

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, Natriumborhydrid). 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-