsbereich von Kohlenstoff.



Daneben befindet sich Kohlenstoff im Lösungsgleichgewicht mit seinen Carbonaten, die thermodynamisch stabil sind bei Potentialen über 0,228 V [101]. Der für PEM-Brennstoffzellen relevante Stabilitätsbereich von Kohlenstoff ist in Abb. 2-5 graphisch dargestellt.

Die Oxidationsreaktion beinhaltet als Zwischenschritt die Bildung von Oberflächenoxiden und lässt sich vereinfacht wie folgt schreiben [104]:



Wie die Adsorption sauerstoffhaltiger Oberflächenspezies findet die Oxidation des Kohlenstoffs (im Allgemeinen als Kohlenstoffkorrosion bezeichnet) bevorzugt an Fehlstellen sowie Ecken und Kanten der Moleküllagen statt [105], da hier freie σ -Elektronen zur Verfügung stehen und die Reaktivität der Fehlstellen im Vergleich zu den Netzebenen um den Faktor 20 erhöht ist [106]. Wie das Reaktionsschema (2-34) und (2-35) zeigt, stellen instabile Oberflächenoxide einen Zwischenschritt der Kohlenstoffoxidation dar. Der genaue Reaktionsablauf ist nicht restlos entschlüsselt, beinhaltet aber nach Binder [107] die parallele Entstehung von Oberflächenoxiden und CO_2 durch die Disproportionierungsreaktionen (2-36)-(2-38).



Der hohe Wassergehalt in Verbindung mit einem niedrigen pH-Wert, die hohen Temperaturen bis 95 °C und die hohen Potentiale bis 1,0 V verursachen stark korrosive Bedingungen in PEM-Brennstoffzellen, die die Oxidation des Kohlenstoffträgers fördern [108].

3 Experimente

Gemäß den Ausführungen in Kapitel 2 beeinflussen Randbedingungen wie die relative Feuchte den Ablauf von Alterungsvorgängen, z. B. die Entstehung von Peroxidradikalen oder die Oxidation des Kohlenstoffträgers. Die Bedingungen der PEM-Brennstoffzelle können folglich durch ex situ-Messungen in flüssigen Elektrolyten nur unvollständig abgebildet werden. Die spezifische Adsorption von Anionen der üblicherweise verwendeten flüssigen Elektrolyte (z. B. Schwefelsäure) am Katalysator verändert die Phasengrenzreaktionen und erschwert die Nachbildung der Bedingungen in der PEM-Brennstoffzelle weiter [60], [109]. Die Sulfonsäuregruppen von Festelektrolyten wie Nafion® adsorbieren nicht spezifisch [55]. Auch die Konzentration und Verteilung organischer und anorganischer Verunreinigungen und ihre Auswirkung auf Leistung und Langzeitstabilität ist in relativ trockenen Festelektrolytsystemen nicht mit nasschemischen Systemen vergleichbar. Zudem weisen Ionomere an ihrer Oberfläche hohe Säurestärken bis zu einem Äquivalent von 20 Gew% H_2SO_4 auf, die mit typischen Elektrolytkonzentrationen von 0,1-1,0 M in ex situ-Versuchen nicht nachgebildet werden. Die spezielle Struktur der „Dreiphasengrenze“ und die Wechselwirkungen von Ionomer, Katalysator und Katalysatorträger beeinflussen zudem die elektrolytische Doppelschicht und damit die Phasengrenzreaktionen.

Um die in Brennstoffzellen relevanten Einflüsse möglichst unverfälscht berücksichtigen zu können, wurden die Versuche in dieser Arbeit in situ an Membran-Elektrode-Einheiten durchgeführt. Die Nachteile, die sich dadurch im Vergleich zu ex situ-Systemen ergeben, sind eine weniger definierte Elektrodenstruktur und Morphologie des dispersen Katalysators und weniger genau kontrollierbare lokale Messbedingungen. Diese Einflussfaktoren wurden durch den Aufbau der MEAs, die Wahl der Messbedingungen und die Anwendung

spezifischer Messprotokolle für den jeweils untersuchten Degradationsmechanismus soweit wie möglich kompensiert.

3.1 Geräte und Materialien

Die in den Experimenten verwendeten Membran-Elektrode-Einheiten besaßen eine aktive Fläche von 45 cm². Die Wahl fiel auf dieses mittelgroße Zellformat, um den Einfluss von Randeffekten gering zu halten. Im Gegensatz zu großflächigen MEAs, wie sie in Fahrzeugstacks eingesetzt werden, ermöglichen die 45 cm²-Formate eine gute Zugänglichkeit für elektrochemische Analysen wie Zyklovoltammetrie und Impedanzspektroskopie.

Die MEAs wurden in Einzelzellen mit graphitischen Bipolarplatten getestet. Die Reaktionsmedien wurden im Mäander-Kreuzstrom geführt, das Kühlwasser in einem Parallel-Flowfield. Diese Konfiguration ermöglichte aufgrund der homogeneren Betriebsbedingungen eine im Vergleich zu Gleich- oder Gegenstrom bessere Zelleistung und geringere Sensitivität gegenüber der Änderung von Betriebsbedingungen.

Die Durchführung der Messungen erfolgte in einem teilautomatisierten Teststand mit digitaler Datenerfassung. Standardmäßig standen Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff in Laborqualität und komprimierte Außenluft zur Verfügung. Bei Bedarf bestand die Möglichkeit, beliebige Gase über weitere Regler zuzugeben. Befeuchtung und Gase konnten im Stromdichtebereich bis 1,2 A/cm² beliebig variiert werden. Die Befeuchtung der Gase erfolgte über ein Zerstäuber/Verdampfer-System, das eine schnelle Anpassung der Taupunkte ermöglichte. Die Teststandskomponenten wurden in regelmäßigen Kalibrierintervallen gewartet. Aufgrund der geringen Zellabmessungen und der massiven Hardware wurden die Zellen isotherm, d. h. ohne einen Temperaturgradienten über die aktive Fläche betrieben. Die Zelltemperatur konnte je nach Anforderung elektrisch, über den Systemkreislauf des Teststandes oder über einen externen Thermostaten (Firma Lauda) kontrolliert werden. Galvanostatische Messungen wurden mit einer in den Teststand integrierten elektrischen Last der Firma Zentro durchgeführt. Zu potentiostatischen oder potentiodynamischen Messungen diente eine elektrochemische Arbeitsstation IM6® der Firma Zahner elektrik. Je nach Leistungsbedarf wurde der IM6®-Hauptpotentiostat oder die externen Potentiostaten EL300® bzw. PP240® verwendet.

Es kamen kommerzielle und im eigenen Labor gefertigte katalysatorbeschichtete Membranen (Catalyst Coated Membranes, CCMs) zur Anwendung. Die Belegung der

Kathoden-Katalysatorschicht betrug jeweils $0,4 \text{ mg/cm}^2$ Platin. Die Anodenbelegung der kommerziellen CCMs betrug ebenfalls $0,4 \text{ mg/cm}^2$, die der im eigenen Labor gefertigten MEAs $1,0 \text{ mg/cm}^2$. Standardmäßig wurden die kommerziell erhältlichen CCMs verwendet, die sich durch eine gute und reproduzierbare Polarisationscharakteristik auszeichnen. Für spezielle Tests mit z. B. Platinmohr, Legierungskatalysatoren oder reinen Trägermaterialien wurden entsprechende Elektroden im eigenen Labor hergestellt und als Kathoden betrieben. Alle CCMs wurden mit im Hause gefertigten, auf Toray TGP-H60® basierenden Gasdiffusionslagen (Gas Diffusion Layer, GDL) durch Heißpressen bei 165 N/cm^2 und $160 \text{ }^\circ\text{C}$ zu MEAs laminiert. Eine Kapton®-Abklebung diente der Vermeidung von Randschäden [10].

Zur Herstellung der Katalysatorpasten wurde Katalysatorpulver mit deionisiertem Wasser (MilliQ®), organischen Lösungsmitteln und 20 %-iger Nafion®-1100-Lösung (DuPont, Äquivalenzgewicht 1100) gemischt und auf dem Dreiwalzenstuhl homogenisiert. Die Paste wurde mit Rakeln auf Nafion® 1105-Membranen (H^+ -Form, DuPont) aufgebracht und im Ofen bei $70 \text{ }^\circ\text{C}$ getrocknet. Katalysatorschichtdicken und -belegungen konnten durch Verwendung unterschiedlicher Rakel und Anpassung der Pastenviskosität eingestellt werden. Um eine mit den kommerziellen CCMs vergleichbare Membrandicke von $25 \text{ } \mu\text{m}$ zu erreichen, wurde eine weitere Nafion® 1105-Membran auf die Rückseite der einseitig katalysatorbeschichteten Membran laminiert. Die gerakelte Katalysatorschicht wurde wie die kommerziellen CCM-Elektroden mit einer Gasdiffusionslage versehen und bildete die Kathode. Als Anode diente eine sogenannte Gasdiffusionselektrode (Gas Diffusion Electrode, GDE), bei der die Katalysatorschicht auf die GDL aufgebracht ist (Ballard Power Systems). Lamination und Randabklebung der MEA erfolgten wie oben beschrieben.

Sowohl bei kommerziellen als auch bei selbst hergestellten MEAs wurde reines Platin als Anodenkatalysator verwendet, um eine Analyse der Anodendegradation mittels Zyklovoltammetrie zu ermöglichen. Bei Verwendung von PtRu-Anoden, wie sie typischerweise zur Erhöhung der CO-Toleranz der Wasserstoffelektrode eingesetzt werden, ist aufgrund der Pseudokapazität und der geringen Potentialstabilität des Rutheniums nur eine eingeschränkte elektrochemische Diagnostik möglich.

3.2 Messmethoden

Im Folgenden werden die in dieser Arbeit angewandten Mess- und Auswertemethoden vorgestellt. Die Anodenüberspannung wurde als vernachlässigbar angenommen, da die Wasserstoffoxidation an Platin zum einen hoch reversibel abläuft und zum anderen aufgrund der hohen Platinbeladung der Anoden eine deutlich überdimensionierte aktive Fläche zur Verfügung steht. Die Anode kann somit als eine reversible Wasserstoffelektrode (Reversible Hydrogen Electrode, RHE) betrachtet werden. Diese Annahme wird durch identische Polarisationscharakteristiken von MEAs mit gleicher Kathoden- aber unterschiedlicher Anodenbeladung bestätigt, wie sie in Kapitel 4 diskutiert werden. Bei potentialkritischen Messungen wie Zyklovoltammetrie oder Tafelanalyse liegt außerdem keine oder nur eine sehr geringe elektrische Belastung der Anode vor, so dass die Anodenüberspannung vernachlässigt werden kann. Die in dieser Arbeit aufgeführten Potentiale beziehen sich auf das Potential der Anode als RHE-Referenzpotential.

Alle Membran-Elektrode-Einheiten durchliefen nach Einbau in den Teststand einen Dichtheits- und Kurzschlussstest zur Kontrolle der Betriebssicherheit. Die Konditionierung erfolgte bei mittlerer Stromdichte, 80 °C Zelltemperatur und Eingangsfeuchten von 40 % über einen Zeitraum von mindestens 14 Stunden oder bis sich die Zellspannungen stabilisiert hatten. Als Eingangstest durchgeführte Luftpolarisationen und Zyklovoltammogramme stellten die Funktionalität und Vergleichbarkeit der Zellen sicher. Die Konditionierung von MEAs ohne aktives Katalysatormaterial (wie sie z. B. zur Untersuchung von Kohlenstoffträgern ohne Beeinflussung durch den Platinkatalysator herangezogen wurden) erfolgte potentiostatisch bei typischen Konditionierungspotentialen von Pt/C-MEAs. Zum Ausgleich des fehlenden Produktwassers wurden diese MEAs voll befeuchtet.

3.2.1 Zyklovoltammetrie

Die Zyklovoltammetrie (Cyclic Voltammetry, CV) erlaubt die Erfassung wichtiger Elektrodenparameter und die Analyse des chemischen Zustandes der Katalysatoroberfläche.

Für die Messung wurden die MEAs mit gesättigtem Stickstoff auf der Arbeitselektrode und gesättigtem Wasserstoff auf der Gegenelektrode überströmt. Die Gegenelektrode diente zugleich als Referenzelektrode, da die Zelle während der Messung nicht elektrisch belastet wird und somit keine Überspannungen an der Wasserstoffelektrode auftreten. Der Arbeitselektrode wurde mit Hilfe eines Potentiostaten ein dreieckförmiger Potentialverlauf mit konstanter Potentialänderungsgeschwindigkeit v aufgeprägt. Die Potentiallimits betragen

60 und 1200 mV. Der resultierende Strom setzt sich aus dem Strom zum Auf- bzw. Abbau von Adsorbatschichten und dem Strom zur Auf- bzw. Entladung der Doppelschicht zusammen. Als eine Besonderheit der Messung an Brennstoffzellen addiert sich zu diesen Strömen noch der Oxidationsstrom des Wasserstoffs, der durch die dünne Elektrolytmembran von der Gegen- zur Arbeitselektrode diffundiert und dort umgesetzt wird. Aus der Parallelverschiebung des Zyklovoltammogramms in anodische Richtung berechnet sich die Wasserstoffpermeation gemäß des Faradayschen Gesetzes.

Aufgrund der Bedeutung für die gesamte Ergebnisdiskussion in Kapitel 4 erfolgt an dieser Stelle als Grundlage für das Auswertekapitel eine Diskussion der im Zyklovoltammogramm detektierbaren Vorgänge. Dazu werden Messungen interpretiert, die an Platinmohr, reinen Ketjenblack- und ketjenblackgeträgerten Platinelektroden durchgeführt wurden.

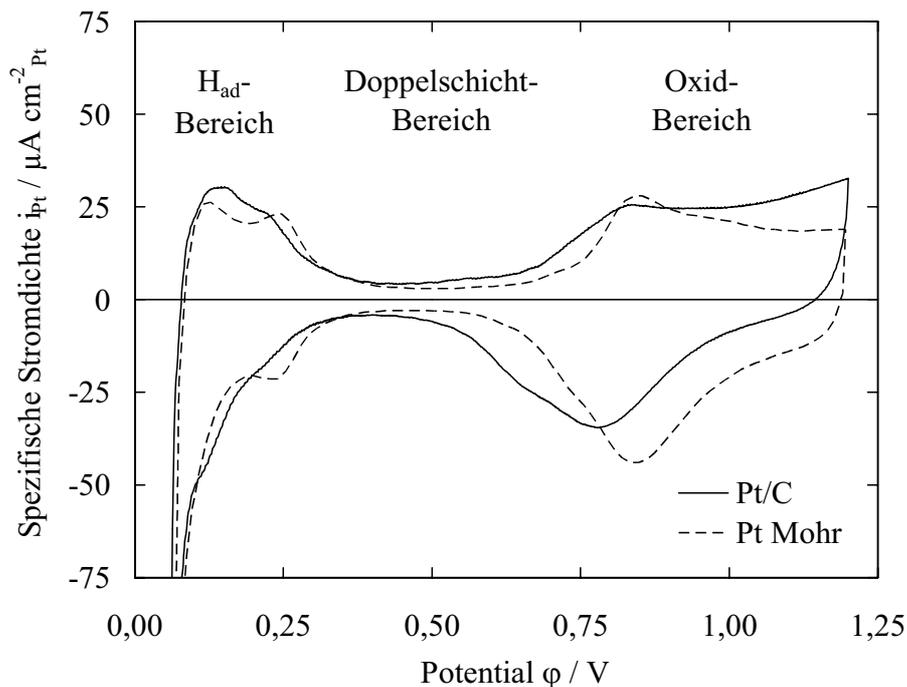


Abb. 3-1: Zyklovoltammogramme einer Platinmohr-Elektrode und einer Ketjenblack-geträgerten Platinelektrode (Pt/C). Die Messungen wurden um den Wasserstoffdurchbruch korrigiert und auf die Katalysatoroberfläche normiert.

Abb. 3-1 zeigt die auf die Katalysatoroberfläche normierten Zyklovoltammogramme einer Platinmohr- und einer Ketjenblack-geträgerten Platinelektrode. Es lassen sich drei für Platin charakteristische Potentialbereiche unterscheiden: Der Wasserstoffadsorbatbereich zwischen kathodischem Potentiallimit und 400 mV, der Doppelschichtbereich zwischen 400

und ca. 600 mV und der Oxidbereich oberhalb 600 mV bis zum anodischen Potentiallimit. In Abb. 3-2 sind die Zyklovoltammogramme einer Pt/C- und einer reinen Kohlenstoffelektrode aufgetragen.

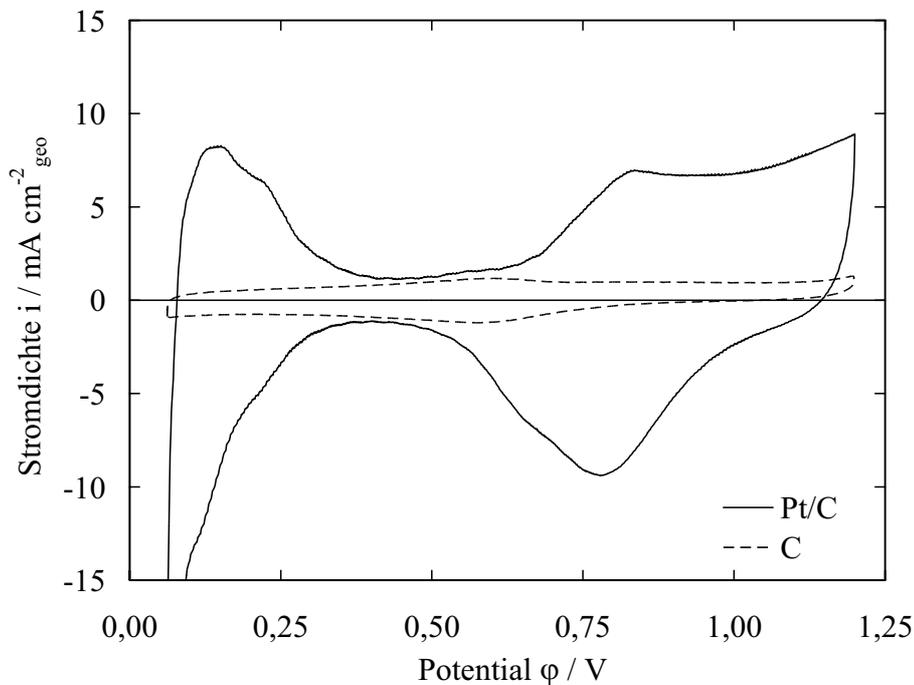


Abb. 3-2: Zyklovoltammogramme einer Ketjenblackelektrode (C) und einer Ketjenblack-geträgerten Platinelektrode (Pt/C). Die Elektroden besitzen identische Kohlenstoffbeladungen. Die Darstellung wurde um den Wasserstoffdurchbruch korrigiert und auf die geometrische Zellfläche normiert.

Unterpotentialabscheidung von Wasserstoff

Im Potentialbereich unter 400 mV existiert gemäß Gleichung (3-1) chemisorbierter Wasserstoff auf der Platinoberfläche [110].



Im Zyklovoltammogramm der Platinmohr-Elektrode in Abb. 3-1 sind zwei diskrete Desorptionsmaxima unterscheidbar. Aus Literaturberichten von Messungen an Einkristallelektroden geht hervor, dass die Maxima den niederindizierten kristallographischen Oberflächen des Platinkristalls zugeordnet werden können (Tab. 3-1). Vergleichsmessungen an polykristallinem und an nanodisperssem Platin erlauben die Korrelation des Ma-

ximums bei 0,11 V mit der Pt(111)-Fläche und des Maximums bei 0,23 V mit der Pt(100)-Fläche [44]. Die schwächere Adsorption an Pt(111) erklärt sich durch die geringere Oberflächenenergie der dichtest gepackten Ebene. Ein mit der Pt(110)-Ebene korrelierbares Maximum konnte an den hier vermessenen Elektroden nicht identifiziert werden. Die (110)-Ebene besitzt eine thermodynamisch ungünstige offene Struktur mit hoher Oberflächenenergie. Aufgrund von Oberflächenrekonstruktion ist sie deshalb an nanodispersen Katalysatoren nicht existent.

Tab. 3-1: Lage der Adsorptionsmaxima der kristallographischen Hauptflächen in flüssigen Elektrolyten

Elektrolyt	Pt(111)	Pt(100)	Pt(110)	Quelle
H ₂ SO ₄	0,1-0,11 V	0,19-0,21 V	0,1 V	[53], [111]
TFMSA	0,13 V	0,33 V	nicht vorhanden	[54]
HClO ₄	0,1-0,3 V	0,32-0,4 V	0,14 V, Schulter bei 0,2 V	[55]

Verglichen mit Platinmohr-Elektroden sind die Maxima des Wasserstoffdesorptionsbereichs neuer Pt/C-Elektroden weniger deutlich ausgeprägt. Das Maximum der Pt(100)-Fläche ist nur als Schulter des Pt(111)-Peaks erkennbar (Abb. 3-1). Hochdisperse Katalysatoren besitzen einen nennenswerten Anteil niederkoordinierter Atome [44], die aktive Zentren mit unterschiedlicher Adsorptionsenergie bilden. Aus der breitbandigen Verteilung dieser Adsorptionsenergien resultiert die im Vergleich zu Platinmohr stärkere Verschleifung der Peaks. Wie später gezeigt werden wird, sind die beiden Maxima an gealterten Pt/C-Elektroden deutlich unterscheidbar.

Aus dem Ketjenblack-Zyklovoltammogramm in Abb. 3-2 ist ersichtlich, dass die Unterpotentialabscheidung von Wasserstoff an Kohlenstoff vernachlässigbar ist. Der Wasserstoffdesorptionsbereich von Pt/C-Elektroden kann deshalb wie bei Platinmohr zur Berechnung der elektrochemisch aktiven, d. h. ionisch und elektrisch kontaktierten Platinoberfläche nach Gleichungen (3-2) und (3-3) herangezogen werden.

$$EPSA = \frac{1}{v \cdot q_{Pt} \cdot A} \int I_{H_2, Des} d\varphi \left[\frac{m_{Pt}^2}{m_{geo}^2} \right] \quad (3-2)$$

$$ECA = \frac{EPSA}{m_{Pt}} \left[\frac{m_{Pt}^2}{g_{Pt}} \right] \quad (3-3)$$

q_{Pt} ist die spezifische Ladung der planaren polykristallinen Oberfläche, die unter Annahme einfach verbrückter Wasserstoffatome üblicherweise mit $210 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ berücksichtigt wird [112], [113].

Doppelschichtbereich

Im so genannten Doppelschichtbereich von 400 bis ca. 600 mV existieren keine chemisorbierten Spezies auf der Platinoberfläche. An Platinmohr-Elektroden resultiert der Strom in diesem Bereich ausschließlich aus Lade- bzw. Entladevorgängen der Doppelschicht und wird zur Berechnung der Doppelschichtkapazität nach Gleichung (3-4) herangezogen.

$$C_{DS} = \frac{i_{DS}}{v} \quad (3-4)$$

Bei kohlenstoffgeträgertem Platin ist eine Aufweitung des Doppelschichtbereichs durch einen anodischen Vorgang bei 600 mV und einen kathodischen Vorgang bei 560 mV zu erkennen. Da diese Vorgänge auch bei reinen Ketjenblack-Elektroden, nicht aber bei Platinmohr vorhanden sind, sind sie auf einen Oberflächenprozess am Kohlenstoffträger zurückzuführen. Aufgrund der Übereinstimmung der Peakpotentiale mit Literaturwerten kann die Aufweitung des Doppelschichtbereichs durch die Chinon-/Hydrochinon-Redoxreaktion erklärt werden [114]. Der Bereich der ungestörten Doppelschicht ist im Vergleich zu reinen Platinelektroden eingeengt. Dennoch kann die Doppelschichtkapazität auch bei Pt/C-Elektroden aus dem minimalen Abstand von anodischem und kathodischem Ast des Zyklovoltammogramms bestimmt werden.

Obwohl im Doppelschichtbereich keine elektrochemischen Ströme gemessen werden, sind in wässrigen Elektrolyten Wassermoleküle an der Elektrodenoberfläche koordiniert. Wie Experimente und Simulationen zeigen, bildet Wasser auf Platinoberflächen eine eisähnliche oder flach-hexagonale Struktur, die ein Netzwerk aus Wasserstoffbrückenbindungen bildet. Die Adsorption an der Platinoberfläche erfolgt über Pt-O- und Pt-HO-Brücken, wobei im Mittel kein Ladungstransfer stattfindet [115], [116]. Oberhalb des PZC (Potential of Zero Charge), das bei Platin im Bereich 0,11-0,27 V liegt [117], ist die Platinoberfläche partiell positiv geladen und die Wassermoleküle im Mittel stärker mit der Sauerstoffseite

zur Elektrode ausgerichtet [118]. Diese Dipolausrichtung führt zu einer Verringerung der theoretisch zu erwartenden Doppelschichtkapazität von etwa $350 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ für Doppelschichtdicken von $0,2 \text{ nm}$ (unter Annahme der Dielektrizitätskonstante von Wasser $\epsilon_{\text{H}_2\text{O}} = 80,1$) auf die experimentell gemessenen Werte von ca. $50 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ [119].

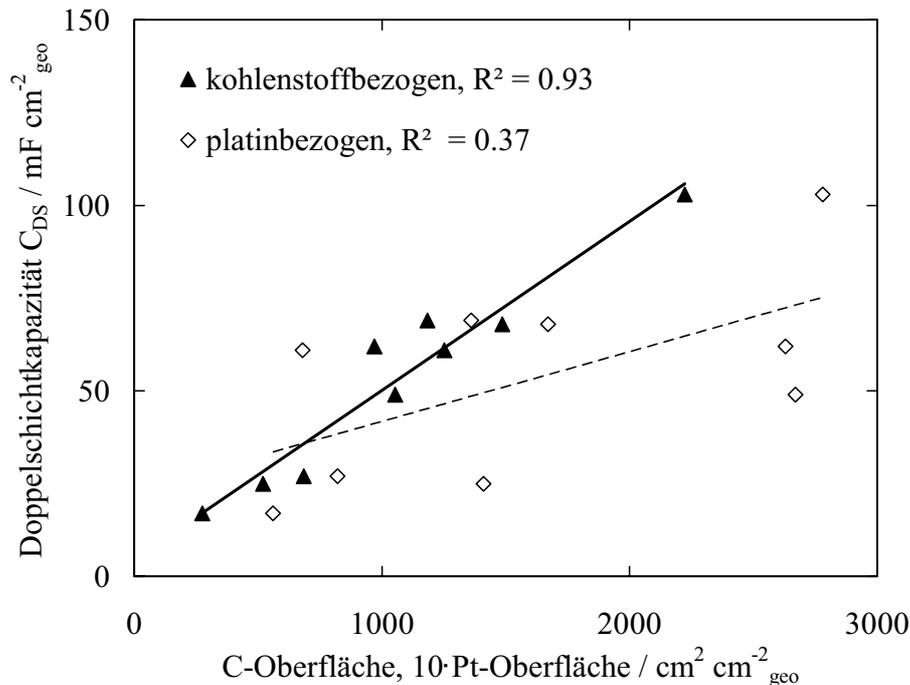


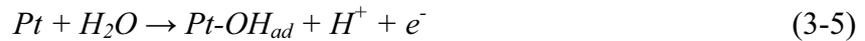
Abb. 3-3: Korrelation zwischen Doppelschichtkapazität und BET-Kohlenstoffoberfläche bzw. elektrochemisch im CV bestimmter Platinoberfläche.

Abb. 3-3 zeigt die Doppelschichtkapazität verschiedener in dieser Arbeit vermessener Elektroden als Funktion der Kohlenstoff- bzw. Platinoberfläche. Der Vergleich der Korrelationsgüte zeigt, dass die Doppelschicht maßgeblich durch den Träger bestimmt wird. Dies liegt in der im Vergleich zu Platin typischerweise um einen Faktor 6-7 größeren Oberfläche des Kohlenstoffs begründet. Die Steigung der entsprechenden Trendlinie beträgt $46 \mu\text{F}/\text{cm}^2_{\text{C}}$. Die Erkenntnis, dass die Doppelschichtkapazität hauptsächlich durch die Kohlenstoffoberfläche bestimmt ist, ist relevant zur Beurteilung der Katalysatorträgerdegradation im Brennstoffzellenbetrieb.

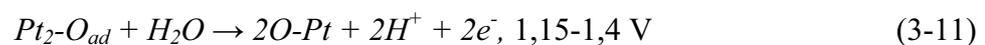
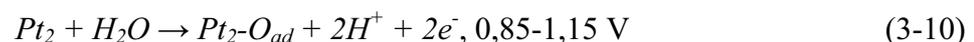
Oxidbereich

Ab etwa 600 mV chemisorbieren sauerstoffhaltige Spezies an Platin (Abb. 3-1). Dies deckt sich mit Messungen an polykristallinen Elektroden und Einkristallelektroden in Schwefel-

säure und TFMSA [53], [54]. Die Oxidschichtausbildung im anodischen Zyklus kann vereinfacht nach Gleichungen (3-5)-(3-9) dargestellt werden [120]:



Der Index *ad* steht für chemisorbierte Spezies auf der Platinoberfläche, während die Bezeichnung X-Pt den Einbau der Spezies X in eine Platinmonolage bezeichnet. Die Gleichungen (3-5)-(3-7) beschreiben den Reaktionspfad über die Ausbildung einer reversiblen Oxidschicht im Bereich bis 1,1 V, die erst nach einem Platzwechsel der Platinatome mit den OH-Spezies im Kristallgitter zum Oxid (O-Pt) oxidiert wird [121]. Beim Reaktionsweg gemäß (3-1), (3-8), (3-9) wird das OH-Adsorbat zunächst zu einem an der Oberfläche adsorbierten Pt-O_{ad} oxidiert, das dann einen Platzwechsel mit seinem assoziierten Platinatom erfährt. Jerkiewicz et al. schlagen die direkte Entladung von adsorbiertem Wasser zu Pt₂-O_{ad} vor, das in einem Folgeschritt unter Oxidation eines weiteren, mit den Sauerstoffspezies in Wechselwirkung tretenden Wassermoleküls in das Platinkristallgitter eingebaut wird (3-10), (3-11) [118].



Da OH-Adsorbaten eine entscheidende Rolle bei der Sauerstoffreduktion, bei Korrosionsvorgängen und bei der Oxidation von CO_{ad} beigemessen wird [73], ist von der Existenz dieser Oberflächenspezies als Zwischenschritt der Oxidschichtbildung auszugehen. OH_{ad} wird zudem in DFT-Simulationen als stabilste Sauerstoffspezies an Platin identifiziert [74], [75].

Obwohl die genaue Abfolge der Oxidschichtbildung nicht abschließend geklärt ist, gibt es gesicherte Erkenntnisse über Bedeckungsgrad und Einbau von Sauerstoffatomen in das Plattingitter. Aufgrund der starken Abstoßung der Pt-OH_{ad}-Dipole können direkt benachbarte aktive Zentren (so genannte nächste Nachbarn) nicht besetzt werden. Dies resultiert

in der Ausbildung einer 0,3 Monolage Oxidspezies im Potentialbereich bis 1,0 V an Pt(111) [120] bzw. einer 0,5 Monolage Oxidspezies im Potentialbereich bis ca. 1,1 V an Pt(100) und polykristallinen Elektroden [53], [118]. Bei anodischeren Potentialen als 1,1 V findet ein Platzwechsel von Platinoberflächenatomen mit den chemisorbierten Sauerstoffspezies statt, d. h. der Einbau von Sauerstoffatomen in das Kristallgitter des Platins unter Ausbildung zweier Platinoxidlagen auf dem ungestörten Kristallgitter. Dieser Platzwechsel wurde experimentell mittels AES [118] und XRD [120] nachgewiesen und führt zu einer Verringerung der Dipol-Dipol-Wechselwirkungen [122]. Auf diese Weise wird aufgrund der günstigen antiparallelen Dipol-Dipol-Wechselwirkungen die Adsorption weiterer Sauerstoffspezies an den im ersten Schritt unbedeckt gebliebenen Nachbarzentren ermöglicht. Bei ca. 1,2 V ist die Ausbildung der zwei Oberflächen-Platinoxidschichten abgeschlossen. Der Oxidationszustand des Platins liegt geringfügig unter dem freier Pt^{2+} -Ionen [123]. Wird das Potential über 1,2 V hinaus positiviert, adsorbieren Sauerstoffspezies an den Platinatomen der obersten Monolage. Durch die Nachbarschaft von Sauerstoffatomen sind diese Platinatome gering koordiniert und bei weiterer Oxidation auf der Oberfläche mobil. Dies führt zu einer Aufrauung der Platinoberfläche durch Oberflächendiffusion von Pt-O-Spezies [122], [124].

Der einzelne kathodische Peak in Abb. 3-1 zeigt, dass die Reduktion des Platinoxids in einem Schritt erfolgt. Dies lässt sich durch ein höheres Gleichgewichtspotential für Reaktion (3-13) als für Reaktion (3-12) erklären [125].



In Abb. 3-4 ist der Oxidbereich der Platinmohr-Elektrode mit summierter übergegangener Ladungsmenge q_{Pt-O} und Oxidbedeckungsgrad θ_{Pt-O} dargestellt. Nach Gleichung (3-1) und (3-5)-(3-9) werden pro adsorbiertem Wasserstoffatom ein Elektron, pro adsorbiertem Sauerstoffatom zwei Elektronen übertragen. Der Oxid-Bedeckungsgrad berechnet sich mit dem aus dem CV bekannten Gesamtbedeckungsgrad mit Wasserstoff zu (3-14):

$$\theta_{Pt-O} = \frac{q_{Pt-O}}{2q_{Pt-H}} \quad (3-14)$$

Der Bedeckungsgrad nimmt von 0,75 bis 0,95 V linear zu. Bei diesem Punkt sind 50 % der Oberfläche mit Sauerstoffspezies bedeckt, d. h. der maximale Bedeckungsgrad unter Vermeidung der nächstbenachbarten Atome ist an nanodispersen Platin früher erreicht, als an planaren Oberflächen. Dies erklärt sich durch die höhere Anzahl niederkoordinierter Atome. Bei 0,9 V ist ein Knick in der Oxidschichtbildungsrate zu erkennen, d. h. im Bereich der Platzwechselforgänge läuft die Oxidschichtbildung langsamer ab, als die reine Chemisorption von Oberflächenoxiden unterhalb 0,94 V. Der Bedeckungsgrad bei 1,2 V beträgt 100 %, d. h. es werden der Theorie entsprechend zwei vollständige Monolagen Platinoxid gebildet.

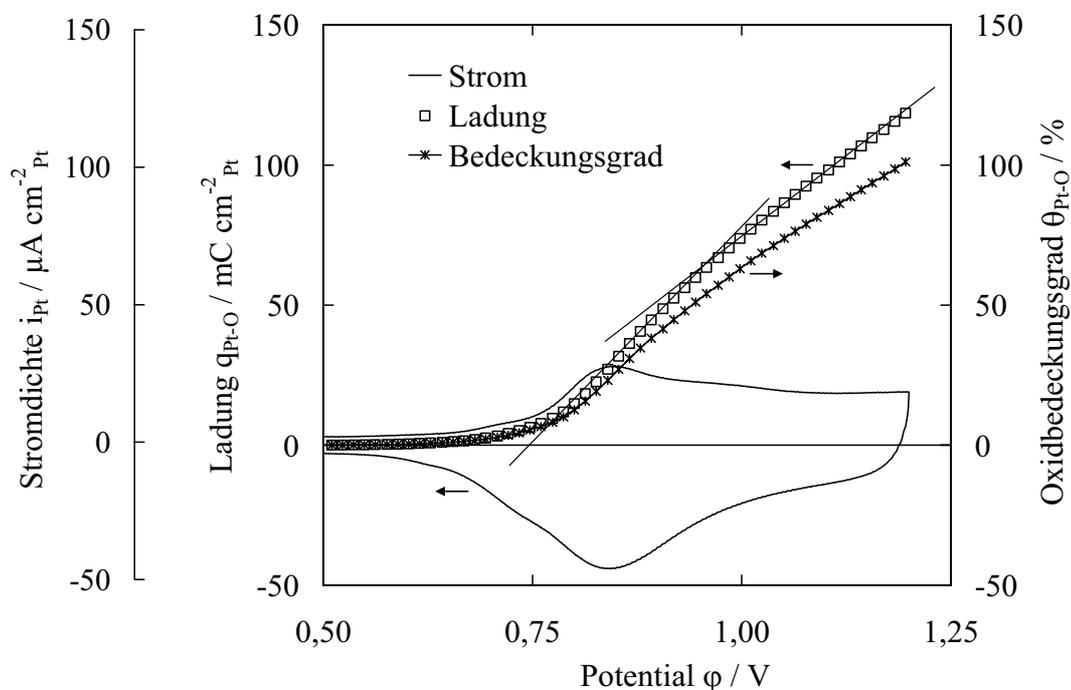


Abb. 3-4: Oxidbereich der Platinmohr-Elektrode. Die Darstellung ist um den Wasserstoffdurchbruch korrigiert.

An Pt/C ist in Abb. 3-1 ein früheres Einsetzen der Oxidschichtbildung zu erkennen, wobei aber die Potentiallage des Maximums des ersten Peaks mit dem von Platinmohr übereinstimmt. Die Auflösung der Oxidschicht erfolgt verzögert. Erklärbar ist dies durch die kleineren Katalysatorpartikel und die dadurch bedingt höhere Anzahl an niederkoordinierten Atomen, die OH stärker adsorbieren [126]. Aus diesem Grund ist der Deckschichtstrom an Pt/C oberhalb 0,9 V im Gegensatz zu Platinmohr erhöht, so dass der 50 %-Bedeckungsgrad bereits bei 0,92 V erreicht wird und die Gesamtbelegung bei 1,2 V bereits 130 % be-

trägt. An kohlenstoffgeträgertem Platin findet folglich bereits unterhalb 1,2 V eine so starke Oxidation der Platinoberfläche statt, dass nach obiger Diskussion mobile Platinoxid-spezies entstehen können.

Die Oxidation des Kohlenstoffträgers kann aufgrund der Höhe der im Ergebnisteil gefundenen Korrosionsraten als Ursache des vergrößerten Desorptionsbereichs von Pt/C-Elektroden ausgeschlossen werden (Kapitel 4.2).

An reinen Kohlenstoffelektroden ist keine Oxidschichtbildung erkennbar (Abb. 3-2).

3.2.2 Polarisationskurven

Strom-Spannungskennlinien im Luft- und Sauerstoffbetrieb dienen der Erfassung von Leistung und Aktivität des Katalysators. Die Messungen erfolgten galvanostatisch, um Instabilitäten durch die bei potentiostatischen Messungen notwendige Nachführung der Gasflüsse bei der Einstellung des stationären Zustandes zu vermeiden. Jeder Messpunkt wurde zehn Minuten gehalten (ausgenommen des Ruhepotentials mit einer Haltezeit von 3 min) und der Spannungswert durch Mittelung der jeweils letzten 60 s berechnet.

Die Sauerstoffkennlinien dienen der Bewertung der Katalysatoraktivität. Dazu wurde Gleichung (2-10) an die Kennlinien angepasst, wobei die Tafelparameter U_0 , b und R_{spez} als Variablen dienten. Abb. 3-5 zeigt ein Tafeldiagramm als übliche Darstellung der Zellspannung über dem Logarithmus der Stromdichte. Da die in dieser Arbeit verwendeten MEAs im Sauerstoffbetrieb bei der maximal im Teststand erreichbaren Stromdichte von 1,6 A/cm² noch eine Zellspannung größer 700 mV aufwiesen (vgl. Abb. 3-1), konnte nur der Oxidbereich ausgewertet werden. Die Tafelsteigung entspricht Werten wie sie auch in der Literatur gefunden werden [112]. Aufgrund der hohen Empfindlichkeit von U_0 gegenüber Messeinflüssen wird in der Brennstoffzellentechnik üblicherweise nicht die Austauschstromdichte i_0 für den Vergleich der Aktivität verschiedener Katalysatormaterialien herangezogen, sondern die iR-korrigierte Stromdichte bei 900 mV. Diese kann mit höherer Reproduzierbarkeit aus der Tafelgleichung berechnet werden. Die Darstellung der Aktivität erfolgte normiert auf die Katalysatorbeladung (m_{Pt}) oder -oberfläche ($EPSA$) nach Gleichungen (3-15) und (3-16):

$$\text{Massenaktivität } i_M = \frac{i_{900mV, iR-korr}}{m_{Pt}} \left[\frac{\text{mA}}{\text{mg}_{Pt}} \right] \quad (3-15)$$

$$\text{Spezifische Aktivität } i_S = \frac{i_{900mV, iR-korr}}{EPSA} \left[\frac{\mu A}{cm^2_{Pt}} \right] \quad (3-16)$$

Luft-Kennlinien enthalten integral alle inneren Verluste der Brennstoffzelle. Im direkten Vergleich mit den Sauerstoffkennlinien erlauben sie eine Beurteilung der Massentransportlimitierungen. Wenn nicht anders erwähnt, wurden die Luftkennlinien bei 85 °C, 40 % relativer Feuchte und Anoden- bzw. Kathodenstöchiometrien λ von 2,0 bzw. 1,8 durchgeführt (dies entspricht Ausnutzungsgraden von 50 und 56 %). Sauerstoffkennlinien und direkt zum Vergleich herangezogene Luftkennlinien wurden bei 80 °C, voller Befeuchtung und Stöchiometrien von 2,0 auf Anode und Kathode durchgeführt.

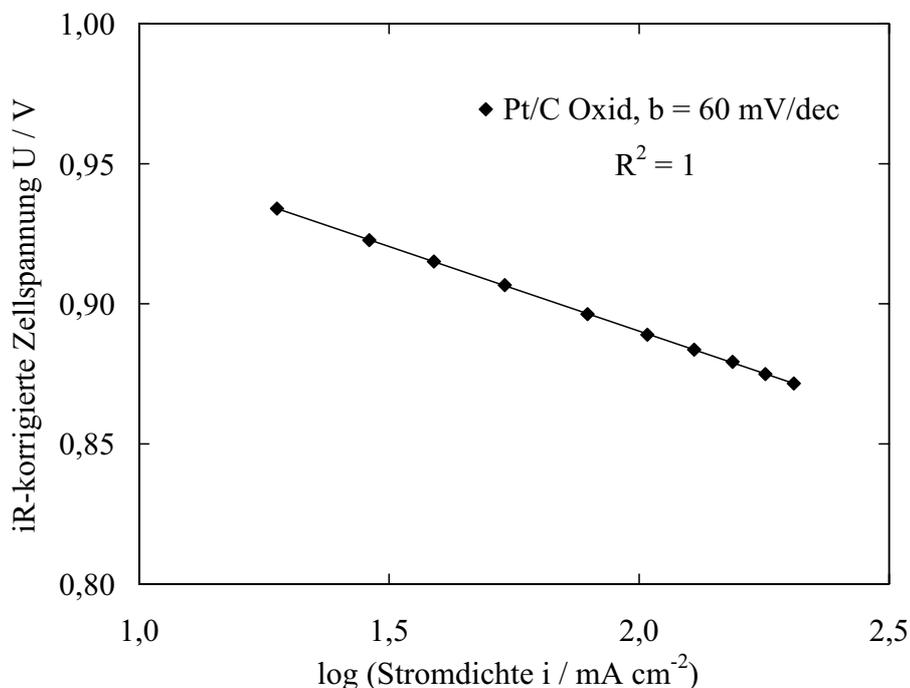


Abb. 3-5: Tafeldiagramm einer Pt/C-MEA im Oxidbereich.

3.2.3 Impedanzspektroskopie

Die elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) ermöglicht eine Aufschlüsselung der inneren Widerstände eines elektrochemischen Systems entsprechend der Zeitkonstante der kapazitiven und induktiven Widerstandsanteile. Hierzu werden Störungen unterschiedlicher Frequenz aufgeprägt und Impedanz und Phasenverschiebung erfasst. Die Messungen in dieser Arbeit wurden galvanostatisch durchgeführt (Zahner IM6® Electrochemical

Workstation), da dies sehr stabile Messungen ermöglichte. Der elektrische Laststrom einer stationär betriebenen Zelle wurde dazu mit einer geringen Sinusamplitude moduliert und die Spannungsantwort gemessen. Phasenverschiebung und Amplitudenrelation von Zellstrom und -spannung ergeben die von der Frequenz f abhängige Impedanz des Systems nach Gleichung (3-17) mit den Amplituden U_0, I_0 und dem Betrag der Impedanz $|Z_0|$.

$$\tilde{Z} = \frac{\tilde{U}}{\tilde{I}} = \frac{U_0 \exp[j(2\pi ft + \phi_U)]}{I_0 \exp[j(2\pi ft + \phi_I)]} = |Z_0| \exp(i\phi) \quad (3-17)$$

Durch Variation der Anregungsfrequenz zwischen 0,06 und 10000 Hz konnten die interessierenden Vorgänge in der MEA erfasst werden. Abb. 3-6 zeigt die Nyquistdarstellung des typischen Impedanzspektrums einer Brennstoffzelle im Luftbetrieb.

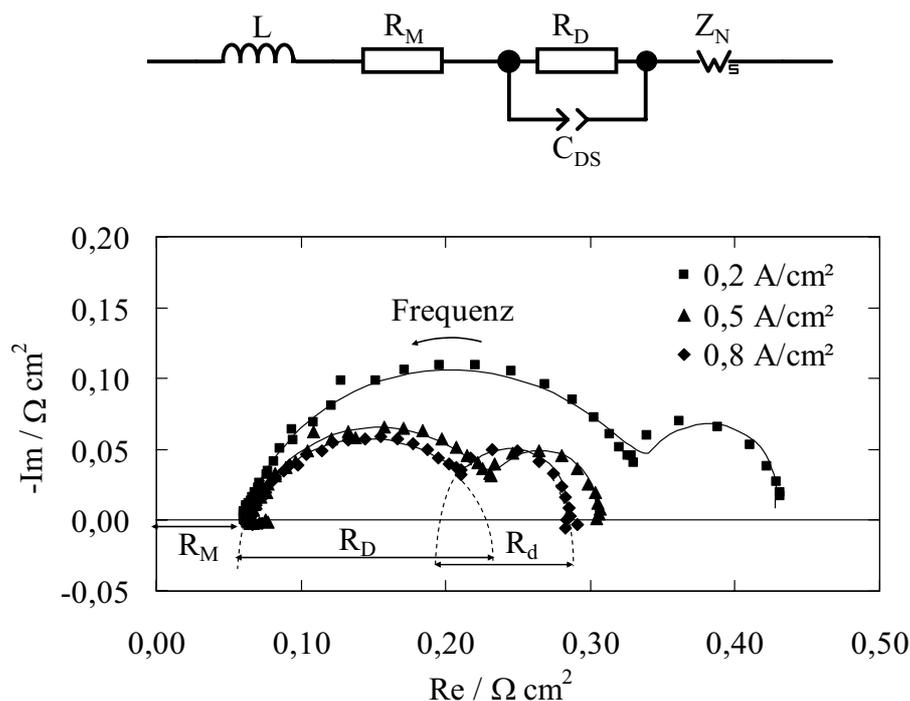


Abb. 3-6: Impedanzspektren und Ersatzschaltbild einer luftbetriebenen Brennstoffzelle bei verschiedenen Stromdichten. Die Punkte stellen die gemessenen Werte dar, die durchgezogenen Linien die anhand des Ersatzschaltbildes berechneten Spektren.

Der Phasenmulldurchgang bei hohen Frequenzen wird durch den Membranwiderstand dominiert. In ihm sind ionische Anteile (des Membran- und Katalysatorschichtelektrolyts) und elektronische Anteile (vornehmlich Kontaktwiderstände in und zwischen den

elektrisch leitenden Schichten) enthalten. Der an den Phasennulldurchgang anschließende kapazitive Hochfrequenzbogen korreliert mit Ladungsdurchtritt und Doppelschichtkapazität der Kathode. Im Luftbetrieb existiert ein weiterer kapazitiver Bogen bei niedrigen Frequenzen, der den Massentransportlimitierungen des Luftsauerstoffs zugeordnet werden kann. Die negative Phasenverschiebung resultiert als Pseudokapazität aus der begrenzten Diffusionsgeschwindigkeit des Sauerstoffs, die im instationären Zustand zu einer Phasenverschiebung zwischen Strom und Reaktandenkonzentration an der Katalysatoroberfläche führt. Zur sauberen Trennung der verschiedenen Vorgänge wurden die Impedanzspektren an das elektrische Ersatzschaltbild nach Abb. 3-6 angepasst, welches Betrag und Phasenlage der einzelnen Impedanzanteile richtig wiederzugeben vermag (ZView®, Scribner-Associates, Inc.). Die Induktivität L berücksichtigt Fehlereinflüsse der Lastkabel bei hohen Frequenzen. Die ohmschen Widerstände R_M und R_D repräsentieren Membran- und Durchtrittswiderstand. Zur Darstellung der Doppelschichtkapazität C_{DS} wurde ein Konstantphasenelement (Constant Phase Element, CPE) herangezogen, das die Porosität der Elektroden berücksichtigt. Die Werte für p lagen zwischen 0,75 und 0,85. Z_N stellt das Warburg-Diffusionselement in der allgemeinen Form dar, das sich aus der Lösung der ein-dimensionalen Diffusionsgleichung eines Partikels ergibt. Der Koeffizient p lag typischerweise zwischen 0,5 und 0,6, d. h. das Diffusionsverhalten der Brennstoffzelle kann durch die Nernstimpedanz wiedergegeben werden, die sich aus dem allgemeinen Warburg-Element unter Annahme einer begrenzten Diffusionsschicht der Dicke d_N ergibt. Die zugrunde liegenden mathematischen Zusammenhänge sind in Gleichung (3-18)-(3-20) dargestellt.

$$Z_{DS} = \frac{1}{C(i\omega)^p}, p = 0,9..1 \text{ für poröse Elektroden} \quad (3-18)$$

$$Z_L = i\omega L \quad (3-19)$$

$$Z_N = \frac{R_d \tanh\left(i\omega d_N^2/D_j\right)^p}{\left(i\omega d_N^2/D_j\right)^p}, p = 0,5 \text{ für Nernstsche Diffusion} \quad (3-20)$$

ω ist die Kreisfrequenz und D_j der effektive Diffusionskoeffizient des limitierenden Vorgangs.

3.2.4 Methoden zur Messung der Membrandegradation

In Abschnitt 2.4.3 wurde die Entstehung von Wasserstoffperoxid und radikalischen Spezies und ihre Auswirkung auf die Membrandegradation erläutert. Aufgrund der geringen Konzentration der Peroxide und der geringen Radikallebensdauer ist ein in situ-Nachweis im Brennstoffzellenbetrieb schwierig. In dieser Arbeit wird die radikalinduzierte Membranersetzung als Maß für die am Katalysator gebildete Menge schädlicher Reaktionsprodukte verwendet. Der Nachweis der Membrandegradation erfolgt zum einen über die Messung der Fluoridionenkonzentration im Kondensat, zum anderen über die Messung des elektrochemischen Wasserstoffdurchbruchs der Membran.

Die Fluoridionenkonzentration im Kondensat wird in der Literatur häufig als Maß für die Degradation der Membran herangezogen [127], [128]. Das Kondensat wurde während eines konstanten Betriebspunktes gesammelt und zur Anpassung der Ionenstärke und zur Freisetzung komplexierter Fluoridionen im Verhältnis 4:1 mit TISAB-Lösung (Merck) versetzt. Nach Temperierung im gerührten Wasserbad (30 °C) wurde die Spannung einer Fluorid-Ionenselektiven Elektrode (ISE) gegen eine Ag/AgCl-Referenzelektrode (3 M KCl, beide Metrohm) gemessen. Die Bestimmung der Fluoridkonzentration erfolgte anhand einer Eichgeraden (Abb. 3-7), die aus einer Verdünnungsreihe von 1000 mg/l NaF-Urtiter (Merck CertiPUR®) erstellt wurde. Die Übereinstimmung der gemessenen Steilheit der Eichgeraden mit der theoretischen Abhängigkeit nach Nernst diente als Nachweis der Elektrodenfunktionalität. Aufgrund der langen Einstellzeiten bei geringen Konzentrationen wurde zur Auswertung jeweils die Spannung 30 min nach Messbeginn herangezogen. Wie die Qualität der Eichgeraden zeigt, ist diese Haltezeit ausreichend. Die Messgenauigkeit bei kleinen Konzentrationen wurde durch Vorkonditionierung der Elektrode in deionisiertem Wasser erhöht, zwischen den einzelnen Messungen erfolgte eine Konditionierung in TISAB-Lösung [129].

Anhand einer Temperaturvariation ergab sich der aus der Regelgenauigkeit des Thermostaten von ± 1 K resultierende Fehler zu 3,5 %. Die Ablesegenauigkeit der Spannung von 0,1 mV führt einem maximalen Fehler von 0,4 % bei der höchsten Konzentration der Kalibrierkurve.

Um die Vergleichbarkeit verschiedener Betriebsbedingungen sicherzustellen, wurde die Fluoridkonzentration durch Normierung mit der Befeuchter- und Reaktionswassermenge in eine Fluoridfreisetzungsratesrate $\text{mg}/(\text{min}\cdot\text{cm}^2)$ umgerechnet.

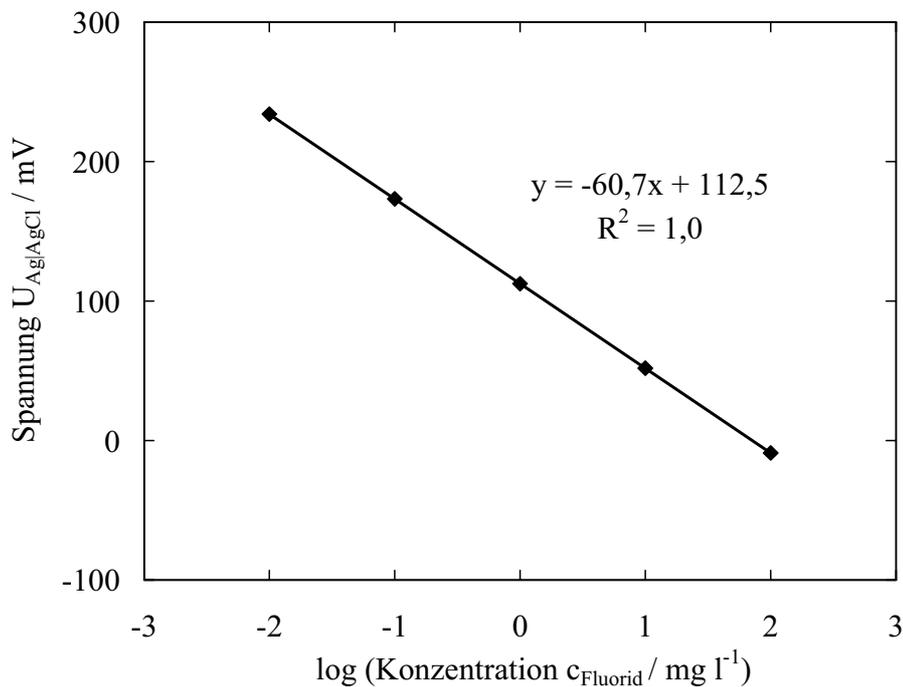


Abb. 3-7: NaF-Eichgerade zur Bestimmung der Fluoridkonzentration.

Die Analyse von Schnittbildern neuer und in Dauerläufen degradiertes MEAs ergab, dass der elektrochemisch gemessene Wasserstoffdurchbruch gut mit der Membrandicke korreliert. Der aus dem CV ermittelte Wasserstoffdurchbruch wurde deshalb als Maß für die Membranausdünnung gemäß Abb. 3-8 herangezogen. Die Gerade wurde anhand von Zellen mit Nafion® 1105- und 112-Membranen ermittelt. Zur Variation der Membrandicke wurden mehrere Membranlagen laminiert. Die Qualität der linearen Regression und der berechnete realistische Diffusionskoeffizient von Wasserstoff im Membranionomer zeigen, dass die Ionomer-Ionomer-Grenzflächen keinen verfälschenden Einfluss auf die Messung hatten. Der Diffusionskoeffizient von Wasserstoff im Ionomer errechnete sich unter Berücksichtigung der Löslichkeit zu $1,8 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ und ist damit doppelt so groß wie Literaturwerte nach [130].

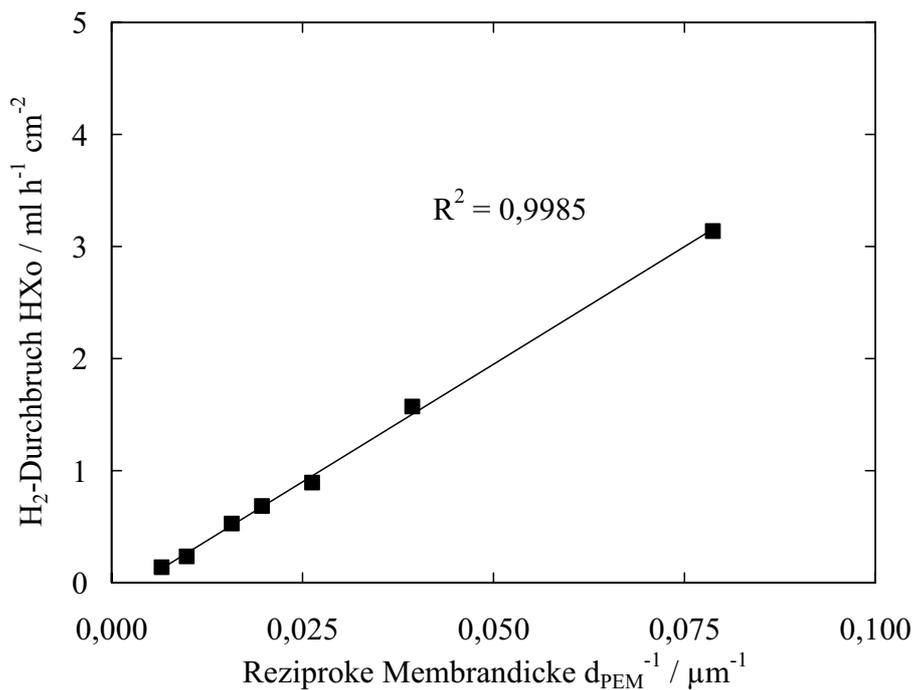


Abb. 3-8: Wasserstoffdurchbruch als Funktion der reziproken Membrandicke.

3.2.5 Infrarotspektroskopische Messung der Kohlenstoffkorrosion

Kohlenstoff wird nach Gleichung (2-31) und (2-32) unter Beteiligung zweier Moleküle Wasser elektrochemisch zu CO und CO₂ oxidiert, was eine Abhängigkeit der Oxidationsrate von der Aktivität des Wassers erwarten lässt. Die Stabilität des Kohlenstoffs wird weiterhin von Art und Anzahl der funktionellen Oberflächengruppen und von der Art des Elektrolyts beeinflusst [131]. Um die für den realen Brennstoffzellenbetrieb repräsentativen Korrosionsvorgänge erfassen zu können, wurden die Messungen in situ in MEAs durchgeführt. Die zu untersuchenden Kohlenstoff-Trägermaterialien wurden als Kathode in Membran-Elektrode-Einheiten eingebracht und vermessen.

Die Erfassung der Korrosionsrate erfolgte durch Messung der Kohlenstoffmonoxid- und Kohlenstoffdioxidkonzentrationen am Zellausgang. Der Korrosionsstrom selbst ist aufgrund der mindestens drei Größenordnungen höheren Deckschicht- bzw. Faradayschen Ströme nicht detektierbar. Um die CO_x-Messungen in normaler Brennstoffzellenatmosphäre durchführen zu können, d. h. bei Anwesenheit von Stickstoff und Sauerstoff, wurde ein infrarotspektroskopisches Messverfahren gewählt. Mit dem infrarot-

spektroskopischen Messverfahren konnten sowohl CO- als auch CO₂-Konzentrationen bis unter 1 ppm erfasst werden. Das Messgas wurde am Zellausgang über einen Bypass entnommen, mittels Messgaskühler auf einen Taupunkt von 5 °C entfeuchtet und über eine Drossel dem IR-Messgerät (NGA 2000®, Emerson Process) zugeführt. Das Messprinzip basiert auf der nicht-dispersiven Infrarotspektroskopie (NDIR) mit selektivem opto-pneumatischem Empfänger (Abb. 3-9). Die Extinktion der breitbandigen IR-Strahlung durch das Messgas verringert die Erwärmung des Gases in der optisch hinter die Analysenküvette geschalteten Messkammer. Die durch ein Blendenrad gehackte IR-Strahlung erzeugt einen modulierten Druckunterschied zwischen Mess- und Referenzmesskammer, der über einen Membrankondensator erfasst wird (opto-akustisches Messprinzip) [132].

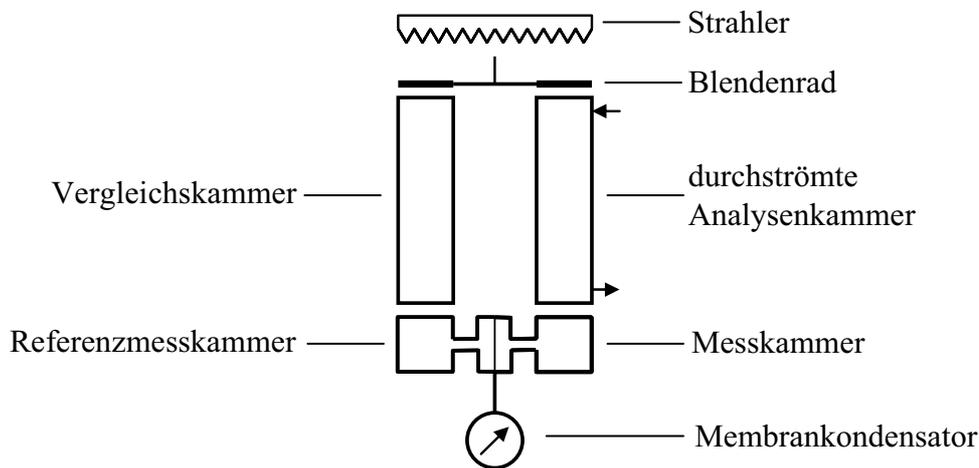


Abb. 3-9: Messprinzip der NDIR-Infrarotspektroskopie mit opto-pneumatischem Empfänger [132].

Die Messwerte wurden über eine Analogschnittstelle in die Teststandssoftware eingelesen. Die Darstellung der Ergebnisse erfolgte in Form flächenspezifischer Korrosionsraten r_C unter Bezug auf die geometrische Elektrodenfläche (3-21).

$$r_C = \frac{c_{CO_2} MW_C \dot{V}}{v^n A} \quad (3-21)$$

c_{CO_2} bezeichnet die Kohlenstoffdioxidkonzentration am Zellausgang, v^n das Molvolumen bei Standardbedingungen, A die geometrische Oberfläche, \dot{V} den trockenen Volumenstrom am Zellausgang bei Standardbedingungen und MW_C das Molekulargewicht des Kohlen-

stoffs. Bei Vergleichsmessungen kohlenstoffgeträger Platinelektroden wurde auf gleiche Katalysator-Oberfläche geachtet.

Trotz Minimierung der Gaswege war bedingt durch das Volumen von Schläuchen und Messgaskühler eine Verzögerung des Konzentrationssignals nicht vollständig vermeidbar. Aus diesem Grund wurde das Übertragungsverhalten des Systems mittels CO-Elektrooxidationsexperimenten vermessen. Hierzu wurde die Elektrode bei einem Potential von 100 mV mit Kohlenmonoxid belegt. Bei anschließender Erhöhung des Potentials erfolgte die Messung des Faradayschen CO-Oxidationsstromes am Potentiostaten und verzögert die nach Gleichung (2-18) zugehörige CO₂-Entstehung im NGA.

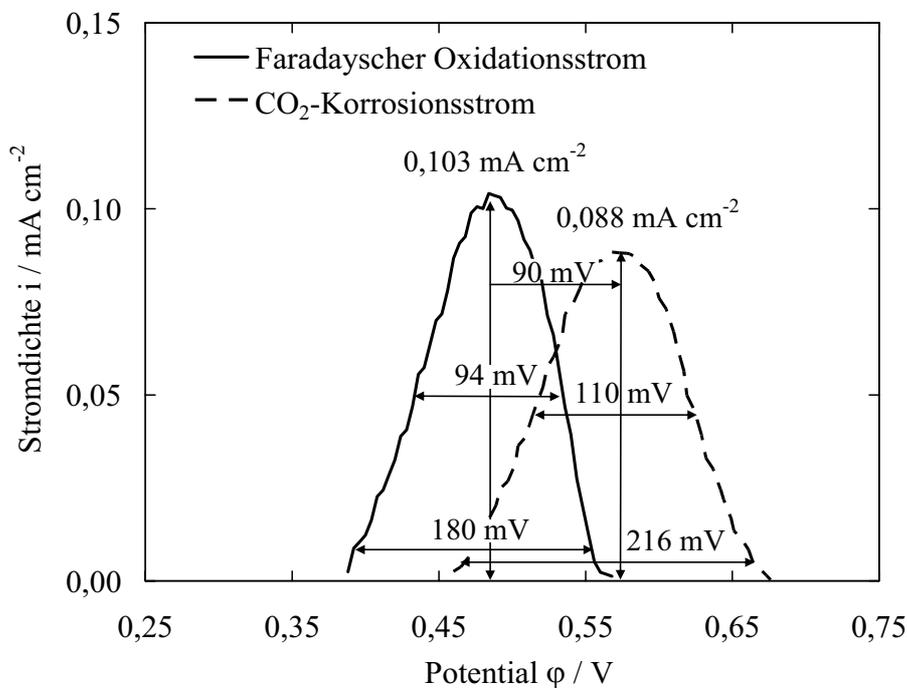


Abb. 3-10: Totzeit und Peakverschleifung der CO₂-Messung zwischen Faradayschen CO-Oxidationsstrom und CO₂-Konzentration am Zellausgang.

In Abb. 3-10 sind der gemessene Oxidationsstrom und der aus der CO₂-Konzentration berechnete Faradaysche Oxidationsstrom dargestellt. Die Peakverschleifung führte zu einer Reduktion der Peakhöhe um 15 % und einer Aufweitung der Peakbasis bzw. Halbhöhenbreite um 17 bzw. 15 %. Die Retentionszeit bewirkt zusätzlich eine Peakverschiebung von 90 mV. In den in Abschnitt 4.2 vorgestellten Korrosionsmessungen zeigte sich jedoch eine so deutliche Trennung einzelner Peaks, dass die Peakverschleifung vernachlässigt werden konnte. Deshalb wurden die Messungen nur um Retentionszeit und Peakhöhe korrigiert.

Um Hintergrundrauschen durch CO_2 aus den Gasen, dem Teststand oder den MEA-Bestandteilen identifizieren zu können, wurden Referenzmessungen ohne Kathoden-Katalysatorschicht, aber mit Kathoden-GDL einschließlich Mikrodiffusionslage durchgeführt. Die detektierten CO_x -Konzentrationen betragen nur ein Tausendstel der üblicherweise gemessenen Korrosionsraten, so dass diese Fehlereinflüsse vernachlässigt werden können. Die praktisch nicht stattfindende Oxidation der kohlenstoffhaltigen Materialien in GDL-Backing und Mikrodiffusionslage erklärt sich dadurch, dass diese Schichten kein Ionomer enthalten. Somit fehlt die für die elektrochemische Oxidation des Kohlenstoffs notwendige Elektrolytkontaktierung.

Soweit nicht anders bezeichnet, betrug die Anstiegsrate bei potentiodynamischen Messungen 2 mV/s. Zur Sicherstellung der Stationarität wurden jeweils sechs Zyklen durchgeführt und der letzte Zyklus zur Auswertung herangezogen. Die Standardmessbedingungen waren 85 °C mit gesättigten Durchflüssen von 0,1 NI/min Wasserstoff auf der Gegen- und Referenzelektrode und 0,5 NI/min Stickstoff bzw. synthetischer Luft auf der Arbeitselektrode.

4 Ergebnisse und Diskussion

Zur Analyse der Degradationsvorgänge im Zellbetrieb wurden Langzeitversuche mit regelmäßigen Zwischenuntersuchungen durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Messungen werden in Abschnitt 4.1 vorgestellt. Die weitere Evaluation der maßgeblichen Degradationsvorgänge in der Katalysatorschicht erfolgte anhand spezifischer Testprotokolle. Diese Untersuchungen werden in den Kapiteln 4.2 (Oxidation des Kohlenstoffträgers) und 4.3 (Verlust an aktiver Katalysatorfläche) diskutiert. Kapitel 4.4 stellt Versuche mit alternativen Katalysatormaterialien vor.

4.1 Degradationsvorgänge im Zellbetrieb

4.1.1 Degradation im Langzeitbetrieb

In der Literatur finden sich nur wenige Berichte zu Alterungsuntersuchungen an PEM-Brennstoffzellen im Betrieb unter automobilen Bedingungen. Zumeist fanden die Versuche mit hoher Befeuchtung der Eingangsgase und bei geringer Lastdynamik statt. Im stationären Betrieb wurden mit Nafion 112® bei Temperaturen zwischen 70 und 80 °C und voller Befeuchtung Laufzeiten von 3000 h erzielt [133], [134]. Anhand regelmäßig durchgeführter Zwischenuntersuchungen identifizierten die Autoren die chemische Degradation der Membran als leistungs- und lebensdauerlimitierenden Vorgang. Unter vergleichbaren Messbedingungen durchgeführte Versuche an Gore Primea® s5510-MEAs bestätigten lokales Membranversagen als lebensdauerlimitierend [9]. Bei Versuchen mit Nafion 115®-basierten Zellen bei voller Befeuchtung und langen Ruhepotentialphasen wurden die Degradation des kohlenstoffgeträgerten Platinkatalysators und die Verringerung der Membranleitfähigkeit durch Metallionenvergiftung als Ursache der Leistungs-

degradation identifiziert [135]. Borup et al. führten stationäre und dynamische Messungen unter gleichen Randbedingungen durch und identifizierten im Transientenbetrieb eine im Vergleich zum stationären Betrieb um 60 % verringerte Lebensdauer infolge starker Kathodendegradation [134]. Ferreira et al. stellten im Shortstackbetrieb bei 80 °C und voller Befeuchtung bei Ruhepotential eine stärkere Degradation des Kathodenkatalysators fest, als bei 0,2 A/cm² [136].

Analyse des Degradationsverlaufs

In diesem Abschnitt werden Ergebnisse von Einzelzell-Dauerläufen vorgestellt, die unter angenähert automobilen Betriebsbedingungen, d. h. insbesondere bei geringer Befeuchtung durchgeführt wurden. Ziel der Versuche war die Identifizierung und Lokalisierung der dominierenden Degradationsvorgänge im automobilen Zellbetrieb, die zu Leistungsverlusten und zum Ausfall der MEA führen. Die Einzelzell-Untersuchungen bilden damit die Grundlage für die weitere Analyse der als maßgeblich identifizierten Alterungsvorgänge in den nachfolgenden Kapiteln.

Soweit nicht anders angegeben, erfolgten die Dauerläufe in einem beschleunigten Testzyklus bei 85 °C und stark untersättigten Bedingungen (15 und 35 % Eingangsfuchte auf Anode bzw. Kathode). Der Testzyklus zeichnete sich durch Haltezeiten von 18 h bei 0,2 A/cm² und 6 h bei 0,8 A/cm² und regelmäßiges kurzes Anfahren des Ruhepotentials aus. Die gewählten Stromdichten sollen die Hauptbetriebspunkte im Fahrzeug simulieren und über die Haltedauer eine Unterscheidung von reversibler und irreversibler Degradation ermöglichen. Die geringe Dynamik reduziert den Einfluss undefinierter Bedingungen während des Umschaltens zwischen zwei Lastpunkten. Undefinierter Betrieb kann im hochdynamischen Testbetrieb die Alterung der Zelle dominieren und die Aussagekraft der Tests einschränken, da die Regeldynamik des Teststandes in schnellen Transienten entscheidenden Einfluss auf den Versorgungszustand der Brennstoffzelle mit Reaktionsgasen hat.

Abb. 4-1 zeigt den Zellspannungsverlauf bei verschiedenen Stromdichten als Mittelwert dreier Dauerläufe. Bei allen Stromdichten ist über die Betriebszeit eine Abnahme der Zellspannung zwischen 70 und 180 $\mu\text{V}/\text{h}$ festzustellen. Abschnittsweise nimmt zudem die Standardabweichung zwischen den Messungen zu, um sich nach einem Anstieg in der mittleren Zellspannung wieder zu verringern. Dieses Verhalten liegt darin begründet, dass im Zellbetrieb eine Kombination aus reversiblen und irreversiblen Vorgängen zum Abfallen der Zellspannung führt. Reversible Verluste aufgrund partieller Ionomeraustrocknung und Katalysatorvergiftung können während der Durchführung von Zwischenuntersu-

chungen zurückgewonnen werden, was in dem beobachteten kurzzeitigen Wiederanstieg der Zellspannungen resultiert. Grund sind die gute Durchfeuchtung und das Entfernen adsorbierter Verunreinigungen durch hohe Elektrodenpotentiale während der zykelvoltammetrischen Untersuchungen. Die verringerte Standardabweichung nach Zwischenuntersuchungen zeigt auch, dass die in den Untersuchungen vornehmlich interessierende irreversible Degradation einen reproduzierbareren Verlauf aufweist als die reversiblen Zellspannungsverluste. Aus diesem Grund sind ausreichend lange Konditionierungsphasen vor der Durchführung von Zwischenuntersuchungen notwendig, um reversible Einflüsse zu minimieren und vergleichbare MEA-Zustände zu gewährleisten.

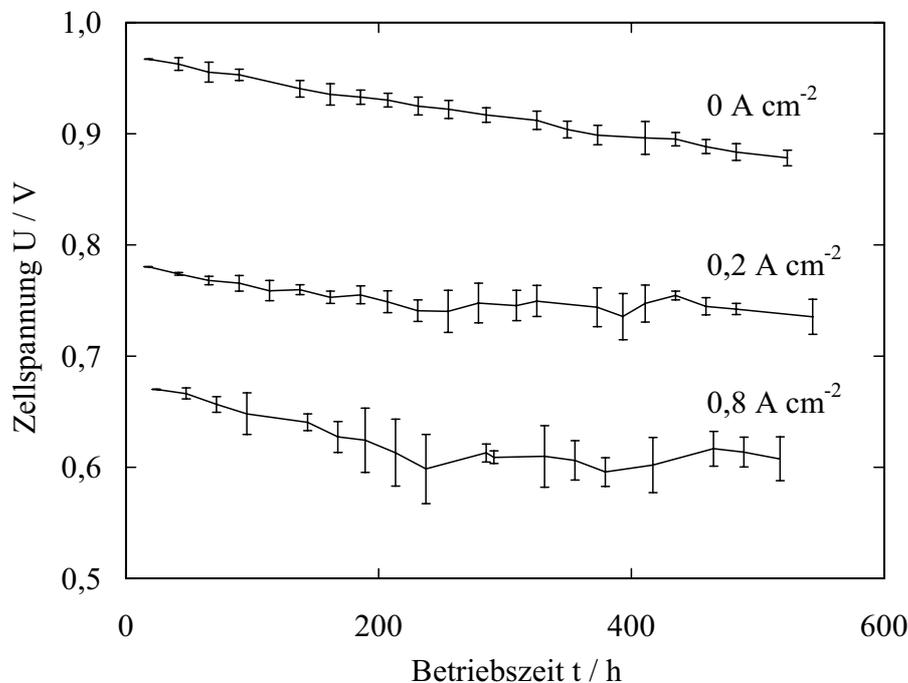


Abb. 4-1: Zeitlicher Verlauf der Zellspannungen im beschleunigten Testzyklus bei verschiedenen Stromdichten. Dargestellt sind Mittelwerte und Standardabweichungen der Zellspannung für drei Testdurchgänge an Einzelzellen.

Die mittlere Lebensdauer der in Abb. 4-1 dargestellten Dauerläufe betrug 466 ± 26 h ($\pm 5,5\%$). Das Ende der Betriebszeit ist dabei durch Erreichen eines Grenzwertes für die Membranundichtigkeit definiert, das aus Sicherheitsgründen einem Wasserstoffdurchbruch von $10 \text{ ml}/(\text{h} \cdot \text{cm}^2)$ entspricht. Gemäß Abb. 4-2 ist die Zunahme des Wasserstoffdurchbruchs durch einen anfänglich mit $2,5 \text{ } \mu\text{l}/(\text{h} \cdot \text{cm}^2)$ ansteigenden linearen Verlauf gekennzeichnet, der in einen exponentiellen Anstieg übergeht. Der lineare Anstieg des

Wasserstoffdurchbruch ist auf die fortschreitende Ausdünnung der Membran durch chemische Degradationsvorgänge zurückzuführen, die sich nach Abb. 3-8 auf 25 % berechnen lässt. Der Beginn des exponentiellen Anstiegs kennzeichnet die Ausbildung erster Löcher in der Membran, die infolge der Rekombinationswärme der Reaktionsgase und der Konzentration mechanischer Spannungen am Ort der Fehlstellenausbildung zum Versagen der Membran und damit zum Ausfall der Zelle führen. Der Zeitpunkt der Ausbildung erster Löcher bestimmt sich in Abb. 4-2 zu 334 ± 33 h (± 10 %). Verglichen mit der Lebensdauer bei Variation der Betriebsbedingungen (Abb. 4-8) oder bei Verwendung anderer Membranmaterialien ist diese Streuung ausreichend gering, um signifikante Einflüsse von Materialien und Betriebsbedingungen auf die Lebensdauer unterscheiden zu können.

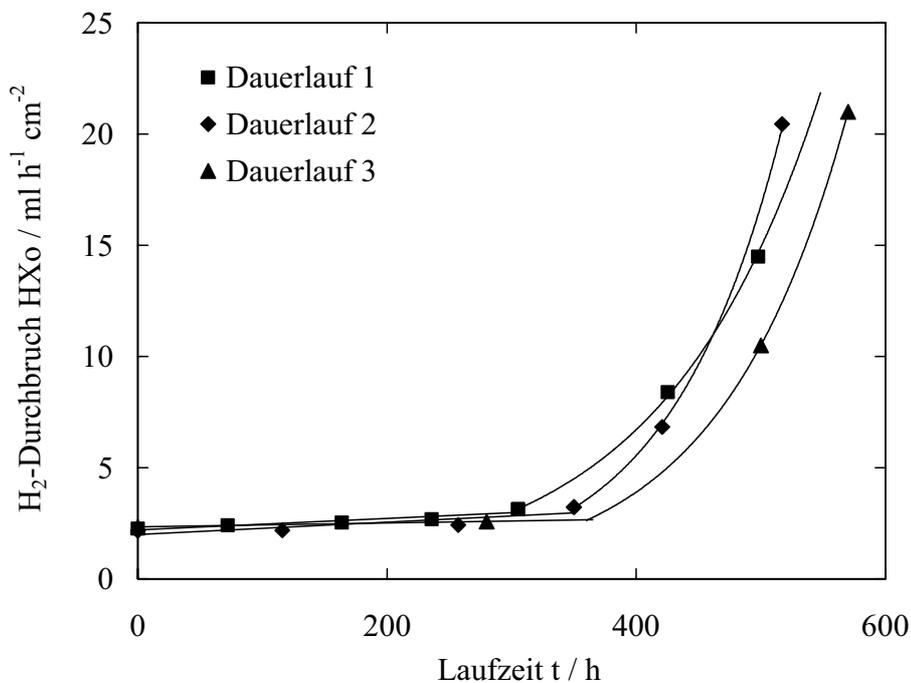


Abb. 4-2: Zeitliche Zunahme der Membranundichtigkeiten in den Dauerläufen aus Abb. 4-1. Der Wasserstoffdurchbruch wurde jeweils elektrochemisch mittels Zyklovoltammetrie bestimmt.

Zur Beurteilung von Alterungsvorgängen ist neben der Absolutlebensdauer insbesondere die Änderung des Polarisationsverhaltens und die Änderung der Parameter Katalysator-Oberfläche, Doppelschichtkapazität und Wasserstoffdurchbruch relevant (Abb. 4-3), die im Folgenden anhand eines repräsentativen Dauerlaufs diskutiert werden.

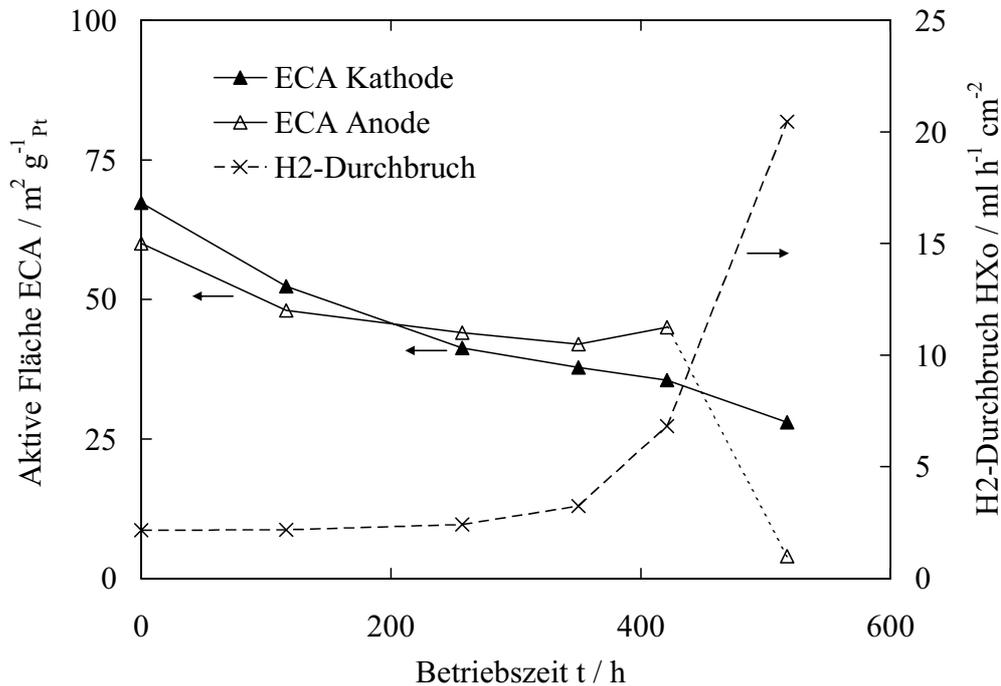


Abb. 4-3: Veränderung von aktiver Fläche und Wasserstoffdurchbruch des Dauerlaufes 2 aus Abb. 4-2.

Als regelmäßige Zwischenuntersuchungen während des Degradationslaufs wurden die Luft-Polarisationskurven in Abb. 4-4 aufgezeichnet. Die einzelnen Abschnitte der Kennlinien – d. h. Ruhepotential, Kinetikbereich, ohmscher Bereich und stofftransportlimitierter Bereich – werden nachfolgend separat betrachtet.

Ruhepotential

Die Polarisationskurven zeigen ein kontinuierlich abnehmendes Ruhepotential, wie es auch während des Degradationstests festzustellen ist (Abb. 4-1). Der Vergleich mit Abb. 4-3 zeigt, dass dies mit der Zunahme des Wasserstoffdurchbruchs korreliert. Im Grundlagenkapitel (Abschnitt 2.3) wurde gezeigt, dass der Wasserstoffdurchbruch durch die Ausbildung eines Mischpotentials an der Kathode die Zellruhespannung absenkt. Da die Abreaktion des Wasserstoffs an der Kathode einer elektrischen Belastung in Höhe des Oxidationsstroms entspricht, kann der im Zyklovoltammogramm gemessene Wasserstoffdurchbruch zur Berechnung der Ruhespannungsabsenkung herangezogen werden. Zu diesem Zweck wurde die 0 h-Kennlinie durch Gleichung (2-12) dargestellt und die Spannungsabsenkung infolge des Wasserstoffoxidationsstroms unter Berücksichtigung der Abnahme der aktiven Fläche berechnet.

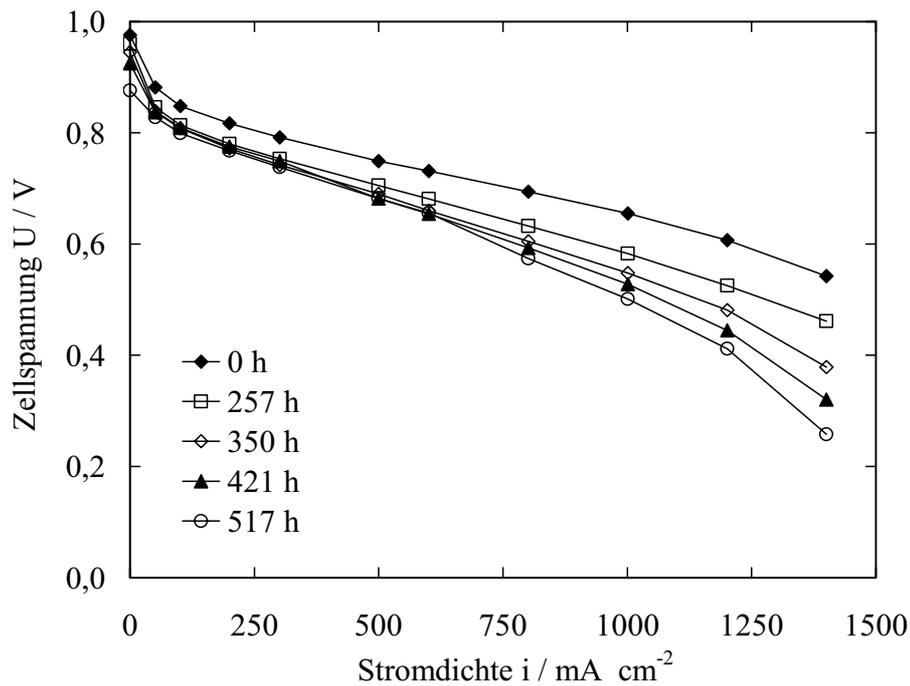


Abb. 4-4: Luft-Polarisationskurven während des Dauerlaufs aus Abb. 4-3.

Tab. 4-1: Berechnete und gemessene Absenkung des Ruhepotentials infolge der Zunahme des Wasserstoffdurchbruchs und der Abnahme der aktiven Fläche.

Betriebszeit / h	$i_{\text{HXo}} /$ mA cm^{-2}	$i_{\text{HXo}} /$ $\mu\text{A cm}^{-2}_{\text{Pt}}$	$U_{\text{OCV, gemessen}} /$ V	$U_{\text{OCV, berechnet}} /$ V
0	5,2	19,2	0,976	0,979
257	5,8	35,1	0,960	0,955
350	7,7	51,2	0,945	0,940
421	16,3	115	0,925	0,906
517	50,0	434	0,876	0,846

Der Vergleich mit den gemessenen Werten in Tab. 4-1 bestätigt, dass der Wasserstoffdurchbruch bis zur Ausbildung von Membranlöchern (ab ca. 400 h) maßgebliche Ursache für die Abnahme des Ruhepotentials ist. Bei längerer Betriebszeit könnte die Membranundichtigkeit sogar eine höhere als die gemessene Absenkung des Ruhepotentials erklären. Beim Vorhandensein großer Membranlöcher kann offensichtlich nicht mehr der gesamte Wasserstoffleckagestrom elektrochemisch an der Kathode oxidiert werden, sondern rekombiniert chemisch mit Sauerstoff zu Wasserstoffperoxid oder diffundiert ohne Reaktion aus der Katalysatorschicht. Die geringen Unterschiede zwischen gemessenen und

berechneten Werten vor Ausbildung der ersten Membranlöcher zeigen, dass das Ruhepotential als sensitives Maß für die Intaktheit der Membran dienen kann.

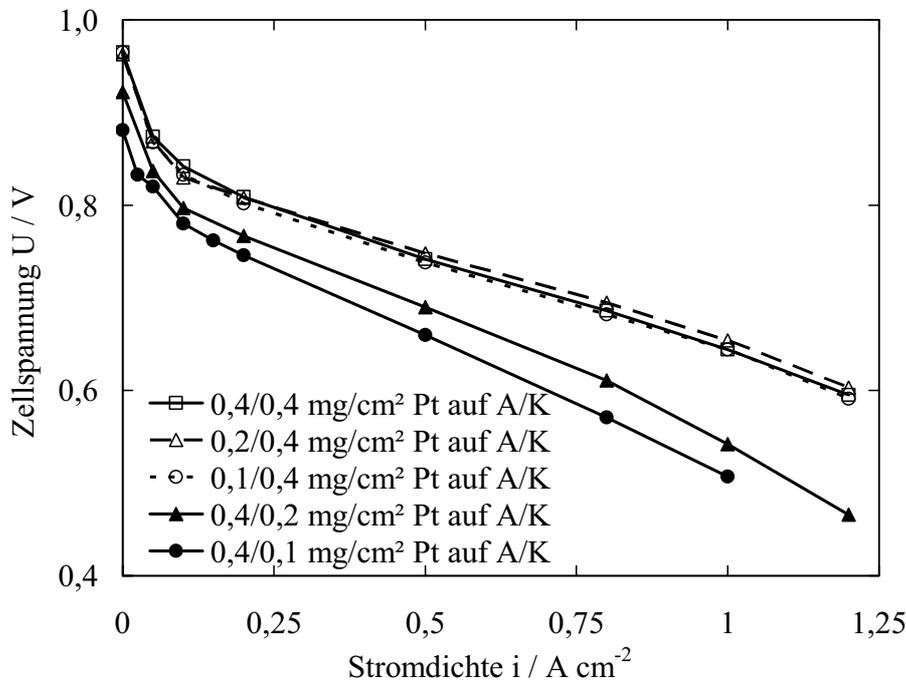


Abb. 4-5: Polarisationskurven von MEAs unterschiedlicher Anoden- und Kathodenbeladung. Variiert wurde nur die Beladung jeweils einer Elektrode.

Tafelbereich

Im Tafelbereich sind ohmsche und Massentransportverluste klein, so dass der Spannungsabfall durch eine Zunahme der kinetischen Verluste bestimmt ist. Die in Abb. 4-4 ersichtliche starke Abnahme der Zellspannung in den ersten 200 h Betriebsstunden korreliert laut Abb. 4-3 mit einer anfänglich hohen, dann etwas langsameren Abnahme der aktiven Fläche. Die Katalysatoroberfläche der Kathode zeigt in den ersten 420 h mit -47 % einen fast doppelt so hohen Flächenverlust wie die Anode (-25 %). Dieser Effekt ist auf die höheren elektrochemischen Potentiale der Sauerstoffelektrode zurückzuführen und wird in Kapitel 4.2 im Detail betrachtet. Impedanzmessungen zeigen, dass die Anode zu keinem Zeitpunkt leistungslimitierend wird, d. h. die beobachtbaren irreversiblen Spannungsverluste können allein der Kathode zugeordnet werden. Auch im Polarisationsvergleich von Zellen unterschiedlicher Anoden- und Kathodenbeladung wird deutlich, dass die Anoden im Gegensatz zur Kathodenbeladung keinen Einfluss auf die Zellspannung hat (Abb. 4-5).

Dies bestätigt die eingangs getroffene Annahme der Vernachlässigbarkeit von Anodenüberspannungen.

Zum Nachweis des Einflusses des Kathodenoberflächenverlusts auf die Zellspannung wurden die Tafelbereiche aller Polarisationskurven aus Abb. 4-4 in Abhängigkeit der platinoberflächenbezogenen und um den Wasserstoffdurchbruch korrigierten Stromdichte gesetzt und Mittelwert und Fehler gemäß Gleichung (2-12) berechnet. Der Bezug des elektrischen Stroms auf die katalytisch aktive Oberfläche trägt der Belastung der aktiven Zentren Rechnung, d. h. der Umsatzrate pro Reaktionszentrum. Die platinoberflächenbezogene Stromdichte ist somit die relevante Größe zur Beurteilung des Durchtrittswiderstandes und der Katalysatordegradation.

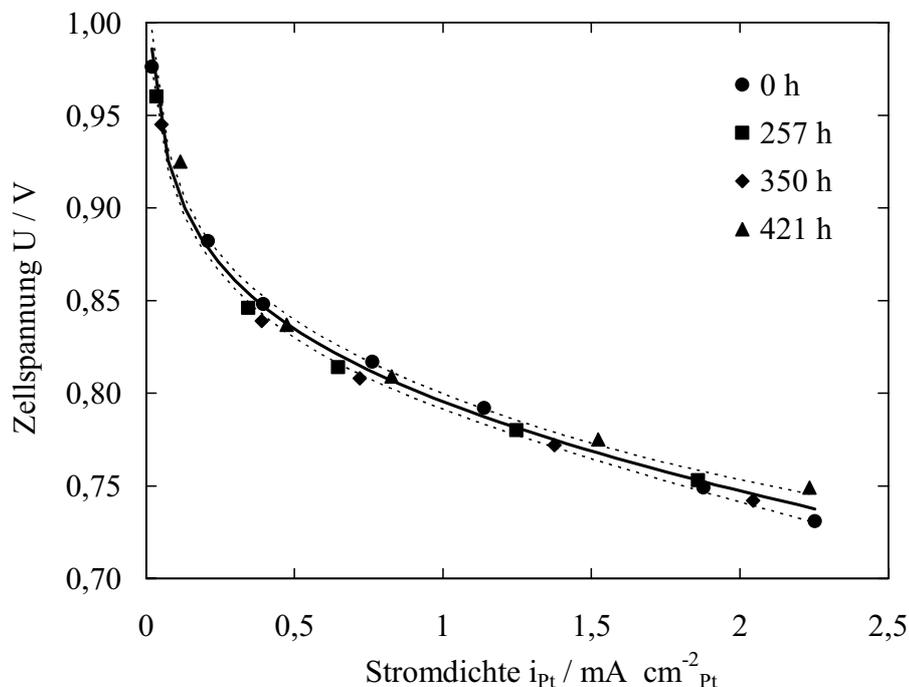


Abb. 4-6: Zellspannung in Abhängigkeit von der auf die Platinoberfläche bezogenen Stromdichte im Tafelbereich. Die durchgezogene Linie stellt den Mittelwert aller Punkte dar, die gestrichelten Linien das 95 %-Konfidenzintervall. Die 517 h-Kurve wurde aufgrund des hohen Wasserstoffdurchbruchs (entsprechend $0,44 \text{ mA/cm}^2_{Pt}$) nicht berücksichtigt.

Wie Abb. 4-6 zeigt, werden alle Spannungswerte sehr gut durch einen einzigen Mittelwert erklärt. Da der Oberflächenverlust der Kathode den Spannungsabfall vollständig erklären kann, ist dieser rein kinetisch bedingt. Abgesehen vom Einfluss der Membranausdünnung

auf das Ruhepotential ist der Einfluss aller anderen Degradationsvorgänge auf die Zellspannung im Tafelbereich vernachlässigbar, solange die Membran keine Löcher aufweist.

Bereich mittlerer und hoher Stromdichten

Im mittleren Stromdichtebereich nimmt die Neigung der Kennlinien in Abb. 4-4 mit zunehmender Betriebszeit zu. Die Kennlinien knicken bei hohen Stromdichten außerdem früher ein. Diese Effekte werden im Allgemeinen zurückgeführt auf eine Zunahme des Membranwiderstandes durch Metallionenvergiftung [137] bzw. auf eine Zunahme der Massentransportverluste aufgrund von Veränderungen von Struktur und Oberflächenhydrophobizität der porösen Schichten [134], [138]. Der Auftrag der Polarisationskurven über der katalysatorbezogenen Stromdichte in Abb. 4-7 zeigt jedoch, dass das Polarisationsverhalten nach den anfangs zu verzeichnenden Spannungszuwächsen stabil bleibt, obwohl im Zellbetrieb zwischen 250 und 420 h ein Spannungsverlust von 200 mV bei 1,4 A/cm² auftritt.

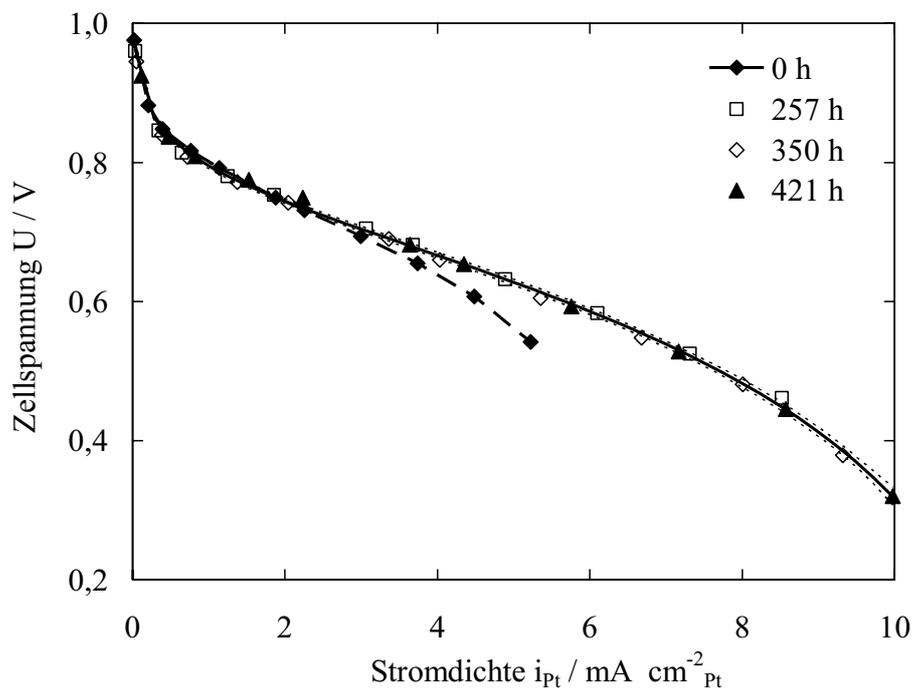


Abb. 4-7: Luft-Polarisationskurven in Abhängigkeit der auf die Platin-oberfläche bezogenen Stromdichte. Die durchgezogene Linie stellt den Mittelwert aller Messpunkte > 0 h dar, die gestrichelten Linien das 95 %-Konfidenzintervall.

Die anfängliche Verbesserung der Zellspannung ist vermutlich auf Konditionierungseffekte wie Quellung des Katalysatorschichtionomers und Auswaschen organischer Verunreinigungen zurückzuführen [133]. Ab 250 h Betriebszeit bleibt die als Funktion der platinoberflächenspezifischen Stromdichte dargestellte Zellspannung unverändert. Das bedeutet, dass die stärkere Neigung und das frühere Abknicken der Kennlinie nicht wie allgemein angenommen auf eine Zunahme der ohmschen und Massentransportverluste zurückzuführen sind, sondern allein in der Abnahme der aktiven Oberfläche begründet sind. Die steigende Umsatzrate pro Reaktionszentrum erhöht die Durchtrittsüberspannung, was sich im ohmschen Bereich aufgrund des logarithmischen Zusammenhangs von Durchtrittsüberspannung und Strom in einer stärkeren Neigung äußert. Das frühere Abknicken der Kennlinie ist auf eine stärkere Verarmung der Edukte vor der verbleibenden Katalysatoroberfläche bzw. auf einen im Mittel verlängerten Diffusionsweg in der Katalysatorschicht zurückzuführen.

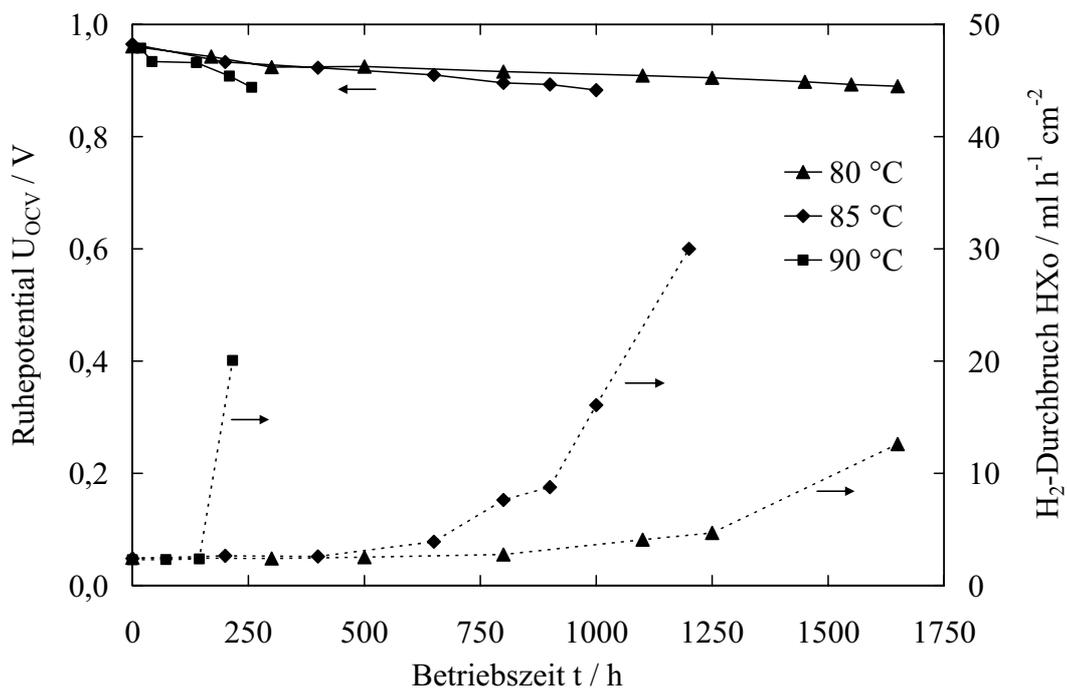


Abb. 4-8: Einfluss der Betriebstemperatur auf die Lebensdauer im beschleunigten Testzyklus. Die relative Eingangsfeuchte betrug jeweils 20 % auf der Anode und 60 % auf der Kathode.

Das beschriebene charakteristische Degradationsverhalten lässt sich bei allen Dauerläufen beobachten. Abb. 4-8 zeigt, wie sich in Abhängigkeit der Einflussgrößen Temperatur und

Feuchte nur die Geschwindigkeit der Degradation ändert. Mit zunehmender Temperatur und abnehmender Feuchte verringert sich die Lebensdauer der MEA.

Örtlich aufgelöste Analyse der Degradation

Untersuchungen an Brennstoffzellen werden durch Änderungen des Sauerstoff- und Wasserdampfpartialdrucks erschwert, die in einer inhomogenen Verteilung der Stromdichte über der Elektrodenfläche resultieren. Untersuchungen an Membran-Elektrode-Einheiten ermöglichen im Allgemeinen nur die integrale Erfassung der Vorgänge. Auch Zyklovoltammetrie und Impedanzspektroskopie ermöglichen keine Auflösung in der Zellfläche. Um die flächige Verteilung der Degradation beurteilen zu können, wurden Stromdichteverteilungsmessungen durchgeführt. Zusätzlich wurden Schnittbilder von mehreren im gleichen Dauerlaufzyklus degradierten Membran-Elektrode-Einheiten angefertigt.

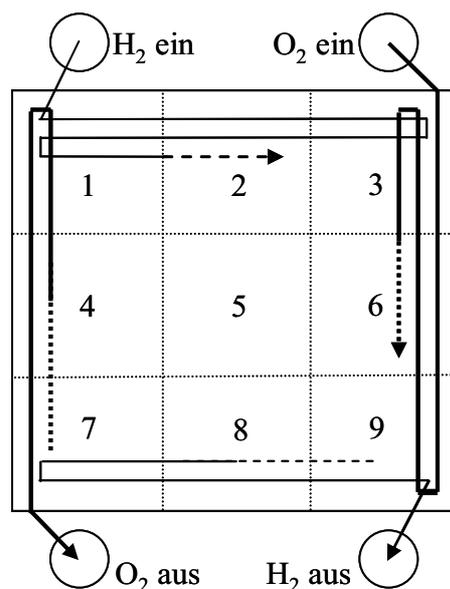


Abb. 4-9: Aufteilung der aktiven Fläche in charakteristische Bereiche.

Die im Folgenden angeführten Untersuchungen werden anhand der in Abb. 4-9 dargestellten Aufteilung der aktiven Fläche diskutiert, die neun charakteristische Bereiche in der x-, y-Ebene unterscheidet. Die Einteilung der Bereiche ergibt sich durch die Strömungsführung der Gase im Kreuzstrom. Segmente 1 und 3 sind die Eintrittsbereiche von Wasserstoff bzw. Luft in die Zelle, Segment 5 repräsentiert den mittleren Bereich der MEA und Segmente 7 und 9 stellen die Austrittsbereiche der Abgase dar. Da die Gase der Zelle stark untersättigt zugeführt werden, ergeben sich trockene Bedingungen in den Segmenten 1, 2,

3 (Strömungsrichtung Wasserstoff) und 3, 6, 9 (Strömungsrichtung Luft). Diese Verhältnisse konnten anhand von 2D-Simulationen bestätigt werden [139].

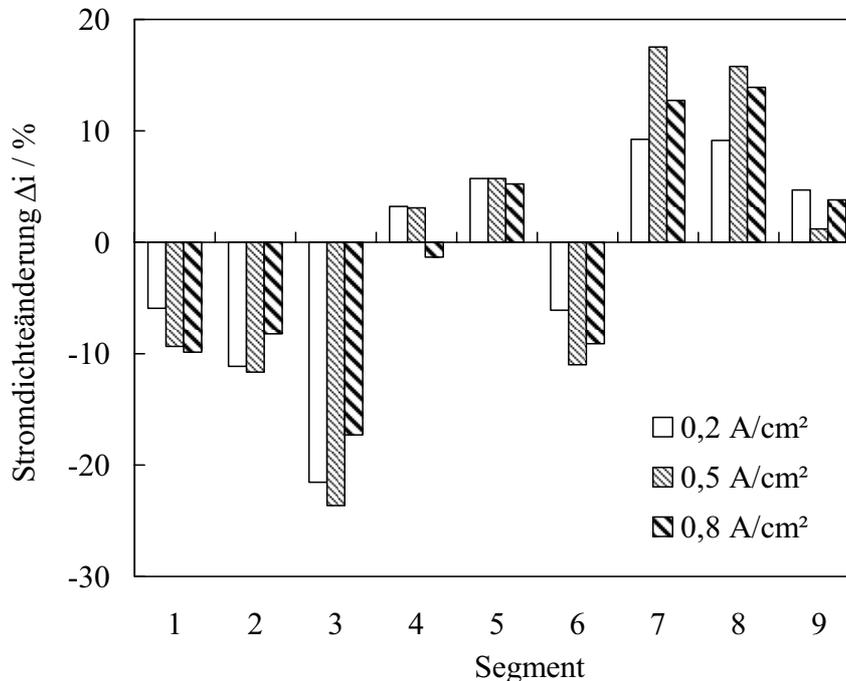


Abb. 4-10: Änderung der Segmentstromdichte des Dauerlaufs aus Abb. 4-3 über 421 h. Die Legendenangabe bezieht sich auf die mittlere Stromdichte der galvanostatisch durchgeführten Messungen.

Die Stromdichtemessungen wurden mit einer in die Hardware integrierten Sensorplatte mit 10x10 Segmenten durchgeführt (Firma S++). Die Randbereiche der MEA wurden zur Eliminierung von Randeffekten von der Auswertung ausgeschlossen und die Segmente entsprechend der Bereichseinteilung nach Abb. 4-9 zusammengefasst. Da eine Auswertung der 520 h-Messung aufgrund der starken Schädigung der Zelle nicht mehr möglich war, zeigen Abb. 4-10 und Abb. 4-11 die Änderungen der Stromdichte bis zu einer Laufzeit von 421 h. In den durch trockene Bedingungen gekennzeichneten Zellbereichen 1, 2, 3 und 6 ist eine Abnahme der Stromdichte zu verzeichnen. Dies trifft insbesondere auf Segment 3 zu. Hier strömt der aufgrund des Stickstoffanteils große Volumenstrom untersättigter Frischluft ein und nimmt weiteres Wasser in die Gasphase auf. Auf der Anode herrschen infolge des elektroosmotischen Drags ebenfalls trockene Bedingungen. Auf der Kathodenseite sind die Bedingungen durch das entstehende Reaktionswasser trotz höherer Volumenströme entschärft, so dass in Segment 9 sogar eine Zunahme der Stromdichte gemessen werden konnte.

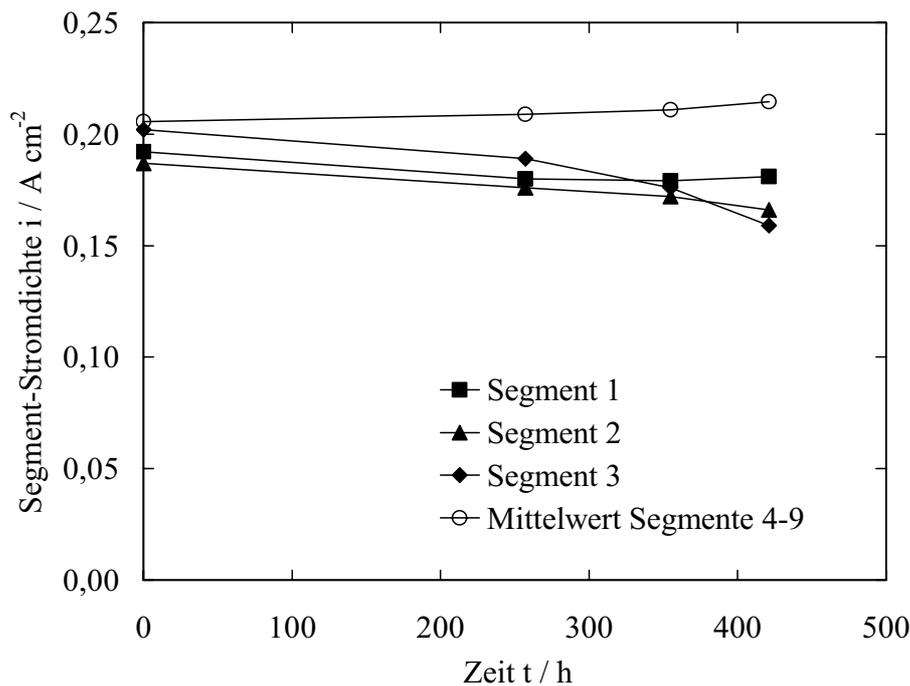


Abb. 4-11: Zeitlicher Verlauf der Segmentstromdichten bei $0,2 \text{ A/cm}^2$. Die Messungen bei $0,5$ und $0,8 \text{ A/cm}^2$ zeigen gleiche Änderungen.

Da die Messungen galvanostatisch bei konstanter mittlerer Stromdichte durchgeführt wurden, ist in den Segmenten 4, 5, 7 und 8, in denen aufgrund des Reaktionswassers feuchte Bedingungen vorliegen, eine Erhöhung der Stromdichte festzustellen. Insgesamt verschiebt sich die Stromentstehung in den Bereich der Zelle, in dem aufgrund der Reaktionswasserentstehung ein höherer MEA-Wassergehalt vorhanden ist (Segmente 4, 5, 7 und 8).

Abb. 4-12 zeigt die Degradation als Dickenabnahme der Membran und Katalysatorschichten. Für die Auswertung wurden jeweils zwei zehn Millimeter lange Schnittbilder der Segmente 1, 3, 5, 7 und 9 angefertigt und die Restdicken der einzelnen Schichten vermessen. Da die Degradation jedoch insbesondere in den Eingangsbereichen nicht homogen stattfindet und Verwerfungen und präparative Artefakte der Schnittherstellung vorhanden sein können, wird die Auswertung auf eine qualitative Interpretation beschränkt. Die Ausdünnung der Membran ist auf chemische Degradation des Ionomers zurückzuführen, die Abnahme der Katalysatorschichtdicke auf den Verlust von Kohlenstoff durch elektrochemische Oxidation. Da die Membran mit einer mittig angeordneten porösen PTFE-Verstärkungsschicht versehen war, konnten die anoden- und kathodenseitig stattfindende

Ausdünnung der Membran unterschieden werden. Dies ermöglicht die Differenzierung von anoden- und kathodenseitigem Radikalangriff.

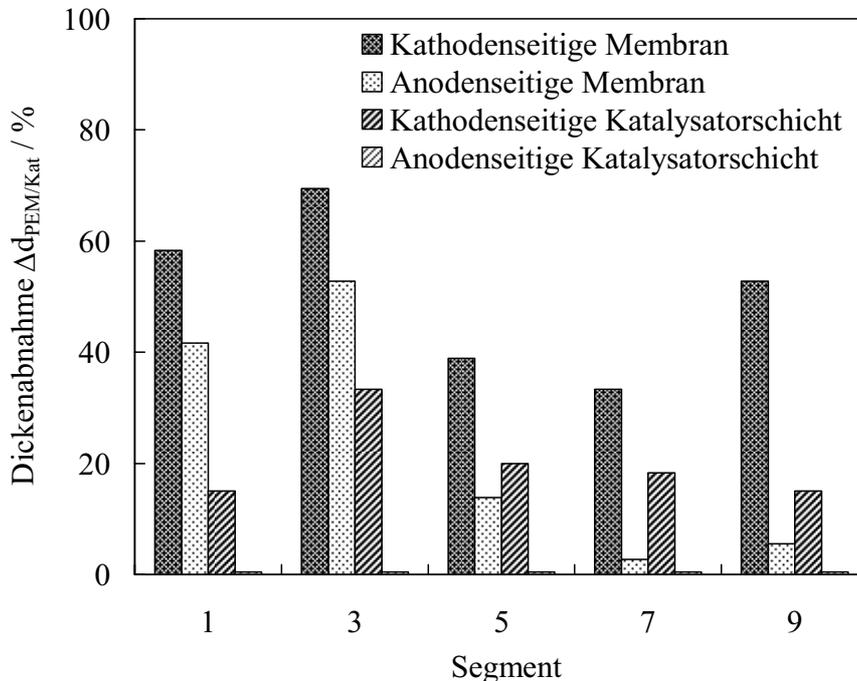


Abb. 4-12: Degradation von Membran und Katalysatorschichten. Dargestellt ist die prozentuale Schichtdickenabnahme als Mittelwert aus drei Dauerläufen.

Über die gesamte aktive Fläche wurde eine starke Ausdünnung der kathodenseitigen Membranlage um 40-70 % beobachtet. Die Ausdünnung der Anode ist deutlich geringer. Folglich ist auf kathodenseitigen Radikalangriff zu schließen und die Bildung von Wasserstoffperoxid während der Sauerstoffreduktion oder die Desorption von Radikalen vom Kathodenkatalysator als Ursache der Membrandegradation anzusehen. Dies wird auch in der Literatur bestätigt [81], [140]. In den trockenen Eingangsbereichen 1 und 3 war die Membrandegradation am weitesten fortgeschritten und es konnten Membranlöcher gefunden werden. Diese Bereiche sind folglich für den oben diskutierten exponentiellen Anstieg des Wasserstoffdurchbruchs verantwortlich. Mit diesem Befund korrelierend, weisen die Segmente 1 und 3 eine um den Faktor 4-5 höhere Degradation der anodenseitigen Membran auf, als in der übrigen aktiven Fläche feststellbar. Dies erklärt sich durch den Übertritt von Sauerstoff auf die Anode, der am wasserstoffbedeckten Anodenkatalysator bevorzugt zu Wasserstoffperoxid reagiert (vgl. Abschnitt 2.4.2). Da der anodenseitige Membranangriff in den übrigen Bereichen gering ist, spielte dieser Mechanismus bei

intakter Membran nur eine untergeordnete Rolle, obwohl er in der Literatur stellenweise als entscheidender Degradationsmechanismus angeführt wird [7], [141], [142].

Einen Hinweis auf die starke Peroxidbildung bei Vermischung der Reaktionsgase gibt auch die gestrichelt dargestellte 520 h-Messung der Anode in Abb. 4-3. Die massive Abnahme der aktiven Fläche zeigt, dass die Elektrode nach Auftreten der großen Transferleckage stark geschädigt wurde.

Gemäß Abb. 4-12 ist die Degradation des Membranionomers in trockeneren Segmenten deutlich stärker ausgeprägt als in gut befeuchteten Teilen der MEA. Auch der Vergleich der 85 °C-Dauerläufe in Abb. 4-1 und Abb. 4-8, die mit unterschiedlichen Eingangsfeuchten durchgeführt wurden, bestätigt die geringere Degradation bei höherer Befeuchtung. Der degradationsbeschleunigende Einfluss niedriger Befeuchtung kann zum einen durch die geringere Verdünnung und Auswaschung des Wasserstoffperoxids bei geringerem Membranwassergehalt erklärt werden. Dies erhöht die Peroxidkonzentration und damit die Wahrscheinlichkeit eines Membranangriffs. Zum anderen können chemisorbierte Hydroxylradikale leichter von der Katalysatoroberfläche desorbieren (vgl. Abschnitt 2.4.2) und damit zu höherer Radikalkonzentration im Elektrolyt führen. Der degradationsmindernde Einfluss hoher Befeuchtung wird besonders deutlich in flüssiger Phase. In wässrigen Lösungen widerstehen Nafionmembranen Wasserstoffperoxidkonzentrationen von bis zu 11 % ohne Schädigung, wie am Beispiel der elektrolytischen Wasserstoffperoxiderzeugung gezeigt wurde [143]. Auch in flüssig betriebenen DMFC ist die Membrandegradation nicht lebensdauerlimitierend [144].

Anhand der Schnittbilder wurde neben der Membranausdünnung auch die Ausdünnung der Katalysatorschichten untersucht (vgl. Abb. 4-12). Während die Anodenkatalysatorschichten vollkommen intakt erschienen, zeigten die kathodenseitigen Katalysatorschichten eine durchschnittliche Ausdünnung von 15-20 %. Dies ist auf den Verlust eines Teils des Katalysatorträgers durch Kohlenstoffoxidation zurückzuführen. Mechanismen der Kohlenstoffkorrosion und der Anteil an der Leistungsdegradation werden in Abschnitt 4.1 und 4.2 untersucht.

4.1.2 Degradation bei ungleichmäßiger Reaktandenversorgung

Im vorherigen Abschnitt wurde das Versagen der Membran als der letztendlich lebensdauerbegrenzende Vorgang bei PEM-Brennstoffzellen identifiziert. Die Degradation der Elektroden dagegen konnte als verantwortlich für die Leistungsabnahme im Zellbetrieb

bestimmt werden. Die in Schnittbildern der untersuchten MEAs festgestellte Ausdünnung der Kathode deutet darauf hin, dass die Oxidation des Kohlenstoffträgers an der Elektrodenalterung beteiligt ist.

Bei unzureichender Gasversorgung oder Vergiftung des Anodenkatalysators können Betriebszustände auftreten, in denen massive Kohlenstoffkorrosion die Zerstörung der Elektrode nach sich zieht [145]-[153]. In Nachuntersuchungen wurde nach nur 60-minütigem Vorherrschen von Wasserstoffverarmung eine Ausdünnung der Kathodenkatalysatorschicht um 50-70 % festgestellt (Abb. 4-13). Die Membran bleibt dabei ungeschädigt. Der aus der Kathodendegradation resultierende Leistungsabfall führt typischerweise zum Ausfall der Zelle. In diesen Ausnahmefällen ist die Elektroden- und nicht die Membrandegradation lebensdauerlimitierend.

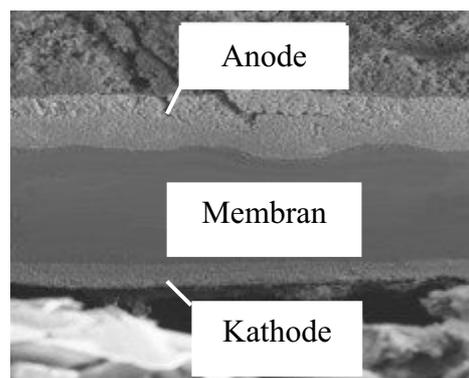


Abb. 4-13: Schnittbild einer Elektrode nach Wasserstoffverarmung. Die Kathodenkatalysatorschicht (unten), die im Neuzustand die Dicke der Anode besaß, ist durch Oxidation des Kohlenstoffträgers stark ausgedünnt. Anode und Membran sind ungeschädigt.

Abb. 4-14 und Abb. 4-15 zeigen die durch die Trägerkorrosion verursachte Abnahme der aktiven Fläche und der Zellspannung und Zunahme der Doppelschichtkapazität der MEA aus Abb. 4-13.

Die starke Oxidation des Kohlenstoffträgers beruht letztlich auf einer Überhöhung des Kathodenpotentials auf Potentiale oberhalb der in normal arbeitenden Sauerstoffelektroden maximal möglichen 1,23 V. Die Potentialverschiebung resultiert aus lokaler Wasserstoffverarmung der aktiven Anodenfläche. Ist in diesen verarmten Bereichen Sauerstoff vorhanden, wie es infolge von Diffusion über die Membran nie vermieden werden kann, so stellt sich an der Anode lokal das reversible Potential der Sauerstoffhalbzelle ein. Dies

führt zu einem Absinken des Membranpotentials durch Absinken der Protonenkonzentration und Ausbildung eines Potentialgradienten in der Membranfläche.

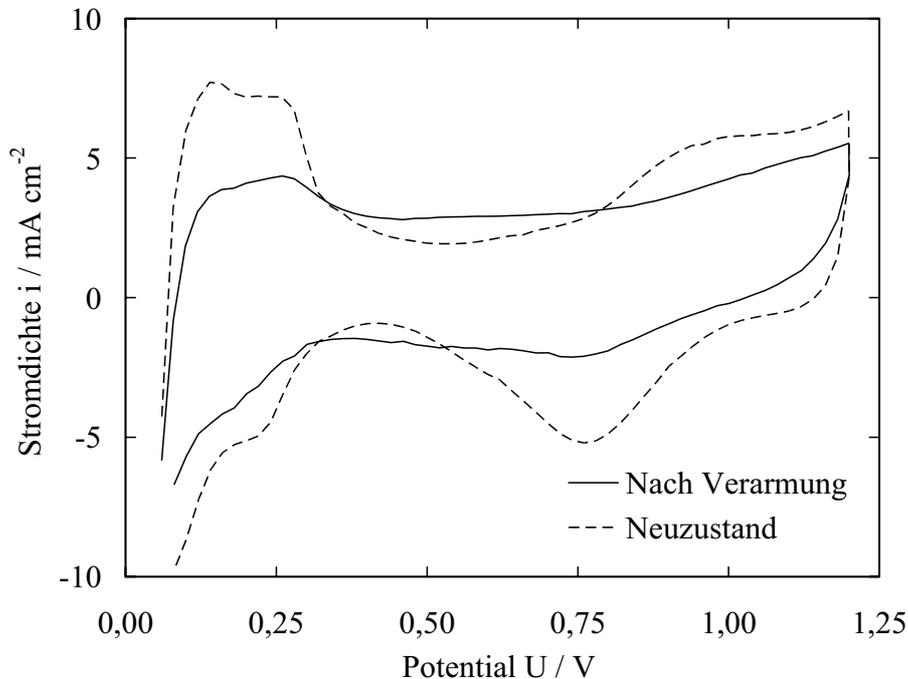


Abb. 4-14: Degradation der Kathode infolge Wasserstoffverarmung. Die aktive Fläche hat um 80 % abgenommen, die Doppelschichtkapazität um 30 % zugenommen.

Der Mechanismus ist schematisch in Abb. 4-16 dargestellt. Aufgrund der guten elektrischen Querleitfähigkeit der Gasdiffusionslagen und Bipolarplatten stellen die Brennstoffzellenelektroden eine Äquipotentialfläche dar. Das elektrische Potential der Kathode wird allein vom normal als Brennstoffzelle funktionierenden Bereich der MEA bestimmt, da die Stoffumsätze im verarmten Bereich gering sind. Aufgrund dieser Vorgänge ergeben sich in den verarmten Bereichen erhöhte elektrochemische Potentiale. Diese führen zu starker Kohlenstoffoxidation, wie in Abschnitt 4.2 gezeigt werden wird. Der diesen Vorgängen zugrunde liegende Mechanismus wurde bereits Anfang der neunziger Jahre von Mitsuda und Murahashi anhand von Messungen an phosphorsauren Brennstoffzellen vorgeschlagen [146] und kürzlich für PEM-Brennstoffzellen experimentell und durch Simulation bestätigt [145], [147]. Wasserstoffverarmung in Verbindung mit Sauerstoff auf der Anode tritt insbesondere in Betriebszuständen hoher Wasserstoffausnutzung auf [148].

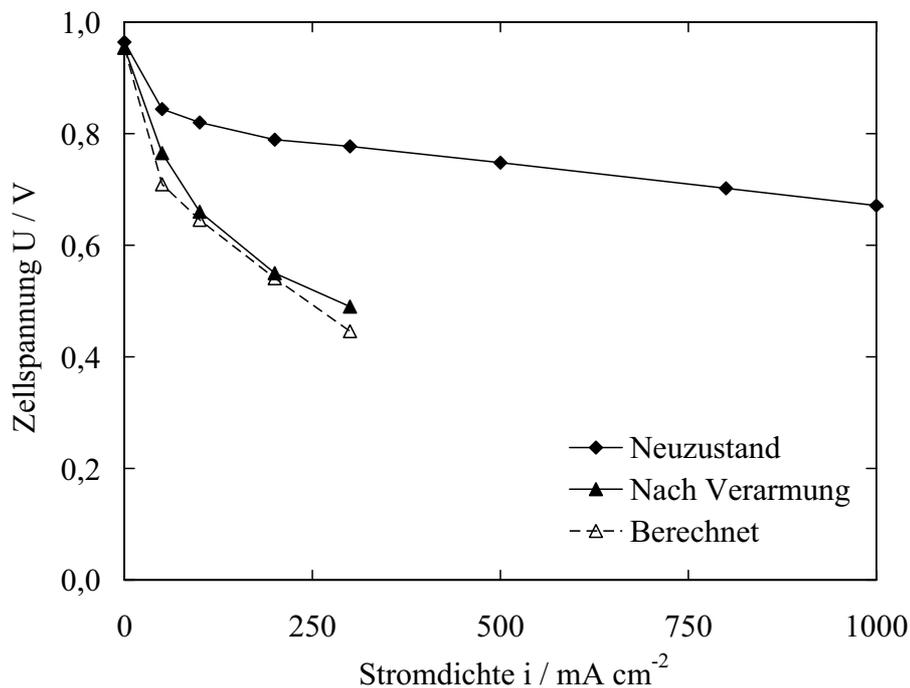


Abb. 4-15: Polarisationskurven zum Versuch aus Abb. 4-14. Die gestrichelte Kennlinie ergibt sich durch Berechnung des Spannungsabfalls aus dem Verlust der aktiven Fläche nach Gleichung (2-10).

Kritisch sind auch Anfahr-/Abfahr-Vorgänge, bei denen eine Wasserstoff-Luft-Front über die gesamte aktive Anodenfläche wandert und somit zu großflächiger MEA-Degradation führt [149]. Da automobile Fahrzyklen durch kurze Betriebszeiten und die hohe Anzahl von ca. 30000 Anfahr-/Abfahr-Vorgängen gekennzeichnet sind [150], beeinflusst der beschriebene Mechanismus stark die erreichbare Betriebszeit automobiler Systeme. Neben materialtechnischen Verbesserungen wie dem Einsatz graphitisierter Kohlenstoffträger müssen insbesondere systemseitige Maßnahmen wie z B. eine angepasste Betriebsstrategie ergriffen werden [151], [152].

Aus Gründen der Vollständigkeit soll erwähnt werden, dass auch Betriebszustände existieren, die zu massiver Oxidation des Kohlenstoffträgers der Anode führen. Verarmen einzelne Zellen eines Stacks vollständig an Wasserstoff, muss die weiterhin durch den Stack fließende Ladungsmenge in den verarmten Zellen durch alternative Oxidationsvorgänge aufrechterhalten werden. Durch einen Anstieg des Anodenpotentials werden Kohlenstoffkorrosion und Wasserelektrolyse ermöglicht. Da das Anodenpotential in diesem Zustand höher liegt als das der normal als Sauerstoffelektrode arbeitenden Kathode, ist die Zellspannung negativ. Dieser Zustand wird als Zellumkehr („Cell Reversal“) bezeichnet. Auf-

grund des begrenzten Vorhandenseins von Wasser und Kohlenstoff führen die hohen Stoffumsätze zu einer schnellen Zerstörung der MEA [153].

Da die elektrochemischen Oxidationsprozesse trotz des anderen Angriffsorts identisch sind mit den Vorgängen bei Wasserstoffverarmung, wird der Zustand der Zellumkehr in den folgenden Kapiteln nicht gesondert betrachtet.

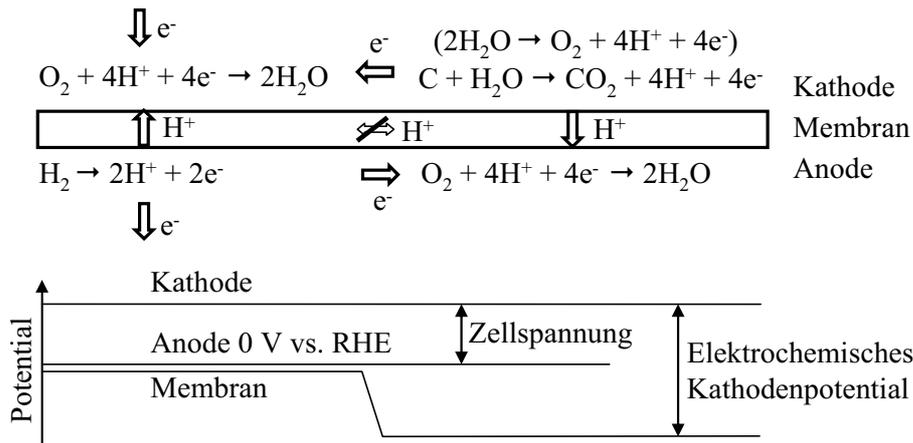


Abb. 4-16: Mechanismus der Potentialüberhöhung durch Ausbildung treibender und getriebener Zellbereiche [145].

4.1.3 Zusammenfassung der Ergebnisse zur Degradation im Zellbetrieb

Im vorstehenden Kapitel wurden Langzeitversuche im anwendungsnahen Betrieb durchgeführt. Anwendungsnah bedeutete insbesondere eine Betriebsweise mit gering befeuchteten Eingangsgasen und hoher Zelltemperatur. Im Gegensatz zur sonst häufig angewandten Fahrweise mit hoher Befeuchtung bei Temperaturen unter 70 °C ermöglichen die eingestellten Betriebsbedingungen die Beurteilung der Alterungsvorgänge unter automobilen Bedingungen. Die Kombination von Stromdichte-Verteilungsmessung und REM-Schnittbildern als Nachuntersuchung ermöglichte die räumlich aufgelöste Lokalisierung der MEA-Degradation.

Die Ergebnisse zeigen, dass die Abnahme der Zelleistung und die Begrenzung der Lebensdauer auf unterschiedlichen Alterungsmechanismen beruhen. Abgesehen vom Stromdichtebereich in der Größenordnung des Wasserstoffdurchbruch-Oxidationsstroms ist die Leistungsabnahme im Zellbetrieb auf die Degradation der Kathoden-Katalysatorschicht zurückzuführen, während die Lebensdauer bei Sicherstellung der Wasserstoffversorgung durch die Alterung der Elektrolytmembran begrenzt wird.

Die Abnahme der Zellspannung korrelierte mit dem kathodenseitigen Verlust an aktiver Katalysatoroberfläche. Der Oberflächenverlust konnte über den gesamten Stromdichtebereich die gemessene Zellspannungsabnahme vollständig erklären, so dass im Gegensatz zu den Beobachtungen anderer Autoren keine messbare Degradation der Gasdiffusionslagen festgestellt werden konnte. Die Oberflächendegradation von Pt/C-Katalysatoren wird im Allgemeinen auf die Agglomeration der Platinpartikel zurückgeführt. Die in Schnittbildern nachgewiesene Ausdünnung der Katalysatorschicht legte jedoch nahe, dass die Oxidation des kohlenstoffbasierten Katalysatorträgers an der Degradation der Kathode beteiligt ist. Im Gegensatz zu den Vorgängen unter den kontrollierten Betriebszuständen der Langzeitversuche wurde bei lokaler Unterversorgung der Anode mit Wasserstoff eine Dickenabnahme von bis zu 70 % beobachtet. Die in der Literatur hinreichend beschriebene Ausbildung von Potentialverschiebungen führt zu hohen Oxidationsraten des Kohlenstoffträgers.

Die Lebensdauer der Brennstoffzelle unter kontrollierten Bedingungen war durch die Ausbildung von Löchern in der Membran limitiert. Es ergab sich ein charakteristischer Verlauf des Wasserstoffdurchbruchs durch die Membran, der durch einen langsamen linearen Anstieg infolge Membranausdünnung gekennzeichnet ist, gefolgt durch eine exponentielle Zunahme des Wasserstoffdurchbruchs nach der Ausbildung erster Löcher in der Membran. Nach Erreichen des exponentiellen Anstiegs wird durch selbstbeschleunigendes Lochwachstum innerhalb weniger Duzend Betriebsstunden die maximal tolerierbare Transferleckage erreicht, so dass der Betrieb der Brennstoffzelle eingestellt werden muss.

Anhand von Schnittbildaufnahmen wurde die Kathodenseite als Ort der Membranzersetzung identifiziert. Daraus wird geschlussfolgert, dass die elektrochemischen Vorgänge am Kathodenkatalysator verantwortlich für die Radikal- bzw. Peroxidentstehung sind und damit für die Lebensdauerlimitierung heutiger Brennstoffzellen. Schnittbilder und Messungen der Stromdichteverteilung wiesen die verstärkte Degradation der Membran in den Eingangsbereichen der Reaktanden nach. In diesen Bereichen ist der Wassergehalt der MEA aufgrund der hohen lokalen Stöchiometrien und der geringen relativen Feuchte der zugeführten Gase gering. Trockene Bedingungen verstärken die chemische Degradation der Membran infolge mangelnder Verdünnung und Auswaschung peroxidischer Spezies und infolge verstärkter Desorption von OH-Radikalen.

Die Ergebnisse des vorangegangenen Abschnitts belegen, dass die relevanten Alterungsvorgänge in PEM-Brennstoffzellen entweder direkt in der Kathodenkatalysatorschicht

stattfinden oder dort ihren Ursprung in der Entstehung schädlicher Reaktionsprodukte haben. Aus dieser Erkenntnis heraus konzentrieren sich die nachfolgenden Abschnitte auf die Degradationsvorgänge in der kathodenseitigen Katalysatorschicht. Das Augenmerk liegt hierbei auf der Identifikation der Mechanismen des Verlusts an aktiver Fläche und der Oxidation des Kohlenstoffträgers, die in den Langzeittests als maßgeblich für die Leistungsabnahme erkannt wurden.

4.2 Degradation des Kohlenstoffträgers

Im vorherigen Kapitel wurde die Abnahme der Katalysatorschichtdicke als Hinweis auf die Oxidation des Kohlenstoffträgers im normalen Brennstoffzellenbetrieb festgestellt. Bei Wasserstoffverarmung führte die starke Schädigung der Elektroden durch Trägeroxidation zum Ausfall der Zelle. Dieses Kapitel beschäftigt sich mit der Identifikation der Korrosionsmechanismen und der Auswirkung der Einflussgrößen Potential, Feuchte und Temperatur auf die Oxidationsrate. Der Einfluss des Potentials wird unter verschiedenen systemrelevanten Betriebszuständen untersucht. Zum Abschluss des Kapitels wird ein kinetisches Modell erstellt, um thermodynamische und kinetische Parameter der Korrosionsvorgänge zu quantifizieren und die vorgeschlagenen Mechanismen zu verifizieren.

Bereits bei der Entwicklung der phosphorsauren Brennstoffzelle wurde die Oxidation der graphitischen Materialien in MEA- und Bipolarplatten als Problem erkannt. Die hohen Korrosionsraten in der PAFC waren in der Säurekonzentration um 96 % und der Betriebstemperatur von bis zu 200 °C begründet. Auf diese Historie ist es zurückzuführen, dass ein Großteil der Literatur die Kohlenstoffoxidation unter PAFC- oder PAFC-ähnlichen Bedingungen behandelt [102], [104], [154]-[156]. Nur wenige Publikationen beschäftigen sich mit der Oxidation des Kohlenstoffträgers in PEMFC-Umgebung und unter potentiodynamischen Bedingungen. Potentiostatisch durchgeführte Experimente an Gasdiffusionselektroden in Kontakt mit flüssigem Elektrolyt dienten der Nachbildung von PEM-Brennstoffzellenbedingungen [93]. Die Gasphasenoxidation von Kohlenstoff in Luft bei hohen Temperaturen bis 200 °C wurde als beschleunigter Korrosionstest herangezogen, um die Trägerkorrosion in Niedertemperatur-Brennstoffzellen zu untersuchen [157]. Willsau und Heitbaum führten potentiodynamische Messungen an Gasdiffusionselektroden in flüssigem Elektrolyt durch [131]. Sie stellten einen beschleunigenden Effekt des Platins auf die Kohlenstoffoxidation fest und konnten mittels Differentieller Elektrochemischer Massenspektroskopie (DEMS) verschiedene Oxidationsvorgänge des Kohlenstoffträgers identifizieren. Roen et al. erzielten ähnliche Ergebnisse an PEM-Elektroden in Heliumatmosphäre, konnten aber nicht alle beobachteten Vorgänge erklären [108].

In diesem Kapitel werden die Korrosionsvorgänge im dynamischen Betrieb untersucht.

4.2.1 Reaktionsmechanismen der Kohlenstoffkorrosion

Die Untersuchungen erfolgten an reinen Kohlenstoffelektroden und an kohlenstoffgetragerten Platinelektroden in Stickstoff und Luft. Für die Pt/C-Elektroden wurde ein Katalysator mit 50 % Platin auf Ketjenblack EC300® verwendet. Die reinen Kohlenstoffelektroden wurden aus derselben Kohlenstoffsorte hergestellt. Beide Elektrodentypen besaßen eine Kohlenstoffbeladung von $0,4 \text{ mg/cm}^2$. Die Herstellung der Elektroden im eigenen Labor und die kathodenseitige Integration in MEAs erfolgte wie in Kapitel 3.1 beschrieben.

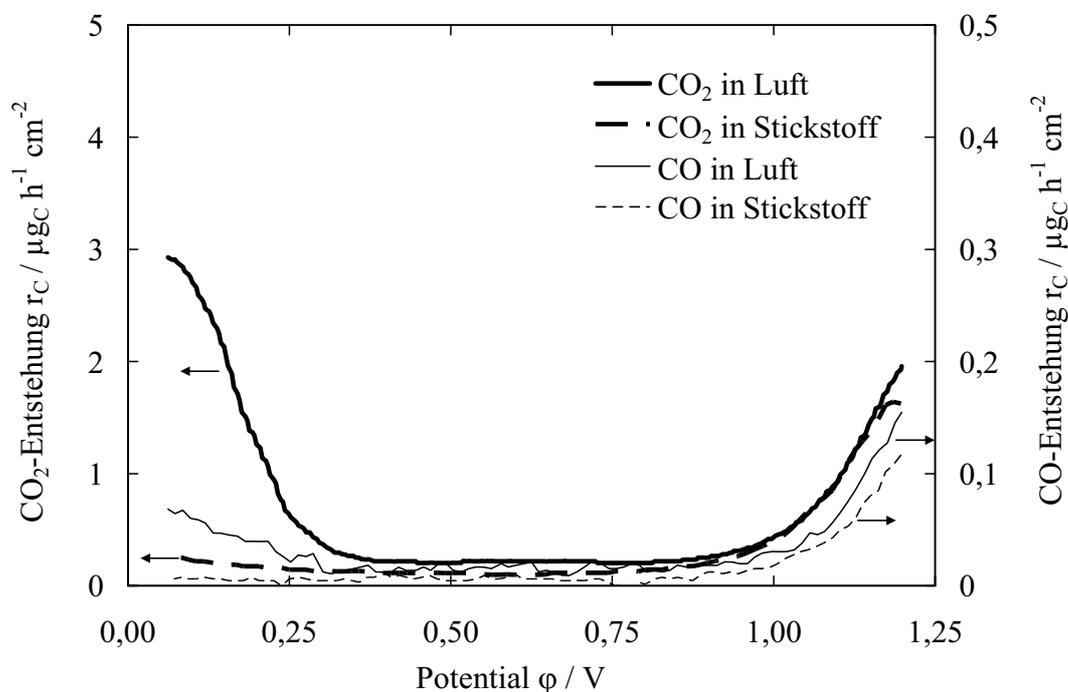


Abb. 4-17: CO- und CO_2 -Entstehung an Kohlenstoffelektroden. Zur besseren Vergleichbarkeit sind nur die Verläufe bei kathodischer Potentialänderung dargestellt.

Abb. 4-17 zeigt die Oxidation reiner Kohlenstoffelektroden. Ca. 10 % des insgesamt korrodierten Kohlenstoffs reagieren zu Kohlenmonoxid, obwohl CO im gesamten untersuchten Potentialbereich thermodynamisch nicht stabil ist (vgl. Kapitel 2.5). Dies ist auf kinetisch limitierte Gleichgewichtseinstellung zurückzuführen. An Pt/C-Elektroden konnte in keinem Betriebspunkt die Entstehung von Kohlenmonoxid nachgewiesen werden, was in der Literatur bestätigt wird [131]. Unterhalb von $0,55 \text{ V}$ wird Kohlenstoffmonoxid irreversibel an Platin adsorbiert und oberhalb dieses Potentials in Anwesenheit von Platin nach der

bereits beschriebenen Reaktion (2-18) zu CO_2 oxidiert. Dadurch beschleunigt die Anwesenheit von Platin die Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichts.

Abb. 4-18 a) und b) zeigen die Ergebnisse der Messungen an Kohlenstoff- und Pt/C-Elektroden in Stickstoff und Luft. In den oberen Hälften der Diagramme sind die Kohlenstoff-Oxidationsraten aufgetragen. Diese wurden wie in Kapitel 3.2.5 beschrieben mittels Messung der CO_2 - und CO -Konzentration am Zellausgang bestimmt. In den unteren Hälften der Diagramme sind die zugehörigen Stromverläufe dargestellt. Bei Messungen in Stickstoffatmosphäre entsprechen die Stromverläufe den Zykl voltammogrammen, bei Messungen in Luft den Polarisationskurven. Die Faradayschen Kohlenstoff-Oxidationsströme liegen in der Größenordnung von $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ und lassen sich aufgrund der großen Deck- und Doppelschichtströme bzw. Sauerstoffreduktionsströme in der Strommessung nicht erfassen.

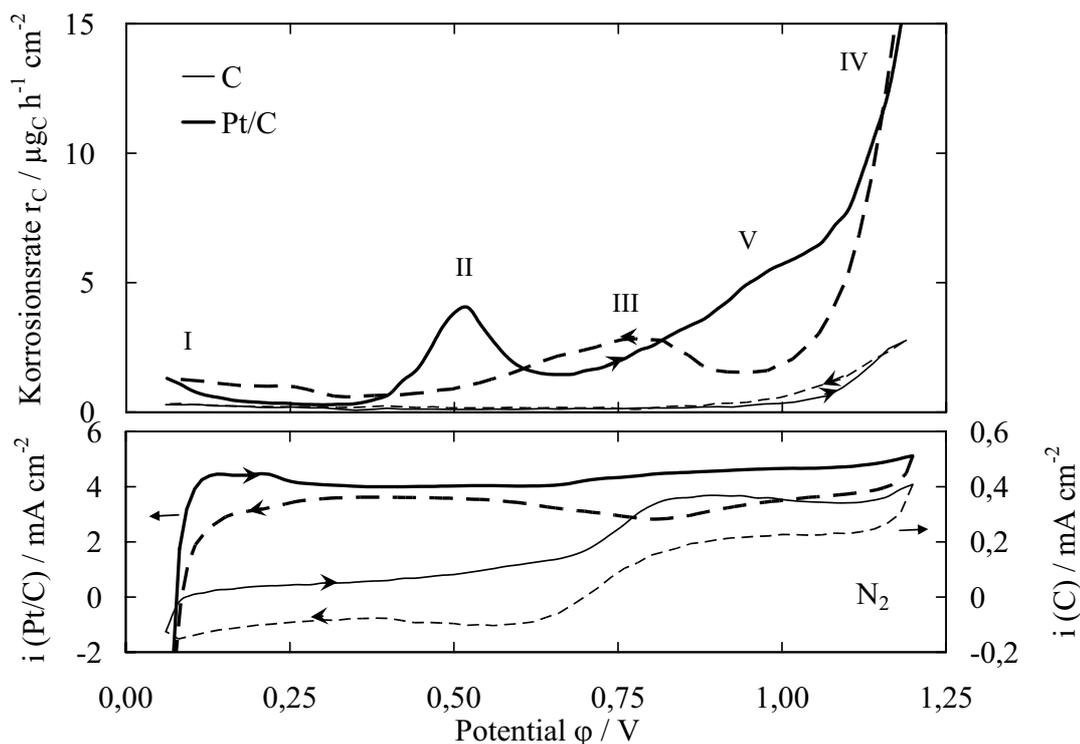


Abb. 4-18 a: Korrosionsraten (oben) und zugehörige Zyklovoltammogramme (unten) von Pt/C- und C-Elektroden in Stickstoff. Die Messungen wurden bei 80°C und 100 % relativer Feuchte durchgeführt.

Bei Kohlenstoffelektroden lassen sich zwei, bei kohlenstoffgeträgerten Platinelektroden vier deutlich trennbare Maxima der CO_2 -Entstehung unterscheiden. In der nachfolgenden Diskussion werden diese wie in Abb. 4-18 mit Peak I-IV benannt. Zusätzlich kann bei

platinaktivierten Kohlenstoffelektroden noch ein Vorgang V als Schulter im anodischen Ast von Peak IV identifiziert werden. Abgesehen von Peak I sind die Korrosionsraten in Stickstoff und in Luft gleich. In den nächsten Abschnitten erfolgt die Diskussion der Vorgänge in den einzelnen Potentialbereichen.

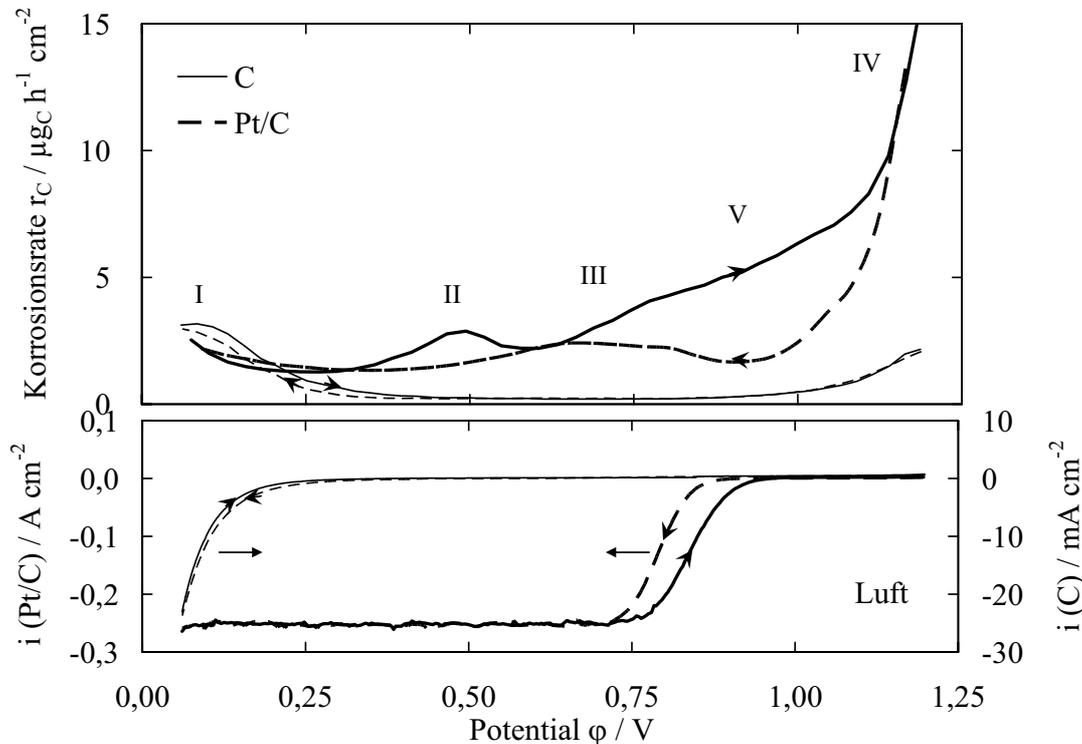


Abb. 4-18 b: Korrosionsraten (oben) und zugehörige Polarisationskurven (unten) von Pt/C- und C-Elektroden in Luft. Die Messungen wurden bei 80 °C und 100 % relativer Feuchte durchgeführt.

Peak IV am anodischen Potentiallimit

Als Peak IV wird der Anstieg der Korrosionsrate am anodischen Potentiallimit bezeichnet. Bei Kohlenstoffelektroden ist ab 0,95 V eine überproportionale Zunahme der Korrosionsrate zu verzeichnen. Ursache ist die elektrochemische Kohlenstoffkorrosion in wässrigen Medien gemäß Reaktionen (2-31) und (2-32). Obwohl Oberflächenoxide bereits ab 0,207 V gebildet werden können (2-34), werden diese bei reinen C-Elektroden aufgrund der stark irreversiblen Reaktion (2-35) erst bei hohen Überspannungen oxidiert. Zu einem kleinen Anteil ($\leq 10\%$) entsteht Kohlenstoffmonoxid, d. h. bei der Ausbildung des Oberflächenoxids (2-34) wird das Kohlenstoffatom aus dem Gitterverbund gelöst und kann als CO detektiert werden.

An Pt/C-Elektroden sind die Korrosionsraten im Vergleich zu reinen Kohlenstoffelektroden sowohl in Stickstoff als auch in Luft über den gesamten Potentialbereich erhöht (Abb. 4-18 a und b). Die Anwesenheit des Katalysators aktiviert die Oxidationsreaktion. Dieser katalytische Effekt des Platins stimmt mit Beobachtungen in der Literatur überein und lässt sich durch die Beteiligung von an Platin adsorbierten Sauerstoffspezies erklären, welche die Aktivierungsenergie für die Oxidation des Kohlenstoffs herabsetzen (Gleichung (4-1)) [104].



Peak III im kathodischen Ast

Peak III tritt bei Erniedrigung des Elektrodenpotentials vom anodischen Limit ausgehend auf. Da dieses Maximum nur bei Pt/C-Elektroden zu beobachten ist (Abb. 4-18), muss Platin ursächlich an der zugrunde liegenden Reaktion beteiligt sein. Der Vergleich mit dem Zyklovoltammogramm der Pt/C-Elektrode in Abb. 4-18 a) zeigt, dass die erhöhte CO₂-Entstehung mit dem Reduktionsbereich der Platin-Oberflächenoxide bei 0,75 V zusammenfällt. Das legt den Schluss nahe, dass an Platin adsorbierte Sauerstoffspezies, die durch die Verringerung des Elektrodenpotentials destabilisiert werden [42], nicht nur mit Protonen zu Wasser sondern auch mit Kohlenstoff-Sauerstoffspezies zu Kohlenstoffdioxid reagieren. Prinzipiell ist dabei die Reaktion nach den Gleichungen (4-1) oder (4-2) vorstellbar. Peak III wird in den Abschnitten 4.2.2 und 4.2.3 anhand der Untersuchung des Einflusses des oberen Potentiallimits und anhand kinetischer Berechnungen tiefergehend diskutiert.



Die den Peaks III und IV zugrunde liegenden Mechanismen zeigen die Aktivierung der Oxidation des Kohlenstoffträgers durch Platin. Es liegt daher nahe, dass die Reaktion insbesondere an den Berührungspunkten von Platin und Kohlenstoff stattfindet. Die Folge kann der Verlust der elektrischen Kontaktierung der Platinpartikel oder die Ablösung ganzer Partikel sein [131]. Beide Vorgänge sind mit einer Abnahme der aktiven Katalysatoroberfläche verbunden.

Peak I am kathodischen Potentiallimit

Sowohl in Luft- als auch in Stickstoff ist an Pt/C-Elektroden unterhalb 0,3 V eine Zunahme der CO₂-Entstehung festzustellen, wobei das CO₂-Niveau in Luftatmosphäre höher ist als in Stickstoff (Abb. 4-18 a und b). An Kohlenstoffelektroden ist in Stickstoffatmosphäre keine signifikante Zunahme der Korrosionsrate zu beobachten, während bei Vorhandensein von Sauerstoff sogar höhere Oxidationsraten als bei Pt/C-Elektroden gemessen werden (Abb. 4-18 a und b). Da der Potentialbereich von Peak I unterhalb des reversiblen Potentials der elektrochemischen Oxidation von Kohlenstoff liegt, muss ein anderer als der elektrochemische Oxidationsvorgang für die CO₂- bzw. CO-Entstehung verantwortlich sein.

An Kohlenstoff findet die Abreaktion von Sauerstoff aufgrund der in sauren Medien geringen Aktivität des Kohlenstoffs erst bei Überpotentialen von ca. 0,9 V in nennenswertem Umfang statt, wie Abb. 4-18 b) zeigt. In der Literatur finden sich nur wenige Beispiele für die Sauerstoffreduktionsaktivität von Kohlenstoff. Die hier gemessene Größenordnung ist jedoch vergleichbar mit Literaturdaten zur Sauerstoffreduktion unter PAFC-Bedingungen [158]. Da die Sauerstoffreduktion an Kohlenstoffelektroden fast ausschließlich über den Zweielektronenpfad läuft [51], entsteht Wasserstoffperoxid am Kohlenstoffträger. Ursache ist die geringe Adsorptionswärme von Sauerstoff an Kohlenstoff, die nicht zum Aufbrechen der O-O-Bindung ausreicht [59], [66]. Des Weiteren ist der Zerfall von Wasserstoffperoxid an reinen Kohlenstoffelektroden gehemmt, so dass nennenswerte Peroxidmengen in den Porenräumen der Elektrode akkumulieren [159]. Entstehung und Akkumulation von Wasserstoffperoxid legen den Schluss nahe, dass die chemische Korrosion des Kohlenstoffs durch Wasserstoffperoxid die Ursache der CO₂-Bildung ist. Aus der Literatur ist bekannt, dass Wasserstoffperoxid bzw. Peroxidradikale den Kohlenstoffträger angreifen [159]. Um diese These zu untermauern sind in Abb. 4-19 zusätzlich zum Sauerstoffreduktionsstrom die Fluoridfreisetzungsrates und die CO- und CO₂-Entstehung aufgetragen. Die Fluoridfreisetzung wurde wie im experimentellen Teil beschrieben anhand separat durchgeführter potentiostatischer Experimente ermittelt. Die Fluoridfreisetzungsrates steigt proportional zur Sauerstoffreduktionsrate. Da die Fluoridfreisetzung durch Radikalangriff der Membran erfolgt, bestätigt sich die Bildung von Wasserstoffperoxid im Potentialbereich von Peak I.

Unter der Annahme der ausschließlichen Sauerstoffreduktion nach dem 2-Elektronenpfad berechnet sich, dass nur jedes 300-ste Peroxidmolekül mit Ionomermolekülen bzw. Koh-

lenstoffatomen reagieren muss, um die gemessenen Fluoridfreisetzungs- und Kohlenstoffkorrosionsraten zu erklären. Ursache für die erhöhten Korrosionsraten von Peak I ist folglich die chemische Oxidation des Kohlenstoffs durch Wasserstoffperoxid gemäß Gleichungen (4-3) und (4-4). Diese Schlussfolgerung wurde auch von Chaparro et al. für Kohlenstoffelektroden in Schwefelsäure gezogen [160].

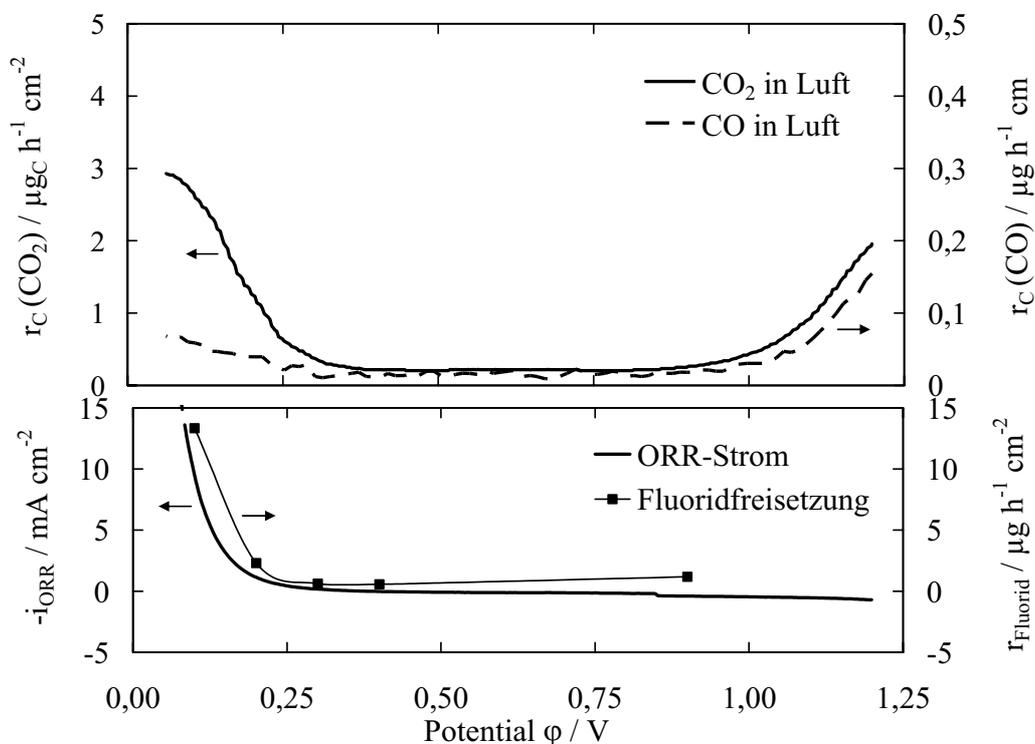


Abb. 4-19: Sauerstoffreduktion und Fluoridfreisetzung an einer reinen Kohlenstoffelektrode (untere Diagrammhälfte). Die obere Diagrammhälfte zeigt die parallel gemessene CO- und CO₂-Entstehung.

An geträgertem und ungeträgertem Platin konnte die Entstehung von Wasserstoffperoxid im Potentialbereich unter 400 mV direkt in RRDE-Messungen nachgewiesen werden (vgl. Kapitel 2.4.2). Bei Messungen in Sauerstoffatmosphäre war dies auf die indirekte Reduktion von Sauerstoff zurückzuführen. Allerdings konnten auch in Inertgasatmosphäre geringe Peroxidbildungsraten gemessen werden [53]. Als Erklärung ist nur die Entstehung peroxidischer Spezies durch Reaktion von platinadsorbiertem Wasserstoff mit Oxidgrup-

pen des Kohlenstoffs vorstellbar, die bis zu niedrigen Potentialen auf der Kohlenstoffoberfläche existieren können.

Die an Pt/C im Vergleich zu reinen C-Elektroden geringeren Korrosionsraten in Luft (Abb. 4-18 b) lassen sich darauf zurückführen, dass Wasserstoffperoxid zwar an Platin gebildet wird, aber auch chemisch oder elektrochemisch nach den Gleichungen (4-5) und (4-6) zerfällt [92], [161]:



Damit wird die Peroxidkonzentration in der Elektrode und folglich die Wahrscheinlichkeit des chemischen Angriffs des Kohlenstoffsupports verringert.

Peak II im anodischen Ast

Bei Pt/C-Elektroden wird im anodischen Ast des Voltammogramms ein weiteres CO₂-Maximum bei 0,55 V detektiert, das bei reinen Kohlenstoffelektroden nicht feststellbar ist (Abb. 4-18 a, b). Die Potentiallage stimmt mit der elektrochemischen Oxidation von an Platin adsorbiertem CO_{ad} überein. Eigene CO-Oxidationsexperimente (vgl. Abb. 2-3) und Literaturergebnisse [108] bestätigen die CO-Oxidation nach Gleichung (2-18) als Ursache für die erhöhte CO₂-Entstehung. Aus dem Vorhandensein des Oxidationspeaks lässt sich auf die Bildung von Kohlenstoffoxiden bei Potentialen unterhalb 0,3 V schließen. Deren Bildung ist zum einen auf die Entstehung von sauerstoffhaltigen Oberflächengruppen an Kohlenstoff durch den chemischen Angriff von Wasserstoffperoxid nach Gleichung (4-3) zurückzuführen. Zum anderen gelangt ein Teil des im Potentialbereich von Peak I entstehenden Kohlenstoffmonoxids nicht in die Gasphase, sondern adsorbiert an der Oberfläche der Platinpartikel.

Durch die Existenz von Peak II werden die im vorherigen Abschnitt aufgeführten Reaktionen (4-3) und (4-4) bestätigt, nach denen unterhalb von 0,3 V sowohl gasförmige Kohlenstoffoxide als auch sauerstoffhaltige Oberflächenspezies am Kohlenstoff gebildet werden. Nach [92] entstehen durch Wasserstoffperoxidbehandlung von Kohlenstoff in heißer Phosphorsäure insbesondere Carboxylgruppen. In Anwesenheit von Platin in Pt/C-Elektroden werden durch den Zerfall des Peroxids auch Chinongruppen gebildet.

Peak V im anodischen Ast bei 0,9 V

Wird bei Pt/C-Elektroden das Potential über Peak II hinaus weiter erhöht, ist bei ca. 0,9 V ein weiterer Oxidationsvorgang überlagert, der zu der scheinbaren Hysterese zwischen anodischem und kathodischem Ast des Korrosionsverlaufs führt. An undegradierten Elektroden wird dieser Vorgang durch die starke Oxidation in Folge der Peak IV zugrunde liegenden Vorgänge weitgehend überdeckt. An gealterten Elektroden tritt er jedoch als eindeutig unterscheidbares Maximum in Erscheinung (Abb. 4-20).

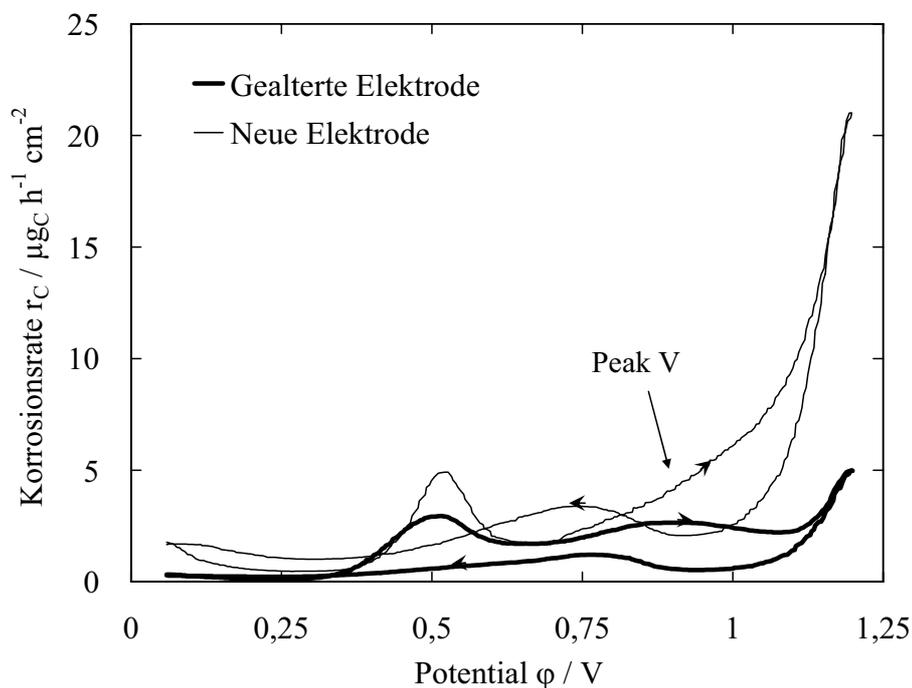


Abb. 4-20: Peak V im anodischen Potential-Ast. Die gealterte Elektrode wurde durch Potentialzyklisierung degradiert.

Willsau und Heitbaum entdeckten diesen Vorgang ebenfalls und führten ihn auf die Oxidation eines zweiten Oberflächenoxids des Kohlenstoffs zurück [131]. In der Literatur wird von der Bildung zweier verschiedener funktioneller Sauerstoffgruppen an Kohlenstoff berichtet [162]. An anderer Stelle wurden ebenfalls zwei Oberflächenoxide identifiziert, von denen eines bei normalen Kathodenpotentialen oxidiert wird, während das andere stabil ist [154] und erst oberhalb 1,0 V oxidiert wird [163]. Vor diesem Hintergrund wird der Peak V zugrunde liegende Oxidationsprozess auf Reaktion (2-35) zurückgeführt. Die dabei reagierenden Oberflächenoxide werden bei Potentialen $<0,9$ V am Kohlenstoff gebildet.

4.2.2 Einflussparameter auf die Kohlenstoffkorrosion

Im letzten Abschnitt wurden fünf Vorgänge differenziert, die zu einer Oxidation des Kohlenstoffträgers führen. In diesem Abschnitt wird der Einfluss der Parameter Potential, Temperatur und relativer Feuchte im gesamten für die automobilen Anwendung relevanten Betriebsbereich untersucht. Meist werden hierfür Messungen in Stickstoffatmosphäre herangezogen, da sie zwei wesentliche Vorteile gegenüber Messungen in Luft besitzen. Zum einen ist aufgrund des fehlenden Reaktionswassers ein definierter Feuchtezustand über die gesamte aktive Fläche einstellbar, zum zweiten erlaubt die Abwesenheit von Sauerstoffreduktionsströmen die Untersuchung der Vorgänge an der Phasengrenze anhand der Deckschichtströme im Zyklovoltammogramm.

Potentialabhängigkeit der Kohlenstoffkorrosion

Die starke Potentialabhängigkeit der Kohlenstoffkorrosion zeigte sich bereits bei der Untersuchung der Reaktionsmechanismen und wird in diesem Abschnitt näher betrachtet.

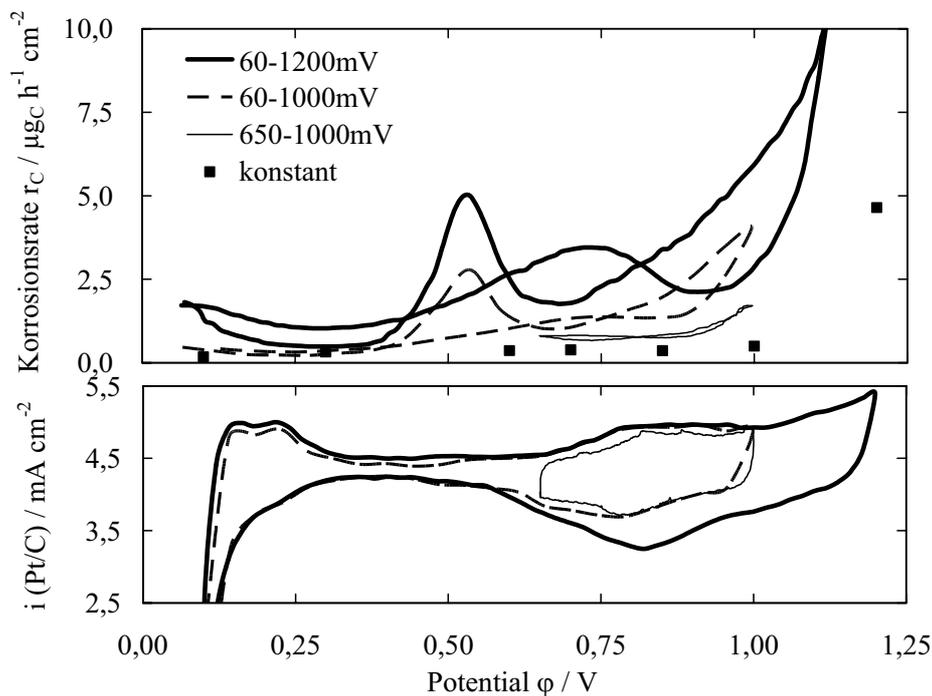


Abb. 4-21: Vergleich dynamischer und stationärer Korrosionsvorgänge. Dargestellt sind CO_2 -Entstehung und Deckschichtvorgänge bei dynamischer Messung in verschiedenen Spannungsbereichen. Die Werte bei konstantem Potential wurden nach jeweils 60 min Haltezeit aufgezeichnet.

In Abb. 4-21 sind die Oxidationsraten dynamischer Messungen zwischen verschiedenen Potentialgrenzen im Vergleich zu stationären Messungen aufgeführt. Die stationären Korrosionsraten liegen signifikant unter den dynamisch gemessenen Werten. Zur Erklärung müssen zwei Effekte berücksichtigt werden. Infolge der Heterogenität der Oberfläche weist der Kohlenstoff aktive Zentren unterschiedlichster Aktivität auf, die eine Bandbreite an Aktivierungsenergien für die Oxidationsreaktion besitzen. Bei konstantem Potential ist nur die Korrosion des Teils der Oberflächenatome möglich, die eine ausreichend geringe Aktivierungsenergie besitzen. Die Anzahl dieser leichter oxidierbaren Oberflächenatome nimmt durch Abreaktion mit zunehmender Haltezeit ab, wodurch die Korrosionsrate abklingt (Abb. 4-22). Der Effekt wird verstärkt durch die fortschreitende Ausbildung stabiler Oberflächenoxide an Fehlstellen des Kohlenstoffs, die bei den hier untersuchten Potentialen bis 1,2 V nicht oxidiert werden können. Kinoshita und Bett stellten die Entstehung eines derartigen, erst bei 1,7 V oxidierbaren Oxids fest [154]. Im Gegensatz zu den hier diskutierten Ergebnissen fanden sie allerdings keine Auswirkung auf die parallel ablaufende CO_2 -Entstehung. Die beschriebenen Vorgänge führen zu der typischen asymptotischen Abnahme der Korrosionsrate.

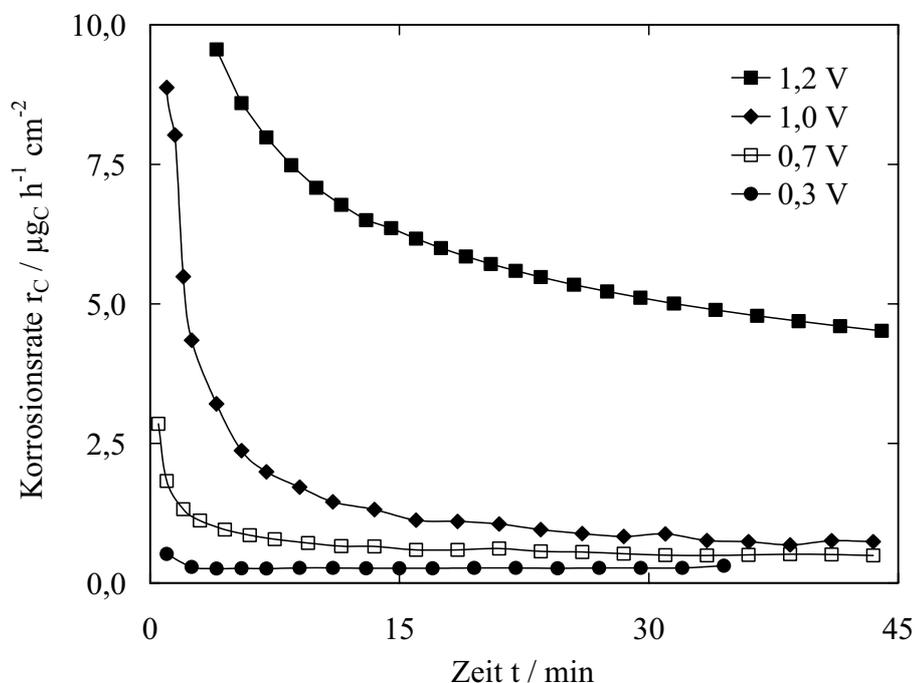


Abb. 4-22: Abnahme der Korrosionsrate in stationären Betriebspunkten bei verschiedenen Potentialen

Die höheren Korrosionsraten in dynamischen Messungen werden darauf zurückgeführt, dass je nach Potentialbereich neue Fehlstellen geschaffen werden, die bei anderen Potentialen oxidiert werden können. Darüber hinaus ist die Verweilzeit bei hohen Potentialen nicht ausreichend zum Aufbau schützender Oxidschichten, die zudem durch die Zyklisierung periodisch wieder reduziert werden. Als Konsequenz führt dynamischer Betrieb zu höheren Korrosionsraten und stärkerer Schädigung des Kohlenstoffträgers.

Aus Abb. 4-21 wird weiterhin der Einfluss der Potentialgrenzen ersichtlich. Je anodischer bzw. kathodischer die Potentiallimits liegen, desto höher ist die CO_2 -Entstehung im gesamten abgedeckten Potentialbereich. Dies bestätigt die These der Bildung neuer Fehlstellen je nach Potential. Bei hohen anodischen Potentiallimits ist aufgrund der hohen Überspannung eine starke Elektrooxidation des Kohlenstoffs möglich, bei tiefen kathodischen Potentiallimits entstehen neue Fehlstellen durch chemische Kohlenstoffkorrosion mittels Wasserstoffperoxid. Die Oxidation des Kohlenstoffs ist ausgehend von den neu geschaffenen Fehlstellen auch nach Potentialänderung erhöht.

Der Potentialbereich der Zyklierungsversuche zwischen 0,65 und 1,0 V entspricht dem für automobile Systeme relevanten Betriebsfenster. Trotz Eingrenzung des Potentialbereichs sind die Korrosionsraten gegenüber stationären Messungen erhöht. Dynamischer Betrieb führt folglich auch im brennstoffzellenrelevanten Potentialbereich zu einer Erhöhung der Korrosionsrate. Insbesondere im Potentialbereich 850-1000 mV, der dem Teillastbetrieb eines Brennstoffzellensystems entspricht, resultiert dynamischer Betrieb in deutlich beschleunigter Oxidation des Kohlenstoffträgers. So ist die CO_2 -Entstehung bei einem Ruhepotential von 1,0 V gegenüber einem Potential von 850 mV um den Faktor 2,5 erhöht.

Für den Fahrzeugbetrieb ist diese Erkenntnis besonders relevant, da durchschnittliche Fahrzyklen bis zu 50 % der Betriebszeit aus Stillstands- und Niedriglastphasen bestehen. Einen Großteil der Betriebszeit ist der Brennstoffzellenstack also nicht oder nur sehr gering elektrisch belastet, d. h. hohen Potentialen ausgesetzt. Liegt ein konstantes Potential längere Zeit unverändert an, nimmt die Korrosionsrate gemäß Abb. 4-22 ab. Dennoch hat das Verweilen bei hohen Potentialen neben der anfänglich hohen Oxidationsrate die weitere negative Konsequenz der Verstärkung von Vorgang III im auf die Stillstandsphase folgenden kathodischen Potentialzyklus. Abb. 4-23 zeigt die CO_2 -Entstehung nach einer Potentialhaltephase bei 1,0 V, die dem Ruhepotential der unbelasteten Brennstoffzelle entsprechen. Aufgrund der Abnahme der Kohlenstoffoxidation in stationären Punkten ist die Korrosionsrate am Ende der Haltezeit gering. Bei anschließender Potentialerniedrigung

übersteigt die CO_2 -Entstehung jedoch die quasi-stationäre dynamische Korrosionsrate, die im Diagramm gestrichelt dargestellt ist. Wie die Messung zeigt, ist der Desorptionsbereich der Platin-Oberflächenoxide vergrößert. Da der Oxidschichtaufbau mit der Haltezeit bei 1,0 V zunimmt, führt die im anschließenden kathodischen Zyklus erhöhte OH-Desorption zu einer Verstärkung des Peak III-Korrosionsvorgangs. Der Einfluss der Oxidschichtdicke auf Peak III kann als weitere Bestätigung für die Beteiligung der desorbierenden Oxid-spezies an der Oxidationsreaktion angesehen werden.

Das in automobilen Systemen aufgrund der Betriebsweise zu erwartende lange Verweilen bei Potentialen nahe dem Ruhepotential hat also einen ähnlich negativen Effekt, wie eine Erhöhung des anodischen Potentiallimits.

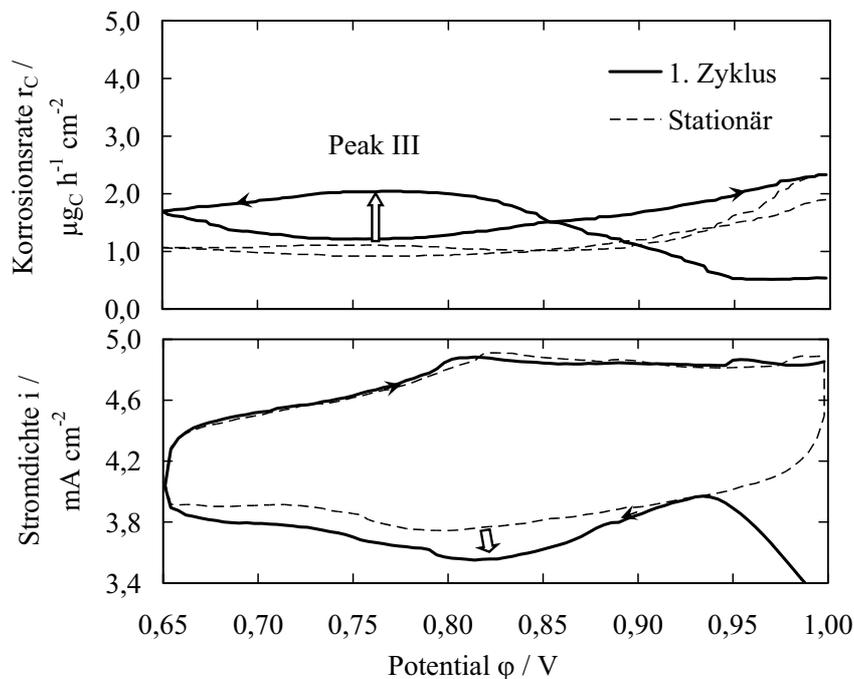


Abb. 4-23: CO_2 -Entstehung nach Haltezeit bei 1,0 V. Die dicken Pfeile stellen die Erhöhung von O-Desorption und Korrosionspeak des ersten Zyklusses im Vergleich zum gestrichelt dargestellten stationären Zyklus dar.

Abhängigkeit der Kohlenstoffkorrosion von der Befeuchtung

In automobilen Systemen werden Brennstoffzellen aufgrund limitierter Befeuchtungsmöglichkeiten mit ungesättigten Gasphasen betrieben. Dennoch existieren im Teillastbereich und insbesondere beim Anfahren des Systems Betriebspunkte, in denen aufgrund geringer

Temperaturen gesättigte bis übersättigte Bedingungen in der Zelle herrschen. Da Kohlenstoff elektrochemisch unter Beteiligung von Wasser oxidiert wird, ist mit einer Abhängigkeit der Korrosionsrate von der Wasserdampfkonzentration in der Gasphase zu rechnen. Zur Evaluation dieser Feuchteabhängigkeit wurden dynamische Korrosionsmessungen im Potentialbereich 60-1200 mV durchgeführt. Durch Überströmung mit Stickstoff unterschiedlicher Sättigungsgrade kann die Feuchte homogen über die gesamte aktive Fläche eingestellt werden.

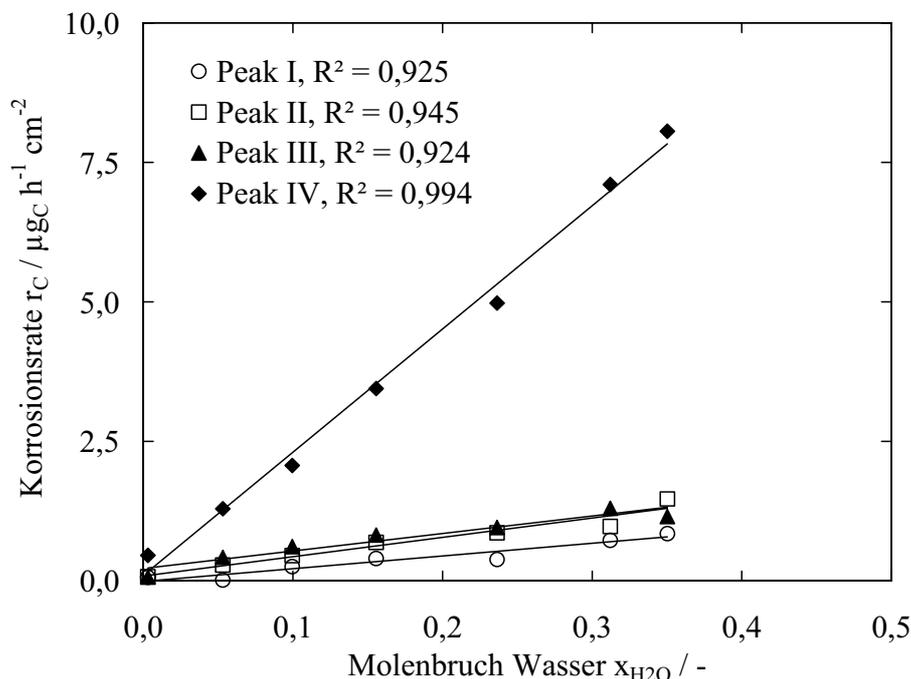


Abb. 4-24: Abhängigkeit der Kohlenstoffoxidation vom Molenbruch Wasser in der Gasphase. Aufgetragen sind die Peakmaxima dynamischer Messungen.

In Abb. 4-24 ist die beim jeweiligen Peakpotential gemessene CO_2 -Entstehungsrate dynamischer Messungen über dem Molenbruch des Wassers aufgetragen. Peak V wurde aufgrund der schwierigen Bestimmbarkeit nicht berücksichtigt. Es ergibt sich ein linearer Anstieg der Korrosionsrate mit dem Molenbruch von Wasser. Dies kann dadurch begründet werden, dass die Kohlenstoffoxidation keine Elementarreaktion darstellt, sondern über die Bildung von Oberflächenoxiden abläuft. Wie bereits angeführt, besitzt Kohlenstoffruß aufgrund seiner Oberflächenheterogenität und seines geringen thermodynamischen Gleichgewichtspotentials bereits bei niedrigen Elektrodenpotentialen eine hohe Konzentration an sauerstoffhaltigen Oberflächenspezies. Deren Oxidation zu CO_2 nach Reaktion

(2-35) stellt den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt des Korrosionsmechanismus dar. Da an diesem Reaktionsschritt nur ein Molekül Wasser beteiligt ist, ergibt sich die beobachtete lineare Abhängigkeit der Oxidationsreaktion von der Befeuchtung.

Temperaturabhängigkeit der Kohlenstoffkorrosion

Aufgrund der Abhängigkeit der elektrochemischen Kohlenstoffoxidation von der Wasserdampfkonzentration muss die Bestimmung der Temperaturabhängigkeit bei konstanter molarer Wasserkonzentration erfolgen. Da die Gasphase zur Sicherstellung vergleichbarer Messbedingungen zudem immer dampfgesättigt sein soll, kann eine konstante molare Wasserkonzentration nur durch die Anpassung des Gesamtdrucks erreicht werden. Tab. 4-2 listet die gewählten Messbedingungen auf. Durch den eingeschränkten Druckbereich des Teststands ist der Messbereich auf Temperaturen zwischen 60 und 80 °C beschränkt.

Tab. 4-2: Messbedingungen für die Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Kohlenstoffkorrosion.

p / mbara	T / °C	Taupunkt / °C	p_{H2O} / mbar	x_{H2O} / -	rF / -
3000	80	80	473	0,16	1,00
2400	75	75	385	0,16	1,00
2000	70	70	311	0,16	1,00
1550	65	65	250	0,16	1,00
1250	60	60	199	0,16	1,00

Die gute lineare Anpassung des Logarithmus der Korrosionsrate über der inversen Temperatur in Abb. 4-25 belegt, dass die Kohlenstoffoxidationsreaktion anhand eines Arrhenius-Ansatzes für die Geschwindigkeitskonstante darstellbar ist. Dies erlaubt die Berechnung der Aktivierungsenergien E_A nach Gleichung (4-7).

$$k(T) = k_{\infty} \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \quad (4-7)$$

In Tab. 4-3 sind die Aktivierungsenergien der verschiedenen Peakvorgänge zusammengestellt. Zusätzlich wurden die Werte für reine Kohlenstoffelektroden und für Pt/C-Elektroden mit graphitisiertem Kohlenstoffträger aufgeführt.

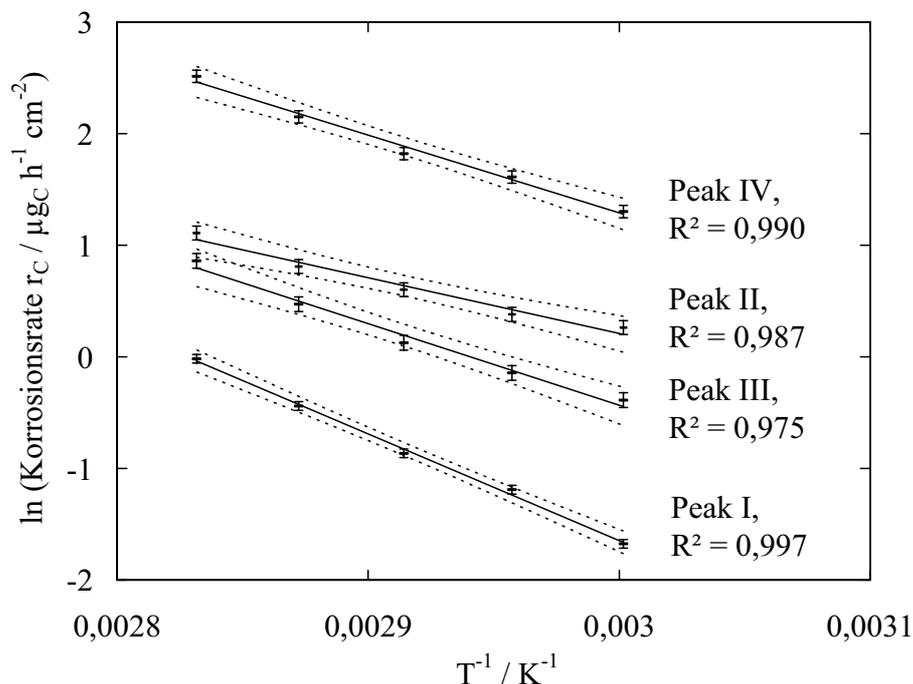


Abb. 4-25: Temperaturabhängigkeit der Kohlenstoffkorrosion von Pt/C-Elektroden nach Arrhenius. Die Fehlerbalken stellen die Standardabweichung dar, die gestrichelten Linien das 95 %-Konfidenzintervall.

Tab. 4-3: Aktivierungsenergien der Korrosionsreaktionen an Pt/C- und C-Elektroden. Die Werte wurden nach Arrhenius aus Abb. 4-25 berechnet, die Fehlerangaben repräsentieren die Standardabweichung der linearen Regression.

Konfiguration	$E_A^{\text{Peak I}} / \text{kJ mol}^{-1}$	$E_A^{\text{Peak II}} / \text{kJ mol}^{-1}$	$E_A^{\text{Peak III}} / \text{kJ mol}^{-1}$	$E_A^{\text{Peak IV}} / \text{kJ mol}^{-1}$	$E_A^{1,2 \text{ V}} / \text{kJ mol}^{-1}$
Pt/C (Ketjenblack)	$79,5 \pm 2,4$	$41,1 \pm 3,8$	$60,8 \pm 4,1$	$57,9 \pm 3,4$	$58,9 \pm 3,6$
C (Ketjenblack)	-	-	-	$70,2 \pm 4,6$ (CO ₂)	-
Pt/C (graphitisiert)	$56,4 \pm 1,0$	$34,7 \pm 2,9$	$53,3 \pm 1,6$	$62,0 \pm 2,5$	-

Peak III und IV der Ketjenblack-geträgerten Pt/C-Elektrode weisen ähnliche Aktivierungsenergien auf, da ihnen der gleiche Vorgang, nämlich die elektrochemische Oxidation des Kohlenstoffs mit Reaktion (2-35) als geschwindigkeitsbestimmendem Schritt zugrunde liegt. Dementsprechend ist bei konstantem Potential von 1,2 V (entsprechend des Maxi-

mumpotentials von Peak IV) eine vergleichbare Aktivierungsenergie zu messen. Peak I und II besitzen deutlich unterschiedliche Aktivierungsenergien, was als weiterer Beleg für andere zugrunde liegende Reaktionen gewertet werden kann. Elektroden mit graphitisier-tem Kohlenstoffträger zeigen vergleichbare Aktivierungsenergien wie Ketjenblack-geträ- gerte Elektroden. Die höhere Stabilität der graphitisierten Kohlenstoffe beruht daher allein auf der verlangsamt Kinetik der Oxidationsreaktion, so dass Kohlenstoffkorrosion auch mit graphitisierten Trägermaterialien nicht vollständig vermeidbar ist.

Auswirkung der Alterung auf die Kohlenstoffkorrosion

Im Zuge der Diskussion des Potentialeinflusses auf die Kohlenstoffkorrosion wurde bereits das zeitliche Abklingverhalten bei konstantem Potential und im dynamischen Betrieb an- gesprochen. Abb. 4-26 zeigt die zeitliche Abnahme der Korrosionsrate einer Zelle bei Zyklisierung zwischen 650 und 1200 mV.

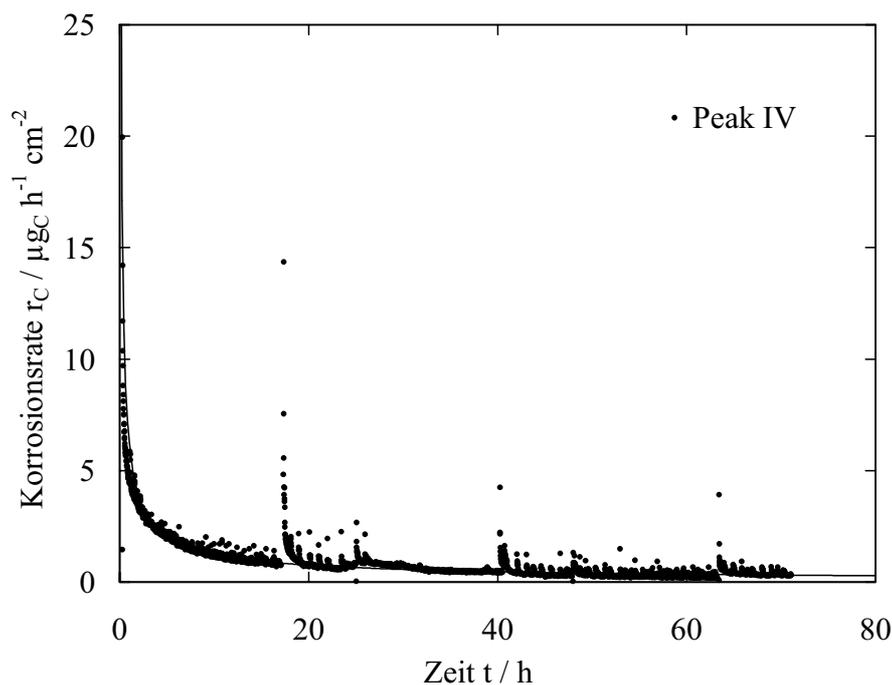


Abb. 4-26: Abnahme der Korrosionsrate mit der Betriebszeit bei Zyklisierung zwischen 650 und 1200 mV. Bei 17, 40 und 63 h wurde die Messung für Zwischenuntersuchungen unterbrochen. Die dünne durchgezogene Linie stellt den extrapolierten Verlauf der ersten 17 h dar.

Die anfänglich hohe Oxidationsgeschwindigkeit nimmt schnell ab, bis sich ein annähernd linear abfallender Verlauf einstellt. Nach Unterbrechungen des Zyklusbetriebs für

Zwischenuntersuchungen ist die Korrosionsrate kurzzeitig erhöht, fällt jedoch schnell wieder auf den ursprünglichen Verlauf, wie die eingezeichnete Trendlinie zeigt. Es bestätigt sich das beim Vergleich von stationären mit dynamischen Messungen gefundene Ergebnis, dass jede Instationarität vorübergehend die Geschwindigkeit der Oxidation des Kohlenstoffträgers erhöht.

Die Korrosionscharakteristik der MEA, die nach Abschluss der in Abb. 4-26 dargestellten Messung aufgezeichnet wurde, wurde bereits in Abb. 4-20 gezeigt. Die Abnahme der Oxidationsraten wurde auf die Verringerung der Fehlstellendichte der Kohlenstoffoberfläche zurückgeführt. Die Ausprägung des Korrosionsverlaufs ist für Messungen nach Dauerläufen im normalen Brennstoffzellenbetrieb charakteristisch.

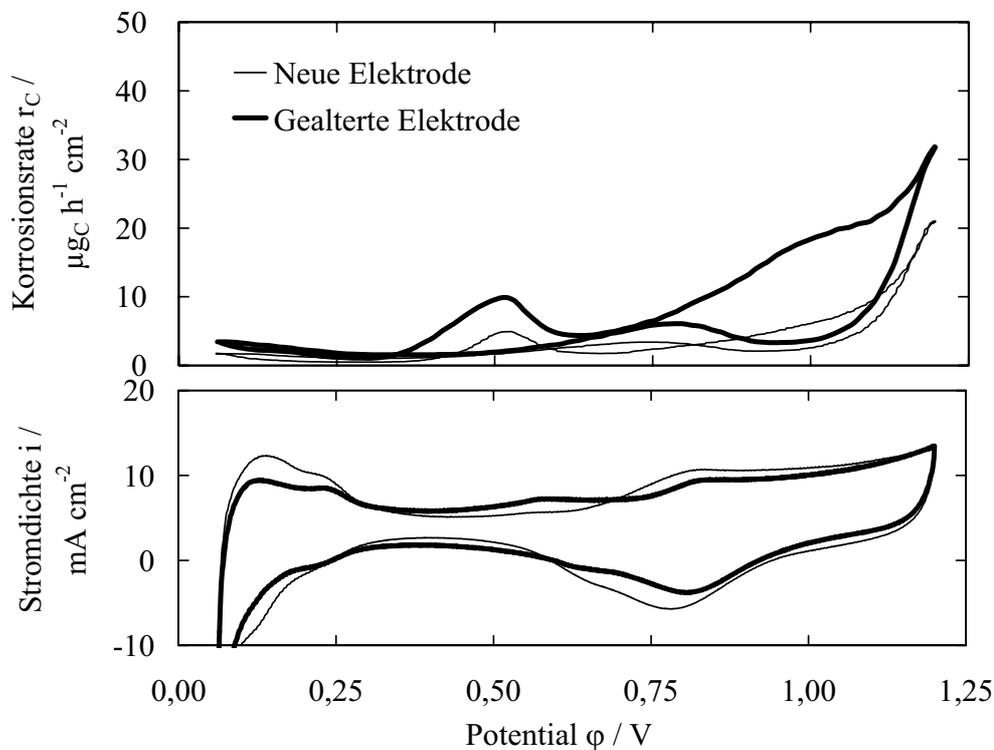


Abb. 4-27: Dynamische Kohlenstoffkorrosion einer MEA nach 20 min Betrieb unter ganzflächiger Wasserstoffverarmung.

Abb. 4-27 zeigt dagegen die Korrosionscharakteristik einer Elektrode, die infolge Wasserstoffverarmung sehr hohen Potentialen ausgesetzt war (vgl. Abschnitt 4.1.2). Die Korrosionsrate hat gegenüber dem Neuzustand zugenommen. Dies kann nur auf eine Zunahme der Fehlstellendichte an der Kohlenstoffoberfläche aufgrund der starken elektrochemischen Oxidation bei hohen Potentialen zurückzuführen sein. Die Aufrauung des Kohlenstoffs äußert sich zudem in einer Erhöhung der Doppelschichtkapazität, was die

Aufweitung des Doppelschichtbereichs im Zyklovoltammogramm bewirkt, und wie sie bereits bei der ähnlich degradierten Elektrode in Abb. 4-14 diskutiert wurde. Der Hydrochinon-Oxidationspeak der degradierten Elektrode ist aufgrund der erhöhten Fehlstellenzahl der Oberfläche im Vergleich zur neuen Elektrode vergrößert.

Je nach Korrosionsstärke kann die Oxidation des Kohlenstoffs also zur Ab- oder Zunahme der Fehlstellendichte führen. Die unterschiedlichen Degradationsbilder können anhand der dynamisch gemessenen Korrosionscharakteristik unterschieden werden.

4.2.3 Kinetischer Ansatz für die Oxidationsrate

In den vorhergehenden Kapiteln wurden die der Kohlenstoffkorrosion zugrunde liegenden Vorgänge und die Abhängigkeit von Potential, Feuchte, Temperatur und Alterungszustand untersucht. Aufbauend auf diesen Erkenntnissen werden in diesem Kapitel kinetische Ansätze zur Berechnung der Gesamtkorrosionsrate erstellt. Die Gleichungen werden rechnerisch an den gemessenen quasistationären dynamischen Zustand angepasst, um Zahlenwerte für die unbekannt Parameter (Geschwindigkeitskonstanten, Durchtrittsfaktoren, Bedeckungsgrade) zu erhalten und die aus den experimentellen Ergebnissen gezogenen Schlussfolgerungen zu verifizieren. In Tab. 4-4 sind die im Folgenden berücksichtigten Vorgänge aufgeführt.

Für Peak I wurden keine Reaktionsgleichungen aufgestellt, da eine rechnerische Verifikation des zugrunde liegenden Vorgangs aufgrund der fehlenden Information über die Konzentration des Wasserstoffperoxids in der Elektrode nicht möglich gewesen ist. Wasserstoffperoxid konnte aufgrund der geringen Konzentration nur indirekt über die Fluoridfreisetzung aus dem Ionomer nachgewiesen werden.

Tab. 4-4: Zur Berechnung der Oxidationsvorgänge berücksichtigte Reaktionen.

Reaktionsgleichung	Vorgang	Verweis
$Pt + H_2O \rightarrow Pt-OH_{ad} + H^+ + e^-$	Peak II	(3-5)
$Pt-CO_{ad} + Pt-OH_{ad} \rightarrow Pt_2 + CO_2 + H^+ + e^-$		(2-18)
$C-O_{ad} + Pt-O_{ad} \rightarrow Pt + CO_2$	Peak III	(4-2)
$C + 2H_2O \rightarrow CO_2 + 4H^+ + 4e^-$	Peak IV	(2-31)
$C-O_{ad} + H_2O \rightarrow CO_2 + 2H^+ + 2e^-$	Peak V	(2-35)

Peak IV: Direkte elektrochemische Oxidation des Kohlenstoffs

Aufgrund der hohen Aktivierungsüberspannung und der geringen Konzentration des Reaktionsprodukts kann Reaktion (2-31) als vollständig irreversibel betrachtet werden. Die Reaktionsrate ist somit nur eine Funktion der Dichte der korrodierbaren Oberflächen-defekte des Kohlenstoffs c_{Defekt} und der Wasserkonzentration c_{H_2O} an der Kohlenstoffoberfläche. Alle Konzentrationen werden unter Bezug auf die geometrische aktive Fläche in $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ angegeben. Die Oberflächendichte der Defekte kann durch den Oberflächenanteil θ_{Defekt} und die Oberflächendichte der Kohlenstoffatome $c_{OF-Atome}$ ausgedrückt werden. Letztere berechnet sich nach Gleichung (4-8) aus der BET-Oberfläche. Die in Abschnitt 4.2.2 gefundene lineare Abhängigkeit der Korrosionsrate von der Feuchte erlaubt es, c_{H_2O} direkt durch den Molenbruch Wasser x_{H_2O} auszudrücken (4-9).

$$c_{OF-Atome} = \frac{m_C A_{C,BET} MW_C}{A_{C-Atom} N_A} \quad (4-8)$$

$$c_{H_2O} = \frac{x_{H_2O} d_{Kat} MW_{H_2O}}{v^n} \quad (4-9)$$

$$\begin{aligned} r_{(2-31)} &= k_{(2-31)} c_{Defekt} c_{H_2O}^2 = \\ &= k_{(2-31),\infty} \theta_{Defekt} c_{OF-Atom} c_{H_2O}^2 \exp\left(\frac{\alpha_{(2-31)} n_{(2-31)} F}{RT} (\varphi - \varphi_{Ion} - U_{(2-31),rev})\right) \approx \\ &\approx k'_{(2-31)} c_{OF-Atom} c_{H_2O} \exp\left(\frac{\alpha_{(2-31)} n_{(2-31)} F}{RT} (U - U_{(2-31),rev})\right) \end{aligned} \quad (4-10)$$

Die Indizes beziehen sich auf die Nummer der Reaktionsgleichung.

Setzt man weiterhin die Potentiale von Anode und Ionomerphase φ_{Ion} gleich dem Potential der Normalwasserstoffelektrode, vereinfacht sich der Ansatz für die Reaktionsrate gemäß Gleichung (4-10). Das Potential der Elektrode φ kann der Zellspannung U und $U_{31,rev}$ dem Gleichgewichtspotential der Kohlenstoffoxida-tionsreaktion gleichgesetzt werden. Die Gleichung wurde an den anodischen Ast der dynamischen Korrosion bei hohen Potentialen angepasst, da dieser nicht durch andere Vorgänge überlagert wird. Abb. 4-30 und Tab. 4-5 zeigen die berechnete Kurve und die sich aus der Anpassungsrechnung ergebenden Parameter. Mit 0,11 errechnet sich ein relativ kleiner Wert für den Durchtrittsfaktor α .

Peak II: Oxidation des platinadsorbierten Kohlenstoffmonoxids

Nach dem in Abschnitt 2.4.1 beschriebenen Mechanismus findet die Oxidation von platinadsorbiertem Kohlenstoffmonoxid CO_{ad} durch Reaktion mit Hydroxylgruppen OH_{ad} statt, die an benachbarten Zentren adsorbiert sind. Es wird angenommen, dass Reaktion (3-5) aufgrund des hohen Wassergehalts im Gleichgewicht ist und die Oxidationsreaktion (2-18) geschwindigkeitslimitierend wirkt. Unter dieser Voraussetzung kann die OH_{ad} -Konzentration als konstant angesetzt und in die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante $k'_{+(2-18)}$ aufgenommen werden. Da zudem die Reduktion von CO_2 vernachlässigbar ist, ergibt sich der Reaktionsgeschwindigkeitsansatz (4-11) mit der Geschwindigkeitskonstante (4-12).

$$r_{(2-18)} = r_{+(2-18)} = k_{+(2-18)} c_{OH_{ad}} c_{CO_{ad}} = k'_{+(2-18)} c_{CO_{ad}} \quad (4-11)$$

$$k'_{+(2-18)} = k'_{+(2-18),\infty} \exp\left(\frac{\alpha_{(2-18)} n_{(2-18)} F}{RT} (U - U_{(2-18),rev})\right) \quad (4-12)$$

Aus den Materialbilanzen errechnet sich die CO_2 -Entstehungsrate gemäß Gleichungen (4-13)-(4-15):

$$\frac{dc_{CO_2}}{d\varphi} = r_{(2-18)} = -k'_{+(2-18)} \theta_{CO} c_{CO}^{max} \quad (4-13)$$

$$\theta_{CO} = \frac{c_{CO}}{c_{CO}^{max}} \quad (4-14)$$

$$\theta_{CO,t+\Delta t} = \theta_{CO,t} \exp\left(-\frac{k'}{v} (\varphi_{t+\Delta t} - \varphi_t)\right) \quad (4-15)$$

Die Ergebnisse der Rechnung sind in Abb. 4-28 dargestellt. Der Oxidationspeak des adsorbierten Kohlenstoffmonoxids wird gut wiedergegeben. Der anfängliche CO-Bedeckungsgrad θ_{CO} errechnet sich zu $2,6 \cdot 10^{-5}$. Dieser niedrige Bedeckungsgrad erklärt das geringe gemessene Peakpotential von 0,523 V entsprechend des in Abschnitt 2.4.1 beschriebenen Zusammenhangs (vgl. Abb. 2-3). Die angepassten Parameter sind in Tab. 4-5 aufgeführt. Die Geschwindigkeitskonstante $k'_{+(2-18)}$ enthält die Konzentration der platinadsorbierten Hydroxylgruppen. Der Durchtrittsfaktor und das reversible Potential für die CO-Oxidation berechnen sich zu realistischen Werten von 0,68 und 0,369 V.

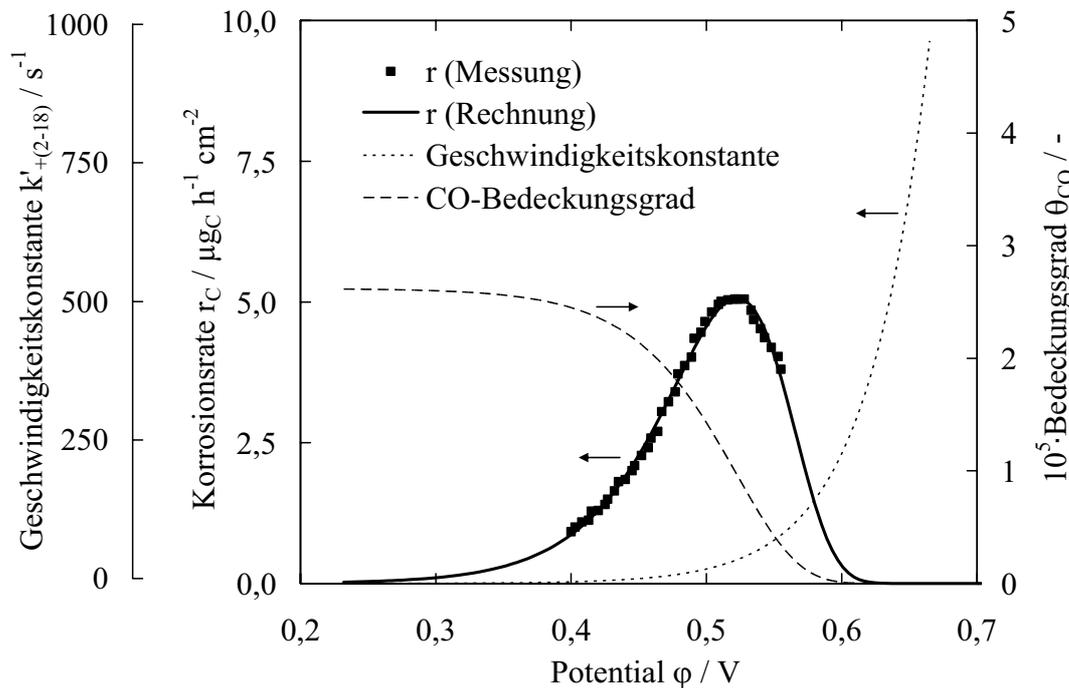


Abb. 4-28: Messung und Verlauf der berechneten Parameter für Peak II.

Peak III: Reduktion der Platinoxidschichten

Als Modellvorstellung für die Korrosionsreaktion (4-2) wird ein Mechanismus nach den Gleichungen (4-16)-(4-18) herangezogen. Dabei wird die Reduktion der Platinoxidschichten als Desorption von radikalischen OH-Spezies betrachtet, die mit Protonen zu Wasser oder mit C-O_{ad}-Gruppen zu Kohlenstoffdioxid reagieren können.



Reaktion (4-16) ist im betrachteten Potentialbereich geschwindigkeitsbestimmend, die nachgelagerten Reaktionen laufen aufgrund der hohen Reaktivität der OH-Radikale spontan ab. Aus der Materialbilanz für Pt-O errechnet sich die Abnahme des Bedeckungsgrads, der in Abschnitt 3.2.1 zu $\theta_{\text{P-O}} = 1$ bei 1,2 V bestimmt wurde. Der Ansatz für die Reaktionsgeschwindigkeit (4-19) ergibt sich unter Vernachlässigung der anodischen Teilreaktion und unter Annahme konstanter Protonenkonzentration. Da die Reaktionsrate der CO₂-

Bildung nach Gleichung (4-18) im Vergleich zur Wasserbildung (4-17) sehr viel geringer ist, kann sie in einem ersten Schritt vernachlässigt werden. Die Parameter des Geschwindigkeitsansatzes lassen sich unter dieser Voraussetzung durch Anpassung von Gleichung (4-20) an den experimentell im Zyklovoltammogramm gemessenen OH-Desorptionsstrom bestimmen. Die CO₂-Entstehung wird in einem Folgeschritt als proportional zur OH-Desorption berechnet (Gleichung (4-21)). Dabei repräsentiert die Proportionalitätskonstante k_{CO_2} den Anteil der OH-Radikale, die mit Oxidgruppen des Kohlenstoffs zu CO₂ reagieren müssen, um die gemessene CO₂-Konzentration zu erklären.

$$r_{(4-16)} = r_{+(4-16)} = -k'_{+(4-16),\infty} \exp\left(-\left(1-\alpha_{(4-16)}\right) \frac{n_{(4-16)}F}{RT} (U - U_{(4-16),rev})\right) c_{Pt-O} \quad (4-19)$$

$$i_{OH_{des}} = -r_{(4-16)} \cdot zF = -k'_{+(4-16)} zF \theta_{O-Pt} c_{O-Pt}^{max} \quad (4-20)$$

$$\frac{dc_{CO_2}}{d\varphi} = k_{CO_2} k'_{+(4-16)} \theta_{Pt-O} c_{Pt-O}^{max} \quad (4-21)$$

Die Anpassungsrechnung von Gleichung (4-21) an Peak III ergibt die Proportionalitätskonstante k_{CO_2} zu $1,45 \cdot 10^{-5}$. Demnach reagiert nur etwa jedes 100000-ste desorbierende OH-Radikal mit dem Kohlenstoffträger. Dieses Ergebnis rechtfertigt die bezüglich des Desorptionsstroms getroffene Annahme, dass der Großteil der desorbierenden OH-Gruppen nach Gleichung (4-17) zu Wasser reagiert.

Aufgrund der Diskussion in Abschnitt 3.2.1 wurde eine einzelne Desorptionsreaktion angenommen. Abb. 4-29 macht jedoch deutlich, dass die gemessene Desorption mit diesem einfachen Ansatz nicht vollständig erklärt werden kann. Ein zweiter Vorgang, der dem berechneten OH-Desorptionsmaximum mit einem Peakpotential von ca. 0,68 V überlagert ist, kann der Desorption einer zweiten Oxidspezies zugeordnet werden.

Um die Oxidschichtauflösung als Ursache für den Vorgang III zu bestätigen, wurde für die Darstellung in Abb. 4-30 die im Zyklovoltammogramm gemessene OH-Desorptionsrate zur Berechnung der CO₂-Entstehung nach Gleichung (4-21) herangezogen. Im gemessenen Desorptionsstrom sind alle Vorgänge enthalten. Es wird deutlich, dass sich die gemessene Korrosion auf diese Weise vollständig erklären lässt. Damit bestätigt sich die im Experiment gezogene Schlussfolgerung, dass die Reaktion der desorbierenden Hydroxylspezies mit dem Kohlenstoffträger die Ursache der erhöhten CO₂-Entstehung ist.

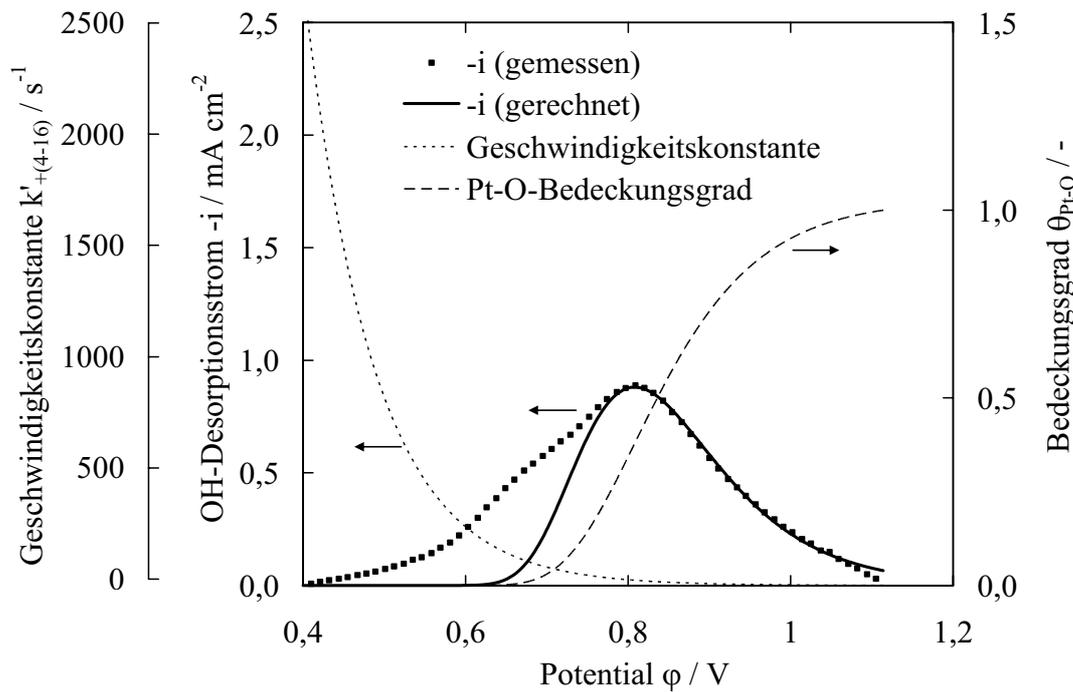


Abb. 4-29: Gemessener und berechneter Reduktionsverlauf der Platin-Oxidschicht (Peak III). Die Annahme eines einzigen Desorptionsvorgangs kann den gemessenen Desorptionsstrom nicht vollständig erklären.

Peak V: Oxidation eines stabilen Kohlenstoff-Oberflächenoxids

Peak V wurde auf die Oxidation eines stabilen Oberflächenoxids nach Gleichung (2-35) zurückgeführt. Zur Beschreibung dieses Vorgangs werden kinetische Ansätze ähnlich der Beschreibung von Peak II herangezogen und an die Messung angepasst.

$$k_{+(2-35)} = k_{+(2-35),\infty} \exp\left(\frac{\alpha_{(2-35)} n_{(2-35)} F}{RT} (U - U_{(2-35),rev})\right) \quad (4-22)$$

$$\frac{dc_{CO_2}}{d\varphi} = r_{+(2-35)} = k_{+(2-35)} \theta_{C-O_{ad}} c_{C} c_{H_2O} \quad (4-23)$$

Der breite und flache Peak lässt sich nur durch ein hohes reversibles Potential der Oxidationsreaktion von 1,684 V erklären (Tab. 4-5). Dies bestätigt die in Abschnitt 4.2.1 getroffenen Aussagen und stimmt mit den Angaben von Kinoshita und Bett überein, die ein erst oberhalb 1,7 V in nennenswerten Raten oxidierbares Oberflächenoxid identifizierten [154]. Der Durchtrittsfaktor berechnet sich wie bei Reaktion IV zu 0,1. Dass Vor-

gang V bereits deutlich unterhalb des reversiblen Potentials detektiert werden kann, ergibt sich durch die geringen Stoffumsätze, die zur Peakausprägung notwendig sind und bereits mit kleiner Reaktionsgeschwindigkeitskonstante erfolgen können. Die geringen umgesetzten Stoffmengen äußern sich in dem kleinen anfänglichen Bedeckungsgrad θ_{C-Oad} von nur $1,9 \cdot 10^{-6}$.

Da Peak V wie bereits diskutiert an neuen Elektroden durch Reaktion IV überdeckt ist, wurde die Anpassungsrechnung an der Messung der gealterten Elektrode aus Abb. 4-20 wiederholt, bei der Peak V deutlich ausgeprägt ist. Mit einem reversiblen Potential von 1,726 V und einem Durchtrittsfaktor von 0,09 bestätigen sich die mit der neuen Elektrode gefundenen Ergebnisse.

Tab. 4-5: Durch Anpassen an die Messergebnisse berechnete Parameter der Oxidationsreaktionen des Kohlenstoffs.

Gleichung	k_i / h^{-1}	$\alpha_i / -$	$\theta_i / -$	$U_{i,rev} / \text{V}$	$k_{CO_2} / -$
(4-10)	$0,92 \cdot 10^{-6}$	0,11	-	0,207*	-
(4-12) + (4-13)	1,43	0,68	$2,6 \cdot 10^{-5}$	0,369	-
(4-19) + (4-20)	62,0	0,64	1,0**	0,723	-
(4-21)	-	-	-	-	$1,45 \cdot 10^{-5}$
(4-22) + (4-23)	2,09	0,10	$1,9 \cdot 10^{-6}$	1,684	-

* [101]

**Abschnitt 3.2.1

Die einzelnen Vorgänge müssen sich zu der im Experiment gemessenen Gesamtkorrosionsrate addieren. In Abb. 4-31 wird die Aufsummierung der berechneten Vorgänge dargestellt. Die gute Wiedergabe der gemessenen CO_2 -Entstehung bestätigt die Richtigkeit der identifizierten Teilvorgänge.

Über die hier durchgeführten Rechnungen hinaus ermöglichen die Messergebnisse aus Abschnitt 4.2.2 die Berücksichtigung der Abhängigkeit der Reaktionsrate von Temperatur, Feuchte und Vorgeschichte der Elektrode. Der Einfluss der Temperatur wird dabei durch einen Arrhenius-Term in den Reaktionsgeschwindigkeitsansätzen wiedergegeben. Die Feuchte geht nach Gleichung (4-9) in die entsprechenden Reaktionsansätze ein. Eine Berücksichtigung der Elektrodenhistorie kann über die Bilanzierung der reaktiven Oberflächenzentren des Kohlenstoffs erfolgen, deren Anzahl zum einen nach Abb. 4-21 und Abb. 4-23 insbesondere von Höhe und Häufigkeit anodischer Potentialereignisse bestimmt

wird und zum anderen mit der Lebensdauer aufgrund des fortschreitenden Verlusts von Kohlenstoff abnimmt.

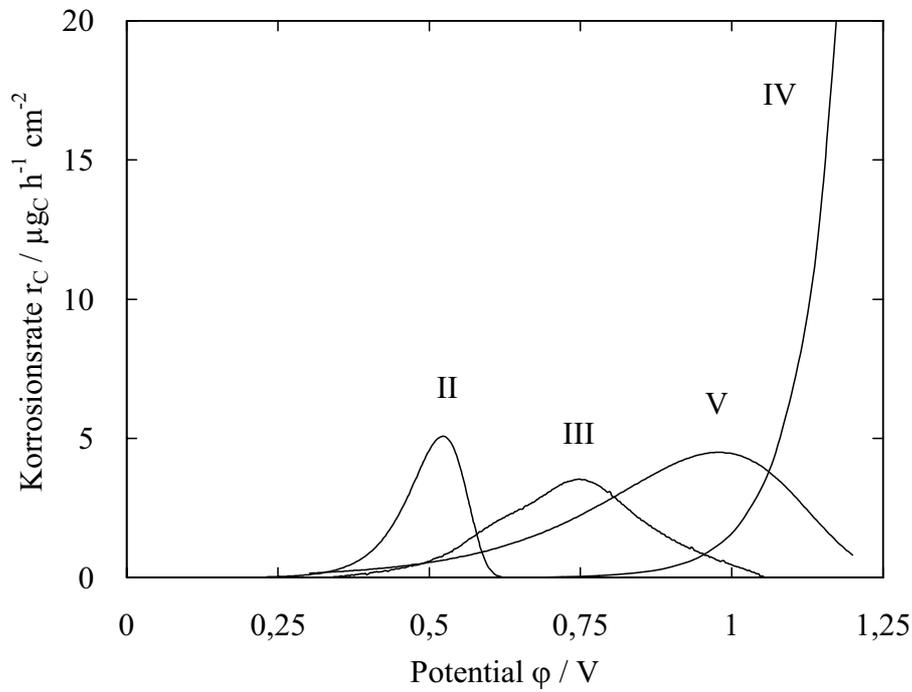


Abb. 4-30: Berechnete Teilvorgänge II – V der Kohlenstoffoxidation von Pt/C-Elektroden.

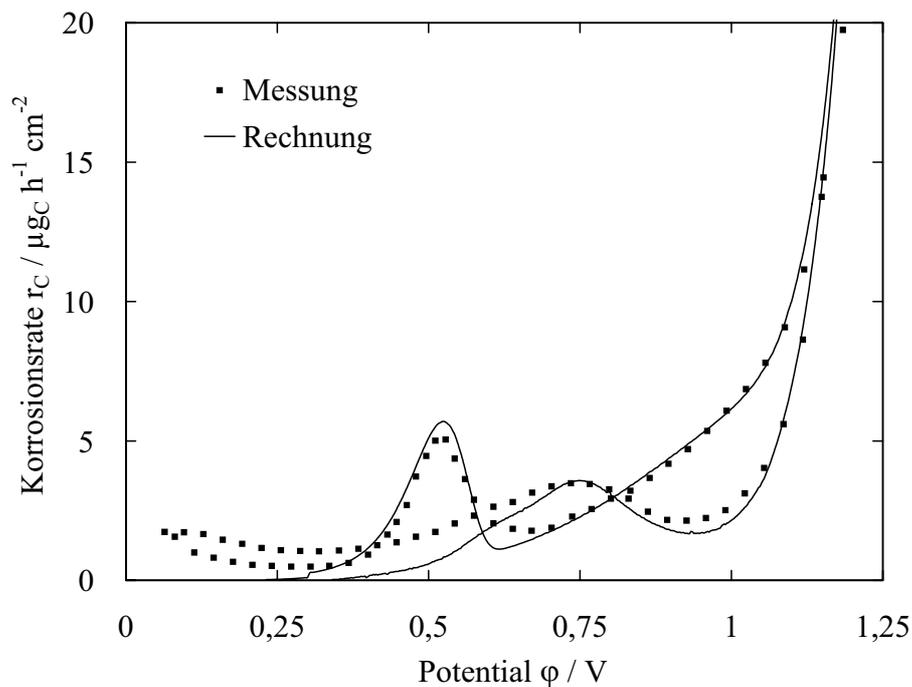


Abb. 4-31: Messung und berechneter Verlauf der Kohlenstoffoxidation von Pt/C-Elektroden. Peak I wurde nicht berücksichtigt.

4.2.4 Zusammenfassung der Ergebnisse zur Kohlenstoffkorrosion

Die Ergebnisse zur Alterung im Langzeitbetrieb in Kapitel 4.1 zeigten die Beteiligung der Oxidation des Kohlenstoff-Katalysatorträgers an der Degradation der Kathode. Zur Untersuchung der Korrosionsmechanismen wurden Messungen an Pt/C- und reinen Kohlenstoffelektroden durchgeführt. Die separate Vermessung des Kohlenstoffträgers erlaubte dabei die Beurteilung des Platineinflusses auf die Korrosionsvorgänge. Durch die zeitgleiche Aufnahme von Zyklovoltammogrammen konnten die Korrosionsprozesse mit den Vorgängen an der Katalysatoroberfläche abgeglichen werden. Die Verwendung der NDIR-Spektrometrie zur Messung der CO_2 - bzw. CO-Konzentration am Zellausgang ermöglichte die Messung der im Vergleich zu den Deckschichtvorgängen an der Katalysatoroberfläche geringen Korrosionsraten in Stickstoff- und Luftatmosphäre.

Mittels potentiodynamischer Messweise konnten verschiedene Potentialbereiche erhöhter Kohlenstoffdioxidentstehung unterschieden werden. Oberhalb des thermodynamischen Gleichgewichtspotentials von 0,203 V wird Kohlenstoff elektrochemisch durch Reaktion mit Wasser oxidiert. Entsprechend des Tafelverhaltens einer vollständig irreversiblen Reaktion steigt die Korrosionsrate oberhalb des Gleichgewichtspotentials mit zunehmendem Potential exponentiell an. Da Platin zudem die Kohlenstoffoxidation katalysiert, erklärt dieser Vorgang die starke Schädigung von Pt/C-Elektroden bei Potentialen oberhalb 1,0 V. Diese Zustände müssen im Brennstoffzellenbetrieb sicher vermieden werden. Bei sehr niedrigen Potentialen unterhalb des Gleichgewichtspotentials der Kohlenstoffoxidation wurde ein Wiederanstieg der CO_2 -Entstehung festgestellt. Aufgrund der Übereinstimmung mit der Wasserstoffperoxidbildung an Kohlenstoff ist dieser Wiederanstieg auf die chemische Korrosion des Kohlenstoffs durch Wasserstoffperoxid bzw. Hydroxylradikale zurückzuführen. Folglich muss das Auftreten niedriger Zellspannungen, z. B. infolge zu hoher elektrischer Belastung der Zellen, vermieden werden.

Im Gegensatz zu reinen Kohlenstoffelektroden, die im mittleren Potentialbereich keine erhöhte Korrosion zeigten, traten an Pt/C-Elektroden weitere Korrosionsvorgänge auf. Im kathodischen Ast der dynamischen Messungen wurde neben der normalen Elektrooxidation von adsorbiertem Kohlenmonoxid ein zusätzlicher Korrosionsvorgang bei ca. 1,0 V beobachtet. Dieser konnte auf die Oxidation stabiler Oberflächenspezies am Kohlenstoff zurückgeführt werden. Im kathodischen Zyklus trat erhöhte Kohlenstoffoxidation im Bereich der Reduktion der Platinoxide auf. Hier reagieren desorbierende radikalische OH-Spezies mit platinnahen Oxidgruppen des Kohlenstoffs. Als Konsequenz müssen Be-

triebsweisen vermieden werden, die zur Ausbildung von Oxidschichten führen bzw. in denen häufig der Bereich der Oxidschichtreduktion durchlaufen wird. Diese Zustände stellen jedoch einen Großteil der Betriebszeit automobiler Brennstoffzellensysteme dar, nämlich die sehr geringe elektrische Belastung des Stacks im Fahrzeugstillstand und eine hohe Anzahl Lastzyklen in die Potentialbereiche der Platinoxidschichtbildung und –auflösung. Entsprechend wichtig ist die Wahl einer adäquaten Betriebsstrategie für den Teillastbereich eines Brennstoffzellensystems.

Generell waren die Korrosionsraten bei dynamischer Betriebsweise im Vergleich zur Kohlenstoffoxidation bei konstantem Potential erhöht. Die Aufstellung der Reaktionsansätze für die beschriebenen Vorgänge ergab als Verifikation der Modellansätze eine gute Übereinstimmung mit dem Experiment.

Die Abhängigkeit der Korrosionsvorgänge von relevanten Betriebsparametern wurde in potentiodynamischen und potentiostatischen Messungen evaluiert. Die Kohlenstoffkorrosion zeigt eine lineare Zunahme mit dem Molenbruch von Wasser und eine Arrhenius-abhängigkeit von der Temperatur. Entsprechend dieser Abhängigkeiten sind Betriebszustände bei erhöhter Temperatur und Feuchte besonders korrosionsfördernd und führen zu erhöhter MEA-Schädigung. Folglich ist für eine geringe Degradation der Katalysatorschicht ein möglichst trockener Betrieb vorteilhaft. Dies steht im Gegensatz zu der Notwendigkeit hoher Befeuchtungsgrade zur Reduzierung der chemischen Degradation der Elektrolytmembran. Dieser Widerspruch muss durch geeignete Materialauswahl gelöst werden, kombiniert mit einem MEA-Aufbau, durch den eine Flutung der Katalysatorschichten verhindert und gleichzeitig ein hoher Membranwassergehalt sichergestellt wird.

Die Ergebnisse zur Kohlenstoffkorrosion zeigen, dass die Oxidation des Kohlenstoffträgers in bestimmten Betriebspunkten die Degradation der Elektrode maßgeblich beeinflussen kann und entsprechend bei der Analyse der Platin-Agglomerationsvorgänge in Kapitel 4.3 berücksichtigt werden muss.

4.3 Degradation der katalytisch aktiven Oberfläche

Kapitel 4.1 identifizierte den Verlust an aktiver Kathoden-Katalysatorfläche als den maßgeblichen Vorgang für die Leistungsdegradation der Brennstoffzelle. Der Oberflächenabnahme können nach gängiger Vorstellung im Wesentlichen drei Prozesse zugrunde liegen:

- Agglomeration des Platins zu größeren Partikeln mit geringerer Gesamtoberfläche.
- Elektrochemische Oxidation des Kohlenstoffträgers. Diese findet insbesondere in unmittelbarer Nähe der Katalysatorpartikel statt und kann zum Verlust der elektrischen Kontaktierung führen.
- Chemische Degradation des Katalysatorschichtionomers und Verlust der ionischen Kontaktierung.

Der direkte Nachweis des Ionomers und damit des Ionomerverlusts in der Katalysatorschicht war nicht möglich. Weder anhand elektrochemischer Untersuchungen noch anhand von EDX-Fluoridprofilen an MEA-Querschnitten konnte eine Degradation des Katalysatorschichtionomers festgestellt werden. Möglicherweise verhindert die peroxidzersetzende Wirkung von Platin eine Akkumulation von Wasserstoffperoxid in den Katalysatorschichtporen [161], wodurch die Peroxidkonzentration verringert wird. Die in der Folge reduzierte Wahrscheinlichkeit der Radikalbildung verringert die Ionomerzersetzung in der Katalysatorschicht.

Der Vorstellung nach erfolgt ein Großteil der elektrolytischen Kontaktierung über wenige Moleküllagen dünne Ionomerfilme oder einzelne Ionomerketten, die nicht durch spektroskopische Untersuchungen nachgewiesen werden können. Eventuell kann eine Detektion dünner Ionomerlagen durch Austausch der Sulfonsäure-Gegenionen mit Cäsiumionen realisiert werden, wie es bei Li und Pickup zur Aufnahme des Ionomerprofils in der Katalysatorschicht angewandt wurde [164]. Derartige Untersuchungen konnten im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht durchgeführt werden.

Die folgenden Abschnitte konzentrieren sich auf die Untersuchung des Einflusses der Agglomerationsvorgänge und der Kohlenstoffkorrosion auf den Verlust an aktiver Katalysatoroberfläche.

4.3.1 Partikelmorphologie

Abb. 4-32 zeigt TEM-Aufnahmen eines typischen Pt/C-Katalysators im Neuzustand. In den Zwickeln der Kohlenstoff-Primärpartikel ist die Flächendichte der Platinpartikel erhöht (Abb. 4-32 links), wobei die einzelnen Partikel aber deutlich voneinander getrennt vorliegen. Die TEM-Aufnahmen in Abb. 4-32 (Mitte und rechts) zeigen im Wesentlichen kugelförmige Platinpartikel, die jedoch infolge der Katalysator-Träger-Wechselwirkungen abgeflacht oder in die Kohlenstoffoberfläche eingesunken sind.

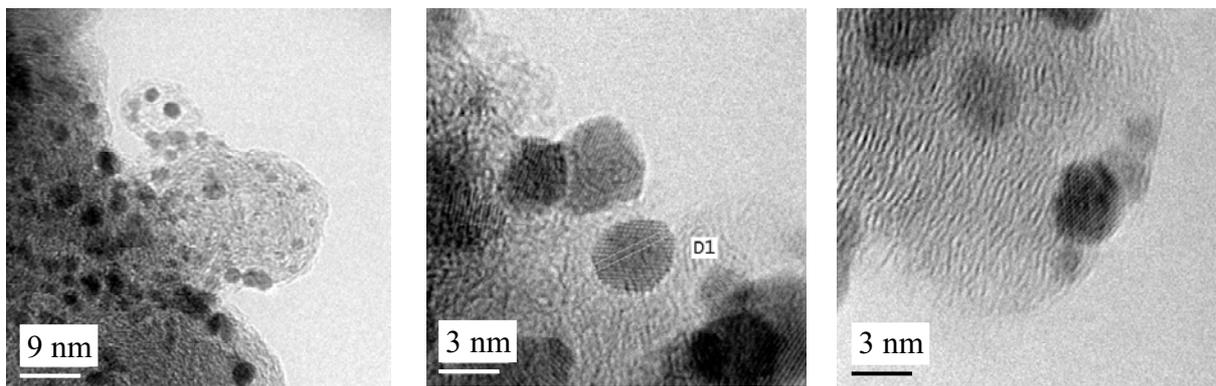


Abb. 4-32: TEM-Aufnahmen kohlenstoffgetragener Platinpartikel. Die Proben wurden aus einer neuen CCM präpariert.

Für die Modellbildung werden die Platinpartikel vereinfacht als Halbkugeln auf einer angenähert planaren Kohlenstoffoberfläche beschrieben. Mit dieser Vorstellung ergibt sich der mittlere volumetrische Durchmesser \bar{d}_{Pt} der Katalysatorpartikel gemäß Gleichung (4-24) aus der Dichte ρ_{Pt} und der im Zyklovoltammogramm bestimmten Platinoberfläche ECA .

$$\bar{d}_{Pt} = \frac{6}{\rho_{Pt} ECA} \quad (4-24)$$

Typische ECA-Werte neuer Elektroden liegen bei 68-70 m²/g_{Pt}, was rechnerisch Partikeldurchmessern von 4,1-4,0 nm entspricht. Die Auswertung der TEM-Aufnahmen ergibt nach Abb. 4-33 bei einer engen Korngrößenverteilung einen mittleren Partikeldurchmesser von 3,2 nm (Gleichung (4-25) nach [165]). Nach dem Halbkugelmodell ergibt dies einen elektrochemischen Ausnutzungsgrad in der Elektrode von 81 %. Die unvollständige Ausnutzung der aktiven Oberfläche beruht auf fehlender ionischer Kontaktierung einzelner

Partikel oder der Blockierung aktiver Zentren durch die Anbindung der hydrophoben Nafionketten an die Platinoberfläche. Letzteres kann laut Literatur zu einem Verlust von 15-30 % der Metalloberfläche führen [77], [166].

$$\bar{d}_{Pt} = \frac{\sum_i N_i d_{Pt,i}^3}{\sum_i N_i d_{Pt,i}^2} \quad (4-25)$$

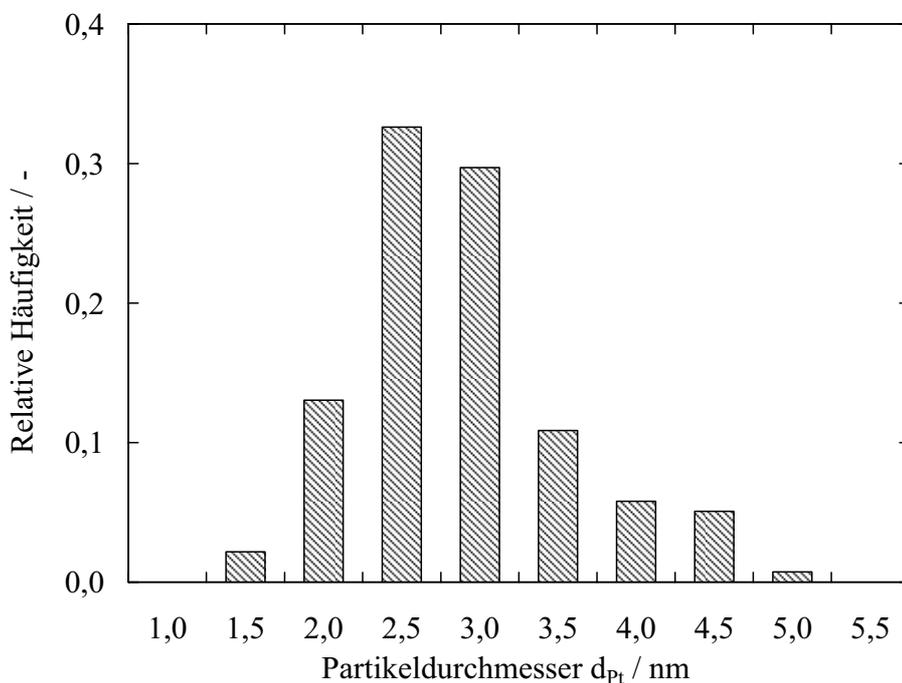


Abb. 4-33: Partikelgrößenverteilung einer neuen Elektrode.

4.3.2 Mechanismen der Platinagglomeration

In der Literatur werden drei grundsätzliche Mechanismen diskutiert, die eine Agglomeration der Platinpartikel nach sich ziehen. Bei stark erhöhter Temperatur um 500 °C wird die Migration ganzer Metallpartikel auf der Kohlenstoffoberfläche beobachtet, die bei Kollision mit anderen Partikeln zu Koaleszenz führt [167]. Bei Chu et al. wird die Partikelbewegung auf die Ausbildung eines CO₂-Gaspolsters in Folge von Kohlenstoffkorrosion an und unter dem Katalysatorpartikel zurückgeführt [168]. Im Gegensatz dazu bewirkt nach dem Smoluchowski-Modell die Migration einzelner Platinatome auf der Platinoberfläche einen

gerichteten Massentransport auf dem Partikel, der zu einer scheinbaren translatorischen Bewegung des gesamten Platinpartikels auf der Kohlenstoffoberfläche führt [96]. Trotz der viel geringeren Betriebstemperatur wurde die Migration ganzer Katalysatorpartikel auf der Kohlenstoffoberfläche auch unter PAFC-Bedingungen um 200 °C [169]-[171] und sogar in PEM-Brennstoffzellen bei 80 °C beobachtet [172].

Bett et al. führten sehr umfangreiche Studien zur Agglomeration von kohlenstoffgeträgerem Platin und Platinmohr in Gas- und Flüssigphase (H_3PO_4) durch [173]. In der Gasphase wurde nennenswertes Sintern erst bei 200 °C für Platinmohr und bei 600 °C für kohlenstoffgeträgertes Platin festgestellt. In Flüssigphase verloren beide Katalysatoren jedoch bereits ab 100 °C nennenswert an aktiver Oberfläche. Während Pt/C-Katalysatoren in der Gasphase wiederum durch Smoluchowski-Migration an Oberfläche verloren, identifizierten die Autoren für Pt/C in flüssigem Elektrolyt einen Mechanismus, den sie als zweidimensionales („2D“) Ostwald-Ripening bezeichneten. Ostwald beschrieb ursprünglich das Wachstum großer Kristalle auf Kosten kleinerer Kristalle als räumlichen Vorgang in gesättigten Salzlösungen. Bei zweidimensionalem Ostwald-Ripening nach [173] erfolgt der Massentransport zwischen zwei Katalysatorpartikeln über Oberflächendiffusion von Platin-Adatomen auf dem Kohlenstoffträger. Der energetisch ungünstige Übergang der Platinatome von der Metall- auf die Supportoberfläche wird durch das Vorhandensein des Elektrolyts bereits bei Temperaturen um 100 °C ermöglicht. Die Diffusion über die Kohlenstoffoberfläche läuft entlang von Defekten auf der heterogenen Kohlenstoffoberfläche. Auch in PEM-Brennstoffzellen wird der agglomerationserleichternde Einfluss von Wasser gefunden [137], [172].

Für Platinmohr unter PAFC-Bedingungen wird Smoluchowski-Oberflächendiffusion als maßgeblicher Agglomerationsmechanismus gefunden und in anderen Untersuchungen bestätigt [174], [165].

Neben den bisher genannten Vorgängen werden Platinauflöse- und -abscheidevorgänge als Ursache für die Agglomeration von Platinpartikeln sowohl in PEM-Brennstoffzellen [175] als auch in flüssigen Elektrolyten an polykristallinem [176]-[178] und kohlenstoffgeträgerem Platin [179], [180] identifiziert. Im Gegensatz zum 2D-Ostwald-Ripening wird dieser Prozess als dreidimensionales („3D“) Ostwald-Ripening bezeichnet [136].

Die Literaturübersicht macht deutlich, dass der Verlust an aktiver Fläche in Abhängigkeit des Elektrolyts und der Katalysatorkonfiguration auf einer Vielzahl von Mechanismen beruhen kann. In diesem Kapitel soll insbesondere die Auswirkung des elektrischen Poten-

tials auf die Partikelagglomeration untersucht werden. Das Potential beeinflusst sowohl die Oberflächenenergie der Platinpartikel als auch nach Pourbaix den thermodynamischen Stabilitätsbereich des Platins. Im Brennstoffzellenbetrieb ist die Kathode mit 20-100 mV/s zudem schnelleren und häufigeren Änderungen des Potentials ausgesetzt als Änderungen anderer Parameter. Temperatur- und Taupunkttransienten bewegen sich z. B. in der Größenordnung einiger 0,1 K/s.

Die durchgeführten Untersuchungen umfassten die Alterung von Platinmohr und kohlenstoffgeträgerten Platinkatalysatoren sowohl in dynamischen Messungen als auch bei konstantem Potential. Als Schlüsselparameter wurden die Veränderung der aktiven Fläche und der Zellspannung erfasst. Für die Pt/C-Messungen kamen kommerzielle CCMs zum Einsatz, die Platinmohr-Elektroden wurden wie in Kapitel 3.1 beschrieben hergestellt.

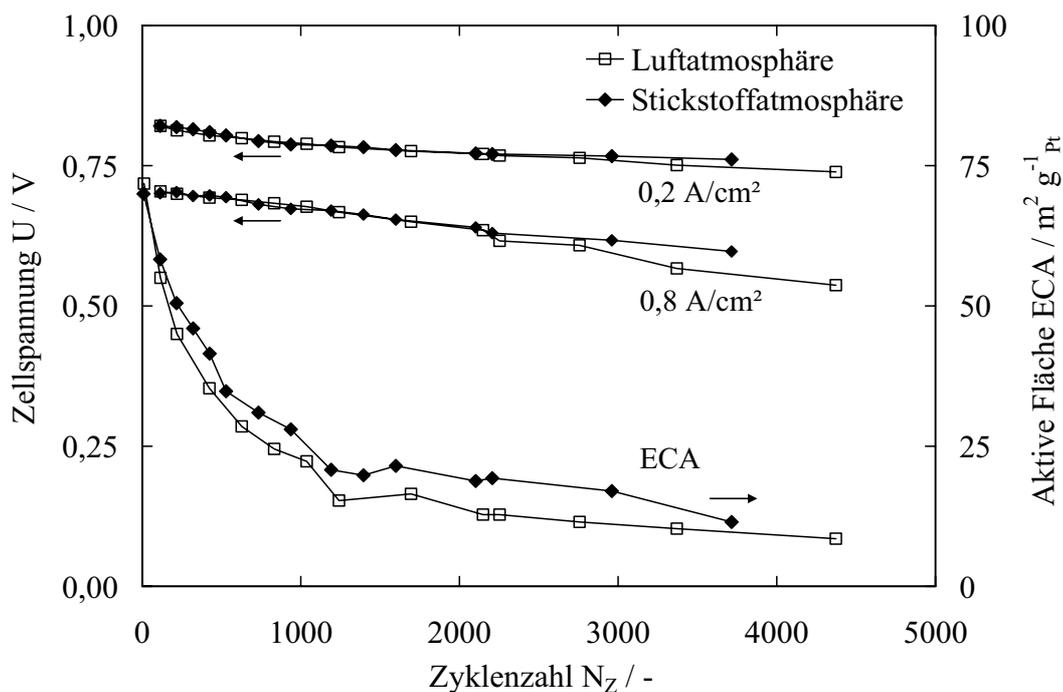


Abb. 4-34: Abnahme von aktiver Fläche und Zellspannung bei Potentialzyklisierung zwischen 60 und 1200 mV in Luft und in Stickstoff.

Durch den Vergleich von Messungen in Luft und Stickstoff stellte sich in Vorversuchen heraus, dass die katalytischen Stoffumsätze an der Phasengrenze Elektrode/Elektrolyt keinen signifikanten Einfluss auf die Abnahme der aktiven Katalysatorfläche haben (Abb. 4-34). Um verfälschende Einflüsse durch chemische Degradation des Ionomers aufgrund Radikalbildung auszuschließen wurden die Tests in Stickstoffatmosphäre durchgeführt. In

keinem der durchgeführten Tests wurde eine Zunahme des Wasserstoffdurchbruchs gemessen, d. h. es fand keine verfälschende chemische Degradation statt. Die Durchführung der Messungen in Stickstoffatmosphäre erlaubte weiterhin die Sicherstellung homogener Bedingungen über die gesamte aktive Fläche. Da kein Reaktionswasser anfällt, ist der Feuchtezustand der gesamten aktiven Fläche über die Taupunkte der einströmenden Gase einstellbar. Die MEA-Anode wurde wie in den Tests zur Kohlenstoffkorrosion mit Wasserstoff überströmt und diente als Gegen- und Referenzelektrode. Für die dynamischen Messungen wurde der Kathode ein dreieckförmiger Potentialverlauf mit einer Potentialänderungsgeschwindigkeit von 20 mV/s aufgeprägt. Auf diese Weise wird eine für die Brennstoffzelle typische Belastung simuliert. Im realen Brennstoffzellenbetrieb liegen ca. 80 % der Lastrampen in einem Bereich unter 50 mV/s. Die gewählte Anstiegsrate soll ausreichend Zeit für Auflösungs- und Niederschlagsvorgänge des Platins gewährleisten und stimmt mit Literaturangaben überein, nach denen für eine Lebensdauer von 5500 h 300000 Potentialzyklen über den gesamten Lastbereich angegeben werden [181].

Wenn nicht anders erwähnt, wurden die Messungen bei 80 °C Zelltemperatur und mit gesättigten Eingangsgasen durchgeführt.

4.3.3 Messungen bei konstantem Potential

Ein feindisperses System ist thermodynamisch nicht stabil und strebt nach Verringerung der Oberfläche durch Ausbildung größerer Partikel. Die Oberflächenenergie ist proportional zur Oberflächenspannung, welche nach der Lippmann-Gleichung (4-26) wiederum eine Funktion des Potentials ist [182].

$$Q = - \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \varphi} \right) \quad (4-26)$$

Q ist die Oberflächenladung, σ die Oberflächenspannung und φ das Elektrodenpotential.

Am Nullladungspunkt ist die Oberflächenspannung maximal und nimmt in positiver wie in negativer Richtung mit zunehmender Entfernung vom Nullladungspunkt ab, da sich die Oberflächenladungen gleichen Vorzeichens gegenseitig abstoßen. Der Nullladungspunkt des Platins wird in der Literatur je nach Messmethode zu 0,11-0,27 V bestimmt [117]. Die Platinpartikel sollten folglich aufgrund der Erniedrigung der Oberflächenenergie mit zunehmendem Elektrodenpotential stabilisiert werden. Dieser Effekt wurde von Stonehart

und Zucks beobachtet, die an Platinmohr eine Abnahme der Partikelagglomeration mit zunehmendem Elektrodenpotential feststellten [174].

Um das Agglomerationsverhalten von Platin-Nanopartikeln ohne den Einfluss des Kohlenstoffträgers untersuchen zu können, wurden Platinmohr-Elektroden hergestellt und mit konstantem Potential beaufschlagt. Nach Abb. 4-35 war über den Zeitraum der Messungen von 220 h bei keinem Potential zwischen 650 und 1200 mV eine Änderung der aktiven Oberfläche feststellbar, d. h. es fanden keine Agglomerationsvorgänge statt. Offensichtlich sind die ca. 13 nm großen Platinmohr-Partikel unter den hier gewählten Bedingungen über den Zeitraum der Messungen hinreichend stabil.

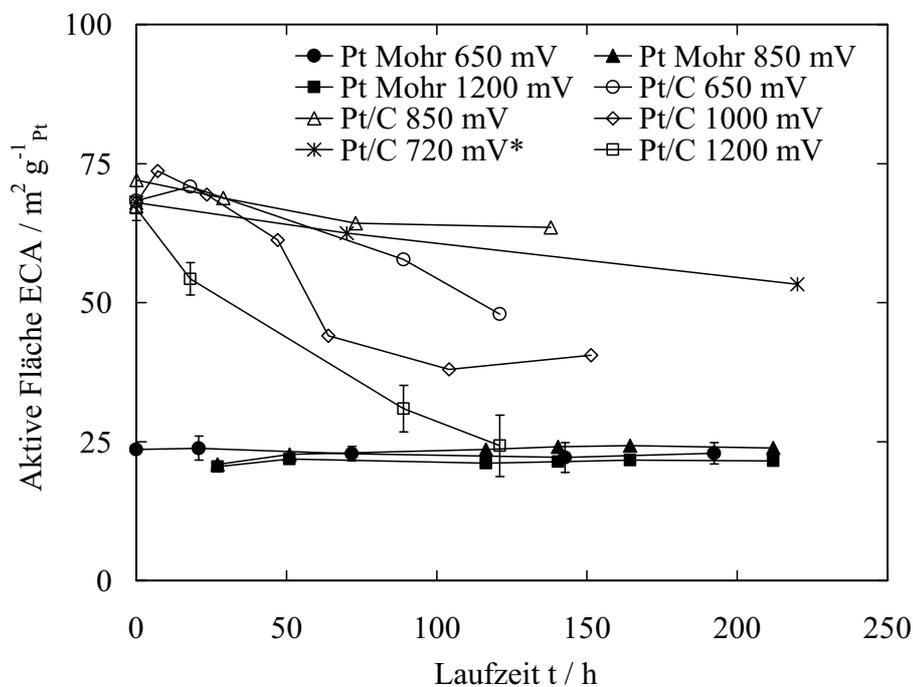


Abb. 4-35: Änderung der aktiven Fläche von Platinmohr- und Pt/C-Elektroden bei konstantem Potential. Die Fehlerbalken zeigen die Standardabweichung dreier Messungen. (*Messung im Zellbetrieb).

Im Gegensatz zu Platinmohr verliert kohlenstoffgeträgertes Platin bei allen Potentialen an aktiver Oberfläche. Mit Ausnahme der 650 mV-Messung besteht eine positive Korrelation zwischen ECA-Abnahme und Potential. Dies bestätigt Messungen an Pt/C unter PAFC-Bedingungen (konzentrierte Phosphorsäure, ca. 200 °C), die in der Literatur zu finden sind [169], [179], [183]. Die auf Kohlenstoff dispergierten Platinpartikel sind mit anfänglich 4,0 nm deutlich kleiner als die Platinmohr-Partikel. Da die Gesamt-Oberflächenenergie

$E_{OF,ges}$ des Katalysators und damit das treibende Gefälle für Agglomerationsvorgänge nach Gleichung (4-27) mit zunehmender Dispersion (also kleinerem mittleren Partikeldurchmesser d_{Pt}) zunimmt, besitzen kleine Partikel eine höhere Agglomerationsneigung.

$$\frac{\partial E_{OF}}{\partial d} = -\frac{6\sigma V}{d_{Pt}^2} \quad (4-27)$$

Dennoch zeigen auch die Pt/C-Elektroden nicht die nach Lippmann eigentlich zu erwartende Abhängigkeit vom Potential, nach der bei hohem Potential die geringste Degradation zu erwarten wäre. Um das beobachtete Verhalten zu erklären, müssen Vorgänge am Katalysator selbst und am Katalysatorträger in Betracht gezogen werden.

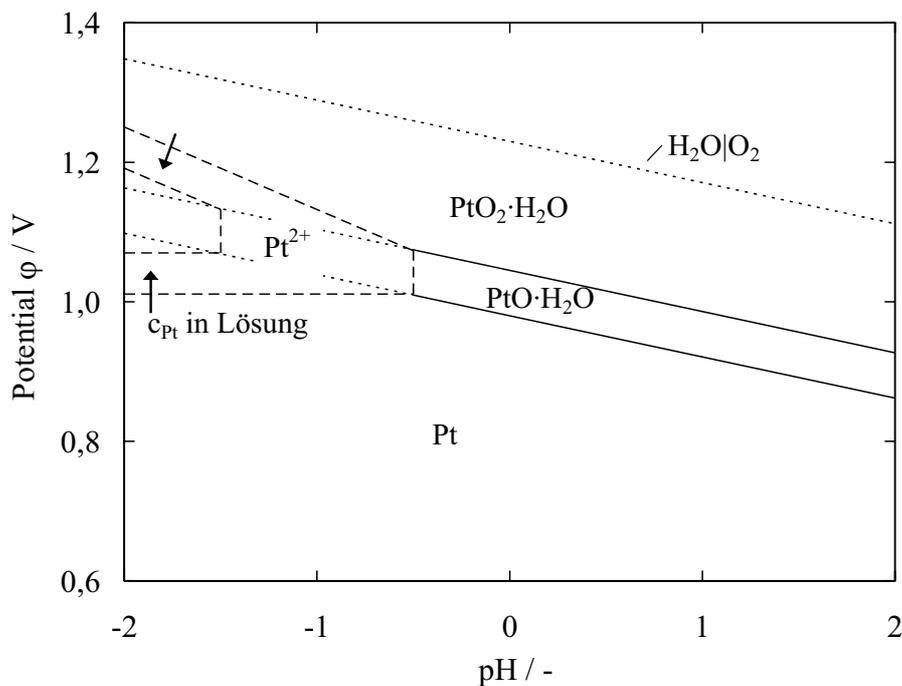


Abb. 4-36: Pourbaix-Diagramm des Platins (Ausschnitt nach [184]). Unterhalb der eingezeichneten Grenze ist Platin stabil, der Pt $^{2+}$ -Bereich verkleinert sich mit zunehmender Konzentration wie eingezeichnet.

Nach Honji et al. [179] und Alderucci et al. [183] geht Platin bei hohen Elektrodenpotentialen in Lösung und fällt bei Erreichen der Gleichgewichtskonzentration wieder als elementares Platin aus. Dies geschieht bevorzugt an Stellen geringerer potentieller Energie, wie z. B. größeren Katalysatorpartikeln. Die Gleichgewichtskonzentration in der Lösung

steigt gemäß des Pourbaix-Diagramms in Abb. 4-36 mit zunehmendem Potential. Die erhöhte Gleichgewichtskonzentration bei hohen Elektrodenpotentialen wurde experimentell von Bindra et al. in konzentrierter Schwefelsäure und von Ferreira et. al. in 0,5 M H_2SO_4 bestätigt [136], [177].

In Kapitel 4.2.2 wurde gezeigt, dass die Kohlenstoffkorrosionsrate mit dem Potential zunimmt. Die Oxidation des Kohlenstoffträgers muss somit als weitere Ursache für den Verlust an aktiver Fläche in Betracht gezogen werden.

Der jeweilige Einfluss von Platinauflösung und -abscheidung und der Kohlenstoffoxidation wird im nächsten Abschnitt bei der Diskussion der dynamischen Messungen näher untersucht.

4.3.4 Potentialzyklisierung

Die Zyklisierung von Pt/C-Elektroden in verschiedenen Potentialfenstern soll eine genauere Analyse der Agglomerationsvorgänge ermöglichen. Der Vergleich der Zyklisierungen mit 60 bzw. 650 mV als unterer und 1200 mV als oberer Potentialgrenze in Abb. 4-37 zeigt, dass das kathodische Potentiallimit keinen Einfluss auf die Abnahme der Katalysatoroberfläche hat. Das anodische Potentiallimit dagegen bestimmt in entscheidendem Maße die Elektrodendegradation. Während die Elektrode bei Zyklisierung bis 1200 mV innerhalb von 8000 Zyklen (120 h Testdauer) 84 % ihrer aktiven Fläche verlor, verzeichneten die bis 1000 mV bzw. 850 mV zyklisierten Elektroden bei der gleichen Zyklenzahl von 8000 Zyklen nur einen Oberflächenverlust von 45 bzw. 24 %. Nach einer Zyklisierungszeit von jeweils 120 h resultierte die Zyklisierung zwischen 650 und 1000 mV in einem Oberflächenverlust von 48 % (12000 Zyklen), die Zyklisierung zwischen 650 und 850 mV in einem Verlust von 32 % der aktiven Oberfläche (22000 Zyklen).

Auch Platinmohr-Elektroden, die bei konstantem Potential keine Abnahme der aktiven Oberfläche aufwiesen, zeigen unter zyklischer Potentialbelastung eine nennenswerte Partikelagglomeration. Diese ist wie bei kohlenstoffgeträgerten Katalysatoren eine Funktion des anodischen Potentiallimits (Abb. 4-38). Der Oberflächenverlust des Platinmohr-Katalysators beträgt nach 120 h Test bei Zyklisierung bis 1200 mV 57 % (im Vergleich zu 84 % bei Pt/C), bei Zyklisierung bis 850 mV ergibt sich mit 27 % eine ähnliche Degradation bei den kohlenstoffgeträgerten Elektroden.

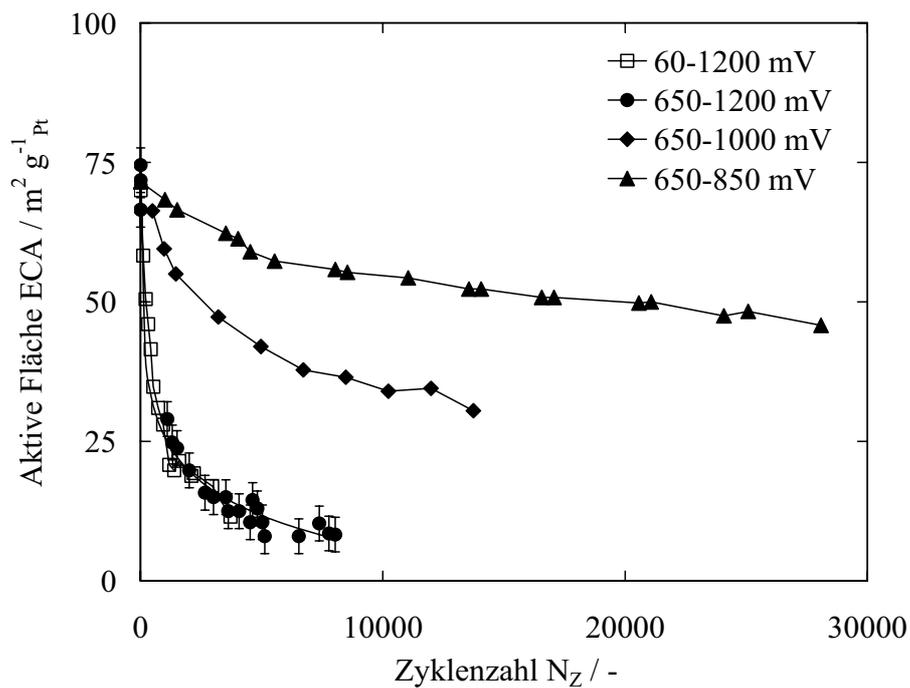


Abb. 4-37: Einfluss der Zyklisierungsgrenzen auf die Abnahme der aktiven Fläche von Pt/C-Elektroden. Die 650-1200 mV-Messung wurde dreimal durchgeführt. Die Fehlerbalken geben die Standardabweichung des Mittelwerts an.

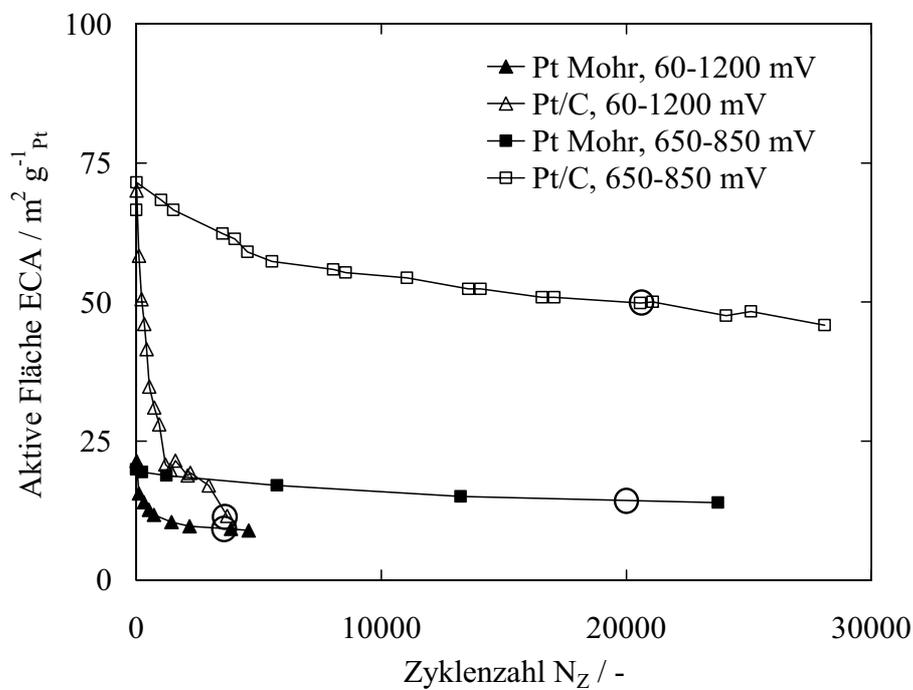


Abb. 4-38: Einfluss der Potentialzyklisierung auf Platinmohr- und Pt/C-Elektroden. Die Kreise kennzeichnen jeweils den 120 h-Betriebspunkt.

Durch die Potentialwechsel ändert sich kontinuierlich die Pt^{2+} -Gleichgewichtskonzentration, so dass Auflösungs- und Ausfällvorgänge erzwungen werden. Darling und Meyers simulierten die Oxidschichtbildung und Platinauflösung bei Potentialzyklisierung anhand eines kinetischen Modells und identifizierten die Platinauflösung im Potentialbereich von 0,95-1,2 V als maximal [175]. Unterhalb dieses Potentialbereichs ist die Gleichgewichtskonzentration der Platinionen sehr gering, oberhalb bildet sich nach Vorstellung der Autoren eine geschlossene Oxidschicht aus, die passivierend wirkt und die Platinauflösung verhindert. Potentialtransienten in den Bereich von 0,95-1,2 V ziehen folglich einen starken Verlust an aktiver Fläche nach sich. Die passivierende Wirkung von Oxidschichten wurde auch in [176] beobachtet, widerspricht jedoch den unter 3.2.1 aufgeführten Literaturergebnissen, nach denen Pt-O-Spezies auf der Partikeloberfläche mobil sind. Da gemäß den in Kapitel 4.2 gefundenen Ergebnisse diese hohen Spannungsbereiche zur Begrenzung der Kohlenstoffkorrosion zwingend vermieden werden müssen, wird der Einfluss geschlossener Platinoxidschichten an dieser Stelle nicht näher beleuchtet. In RRDE-Experimenten wurde zusätzliche Platinauflösung bei kathodischer Potentialänderung beobachtet [178].

In Abb. 4-39 sind REM-Querschnittsbilder der Kathoden der verschiedenen Pt/C-MEAs dargestellt, die durch Potentialzyklisierung (linke Spalte) oder bei konstantem Potential (rechte Spalte) degradiert wurden. Bei der Auswertung muss berücksichtigt werden, dass die MEAs jeweils 120-150 h betrieben wurden und somit je nach abgedecktem Spannungsfenster einer unterschiedlichen Anzahl von Spannungszyklen ausgesetzt waren. Platin erscheint in den Rückstreuaufnahmen aufgrund seiner hohen Dichte hell.

Bei den Elektroden a)-d), die Potentialen $>1,0$ V ausgesetzt waren, ist Platin in der Elektrolytmembran nachweisbar. Dies ist ein eindeutiger Nachweis für die Auflösung von Platin, d. h. für den Mechanismus des 3D-Ostwald-Ripenings. In der Membran werden die Platinionen durch Wasserstoff, der sich anodenseitig in der Membran löst, zu metallischem Platin reduziert [136]. Zyklisierung und hohe anodische Potentiale verstärken die Auflösung. So ist bei den Elektroden, die konstantem Potential ausgesetzt waren, nur eine Ausfällung kleiner Platinpartikel in der elektrodennahen Membran festzustellen. Die 1200 mV-Elektrode zeigt darüber hinaus eine Aufhellung der Katalysatorschicht im Grenzbereich zur Membran, was auf die Anreicherung von Platin zurückzuführen ist. Ferreira et al. stellten in diesem Bereich anhand von TEM-Aufnahmen die Anreicherung von Platinpartikeln ohne Kontakt zum Kohlenstoffträger fest [136].

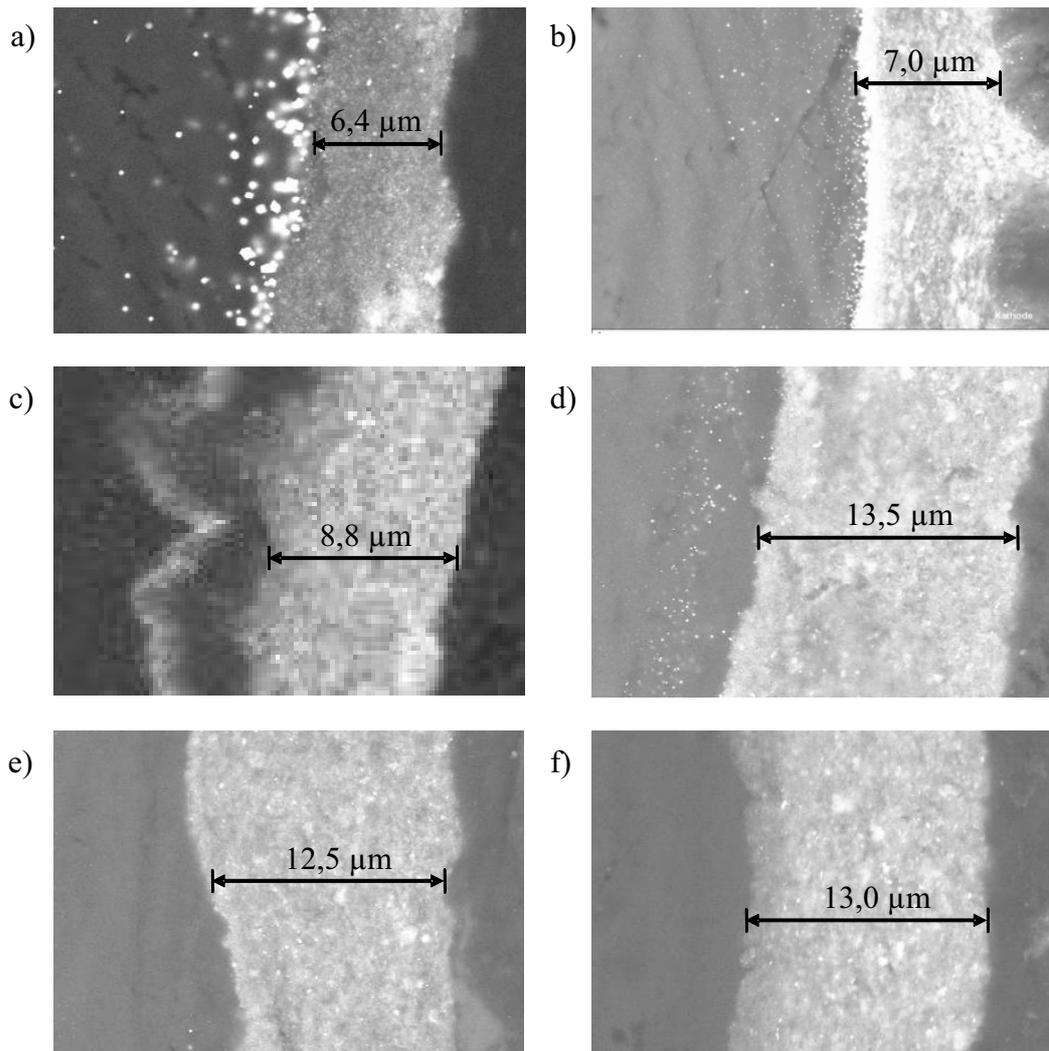


Abb. 4-39: REM-Querschnittsbilder an den Pt/C-Kathoden aus Abb. 4-35 und Abb. 4-37. Die Elektrolytmembran befindet sich jeweils links, die Gasdiffusionslage rechts. Die Katalysatorschichten erscheinen aufgrund der hohen Dichte des Platins hell. Eine undegradierete Referenzprobe zeigte eine Katalysatorschichtdicke von 13 µm.

- a) 60-1200 mV, 3700 Zyklen, 118 h
- b) 1200 mV, 151 h
- c) 650-1000 mV, 14000 Zyklen, 134 h
- d) 1000 mV, 151 h
- e) 650-850 mV, 28000 Zyklen, 156 h
- f) 850 mV, 138 h.

Der Vergleich der Aufnahmen c) und d) zeigt, dass zyklische Belastung (14000 Zyklen) bei gleicher Potentialobergrenze eine deutlich stärkere Anreicherung von Platin in der Membran zur Folge hat als Halten bei konstantem Potential. Es bildet sich ein durchgehender Platinsaum in der Membran. Dieser Trend verstärkt sich bei Zyklisierung bis 1200 mV, bei der bereits nach weniger als 4000 Zyklen Platinpartikel von mehreren 100

Nanometern Durchmesser in der Membran zu finden sind. Auch die Ausbleichung der Katalysatorschicht über die gesamte Schichtdicke deutet auf den Verlust eines Großteils des Platingehalts hin.

Die Schadensbilder korrelieren qualitativ mit der gemessenen Abnahme der aktiven Fläche. In [180] wird berichtet, dass bei Zyklisierungsexperimenten an porösen Elektroden in Schwefelsäure (Platinmohr und Pt/C) die Konzentration an Platinionen im Elektrolyt geringer ist als bei identischen Tests an Pt-Folien. Dies wird auf die stofftransportlimitierende Wirkung der Porenstrukturen zurückgeführt. Dennoch kann bei Zyklisierung zu hohen Potentialen ein nennenswerter Teil des Platins aus der Katalysatorschicht in die Membran migrieren. Die Abnahme der aktiven Fläche beruht folglich zu einem Teil auf dem Verlust von Platin in die Membran. Da die Gasdiffusionslagen elektrolytisch nicht kontaktiert sind, ist hier keine Ausfällung von Platin festzustellen und ein Auswaschen aus der Zelle unwahrscheinlich.

Abb. 4-39 e) und f) zeigen, dass bei Einhaltung einer Potentialobergrenze von 850 mV weder bei zyklischer noch bei konstanter Belastung der Elektrode Platin in der Membran nachweisbar ist. Die relativ geringe Abnahme der aktiven Fläche ist folglich nicht auf Platinauflösung zurückzuführen (vgl. Abb. 4-37). Da die Katalysatorschichten nicht ausgedünnt sind, ist der Einfluss von Kohlenstoffkorrosion unterhalb von 850 mV vernachlässigbar. Diese Schlussfolgerung wird durch die vergleichbare ECA-Abnahme von Platinmohr- und kohlenstoffgeträgerten Elektroden in Abb. 4-38 bestätigt.

Wird die Elektrode höheren Potentialen als 850 mV und zudem zyklischer Belastung ausgesetzt, ist eine Ausdünnung der Katalysatorschicht festzustellen (Abb. 4-39 a)-d)). Gemäß des in Kapitel 4.2.2 diskutierten korrosionsverstärkenden Effekts hoher Potentiale und Potentialtransienten trägt die Oxidation des Kohlenstoffträgers zur Elektrodendegradation bei.

Zusätzlich zu den Querschnittsbildern wurden von ausgewählten Elektroden TEM-Aufnahmen angefertigt (Abb. 4-40). Alle Katalysatoren zeigen gegenüber der Referenz eine Zunahme der Partikelgröße und der Partikeldichte. Viele Partikel überlappen und bilden Häufe aus, wie es Abb. 4-41 exemplarisch zeigt. Bei den bis 1000 und 1200 mV zyklisierten Proben existieren zudem Bereiche, in denen kein Platin mehr auf der Kohlenstoffoberfläche vorhanden ist.

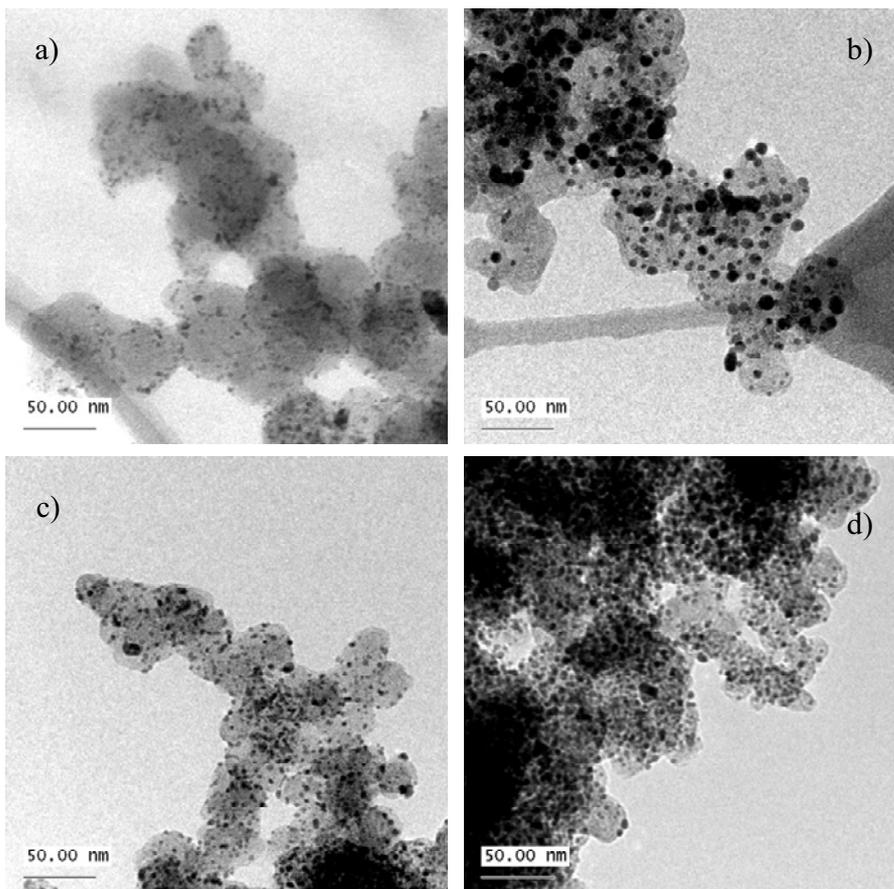


Abb. 4-40: TEM-Aufnahmen der Elektroden aus Abb. 4-39:
a) Unbenutzte Referenz, b) 650-1000 mV,
c) 1200 mV konstant, d) 60-1200 mV.

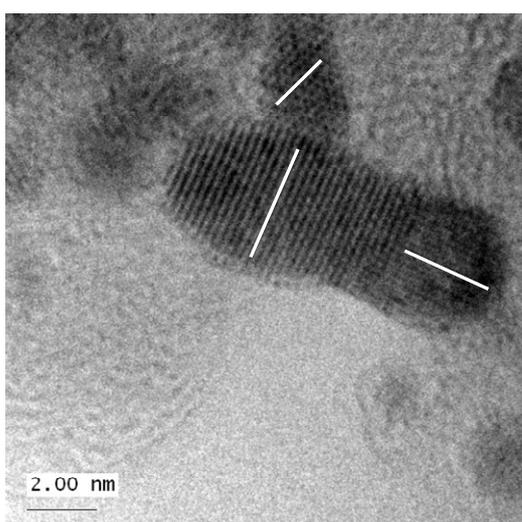


Abb. 4-41: Zusammenwachsen dreier Platinpartikel mit unterschiedlicher Kristallorientierung am Beispiel der mit konstant 1200 mV degradierten Probe.

Die bisherigen Ergebnisse zeigen einen hohen Einfluss der Trägermaterialkorrosion auf die Platinauflösung. Um diesen Sachverhalt detaillierter beurteilen zu können, wurden weitere Zyklierungsversuche mit Pt/C-Elektroden durchgeführt, bei denen ein graphitisierter Kohlenstoff als Trägermaterial verwendet wurde ($\text{Pt}/\text{C}_{\text{graph}}$). Die MEAs wurden im eigenen Labor gefertigt, wobei ein Katalysatorpulver des gleichen Herstellers mit gleichem Pt/C-Verhältnis verwendet wurde, wie es auch in den kommerziellen MEAs zum Einsatz kommt. Aufgrund der kleineren und homogeneren Oberfläche von graphitisierten Kohlenstoffen ist die Dispergierbarkeit und damit die realisierbare Katalysatorfläche vergleichsweise gering (Abb. 4-42). Die Degradation der $\text{Pt}/\text{C}_{\text{graph}}$ -Elektrode findet jedoch deutlich langsamer statt als bei Verwendung von Ketjenblack®. Bei 7800 Zyklen steht deshalb bei graphitisiertem Kohlenstoffträger mit $16,9 \text{ m}^2/\text{g}_{\text{Pt}}$ noch die doppelte aktive Fläche zur Verfügung wie bei hochoberflächigem Trägermaterial ($8,5 \text{ m}^2/\text{g}_{\text{Pt}}$), der Oberflächenverlust bezogen auf den jeweiligen Neuzustand beträgt bei graphitisiertem Träger 60 % im Vergleich zu 90 % bei Ketjenblack. Der relative Vergleich in Abb. 4-43 zeigt, dass die anfängliche Degradation der $\text{Pt}/\text{C}_{\text{graph}}$ -Elektrode sogar geringer ist als die der Platinmohr-Elektrode. Die vergleichbare Oberflächenabnahme von $\text{Pt}/\text{C}_{\text{graph}}$ und Platinmohr spricht dafür, dass die Oxidation des graphitisierten Trägers vernachlässigt werden kann.

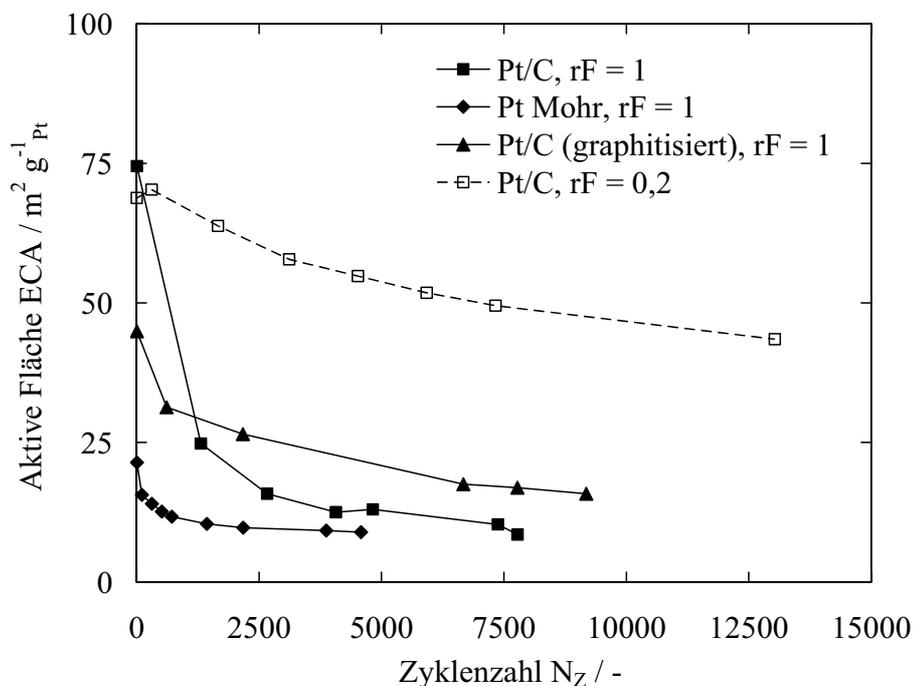


Abb. 4-42: Abnahme der aktiven Fläche verschiedener Elektrodentypen bei Zyklierung. Das anodische Potentiallimit betrug 1200 mV.

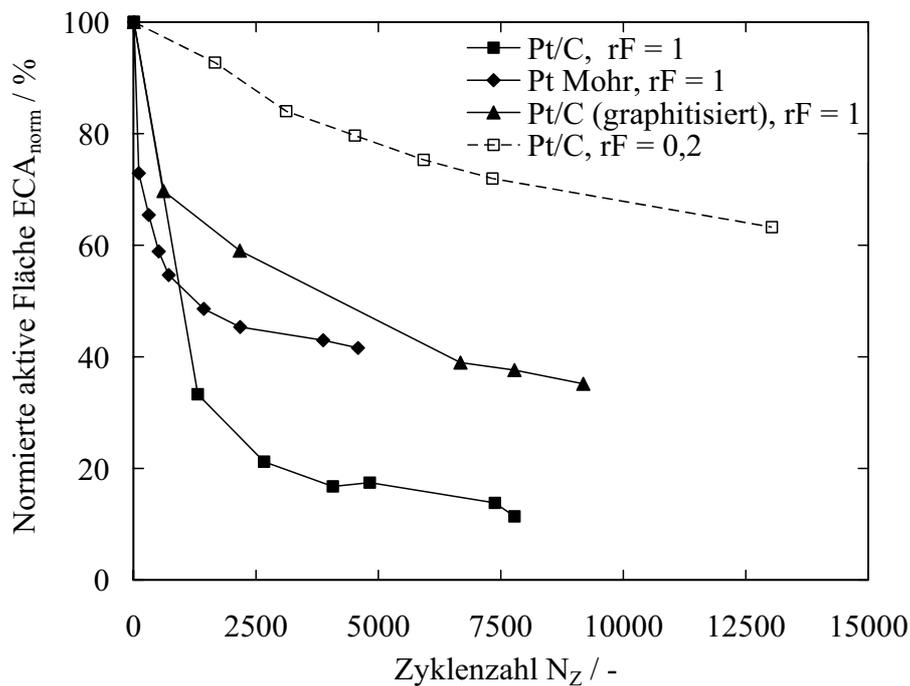


Abb. 4-43: Normierte Abnahme der aktiven Fläche verschiedener Elektrodentypen bei Zyklisierung. Das anodische Potentiallimit betrug 1200 mV, die ECA-Werte wurden auf den Anfangswert normiert.

Die Abnahme der aktiven Fläche ist bei beiden Elektroden folglich rein auf Auflösungs- und Ausfällvorgänge des Platins zurückzuführen. Umgekehrt bestätigt dieses Ergebnis den maßgeblichen Einfluss der Kohlenstoffkorrosion auf die Degradation der aktiven Fläche bei Pt/C-Elektroden mit nicht korrosionsstabilisiertem Trägermaterial. Da die Kohlenstoffkorrosion gemäß der Ergebnisse aus Kapitel 4.2.2 mit der relativen Feuchte der Gasphase, d. h. der Aktivität des Wassers in der Katalysatorschicht zunimmt, hat die Verringerung der relativen Feuchte von 100 auf 20 % eine um den Faktor 7 geringeren Oberflächenverlust bei 7800 Zyklen zur Folge (Abb. 4-43). Mit der Wahl günstiger Betriebsbedingungen lassen sich somit weit höhere Verbesserungen erzielen, als mit der Verwendung verbesserter Materialien.

4.3.5 Auswirkung der Partikelagglomeration auf die Zellspannung

Korrelierend mit der in Abb. 4-37 für die Katalysatoroberfläche gefundenen Abhängigkeit nimmt auch die Stärke der Spannungsdegradation mit dem anodischen Potentiallimit zu (Abb. 4-44). Zwei Stromdichtebereiche müssen nach ihrem Verhalten differenziert wer-

den: Im Kinetikbereich bis ca. 200 mA/cm^2 ist in allen Versuchen eine Abnahme der Zellspannung festzustellen. Im höheren Stromdichtebereich zeigen die Zyklierungsversuche bis 850 bzw. 1000 mV nach 8000 Potentialzyklen keine Verschlechterung bzw. sogar eine leichte Verbesserung der Zellspannung. Bei Zyklierung bis 1200 mV sind die Zellspannungsverluste über den gesamten Stromdichtebereich sehr hoch.

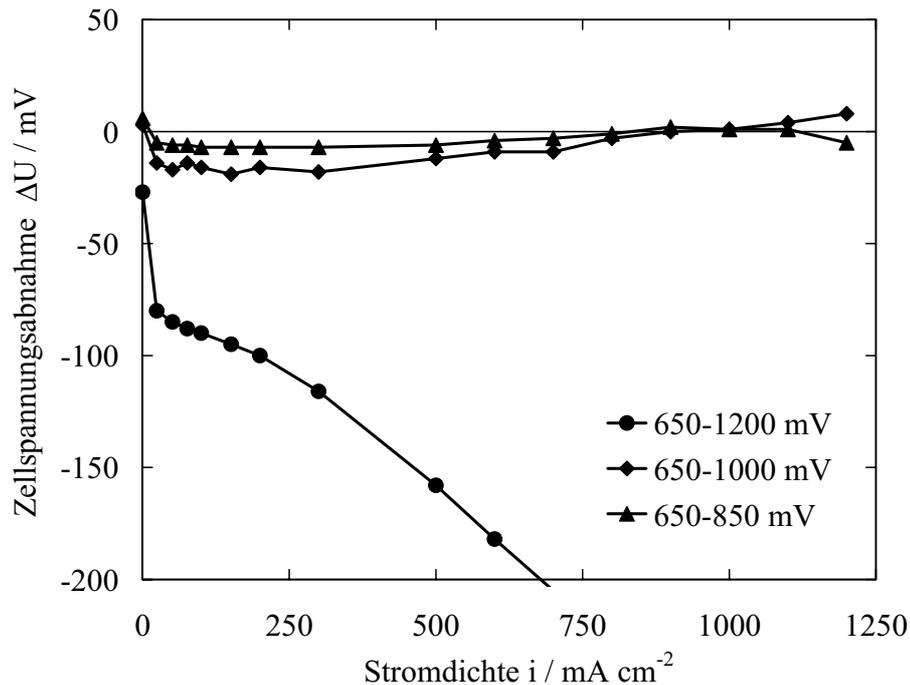


Abb. 4-44: Verschlechterung des Polarisationsverhaltens von Pt/C-Elektroden nach jeweils 8000 Zyklen in Abhängigkeit des anodischen Potentiallimits.

Zur genaueren Analyse dieses Verhaltens sind in Abb. 4-45 und Abb. 4-46 die Zellspannungsverläufe bei 150 und 1200 mA/cm^2 über der Zyklenzahl bzw. über der Zeit aufgetragen. Die Zellspannungsverluste im Tafelbereich resultieren aus der Abnahme der aktiven Fläche. Bei hohen Stromdichten zeigen die Zyklierungen bis 850 bzw. 1000 mV eine anfängliche Spannungszunahme, die nach Erreichen eines Maximums in eine kontinuierliche Spannungsabnahme übergeht. Dieser Konditionierungseffekt wurde auch im Zellbetrieb in Abschnitt 4.1.1 festgestellt und auf anfängliche Ionomerquellung der Katalysatorschicht und die Auswaschung organischer Verunreinigungen zurückgeführt. Nach meist 50 bis 150 h wird jedoch wie auch im fahrzeugrealistischen Stackbetrieb ein Zellspannungsmaximum erreicht, ab dem die Schädigung durch Degradation überwiegt und zu einer Abnahme der Zellspannung führt. Unter stark degradierenden Bedingungen, wie hier

bei Zyklisierung bis 1200 mV, ist infolge der starken Katalysatorschichtzerstörung von Beginn an eine Abnahme der Zellspannung zu beobachten.

Die im Zeitverlauf in Abb. 4-46 zusätzlich mit aufgeführte Potentialhaltemessung bei konstant 850 mV macht deutlich, dass bei Beachtung einer Potentialobergrenze von 850 mV kein negativer Einfluss der Potentialzyklisierung mehr erkennbar ist. Die Berücksichtigung dieser Erkenntnis in der Betriebsstrategie verspricht eine deutliche Verlängerung der Brennstoffzellenlebensdauer unter automobilen Betriebsbedingungen und wird entsprechend in [186] umgesetzt.

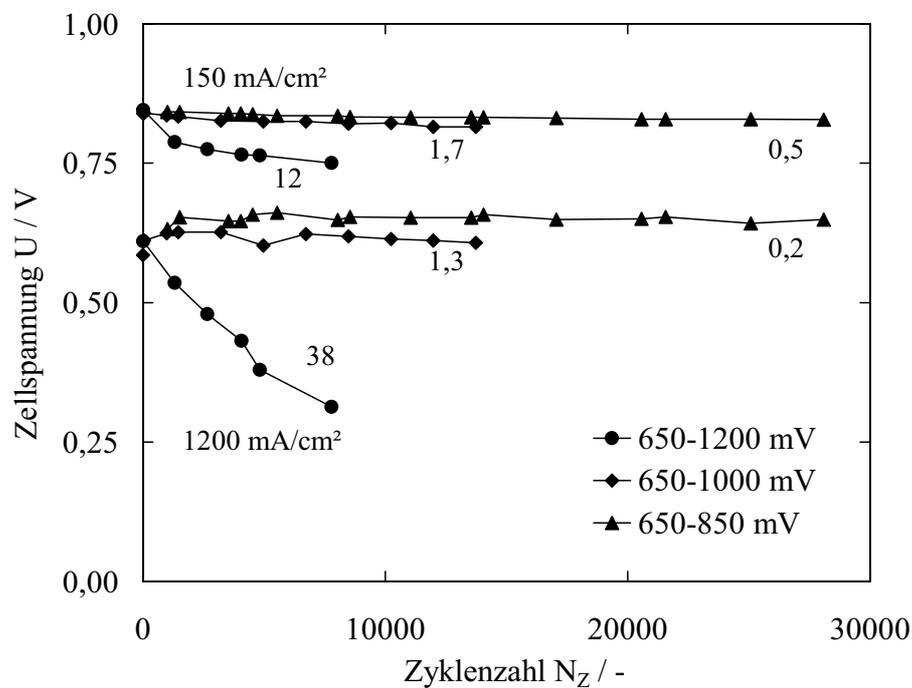


Abb. 4-45: Abnahme der Zellspannung von Pt/C-Elektroden bei 150 und 1200 mA/cm² unter zyklischer Belastung als Funktion der Zyklenzahl. Die Werte geben die Degradationsraten in μV/Zyklus an.

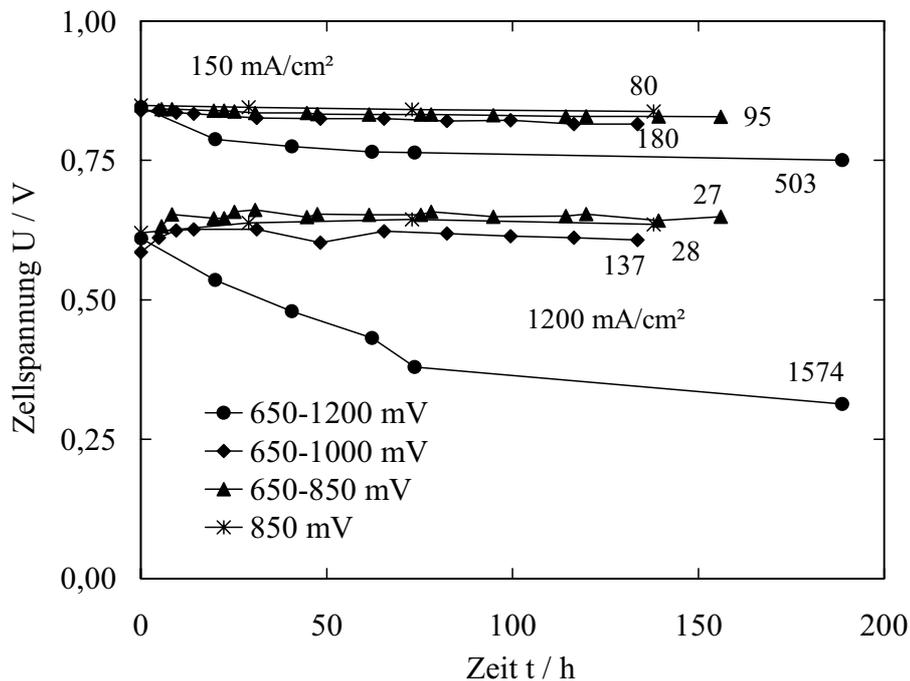


Abb. 4-46: Abnahme der Zellspannung von Pt/C-Elektroden bei 150 und 1200 mA/cm² unter zyklischer Belastung als Funktion der Zeit. Die Werte geben die Degradationsrate in $\mu\text{V/h}$ an.

4.3.6 Zusammenfassung der Ergebnisse zur Platinagglomeration

Die Abnahme der aktiven Katalysatoroberfläche wurde in Kapitel 4.1 als bestimmend für die Leistungsdegradation der Brennstoffzelle identifiziert. Die Untersuchung der zugrundeliegenden Vorgänge erfolgte durch definierte Degradation von Platinmohr-Elektroden und kohlenstoffgeträgerten Platinelektroden bei konstantem Potential und durch Potentialzyklisierung in Stickstoffatmosphäre. Platinmohr diente als Referenzkatalysator, um den Einfluss des Kohlenstoffträgers beurteilen zu können. Die Alterung der Elektroden wurde in regelmäßigen Abständen mittels Zyklovoltammetrie und der Aufnahme von Polarisationskurven analysiert. Nach Abschluss der Testläufe wurden elektronenmikroskopische Aufnahmen der Katalysatorschichten angefertigt, um Änderungen der Katalysatorschicht- und Partikelmorphologie zu evaluieren.

Platinmohr-Elektroden zeigten bei konstantem Potential unabhängig von der Stärke der Polarisation keine Abnahme der aktiven Fläche, d. h. Alterungsvorgänge fanden über den Zeitraum der Untersuchungen von 200 h nicht in messbarem Umfang statt. Bei Potential-

zyklisierung war an Platinmohr-Elektroden ein Verlust von bis zu 60 % der aktiven Fläche feststellbar, der mit der Höhe des anodischen Potentiallimits zunahm.

Im Gegensatz zu Platinmohr-Elektroden zeigten kohlenstoffgeträgerte Platinelektroden bei Potentialzyklisierung und bei konstantem Potential eine Abnahme der aktiven Oberfläche. Die Stärke der Degradation war wiederum eine Funktion des anodischen Potentiallimits und führte zu Verlusten von bis zu 90 % der ursprünglichen Oberfläche. Die gegenüber Platinmohr-Elektroden verstärkte Degradation ist auf die Korrosion des Kohlenstoffträgers zurückzuführen, die die Agglomeration der Platinpartikel beschleunigt.

In den elektronenmikroskopischen Schnittbildern der Pt/C-Elektroden konnte Platinauswaschung in die Elektrolytmembran und die Ausdünnung der Katalysatorschichten nachgewiesen werden. Die Stärke beider Alterungsvorgänge nahm mit der Höhe des Potentials bzw. des anodischen Potentiallimits zu und war bei zyklischer Belastung höher, als bei Belastung mit konstantem Potential.

Aus dem Vergleich der Messergebnisse an Platinmohr und Pt/C ergibt sich, dass die Kombination mehrerer Degradationsmechanismen für den Verlust an Katalysatoroberfläche in kohlenstoffgeträgerten Brennstoffzellenelektroden verantwortlich ist. Zum einen führt das sogenannte 3D-Ostwald-Ripening, d. h. Platinauflösung und das Wiederausfällen der Platinionen an Stellen geringerer potentieller Energie, zum Wachstum großer Katalysatorpartikel auf Kosten kleinerer Partikel. Bereits bei Potentialen im Bereich des Ruhepotentials ist die Konzentration an Platinionen ausreichend hoch, um zu einer Diffusion aus der Katalysatorstruktur in die Membran zu führen. Die dort stattfindende Reduktion mit gelöstem Wasserstoff führt zur Ausfällung von elementarem Platin in der Membran, das in REM-Schnittbildern in Form großer Partikel sichtbar ist. Durch den periodischen Wechsel zwischen oxidierenden und reduzierenden Potentialen verstärkt Potentialzyklisierung das 3D-Ostwald-Ripening, so dass in den Schnittbildern eine Abnahme des Platingehalts der Elektroden feststellbar war.

Während die Auflösungs- und Ausfällvorgänge bei Platinmohr-Elektroden allein für die Flächendegradation verantwortlich sind, erklärt sich die stärkere Degradation von Pt/C-Elektroden durch die zusätzlich stattfindende Oxidation des Kohlenstoffträgers. Die Kohlenstoffkorrosion war anhand der Ausdünnung der Elektrode nachweisbar. Entsprechend war die Platinauflösung insbesondere in den Bereichen am stärksten, in denen gemäß den in Kapitel 4.2 gefundenen Resultaten die Kohlenstoff-Korrosionsrate erhöht ist.

Bei Verwendung graphitisierter, d. h. korrosionsstabilisierter Kohlenstoffträger konnten mit Platinmohr vergleichbar geringe Oberflächenverluste realisiert werden. Die Oxidationsrate des graphitierten Trägermaterials ist so gering, dass die durch die Platinagglomeration bestimmte Abnahme der aktiven Oberfläche nicht weiter verstärkt wird. Eine weitere Verringerung der Degradationsrate war durch eine Absenkung der relativen Feuchte möglich, d. h. durch eine Anpassung der Betriebsbedingungen.

In Potentialbereichen, in denen Kohlenstoffkorrosion gemäß den Ergebnissen aus Kapitel 4.2 nur eine untergeordnete Rolle spielt, besitzt auch der Ketjenblack-geträgerte Katalysator eine mit Platinmohr vergleichbare Stabilität, wie Messungen bis zu einer Spannungsobergrenze von 850 mV zeigten.

Der im Zyklovoltammogramm gemessene Oberflächenverlust spiegelte sich im Polarisationsverhalten der Elektroden wieder, so dass die nicht graphitierten Pt/C-Elektroden bei Zyklierung bis 1200 mV bereits nach wenigen hundert Zyklen nicht mehr mit fahrzeugrelevanten Stromdichten betrieben werden konnten.

Für den Betrieb von Brennstoffzellen ergibt sich die Schlussfolgerung, dass zur Verringerung der Leistungsabnahme Kathodenpotentiale bzw. Zellspannungen oberhalb 850 mV idealerweise vermieden werden. Bei Einhaltung dieses Potentiallimits können die degradationsbeschleunigenden Auswirkungen des dynamischen automobilen Betriebs so weit reduziert werden, dass eine mit stationärem Betrieb vergleichbare Zellspannungsabnahme realisierbar ist. Um die für die automobilen Anwendung geforderte Betriebszeit von 5000 h realisieren zu können, sind zusätzlich zu betriebsstrategischen auch materialtechnische Maßnahmen notwendig. Neben der Verwendung graphitisierter Materialien bedeutet dies die Notwendigkeit des Einsatzes agglomerationsstabilerer Katalysatorpartikel. Ein Ansatz hierzu wird im folgenden Kapitel untersucht.

4.4 Langzeitstabilität von Legierungskatalysatoren

Aufgrund der Anfälligkeit reiner Platinkatalysatoren für Agglomerationsvorgänge stellt sich die Frage nach stabileren Katalysatorkonfigurationen. Neben dem Einsatz graphitisierter Kohlenstoffträger liegt der Einsatz intrinsisch stabilerer Aktivmaterialien nahe. Ein Ansatz hierfür ist die Verwendung von Legierungskatalysatoren, bei denen das Legierungselement die Katalysatorpartikel kristallographisch oder elektronisch so modifiziert, dass die Agglomerationsneigung verringert wird. In diesem Kapitel werden Legierungskatalysatoren, die auch aus Gründen einer möglichen Aktivitätssteigerung für den Einsatz in Brennstoffzellen interessant sind, auf ihre Langzeitstabilität getestet.

Auf der Suche nach leistungsfähigeren Kathodenkatalysatoren wurde in der Literatur eine Vielzahl an Legierungssystemen auf ihre Sauerstoffreduktionsaktivität getestet. Besonderes Augenmerk lag dabei auf den Legierungen von Platin mit Übergangsmetallen der vierten Periode, insbesondere Chrom, Eisen, Cobalt und Nickel. Diese sind mit Platin vollkommen löslich und bilden ein Substitutionsmischkristall („feste Lösung“).

Die Erforschung der Legierungssysteme wurde zum großen Teil an der rotierenden Scheibenelektrode mit und ohne Ring durchgeführt, um Erkenntnisse über Kinetik und Reaktionspfad zu erhalten. Gegenstand der Untersuchungen waren polykristalline Oberflächen [60], [185], gesputterte Filme [65], [109], [187]-[189] und kohlenstoffgeträgerte Katalysatoren [37], [60], [185], [190]. Neben elektrochemischen wurden spektroskopische Methoden zur Aufklärung von Oberflächenstruktur und Kristallparametern eingesetzt. Des Weiteren wurde der Einsatz der Legierungskatalysatoren in der phosphorsauren Brennstoffzelle bzw. unter PAFC-ähnlichen Bedingungen getestet [191]-[194]. In den letzten Jahren wurden auch Untersuchungen in PEM-Brennstoffzellen durchgeführt [126], [190], [195], [196].

Tab. 4-6 gibt einen Literaturüberblick über Aktivitätsmessungen an verschiedenen Legierungssystemen. Es wird deutlich, dass die Ergebnisse sehr stark beeinflusst werden von der Morphologie des Katalysators (Oberflächenstruktur, Partikelgröße und Vorhandensein eines Trägers), dem Elektrolyt (Art und Konzentration), den Messbedingungen (in situ oder ex situ) und der Präparationsmethode. Daraus folgt, dass eine Beurteilung verschiedener Katalysatoren nicht nur unter den Randbedingungen der jeweiligen Anwendung erfolgen muss, sondern auch möglichst identische Ausgangsmaterialien eingesetzt werden

müssen. Insgesamt ergibt sich aus Tab. 4-6 die Einschätzung, dass Legierungsbildung mit Cobalt und Nickel die größten Aktivitätsgewinne ermöglicht.

Tab. 4-6: Literaturübersicht zur Aktivität und Stabilität von Legierungskatalysatoren.

Katalysator	Kristallographie	Experiment	Aktivität	Stabilität	Quelle
Gesputtete Pt-Fe-, Pt-Ni-, Pt-Co-Filme	$Pt_{(1-x)}M_x$, ($x = 0,2 - 0,8$), ungeordnete feste Lösung	RDE, 0,1 M $HClO_4$	Maximale Steigerung zu Pt: x 10 für $Pt_{60}Ni_{30}$ x 15 für $Pt_{60}Co_{40}$ x 20 für $Pt_{50}Fe_{50}$	Nicht untersucht	[65], [187], [188]
Kohlenstoffgeträgerte Pt-Co-Partikel	10 % Pt_3Co/C geordnet und ungeordnet	PAFC	Keine Steigerung gegenüber Pt	Geringstes Co-Auswaschen mit geordneter Phase	[191]
Kohlenstoffgeträgerte Pt-Co-Partikel	TKK 20 % $PtCo$ /Acetylenruß, nachbehandelt	H_3PO_4 , 210 °C, Luftatmosphäre	Anfänglich geordnet > ungeordnet, im degradierten Zustand umgekehrt	Geringstes Co-Auswaschen mit ungeordneter Phase	[192]
Pt-Cr schwarz	$Pt_{(1-x)}Cr_x$, ($x = 0 - 1$)	PAFC-Halbzelle, 25 °C	Geringer als Pt, Abnahme mit zunehmendem x	Nicht untersucht	[193]
Kohlenstoffgeträgerte Pt-Cr/Mn/Fe/Co/Ni-Partikel	JM 20 % Pt_3M/C , geordnet. LI_2 dominierend	PEMFC, 85 °C, $rF > 1$	$Cr > Fe > Mn > Co > Ni > Pt$	Nicht untersucht	[37]
Kohlenstoffgeträgerte Pt-Cr/Ni/Co-Partikel	ETEK 20 % $Pt_3M/Vulcan$ XC72®, geordnet. LI_2 dominierend	PEMFC, 50-85 °C, $rF > 1$	$Co > Ni > Cr > Pt$	$Co = Ni > Cr$, insgesamt jedoch Auswaschung < 5 %	[190]
Kohlenstoffgeträgerte Pt-Ni/Co-Partikel; polykristalline Elektroden	ETEK 20 % $PtM/Vulcan$ XC72® und Pt_3M , ungeordnet	RRDE, 0,1 M $HClO_4$, 20 – 60 °C	$PtCo > Pt_3Co > Pt_3Ni > Pt > PtNi$	$PtNi$ nicht stabil im CV	[185]
Gesputtete Pt-Co- und Pt-Ni-Filme	Pt_3M	RRDE, $HClO_4$ und H_2SO_4 , 28-50 °C	$Pt_3Co > Pt_3Ni > Pt$ in $HClO_4$; $Pt_3Ni > Pt_3Co > Pt$ in H_2SO_4	Nicht untersucht	[109]
Kohlenstoffgeträgerte Pt-Co-Partikel	$Pt_{70}Co_{30}$	PEMFC, 65 °C, $rF = 1$	10 – 30 mV Spannungsgewinn	$Pt-Co$ stabiler in Potentialzyklisierung bis 1,2 V	[196]
Gesputtete Pt-Fe/Ni-Filme auf nanostrukturier-tem Träger	$Pt_{(1-x)}M_x$, ($x = 0 - 1$), ungeordnet	0,3 M $HClO_4$, 0,3 M H_2SO_4 , 25 – 80 °C	Nicht untersucht	Ni wäscht stärker aus als Fe, stabilste Konfiguration jeweils $x = 0.5$	[197]
Kohlenstoffgeträgerte Pt-Fe/Co/Ni/Cu-Partikel	Unterschiedliche Zusammensetzungen auf Vulkan XC-72R®	0,5 M H_2SO_4 25 °C und PEMFC, 90 °C, $rF = 1$	Maximal mit $Pt_{12}Co_{88}$	Nicht untersucht	[195]

Tab. 4-6 (fortgesetzt).

Katalysator	Kristallographie	Experiment	Aktivität	Stabilität	Quelle
Polykristalline Pt-Co/Ni-Elektroden	Pt ₃ M	0,1 M HClO ₄ , 50 °C	Pt ₃ Co > Pt ₃ Ni > Pt, 25 mV Spannungsgewinn mit Pt ₃ Co	Nicht untersucht	[60]
Kohlenstoffgeträgerte Pt-Ni/Co-Partikel	ETEK 20 % PtCo/Vulcan XC72, 20% Pt ₃ M/Vulcan XC72	0,1 M HClO ₄ , 50 °C	PtCo >> Pt ₃ Co > Pt ₃ Ni >> Pt	Nicht untersucht	[60]
Kohlenstoffgeträgerte Pt-Ni/V/Co/Fe-Partikel	ETEK 20 % Pt ₃ M/Vulcan XC72	0,3 M H ₂ SO ₄	PtFe > Pt ₃ Co > PtCo > V > PtNi > Pt ₃ Ni > Pt	Pt ₃ Co und Pt ₃ Ni erhöhte Zyklierungsstabilität bis 1,2 V, verringerte Stabilität bei konstant 0,8 und 0,9 V	[198]
Kohlenstoffgeträgerte Pt-Co-Partikel	ETEK 20 % Pt ₃ Co/Vulcan XC72	PEMFC, 75 °C, rF > 1	Co > Pt	Pt ₃ Co langzeitstabiler als Pt/C bei konstant 1 A/cm ²	[198]

Die Forschung konzentrierte sich praktisch ausschließlich auf den Aspekt der Aktivität, so dass Aussagen über die Stabilität der Legierungen im Allgemeinen nur über einen Messzeitraum von typischerweise wenigen Stunden getroffen werden konnten. Über die Langzeitstabilität von Legierungskatalysatoren in PEM-Brennstoffzellen existieren wenige Untersuchungen [190], [196], [198].

In mehrfacher Hinsicht ist zu erwarten, dass das Degradationsverhalten der Legierungskatalysatoren von dem reinen Platins abweicht:

- Kohlenstoffgeträgerte Platinlegierungen werden durch gleichzeitiges Abscheiden der Metallsalze auf dem Träger oder durch Abscheiden des Legierungsmetallsalzes auf einem fertigen Pt/C-Katalysator hergestellt. Nach der Reduktion in die metallische Form erfolgt die vollständige Legierungsbildung erst durch Hochtemperaturbehandlung zwischen 700 und 1200 °C. Dieser Schritt führt zur Ausbildung relativ großer Partikel mit entsprechend geringerer Oberfläche [195], [49]. Es ist zu klären, ob die Vorteile der erhöhten intrinsischen Aktivität durch die geringere Oberfläche aufgehoben werden. Größere Partikel besitzen andererseits eine erhöhte Stabilität gegenüber Agglomeration, so dass die Legierungskatalysatoren eventuell eine erhöhte Betriebsstabilität aufweisen.

- In der Literatur wird vereinzelt von einem stabilisierenden Effekt der Legierungskomponente berichtet [126]. Durch die Verringerung des Fermilevels der Oberflächenatome verringert sich die Oberflächenenergie und kleine Partikel werden stabilisiert [187].
- Teilweise wird von einem starken Auswaschen des Legierungselements berichtet [194], [197]. Dies führt möglicherweise zum Verlust des Aktivitätsvorteils gegenüber Platin [196]. Metallionen können zudem aufgrund ihrer höheren Ladung in die Membran aufgenommen werden und irreversibel mit den Sulfonsäuregruppen wechselwirken. Dies kann zur Folge haben, dass durch Auswaschung des Legierungselements die Anzahl der Ionenaustauschergruppen und der Membranwassergehalt reduziert werden, was die ohmschen Verluste im Zellbetrieb erhöht [137], [199].
- Degradationsvorgänge, die durch Anwesenheit des Katalysators verstärkt werden, können mit erhöhter Katalysatoraktivität an Geschwindigkeit zunehmen. Zu nennen ist eine eventuell mit der erhöhten Sauerstoffreduktionsaktivität einhergehende Steigerung der Peroxidbildung, wie sie in RRDE-Untersuchungen festgestellt wurde [60], [109].

Um die aufgeworfenen Fragestellungen hinsichtlich der Einsetzbarkeit von Legierungskatalysatoren in PEM-Brennstoffzellen zu klären, erfolgt in diesem Kapitel die Untersuchung ausgewählter Legierungskatalysatoren hinsichtlich ihrer Stabilität und Aktivität.

4.4.1 Vergleich verschiedener Legierungssysteme

Membran-Elektrode-Anordnungen mit Legierungskatalysatoren waren kommerziell nicht erhältlich, weshalb die Katalysatoren in Pulverform gekauft wurden (Tanaka Kikinzoku Kogyo). Das Pt/C-Verhältnis, der Molanteil des Legierungselements und das Trägermaterial waren bei allen Katalysatoren identisch. Die Elektroden wurden im eigenen Labor wie in Kapitel 3.1 beschrieben gefertigt, so dass sich die MEAs im Rahmen der Herstellungsgenauigkeit nur in der Art des Legierungselements unterscheiden. Alle Unterschiede zwischen den verschiedenen Katalysatoren können somit ursächlich auf den Einfluss des Legierungselements zurückgeführt werden.

Untersucht wurden die Pt₃M-Legierungen des Platins mit Chrom, Eisen, Cobalt und Nickel mit jeweils 50 Gew% Platin auf Ketjenblack EC300®. Als Referenz diente ein 50 % Pt/C-Katalysator auf selbigem Träger. Kohlenstoffgetragerte Pt₃M-Katalysatoren besitzen wie Platin kubisch flächenzentrierte Elementarzellen mit einer geordneten L1₂-Struktur [37],

[190]. Die Legierungsatome nehmen die Gitterplätze an den Ecken der würfelförmigen Elementarzelle ein [200].

Charakterisierung der Legierungskatalysatoren

Die Charakterisierung der Katalysatoren erfolgte mittels Zyklovoltammetrie. Wie im experimentellen Teil beschrieben wird die Wasserstoffdesorptionsfläche zur Bestimmung der aktiven Fläche herangezogen. Zur besseren Vergleichbarkeit wurde die Darstellung in Abb. 4-47 um den Wasserstoffpermeationsstrom und um den kapazitiven Doppelschichtstrom korrigiert, d. h. dargestellt sind nur die tatsächlichen Desorptionsflächen.

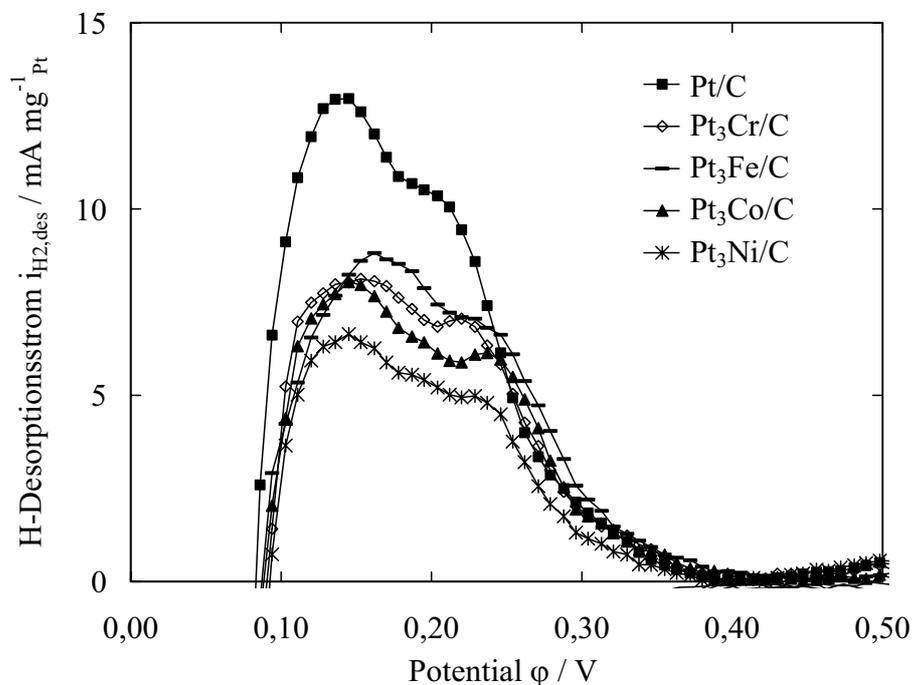


Abb. 4-47: Wasserstoffdesorptionsbereich von Legierungselektroden. Die Messungen sind um den Wasserstoffdurchbruch und den Doppelschichtstrom korrigiert dargestellt.

Die Peakausprägung der Legierungskatalysatoren entspricht der des reinen Platins, was auf Platin als den aktiven Legierungsbestandteil hindeutet. Während die massenspezifischen Desorptionsströme der Legierungskatalysatoren untereinander in etwa vergleichbar sind, besitzt der Pt/C-Katalysator eine um 40 % größere massenbezogene Oberfläche. Die geringere aktive Fläche der Legierungskatalysatoren ist in den herstellungsbedingt größeren Partikeln begründet.

Zur Ermittlung der Katalysatoraktivität wurden Sauerstoffkennlinien bei 80 °C und voller Befeuchtung aufgenommen. Die Auswertung des Oxidschichtbereichs >800 mV ergab anhand der Gleichungen (3-15) und (3-16) die in Abb. 4-48 und Tab. 4-7 dargestellten Aktivitäten.

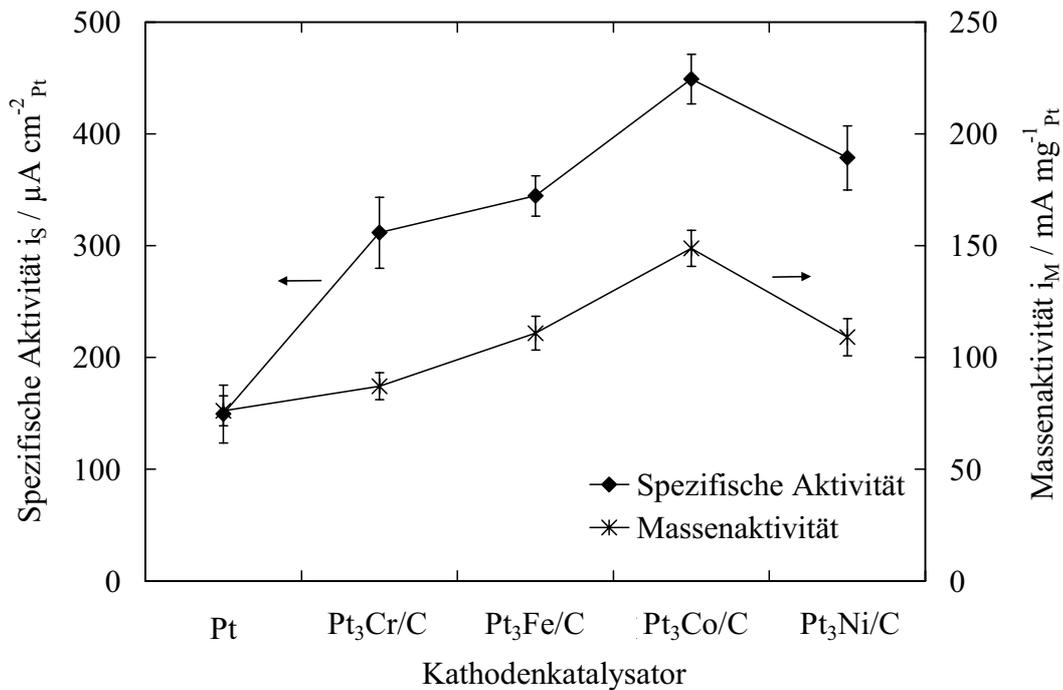


Abb. 4-48: Spezifische Aktivitäten und Massenaktivitäten bei 0,9 V. Die Fehlerbalken stellen die Standardabweichung jeweils dreier Messungen dar.

Tab. 4-7: Aktivitäten der Legierungskatalysatoren und Steigerungsfaktoren im Vergleich zu Platin.

Katalysator	$i_s / \mu\text{A/cm}^2$	$i_M / \text{mA/mg}_{\text{Pt}}$	Steigerung i_s	Steigerung i_M
Pt/C	149	76	-	-
Pt ₃ Cr/C	312	87	2,1	1,1
Pt ₃ Fe/C	345	111	2,3	1,5
Pt ₃ Co/C	449	149	3,0	2,0
Pt ₃ Ni/C	379	109	2,5	1,4

Im Vergleich zu Platin zeigen alle Legierungskatalysatoren eine Steigerung sowohl der massenbezogenen als auch der auf die Platinoberfläche bezogenen Aktivität. Aufgrund der kleineren aktiven Fläche der Legierungskatalysatoren sind die Steigerungsraten der

Massenaktivitäten geringer, als die der spezifischen Aktivitäten. Da die Katalysatorbeladung die Kosten einer Elektrode bestimmt, ist die Massenaktivität der relevante Parameter zur Beurteilung eines Katalysators für den Einsatz in Brennstoffzellen. Bei allen Katalysatoren überwiegt die Steigerung der intrinsischen Aktivität den Nachteil der geringeren Oberfläche, so dass die Legierungen eine höhere effektive Aktivität als Platin besitzen. Die maximale Aktivitätssteigerung weist mit Faktor drei für die spezifische und Faktor zwei für die Massenaktivität der Platin-Cobalt-Legierungskatalysator auf. Dies bestätigt den Trend, der sich trotz großer Streuung in der Literaturübersicht in Tab. 4-6 abzeichnete.

Langzeitstabilität der Legierungskatalysatoren

Die Langzeitstabilität der Legierungskatalysatoren wurde mit dem aus Kapitel 4.1 bekannten Dauerlauftest evaluiert.

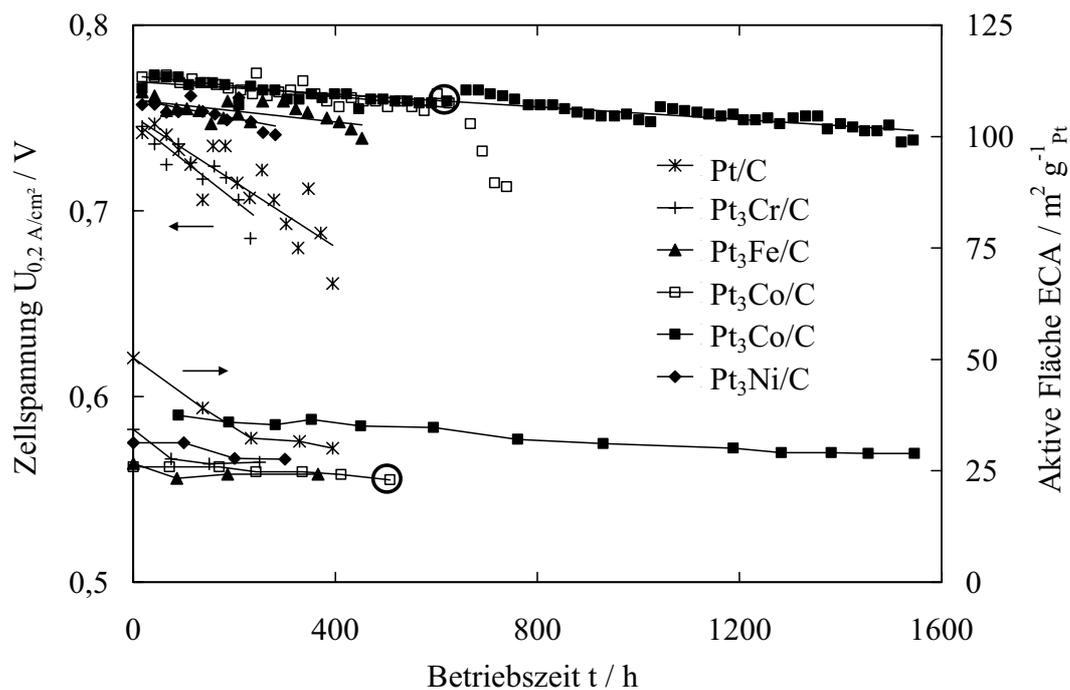


Abb. 4-49: Abnahme von aktiver Fläche und Zellspannung bei $0,2 \text{ A/cm}^2$ von MEAs mit verschiedenen Kathodenkatalysatoren. Die Kreise markieren den Zeitpunkt des Teststandsfehlers bei der Reproduzierung des Pt₃Co/C-Dauerlaufs.

Die verwendeten Nafion 1100®-Membranen weisen eine schlechtere chemische Stabilität auf als das Membranionomer der kommerziellen MEAs. Deutlich wird dies an der Laufzeit von nur 350 h der als Referenz getesteten MEAs mit platinbasierter Kathode. In den Unter-

suchungen stellte sich heraus, dass die Legierungssysteme Eisen, Cobalt und Nickel eine geringere Abnahme der Zellspannung aufwiesen als die Platin-Referenz (Abb. 4-49). Diese Elektroden zeigten auch eine höhere Stabilität der aktiven Fläche, was bei Yu et al. auf die größeren Legierungspartikel zurückgeführt wurde [196]. Katalysatoroberfläche und Zellspannung von Platin-Chrom degradierten mit einer mit reinem Platin vergleichbaren Rate. Zur Verdeutlichung sind in Tab. 4-8 die Degradationsdaten der einzelnen Zellen bei verschiedenen Stromdichten aufgetragen.

Tab. 4-8: Degradationsdaten der Legierungskatalysator-MEAs.

Katalysator	$(dU/dt)_{0.1 \text{ A/cm}^2} / \mu\text{V h}^{-1}$	$(dU/dt)_{0.2 \text{ A/cm}^2} / \mu\text{V h}^{-1}$	$(dU/dt)_{0.8 \text{ A/cm}^2} / \mu\text{V h}^{-1}$	$d(\text{ECA})/dt / \text{cm}^2 \text{ g}_{\text{Pt}}^{-1} \text{ h}^{-1}$
Pt/C	-95	-175	-317	-506
Pt ₃ Cr/C	-109	-213	-174	-270
Pt ₃ Fe/C	-15	-30	-51	-42
Pt ₃ Co/C	-11	-17	-49	-62
Pt ₃ Ni/C	-71	-52	-63	-146

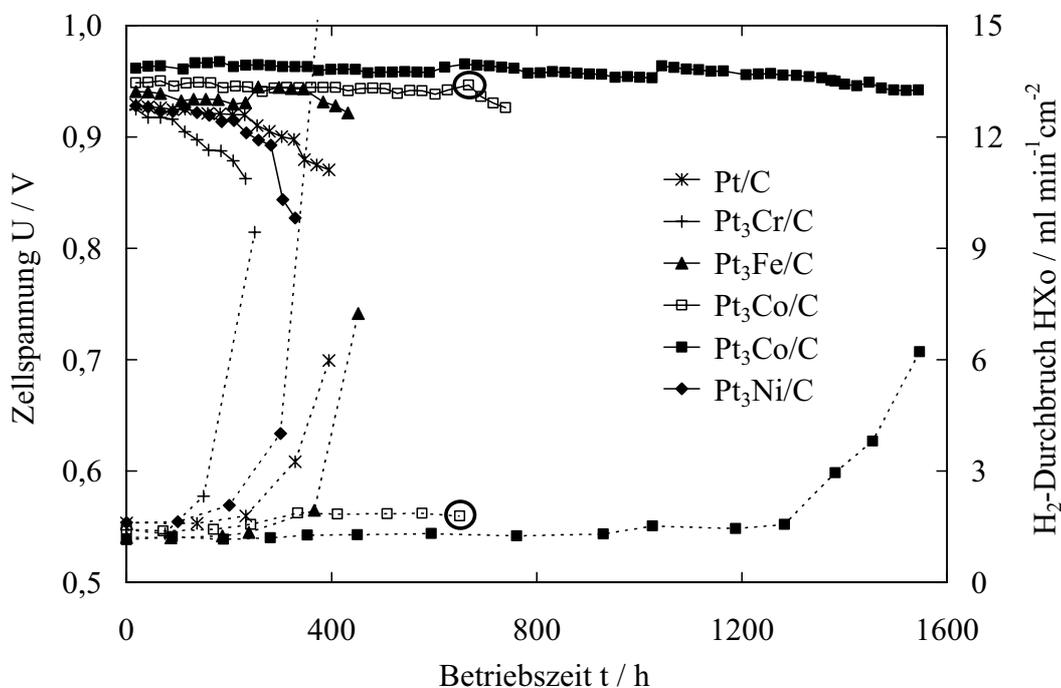


Abb. 4-50: Abnahme von Ruhespannung und Membranintegrität der verschiedenen Kathodenkatalysatoren. Die Kreise markieren den Zeitpunkt des Teststandsfehlers bei der Reproduzierung des Pt₃Co/C-Dauerlaufs.

Ein unerwarteter Effekt des Einsatzes von Legierungskatalysatoren äußerte sich in der Lebensdauer der Zellen. Während Legierungsbildung mit Chrom, Eisen und Nickel keinen oder sogar negativen Einfluss auf die Betriebszeit der MEAs hatte, war mit Platin-Cobalt eine Verlängerung der Lebensdauer möglich (Abb. 4-50). Nach Kapitel 4.1.1 ist der Bereich der linearen Zunahme des Wasserstoffdurchbruchs auf die Ausdünnung der Membran ohne Lochbildung zurückzuführen. Im längsten Dauerlauf kam es erst nach 1300 h zur Ausbildung von Löchern in der Membran. Eine Wiederholungsmessung mit Pt₃Co/C zeigte bis 600 h einen vergleichbar guten Verlauf von Wasserstoffdurchbruch, aktiver Oberfläche und Zellspannung, war also bis zu diesem Zeitpunkt den anderen MEA-Konfigurationen ebenfalls überlegen. Allerdings wurde die MEA nach Durchführung einer Zwischenuntersuchung durch einen Teststandsfehler zerstört. Der ansonsten typische, durch Membranalterung bedingte exponentielle Anstieg des Wasserstoffdurchbruchs vor Ausfall der MEA war hier nicht zu beobachten. Die Membran war demzufolge zu diesem Zeitpunkt noch ungeschädigt.

Colón-Mercado und Popov fanden bei Einsatz eines Platin-Cobalt-Katalysators ebenfalls eine Verlängerung der Lebensdauer, die jedoch allein auf die erhöhte Stabilität der Legierungskatalysatorpartikel zurückgeführt wurde [198]. Aufgrund der gemäßigten Betriebsbedingungen (75 °C, rF > 1) und die relativ dicke Membran (Nafion® 112) konnte ein Effekt auf die chemische Degradation der Membran nicht evaluiert werden.

4.4.2 Analyse des Platin-Cobalt-Katalysators

Aktivität und Peroxidbildung

Die Untersuchungen des vorhergehenden Abschnitts zeigen, dass Platin-Cobalt sowohl hinsichtlich der Aktivität als auch hinsichtlich der Stabilität das vielversprechendste der untersuchten Legierungssysteme ist. Gegenüber Platin zeigten die laborgefertigten Pt₃Co/C-Elektroden eine Verdopplung der Massenaktivität. Die Langzeitstabilität der Elektroden war im Vergleich zu Platin in zweierlei Hinsicht verbessert: Zum einen war eine verringerte Degradation der aktiven Katalysatoroberfläche festzustellen, zum anderen war die Betriebszeit der Brennstoffzelle aufgrund längerer Membranstandzeiten deutlich erhöht. In diesem Kapitel erfolgt eine tiefergehende Analyse des 1600 h-Dauerlaufs. Im Anschluss daran werden Untersuchungen an kommerziellen MEAs vorgestellt, die für diesen Zweck als Sonderanfertigung mit dem oben verwendeten Pt₃Co-Katalysator hergestellt

wurden. Bis auf den Pt₃Co-Kathodenkatalysator entsprechen die MEAs den in dieser Arbeit verwendeten kommerziellen Pt/C-MEAs.

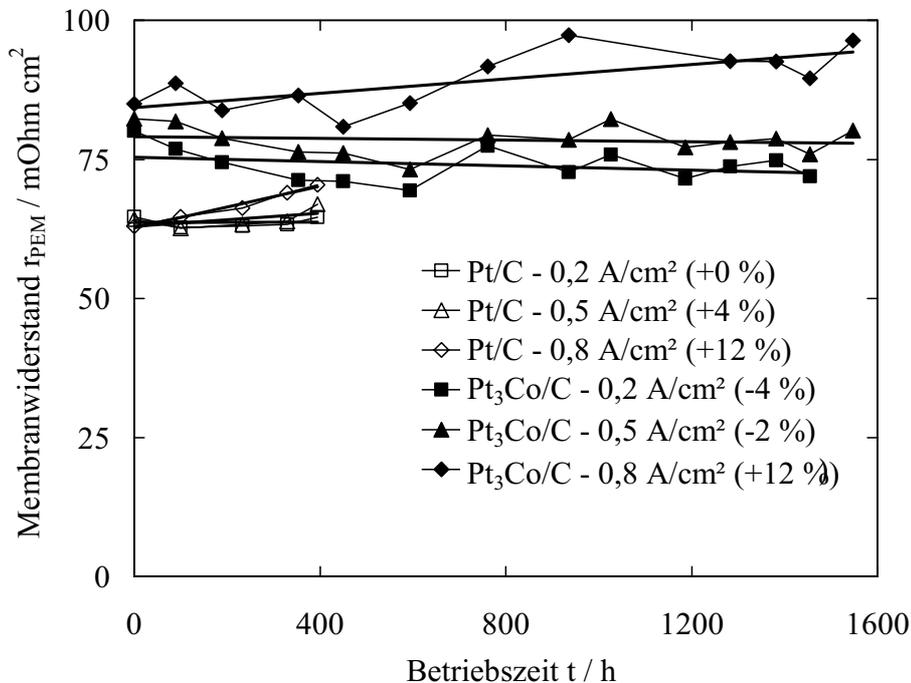


Abb. 4-51: Verlauf der Membranwiderstände des Pt- und Pt₃Co-Dauerlaufs aus Impedanzmessungen. In Klammern sind die relativen Änderungen der linearen Trends angegeben.

In Abb. 4-51 ist der Verlauf der Membranwiderstände der Platin- und der Platin-Cobalt-MEAs aus dem vorhergehenden Abschnitt aufgezeigt. Die Membranwiderstände bei 0,8 A/cm² nehmen bei beiden Konfigurationen in gleichem Maße zu, im mittleren und kleinen Stromdichtebereich ist bei der Legierungs- im Gegensatz zur Platin-MEA sogar eine Abnahme des Widerstands festzustellen. Die vergleichbare bzw. geringere Zunahme des Membranwiderstands der Platin-Cobalt-MEA im Vergleich zur Platin-Referenz zeigt, dass die Membran nicht durch eventuell auswaschende Cobaltionen vergiftet wurde. Entweder wurde kein Cobalt aus der Katalysatorschicht ausgewaschen oder die Cobaltionen führten nicht zu einer irreversiblen Blockierung der Sulfonsäuregruppen. Zur Überprüfung dieses Befunds wurden die in Abb. 4-52 dargestellten Cobaltprofile mittels EDX über repräsentative MEA-Querschnitte gemessen. Die neue MEA entspricht dem Zustand vor Einbau in eine Brennstoffzelle. Mit der undegradierten MEA wurden nur die Anfangskonditionierung und eine Luftpolarisation durchgeführt. Als Besonderheit besitzt

diese MEA statt der Standard-Anoden-GDE eine mit der Kathode identische Pt₃Co/C-Anode.

Die Platin- und Cobaltsignale im Bereich der Membran sind bei allen MEAs vergleichbar und liegen an der Nachweisgrenze, d. h. es reicherten sich weder Cobalt noch Platin in der Membran an. Entgegen Literaturberichten führen Cobaltionen folglich nicht zu einer irreversiblen Blockierung der Sulfonsäuregruppen, was die Messungen des Membranwiderstands bestätigt. Offensichtlich können die Sulfonsäuregruppen durch die ständige Produktion von Protonen in der Anodenreaktion in Verbindung mit der Anwesenheit des Reduktionsmittels Wasserstoff in der Membran regeneriert werden, indem die metallischen Verunreinigungen in atomarer Form ausgewaschen werden.

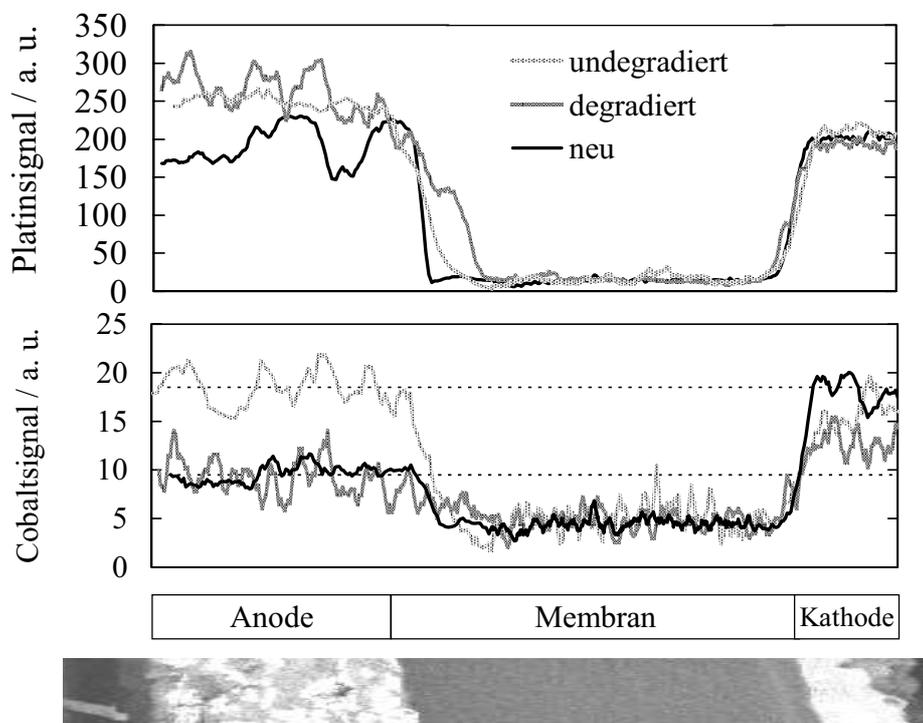


Abb. 4-52: EDX-Cobalt- und Platinprofile der im Dauerlauf degradierten MEA, einer undegradieren (d.h. nur wenige Stunden betriebenen) MEA und einer unbenutzten Referenz. Unter dem Diagramm ist ein entsprechender REM-Querschnitt abgebildet.

Die Platinkonzentration in den Kathoden aller MEAs ist identisch. Es wurde kein Platin aus der Elektrode ausgewaschen. Während das Platinprofil der Elektroden eindeutig bestimmbar ist, gestaltet sich die Beurteilung des Cobaltverlusts aufgrund der sehr geringen Konzentrationen schwierig. Das Hintergrundrauschen im Bereich der Membran beträgt bereits 25 % des Messsignals der neuen Kathode, das Co-Hintergrundrauschen im Bereich

der reinen Platinanode beträgt aufgrund der höheren Dichte der Elektrode bereits 50 % des Messsignals der Kathode. Rechnet man das Hintergrundrauschen heraus, so ergibt sich folgendes Bild: Die Kathode der unbenutzten MEA weist die höchste Cobaltkonzentration aller Kathoden auf. Der Cobaltgehalt der undegradierten Kathode hat trotz der minimalen Betriebszeit bereits auf die Werte der degradierten Kathode abgenommen, deren Cobalt-signal im Vergleich zur unbenutzten Elektrode um ca. 50 % abgeschwächt ist. Offensichtlich findet der Verlust des Legierungselements bereits in den ersten Betriebsstunden statt. Dies liegt darin begründet, dass Cobalt wie auch die Legierungselemente Chrom, Eisen und Nickel im Betriebsbereich der Brennstoffzelle nicht stabil sind (Abb. 4-53) und in ionischer Form in Lösung gehen.

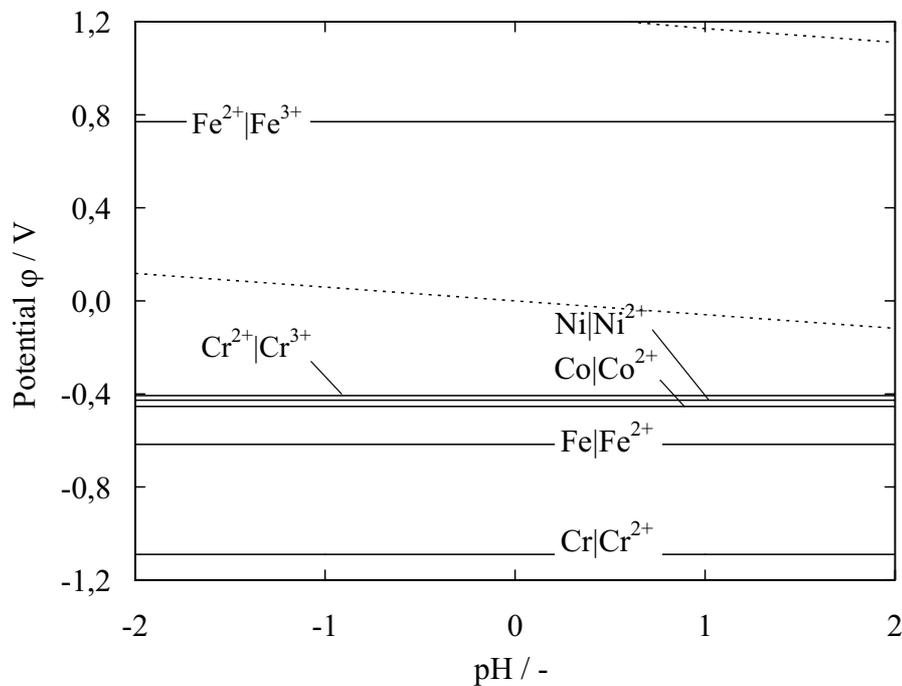


Abb. 4-53: Stabilitätsbereiche der Übergangsmetalle [203]. Die gestrichelten Linien bezeichnen den Stabilitätsbereich von Wasser. Passivierende Oxide oder Hydroxide werden erst bei einem pH-Wert > 3-5 gebildet.

Aufgrund ihrer positiven Segregationsenergie in Platin [201] erfolgt jedoch keine oder nur eine stark limitierte Nachdiffusion aus dem Partikelinneren. Dies hat die Ausbildung einer reinen Platinmonolage auf einem Kern mit unveränderter Legierungszusammensetzung zur Folge. Oberflächenentmischung wird an geträgerten und ungeträgerten Katalysatoren unabhängig von den Messbedingungen beobachtet [65], [189], [191], [192]. Teilweise wird

von einer Anreicherung des Legierungsmetalls in der zweiten Monolage berichtet, da der Kontraktionsstress durch den vermehrten Einbau kleiner Atome in die zweite Atomlage verringert werden kann [202]. Eine Wanderung der Legierungselemente an die Partikeloberfläche, die durch Überwindung der Segregationsenergie durch Adsorption von Oberflächenspezies oder durch Ausbildung geordneter Kristallstrukturen theoretisch möglich ist [48], [201], erscheint hier nicht relevant. Aufgrund der Eindringtiefe von 2-3 μm können die reinen Platinoberflächenschichten aber nicht vom legierten Partikelkern unterschieden werden, wodurch im EDX nur eine Abnahme der mittleren Cobaltkonzentration gemessen werden kann.

Wie oben angesprochen besitzt die undegradierete MEA eine mit der Kathode identische Legierungs-Anode. Während die Kathode nach der kurzen Betriebszeit bereits deutliche Cobaltauswaschung aufweist, ist an der Anode dieser MEA keine Abnahme der Cobaltkonzentration festzustellen. Obwohl gemäß Abb. 4-53 auch bei Anodenpotentialen ein Auflösen des Cobalts zu erwarten ist, ist die Geschwindigkeit der Auflösung aufgrund des geringeren Elektrodenpotentials im Vergleich zur Kathode deutlich geringer.

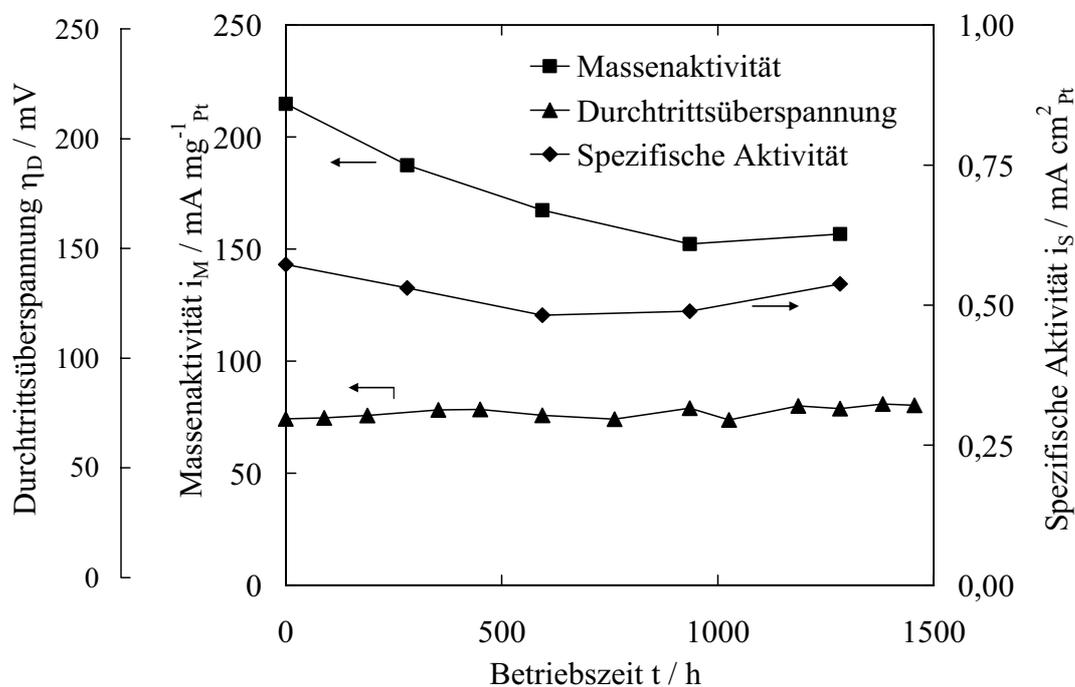


Abb. 4-54: Aktivitätsparameter des $\text{Pt}_3\text{Co}/\text{C}$ -Dauerlaufs. Die Aktivitäten wurden aus Sauerstoffpolarisationskurven ermittelt. Die Durchtrittsüberspannung wurde impedanzspektroskopisch bei $0,2 \text{ A}/\text{cm}^2$ bestimmt.

Die EDX-Messungen sprechen dafür, dass die Auswaschung des Cobalts aus den obersten Atomlagen innerhalb der ersten Betriebsstunden stattfindet. Nach Ausbildung der reinen Platin-Oberflächenschichten findet kein weiterer Verlust an Cobalt statt. Dies spiegelt sich auch im Verlauf der Katalysatoraktivität der degradierten Pt₃Co/C-Zelle wieder, wie sie in Abb. 4-54 aufgetragen ist. Über die Gesamtzeit des Dauerlaufs ergibt sich keine nennenswerte Erniedrigung der spezifischen Aktivität. Die Massenaktivität nimmt proportional zur aktiven Fläche ab (vgl. Abb. 4-49). Zusätzlich zu den Aktivitätswerten ist im Diagramm die Durchtrittsüberspannung bei 0,2 A/cm² dargestellt. Diese wurde aus dem impedanzspektroskopisch ermittelten Durchtrittswiderstand berechnet. Die Änderung der Durchtrittsüberspannung ist kleiner +5 %, womit die Konstanz der Katalysatoraktivität durch eine weitere Messmethode bestätigt wird.

Tab. 4-9: CV- und Tafelparameter der kommerziellen Elektroden.

Katalysator	ECA / m ² /g _{Pt}	U ₀ / V	b / mV/dec	i ₀ / 10 ⁻⁹ A/cm ² _{Pt}	R _{spez} / Ω cm ²	i _M / mA/mg _{Pt}	i _S / μA/cm ² _{Pt}
Pt/C	70,0	1,011	60	0,87	0,106	172	246
Pt ₃ Co/C	34,3	1,027	59	2,91	0,105	337	984

In Tab. 4-9 sind die Ergebnisse der Elektrodencharakterisierung der kommerziellen Platin-Cobalt-MEAs dargestellt. Wie bei den selbst gefertigten Elektroden ist auch hier die aktive Oberfläche der Platin-Cobalt-Legierung nur halb so groß wie bei der Platin-Referenz. Auch bestätigten sich die Vervierfachung der spezifischen und die Verdopplung der Massenaktivität durch Legierungsbildung mit Cobalt. Dennoch ist auffällig, dass die Absolutwerte sowohl der aktiven Flächen als auch die der Aktivitäten höher sind als bei den selbst gefertigten MEAs. Dies streicht nochmals den bereits angesprochenen Einfluss der Präparation heraus, zeigt gleichzeitig aber auch, dass der intrinsische Aktivitätsvorteil des Platin-Cobalt-Systems in jeder Elektrode unabhängig von der Güte der Präparation nutzbar ist. Beide Katalysatoren weisen eine für Platin typische Tafelsteigung auf. Die identischen Tafelsteigungen weisen wie die vergleichbare Ausprägung der Wasserstoffdesorptionsbereiche in Abb. 4-47 auf Platin als den elektrochemisch aktiven Legierungsbestandteil hin. Reaktionspfad und geschwindigkeitsbestimmender erster Elektronenübergang bleiben durch die Legierungsbildung unverändert [65], [109], [187].

Aus den in Tab. 4-9 aufgeführten Parametern und der Butler-Volmer- bzw. Tafel-Gleichung ergibt sich nach (4-28) ein theoretischer Spannungsgewinn ΔU von 18 mV für die Pt₃Co/C-Legierung. Wie die Polarisationskurven in Abb. 4-55 zeigen, ist dieser Aktivitätsvorteil über den gesamten Stromdichtebereich nutzbar. Aus Wirkungsgraderwägungen darf die Zellspannung in automobilen Systemen 650-670 mV nicht unterschreiten [204]. Unter den hier gewählten Betriebsbedingungen wäre durch die Verwendung des Platin-Cobalt-Katalysators eine Steigerung der Maximalleistung um 20 % ohne Änderungen der aktiven Fläche und ohne Wirkungsgradeinbußen möglich.

$$\Delta U = b \log \left(\frac{i_{0, Pt_3Co/C} \cdot ECA_{Pt_3Co/C}}{i_{0, Pt/C} \cdot ECA_{Pt/C}} \right) \approx b \log \left(\frac{i_{M, Pt_3Co/C}}{i_{M, Pt/C}} \right) \quad (4-28)$$

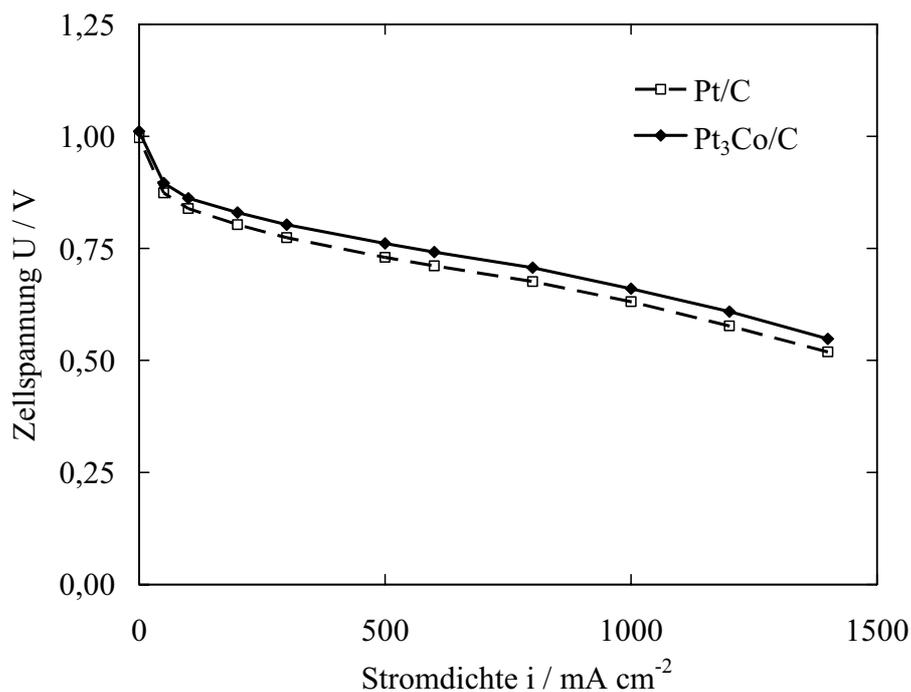


Abb. 4-55: Luft-Polarisationskurven der MEAs mit Platin- und Platin-Cobalt-Katalysator.

In der Literatur finden sich trotz widersprüchlicher Ergebnisse im Wesentlichen drei Erklärungen für die Aktivitätssteigerung durch Legierungsbildung mit Übergangsmetallen:

- Kontraktion der Oberflächenschichten des Platinpartikels durch den Einbau der kleineren Übergangsmetallatome auf Gitterplätze des Platinkristalls und einen dadurch bedingten günstigeren Gitterabstand für die dissoziative Sauerstoffadsorption [190], [196].
- Modifikation der Elektronenkonfiguration des Platins durch Einbau der 3d-Übergangsmetalle. Die Verringerung des Fermilevels und die Erhöhung der 5d-Leerstellen ermöglichen eine stärkere Adsorption des Sauerstoffs. Die resultierende Schwächung der O-O-Bindung durch erhöhte Rückdonation von Elektronen in das antibindende Orbital der O_2 - π -Bindung erleichtert die Dissoziation des Sauerstoffmoleküls [37], [65], [187].
- Verringerung der Blockierung von aktiven Zentren durch OH-Spezies. Aus DFT-Simulationen ergibt sich, dass die durch Legierungsbildung verursachte Erniedrigung der d-Band-Zentren eine Verringerung der OH-Adsorptionsenergie und damit eine positive Verschiebung des reversiblen Adsorptionspotentials der Pt-OH_{ad}-Spezies bewirkt [37], [200]. Teilweise wird die verringerte OH-Adsorption in der Literatur auf die Oxidation der unedleren Legierungselemente zurückgeführt, die bereits bei niedrigeren Potentialen stattfinden als bei Platin. Deren Oxidgruppen verringern aus sterischen oder elektronischen Gründen die OH-Adsorption an benachbarten Platinatomen [109], [185]. Die weiter oben diskutierten Messergebnisse deuten jedoch auf die Ausbildung einer reinen Platinoberflächenschicht auch unter den hier vorliegenden Bedingungen hin, so dass dieser Mechanismus nicht relevant ist.

Im Zyklovoltammogramm in Abb. 4-56 zeigt der Pt₃Co/C-Katalysator nur eine leichte Verschiebung des Oxidschichtbereichs um 10-25 mV zu höheren Potentialen. Aufgrund der Korngrößenverteilung und der daraus resultierenden Peakverschleifung ist bei hochdispersen Katalysatoren eine Beurteilung der Potentiallage der Oxidschichtbildung jedoch schwierig, da die Stärke der OH-Adsorption eine Funktion der Partikelgröße ist [126].

Zur Beurteilung der kristallographischen Konfiguration des Legierungskatalysators wurden XRD-Messungen an der degradierten und an der nur kurz betriebenen MEA aus Abb. 4-52 durchgeführt. Die in Abb. 4-57 dargestellten Spektren weisen keinen qualitativen Unterschied auf. Dies bestätigt die Ergebnisse der Aktivitätsmessungen, der Zyklovoltammetrie und des EDX, dass im Dauerlauf abgesehen von einer geringfügigen Partikelagglomeration keine nennenswerte Degradation des Katalysators stattgefunden hat.

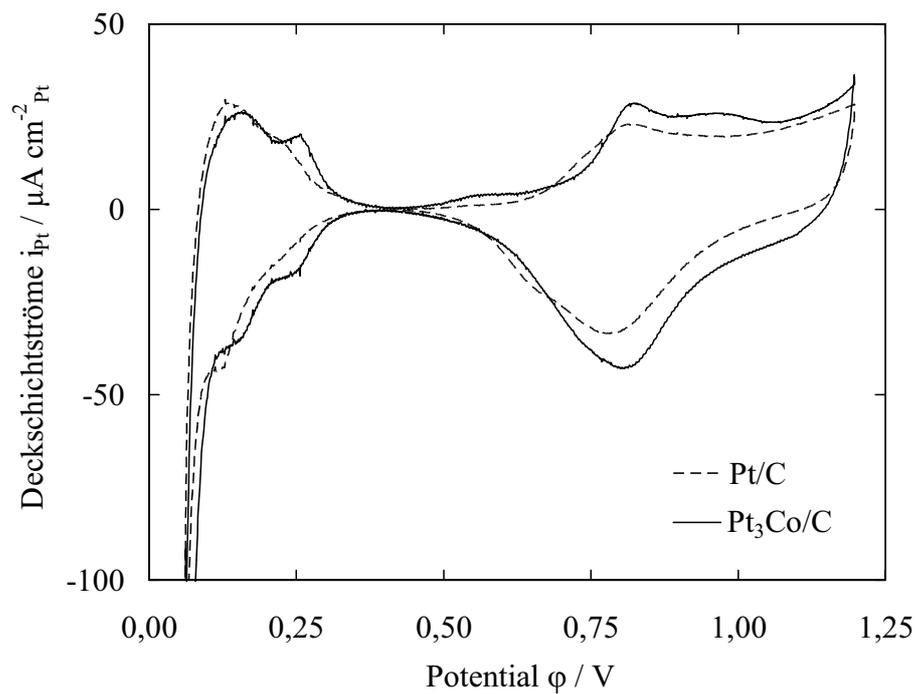


Abb. 4-56: Zyklovoltammogramme der MEAs mit Platin- und Platin-Cobalt-Katalysator. Die Messungen wurden um Wasserstoffdurchbruch und Doppelschichtstrom korrigiert.

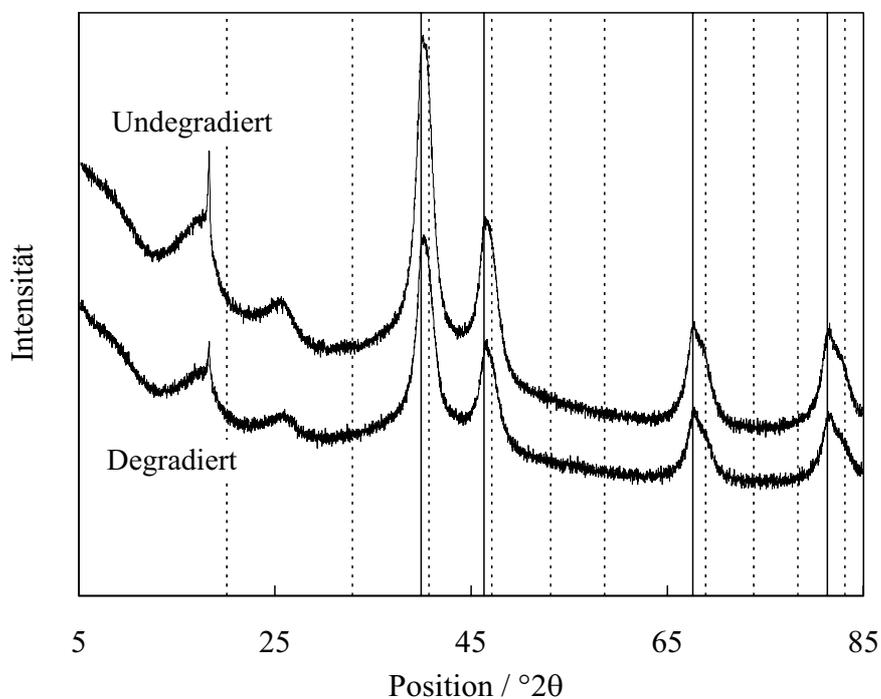


Abb. 4-57: XRD-Spektren der Kathodenkatalysatorsschichten der degradierten und undegradierten MEA. Zusätzlich eingetragen sind die Reflexlisten von Platin (durchgezogene Linien) und Pt₃Co (gestrichelte Linien).

Die geringere Intensität des Spektrums der degradierten Probe über den gesamten Winkelbereich ist auf eine präparationsbedingt niedrigere Belegung an der untersuchten Stelle zurückzuführen. Wie die Reflexliste zeigt, ist keine Gitterkontraktion durch die Legierung mit Cobalt zu verzeichnen. Auch eine Pt_3Co -Phase ist nicht eindeutig nachweisbar, jedoch sind die Platinpeaks stark verbreitert. Bei Vorliegen einer reinen Platinphase wäre diese Peakbreite nur mit unwahrscheinlich kleinen Partikeln erklärbar, was auf die Unterlagerung eines Legierungselements hinweist.

Zusammenfassend betrachtet sprechen die Ergebnisse für eine Änderung der elektronischen Konfiguration der Oberflächen-Platinatome durch die darunter liegende Legierungsphase als die maßgebliche Ursache für das verbesserte Betriebsverhalten der Legierungskatalysatoren. Die Verringerung des Fermilevels führt zu einer Verstärkung der Sauerstoffadsorption und zu einer Schwächung der OH-Adsorption. Diese Effekte bewirken wie in der Literatur diskutiert die erhöhte Aktivität der Legierungskatalysatoren für die Sauerstoffreduktion. Darüber hinaus erklären sie wie folgt auch die geringere Peroxidbildung am Legierungskatalysator: Die höhere Adsorptionswärme des molekularen Sauerstoffs am Legierungskatalysator führt zu leichterem Spaltung der Sauerstoff-Doppelbindung und zur Begünstigung der dissoziativen Adsorption, die den direkten Reduktionspfad einleitet (vgl. Abschnitt 2.4.2.). Die geringere Adsorptionswärme für OH-Spezies verringert die Blockierung der Platinoberfläche und erhöht die Anzahl der aktiven Zentren mit hoher Adsorptionswärme für Sauerstoff.

Die These, dass sowohl die höhere Aktivität als auch die höhere Selektivität auf die gleichen Ursachen zurückzuführen sind, wird durch die Tatsache bestätigt, dass mit $\text{Pt}_3\text{Co}/\text{C}$ derselbe Katalysator in beiderlei Hinsicht das Optimum der untersuchten Katalysatoren darstellt. Das Ergebnis der längeren Betriebszeit bei Einsatz des Platin-Cobalt-Katalysators war insofern unerwartet, als dass in ex situ-RRDE-Messungen an der für die MEAs verwendeten Katalysatorcharge in Einklang mit der Literatur höhere Peroxidbildungsraten als an einer Platinreferenz gemessen wurden (Abb. 4-58). Dotierungseffekte durch in die Membran eingewaschene Cobaltverbindungen, die eventuell als Peroxidzersetzer oder Radikalfänger wirken, können anhand der bereits diskutierten Cobaltprofile ausgeschlossen werden (vgl. Abb. 4-52).

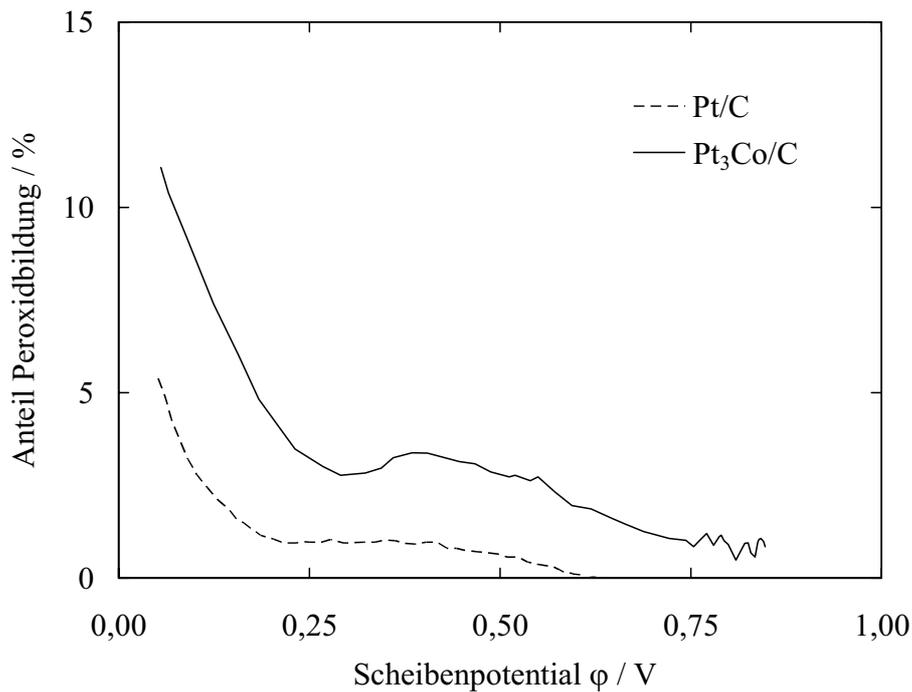


Abb. 4-58: RRDE-Messungen der Wasserstoffperoxidentstehung an Pt/C und Pt₃Co/C. Die Untersuchungen wurden an Nafion®-gebundenen Dünnschichtelektroden in 0,5 M H₂SO₄ bei 4 °C, 2500 U/min durchgeführt.

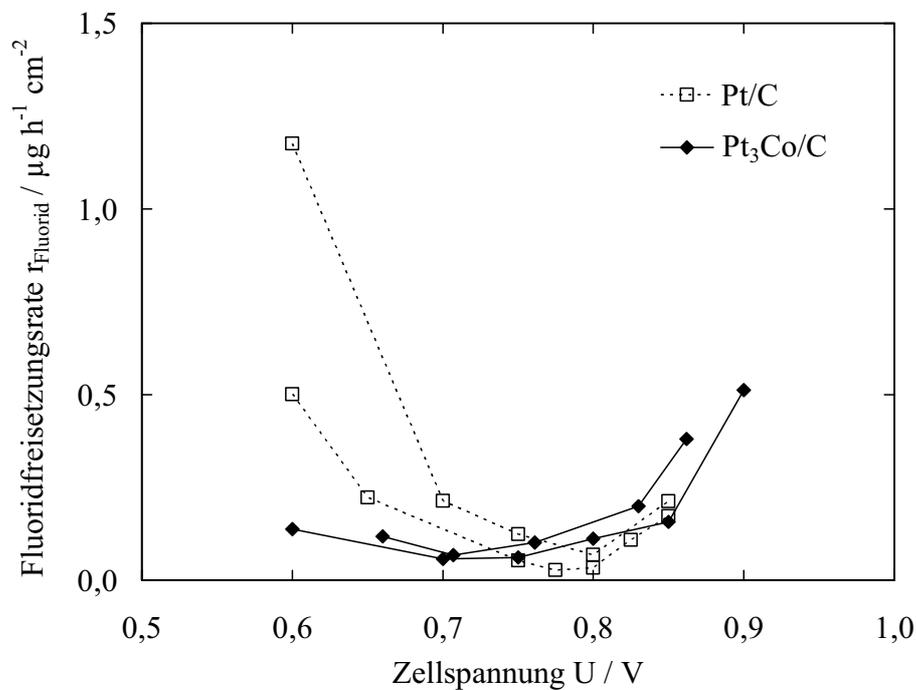


Abb. 4-59: Fluoridfreisetzung in Abhängigkeit der Zellspannung. Die Kondensatproben wurden im potentiostatischen Betrieb entnommen.

Um die geringere Peroxidbildung unter Brennstoffzellenbedingungen nachweisen zu können, wurde die Fluoridfreisetzungsrates von kommerziellen Pt- und Pt₃Co-MEAs in Abhängigkeit des Potentials bestimmt. Die Ergebnisse in Abb. 4-59 zeigen, dass die MEAs mit Pt₃Co-Katalysator bei den für die Dauerläufe relevanten Zellpotentialen <800 mV eine geringere Fluoridfreisetzungsrates aufweisen. Dies bestätigt eine geringere Membrandegradation und somit die geringere Peroxidbildung am Legierungskatalysator.

Zyklierungsstabilität und Trägerkorrosion

In Kapitel 4.2 wurde der aktivierende Einfluss des Platins auf die Oxidation des Kohlenstoffträgers festgestellt. Da Kohlenstoffkorrosion einen nennenswerten Anteil an der Leistungsdegradation von PEM-Brennstoffzellen trägt, sind aufgrund der erhöhten katalytischen Aktivität des Pt₃Co-Katalysators insbesondere im dynamischen Betrieb negative Auswirkungen auf die Langzeitstabilität der Elektrode nicht auszuschließen. Aus diesem Grund wurde die Korrosions- und Zyklierungsstabilität des Pt₃Co/C-Katalysators im Vergleich zu Pt/C-MEAs getestet.

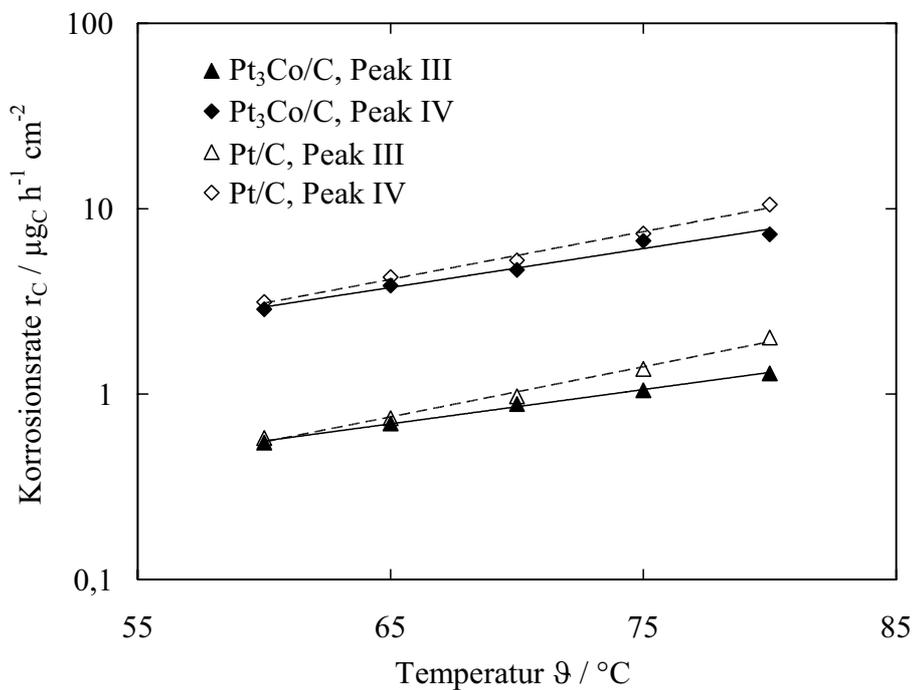


Abb. 4-60: Kohlenstoffoxidationsraten von Pt/C und Pt₃Co/C bei Peak III und IV als Funktion der Temperatur.

In Abb. 4-60 sind die dynamischen Korrosionsraten bei Zyklierung von 60-1200 mV aufgetragen. Der Platin-Cobalt-Katalysator weist mit dem Platinkatalysator vergleichbare

Korrosionsraten auf. Da die aktive Oberfläche jedoch gemäß der CV-Untersuchungen um 50 % geringer ist, beträgt die gesamte Kontaktfläche zwischen Metall und Kohlenstoff bei Annahme des in Abschnitt 4.3.1 beschriebenen Halbkugelmodells nur 50 %, die Gesamtumfangs-Grenzlinie nur 25 % des gleich beladenen Platinkatalysators. Die Korrosionsreaktion findet bevorzugt im Randbereich der Katalysatorpartikel statt, so dass die vierfach höhere spezifische Aktivität an nur einem Viertel der Kontaktlinie in vergleichbaren Oxidationsraten resultiert. Infolge der beschleunigten Oxidationsreaktion im Randbereich der Katalysatorpartikel ist bei korrosionsfördernden Betriebsbedingungen mit einer verstärkten Abnahme der aktiven Fläche und einer dadurch bedingt höheren Leistungsdegradation zu rechnen.

Dementsprechend ist bei Zyklisierung zwischen 60 und 1200 mV ein Verlust von knapp 89 % der aktiven Fläche festzustellen, im Vergleich zu 84 % bei reinen Pt-Katalysatoren (Abb. 4-61).

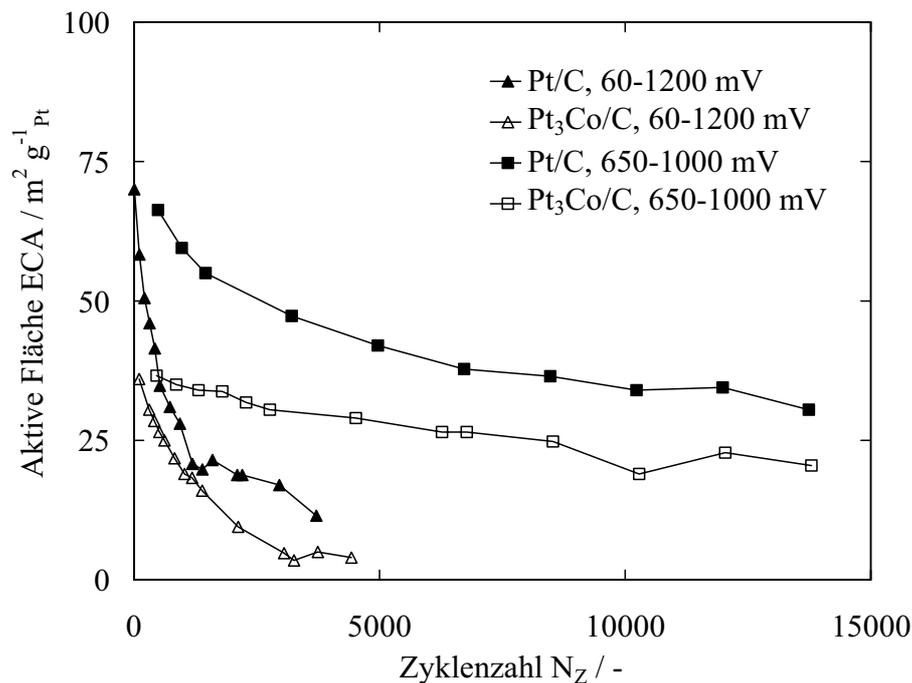


Abb. 4-61: Abnahme der aktiven Fläche bei Potentialzyklisierung bis 1000 bzw. 1200 mV. Die Testbedingungen entsprechen den in Abschnitt 4.3 aufgeführten Werten. Als Referenz sind Messungen mit Pt/C-Elektroden dargestellt.

Die Abnahme der Katalysatoroberfläche führt sowohl bei Platin als auch bei Platin-Cobalt zu starken Spannungsverlusten (Abb. 4-62). Im mittleren und hohen Stromdichtebereich

verzeichnet insbesondere der Legierungskatalysator eine so hohe Degradation, dass sich die nach Gleichung (2-12) berechnete Grenzstromdichte von $2,5 \text{ A/cm}^2$ auf $1,0 \text{ A/cm}^2$ verringert. Die hohen Spannungsverluste sind auf zwei Ursachen zurückzuführen. Zum einen führt die in Abschnitt 4.3.4 nachgewiesene Platinauflösung zur beständigen Zerstörung der stabilen Oberflächenschichten, so dass das Legierungselement aus dem Partikelinneren ausgewaschen kann. Entsprechend war in EDX-Nachuntersuchungen der zyklisierten MEA über einen Querschnitt von $70 \mu\text{m}$ kein Cobalt mehr in der Elektrode nachweisbar. Zum anderen bewirkt die stark reduzierte Katalysatoroberfläche hohe Stofftransportlimitierungen in der Katalysatorschicht. Dieser Effekt wurde in Abschnitt 4.1.1 ausführlich diskutiert und zeigt sich auch bei Zyklisierung der Legierungselektrode bis 1000 mV . Unter Vermeidung höherer Kathodenpotentiale als 1000 mV ist die Degradation des Legierungskatalysators jedoch bereits soweit vermindert, dass im niedrigen und mittleren Stromdichtebereich kein Nachteil gegenüber Platinkatalysatoren ersichtlich ist. Die Platinoberfläche nahm um 44% im Vergleich zu 54% bei Pt/C ab. Es ist anzunehmen, dass bei Begrenzung der Maximalspannung auf Werte unter 1000 mV der im Dauerlauf in Abschnitt 4.4.1 festgestellte Stabilitätsvorteil auch im dynamischen Betrieb nutzbar ist.

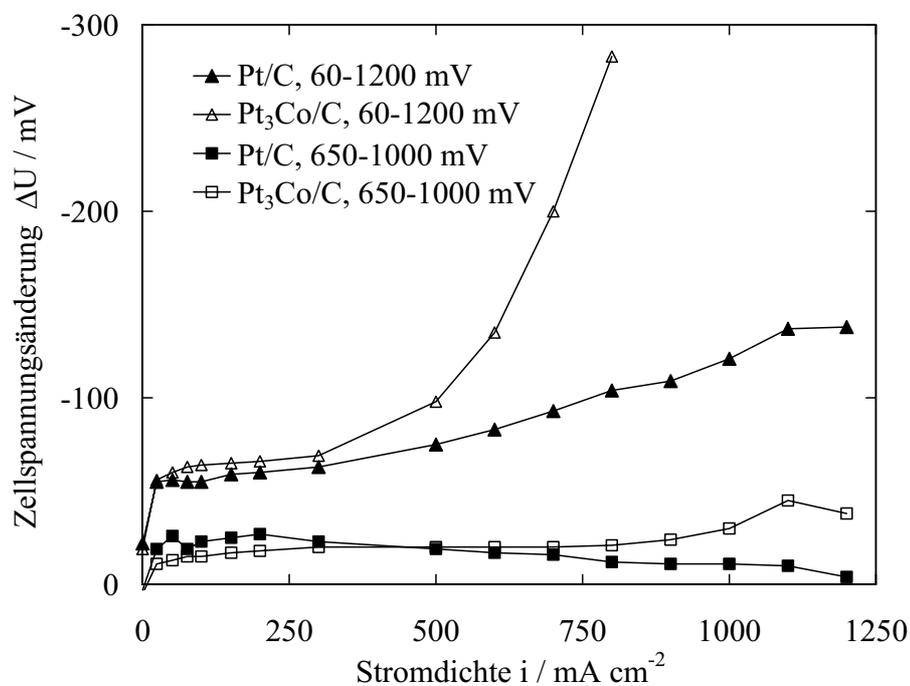


Abb. 4-62: Abnahme der Zellspannung von Platin- und Platin-Cobalt-MEAs bei Potentialzyklisierung 60-1200 mV (4000 Zyklen) und 650-1000 mV (14000 Zyklen).

4.4.3 Zusammenfassung der Ergebnisse mit Legierungskatalysatoren

Als möglicher Ansatz zur Verringerung der Kathodendegradation wurden die Legierungen von Platin mit den 3d-Übergangsmetallen Chrom, Eisen, Cobalt und Nickel hinsichtlich ihrer Stabilität und Aktivität im Brennstoffzellenbetrieb untersucht. Die Messungen erfolgten in situ an laborgefertigten Membran-Elektrode-Einheiten. An Pt₃Co/C wurden zusätzliche Untersuchungen mit kommerziellen MEAs durchgeführt.

Die Legierungskatalysatoren besitzen aufgrund der größeren Partikel eine im Vergleich zu Pt/C-Katalysatoren nur halb so große aktive Oberfläche. Die kleinere aktive Fläche wird jedoch durch eine vier Mal höhere intrinsische Aktivität überkompensiert, so dass bei allen Legierungskatalysatoren im Vergleich zu reinen Platinkatalysatoren eine Verdopplung der effektiven Sauerstoffreduktionsaktivität zu verzeichnen war. Somit können in der Literatur für flüssige Elektrolyte berichtete Aktivitätssteigerungen auch in den Katalysatorschichten von PEM-Brennstoffzellen genutzt werden. Die maximale Aktivitätssteigerung wies der Platin-Cobalt-Katalysator auf, der zudem im Langzeittest eine verringerte Abnahme von aktiver Fläche und Zellspannung zeigte. Darüber hinaus wurde zum ersten Mal nachgewiesen, dass MEAs mit Pt₃Co-Katalysator eine aufgrund verlangsamer Membrandegradation gegenüber Pt/C-MEAs erhöhte Lebensdauer aufwiesen. Die verlängerte Lebensdauer wurde auf eine verringerte Peroxidbildungsrate am Legierungskatalysator infolge einer erhöhten Selektivität für die direkte Sauerstoffreduktion zurückgeführt. In ex situ-Versuchen mit flüssigen Elektrolyten konnte eine verringerte Peroxidbildung weder in der Literatur noch in RRDE-Untersuchungen am selben Katalysator nachgewiesen werden, da die spezifischen Randbedingungen einer PEM-Brennstoffzelle nicht nachgebildet werden können.

CV-, EDX- und XRD-Ergebnisse legen die Ausbildung einer reinen Platin-Oberflächenschicht bei gegenüber reinen Platinpartikeln unveränderten Gitterabständen nahe. Ursache der erhöhten Aktivität ist somit die elektronische Modifikation der Platin-Oberflächenatome, wie sie in der Literatur diskutiert wird. Durch eine erhöhte Adsorptionswärme werden die dissoziative Adsorption und damit die Trennung der Sauerstoff-Doppelbindung bevorzugt. Zudem ist die OH-Adsorption geschwächt und damit die Blockierung der aktiven Zentren des Katalysators durch OH-Gruppen verringert. Neben der Erhöhung der Aktivität erklärt sich auf diese Weise auch die geringere Peroxidbildung am Legierungskatalysator, da die Wahrscheinlichkeit des Aufbrechens der Sauerstoffdoppelbindung erhöht ist.

EDX-Messungen an neuen und unterschiedlich stark degradierten Elektroden wiesen die Abnahme der Cobaltkonzentration auf einen stabilen Wert bereits in den ersten Betriebsstunden nach. Dies wurde auf das Auswaschen von Cobalt aus den Oberflächen-Atomlagen zurückgeführt. Ebenfalls für die Ausbildung einer stabilen Oberflächenkonfiguration spricht die über die Betriebszeit konstante katalytische Aktivität der Legierungskatalysatoren.

Während mit Pt₃Co/C im relativ undynamischen Langzeittest eine verringerte Elektrodendegradation im Vergleich zu Platin gemessen wurde und auch eine Vergiftung der Elektrolytmembran durch Cobaltionen ausgeschlossen werden konnte, zeigte sich bei dynamischer Betriebsweise und hohen anodischen Potentiallimits, dass die Korrosions- und Zyklierungsstabilität des Pt₃Co-Katalysators im Vergleich zu reinem Platin verringert ist. Ursache ist die erhöhte katalytische Aktivität des Legierungskatalysators, die neben der Sauerstoffreduktion auch die Oxidation des Kohlenstoffträgers beschleunigt. Korrosionsmessungen ergaben entsprechend der höheren intrinsischen Aktivität eine Vervielfachung der Kohlenstoff-Oxidationsraten im Randbereich der Legierungs-Katalysatorpartikel.

Die beschleunigte Oxidation des Kohlenstoffträgers limitiert nach heutigem Stand der Technik den Einsatz von Legierungskatalysatoren in der hochdynamischen automobilen Anwendung. Durch eine Begrenzung der Zellspannung auf Werte unterhalb des Ruhepotentials, wie sie in den Kapiteln 4.2 und 4.3 auch für Pt/C-Katalysatoren vorgeschlagen wurde, können die Vorteile der Legierungskatalysatoren, d. h. erhöhte Partikelstabilität und erhöhte Aktivität, ohne Lebensdauernachteile genutzt werden.

5 Schlussfolgerungen und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurden die physikalisch-chemischen Degradationsprozesse in Membran-Elektrode-Einheiten von PEM-Brennstoffzellen untersucht. Es wurde deutlich, dass aufgrund der engen Wechselwirkungen zwischen der Elektrochemie am Katalysatorkorn und dem Brennstoffzellensystem als Ganzes – d. h. den gewählten Materialien, der Stack- und Systemarchitektur sowie der Betriebsstrategie – die Realisierung eines zuverlässigen und langlebigen Antriebssystems nur mit einem tiefgehenden Verständnis der grundlegenden Vorgänge in der MEA möglich ist.

Die Untersuchung dieser Prozesse muss bevorzugt in der realen Umgebung einer Brennstoffzelle durchgeführt werden, da aufgrund der speziellen Randbedingungen in PEM-Brennstoffzellen wie Vorliegen eines festen Elektrolyts und untersättigter Bedingungen das in Brennstoffzellen beobachtete Verhalten stark von ex situ-Versuchen abweichen kann. Deutlich wurde dies beispielsweise bei der Untersuchung der Wasserstoffperoxidbildung am Platin-Cobalt-Katalysator in Kapitel 4.4.2. In ex situ-Versuchen in Schwefelsäure wurde am Legierungskatalysator eine im Vergleich zu Platin erhöhte Wasserstoffperoxidbildung festgestellt. Dennoch erzielten MEAs mit Legierungskatalysator-Kathode im realen Brennstoffzellenbetrieb aufgrund verringerter Peroxidbildung eine längere Lebensdauer, als identisch aufgebaute MEAs mit reiner Platinkathode.

Die maßgeblichen Alterungsvorgänge in der PEM-Brennstoffzelle lassen sich gemäß den Ergebnissen aus Langzeitversuchen in Kapitel 4.1 in leistungs- und lebensdauerlimitierende Vorgänge einteilen. Die Leistung nimmt als Folge der Degradation der Kathode mit der Betriebszeit ab. Die Lebensdauer ist bei Vermeidung unkontrollierter Betriebszustände durch die Degradation der Elektrolytmembran begrenzt. Da jedoch auch die Membranzerersetzung durch Vorgänge in der Kathode bestimmt wird, nämlich durch die Bildung von

Wasserstoffperoxid bzw. die Desorption radikalischer Spezies, kann die Alterung von PEM-Brennstoffzellen letztendlich ausschließlich auf Vorgänge in der Katalysatorschicht der Kathode zurückgeführt werden. Als Konsequenz sind zur Erhöhung der Lebensdauer auf die in der automobilen Anwendung mindestens geforderten 5000 h insbesondere solche Maßnahmen unerlässlich, die die Alterung der Kathode begrenzen und die Entstehung schädlicher Reaktionsprodukte an der Kathode reduzieren. Aus den Ergebnissen der Arbeit lassen sich neben konstruktiven und materialtechnischen Maßnahmen auch Konsequenzen für die Betriebsstrategie von Brennstoffzellensystemen ableiten.

Konstruktive Maßnahmen zur Erhöhung der Lebensdauer müssen eine Homogenisierung der Betriebsparameter, insbesondere der relativen Feuchte, über die aktive Fläche der MEA sicherstellen. Da aus Kosten- und Bauraumgründen keine oder nur eine geringe Befeuchtung der Reaktionsgase möglich ist, herrschen je nach Betriebstemperatur des Stacks zumindest im Eintrittsbereich der Reaktionsgase untersättigte Bedingungen. In Kapitel 4.1 wurde anhand von MEA-Schnittbildern und Stromdichteverteilungsmessungen nachgewiesen, dass in diesen Bereichen die höchste Degradation auftritt und Lochbildung zum Ausfall der gesamten MEA führt. Die beschleunigte chemische Degradation der Membran in den Eingangsbereichen erklärt sich durch die unter trockenen Bedingungen verstärkte Desorption peroxidischer Zwischenprodukte von der Kathoden-Katalysatoroberfläche. Infolge mangelnder Auswaschung und Verdünnung ist in diesen Bereichen zudem die Konzentration peroxidischer Reaktionsprodukte in der Elektrolytmembran erhöht. In Bereichen hoher Wassersättigung dagegen, wie sie infolge der Produktwasserentstehung im Bereich des Stackausgangs oder durch lokale Flutung der Elektrode in schlecht überströmten Bereichen der MEA auftritt, kann die Degradation der Kathode erhöht sein. In den Kapiteln 4.2.2 bzw. 4.3.4 wurde die mit der Wasserkonzentration zunehmende Kohlenstoffkorrosion und Platinagglomeration nachgewiesen. MEA, Flowfield und Systemkomponenten müssen folglich die Vermeidung von übersättigten und stark untersättigten Bereichen über die gesamte aktive Fläche sicherstellen.

Materialtechnisch ermöglicht der Einsatz graphitisierter Kohlenstoffträger eine Verringerung der Katalysator-Oberflächenverluste um 50 % gegenüber Ketjenblack-geträgerten Katalysatoren (Kapitel 4.3.4) und damit eine entsprechende Erhöhung der Betriebsstabilität. Grundsätzlich wird durch den Einsatz stabilisierter Materialien nur die Geschwindigkeit der Alterungsvorgänge verringert, die Vorgänge selbst jedoch nicht vermieden. Neben dem Einsatz stabilisierter Katalysatorträger ist der Einsatz stabilerer Aktivmaterialien not-

wendig. Pt₃Co/C-Legierungskatalysatoren besitzen potentiell eine höhere Agglomerationsstabilität als Pt/C-Katalysatoren. Darüber hinaus wurde aufgrund der verringerten Peroxidbildungsrate eine Vervierfachung der MEA-Lebensdauer bei Einsatz des Platin-Cobalt-Katalysators nachgewiesen. Generell besteht für Katalysatoren die Notwendigkeit einer hohen Selektivität für den direkten Sauerstoffreduktionspfad. Cobalt-Dotierung erhöht die Selektivität durch Modifikation der elektronischen Konfiguration der Platin-Oberflächenatome derart, dass die dissoziative Adsorption von Sauerstoff begünstigt und die Blockierung der Reaktionszentren durch Sauerstoffspezies verringert wird. Aufgrund ihrer im Vergleich zu Pt/C-Katalysatoren viermal höheren spezifischen Aktivität können aktuelle Pt₃Co-Legierungen jedoch nur in Verbindung mit graphitisierten Kohlenstoffträgern und unter Vermeidung korrosiver Betriebszustände eingesetzt werden.

Die Ergebnisse der Arbeit zeigen, dass über die materialtechnischen Maßnahmen hinaus eine ausreichende Verbesserung der Langzeitstabilität von PEM-Brennstoffzellen auf die geforderten 5500 Betriebsstunden nur durch Ergreifung betriebsstrategischer Maßnahmen möglich ist. Wichtigste Maßnahme ist die Begrenzung des Kathodenpotentials, d. h. der Einzelzellspannungen auf ein anodisches Potentiallimit, das bei Ketjenblack-geträgerten Pt/C-Elektroden bei ca. 850 mV liegt. Gemäß den Ergebnissen von Kapitel 4.2 werden durch die Begrenzung des Potentials mehrere Mechanismen verhindert, die zu einer Erhöhung der Korrosionsraten beitragen. Neben der überspannungsbedingt höheren Oxidationsrate ist dies die Vermeidung des Aufbaus von Oxidschichten, deren Reduktion bei kathodischer Potentialänderung zu einer Erhöhung der Kohlenstoffkorrosionsrate führt. Da zudem die Platinauflösung minimiert wird, wird bei Einhaltung eines Potentiallimits von 850 mV eine Zellspannungsstabilität wie im stationären Betrieb erreicht, d. h. die degradationsverstärkende Wirkung des dynamischen Betriebs kann vollständig aufgefangen werden. Zusätzlich konnte aus der Messung der Fluoridfreisetzungsrates in Abhängigkeit des Kathodenpotentials geschlossen werden, dass die Peroxidentstehung und damit die chemische Degradation der Elektrolytmembran bei Vermeidung von Potentialen oberhalb 850 mV verringert ist (Kapitel 4.4.2).

Umgesetzt auf ein reales Brennstoffzellensystem ist eine Vermeidungsstrategie hoher Zellspannungen für die Leerlaufphasen erforderlich, in denen keine Antriebsleistung angefordert wird und hohe Kathodenpotentiale vorherrschen. Leerlaufphasen haben einen Anteil von bis zu 50 % der Betriebszeit in automobilen Lastzyklen. Betriebsstrategische Maßnahmen können z. B. Hybridisierung oder eine hochlastige Auslegung des Stacks sein.

Zur den betriebsstrategischen Maßnahmen ist auch die Anpassung der allgemeinen Betriebsparameter zu zählen. So wurde gezeigt, dass die Absenkung der relativen Feuchte von 100 auf 20 % die Kathodendegradation um den Faktor sieben verlangsamt. Vor dem Hintergrund der aktuellen Fortschritte bei der Verbesserung der chemischen Beständigkeit von Perfluorsulfonsäure-Ionomeren wird es möglich sein, zugunsten der Leistungsstabilität von PEM-Brennstoffzellen die Befeuchtung deutlich zu reduzieren. Bei Umsetzung aller aufgeführten, auf den Grundlagenuntersuchungen dieser Arbeit basierenden Maßnahmen ist eine signifikante Verbesserung der Langzeitstabilität im automobilen Brennstoffzellenbetrieb zu erwarten.

Als längerfristiger Ausblick dagegen muss die vollständige Vermeidung der Degradationsvorgänge durch eine Substitution des Kohlenstoffträgers oder des Platins gelten. Die Verwendung eines alternativen, bei hohen Elektrodenpotentialen stabilen Katalysatorträgers würde eine nennenswerte Vereinfachung der Betriebsstrategie erlauben. Alternative Trägermaterialien auf Aluminium- oder Siliziumbasis sind jedoch hinsichtlich elektrischer Leitfähigkeit und Porenstruktur unterlegen.

Im Lichte der Kosten- und Lebensdauerproblematik ist die Entwicklung platinfreier oder zumindest platinarmer Katalysatoren anzustreben. Potentielle edelmetallfreie Katalysatorsysteme sind neben Übergangsmetalloxiden und -carbiden insbesondere Chelatkomplexe wie z. B. Cobalt-Porphyrine. Interessant für den Einsatz in Brennstoffzellen werden alternative Katalysatoren jedoch nur, wenn sie mindestens die Leistungsdichte aktueller Pt/C-Systeme erreichen. Anderenfalls führen große Schichtdicken zu inakzeptablen Massentransportverlusten bei hohen Stromdichten. Eine Übergangslösung auf dem Weg zu komplett platinfreien Katalysatoren könnten so genannte Schalenkatalysatoren mit wenigen Monolagen Platin bzw. Platinlegierung auf einem unedlen Partikelkern darstellen. Schalenkatalysatoren würden eine drastische Reduktion des Edelmetalleinsatzes ermöglichen, bei gleichzeitiger Modifizierbarkeit der katalytischen Aktivität der Platinoberflächenlage durch die Wahl der Zusammensetzung des Partikelkerns.

Aufgrund des geringen Entwicklungsstands alternativer Katalysatorsysteme ist eine Markteinführung von Brennstoffzellen auf Basis niedrigbeladener Platinelektroden das wahrscheinlichste Szenario. Gemäß den aktuellen Entwicklungstrends sind Platin-Cobalt-basierte ternäre und quarternäre Katalysatoren die Elektrodenmaterialien der Wahl. Zur Erhöhung der Stabilität werden diese auf hochgraphitisierten Kohlenstoffen mit verbesserten Feinverteilungseigenschaften geträgert sein.

Literaturverzeichnis

- [1] International Energy Agency, World Energy Outlook 2004, Kap. 3, S. 82
- [2] Gerling, J. P.: *Erdöl - Reserven, Ressourcen und Reichweiten. Eine Situationsbeschreibung aus Sicht der BGR*, DGMK Tagungsberichte 2005-1, S. 7–16
- [3] Ogden, J. M.: *Prospects for building a hydrogen energy infrastructure*, Annual Review of Energy Environment, 24 (1999) S. 227–279
- [4] May, F.; Müller, C.; Bernstone, C.: *Das Potential tiefer salinärer Aquifere zur CO₂-Speicherung in Deutschland*, VGB PowerTech, 6 (2005) S. 32–37
- [5] U.S. Department of Energy, Energy Efficiency and Renewable Energy (EERE): *Hydrogen, Fuel Cells & Infrastructure Technologies Program, Multi Year Research, Development and Demonstration Plan*, 21. Januar 2005 (aktualisiert 9. März 2007) Tab. 3.4.2
- [6] Tang, Y.; Santare, M. H.; Karlsson, A. M.; Cleghorn, S.; Johnson, W. B.: *Stresses in proton exchange membrane due to hygro-thermal loading*, Journal of Fuel Cell Science and Technology, 3 (2006) S. 119–124
- [7] LaConti, A. B.: *Mechanisms of membrane degradation*, in *Handbook of Fuel Cells, Vol. 3: Fuel Cell Technology and Applications*, Vielstich, W.; Gasteiger, H. A.; Lamm, A. (Hrsg.), Wiley&Sons, New York, 2003, Kap. 49, S. 650
- [8] Kerres, J. A.: *Development of ionomer membranes for fuel cells*, Journal of Membrane Science, 185 (2001) 1, S. 3–27
- [9] Liu, W.; Ruth, K.; Rusch, G.: *Membrane durability in PEM fuel cells*, Journal of New Materials for Electrochemical Systems, 4 (2001) S. 227–231
- [10] Finsterwalder, F.; Maaß, S.; Quintus, M.: *Membran-Elektrode-Anordnung mit gleitend gelagerter PEM*, DE 102004060287 A1 (2006)
- [11] LaConti, A. B.: *Mechanisms of membrane degradation*, in *Handbook of Fuel Cells, Vol. 3: Fuel Cell Technology and Applications*, Vielstich, W.; Gasteiger, H. A.; Lamm, A. (Hrsg.), Kap. 49, Wiley&Sons, 2003, S. 651 ff
- [12] Grove, W. R.: *On voltaic series and the combination of gases by platinum*, The London and Edinburgh Philosophical Magazine and Journal of Science, 14 (1839) S. 127–130

-
- [13] Führer, O.; Winsel, A.: *Alkalische Brennstoffzellen in Europa*, in *Brennstoffzellen: Entwicklung Technologie und Anwendung*, Ledjeff, K. (Hrsg.), Müller Verlag, Heidelberg, 1995
- [14] Appleby, A. J.: *Issues in fuel cell commercialization*, Journal of Power Sources, 58 (1996) 2, S. 153–176
- [15] Dunwoody, D.; Leddy, J.: *Proton exchange membranes: The view forward and back*, The Electrochemical Society Interface, 14 (2005) 3, S. 37–39
- [16] Heitner-Wirguin, C.: *Recent advances in perfluorinated ionomer membranes: structure, properties and applications*, Journal of Membrane Science, 120 (1996) 1, S. 1–33
- [17] Ledjeff, K.: *Brennstoffzellen – Ein Überblick*. in *Brennstoffzellen: Entwicklung, Technologie und Anwendung*, Ledjeff, K. (Hrsg.), Müller Verlag, Heidelberg, 1995
- [18] Yeo, R. S.: *Ion clustering and proton transport in Nafion membranes and its applications as solid polymer electrolyte*, Journal of the Electrochemical Society, 130 (1983) 3, S. 533–538
- [19] Gierke, T. D. in *The cluster-network model of ion clustering in perfluoro-sulfonated membranes*, Eisenberg, A.; Yeager, H. L. (Hrsg.), Perfluorinated Ionomer Membranes, ACS Symp. Ser. 180, Am. Chem. Soc. Washington, DC, 1982
- [20] Hsu, W. Y.; Gierke, T. D.: *Ion transport and clustering in Nafion perfluorinated membranes*, Journal of Membrane Science, 13 (1983) 3, S. 307–326
- [21] Tuckerman, M.; Laasonen, K.; Sprik, M.; Parrinello M.: *Ab initio molecular dynamics simulation of the solvation and transport of hydronium and hydroxyl ions in water*, Journal of Chemical Physics, 103 (1995) 1, S. 150–161
- [22] Marx, D.; Tuckerman, M. E.; Hutter, J.; Parrinello, M.: *The nature of the hydrated excess proton in water*, Nature, 397 (1999) 6720, S. 601–604
- [23] Zawodzinski, T. A.; Springer, T. E.; Davey, J.; Jestel, R.; Lopez, C.; Valerio, J.; Gottesfeld, S.: *A comparative study of water uptake by and transport through ionomeric fuel cell membranes*, Journal of the Electrochemical Society, 140 (1993) 7, S. 1981–1985
- [24] Thampan, T.; Malhotra, S.; Tang, H.; Datta, R.: *Modelling of conductive transport in proton-exchange-membranes for fuel cells*, Journal of the Electrochemical Society, 147 (2000) 9, S. 3242–3250
- [25] Ciureanu, M.; Roberge, R.: *Electrochemical impedance study of PEM fuel cells. Experimental diagnostics and modeling of air cathodes*, The Journal of Physical Chemistry B, 105 (2001) 17, S. 3531–3539
- [26] Eikerling, M.; Kornyshev, A. A.: *Modelling the performance of the cathode catalyst layer of polymer electrolyte fuel cells*, Journal of Electroanalytical Chemistry, 453 (1998) 1-2, S. 89–106
- [27] Finsterwalder, F.; Graf, V.; Maaß, S.; Will, S.: *Membran-Elektrode-Anordnung für eine Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzelle*, DE 10345030 A1 (2005)
- [28] Litster, S.; Sinton, D.; Djilali, N.: *Ex situ visualization of liquid water transport in PEM fuel cell gas diffusion layers*, Journal of Power Sources, 154 (2006) 1, S. 95–105

- [29] Tüber, K.; Pocza, D.; Hebling, C.: *Visualization of water buildup in the cathode of a transparent PEM fuel cell*, Journal of Power Sources, 124 (2003) 2, S. 403–414
- [30] Kinoshita, K.: *Electrochemical Oxygen Technology*, Wiley&Sons, New York, 1992, Tab. 2.2
- [31] Schmickler, W.: *Grundlagen der Elektrochemie*, Vieweg&Sohn, Braunschweig/Wiesbaden, 1996, S. 68
- [32] Gasteiger, H. A.; Panels, J. E.; Yan, S. G.: *Dependence of PEM fuel cell performance on catalyst loading*, Journal of Power Sources 127 (2004) 1-2, S. 62-171
- [33] Bard, A.; Faulkner, L. R.: *Electrochemical Methods*, Wiley&Sons, New York, 1980, S. 106
- [34] Hamann, C. H.; Vielstich, W.: *Elektrochemie*, 3. Auflage, Wiley VCH, Weinheim, 1998, S. 178f
- [35] Kim, J.; Lee, S.-M.; Srinivasan, S.; Champerlin, C. E.: *Modeling of proton exchange membrane fuel cell performance with an empirical equation*, Journal of the Electrochemical Society, 142 (1995) 8, S. 2670–2674
- [36] Schudy, M.: *Einfluss thermo- und hydrodynamischer Parameter und des Zell-Designs auf den Energie- und Stofftransport in PEM-Brennstoffzellen*, Dissertation, Universität Darmstadt (2003)
- [37] Mukerjee, S.; Srinivasan, S.; Soriaga, M. P.; McBreen, J.: *Role of structural and electronic properties of Pt and Pt alloys on electrocatalysis of oxygen reduction*, Journal of the Electrochemical Society, 142 (1995) 5, S. 1409–1422
- [38] Jacob, T.; Goddard, W. A.: *Adsorption of atomic H and O on the (111) surface of Pt₃Ni Alloys*, Journal of Physical Chemistry B, 108 (2004) 24, S. 8311–8323
- [39] Xu, Y.; Ruban, A. V.; Mavrikakis, M.: *Adsorption and dissociation of O₂ on Pt-Co and Pt-Fe alloys*, Journal of the American Chemical Society, 126 (2004) 14, S. 4717-4125
- [40] Pasteur, A. T.; St. Dixon-Warren, J.; King, D. A.: *Hydrogen dissoziation on Pt(111): Nonlinear power law in hydrogen induced restructuring*, Journal of Chemical Physics, 103 (1995) 6, S. 2251–2260
- [41] Christmann, K.: *Hydrogen adsorption at metal surfaces*, in *Electrocatalysis*, Lipkowski, J.; Ross, P. N. (Hrsg.), Wiley-VCH, New York, 1998, Kap. 1
- [42] Panchenko, A.; Koper, M. T. M.; Shubina, T. E.; Mitchell, S. J.; Roduner, E.: *Ab initio calculations of intermediates of oxygen reduction on low-index platinum surfaces*, Journal of the Electrochemical Society, 151 (2004) 12, S. A2016-A2027
- [43] van Hardeveld, R.; Hartog, F.: *The statistics of surface atoms and surface sites on metal crystals*, Surface Science, 15 (1969) 2, S. 189–230
- [44] Mukerjee, S.: *Particle size and structural effects in platinum electrocatalysis*, Journal of Applied Electrochemistry, 20 (1990) 4, S. 537–548
- [45] Stamenkovic, V.; Markovic, N. M.; Ross Jr. P. N.: *Structure-relationships in electrocatalysis: Oxygen reduction and hydrogen oxidation reactions on Pt(111) and Pt(100) in solutions containing chloride ions*, Journal of Electroanalytical Chemistry, 500 (2001) 1-2, S. 44–51

- [46] Igarashi, H.; Fujino, T.; Watanabe, M.: *Hydrogen electro-oxidation on platinum catalysts in the presence of trace carbon monoxide*, Journal of Electroanalytical Chemistry, 391 (1995) 1-2, S. 119–123
- [47] Li, Q.; He, R.; Gao, J.-A.; Jensen, J. O.; Bjerrum, N. J.: *The CO poisoning effect in PEMFCs operational at temperatures up to 200 °C*, Journal of the Electrochemical Society, 150 (2003) 12, S. A1599-A1605
- [48] Christoffersen, E.; Liu, P.; Ruban, A.; Skriver, H. L.; Norskov, J. K.: *Anode materials for low-temperature fuel cells: a density functional theory study*, Journal of Catalysis, 199 (2001) 1, S. 123–131
- [49] Antolini, E.: *Formation of carbon-supported PtM alloys for low temperature fuel cells: a review*, Materials Chemistry and Physics, 78 (2003) 3, S. 563–573
- [50] Adzic, R.: *Recent advances in the kinetics of oxygen reduction*, in *Electrocatalysis*, Lipkowski, J.; Ross, P. N. (Hrsg.), Wiley-VCH, New York, 1998, Kap. 5
- [51] Yeager, E.: *Electrocatalysts for O₂ reduction*, Electrochimica Acta, 29 (1984) 11, S. 1527–1537
- [52] Markovic, N. M.; Gasteiger, H. A.; Ross Jr. P. N.: *Oxygen reduction on platinum single crystal surfaces*, in *Oxygen Electrochemistry*, Adzic, R.; Anson, F. C.; Kinoshita, K. (Hrsg.), The Electrochemical Society Proceedings, 26 (1995) S. 13–23
- [53] Zinola, C. F.; Castro Luna, A. M.; Triaca, W. E.; Arvia, A. J.: *Electroreduction of molecular oxygen on preferentially oriented platinum electrodes in acid solution*, Journal of Applied Electrochemistry, 24 (1994) 2, S. 119–125
- [54] Zinola, C. F.; Triaca, W. E.; Arvia, A. J.: *Kinetics and mechanism of the oxygen electroreduction reaction on faceted platinum electrodes in trifluoromethanesulfonic acid solutions*, Journal of Applied Electrochemistry, 25 (1995) 8, S. 740–754
- [55] Markovic, N. M.; Gasteiger, H.; Ross, P. N.: *Kinetics of oxygen reduction on Pt(hkl) electrodes: implications for the crystallite size effect with supported Pt electrocatalysts*, Journal of the Electrochemical Society, 144 (1997) 5, S. 1591–1597
- [56] Grgur, B. N.; Markovic, N. M.; Ross, P. N.: *Temperature-dependent oxygen electrochemistry on platinum low-index single crystal surfaces in acid solutions*, Canadian Journal of Chemistry, 75 (1997) 11, S. 1465–1471
- [57] Markovic, N. M.; Gasteiger, H. A.; Ross Jr. P. N.: *Oxygen reduction on platinum low-index single-crystal surfaces in sulfuric acid solution: rotating ring-Pt(hkl) disk studies*, The Journal of Physical Chemistry, 99 (1995) 11, S. 3411–3415
- [58] Damjanovic, A.; Genshaw, M. A.; Bockris, O'M.: *The role of hydrogen peroxide in oxygen reduction at platinum in H₂SO₄ solution*, Journal of the Electrochemical Society, 114 (1967) 5, S. 466–472
- [59] Fischer, P.; Heitbaum, J.: *Mechanistic aspects of cathodic oxygen reduction*, Journal of Electroanalytical Chemistry, 112 (1980) 2, S. 231–238
- [60] Markovic, N. M.; Schmidt, T. J.; Stamenkovic, V.; Ross, P. N.: *Oxygen reduction reaction on Pt and Pt bimetallic surfaces: a selective review*, Fuel Cells, 1 (2001) 2, S. 105–116
- [61] Paulus, U. A.; Schmidt, T. J.; Gasteiger, H. A.; Behm, R. J.: *Oxygen reduction on a high-surface area Pt/Vulcan carbon catalyst: a thin film rotating ring-disk electrode study*, Journal of Electroanalytical Chemistry, 495 (2001) 2, S. 134–145

- [62] Inaba, M.; Yamada, H.; Tokunaga, J.; Tasaka, A.: *Effect of agglomeration of Pt/C catalyst on hydrogen peroxide formation*, Electrochemical and Solid-State Letters, 7 (2004) 12, S. A474-A476
- [63] Anastasijevic, N. A.; Vesovic, V.; Adzic, R. R.: *Determination of the kinetic parameters of the oxygen reduction reaction using the rotating ring-disk electrode: Part I. Theory*, Journal of Electroanalytical Chemistry, 229 (1987) 1-2, S. 305-316
- [64] Wroblowa, H. S.; Pan, Y. C.; Razumney, G.: *Electroreduction of oxygen: a new mechanistic criterion*, Journal of Electroanalytical Chemistry, 69 (1976) 2, S. 195-201
- [65] Toda, T.; Igarashi, H.; Uchida, H.; Watanabe, M.: *Enhancement of the electro-reduction of oxygen on Pt alloys with Fe, Ni, and Co*, Journal of the Electrochemical Society, 146 (1999) 10, S. 3750-3756
- [66] Hoare, J. P.: *On the reduction of oxygen at platinum-oxygen alloy diaphragm electrodes*, Electrochimica Acta, 20 (1975) 4, S. 267-272
- [67] Gland, J. L.; Sexton, B. A.; Fisher, G. B.: *Oxygen interactions with the Pt(111) surface*, Surface Science 95 (1980) 2-3, S. 587-602
- [68] Bauer, M.; Lei, C.; Read, K.; Tobey, R.; Gland, J.; Murnane, M. M.; Kapteyn, H. C.: *Direct observation of surface chemistry using ultrafast soft-X-ray pulses*, Physical Review Letters, 87 (2001) 2, S. 25501
- [69] Groß, A.; Eichler, A.; Hafner, J.; Mehl, M. J.; Papaconstantopoulos, D. A.: *Unified picture of the molecular adsorption process: O₂/Pt(111)*, Surface Science, 539 (2003) 1-3, S. L542-L548
- [70] A. Groß in *NIC Symposium 2004, Proceedings*, D. Wolf, G. Münster, M. Kremer (Hrsg.), NIC Series, 20 (2003) S. 51-60
- [71] Eichler, A.; Hafner, J.: *Molecular precursors in the dissociative adsorption of O₂ on Pt(111)*, Physical Review Letters, 79 (1997) 22, S. 4481-4484
- [72] Sidik, R. A.; Anderson, A. B.: *Density functional theory study of O₂ electro-reduction when bonded to a Pt dual site*, Journal of Electroanalytical Chemistry, 528 (2002) 1-2, S. 69-76
- [73] Vassilev, P.; Koper, M. T. M.; van Santen, R. A.: *Ab initio molecular dynamics of hydroxyl-water coadsorption on Rh(111)*, Chemical Physics Letters, 359 (2002) 3-4, S. 337-342
- [74] Michaelides, A.; Hu, P.: *A density functional theory study of hydroxyl and the intermediate in the water formation reaction on Pt*, Journal of Chemical Physics, 114 (2001) 1, S. 513-519
- [75] Anderson, A. B.; Albu, T. V.: *Catalytic effect of platinum on oxygen reduction. An ab initio model including electrode potential dependence*, Journal of the Electrochemical Society, 147 (2000) 11, S. 4229-4238
- [76] Yeager, E.: *Dioxygen electrocatalysis: mechanisms in relation to catalyst structure*, Journal of Molecular Catalysis, 38 (1986) 1-2, S. 5-25
- [77] Zecevic, S. K.; Wainright, J. S.; Litt, M. H.; Gojkovic, S. Lj.; Savinell, R. F.: *Kinetics of O₂ reduction on a Pt electrode covered with a thin film of solid polymer electrolyte*, Journal of the Electrochemical Society, 144 (1997) 9, S. 2973-2982

- [78] Pozio, A.; Silva, R. F.; Francesco, M. de; Giorgi, L.: *Nafion degradation in PEFCs from end plate iron contamination*, *Electrochimica Acta*, 48 (2003) 11, S. 1543–1549
- [79] Schiraldi, D. A.: *Perfluorinated polymer electrolyte membrane durability*, *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews*, 46 (2006), S. 315–327
- [80] Hübner, G.; Roduner, E.: *EPR investigation of HO radical initiated degradation reactions of sulfonated aromatics as model compounds for fuel cell proton conducting membranes*, *Journal of Materials Chemistry*, 9 (1999) S. 409–418
- [81] Yu, J.; Yi, B.; Xing, D.; Liu, F.; Shao, Z.; Fu, Y.; Zhang, H.: *Degradation mechanism of polystyrene sulfonic acid membrane and application of its composite membranes in fuel cells*, *Physical Chemistry, Chemical Physics* (2003) 5, S. 611–615
- [82] Escobedo, G.: *Enabling commercial PEM fuel cells with breakthrough lifetime improvements*, DOE Annual Merit Review, Arlington, Virginia, 16.-19. Mai 2006
- [83] Huang, C.; Tan, K. S.; Lin, J.; Tan, K. L.: *XRD and XPS analysis of the degradation of the polymer electrolyte in H₂-O₂ fuel cell*, *Chemical Physics Letters*, 371 (2003) 1-2, S. 80–85
- [84] Dicks, A. L.: *The role of carbon in fuel cells*, *Journal of Power Sources*, 156 (2006) 2, S. 128–141
- [85] Köhler, J.: *Carbons for fuel cells: Support for precious metal catalysts*, 17. PSI Elektrochemie-Symposium, Villigen, Schweiz, 11. September 2002
- [86] Auer, E.; Freund, A.; Pietsch, J.; Tacke, T.: *Carbons as supports for industrial precious metal catalysts*, *Applied Catalysis A: General*, 173 (1998) 2, S. 259–271
- [87] Kinoshita, K.: *Carbon, electrochemical and physicochemical properties*, Wiley&Sons, New York, 1988, S. 34ff
- [88] Uchida, M.; Fukuoka, Y.; Sugawara, Y.; Eda, N.; Ohta, A.: *Effects of microstructure of carbon support in the catalyst layer on the performance of polymer-electrolyte fuel cells*, *Journal of the Electrochemical Society*, 143 (1996) 7, S. 2245–2252
- [89] Heckman, F. A.; Harling, D. F.: Meeting of the American Chem. Soc. Division of Rubber Chemistry, 4.-7. Mai 1965
- [90] Rodriguez-Reinoso, F.: *The role of carbon materials on heterogeneous catalysis*, *Carbon*, 36 (1998) 3, S. 159–175
- [91] Bansal, R. C.; F. J. Vastola; P.; L. Walker, J. R.: *Influence of hydrogen chemisorption on the subsequent chemisorption of oxygen on activated carbon*, *Carbon*, 12 (1974) 3, S. 355–357
- [92] Ryu, Y.; Pyun, S.; Kim, C.; Shin, D.: *A study on the formation of surface functional groups during oxygen reduction on a platinum-dispersed carbon electrode in a 85 % H₃PO₄ solution at elevated temperature*, *Carbon*, 36 (1998) 3, S. 293–298
- [93] Kangasniemi, K. H.; Condit, D. A.; Jarvi, T. D.: *Characterization of vulcan electrochemically oxidized under simulated PEM fuel cell conditions*, *Journal of the Electrochemical Society*, 151 (2004) 4, S. E125-E132

- [94] Antolini, E.: *Formation, microstructural characteristics and stability of carbon supported platinum catalysts for low temperature fuel cells*, Journal of Materials Science, 38 (2003) 14, S. 2995–3005
- [95] Giordano, N.; Antonucci, P. L.; Passalacqua, E.; Pino, L.; Aricó, A. S.; Antonucci, V.; Alderucci, V.; Recupero, V.: *Effect of platinum particle size on the performance of PAFC O₂ reduction electrocatalysts*, International Journal of Hydrogen Energy, 19 (1994) 2, S. 165–168
- [96] Bett, J. A.; Kinoshita, K.; Stonehart, P.: *Crystallite growth of platinum dispersed on graphitized carbon black*, Journal of Catalysis, 35 (1974) 2, S. 307–316
- [97] Ehrburger, P.; Mahajan, O. P.; Walker, P. L.: *Carbon as a support for catalysts. I. Effect of surface heterogeneity of carbon on dispersion of platinum*, Journal of Catalysis, 43 (1976) 1-3, S. 61–67
- [98] Kinoshita, K.: *Carbon, electrochemical and physicochemical properties*, Wiley&Sons, New York, 1988, S. 44
- [99] Auer, E.: *Elektrokatalysator für Brennstoffzellen*, EP 1079452 (2000)
- [100] Kinoshita, K.: *Carbon, electrochemical and physicochemical properties*, Wiley&Sons, New York, 1988, S. 64
- [101] Pourbaix, M.: *Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions*, Nat. Assoc. of Corrosion Engineers, Houston, Texas, 1974, Kapitel IV, 17.1
- [102] Gruver, G. A.: *The corrosion of carbon black in phosphoric acid*, Journal of the Electrochemical Society, 125 (1978) 10, S. 1719–1720
- [103] Kinoshita, K.: *Carbon, electrochemical and physicochemical properties*, Wiley&Sons, New York, 1988, S. 316
- [104] Passalacqua, E.: *The influence of Pt on the electrooxidation behaviour of carbon in phosphoric acid*, Electrochimica Acta, 37 (1992) 15, S. 2725–2730
- [105] Stonehart, P.: *Carbon corrosion in fuel cells*, Progress in Batteries & Solar Cells, 5 (1984), S. 260–263
- [106] Kinoshita, K.: *Carbon, electrochemical and physicochemical properties*, Wiley&Sons, New York, 1988, S. 174, 178
- [107] Binder, H.; Köhling, A.; Richter, K.; Sandstede, G.: *Über die anodische Oxydation von Aktivkohlen in wässrigen Elektrolyten*, Electrochimica Acta, 9 (1964) 3, S. 255–274
- [108] Roen, L. M.; Paik, C. H.; Jarvi, T. D.: *Electrocatalytic corrosion of carbon support in PEMFC cathodes*, Electrochemical and Solid-State Letters, 7 (2004) 1, S. A19-A22
- [109] Stamenkovic, V.; Schmidt, T. J.; Ross, P. N.; Markovic, N. M.: *Surface composition effects in electrocatalysis: Kinetics of oxygen reduction on well-defined Pt₃Ni and Pt₃Co alloy surfaces*, Journal of Physical Chemistry B, 106 (2002) 46, S. 11970–11979
- [110] Will, F. G.: *Hydrogen adsorption on platinum single crystal electrodes. I. Isotherms and heats of adsorption*, Journal of the Electrochemical Society, 112 (1965) 4, S. 451–455
- [111] Peuckert, M.; Yoneda, T.; Dalla Betta, R. A.; Boudart, M.: *Oxygen reduction on small supported platinum particles*, Journal of the Electrochemical Society, 133 (1986) 5, S. 944–947

- [112] Beattie, P. D.; Basura, V. I.; Holdcrof, S.: *Temperature and pressure dependence of O₂ reduction at Pt/Nafion 117 and Pt/BAM 407 interfaces*, Journal of Electroanalytical Chemistry, 468 (1999) 2, S. 180–192
- [113] Stevens, D. A.; Dahn, J. R.: *Electrochemical characterization of the active surface in carbon-supported platinum electrocatalysts for PEM fuel cells*, Journal of the Electrochemical Society, 150 (2003) 6, S. A770-A775
- [114] Kinoshita, K.: *Carbon, electrochemical and physicochemical properties*, Wiley&Sons, New York, 1988, S. 307
- [115] Meng, S.; Xu, L. F.; Wang, E. G.; Gao, S.: *Vibrational recognition of hydrogen-bonded water networks on a metal surface*, Physical Review Letters, 89 (2002) 17, S. 176104
- [116] Ogasawara, H.; Brena, B.; Nordlund, D.; Nyberg, M.; Pelmenchikov, A.; Pettersson, L. G. M.; Nilsson, A.: *Structure and bonding of water on Pt(111)*, Physical Review Letters, 89 (2002) 27, S. 276102
- [117] Hamann, C. H.; Vielstich, W.: *Elektrochemie*, 3. Auflage, Wiley VCH, Weinheim, 1998, S. 120
- [118] Jerkiewicz, G.; Vatankhah, G.; Lessard, J.; Soriaga, M. P.; Park, Y.-S.: *Surface-oxide growth at platinum electrodes in aqueous H₂SO₄. Reexamination of its mechanism through combined cyclic-voltammetry, electrochemical quartz-crystal nanobalance, and Auger electron spectroscopy measurements*, Electrochimica Acta, 49 (2004) 9-10, S. 1451–1459
- [119] Hamman, C. H.; Vielstich, W.: *Elektrochemie*, 3. Aufl. Wiley-VCH, Weinheim, 1998, S. 115
- [120] Nagy, Z.; You, H.: *Application of surface X-ray scattering to electrochemistry problems*, Electrochimica Acta, 47 (2002) 19, S. 3037–3055
- [121] Conway, B. E.: *Electrochemical oxide film formation at noble metals as a surface-chemical process*, Progress in Surface Science, 49 (1995) 4, S. 331–452
- [122] You, H.; Chu, Y. S.; Lister, T. E.; Nagy, Z.; Ankudiniv, A. L.; Rehr, J. J.: *Resonance X-ray scattering from Pt(111) surfaces under water*, Physica B, 283 (2000) 1-3, S. 212–216
- [123] Chu, Y. S.; You, H.; Tanzer, J. A.; Lister, T. E.; Nagy, Z.: *Surface resonance X-ray scattering observation of core-electron binding-energy shifts of Pt(111)-surface atoms during electrochemical oxidation*, Physical Review Letters, 83 (1999) 3, S. 552–555
- [124] You, H.; Nagy, Z.: *Applications of synchrotron surface X-ray scattering studies of electrochemical interfaces*, MRS Bulletin, 24 (1999) S. 36–40
- [125] Tilak, B. V.; Conway, B. E.; Angerstein-Kozłowska, H.: *The real condition of oxidized Pt electrodes. Part III. Kinetic theory of formation and reduction of surface oxides*, Electroanalytical Chemistry, 48 (1973) 1, S. 1–23
- [126] Antolini, E.; Salgado, J. R. C.; Giz, M. J.; Gonzalez, E. R.: *Effects of geometric and electronic factors on ORR activity of carbon supported Pt-Co electrocatalysts in PEM fuel cells*, International Journal of Hydrogen Energy, 30 (2005) 11, S. 1213–1220
- [127] Baldwin, R.; Pham, M.; Leonida, A.; McElroy, J.; Nalette, T.: *Hydrogen-oxidation proton-exchange membrane fuel cells and electrolyzers*, Journal of Power Sources, 29 (1990) 3-4, S. 399–412

- [128] Hicks, M.: *MEA durability under accelerated testing*, Fuel Cells Durability Conference, Washington D. C. 8.-9. Dezember 2005
- [129] Metrohm Application Bulletin Nr. 82/3 d: *Bestimmung von Fluorid mit der ionenselektiven Elektrode*, Stand 09/2006
- [130] Inaba, M.; Uno, M.; Maruyama, J.; Tasaka, A.; Katakura, K.; Ogumi, Z.: *Hydrogen oxidation on partially immersed Nafion-coated electrodes*, Journal of Electroanalytical Chemistry, 417 (1996) 1-2, S. 105–1011
- [131] Willsau, J.; Heitbaum, J.: *The influence of Pt-activation on the corrosion of carbon in gas diffusion electrodes - a DEMS study*, Journal of Electroanalytical Chemistry, 161 (1984) 1, S. 93–101
- [132] Schmidt, S.: *Entwicklung von Zweikomponentenverfahren für die nichtdispersive IR-Spektroskopie (NDIR) mit Hilfe von chemometrischen Methoden*, Dissertation, Universität Duisburg-Essen (2003)
- [133] Yu, J.; Matura, T.; Yoshikawa, Y.; Islam, M. N.; Hori, M.: *In situ analysis of performance degradation of a PEMFC under nonsaturated humidification*, Electrochemical and Solid-State Letters, 8 (2005) 3, S. A156-A158
- [134] Borup, R.: *PEM Fuel Cell Durability* in DOE Hydrogen Program, FY 2004 Progress Report, S. 579
- [135] 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*, Journal of Power Sources, 106 (2002) 1-2, S. 295–303
- [136] 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 cell: A mechanistic investigation*, Journal of the Electrochemical Society, 152 (2005) 11, S. A2256-A2271
- [137] St-Pierre, J.; Wilkinson, D. P.; Knights, S.; Bos, M. L.: *Relationship between water management, contamination, and lifetime degradation in PEFC*, Journal of New Materials for Electrochemical Systems, 3 (2000), S. 99–106
- [138] Rheume, J. M.; Müller, B.; Schulze, M.: *XPS analysis of carbon-supported platinum electrodes and characterization of CO oxidation on PEM fuel cell anodes by electrochemical half cell methods*, Journal of Power Sources, 76 (1998) 1, S. 60–68
- [139] Hausinterne Berechnungen, DaimlerChrysler AG, RBP/FM (2005)
- [140] Panchenko, A.; Dilger, H.; Kerres, J. A.; Hein, M.; Ullrich, A.; Kaz, T.; Roduner, E.: *In-situ spin trap electron paramagnetic resonance study of fuel cell processes*, Physical Chemistry, Chemical Physics, 6 (2004), S. 2891–2894
- [141] Wang, H.; Capuano, G. A.: *Behaviour of Raipore radiation-grafted polymer membranes in H₂/O₂ fuel cells*, Journal of the Electrochemical Society, 145 (1998) 3, S. 780–784
- [142] Scherer, G. G.: *Polymer membranes for fuel cells*, Berichte der Bunsen-Gesellschaft, 94 (1990), S. 1008–1014
- [143] Kuehn, C.; Leder, F.; Jasinski, R.; Gaunt, K.: *The Electrolytic Synthesis of Hydrogen Peroxide in a Dual Membrane Cell*, Journal of the Electrochemical Society, 130 (1983) 5, S. 1117–1118

- [144] Thomas, S. C.; Ren, X.; Gottesfeld, S.; Zelenay, P.: *Direct methanol fuel cells: progress in cell performance and cathode research*, *Electrochimica Acta*, 47 (2002) 22-23, S. 3741-3748
- [145] Reiser, C. A.; Bregoli, L.; Patterson, T. W.; Yi, S. Y.; Yang, J. D.; Perry, M. L.; Jarvi, T. D.: *A reverse-current decay mechanism for fuel cells*, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 8 (2005) 6, S. A273-A276
- [146] Mitsuda, K.; Murahashi, T.: *Air and fuel starvation of phosphoric acid fuel cells: a study using a single cell with multi-reference electrodes*, *Journal of Applied Electrochemistry*, 21 (1991) 6, S. 524–530
- [147] Meyers, J. P.; Darling, R. M.: *Model of carbon corrosion in PEM fuel cells*, *Journal of the Electrochemical Society*, 153 (2006) 8, S. A1432-A1442
- [148] Mitsuda, K.; Murahashi, T.: *Polarization study of a fuel cell with four reference electrodes*, *Journal of the Electrochemical Society*, 137 (1990) 10, S. 3079–3085
- [149] Yang, D.; Steinbugler, M. M.; Sawyer, R. D.; VanDine, L. L.; Reiser, C. A.: *Procedure für starting up a fuel cell system having an anode exhaust recycle loop*, US 2003/0129462 A1 (2003)
- [150] Yu, P. T.; Kocha, S.; Paine, L.; Gu, W.; Wagner, F. T. (2004): *The effects of air purge on the degradation of PEM fuel cells during startup and shutdown procedures*, AIChE Annual Meeting, New Orleans, LA, 25.-29. April 2004
- [151] Yu, P. T.; Gu, W.; Makharia, R.; Wagner, F. T.; Gasteiger, H. A. (2006): *The impact of carbon stability on PEM fuel cell startup and shutdown voltage degradation*, *Electrochemical Society Transactions Vol. 3 (1)*, PEM Fuel Cell 6 (2006) S. 797
- [152] Perry, M. L.; Patterson, T. W.; Reiser, C. A. (2006): *System strategies to mitigate carbon corrosion in fuel cells*, *Electrochemical Society Transactions Vol. 3 (1)*, PEM Fuel Cell 6 (2006) S. 783
- [153] Taniguchi, A.; Akita, T.; Yasuda, K. u. a.: *Analysis of electrocatalyst degradation in PEMFC caused by cell reversal during fuel starvation*, *Journal of Power Sources*, 130 (2004) 1-2, S. 42–49
- [154] Kinoshita, K.; Bett, J. A.: *Electrochemical oxidation of carbon black in concentrated phosphoric acid at 135 °C*, *Carbon*, 11 (1973) 3, S. 237–247
- [155] Kiho, M.; Matsunaga, K.; Morikawa, S.; Kato, O.: *Influence of metal impurities on carbon corrosion in PAFC*, *Electrochemistry*, 69 (2001) 8, S. 580–586
- [156] Wei, Z.; Guo, H.; Tang, Z.: *Heat treatment of carbon-based powders carrying platinum alloy catalysts for oxygen reduction: influence on corrosion resistance an particle size*, *Journal of Power Sources*, 62 (1996) 2, S. 233–236
- [157] Stevens, D. A.; Dahn, J. R.: *Thermal degradation of the support in carbon-supported platinum electrocatalysts for PEM fuel cells*, *Carbon*, 43 (2005) 1, S. 179–188
- [158] Kinoshita, K.: *Carbon, electrochemical and physicochemical properties*, Wiley&Sons, New York, 1988, S. 368
- [159] Kinoshita, K.: *Carbon, electrochemical and physicochemical properties*, Wiley&Sons, New York, 1988, S. 362
- [160] Chaparro, A. M.; Mueller, N.; Atienza, C.; Daza, L.: *Study of electrochemical instabilities of PEMFC electrodes in aqueous solution by means of membrane inlet mass spectroscopy*, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 591 (2006) 1, S. 69–73

- [161] van den Brink, F.; Barendrecht, E.; Visscher, W.: *Hydrogen peroxide as an intermediate in electrocatalytic reduction of oxygen. A new method for the determination of rate constants*, Journal of the Electrochemical Society, 127 (1980) 9, S. 2003–2006
- [162] Wolf, H.; Landsberg, R.: *Über die Aufnahme von Ladekurven an spektralreinem paraffiniertem Graphit*, Journal of Electroanalytical Chemistry, 29 (1971) 2, S. 255–260
- [163] Kinoshita, K.: *Carbon, electrochemical and physicochemical properties*, Wiley&Sons, New York, 1988, S. 333
- [164] Li, G.; Pickup, P. G.: *Ionic conductivity of PEMFC electrodes: Effect of Nafion loading*, Journal of the Electrochemical Society, 150 (2003) 11, S. C745-C752
- [165] Kinoshita, K.; Routsis, K.; Bett, J. A. S.: *Changes in the morphology of platinum agglomerates during sintering*, Electrochimica Acta, 18 (1973)12, S. 953–961
- [166] Paliteiro, C.; Pereira, M. L.; Jorge, A. M.: *Oxygen reduction on platinum electrodes coated with nafion*, Portugaliae Electrochimica Acta, 9 (1991) S. 507–523
- [167] Thomas, J. M.; Walker, Jr. P. L.: *Mobility of metal particles on a graphite substrate*, The Journal of Chemical Physics. 41 (1964) 2, S. 587–588
- [168] Chu, Y. F.; Ruckenstein, E.: *Behaviour of platinum crytallites on carbon substrates*, Surface Science, 67 (1977) 2, S. 517–540
- [169] Gruver, G. A.; Pascoe, R. F.; Kunz, H. R.: *Surface area loss of platinum supported on carbon in phosphoric acid electrolyte*, Journal of the Electrochemical Society, 127 (1980) 6, S. 1219–1224
- [170] Olender, H.; O'Grady, W. E.; Isaacs, H. S.; Srinivasan, S.; Tseung, A. C. C.: *Electrochemical methods for the in situ regeneration of active surface area of aged fuel cell type electrodes*, Journal of Applied Electrochemistry 12 (1982) 2, S. 135–145
- [171] Blurton, K. F.; Kunz, H. R.; Rutt, D. R.: *Surface area loss of platinum supported on graphite*, Electrochimica Acta, 23 (1978) 3, S. 183–190
- [172] Wilson, M. S.; Garzon, F. H.; Sickafus, K. E.; Gottesfeld, S.: *Surface area loss of supported platinum in polymer electrolyte fuel cells*, Journal of the Electrochemical Society, 140 (1993) 10, S. 2872–2877
- [173] Bett, J. A.; Kinoshita, K.; Stonehart, P.: *Crystallite growth of platinum dispersed on graphitized carbon black. II: Effect of liquid environment*, Journal of Catalysis, 41 (1976) 1, S. 124–133
- [174] Stonehart, P.; Zucks, P. A.: *Sintering and recrystallization of small metal particles. Loss of surface area by platinum-black fuel-cell electrocatalysts*, Electrochimica Acta, 17 (1972) 12, S. 2333–2351
- [175] Darling, R. M.; Meyers, J. P.: *Kinetik model of platinum dissolution in PEMFCs*, Journal of the Electrochemical Society, 150 (2003) 11, S. A1523-A1527
- [176] Rand, D. A.; Woods, R.: *A study of the dissolution of platinum, palladium, rhodium and gold electrodes in 1 M sulphuric acid by cyclic voltammetry*, Journal of Electroanalytical Chemistry, 35 (1972) 1, S. 209–218
- [177] Bindra, P.; Clouser, S. J.; Yeager, E.: *Platinum dissolution in concentrated phosphoric acid*, Journal of the Electrochemical Society, 126 (1979) 9, S. 1631–1632

- [178] Johnson, D. C.; Napp, D. T. Bruckenstein S.: *A ring-disc electrode study of the current/potential behaviour of platinum in 1.0 M sulphuric acid and 0.1 M perchloric acid*, *Electrochimica Acta*, 15 (1970) 9, S. 1493–1509
- [179] Honji, A.; Mori, T.; Tamura, K.; Hishinuma, Y.: *Agglomeration of platinum particles supported on carbon in phosphoric acid*, *Journal of the Electrochemical Society*, 135 (1988) 2, S. 355–359
- [180] Kinoshita, K.; Lundquist, J. T.; Stonehart, P.: *Potential cycling effects on platinum electrocatalyst surfaces*, *Electroanalytical Chemistry*, 48 (1973) 2, S. 157–166
- [181] General Motors, DOE-Projektantrag DE-PS36-06GO96017, Anhang D, 24.01.2006
- [182] Bard, A. J.; Faulkner, L. R.: *Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications*, Wiley & Sons, New York, 1980, S. 495
- [183] Alderucci, V.; Recupero, V.; Passalacqua, E.; Di Leondardo, R.; Laganà, M.; Giordano, N.: *Influence of the operating conditions and of the ageing upon the electrochemical performance of a phosphoric acid fuel cell*, *Journal of Power Sources*, 42 (1993) 3, S. 365–376
- [184] Pourbaix, M.: *Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions*, Nat. Assoc. of Corrosion Engineers, Houston, Texas, 1974, Kapitel IV, 13.6
- [185] Paulus, U. A.; Wokaun, A.; Scherer, G. G.; Schmidt, T. J.; Stamenkovic, V.; Radmilovic, V.; Markovic, N. M.; Ross, P. N.: *Oxygen reduction on carbon-supported Pt-Ni and Pt-Co alloy catalysts*, *Journal of Physical Chemistry B*, 106 (2002) 16, S. 4181–4191
- [186] Maaß, S.; Finsterwalder, F.: *Verfahren zum Betreiben eines Brennstoffzellenstapels*, DE 102004057140 A1 (2006)
- [187] Toda, T.; Igarashi, H.; Watanabe, M.: *Enhancement of the electrocatalytic O₂ reduction on Pt-Fe alloys*, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 460 (1999) 1-2, S. 258–262
- [188] Toda, T.; Igarashi, H.; Watanabe, M.: *Role of electronic property of Pt and Pt alloys on electrocatalytic reduction of oxygen*, *Journal of the Electrochemical Society*, 145 (1998) 12, S. 4185–4188
- [189] Wan, L.-J.; Moriyama, T.; Ito, M.; Uchida, H.; Watanabe, M.: *In situ STM imaging of surface dissolution and rearrangement of a Pt-Fe alloy electrocatalyst in electrolyte solution*, *Chemical Communications* (2002), S. 58–59
- [190] Mukerjee, S.; Srinivasan, S.: *Enhanced electrocatalysis of oxygen reduction on platinum alloys in proton exchange membrane fuel cells*, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 357 (1993) 1-2, S. 201–224
- [191] Beard, B. C.; Ross Jr. P. N.: *The structure and activity of Pt-Co alloys as oxygen reduction electrocatalysts*, *Journal of the Electrochemical Society*, 137 (1990) 11, S. 3368–3374
- [192] Watanabe, M.; Tsurumi, K.; Mizukami, T.; Nakamura, T.; Stonehart, P.: *Activity and stability of ordered and disordered Co-Pt alloys for phosphoric acid fuel cells*, *Journal of the Electrochemical Society*, 141 (1994) 10, S. 2659–2668
- [193] Glass, J. T.; Cahen, Jr. G. L.; Stoner, G. E.: *The effect of metallurgical variables on the electrochemical properties of PtCr alloys*, *Journal of the Electrochemical Society*, 134 (1987) 1, S. 58–65

- [194] Roh, W.; Cho, J.; Kim, H.: *Characterization of Pt-Cu-Fe ternary electrocatalysts supported on carbon black*, Journal of Applied Electrochemistry, 26 (1996) 6, S. 623–630
- [195] Xiong, L.; Kannan, A. M.; Manthiram, A.: *Pt-M (M = Fe, Co, Ni and Cu) electrocatalysts synthesized by an aqueous route for proton exchange membrane fuel cells*, Electrochemistry Communications, 4 (2002) 11, S. 898–903
- [196] Yu, P.; Pemberton, M.; Plasse, P.: *PtCo/C cathode catalyst for improved durability in PEMFCs*, Journal of Power Sources, 144 (2005) 1, S. 11–20
- [197] Bonakdarpour, A.; Wenzel, J.; Stevens, D. A.; Sheng, S.; Menchesky, T. L.; Löbel, R. et al.: *Studies of transition metal dissolution from combinatorially sputtered, nanostructured Pt_{1-x}M_x (M = Fe, Ni; 0 < x < 1) electrocatalysts for PEM fuel cells*, Journal of the Electrochemical Society, 152 (2005) 1, S. A61-A72
- [198] Colon-Mercado, H. R.; Popov, B. N.: *Stability of platinum based alloy cathode catalysts in PEM fuel cells*, Journal of Power Sources, 155 (2006) 2, S. 253–263
- [199] Okada, T.; Ayato, Y.; Yuasa, M.; Sekine, I.: *The effect of impurity cations on the transport characteristic of perfluorosulfonated ionomer membranes*, Journal of Physical Chemistry B, 103 (1999) 17, S. 3315–3322
- [200] Roques, J.; Anderson, A. B.: *Cobalt concentration effect on Pt_{1-x}Co_x on the reversible potential for forming OH_{ads} from H₂O_{ads} in acid solution*, Surface Science, 581 (2005) 2-3, S. 105–117
- [201] Ruban, A. V.; Skriver, H. L.; Norskov, J. K.: *Surface segregation energies in transition metal alloys*, Physical Review B, 59 (1999) 24, S. 15990–16000
- [202] Gauthier, Y.; Baudoing-Savois, R.; Bugnard, J. M.: *Influence of the transition metal and of order on the composition profile of Pt₈₀M₂₀(111) (M = Ni, Co, Fe) alloy surfaces: LEED study of Pt₈₀Co₂₀(111)*, Surface Science, 276 (1992) 1-3, S. 1–11
- [203] Pourbaix, M.: *Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solution*, Nat. Assoc. of Corrosion Engineers, Houston, Texas, 1974, Kapitel IV, 10.1ff
- [204] Maaß, S.; Finsterwalder, F.: *Status and Development Needs of Automotive Fuel Cell Catalysts*, 2. O2RedNet-Workshop, Ulm, 6.-7. April 2006

