
1 Einleitung und Motivation

Die nur endliche Verfügbarkeit von fossilen Energieträgern wie Erdgas und Erdöl kann zu zukünftigen Versorgungsengpässen dieser Ressourcen führen. Als Resultat einer hiermit einhergehenden nur unzureichenden Deckung des Energiebedarfs wären massiv steigende Energiepreise zu erwarten. Diese Problematik ist gerade im Bereich der Mobilität, die eine starke Abhängigkeit von fossilen Brennstoffen aufweist, sehr ausgeprägt. Auch die zunehmende Belastung des Klimas durch die Emission von Klimagasen, wie z.B. CO₂, die während der Umsetzung fossiler Brennstoffe freigesetzt werden, verlangt nach schadstoffarmen Alternativen.

Um diesen Anforderungen gerecht zu werden, ist in den vergangenen Jahren die Entwicklung alternativer und effizienter Energiewandler stark vorangetrieben worden. Die Brennstoffzellentechnologie ist in diesem Zusammenhang eine potentielle Schlüsseltechnologie, da sie einen vergleichbar hohen Wirkungsgrad aufweist und unter Wasserstoffbetrieb keine klima- oder gesundheitsschädlichen Abgase erzeugt. Auch wenn Wasserstoff keine natürlich vorkommende Ressource ist, so kann er doch aus anderen Stoffen unter Aufwendung von Energie, wie z.B. bei der Elektrolyse von Wasser, oder aber auch aus anderen Brennstoffen, wie etwa Erdgas, gewonnen werden. Zieht man die im Ausgangsprodukt (z.B. Erdgas) gespeicherte und die für die Herstellung von Wasserstoff benötigte Energiemenge in Betracht, unterschreitet die im Wasserstoff gespeicherte Energie diesen Betrag. Folglich ist die Wasserstoffherstellung mit einem Energieverlust verbunden. Allerdings ist Wasserstoff im Gegensatz zu fossilen Energieträgern auch in nahezu unbegrenzter Menge zur Verfügung stehender Brennstoff. Sofern Wasserstoff aus regenerativen Energien oder aber als Nebenprodukt der chemischen Industrie gewonnen wird, kann er als klimaneutraler Energieträger angesehen werden.

Aufgrund ihrer Eigenschaften als effizienter und emissionsarmer Energiewandler ist die Brennstoffzelle von großem Interesse für Anwendungen als Antriebsstrang in Brennstoffzellenfahrzeugen und kann zukünftig einen wichtigen Beitrag zu einer nachhaltigen Sicherung der Mobilität liefern. Mittlerweile sind bereits Kleinstserien von Brennstoffzellenfahrzeugen in Feldversuchen im Einsatz. Dennoch gibt es bis zu einer kommerziellen Einführung der Brennstoffzellentechnologie als gleichwertige bzw. bessere Alternative zum Verbrennungsmotor noch verschiedene technisch anspruchsvolle Hürden zu überwinden. Auch wenn in den vergangenen Jahren große Fortschritte in Bereichen wie Leistung und Kosten erzielt wurden, ist die schlechte Langzeitstabilität

weiterhin eines der Hauptprobleme, das gelöst werden muss. So wurde bereits 2003 in einem Bericht des *U.S. Department of Energy* eine Lebensdauer von mindestens 5000 Stunden für Brennstoffzellen in automobilen Anwendungen als kritische Größe für eine kommerzielle Nutzung dieser Technologie genannt [1].

Die Konzeption langzeitstabiler Brennstoffzellen setzt ein detailliertes Verständnis der auftretenden Degradationsmechanismen und deren Auswirkungen auf die Zelleistung und die Elektrodenstruktur voraus. Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, durch die Kombination von *globalen* Methoden zur elektrischen und elektrochemischen Charakterisierung mit einer *lokalen* strukturellen Charakterisierung im Elektronenmikroskop die grundlegenden Degradationsmechanismen und deren Auswirkung auf die Zelleistung zu identifizieren.

Hinsichtlich der elektronenmikroskopischen Methoden steht hierfür ein spezielles Verfahren der Probenpräparation zur Verfügung, bei dem Ultradünnschnitte der Membran-Elektroden-Einheit (*engl.* Membrane-Electrode-Assembly, MEA) angefertigt werden können. So ist es möglich auch im Transmissionselektronenmikroskop komplette Querschnitte der MEA zu untersuchen, was eine Charakterisierung der Mikro- und Nanostruktur von Elektroden und Membran ermöglicht.

Als weiteres Ziel dieser Arbeit soll ermittelt werden, welchen Einfluss modifizierte, oxidationsbeständige Kohlenstoffträgermaterialien auf die Langzeitstabilität der MEA haben. In diesem Zusammenhang ist auch die Verwendung alternativer Trägermaterialien wie etwa Antimon dotiertem Zinnoxid von großem Interesse und Gegenstand der Untersuchungen.

Es ist bekannt, dass die Betriebsbedingungen einen erheblichen Einfluss auf die Zellalterung und die auftretenden Degradationsmechanismen haben. Teile dieser Arbeit sind in Zusammenarbeit mit der Daimler AG entstanden, die seit 2003 eine Flotte von weltweit ungefähr 100 Fahrzeugen im Feldversuch betreibt. Somit sollte sichergestellt werden, dass die durchgeführten Untersuchungen realen oder von realen Belastungsprofilen abgeleiteten Bedingungen entsprechen. Die Alterungstests fanden an für Brennstoffzellenfahrzeuge typischen MEAs statt und wurden teilweise auch im Brennstoffzellenfahrzeug unter der Simulation automobiler Fahrzyklen durchgeführt.

2 Grundlagen

Brennstoffzellen sind elektrochemische Bauteile, die chemisch gespeicherte Energie direkt in elektrische Energie umwandeln. Der Wirkungsgrad von Verbrennungskraftmaschinen ist durch den Carnot-Wirkungsgrad (η_{Carnot} , siehe Gleichung 2.1) begrenzt, der von der oberen Systemtemperatur (T_{warm}) und der unteren Systemtemperatur bzw. der Umgebungstemperatur (T_{kalt}) limitiert wird.

$$\eta_{Carnot} = 1 - \frac{T_{kalt}}{T_{warm}} \quad (2.1)$$

In Abbildung 2.1 sind der Carnot-Wirkungsgrad und der ideale Wirkungsgrad einer Brennstoffzelle in Abhängigkeit der Temperatur dargestellt [2]. Es ist zu erkennen, dass die Brennstoffzelle im Gegensatz zur Verbrennungskraftmaschine bei niedrigen Temperaturen im Bereich von 100 °C eine hohe Effizienz von theoretisch bis zu 90 % aufweist. Auch wenn in der Praxis nur ein tatsächlicher Wirkungsgrad von 40 % bis 60 % erreicht wird, liegt dieser Wert deutlich über dem realen Wirkungsgrad von Verbrennungsmotoren.

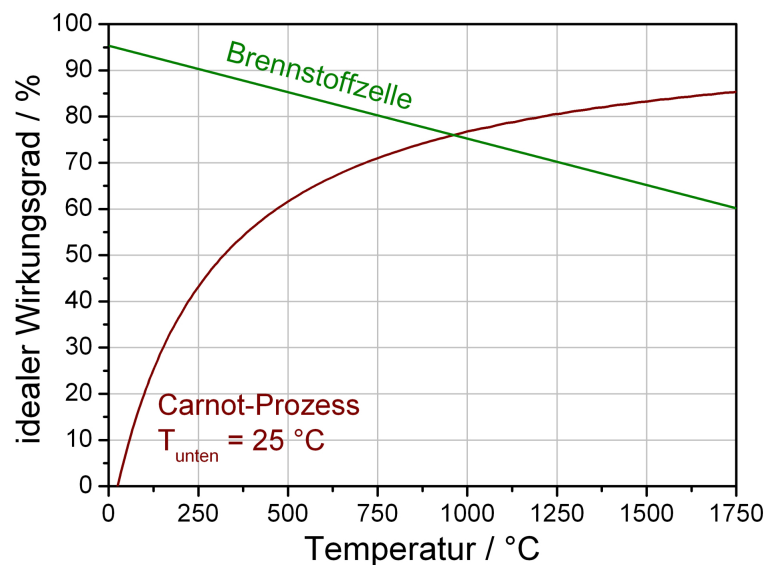


Abbildung 2.1.: Vergleich des Carnot-Wirkungsgrads mit dem idealen Wirkungsgrad einer Brennstoffzelle [2]

Bei der Brennstoffzelle laufen analog zur galvanischen Zelle Oxidationsreaktion und Reduktionsreaktion einer Redoxreaktion in räumlich getrennten Halbzellen ab. Die Halbzellen bzw. Elektroden, an denen die Halbzellenreaktionen stattfinden, sind durch eine elektrolytische Trennschicht separiert. Je nach verwendetem Elektrolyten werden verschiedene Brennstoffzellentypen unterschieden (Tabelle 2.1). Auch der Temperaturbereich, in dem die verschiedenen Brennstoffzellentypen betrieben werden, variiert von 80 °C für sogenannte Niedertemperatur-Brennstoffzellen bis zu 1000 °C für Hochtemperatur-Brennstoffzellen.

Tabelle 2.1.: Übersicht Brennstoffzellentypen [2, 3]

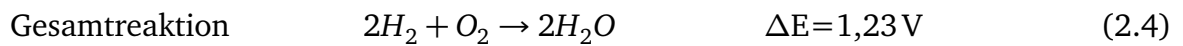
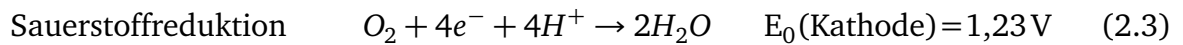
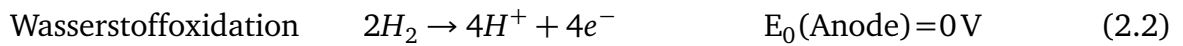
Typ	Elektrolyt	Ionischer Ladungsträger	Betriebs-temperatur (°C)
<i>AFC</i> , alkalische Brennstoffzelle	Kalilauge	OH^-	~ 80
<i>PEMFC</i> , Polymerelektrolyt-Membranbrennstoffzelle	sulfonierte Polymermembran	H^+	~ 80
<i>PAFC</i> , phosphorsaure Brennstoffzelle	Phosphorsäure	H^+	150 - 200
<i>MOFC</i> , Schmelzcarbonat-Brennstoffzelle	Salzschmelze von Carbonaten	CO_3^{2-}	600 - 700
<i>SOFC</i> , Festoxid-Brennstoffzelle	Festoxid-Keramik	O^{2-}	600 - 1000

Während Hochtemperatur-Brennstoffzellen wie die Schmelzcarbonat-Brennstoffzelle (*engl.* Molten Carbonate Fuel Cell, MOFC) und die Festoxidbrennstoffzelle (*engl.* Solid Oxide Fuel Cell, SOFC) eher von Interesse für stationäre Anwendungen sind, eignen sich Niedertemperatur-Brennstoffzellen aufgrund der geringen Betriebstemperatur auch für mobile Anwendungen. Bei den Niedertemperatur-Brennstoffzellen verwendet die Polymerelektrolyt-Membranbrennstoffzelle (*engl.* Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell, PEMFC) im Gegensatz zu der alkalischen Brennstoffzelle (*engl.* Alkaline Fuel Cell, AFC) und der phosphorsauren Brennstoffzelle (*engl.* Phosphoric Acid Fuel Cell, PAFC) einen Festkörper als elektrolytische Trennschicht, was den Vorteil hat, dass der Elektrolyt nicht zurückgehalten werden muss¹.

Die PEMFC hat sich in den vergangenen Jahren als Konzept eines alternativen Antriebs in der Automobilindustrie etabliert. Da sich die vorliegende Arbeit mit den Anforderungen an die Brennstoffzellentechnologie im Rahmen automobiler Anwendungen

¹ Bei der PAFC ist der flüssige Elektrolyt Phosphorsäure durch Kapillarwirkung in einer faserartigen Siliziumcarbidmatrix eingelagert. Hierbei kann nach längerer Betriebsdauer Säure aus der Matrix verloren gehen [3].

beschäftigt, wird im Folgenden auch nur die PEMFC behandelt. Die unter Wasserstoff/Sauerstoff Betrieb vorliegenden Halbzellenreaktionen sowie die Gesamtreaktion sind im Folgenden dargestellt:



Die Differenz der Normalpotentiale (E_0 , elektromotorische Kraft der entsprechenden Standard-Elektrode gegen die Normal-Wasserstoffelektrode) beider Halbzellen ergibt die elektromotorische Kraft der Gesamtreaktion $\Delta E=1,23V$. Allerdings liegt die reale Zellspannung einer Brennstoffzelle unterhalb der theoretisch ermittelten elektromotorischen Kraft, da verschiedene irreversible Prozesse (siehe Kapitel 2.2) zu Verlusten in der Zellspannung führen. Typische Zellspannungen im Brennstoffzellenbetrieb liegen zwischen 0,5 bis 0,8V. Da allerdings für die Anwendung als elektrischer Antrieb im Brennstoffzellenfahrzeug eine weitaus größere Spannung nötig ist, werden mehrere Zellen in Reihe geschaltet. Diese Einheit aus in Reihe geschalteten Zellen wird als Stack bezeichnet.

2.1 Aufbau einer Polymerelektrolyt-Membranbrennstoffzelle

Im Fall der PEMFC sind die Elektroden, an denen die Halbzellenreaktionen stattfinden, durch eine protonenleitende Polymermembran getrennt. Diese mit den Elektroden

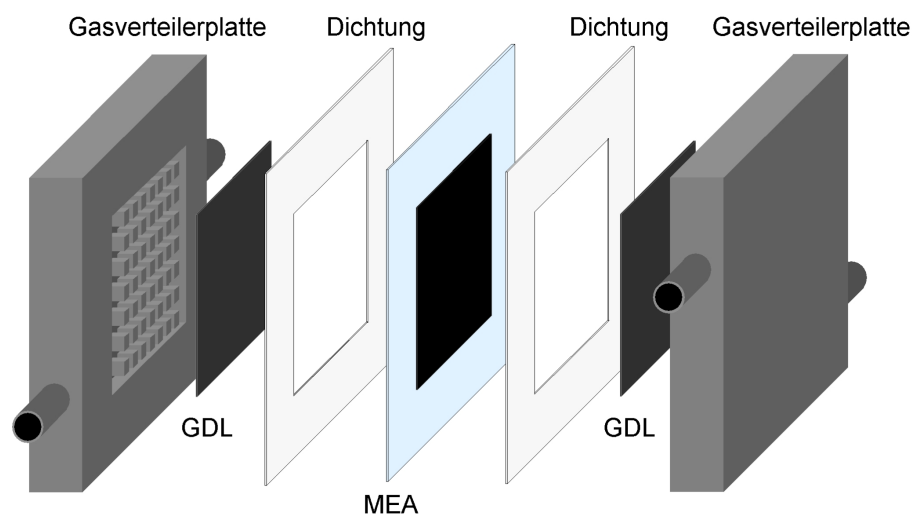


Abbildung 2.2.: Aufbau einer Brennstoffzelle

beschichtete Polymermembran wird als Membran-Elektroden-Einheit (*engl.* Membrane-Electrode-Assembly, MEA) bezeichnet und bildet den elektrochemisch aktiven Kern der PEMFC. Symmetrisch um die MEA sind die Gasverteilerplatten sowie Gasdiffusionsschichten (*engl.* Gas Diffusion Layer, GDL) und Dichtungen angeordnet (Abbildung 2.2). Über die aus Graphit oder Metall gefertigten Gasverteilerplatten erfolgen die elektrische Kontaktierung und die Zufuhr der Reaktanden. Die GDLs sind aus mit Teflon[®] hydrophobisierten Kohlenstofffasern gefertigt wie z.B. Kohlenstoffpapier oder Kohlenstoffgewebe. Durch die gute Porosität der GDL soll eine homogene Gasverteilung der Reaktanden erreicht werden. Eine weitere Aufgabe der GDL ist der Abtransport vom Reaktionsprodukt Wasser, was entscheidend für die Leistung der Zelle ist. Durch die häufig aus Teflon[®] gefertigten Dichtungen soll sichergestellt werden, dass es in der Zelle nicht zu einem direkten Kontakt zwischen den Reaktionsgasen Wasserstoff und Sauerstoff kommt². Zusätzlich dienen die Dichtungen der elektrischen Isolierung von Anode und Kathode.

Anode und Kathode sind über einen äußeren Stromkreis elektrisch leitend miteinander verbunden. Die an der Redoxreaktion beteiligten Elektronen fließen über den äußeren Stromkreis von der Anode zur Kathode und können hierbei einen elektrischen Verbraucher antreiben. Die während der Wasserstoffoxidation entstandenen Protonen können durch die protonenleitende Polymermembran von der Anode zur Kathode migrieren und reagieren dort mit den reduzierten Sauerstoffionen zu Wasser (Abbildung 2.3).

2.1.1 Die Membran-Elektroden-Einheit (MEA)

Die Elektroden der Membran-Elektroden-Einheit bestehen aus einer porösen Katalysatorschicht. An der Anode erfolgt die Wasserstoffoxidation, während an der Kathode die Sauerstoffreduktion stattfindet. Die protonenleitende Polymermembran zwischen den Elektroden ist der Elektrolyt.

Der Polymerelektrolyt

Für den Polymerelektrolyten, aus dem die Membran besteht, wird sulfoniertes Polytetrafluorethylen (PTFE) verwendet, das neben einer guten protonischen Leitfähigkeit auch eine gute mechanische Stabilität und eine hohe chemische Widerstandsfähigkeit aufweist. Aufgrund der guten mechanischen Stabilität ist es möglich dünne Membran-

² Bei einem direkten Kontakt der Reaktionsgase kommt es zu einem starken Spannungsabfall, da Oxidations- und Reduktionsreaktion nicht mehr in räumlich getrennten Halbzellen ablaufen. Darüber hinaus kann sich eine explosionsfähige Mischung bilden.

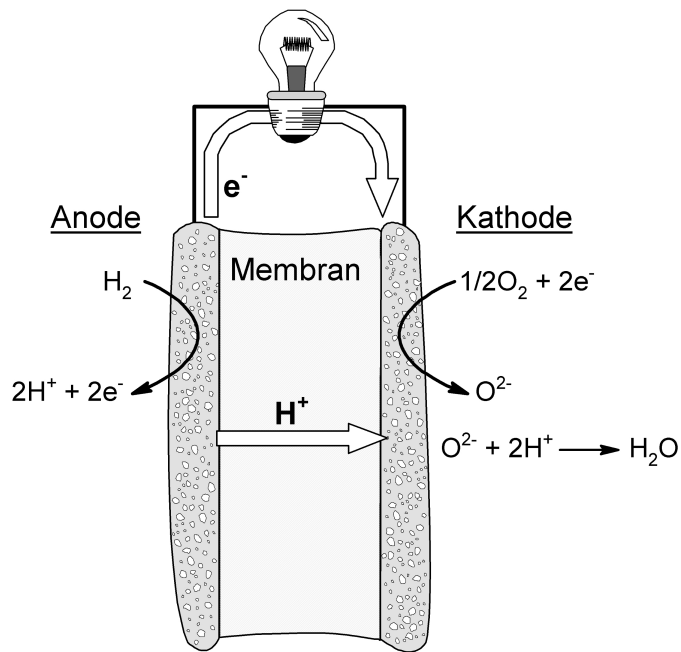


Abbildung 2.3.: Schematische Darstellung einer MEA; an den aus einer porösen Katalysatorschicht bestehenden Elektroden finden die Halbzellenreaktionen statt: Wasserstoffoxidation an der Anode, Sauerstoffreduktion an der Kathode; der Ladungsträgertransport erfolgt durch die Membran (H^+) und einen äußeren Stromkreis (e^-)

dicken³ von bis zu $30\mu\text{m}$ zu verwenden. Der bekannteste Vertreter dieser sulfonierten Polytetrafluorethylene wird unter dem Markennamen Nafion[®] (Abbildung 2.4) von der Firma DuPont vertrieben.

Nafion[®] kann durch die Copolymerisation von perfluorierten Vinylother Comonomeren mit Tetrafluorethylen (TFE) synthetisiert werden [4]. Aufgrund der ionischen Enden der sulfonierten Perfluorvinylother-Seitenketten wird der Polymerelektrolyt auch als Ionomer bezeichnet. Die ionischen Seitenketten sind stark hydrophil und können große Mengen Wasser binden, was zu einem Anschwellen des Polymers führt. Innerhalb von hydratisierten Bereichen ist eine Protonenleitung entlang der Seitenketten möglich. Somit ist die Protonenleitfähigkeit des Ionomers stark von dessen Befeuchtung abhängig⁴. Im Gegensatz zu den Seitenketten weist das Polymerrückgrat hydrophobe Eigenschaften auf. Somit kommt es im befeuchteten Zustand zu einer Phasensegregation in hydrophile und hydrophobe Bereiche. Allerdings ist die genaue Morphologie der Wasser beinhaltenen Bereiche noch nicht geklärt.

Ein erstes Modell wurde von Gierke et al. [5, 6] aufgestellt. Hierin wird ein Netzwerk

³ Der Transport der Protonen durch die Membran führt zu einem Spannungsverlust, der von der Weglänge der Protonen und somit von der Membrandicke abhängig ist.

⁴ Hinsichtlich der Befeuchtung ist ebenfalls eine dünne Membran vorteilhaft. Da nur auf der Kathodenseite Wasser als Reaktionsprodukt entsteht, ist eine homogene Befeuchtung über die komplette Membrandicke leichter bei einer dünnen Membran zu gewährleisten.

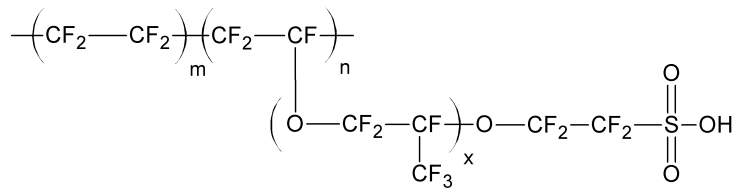


Abbildung 2.4.: Chemische Strukturformel von Nafion[®] ($x \geq 1$; $m = 5 - 13, 5$)

aus ionischen Clustern mit einem Durchmesser von ungefähr 40 Å beschrieben. Die Cluster bestehen aus den sulfonierten Seitenketten, die sich als inverse Mizellen ausrichten. Aufgrund der guten permselektiven Transporteigenschaften von Nafion[®] wird davon ausgegangen, dass die einzelnen Mizellen über ebenfalls ionische Poren oder Kanäle ($d \sim 10 \text{ Å}$) miteinander verbunden sind.

Die Änderung der Morphologie in Abhängigkeit der Befeuchtung wurde von Gebel [7] untersucht (Abbildung 2.5). Hierbei konnten bei der trockenen Membran isolierte ionische Cluster mit einer sphärischen Morphologie und einem Durchmesser von ungefähr 15 Å beobachtet werden. Im befeuchteten Zustand lagert sich Wasser in den ionischen Clustern ein. Der Durchmesser der wasserhaltigen Cluster nimmt zu (ca. 20 Å), und es kommt zum Anschwellen der Membran. Allerdings sind die Cluster immer noch isoliert, was eine schlechte Leitfähigkeit des Ionomers bedingt. Bei zunehmendem Wassergehalt (Volumenanteil zwischen $\Phi_W = 0,3$ bis 0,5) bildet sich ein Netzwerk aus wasserhaltigen Zylindern bzw. Kanälen zwischen den Clustern aus. Es kommt zu einem starken Anstieg der Leitfähigkeit. Auch die Clustergröße nimmt auf einen Durchmesser von 40 bis 50 Å zu. Die Anzahl an ionischen Gruppen bzw. sulfonierten Seitenketten entlang der Grenzfläche der Cluster nimmt ebenfalls zu. Ab einem Wasservolumenanteil von $\Phi_W > 0,5$ kommt es zur Invertierung der Struktur der Membran. Es bildet sich ein Netzwerk aus zylinderförmigen Polymerstäbchen (hydrophobe Phase bzw. Polymerrückgrat) aus, die einen Radius von ungefähr 25 Å haben. Bei zunehmendem Wassergehalt nimmt die Vernetzung der Polymerstäbchen ab.

Während die Studien von Gierke und Gebel auf Röntgenkleinwinkelstreuung (*engl.* small angle X-ray scattering, SAXS) und Kleinwinkel-Neutronenstreuung (*engl.* small angle neutron scattering, SANS) basieren, konnte in neueren Arbeiten [8] die ionische Leitfähigkeit einer Nafion[®]-Membran mittels elektrochemischer Rasterkraftmikroskopie (*engl.* electrochemical atomic force microscopy, EC-AFM) direkt lateral aufgelöst werden. Hierbei wurden protonenleitende Ionenkanäle mit einem Durchmesser von 9–25 nm beobachtet. Weiterhin konnten vereinzelt Cluster ($d \sim 40 \text{ nm}$) aus Ionenkanälen nachgewiesen werden.