Methodische Untersuchung von Alterungseffekten an Brennstoffzellen mittels Synchrotronradiografie und -tomografie

von Diplom-Physiker
Tobias Arlt
aus Herdecke

von der Fakultät III – Prozesswissenschaften
der Technischen Universität Berlin
zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaften
- Dr. rer. nat. -

genehmigte Dissertation

Promotionsausschuss:

Vorsitzender: Prof. Dr. B. Senge
Gutachter: Prof. Dr. J. Banhart
Gutachter: Prof. Dr. C. Roth

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 05. April 2012

Berlin 2012
D 83

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden methanol- und wasserstoffbetriebene Brennstoffzellen mitbildgebenden Verfahren untersucht. Synchrotronradiografie und -tomografie wurden eingesetzt, um Stofftransportvorgänge und Materialien auch während des Zellbetriebs („in-situ“) zerstörungsfrei und mit hoher Ortsauflösung zu untersuchen.

Die Korrosion von Ruthenium ist eine der Hauptursachen für die Alterung von Direkt-Methanol-Brennstoffzellen (DMFC). Die Untersuchung des Einflusses von Alterungsprozessen auf die Verteilung des Rutheniums ist daher von großem Interesse, da verschiedene Prozesse hierbei eine Verringerung der aktiven Fläche hervorrufen. Es konnte gezeigt werden, dass ein neuartiges auf der Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS) basierendes Verfahren eine dreidimensionale Analyse von Umverteilungen des Katalysators über große Messareale ermöglicht. Mittels monoenergetischer Synchrotronstrahlung wurde dabei gezeigt, dass das in der Anode enthaltene Ruthenium nach einem beschleunigten Alterungstest eine örtliche Umverteilung in der anodenseitigen Gasdiffusionselektrode zwischen Bereichen unter den Kanälen und unter den Stegen erfährt und, dass es von der Anode durch die Membran zur Kathode transportiert wird. Die durch den beschleunigten Alterungstest hervorgerufenen Umverteilungen unterschieden sich zu denen, die sich durch den realen Stackbetrieb (hier über 1700 h) von Brennstoffzellen in Niederflurhubfahrzeug ergeben. Für die tomographischen Untersuchungen wurden Proben aus einer im Stackbetrieb gealterten Membran-Elektroden-Einheit (MEA) herauspräpariert und ex-situ untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass diese Umverteilungen auf Stofftransporte (CO_2 und H_2O) innerhalb der MEA und auf die Struktur der Gasdiffusionsschicht (GDL) zurückgeführt werden können. Weitere hochenergieauflösende Messungen zeigten unterschiedliche Oxidationsstärken des Rutheniums, sowie des Platins in Abhängigkeit zu dessen ortsabhängigen Materialstärke. Letztere konnte, ebenso für den Platinkatalysator, mittels der hier neu entwickelten Methode quantitativ angegeben werden.

Der zweite Teil der Arbeiten befasst sich mit in-situ Untersuchungen von Hochtemperatur-Polymer-Elektrolyt-Brennstoffzellen (HT-PEFC). In diesem Zelltyp entsteht auf Grund der Betriebstemperatur von 160-200°C kein flüssiges Wasser, weswegen konventionelle Auswertemethoden für eine quantitative Beschreibung der Zellkomponenten nicht geeignet sind. Das Produktwasser ist hier insbesondere für die Leitfähigkeit der Membran und des Zustands der in der Membran und den Elektroden enthaltenen Phosphorsäure wichtig. Erstmalig wurde hier ein Modell skizziert, mit welchem der Wasserhaushalt in einer HT-PEFC zu verschiedenen Betriebszuständen in-situ charakterisiert werden kann. Die Charakterisierung basiert auf gemessenen Veränderungen der Membrantransmission und -dicke. Durch geeignete Modelle konnte so der Wasserhaushalt der Membran berechnet werden. Umverteilungen der Phosphorsäure zwischen den Elektroden und der Membran in Abhängigkeit von unterschiedlichen Zellzuständen wurden quantitativ und ortsaufgelöst bestimmt. Die Analysen mit den bildgebenden Verfahren wurden mit Ergebnissen von Polarisationsmessungen und elektrochemischen Impedanzspektroskopieuntersuchungen kombiniert.

Abstract

In the present work, new and advanced methods for the investigation of methanol and hydrogen powered fuel cells were analyzed. Synchrotron radiography and tomography were applied to investigate materials and transport processes in operating fuel cells “in-situ” and non-destructively.

The corrosion of ruthenium is a key issue during aging of direct methanol fuel cells (DMFC). Therefore the influence of different aging processes on the distribution of ruthenium is of great interesting. An imaging method based on X-ray absorption spectroscopy (XAS) was applied to investigate the changes in the distribution of fuel cell catalysts three-dimensionally. Using monoenergetic synchrotron radiation it was shown that the distribution of ruthenium (Ru) in the anode catalyst changes after application of an accelerated aging procedure. A strong influence on the flowfield and the gas diffusion layer structures on the Ru distribution were found in the gas diffusion electrode at the anode side. Additionally some ruthenium moves through the membrane from the anode to the cathode. The redistribution caused by the accelerated aging procedure strongly differs from that obtained after aging under realistic stack operation (here over 1700 h) of a fuel cell in a pallet transporter. For the tomographic investigations samples were taken out from a stack operation in aged membrane electrode assembly (MEA) and were analyzed ex-situ. It was shown that the Ru redistribution can be attributed to mass transport processes (CO_2 and H_2O) in the gas diffusion layer (GDL). Other high energy resolved measurements showed that the strength of the oxidation of ruthenium and platinum depends on the spatial distribution of the ruthenium. Last mentioned - also for the platinum catalyst - could be given quantitatively by means of this newly developed method.

In the second part of this work high temperature polymer electrolyte fuel cells (HT-PEFC) were investigated. No liquid water can be found due to the high operation temperature of 160-200°C in this cell type. Hence conventional analysis methods are not applicable here. In especial the product water is very important for the electrical conductivity of the membrane and changes the state of the phosphoric acid inside the membrane and the electrodes. For the first time, the water balance in a HT-PEFC at different operating conditions was characterized in-situ during cell operation. The characterization was based on measured changes in the membrane transmittance and its thickness. Suitable models allowed calculating the water balance of the membrane. The influence of different operating conditions on the redistribution of the phosphoric acid between the electrodes and in the membrane was analyzed. The analysis is complemented with investigations of polarization curve recording and electrochemical impedance spectroscopy.

Inhalt

1 Einleitung und Motivation 1

2 Grundlagen 2

2.1 Brennstoffzellen 2

2.1.1 Historisches über Brennstoffzellen 3

2.1.2 Aktuelle angewandte Forschung an Brennstoffzellen 4

2.1.3 Aufbau und Wirkungsweise 5

2.1.4 Direkt-Methanol Brennstoffzelle 7

2.1.5 Hochtemperatur-Wasserstoff-Brennstoffzelle 9

2.2 Alterungseffekte in Brennstoffzellen 10

2.2.1 Überblick Alterung DMFC 12

2.2.2 Überblick Alterung HT-PEM (ABPBI Membran) 13

2.3 Messmethoden 13

2.3.1 Synchrotronstrahlung 14

2.3.2 Elektronenspeicherring BESSY II 15

2.3.3 Tomografiestation an der BAMline 16

2.3.4 Bildgebende Verfahren 18

2.3.5 Impedanzmessung 28

3 Experimentelle Durchführung 29

3.1 Design der verwendeten DMFC-Zellen 29

3.2 Künstlicher Alterungsprozess einer DMFC-MEA 31

3.3 Langzeitalterung der untersuchten DMFC-MEA 32

3.4 Energie- und ortsaufgelöste Untersuchung von Membran-Elektroden-Einheiten 32

3.5 Kanten-Tomografie an Katalysatorschichten in Membran-Elektroden-Einheiten 34

3.6 Teststand und Zellaufbau zu den HT-PEM Untersuchungen 37

3.7 Messprogramm zu den HT-PEM Untersuchungen 40

3.8 Modellentwicklung zur Quantifizierung des Wasserhaushalts in einer HT-PEM 40

3.9 Abschätzung systematischer Fehler 48

3.9.1 Energieabhängigkeit des Synchrotronstrahls 48

3.9.2 Zellschädigungen durch Synchrotronstrahlung 49

3.9.3 Streulichtkorrektur 49

3.9.4 Normierungsartefakte und mathematische Filter 50

4 Ergebnisse und Diskussion 52

4.1 Untersuchungen von Direkt-Methanol-Brennstoffzellen 52

4.1.1 Diffusionsprozesse in einer gewobenen Gasdiffusionsschicht 52

4.1.2 Energieaufgelöste Messungen an Röntgenabsorptionskanten der Katalysatormaterialien 61

4.1.3 Tomografische Betrachtungen von Katalysatormaterialien 69

4.1.4 Zusammenfassung der Untersuchungen von DMFC 73

4.2 Untersuchungen von HT-PEM 73

4.2.1 Radiografie von verschieden assemblierten Zellen.....73

4.2.2 Radiografische Untersuchungen an einer gealterten Zelle 79

4.2.3 Qualitative Betrachtungen zu verschiedenen Zellassemblierungen.....86

4.2.4 Zusammenfassungen der Untersuchungen von HT-PEM.....93

5 Zusammenfassung 95

6 Ausblick 96

Danksagung 98

Literaturverzeichnis 99

1 Einleitung und Motivation

Die Automobil- und Energieindustrie befindet sich momentan in einer Phase der Umorientierung. Dies betrifft nicht nur die stationäre Bereitstellung von Energie, wie beispielsweise dezentrale Kraftwerke, sondern auch die mobile Bereitstellung von Energie, wie beispielsweise in der Automobilindustrie. Ein Großteil der aktuell auf den Straßen befindlichen Fahrzeuge wird durch die Verbrennung von fossilen Rohstoffen vorangetrieben. Diese sind zunehmend schwerer zu erreichen[1, 2, 3]. Daher führt der Weg der mobilen Energiebereitstellung gezwungener Maßen hin zu alternativen Methoden. Als vielversprechende Alternativen werden zur Zeit die Batterie-[4, 5, 6, 7, 8] sowie die Brennstoffzellentechnik[9, 10, 11, 12, 13] erforscht. Erste Pilotversuche, bei denen Fahrzeuge auf Basis von Batterie- bzw. Brennstoffzellen erfolgreich betrieben werden, zeigen noch einige Nachteile: Die Batterietechnik kann die von Verbrennungsmotoren gewohnte Reichweite nicht realisieren ohne das Fahrzeuggewicht durch die schweren Batteriezellen in die Höhe zu treiben. Zudem ist der Ladevorgang sehr zeitintensiv, sodass im günstigsten Fall die Batteriezelle ausgetauscht anstatt geladen werden müsste. Brennstoffzellen bieten dagegen eine ausreichende Reichweite, sind in der Energiebereitstellung jedoch zu träge und in der Herstellung wegen des aktuell noch hohen Anteils von Edelmetallen für die Katalysatoren zu teuer. Beide Technologien sind zudem Alterungsphänomenen ausgesetzt, welche es zu verstehen und zu umgehen gilt. In dieser Arbeit werden unterschiedliche Alterungsphänomene verschiedener Brennstoffzellentypen mit Hilfe bildgebender Verfahren untersucht und diskutiert.

Wegen der zunehmenden Verknappung erreichbarer fossiler Brennstoffe wurde die Forschung an Brennstoffzellen und Batterien in den letzten Jahren stark gefördert. Ziel ist es, die Abhängigkeit von Rohöl zu vermindern und umweltfreundliche, adäquat einsetzbare Lösungen für Energiespeicher und -bereitstellungssysteme zu etablieren. Zu lösende Probleme sind beispielsweise die H_2-Speicherung, günstigere Katalysatoren und Herstellung der Brennstoffzelle sowie deren Langzeit- und Tieftemperaturverhalten. Eine Übersicht über die verschiedenen Brennstoffzellentypen wird in Kapitel 2.1 gegeben.

In den bisherigen Forschungen setzte man auf etablierte Messmethoden wie die Stromdichtemessung[14, 15, 16] oder die Cyclo-Voltametrie[17, 18]. Diese Methoden zeigen den Zustand der Zelle integrativ über die gesamte aktive Fläche. Insbesondere kann die Medienverteilungen in der Zelle mit diesen Methoden nicht erfasst werden. Einige Forschungsgruppen setzen daher auf radiografische Methoden. Darunter fallen die Radiografie und Tomografie mittels Röntgenstrahlung aus Laborröntgenanlagen[19], Synchrotronstrahlung[20, 21, 22] und Neutronenstrahlung[23, 24] sowie die Elektronentomografie[25, 26, 27, 28, 29]. Sie ermöglichen eine örtlich und zeitlich aufgelöste Beobachtung von Medienverteilungen sowie dynamischen Prozessen und können mit den oben aufgezählten integrativen Methoden kombiniert werden[30, 31]. Labor-, Synchrotron- und Neutronenradiografie sowie -tomografie können als zerstörungsfreie Methoden eingesetzt werden. Die einzelnen radiografischen Methoden können komplementär zu einander eingesetzt werden. Die auf Synchrotronstrahlung basierenden Methoden (siehe Kapitel 2.3.4) bieten eine hohe örtliche und zeitliche Auflösung. Die Elektronentomografie sei hier nur am Rande erwähnt, da diese Methode in der vorliegenden Arbeit nicht verwendet wurde. Ausführliche Betrachtungen sind in der Literatur[25] zu finden. Ebenso stellt die Laborröntgenmethode eine Einschränkung in Bezug auf die Strahlintensität und die Energie des Röntgenstrahls dar.

Die erwähnten radiografischen Methoden werden für örtlich und zeitlich aufgelöste Betrachtungen verwendet. Alterungsphänomene werden an Hand von in-situ sowie ex-situ Messungen dargestellt und analysiert. Direkt-Methanol-Brennstoffzellen, im Folgenden mit „DMFC“ abgekürzt, sowie die Hochtemperatur Polymer-Membran-Brennstoffzellen, als „HT-PEM“ bezeichnet, stellen die zu untersuchenden Brennstoffzellentypen dar. Während auf dem Gebiet der auf Radiografie basierenden Niedertemperatur-PEM Brennstoffzellen („NT-PEM“) und DMFC Forschung bereits zahlreiche Veröffentlichungen existieren, wurden an HT-PEMs noch keine radiografischen Untersuchungen durchgeführt. Auf Grund der Möglichkeit, Prozesse in einer Probe mittels Radiografie örtlich und zeitlich zu erfassen, ist es von großem Interesse, eine HT-PEM mit Hilfe dieser Methoden in-situ zu charakterisieren. Einige Ergebnisse sind bereits während der Anfertigung dieser Arbeit veröffentlicht worden[32, 33, 20].

2 Grundlagen

2.1 Brennstoffzellen

Brennstoffzellen sind elektrochemische Energiewandler, in denen durch reversible chemische Reaktionen chemische Energie in elektrische umgesetzt wird. Man unterteilt die Brennstoffzellen in verschiedene Typen: alkalische Brennstoffzelle (AFC), Niedertemperatur Polymerelektrolyt-Brennstoffzelle (NT-PEM), Hochtemperatur Phosphorsäure-Brennstoffzelle (HT-PEM), Direkt-Methanol-Brennstoffzelle (DMFC), Schmelzkarbonat-Brennstoffzelle (MCFC) und Festoxid-Brennstoffzelle (SOFC). Die für die folgenden Betrachtungen wichtige Typen sind in Tabelle 1 gegenübergestellt.

Brennstoffzellen könnten eine wichtige Rolle in der zukünftigen weltweiten Energieversorgung einnehmen. Dies trifft nicht nur auf mobile, sondern auch auf stationäre Anwendungen wie Blockheizkraftwerke zu. Einige wichtige Vorteile der Brennstoffzellentechnologie sind im Folgenden aufgelistet:

- vielfältige Typen und damit vielfältige Anwendungsbereiche
- hoher elektrischer Wirkungsgrad durch direkte Umwandlung von chemischer in elektrische Energie
- hohe modulare Kapazitäten, da nahezu beliebig viele Einzelzellen zu einem Mehrzellenverbund "Stack" zusammengebaut werden können
- keine / geringe (im Vergleich mit Verbrennungsanlagen) Emissionen
- keine beweglichen Teile und somit keine mechanischen Verschleißerscheinungen

Jedoch gibt es auch Nachteile im Vergleich zu etablierten Methoden wie Verbrennungsmotoren:

- hohe Herstellungskosten
- Lebensdauer und Langzeitstabilität der Leistung noch nicht ausreichend
- hochreiner Wasserstoff für Niedertemperatur-Brennstoffzellen
- Brennstoff (insbesondere Wasserstoff) muss hergestellt, gelagert und transportiert werden

Daher gilt es die Kosten zu senken und die Leistung über die Lebensdauer stabil zu halten. Die Kosten können beispielsweise durch verringerten Einbau von Edelmetallen oder kompakteren Stackaufbau und dessen Peripherie gesenkt werden. Eine andere Wahl des Kathodenmaterials kann die Lang-

zeitstabilität einer Zelle erhöhen[34]. Die bisher verwendeten, auf Platin basierenden Katalysatoren können diesbezüglich ebenfalls optimiert werden. Ein erweitertes Verständnis für die Alterungsphänomene ist hierfür nötig, s. Kapitel 2.2.

	HT-PEM	DMFC	NT-PEM
Betriebstemperatur [°C]	160 - 200	40 - 80	60 - 100
„Elektrolyt“	H_3PO_4	Nafionmembran	Festpolymermembran
Ionenwanderung	H^+ Proton	H^+ Proton	H^+ Proton
Brennstoff Anode Kathode	 H_2 O_2, Luft	 CH_3OH O_2, Luft	 H_2 O_2, Luft
Zellwirkungsgrad [%]	50	75	70
	HT-PEM	DMFC	NT-PEM
Nachteile	Hohe Anforderungen an Brennstoff	Geringe Leistungsdichten	CO – Empfindlichkeit
Mögliche Anwendungen	Blockheizkraftwerk (BHKW) ab 200 kW	Mobile Anwendungen	Mobile Antriebe PKW, Bus (Akku), Kleinst - BHKW

Tabelle 1: Übersicht der Brennstoffzellentypen aus [35].

2.1.1 Historisches über Brennstoffzellen

Das heute als Wasserstoff bekannte Gas wurde erstmals von Henry Cavendish 1766 als "brennbare Luft" entdeckt, welches aus einer Reaktion von Zink und Schwefelsäure frei wurde. Er konnte zeigen, dass diese "brennbare Luft" zusammen mit "Feuerluft" (heute bekannt als Sauerstoff) zu Wasser reagierte. Gut 20 Jahre später schlug Antoine Lavoisier für Sauerstoff die Bezeichnung "oxygène" (Säure-bildner) und "hydrogène" (Wasser-bildner) als Namen für die beiden Elemente vor. Im Jahr 1789 gelang Paets van Troostwyck die elektrolytische Erzeugung von Wasserstoff aus Wasser. 1838 stellte der deutsch-schweizerische Chemiker Christian Friedrich Schönbein eine Spannung zwischen

einer mit Sauerstoff und einer mit Wasserstoff umspülten Elektrode fest. Ein Jahr später präsentierte der britische Physiker Sir William Grove das "Grove'sche Element", den Vorgänger der Brennstoffzelle. Eine Tonwand trennte die galvanische Zelle mit Platin in ein Salpetersäurebad und Zink in ein Schwefelsäurebad, zwischen denen ein Strom gemessen werden konnte. 1905 verfassten der Chemiker Walter Nernst und Wilhelm Ostwald eine umfassende Beschreibung der auf Wasserstoff basierenden Brennstoffzellentechnik. Die erste praxistaugliche Brennstoffzelle wurde 1959 vom Physiker Francis T. Bacon gebaut. Sie besaß eine Leistung von 6 kW. 1963 erfolgte die erste Anwendung in einer Raumkapsel der NASA als Stromquelle, zwei Jahre später verbaute Siemens Brennstoffzellen in Booten, wiederum ein Jahr später wurde der "Electronvan" von GM entwickelt. Dieser wurde mittels flüssigem Wasserstoff und Sauerstoff betrieben. Die Brennstoffzellentechnologie hatte Anwendung in vielen Bereichen gefunden.

2.1.2 Aktuelle angewandte Forschung an Brennstoffzellen

Die angewandte Grundlagenforschung auf dem Gebiet der Brennstoffzelle beschäftigt sich aktuell mit verschiedenen Themen wie dem Komponentendesign[36], Materialeigenschaften, Verwendungen von Brennstoffen und deren Verunreinigungen[37, 38], Transportprozessen[39] sowie der mathematischen Modellierung[40]. Auch in den bildgebenden Verfahren gibt es Fortschritte in der Technik[41, 42, 43] betreffend der Einsetzbarkeit, Quantifizierungsgenauigkeit und Auflösung.

Verschiedene Fahrzeughersteller planen für die kommenden Jahre eine Kommerzialisierung[44] der Brennstoffzellentechnik:

- Mercedes-Benz forscht seit 1994 an Brennstoffzellen betriebenen Prototypen. Das aktuellste Modell der B-Klasse F-Cell schafft bereits 380 km mit einer Wasserstofftankfüllung. Erfolgreich wurde die Mercedes F-Cell World Drive beendet. Drei B-Klasse Modelle fuhren während der 125-tägigen Worldtour 30.000 km weit. Eine Kleinstserie von 60 Fahrzeugen ist bereits in Europa, USA und Asien in Betrieb.

- Der amerikanische Hersteller Chrysler stellte 2008 in Detroit das Hybridfahrzeug „ecoVoyager“ vor. Eine Lithium-Ionen Batterie mit einer Reichweite von 64 km wird von einer Brennstoffzelle aufgeladen. So erreichte das Fahrzeug bisher 483 km ohne Betankung[45].

- Ähnlich wie Mercedes forschen einige Fahrzeughersteller wie GM, Mazda, Honda, und Hyundai seit mehreren Fahrzeuggenerationen an ihren Prototypen.

Fazit: Erste Feldtests über den automobilen Einsatz von Wasserstoff-Brennstoffzellen konnten erfolgreich abgeschlossen werden. Ein eindeutiges gegenüber Batterien beispielsweise ist die mit Verbrennungsmotoren vergleichbare Reichweite. Für eine gleichermaßen vergleichbare Langlebigkeit sind insbesondere Untersuchungen zu Alterungseffekten nötig.

2.1.3 Aufbau und Wirkungsweise

Grundsätzlich werden die Typen der Brennstoffzellen nach ihrem Brennstoff unterschieden. Eine weitere Einteilung kann nach der Betriebstemperatur vorgenommen werden. Im Sinne einer besseren Übersicht wird sich die Beschreibung des Aufbaus und der Arbeitsweise auf das Verständnis für Alterungsphänomene beschränken. Umfangreiche Brennstoffzellen beschreibende Literatur ist bereits verfügbar[46,47, 48]. Die in dieser Arbeit untersuchten Zelltypen sind in Tabelle 2 gegenübergestellt.

Typ	Brenn-stoff	Reaktion	ΔH^0 [kJ/mol]	ΔG^0 [kJ/mol]	E^0 [V]	Therm.dyn. Wirkungsgrad [%]	s. Kapitel
DMFC	Methanol	$2\ CH_3OH + 3\ O_2 \rightarrow 4\ H_2O + 2\ CO_2$	-727	-703	1,21	97	2.1.4
HT-PEM	H_2	$2\ H_2 + O_2 \rightarrow H_2O$	-286	-237	1,23	83	2.1.5

Tabelle 2: Gegenüberstellung der untersuchten Brennstoffzellentypen HT-PEMFC und DMFC[49].

Die Heizwertspannung E_H^0 gibt die unter Standardbedingungen maximal erreichbare Spannung an und berechnet sich aus der Enthalpie ΔH und spiegelt das maximal erreichbare Potential des Brennstoffs wieder. Dies wird wegen des Zustandes der Umgebung (Entropie ungleich null) verringert auf das Standardpotential E^0 (abhängig von Reaktionsenthalpie ΔG). Unter Berücksichtigung der Temperatur und der Aktivität der Reaktanden erhält man die Nernstspannung E_N. Die in Tabelle 2 gegebenen thermodynamischen Wirkungsgrade können auf Grund verschiedener Überspannungen, welche in jeder Zelle auftreten, praktisch nicht erreicht werden:

- Aktivierungsüberspannungen: Verursacht durch endliche Ladungsdurchtrittsgeschwindigkeiten der Ladungsträger durch Grenzschicht Elektrode-Elektrolyt.

- Widerstandsüberspannung: Sie wird hauptsächlich durch den Innenwiderstand der Zelle verursacht. Die Zelle wird meist in diesem Bereich betrieben (Strichlinien in Abbildung 1).

- Diffusionsüberspannungen: Bei hohen Strömen sind die Transportprozesse der Reaktanden zur Reaktionszone bzw. der Abtransport der Produkte gehemmt. Dadurch wird die Zellspannung verringert.

- Reaktionsüberspannungen: Sie sind überall in der Kennlinie zu finden und entstehen durch endliche Rektionsgeschwindigkeit bei gekoppelten Reaktionen.

Daher ergibt sich die in Abbildung 1 blau dargestellte reale Zellspannung E_Z. Sie repräsentiert den lastabhängigen elektrischen Zustand (elektrische Spannung) einer Brennstoffzelle und wird Polarisationskurve genannt. Diese Polarisationskurve zeigt die Abhängigkeit der Spannung zum Laststrom, welcher die Zelle belastet.

Im Betrieb wird der Brennstoff anodenseitig oxidiert. Sauerstoff oder Luft werden kathodenseitig reduziert. Bei der Reduktion entsteht meist ein Wasserstoffion oder Hydroniumion, welches durch die wasserstoffdurchlässige Membran diffundiert oder durch den Grotthuß-Mechanismus[50] transportiert wird. Der Grotthuß-Mechanismus besagt, dass H^+ und OH^--Ionen den elektrischen Strom in einer wässrigen Lösung auf Grund von umklappenden Wasserstoffbrücken zwischen den Wassermolekülen am besten leiten. Die Elektronen des ionisierten Brenngases werden über einen Stromkreis mit einem externen Verbraucher zur Kathode geleitet. Die folgenden Unterkapitel geben eine Übersicht über die untersuchten Brennstoffzellentypen.

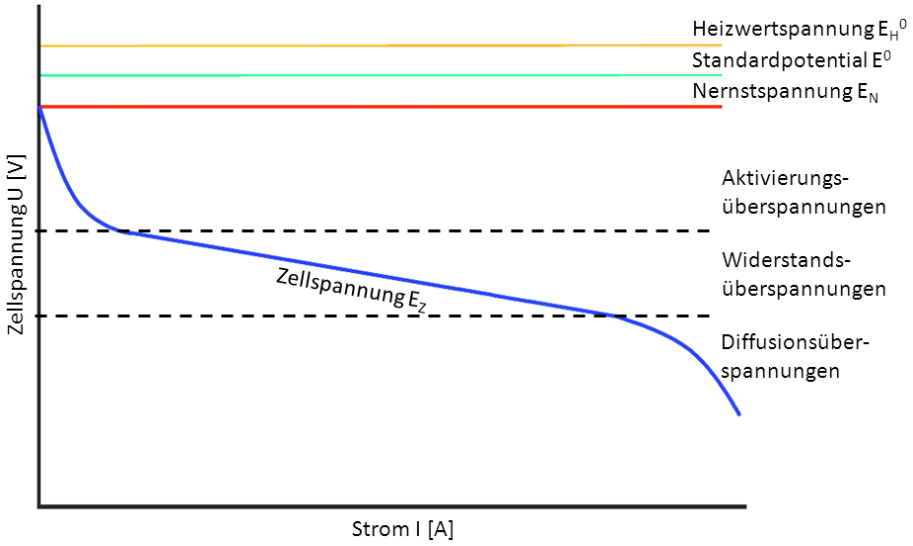


Abbildung 1: Idealisierte Darstellung einer Polarisationskurve einer Brennstoffzelle.

Die wesentlichen Komponenten einer Brennstoffzelle und deren Aufgaben sind folgende:

- Membran: Sie stellt das Kernstück einer Brennstoffzelle dar und ist für die Protonenleitfähigkeit und die Separation der Edukte zwischen Anode und Kathode zuständig.

- Katalysatorschicht: Beidseitig an die Membran grenzende, meist aus Kohlenstoff bestehende Schicht, welche die Katalysatormaterialien (hier Ruthenium und Platin) trägt. Am Katalysator werden die Edukte kathodenseitig reduziert und anodenseitig oxidiert.

- Gasdiffusionsschicht: Sie soll eine optimale Zufuhr von Edukten an die Katalysatorschichten und einen ebenso guten Austrag der Produkte in die Gasverteilerplatten gewährleisten. Ebenso ist gute elektrische Leifähigkeit notwendig.

- Gasverteilerplatten: Versorgung der MEA (bestehend aus den Gasdiffusions- und Katalysatorschichten und der Membran) mit Edukten und gezielter Abtransport der Produkte. Eine gute Leitfähigkeit ist wiederrum erforderlich.

- Endplatten: Beidseitig vorhandene, räumlich die Zelle begrenzende Platten, an welchem der von der Brennstoffzelle hergestellte elektrische Strom abgegriffen werden kann. Zusätzlich stellen die Endplatten eine konstante mechanische Verpressung der Brennstoffzelle sicher.

2.1.4 Direkt-Methanol Brennstoffzelle

Das Besondere an diesem Zelltyp ist die erprobte Verwendung von flüssigem (unter Normaldruck und -temperatur) Brennstoff. Als Brennstoff wird das energiereiche Methanol eingesetzt, während Luft oder Sauerstoff kathodenseitig für die Reduktion bereitgestellt wird. Meist wird das Methanol mit Wasser verdünnt in die Zelle geleitet, um eine genaue Konzentration für eine optimale Versorgung der Membran mit Methanol und den Abtransport des gasförmigen CO_2 zu gewährleisten. Dies erübrigt ein aufwändiges Wassermanagement an der Anode, wie es bei der NT-PEM notwendig ist. Jedoch muss nicht nur das kathodenseitig entstandene Produktwasser, sondern auch das anodenseitig entstandene Kohlendioxidgas (im Folgenden als CO_2 benannt) von der Membran abtransportiert werden. Dies lässt sich durch angepasste Geometrien der Gasverteilerplatten bewerkstelligen.

Anode: $CH_3OH + H_2O \rightarrow CO_2 + 6H^+ + 6e^-$ [1]

Kathode: $O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$ [2]

Gesamtreaktion: $2CH_3OH + 3O_2 \rightarrow 4H_2O + 2CO_2$ [3] [51]

Abbildung 2 zeigt eine Aufbau- und Prinzipskizze einer DMFC. Mittig zwischen den End- und Gasverteilerplatten befindet sich die MEA (Membran-Elektroden-Verbund). Sie besteht aus den beidseitigen Gasdiffusionsschichten (GDL) und Katalysatoren sowie der Membran. Die Hauptaufgabe der Membran ist eine gute Protonenleitfähigkeit zu gewährleisten und die Separation von Anoden- und Kathodenedukten. Die Edukte werden durch die Gasverteilerplatten gleichmäßig über die aktive Fläche der MEA verteilt. Eine weitere Verteilung erfolgt durch die porösen Gasdiffusionsschichten (GDL). Die Verteilerplatten und GDL sind ebenfalls für den Abtransport der Produkte zuständig und müssen gleichzeitig einen geringen elektrischen Widerstand aufweisen. Die beidseitigen Endplatten sind mittels Gewindestangen miteinander verbunden, sodass ein mechanischer Druck von außen die einzelnen Zellkomponenten gasdicht zusammen hält.

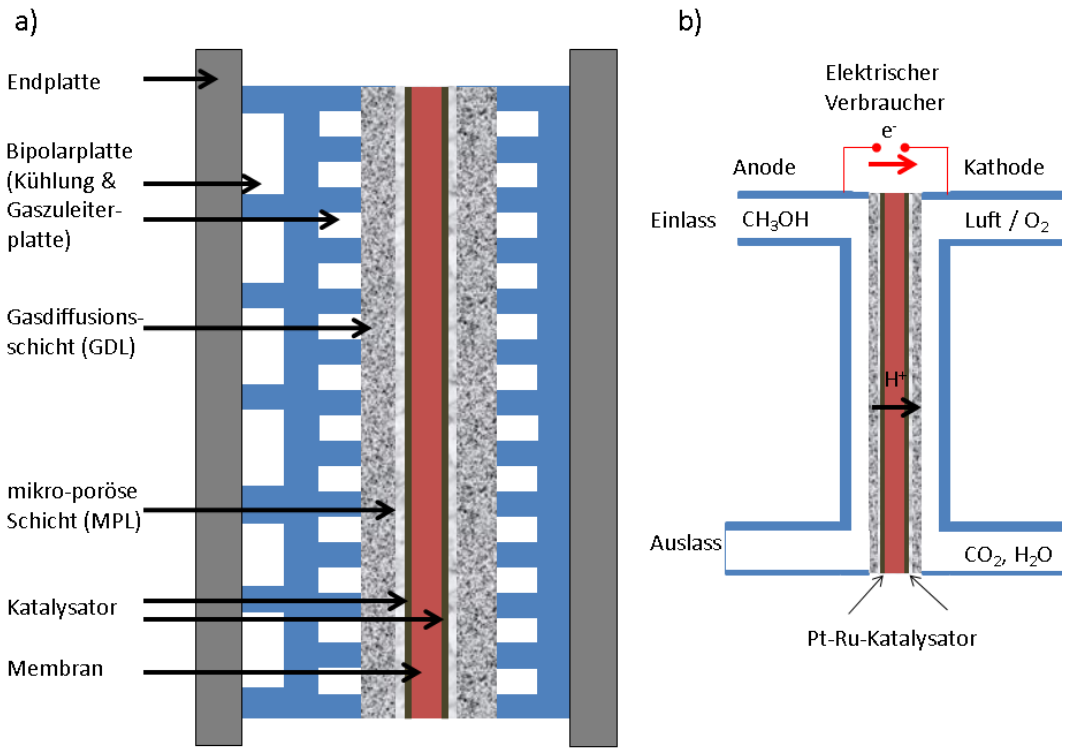


Abbildung 2: Skizzierter Aufbau einer DMFC. a) Zellaufbau, b) Prinzipskizze. Die MEA (Membran-Elektroden-Verbund) setzt sich aus der GDL (mit ggfl MPL), den Katalysatorschichten und der Membran zusammen.

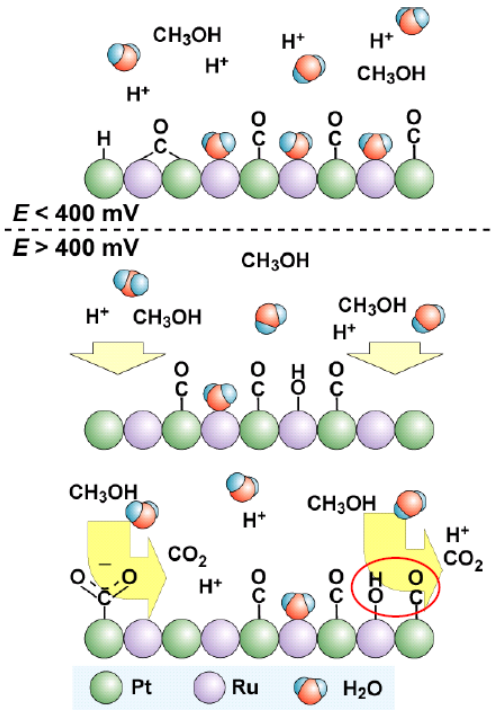


Abbildung 3: Schematische Darstellung der Katalysatorabläufe bei Zellspannungen über und unter 400 mV[52].

Vorteile dieses Brennstoffzellentyps sind der mit etablierten Infrastruktursystemen (insbesondere die für automobile Anwendungen und BHKWs) realisierbare Transport des Methanols sowie die einfache Handhabung. Nachteilig wirkt sich die Permeation von Methanol aus. Das durch die Membran diffundierende Methanol reagiert auf der Kathode mit dem vorhandenen Sauerstoff und erniedrigt somit den für die Katalyse zur Verfügung stehenden Teil des Kathodengases. Dies verringert die Effizienz im Vergleich zu anderen Brennstoffzellentypen. Ebenso entsteht Kohlenmonoxid (CO) während der ablaufenden Reaktionen. Die anodenseitige Produktion von CO_2 führt bei reinen Pt-Katalysatormaterialien wegen CO-Adsorption an der Platinschicht zu einer Verringerung der aktiven Katalysatoroberfläche. Daher wird Ruthenium parallel zu Platin anodenseitig als Katalysator eingesetzt. In Abbildung 3 ist die Wirkungsweise von Platin und Ruthenium als anodenseitiger Katalysator dargestellt. Spannungsabhängig bindet sich CO an die Katalysatoratome. Unterhalb von 400 mV wird die Katalysatoroberfläche mit CO schnell zugesetzt. Dieser Prozess ist bei höheren Spannungen reversibel, sodass die Oberfläche langsam dekontaminiert werden kann, s. Abbildung 3. DMFCs wurden bisher meist nur in Systemen mit niedrigen Leistungsanforderungen oder mobilen Anwendungen implementiert[53, 54].

2.1.5 Hochtemperatur-Wasserstoff-Brennstoffzelle

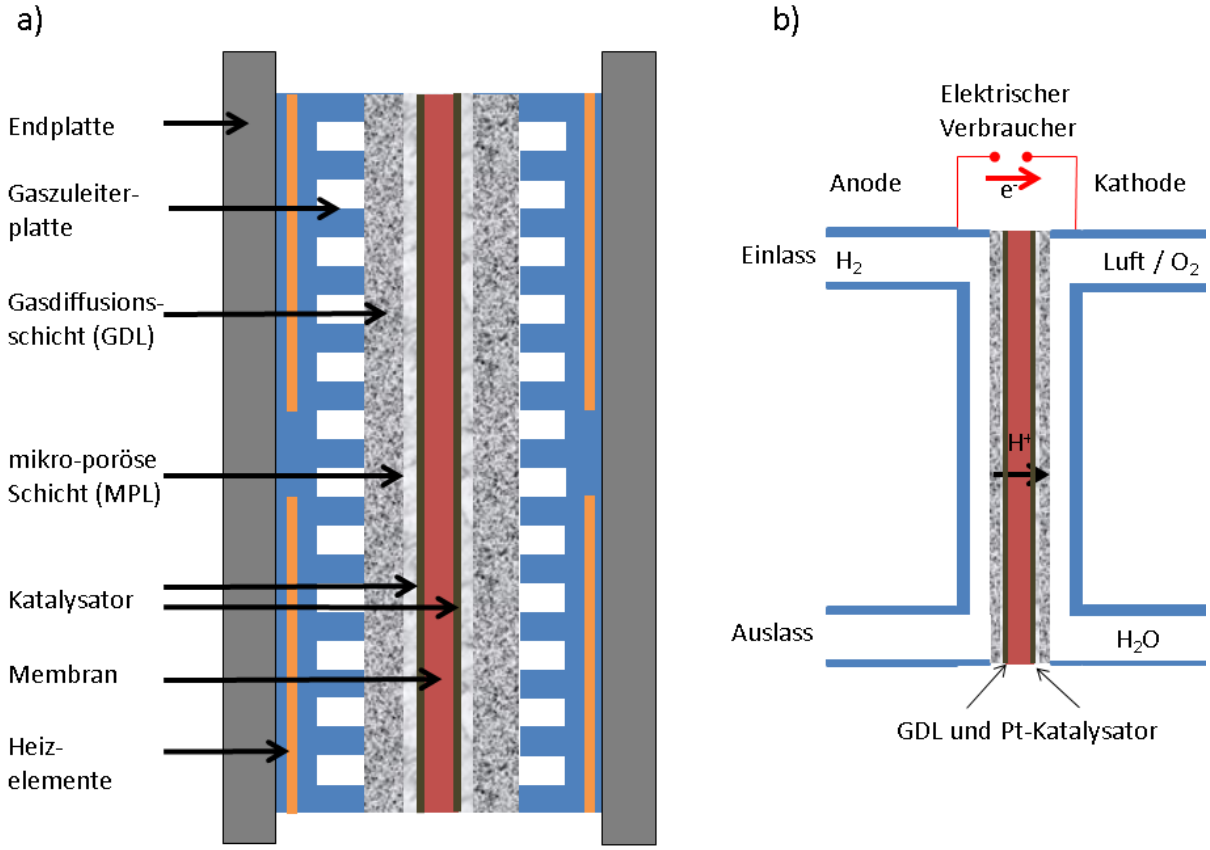


Abbildung 4: Skizzierte Aufbau einer HT-PEM. a) Zellaufbau, b) Prinzipskizze.

Die Hochtemperatur-Brennstoffzelle (HT-PEM) wird anodenseitig meist mit gasförmigem Wasserstoff versorgt; kathodenseitig wird gasförmiger Sauerstoff oder Luft verwendet. Unterschiedlich - im Vergleich zur Niedertemperatur-Brennstoffzelle - sind die Leitungsvorgänge durch die Membran, da HT-PEMs nicht auf Nafion, sondern auf Polybenzimidazol (PBI) oder Poly(2,5-benzimidazol) (ABPBI)-Membrane basieren[55]. Diese Membran wird bei Aufnahme von Phosphorsäure, welche auf die Elektroden dotiert wird und von dort aus in die Membran diffundiert, protonenleitend. Auf Grund der hohen Betriebstemperaturen von 160-200°C ist kein aufwändiges Wassermanagement notwendig. Eben wegen der über dem Siedepunkt von Wasser liegenden Temperatur können auf Nafion-basierende Membrane nicht eingesetzt werden, da ihr Durchgangswiderstand im trockenen Zustand zu hoch ist. Die Derivate der Phosphorsäure - Ortho- (H_3PO_4) und Pyrophsophorsäure ($H_4P_2O_7$) - befinden sich im Gleichgewicht, s. Formel [4] und [5] [56, 57]. Das Gleichgewicht ist vom Betriebszustand der Zelle und deren Temperatur abhängig.

$$H_4P_2O_7 + H_2O \rightarrow 2H_3PO_4 \quad [4]$$

$$H_3PO_4 + H_2O \rightarrow H_2PO_4^- + H_3O^+ \quad [5]$$

Die erhöhte Betriebstemperatur ermöglicht eine effektivere Nutzung der Abwärme. Aufwändige Kühlsysteme wie sie bei NT-PEM-Stacks notwendig sind, können kleiner dimensioniert werden, um Kosten, Gewicht und Raum zu sparen. Als wichtigster Punkt bringt die höhere Temperatur eine um etwa zwei Größenordnungen verbesserte CO-Toleranz mit sich[58]. Eine hohe Reinheit des Brenngases ist somit nicht nötig. Nachteilig wirkt sich die erhöhte Temperatur auf die direkte Peripherie der Zelle bzw. des Stacks aus, da diese entsprechend wärmeresistent ausgelegt sein muss. Gefährlich ist außerdem der Austrag von Phosphorsäure aus der Membran und den Elektroden. Dies kann durch an der Membran kondensiertes Produktwasser verursacht werden, da Phosphorsäure hygroskopisch ist und diese daraufhin in flüssiger Form austreten kann.

2.2 Alterungseffekte in Brennstoffzellen

Alterungseffekte in Brennstoffzellen lassen sich in mechanische und chemische Alterungseffekte einteilen. Prinzipiell stellen alle Ereignisse, welche eine Verschlechterung der Leistungsfähigkeit einer Brennstoffzelle zur Folge haben, einen Alterungseffekt dar. Die Ursachen können mechanischer Stress, unvorteilhaft gewählte Betriebsparameter, elektrochemische Instabilitäten der Zellkomponenten sowie die Verwendung unreiner Gase sein. In Tabelle 3 sind diese Mechanismen gegenübergestellt und den untersuchten Brennstoffzellentypen zugeordnet.

Ursache	Effekt	HT-PEM	DMFC
Membran			
Mechanischer Stress	Verschiebung der Komponenten zueinander, Abriss	ja	ja

Ursache	Effekt	HT-PEM	DMFC
Verunreinigungen im Elektrolyt	Absenkung der Leitfähigkeit	ja	ja
Lochbildung	Gas- und MeOH-Permeation, Kurzschluss	ja	ja
Aufquellen / Einschrumpfen der Elektroden	Rissbildung	ja	ja
Säureverlust	Absenkung der Leitfähigkeit	ja	nein
Membrandurchtritt von Ruthenium	Verringerung der Sauerstoffreduktionsrate auf der Kathode	nein	ja
Katalysator			
Katalysatorkorrosion	Geringere aktive Fläche	ja	ja
Korrosion des Katalysatorträgers	Ablösen des Katalysators, Änderungen der Hydrophobizität, Flutungserscheinungen	ja	ja
Katalysatorumverteilung und -auswaschung	Geringere aktive Fläche	ja	ja
Verunreinigungen der Gase	Katalysatorschädigung	ja	nein
Degradierung von Ruthenium	Herabsetzung der Aktivität	nein	ja
Wachstum der Katalysatorpartikel	Geringere aktive Fläche, Veränderungen in der Reaktionskinetik	ja	ja
Polymeroxidation der Elektrolyten	Absenkung der Leitfähigkeit	ja	ja
Gasdiffusionsschicht			
Korrosion der GDL	Änderungen der Hydrophobizität, Flutungserscheinungen	ja	ja
Mechanischer Stress	Verschiebung der Komponenten zueinander, Abriss	ja	ja
PTFE Degradation	Änderungen der Hydrophobizität, Flutungserscheinungen	ja	ja

Tabelle 3: Übersicht von Alterungsmechanismen.

Folglich sollte eine optimale Brennstoffzelle aus Komponenten bestehen, welche im relevanten Betriebsbereich elektrochemisch stabil und gleichzeitig mechanisch belastbar sind.

2.2.1 Überblick Alterung DMFC

Typische Alterungsmechanismen in einer DMFC sind das Degradieren von Ruthenium[59] und die Rutheniumdiffusion durch die Membran[60, 61]. Insbesondere degradiert Ruthenium eher als Platin, da es unedler ist (das Normalpotential von Ruthenium liegt näher als das von Platin an dem Normalpotential von Wasserstoff) und stellt somit einen Schutz des Platins dar. Ruthenium kann sich als Element vom Katalysatorträgermaterial lösen. Ebenso können sich Teile des Trägermaterials mitsamt des darauf befindlichem Katalysators durch mechanische Beanspruchung lösen. Im Folgenden werden einige Arbeiten sowie die eingesetzten Untersuchungsmethoden und das Ergebnis kurz vorgestellt.

Kang et al. untersuchten ebenfalls PtRu/C basierte Katalysatoren und vergleichen diese mit solchen, welche unterschiedliche Anteile (40% und 70%) carbon nano fibers (CNF) im Kohlenstoffträger enthalten[62]. Es konnte eine verringerte Löslichkeit von PtRu in Schwefelsäure bei Anwesenheit von CNF und eine leicht erhöhte Leistungsfähigkeit bei einem 40%-igem CNF-Anteil nachgewiesen werden, welche sich bei höherem CNF-Anteil im Vergleich zu konventionellen Kohlenstoffträgern wieder verschlechterte. TEM Bilder zeigten nach dem Zellbetrieb vergrößerte PtRu Partikel.

Rose et al. untersuchten die Adsorption von CO auf RuPt/C Katalysatoren mittels spektraler Röntgenkantenabsorption an der Ru_K Kante[63]. Die Probe wurde vor, während und nach einer Aussetzung an CO untersucht. Anscheinend wurde der Absorptionspeak der Kante bei der Untersuchung unter CO-haltiger Atmosphäre geringer. Die Messungen zeigten, dass sich das CO an mehrere Atome an die Metalloberfläche bindet und nicht an ein einzelnes, wie bisher angenommen wurde.

Cheng et al. begleiteten eine DMFC über ihre gesamte Lebensdauer von 1002 h mit Hilfe von Polarisations- und Leistungsmessungen[64]. Die Alterung der verwendeten Zelle schritt während der ersten 200 h und der letzten 298 h am schnellsten voran. Nach dem Langzeittest konnte eine Vergrößerung der anoden- und kathodenseitigen Katalysatorpartikel nachgewiesen werden. Für den Nachweis wurde Röntgenbeugung und hochauflösende Elektronenmikroskopie verwendet.

Auch die Permeation ist ein großes Problem für den Betrieb von DMFCs, da die Effizienz und die Leistungsdichte durch den Methanoldurchtritt durch die Membran geringer werden. Höhere Temperaturen verstärken die Permeation[65]. Dohle et al.[66] und Valdez et al.[65] zeigten, dass die Stärke der Permeation mit zunehmender Membrandicke abnimmt und schlussfolgern daher, dass die Diffusion die antreibende Kraft. Casalegno et al. konnten zeigen, dass die Leistungsdichte einer Zelle durch die Methanolpermeation bei geringen elektrischen Zellbelastungen erheblich verringert wird[67].

Wie aus dem obigen Überblick herauszulesen ist, wurde keine Messung ortaufgelöst vorgenommen, sondern meist, falls der Alterungsvorgang nicht künstlich nachgestellt war, über die gesamte Zelle integriert erfasst. Hier ist der Ansatzpunkt für die Verwendung von bildgebenden Verfahren. Umfassende Ergebnisse[30, 31] zu verschiedensten Gasverteilerplattengeometrien und Betriebsmodi von

DMFCs unter Verwendung von bildgebenden Verfahren können in der Dissertation von Alexander Schröder eingesehen[68] werden.

2.2.2 Überblick Alterung HT-PEM (ABPBI Membran)

Wannek et al. analysierten verschiedene Katalysatoren (20 %Pt/C und 40 % Pt/C) anhand von Polarisations- und Leistungsmessungen, wobei die Zelle mit dem 20 %Pt/C Katalysator ≈ 20 % mehr Leistung erbrachte[69]. Es konnte gezeigt werden, dass die Phosphorsäureumlagerungen unter Verwendung dieses Katalysators bei verschiedenen Startprozeduren unterschiedlich stark ausgeprägt waren. Eine Gleichverteilung zwischen den dotierten Gasdiffusionselektroden und der nicht dotierten Membran zeigte sich nach Standard-Startup (70 h bei 200 $mAcm^{-2}$, anschließend Messung von zwei Polarisationskurven). Ebenso konnte gezeigt werden, dass durch den mechanischen Anpressdruck der Endplatten die Phosphorsäuremenge um 10 $mgcm^{-2}$ verringert wird.

Wippermann et al. führen Impedanzmessungen durch, um den elektrischen Zellgesamtwiderstand bei 140 $mAcm^{-2}$ und bei offener Klemmspannung (OCV) in Abhängigkeit von den Stöchiometrien der Eduktgase zu analysieren[70]. Bereits nach 10 Min im Lastzustand konnte ein stationärer Widerstand nachgewiesen werden. Nach dem Umschalten auf OCV wurde die Zelle erst nach 1 h stationär. Ebenso führten geringere Stöchiometrien zu einem schnelleren Eintreten von stationären Zuständen. Die Forscher begründen dies mit der Wasserproduktion auf der Kathode, und mit der Diffusion, welche in diesem Fall der einzige Prozess ist, welcher Membranwasser zu den Kanälen transportieren kann. Ebenso wirkt die hygroskopische Eigenschaft der Phosphorsäure der schnellen Wasserabgabe entgegen[71]. Des Weiteren hält die stets vorhandene, besonders bei hohen Stöchiometrien bedeutsame H_2-Permeation die MEA (Membran-Elektroden-Verbund) feucht[72].

Die Kohlenstoffkorrosion ist nicht nur bei den NT-PEMs ein weit diskutiertes Thema[73, 74]. Da die Korrosion von vielen Faktoren, wie der Temperatur, dem elektrochemischen Potential, Wasser, Partialdrücke der Reaktanden und der Kohlestoffmorphologie abhängt[75, 76], ist eine Beschreibung sehr komplex und vor allem von der Probe abhängig. Eine Übersichtstabelle über gemessene Kohlenstoffverluste und -oberflächen ist tabellarisch in [77] zu finden.

Auch bei diesem Brennstoffzellentyp gab es bisher keine Anwendung von bildgebenden Verfahren, um Alterungseffekte zu untersuchen. Einige Ergebnisse von radiografischen Messungen, die während der Anfertigungszeit dieser Arbeit entstanden sind, sind bereits veröffentlicht[32, 33].

2.3 Messmethoden

Dieses Kapitel gibt eine Übersicht über die wichtigsten verwendeten Methoden. Die Zell- und Teststandaufbauten waren an die unterschiedlichen Zelltypen speziell angepasst, sodass diese zerstörungsfreien Methoden teils miteinander kombiniert wurden, wie beispielsweise die Impedanzmessung mit der Synchrotronradiografie.

2.3.1 Synchrotronstrahlung

Synchrotronstrahlung besteht aus elektromagnetischen Wellen, welche entstehen, wenn Ladungsträger – meist Elektronen – mittels Magnete abgelenkt werden. Die Strahlung wird tangential zur Ablenkung kegelförmig abgestrahlt, wobei der Öffnungswinkel des Kegels mit steigenden Elektronenenergien bzw. -geschwindigkeiten abnimmt. Synchrotronstrahlung ist eine ionisierende Strahlung im Bereich von wenigen eV bis zu mehreren 10 keV. Zur Erzeugung können Linearbeschleuniger (z. B. Freie Elektronen Laser) oder Kreisbeschleuniger (z. B. Synchrotron in Kombination mit Elektronenspeicherringen) verwendet werden. Letztere haben den Vorteil, dass Energieverluste der Elektronen im laufenden Betrieb kompensiert werden, jedoch sind die Brillanz und die Intensität der emittierten Strahlung nicht so hoch wie die durch freie Elektronen Laser erzeugten Strahlung. Während Synchrotrone die zweite und dritte Generation der Teilchenbeschleuniger darstellen, zählen die freien Elektronen Laser auf Grund der höheren Strahlqualität zur vierten Generation.

Im Vergleich zu konventionell erzeugter Röntgenstrahlung[78] weist die Synchrotronstrahlung eine Vielzahl von Aspekten auf, die der Hochenergieforschung neue Möglichkeiten bietet. Die hohe Brillanz (geringer Emissionswinkel, hoher Photonenfluss, hohe Strahlkonvergenz) bietet einen höherwertigen Strahl als der von konventionellen Laborröntgenanlagen:

- Zeitlich kurze Impulse für zeitlich aufgelöste Messungen können realisiert werden. Als Anwendungsbereiche sind hier beispielsweise die Molekularbiologie oder die Chemie zu nennen.

- Eine hohe Strahlintensität und hohe Photonenenergien ermöglichen schnelle Messverfahren und das Durchdringen dicker Materialien.

- Energieaufgelöste Messungen können mittels Monochromator durchgeführt werden. Hierzu zählt insbesondere die Materialcharakterisierung durch Röntgenenergiekantenmessungen und die Wasser- bzw. Methanolquantifizierung, s. Kapitel 4.1 und 4.2.

- Nahezu lineare Polarisation, weil die Emission der Strahlung tangential in einer Ebene erfolgt.

Die radiografischen Messungen dieser Arbeit wurden am Elektronenspeicherring BESSY II am Helmholtz-Zentrum Berlin durchgeführt. Dieser wird in Kapitel 2.3.2 ausführlicher beschrieben.

Historisches zur Synchrotronstrahlung

Die ersten Synchrotronstrahlungsquellen waren parasitär genutzte Kollisionsexperimente der Hochenergiephysik[79]. Die aus diesen Experimenten emittierte Strahlung stellte bereits eine deutliche Verbesserung zu den in den 60er Jahren genutzten Laborröntgenanlagen dar. Man erkannte das große Potential und die Vielfältigkeit der Synchrotronstrahlung. Zur gezielten Nutzung der Synchrotronstrahlung wurden Strahlungsquellen der zweiten Generation entwickelt. Diese bestanden aus einem Teilchenbeschleuniger und einem Speicherring, in welchem die zuvor beschleunigten Elektronen auf einer Bahn gehalten wurden. Zusätzlich wurden in den Speicherringen die Energieverluste der Elektronen kompensiert. Dipolmagnete lenken die Elektronen auf ihre „quasi“ Kreisbahn, während weitere Multipolmagnete den Elektronenstrahl fokussieren. Die nutzbare Strahlung wurde an Dipolmagne-

ten oder Wigglern emittiert. Die Brillanz dieser Strahlung war dadurch bereits um etwa sechs Größenordnungen höher als die durch konventionelle Quellen emittierte Strahlung. Die ersten Synchrotrone der zweiten Generation waren das Synchrotron Radiation Source (SRS) am Daresbury Laboratory in England oder BESSY I in Berlin, welches zu Gunsten von BESSY II nach 20 Betriebsjahren demontiert und in Jordanien wieder errichtet wurde.

Bei Speicherringen der dritten Generation wird die Synchrotronstrahlung mittels Wiggler, Undulatoren oder Wellenlängenschieber emittiert. Wiggler sind aus mehreren alternierend angeordneten Dipolmagneten bestehende Bauelemente. Dadurch werden die Elektronen auf eine sinusförmige Bahn gelenkt, in der sie bei jeder maximalen Auslenkung sehr intensive Strahlung emittieren. Die Intensität wird so nochmals um 4-6 Größenordnungen im gesamten Spektralbereich erhöht. Die Auslenkung der Elektronen von ihrer geradlinigen Flugbahn ist bei Undulatoren geringer als bei Wigglern. Die einzelnen Strahlenkeulen können daher miteinander interferieren, sodass sich die Intensität für einen schmalen Energiebereich um weitere 3-4 Größenordnungen im Vergleich zu Wigglern erhöht. Die Interferenzerscheinungen werden durch definierte Abstände zwischen den alternierenden Magneten, welche das zu verstärkende Energieband bestimmen, verstärkt. Die Einstufung eines Ablenkmagnetsystems als Undulator oder Wiggler erfolgt durch einen dimensionslosen Parameter, in welchem die Magnetstärke des Systems sowie die Periode der Alternation eingehen. Undulatoren weisen in der Regel eine Länge von einigen Metern auf. Würde man einen Undulator auf mehrere 100 Meter ausdehnen, würde man einen freien Elektronen Laser erhalten. So wird klar, dass dieser eine noch größere Brillanz und Intensität aufweist als die auf Undulatoren und Wigglern basierenden Synchrotrone der dritten Generation. Vertreter dieser dritten Generation sind beispielsweise das ESRF[80] in Grenoble, BESSY II[81] in Berlin, Diamond[82] in Oxford oder das ALS in Berkeley[83]. Zur vierten Generation gehören unter anderem das Particle Physics Lab in Dubna[84], das FLASH[85] in Hamburg sowie das Linac Coherent Light Source in Stanford[86].

2.3.2 Elektronenspeicherring BESSY II

BESSY II ist ein Teilchenbeschleuniger der dritten Generation und wird vom Helmholtz-Zentrum Berlin in Berlin-Adlershof betrieben. Die Elektronen werden in mehreren Stufen bis zu einer Energie von 1,7 GeV beschleunigt. Es werden ≈ 50 Beamlines angeboten, welche Synchrotronstrahlung unterschiedlicher Eigenschaften internationalen Forschungsgruppen zur Verfügung stellen. Drei Betriebsmodi des Speicherrings werden realisiert. Diese Modi unterscheiden sich in der Speicherringbefüllung mit Elektronen. Allen Modi gleich ist die Neubefüllung des Rings alle acht Stunden. Die Befüllung erfolgt in Elektronenpaketen, welche eine definierte Elektronenanzahl, Länge und Abstand zueinander haben. Die dadurch definierten zeitlichen Abstände zwischen den Paketen ermöglichen Stroboskopmessungen im Nanosekunden-Bereich. Die Anzahl der Elektronenpakete sowie deren Abstand zu einander und die Anzahl der Elektronen pro Paket variiert zwischen den einzelnen Modi. Die Ausdehnung senkrecht zur Flugrichtung beschränkt sich auf wenige Millimeter.

Die folgenden Messungen wurden im „Multi Bunch Hybrid Mode“ durchgeführt. Hierfür werden 350 von 400 möglichen Paketen (jeweils 0,9 mA) mit Elektronen aufgefüllt. In der dadurch entstandenen Lücke wird ein einzelnes Paket mit etwa zehnmal mehr Elektronen (10 mA) injektiert. So wird eine

hohe Ringbefüllung und Strahlintensität mit der Möglichkeit für zeitlich aufgelöste Messungen erreicht. Wichtig für die folgenden Messungen ist unter anderem der hohe Elektronenstrom.

In 2010 wurde ein Linearbeschleuniger im Synchrotron integriert, sodass es auch möglich wäre, einen Top-up-Modus[87] zu realisieren. Damit wäre eine nahezu kontinuierliche Füllung, welche alle paar Minuten Elektronen nachfüllt, möglich. Damit wäre ein Betrieb mit konstanten Strahlintensitäten, wie er bei anderen Speicherringen, z. B. dem ESRF, bereit gestellt wird, möglich.

2.3.3 Tomografiestation an der BAMline

Im Folgenden werden die verwendeten Messstationen an den Großgeräten vorgestellt. Die Teststände, welche für die jeweiligen Brennstoffzellentypen zum Einsatz kamen, werden aufgrund der unterschiedlichen Ausführungen in den jeweiligen Kapiteln 4.1 und 4.2 eingeführt.

Die Synchrotronradiografie und -tomografie wurde an der Tomografiestation an der BAM*line* am BESSY II, durchgeführt. Nähere Informationen zur BAM*line* wurden von Riesemeier et al. zusammengefasst[88].

Die Energie des Synchrotronstrahls kann an der BAM*line* mittels zweier Monochromatoren eingestellt werden. Es steht wahlweise ein Doppel-Multilayer-Monochromator (DMM) mit einer Energieauflösung von $\Delta E/E = 1{,}5\%$[89] und ein Doppel-Kristall-Monochromator (DCM) mit einer Energieauflösung von $\Delta E/E < 0{,}005\%$ (Si(311)) oder $\Delta E/E = 0{,}02\%$ (Si(111))[89] zur Verfügung. Während der DCM aufgrund seiner hohen Energieauflösung überwiegend für spektrale Experimente eingesetzt wird, findet der DMM wegen der höheren Strahlintensität Anwendung bei den meisten tomografischen sowie radiografischen Aufnahmen. Nähere Angaben zur Beamline sind unter [88] zu finden.

Eine Skizze des Messaufbaus ist in Abbildung 5 dargestellt. Die Probenumgebung ist von allen Seiten zugänglich, da das Strahlrohr etwa 40 cm vor der Probenumgebung endet. In der großzügig bemessenen Messhütte war während der in-situ Messungen auch der Teststand für den Brennstoffzellenbetrieb untergebracht.

Die Probenumgebung ist auf eine möglichst vielfältige und genaue Justage der Probe ausgelegt. Das Setup ist für zentral montierte Proben bis maximal 200 kg ausgelegt. Eine hohe Standfestigkeit für kleine Proben ist dadurch gegeben.

Zwei Kreissegmente können zur Justage der Drehachse verwendet werden. Dies ist für tomografische Messungen (s. Kapitel 2.3.4 und 4.1.3) wichtig, da hierfür das durch die Pixelreihen und –spalten der CCD-Kamera aufgespannte Koordinatensystem des Detektorsystems exakt mit der Ausrichtung der Drehachse übereinstimmen muss. Die Einstellung der Achse erfolgte mit einer massiven Wolframkugel unter Verwendung geometrischer Betrachtungen anhand von Radiogrammen, aufgenommen unter verschiedenen Drehwinkeln des Rotationstisches. Die Drehachse ω kann mit dieser Methode mit einer Genauigkeit von 0.01° eingestellt werden. Zwei Translationstische x und y gewährleisten unterschiedliche Positionierungen der Probe senkrecht zum Synchrotronstrahl. Ebenfalls wird mit Hilfe des Translationstisches x in der Ebene die Drehachse im Gesichtsfeld des optischen Systems

verfahren. Ein Drehtisch ω kann ebenfalls zur Ausrichtung der Probe zum Strahl verwendet werden und stellt eine Schlüsselkomponente für die Tomografie dar. Wegen unterschiedlicher Anforderungen kann an der BAM*line* zwischen zwei verschiedenen Drehtischen gewählt werden. Diese sind in Tabelle 4 gegenübergestellt.

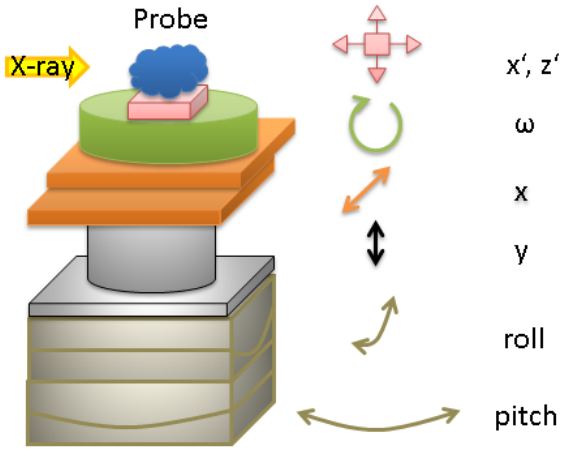


Abbildung 5: Skizzierter Aufbau des Probenturms an der BAM*line*.

	Micos UPR-160 AIR[90]	Huber 410[91]
Wiederholgenauigkeit in eine Richtung	0,00005°	0,001°
Exzentrizität [µm]	0,1	3
Taumelfehler [”]	0,00125	4
Max. Belastung (y) [N]	200	1450
Max. Belastung (z, x) [N]	40	k. A.
Steifigkeit [µrad/Nm]	30	3

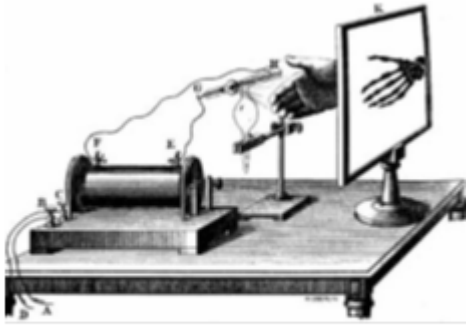
Tabelle 4: Gegenüberstellung der Drehtische an der BAM*line*.

Daraus wird ersichtlich, dass der Micos-Tisch für tomografische Messungen wegen der höheren Genauigkeit und kleineren Exzentrizität besser geeignet ist als der Huber-Tisch. Dafür bietet der Tisch der Firma Huber eine höhere Lastverträglichkeit in y-Richtung, welche es erlaubt, schwere Proben zu messen und während einer Messung zu stabilisieren, um Probenbewegungen zu minimieren. Daher wurde dieser Tisch für radiografische Messungen von Brennstoffzellen verwendet.

Das Blendensystem ermöglicht eine Querschnittsfläche des Synchrotronstrahls am Experiment von maximal 10 × 25 mm. Je nach Pixelgröße (2,15 µm bei den meisten gezeigten Messungen) der abbildenden Optik ist das Gesichtsfeld noch kleiner (bei 2,15 µm max. 8,6 × 5,7 mm). Daher ist eine exakte Positionierung der Probe wichtig. Mit Hilfe von Piezotischen lässt sich die Probe mikrometergenau einjustieren. Der Vektor der Drehachse bei tomografischen Aufnahmen wird von den Piezotischen nicht beeinflusst, nur die Lage der Probe zur Drehachse.

Die Kamera, eine pco4000[92] mit einem 4008 × 2672 Pixel CCD-Chip, ist auf einem luftgelagerten Tisch in Strahlrichtung stufenlos verschiebbar. Der Szintillator ist direkt am optischen System befestigt, sodass er sich immer im Arbeitsabstand des Objektivs befindet. Der variable Abstand Probe-Detektor kann genutzt werden, um Refraktionseffekte zu minimieren oder zu erfassen, beispielsweise für Phasenkontrastuntersuchungen[93]. Die Ansteuerung der Kamera erfolgt über die Software Camware[94] der Firma pco.

2.3.4 Bildgebende Verfahren



Historische Aufnahme eines Experiments mit Röntgenstrahlung

Bildgebende Verfahren erzeugen ein Abbild eines realen Objekts aus ortsaufgelösten Messgrößen. Die Information über das Objekt ist in Helligkeitswerten kodiert. Anwendung finden bildgebende Verfahren vor allem in der Medizintechnik, in der Materialuntersuchung[95], in der Materialcharakterisierung und –prüfung, in der Sicherheitstechnik sowie in der Archäologie und Pathologie. Es werden verschiedene Arten von Strahlung eingesetzt: Röntgen-, Synchrotron-, Neutronen-, Elektronen-, Protonen-, Infrarot- und Ionenstrahlung sowie Schallwellen. Des Weiteren kann ein Abbild eines Objekts durch verschiedene Messgrößen realisiert werden: Transmissions- (z. B. Röntgentransmission), Kernspinresonanzmessungen, sequentielle Messung einer Messgröße (z. B. Tunnelstrommikroskop), Phasenschub- oder Polarisationsmessungen. Auch destruktive Messungen wie die dreidimensionale Atomsondenmikroskopie werden zur Materialcharakterisierung eingesetzt.

Die in dieser Arbeit verwendeten Methoden basieren auf Transmissionsmessungen von Synchrotronstrahlung mittels eines Detektorsystems bestehend aus einem Szintillator (s. Kapitel 2.3.4) und einer CCD-Kamera mit einer Mikroskopoptik.

<u>Szintillatoren</u>

Eine Szintillation besteht in der Regel aus einer Reihe von verschiedenen Prozessen und stellt eine Sonderform der Lumineszenz dar. Lumineszenz bedeutet das Emittieren von Photonen (meist Licht im sichtbaren oder UV Wellenlängenbereich) in Folge von Energieabsorption, z.B. durch Absorption von Strahlung. Je nach Art der Anregung (thermisch, elektrisch, chemisch, radiologisch, …) wird die Lumineszenz in Untergruppen eingeteilt. Szintillation beschreibt den Vorgang der Emission von nie-

derenergetischen Photonen nach Anregung von Atomen oder Molekülen des szintillierenden Materials durch ionisierende Strahlung (z.B. Röntgenstrahlung). Um eine möglichst hohe Anregung zu erreichen, werden für Szintillatoren Elemente hoher Wirkungsquerschnitte für die zu detektierende Strahlung eingesetzt. In diesem Abschnitt werden nur Szintillatoren, welche für ein CCD-Chip-Detektorsystem geeignet sind, vorgestellt. Abbildung 6 zeigt eine Übersicht anorganischer, für Synchrotronstrahlung geeignete Szintillatoren mit deren Erfindungsjahr.

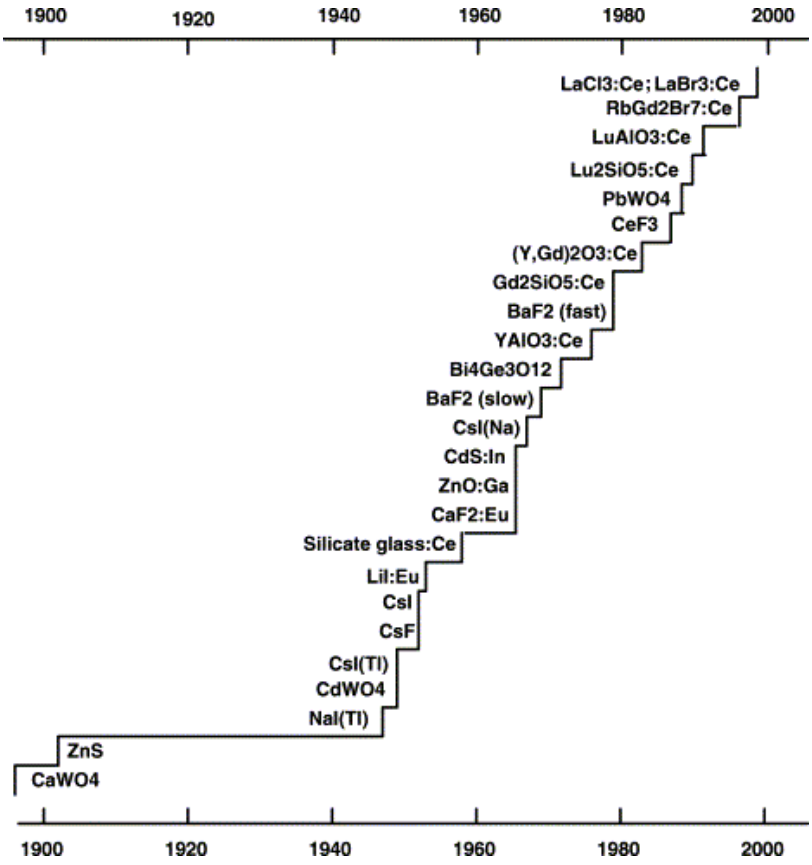


Abbildung 6: Übersicht verschiedener Szintillatortypen[96] nach ihrem ersten Einsatzjahr im 20. Jahrhundert.

Wichtige Kenngrößen eines Szintillators sind:

- Lichtausbeute (emittierte Photonen/s)
  Als Standardszintillator wird NaI(Tl) mit einer Lichtausbeute von 100% festgelegt. Anhand dieser Festlegung wird die Lichtausbeute anderer Szintillatoren eingeordnet. Jedoch ist die tatsächliche Lichtausbeute von der Herstellungsqualität (Defekte, Kristallrisse, Korngrenzen) des Szintillators abhängig und daher nur bedingt vergleichbar. Die Lichtausbeute anderer Szintillatoren bezieht sich daher entweder auf dieses Maximum oder wird in emittierte Photonen pro MeV eintreffender Strahlungsenergie angegeben.
- Absorptionsprozess, Abklingzeit der Szintillation
  Ein guter Szintillator sollte Photonen unmittelbar nach dem Auftreffen hochenergetischer Strahlung emittieren. Die Abklingzeit ist die Zeit, in der die Intensität des emittierten Signals auf 1/e abgefallen ist. Da der Szintillationsprozess mehrstufig ablaufen kann, variiert die Ab-

klingzeit wegen der Lebensdauern der unterschiedlichen Energieniveaus von Materialsystem zu Materialsystem.

- Energieauflösung

  Die Energieauflösung ist ein Maß für die Trennbarkeit von Peaks bei energiedispersiven Messungen wie der Gammaspektroskopie und ist bei radiografischen Messungen von geringerem Interesse.

- Emissionsspektrum

  Das Emissionsspektrum gibt den Wellenlängenbereich der emittierten Photonen an. Dieser sollte auf das Maximum der Quanteneffizienz des Kamerasystems optimiert sein, da anderenfalls schwache Szintillatorereignisse nicht mehr nachgewiesen werden können oder die Belichtungszeit verlängert werden muss.

- Szintillationsuntergrund

  Der Untergrund entsteht durch radioaktive Stoffe im Szintillator und wird durch die Anzahl von Leuchtereignissen pro Sekunde und Kilogramm Szintillatormasse ausgedrückt. Da kene Aktivierung durch Synchrotronstrahlung hervorgerufen wird, ist dies in dieser Arbeit unbedeutend.

Dichte [g/cm^3]	7,9
Schmelzpunkt [K]	1598
Therm. Ausdehnungskoeffizeint [K^{-1}]	$10{,}2 \times 10^{-6}$
Wellenlängenmax. em. Photonen [nm]	475
Abklingzeit [µs]	14
Lichtausbeute [ph/keVγ]	12-15
Lichtausbeute [% of NaI:Tl]	30-50

Tabelle 5: Eigenschaften von $CdWO_4$ [97].

Daraus wird deutlich, dass ein Szintillator nicht nur für die genutzte Strahlung und das zu untersuchende Objekt geeignet sein muss, sondern sein Emissionsspektrum auch auf das Kamerasystem abgestimmt werden muss. Ebenso haben die Kenngrößen eines Szintillators einen Einfluss auf die Abbildungsqualität. Szintillatoren für Synchrotronstrahlung sind beispielsweise LSO (Lu_2SiO_5), welches eine hohe Untergrundstrahlung verursacht (das im Szintillator enthaltene instabile $^{176}_{71}Lu$ Lutetium zerfällt mit einer Halbwertszeit von $3{,}78 \times 10^{10}$ Jahren unter Aussendung von β^--Strahlung). BGO ($Bi_4Ge_3O_{12}$) besitzt nur eine geringe Lichtausbeute und lange Abklingzeit und NaI:Tl ist hygroskopisch. Des Weiteren ist der Herstellungsprozess eine weitere Unbekannte. In der Szintillatorkristallherstellung wird meist das Wasserglasverfahren oder die Tiegelschmelze verwendet. Je nach Herstellungsqualitäten variiert die Defektdichte im Kristall, sodass der Kristall bei geringen Dicken leichter bre-

chen kann. Dünne Szintillatoren werden für hochaufgelöste Radiografien benötigt. Zudem ist der Herstellungsaufwand für solch dünne Szintillatoren entsprechend hoch und kostenintensiv. So stellt sich $CdWO_4$ als möglicher (auch verfügbarer) Szintillator für die Synchrotronradiografie und -tomografie heraus, s. Tabelle 5. Da der Szintillator sehr brüchig ist, ist die Herstellung sehr kompliziert und ein Szintillator der gewünschten Dicke von 50 µm recht teuer.

Radiografie

Wie in der Einleitung beschrieben, wird die Radiografie in vielen wissenschaftlichen Bereichen eingesetzt. Entsprechend vielfältig sind die Strahlungsarten, Aufbauten und Detektorsysteme. In diesem Unterabschnitt werden nur Aspekte, welche für die durchgeführten Messungen relevant sind, dargestellt. Bei diesen Messungen wird die Intensität der transmittierten Strahlung durch ein Objekt mittels einem aus einem Szintillator und einem CCD-Chip bestehenden Detektorsystem aufgenommen. Die eintreffende Strahlung I_0 wird beim Durchgang durch das Objekt nach Formel [6] (Beer-Lambert'sche Gesetz) um den Faktor $e^{-\Sigma\mu d}$ geschwächt, wobei I die Intensität der transmittierten Strahls, μ_i die einzelnen material- und energieabhängigen Schwächungskoeffizienten und d_i die Dicken der Elemente des Objekt entlang des Strahls sind. Informationen über die Materialzusammensetzung sowie die geometrische Struktur des Objekts werden direkt auf den Szintillator projiziert.

$$I = I_0 e^{-\sum \mu_i d_i} \qquad [6]$$

Dieser wandelt die transmittierte Strahlung in sichtbares Licht, welches durch das optische Abbildungssystem auf den CCD-Chip abgebildet wird (Abbildung 7).

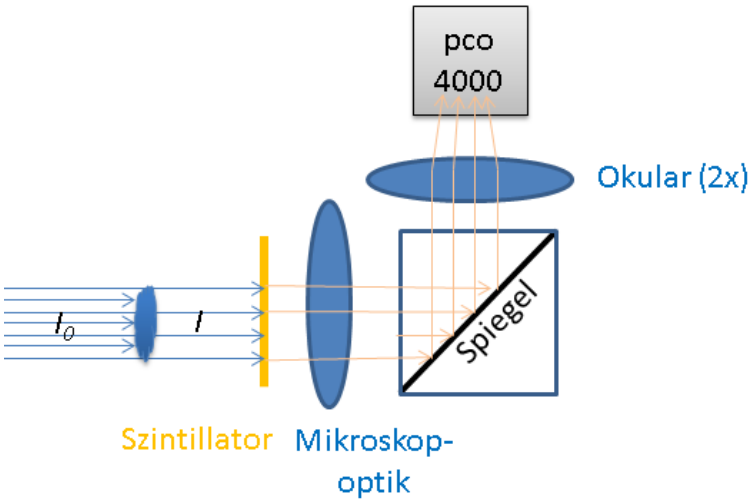


Abbildung 7: Verwendeter Aufbau für radiografische Messungen.

Die Qualität der zweidimensionalen Projektion eines dreidimensionalen Objekts ist von verschiedenen Faktoren abhängig:

- Energie, Energiebandbreite, Fluss und „Präparation" der ionisierenden Strahlung
- Beschaffenheit, Geometrie und Zusammensetzung des zu untersuchenden Objekts und Abstand zum Strahlaustrittsfenster
- Art, Dicke und Herstellung des Szintillators und Abstand zur Probe
- Material, Verzeichnung und Lichtstärke der abbildenden Optik

- Belichtungszeit, Auslesezeit, Temperatur, Typ und max. Quanteneffizienz des CCD-Chips sowie dessen Abschirmung gegen Gammastrahlung

Die verwendete Elektronik und der CCD-Chip sind im Allgemeinen nicht resistent gegen ionisierende Strahlung. Daher müssen empfindliche Bauelemente mit ausreichendem Strahlenschutz versehen und/oder in strahlungsarmen Bereichen positioniert werden. Daher wird das Detektorsystem mit einem 90°-Ablenksystem (Spiegel) zwischen Szintillator und CCD-Chip versehen und zusätzlich mit Abschirmplatten geschützt. Die Szintillatoren an der BAM*line* sind auf einem Glassubstrat aufgebracht. Dies ist herstellungsbedingt nötig, um die wenige µm dicke Schicht (meist < 50 µm) aufbringen zu können. Ebenfalls stellt das Glassubstrat einen einseitig vorhanden mechanischen Schutz der szintillierenden Schicht dar.

Eine andere Möglichkeit ist die Verwendung von faseroptischen Systemen, welche aus strahlgehärtetem Glas bestehen, sodass wenige Zentimeter diesen Materials einen ausreichenden Schutz des CCD-Chips gewährleisten. Der Szintillator wird bei diesen Systemen auf die Front der Glasfaserplatte geklebt und daher nur schwer austauschbar. Die Konstruktion aus Glasfasern bietet den Vorteil, dass mehr des vom Szintillator emittierten Lichts auf den CCD-Chip gelangt, was kürzere Belichtungszeiten ermöglicht und optische Verzerrungen wie sie bei Objektiven auftreten, vermieden werden. Im Gegensatz zu den Ablenksystemen ist die Auflösung der Radiogramme durch die Pixelgröße des CCD-Chips vorgegeben und kann nicht durch zwischengeschaltete Objektive verändert werden.

Ein wichtiger Aspekt ist das sogenannte L/D-Verhältnis, welches in Abbildung 8 gezeigt ist. Es korreliert vier Parameter des Experiments miteinander: den Abstand Probe-Strahlaustrittsfenster *L*, den Abstand Probe-Szintillator *l*, die Größe des Strahlaustrittsfensters *D* und die resultierende minimal abbildbare Größe auf dem Szintillator *d* (Verschmierung). Ein gutes L/D-Verhältnis kann nur durch den Messaufbau und nicht durch anschließende Bildbearbeitung gewährleistet werden. Je kleiner die Strahlungsquelle und größer die Entfernung von dieser zum Objekt und geringer der Abstand Probe-Szintillator ist, desto höhere örtliche Auflösungen können erreicht werden. Ein niedrigerer Fluss ist ebenso die Folge eines höheren L/D-Verhältnisses.

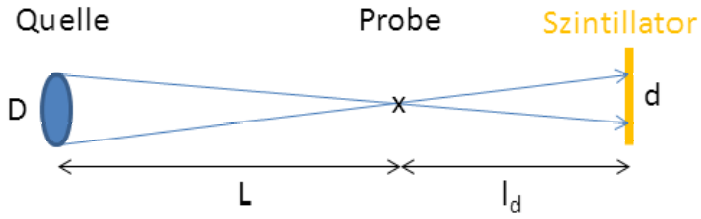


Abbildung 8: Schematische Darstellung des L/D-Verhältnisses.

An der Synchrotron-Tomografiestation (BAM*line*, HZB) ist das L/D-Verhältnis durch den kleinen Austrittsspalt (wenige 100 µm) und der relativ großen Entfernung zum Probenort ausreichend groß (≥ 10000). Bei den verwendeten Setups (Kapitel 3) liegt die Verschmierung unterhalb abbildbaren Pixelgröße.

Datenauswertung

Ausgehend von Formel [6] kann entweder die Dicke *d* der Probe bzw. der Schwächungskoeffizient μ – sofern es ein homogenes, aus einem Element bestehendes Objekt ist - bestimmt werden. Daher erhält man

$$\mu = -\frac{\ln \frac{I}{I_0}}{d} \quad \text{bzw.} \quad d = -\frac{\ln \frac{I}{I_0}}{\mu}. \qquad [7]$$

I und I_0 sind dabei die Intensitäten des Radiogramms und des Flatfields. Unter Berücksichtigung eines Offsets I_{DF} in den Radiogrammen, welcher durch das Rauschverhalten der Kamera und das Auslesen des Chips entsteht, erhält man

$$\mu = -\frac{\ln \frac{I - I_{DF}}{I_0 - I_{DF}}}{d} \quad \text{bzw.} \quad d = -\frac{\ln \frac{I - I_{DF}}{I_0 - I_{DF}}}{\mu}. \qquad [8]$$

Die Strahlnormierung der an der BAM*line* aufgenommenen Radiogramme erschwert die Berechnung auf Grund von Artefakten, welche durch den Monochromator hervorgerufen werden. Sie werden als vertikal verlaufendes Wellenmuster abgebildet und verändern zeitlich ihre Charakteristik. Eine Strahlnormierung wie in Formel [8] würde somit die Strahlcharakteristik, insbesondere das wellenförmige Muster, nicht vollständig entfernen. Hierfür wurde am HZB ein Algorithmus entwickelt, welcher das Problem durch Verschiebungen, Streckungen und Stauchungen der Flatfield-Radiogramme minimiert. Für die Auswertung von dynamischen Prozessen in den aufgenommenen Radiogrammen ist es weiterhin sinnvoll, zwei normierte Bilder I^{norm} durcheinander zu dividieren (Formel [9]). Auf diese Weise werden gleich abschwächende Teile herausgerechnet und nur Änderungen zwischen den Radiogrammen bleiben sichtbar, wie z. B. die Wasserverteilung oder Membranausdehnung.

$$I_{H2O} = \frac{I^{norm}_{Zelle+H2O}}{I^{norm}_{Zelle}} = \frac{I_0 e^{-\mu_{Zelle}(E) d_{Zelle} - \mu_{ZH2O}(E) d_{ZH2O}}}{I_0 e^{-\mu_{Zelle}(E) d_{Zelle}}} = I_0 e^{-\mu_{ZH2O}(E) d_{ZH2O}} \quad \text{mit} \qquad [9]$$

$$I^{norm} = \frac{I - I_{DF}}{I_0 - I_{DF}} \qquad [10]$$

Beispielhaft ist dies in Abbildung 9 anhand eines Ausschnitts einer Methanol-Brennstoffzelle dargestellt. Teilabbildungen a) und b) zeigen die für die Normierung verwendeten Flatfield I_0 und Darkfield I_{DF} Radiogramme, c) das aufgenommene Radiogramm *I* und d) das strahlnormierte Radiogramm I^{norm}. In Teilabbildung e) ist ein dividiertes Radiogramm (Division zweier Radiogramme, welche zu unterschiedlichen Zeiten aufgenommen wurden) abgebildet. Die Strukturen der Zellkomponenten sind darin nicht mehr zu erkennen, sondern nur Änderungen, welche sich zwischen den Zeitpunkten der Aufnahmen ereignet haben.

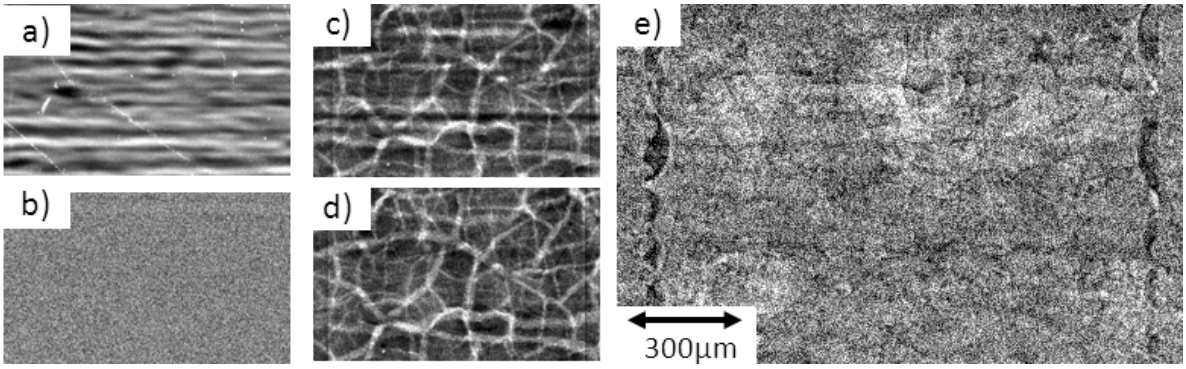


Abbildung 9: a) Verwendetes Flatfield I_0 und b) Darkfield I_{DF} (Kamerarauschbild). c) Nicht normiertes Radiogramm I einer DMFC unter Lastbetrieb (j = 50 mA/cm², λ = 4/4) und d) auf Strahl normiertes Rohradiogramm I^{norm}. e) Medienverteilung unter dem Steg und in der GDL. 1 Pixel = 4,3 µm, 50 µm $CdWO_4$, E_{Strahl} = 15 keV, 1 s Belichtung, pco4000.

Tomografie

Die Tomografie ermöglicht eine dreidimensionale Darstellung eines Objekts, aufbauend auf mehreren zweidimensionalen Projektionen aus unterschiedlichen Richtungen. Ausgehend von theoretischen Vorbetrachtungen werden in diesem Abschnitt auch die Änderungen des Messaufbaus besprochen.

Theoretische Vorbetrachtungen

Für die Tomografie wird ein Objekt in Schichten gleicher Dicken Δz eingeteilt, wobei Δz einer Pixelhöhe auf dem Detektor entspricht, sodass eine Schicht nur noch Informationen in Abhängigkeit der x und y Koordinaten des Objekts enthält, welche durch eine Funktion $f(x,y)$ ausgedrückt werden können. Die Eigenschaft des Objekts, welches $f(x,y)$ beschreibt, muss im Inneren der Probe endlich und außerhalb null sein. Das Objekt sollte also nicht größer sein als der durch das Detektorsystem abbildbare Bereich. Im Fall der Transmissionsradiografie wird der Schwächungskoeffizient $\mu(x,y) = f(x,y)$ beschrieben. Um die vollständige Information über das Objekt zu bekommen, muss die betrachtete Schicht von Winkeln im Bereich $0° < \omega < 180°$ radiografiert werden. Das detektierte Signal ist dann die von ortsabhängigen Transmission der Probe entlang des Pfads s auf einer Zeile des CCD-Chips, s. Abbildung 10. Das Ziel ist, die Funktion $\mu(x,y)$ als zweidimensionale Schicht zu rekonstruieren.

$$I(x,y) = I_0 e^{-\int_{Pfad} \mu(x,y)\,ds} \qquad [11]$$

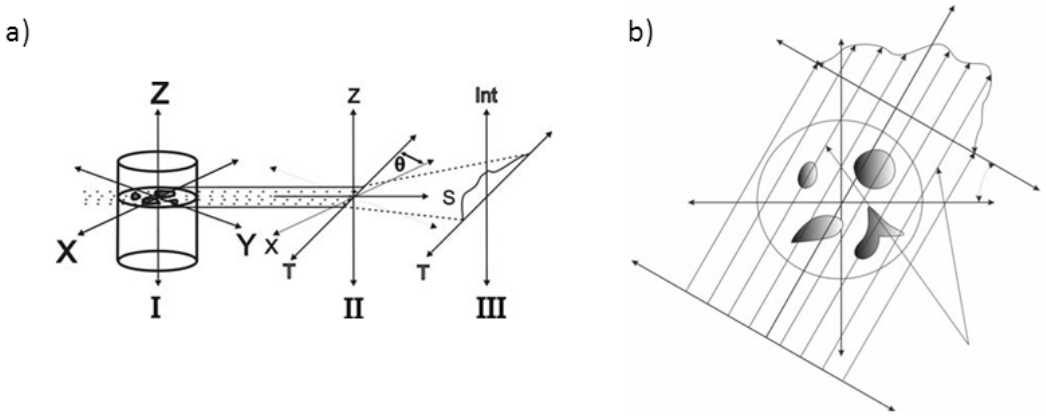


Abbildung 10: a) Die Probe wird schichtweise untersucht. b) Die Strahlintensität nach dem Durchgang durch die Probe wird für jeden Winkel detektiert. Anschließend werden Pfadintegrale unter verschiedenen Winkeln aufgenommen sodass *μ(x,y)* rekonstruiert werden kann.[98]

Für die Rekonstruktion der Funktion wird eine Koordinatentransformation in die Koordinaten *t* und *s* durchgeführt:

$$t = x \cdot \cos(\Theta) + y \cdot \sin(\Theta) \qquad [12]$$

Aus [11] wird

$$p_{\Theta}(t) = \int_{Pfad} \mu(x,y)ds\,, \qquad [13]$$

die Projektion gebildet.

Sämtliche Projektionen der Funktion *μ(x,y)* werden Radon-Transformationen[99] genannt. Ausgehend hiervon kann mittels des Fourier-Slice-Theorems die Schicht rekonstruiert werden. Das bedeutet, dass die Fourier-Transformierte einer Funktion $p_{\Theta}(t)$ ein Teil einer Funktion *M(u,v)* sein muss.

$$FT\{p_{\Theta}(t)\} = P_{\Theta}(w) \subset FT\{\mu(x,y)\} = M(u,v)\,,\; u = w \cdot \cos(\Theta)\,,\; v = w \cdot \sin(\Theta) \qquad [14]$$

Da $P_{\Theta}(w)$ eine Funktion aus der Schar *M(u,v)* darstellt, kann sie durch der im Intervall $0° \le \Theta \le 180°$ definierten Variable wegen einer eindeutig definierten Funktion von *M(u,v)* zugeordnet werden. Im Fall von $\Theta = 0°$ folgt $v = 0$ und mit Formel [14] erhält man Formel [15].

$$S_{\Theta=0}(w) = M(u,0) = \int_{-\infty}^{\infty} P_{\Theta=0}(t)e^{-2\pi i w t}dt\,. \qquad [15]$$

Die Ergebnis der Fourier-Transformatierten Funktion $P_{\Theta}(w)$ ist folglich die Rekonstruktion von *μ(x,y)* und eine Darstellung im kartesischen Koordinatensystem, welches mittels Punktinterpolation in ein Polarkoordinatensystem überführt werden kann. Aus Abbildung 11 ist ersichtlich, dass hohe Fre-

quenzen Interpolationsprobleme verursachen. Da jede der in Abbildung 11 dargestellten Funktionen aus einer Projektion stammt, ist erkennbar, dass sich die Interpolation der Funktionsschar $P_\Theta(w)$ in der kartesischen Darstellung qualitativ bei steigender Anzahl von Projektionen (Winkelschritten während der Tomografie) verbessert.

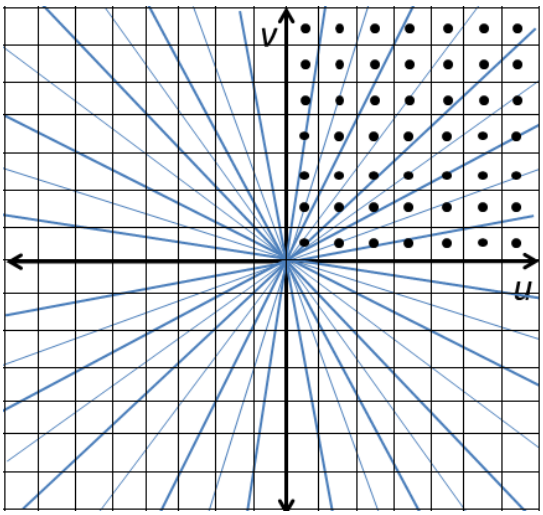


Abbildung 11: Plot von $P_\Theta(w)$. Je mehr Projektionen aufgenommen werden (zusätzliche dünne blaue Linien), desto besser die Interpolation im kartesischen System.

Die Anzahl der benötigten Projektionen *Q* wird durch das Shannon-Theorem abgeschätzt und beruht darauf, dass das Objekt mit der doppelten im Fourier-Spektrum auftretenden Frequenz abgetastet wird. Dies wird maßgeblich von der Pixelzahl *N* auf dem CCD-Chip, welche das Objekt abdeckt, bestimmt. Der Zusammenhang zwischen der Pixelzahl N und der Anzahl der benötigten Projektionen Q wird als Nyquist-Forel bezeichnet, s. Formel [16].

$$Q \geq \frac{\pi}{2} N \qquad [16]$$

Die Berechnung im Fourier-Raum wird wegen der zeitaufwändigen Fourier-Transformation von den meisten Rekonstruktionsprogrammen nicht genutzt. Stattdessen wird, wie bei dem verwendeten Programm *Octopus*[100] der Universität Ghent, ein alternativer Rekonstruktionsalgorithmus eingesetzt, welcher ausschließlich im Ortsraum rechnet. Die Transformation fügt einen weiteren Term hinzu, welcher als Frequenzfilter wirkt. Bis auf abzählbare Unstetigkeiten kann dieser Term (Filter) invers Fourier-transformiert werden. Der Fourier-transformierte Filter wird im Ortsraum mit $p_\Theta(t)$ gefaltet. Die Faltung im Ortsraum entspricht einer Multiplikation im Frequenzraum und umgekehrt. Daher ist es sinnvoll, anstelle der gemessenen Funktionen den Filter Fourier zu transformieren, um sie anschließend mit falten zu können. Diese Filter haben je nach mathematischer Struktur Namen, wie z. B. Sheep-Logan $FT\{|\omega(2\pi)^{-1}|sinc(\omega)\}$ oder Ramlak $FT\{|\omega|\}$ und verleihen dem Rekonstruktionsalgorithmus seinen Namen. Je nach verwendetem Filter wird das Ergebnis der Rekonstruktion verändert, da unterschiedliche Frequenzen verstärkt werden.

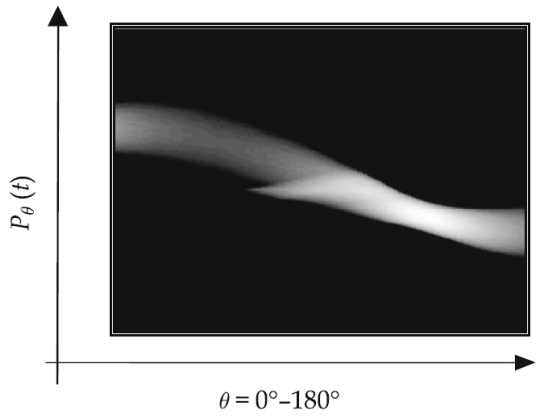


Abbildung 12: Das Sinogramm zeigt die Strahlschwächung über die Pixelreihen in Abhängigkeit des Drehwinkels.

Experimentelle Ergänzungen der Messaufbauten

Ausgehend von den obigen Betrachtungen zur Tomografie ist der Aufbau um einige Bauelemente ergänzt (Abbildung 13). Einerseits muss das zu untersuchende Objekt drehbar sowie die Drehachse zum Detektorsystem ausrichtbar sein.

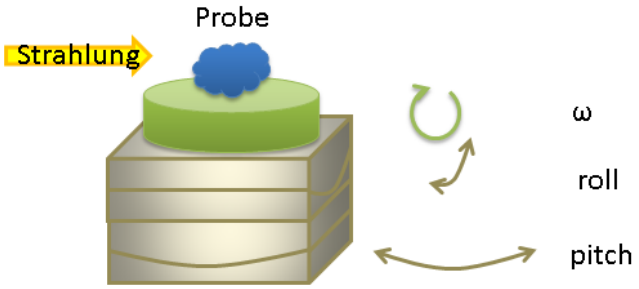


Abbildung 13: Skizzierter Aufbau für tomografische Messungen. Das Kreissegment „roll" neigt den Probenturm senkrecht zur Strahlrichtung, während „pitch" eine Neigung in Strahlrichtung erlaubt. *ω* wird für die Probendrehung benötigt.

Wichtige hinzugefügte Bestandteile sind der Drehtisch *ω* und zwei Goniometer *pitch* und *roll*. Die Drehachse muss auf das Koordinatensystem der Kamera justiert werden. Der Drehtisch ermöglicht das Radiografieren des Objekts aus verschiedenen Winkeln.

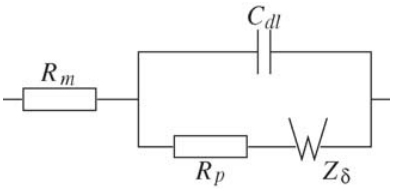
Aus Formel [16] sieht man, dass eine eindeutig rekonstruierbare Tomografie je nach Auflösung des CCD-Chips mehreren tausend Projektionen bedarf. Um den Zeitaufwand in Grenzen zu halten, ist eine hohe Nachweisbarkeit der transmittierten Strahlung nötig. Ein hoher Fluss wirkt sich positiv auf die Messzeit aus, ohne Einbußen bei der örtlichen Auflösung (beispielsweise durch dickere Szintillatoren oder Mikroskopoptiken mit höheren Vergrößerungen) oder im Kontrastverhältnis (höhere Energie des Synchrotronstrahls) hinnehmen zu müssen.

2.3.5 Impedanzmessung

Diese Messmethode findet in der vorliegenden Arbeit bei Hochtemperatur-PEM Brennstoffzellen Anwendung (s. Kapitel 4.2.2). Die Impedanz *Z* ist der elektrische Widerstand im Wechselstromkreis und wird meist in komplexer Form angegeben. Der reale Anteil /*Z*/ ist frequenzunabhängig und beschreibt den ohmschen Anteil der Impedanz, während φ den Phasenwinkel zwischen Wechselspannung und -strom angibt:

$$Z = |Z| e^{i\varphi} \qquad [17]$$

Bei einem Phasenwinkel von $\varphi = 0°$ erhält man den ohmschen Widerstand. Dieser beschreibt in der Brennstoffzellentechnik den Durchgangswiderstand aller in Reihe geschalteten Zellkomponenten. Abbildung 14 zeigt ein Ersatzschaltbild einer Brennstoffzelle, welches von Randle entwickelt und daher nach ihm benannt wurde. Das Ersatzschaltbild beschreibt ein Modell, auf dessen Grundlage die Impedanz beschrieben werden kann. R_m gibt den Widerstand der Membran an, R_p den Polarisationswiderstand aufgrund der Reaktion des Sauerstoffs, C_{dl} ist die Kapazität der Elektroden/Elektrolyten Grenzschicht und Z_δ die Warburg-Impedanz[101]. Die Warburg-Impedanz beschreibt den Einfluss der Frequenzabhängigkeit der chemischen Reaktionen an den Katalysatorschichten anhand derer Geschwindigkeitskonstanten und Diffusionskoeffizienten.



$$Z = R_{\mathrm{m}} + \frac{1}{j\omega C_{\mathrm{dl}} + (1/(R_{\mathrm{p}} + Z_\delta))}$$

Abbildung 14: Die Randles Zelle beschreibt die Impedanz einer Brennstoffzelle als ein Ersatzschaltbild[102], rechts nebenstehend die mathematische Beschreibung des Ersatzschaltbilds.

In der Brennstoffzellenforschung ist es mit diesem Verfahren möglich Informationen über die Elektrodenprozesse in einer Zelle integral über die gesamte aktive Fläche zu erhalten. Für eine frequenzabhängige Impedanz wird eine dreieckförmige Spannung im Bereich weniger Millivolt mit Frequenzen zwischen 10^{-1} – 10^{5} Hz aufmoduliert[103]. Ausführliche Informationen sind in [104] zu finden.

3 Experimentelle Durchführung

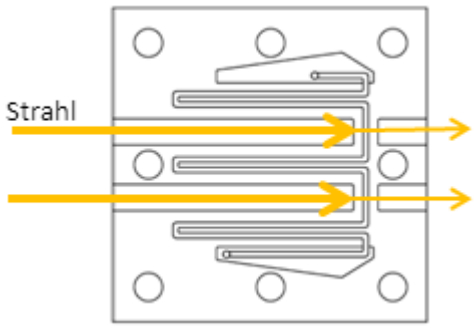
Im Folgenden wird auf die verwendeten Zellen, die Messmethoden und die sich daraus ergebenden Fehlerquellen eingegangen. Die vorgestellten Methoden, wie die dreidimensionale Tomografie an den Energiekanten der Katalysatormaterialien oder die Wasserquantifizierung an HT-PEMs, wurde bisher noch nirgends veröffentlicht, sodass einige Annahmen und Kompromisse getroffen werden mussten. Dies betrifft einerseits die Zellkomponenten, welche aus anderen Materialien bestanden, als dies bei industriellen Brennstoffzellen der Fall ist. Dies war notwendig, da metallische End- und Gaszuleiterplatten eine vollständige Absorption des Synchrotronstrahls verursacht hätten. Daher wurden die Gaszuleiterplatten aus einem Grafitkomposit angefertigt, während die Endplatten aus Aluminium bestanden, welches an entsprechenden Stellen für through-plane Messungen durchbohrt war.

3.1 Design der verwendeten DMFC-Zellen

Die für die in-situ Messungen eingesetzten Zellen wurden speziell für die radiografischen Anforderungen angepasst. Die in-plane Ansicht erfordert die aufwändigste Anpassung: Die Geometrie der Gasverteilerplatten musste so verändert werden, dass die durchstrahlte Zellbreite deutlich kleiner wird.

Zelle M1:

Anode und Kathode weisen in diesem Zelldesign denselben - nur spiegelverkehrten - Kanalverlauf auf. Die Verwendung eines einzelnen Kanals ermöglicht eine bessere Zuordnung der Prozesse zu den einzelnen Komponenten. Es findet keine Überlagerung von Prozessen mehrerer Kanäle statt. Abbildung 15 zeigt den Verlauf der Kanalstruktur. Eine Besonderheit an diesem Zelldesign ist die vergleichsweise große aktive Fläche, welche dennoch zwei verschiedene Stellen für die Analyse mittels Synchrotronstrahlung parallel zur Membranebene (in-plane Ansicht) ermöglicht.



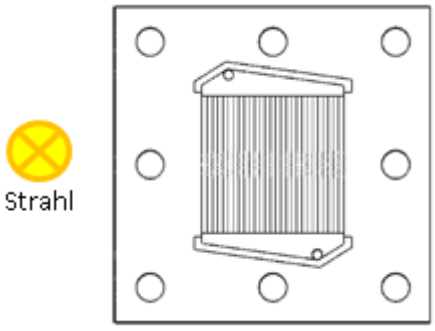
- Kanaltiefe (Anode/Kathode): 1,5 mm
- Kanalbreite (Anode/Kathode): 1,5 mm
- Stegbreite (Anode/Kathode): 1,5 mm
- Aktive Fläche: 17,64 mm^2

Abbildung 15: Design der Gasverteilerplatten.

Als Gasdiffusionsschicht wurde beidseitig ein Kohlenstoffgewebe mit einer mikroporösen Schicht (MPL) eingesetzt. Die Periodizität der Gewebsstruktur betrug 1 mm. Als Katalysator wurde ein HiSpec 13100 der Firma Dupont verwendet. Die Katalysatorbeladung war anodenseitig (PtRu) 2,65 mg/cm^2, kathodenseitig (Pt) 1,92 mg/cm^2. PTFE war im Gewebe selbst, in der MPL und in der kathodenseitigen Katalysatorschicht vorhanden. Die Zelle wurde während der Messungen bei 70°C betrieben.

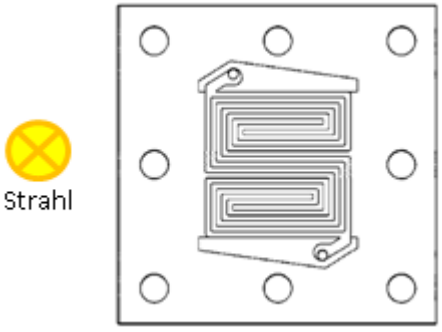
Zelle M2:

Die Zelle M2 wurde speziell für through-plane Aufnahmen hergestellt. Bei Aufnahmen aus der through-plane Ansicht wird die Zelle so zum Synchrotronstrahl ausgerichtet, dass die Zelle senkrecht zu ihren Komponenten durchstrahlt wird. Um eine höhere Transmission zu erreichen, wurden die Endplatten durchbohrt und die Gasverteilerplatten um 500 µm verjüngt, sodass weniger Material im Strahlengang vorhanden ist. Dieses Zelldesign weist eine gesamte aktive Fläche von 17,64 mm^2 auf und ist unter Beibehaltung der in Abbildung 16 angegebenen Kanal- und Stegbreiten möglichst stark parallelisiert. So wird eine Beobachtung mehrerer Gaszuleiterplattenkanäle aus der through-plane Ansicht ermöglicht. Des Weiteren beeinflussen durch Tropfen blockierte Kanäle nicht die gesamte Zelle, da der größte Teil der aktiven Fläche in solch einem Fall immer noch durch die freie Kanäle versorgt werden kann.



- Kanaltiefe: 0,4 mm
- Kanalbreite: 1,5 mm
- Stegbreite: 1,5 mm
- Aktive Fläche: 17,64 mm^2

Abbildung 16: Geometrie der kathodenseitigen Gasverteilerplatte.



- Kanaltiefe: 1,5 mm
- Kanalbreite: 1,5 mm
- Stegbreite: 1,5 mm
- Aktive Fläche: 17,64 mm^2

Abbildung 17: Geometrie der anodenseitigen Gasverteilerplatte.

Die MEA bestand wiederrum aus einem HiSpec 13100 Katalysator der Firma DuPont. Die Beladung betrug kathodenseitig (Pt) 1,80 mg/cm^2, auf der Anode (PtRu) 2,65 mg/cm^2. Kathodenkatalysator, beidseitige Kohlenstoffgewebe und die MPL waren mit PFTE beschichtet. Die Zelle wurde bei 70°C betrieben.

3.2 Künstlicher Alterungsprozess einer DMFC-MEA

Die als künstlich bezeichnete Alterung der MEA der DMFCs wurde am Forschungszentrum Jülich durchgeführt. Dieser Prozess wird als Methanolverarmung bezeichnet. Die Membran und der anodenseitige Katalysator werden dabei irreversibel geschädigt.

Anfangs wird die MEA in einer Brennstoffzelle bei 70°C und einer Stromdichte von 250 mA/cm^2 betrieben. Die Anode wird mit einer 1-molaren Methanollösung (verdünnt mit Wasser), die Kathode mit Luft versorgt. Das stöchiometrische Verhältnis λ beträgt auf beiden Seiten $\lambda_{MeOH} = \lambda_{Luft} = 4$. Im nächsten Schritt wird die Methanolversorgung für 400 s unterbrochen, während die Zelle weiterhin mit Luft versorgt wird und mit gleichbleibender elektrischer Last weiter betrieben wird. Nach einigen zehn Sekunden tritt folglich eine anodenseitige Methanolverarmung auf, sodass die für den Brennstoffzellenbetrieb elementare Oxidation des Methanols nicht mehr gewährleistet ist. Anstelle des Methanols wird daher Wasser oxidiert. Dieser Prozess führt zu einem starken Anstieg des Anodenpotentials bis auf über 1,2 V zur Standardwasserstoffelektrode und einer Umkehr der Zellspannung. Das hohe Anodenpotential führt nun zu einer elektrochemischen Zersetzung (Korrosion) des Katalysatormaterials[105]. Besonders Ruthenium wird dabei vom Kohlenstoffträgermaterial, welches ebenfalls korrodiert wird, degradiert. Speziell bei dieser künstlich gealterten Probe wurde eine Zellspannung von -2 V erreicht, was eine starke Korrosion bedeutet. Nach den 400 s wurde die Zelle wieder mit Methanol versorgt.

Die verwendete MEA in Kapitel 4.1.3 bestand anodenseitig aus einem Kohlenstoff geträgerten HiSpec 9100 Katalysator der Firma Johnson Matthey mit einer Edelmetallbeladung von 2,08 mg/cm^2 auf einem Kohlenstoffsubstrat von Ballard, welches mit einer MPL (aus 60 wt.% Kohlenstoff (Cabot) und 40 wt.% PTFE) versehen war. Der Katalysator, das Kohlenfasersubstrat und die mikroporöse Schicht waren mit PTFE versehen. Kathodenseitig wurde ein Katalysator mit einer Beladung von 2,13 mg/cm^2 Platin verbaut. Alle kathodenseitigen MEA-Komponenten zudem waren tefloniert. Im Anschluss wurden die Schichten per Heißpressverfahren (130°C, 0,5 kN/cm^2) beidseitig auf einer Nafion-115 Polymermembran (Dupont) zusammengefügt. Der letzte Fertigungsschritt bestand aus der Trocknung der MEA. Während des Trocknungsprozesses entstehen die in den Radiorammen signifikant erkennbaren Schollenstrukturen. Dieses Herstellungsverfahren verhindert, dass Katalysatormaterial direkt mit der Membran in Kontakt kommt, sondern nur mit den Schollen. Die Gaszuleiterplatten wiesen das Design der Zelle M2 auf, die aktive Fläche betrug 17,64 mm^2.

3.3 Langzeitalterung der untersuchten DMFC-MEA

Der Stack, aus dem die untersuchte langzeitgealterte MEA stammt, wurde unter regulären Lastbedingungen und niedrigen Stöchiometrien betrieben, um eine möglichst authentische Alterung, wie sie beispielsweise im Fahrzeugbetrieb anzutreffen wäre, zu erhalten. Während der Alterung wurde darauf geachtet, dass die Einzelzellspannungen niemals unter eine Spannung von U = 300 mV fallen. Nach 1700 h Betrieb wurde der Stack demontiert.

3.4 Energie- und ortsaufgelöste Untersuchung von Membran-Elektroden-Einheiten

Für die folgeden Messungen, welche mittels der jetzt vorgestellten Methode durchgeführt wurden, wurde ein Monochromator eingesetzt, welcher ein schmales Energiespektrum emittiert. Der verwendete Kristallmonochromator (DCM) erlaubt eine engere Auswahl der zur Verfügung gestellten Energie. Die Energiebreite beträgt $dE/E \approx 0{,}05\%$[89]. An der Energiekante Ru_K (22,127 keV[106]) entspricht dies einer Energiedispersion von nur noch ≈ 1,1 eV, an der Pt_{L3} Kante (11,573 keV[107]) ≈ 0,6 eV (s. Abbildung 18). Neben der Ausfilterung ungewollter Energien wird auch ein beachtlicher Teil der Intensität durch den Monochromator herausgefiltert. Die hohe Energiedispersion führt zwangsläufig zu einer nachweisbaren, winkelabhängigen Energieverteilung im aus dem Monochromator austretenden Strahl. Die Winkelabhängigkeit der Energie tritt in senkrechter Richtung auf. Messungen zeigten, dass je abgebildetem Millimeter im Radiogramm sich die Energie um 2 eV an der Ru Kante, und um 6 eV an der Pt_{L3} Kante verändert. Dieser, von der Zeilenhöhe im Radiogramm abhängige Offset, wird in den folgenden Auswertungen berücksichtigt.

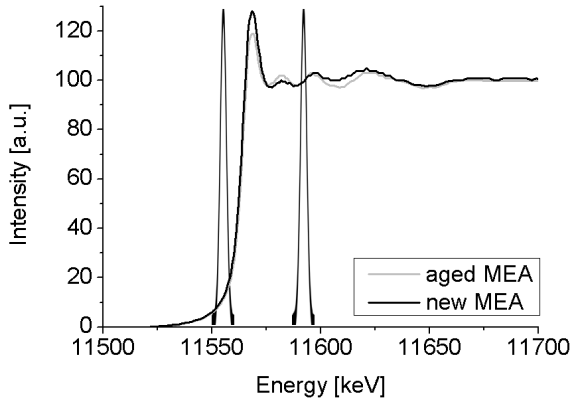


Abbildung 18: Gegenüberstellung der Energiebreite des DCM an der Pt_{L3} Kante. Offensichtlich entsprechen die Energiebreiten von ≈ 1 eV den Anforderungen.

Das optische System bestand aus einer pco4000 Kamera (4008 × 2672 Pixel) und einer Vergrößerungsoptik, sodass eine Pixelgröße von 2,15 µm erreicht werden konnte. Daraus ergibt sich ein Gesichtsfeld des optischen Systems von 8,6 × 4,2 mm. Der Szintillator war ein 20 µm dicker $CdWO_4$ Kristall. Für eine optimale Ausnutzung des Dynamikbereichs der Kamera wurde eine Zeit von 10 s zwischen den einzelnen Radiogrammen gewählt. Diese Zeit splittet sich in 8,5 s Belichtungszeit und 1,5 s Auslese- und Speicherzeit des Kamerachips auf.

Im Folgenden wird die angewandte Methodik erläutert. Diese setzt sich aus Teilen der konventionellen XAS-Technik und Abbildungstechniken der CCD-basierten bildgebenden Verfahren zusammen. Während bei konventionellen XAS Messungen die Größe eines Synchrotronstrahls auf der Probe einige mm^2 aufweist, wird bei dieser Methodik ein größer dimensionierter Strahl eingesetzt. Dieser wird anschließend durch eine hochauflösende Optik auf einen CCD-Chip projektiert, sodass die kleinste abbildbare Größe des Strahls nur wenige µm beträgt. Die örtliche Auflösung ist somit um ein Vielfaches höher als die von konventionellen XAS Messapparaturen. Neben der hohen örtlichen Auflösung der XAS Messungen bietet diese Methode eine zeitlich schnelle Lösung, um mehrere Punkte einer Probe messen zu können. Wird anstelle eines CCD-Chips eine Ionenkammer[108, 109] eingesetzt, um die transmittierte Strahlintensität zu messen, müssen für jeden Messpunkt einzelne Messkurven nacheinander aufgezeichnet werden.

Um eine XAS Messung mittels dieser Technik durchzuführen, wird eine Serie von Radiogrammen bei unterschiedlichen Energien aufgenommen, sodass jedes Radiogramm die Transmission der Probe zu einer definierten Energie darstellt. Ein Energiespektrum wird nun durch jeden abgebildeten Pixel einer Radiogrammserie aufgenommen. Die örtliche Auflösung ist daher nicht mehr von der Strahldimension, sondern nur noch von der Pixelgröße des Abbildungssystems, welche höher auflösend sein kann, als es mit röntgenfokussierenden Optiken möglich wäre, abhängig. Als Startenergie wird eine Energie unterhalb der zu untersuchenden Energiekante gewählt, als Endenergie eine Energie oberhalb dieser Kante.

Bei dieser Messmethodik wird ausgenutzt, dass das Verhalten eines spezifischen Elements an deren Energiekante eine starke Änderung der Transmission zeigt. Andere Elemente, die ebenfalls in der Probe enthalten sein können, sollten möglichst keine Energiekante im relevanten Energiebereich haben. Die Transmissionsänderung dieser weiteren Elemente ist deutlich kleiner als die des zur Energiekante zugehörigen Elements. In Tabelle 10 ist die Transmissionsänderung wichtiger, in einer MEA vorkommender Elemente sowie deren prozentuale Änderung zusammengefasst. Die Änderung der kantenspezifischen Elemente ist um bis zu zwei Größenordnungen größer als die der restlichen Elemente, zumal die Transmission der restlichen Elemente bei höheren Energien zunimmt, während die der kantenspezifischen Elemente oberhalb der Energiekante abnimmt.

Wird nun ein Radiogramm, welches oberhalb der Energiekante aufgenommen wurde, durch ein Radiogramm, welches unterhalb der Energiekante aufgenommen wurde, geteilt, erhält man für Bereiche, in denen kein kantenspezifisches Element vorhanden ist, einen Wert größer gleich eins. In Bereichen, an denen das kantenspezifische Element vorhanden ist, erhält man Werte kleiner eins. Diese Bereiche sind in dividierten Radiogrammen als dunkelgraue Pixel dargestellt. Die hohe Energieauflösung des verwendeten Monochromators erlaubt eine Auswahl energetisch eng beieinanderliegender Radiogramme für die Division, sodass die Sensitivität für das zu untersuchende Element gesteigert werden kann, da sich die Transmission der übrigen Elemente kaum ändert. Die hohe Energieauflösung im Vergleich zur Pt_{L3} Kante wurde bereits in Abbildung 18 gezeigt.

3.5 Kanten-Tomografie an Katalysatorschichten in Membran-Elektroden-Einheiten

Abbildung 19a) zeigt das Synchrotrontomogramm der ungebrauchten MEA, welche einen Durchmesser von 3 mm hat. Die Periodizität der gewobenen GDL-Struktur von 1 mm ist sichtbar. Der Katalysator ist in roter Farbe hervorgehoben, wird jedoch aus dieser Perspektive heraus betrachtet meist von den GDL-Fasern abgedeckt. Die Trennung von GDL-Fasern und Katalysatormaterial ist auf Grund des hohen Unterschieds der jeweiligen Schwächungskoeffizienten möglich. Ruthenium und Platin können auf diese Weise nicht voneinander separiert dargestellt werden, da ihre Schwächungskoeffizienten zu groß sind; der Synchrotronstrahl wird nach wenigen µm Material nahezu komplett abgeschwächt. Ab einer bestimmten Dicke Platin oder Ruthenium ist der Strahl vollkommen geschwächt worden, sodass kein Unterschied in der Schwächung zwischen verschieden dickem Material festgestellt werden kann. Die Grenzdicke liegt für Platin bei etwa 20 µm. Daher kommt es während der Rekonstruktion zu mathematisch bedingten Artefakten, welche in den rekonstruierten Tomogrammen erkennbar sind. Dies tritt insbesondere bei flachen Einstrahlwinkeln zur Membranebene auf. Die Verwendung kleinerer Proben könnte dem Problem teilweise entgegen wirken. Dies würde jedoch einen größeren Eingriff in die Probenstruktur darstellen (Faserverschiebungen, Ablösen der Katalysatoren) und die Probe zusätzlich verändern. Analysen den Einfluss von Kanal- und Stegregionen betreffend könnten in diesem Fall nicht durchgeführt werden und die Messung wäre daher nicht zielführend.

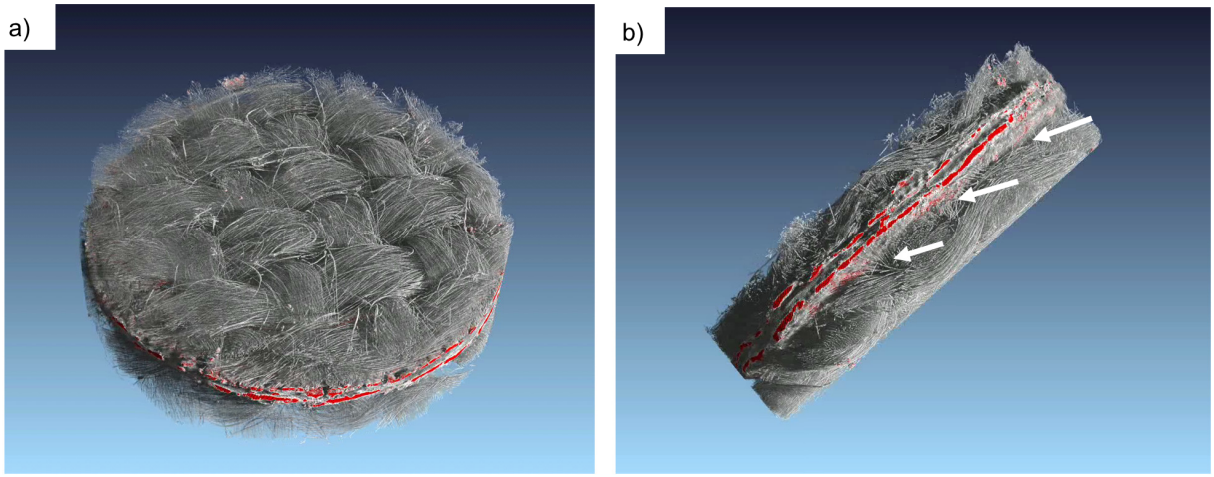


Abbildung 19: Absorptionstomogramme einer ungebrauchten MEA aus zwei verschiedenen Perspektiven. Pfeile markieren Zwischenräume zwischen den GDL-Faserbündeln in b).

Um die Unterschiede in den Katalysatormaterialverteilungen zu bestimmen, muss die Untersuchungsmethode verändert werden. Wie im vorigen Kapitel wird dazu die Energieabhängigkeit der Schwächungskoeffizienten verwendet. Für tomografische Untersuchungen sollte allerdings ein Monochromator, welcher eine höherer Strahlintensität am Experiment ermöglicht, eingesetzt werden um die Messzeit je Tomogramm möglichst kurz zu halten. Daher wurde ein anderer Doppelmonochromator eingesetzt. Dieser Monochromator liefert eine höhere Intensität als der zuvor verwendete Monochromator. Jedoch ist die Energiebreite des Synchrotronstrahls mit dE/E = 1,5%[89] größer. Daher mussten von der Kante weiter entfernte Energien (als in Kapitel 4.1.2 verwendet) gewählt wer-

den, um trotz des energetisch breiteren Strahls einen vernachlässigbaren Überlapp der Energien zu erhalten. Das Detektorsystem bestand aus einem 20 µm dicken $CdWO_4$-Szintillator in Kombination mit einer pco4000 Kamera und einer Vergrößerungsoptik. Ein Pixel entspricht daher 2,15 µm. Es wurde ein spezieller Probenhalter entworfen, um die porösen Proben stabil halten zu können, ohne aber ihre Form oder Porosität zu beeinflussen. Die Proben wurden leicht zwischen zwei halben Plexiglaszylindern eingespannt. Je ein Tomogramm bestand aus 1500 Projektionen. Insgesamt wurden 4 h für ein 180°-Tomogramm in Anspruch genommen. Die Proben entsprechen den in den Kapiteln 3.3 und 3.4 beschriebenen Proben.

Es wurde die Probe an der Ru_K-Kante (22,127 keV[110]) untersucht. Ein Tomogramm wurde bei einer Energie von 21,7 keV unterhalb der Energiekante und eines bei 22,5 keV oberhalb der Energiekante aufgenommen. Bei dieser Methode wird ausgenutzt, dass wegen der Elektronenanregung in der K-Schale der Rutheniumatome die Transmission der Synchrotronstrahlung oberhalb der Ru_K-Kante geringer ist als unterhalb der Ru_K-Kante. Dies gilt nur für das jeweilige Element. Alle anderen Elemente zeigen oberhalb der untersuchten Kante eine höhere Transmission als unterhalb der Kante, s. Tabelle 6.

Transmission / Veränderung zur verwendeten Energie			
	21,7 keV	22,5 keV	Differenz
Pt (3,2 µm)	0,660	0,686	3,9 %
Ru (0,8 µm)	0,989	0,938	-5,2 %
C (240 µm)	0,983	0,984	0,1 %
F (50 µm)	0,999	0,999	0,0 %

Tabelle 6: Änderung der Transmission ausgewählter Elemente an der Ru_K-Kante. Die Energien wurden für tomografische Messungen verwendet.

Man erkennt, dass die Differenz in der Transmission bei allen Elementen außer bei Pt um ein oder zwei Größenordnungen geringer ausfällt als bei Ruthenium selbst. Auch das Vorzeichen der Änderung ist verschieden. So kann daher ein Unterschied zwischen Pt und Ru ermittelt werden. In einem Absorptionstomogramm kann keine Separation von Ruthenium und Platin durchgeführt werden. Dividiert man das Tomogramm vor der Kante durch das Tomogramm hinter der Kante, erhält man für alle Bereiche, in denen kein Ruthenium enthalten ist, Werte zwischen null und eins. Bereiche mit Rutheniumvorkommen führen zu Werten größer eins. So kann eine Separation des dividierten Tomogramms nach Grauwerten erfolgen, um Rutheniumagglomerationen zu lokalisieren. Bereiche im dividierten Tomogramm, welche kleiner als eins sind werden transparent, Bereiche größer eins in rot dargestellt, s. Abbildung 20. Um eine örtliche Zuordnung zwischen der Rutheniumverteilung und der GDL zu erhalten, können ein Absorptionstomogramm und das dividierte Tomogramm überlagert dargestellt werden, s. Abbildung 20c). Die Transmissionen der anderen in der Probe enthaltenen

Elemente verändern sich ebenfalls zwischen den verwendeten Energien. Deren Einfluss auf das Divisionstomogramm wird in Kapitel 4.1.3 diskutiert. Diese Methode wurde auf die ungebrauchte, die im Stack gealterte und die künstlich gealterte MEA angewandt.

Für eine Grauwert-Segmentierung im dividierten Tomogramm muss folglich ein Schwellwert größer eins gewählt werden, um die Rutheniumansammlungen von anderen Materialien zu trennen. Geringe Probenbewegungen führen dennoch zu Werten in den dividierten Radiogrammen, welche rechnerischen Rutheniumansammlungen zuzuordnen sind. Diese können optisch von realen Rutheniumansammlungen unterschieden und der Schwellwert entsprechend angepasst werden.

Abbildung 20: a) ein Tomogramm einer anodenseitigen GDL bei einer Energie von 21,7 keV; b) Divisionstomogramm, erhalten durch die Division des Tomogramms bei 21,7 keV durch das bei 22,5 keV; c) überlagerte Darstellung von Divisions- und Absorptionstomogramm. Die Membran befindet sich oberhalb des abgebildeten Bereichs, nach unten hin folgen die Gasverteilerplatten.

Schwellwertermittlung am dividierten Tomogramm

Der Schwellwert, welcher im dividierten Tomogramm Rutheniumansammlungen von anderen Bereichen trennt, wurde empirisch festgelegt. Dabei muss in Betracht gezogen werden, dass diese Methode Auflösungsgrenzen hat. Kleinste Agglomerationen von wenigen 10 nm^3 können nicht aufgelöst werden, da das Signal, welches von einem Detektorpixel erfasst wird, von weiteren Informationen, die diesen Pixel erreichen, überdeckt wird. Des Weiteren können geringe Verschiebungen einzelner GDL-Fasern von wenigen Mikrometern Rutheniumansammlungen durch Veränderungen der Grauwerte „vortäuschen“. Inwiefern wird also die Rutheniumverteilung durch die Wahl des Schwellwerts beeinflusst? Abbildung 21 zeigt einen Vergleich des verwendeten Schwellwerts mit Variationen um ± 2 %.

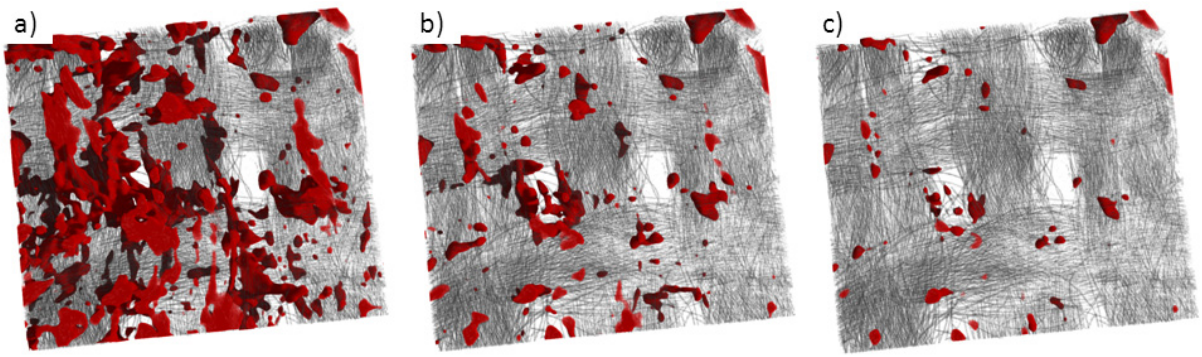


Abbildung 21: a) Um 2 % verringerter Schwellwert, b) verwendeter Schwellwert, c) um 2 % erhöhter Schwellwert. Grau: GDL-Material, rot: Rutheniumansammlungen.

Daher zeigt die Tomografie nur qualitativ, an welchen Orten innerhalb der Proben sich mit dieser Methode nachweisbares Ruthenium befindet. Quantitative Aussagen kann ein solches Tomogramm wegen des Schwellwertproblems nicht geben. Hier wird auf die zweidimensionale Analyse der Katalysatorschichten in Kapitel 4.1.2 verwiesen.

3.6 Teststand und Zellaufbau zu den HT-PEM Untersuchungen

Der Zellbetrieb wurde über einen mobilen Teststand vom Forschungszentrum Jülich (Abteilung IEK-3) geregelt, s. Abbildung 22. Dieser Teststand ermöglicht neben einem variablen Zellbetrieb auch zeitlich parallele Impedanzspektroskopie. Somit kann zeitgleich zu den radiografischen Aufnahmen der elektrochemische Zustand der Brennstoffzelle charakterisiert werden.

Es sind nur die für den Brennstoffzellenbetrieb nötigen Module im Teststand integriert. Dazu gehören Massenflussregler und Heizstäbe für Anode und Kathode, Wasserstoff- und Temperatursensoren sowie eine Last in Form einer Impedanzanlage, mit der reguläre Lastzustände aber auch Impedanzmessungen durchgeführt werden können. Ein Computer regelt den Betrieb und überwacht kritische Parameter des Teststands wie beispielsweise den Wasserstoffffluss, s. Abbildung 22. Um einen sicheren Umgang mit Wasserstoff zu gewährleisten, wurden zusätzlich zwei Wasserstoffwarner integriert. Bei Bedarf wird so das System strom- und spannungsfrei geschaltet.

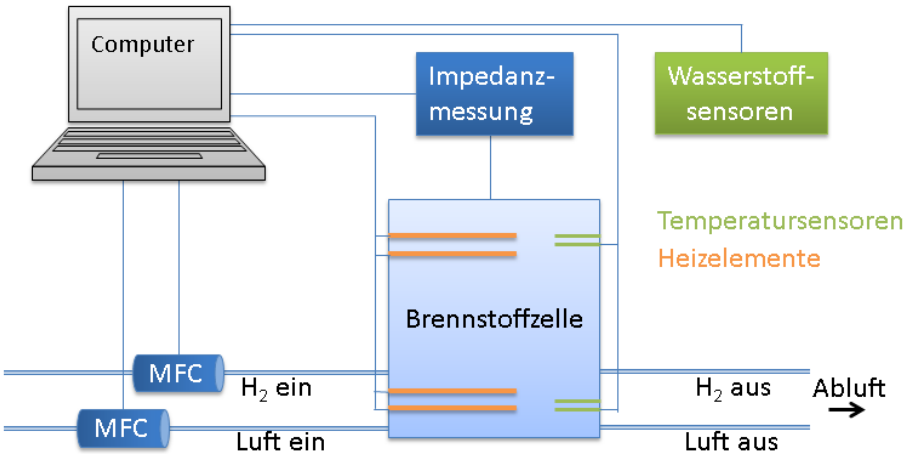


Abbildung 22: Teststand mit Impedanzanlage. Die Massenflussregler (MFC) regulieren den Medienzufluss zur Zelle.

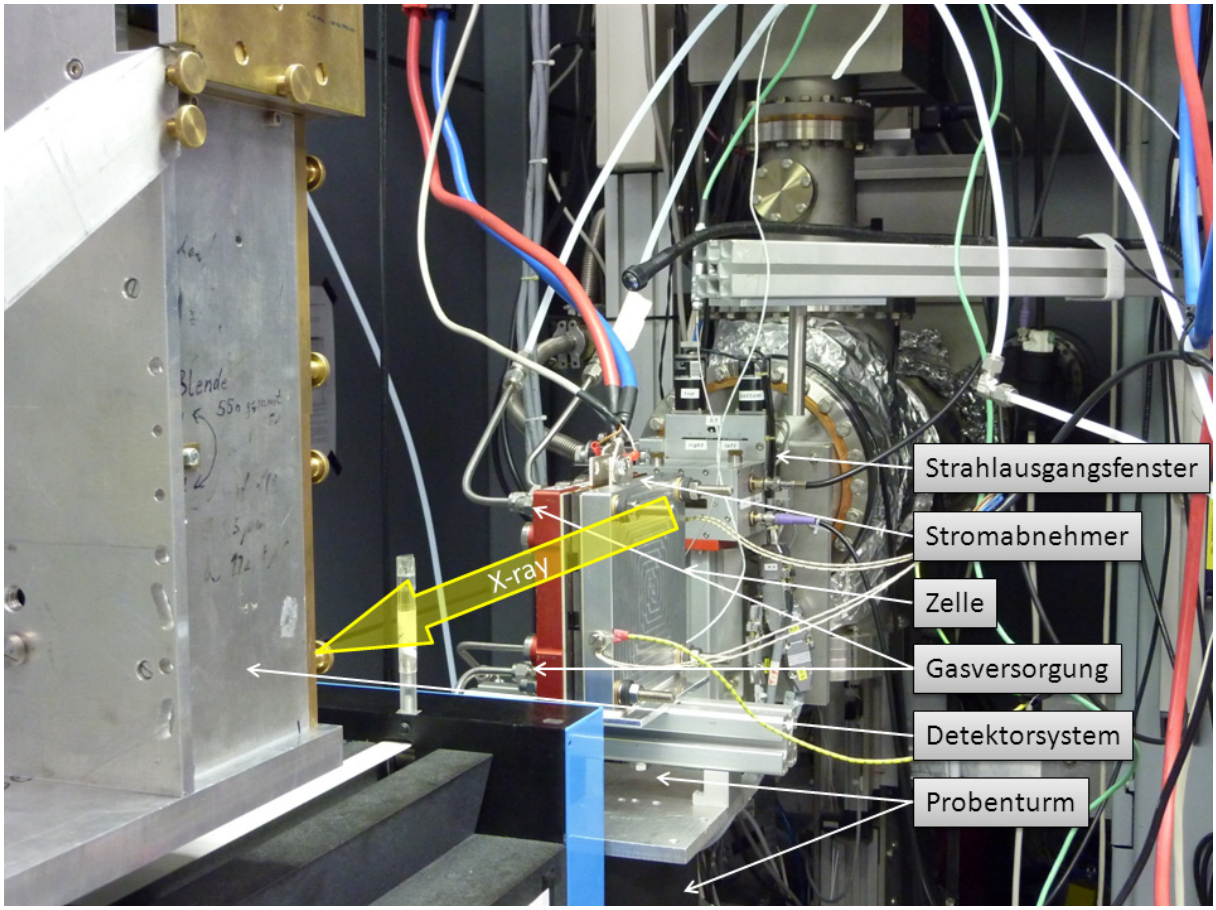


Abbildung 23: An der Tomografiestation aufgebaute HT-Zelle.

Das Zelldesign wurde speziell für diese Messungen entwickelt und ist eine Weiterentwicklung des Dolly-Designs vom Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoffforschung Ulm (ZSW)[111]. Je zwei anoden- und kathodenseitige Heizelemente mit 400 W Gesamtleistung und Temperatursensoren gewährleisten eine gleichmäßige Temperaturverteilung. Die Aussparungen, welche bereits im Dolly-Design integriert waren, ermöglichen radiografische Messungen parallel zur aktiven Fläche der Zelle. In Abbildung 24 ist das Gasverteilerplattendesign der Zelle abgebildet, in dem die Aussparung ebenfalls vorhanden ist. Dadurch ergeben sich nur noch 6,5 mm (die Zelle ist an dieser Stelle 8 mm breit, abzüglich 1,5 mm Kanalbreite) dicke Grafitplatten, die durchstrahlt werden müssen. Zusätzlich sind die Endplatten bei diesem Zelltyp an den entsprechenden Stellen durchbohrt, um weniger Material aus der through-plane Ansicht durchstrahlen zu müssen. Die gesamte aktive Fläche dieser Zellen beträgt 36,8 cm^2.

Für die Messungen wurde ein $CdWO_4$ Szintillator verwendet. Der Synchrotronstrahl war monochromatisch auf eine Energie von 22 keV bzw. 30 keV eingestellt. Somit war eine ausreichende Transmission bei noch vorhandener Nachweisbarkeit von Wasser gegeben. Ein Blendensystem verringerte den Einfluss von Streulicht auf dem Szintillator. Ein optisches Abbildungssystem, bestehend aus einer Mikroskopoptik mit Okular, einem Spiegel, einem Objektiv und einer pco4000[92] Kamera, wurde für die Aufnahme der Radiogramme verwendet. Die örtliche Auflösung betrug 2,15 µm, die zeitliche Auflösung betrug 7 s.

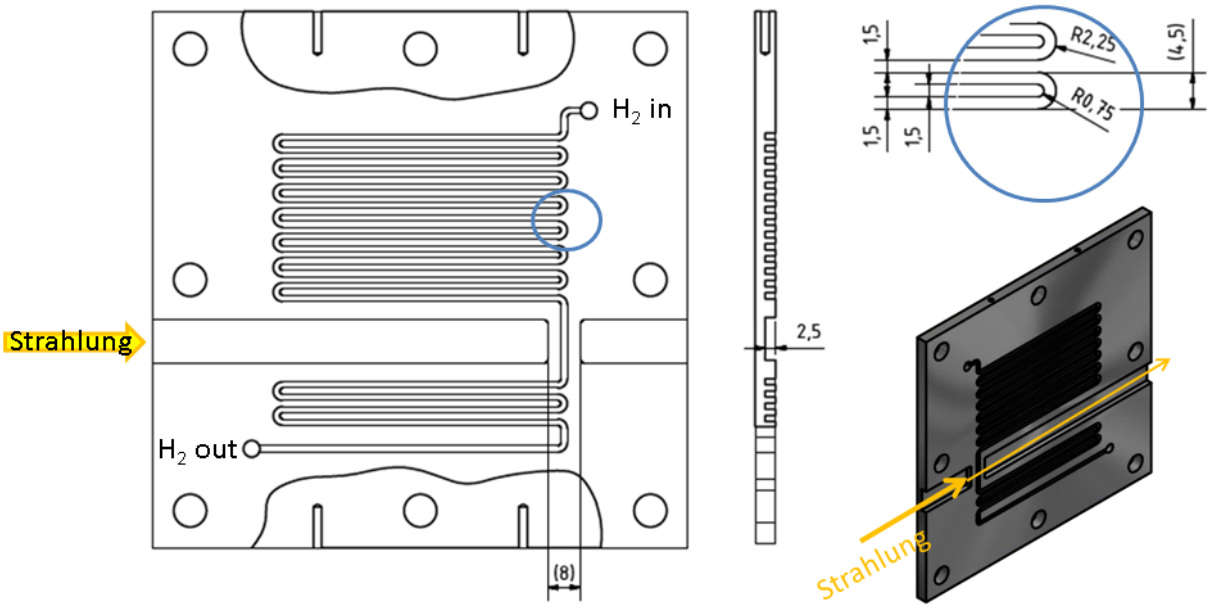


Abbildung 24: Gasverteilerplattendesign des verwendeten Zelldesigns für HT-Messungen[112], entworfen am Forschungszentrum Jülich und Zentrum für Sonnen- und Wasserstoff-Forschung Ulm[33].

3.7 Messprogramm zu den HT-PEM Untersuchungen

Je nach Zielsetzung der Messung ist die Zelle weit im Voraus montiert worden und unter H_2/Luft-Betrieb mit einem stöchiometrischen Verhältnis von $\lambda_{Anode/Kathode} = 2/2$ eingefahren, zusammengesetzt ohne Einfahrprozedur oder unmittelbar vor der radiografischen Untersuchung montiert worden, ohne eingefahren zu werden.

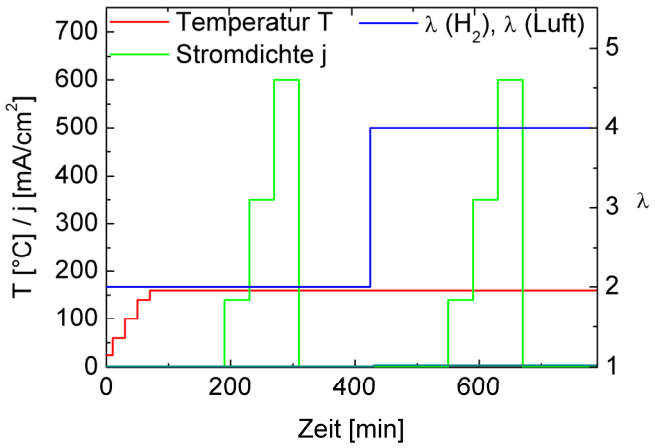


Abbildung 25: Schematischer Brennstoffzellenbetrieb. OCV wurde für 2 h gefahren, Stromzustände 40 Min.

Allen Messungen gleich ist der Zellbetrieb während der radiografischen Untersuchungen (Abbildung 25). Während der Aufheizphase werden die Zellen in mehreren Schritten bis auf 160°C aufgeheizt, wobei bei 60, 100, 140 und 160 °C Impedanzspektren aufgezeichnet wurden. Wurde eine stabile Zelltemperatur von 160 °C erreicht, wurde zunächst ein Impedanzspektrum bei OCV aufgezeichnet. Darauf folgend wurde der Strom auf 140 mA/cm^2 heraufgesetzt und erneut ein Impedanzspektrum aufgezeichnet. Aus den Spektren wurde bei OCV und 140 mA/cm^2 die Startfrequenz bei einem Phasenwinkel von ca. 0° für die Impedanzmessungen in Abhängigkeit von der Zeit abgelesen. Anschließend wurden verschiedene Lastzustände kombiniert mit unterschiedlichen Stöchiometrien angefahren. Die Betriebszustände ohne elektrische Last wurden 2 h gehalten, um einen stationären Zustand innerhalb der Zelle zu erreichen. Bei Zuständen mit elektrischer Last wird nach ca. 40 Minuten ein stationärer Zustand erreicht[103]. Abbildung 25 zeigt ein schematisiertes Schaubild.

3.8 Modellentwicklung zur Quantifizierung des Wasserhaushalts in einer HT-PEM

Auf Grund der Betriebstemperatur, welche oberhalb der Siedetemperatur von Wasser unter Normaldruck liegt, entsteht während des Zellbetriebs kein mit radiografischen Methoden nachweisbares Wasser. Daher müssen andere Möglichkeiten gefunden werden, um den Zellzustand charakterisieren zu können. Einerseits führt die Entstehung des Produktwassers im Zellbetrieb zum Aufquellen der Membran, so wie dies auch schon an mit Methanol betriebenen Zellen beobachtet wurde. Die Dickenänderung während des Zellbetriebs betrug bei den verwendeten Membranen wenige Mikrometer[32] und lag somit nah an der Auflösungsgrenze des Detektorsystems. Daher ist es sinnvoll, die beobachteten Änderungen mit weiteren Messdaten zu beschreiben. Andererseits verursacht das

Produktwasser der Zelle eine zeitliche Änderung der Membran- und Elektrolytdichten, welche mit radiografischen Methoden erfassbar ist. Die Dichteänderungen werden allerdings nicht nur von der Wasserzunahme in den einzelnen Komponenten hervorgerufen, sondern auch von der Phosphorsäure, welche sich je nach Temperatur und Lastzustand der Zelle in unterschiedlichen Gleichgewichten mit ihren hydratisierten bzw. dehydratisierten Derivaten befindet (s. Seite 10, Formel [4] und [5]). Aus Tabelle 7 geht hervor, dass die dehydratisierte Phosphorsäure eine höhere Massendichte aufweist und einen höheren Prozentteil Phosphor beinhaltet. Dies führt zu einer erhöhten Strahlschwächung. Folglich muss ein Weg gefunden werden, um diese verschiedenen Effekte (De- / Hydratisierung von Phosphorsäure und Wasserentstehung) voneinander trennen zu können. Nur so kann mittels Absorptionsmessungen die Wassermenge unabhängig von Bindungszustand der Phosphorsäure in der Zelle bestimmt werden.

Die einzelnen Dichten und Gleichgewichtszustände des Membranmaterials ABPBI, der Phosphorsäure und des Wasser bei Raumtemperatur sind bekannt. Schwächungskoeffizienten können durch radiografische Messungen unter Berücksichtigung der Probengeometrie errechnet werden. Da die verschiedenen Materialien im Zellbetrieb ein Materialsystem bilden, kann aber nicht davon ausgegangen werden, dass die Materialien als separate Strahlabschwächer betrachtet werden können. Dies trifft besonders auf Lastzustände bei einer Betriebstemperatur von 160°C zu. Hier bilden die Phosphorsäure und das ABPBI zusammen mit Wasser ein Materialsystem, dessen Eigenschaften noch nicht vollständig bekannt sind. Die Ursachen hängen mit dem stark ätzenden Milieu der Säure und der hohen Temperatur zusammen, welche eine Charakterisierung erschweren. Nachteilig wirkt sich dabei auch die Hygroskopizität der Phosphorsäure aus. Daher muss das Materialsystem in einem abgeschotteten Klimaraum charakterisiert werden.

Um den Wassergehalt dennoch quantifizieren zu können, soll hier ein Modell auf Basis von bildgebenden Verfahren entwickelt werden. Dafür werden die Schwächungskoeffizienten für die Materialien und Materialsysteme unter definierten Temperaturen (ausgedrückt durch die Massendichte, s. Tabelle 7) ermittelt und mit den von XOP[110] errechneten Werten aus Tabelle 8 verglichen. Hierfür wurden spezielle Zellen und Probengefäße entwickelt, die das Materialsystem vereinfachen, resistent gegenüber dem heißen Säuremilieu sind und möglichst transparent gegenüber Synchrotronstrahlung sind. Die Übertragbarkeit von Labormessungen auf die betriebene Zelle (z.B. Dichten wie in Tabelle 7) muss gewährleistet sein.

Material	$\rho_{20\,°C}$ [g/cm^3]	$\rho_{160\,°C}$ [g/cm^3]
H_2O	1	-----
100% H_3PO_4	1,87	1,76
100% $H_4P_2O_7$	1,99	1,89
$C_7H_4N_2$ (ABPBI)	1,27	1,25

Tabelle 7: Dichten der relevanter Materialien.

	Schwächung @ 15 keV		Schwächung @ 22 keV		Schwächung @ 30 keV	
Material	$\mu_{20\,°C}$ [cm^{-1}]	$\mu_{160\,°C}$ [cm^{-1}]	$\mu_{20\,°C}$ [cm^{-1}]	$\mu_{160\,°C}$ [cm^{-1}]	$\mu_{20\,°C}$ [cm^{-1}]	$\mu_{160\,°C}$ [cm^{-1}]
H_2O	1,338	-	0,385	-	0,141	-
100% H_3PO_4	8,838	8,318	2,731	2,571	1,042	0,981
100% $H_4P_2O_7$	10,087	9,581	3,123	2,967	1,193	1,133
$C_7H_4N_2$ (ABPBI)	0,774	0,762	0,216	0,212	0,076	0,075

Tabelle 8: Mit XOP errechnete Schwächungskoeffizienten relevanter Materialien.

Für das System ABPBI wurden zwei Zellen, wie in Abbildung 24 abgebildet, mit und ohne Phosphordotierung hergestellt. Für beide Zellen wurde eine Membran aus der gleichen Herstellungscharge verwendet, um Unterschieden im Membranmaterial zu entgehen. Die Phosphorsäure wird auf die Membran gerakelt und anschließend getrocknet. Dieser Prozessschritt wurde bei einer der Zellen, im Folgenden als „nicht dotierte Zelle“ bezeichnet, nicht durchgeführt. Bis auf diesen Schritt ist diese Zelle mit der anderen Zelle mit dotierter Membran identisch. So konnten die Vorzüge des Zelldesigns wie eine stabile Temperaturregelung, mechanische Belastbarkeit und optimierte Strahldurchlässigkeit genutzt werden, um verschiedene Temperaturen anzufahren. Die Phosphorsäure wurde in einem Gefäß (Abbildung 26) aus Polyimid der Firma Dupont[113] radiografiert. Polyimide besitzen einen mit dem von Kohlenstoff vergleichbaren Schwächungskoeffizienten gegenüber Synchrotronstrahlung der verwendeten Energie (s. Abbildung 27) und sind säurebeständig. Das Gefäß wurde auf einer Heizplatte befestigt und mit einem Temperatursensor versehen. Während der Aufheizphase wurde eine radiografische Serie gestartet, um mögliche Änderungen des Schwächungskoeffizienten temperaturabhängig zu protokollieren.

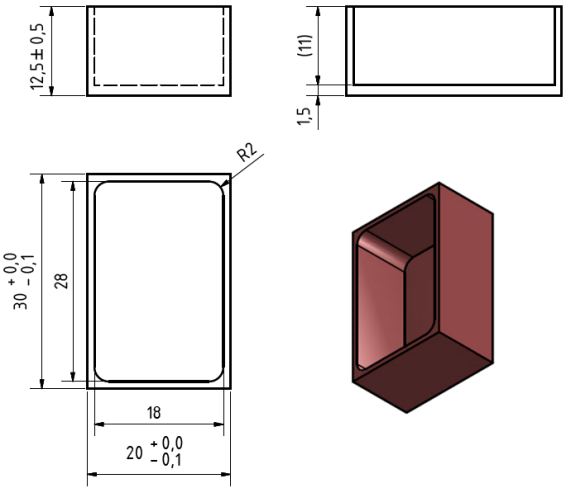


Abbildung 26: Probenbehälter aus Vespel (Polyimid basierendes Materialsystem der Firma DuPont) für temperaturabhängige Transmissionsmessungen mit Phosphorsäure.

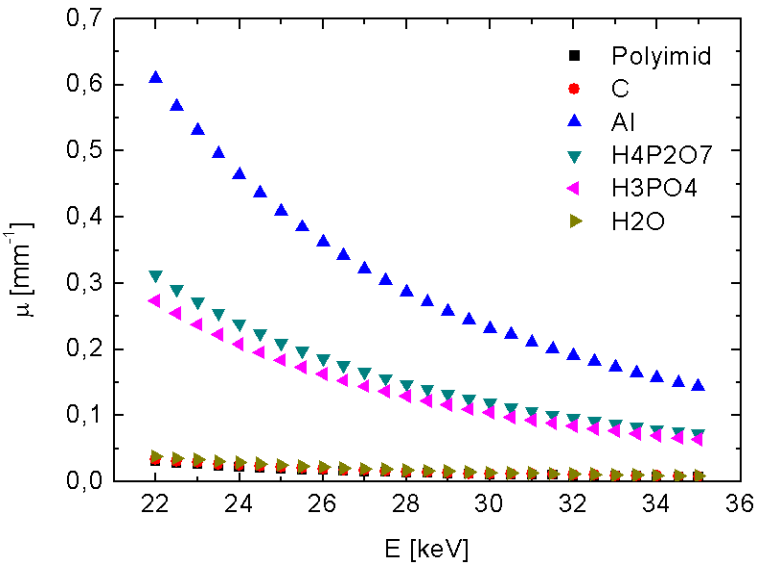


Abbildung 27: Schwächungskoeffizienten von Polyimid, Kohlenstoff, Aluminium, Ortho- und Pyrophosphorsäure, sowie Wasser (XOP[110]).

Eine weitere Annahme, um bildgebende Verfahren auf dieses Problem anwenden zu können, ist, dass Phosphorsäure nur in Form von Ortho- (H_3PO_4) und Pyrophosphorsäure ($H_4P_2O_7$) in der Zelle auftritt. Bei der Raumtemperatur befindet sich die Phosphorsäure in einem Gleichgewichtszustand von 85%-iger Phosphorsäure, verdünnt mit Wasser. Unter stromlosen Betriebsbedingungen bei 160°C liegt Phosphorsäure in einem nicht mit Wasser verdünntem Verhältnis von Ortho- und Pyrophsphorsäur vor[114]. Dieses Verhältnis zwischen Ortho- und Pyrophosphorsäure kann bei elektrischer Last wegen einer möglichen auftretenden Hydratisierung der Säure weiter in Richtung Orthophosphorsäure verschoben werden. Des Weiteren kann die Säure durch das Produktwasser verdünnt werden.

Aufheizphase

Der Aufheizphase muss eine besondere Aufmerksamkeit gelten, da während dieser verschiedene Effekte auftreten: Dichteänderungen auf Grund der Temperaturerhöhung (Transmission erhöht sich), das Diffundieren von Phosphorsäure aus den Elektroden in die Membran (Transmission wird verringert) und der Austrag von Wasser über Temperaturen über dessen Siedepunkt (Transmission wird verringert). Eine Verdünnung der Phosphorsäure mit Wasser findet über 100°C ohne neues Wasser (z.B. Produktwasser) nicht mehr statt. Zusätzlich verlagert sich der Gleichgewichtszustand der Phosphorsäurederivate in Richtung dehydratisierter Derivate, hauptsächlich Pyrophosphorsäure (Transmission wird verringert). Weitere dehydratisierte Derivate bilden sich erst bei deutlich höheren Temperaturen. Es ist schwer, mittels Radiografie alle stattfindenden Prozesse getrennt zu betrachten. Daher wurden die Abschwächungskoeffizienten der Phosphorsäure bei unterschiedlichen Temperaturen separat bestimmt. Für die Messung wurde Phosphorsäure in einem aus Vespel konstruierten Behälter (s. Abbildung 26) gefüllt. Das Ergebnis ist in Tabelle 9 gezeigt. So kann die Strahlschwächung der Phosphorsäure bei Betriebstemperatur der Zelle unabhängig von Umlagerungsprozessen in einer Brennstoffzelle ermittelt werden.

Temperatur [°C]	Transmission [a.u.]	μ [cm^{-1}]
25	0,189	0,537
160	0,070	1,088

Tabelle 9: Messwerte der Transmissionen von Phosphorsäure zu Raum- und Betriebstemperatur und darauf aufbauend berechnete Schwächungskoeffizienten.

Ein Vergleich der errechneten Schwächungskoeffizienten von Phosphorsäure bei 30 keV aus Tabelle 8 und der aus radiografischen Messungen erhaltenen Koeffizienten aus Tabelle 9 zeigt eine gute Übereinstimmung. Bei 25°C liegt der Schwächungskoeffizient unterhalb dessen von Orthophosphorsäure und oberhalb dessen von Wasser, was auf eine Verdünnung der Säure schließen lässt. Um den aus der Messung erhaltenen Schwächungskoeffizienten zu erhalten, muss das Verhältnis Orthophosphorsäure:Wasser bei 44:56 liegen. Dies entspricht 85%-iger Phosphorsäure. Dies ist genau die verwendete Säurekonzentration, womit diese Untersuchungsmethode an dieser Stelle verifiziert wird. Bei 160°C liegt der „gemessene" Schwächungskoeffizient zwischen dem Koeffizienten von Ortho- und dem von Pyrophosphorsäure. Aufbauend hierauf kann ein Verhältnis von 30:70 Ortho- zu Pyrophosphorsäure bestimmt werden, welches notwendig ist, um den aus der Messung erhaltenen Koeffizienten rechnerisch zu ermitteln. Dieses Verhältnis stellt auch die Grundlage für weitere Wasserquantifizierungen dar. Die Betrachtung der Transmissionsänderung in der Membran vor und nach der Aufheizphase wird in den Kapiteln 4.2.1 und 4.2.2 qualitativ erfasst, da verschiedene Effekte wie Membran- und Schollenbewegungen es nahezu unmöglich machen, ein Messfeld zu verwenden, welches stets den Einfluss der gleichen Zellbestandteile in Strahlrichtung beinhaltet.

Elektrische Lastzustände bei Betriebstemperatur

Lastzustände bei Betriebstemperatur können mittels zweier unterschiedlicher, radiografisch erfassbaren Parametern beschrieben werden: die Membranausdehnung, gemessen senkrecht zur Membranebene, und die Membrantransmission, gemessen parallel zur Membranebene.

Die Membranausdehnung senkrecht zur Membranebene wird neben Phosphorsäureumlagerungen (Erhöhung der Membrantransmission, wenn Phosphorsäure aus der Membran austritt, und Verringerung, wenn Phosphorsäure eintritt) durch das Produktwasser (Erhöhung der Membrantransmission, wenn der Wassergehalt in der Membran zunimmt oder die Phosphorsäure dehydratisiert wird) verursacht. Der hohen Betriebstemperatur zu Folge tritt Produktwasser nur in gasförmiger Form und in Form von hydratisierter Phosphorsäure auf. Für die Berechnung wird die Dicke der Membran während eines Lastzustands d_{Last} und die Membrandicke vom ersten stromlosen Zustand d_{OCV*} bei 160°C Zelltemperatur verwendet. Da nur die Membrandimension senkrecht zur Membranebene betrachtet wird, ergibt sich ein Faktor Δd_d, welcher die Änderung der Membrandicke ausdrückt:

$$\Delta d_d = \frac{d_{Last}}{d_{OCV*}} \qquad [18]$$

Mit der aktiven Membranfläche A_{aktiv} ergibt sich Formel [19], die das zusätzliche Volumen des Produktwassers, welches die Membranausdehnung verursacht, beschreibt.

$$V_{H2O} = A_{aktiv} \cdot d_{OCV*} \cdot \Delta d_d \qquad [19]$$

Weitere Abschätzungen bezüglich der Hydratisierung der Phosphorsäure sind in Abbildung 28 gezeigt. Die Betrachtungen gehen davon aus, dass Pyrophosphorsäure vollständig hydratisiert, bevor entstandenes Wasser verdünnend wirken kann. Würde die vorliegende Phosphorsäure ausgehend von einem Verhältnis von 30:70 (H_3PO_4:$H_4P_2O_7$) vollständig zu H_3PO_4 hydratisiert werden, so würde die Membranbreite (senkrecht zur Membranebene gemessen) auf Grund der erfolgenden Dichteänderungen um 5,2 % vergrößert werden. Der Wert ist aus Abbildung 28a) am Schnittpunkt des Graphen „30:70 (H_3PO_4:$H_4P_2O_7$)“ mit der Ordinatenachse entnommen. An diesem Schnittpunkt ist die während OCV* vorliegende Pyrophosphorsäure vollständig hydratisiert worden. Im Fall von reiner Pyrophosphorsäure (entspricht einem Verhältnis von 0:100) würde die Membranbreite um 7,4 % auf Grund von Dichtenänderungen zunehmen. Der Wert ist aus Abbildung 28a) am Schnittpunkt des Graphen „0:100 (H_3PO_4:$H_4P_2O_7$)“ mit der Ordinatenachse entnommen. Erst Membranbreitenänderungen größer als 5,2% bzw. 7,4% werden durch Produktwasser verursacht, welches die Säure verdünnt. Dies kann als oberer Grenzwert der Membranausdehnung angesehen werden, über welchem Produktwasser nur als H_2O auftritt und die Säure verdünnt. In Abbildung 28b) sind verschiedene Membrandicken und Phosphorsäurezusammensetzungen in Bezug auf vollständig hydratisierte Phosphorsäure in Abhängigkeit der gemessenen Membrandickenzunahme gegenübergestellt. Das Ergebnis sind Wasservolumen, welche nach der Hydratisierung die Phosphorsäure verdünnen. Hiermit können die Messwerte (Membrandickenänderungen) unter Berücksichtigung der Hydratisierung der Phosphorsäure einem Wasservolumen zugeordnet werden.

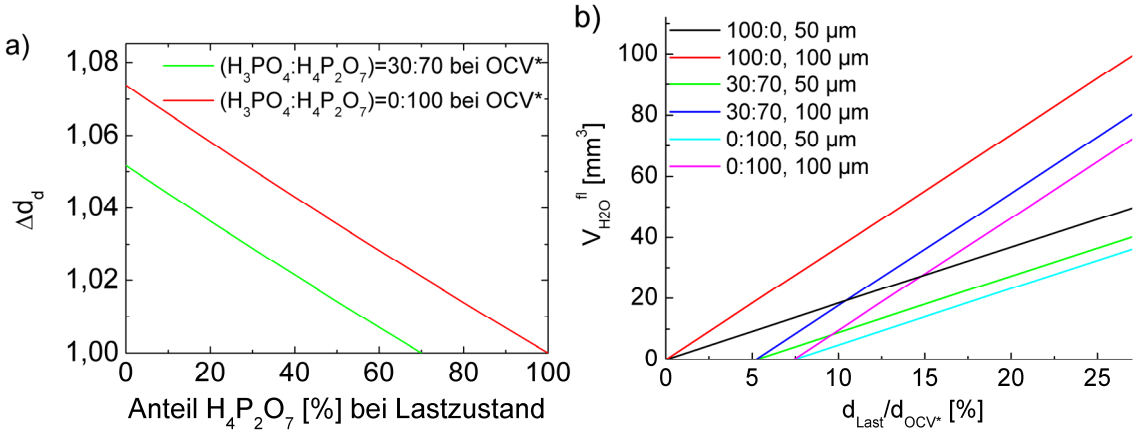


Abbildung 28: a) Membrandickenänderung Δd_d, hervorgerufen durch die Dichteänderung zu unterschiedlichen Hydratisierungen der Phosphorsäure während OCV*, b) Zunahme der Membranausdehnung und das resultierende Produktwasservolumen V_{H2O}^{fl} in der Membran exemplarisch für verschiedene Phosphorsäurezusammensetzungen und Membrandicken.

Ebenso kann die Transmissionsänderung der Membran in der Membranebene analysiert werden. Hierzu werden die Messwerte der Membrantransmission des Radiogramms während des ersten stromlosen Zustands T_{OCV*} und die Membrantransmission eines Radiogramms während elektrischer Last T_{Last} mit den Schwächungskoeffizienten von Wasser μ_{H2O} und der durchstrahlten Dicke des Membran-Säure-Materials d_{total} (in der Membranebene) verrechnet. Die Transmission T_{OCV*} wird durch [20] und die Transmission T_{Last} durch [21] beschrieben.

$$T_{OCV*} = e^{-\mu_{total} d_{total}} \quad [20]$$

$$T_{Last} = e^{-\mu_{total} d'_{total} - \mu_{H2O} d'_{H2O}} \quad [21]$$

In T_{Last} sind zusätzlich die Absorption μ_{H2O} und die Dicke d'_{H2O} des Produktwassers enthalten. Die betrachtete Dicke des Membran-Säure-Materials d_{total} wird um die Dicke des Produktwassers zu d'_{total} verringert, um der Transmissionsänderung durch das Produktwasser gerecht zu werden.

$$d_{total} = d'_{total} + d'_{H2O} \quad [22]$$

Anschließend wird der Schwächungskoeffizient des Membran-Säure-Materials (aus [20]) in die Transmission T_{Last} eingebunden [21], sodass Formel [23] keine unbekannten Größen enthält. Durch Umstellen der Formel [23] nach der Membran-Säure-Dicke in Strahlrichtung d'_{total} erhält man Formel [24].

$$T_{Last} = e^{d'_{M,Säure}\left(\frac{\ln(T_{OCV*})}{d_{total}} + \mu_{H2O}\right) - \mu_{H2O} d_{total}} \quad [23]$$

$$d'_{total} = \frac{\ln(T_{Last}) + \mu_{H2O} d_{total}}{\frac{\ln(T_{OCV*})}{d_{total}} + \mu_{H2O}} \quad [24]$$

Formel [24] gibt die Dicke von d'_{total} an, welche in Strahlrichtung mit Membranmaterial und Säure ausgefüllt wird. Nach Formel [22] ist der verbleibende Teil Wasser. Dieser Teil wird durch [25] äquivalent zur Dickenänderung [18] prozentual und [26] in Kubikmillimeter ausgedrückt. In letztere Formel fließen die Größe der aktiven Membranfläche A_{aktiv} und die Membrandicke während des ersten stromlosen Zustands d_{OCV*} mit ein.

Transmission $$\Delta d_T = \left[d_{total} - \frac{\ln(T_{Last}) + \mu_{H2O} d_{total}}{\frac{\ln(T_{OCV*})}{d_{total}} + \mu_{H2O}} \right] \cdot \frac{100}{d_{total}} \quad [25]$$

$$V_{H2O} = \frac{\Delta d_T}{100} \cdot A_{aktive} \cdot d_{OCV*} \quad [26]$$

Aus Abbildung 28a) lässt sich abschätzen, welchen Einfluss die Hydratisierung der Säure auf die Produktwassermenge in der Membran hat. Wird diese Hydratisierung berücksichtigt, erhält man die in Abbildung 29 dargestellten Korrelationen. Die Berechnung für reine Pyrophosphorsäure (welche zuerst vollständig hydratisiert wird bevor Wasser als H_2O vorliegt) dient als obere Abschätzung und die Berechnung für reine Orthophosphorsäure als untere Abschätzung. In der Zelle liegt bei OCV* obigen Betrachtungen zu Folge Phosphorsäure in einem Verhältnis von 30:70 (Ortho:Pyro) vor. Folglich liegt Produktwasser nur oberhalb der Graphen in Abbildung 29a) als H_2O vor. Dieses Volumen wird in Abbildung 29b) für verschiedene Membrandicken dargestellt.

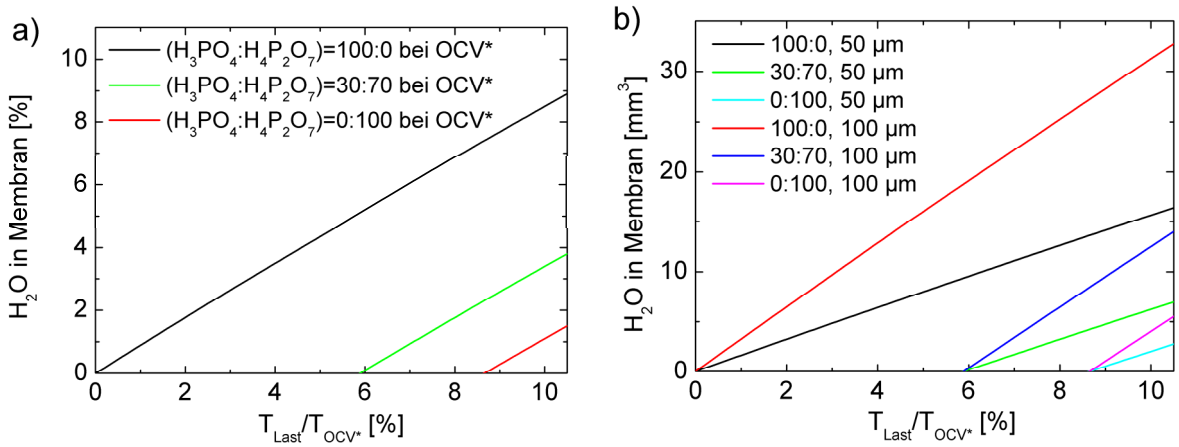


Abbildung 29: Produktwasser in Membran nach Formel [25] in Abhängigkeit des Verhältnisses zwischen Transmission während des ersten stromlosen Zustands (T_{OCV*}) und während elektrischer Last (T_{Last}) a) in Prozent vom gesamten durchstrahlen Material und b) als Volumen in mm^3 für verschiedene Membrandicken.

Mit Hilfe von Abbildung 28b) und Abbildung 29b) können an Hand von gemessenen Membrantransmissionen und –dicken die Wassermenge in der Membran, je nach Ortho- und Pyrophosphorsäureverhältnis angegeben werden. Ein Vergleich von Abbildung 28a) und Abbildung 29a) zeigt ebenfalls, dass die Änderungen der Membrantransmission bei vorliegendem Phosphorsäurenverhältnis von 30:70 eine um 20% größere Änderung erfährt als die Membrandicke.

Datenverarbeitung

Die Zellen wurden in-situ radiografiert. Anschließend wurden die aufgenommenen Radiogramme normiert, sodass Radiogramme vorliegen, welche die ortsabhängige Transmission wiedergeben. In Abbildung 30 ist eine in Jülich zusammengebaute und eingefahrene Zelle, welche bei hohen Stöchiometrien (λ = 6/6) und 160°C betrieben wurde, aus der in-plane Ansicht abgebildet. Von rechts nach links: Anodenkanal, GDL, Elektrode (dunkel abgebildet wegen des Platinkatalysators), Memban, Kathodenelektrode mit Katalysator, GDL und Kathodenkanal. Die gemessenen Daten können, beispielsweise in Form von Plots entlang der x-Dimension (Abbildung 30f)), miteinander verglichen und weitergehend ausgewertet werden. Da eine reguläre Intensitätsnormierung auf Grund fehlender Bereiche mit nicht geschwächtem Strahl in den Radiogrammen nicht möglich war, musste diese separat durchgeführt werden. Hierzu wurde ein Bereich im Kanal ausgewählt, der wenig Szintillatorartefakte aufweist. In diesem Bereich sind keine zellbetriebsbedingten Änderungen zu

erwarten. Die Zusammensetzung des Gaszuleiterplattenmaterials ist bekannt, die Ausdehnung in Strahlrichtung ebenfalls (Abbildung 24). Die in Abbildung 30f) abgebildeten Kurven wurden per Mittelwertbildung aus mehreren, dicht aufeinander folgenden Radiogrammen (a) – e)) entnommen. Zu diesen Zeitpunkten war sichergestellt, dass sich die Zelle in einem stationären Betrieb befand. Ebenso kann ein Messfeld in das Radiogramm im Bereich der Membran gesetzt und jedes Radiogramm hinsichtlich der Transmission in diesem Bereich analysiert werden, sodass die zeitabhängige Entwicklung der Membranhelligkeit dargestellt werden kann (s. Abbildung 56).

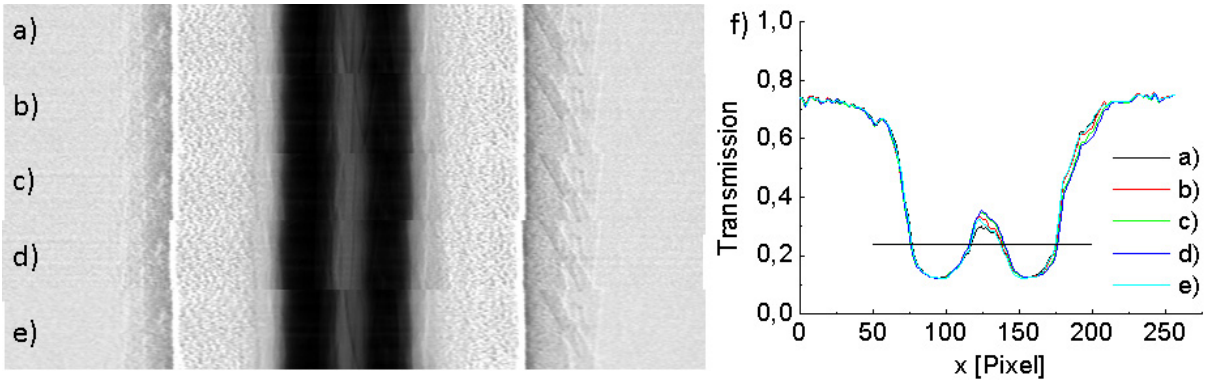


Abbildung 30: Normierte Radiogramme der eingefahrenen Zelle HTA1 bei 160°C und λ = 6/6. Chronologische Messreihenfolge: a) OCV (0 mA/cm^2), b) 140 mA/cm^2, c) 350 mA/cm^2, d) 600 mA/cm^2, e) OCV (0 mA/cm^2), f) Plots v.r.n.l. durch die MEA.

Die waagerechte Markierung in Abbildung 30f) kennzeichnet den Übergang zwischen der Membran und den katalysatormaterialhaltigen Elektroden und ist so gesetzt, dass an Hand der normierten Radiogrammen eine Zuordnung von Membran und Elektroden erfolgt.

3.9 Abschätzung systematischer Fehler

In diesem Unterkapitel werden allgemeine Fehlerquellen der bildgebenden Verfahren bezüglich deren Einflusses auf die Messergebnisse angesprochen.

3.9.1 Energieabhängigkeit des Synchrotronstrahls

Die Schwächung des transmittierten Strahls ist nach Formel [6] auf S. 21 definiert. Dabei wird angenommen, dass die Schwächung energieunabhängig ist. Die Energieabhängigkeit des Schwächungskoeffizienten erfordert daher einen monochromatischen Strahl. Bei den gezeigten energiedispersiven Messungen (Kapitel 3.4 und 4.1.2) ist dieses Kriterium aufgrund der schmalen Energiebreite des verwendeten Monochromators erfüllt (Abweichung der Transmission <0.005 %). Die Veränderung der Transmission bei entsprechenden Abweichungen ist in Tabelle 10 an relevanten Elementen berechnet worden. Kohlenstoff, welches in der GDL und den Gaszuleiterplatten wiederzufinden ist, zeigt an

der Ru_K-Kante keinen, an der Pt_{L3}-Kante einen vernachlässigbaren Einfluss auf die Gesamttransmission. Fluor beispielsweise ist bei den verwendeten Energien im Sinne der Messgenauigkeit transparent. Keines der in der Zelle enthaltenen Elemente besitzt eine Energiekante an der relevanten Platin-[115] und der Rutheniumkante[116].

	Energie / Transmission [117]					
Element	11.56 keV	11.59 keV	Diff. (%)	22.07 keV	22.18 keV	Diff. (%)
Pt (3,2 µm)	*0.6003*	*0.2648*	-55,9	0.6724	0.6759	+0.5
Ru (0,8 µm)	0.9399	0.9403	0.0	*0.9897*	*0.9354*	*-5,5*
C (240 µm)	0.92769	0.92822	+0.1	0.98388	0.98401	0.0
F (50 µm)	0.99999	0.99999	0.0	0.99999	0.99999	0.0

Tabelle 10: Transmission von in einer MEA vorkommender Elemente an der Ru_K und Pt_{L3} Kante sowie deren prozentuale Änderung. Die Energien wurden für radiografische Messungen an den Energiekanten verwendet.

3.9.2 Zellschädigungen durch Synchrotronstrahlung

Schneider et al. wiesen mittels Messungen an der ID-19 (ESRF Grenoble) nach, dass Synchrotronstrahlung aufgrund ihrer hohen Intensität zu Schädigungen von Brennstoffzellen führen kann[118]. Die Annahme der Forscher ist eine Änderung von Schlüsseleigenschaften einer Brennstoffzelle während der Untersuchung mit Synchrotronstrahlung. Als Schlüsseleigenschaften werden in der Veröffentlichung hauptsächlich die ionische Leitfähigkeit der Membran sowie die Hydrophobizität von PTFE beschichteten Komponenten genannt. Anzumerken wäre an dieser Stelle noch der Wärmeeintrag, welcher durch die Absorption der Strahlung an den Katalysatorschichten zustande kommt.

Die von Schneider beobachteten Effekte konnten an der BAM*line* nicht verifiziert werden. Der Grund liegt in der geringeren Strahlintensität, welche an der BAM*line* zur Verfügung steht. Diese ist deutlich geringer als die an der ID-19. Des Weiteren sind die in dieser Arbeit untersuchten Brennstoffzellen von größerer Dimension und temperaturgeregelt.

3.9.3 Streulichtkorrektur

Das Glassubstrat, auf dem die szintillierende Schicht aufgetragen wird, hat sowohl Vorteile (z.B. mechanische Stabilität) als auch Nachteile. Durch Totalreflektionen an der Grenzschicht Glas-Umgebungsluft der Szintillationsphotonen werden diese teils an anderen Bereichen des Glassubstrats emittiert, als sie entstanden sind. Dort können sie an Stellen (z.B. Defekte im Szintillatorkristall, Kratzer im Glassubstrat), an denen die Bedingung für eine Totalreflektion nicht erfüllt ist, austreten. Dieser Effekt ist besonders dann zu beobachten, wenn eine Probe eine geringe Transmission aufweist

und größere Szintillatorbereiche um die Projektion der Probe ungeschwächt bestrahlt werden. Die Transmission der Probe erscheint dann höher als sie theoretisch wäre.

Der Effekt lässt sich, u.a. rechnerisch nach Lange et al., durch eine angepasste Probenumgebung minimieren[119]. Die Dimension des Synchrotronstrahls muss so gewählt werden, dass nur die Probe und wenig Bereiche herum beleuchtet werden. Das Gesichtsfeld der Kamera kann optional auf die Strahldimension angepasst werden, um den Speicherbedarf für die aufgenommenen Radiogramme zu minimieren. Des Weiteren hat die Synchrotronstrahlenergie einen erheblich Einfluss auf den Effekt. Diese kann erhöht werden, da die Schwächungskoeffizienten - außer an Energiekanten - mit steigender Energie kleiner werden. Die Transmission einer Probe würde steigen, was den Effekt vermindert.

3.9.4 Normierungsartefakte und mathematische Filter

Forderungen des Nyquist-Kriteriums an die durchgeführten tomografischen Messungen

Für die ex-situ Tomografie der langzeitgealterten DMFC-MEA (im Ergebnisteil 4.1.3) wurden 1500 Projektionen in einem Winkelbereich von $0 \leq \omega < 180°$ aufgenommen. Das Nyquist-Kriterium nach Formel [16] auf S. 26 ergibt für eine Probe von 1360 Pixelspalten (Probendimension senkrecht zur Rotationsachse) eine minimale Anzahl von 2140 Projektion. Dies ist mehr als die verwendeten 1500 Projektionen. Die Ursache für die geringere Anzahl ist praktischer Natur: Durch mehr Projektionen steigt der Zeitaufwand einer Tomografie und somit auch die Wahrscheinlichkeit, dass Probenbewegung auftritt. Genau dies muss unbedingt verhindert werden, da ansonsten die Division der Tomogramme vor und nach einer Energiekante nicht korrekt funktioniert. Daher wurden 1500 Projektionen als guter Kompromiss zwischen optimalen Voraussetzungen für die Rekonstruktion und dem zeitlichen Aufwand gewählt. Anhand der abgebildeten Tomogramme (Abbildung 20 und Abbildung 47) ist zu erkennen, dass die Qualität der Rekonstruktion sehr gut ist.

Mathematische Filterung und Bildkorrektur

Mathematische Filter und Bildkorrekturen können die Bildqualität verbessern, jedoch auch verschlechtern. Insbesondere wenn eine möglichst detailreiche Abbildung erstellt werden soll, ist ein Mittelweg zwischen Artefaktkorrektur und Detailerhalt zu finden. Die in-situ Ergebnisse zu den DMFC Untersuchungen (Kapitel 4.1.1) haben den Anspruch, Wassermengen mit einer Dicke von 20 µm detektieren und quantifizieren zu können.

Es ist ersichtlich, dass die Verwendung mehrerer zeitlich aufeinander folgender Radiogramme zwar die zeitliche Auflösung verschlechtert, dafür aber das Signal-Rausch-Verhältnis und daher zum Teil auch die örtliche Auflösung verbessert. Dies beinhaltet die Annahme, dass sich das Wasser / Methanol in der Brennstoffzelle nur vernachlässigbar wenig während dieser Zeitspanne bewegt. Um die Annahme zu erfüllen, wurde die Zelle mit einer sehr geringen elektrischen Last betrieben (Kapitel 4.1.1). Eine verstärkte zweidimensionale Filterung unterschiedlicher Filter erreicht nicht die Qualität des in Abbildung 31a) normierten Radiogramms.

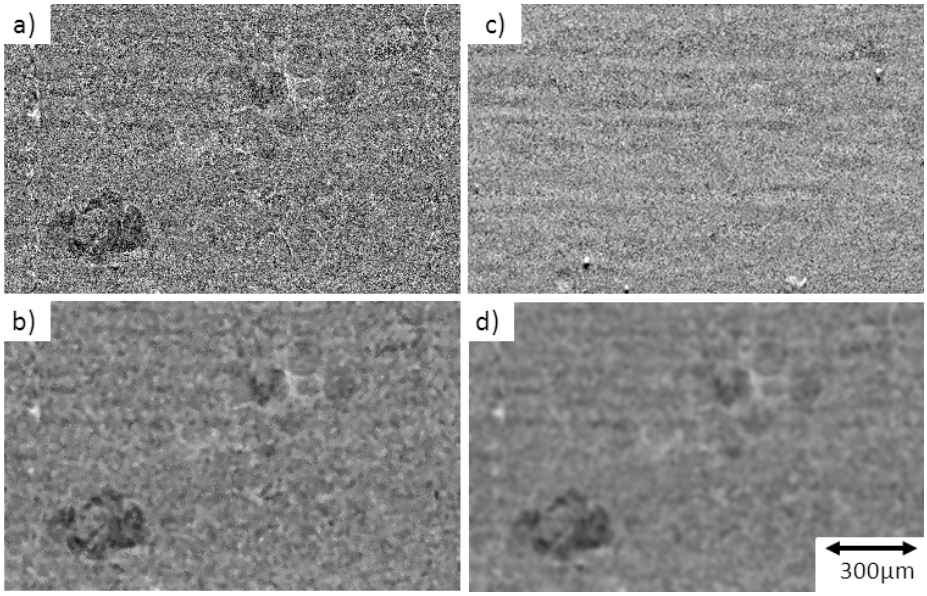


Abbildung 31: a) Selbige Abbildung wie Abbildung 36 bei 45 s nach Referenzzustand, gemittelt über zehn Radiogramme. b) Verstärkte zweidimensionale Artefaktkorrektur mittels Median-Filterung, c) ohne Verwendung zeitlich benachbarter Radiogramme und d) mittels Gauß-Filterung.

Bei den HT-PEM Zellen (Kapitel 4.2.2) zeigt sich ein weiteres Problem: Hier sind die zu erwartenden Unterschiede zwischen zwei Zuständen maximal ein Prozent. Bereits während der Flatfield-Normierung mussten gezielt Flatfields ausgesucht werden, um eine optimale Eliminierung der Strahlcharakteristik zu erreichen. Anschließend wurde die Probenverschiebung auf 1/10 Pixel korrigiert, um im Anschluss die fünfzehn am besten normierten Radiogramme zu einem stationären Betriebspunkt über die Zeit zu mitteln, sodass das Bildrauschen möglichst unterdrückt wird. Nach dem Dividieren zweier Radiogramme unterschiedlicher Zustände wurde letztendlich noch ein Gauß-Filter angewendet. Auf diese Weise waren Änderungen der Transmission im Promille-Bereich detektierbar, s. Abbildung 59.

4 Ergebnisse und Diskussion

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse ausgewählter Messungen vorgestellt und diskutiert. Der Schwerpunkt liegt auf dem Themengebiet der Alterungseffekte. Ziel ist es, diese mittels bildgebender Verfahren aufzuzeigen und soweit möglich auch quantitativ zu erfassen. Die Kombination der eingesetzten Methoden und der analysierten Brennstoffzellentypen wurde bislang noch nicht verwendet. Daher müssen insbesondere im Unterkapitel der HT-PEMs einigen Annahmen getroffen werden, die nötig sind, um radiografische Verfahren auf diesem Gebiet quantitativ anwenden zu können.

Die radiografischen und tomografischen Messungen wurden am Elektronenspeicherring BESSY II (Kapitel 2.3.2) des Helmholtz-Zentrum Berlin durchgeführt.

4.1 Untersuchungen von Direkt-Methanol-Brennstoffzellen

Methanol-Brennstoffzellen stellen auf Grund ihrer hohen Flexibilität eine interessante Klasse der Brennstoffzellentypen dar. Sehr vorteilhaft ist der Umgang mit Methanol, welches meist verdünnt in die Zellen geleitet wird, verglichen mit komprimiertem, hochentzündlichen Wasserstoffgas anderer Brennstoffzellentypen. Besonders im automobilen Anwendungsbereich könnte daher die bestehende Infrastruktur, wie beispielsweise Transportmöglichkeiten oder Tanks, weiter genutzt werden.

Nachteilig an dieser Technik ist die bislang noch niedrige Leistungsdichte, die Methanolpermeation und Degradationseffekte (s. Kapitel 2.2.1). Die Aufarbeitung von Letzteren ist für eine nachhaltige Energieversorgung durch DMFCs von besonderer Bedeutung. Daher werden in diesem Kapitel Transportvorgänge in-situ analysiert und die gewonnenen Erkenntnisse im Anschluss auf die ex-situ Analyse von MEAs angewandt. Ziel ist es, die Auswirkung von Edukt- und Produkttransporten auf eine mögliche Umverteilung des Katalysators aufzuzeigen. Diese Umverteilungen können einerseits durch alterungsbedingte Größenänderungen einzelner Katalysatorpartikel und -trägerpartikel bedingt werden (z. B. Ostwald-Reifung), andererseits durch elektro-chemische Degradierungen von Katalysatorpartikeln hervorgerufen werden. Letzteres führt auch zu einer Auflösung des Katalysators von seinem Trägermaterial, sodass die abgelösten Partikel folglich frei beweglich wären.

4.1.1 Diffusionsprozesse in einer gewobenen Gasdiffusionsschicht

Edukt- und Produkttransportprozesse in einer Brennstoffzelle können weitere Transportprozesse, wie die von Katalysatorpartikeln oder deren Trägermaterial, bewirken. Ursache und Wirkung sind dabei verschiedener Natur. Folglich muss nach verschiedenen Prozessen unterschieden werden, welche in einer laufenden Zelle gleichzeitig wirken:

- global über eine Zelle wirkende Prozesse
- gerichtete dominierende Prozesse wie die Gas- und Methanolversorgung sowie dem Wasser- und CO_2-Transport von der Membran in die porösen Schichten

- lokale Prozesse beeinflusst durch gerichtete Prozesse und Diffusionsgleichgewichte

Als Resultat dieser Transporteffekte können weitere Prozesse hervorgerufen werden, welche vermeintlich fixierte Zellbestandteile (Katalysatorbestandteile, Teflon) betreffen. Diese können innerhalb der Zelle umgelagert oder aus der Zelle ausgetragen werden. Um diese Umlagerungseffekte verstehen zu können, müssen zuerst die Medientransportprozesse analysiert werden. Anhand des Betriebsverhaltens der Zelle M1 (s. Kapitel 3.1) können einzelne Effekte nachvollzogen werden. Die dargestellten, auf eine trockene Zelle normierten Radiogramme spiegeln den Zustand der Zelle nach einem lastfreien Zustand wieder. Lastfrei bedeutet, dass kein Strom gezogen wurde, die Medienzufuhr aber auf Anode und Kathode aktiv war. Dies verhindert eine Austrocknung der Membran, sodass weniger Membranausdehnungseffekte auf Grund von Wasseraufnahme erwartet wird. Die elektrische Last betrug 150 mA/cm^2, die Stöchiometrie war kathoden- und anodenseitig bei $\lambda = 4/4$. Die GDL war gewoben und mit einer mikroporösen Schicht versehen; beides tefloniert. Die Energie des Synchrotronstrahls wurde auf 13 keV (Filter: 0,2 mm Be) festgelegt. Eine pco4000 Kamera mit einer 2× Vergrößerungsoptik (Okular) wurde eingesetzt. Die Pixelgröße betrug unter einer Verwendung eines 2×2 Binnings auf dem CCD-Chip 4,3 µm. Das Binning erhöht die Counts/Pixel und verkürzt die Auslesezeit, sodass eine hohe zeitliche Auflösung von 0,36 s erreicht werden konnte.

Abbildung 33 zeigt eine zeitliche Serie von Radiogrammen in in-plane Richtung. Das Referenzbild „Ref“ zeigt von links nach rechts: den Anodenkanal, GDL, Katalysatorschicht, Membran, kathodenseitiger Katalysator, GDL und Kathodenkanal. Die Katalysatorschichten sind auf Grund der hohen Absorption in schwarz dargestellt. Die Teilabbildungen zeigen auf eine trockene Zelle normierte Radiogramme, sodass nur die Änderungen zum trockenen Zustand sichtbar sind. Die Zellkomponenten wurden auf diese Weise ausgeblendet und sind daher nicht sichtbar. Abgesehen vom starken Pixelrauschen an Stellen der Katalysatorschichten und Verschiebungsartefakten spiegeln die Grauwerte Wasser- bzw. Methanoldicken wieder. Auf Grund der hohen Verdünnung des Methanols mit Wasser kann der Schwächungskoeffizient von Wasser zur Berechnung der Methanoldicken verwendetet werden. Gezeigt ist ein zeitlicher Ausschnitt von etwa 2 Min.

Abbildung 33b) zeigt Radiografien der Zelle M1 zu unterschiedlichen Zeiten. Diese sind auf ein Radiogramm, welches bei 0 s aufgenommen wurde (Teilabbildung a)), normiert und logarithmiert. Die Grauwerte entsprechen Wasser- bzw. Methanoldicken. Nach 28,44 s Zellbetrieb lässt die CO_2 Entstehung den Anodenkanal schwarz erscheinen. Kathodenseitige Entstehung von Wasser bzw. anodenseitige Entstehung von CO_2 sind mit grünen Pfeilen markiert; Verringerungen sind mit roten Pfeilen gekennzeichnet. Man erkennt, dass sich innerhalb der dargestellten 2 Min kein stationärer Zustand aufbauen konnte, jedoch verschiedene Transportprozesse beobachtbar sind:

- Im oberen und unteren Ausschnitt im Radiogramm bei 15,48 s sind erste CO_2 Blasen in der anodenseitigen GDL zu sehen. Eine weitere entsteht nach weiteren 13 s, ebenso eine Wasseransammlung auf der Kathode. Die CO_2 Blasen befinden sich innerhalb der GDL.

- Im unteren Ausschnitt des Radiogrammes entstehen bei 35,28 s weitere Wasseransammlungen. Diese befinden sich anders als das CO_2 in Kontakt mit den Stegen der Gasverteilerplatten.

- Ab dem Radiogramm bei 47,52 s vergrößern sich die Wasseransammlungen sichtbar und ihre Anzahl nimmt zu. Kathodenseitig (oberer 1 mm) befindet sich jetzt ein Wasserfilm, welcher die gesamte Dicke der GDL füllt. Dieser belegt im Radiogramm bei 68,40 s 2/3 der Bildhöhe. Die hellen Ränder beidseitig der Membran werden durch Membranausdehnungen verursacht und dürfen nicht mit Wasserdicken gleichgesetzt werden. Die Membranwasseraufnahme, welche die Membran Quellung bewirkt, lässt sich quantitativ erfassen (rote Kurve in Abbildung 33c), Messfeld M3).

- Ebenso wird ab dem Radiogramm bei 68,40 s auf Anode und Kathode ein periodisches Muster erkennbar. Die Periodizität des Musters entspricht der Periodizität der GDL-Faserbündel.

- Anodenseitig ist zwischen in den Radiogrammen innerhalb der Messfelder M1 und M2 das Entweichen von CO_2 aus einer größeren Blase heraus zu beobachten, welche sich anschließend wieder füllt. Dieses eruptive Entladen von CO_2 in den Anodenkanal findet periodisch mit unterschiedlichen Zeitkonstanten statt: 15 s (blaue Kurve)für den Vorgang in Messfeld M2 und 40 s für den in Messfeld M1 (grüne Kurve).

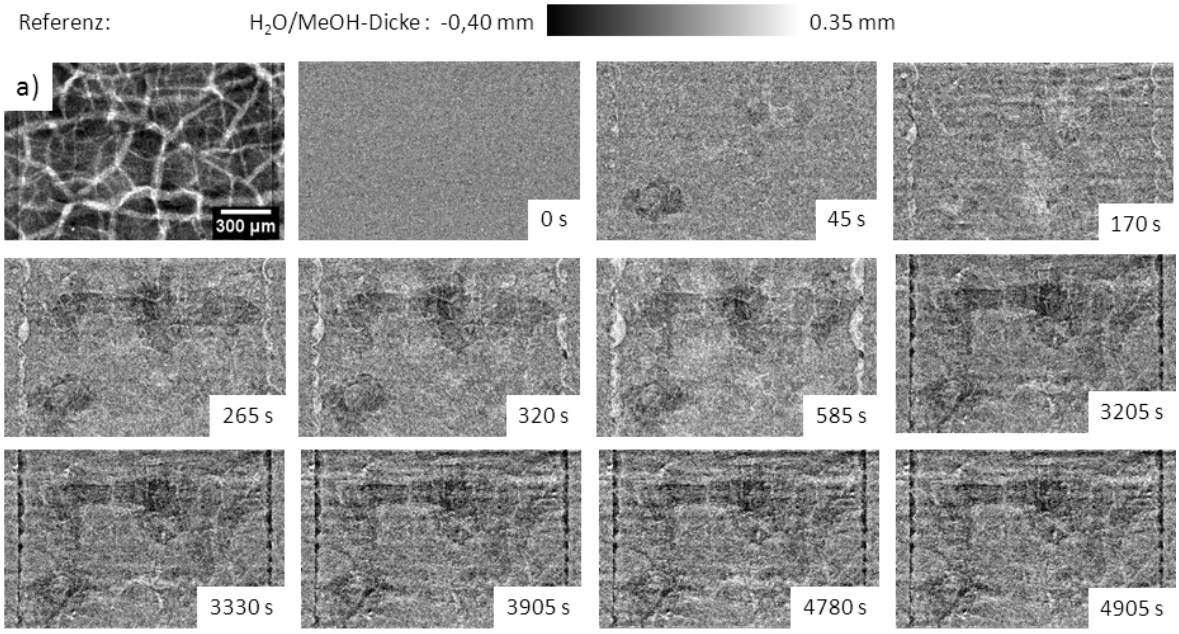


Abbildung 32: a) Strahlnormiertes Radiogramm einer DMFC, nebenstehend normierte throuph-plane Ansicht bei j = 50 mA/cm^2, λ = 4/4 zu fortlaufenden Zeitpunkten.

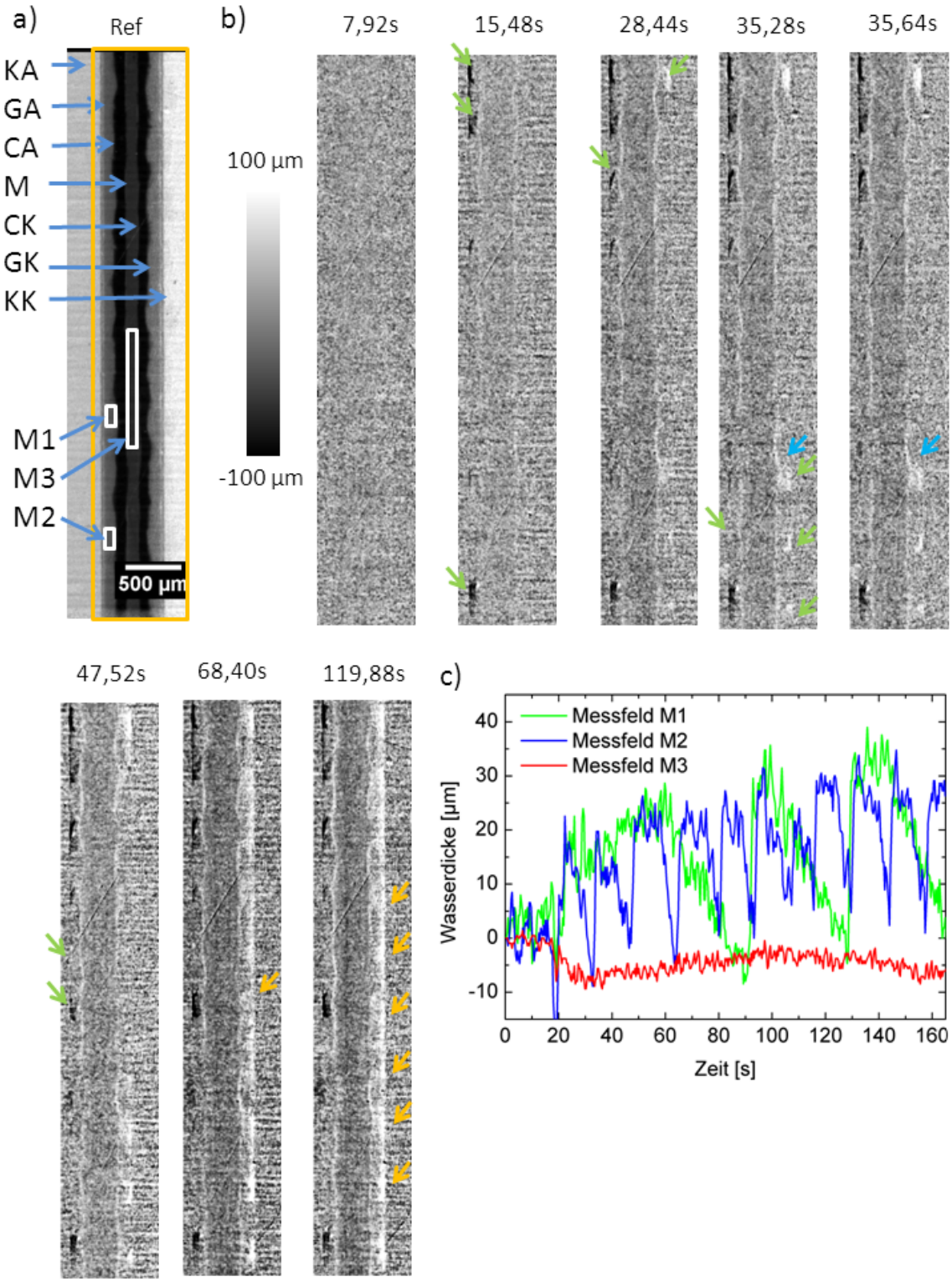


Abbildung 33: Zellbetrieb der Zelle M1: $\lambda_{An/Kath}$ = 4/4, j = 150 mA/cm^2 (normiert auf Radiogramm bei 0 s: trockener Zustand); die Anode befindet sich links, die Kathode rechts; E = 13 keV, 4,3 µm/Pixel, $t_{Belichtung}$ = 0,36 s/Radiogramm. Legende: KA-Anodenkanal, GA-Anoden-GDL, CA-Anodenkatalysator, M-Membran, CK-Kathodenkatalysator, GK-Kathoden-GDL, KK-Kathodenkanal. a) normiertes Radiogramm, b) zeitliche Serie dividierter Radiogramme , c) zeitlicher Transmissionsverlauf der Messfelder M1, M2 und M3.

Eine Drehung der Zelle um 90° erlaubt die Ansicht in through-plane Richtung – eine Projektion durch alle Zellkomponenten. Eine Differenzierung zwischen den einzelnen Komponenten ist nur noch begrenzt möglich. Dafür ermöglicht diese Perspektive die Untersuchung einzelner Bereiche in Abhängigkeit der Geometrie der Gasverteilerplatten. In Abbildung 32 wird eine zeitlich aufgelöste Radiogrammserie in through-plane Richtung gezeigt. Es wurde ein Bereich ausgewählt, welcher kathodenkathodenseitig unter einem Kanal liegt und anodenseitig unter einem Steg. Die Serie spiegelt den Zustand einer DMFC bei geringer elektrischer Last von 50 mA/cm^2 und λ = 4/4 wieder. Dieser Lastzustand wurde einerseits gewählt, um eine zeitlich auflösbare CO_2- und Wasserentwicklung zu erreichen, andererseits um Probenbewegungen und Komponentenausdehnungen minimieren zu können. Zuvor wurde die Zelle für 150 s bei 300 mA/cm^2 betrieben, um die Membran und Kathoden-GDL anzufeuchten und somit einer Ausdehnung dieser Komponenten und der daraus resultierenden Bewegungen aus dem Wege zu gehen. Das Zelldesign wird in Kapitel 3.1 näher beschrieben. Das optische Abbildungssystem sowie die Energie des Synchrotronstrahls blieben unverändert.

Die Radiogrammserie in Abbildung 32 zeigt den ausgewählten Ausschnitt (Kathode: Kanal, Anode: Steg) auf einen Zustand geringer elektrischer Last normiert und auf Wasser- bzw. Methanoldicke umgerechnet. Zur Orientierung ist in Teilabbildung a) ein strahlbereinigtes Radiogramm abgebildet. Am rechten und linken Bildrand erkennt man Teile der kathodenseitigen Stegbereiche. Die in Strahlrichtung dünnste noch auflösbare Wasserdicke liegt bei 10±6 µm Wasser, respektive eine Transmissionsänderung von 0,2 %. Dies erfordert eine exakte Korrektur von Probenbewegungen, eine sehr gute Streifenkorrektur sowie eine angepasste Rauschunterdrückung, sodass möglichst keine Bilddetails verschwinden. Nach etwa einer Stunde Laufzeit hat sich das Muster des Monochromators derart verändert, dass für die Streifenkorrektur kein optimales Flatfield gefunden werden konnte und die Bildartefakte zunehmen.

Diskussion von Abschnitt 4.1.1

Vorweg einige Betrachtungen zur Fehlerabschätzung der Quantifizierungen. Wie aus Abbildung 33c) ersichtlich ist, wird das Messsignal von einem Rauschanteil überlagert, welches zu Ungenauigkeiten von ≈ 5 µm führt. Zusätzlich muss der Dynamikumfang des Detektors in die Überlegung einbezogen werden. Im verwendeten Grauwertbereich (≈ 2000 counts im Radiogramm) können daher nur Wasserdickendifferenzen von mind. 5 µm unterschieden werden. Um diesen Fehler zu minimieren, wurden die Messfelder möglichst großflächig gewählt. Die Ungenauigkeit der Helligkeitsnormierung muss ebenfalls mit 5 µm einbezogen werden, sodass sich der Gauß‘schen Fehlerkalkulation zu Folge eine Abweichung von ± 6 µm ergibt. Die gemessenen Längen können auf Grund der Unschärfe mit einem Fehler von 3 Pixel (< 18 µm beim hier verwendeten Setup mit 4,3 µm/Pixel) abgeschätzt werden.

Abbildung 34 zeigt dieselbe Zelle wie Abbildung 33 bei geringeren elektrischen Lasten. Wiederum ist zu erkennen, dass kathodenseitig entstehendes Wasser sich in den GDL-Faserbündelknoten bildet, um anschließend einen Tropfen im Kanal zu formen. Die Markierungen zeigen einen interessanten Bereich am Übergang GDL-Gasverteilerplatte. Die Verpressung der Zelle bewirkt, dass ein Teil der GDL in den Kanal ragt (rechtes Referenzradiogramm; die MEA ist hier komplett in schwarz darge-

stellt). Zeitlich bauen sich unter den Kanälen Wasseransammlungen in periodischen Mustern auf. Kleinere Wassertropfen im Kanal verbleiben über längere Zeit an ihrem Entstehungsort, bevor sie ausgetragen werden. Anzumerken ist, dass die Strömungsgeschwindigkeit der Edukte durch die Betriebsparameter (geringe Stöchiometrien und elektrische Last) niedrig gehalten wurde. Ein schnelles Austragen der Tropfen ist daher nicht zu erwarten.

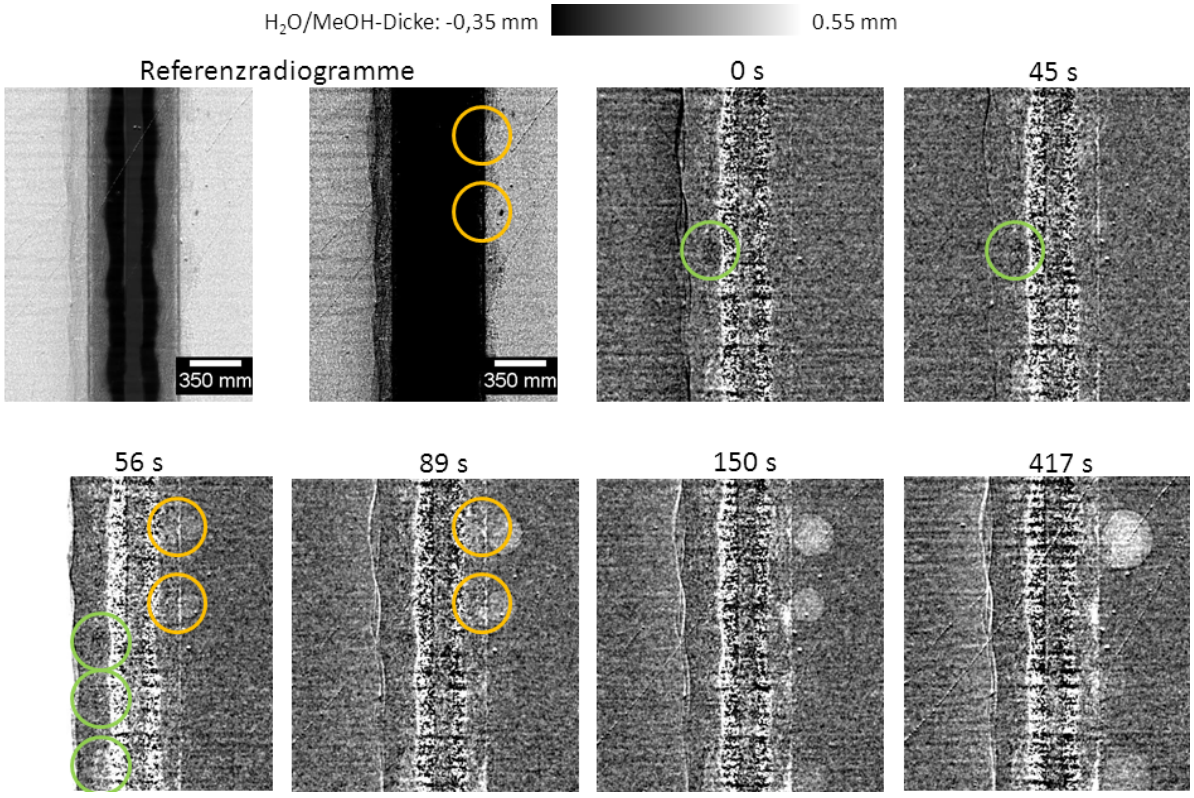


Abbildung 34: In-plane Ansicht j = 50 mA/cm^2, λ = 4/4. Anordnung der Zellkomponenten wie in Abbildung 33.

Ebenso sind anodenseitige CO_2-Ansammlungen im unteren Bereich der Radiogrammserie zu erkennen. Die Entstehung dieser Blasen verläuft frühzeitiger und schneller als die des kathodenseitigen Wassers. Während der Abtrag des ersten Tropfens erst nach 417 s beobachtet werden konnte, erfolgt ein Austausch von MeOH und CO_2 anodenseitig bereits nach 56 s. Das Gewebe der GDL beeinflusst den Ort dieses Austauschprozesses.

Der Einfluss der kathodenseitigen Gasstromrichtung und der Gravitation ist in Abbildung 35 dargestellt. Gezeigt sind zwei Grafen, welche die Wasserdicke in GDL-Bündeln zwischen den Bündelknoten zeigen. Ein Messfeld wurde in den oberen Kathodenbereich gelegt, der andere in die Mitte, s. Abbildung 35b) und c). Man sieht einen sprunghaften Anstieg in den Wasserdicken von bis zu 100±6 µm zu unterschiedlichen Zeiten. Die gemessene Wasserdicke im mittleren Messfeld steigt etwa 15 s später an als im oberen Messfeld. Im Radiogramm bei 68,40 s in Abbildung 33b) ist dies gut zu erkennen. Aufgrund des Teflongehalts der GDL und der Oberflächenspannung des Wassers kann davon ausgegangen werden, dass Wassermengen derartiger Dicken im Kanal zu einem Tropfen agglomeriert wären und es sich daher um Wasser unter dem Steg handeln muss. Zudem hätte die hohe Strömungs-

geschwindigkeit des Gasstroms (0,9 m/s) das Wasser in kürzerer Zeit widerstandsfreier innerhalb des Kanals transportiert.

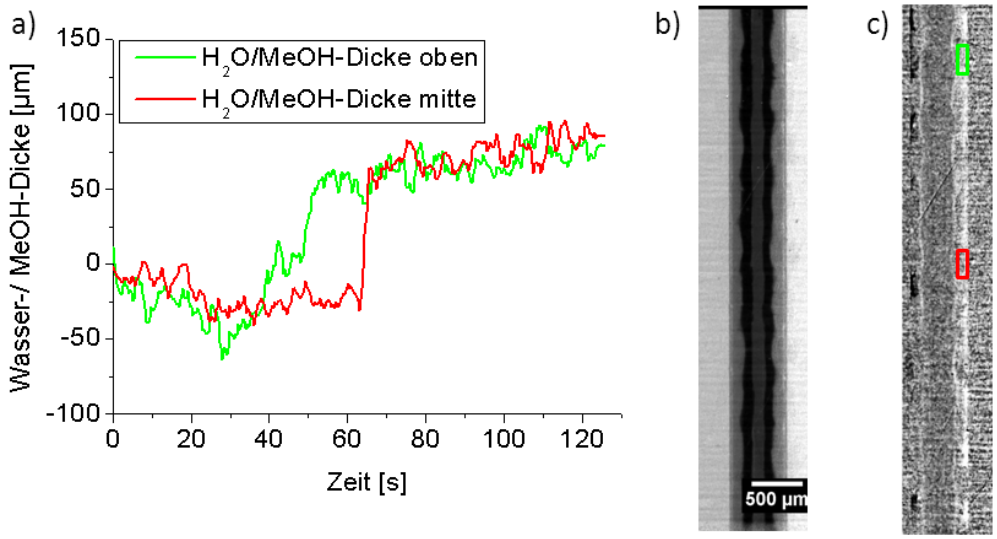


Abbildung 35: Einfluss der Gravitation auf den Wasserhaushalt.

Daraus lassen sich Zeitkonstanten qualitativ ermitteln: die Ein- und Austragdynamik von Poren findet im Sekundenbereich statt, während die Verlagerungen größerer Wasseransammlungen sich deutlich langsamer aufbauen und sich ebenfalls langsamer verlagern. Hierfür sind Zeiträume von mehreren 10 s notwendig. Diese Aussagen sind auf dieses Zell- und GDL-Design und die hier verwendeten stöchiometrischen Verhältnisse und der elektrischen Last anwendbar.

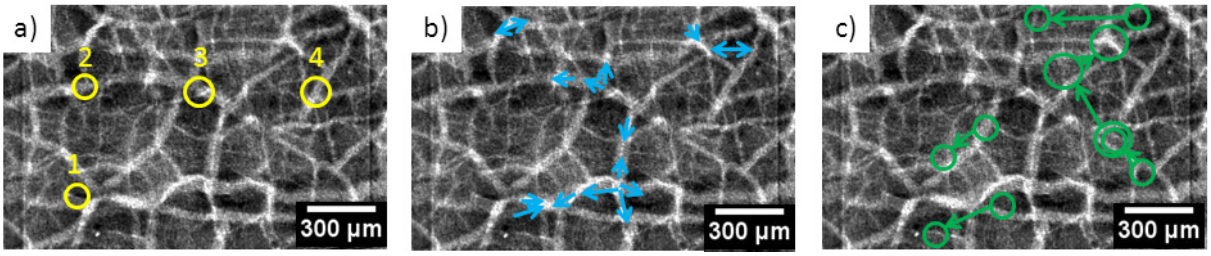


Abbildung 36: Schematische Darstellung der Medienbewegungen innerhalb der GDL-Faserbündelknoten (gelb), in der Nähe der Membran (grün) und in den Schollenzwischenräumen (blau); 4,3 µm/Pixel, 1 s/Radiogramm, 15 keV. Zur einfacheren örtlichen Zuordnung ist ein normiertes Radiogramm überlagert.

Über den betrachteten Zeitraum der through-plane Messungen vollziehen sich mehrere Prozesse, welche zu einer geringen aber nachweisbaren Änderung der Transmission führen. Diese sind schematisch in der Abbildung 36a)-c) einzeln dargestellt. Je nach Form der Wasseransammlungen und dem Abstand der Ansammlungen zueinander werden die Prozesse in drei Klassen eingeteilt. Teilabbildung a) zeigt einen Prozess, der an festen Orten mit annähernd gleichen örtlichen Abständen zueinander stattfindet. Die Abstände der gelb markierten Bereiche sind 1→2: 505±18 µm, 2→3: 492±18 µm und 3→4: 477±18 µm und entsprechen daher einer halben Periodizität der gewobenen GDL. Die GDL-

Struktur ist in Abbildung 36 wegen ihrer schwachen Absorption und in Abbildung 34 auf Grund nicht vorhandener Verschiebungsartefakte der Faserbündel nicht sichtbar. An der unteren Stelle kann ein pulsierendes Füllen und Leeren von großen Poren beobachtet werden, während in den oberen drei Bereichen eine Zunahme der Transmission stattfindet. Da die Zelle zuvor bei höheren Stromdichten betrieben wurde (weshalb davon ausgegangen werden kann, dass an der Membran eine entsprechende Wasser- und CO_2-Produktion stattfand) kann diese Änderung nur auf ausgetragenes Wasser zurückgeführt werden. Folglich verläuft dieser Prozess auf der Kathode. In Teilabbildung b) ist ein weiterer Prozess mittels blauer Pfeile dargestellt. Die Pfeile zeigen in die Richtung, in der sich die Transmission mit fortlaufender Zeit verringert, also Ausbreitung von Wasseransammlungen oder das Ersetzen von CO_2-Blasen durch Methanol. Aufgrund der Form und der gerichteten Ausbreitung der Transmissionsänderungen können diese eindeutig den Bereichen zwischen der Schollenstruktur der MEA (welche dominant in Abbildung 36 sichtbar ist) zugeordnet werden. Eine Aussage über die kathoden- oder anodenseitige Zuordnung kann nicht getroffen werden. Zuletzt wird in Teilabbildung c) ein Umverteilungsprozess dargestellt, welcher als Änderung heller Bereiche in der Radiogrammserie wieder zu erkennen ist. Die Transmissionsänderungen sind schwächer als die der zuvor vorgestellten Prozesse und gegenläufig zu den Prozessen aus Teilabbildung a). Die Umlagerungen treten zwischen den Radiogrammen bei 320 s, 585 s und 3205 s auf. Die Abstände der einzelnen Umlagerungen zeigen kein geordnetes Muster und unterschiedliche örtliche Abstände zu einander. Daher ist es wahrscheinlich, dass sich diese Änderungen nicht innerhalb von Poren in der GDL vollziehen, sondern an der Membran. Diese zeigt einen unregelmäßig welligen Charakter (s. Abbildung 37).

In Abbildung 38 ist eine modellhafte Vorstellung des Wassertransports in der GDL zu sehen. Für eine bessere Übersicht zeigt Teilabbildung b) eine Ausschnittsvergrößerung des GDL-Bereichs. Der Einfluss der Gravitation und des kathodenseitigen Gasstroms werden von roten Pfeilen symbolisiert. Der Transport des Produktwassers von der Membran in Richtung Gasverteilerplatten c) als auch der Transport innerhalb der GDL b) werden von grünen Pfeilen symbolisiert. Wasserwege in den Kanal werden von blauen Pfeilen gezeigt.

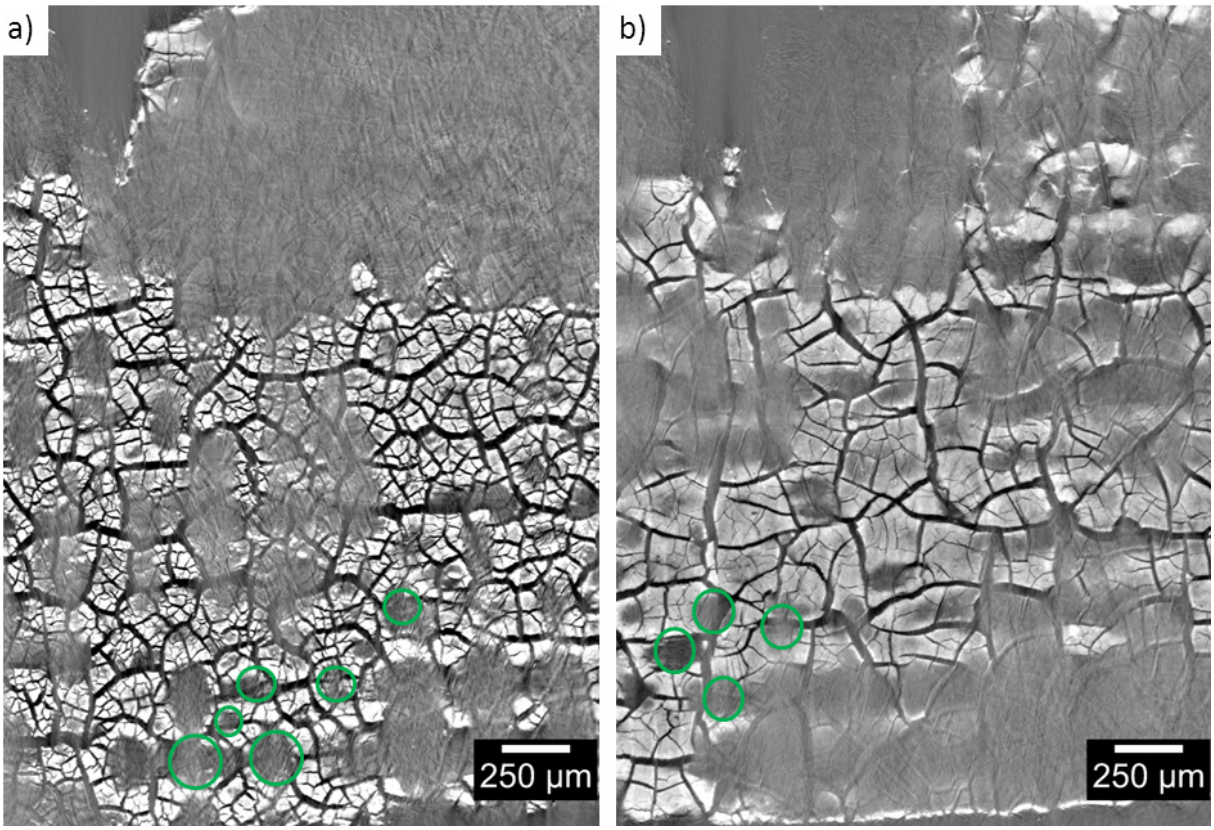


Abbildung 37: Schnitte durch eine DMFC-GDL in der Membranebene. a) Struktur des Anodenkatalysators, b) Struktur des Kathodenkatalysators. Grüne Markierungen entsprechen den Markierungen in Abbildung 36c).

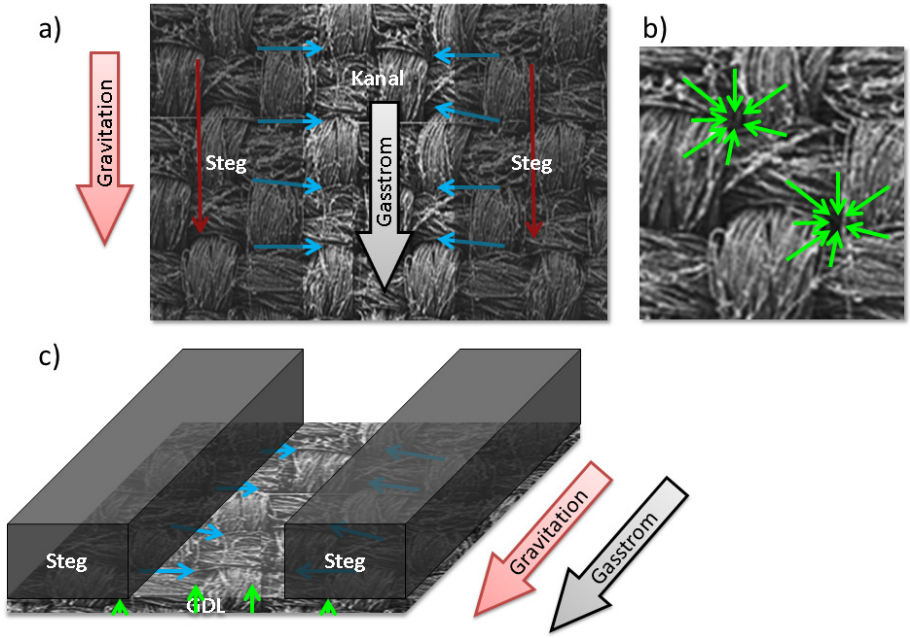


Abbildung 38: Schematischer Wassertransport in der kathodenseitigen GDL. b) zeigt einen vergrößerten Ausschnitt aus a) ohne Gasverteilerplatte.

Sollten diese Effekte einen Einfluss auf den Transport von Katalysatormaterialien haben, sollten eine nicht homogene Katalysatorverteilung (Umlagerung des Katalysators) sowie eine verminderte Katalysatordicke (Auswaschung des Katalysators) in einer gealterten GDL beobachtbar sein. Aus diesem Grund werden die Untersuchungen in 4.1.2 durchgeführt.

4.1.2 Energieaufgelöste Messungen an Röntgenabsorptionskanten der Katalysatormaterialien

Nachdem verschiedene Transportprozesse einer DMFC in-situ analysiert wurden, wird jetzt der Fragestellung nachgegangen, wie diese Edukt- und Produkttransporte in einer DMFC den Transport von Katalysatormaterialien verursachen und beeinflussen. Dafür wurden weitere Messungen an der BAM*line* am Helmholtz-Zentrum Berlin durchgeführt. Der zuvor stattgefundene Betrieb der Zelle, aus der die untersuchte Probe entnommen wurde, wird in Kapitel 3.2 beschrieben. Eine Beschreibung der gealterten Probe ist dort ebenfalls zu finden. Die als ungebraucht deklarierte Probe gleicht in der Herstellung der gealterten, aber wurde zuvor nicht in einer Brennstoffzelle verwendet.

Insgesamt wurden zwei Radiogrammserien an der Pt_{L3} und der Ru_K Kante von der gealterten MEA aufgenommen. Von jeder Serie wurden zwei Radiogramme ausgesucht: eines vor und eines nach der entsprechenden Energiekante. Die Energien zu den ausgesuchten Radiogrammen waren 11,56 keV und 11,59 keV an der Pt_{L3} Kante und 22,17 keV und 22,23 keV an der Ru_K Kante. Die Energien wurden so gewählt, dass der Transmissionsunterschied vor und nach der Energiekante des spezifischen Elements möglichst groß ausfällt, ohne sich dabei zu sehr von der Kante zu entfernen. Dies hätte größere Transmissionsänderungen der anderen Elemente zu Folge. Ebenso sollten sich die schmalbandigen Energien (s. Kapitel 3.4) nur wenig oder nicht überlappen. Mit Hilfe der Division dieser Radiogramme kann die jeweilige Elementverteilung bestimmt werden. Die Ergebnisse sind in Abbildung 39a) für Pt und d) für Ru dargestellt.

Platin ist über die in Abbildung 39a)-c) betrachtete Fläche annähernd homogen verteilt. Lokale Unterschiede sind auf Grund der Schollenstruktur sichtbar. Zu erkennen sind einige Schollen mit erhöhten Platinagglomerationen (in dunkel dargestellt). Für Ruthenium (Abbildung 39d)-f)) ist im Gegensatz dazu eine globale Struktur erkennbar. Diese Struktur lässt sich mit dem Verlauf der früheren Gasverteilerplattenstrukturen identifizieren. In Abbildung 39b) und e) sind diese Strukturen schematisch eingezeichnet. Die Schollenstruktur weist in der Ru-Verteilung ein anderes Muster auf als in der Pt-Verteilung. Dies liegt daran, dass Ru während der MEA-Herstellung nur anodenseitig aufgebracht wurde. Pt befindet sich auf beiden Seiten der Membran, weshalb die beidseitige Schollenstruktur im Divisionsradiogramm abgebildet wird und daher detaillierter aussieht.

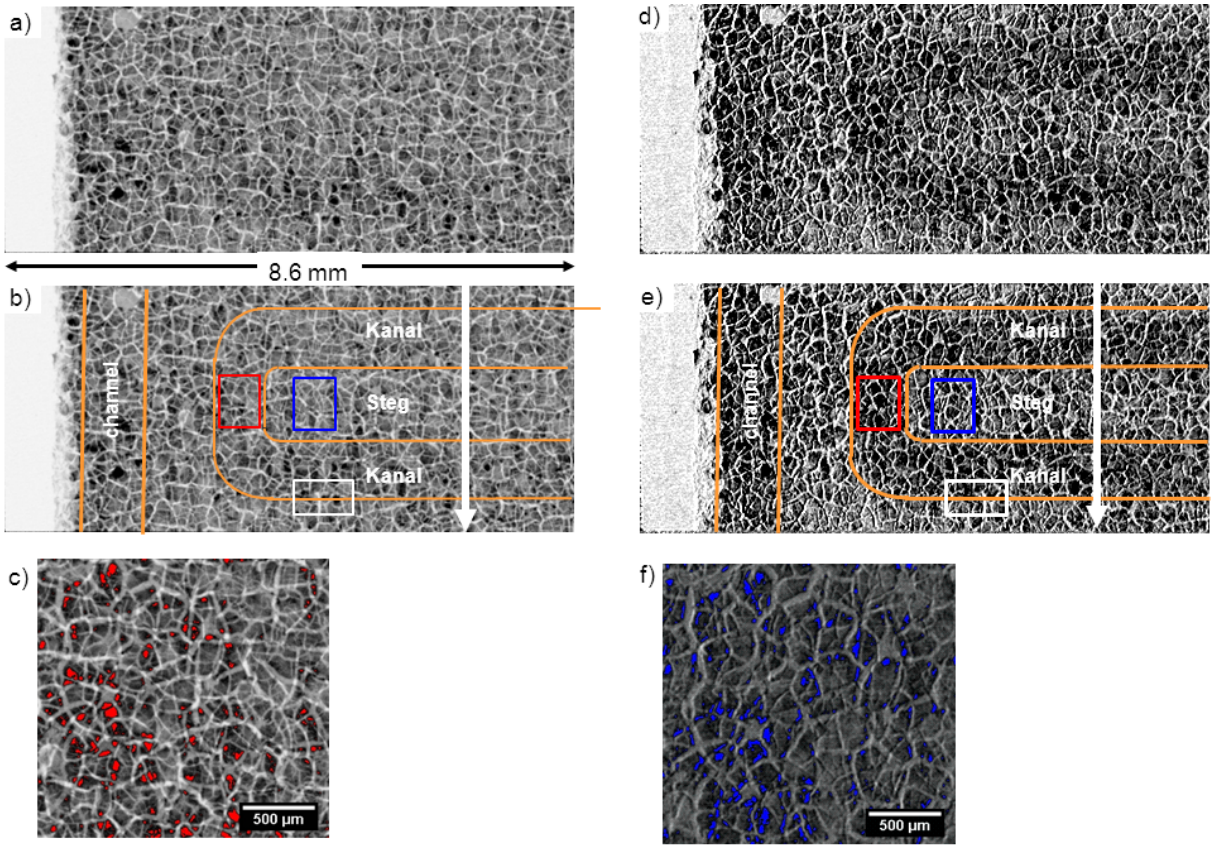


Abbildung 39: Teilabbildungen a)- c) zeigen die Pt-Verteilung, während d) – f) die Ru-Verteilung der künstlich gealterten MEA widerspiegeln. a) und d) zeigen die dividierten Radiogramme, in b) und e) sind zusätzlich die früheren Kanalstrukturen und Messfelder eingezeichnet. Die weißen Pfeile zeigen den Schnitt, welcher für die Plots in Abbildung 43a verwendet wurde. c) und f) zeigen detaillierte Ausschnitte der oberen Teilabbildungen, wobei dicke Katalysatorbereiche farblich hervorgehoben sind.

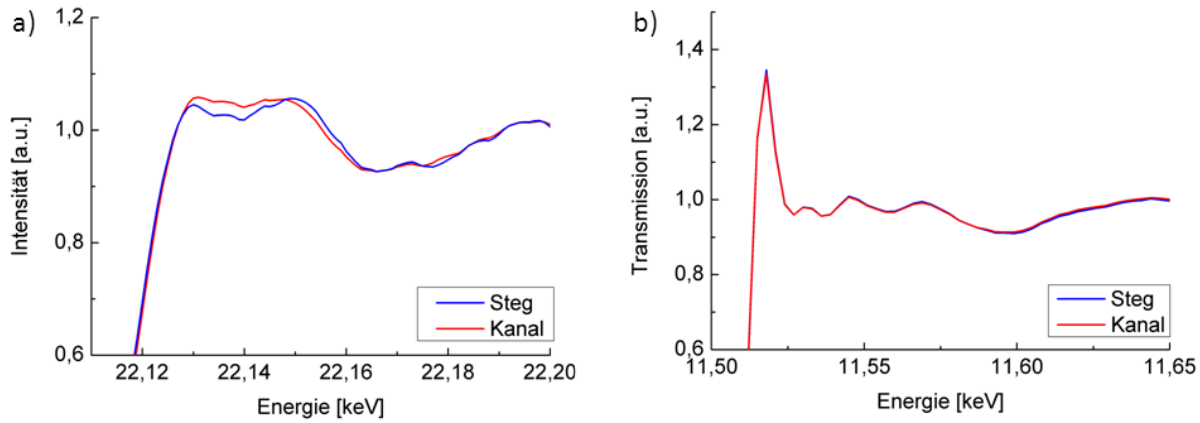


Abbildung 40: XAS Kurven der MEA von Steg- und Kanalbereichen. Teilabbildung a) zeigt die Ru_K Kante, Teilabbildung b) die Pt_{L3} Kante. Die herangezogenen Messbereiche sind aus Abbildung 39 zu entnehmen.

Interessanterweise agglomeriert Ruthenium häufig an den Kanten der Schollen (Abbildung 39 f)). Da die einzelnen Schollen nicht plan sind, sondern aufgrund des Trocknungsprozesses während der Herstellung leicht gebogen sind, ist es möglich, dass Ruthenium an deren Kanten „hängen“ bleibt und abgelagert wird. Im späteren Verlauf dieses Kapitels werden diese Stellen mittels XAS genauer analysiert. Auf Grund dieser prägnanten Verteilungen ist es von Interesse, die jeweiligen Dicken der Katalysatorelemente einzeln zu bestimmen. Auf diese Weise kann ein Maß für die Umverteilung angegeben werden. Unter der Verwendung von Tabelle 10, welche als Gleichung von einer Summe von Transmissionen [27] verschiedener Elemente ausgedrückt werden kann, erhält man Gleichung [30]. Aus den zuvor verwendeten ausgesuchten Radiogrammen vor und nach der Kante zu den jeweiligen Energien E_1 und E_2 erhält man Gleichung [28] für je ein normiertes Transmissionsradiogramm.

$$T_1 = \frac{I_1}{I_{01}},\ T_2 = \frac{I_2}{I_{02}} \qquad [27]$$

$$\frac{I_1}{I_{01}} = e^{-\mu_C(E_1)d_C-\mu_F(E_1)d_F-\mu_{Pt}(E_1)d_{Pt}-\mu_{Ru}(E_1)d_{Ru}},$$
$$\frac{I_2}{I_{02}} = e^{-\mu_C(E_2)d_C-\mu_F(E_2)d_F-\mu_{Pt}(E_2)d_{Pt}-\mu_{Ru}(E_2)d_{Ru}} \text{ mit } E_2 > E_1 \qquad [28]$$

Wobei $\mu_C(E_1)$ und $\mu_C(E_2)$, $\mu_F(E_1)$ und $\mu_F(E_2)$, $\mu_{Pt}(E_1)$ und $\mu_{Pt}(E_2)$, $\mu_{Ru}(E_1)$ und $\mu_{Ru}(E_2)$ die Schwächungskoeffizienten von Kohlenstoff, Fluor, Platin und Ruthenium zu den Energien E_1 und E_2 mit deren Dicken d_C, d_F, d_{Pt} and d_{Ru} sind. Die gemessenen Intensitäten der Radiogramme sind I_1 und I_2, wobei I_{01} und I_{02} die Intensitäten der Flatfields sind. Die Division der Radiogramme wird durch Gleichung [29] ausgedrückt:

$$\frac{T_2}{T_1} = \frac{e^{-\mu_C(E_2)d_C-\mu_F(E_2)d_F-\mu_{Pt}(E_2)d_{Pt}-\mu_{Ru}(E_2)d_{Ru}}}{e^{-\mu_C(E_1)d_C-\mu_F(E_1)d_F-\mu_{Pt}(E_1)d_{Pt}-\mu_{Ru}(E_1)d_{Ru}}} \qquad [29]$$

Unter den Annahmen [30], dass sich die Abschwächungskoeffizienten aller Elemente bis auf Ruthenium bei den Energien E_1 und E_2 annähernd gleichen, erhält man [31].

$$\mu_C(E_1) \approx \mu_C(E_2),\ \mu_F(E_1) \approx \mu_F(E_2),\ \mu_{Pt}(E_1) \approx \mu_{Pt}(E_2) \qquad [30]$$

$$d_{Ru} = \frac{\ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right)}{\mu_{Ru}(E_1) - \mu_{Ru}(E_2)} \qquad [31]$$

Letztendlich ist die Dicke eines Katalysatormaterials nur noch von der Intensität der normierten Radiogramme und der Schwächungskoeffizienten zu den beiden Energien abhängig. Die Schwächungskoeffizienten wurden mit der Software XOP bestimmt.

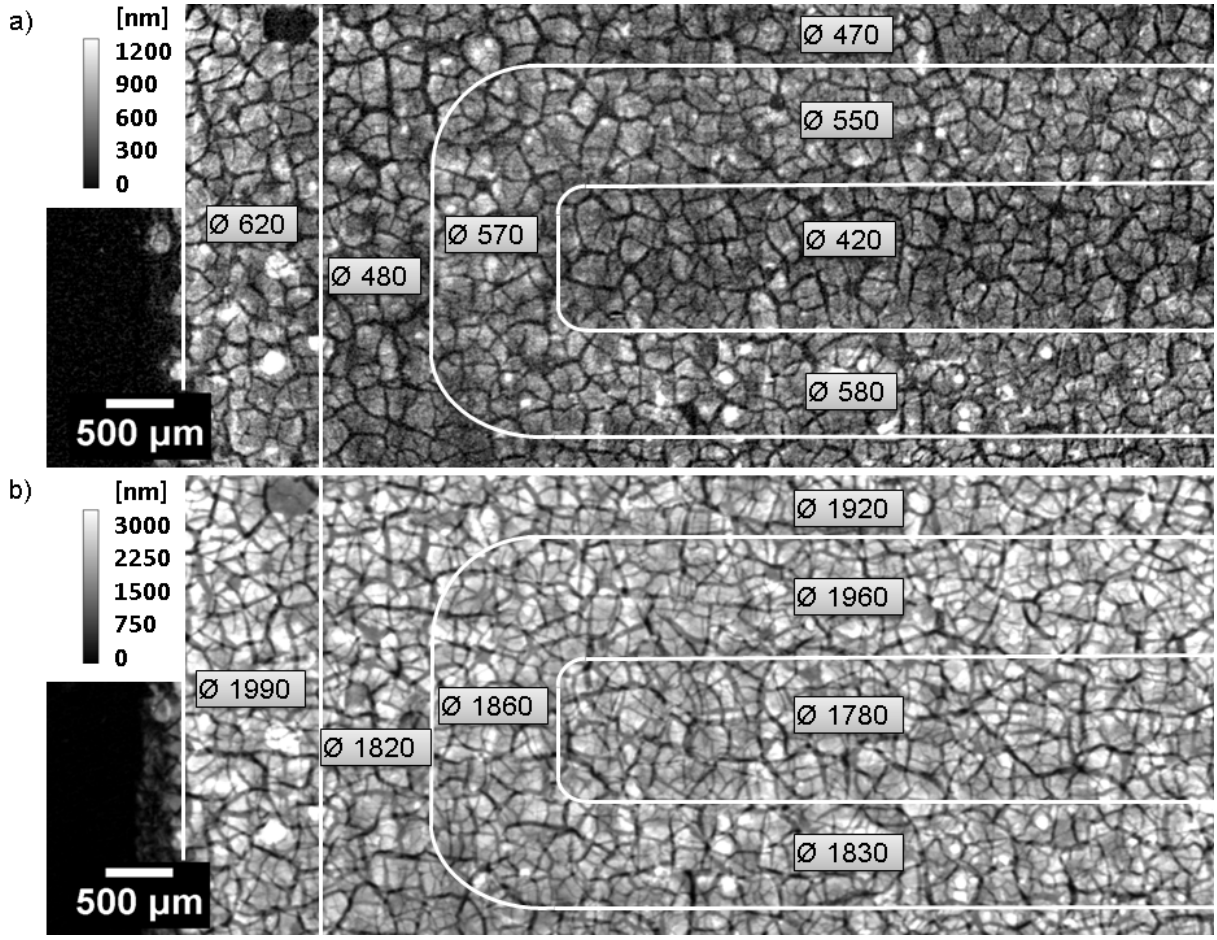


Abbildung 41: a) Örtlich hochaufgelöste Rutheniumverteilung mit Durchschnittsdicken in nm, gemittelt über eine Fläche weniger ≈ 2 mm^2 (Fehlerangaben werden der Übersicht wegen nicht angegeben und sind dem Text zu entnehmen). b) zeigt die entsprechende Platinverteilung. Oben links fehlt anodenseitig eine Scholle.

Abbildung 43a) zeigt die Graphen, welche entlang des weißen Pfeils aus Abbildung 39b) und e) gemessen wurde. Die Ordinatenwerte sind jeweils in Dicken von Platin (rot, gestrichelt) und Ruthenium (grün, durchgezogen) angegeben. Anhand der über größere Bereiche gemittelten Durchschnittswerte ist zu erkennen, dass Ruthenium eine ausgeprägtere Umverteilung erfahren hat, als dies bei Platin der Fall ist. Die Pfeile in Abbildung 43a) markieren Rutheniumagglomerationen, die entlang des Übergangs von früheren Kanal- und Stegbereichen die messbare Rutheniumdicke erhöhen. In der Platinverteilung ist ein anderes Muster beobachtbar. Die periodisch wiederkehrenden Platinansammlungen sind in gleicher Teilabbildung durch Kreise markiert. Die Periodizität des gefundenen Musters passt zu der Periodizität der Löcher zwischen den Faserbündeln der GDL. Die an diesen Stellen lokal geringe Faserdichte scheint die Transportprozesse zu kanalisieren.

Diskussion von Abschnitt 4.1.2

Zusätzlich zu der auf Seite 56 vorgenommenen Fehlerdiskussion muss an dieser Stelle die Dickenberechnung und Energiekalibrierung einbezogen werden. Wird eine Genauigkeit der Energie von 3 eV, der zeitliche Abstand zwischen Radiogrammen und Flatfields und die in den Radiogrammen höhenabhängige Energieauflösung analysiert, wirkt sich dies mit einer Ungenauigkeit von < 24 nm für Ru und < 22 nm für Pt auf die Katalysatordickenberechnung aus.

In Abbildung 41 sind die Dicken von Platin und Ruthenium mit Hilfe der Formel [31] errechnet und grafisch dargestellt worden. In Abbildung 42 wurden große Bereiche (1 × 4 mm) histografisch untersucht. Im Anschluss wurde ein Gauss-Fit für die einzelnen Grafen angefertigt. Die Höhepunkte der Gauss-Fits sind die betrachteten Dicken der Katalysatormaterialien. Zusätzlich sind in Grün die herstellungsbedingten Dicken eingezeichnet.

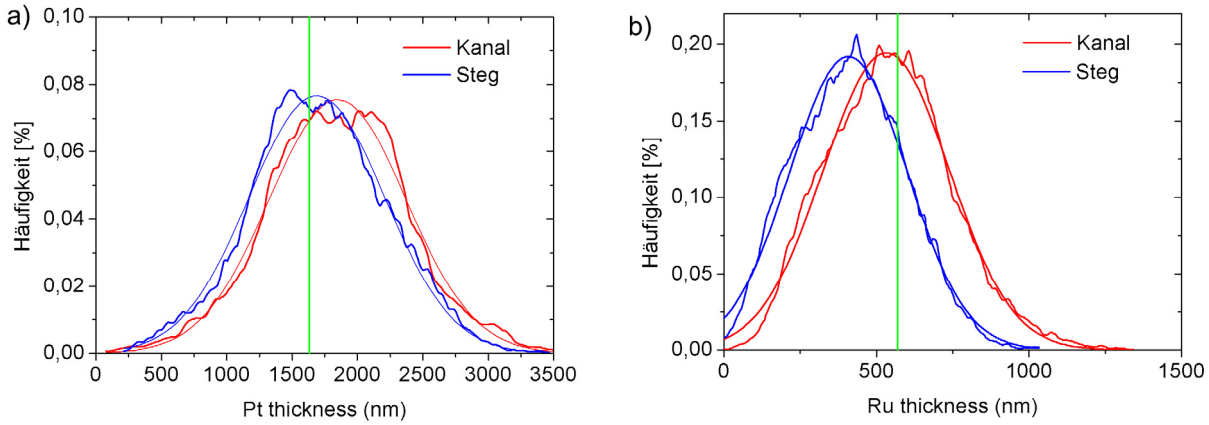


Abbildung 42: a) Platin- und b) Rutheniumdicke unter früheren Kanal- und Stegbereichen mit Gauss-Fit. Grüne Linien markieren die Katalysatordicke laut Herstellung. Innerhalb von Intervallen von 0,16 nm für Platin und 0,49 nm für Ruthenium wurden die Dicken aufsummiert.

Die Annahme, dass alle Elemente bis auf das kantenspezifische Element zu beiden Energien annähernd die gleiche Strahlschwächung verursachen, ist wegen des Unterschieds von mehr als einer Größenordnung legitim. Die angegebenen Dicken geben gemittelte Werte über weniger ≈ 2 mm^2 Fläche innerhalb der Kanal- oder Stegbereiche an. So wird auch quantitativ deutlich, dass das anodenseitig vorkommende Ruthenium eine ausgeprägtere Umverteilung erfahren hat als das beidseitig der Membran vorkommende Platin. Abbildung 41a) zeigt die Rutheniumverteilung und gibt folglich die Schollenstruktur der Anode wieder. An Stellen, an denen anodenseitig Schollen fehlen oder größere Zwischenräume auftreten, können in Abbildung 41b) öfters kathodenseitige Schollen oder Teile davon, auf welchen Platin zu finden ist, gefunden werden. So kann lokal zwischen Anode und Kathode unterschieden werden. Wird der gesamte gezeigte Bereich betrachtet, kann die Aussage gewagt werden, dass sich dicke Platin- und Rutheniumschichten an gleichen Orten befinden. Daher müsste derselbe Prozess für die Umlagerung beider Katalysatormaterialien verantwortlich sein. Unter Berücksichtigung einer Katalysatorschicht homogener Dicke unmittelbar nach der Fertigung ist von einer 569 nm dicken Rutheniumschicht auszugehen. Unter den früheren Stegbereichen konnte nach

dem künstlichen Alterungsprozess eine Dicke von ≈ 408±24 nm (aus Gauß-Fit) und unter den früheren Kanalbereichen eine Dicke von ≈ 532±24 nm (aus Gauß-Fit, Abbildung 42b)) festgestellt werden. Die bedeutet, dass nach der Herstellung 28 % (Steg) bzw. 7 % (Kanal) des vorhandenen Rutheniums aus dem vermessenen Bereich ausgetragen wurde. Ebenso ist der Unterschied zwischen Steg- und Kanalbereich mit durchschnittlich 124±24 nm signifikant. Des Weiteren ist im Bild der Rutheniumverteilung oben links ein Bereich erkennbar, in dem offenbar eine Scholle fehlt. Die Platinverteilung zeigt an dieser Stelle eine Struktur, weswegen dort anodenseitig ein Defekt in der Katalysatorschicht vorliegt.

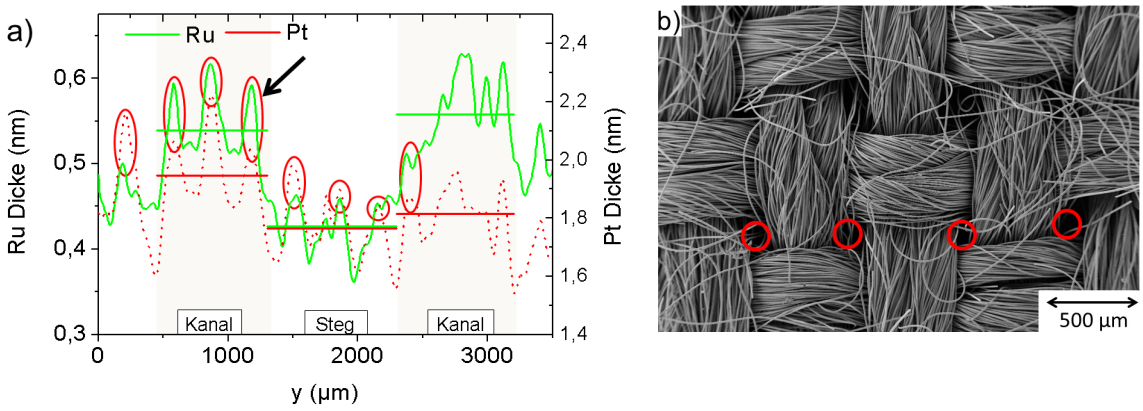


Abbildung 43: a) Graphen über die in weiß eingezeichnete Linie aus Abbildung 39b und e, welche senkrecht zum anodischen Kanalverlauf eingezeichnet ist. Die horizontal eingezeichneten Plateaus stellen die Mittelwerte der Dicke unter den früheren Steg- und Kanalbereichen dar. b) Elektronenmikroskopbild (mit freundlicher Genehmigung von Herrn Dr. Helmut Echsler, FZJ, IEK-3).

Auch für Platin ist nach der Alterung (s. Kapitel 3.2) eine dünnere Dicke berechnet worden. Unter den Kanalbereichen wurden 1910±22 nm Pt, unter den Stegbereichen mit 1840±22 nm etwa 70±22 nm weniger Pt-Dicke gemessen, s. Abbildung 42a). Dieser Unterschied zwischen Steg- und Kanalbereichen von 4 % ist weniger signifikant als die gefundene Ru-Verteilung, aber dennoch mittels dieser Methode messbar. Wie bereits für Ruthenium angegeben, ergibt sich auf gleiche Weise für Platin eine herstellungsbedingte Dicke von 1632 nm. Dies entspricht einer dünneren Platinschicht als die in der untersuchten MEA, welche mit 1880±22 nm deutlich höher ausfällt. Die Abweichung kann verschiedene Ursachen haben: Die tatsächliche Platin-Beladung war, evtl. nur lokal im Bereich der untersuchten Stellen, eine andere als vom Hersteller angegeben wurde. Absolut homogene Schichten können auf Grund des Herstellungsprozesses nicht gewährleistet werden. Die Analyse der Rutheniumverteilung mittels dieser Methode zeigt (verglichen mit den berechneten Daten aus der Herstellung) plausible Werte. Im Rahmen der Fehlertoleranz ist die Methode auf die untersuchte Fragestellung folglich anwendbar. Die Streifen- und Intensitätsnormierung könnten das Ergebnis ebenfalls geringfügig verändert haben.

In Abbildung 40a) wurden die früheren Steg- und Kanalbereiche mittels XAS Kurven analysiert. Hier konnte an der Ru_K Kante ein qualitativer Unterschied im Kurvenverlauf festgestellt werden. Dies bedeutet, dass sich neben der Umverteilung der Katalysatorelemente auch deren chemische Struktur

verändert haben muss. Dieselben Messbereiche wurden für XAS Messungen an der Pt_{L3} Kante herangezogen. Für dieses Katalysatormaterial konnte ein geringfügig veränderter Kurvenverlauf festgestellt werden, s. Abbildung 40b).

Masdar et al. konnten im Wasser des Zellauslasses Ruthenium nachweisen, welches zuvor aus dem Anodenkatalysator ausgetragen wurde[120]. Daher ist es interessant, ob eine chemische Strukturveränderung an lokal unterschiedlich dicken Katalysatoragglomerationen mittels dieser Methodik gefunden werden kann. In Abbildung 44a) sind die Messpunkte P1, P2 und P3 örtlich dem Divisionsradiogramm zugeordnet. Dieses ist ebenfalls in Rutheniumdicken umgerechnet, wobei die berechneten Dicken höher örtlich aufgelöst dargestellt sind als in bisherigen Abbildungen. Betrachtet man den ersten Peak der XAS Kurven an der Ru_K Kante in Teilabbildung b), so wird ein Trend in Abhängigkeit von der gemessenen Ru-Dicke deutlich. Der Peak ist umso höher je weniger Ruthenium am entsprechenden Messbereich vorhanden ist. Dünne Rutheniumansammlungen führen zu den erhöhten Peaks. Der XANES Peak ist zusätzlich noch einmal vergrößert abgebildet. Aberdam et al. und Holstein et al. zeigten bereits, dass höhere XAS Peaks eine stärkere Oxidation von Ru bedeuten[121, 122]. Ein qualitativer Vergleich mit deren Ergebnisse legt die Vermutung nahe, dass Bereiche dickerer Rutheniumansammlungen weniger oxidiert sind als Bereiche geringerer Rutheniumdicke. Zwar führen kleinere Rutheniumpartikel ebenfalls zu einer Peakerhöhung, allerdings sind eher größer werdende Teilchen zu erwarten[123]. Auf Grund des hohen Potentials, welches zur Zeit der Alterung erreicht wurde, sind Pourbaix zu Folge verschiedene Oxidationen von Ruthenium (RuO_2, RuO_4 und $Ru(OH)_3$) möglich[124]. Die von Pourbaix getroffenen Aussagen gelten allerdings nur im Gleichgewicht, welches in diesem Fall aufgrund des dynamischen Zellbetriebs nicht vorausgesetzt werden kann.

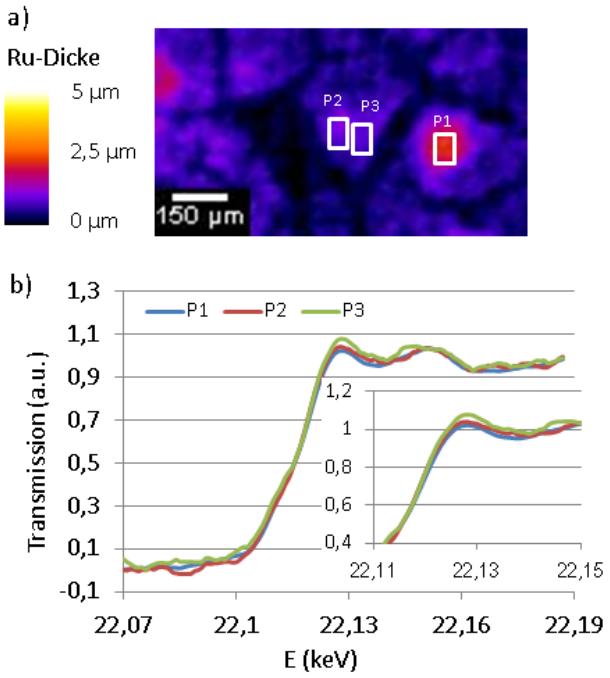


Abbildung 44: a) Örtlich hochaufgelöste Ru-Dickenverteilung und Zuordnung der Punkt P1-P3. b) XAS Kurven ausgewählter Regionen gemessen an der Ru_K Kante. P1: viel Ru, P2: geringe Ru-Dicke, P3: weniger Ru. Die Ausschnittsvergrößerung zeigt eine Vergrößerung des ersten Peaks.

Die gleiche Auswahl von Messfeldern wurde für die Messungen an der Pt_{L3} Kante verwendet. Äquivalent zu Abbildung 44 ist in der Teilabbildung a) die Pt-Dicke aufgetragen. Die dazugehörigen normierten XAS Kurven sind in Abbildung 45b) abgebildet. Eine Ausschnittsvergrößerung vergrößert den Bereich des ersten Peaks. Vergleichbare Forschungen von Haubold et al. und Holstein et al. zeigen, dass oxidiertes Platin zu erhöhten Peaks in XAS Kurven führt[125, 122]. Sie verglichen u.a. die Auswirkungen von oxidiertem Platin auf die XAS Spektren und daraus ableitbaren Größen wie Atomabstände und Durchmesser. Wie oben bereits für Ruthenium ausgeführt, ergibt sich dadurch für geringere Platindicken eine stärkere Oxidation. Die Vermutung ist, dass in Bereichen dickerer Platinschichten ein größerer Teil des Platinvorkommens von dem Kohlenstoffträger ummantelt werden kann (bzw. sich innerhalb diesem befindet), als dies bei dünneren Schichten der Fall sein kann. Daher kann bei dickeren Schichten anteilig weniger Platin oxidiert / degradiert werden als bei dünneren Schichten, sodass der gemessene Effekt weniger ausgeprägt ist. Die Struktur in Abbildung 45b) ist eine andere als die vorgefundene Struktur in Abbildung 44b), da Platin beidseitig der Membran aufgebracht wurde.

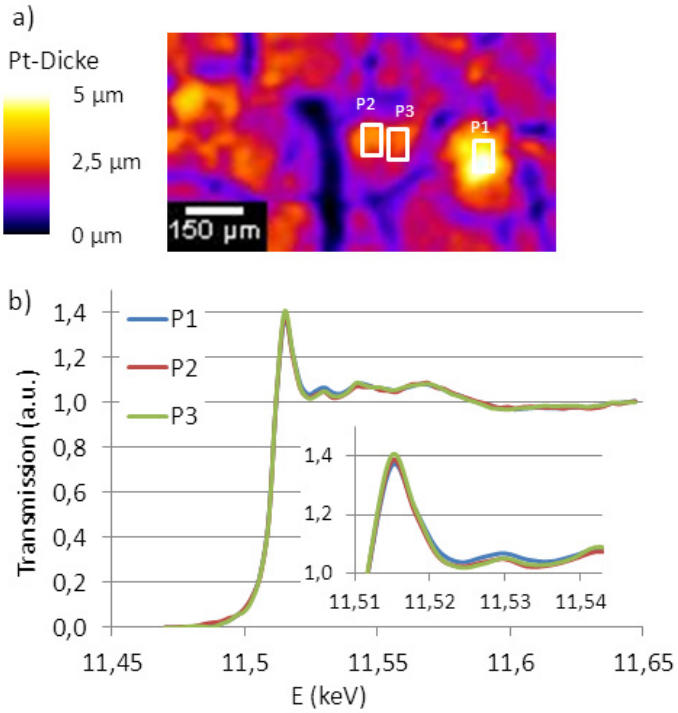


Abbildung 45: a) Örtlich hochaufgelöste Pt-Dickenverteilung und Zuordnung der Punkt P1-P3. Skala gleich wie in Abbildung 44b). b) XAS Kurven ausgewählter Regionen gemessen an der Pt_{L3} Kante. P1: viel Pt, P2: geringe Pt-Dicke, P3: weniger Pt. Die Ausschnittsvergrößerung zeigt eine Vergrößerung des ersten Peaks.

Berücksichtigt man, dass eines der Ziele der MEA-Herstellung eine homogene Katalysatorverteilung ist, sind die beobachteten örtlich unterschiedlichen Dicken auf die in Kapitel 4.1.1 beschriebenen Transportprozesse, hervorgerufen durch den künstlichen Alterungsprozess (Kapitel 3.2), zurückzuführen. Hervorgerufen werden können diese Umverteilungen durch Transport- und Diffusionsprozesse der Edukte und Produkte während des Brennstoffzellenbetriebs und Diffusion. Ebenso ist ein „Mitschwemmen“ von Katalysatorpartikeln nicht auszuschließen, da eine ausgezeichnete Struktur

den früheren Kanalverläufen zugeordnet werden konnte. Auch die Struktur der GDL-Fasern scheint einen Einfluss auf die Umverteilung zu zeigen[126]. Durch Ausdehnungen der Membran und relativen Bewegungen zu den GDL-Fasern können die Katalysatorschichten auch mechanisch verändert werden.

4.1.3 Tomografische Betrachtungen von Katalysatormaterialien

Die folgende Analyse knüpft direkt an die vorherigen Betrachtungen an. Die Frage ist, ob man die Techniken der bildgebenden Verfahren ebenso für eine dreidimensionale Untersuchung der Katalysatormaterialien verwenden kann. Die verwendeten Proben waren größtenteils die gleichen wie in Kapitel 4.1.2 beschrieben: eine neue MEA, eine im Stack gealterte MEA zuzüglich einer künstlich gealterten MEA (der künstliche Alterungsprozess wird in Kapitel 3.2 beschrieben). Es wurde nur die MEA ex-situ untersucht, s. Kapitel 3.5. Sie wurde aus den zuvor betriebenen Zellen herausgenommen, sodass in den Tomogrammen keine anderen Brennstoffzellenkomponenten sichtbar sind.

Abbildung 46a) und c) zeigen Ansichten der ungebrauchten MEA senkrecht zur aktiven Fläche als überlagerte Darstellung von Absorptions- und Divisionstomogramm. Teilabbildung a) zeigt die anodenseitige GDL, Teilabbildung b) die kathodenseitige GDL. Die dargestellten Schichten enden membranseitig etwa 50 µm vor den katalytischen Schichten. Dieser Abstand ist notwendig, da die Membran keinen ebenen Verlauf aufzeigt, sondern leicht gewellt verläuft. In diesen beiden Teilabbildungen konnte kein Ruthenium gefunden werden.

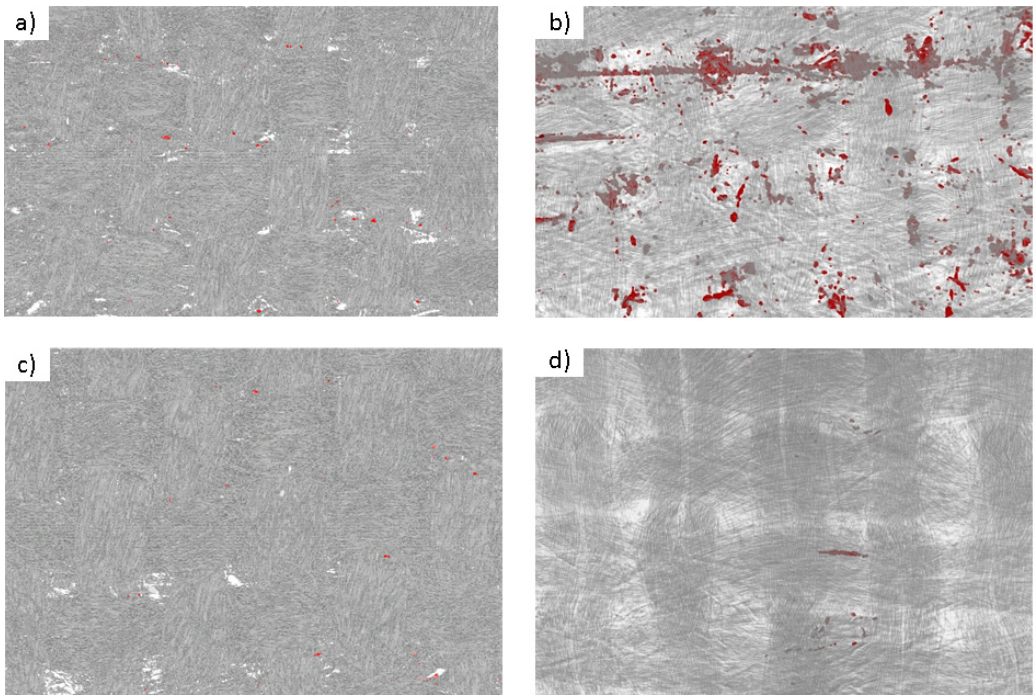


Abbildung 46: Überlagerte Darstellung von Absorptions- und Divisionstomogramm. Die dargestellten Schichten enden membranseitig etwa 50 µm vor den katalytischen Schichten. a) Anodenseitige GDL und c) kathodenseitige GDL der ungebrauchten MEA. b) Anodenseitige GDL und d) kathodenseitige GDL der künstlich gealterten MEA. Die Rutheniumverteilung ist in Rot dargestellt, die GDL in Grau.

Die gleiche Darstellung zeigt in Abbildung 46b) und d) die künstlich gealterte MEA. Hier konnten Unterschiede in der Rutheniumverteilung im Vergleich zur ungebrauchten MEA gefunden werden. Kathodenseitig konnte kein Unterschied in der Rutheniumverteilung entdeckt (Abbildung 46d)) werden, anodenseitig (Abbildung 46b)) zeigt sich jedoch, dass sich an vielen Stellen Ruthenium im GDL Gewebe befindet. Diese Rutheniumagglomerationen zeigen zusätzlich ein Muster, welches dem Faserbündelverlauf der GDL ähnelt. Es scheint, als sammle sich Ruthenium besonders in den Zwischenräumen der Faserbündel an, welche bereits in Abbildung 20b) mit Pfeilen hervorgehoben worden sind.

Als nächster Schritt wurde die im Stack gealterte MEA untersucht. Abbildung 47 zeigt die Rutheniumverteilung in Rot, während alle anderen Zellbestandteile - größtenteils GDL-Fasern - in grau dargestellt sind. Gezeigt sind wieder Schnitte der Tomogramme senkrecht zur Membranebene. Ebenso wie bei der künstlich gealterten MEA konnten Rutheniumverteilungen in der GDL gefunden werden. Ebenso ist zu erkennen, dass Ruthenium überwiegend zwischen den GDL Faserbündeln zu finden ist bzw. sich entlang der Faserverläufe ausrichtet. Aus Abbildung 47b) ist ersichtlich, dass in der gasverteilerplattennahen Seite der GDL weniger Ruthenium enthalten ist als auf der der membranzugewandten Seite. Das meiste Ruthenium ist hier bis zu Entfernungen ≈ 200 µm von der Membran zu finden.

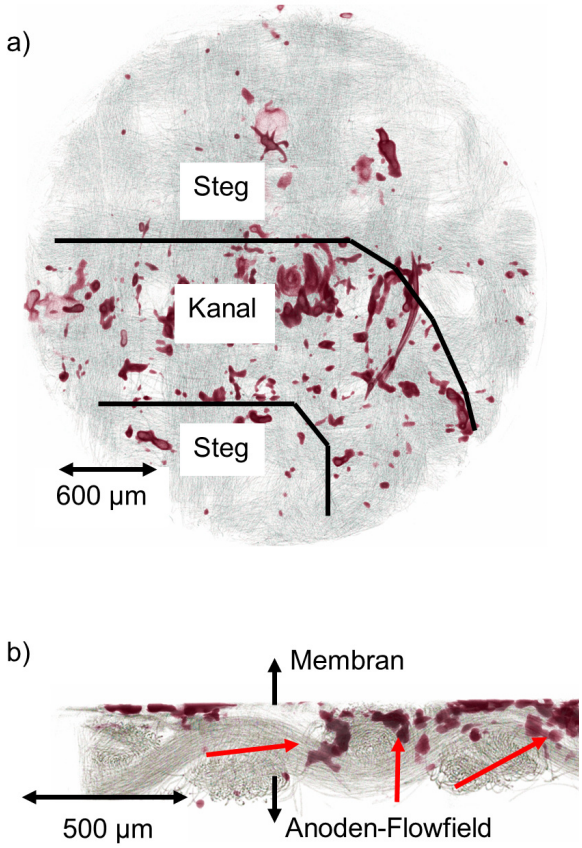


Abbildung 47: a) Der perspektivische Blick senkrecht auf die Membranebene zeigt die Rutheniumverteilung (rot), überlagert von der GDL, einer im Stack gealterten MEA. Der Einfluss von der Gasverteilerplattengeometrie und der GDL-Struktur auf die Rutheniumverteilung ist sichtbar. b) Die Perspektive der anodenseitigen GDL parallel zur Membranebene zeigt, dass Ruthenium eher an der Membran als an den Gaszuleiterplatten zu finden ist und sich prädestiniert in Zwischenräume der GDL-Faserbündel anlagert.

Des Weiteren kann für die im Stack gealterte MEA eine Korrelation zwischen dem ursprünglichen Verlauf der Kanäle der Gasverteilerplatten und der Rutheniumverteilung gefunden werden. Es konnte mehr Ruthenium unter den früheren Kanalbereichen als unter den früheren Stegbereichen gefunden werden. Dieser Einfluss der Gasverteilerplattengeometrie konnte bei der künstlich gealterten MEA nicht festgestellt werden.

Diskussion von Abschnitt 4.1.3

Zuerst muss geklärt werden, inwiefern der gewählte Schwellwert Ru / kein Ru von dem energieabhängigen Transmissionsverhalten der anderen Elemente beeinflusst wird. Die Radiogramme wurden auf ein Flatfield gleicher Energie normiert und anschließend dividiert. Die Divisionen geben für Bereiche, in denen kein Material vorhanden ist, den Wert eins. Bereiche mit Material (außer dem kantenspezifischen Material) können wegen der energieabhängigen Transmission der Elemente Werte zu von eins verschiedenen Werten berechnet werden. In Tabelle 11 werden die Transmissionen hauptsächlich in einer MEA vorkommender Elemente mit den Transmissionen bei den verwendeten Energien verglichen. Zusammenfassend ist die Energieabhängigkeit der Transmission für alle Elemente bis auf Platin vernachlässigbar. Bereiche mit Platin zeigen eine Energieabhängigkeit, welche zu einem Wert ungleich eins nach der Division führt (im vorliegenden Fall kleiner eins). Bereiche mit dem kantenspezifischen Element, hier Ruthenium, führen zu Werten größer eins, wobei auf Grund der relativen Anteile von Platin und Ruthenium die Bereiche mit Ruthenium nach der Division immer noch als solche identifiziert werden können (Wert bleibt größer eins). Die berechneten Transmissionen bei den Energien 21,5 keV und 22,7 keV zeigen, dass keines der Elemente bis auf Ruthenium, zwischen den verwendeten Energien eine Röntgenabsorptionskante besitzt und die Änderungen der Energien zu jeweils höheren bzw. niedrigeren Werten nur eine geringfügige Änderung der Transmissionen mit sich führen.

	Transmission / Veränderung zur verwendeten Energie			
	21,5 keV (Diff. zu 21,7 keV)	21,7 keV	22,5 keV	22,7 keV (Diff. zu 22,5 keV)
Pt (3,2 µm)	0,654 (-0,9%)	0,660	0,686	0,692 (4,8%)
Ru (0,8 µm)	0,989 (0,0%)	0,989	0,938	0,939 (0,1%)
C (240 µm)	0,983 (0,0%)	0,983	0,984	0,985 (0,1%)
F (50 µm)	0,999 (0,0%)	0,999	0,999	0,999 (0,0%)

Tabelle 11: Energieabhängigkeit von in einer MEA hauptsächlich vorkommenden Elementen für Energien, welche für die tomografischen Untersuchungen verwendet wurden. Die Werte in Klammern geben die prozentuale Abweichung der Transmissionen zwischen 21,5 keV und 21,7 keV bzw. 22,5 keV und 22,7 keV wieder.

Die chemische Bindung von Ruthenium zu anderen Elementen kann durch hohe Potentiale vs. RHE aufgebrochen werden, sodass es sich beispielsweise vom Kohlenstoffträger ablösen kann (Kohlenstoffkorrosion, s. Kapitel 2.2.2) [59]. Das freie Ruthenium kann nun zusammen mit Platin Verbindungen eingehen, oxidieren und / oder durch Diffusionsprozesse umgelagert werden. Diese Diffusionsprozesse können in verschiedene Richtungen ablaufen: durch die Membran („Crossover“) auf die Kathode oder innerhalb der GDL. Aufgrund der Konzentrationsverhältnisse ist anzunehmen, dass die Diffusion hauptsächlich in Richtung Gasverteilerplatten verläuft. Jedoch finden anodenseitig in einer DMFC weitere Transportprozesse statt:

- Methanoltransport durch die Kanäle und die GDL zur Membran
- CO_2-Transport von der Membran in die Kanäle zum Abtransport aus der Zelle hinaus

Besonders ersterer Transportvorgang scheint die Rutheniumverteilung maßgeblich zu beeinflussen, da ein Austrag des Rutheniums in die GDL nachgewiesen werden konnte. Beide Transportvorgänge wurden in Kapitel 4.1.1 diskutiert. Dass diese Vorgänge eine Umverteilung bewirken, zeigt besonders die im Stack gealterte MEA. Hier können entsprechende Umverteilungen nachgewiesen werden, jedoch nicht für MEAs von nicht oder nur künstlich gealterten (schneller Prozess) Zellen. Das Mitschwemmen von Ruthenium durch CO_2 und MeOH ist daher eine plausible Erklärung für Ansammlung von Ruthenium, besonders entlang der bekannten Transportpfade von Methanol und CO_2.

Bei der künstlich gealterten MEA konnten anodenseitig ebenfalls Rutheniumagglomerationen nahe der Membran gefunden werden. Dies liegt an der durch den Alterungsprozess erfolgten Korrosion, welche Ruthenium vom Kohlenstoffträger ablöst, welches dann frei beweglich ist. Durch das entstehende CO_2 und den Protonen der letztlich eintretenden Wasserspaltung wird es wie bei der im Stack gealterten Probe mittransportiert. Jedoch reicht anscheinend die Zeit nicht aus, um einen gleich großen Einfluss der Transporteffekte wie bei der im Stack gealterten MEA hervorrufen zu können, zudem die anodenseitigen Transportvorgänge wegen der gestoppten Methanolversorgung eingeschränkt sind.

Eine weitere Ursache für die präferierte Anlagerung zwischen den GDL-Faserbündeln könnte das Anschwellen der Membran sein. Die Membran dehnt sich im Vergleich zur offenen Klemmspannung bei elektrischen Lastzuständen aus. Die in der GDL außen liegenden maximalen Auslenkungen der periodischen GDL-Faserbündel sind meist in festem Kontakt mit den katalytischen Schichten und der Membran. Die in der GDL weiter innen liegenden Knotenpunkte, an denen die Fasern sich kreuzen, haben herstellungsbedingt (hier: Heizpressverfahren) eine geringe Haftung an die Katalysatorschichten, wodurch sie sich leichter von den Katalysatorschichten lösen können. Es ist nicht auszuschließen, dass Bestandteile des Kohlenstoffträgers mit Katalysator beim Abschwellen der Membran an den GDL-Faserknotenpunkten haften bleiben. In Abbildung 37 ist erkennbar, dass die Struktur der GDL der Membran aufgeprägt wird.

4.1.4 Zusammenfassung der Untersuchungen von DMFC

In diesem Abschnitt wurden Methanolbrennstoffzellen mittels Synchrotronstrahlung radiografisch und tomografisch untersucht. Die Radiografie erlaubte einen Einblick in die Wasser, MeOH und CO_2-Verteilung in verschieden betriebene Brennstoffzellen. Je nach Fragestellung wurden unterschiedliche Zelldesigns verwendet. So konnten explizit Transportvorgänge in den einzelnen Komponenten aufgezeigt werden. Es zeigte sich, dass die Transportvorgänge einerseits durch die Gasverteilerplattenstruktur beeinflusst wurden, andererseits auch durch die gewobene Struktur der GDL. Aus diesen in-situ Beobachtungen konnten Zeitkonstanten für einzelne Transportvorgänge qualitativ abgeleitet werden.

Die gewonnenen Erkenntnisse wurden mit Informationen aus tomografischen Messungen korreliert. Die Tomografie wurde an einzeln aus verschieden gealterten MEAs herauspräparierten Proben vorgenommen. Es konnte gezeigt werden, dass eine für lange Zeit im Stackbetrieb gealterte MEA eine andere Rutheniumverteilung aufweist als eine ungebrauchte MEA. Die Faserbündel der GDL als auch die früheren Gasverteilerplattenstrukturen konnten anhand der Rutheniumverteilung in der gealterten Probe identifiziert werden. Dies war für die ungebrauchte MEA nicht der Fall. Ebenso zeigte sich ein Membrandurchbruch von Ruthenium, sodass sich dieses Katalysatormaterial in geringen Mengen in der kathodenseitigen GDL wiederfinden ließ. Eine künstlich gealterte MEA zeigte wiederum eine andere Rutheniumverteilung als die im Stackbetrieb gealterte MEA. Die signifikante Periodizität konnte anhand der Platinverteilung identifiziert werden. Mit Hilfe einer röntgenenergiedispersiven Methodik wurden Katalysatormaterialdicken ortsaufgelöst bestimmt. Die gemittelte Dicke von Ruthenium und Platin war unterhalb der Kanäle größer als unter Stegbereichen. Insgesamt wurde weniger Katalysatormaterial ermittelt, als herstellungsbedingt in der MEA enthalten sein sollte. Ein Austrag von Ruthenium aus der Zelle heraus wurde von Masdar et al.[120] nachgewiesen. Dies stimmt mit der hier gefundenen Abnahme des Rutheniums überein. Die ermittelte Menge von Platin führt zu einer größeren als erwarteten Schichtdicke. Dies wird auf eine inhomogene Platinverteilung, verursacht durch den Herstellungsprozess, zurückgeführt. Des Weiteren konnte eine Veränderung der chemischen Zusammensetzung von Platin und Ruthenium zwischen den Kanal- und Stegbereichen gezeigt werden. Die Änderung wurde mit Ergebnissen anderer Forschungsgruppen korreliert und somit auf einen höheren Anteil oxidierten Platins und Rutheniums unter den Stegbereichen geschlussfolgert.

4.2 Untersuchungen von HT-PEM

4.2.1 Radiografie von verschieden assemblierten Zellen

Die Untersuchung soll klären, ob die Diffusion von Phosphorsäure innerhalb der MEA mittels bildgebender Verfahren nachgewiesen werden kann. Dazu werden eine Zelle mit und eine Zelle ohne Dotierung vor und nach deren Aufheizphase radiografisch untersucht. Abbildung 48 zeigt diese zwei Zellen, welche keinen Platinkatalysator beinhalten. Anhand dieser Zellen können Säureumverteilungen ohne den stark strahlschwächenden Katalysator aufgezeigt werden. So soll geprüft werden, ob die stattfindenden Säureumlagerungen mit bildgebenden Verfahren nachgewiesen und quantifiziert werden können.

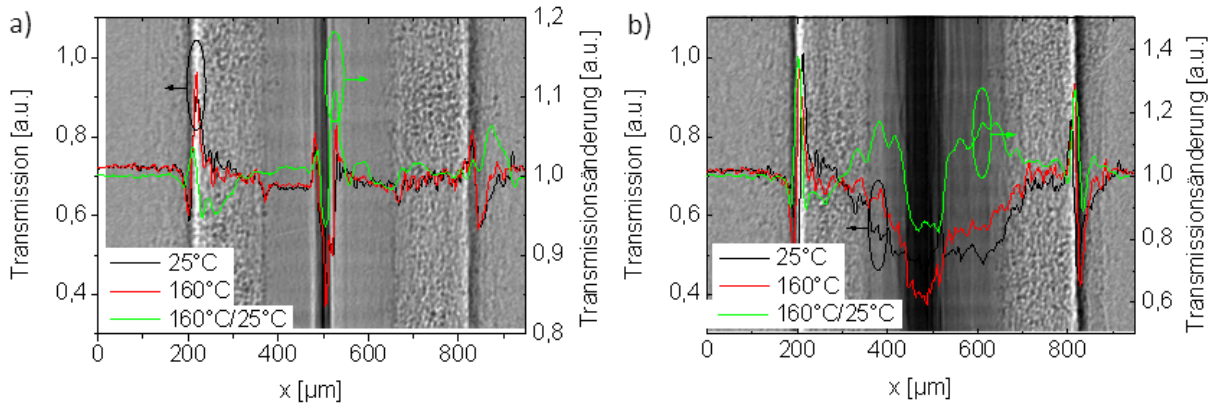


Abbildung 48: Normierte Transmissionsradiogramme zweier Zellen, in denen kein Katalysatormaterial verbaut wurde. a) Nicht dotierte MEA, b) beidseitig dotierte MEA. Plots quer zu MEA: schwarz: Raumtemperatur, rot: Zellbetriebstemperatur 160°C, grün: Plot nach Division von Radiogramm bei 160°C durch Radiogramm bei Raumtemperatur.

Teilabbildung a) zeigt die Zelle ohne und Teilabbildung b) die Zelle mit Phosphorsäuredotierung. Während der Aufheizphase sind bei der nicht dotierten Zelle bis auf eine geringere Membrantransmission bei 160°C (Verringerung auf Grund von Wasseraustrag über 100°C) keine signifikanten Änderungen sichtbar. Eine Zellverschiebung kann beobachtet werden. Die dotierte Zelle zeigt Umlagerungseffekte: Die Transmission der Elektroden erhöht sich, während die Transmission der Membran sich verringert. Säure diffundiert offenbar bei höheren Temperaturen in die Membran. Eine Transmissionsänderung von 0,84±0,04 bedeutet eine Äquivalenzdicke von 1,6±0,4 mm Phosphorsäure (Säurezusammensetzung wie in Kapitel 3.8 errechnet) in Strahlrichtung.

Des Weiteren wurden weitere drei Zellen untersucht. Die Zelle HTA1 wurde im Labor dotiert, assembliert und eingefahren. Einige Tage später erfolgten die Messungen mit radiografischen Verfahren. Zelle HTI2 wurde mehrere Tage vor dem Betrieb an der Beamline assembliert, aber nicht im Voraus eingefahren. Der erste Betrieb der Zelle fand erst während der Radiografieserie statt. Die dritte Zelle HTI3 wurde direkt an der Beamline dotiert und assembliert, um ebenfalls während der radiografischen Messungen das erste Mal betrieben zu werden.

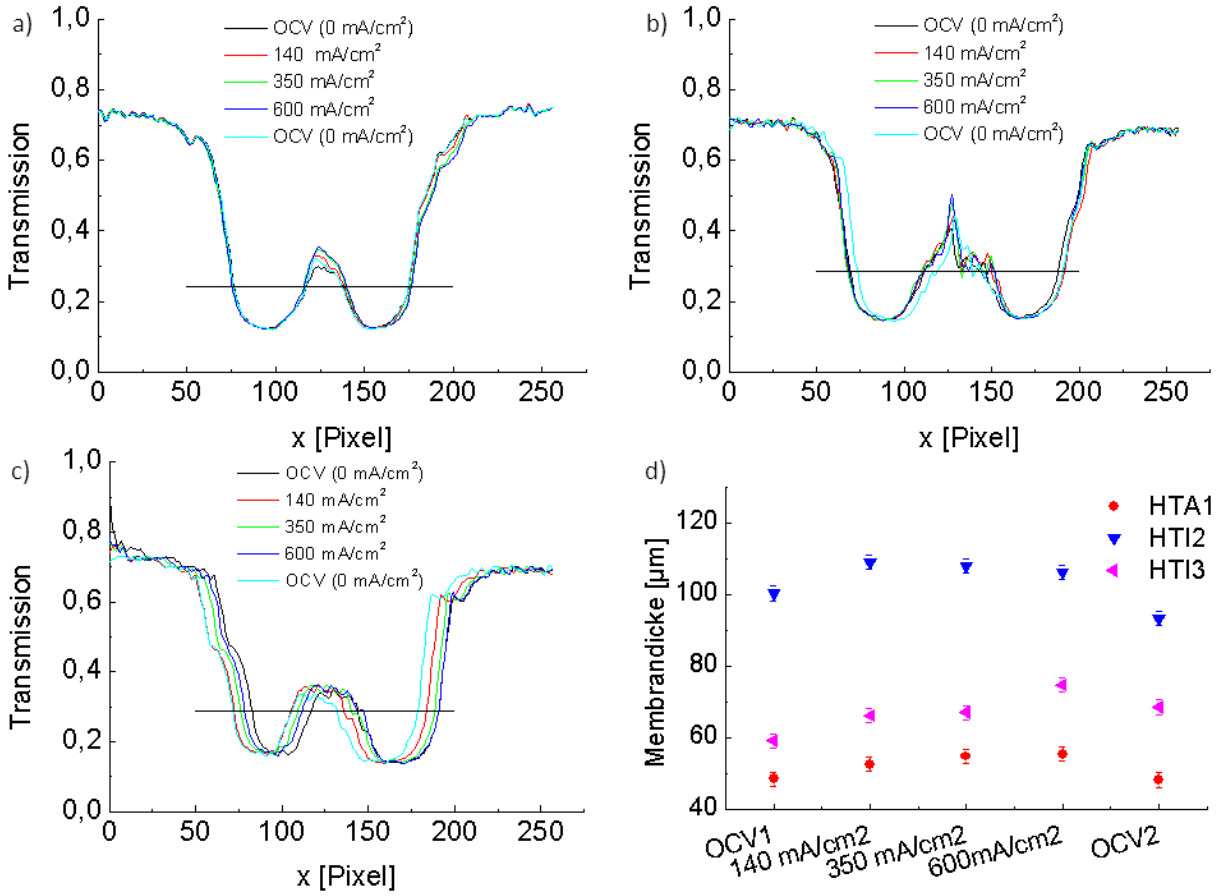


Abbildung 49: Plots durch die MEA der a) im Vorfeld assemblierten und eingefahrenen Zelle HTA1, b) assemblierten und im Vorfeld nicht eingefahrenen Zelle HTI2, c) vor Ort assemblierten nicht eingefahrenen Zelle HTI3 und d) grafisch zusammengefasste Messdaten der Membrandicken und -transmissionen der Zellen HTA1, HTI2 und HTI3.

Während der ersten Betriebe der Zellen HTI2 und HTI3 wurde eine Radiografieserie gestartet. Alle Zellen sind baugleich, die MEA (Freudenberg H2315 C2 GLDL, ABPBI Membran, 20% Pt auf Vulcan XC-72[127], beidseitig jeweils 14 mg/cm^2 H_3PO_4 Dotierung) setzt sich aus Komponenten gleicher Herstellungscharge zusammen. Fertigungsabweichungen seitens der Hersteller sollen so vernachlässigt werden können. Im Labor wurden eine Membrandicke von 50±1 µm und eine Membrandichte von 1,30 g/cm^3 gemessen. Nach der Dotierung mit Phosphorsäure und vor der Assemblierung der Zelle wurde eine Membrandicke von 117,5±2 µm gemessen. Die Bemaßung des Zelldesigns ist in Kapitel 3.6, Abbildung 24 gezeigt. Eine Synchrotronstrahlenergie von 30 keV wurde gewählt.

Die Daten wurden auf gleiche Weise erhalten wie zu Abbildung 30 beschrieben. Die Membrandicken wurden anhand der in Abbildung 49a)-c) eingezeichneten Linien ermittelt. Diese markieren den Übergang von hochabsorbierenden Elektroden und der Membran und wurden so gelegt, dass eine Trennung von Membran und katalysatormaterialenthaltenden Elektroden an den normierten Radiogrammen erfolgen konnte (s. Kapitel 3.8). Dazu muss erwähnt werden, dass wegen der porösen Materialien und dem unterschiedlichen Anpressdruck zwischen den Steg- und Kanalbereichen die ein-

zelnen Komponenten nicht gänzlich planparallel zueinander liegen. Daher können beispielsweise Teilstücke der katalysatorbeladenen Elektroden mit der Membran im Radiogramm überlagert abgebildet werden. Dies führt zu unterschiedlichen gemessenen Membrandicken, wie sie in Tabelle 12 angegeben sind. Daher erfolgt die Auswertung der Ergebnisse relativ zum ersten stromlosen Zustand OCV*. Diese Werte sind in der Tabelle umklammert angegeben.

	Membrandicken *d* [µm]			Membrantransmission *T*		
	HTA1	HTI2	HTI3	HTA1	HTI2	HTI3
OCV*	48,3±2	100,3±2	59,0±2	0,291±0,015	0,318±0,016	0,331±0,017
140 mA/cm^2	52,6±2 (8,9%)	109,1±2 (8,7%)	66,1±2 (12,0%)	0,309±0,015 (6,2%)	0,340±0,017 (6,9%)	0,345±0,018 (4,2%)
350 mA/cm^2	54,7±2 (13,2%)	108,0±2 (7,7%)	67,0±2 (13,6%)	0,322±0,016 (10,7%)	0,337±0,017 (6,0%)	0,346±0,018 (4,5%)
600 mA/cm^2	55,4±2 (14,7%)	106,1±2 (5,8%)	74,7±2 (26,6%)	0,323±0,016 (11,0%)	0,331±0,017 (4,1%)	0,346±0,018 (4,5%)
OCV	48,1±2 (-0,4%)	93,4±2 (-6,9%)	68,5±2 (16,1%)	0,301±0,015 (3,4%)	0,308±0,016 (-3,1%)	0,325±0,017 (-1,8%)

Tabelle 12: Vergleich der Membrandicken (nach Formel [18]) und -transmissionen (nach Formel [25]) der Zellen HTA1, HTI2 und HTI3 und deren prozentuale Veränderung im Vergleich zu OCV*.

Diskussion von Abschnitt 4.2.1

Wie exakt sind die gemessenen Transmissionen und Membranbreiten? Erstere lassen sich mit einer Genauigkeit von 5% abschätzen. Darin enthalten ist die Einschränkung, dass auf Grund der Membrandimension nur schmale Messfelder für die Transmissionsmessungen verwendet werden können, jedoch nicht die (teilweise) Verschiebung und Ausdehnung einiger Zellkomponenten, wie beispielsweise den Elektroden oder Katalysatorschichten. Diese können zusätzliche Fehler verursachen. Daher wurde durch aufwändige Korrekturen versucht, diesen Einfluss auf die Messwerte gering zu halten. Die örtlichen Ausdehnungen können genauer bestimmt werden, als dies in Kapitel 4.1.1 geschehen ist. Für die Fehlerminimierung wird genutzt, dass senkrecht zu den Zellkomponenten in den Radiogrammen gemessen wird und so über mehrere Pixelzeilen gemittelt werden kann, s. roter Bereich in Abbildung 52b). Ein gleitender Durchschnitt verringert das Rauschen im erhaltenen Plot zusätzlich, sodass eine Fehlertoleranz von ± 1 µm je Messpunkt abgeschätzt wird. Für die Volumenberechnungen ergeben sich die nach den Formeln [19] (S. 45) und [26] (S. 46) und der Fehlerfortpflanzung die in den Tabellen angegebenen Werte (Δd_{HTA1}=8,3 %, Δd_{HTI2}=4,0 %, Δd_{HTI3}=6,8 %, ΔT_{HTA1}=26,7 %, ΔT_{HTI2}=24,5 %, ΔT_{HTI3}= 25,9 %).

Die Membrandicken und -transmissionen sind in Tabelle 12 quantitativ gegenüber gestellt. Mit den Messpunkten lässt sich anhand dieser Zellen gut zeigen, dass die Membran während eines dynamischen Zellbetriebs ihre Dicke vergrößert. Dieser Effekt ist größtenteils auf die in-situ Produktwasserentstehung zurückzuführen, aber auch auf die Diffusion von Phosphorsäure von den Elektroden in die Membran. Letztere ist für die große Abweichung zwischen Dicken- und Transmissionsänderung der Zelle HTI3 verantwortlich. Da mit steigender Stromdichte mehr Produktwasser erzeugt wird, nimmt die Dicke der Membran gleichermaßen zu. Einzig der Messpunkt der Zelle HTI2 bei 600 mA/cm^2 stellt eine Abweichung dar. Nach den Lastzuständen wird die Zelle wieder stromlos mit H_2/Luftzufuhr betrieben. Die Membrandicke der Zelle HTA1 verringert sich in dieser Phase wieder auf ihre ursprüngliche Dicke. Nach dem Betrieb der Zelle HTI2 ist eine ≈ 7 % dünnere und ≈ 3 % stärker schwächende Membran beobachtbar als während OCV*. Dies kann mit Verschiebungen der Elektroden begründet werden. Aus Abbildung 49b) ist ersichtlich, dass die Membran während der Radiografieaufnahme kathodenseitig von Strukturen der Elektroden überlagert abgebildet wurde. Vermutlich sind lokal begrenzte Verschiebungen für eine Verzerrung der Ergebnisse verantwortlich. Abhilfe würde ein kleiner dimensioniertes Zelldesign schaffen, welches aber andere Probleme wie beispielsweise eine inhomogene Temperaturverteilung aufwerfen könnte. Bei der Zelle HTI3, der vor Ort assemblierten Zelle ohne vorherige Einfahrprozedur, ist die Membran nach dem dynamischen Betrieb dicker als vor dem Betrieb. Dies wird auf die noch nicht vollständig abgeschlossenen Transportprozesse (Wasser, Phosphorsäure) innerhalb der MEA zurückgeführt, welche die anderen Zellen durch entsprechend längere Zeiträume bereits vollständig erfahren haben, s. Abbildung 50. Wannek et al. konnten zeigen, dass ohne Einfahrprozedur oder anderweitigem Zellbetrieb eine Umverteilung der Phosphorsäure zwischen den Elektroden und der Membran erfolgen kann[69]. Daher wird angenommen, dass die wenigen Tage einer Zelle im assemblierten Zustand (auch ohne betrieben zu werden) ausreichen, um eine andere Phosphorsäureverteilung in der Zelle vorzufinden. Phosphorumlagerungen nicht bekannten Ausmaßes könnten das Ergebnis der Wasserquantifizierung der Zelle HTI3 verfälschen. Daher sind die Ergebnisse der Wasserquantifizierung dieser Zelle, in welcher Phosphorsäureumlagerungen auftreten, aber im Modell nicht berücksichtigt sind, mit Vorsicht zu betrachten. In Abbildung 49c) ist die Zellverschiebung während der unterschiedlichen Betriebszustände noch ersichtlich. Die sichtbare Zellverschiebung ist für die Bestimmung der Membrandicke unerheblich.

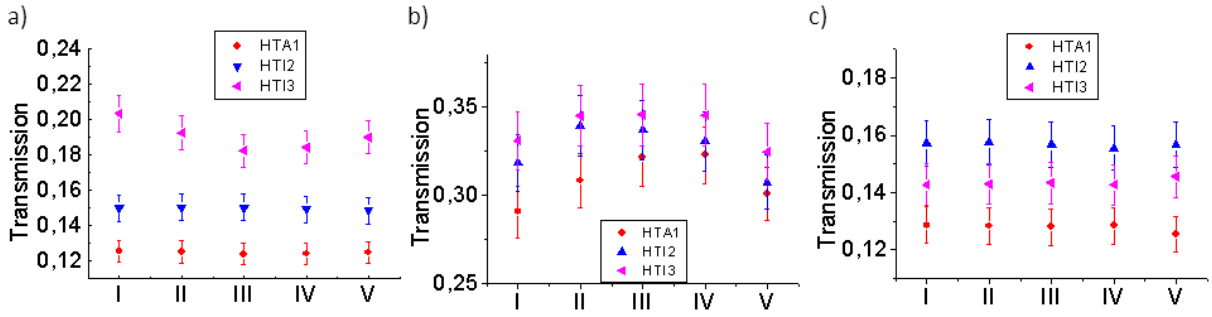


Abbildung 50: Transmission der Elektrode auf der Anode (a), der Membran (b) und der Elektrode auf der Kathode (c) der Zellen HTA1, HTI2 und HTI3 zu verschiedenen Betriebszuständen: OCV* (I), 140 mA/cm^2 (II), 350 mA/cm^2 (III), 600 mA/cm^2 (IV) und OCV (V).

Die Transmissionen der einzelnen MEA-Komponenten sind in Abbildung 50 zu verschiedenen Betriebszuständen gegenübergestellt. Dabei ist auffällig, dass die Änderungen in der Kathodenelektrode (in Abbildung 50c)) für alle Zellen vernachlässigbar sind, ebenso wie die zustandsabhängigen Transmissionsänderungen in der Anodenelektrode (in Abbildung 50a)) der lange vor der Messung assemblierten Zellen HTA1 und HTI2. Die vor Ort assemblierte Zelle HTI3 zeigt eine Verringerung der Transmission der anodenseitigen Elektrode von ≈ 10 % in Abhängigkeit von zunehmenden elektrischen Lasten. Das hier für die Wasserdickenbestimmung erdachte Modell geht davon aus, dass die verwendete Membran im stromlosen Zustand keine Poren besitzt. Wannek et al. untersuchten an vergleichbaren Zellen den Effekt der verschiedenen Assemblierungen und geben ≈ 1 h als benötigte Zeitspanne an, in der eine Säureumverteilung stattfindet[69]. Daher wird davon ausgegangen, dass die Verteilung der Phosphorsäure innerhalb der Zelle noch nicht abgeschlossen ist. Folglich ist der Ausgangszustand vor den dynamischen Untersuchungen nicht derselbe wie nach diesem Zellbetrieb. Daher müssen die Ergebnisse dieser Zelle mit Vorsicht betrachtet werden. Da (bis auf die vor Ort assemblierte Zelle) keine Veränderungen der Elektrodentransmissionen messbar waren, findet in den eingefahrenen Zellen kein Transport von Phosphorsäure zwischen der Membran und den Elektroden statt.

Allen Zellen gleich ist die Zunahme der Membrantransmission in Abbildung 50b) bei steigenden Stromdichten, welche durch entstandenes Produktwasser nicht nur an Breite zunimmt, sondern ebenfalls eine geringere Strahlschwächung verursacht. Aus Tabelle 12 und den Gleichungen [19] (S. 45) und [26] (S. 46) erhält man - zusätzlich zu dem bei OCV* in der Membran vorhandenen Wasser - das Produktwasservolumen, zusammengefasst in Tabelle 13. Die unterschiedlichen Werte in der Produktwassermenge (abhängig vom verwendeten Ansatz; Membrandicke oder -transmission) kann folgendermaßen erklärt werden: wie in Abbildung 48 erkennbar ist, findet eine Umlagerung während der Aufheizphase von Phosphorsäure von den Elektroden in die Membran statt. Dies vergrößert die gemessene Membrandimension in Strahlrichtung um äquivalent 1,6±0,4 mm Phosphorsäure, was zu einer Ausdehnung des Membranmaterials führt. Gleichzeitig wird der effektive Schwächungskoeffizient der Membran im verwendeten Messfeld auf Grund des höheren Schwächungskoeffizienten (im Vergleich zu Wasser und ABPBI) von Phosphorsäure (s. Tabelle 8) verringert. Diese Verringerung, hervorgerufen durch Phosphorsäureumlagerungen, wird in der Wasservolumenberechnung nicht berücksichtigt, da sie von Zelle zu Zelle unterschiedlich zu sein scheint. Die Phosphorsäureumlagerung würde sich auf die Volumenberechnung basierend, auf die Membrantransmission verringernd und bei der Berechnung auf Basis der Membrandicke erhöhend auswirken. Jedoch kann radiografisch keine Trennung des Einflusses von der Produktwasserentstehung und der Phosphorsäureumverteilung vorgenommen werden. Dies ist besonders im Vergleich der im Vorfeld eingefahrenen Zelle HTI3 mit den anderen beiden untersuchten Zellen erkennbar (Abbildung 50). Insbesondere finden bei der Zelle HTI3 noch Umverteilungen zwischen der Anodenelektrode und der Membran statt. Dennoch ist ersichtlich, dass eine größer werdende Membranbreite mit einer größer werdenden Transmission einhergeht. Ein weiterer Punkt ist die parallel zur Membranebene durchstrahlte Länge der Membran. Diese wurde entsprechend der Zellkonstruktion mit 8 mm angegeben und verrechnet. Allerdings können in nicht näher erfassbare Membranbereichen nahe der Zellaußenwand Gasunterversorgungen auftreten, sodass die effektiv genutzte Membrandimension geringer als 8 mm ausfallen kann. Dies würde die ermittelten Wasservolumen angleichen. Die Zellen wurden für die Radiografie mit

einer Genauigkeit von 0,05° zur Strahlrichtung justiert, um diese möglichst planparallel durchstrahlen zu können.

	V_{H2O} nach Dicke [mm^3] ([19])			V_{H2O} nach Transmission [mm^3] ([26])		
	HTA1	HTI2	HTI3	HTA1	HTI2	HTI3
OCV*	0	0	0	0	0	0
140 mA/cm^2	30,2±6	29,4±6	41,6±6	9,6±2,3	24,0±5,8	9,1±2,2
350 mA/cm^2	46,0±6	25,8±6	47,5±6	16,0±4,0	20,7±5,0	9,8±2,5
600 mA/cm^2	51,5±6	18,8±6	95,3±6	16,5±4,1	14,0±3,4	9,8±2,5
OCV	-4,1±6	-28,0±6	56,7±6	5,3±1,3	-11,4±2,8	-3,9±0,9

Tabelle 13: Berechnete Wasseranteile (Änderung der Membrantransmission nach Formel [26], Änderung der Membrandicke auf Basis von Formel [19]) in der Membran der Zelle HTA1, HTI2 und HTI3 zu unterschiedlichen Betriebszuständen. Die Zunahme bezieht sich auf das bereits beim ersten stromlosen Zustand vorhandene Wasser. Werte von OCV* sind daher null gesetzt.

4.2.2 Radiografische Untersuchungen an einer gealterten Zelle

Für die folgenden Betrachtungen wurde eine eingefahrene Zelle verwendet. Beidseitig wurde eine nicht gewobene Freudenberg H2315 C2 mit mikroporöser Schicht als GDL eingesetzt. Darauf wurden der Katalysator (20% Pt auf Kohlenstoffsubstrat Vulcan XC-72 von BASF) aufgetragen. Die Platinbeladung lag bei 1,1 mg/cm^2. 16 mg/cm^2 H_3PO_4 wurden jeweils anoden- und kathodenseitig auf die Gasdiffusionselektrode aufgerakelt. Diese werden zusammen mit einer 30 µm dicken ABPBI-Membran der Firma FuMa-Tech in einem Einzeller verbaut. Der Synchrotronstrahl an der Beamline wurde für die erste (im quasi „nicht gealterten Zustand“) und zweite Messung („gealterten Zustand“) der Zelle HTA1 auf eine Energie von 30 keV eigestellt. Mit dem mit vorherigen Messungen identischen Detektorsystem ergab dies eine optimale Belichtungszeit von 8 s (inkl. 1,5 s Auslese- und Speicherzeit).

Die Zelle HTA1 wurde am Forschungszentrum Jülich zusammengebaut und eingefahren. Im Anschluss erfolgte die erste gezeigte Messung am Helmholtz-Zentrum Berlin, s. Kapitel 4.2.1. Für die Transportwege zwischen Berlin und Jülich wurde die Zelle herab gekühlt und verschlossen, um eine Konzentrationserhöhung von Sauerstoff auf der Anodenseite zu vermeiden. Die Zelle wurde gemäß dem Messprogramm, welches in Kapitel 3.7 einzusehen ist, betrieben. Die während dieser Messung entstandenen Daten werden künftig mit der Markierung „nicht gealtert“ versehen. Im Anschluss folgte eine Alterung bei einer konstanten Temperatur (160°C) und konstanten Stromdichte von j = 0,2 A/cm^2 mit Unterbrechungen für die Messung von Polarisationskurven bis 0,45 A/cm^2 am FZJ. Die zuletzt genannte Stromdichte konnte nur einmal erreicht werden, ohne dass die Zelle im nichtli-

nearen Bereich (bei hohen Stromstärken, s. Abbildung 1) betrieben werden musste. Die zweite Messung in Berlin bestand wieder aus einer Aufheizphase und einem dynamischen Betrieb. Diese Messungen werden künftig als „gealtert“ gekennzeichnet.

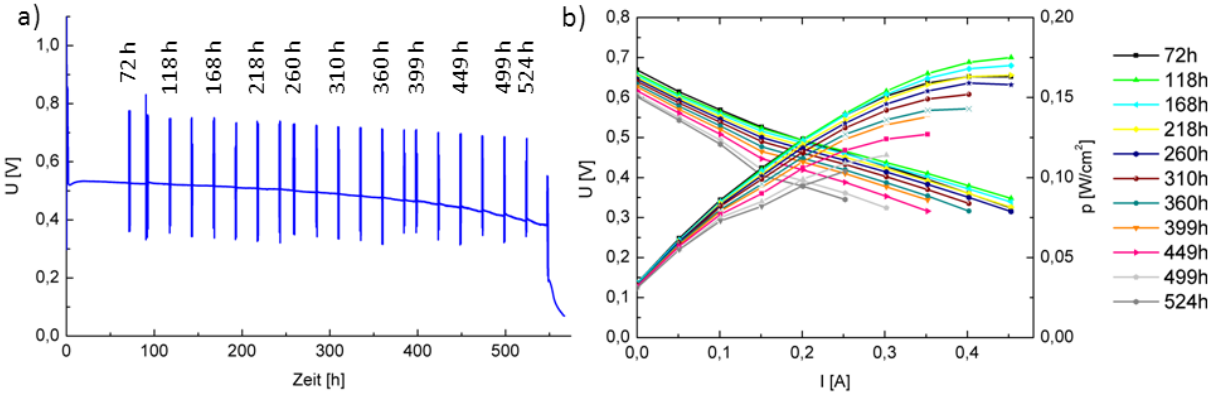


Abbildung 51: a) Leistungs- und b) Polarisationskurven während der Zellalterung über 567 h.

In Abbildung 51a) ist der gemittelte Spannungsabfall von -268 µV/h während der Alterung erkennbar. Die Leistung der Zelle sinkt im Vergleich mit anderen HT-Zellen schneller ab[69, 128, 129]. Dies kann auch in den Polarisationskurven beobachtet werden, welche im fortgeschrittenen Alterungsstadium nur noch bis 0,3 A/cm^2 messbar waren, ohne eine zusätzliche Schädigung der Zelle durch hohe Stromdichten hervorzurufen. Aufgrund dessen wurde die Alterung nach 567 h abgebrochen.

Die Aufheizphase fand unter Wasserstoff- und Luftversorgung statt. Bevor die Zelle nach dem dynamischen Betrieb abgekühlt wurde, wurde von Wasserstoff / Luft auf beidseitige Stickstoffversorgung der Zelle umgeschaltet und die Gasein- und -ausgänge der Zelle anschließend verschlossen.

Eine Unterbrechung in der Schollenstruktur des anodenseitigen Katalysators (markiert durch den unteren Pfeil in Abbildung 52) dient als Markierung, anhand welcher dieselbe Stelle vor und nach der Zellalterung wiedergefunden werden konnten. Für die Auswertung wurden nur stationäre Betriebszustände (s. Kapitel 3.7 und 3.8) untersucht. Die Messfelder wurden so gelegt, dass diese Markierung unterhalb und die markante Stelle in der Kathoden-GDL (oberer Pfeil in Abbildung 52) oberhalb lag. Entlang dieser Höhe wurden Plots unter Mittelung der Grauwerte über die ausgewählte Bildhöhe erstellt, s. Abbildung 52c). Diese sind in Abbildung 53 dargestellt. Die prägnanten Peaks in Abbildung 53 bei 450 µm und 1100 µm stellen den Übergang von Gaszuleiterplatten und MEA dar. Der äußere Bereich geringerer Transmission ist auf GDL-Fasern zurückzuführen, welche durch die Zellkompression in den Kanal ragen. Transmissionen ohne Einfluss der MEA kann in den Bereichen 300 - 350 µm und 1200 - 1250 µm beobachtet werden. Anhand dieser Plots können die einzelnen Komponenten der MEA (Elektroden und Membran) zugeordnet werden, sodass betriebszustandsabhängige Grauwerte erfasst und grafisch dargestellt werden können (Abbildung 54 und Abbildung 55).

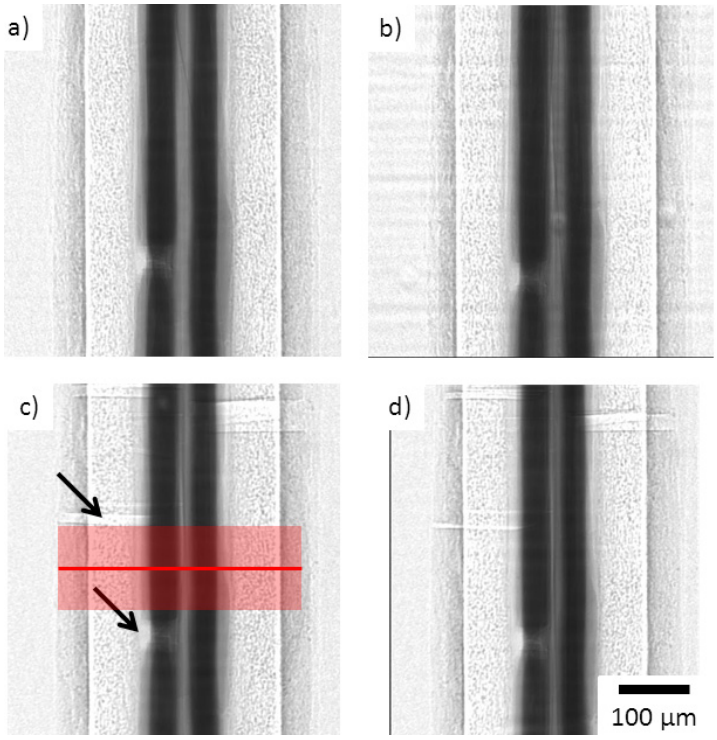


Abbildung 52: Strahlnormierte Radiogramme: a) nicht gealtert vor Aufheizphase, b) nicht gealtert nach Aufheizphase, c) gealtert vor Aufheizphase, d) gealtert nach Aufheizphase. Links Anode, rechts Kathode.

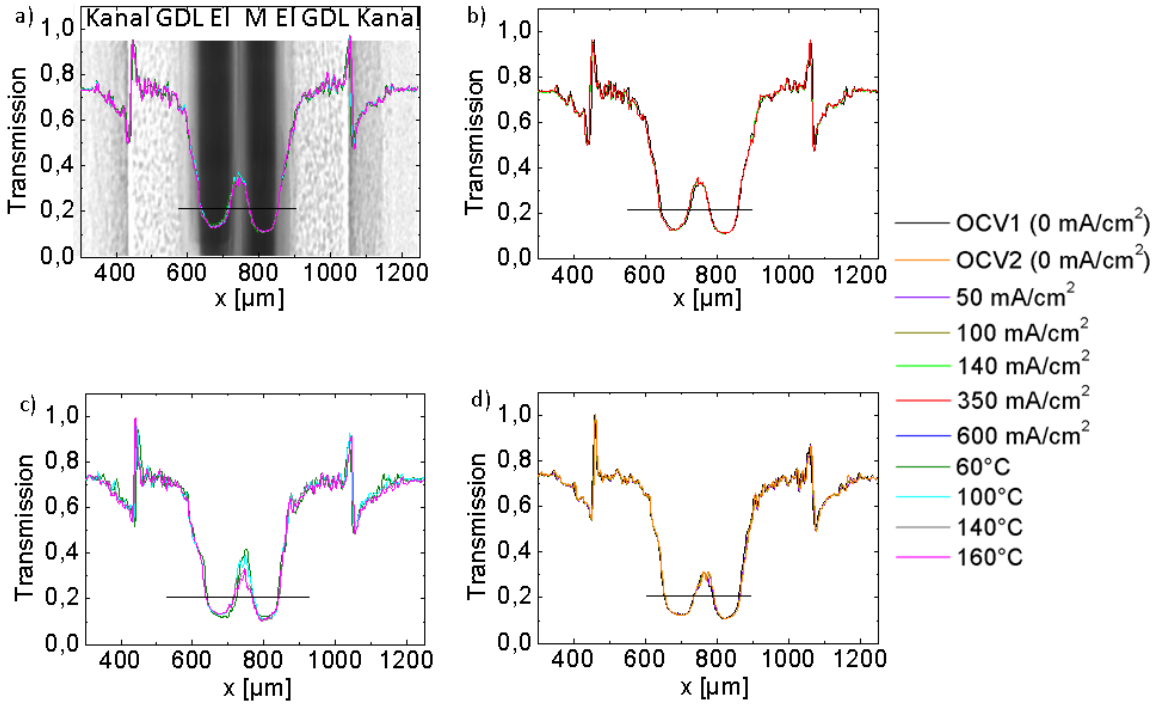


Abbildung 53: Kurven durch die MEA der Zelle HTA1 in in-plane Richtung; v.l.n.r. Kanal, GDL+MPL, Membran, GDL+MPL, Kanal. a) Aufheizphase (nicht gealtert), b) Lastbetrieb unter λ = 2/2, (nicht gealtert), c) Aufheizphase (gealtert), d) Lastbetrieb unter λ = 2/2 (gealtert).

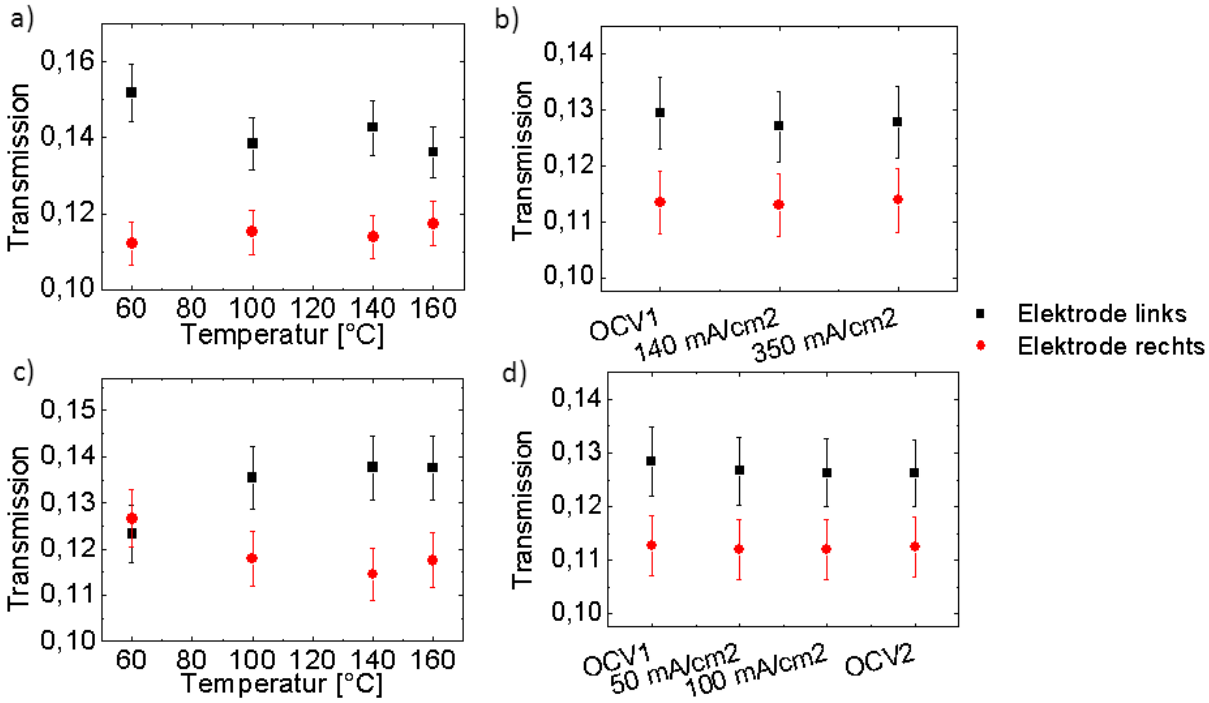


Abbildung 54: Transmissionswerte der Elektroden der Zelle HTA1 zu verschiedenen Betriebszuständen. a) und b) zeigen Messungen im nicht gealterten, c) und d) Messungen im gealterten Zustand.

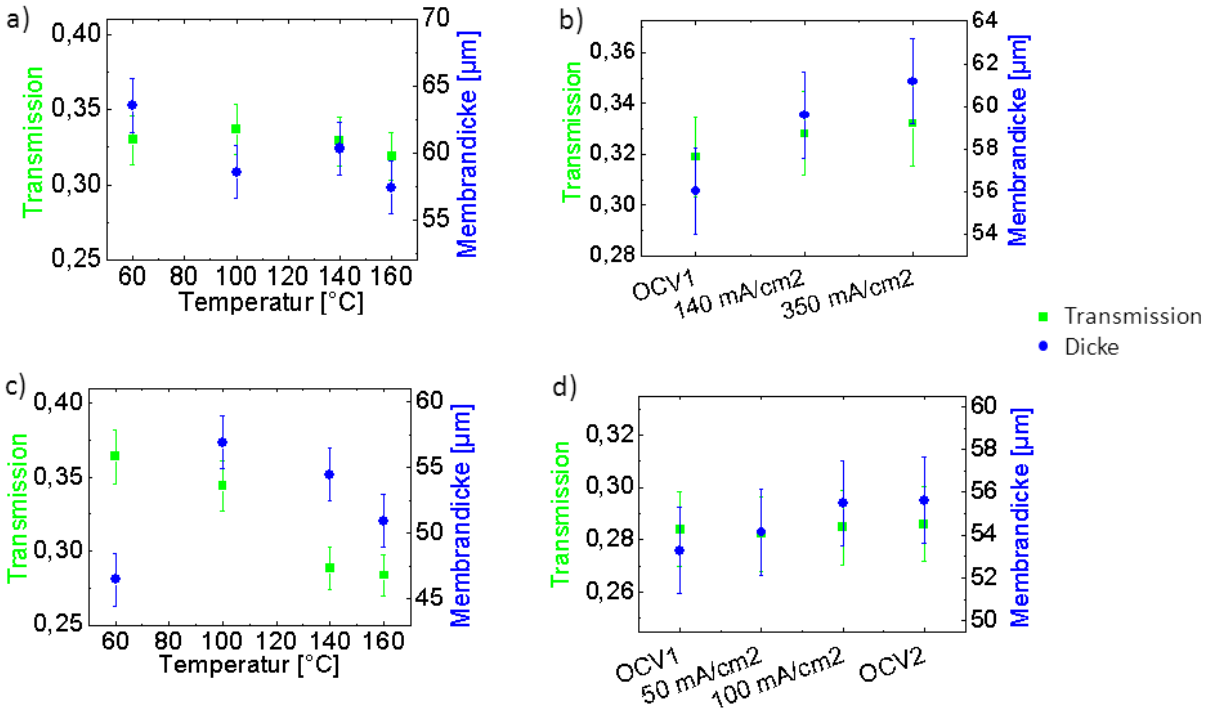


Abbildung 55: Transmissionswerte und Membranausdehnung der Membran der Zelle HTA1 zu verschiedenen Betriebszuständen. a) und b) zeigen Messungen im nicht gealterten Zustand, c) und d) Messungen im gealterten Zustand.

Die Elektrodentransmissionen sind in Abbildung 54 dargestellt. Auffällig ist die Verteilung der Phosphorsäure zwischen Anoden- und Kathodenelektrode zu Beginn der Aufheizphase im nicht gealterten Zustand. Bei Betriebstemperatur von 160°C gleichen sich die Transmissionen der einzelnen Elektroden vor (T_{Anode} = 0,117±0,06, $T_{Kathode}$ = 0,136±0,07) und nach (T_{Anode} = 0,117±0,006, $T_{Kathode}$ = 0,138±0,007) der Alterung (Abbildung 54a) und c)). Abbildung 55 zeigt die dazugehörigen Membrantransmissionen und -dicken. Ein Anstieg der Transmission und der Dicke mit steigender elektrischer Last sind beobachtbar. Einzig der Wert während des letzten stromlosen Betriebszustands weist diese Tendenz nicht auf. Hier ist die Transmission im gealterten Zustand bei OCV2 mit T = 0,286±0,014, $d_{Membran}$ = 55,5±2 µm höher als bei OCV* (T = 0,284±0,014, $d_{Membran}$ = 53,0±2 µm).

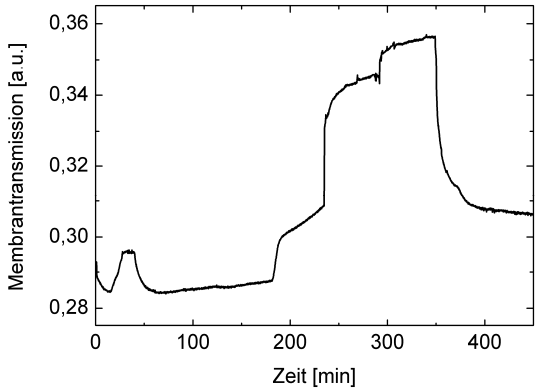


Abbildung 56: Zeitliche Änderung der Transmission durch die Membran der Zelle HTA1 im nicht gealterten Zustand. T_{Zelle} = 160°C, $\lambda_{A/K}$=6/6, dynamischer Betrieb, s. Kapitel 3.7.

Zusätzlich zu den Betrachtungen stationärer Zustände zeigt Abbildung 56 einen zeitlich aufgelösten Verlauf (Zeit zwischen den Messpunkten betrug 8 s) der Membrantransmission der Zelle HTA1 im nicht gealterten Zustand. Der Peak bei 40 Min entstand durch die Aufnahme der Impedanzspektren, welche in Abbildung 57 abgebildet sind.

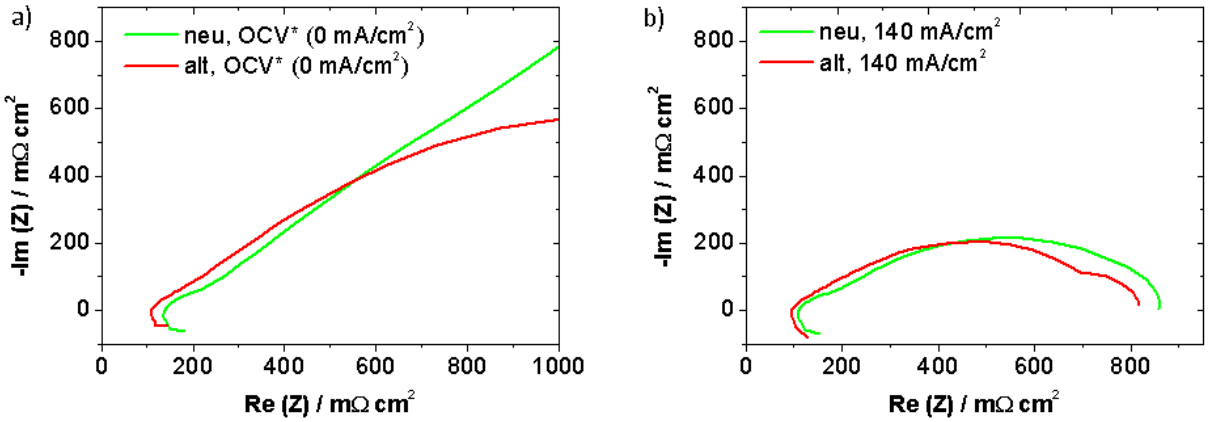


Abbildung 57: Impedanzspektren bei OCV* (0 mA/cm²) und 140 mA/cm² im nicht gealterten und gealterten Zustand.

Die in Abbildung 57 gezeigten Impedanzspektren der Zelle HTA1 wurden bei stromlosen und bei 140 mA/cm^2 Betrieb im nicht gealterten (neu) und gealterten (alt) Zustand aufgenommen. Der Schnittpunkt der Graphen mit der Realachse bei Im(Z) = 0 mΩcm^2 stellen den Durchgangswiderstand der Zelle dar. Dieser ist für die Zelle im gealterten Zustand stets geringer als im nicht gealterten Zustand. Die Abweichung des Kurvenverlaufs zu einem Winkel von 45° im gealterten Zellzustand bei OCV kann durch Transportprobleme hervorgerufen werden. Innerhalb der Impedanzspektren bei j = 140 mA/cm^2 können drei Halbkreise gefunden werden. Der erste bei Re(Z) = 100-200 mΩcm^2, der zweite bei 200- 700 mΩcm^2 und der dritte bei 700-800 mΩcm^2. Der erster Halbkreis ist im gealterten Zustand nicht erkennbar, ebenso wie der dritte Halbkreis im nicht gealterten Zustand. Eine Diskussion erfolgt weiter unten.

Diskussion von Abschnitt 4.2.2

Die Messungenauigkeiten sind den Diskussionsteilen der vorherigen Kapitel zu entnehmen. Zusätzlich wird hier noch der Fehler der gemessenen Spannung 0,1 % und des Stromes mit 0,25 % der verwendeten Zahner PP201 Anlage angegeben. Diese Fehler sind zwei Größenordnungen kleiner als die der radiografischen Verfahren. Bei Spannungen und Stromstärken wird der Fehler daher nicht angegeben weil vernachlässigbar.

Bevor verschiedene Betriebszustände bei Betriebstemperaturen von 160°C diskutiert werden, wird die Aufheizphase untersucht, was aus mehreren Gründen interessant ist:

- Es erfolgt eine Umverteilung der Phosphorsäure zwischen Anoden-, Kathodenelektrode und der Membran
- Aufnahme von Wasser und Phosphorsäure der Membran
- der Siedepunkt von Wasser bei Atmosphärendruck wird im Zuge der Aufheizphase überschritten: das aufgenommene Wasser in der Zelle geht in die Gasphase über. Hier sollten Membranausdehnungseffekte zu beobachten sein
- Hydratisieren der Phosphorsäure bei steigender Temperatur. Das Gleichgewicht verlagert sich von H_3PO_4 nach $H_4P_2O_7$

Während der Aufheizphase stellt die Materialausdehnung in der Brennstoffzelle ein Problem dar. Die thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Zellmaterialien liegen zwischen $2 – 23 \times 10^{-6}$ K^{-1}. Eine Temperaturerhöhung um 140 K führt bei der verwendeten Zellgeometrie zu einer Längenausdehnung von 28 - 280 µm. Die entspricht einer Probenbewegung im betrachteten Ausschnitt um 13 - 130 Pixel in der Höhe, welche ausgeglichen werden musste. Hierzu kann Abbildung 52 genauer betrachtet werden: nachdem die Probenbewegung herausgerechnet wurde, ist dennoch eine Veränderung innerhalb der Schollenstruktur zu erkennen. Kleine Zwischenräume entstehen während der Aufheizphase. Diese kann man mit den Schollenbewegungen aus Kapitel 4.2.2 vergleichen. Dort wurden sie durch Umlagerungseffekte verursacht.

Eine Analyse der Ergebnisse ergibt die Veränderung der Membrandicke. Im gealterten Zustand verringert sich die Membrandicke von 56,0±2 µm (nicht gealtert) auf 53,5±2 µm (nach Alterung). Unter Beachtung der Transmissionsänderungen lässt dies die Schlussfolgerung zu, dass das Membranmaterial selbst und der Phosphorsäureanteil der Membran durch die natürliche Alterung verändert wurden. Dies erfolgt durch die Umlagerung von Phosphorsäure zwischen den Elektroden in der Membran (Abbildung 54 und Abbildung 55). An Zellen mit fehlendem Katalysator konnte dies bereits nachgewiesen werden, s. Abbildung 48. Zudem kann ein Säureaustrag aus der Zelle stattfinden[130, 131, 132]. Die in die Membran diffundierende Phosphorsäure scheint größtenteils von der Kathodenelektrode zu stammen, da diese nach der Aufheizphase eine höhere Transmission aufweist als vor der Aufheizphase. Ein prozentualer Vergleich der Membrantransmissionen ergibt eine zusätzliche Schwächung von 21% nach der Aufheizphase im nicht gealterten Zustand; im gealterten Zustand sind es nur noch 16%, d.h. der Säuretransport in der gealterten Membran erschwert ist. Dieser vermindert stattfindende Transport kann verschiedene Ursachen haben: Die materielle Beschaffenheit der Membran kann sich verändert haben oder der Transport wird, beispielsweise durch veränderte Elektrodenschichten (z. B. Partikelagglomerationen), gehemmt.

In Abbildung 55b) und d) werden die Membrantransmissionen und -dicken des dynamischen Zellbetriebs miteinander verglichen. Die anfänglichen Membrantransmissionen gleichen einander. Jedoch kann bei stromführenden Zuständen eine Erhöhung der Membrantransmission im Vergleich zu stromlosen Zuständen gefunden werden. Dies wird auf die geringen elektrischen Lasten, insbesondere 50 mA/cm^2 mit wenig Produktwasserentstehung in der Zelle zurückgeführt. Abbildung 56 zeigt den zeitlichen Verlauf der Transmission durch die Membran der Zelle HTA1 im nicht gealterten Zustand. Der erste Peak entstand durch eine Impedanzmessung bei 140 mA/cm^2. Gut zu erkennen sind die weiteren Lastpunkte des Zellbetriebs. Die Transmission der Membran ändert sich entsprechend der Änderung der elektrischen Last. Der Anstieg der Membrantransmission in Abhängigkeit von steigenden elektrischen Lasten kann durch die in-situ Wasserproduktion erklärt werden. Wie aus Tabelle 8 ersichtlich, hat Wasser einen niedrigeren Schwächungskoeffizienten als Phosphorsäure. Diese wird durch das entstandene Wasser verdünnt, sodass die effektive Schwächung geringer wird. Je mehr Wasser produziert wird, desto höher die Verdünnung der Säure, desto höher die Transmission. Gleichermaßen wird jedoch bei steigenden Gasgeschwindigkeiten in den Gaszuleiterkanälen auch mehr Wasser ausgetragen, sodass die Transmission bei größeren Stöchiometrien geringer wird[103].

Die Zeit, welche benötigt wird um einen stationären Betriebszustand (betreffend der Transmission) zu erreichen, ist bei stromlosen Zuständen länger als bei Zuständen mit elektrischer Last. Dies kann auf durch die Membran diffundierendes Gas (Wasserstoff diffundiert auf die Kathode), welches auf der anderen Seite der Membran reagiert und somit auch Produktwasser erzeugt, erklärt werden. Die Produktwassermenge, welche durch das Faraday'sche Gesetz definiert ist, kann nur durch Diffusion in die Kanäle der Gaszuleiterplatten ausgetragen werden. Daher wird ein stromloser Zustand erst nach einem längeren Zeitraum stationär als ein Lastzustand.

Die in Abbildung 57 gezeigten Impedanzspektren sollten während des stromlosen Betriebs (OCV) bei steigendem Realteil einen Anstieg von 45° zeigen, wenn keine transporthemmenden Prozesse wirksam sind. Dies ist nur im nicht gealterten Zustand der Fall. Im gealterten Zustand konnte eine geringere Membrandicke gemessen werden. Die Abnahme der Membrandicke kann durch Membranzer-

setzungen durch die Säure stattgefunden haben. Dies kann die Protonenleitfähigkeit vermindern. Ebenso verkürzt eine geringere Membrandicke den Transportweg der Protonen, sodass der bessere Durchgangswiderstand im gealterten Zustand erklärt werden kann. Wannek et al. führen größere Katalysatorpartikel im Laufe der Alterung an, welche die effektive Katalysatorfläche verringern (erster Halbkreis geringer bei 140 mA/cm^2 im gealterten Zustand) und somit die Leistungsfähigkeit der Zelle herabsetzen[69]. Vermutlich wird durch die Alterung die Porosität der Elektroden verringert, sodass Transportprozesse vermindert werden. Der negative Einfluss auf die Transportprozesse kann aus den Bereichen hoher Realwerte der Graphen in Abbildung 57a) und b) geschlussfolgert werden, da der Kurvenverlauf hierfür nur im gealterten Zustand signifikant ist. Ebenso könnte sich die mikroskopische Oberfläche der Membran durch das Zersetzen durch die Säure erhöht haben, sodass ein höherer Säureeintrag möglich war, s. Abbildung 55a) und c). Des Weiteren können große Katalysatorpartikel die Poren der Elektroden zusetzen und so transporthemmend wirken. Natürlich muss in Betracht gezogen werden, dass Sauerstoff/Luft auf Grund der Molekülgröße eher in ihrer Bewegung gehindert wird als Wasserstoff. Daher werden die Verschlechterungen der Transportprozesse größtenteils der Kathode zugeordnet.

4.2.3 Qualitative Betrachtungen zu verschiedenen Zellassemblierungen

Die untersuchten Zellen wurden mit einer Vlies-GDL am Forschungszentrum Jülich präpariert. Die aktive Fläche der Zellen beträgt A_{aktiv} = 100 cm^2. Die gezeigten Ausschnitte zeigen einen Bereich mittig in der aktiven Fläche. An dieser Stelle wurden die Endplatten angebohrt, um die Transmission durch die gesamte Zelle zu erhöhen. Für die Zellen HTT1 und HTT2 wurde ein 1-fach Mäander als Gasverteilerplattendesign gewählt. Im Gegensatz zur Zelle HTT1 wurde die Zelle HTT2 vor Ort an der Beamline assembliert und unter Beobachtung mittels Synchrotronradiografie eingefahren. Die Zellen wurden gemäß der in Kapitel 3.7 beschriebenen Prozedur bei 160°C betrieben.

Das Abbildungssystem bestand aus einer pco4000[92] Kamera in Kombination mit einem 20 µm dicken $CdWO_4$ Szintillator. 2,15 µm wurden auf einen Pixel abgebildet. Die Energie des Synchrotronstrahls wurde auf 22 keV festgelegt. Die Zeit zwischen den Radiogrammen betrug 8 s. Diese Zeit teilt sich in 6,5 s Belichtungszeit und 1,5 s Auslesezeit auf. Für eine örtliche Zuordnung der Kanal-/ Stegstruktur ist ein Absorptionsradiogramm in Abbildung 58 gezeigt.

Abbildung 59 zeigt die Zelle HTT1 bei aufsteigenden Stromdichten. Die Radiogramme wurden aus mehreren strahlkorrigierten Radiogrammen aufsummiert und anschließend auf den ersten stromlosen Zustand normiert. Die detektierten Unterschiede sind im Bereich von wenigen Promille. Aus diesem Grund treten Szintillator- und Strahlartefakte in den dividierten Radiogrammen stärker in den Vordergrund als bei zuvor gezeigten dividierten Transmissionsradiogrammen (Unterschiede bei DMFC-Messungen sind etwa eine Größenordnung höher, s. Kapitel 4.1.1, S. 52).

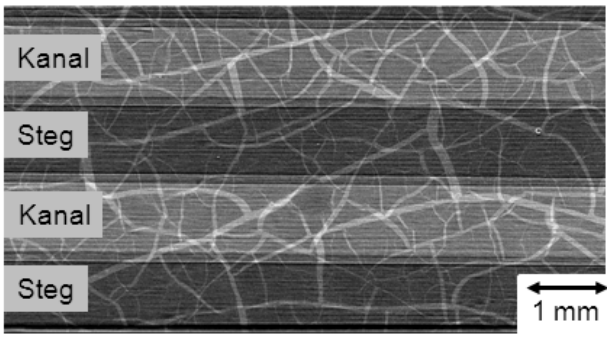


Abbildung 58: Transmissionsradiogramm der in Abbildung 59 und Abbildung 60 abgebildeten Divisionsradiogramme. Helle Bereiche zeigen die waagerecht verlaufenden Kanäle, dunkle Bereiche die dazwischenliegenden Stege. Die anoden- und kathodenseitige Gasverteilerplatte liegen nicht ganz übereinander.

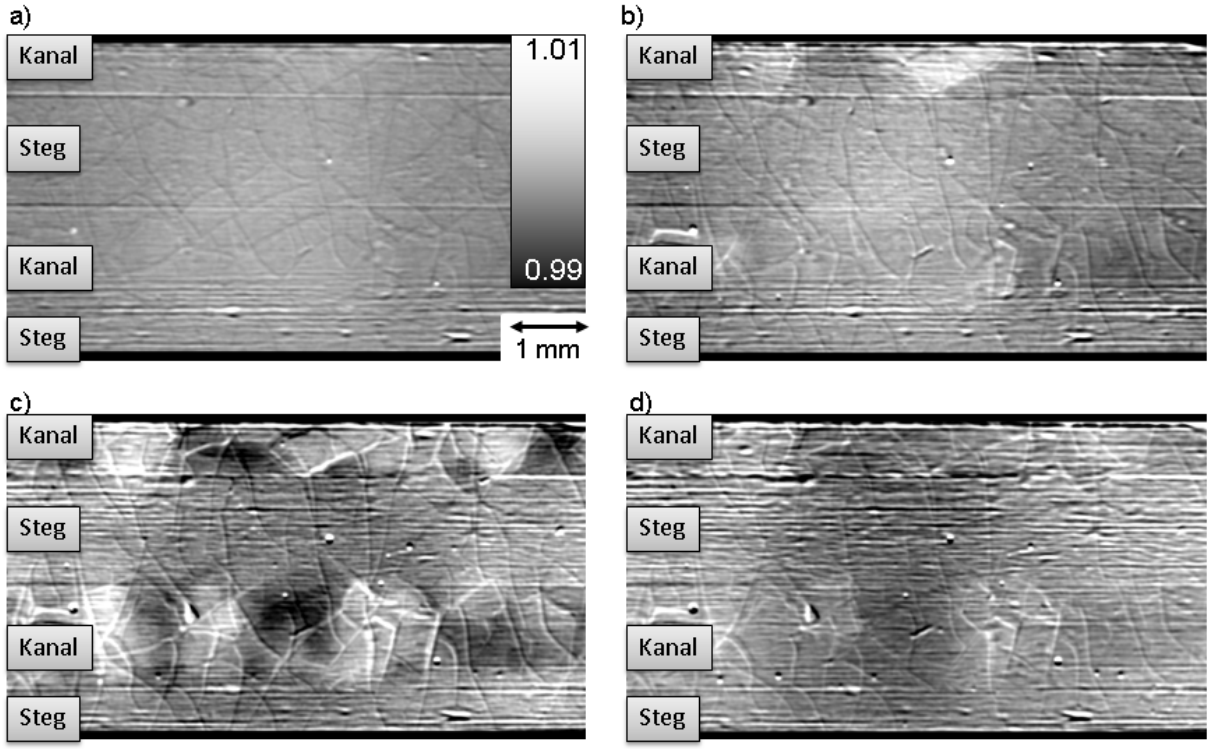


Abbildung 59: Zelle HTT1 bei verschiedenen elektrischen Belastungen (1-fach Mäander, 160°C, λ = 2/2) normiert auf Zustand nach 2 h OCV. a) 140 mA/cm^2, b) 350 mA/cm^2, c) 600 mA/cm^2, d) 0 mA/cm^2 (OCV). Die Grauwerte zeigen eine normierte Transmission von 0,99 (schwarz) - 1,01 (weiß).

Deutlich zu erkennen sind Transmissionsänderungen im Bereich der Kanäle. Bei 350 mA/cm^2 (Abbildung 59b)) und 600 mA/cm^2 (Abbildung 59c)) verlaufen diese Änderungen auch entlang der Schollenstruktur. Schollenbewegungen sind zu beobachten. Diese Umverteilung innerhalb der MEA nimmt mit steigender elektrischer Last zu. Nachdem diese für 2 h abgeschaltet war, konnte mittels Radiografie eine immer noch vorhandene Umverteilung in der Zelle nachgewiesen werden. Offensichtlich ist die Zelle innerhalb dieser Zeitspanne noch nicht wieder in ihren ursprünglichen Zustand

übergegangen; Umverteilungseffekte und Schollenverlagerungen sind nach wie vor beobachtbar. Die horizontale Struktur wird durch eine nicht gänzlich perfekte Streifennormierung in Verbindung mit dem hohen Kontrast der Radiogramme verursacht.

Eine erhöhte Stöchiometrie λ = 4/4, mit der zum Zeitpunkt der Radiogrammserie (abgebildet in Abbildung 60, vgl. mit λ = 2/2 in Abbildung 59) die Zelle betrieben wurde, führt zu höheren Strömungsgeschwindigkeiten in den Kanälen der Gasverteilerplatten. Werden die radiografisch beobachtbaren Auswirkungen dieser beiden Betriebsmodi miteinander verglichen, kann ein Unterschied festgestellt werden. Die Umlagerungseffekte im Kanal fallen bei höheren Stöchiometrien weniger stark aus.

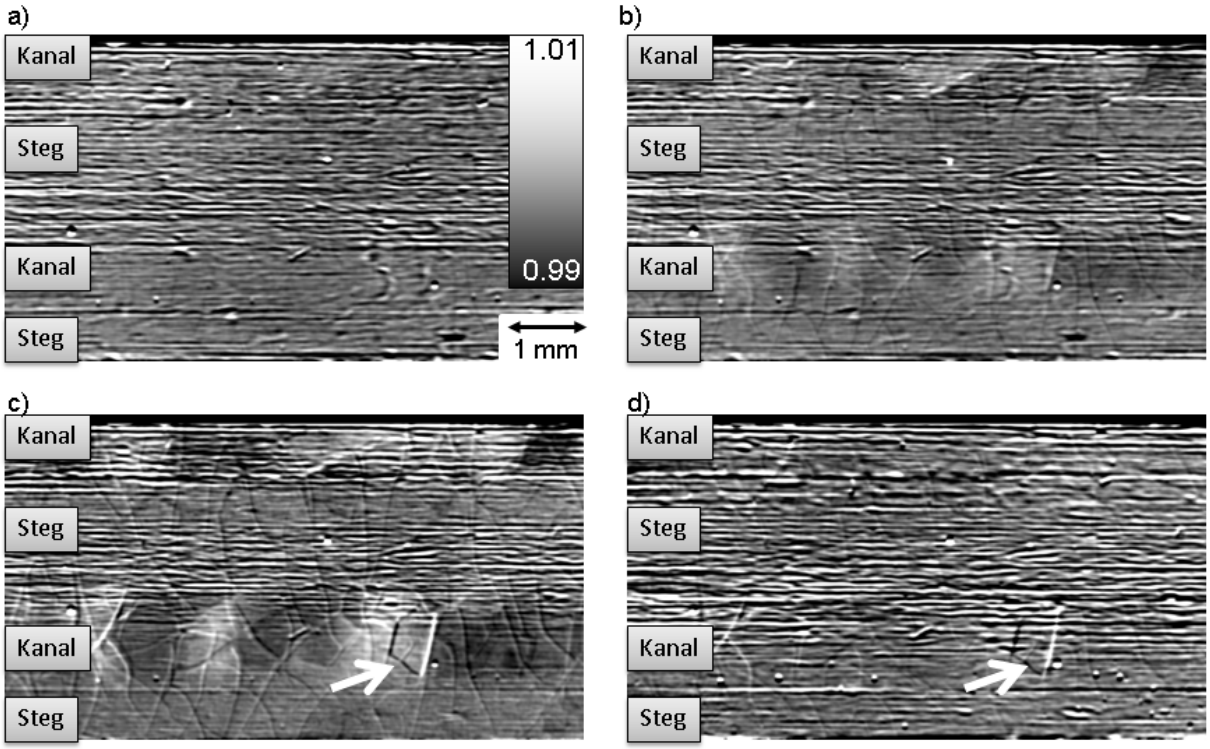


Abbildung 60: Zelle HTT1 bei verschiedenen elektrischen Belastungen (1-fach Mäander, 160°C, λ = 4/4) normiert auf Zustand nach 2 h OCV. a) 140 mA/cm^2, b) 350 mA/cm^2, c) 600 mA/cm^2, d) 0 mA/cm^2 (OCV). Die Grauwerte zeigen eine normierte Transmission von 0,99 - 1,01.

Abbildung 61 zeigt die Zelle HTT2. Die Umverteilung, welche bereits bei Zelle HTT1 sichtbar wurden, konnte bei dieser Zelle ebenfalls nachgewiesen werden. Wiederum sind die Umverteilungen nur unter den Kanalbereichen nachweisbar. Deutlich wird hier, dass Bereiche mit ausgeprägten Umverteilungen zu stärkeren Schollenbewegungen führen als bei Zelle HTT1. Die Umverteilungen treten nur bei stromführenden Zuständen auf, während die Schollenbewegungen während des letzten, lastlosen Betriebspunkts stets messbar sind. Anhand der Grauwerte an den Schollenkanten ist erkennbar, dass sich nicht alle Schollen in Teilabbildung d in den Ursprungszustand (Teilabbildung a)) zurück bewegen.

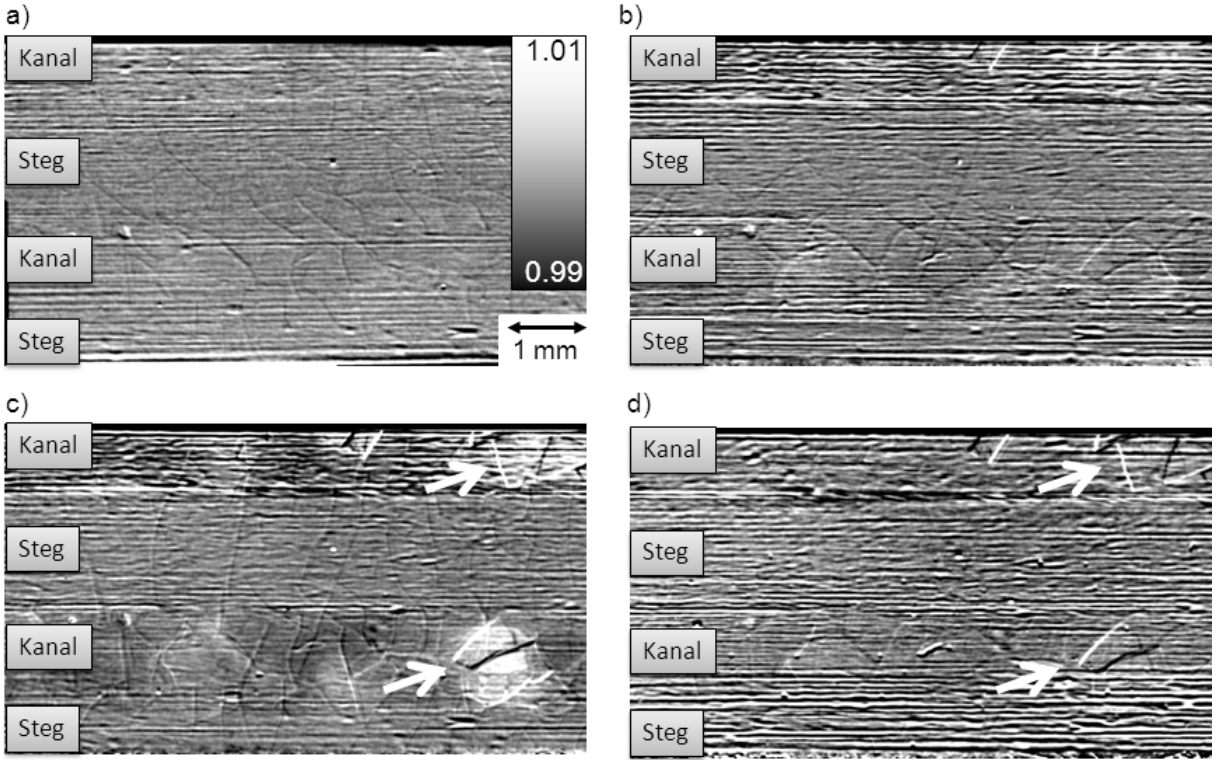


Abbildung 61: Zelle HTT2 bei verschiedenen elektrischen Belastungen (1-fach Mäander, 160°C, λ = 2/2) normiert auf Zustand nach 2 h OCV. a) 140 mA/cm^2, b) 350 mA/cm^2, c) 600 mA/cm^2, d) 0 mA/cm^2 (OCV). Irreversible Schollenbewegungen werden verursacht. Die Grauwerte zeigen eine normierte Transmission von 0,99 - 1,01.

Diskussion von Abschnitt 4.2.3

Eine Übersicht der through-plane Messungen gibt Abbildung 62 in Form von Plots, welche jeweils innerhalb des unten liegenden Kanals über die Breite des dargestellten Bereichs gemessen wurden. In Teilabbildung a) werden verschiedene Stromstärken bei λ = 2/2 und λ = 4/4 gegenüberstellt. Während Betriebszustände bei geringen elektrischen Lasten keine signifikanten Veränderungen zeigen, sind bei Zuständen höherer Stromdichten (350 mA/cm^2) lokale Veränderungen der Transmission im Bereich von 0,997 - 1,002, normiert auf den ersten stromlosen Zustand OCV1, messbar. Diese Veränderungen intensivieren sich bei höheren Stromdichten (600 mA/cm^2) auf 0,995 – 1,007 bezogen auf OCV1. Die Umlagerungen, welche zu den Transmissionsänderungen führen, finden unabhängig vom Betriebszustand an den gleichen Orten des betrachteten Bereichs statt. Die Intensität der Transmissionsänderung erhöht sich mit höheren Stromdichten.

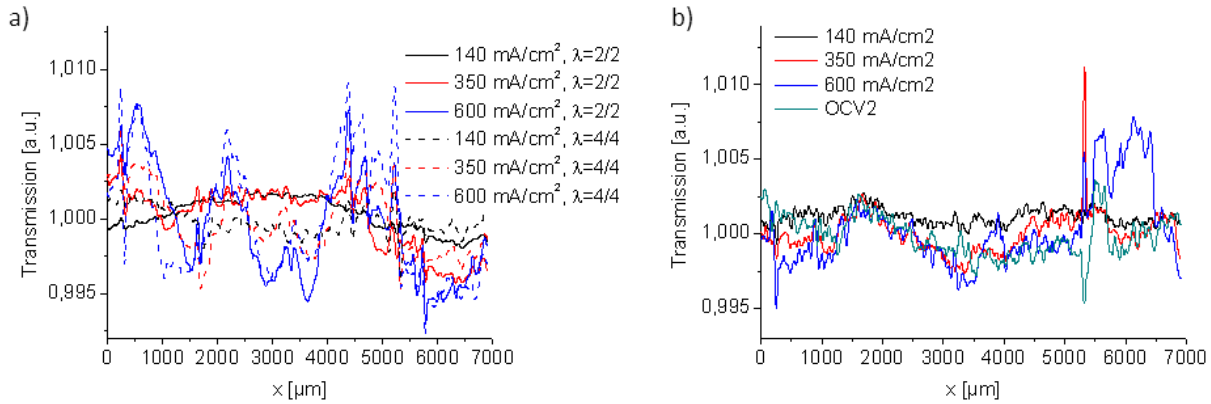


Abbildung 62: Plots in x-Richtung entlang des unten verlaufenden Kanals über die Radiogrammbreite, normiert auf den ersten stromlosen Zustand. a) Eingefahrene Zelle HTT1 für unterschiedliche Stöchiometrien und Stromstärken, b) vor Ort assemblierte Zelle HTT2.

Aus den gezeigten through-plane Abbildungen wird deutlich, dass die Phosphorsäure in der Zelle keine Hydratisierung oder Dehydratisierung über der gesamten aktiven Fläche in Abhängigkeit vom Betriebszustand erfährt. Eine solche Änderung hätte auf Grund der geringeren Dichte und des geringeren Schwächungskoeffizienten von hydratisierter Phosphorsäure eine höhere Transmission zur Folge. Diese würde im Vergleich von OCV zu Lastzuständen größer werden. Zu erkennen ist jedoch eine lokale Änderung (Erhöhung und Verringerung) in der Transmission. Tabelle 14 enthält Resultate von Rechnungen, welche zeigen, wie viel Material in Strahlrichtung eines spezifischen Materials hinzugefügt / entnommen / ausgetauscht (ein Phosphorsäurederivat durch ein anderes) werden muss, um die gemessene Transmissionsänderung aus der through-plane Ansicht zu erreichen. Die Berechnung wurde für die größten beobachteten Transmissionsänderungen (0,992 und 1,007) und für typische Transmissionsänderungen (0,995 und 1,002) durchgeführt. So wird deutlich, dass auch diese beobachteten Änderungen nicht allein durch lokale Hydratisierung bzw. Dehydratisierung der Phosphorsäure erzielt werden konnten. Um diese Änderungen mittels Hydratisierung zu erreichen, müssten bis zu 203 µm Phosphorsäure in Strahlrichtung hydratisiert werden. Dies ist auf Grund der verfügbaren Menge an dotierter Säure und der Zelldimensionen nicht möglich. Folglich muss es bei variierenden Betriebszuständen reversible, lokale Materialumlagerungseffekte in der Zelle gegeben haben. Dabei werden mit Gas, z. B. Luft, Wasserstoff oder Wasserdampf, gefüllte Bereiche um die Membran herum mit höher absorbierender Materie ersetzt (die Schwächung von Synchrotronstrahlung durch Gas ist bei der verwendeten Energie mit diesem Verfahren nicht nachweisbar, < 0,01 %). Hier wird speziell von „Materialumlagerungen“ gesprochen, da auf Grund der Skala, auf der gemessen wird, nicht aufgelöst werden kann, welche Prozesse genau ablaufen. Vermutlich ist es eine Überlagerung verschiedener Prozesse. Eine chemische Analyse der umgelagerten Materialien kann mittels dieser Methode nicht durchgeführt werden.

Eine mögliche Erklärung für die Umlagerung ist die hygroskopische Eigenschaft der Phosphorsäure. Bei NT-PEMs konnte durch Markötter et al. bereits gezeigt werden, dass sich durch lokale Eigenschaften in der MEA Wasser an definierten Stellen sammeln kann[21]. Soweit bislang bekannt, gibt es noch keine entsprechenden Untersuchungen für HT-PEMs. Die Annahme ist, dass sich bei diesem Zelltyp

ebenfalls Wasser – wenn auch nicht in flüssiger Form – ansammelt, und die hygroskopische Eigenschaft der Säure eine zusätzliche gerichtete Kraft darstellt, welche die Säure in Richtung wasserenthaltender Bereiche verlagern lässt. Folglich würde die Phosphorsäure inhomogen in der MEA verteilt sein. Bei geringerer oder ausbleibender Wasserproduktion würde die Säure sich diffusionsbedingt wieder gleichmäßig in der Elektrodenebene verteilen. Auf diese Weise sind die Reversibilität und die Ortsgebundenheit des Effekts beschreibbar.

	$\mu_{22\ keV}$ / mm^{-1}	$d_{T=0,992}$/ µm	$d_{T=0,995}$/ µm	$d_{T=1,002}$/ µm	$d_{T=1,007}$/ µm
$H_3PO_4 \rightarrow H_4P_2O_7$	-0,0396	-203	-127	50	176
$H_4P_2O_7 \rightarrow H_3PO_4$	0,0396	203	127	-50	-176
Gas $\rightarrow H_3PO_4$	0,2571	31	19	-8	-27
Gas $\rightarrow H_4P_2O_7$	0,2967	27	17	-7	-24
Gas →ABPBI	0,2120	38	24	9	-33

Tabelle 14: Absorptionskoeffizienten und Differenzen der Koeffizienten zwischen verschiedenen Phosphorsäurederivaten und Membranmaterial. Die Dicke $d_{T=x}$ bezeichnet die Dicke, die nötig ist, um eine Änderungen der Transmission *x* durch Ersetzen bzw. Auffüllen in Strahlrichtung (through-plane Ansicht) zu erzielen (gerundet auf ganzzahlige Mikrometer).

Ein weiterer interessanter Aspekt ist, dass eine Mittelung der Transmissionen über einen maximal großen Bereich unter einem Steg (in diesem Fall wurde ein Bereich mit einer Fläche von 1 × 5 mm analysiert) denselben Wert ergibt wie eine Mittelung von Grauwerten über einen gleich großen Bereich unter einem Kanal. Werden diese Werte für Last- und stromlose Zustände ermittelt, so gleichen sich diese Werte. Eine Hydratisierung der Phosphorsäure integral über die beobachtete Fläche (7,3 × 4,0 mm^2) und Messzeit (8 h) kann daher innerhalb der Nachweisbarkeit dieser Methode nicht nachgewiesen werden.

In Abbildung 60c)-d) (mittig) und Abbildung 61c)-d) (oben rechts) ist an Hand der unterschiedliche hellen und dunklen Bereiche um eine Scholle herum erkennbar, dass die Schollen nicht nur verschoben, sondern auch verdreht, verkippt und gestaucht/gedehnt werden könnten. An Bereichen irreversibler Schollenbewegungen waren zu Zeitpunkten hoher elektrischer Stromdichten die auffälligsten Transmissionsunterschiede im Vergleich zum stromlosen Zellbetrieb beobachtbar. Insbesondere bei der vor Ort assemblierten Zelle HTT2 kann dies innerhalb der MEA beobachtet werden. Die Umverteilungen verändern offenbar die Schollenstruktur dauerhaft, s. Abbildung 60d) und Abbildung 61d). Abbildung 63 zeigt einen Zusammenhang zwischen gemessenen Veränderungen (helle Grauwerte an den Ränder der Schollen weisen auf eine mögliche Verkippung der Schollen hin) und deren Auswirkung auf die Schollenbewegung senkrecht zur Strahlrichtung, also in Richtung der Membran.

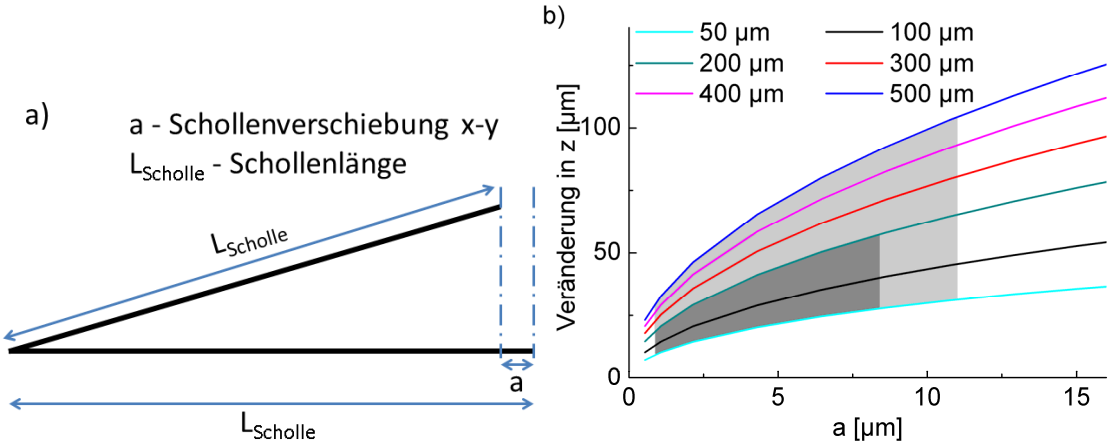


Abbildung 63: a) Die Strecke a kann in den Radiogrammen abgemessen werden und einer möglichen Verkippung der Schollen in Strahlrichtung (in Richtung Membran) der Schollen (Schollenlänge 50 – 500 µm) zugeordnet werden (b). Der in b) hellgraue Bereich umrandet gefundene Schollenlängen/-verkippungen, der dunkelgraue Bereich häufig Vorkommende.

	Zelle HTT1	Zelle HTT2
Besonderheiten im Zellaufbau	Eingefahren, 1-fach Mäander	Vor Ort assembliert, 1-fach Mäander
Umverteilungen sichtbar?	Ja	Ja
Umverteilungen reversibel bei OCV2?	Nein	Nein
Schollenbewegungen sichtbar?	Ja	Ja
Schollenbewegungen reversibel bei OCV2?	Nein	Nein
Besonderheiten	Umverteilungen bei OCV2 noch gut erkennbar	starke Schollenverschiebung

Tabelle 15: Zusammenfassung der Beobachtungen von Zelle HTT1 und HTT2.

Tabelle 15 fasst die bisherigen Beobachtungen von Zelle HTT1 und Zelle HTT2 zusammen. Die Untersuchung der Zellen mit Hilfe von Synchrotronradiografie aus der through-plane Richtung zeigt keine nennenswerten Unterschiede im Betriebsverhalten der beiden Zellen. Jedoch kann ein lokaler Umlagerungseffekt, dessen Ausprägung mit steigender elektrischer Last an der Zelle zunimmt, gezeigt werden. Zudem wurde der Effekt in Bereichen unter den Kanälen gefunden. Dies ist anders als bei bekannten Ergebnissen aus der Niedertemperaturzellenforschung. Dort sind dynamische Effekte zuerst unter den Stegen erkennbar[133, 134, 135]. Die beobachteten Effekte sind bei der vor Ort assemb-

lierten Zelle HTT2 weniger ausgeprägt als bei der eingefahrenen Zelle HTT1. Man könnte erwarten, dass dies genau andersherum der Fall sein müsste, da Zelle HTT2 bis zum Zeitpunkt der radiografischen Untersuchungen eine kürzere Zeitspanne für Diffusionsprozesse zur Verfügung hatte als die Zelle HTT1. Allerdings finden die in Kapitel 4.2.1 gezeigten Effekte, wie die Umlagerung von Phosphorsäure, parallel zur Strahlrichtung statt und sind daher aus dieser Perspektive nicht nachweisbar. Die unter den Kanälen beobachtete, lokal inhomogene Phosphorsäureverteilung ist über größere Messbereiche (größer als 1 × 5 mm) gemittelt unverändert, das heißt, dass die Gesamtmenge von Säure innerhalb des Zeitrahmens von einigen Stunden konstant war und keine großflächige Hydratisierung der Säure nachweisbar war. Daher wird von einer Umverteilung innerhalb der Zelle ausgegangen.

4.2.4 Zusammenfassungen der Untersuchungen von HT-PEM

Während dieser Arbeit wurden erstmalig Hochtemperatur PEM-Brennstoffzellen mittels bildgebender Verfahren untersucht. Aus anfänglichen Machbarkeitstests wurden Messreihen entwickelt, mit Hilfe derer das Diffusionsverhalten von Phosphorsäure sowie der Wasserhaushalt einer HT-PEM-Membran untersucht werden konnte. Da die Auswertung der Radiogramme sich von der Auswertung von Niedertemperaturzellen (welche flüssiges Wasser enthalten) unterscheidet, musste zu Beginn das Auswerteverfahren aus der Niedertemperatur-Brennstoffzellenforschung angepasst werden. Die verwendete Methodik beruht auf geringen Transmissionsänderungen einzelner Brennstoffzellenkomponenten in der in-plane und through-plane Ansicht sowie auf der Messung der Membranausdehnung senkrecht zur Membranebene in Abhängigkeit zum Betriebszustand und „Alter“ der Brennstoffzellen.

Anhand der Aufheizphase einer speziell präparierten Zelle ohne Katalysatorschichten konnte gezeigt werden, dass Phosphorsäure bei steigender Temperatur von den Elektroden in die Membran diffundiert. Mit Hilfe von Referenzmessungen konnten die Schwächungskoeffizienten von Phosphorsäure zu verschiedenen Temperaturen ermittelt werden. Diese Messungen dienten als Basis für die darauffolgenden Quantifizierungen.

Des Weiteren konnte eine Veränderung in der Membrantransmission in Abhängigkeit vom Betriebszustand unterschiedlicher Zellen gefunden werden. Allen Zellen gleich waren eine Erhöhung der Membrandicken und eine Verringerung der Membrantransmissionen während der Aufheizphase. Die Volumenvergrößerung der Membran während der Aufheizphasen konnte der Diffusion von Phosphorsäure aus den Elektroden in die Membran zugeordnet werden. Die höhere Transmission bei Lastzuständen bei 160°C ist auf die Entstehung von Produktwasser und die Hydratisierung der Phosphorsäure zurückgeführt worden. Dies konnte ebenfalls über die Analyse der Membranausdehnung senkrecht zur Membranebene gezeigt werden. Erstmalig konnten mit Hilfe dieser beiden Methoden Wasservolumina in der Membran beschrieben und quantifiziert werden. Die Ursache für geringe Differenzen der Resultate beider Methoden wird auf Phosphorsäureumlagerungen zwischen Elektroden und Membran und vermutlichen Unterversorgungen der Membran nahe den Zellaußenwänden zurückgeführt. Ein dauerhaftes Anschwellen der Membran wurde in der vor Ort assemblierten Zelle nach dem Betrieb gemessen. Dies wird auf die Produktwasserentstehung und auf Umlagerungseffek-

te der Phosphorsäure zurückgeführt, welche bei dieser Zelle zum Zeitpunkt nach dem untersuchten Zellbetrieb offensichtlich noch nicht abgeschlossen war. Zudem war diese Zelle die einzige, an welcher eine Säureumlagerung von der Anodenelektrode in die Membran während des Zellbetriebs nachgewiesen werden konnte. Anschließend an die erste radiografische Messkampagne wurde die kurz vor den radiografischen Messungen assemblierte Zelle am Forschungszentrum Jülich gealtert. Die Zellperformance der Zelle verschlechterte sich während des 567-stündigen Alterungsprozesses um 268 µV/h. Im Anschluss erfolgte eine weitere radiografische Messkampagne. Die radiografischen Ergebnisse beider Messkampagnen wurden miteinander vergleichen. Während der Aufheizphase zeigte sich, dass die Zellmembran im gealterten Zustand mehr Phosphorsäure aufnahm als im nicht gealterten Zustand. Ebenso war eine Gleichverteilung der Phosphorsäure beidseitig der Membran im gealterten Zustand vor der Aufheizphase beobachtbar. Nach der Aufheizphase glichen sich die Werte der Elektrodentransmissionen mit denen vor der Langzeitalterung, sodass die Phosphorsäureverteilung vor den jeweiligen Zellbetrieben bei 160°C die gleiche war. Allerdings waren die Veränderungen der Membrantransmission bei Lastzuständen im gealterten Zustand der Zelle weniger ausgeprägt als vor der Alterung. Parallel zu den radiografischen Messungen wurden an der gealterten Zelle Impedanzspektren aufgezeichnet, sodass transporthemmende Prozesse auf die Zersetzung der Membran (Verringerung der Membrandicke) zurückgeführt werden konnten.

Aus der through-plane Sicht waren Veränderungen in der Transmission in Abhängigkeit vom Betriebszustand der Zellen beobachtbar. Diese Änderungen waren unter den Kanälen stärker ausgeprägt als unter den Stegen und konnten auf Umlagerungseffekte der Phosphorsäure innerhalb der MEA zurückgeführt werden, da die Transmissionsänderungen für De- und Hydratisierungseffekte zu groß waren. Bedeutend ist hier die Aussage, dass innerhalb der MEA einer Zelle keine flächige Dehydratisierung / Hydratisierung der Phosphorsäure mittels der radiografischen Methodik nachgewiesen werden konnte. Diese Prozesse in der Membran wurden als mögliche Ursache für die beobachteten Bewegungen der Schollen in Betracht gezogen. Eine gute Übereinstimmung zwischen der lokalen Zu- und Abnahme der Membrandicke und der Schollenbewegungen senkrecht zur Membranebene konnte gezeigt werden. Die eingefahrene Zelle HTT1 zeigte stärkere Phosphorsäureumverteilungseffekte als die vor Ort assemblierte Zelle HTT2. Dies konnte durch die Diffusionsgleichgewichte, welche in Strahlrichtung lagen, erklärt werden. Bei beiden Zellen konnten teils irreversible Verschiebungen der Schollen nach dynamischem Betrieb festgestellt werden. Irreversible Verschiebungen können als Alterungseffekt in der MEA angesehen werden. Inwieweit dies einen Einfluss auf die Katalysatorschicht und das Verhalten des Katalysators hat, konnte mit der verwendeten Methode nicht geklärt werden. Des Weiteren wurden innerhalb der Schollenstruktur unter den Stegbereichen kleinere Zwischenräume gefunden als unter den Kanalbereichen. Dies wird auf die Verpressung des Zellaufbaus zurückgeführt.

5 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden Methanol- und erstmalig wasserstoffbetriebene Hochtemperaturbrennstoffzellen mittels Synchrotronstrahlung untersucht. Für diese Zwecke wurden radiografische und tomografische Methoden entwickelt und erfolgreich eingesetzt. Es konnte gezeigt werden, dass unterschiedliche Fragestellungen in der Entwicklung von Direktmethanol- und Hochtemperaturbrennstoffzellen mittels Synchrotronradiografie untersucht werden können. Fragestellungen, wie die Untersuchungen von Alterungs- und Katalysatormaterialumlagerungseffekten in Brennstoffzellen, wurde mittels bildgebender Verfahren nachgegangen.

Energiehochaufgelöste Messungen an Absorptionskanten der Katalysatormaterialien Platin und Ruthenium zeigten eine neue Möglichkeit auf, Umverteilungen des Katalysatormaterials, welche durch Stofftransporte innerhalb laufender Brennstoffzellen hervorgerufen werden, darzustellen. Diese Umverteilungen beinhalten verschiedene Transportaspekte und Ursachen, wie Katalysatorpartikelwachstum, Ablösen des Katalysators von seinem Trägermaterial, Auflösung des Katalysatorträgers sowie die Wanderung und der Transport von Katalysator- und Katalysatorträgerpartikeln. Die Tomographie an der Ru_K-Kante ermöglichte einen dreidimensionalen Einblick gezielt in die Rutheniumverteilung, während die verursachenden Transportprozesse durch in-situ Untersuchungen nachgewiesen wurden. Verglichen wurden eine neue und eine im Stack unter regulären Betriebsbedingungen gealterte MEA. Es stellte sich heraus, dass eine Umverteilung des Rutheniums während des Zellbetriebs stattgefunden hatte. Besonders unter den Kanalbereichen der Gasverteilerplatten sammelte sich Ruthenium membrannah an. Diese Umverteilung konnte in der neuen MEA nicht gefunden werden. Mittels Kantenradiografie ließ sich die Verteilung der Katalysatormaterialien quantitativ erfassen. Ein Vergleich der mittels der Rutheniumbeladung laut Herstellung errechneten und der radiografisch ermittelten Rutheniumdicke der untersuchten, künstlich gealterten MEA zeigte eine sehr gute Übereinstimmung beider Werte. Ebenso konnte die mittels Kantentomografie beobachtete Anhäufung von Ruthenium unter den Kanalbereichen mit Dickenangaben belegt werden. Eine gleich gute Übereinstimmung der Platindicken, aufbauend auf den Herstellungsangaben und den radiografisch ermittelten Dicken, konnte nicht erhalten werden. Die Abweichung wird auf eine inhomogene Platinverteilung seitens der Herstellung zurückgeführt. Die Kombination der in-situ und ex-situ Radiografiemethoden ließ auf die Ursachen für die beobachteten Umverteilungseffekte schließen. Einen Einfluss der Struktur der Gasdiffusionsschichten und der verwendeten Gaszuleiterplattengeometrie auf die Umverteilungen der Katalysatormaterialien konnte durch die in-situ Analyse von Transportprozessen nachgewiesen werden. Die periodische Struktur der gewobenen Gasdiffusionsschichten konnten an Hand der Medienverteilung (Kohlendioxid und Wasser) in-situ, als auch an Hand der ex-situ erfassten Rutheniumverteilung in der künstlich gealterten MEA wiedergefunden werden. Die Auswirkung einer Schnellalterung auf die Katalysatorverteilung unterscheidet sich zu der einer Langzeitalterung, welche unter realistischen Betriebsbedingungen stattfand.

Auf dem Gebiet der Hochtemperatur-PEM Brennstoffzellen (HT-PEM) wurden unterschiedlich assemblierten Zellen und eine bei geringen elektrischen Lasten gealterte Brennstoffzelle hinsichtlich der Membrantransmission und -dicke untersucht. Ein Modell zur quantitativen Beschreibung des Wasserhaushalts einer HT-PEM-Membran wurde entwickelt. Für die Beschreibung des Wasserhaushalts in der Membran wurden die Membrandicke und -transmission der untersuchten Zellen sowie

vorbereitende Transmissionsmessungen an Phosphorsäure verwendet. Das Modell zeigte, dass durch die Wasseraufnahme der Membran verschiedene Effekte möglich sind: Hydratisierung der Phosphorsäure und Verdünnung der Phosphorsäure. Wird von ersterer ausgegangen, verbleibt kein oder nur wenig Wasser als H_2O in der Membran. Dies erklärt, weshalb zwischen sehr hohen Stromdichten (600 mA/cm^2) und etwa halb so hohen Stromdichten (350 mA/cm^2) nur noch geringe Unterschiede in der Membrantransmission gefunden werden konnten. Diesen Ergebnissen zur Folge lag keine oder nur geringe Verdünnung der Phosphorsäure mit Wasser während des Brennstoffzellenbetriebs vor. Des Weiteren konnte eine Abhängigkeit zwischen der Membranausdehnung und der Membrantransmission und den untersuchten Betriebszuständen bei unterschiedlichen elektrischen Lasten gezeigt und mit Hilfe des Modells quantitativ beschrieben werden. Ebenso konnten Umverteilungsprozesse von Phosphorsäure aus den Elektroden in die Membran während der Aufheizphase von Zimmertemperatur auf 160°C erfasst werden.

Eine der untersuchten Zellen wurde im Anschluss an die erste Untersuchung mittels Synchrotronradiografie für über 550 h bei geringen elektrischen Lasten gealtert und anschließend wieder radiographisch untersucht. Die Zellperformance verschlechterte sich während des Alterungsprozesses deutlich. Während der Aufheizphase zeigte sich, dass die Zellmembran im gealterten Zustand mehr Phosphorsäure aufnahm als im nicht gealterten Zustand. Nach der Aufheizphase glichen sich die Werte der Elektrodentransmissionen mit denen vor der Langzeitalterung. Die Veränderungen der Membrantransmission waren bei Lastzuständen im gealterten Zustand der Zelle weniger ausgeprägt als vor der Alterung.

Die in-situ Radiografie einer HT-PEM aus der through-plane Ansicht zeigte auf wenige hundert Mikrometer beschränkte Umlagerungseffekte unter den Kanälen, welche anscheinend auf die Form und Dicke der MEA zurückzuführen sind. Diese lokalen Effekte waren umso stärker ausgeprägt, je höher die Stromdichten der Zelle waren. Die Umlagerungseffekte veränderten - teilweise irreversibel - örtlich auch die Rissstruktur in den Elektroden: Lokal begrenzte Verschiebungen innerhalb der Rissstruktur wurden gefunden. Als mögliche Ursache der beobachteten Schollenbewegungen wurde eine dreidimensionale Schollenverdrehung (Verkippung senkrecht zur Membran) errechnet und diese mit den beobachteten Transmissionsveränderungen der MEA erfolgreich korreliert.

6 Ausblick

Aufbauend auf den gezeigten Ergebnissen wäre es lohnenswert, weitere Studien zur MEA-Degradierung durchzuführen, um detailliertere Einblicke in die Umlagerungsprozesse von Katalysator- und dessen Trägermaterial zu erhalten. Es ist denkbar, die Geometrie der Gasverteilerplatten mit Hilfe dieser Technik auf eine langzeitstabile Katalysatorverteilung anzupassen. Zu lösen wäre noch das Problem der geringen Transmission unter Winkeln annähernd parallel zur Membranebene, da die Katalysatormaterialien den eintreffenden Strahl zu sehr schwächen. Auch eine quantitative Auswertung der XAS Messungen steht noch aus. Diese war wegen zu kleiner untersuchter Energiebereiche nicht möglich. Messungen, die über 1000 eV über den jeweiligen Kanten hinausgehen, könnten mittels konventionellen XAS Auswertungsalgorithmen analysiert werden und die Vorteile der vorgestell-

ten Methodik untermauern. Letztendlich können die präsentierten Methoden auch für weitere Katalysatorzusammensetzungen oder andere Themengebiete der Energieforschung genutzt werden, wie beispielsweise der Batterieforschung[136, 137]. Umlagerungseffekte der verschiedensten Materialien stellen auch dort interessante Effekte dar, welche zu Leistungsverminderungen führen können.

Ebenso ist das Materialsystem ABPBI-Phosphorsäure-Wasser bei 160°C noch nicht ausreichend untersucht worden. In Zukunft können verschiedene interessante Fragestellungen bzgl. der HT-PEMs analysiert werden:

- Besteht eine Abhängigkeit der verwendeten GDL- und Gasverteilerplattengeometrie und den beobachteten Membranausdehnungen bzw. Phosphorsäureumlagerungen ähnlich wie bei den DMFCs? Neutronenradiografische Untersuchungen mit kalten Neutronen bieten sich auf Grund der hohen Sensitivität gegenüber Wasserstoff und der größer bemessenen Strahlgeometrie als geeignete Methode an (in Planung).

- Lokale Umlagerungseffekte wurden unter den Kanälen beobachtet. Bei Niedertemperaturzellen ist eine Aktivität anfangs unter den Stegen sichtbar. Daher wäre die Untersuchung verschiedener Gasverteilerplattengeomerien ein weiterer interessanter Ansatzpunkt, um das Verständnis für die Ausdehnungserscheinungen zu vertiefen. Ebenso wäre die Kombination von Neutronenradiografie und lokal aufgelöster Stromdichtemessung vielversprechend, um den Einfluss der Umlagerungseffekte auf die Leistungsfähigkeit einer Brennstoffzelle zu untersuchen. Umgekehrt wäre es von großem Interesse, Stellen mit besonders hohen Dynamiken dreidimensional zu untersuchen, um die Ursache für die ortsgebundenen Umlagerungseffekte detailliert erarbeiten zu können.

Auf Grund der geringen Leistung pro aktive Fläche im Vergleich zu NT-PEMs fristen HT-PEMs bislang ein Nischendasein. Zudem birgt der Umgang und Transport von verdichtetem Wasserstoff nicht zu vernachlässigende Risiken. Das Speichervermögen von Feststoffspeichern für Wasserstoff ist aktuell noch nicht ausreichend[138]. Weiterführende Forschungen auf dem Gebiet der Wasserstoffspeicherung könnten diesen Brennstoffzellentyp wegen dessen höherer CO-Toleranz eine weiträumigere Einsetzbarkeit ermöglichen[139].

Natürlich ist es möglich, die für die DMFC Untersuchungen verwendeten Methoden auch für die HT-PEMs einzusetzen, um einen Einblick in die Katalysatorverteilung zu erhalten. Die Phosphorverteilung auf diese Weise zu analysieren, ist auf Grund der niedrigen Energie der Absorptionskanten von Phosphor ($E_{K\text{-}Kante}$ = 2145,5 eV[140]) bei akzeptablen Zellgrößen als nicht möglich einzuschätzen, da praktisch keine Transmission durch die Zelle mehr vorhanden wäre.

Danksagung

- Ich danke Herrn Prof. Dr. John Banhart für die Aufnahme in seine Abteilung und die weiterführenden fachliche Anmerkungen.

- Meinen Gutachtern Herrn Prof. Dr. John Banhart und Frau Prof. Dr. Christina Roth danke ich, dass sie sich bereit erklärten, diese verantwortungsvolle Aufgabe zu übernehmen.

- Herrn Dr. Ingo Manke für die hervorragend fachliche Betreuung meiner Arbeit und Diskussionspunkte. Gleichermaßen danke ich der Tomografiegruppe am HZB in alphabetischer Reihenfolge: Gerard Choinka, Dr. André Hilger, Dr. Nikolay Kardjilov, Henning Markötter, Dr. Christian Tötzke und Frank Wieder für Mithilfen und interessanter Diskussionen verschiedenster Art.

- Den Kollegen von der BAM Ralf Britzke und Dr. Heinrich Riesemeier für die kompetente Betreuung der BAM*line*. An dieser Stelle ein ausdrückliches Dankeschön für die 24-stündige Erreichbarkeit bei Problemen. Herrn Prof. Dr. Manfred P. Hentschel, Dr. Andreas Kupsch und Axel Lange verdanke ich interessante Diskussionen über tomografische Methoden, bildgebende Verfahren und Verbesserungen bei Rekonstruktionen.

- Wiebke Maier, Dr. Christoph Wannek, Dr. Werner Lehnert, Jens Bohner und Matthias Prawitz sorgten für konstruktives und erfolgreiches Arbeiten auf dem Gebiet der HT-PEMs. Interessante Gespräche und weiterführende Zusammentreffen resultierten in einem tiefgreifenden Verständnis zu HT-PEMs.

- Dr. Alexander Schröder, Dr. Klaus Wippermann und Jürgen Mergel vom Forschungszentrum Jülich (IEK-3) danke ich für die vielen interessanten Einblicke in die Methanol-Brennstoffzellentechnik und die Arbeitsabläufe im Institut IEK-3. Die aus der Zusammenarbeit entstandenen interessanten Fragestellungen möchte ich nicht missen. Herrn Dr. Echsler danke ich für die Anfertigung der Aufnahmen am Elektronenmikroskop und Frau Birgit Schuhmacher für die Durchführung der Langzeitalterung der HT-Zelle.

- Herzlichen Dank auch nach Ulm ans ZSW, als da wären Jan Haußmann, Merle Klages, Dr. Philipp Krüger, Dr. Robert Kuhn und Dr. Joachim Scholta. Die mehrmaligen Gastaufenthalte ermöglichten mir einen detaillierten Überblick in verschiedenste Forschungsgebiete der wasserstoffbetriebenen PEMs.

- Herrn Dr. Christoph Hartnig danke ich für die Initiierung des RuNPEM Projekts (BMBF Fördernummer 03SF0324), zu der er maßgeblich beigetragen hat. Dem BMBF danke ich für die finanzielle Unterstützung.

- Zuletzt, aber nicht weniger herzlich, danke ich meiner Familie - besonders meiner Frau Carmen - für die Geduld und Leidensfähigkeit während meiner Promotion.

Literaturverzeichnis

[1] K. Aleklett, M. Höök, K. Jakobsson, M. Lardelli, S. Snowden, B. Söderbergh, *Energy Policy* 38, 3, 1398-1414, **2010**

[2] A. Verbruggen, M. A. Marchohi, *Energy Policy* 38, 10, 5572-5581, **2010**

[3] P. Hanlon, G. McCartney, *Public Health* 122, 7, 647-652, **2008**

[4] A. Kuperman, I. Aharon, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 15, 2, 981-992, **2011**

[5] M. Park, X. Zhang, M. Chung, G. B. Less, A. M. Sastry, *Journal of Power Sources* 195, 24, 7904-7929 **2010**

[6] Z. Rao, S. Wang, *Renewable and Sustainable Energy Reviews,* In Press, doi:10.1016/j.rser.2011.07.096, **2011**

[7] A.D Robertson, A.R West, A.G Ritchie, *Solid State Ionics* 104, 1-2, 1-11, **1997**

[8] E. Sayilgan, T. Kukrer, G. Civelekoglu, F. Ferella, A. Akcil, F. Veglio, M. Kitis, *Hydrometallurgy* 97, 3-4, 158-166, **2009**

[9] S. A. M. Shaegh, N.-T. Nguyen, S. H. Chan, *International Journal of Hydrogen Energy* 36, 9, 5675-5694, **2011**

[10] S. Kakaç, A. Pramuanjaroenkij, X. Y. Zhou, *International Journal of Hydrogen Energy* 32, 7, 761-786, **2007**

[11] A. Bazylak, *International Journal of Hydrogen Energy* 34, 9, 3845-3857, **2009**

[12] G. Merle, M. Wessling, K. Nijmeijer, *Journal of Membrane Science* 377, 1-2, 1-35, **2011**

[13] Y. Wang, Ken S. Chen, J. Mishler, S. Chan Cho, X. C. Adroher, *Applied Energy* 88, 4, 981-1007, **2011**

[14] A. Schröder, K. Wippermannn, W. Lehnert, D. Stolten, T. Sanders, T. Baumhöfer, N. Kardjilovc, Á. Hilger, J. Banhart, I. Manke, *Journal of Power Sources* 195, 15, 4765-4771, **2010**

[15] A. Higier, H. Liu, *Journal of Power Sources* 193, 2, 639-648, **2009**

[16] F. Aya, E, A. Ataa, H. Dohleb, T. Şenerc, H. Gorgun, *Journal of Power Sources* 167, 2, 391-397, **2007**

[17] N. M. Marković, H. A. Gasteiger, Ph. N. Ross Jr, X. Jiang, I. Villegas, M. J. Weaver, *Electrochimica Acta* 40, 1, 91-98, **1995**

[18] H. Wang, Y. Zhao, Z. Jusys, R.J. Behm, *Journal of Power Sources* 155, 1, 33-46, **2006**

[19] S.C. Mayo, T.J. Davis, T.E. Gureyev, P.R. Miller, D. Paganin, A. Pogany, A.W. Stevenson, S.W. Wilkins, *Optics Express* 11, 19, 2289-2303, **2003**

[20] T. Arlt, I. Manke, K. Wippermann, Ch. Tötzke, H. Markötter, H. Riesemeier, J. Mergel, J. Banhart, *Electrochemistry Communications* 13, 826-829, **2011**

[21] H. Markötter, I. Manke, Ph. Krüger, T. Arlt, J. Haussmann, M. Klages, H. Riesemeier, Ch. Hartnig, J. Scholta, J. Banhart, *Electrochemistry Communications* 13, 9, 1001-1004, **2011**

[22] A. Pfrang, D. Veyret, G. J.M. Janssen, G. Tsotridis, *Journal of Power Sources* 196, 12, 5272-5276, **2011**

[23] H.-Y. Tang, A. Santamaria, J. Kurniawan, J. W. Park, T.-H. Yang, Y.-J. Sohn, *Journal of Power Sources* 195, 19, 6774-6781, **2010**

[24] J.P. Owejan, T.A. Trabold, D.L. Jacobson, D.R. Baker, D.S. Hussey, M. Arif, *International Journal of Heat and Mass Transfer* 49, 25-26, 4721-4731, **2006**

[25] R. Grothausmann, „Untersuchung von Werkstoffen für die Katalyse mit Elektronentomographie, Dissertation TU Berlin **2011**, **http://opus.kobv.de/tuberlin/volltexte/2011/3155/**

[26] H. Friedrich, P. E. de Jongh, A. J. Verkleij, K. P. de Jong, *Chemical Reviews* 109, 5, **2008**

[27] A. Lange, A. Kupsch, M. P. Hentschel, I. Manke, N. Kardjilov, T. Arlt, R. Grothausmann, *Journal of Power Sources* 196, 12, 5293-5298, **2011**

[28] N. S. Kumar Gunda, H.-W. Choi, A. Berson, B. Kenney, K. Karan, J. G. Pharoah, S. K. Mitra, *Journal of Power Sources* 196, 7, 3592-3603, **2011**

[29] J. R. Wilson, J. S. Cronin, S. A. Barnett, *Scripta Materialia*, 65, 2, 67-72, **2011**

[30] A. Schröder, K. Wippermann, J. Mergel, W. Lehnert, D. Stolten, T. Sanders, T. Baumhöfer, D. U. Sauer, I. Manke, N. Kardjilov, A. Hilger, J. Schloesser, J. Banhart, Ch. Hartnig, *Electrochemistry Communications* 11, 8, 1606-1609, **2009**

[31] J.J. Gagliardo, J.P. Owejan, T.A. Trabold, T.W. Tighe, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 605, 1-2, 115-118, **2009**

[32] W. Maier, T. Arlt, Ch. Wannek, I. Manke, H. Riesemeier, Ph. Krüger, J. Scholta, W. Lehnert, J. Banhart, D. Stolten, *Electrochemistry Communications 12, 10, 1436-1438*, **2010**

[33] R. Kuhn, J. Scholta, Ph. Krüger, Ch. Hartnig, W. Lehnert, T. Arlt, I. Manke, *Journal of Power Sources* 196, 12 (5231-5239), **2010**

[34] G. Wu, K. L. More, Ch. M. Johnston, P. Zelenay, *Science*, 332 (6028), 443-7, **2011**

[35] Private Communication: Prof. Dr.-Ing. H. Alt, Vorlesung „Elektrische Energietechnik Energiewirtschaft“, FH Aachen

[36] A. Therdthianwong, P. Saenwiset, S. Therdthianwong, *Fuel*, In Press, doi:10.1016/j.fuel.2011.07.003 **2011**

[37] G. Nahar, K. Kendall, *Fuel Processing Technology* 92, 7, 1345-1354 ,**2011**

[38] N. Zamel, X. Li, *Progress in Energy and Combustion Science* 37, 3, 292-329, **2011**

[39] K. Jiaoa, X. Li, *Progress in Energy and Combustion Science* 37, 3, 221-291, **2011**

[40] S. Ahmad Hajimolanaa, M. A. Hussaina, W.M. Ashri Wan Dauda, M. Soroushb, A. Shamiri, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 15, 4, 1893-1917, **2011**

[41] Ph. Krüger, H. Markötter, J. Haußmann, M. Klages, T. Arlt, J. Banhart, Ch. Hartnig, I. Manke, J. Scholta, *Journal of Power Sources* 196, 12, 5250-5255, **2011**

[42] Ch. Tötzke, I. Manke, A. Hilger, G. Choinka, N. Kardjilov, T. Arlt, H. Markötter, A. Schröder, K. Wippermann, D. Stolten, Ch. Hartnig, Ph. Krüger, R. Kuhn, J. Banhart, *Journal of Power Sources* 196, 10, 4631-4637, **2011**

[43] P. Thamboon, P. Buaphad, C. Thongbai, J. Saisud, K. Kusoljariyakul, M.W. Rhodes, T. Vilaithong, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* 637, 1, 161-164, **2011**

[44] A. Veziroglua, R. Macario, *International Journal of Hydrogen Energy* 36, 1, 25-43, **2011**

[45] http://www.hybrid-autos.info/Wasserstoff-Fahrzeuge/ (abgerufen am 21.09.2011)

[46] G. Arends, „Mathematische Modellierung von Niedertemperatur-Brennstoffzellenstapeln“, D 82 (Diss., Aachen, RWTH, **2004**), ISSN 0944-2952

[47] L. Carrette, K. A. Friedrich and U. Stimming, “Fuel Cells Fundamentals and Applications”, *Fuel Cells*, 1, 1, 5-39, **2001**

[48] Ch. Walkowiak, M. Müller, “- Wasserstofftechnik und Brennstoffzellen - Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC)”, Referat FH Darmstadt, Mechatronik, **2005**

[49] H. Eichlseder, M. Klell “Wasserstoff in der Fahrzeugtechnik” S. 144, 1. Auflage, Vieweg+Teubner Verlag | GWV Fachverlage GmbH, ISBN 978-3-8348-0478-5, Wiesbaden **2008**

[50] P. Atkins, J. de Paula, Pysikalische Chemie. 4. Auflage. Verlag Wiley-VCH, Weinheim **2006**

[51] H. Eichlseder, M. Klell “Wasserstoff in der Fahrzeugtechnik” S. 155, 1. Auflage, Vieweg+Teubner Verlag | GWV Fachverlage GmbH, ISBN 978-3-8348-0478-5, Wiesbaden **2008**

[52] T. Yajima, H. Uchida, and M. Watanabe, *J. Phys. Chem. B* 108, 2654, **2004**

[53] Y. Kuan, S. Lee, S. Lee, M. Sung and H. Chiou, *Proceedings of the 35th International MATADOR Conference 2007*, 7, 129-132, **2007**

[54] R. Dillon, S. Srinivasan, A.S. Aricò, V. Antonucci, *Journal of Power Sources* 127, 1-2, 112-126, **2004**

[55] J. Mader, L. Xiao, T. J. Schmidt, B. C. Benicewicz, *Adv Polym Sci* 216, 63–12, **2008**

[56] R.F. Jameson, *J. Chem. Soc.* 52 **1959**

[57] D.-T. Chin, H. Chang, *J. Appl. Electrochem.* 19, 95, **1989**

[58] S. J. Andreasen, J. R. Vang, S. K. Kær, *International Journal of Hydrogen Energy* 36, 9815-9830, **2011**

[59] P. Piela, C. Eickes, E. Brosha, F. Garzon and P. Zelenay, *J. Electrochem. Soc.* 151, 2053, **2004**

[60] J.T. Wang, S. Wasmus, R.F. Savinell, *J. Electrochem. Soc.* 143, 1233, **1996**

[61] Z. Qi, A. Kaufman, *Journal of Power Sources* 110, 177, **2002**

[62] S. Kang, S. Lim, D.-H. Peck, S.-K. Kim, D.-H. Jung, S.-H. Hong, H.-G. Jung, Y. Shul, doi:10.1016/j.ijhydene.2011.04.119 (in press, 11.09.2011)

[63] A. Rose, R. Bilsborrow, C. R. King, M.K. Ravikumar, Y. Qian, R. J.K. Wiltshire, E. M. Crabb, A. E. Russell, *Electrochimica Acta* 54, 5262–5266, **2009**

[64] X. Cheng, Ch. Peng, M. You, L. Liu, Y. Zhang, Q. Fan, *Electrochimica Acta* 51, 4620–4625, **2006**

[65] T.I. Valdez, S.R. Narayanan, *Proceedings of the 194th Meeting of the Electrochemical Society*, Boston, **1998**

[66] H. Dohle, J. Divisek, J.Mergel, H.F. Oetjen, C. Zingler, D. Stolten, *Journal of Power Sources*

105 (2), 274–282, **2002**

[67] A. Casalegno, R. Marchesi, *Journal of Power Sources* 185, 318–330, **2008**

[68] A. Schröder, „Wasseraustrag aus den Kathodenkanälen von Direkt-Methanol-Brennstoffzellen“, Forschungszentrum Jülich GmbH Zentralbibliothek Verlag, ISBN 978-3-89336-727-6, http://hdl.handle.net/2128/4452 **2011**

[69] Ch. Wannek, I. Konradi, J. Mergel, W. Lehnert, *International Journal of Hydrogen Energy* 34, 9479 – 9485, **2009**

[70] K. Wippermann, C. Wannek, H.-F. Oetjen, J. Mergel, W. Lehnert, *Journal of Power Sources* 195, 2806–2809, **2010**

[71] M.K. Daletou, J.K. Kallitsis, G. Voyiatzis, S.G. Neophytides*, J. Membr. Sci.* 326, 76–83, **2009**

[72] Y. Oono, A. Sounai, M. Hori*, Journal of Power Sources* 189, 943–949, **2009**

[73] K. Kinoshita “Carbon: electrochemical and physicochemical properties.” John Wiley and Sons, New York **1988**

[74] P. L. Antonucci, F. Romeo, M. Minutoli, E. Alderucci, N. Giordano, *Carbon* 26, 197, **1988**

[75] T. S. Chung*, J. Macromol Sci, Rev Macromol Chem Phys C* 37, 277 **1997**

[76] A. H. Gerber, US Patent 3 943 125, **1976**

[77] J. Mader, L. Xiao, T. J. Schmidt, B. C. Benicewicz*, Adv Polym Sci* 216, 63–124, **2008**

[78] W.C. Röntgen, „Über eine neue Art von Strahlen“, in: *Secretary of the Physical-Medical Society*, Würzburg, **1895**

[79] http://www-elsa.physik.uni-bonn.de/Informationen/accelerator_list.html (abgerufen am 21.09.2011)

[80] http://www.esrf.eu/Accelerators/Performance (abgerufen am 21.09.2011)

[81] http://www.helmholtz-berlin.de/zentrum/historie/bessy/index_de.html (abgerufen am 21.09.2011)

[82] http://www.diamond.ac.uk (abgerufen am 21.09.2011)

[83] http://www-als.lbl.gov (abgerufen am 21.09.2011)

[84] http://sunse.jinr.ru/ (abgerufen am 21.09.2011)

[85] http://hasylab.desy.de/facilities/flash/index_eng.html (abgerufen am 21.09.2011)

[86] https://slacportal.slac.stanford.edu/sites/lcls_public/Pages/Default.aspx (abgerufen am 21.09.2011)

[87] http://www.helmholtz-berlin.de/forschung/grossgeraete/beschleunigerphysik/bessy2/top-up_en.html (abgerufen am 21.09.2011)

[88] H. Riesemeier, A. Rack, S. Zabler, J. Goebbels, B. R. Müller, J. Banhart, *Journal of Physics: Conference Series* 186, 012047, **2009**

[89] http://www.bessy.de/bit/upload/ID_02_2.pdf (abgerufen am 30.10.2011)

[90] Datenblatt MICOS: http://www.micos-online.com/web2/en/1,5,030,upr160a.html(abgerufen am 01.08.2011)

[91] Datenblatt Huber: http://www.xhuber.de/de/Products/Positioning_Devices/Circle_Positioning/1_Circle_Goniometer/410/410.rsys (abgerufen am 01.08.2011)

[92] Datenblatt pco.: http://www.pco.de/sensitive-cameras/pco4000/ (abgerufen am 08.08.2011)

[93] R. Flückiger, F. Marone, M. Stampanoni, A. Wokaun, F. N. Büchi, *Electrochimica Acta* 56, 2254–2262 **2011**

[94] Datenblatt pco.: http://www.pco.de/fileadmin/user_upload/db/download/MA_CWDCOPIE_0412b.pdf (abgerufen am 01.08.2011)

[95] J. Banhart, "Advanced Tomographic Methods in Material Research and Engineering", Oxford University Press, Oxford, ISBN13: 9780199213245, **2008**

[96] Marvin J. Weber, "Inorganic scintillators: next term today and tomorrow", *Journal of Luminescence* 100, 1-4, 35-45, **2002**

[97] Datenblatt Saint Gobain: http://www.detectors.saint-gobain.com/uploadedFiles/SGdetectors/Documents/Product_Data_Sheets/CdWO4-Data-Sheet.pdf (abgerufen am 27.07.2011)

[98] I. S. Anderson, R. L. McGreevy, H. Z. Bilheux, "Neutron imaging and applications", Springer Science+Business Media, LLC 2009, ISBN 978-0-387-78692-6, Fig 6.5 + 6.6, **2009**

[99] J. Radon, Ber. Verh. Sächs. Akad. Wiss. Leipzig, *Math-Nat.* 69, 262, **1917**

[100] http://www.inct.be/en/software/octopus (abgerufen am 09.08.2011)

[101] H.H. Girault, Electrochimie physique et analytique, Presses polytechniques et universitaires romandes, **2001**

[102] N. Fouquet, C. Doulet, C. Nouillant, G. Dauphin-Tanguy and B. Ould-Bouamam, *Journal of Power Sources* 159, 2, 905-913, **2006**

[103] W. Maier, T. Arlt, K. Wippermann, C. Wannek, I. Manke, W. Lehnert, D. Stolten, submitted to *Electrochemistry Transactions* **2011**

[104] J. Heinze: „Cyclovoltammetrie - die „Spektroskopie" des Elektrochemikers." *Angewandte Chemie* 96, 823-840, **1984**

[105] W. Chen, G. Sun, Z. Liang, Q. Mao, H. Li, G. Wang, Q. Xin, H. Chang, Ch. Pak, D. Seung, *Journal of Power Sources* 160, 933–939, **2006**

[106] http://physics.nist.gov/cgi-bin/XrayTrans/search.pl?element=Ru&trans=Kedge&lower=&upper=&units=eV (abgerufen am 13.09.2011)

[107] http://physics.nist.gov/cgi-bin/XrayTrans/search.pl?element=Pt&trans=L3edge&lower=&upper=&units=eV (abgerufen am 13.09.2011)

[108] Ch. Roth, D. E. Ramaker *Modern Aspects of Electrochemistry*, ed. C. Vayenas, 49, Kapitel 3 159-201, **2010**

[109] D. Dixon, K. Wippermann, J. Mergel, A. Schökel, S. Zils, Ch. Roth *J. Power Sources* 196, 5538-5545, **2011**

[110] http://physics.nist.gov/cgi-bin/XrayTrans/search.pl? (abgerufen am 02.08.2011)

[111] R. Kuhn, J. Scholta, Ph. Krüger, Ch. Hartnig, W. Lehnert, T. Arlt and I. Manke, *Journal of Power Sources* 196, 12, 5231-5239, **2011**

[112] PC mit J. Bohner, IEK-3, Forschungszentrum Jülich

[113] Datenblatt Vespel (10.08.2011): http://www2.dupont.com/Vespel/en_US/assets/downloads/language/H34480d.pdf

[114] Römpp CD 2006, Georg Thieme Verlag **2006**

[115] http://physics.nist.gov/cgi-bin/XrayTrans/search.pl?element=All&trans=All&lower=11400&upper=11800&units=eV (abgerufen am 02.08.2011)

[116] http://physics.nist.gov/cgi-bin/XrayTrans/search.pl?element=All&trans=All&lower=21700&upper=22500&units=eV (abgerufen am 02.08.2011)

[117] http://henke.lbl.gov/optical_constants/filter2.html (09/13/2011)

[118] A. Schneider, Ch. Wieser, J. Roth, L. Helfen, *Journal of Power Sources* 195, 6349–6355, **2010**

[119] A. Lange, M. P. Hentschel, A. Kupsch, B. R. Müller, *International Symposium on Digital Industrial Radiology and Computed Tomography*, Poster 24, **2011**

[120] M. S. Masdar, T. Tsujiguchi, N. Nakagawa, *Journal of Power Sources* 194, 610–617, **2009**

[121] D. Aberdam, R. Durand, R. Faure, F. Gloaguen, J.L. Hazemann, E. Herrero, A. Kabbabi, O. Ulrich, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 398, 43-47, **1995**

[122] W. L. Holstein, H. D. Rosenfeld, *J. Phys. Chem. B*, 109, 2176-2186, **2005**

[123] S. Kang, S. Lim, D.-H. Peck, S.-K. Kim, D.-H. Jung, S.-H. Hong, H.-G. Jung, Y. Shul, *International Journal of Hydrogen Energy* (2011), doi:10.1016/j.ijhydene.2011.04.119

[124] M. Pourbaix, *Atlas d'Equilibres Electrochimiques*, p. 346, Gauthier-Villars, Paris **1963**

[125] H.-G. Haubold, X.H. Wang, H. Jungbluth, G. Goerigk, W. Schilling, *Journal of Molecular Structure* 383, 283-289 **1996**

[126] Ch. Hartnig, I. Manke, J. Schloesser, Ph. Krüger, R. Kuhn, H. Riesemeier, K. Wippermann, J. Banhart *Electrochemistry Communications 11*, 1559-1562, **2009**

[127] Ch. Wannek, W. Lehnert, J. Mergel, *Journal of Power Sources* 192, 258–266, **2009**

[128] J. A. Mader, B. C. Benicewicz, *Macromolecules*, 43, 6706–6715, **2010**

[129] S. Yu, L. Xiao, B. C. Benicewicz, *Fuel Cells* 08, 3–4, 165–174, **2008**

[130] J. Mader, L. Xiao, T. J. Schmidt, B. C. Benicewicz, *Adv Polym Sci* 216, 63–124, **2008**

[131] C. Wannek, B. Kohnen, H.-F. Oetjen, H. Lippert, J. Mergel, *Fuel Cells 08*, 2, 87–95, **2008**

[132] Benicewicz et al., Asilomar 2007

[133] I. Manke, Ch. Hartnig, M. Grünerbel, W. Lehnert, N. Kardjilov, A. Haibel, A. Hilger, J. Banhart, H. Riesemeier, *Applied Physics Letters* 90, 174105, **2007**

[134] P. Zhou, C.W. Wu, *Journal of Power Sources* 195, 1408–1415, **2010**

[135] I. Manke, Ch. Hartnig, N. Kardjilov, M. Messerschmidt, A. Hilger, M. Strobl, W. Lehnert, J. Banhart, *Applied Physics Letters* 92, 244101, **2008**

[136] Y. Zhang, C.-Y. Wang, X. Tang, *Journal of Power Sources* 196, 3, 1513-1520, **2011**

[137] S. Seki, Y. Kobayashi, H. Miyashiro, A. Yamanaka, Y. Mita, T. Iwahori, *Journal of Power Sources* 146, 1-2, 741-744, **2005**

[138] Yu.S. Nechaev, O.K. Alexeev, *International Journal of Hydrogen Energy* 28, 1433 – 1443, **2003**

[139] D. Teichmann, W. Arlt , P. Wasserscheid, R. Freymann, *Energy Environ. Sci.*, 4, 2767, **2011**

[140] http://skuld.bmsc.washington.edu/scatter/data/P.html (abgerufen am 18.09.2011)