

Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades  
der Fakultät für Chemie und Pharmazie  
der Ludwig-Maximilians-Universität München

Einfluss der Prozessparameter auf die  
Leistungsfähigkeit und Lebensdauer von  
Protonenaustauschmembran-Brennstoffzellen

Rebekka Mirjam Rachel Erdmann

aus

Augsburg, Deutschland

2025

## Erklärung

Diese Dissertation wurde im Sinne von § 7 der Promotionsordnung vom 28. November 2011 von Herrn Prof. Dr. Konstantin Karaghiosoff betreut.

## Eidesstattliche Versicherung

Diese Dissertation wurde eigenständig und ohne unerlaubte Hilfe erarbeitet.

Stuttgart, 14.04.2025

Rebekka Erdmann

Dissertation eingereicht am: 14.04.2025

1. Gutachter: Prof. Dr. Konstantin Karaghiosoff

2. Gutachter: Prof. Dr. Thomas M. Klapötke

Mündliche Prüfung am: 26.05.2025





# Inhaltsverzeichnis

<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>VII</b>
<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>XI</b>
<b>Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>XIII</b>
<b>Symbolverzeichnis</b>	<b>XVII</b>
<b>1 Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2 Stand von Wissenschaft und Technik</b>	<b>3</b>
2.1 Grundlagen der Brennstoffzelle . . . . .	3
2.2 Aufbau einer Protonenaustauschmembran-Brennstoffzelle . . . . .	5
2.2.1 Protonenaustauschmembran . . . . .	6
2.2.2 Elektrode . . . . .	8
2.2.3 Gasdiffusionslage . . . . .	12
2.2.4 Bipolarplatte . . . . .	13
2.3 Prozesskette zur Herstellung einer Membran-Elektrodeneinheit . . . . .	14
2.3.1 Dispergierprozess zur Herstellung einer Katalysatordispersion . . . . .	14
2.3.2 Beschichtungsverfahren zur Herstellung einer Elektrode . . . . .	16
2.3.3 Transferprozess zur Herstellung einer Membran-Elektrodeneinheit . . . . .	18
2.4 Thermodynamik der Brennstoffzelle . . . . .	20
2.5 Polarisationskurve . . . . .	21
2.6 Degradationsmechanismen . . . . .	23
<b>3 Forschungsbedarf und Zielsetzung der Arbeit</b>	<b>31</b>
3.1 Forschungsbedarf aus dem Stand von Wissenschaft und Technik . . . . .	31
3.2 Zielsetzung und Konzept der Arbeit . . . . .	32
<b>4 Experimentelle Methoden</b>	<b>35</b>
4.1 Fertigung der Halbzeuge . . . . .	35
4.2 Charakterisierungsmethoden . . . . .	37
4.2.1 Statische Lichtstreuung . . . . .	37
4.2.2 Rheologie . . . . .	38
4.2.3 Röntgenfluoreszenzspektroskopie . . . . .	40
4.2.4 Konfokale Laserscanning-Mikroskopie . . . . .	40
4.2.5 Haftzugfestigkeit . . . . .	41
4.2.6 Flächenwiderstand . . . . .	41
4.2.7 Stickstoffphysisorption . . . . .	42
4.2.8 Rasterelektronenmikroskopie . . . . .	43
4.2.9 Leistungscharakterisierung . . . . .	43
4.2.10 Lebensdauercharakterisierung . . . . .	45
4.2.11 Diffusionswiderstandsmessung . . . . .	47

<b>5</b>	<b>Ergebnisse</b>	<b>49</b>
5.1	Einfluss des Energieeintrags während des Zerkleinerungsprozesses auf die Mikrostruktur sowie die Leistungsfähigkeit und Lebensdauer der Brennstoffzelle . . . . .	49
5.1.1	Partikelgrößenverteilung der Katalysatordispersionen . . . . .	49
5.1.2	Rheologie der Katalysatordispersion . . . . .	53
5.1.3	Haftzugfestigkeit der Elektroden . . . . .	54
5.1.4	Flächenwiderstand der Elektroden . . . . .	54
5.1.5	Oberflächenanalyse der Elektroden . . . . .	55
5.1.6	Mikrostrukturanalyse der Elektroden . . . . .	57
5.1.7	Stickstoffphysisorption der Elektroden . . . . .	58
5.1.8	Leistungscharakterisierung der Membran-Elektrodeneinheit . . . . .	59
5.1.9	Lebensdauercharakterisierung der Membran-Elektrodeneinheit . . . . .	61
5.1.10	Diffusionswiderstand der Membran-Elektrodeneinheit . . . . .	64
5.1.11	Zusammenfassung der Untersuchungsergebnisse zum Energieeintrag während des Zerkleinerungsprozesses . . . . .	65
5.2	Einfluss der Schichtdicke auf die Leistungsfähigkeit und Lebensdauer der Brennstoffzelle . . . . .	66
5.2.1	Partikelgrößenverteilung der Katalysatordispersion . . . . .	67
5.2.2	Flächenwiderstand der Elektroden . . . . .	67
5.2.3	Leistungscharakterisierung der Membran-Elektrodeneinheit . . . . .	68
5.2.4	Lebensdauercharakterisierung der Membran-Elektrodeneinheit . . . . .	70
5.2.5	Zusammenfassung der Ergebnisse der Schichtdickenanalyse . . . . .	74
5.3	Einfluss der Transferparameter auf die Leistungsfähigkeit und Lebensdauer der Brennstoffzelle . . . . .	74
5.3.1	Leistungscharakterisierung der Membran-Elektrodeneinheit . . . . .	76
5.3.2	Haftzugfestigkeit der Membran-Elektrodeneinheit . . . . .	80
5.3.3	Lebensdauercharakterisierung der Membran-Elektrodeneinheit . . . . .	83
5.3.4	Zusammenfassung der Analyseergebnisse zur Variation der Transferparameter . . . . .	86
5.4	Vergleich der drei Versuchsreihen zur Optimierung der Leistungsfähigkeit und Lebensdauer der Brennstoffzelle . . . . .	86
<b>6</b>	<b>Diskussion</b>	<b>89</b>
6.1	Einfluss des Energieeintrags während des Zerkleinerungsprozesses auf die Mikrostruktur sowie die Leistungsfähigkeit und Lebensdauer der Brennstoffzelle . . . . .	89
6.2	Auswirkung der Kathodenschichtdicke auf die Leistungsfähigkeit und Lebensdauer der Brennstoffzelle . . . . .	99
6.3	Ursache-Wechselwirkungszusammenhänge zwischen den Transferparametern und der Leistungsfähigkeit sowie Lebensdauer der Brennstoffzelle . . . . .	104
6.4	Vergleich der Auswirkung verschiedener Prozessparameter auf die Leistungsfähigkeit und Lebensdauer der Brennstoffzelle . . . . .	111
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>113</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>120</b>

## Abbildungsverzeichnis

Abb. 2.1	Aufbau einer CCM mit Transport der Reaktionsgase, Ladungsträger und Produktwasser . . . . .	5
Abb. 2.2	Komponenten einer Einzelzelle . . . . .	6
Abb. 2.3	Strukturformeln von perfluorsulfonierten Ionomeren . . . . .	7
Abb. 2.4	Mikrostruktur des Kohlenstoffträgermaterials . . . . .	9
Abb. 2.5	Redoxvorgänge an der 3-Phasen-Grenze . . . . .	10
Abb. 2.6	Schematischer Schichtaufbau einer Halbzelle . . . . .	12
Abb. 2.7	Prozesskette zur Herstellung einer CCM . . . . .	14
Abb. 2.8	Bewegungszustände der Mahlperlen in einer Kugelmühle . . . . .	15
Abb. 2.9	Substrate für Elektrodenbeschichtungen . . . . .	17
Abb. 2.10	Fertigung einer Membran-Elektrodeneinheit . . . . .	19
Abb. 2.11	Theoretische Zellspannung und schematische Polarisationskurve . . .	22
Abb. 2.12	Schematische Darstellung der Platin Degradationsmechanismen . . .	25
Abb. 3.1	Komponenten- und Prozessübersicht zur Herstellung einer katalysatorbeschichteten Membran . . . . .	33
Abb. 4.1	Messprinzip der statischen Lichtstreuung . . . . .	37
Abb. 4.2	Darstellung einer Kegel-Platte Geometrie zur Rheologiemessung . . .	39
Abb. 4.3	Zusammenhang von Viskosität und Scherrate . . . . .	39
Abb. 4.4	Probenkonfiguration für Prüfung der Haftzugfestigkeit . . . . .	41
Abb. 4.5	Vierpunktmethode für die Untersuchung des Flächenwiderstands . . .	42
Abb. 4.6	IUPAC-Physisorptionsisothermen zur Beschreibung des spezifischen Adsorptionsverhalten . . . . .	42
Abb. 4.7	Ablauf der Leistungscharakterisierung . . . . .	44
Abb. 4.8	NOC-Kennlinie zur Stackvorhersage . . . . .	45
Abb. 4.9	Schematischer Ablauf einer Degradationsmessung . . . . .	46
Abb. 4.10	Ablauf der Zellspannungs- und Lebensdauermessung . . . . .	46
Abb. 4.11	Druckunabhängige und druckabhängige Diffusion in porösen Medien	47
Abb. 5.1	Erläuterung der Partikelgrößenverteilung inklusive Halbwertsbreite . .	50
Abb. 5.2	Partikelgrößenverteilung in Abhängigkeit von der Perlenmenge . . . .	50
Abb. 5.3	Verlauf der Partikelgröße $Dv90$ in Abhängigkeit von der Perlenmenge	51
Abb. 5.4	Zusammenhang zwischen P/T-Verhältnis und Kurvenmaximum bzw. Halbwertsbreite . . . . .	52
Abb. 5.5	Zusammenhang zwischen der Halbwertsbreite und dem Kurvenmaximum	53
Abb. 5.6	Viskosität der Kathodendispersion in Abhängigkeit vom P/T-Verhältnis	53
Abb. 5.7	Haftzugfestigkeit auf dem Substrat in Abhängigkeit vom P/T-Verhältnis	54
Abb. 5.8	Flächenwiderstand der Kathode bei verschiedenen P/T-Verhältnissen	55
Abb. 5.9	Oberflächenanalyse der Kathode bei verschiedenen Perlenmengen . .	56
Abb. 5.10	Einfluss P/T-Verhältnis auf Rissfläche der Kathode . . . . .	56
Abb. 5.11	Oberflächenrauheit der Kathodenschicht in Abhängigkeit vom P/T-Verhältnis . . . . .	57

Abb. 5.12	REM Aufnahmen der Kathodenoberfläche sowie des Querschnitts bei verschiedenen Perlenmengen . . . . .	58
Abb. 5.13	Adsorptions-Desorptionskurve . . . . .	58
Abb. 5.14	BET-Oberfläche und Porenvolumen der Kathode bei verschiedenen P/T-Verhältnissen . . . . .	59
Abb. 5.15	BOL-Messungen von CCMs mit verschiedenen P/T-Verhältnissen bei den Betriebsbedingungen NOC, HOT und WUP . . . . .	60
Abb. 5.16	Massentransport bei WUP-Bedingungen in Abhängigkeit vom P/T-Verhältnis . . . . .	61
Abb. 5.17	BOL- und EOT-Messkurven für CCMs mit unterschiedlichen P/T-Verhältnissen bei verschiedenen Betriebsbedingungen . . . . .	62
Abb. 5.18	BOL- und EOT-Zellspannung im Massentransport bei WUP-Bedingungen und verschiedenen P/T-Verhältnissen . . . . .	63
Abb. 5.19	Normierung der EOT-Spannung auf die BOL-Werte bei verschiedenen Perlenmengen . . . . .	63
Abb. 5.20	Diffusionswiderstand der Kathode in Abhängigkeit vom P/T-Verhältnis	64
Abb. 5.21	Partikelgrößenverteilung der Referenz-Katalysatordispersion . . . . .	67
Abb. 5.22	Flächenwiderstand der Kathode bei verschiedenen Platinbeladungen .	68
Abb. 5.23	BOL-Polarisationskurven mit verschiedenen Platinbeladungen . . . . .	69
Abb. 5.24	Massentransport bei HOT- und WUP-Bedingungen für verschiedene Platinbeladungen . . . . .	70
Abb. 5.25	BOL- und EOT-Messkurven für verschiedene Platinbeladungen . . . . .	71
Abb. 5.26	Alterung im Kinetikbereich bei NOC- und HOT-Bedingungen für verschiedene Platinbeladungen . . . . .	72
Abb. 5.27	Alterung im Kinetikbereich bei WUP-Bedingungen in Abhängigkeit von der Platinbeladung . . . . .	72
Abb. 5.28	Alterung im Massentransport bei HOT- und WUP-Bedingungen für verschiedene Platinbeladungen . . . . .	73
Abb. 5.29	Normierung der EOT-Spannung auf die BOL-Werte bei verschiedenen Platinbeladungen . . . . .	74
Abb. 5.30	Übersicht der Transferparameter Variation . . . . .	76
Abb. 5.31	BOL-Polarisationskurven für verschiedene Transferparameter . . . . .	77
Abb. 5.32	Übersicht der Transferparameter Variation bei 160 °C . . . . .	78
Abb. 5.33	BOL-Polarisationskurven nach Transfer bei 160 °C und variablem Transferdruck bzw. -geschwindigkeit . . . . .	78
Abb. 5.34	Zellspannung im Massentransport bei WUP-Bedingungen nach verschiedenen Transferparametern . . . . .	79
Abb. 5.35	Haupteffektdiagramm zur Bewertung des Einflusses der Transferparameter auf die Zellspannung . . . . .	80
Abb. 5.36	Haupteffektdiagramm zur Bewertung der Haftzugfestigkeit der Elektrodenbeschichtung auf der Membran nach unterschiedlichen Transferparametern . . . . .	80
Abb. 5.37	Zusammenhang zwischen den Messwerten Haftzugfestigkeit und Zellspannung in Abhängigkeit von der Transfertemperatur . . . . .	81
Abb. 5.38	Haftzugfestigkeit der Anoden- und Kathodenbeschichtung auf der Membran nach unterschiedlichen Transferparametern . . . . .	82
Abb. 5.39	BOL- und EOT-Messkurven nach verschiedenen Transferparametern	84
Abb. 5.40	Alterung im ohmschen Bereich und Massentransportbereich bei WUP-Bedingungen nach verschiedenen Transferparametern . . . . .	85

---

Abb. 5.41	Normierung der EOT-Spannung auf die BOL-Werte für CCMs mit verschiedenen Transferparametern . . . . .	85
Abb. 5.42	Vergleich der BOL- und EOT-Spannung ausgewählter CCMs aus den drei Versuchsreihen . . . . .	87
Abb. 7.1	Zusammenfassung der Erkenntnisse der Dissertation . . . . .	114
Abb. 7.2	<i>Best-of-Best</i> -Bewertung der Prozessparameter zur Optimierung der Zellspannung und Lebensdauer . . . . .	115
Abb. 7.3	Zusammenfassung des Einflusses der Perlenmenge auf die Dispersion, Elektrode und CCM . . . . .	116
Abb. 7.4	Zusammenfassung des Einflusses der Beschichtungsdicke auf die Elektrode und CCM . . . . .	117
Abb. 7.5	Zusammenfassung des Einflusses der Transferparameter auf die Elektrode und CCM . . . . .	118



## Tabellenverzeichnis

Tabelle 2.1 Übersicht unterschiedlicher Brennstoffzellentypen . . . . .	4
Tabelle 4.1 Testbedingungen der Kennlinien NOC, HOT, WUP . . . . .	44
Tabelle 5.1 Nassschichtdicke der Kathoden und resultierende Platinbeladung . .	67
Tabelle 5.2 Parameterübersicht der CCMs für die Lebensdauerermessungen . . . .	83



## Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Bezeichnung
AFC	alkalische Brennstoffzelle (engl. <i>alkaline fuel cell</i> )
AST	beschleunigter Stresstest (engl. <i>accelerated stress test</i> )
BET	Verfahren zur Messung der Partikeloberfläche nach Brunauer, Emmett, Teller
BEV	Batterie-Elektrofahrzeug (engl. <i>battery electric vehicle</i> )
BIP	Bipolarplatte (engl. <i>bipolar plate</i> )
BJH	Verfahren zur Messung des Porenvolumens nach Barrett, Joyner, Halenda
BOL	Ausgangszustand vor der Erstinbetriebnahme (engl. <i>begin of life</i> )
BZ	Brennstoffzelle
CAT	standardisiertes Testverfahren für den Automobilbereich (engl. <i>core automotive test</i> )
CCM	katalysatorbeschichtete Membran (engl. <i>catalyst coated membrane</i> )
CL	Katalysatorschicht (engl. <i>catalyst layer</i> )
DMFC	Direktmethanol-Brennstoffzelle (engl. <i>direct methanol fuel cell</i> )
DoE	statistische Versuchsplanung (engl. <i>design of experiment</i> )
ECSA	elektrochemisch aktive Oberfläche (engl. <i>electrochemical active surface area</i> )
EOT	Zustand zum Testende (engl. <i>end of test</i> )
ETFE	Ethylen-Tetrafluorethylen
EW	Äquivalenzgewicht (engl. <i>equivalent weight</i> )
FCEV	Brennstoffzellen-Elektrofahrzeug (engl. <i>fuel cell electric vehicle</i> )
FWHM	Halbwertsbreite (engl. <i>full width at half maximum</i> )
GDE	Gasdiffusionselektrode (engl. <i>gas diffusion electrode</i> )
GDL	Gasdiffusionslage (engl. <i>gas diffusion layer</i> )
hH	hohe Haftzugfestigkeit
HOR	Wasserstoffoxidationsreaktion (engl. <i>hydrogen oxidation reaction</i> )
HOT	heiße, trockene Betriebsbedingungen (engl. <i>heated operating conditions</i> )
I/C	Ionomer zu Kohlenstoff-Verhältnis

---

<b>Abkürzung</b>	<b>Bezeichnung</b>
IUPAC	Internationale Union für reine und angewandte Chemie (engl. <i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i> )
Lkw	Lastkraftwagen
LSC	lange Seitenketten (engl. <i>long side chain</i> )
MCFC	Schmelzkarbonat-Brennstoffzelle (engl. <i>molten carbonate fuel cell</i> )
MEA	Membran-Elektrodeneinheit (engl. <i>membrane electrode assembly</i> )
mH	mittlere Haftzugfestigkeit
MPL	mikroporöse Schicht (engl. <i>microporous layer</i> )
NECAR	neues elektrisches Fahrzeug (engl. <i>new electric car</i> )
nH	niedrige Haftzugfestigkeit
NOC	normale Betriebsbedingungen (engl. <i>normal operating conditions</i> )
OCV	Leerlaufspannung (engl. <i>open circuit voltage</i> )
OER	Sauerstoffentwicklungsreaktion (engl. <i>oxygen evolution reaction</i> )
ORR	Sauerstoffreduktionsreaktion (engl. <i>oxygen reduction reaction</i> )
P/T	Gewichtsverhältnis Perlen zu Tinte
PAFC	Phosphorsäure-Brennstoffzelle (engl. <i>phosphonic acid fuel cell</i> )
PAN	Polyacrylnitril
PEM	Protonenaustauschmembran (engl. <i>proton exchange membrane</i> )
PEMFC	Protonenaustauschmembran-Brennstoffzelle (engl. <i>proton exchange membrane fuel cell</i> )
PEN	Polyethylenphthalat
PFSA	Perfluorsulfonsäure (engl. <i>perfluorosulfonic acid</i> )
PGV	Partikelgrößenverteilung
Pkw	Personenkraftwagen
PTFE	Polytetrafluorethylen
R2R	Rolle-zu-Rolle (engl. <i>roll-to-roll</i> )
REM	Rasterelektronenmikroskop
SdT	Stand der Technik
SLS	statische Lichtstreuung
SOFC	Festoxid-Brennstoffzelle (engl. <i>solid oxide fuel cell</i> )
SRM	Flächenwiderstands-Messung (engl. <i>sheet resistance measurement</i> )
SSC	kurze Seitenketten (engl. <i>short side chain</i> )
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
WUP	Aufwärbetriebsbedingungen (engl. <i>warm up conditions</i> )

---

---

<b>Abkürzung</b>	<b>Bezeichnung</b>
XRF	Röntgenfluoreszenz (engl. <i>X-ray fluorescence</i> )
YSZ	Yttrium-stabilisiertes Zirconiumdioxid

---



## Symbolverzeichnis

Symbol	Einheit	Bezeichnung
$a_x$	-	Aktivität
$Dv$	$\mu\text{m}$	volumengewichteter Partikeldurchmesser
$d$	$\mu\text{m}$	Schichtdicke
$E$	V	Elektrodenpotenzial
$E^0$	V	Standardpotenzial
$F$	$\text{C mol}^{-1}$	Faraday-Konstante
$H_0$	$\text{kJ kg}^{-1}$	Brennwert
$I$	A	elektrische Stromstärke
$i$	$\text{mA cm}^{-2}$	Stromdichte
$i_{\text{Lim}}$	$\text{mA cm}^{-2}$	Grenzstromdichte
$K$	-	Gleichgewichtskonstante
$p$	$\text{N cm}^{-2}$	Druck
$p_K$	$\text{N cm}^{-1}$	Liniendruck (Kalanderwalzen)
$Q_n$	$\text{L min}^{-1}$	Volumenstrom
$q_3$	$\mu\text{m}^{-1}$	Verteilungsdichte
$R$	$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	universelle Gaskonstante
$R_a$	$\mu\text{m}$	Oberflächenrauheit
$RH$	%	relative Feuchtigkeit
$R_{\text{MT}}$	$\text{s m}^{-1}$	Diffusionswiderstand (Massentransport)
$R_s$	$\Omega/\text{sq}$	Flächenwiderstand
$r$	mm	Radius
$s$	mm	Abstand
$T$	$^{\circ}\text{C}$	Temperatur
$T_g$	$^{\circ}\text{C}$	Glasübergangstemperatur
$t$	s	Zeit
$U$	V	elektrische Spannung
$v$	$\text{m min}^{-1}$	Geschwindigkeit
$W_{\text{el}}$	J	elektrische Arbeit

---

Symbol	Einheit	Bezeichnung
$\Delta G$	$\text{kJ mol}^{-1}$	freie Enthalpie
$\Delta H$	$\text{kJ mol}^{-1}$	Reaktionsenthalpie
$\Delta H^0$	$\text{kJ mol}^{-1}$	Standardreaktionsenthalpie
$\Delta S$	$\text{J K}^{-1}$	Reaktionsentropie
$\alpha$	$^\circ$	Kegelwinkel
$\dot{\gamma}$	$\text{s}^{-1}$	Schergeschwindigkeit
$\eta$	-	Wirkungsgrad
$\eta$	$\text{mPa s}$	Viskosität
$\sigma_{\text{haft}}$	$\text{N cm}^{-1}$	Haftzugfestigkeit (Abzugskraft pro Klebebandbreite)

---

## Danksagung

Ich möchte mich herzlich bei allen bedanken, die mich auf dem Weg zur Fertigstellung dieser Dissertation begleitet und unterstützt haben. Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater Prof. Dr. Konstantin Karaghiosoff für die wissenschaftliche Betreuung, das entgegengebrachte Vertrauen sowie die konstruktiven Impulse während der gesamten Promotionszeit. Ebenso möchte ich mich bei den Mitgliedern meiner Promotionskommission für ihre Zeit und die kritische Auseinandersetzung mit meiner Arbeit bedanken.

Mein weiterer Dank gilt Dr. Helmut Rauner und Dr. Matteo Scolari, die mir die Möglichkeit gegeben haben, meine Arbeit im Rahmen eines spannenden und praxisnahen Forschungsvorhabens bei der Mercedes-Benz AG durchzuführen. Ihnen sowie allen weiteren Kollegen vor Ort danke ich für die fachliche Unterstützung, den offenen Austausch und die stets hilfsbereite Begleitung im Projektalltag.

Ein großer Dank geht auch an meine Familie – für ihre beständige Rückendeckung, Geduld und Ermutigung in jeder Phase dieser Arbeit. Meinem Freund danke ich für seine unermüdliche Unterstützung, sein Verständnis und seine Motivation, die mir in herausfordernden Zeiten sehr geholfen haben.



## 1 Einleitung

Das Bundes-Klimaschutzgesetz stellt ein zentrales Instrument der deutschen Klimapolitik dar, um die nationalen sowie europäischen Klimaziele verbindlich zu erreichen. Es überführt die im Klimaschutzplan 2050 definierten klimaschutzpolitischen Grundsätze und Ziele der Bundesregierung in rechtlich bindende Vorgaben, um die langfristige Reduzierung der Treibhausgase sicherzustellen [1]. Die Grundlage hierfür bildet das Pariser Klimaabkommen der Vereinten Nationen, das fordert die Erderwärmung auf deutlich unter 2 °C zu begrenzen [2]. Ziel des Klimaschutzgesetzes ist es, die Treibhausgasemissionen bis 2030 um mindestens 65 % im Vergleich zu 1990 zu reduzieren und bis 2040 eine Minderung um mindestens 88 % zu erreichen. Deutschland strebt bis 2045 eine vollständige Treibhausgasneutralität an. Um diese Zielsetzungen zu erreichen, werden für verschiedene Wirtschaftssektoren jährliche Emissionsgrenzen festgelegt, die eine fortlaufende Reduktion ermöglichen [1]. Im allgemeinen Energiesektor als Hauptemittent von Treibhausgasen, wie z. B. Kohlenstoffdioxid (CO<sub>2</sub>), trägt der Verkehrsbereich mit etwa 20 % zu den klimaschädlichen Emissionen bei [3]. Zur Erreichung der Klimaziele muss der Verkehrssektor, zu dem u. a. Personenkraftwagen (Pkw), Busse und Lastkraftwagen (Lkw) zählen, einen erheblichen Beitrag zur Erreichung der nationalen Klimaschutzziele leisten und die Treibhausgasemissionen bis 2030 um 48 % im Vergleich zum Basisjahr 1990 reduzieren [1].

Neben der steten Weiterentwicklung und Verbesserung des konventionellen Verbrennungsmotors, wie etwa mit neuen Beschichtungstechnologien zur Reduzierung von Reibungsverlusten und Erhöhung der Effizienz [4], steht die Entwicklung von alternativen Antriebstechnologien als nachhaltige und emissionsfreie Variante zu bestehenden Konzepten im Fokus. Elektrofahrzeuge verursachen während des Betriebs keine direkten klimaschädlichen Emissionen. Der Elektromotor wird dabei mit Strom aus Akkumulatoren (Batterie-Elektrofahrzeug, engl. *battery electric vehicle*, BEV) oder aus Brennstoffzellen (Brennstoffzellen-Elektrofahrzeug, engl. *fuel cell electric vehicle*, FCEV) angetrieben. Durch die Nutzung erneuerbarer Energien zum Laden der Batterie bzw. zur Herstellung von grünem Wasserstoff für das FCEV bieten Elektrofahrzeuge die Möglichkeit, ihren CO<sub>2</sub>-Ausstoß zusätzlich zu reduzieren. Während die BEVs u. a. eine hohe Energieeffizienz aufweisen und es dafür aktuell eine besser ausgebaute Ladeinfrastruktur gibt, bieten Fahrzeuge mit Brennstoffzellenantrieb z. B. eine schnelle Betankung, ähnlich wie bei Fahrzeugen mit konventionellen Antrieben, und große Reichweiten [5]. Beide Technologien haben in Bezug auf die Edukte verschiedene Herausforderungen. Die Rohstoffabhängigkeit von Batterien und Brennstoffzellen unterscheidet sich durch die Art der benötigten Materialien und ihre geografische Verteilung. Batterien, insbesondere Lithium-Ionen-Batterien, sind besonders abhängig von Rohstoffen wie Lithium, Nickel und Cobalt, die global stark nachgefragt werden und ökologische sowie soziale Herausforderungen mit sich bringen. Brennstoffzellen hingegen sind abhängig von seltenen, aber weniger umweltkritischen und bereits effizient recycelbaren Rohstoffen wie z. B. Platin [6].

Das erste Fahrzeug mit Brennstoffzellenantrieb wurde im Jahr 1966 von General Motors entwickelt und demonstrierte das Potenzial von Brennstoffzellen als Antriebstechnologie.

Die alkalische Brennstoffzelle (engl. *alkaline fuel cell*, AFC), mit denen der Kleinbus angetrieben wurde, benötigt Wasserstoff und Sauerstoff als Energiequelle [7]. Die Technologie war zu dieser Zeit noch nicht ausreichend für eine breite Anwendung entwickelt, da das System zu groß, zu teuer und nicht praktikabel für den Alltag war [8]. Mit der Entwicklung der Protonenaustauschmembran-Brennstoffzelle (engl. *proton exchange membrane fuel cell*, PEMFC) wurde der Einsatz der Brennstoffzellentechnologie im Automobilbereich entscheidend vorangetrieben. Die Daimler-Benz AG stellte 1994 mit dem Fahrzeug NECAR 1 (neues elektrisches Fahrzeug, engl. *new electric car*) erstmals die Umsetzbarkeit eines Brennstoffzellenantriebs auf Basis der PEMFC-Technologie vor [9]. Im Vergleich zu früheren Technologien, wie die AFC, zeichnet sich die PEMFC durch eine höhere Leistungsdichte aus, wodurch sie kompakter gebaut werden kann und effizienter arbeitet. Zudem ist sie robuster im alltäglichen Betrieb, da sie weniger empfindlich auf Verunreinigungen, wie z. B. CO<sub>2</sub>, reagiert. Ein weiterer Vorteil ist die schnelle Reaktionsfähigkeit der Zelle, die eine unmittelbare Anpassung an wechselnde Leistungsanforderungen ermöglicht. Die PEMFC wird mit Luft aus der Atmosphäre betrieben. Dies macht die Anwendung praktischer und kostengünstiger, da kein reiner Sauerstoff benötigt wird [10, 11]. Viele Automobilhersteller forschen aktuell intensiv an Brennstoffzellensystemen auf Basis der PEMFC-Technologie und haben bereits Pkws sowie leichte und schwere Nutzfahrzeuge mit dieser Antriebslösung auf den Markt gebracht [12].

Für eine erfolgreiche Kommerzialisierung und Implementierung von Brennstoffzellen im Verkehrsbereich sind die Erreichung anspruchsvoller Leistungsziele, eine kosteneffiziente Großserienproduktion sowie langlebige und fehlertolerante Brennstoffzellensysteme unabdingbar [13]. Dies erfordert eine stetige Forschung und Entwicklung in unterschiedlichen Disziplinen wie der Materialwissenschaft, dem Zelldesign und der Produktionsprozesse sowie der Wasserstoffproduktion und der Infrastruktur [12]. Somit wird nicht nur eine wettbewerbsfähige Positionierung gegenüber konventionellen Antriebssystemen gewährleistet, sondern auch eine nachhaltige und langfristige Nutzung ermöglicht.

## 2 Stand von Wissenschaft und Technik

### 2.1 Grundlagen der Brennstoffzelle

Brennstoffzellen (BZ) sind Energiewandler und erzeugen mittels chemischer Reaktion aus einem Brennstoff und einem Oxidationsmittel elektrische Energie. Dieses Prinzip wurde bereits 1838 vom deutschen Physiker und Chemiker Christian F. Schönbein entdeckt. Schönbein umspülte zwei in Salzsäure getauchte Platindrähte mit Wasserstoff bzw. Sauerstoff und konnte eine elektrische Spannung zwischen den Drähten feststellen [14]. Basierend auf diesen Erkenntnissen entwickelte der Wissenschaftler Sir William R. Grove kurze Zeit später eine neuartige galvanische Gasbatterie, die als erste Brennstoffzelle gilt [15, 16].

Wie Batterien und Akkumulatoren sind Brennstoffzellen galvanische Zellen. Bei allen drei Spannungsquellen werden eine Anode, eine Kathode sowie ein Elektrolyt benötigt. Dieser ist für Ionen durchlässig, wirkt Elektronen gegenüber jedoch wie ein Isolator. Weiterhin trennt der Elektrolyt den Anoden- vom Kathodenraum gasdicht ab, um eine Vermischung der Reaktionsgase zu verhindern. Während eine Batterie als Primärzelle nur einmalig die chemisch gespeicherte Energie abgibt und ein Akkumulator als Sekundärzelle nach Entladung durch Reaktionsumkehr erneut geladen werden kann, gilt die Brennstoffzelle als tertiäre galvanische Zelle. Sie kann ohne externe Aufladung Energie abgeben. Der Unterschied liegt darin, dass der chemische Energieträger nicht in der Zelle vorhanden ist, sondern kontinuierlich von außen zugeführt wird. Der Betrieb ist zeitlich unbegrenzt möglich, solange die externe Versorgung gewährleistet ist und die Zelle nicht aufgrund von Degradationserscheinungen ausfällt [17].

Die Brennstoffzellen-Technologie wurde in den darauffolgenden Jahrzehnten von verschiedenen Wissenschaftlern weiter erforscht und unterschiedliche Arten von Brennstoffzellensystemen entwickelt. Die Benennung erfolgt meist mit der Elektrolytbezeichnung. Je nach Betriebstemperatur werden die Brennstoffzellen zusätzlich in Nieder-, Mittel-, und Hochtemperaturbrennstoffzellen eingeteilt [18]. Durch unterschiedliche Arbeitstemperaturen, Elektrolyte, Brennstoffe und Bauformen der Systeme ergeben sich vielfältige Anwendungsfelder. Die Festoxid-Brennstoffzelle (engl. *solid oxide fuel cell*, SOFC) ist eine Hochtemperaturbrennstoffzelle mit keramischem Elektrolyten und einer Betriebstemperatur von 800 °C – 1000 °C [8]. Dies ermöglicht den Verzicht auf Edelmetalle und den Einsatz kostengünstigerer Materialien, ohne große Einbußen bei der Leistung und dem elektrischen Wirkungsgrad aufzuweisen. Als Brennstoffe können Wasserstoff oder Kohlenwasserstoffe, wie Methan, Erdgas oder Propangas, verwendet werden, aus denen direkt in der Zelle mittels interner Reformierung Wasserstoff erzeugt wird. Die Schmelzkarbonat-Brennstoffzelle (engl. *molten carbonate fuel cell*, MCFC) zählt zu den Mitteltemperaturbrennstoffzellen und arbeitet bei Temperaturen bis zu 650 °C mit edelmetallfreien Nickel- bzw. Nickeloxid-Materialien als Anode bzw. Kathode [19]. Aufgrund der hohen Betriebstemperaturen erfordern die Mittel- und Hochtemperaturbrennstoffzellen eine längere Aufheizzeit und werden überwiegend zur stationären Energieerzeugung eingesetzt. Für mobile Systeme werden bevorzugt Niedertemperaturbrennstoffzellen genutzt. Die AFC verwendet einen alkalischen Elektrolyten und

bietet eine hohe Effizienz. Sie wird hauptsächlich in Raumfahrtanwendungen eingesetzt, da sie sehr empfindlich auf  $\text{CO}_2$  reagiert und die Leistungsfähigkeit in terrestrischen Anwendungen somit erheblich reduziert wird. Durch eine kompakte Größe und gut transportierbares Methanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) als Brennstoff ist die Direktmethanol-Brennstoffzelle (engl. *direct methanol fuel cell*, DMFC) geeignet für tragbare Anwendungen, wie Ladegeräte für Laptops oder Smartphones. Die geringe Effizienz schränkt jedoch die Nutzung z. B. in Pkws ein [8]. Für Fahrzeuganwendungen hat sich die PEMFC mit einer Betriebstemperatur von etwa  $80^\circ\text{C}$  als Standard etabliert. Sie besitzt eine hohe Leistungsdichte, ein schnelles Ansprechverhalten im Fahrzeug und eine kompakte Bauweise. Ein weiterer Vorteil der PEMFC gegenüber anderen Brennstoffzellensystemen ist die Einsatzmöglichkeit von Luft anstelle von reinem Sauerstoff als Oxidationsmittel [9]. In Tabelle 2.1 sind verschiedene Brennstoffzellentypen und ihre wichtigsten Betriebseigenschaften aufgeführt.

Tabelle 2.1: Übersicht unterschiedlicher Brennstoffzellentypen [8].

Typ	Elektrolyt	Betriebs- temperatur	Brenngas	elektr. Wir- kungsgrad
AFC Alkalische BZ	30 % KOH	$20^\circ\text{C} - 90^\circ\text{C}$	$\text{H}_2$	60 % - 70 %
DMFC Direktmethanol- BZ	protonenleit. Membran	$60^\circ\text{C} - 130^\circ\text{C}$	$\text{CH}_3\text{OH}/$ $\text{H}_2\text{O}$ Gemisch	20 % - 30 %
PEMFC Protonenaustausch- membran-BZ	protonenleit. Membran	$60^\circ\text{C} - 100^\circ\text{C}$	$\text{H}_2$	50 % - 68 %
PAFC Phosphorsäure- BZ	95 % $\text{H}_3\text{PO}_4$ in PTFE-Struktur	$160^\circ\text{C} - 220^\circ\text{C}$	$\text{CH}_4, \text{H}_2$	40 % - 80 %
MCFC Schmelzcarbonat- BZ	$\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$	$620^\circ\text{C} - 650^\circ\text{C}$	$\text{H}_2$	50 % - 65 %
SOFC Festoxid-BZ	Keramik (YSZ)	$800^\circ\text{C} - 1000^\circ\text{C}$	$\text{H}_2, \text{CH}_4$ $\text{CH}_3\text{OH}$	55 % - 65 %

Die PEMFC ist durch die Möglichkeit zur modularen Bauweise besonders gut skalierbar und daher im automobilen Sektor sowohl für Pkw als auch für Busse und Lkw geeignet [20]. Prototypen wurden auch bereits in Schiffen [21–23] und Flugzeugen [24–26] erfolgreich getestet. Durch die direkte Erzeugung des elektrischen Stroms aus chemischer Energie sind Brennstoffzellen teilweise effizienter als Verbrennungskraftmaschinen [27]. Beim Einsatz von Wasserstoff als Brenngas entsteht zudem keine unerwünschte Partikelemission, sondern neben der elektrischen Energie nur Wasser und thermische Energie. Die Nutzung der Brennstoffzelle ermöglicht somit in vielen Anwendungsfeldern eine deutliche Reduzierung von Abgas- und Geräuschemissionen und die Einhaltung der Umweltgesetzgebung. Im Rahmen dieser Arbeit wird die PEM-Brennstoffzelle im Detail untersucht, weshalb in den folgenden Kapiteln unter dem Begriff Brennstoffzelle stets eine PEMFC zu verstehen ist.

## 2.2 Aufbau einer Protonenaustauschmembran-Brennstoffzelle

In der PEMFC kommt als Elektrolyt eine Protonenaustauschmembran (engl. *proton exchange membrane*, PEM) zum Einsatz. Da eine PEMFC-Zelle nur eine Spannung von etwa 1 V erzeugt, wird zur Verwendung als elektrischer Antrieb ein Brennstoffzellenstack benötigt, um höhere Spannungen zu erzielen [28]. Ein Brennstoffzellenstack besteht aus einer Vielzahl von in Reihe geschalteter Einzelzellen.

Das Kernelement der Brennstoffzelle bildet die katalysatorbeschichtete Membran (engl. *catalyst coated membrane*, CCM) und umfasst Anode, Membran und Kathode (Abb. 2.1). In dieser Einheit finden die elektrochemischen Vorgänge zur Energieerzeugung statt.

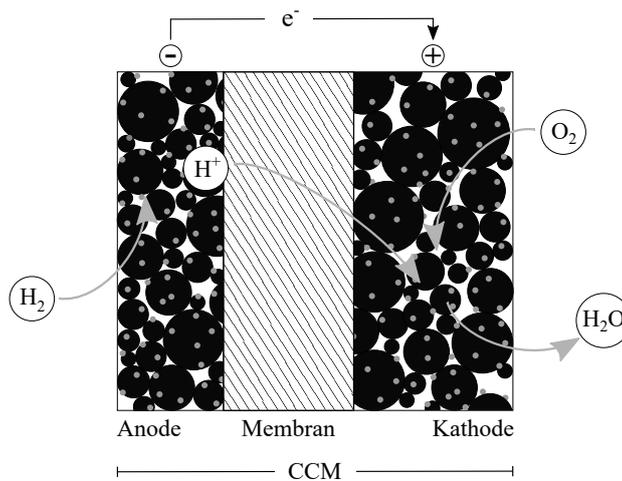
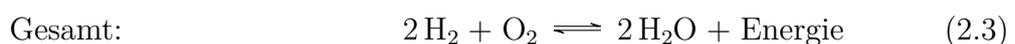
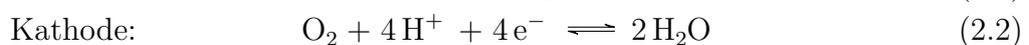
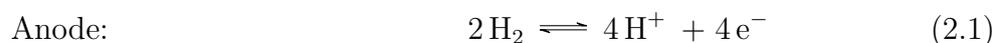


Abb. 2.1: Schematischer Aufbau einer CCM mit Transport der Reaktionsgase ( $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ), der Ladungsträger ( $\text{H}^+$ ,  $\text{e}^-$ ) und des Reaktionsprodukts ( $\text{H}_2\text{O}$ ), in Anlehnung an [8].

Die beiden Elektroden bestehen aus einer Katalysatorschicht (engl. *catalyst layer*, CL) und bilden mit der PEM eine fest verbundene Einheit. In der PEMFC werden als Reaktionsgase Wasserstoff ( $\text{H}_2$ ) bzw. Sauerstoff ( $\text{O}_2$ ) auf der Anoden- bzw. Kathodenseite zugeführt. Der Wasserstoff wird am Katalysatormaterial oxidiert (Gl. 2.1). Während die Protonen ( $\text{H}^+$ ) direkt den Elektrolyten in Richtung Kathodenseite passieren können, werden die Elektronen ( $\text{e}^-$ ) zu einem externen Verbraucher geführt, bevor sie ebenfalls auf die Kathodenseite gelangen. An der Kathode erfolgt die Reduktion des Sauerstoffs (Gl. 2.2). Durch Rekombination des Sauerstoffs mit den Elektronen und den durch die Membran diffundierten Protonen entsteht als Reaktionsprodukt Wasser  $\text{H}_2\text{O}$ . Die elektrochemischen Vorgänge werden zusammengefasst mit der Redoxgleichung 2.3 beschrieben. Die bei der exothermen Reaktion entstehende Abwärme kann dabei z. B. für die Befeuchtung der Reaktionsgase oder zum Heizen des Fahrzeuginnenraumes genutzt werden [29].



Läuft die Gesamtreaktion in die andere Richtung ab, entsteht die Elektrolyse-reaktion zur Wasserstoffsynthese. Auch wenn Wasserstoff in gebundener Form in der Natur weit verbreitet ist, kommt er elementar nicht vor, sodass er für das Betreiben einer Brennstoffzelle stets erzeugt werden muss [17]. Für eine umweltfreundliche Energieerzeugung erfolgt die Wasserstoffgewinnung nach dem *Power-to-Gas*-Konzept durch die Wasserelektrolyse mit Hilfe regenerativer Energiequellen [30].

Die CCM ist nur wenige Mikrometer dick, weshalb sie zur mechanischen Stabilisierung und zur vereinfachten Handhabung während der Fertigung der Membran-Elektrodeneinheit (engl. *membrane electrode assembly*, MEA) mit einer Polymerfolie als Rahmen (engl. *frame*) versehen wird [11]. Die Folie ist einseitig mit einem thermisch aktivierbarem Klebefilm beschichtet. Zudem wirkt das hierfür meist eingesetzte Polyethylennaphthalat (PEN) als elektrischer Isolator zwischen den Bipolarplatten (engl. *bipolar plate*, BIP). Zusammen mit beidseitig aufliegenden Gasdiffusionslagen (engl. *gas diffusion layer*, GDL) wird eine MEA gebildet. Auf beiden Seiten folgt eine BIP und leitet u. a. die an der Anode erzeugten Elektronen nach außen ab und führt sie auf der Kathodenseite wieder zu [31]. Diese Einheit ergibt zusammen eine funktionsfähige Einzelzelle (Abb. 2.2). Für einen Brennstoffzellenstack können nahezu beliebig viele Einzelzellen gestapelt und in Reihe geschaltet werden, um für jeden individuellen Anwendungsfall die benötigte Zellspannung zu erzielen.

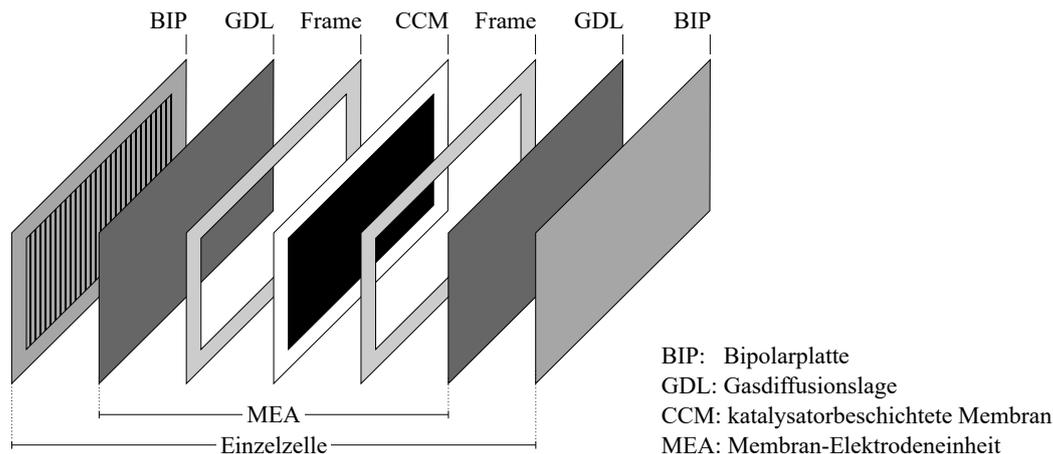


Abb. 2.2: Komponenten einer Einzelzelle bestehend aus einer MEA (CCM, Frame, GDL) und BIP, in Anlehnung an [31].

### 2.2.1 Protonenaustauschmembran

Die PEM dient als Separator für die Reaktionsgase Wasserstoff und Sauerstoff. Sie transportiert die auf der Anode entstehenden Protonen zur Kathode und wird daher auch *Proton Exchange Membrane* (engl.) genannt [8]. Da die Membran elektrisch isolierend ist, werden die ebenfalls auf der Anode gebildeten Elektronen über Stromabnehmer und einen externen Verbraucher auf die Kathodenseite geleitet. Damit keine Zersetzungsreaktion einsetzt, die zu einer Katalysatorvergiftung führen würde, muss die PEM eine hohe chemische und thermische Stabilität aufweisen [32]. Als Rohmaterial werden spezielle Polymere aus der Gruppe der Ionomere eingesetzt, die mittels Ionenaustauschmechanismus Protonen transportieren können [33]. Diese Copolymere bestehen aus einer hydrophoben Polytetrafluoroethylen-Hauptkette (PTFE) und perfluorierten Alkylresten als Seitenketten [34]. Fluor-Kohlenstoffbindungen weisen eine hohe Bindungsdissoziationsenergie

auf, wodurch die PEM ihre chemische Stabilität erhält und eine gute thermische und mechanische Beständigkeit zeigt [17, 31]. Die erste Verbindung dieser Polymerklasse war das in den 1960er Jahren entwickelte Nafion<sup>®</sup> der Firma DuPont [35]. In den Folgejahren entwickelten weitere Hersteller unterschiedliche Perfluorsulfonsäure (engl. *perfluorosulfonic acid*, PFSA) Derivate der Ursprungsverbindung durch Verkürzung der Seitenkette bei gleichbleibender Hauptkette [36–38]. Mit dem Äquivalenzgewicht (engl. *equivalent weight*, EW) wird das Verhältnis von PTFE-Grundgerüst zu protonierter Seitenkette beschrieben. Wird die Anzahl der CF<sub>2</sub>-Monomereinheiten des Grundgerüsts variiert, können unterschiedliche EWs aus der gleichen Ausgangsverbindung synthetisiert werden. Je nach Länge der funktionalen Seitenketten erfolgt eine Klassifizierung in langkettige (engl. *long side chain*, LSC) oder kurz-kettige (engl. *short side chain*, SSC) Ionomere [39]. Abbildung 2.3 zeigt zwei kommerziell erhältliche Ionomere mit einer langen (Nafion<sup>®</sup>) und einer kurzen (Aquivion<sup>®</sup>) Seitenkette.

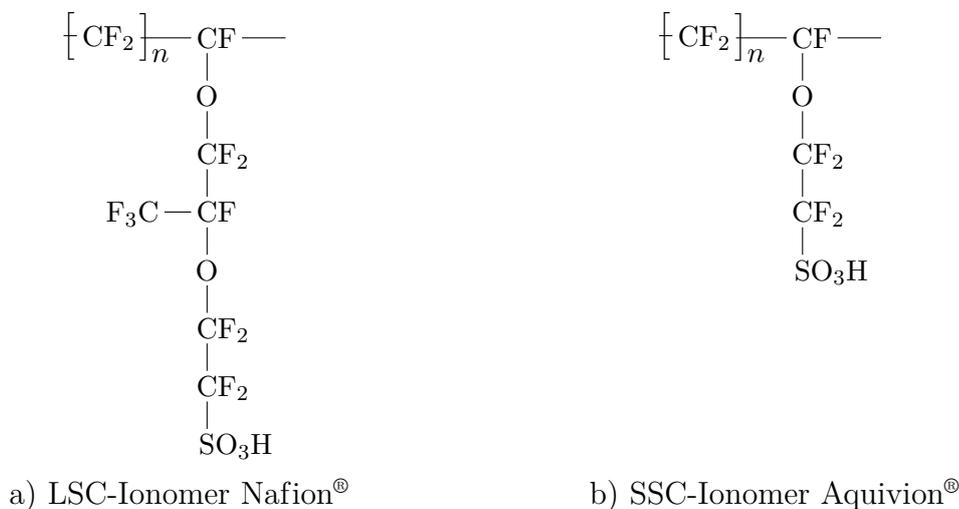


Abb. 2.3: Strukturformeln von perfluorsulfonierten Ionomeren: a) Nafion<sup>®</sup> (mit langen Seitenketten, LSC), b) Aquivion<sup>®</sup> (mit kurzen Seitenketten, SSC) [35].

Das hydrophobe und chemisch sehr widerstandsfähige PTFE-Grundgerüst unterstützt den Abtransport des Produktwassers. Die Protonenleitung erfolgt über die an den PFSA-Seitenketten terminierten hydrophilen Sulfonsäuregruppen (–SO<sub>3</sub>H). Im befeuchteten Zustand kann aufgrund der hohen Polarisierung das Wasserstoffion der funktionellen Gruppe leicht abstrahiert werden und somit als Ladungsträger dienen. Die Protonenleitfähigkeit steigt mit zunehmendem Wassergehalt. Antrieb für den Ladungstransport durch die PEM ist ein Konzentrationsgradient zwischen der Anode und der Kathode. Während dem Betrieb der Brennstoffzelle entsteht auf der Kathodenseite Wasser, das in der Regel für die notwendige Befeuchtung der Membran ausreicht [31, 32].

Die Länge der Seitenketten bestimmt maßgeblich die Eigenschaften des Ionomers. Verbindungen mit kürzeren Seitenketten haben eine höhere mechanische Festigkeit, eine höhere Glasübergangstemperatur  $T_g$  und eine geringere Kristallinität als LSC-Ionomere. Gleichzeitig weisen SSC-Verbindungen aufgrund der höheren Konzentration an funktionellen Gruppen bezogen auf ihr Molgewicht eine höhere Protonenleitfähigkeit und eine geringere maximale Wasseraufnahme auf [40–42]. Bei Betriebstemperaturen unter 90 °C und einer hohen Befeuchtung können mit einem langkettigen Ionomer eine gute Protonenleitfähigkeit und somit hohe Spannungswerte der MEA erzielt werden. Unter kritischeren Bedingungen mit geringer Befeuchtung, hohen Temperaturen und dynamischen Fahrzyklen führen SSC-CCMs allerdings zu besseren Ergebnissen als

Vergleichsproben mit einer LSC-Membran [43, 44].

Ionomere sind in flüssiger oder fester Form einsetzbar. Aus den Polymerverbindungen hergestellte Folien können ohne weitere Vorbehandlung als PEM zwischen Anode und Kathode eingebracht werden. Als wässrige Dispersion erfolgt die Anwendung innerhalb der Elektroden, in denen Ionomere ebenfalls ein wichtiger Bestandteil sind.

## 2.2.2 Elektrode

Der in Gleichung 2.3 beschriebene Redoxvorgang findet innerhalb der CCM an den Elektroden statt. Die Anode und die Kathode einer PEMFC bestehen in der Regel aus einem Kohlenstoffträgermaterial, auf dem katalytisch aktive Nanopartikel abgeschieden werden, sowie einem protonenleitfähigen Polymer [8]. Als Katalysatormaterial werden häufig Platin oder Platin-Legierungen eingesetzt. Das Edelmetall bildet die Reaktionsfläche für die Wasserstoffoxidation bzw. Sauerstoffreduktion [11, 31]. Legierungen können Leistungseinbußen aufgrund von Katalysatorvergiftungen reduzieren und die langsame Kinetik der Sauerstoffreduktion verbessern. Durch eine Erhöhung der Reaktionskinetik der Redoxvorgänge werden geringere Mengen an Platin benötigt, wodurch erhebliche Kostensenkungen bei der Herstellung der Brennstoffzelle möglich sind [45, 46]. Ein weiteres Einsparpotenzial bietet die gezielte Optimierung der Katalysatorausnutzung zur Erhöhung der Effizienz und eine damit verbundene mögliche Reduzierung der Edelmetallbeladung [47, 48]. Als Ziel sollen in einem Pkw mit Brennstoffzellentechnologie maximal so viel Platingruppenmetalle eingesetzt werden, wie im Abgasreinigungssystem von bisherigen Verbrennungsmotoren notwendig sind, um einen wettbewerbsfähigen Übergang zu dieser Technologie zu unterstützen [49].

Für die Protonenleitfähigkeit der Elektrode und als Bindemittel zwischen den einzelnen Partikeln wird ein Ionomer beigemischt. Wie für die PEM (Kapitel 2.2.1) werden sulfonierte Polytetrafluorethylene verwendet. In Elektroden erfolgt der Einsatz von Ionomeren als Dispersion. Die Polymerlösung kann dabei auf wässriger Basis oder aus einer Kombination von Alkoholen und Wasser bestehen. Anforderungen an das einzusetzende Polymer sind eine gute Katalysatorbedeckung, die Ionenleitfähigkeit, das Wasserrückhaltevermögen sowie die Quell- und Auflösungsbeständigkeit [50]. Über die Temperatur, Lösungsmittelzusammensetzung und Dispergierart können Partikelgröße, Konzentration und Viskosität des Polymers beeinflusst werden [51]. Eine optimierte Ionomerstruktur durch ein geeignetes Dispersionsmedium kann auch die Lebensdauer der PEMFC verbessern [52].

Als Elektronenleiter innerhalb der Elektrode sowie als Trägermaterial für den Katalysator werden Rußpartikel verwendet. Alternativ können auch Kohlenstoffnanoröhren [53, 54] oder Graphen eingesetzt werden [55, 56]. Bei der Auswahl des Rußes gilt es neben der Morphologie, Partikel- und Agglomeratgröße auch die Porosität und die Oberflächenchemie zu beachten [57–59]. Die Vorteile poröser Kohlenstoffmaterialien sind ihre gute Leitfähigkeit und große Oberfläche, sodass sie typischerweise in elektrochemischen Energieumwandlungs- und Speicheranwendungen wie Solarzellen, Kondensatoren, Batterien und Brennstoffzellen eingesetzt werden [60]. Die Partikelgröße hat große Auswirkung auf die Agglomerationsneigung und die Elektrodenporosität. Kleine Partikel tendieren wesentlich stärker zur Agglomeration als große Partikel. Die ausgebildete Porenstruktur weist unterschiedliche Porengrößen auf, die als Mikro-, Meso- und Makroporen klassifiziert werden [61, 62].

Abbildung 2.4 zeigt schematisch den Aufbau des Kohlenstoffträgermaterials. Kristalline

Kohlenstoffnanopartikel lagern sich zu Primärpartikeln zusammen. Die darin liegenden Mikroporen besitzen eine Größe von  $< 2$  nm. Aus den Primärpartikeln bilden sich Agglomerate mit Mesoporen, auch primäre Poren genannt, mit einem Durchmesser von etwa 2 nm – 20 nm. Während der Katalysatorherstellung erfolgt die Abscheidung von Platinkristalliten auf Agglomeraten des Trägermaterials. Bei der Zusammenlagerung einiger Agglomerate entstehen Aggregate mit darin ausgebildeten Makroporen (sekundäre Poren  $> 20$  nm).

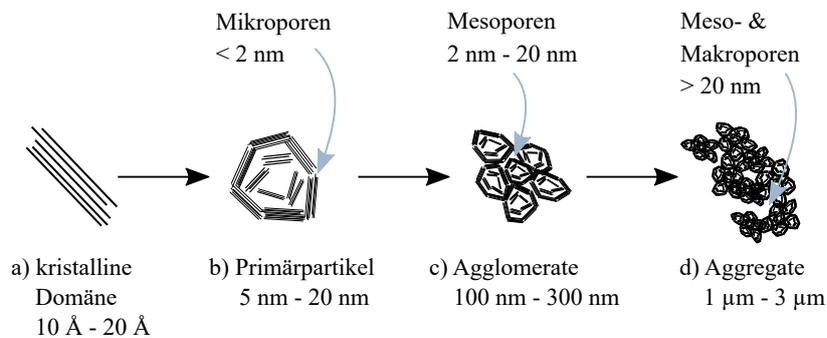


Abb. 2.4: Schematische Darstellung der Mikrostruktur des Kohlenstoffträgermaterials: a) kristalline Domäne, b) primäre Kohlenstoffpartikel, c) Agglomerate, d) Aggregate. Repräsentative Mikro-, Meso- und Makroporen sind mit Pfeilen gekennzeichnet, in Anlehnung an [62].

Die Porosität der Elektroden hat einen großen Einfluss auf die Spannung einer Brennstoffzelle [63–65]. Primäre Poren entstehen innerhalb der Agglomerate und dienen meist als Reaktionsvolumen, während als sekundäre Poren die Porenräume zwischen den Agglomeraten bezeichnet werden und überwiegend die Hauptgaskanäle bilden [66]. Eine maximale Zellspannung setzt eine konstante Versorgung der katalytisch aktiven Zentren mit den Edukten voraus. Das auf der Kathode gebildete Wasser soll effizient abgeführt werden, damit die Zelle nicht mit flüssigem Wasser geflutet wird und die größeren Sauerstoffmoleküle weiterhin ungehindert zu den reaktiven Zentren diffundieren können [8]. Niedrige Betriebstemperaturen und eine hohe Luftfeuchtigkeit führen zu einer Ansammlung von flüssigem Wasser in den Poren des Elektrodenmaterials, das die Versorgung mit den Reaktionsgasen erheblich erschweren oder blockieren kann [31]. Um den Massentransport in beide Richtungen zu gewährleisten, ist eine ausreichend große Porenstruktur innerhalb der Anode und der Kathode für einen ungehinderten Wasseraustrag aus der Elektrode erforderlich. Neben der Gewährleistung einer ausreichenden Diffusion der Edukte in die Elektrode hat die Mikrostruktur auch großen Einfluss auf die Wassersorption und Rückhalteeigenschaften der CL. Die Eigenschaft zur Wasseraufnahme hängt von der Partikelgrößenverteilung (PGV) des eingesetzten Kohlenstoffs und der Ionomermenge ab. Je größer der Anteil an Mesoporen ist, desto ausgeprägter ist die Kapillarkondensation von Wasser in diesen Poren und damit die Wasseraufnahme in der Katalysatorschicht [67].

Die Zusammensetzung und Mikrostruktur der Elektroden entstehen vor allem durch die gewählten Rohstoffe [62, 68, 69], die Rezeptur [62] und den Herstellungsprozess [70, 71]. Durch den Mischprozess der Katalysatordispersion werden die Aggregate zerkleinert und in Agglomerate aufgebrochen. Haupteinflussfaktor des Porendurchmessers ist die Größe der Kohlenstoffagglomerate. Je größer die Agglomerate sind, desto höher ist das resultierende Volumen von Hohlraumanteilen. Porenbildner, wie Ammonium- oder Lithiumcarbonat, die beim Heißpressen  $\text{CO}_2$  freisetzen, steigern die Porosität [8, 63, 72].

Auch die Trocknungstemperatur der beschichteten Katalysatordispersion beeinflusst laut Park et al. (2007) die Porengröße. In ihrem Versuchsaufbau konnten sie durch eine erhöhte Temperatur während der Elektrodentrocknung eine größere Porosität in den Elektroden erzeugen und die Zellspannung um 30 % steigern [73].

Je nach Dicke der Ionenschicht resultieren Unterschiede im Gastransport und im Wassermanagement. Das Ionomer umhüllt die Kohlenstoffagglomerate und reduziert somit das Porenvolumen. Bei einem hohen Ionergehalt können kleinere Poren durch das Polymer zugesetzt und für den Massentransport blockiert werden [62]. Eine hohe Befeuchtung in der Zelle führt zu einem Quellen des Ionomers, da es zur elektrostatischen Abstoßung der funktionellen Gruppen kommt. Der Anstieg der Ionenschichtdicke minimiert zusätzlich die Diffusionswege. Die Rezeptur ist daher so zu wählen, dass eine ausreichende Ionomermenge zur Gewährleistung eines effizienten Protonentransports vorliegt und eine Mikrostruktur mit genügend freien Poren für einen optimalen Gastransport erzeugt wird [62]. Eine sehr große Porosität verbessert den Massentransport, mindert jedoch die Stabilität der Elektrodenschicht. Degradationseffekte am Kohlenstoffträgermaterial (s. Abschn. 2.6) können dadurch deutlich früher zu Beeinträchtigungen der Zelle führen.

Der Wasserstoff bzw. Sauerstoff muss innerhalb der Elektroden an die 3-Phasen-Grenze gelangen, da dort die Redoxreaktion abläuft. Damit wird der Bereich bezeichnet, an dem Kohlenstoffträgermaterial, Katalysatorpartikel und Ionomer miteinander in Kontakt stehen [8]. In Abbildung 2.5 sind die 3-Phasen-Grenze und die darin ablaufenden Reaktionen für beide Elektroden schematisch dargestellt: Die kontinuierlich zugeführten Reaktionsgase diffundieren in die Elektroden. Auf der Anodenseite erfolgt die Wasserstoffoxidiationsreaktion (engl. *hydrogen oxidation reaction*, HOR). Das Wasserstoffmolekül wird an der Oberfläche der Platinpartikel adsorbiert und in zwei Wasserstoffatome  $H_{ads}$  dissoziiert. Der adsorbierte Wasserstoff wird an dem Katalysatorpartikel unter Abgabe von Elektronen in Protonen umgewandelt. Aufgrund der Präsenz aller drei Komponenten ist der Stromkreis durch das Kohlenstoffmaterial über einen externen Verbraucher geschlossen und mittels Ionomer eine durchgängige Protonenleitung von der Anoden- auf die Kathodenseite gewährleistet [31].

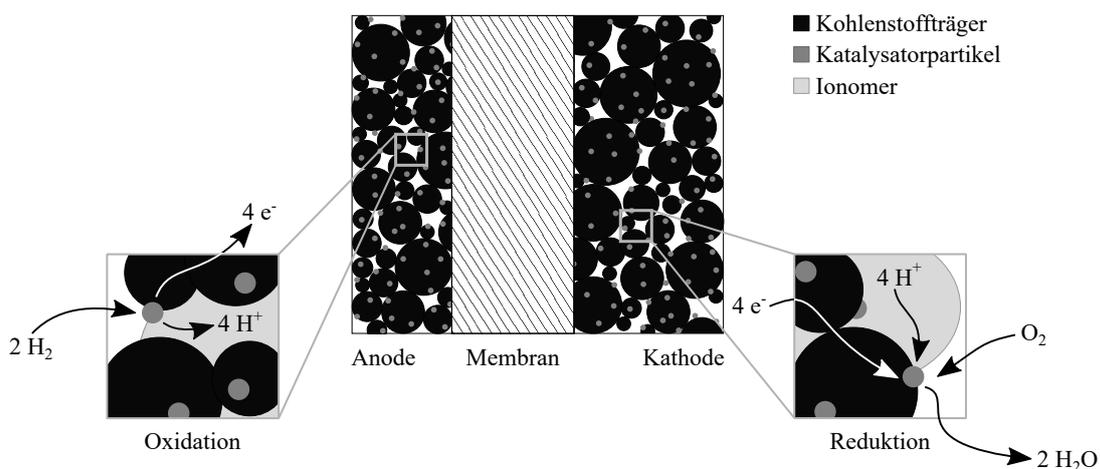


Abb. 2.5: Redoxvorgänge an der 3-Phasen-Grenze an der Anode (Wasserstoffoxidation) und der Kathode (Sauerstoffreduktion), in Anlehnung an [74].

Auf der Kathode findet die Sauerstoffreduktionsreaktion (engl. *oxygen reduction reaction*, ORR) statt. Nach der dissoziativen Adsorption der Sauerstoffmoleküle an der

Katalysatoroberfläche werden die adsorbierten Sauerstoffatome  $O_{ads}$  mit Hilfe der durch den äußeren Stromkreis von der Anode kommenden Elektronen reduziert und reagieren mit den durch die Membran diffundierten Protonen zu Wasser [8, 31]. Das Ionomer darf keine geschlossene Schicht um das Kohlenstoffmaterial mit den Katalysatorpartikeln ausbilden, damit eine ungehinderte Diffusion der gasförmigen Edukte hin zu den Katalysatorpartikeln gewährleistet wird [8].

Für die Redoxvorgänge innerhalb der MEA sind besonders die Makroporen relevant. Uchida et al. (1995) zeigten, dass Mesoporen nicht mit einem Polymerelektrolyt bedeckt werden und Katalysatorpartikel innerhalb der Agglomerate nicht als Reaktionsfläche genutzt werden können. Die Ionomerlösung gelangte in ihrem Versuchsaufbau während des Dispergiervorgangs nur in die Makroporen, sodass nur dort eine durchgehende Protonenleitfähigkeit und die Ausbildung katalytisch aktiver Zentren gewährleistet werden konnte [69]. Song et al. (2006) erhöhten die Katalysatorausnutzung durch Erhitzen der Katalysatordispersion in einem Autoklaven auf 200 °C und anschließendes Quentschen. Dadurch gelangte das Ionomer effektiver in die Poren und erreichte eine homogenere Verteilung auf der Platin-Kohlenstoff-Oberfläche als bei der Herstellung mittels Kugelmühle. Die daraus gefertigten Zellen zeigten eine höhere Leistung sowie eine Verbesserung der Katalysatorausnutzung und Gasdiffusion im Vergleich zu Zellen ohne den Temperaturschritt [47].

Da eine Elektrode mit einer hohen Platinbeladung mehr katalytisch aktive Bereiche für mögliche 3-Phasen-Grenzen aufweist, korreliert die auf den Elektroden eingesetzte Katalysatormenge mit der maximalen Spannung einer PEMFC. Die Oxidation kleiner Wasserstoffmoleküle läuft wesentlich schneller ab als die Sauerstoffreduktion. Aufgrund der unterschiedlichen Reaktionskinetik und der Diffusionsunterschiede von Wasserstoff und Sauerstoff innerhalb einer Elektrodenschicht ist auf der Anode eine geringere Platinbeladung von nur  $0,05 \text{ mg cm}^{-2}$  ausreichend, während auf der Kathode etwa die vierfache Menge an Platin benötigt wird. Zusätzlich kann die Kathodenreaktion zu einer schnelleren Degradation des Katalysators führen, weshalb eine höhere Platinbeladung erforderlich ist, um die Lebensdauer der Brennstoffzelle zu gewährleisten [8]. Während des Beschichtens wird die Beladung als flächenspezifische Größe über die Beschichtungsdicke (Nassschichtdicke) eingestellt. Die Verwendung einer beliebig dicken Kathode wird jedoch durch zunehmende Massentransportwiderstände aufgrund längerer Diffusionswege der Reaktionsgase limitiert. Der mit dem erhöhten Platinverbrauch verbundene Kostenfaktor ist ebenfalls ein Grund, die Dicke der Kathode nicht beliebig zu erhöhen [31].

Der Wassergehalt innerhalb der Zelle muss für eine optimale Protonenleitfähigkeit des Elektrolyten in der Membran und in den Elektroden ausgeglichen sein. Unter idealen Betriebsbedingungen reicht das auf der Kathode entstehende Produktwasser für die Befeuchtung beider Elektroden aus, da es durch die wenige Mikrometer dicke Membran auf die Anodenseite diffundiert und zur Befeuchtung der Anode beiträgt [31]. Der mit dem Protonenfluss von der Wasserstoff- auf die Sauerstoffseite verbundene elektroosmotische Wassertransport führt jedoch zu einer Verringerung des Wassergehalts auf der anodischen Seite. Jedes Proton transportiert in seiner Hydrathülle bis zu drei Wassermoleküle auf die Kathode. Aufgrund dieses Vorgangs wird im Elektrolyt ein Verteilungsgradient gebildet [75]. Ist die Rückdiffusion des Produktwassers nicht ausreichend, trocknet die Zelle auf der Anodenseite aus [8]. Trockene und heiße Betriebsbedingungen erschweren den Wasserausgleich zusätzlich, weshalb der Wasserstoff normalerweise befeuchtet in die Zellen geleitet wird [31]. Mit einem höheren Wassergehalt steigt die Protonenleitfä-

higkeit. Zusätzlich kommt es zu einem räumlichen Anschwellen des Ionomers aufgrund der elektrostatischen Abstoßung der funktionellen Gruppen. Zu viel flüssiges Wasser in der Zelle hindert den Gastransport, wodurch der Zellwiderstand ansteigt und die Spannung der Brennstoffzelle sinkt [8]. Wenn der Wassergehalt der Membran stark variiert, wie z. B. bei häufigen Start-Stopp-Vorgängen (Hydratation/Dehydratation), kommt es zu Schwankungen in der Quellung der Membran. Diese können durch die relativ starre Kohlenstoffmatrix einer konventionellen Elektrodenstruktur nicht ausgeglichen werden [76]. Die mechanische Belastung führt häufig zu einem teilweisen Ablösen der Elektrode von der Membran oder zu Rissen in der Elektrode. Befindet sich beim Abstellen der Brennstoffzelle Wasser in den Zellen, gefriert es bei Temperaturen  $< 0^\circ\text{C}$  und kann durch das Ausdehnen sowohl die Membran als auch die Elektroden schädigen [10].

### 2.2.3 Gasdiffusionslage

Die MEA beschreibt eine Einheit aus katalysatorbeschichteter Membran und beidseitig aufliegender GDL (vgl. Abb. 2.2). Die GDL ist typischerweise zweischichtig aufgebaut und verbessert die Robustheit und Leistungsdichte der Brennstoffzelle [77]. Abbildung 2.6 veranschaulicht den Aufbau der unterschiedlichen Komponenten im Querschnitt. Beginnend mit der Membran als Mittelpunkt einer Zelle folgen nach außen die Elektrode, die zweischichtig aufgebaute GDL und die BIP. Die vom Strömungsfeld der BIP kommenden Reaktionsgase werden aufgrund der porösen Struktur der GDL homogen auf die Elektrodenoberfläche verteilt [78]. Der Porendurchmesser der GDL ist dabei, ebenso wie die Porenstruktur der Elektroden, ein wichtiger Einflussfaktor auf die Zelleistung [79]. Der Werkstoff einer GDL benötigt eine hohe elektrische und thermische Leitfähigkeit, um den Elektronentransport zwischen BIP und Anode bzw. Kathode sowie ein effizientes Abführen der Produktwärme aus der Zelle zu gewährleisten. Um Einbußen in der Reaktionsfähigkeit der Elektroden zu umgehen, unterstützt die GDL den Abtransport des bei der Sauerstoffreduktion entstehenden Wassers [78].

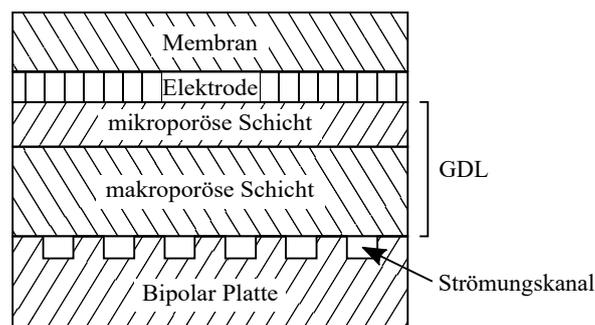


Abb. 2.6: Schematischer Schichtaufbau einer Halbzelle im Querschnitt mit Membran, Elektrode, Gasdiffusionslage und Bipolarplatte, in Anlehnung an [80].

Das makroporöse Substrat einer konventionellen GDL besteht aus Kohlenstofffasern. Daneben werden in den letzten Jahren auch feine Metallgewebe, -schäume oder -substrate eingesetzt, die eine höhere mechanische Stabilität und Lebensdauer aufweisen sollen [81]. Kohlenstoffbasierte GDLs werden bisher jedoch bevorzugt, da sie eine hohe Gaspermeabilität und eine gute elektrische Leitfähigkeit besitzen, in saurer Umgebung stabil sind und druckelastische Eigenschaften zeigen [82, 83]. Der Grundstoff hierfür ist Acrylnitril, das durch eine katalytische Oxidation (Ammonoxidation) von Propen mit Ammoniak

und Sauerstoff synthetisiert wird. Durch eine anschließende Polymerisation entsteht Polyacrylnitril (PAN). Das Polymer wird zu einer Faser gesponnen und durchläuft mehrere Temperaturschritte [84]. Für eine GDL wird aus der PAN-Faser ein Papier, Gewebe oder Vlies produziert. Die lokale Verformbarkeit ermöglicht ein Ausgleichen von Toleranzen anderer Bauteile und gewährt eine durchgängig gleichmäßige Kontaktfläche zu den angrenzenden Komponenten. In der Fertigung erfolgt außer einem Imprägnierungsschritt eine Hydrophobierung mit einer Lösung aus PTFE, um einen optimalen Wassertransport aus der Zelle zu gewährleisten [85].

Zur Reduzierung des Kontaktwiderstands zwischen Elektrode und Carbonfasern und zur Verbesserung des Wassermanagements sowie des Gastransports wird das Substrat mit einer mikroporösen Schicht (engl. *microporous layer*, MPL) beschichtet [83]. Die MPL besteht aus Kohlenstoffpulver (Ruß) und einem hydrophobem Bindemittel, typischerweise PTFE, das den Wassertransport aus der Zelle begünstigt und dadurch die Einzelzelleistung sowie die Langzeitstabilität verbessert. Das hydrophobe Bindemittel sorgt dafür, dass sich das Wasser nicht in der Schicht ansammelt, sondern effizient in die GDL und weiter aus der Zelle transportiert wird, wodurch eine Übersättigung und Flutung der Elektrode verhindert wird [86]. Während der Zell-Assemblierung erfolgt die Ausrichtung der MPL-Schicht hin zur Elektrode, die GDL-Seite mit den PAN-Fasern weist zur BIP. Somit wird eine optimale Kontaktfläche zur Elektrode gewährleistet und eine Beschädigung der CCM durch Kohlenstofffasern während des Fügens der MEA verhindert [83]. Mit der MPL wird nicht nur die strukturelle Integrität der Zelle gesichert, sondern auch die Homogenität der Stromverteilung und des Reaktantenflusses optimiert, die wiederum zu einer Leistungssteigerung der gesamten Zelle beitragen.

## 2.2.4 Bipolarplatte

Die gasförmigen Edukte werden über die Bipolarplatte den Elektroden zugeführt. Die BIP weist ein dreidimensionales Strömungsfeld auf, in dem die Reaktionsgase geführt werden und zur GDL diffundieren. Als äußerste Komponente einer Einzelzelle (vgl. Abb. 2.2) gewährleistet sie die notwendige mechanische Stabilität für die Assemblierung des Brennstoffzellenstacks und ermöglicht die Elektronenleitung zwischen den Zellen. Für eine gasundurchlässige Abgrenzung der Anoden- und Kathodenreaktionsräume wird zwischen den BIPs eine Dichtung aufgebracht. Die Form der in die Platten eingepprägten Strömungskanäle (s. Abb. 2.6) kann die Leistung der PEMFC beeinflussen. Neben Einfach- und Mehrfachmäander sind auch komplexere Strömungsführungen möglich. Ein auf die Brennstoffzelle abgestimmtes Design der Kanalstruktur erzeugt aufgrund einer optimalen Gasversorgung des Elektrodenquerschnitts über die gesamte Fläche homogen verteilte Stromdichten sowie eine optimale Produktwärme und -wasserabfuhr. Dadurch wird die MEA weniger mechanisch beansprucht und die Lebensdauer der Zelle erhöht. Innerhalb der Platten fließt ein Kühlmittel für den Wärmeabtransport aus der Zelle [8, 31, 87].

Neben der Medienverteilerstruktur ist auch die Wahl des Materials ausschlaggebend für die Leistung und Lebensdauer einer PEMFC. Eine gute thermische und elektrische Leitfähigkeit unterstützen den Wärmeausgleich und gewährleisten eine verlustarme Elektronenleitung. Aufgrund des direkten Kontakts der BIP mit der Kühlflüssigkeit und den befeuchteten Gasen bzw. dem Produktwasser, muss der Werkstoff elektrochemisch stabil sein [88]. Häufig kommt eine metallische BIP zum Einsatz, die neben den genannten Anforderungen auch eine hohe mechanische Belastbarkeit aufweist. Ein

weiterer möglicher Werkstoff ist ein Graphit-Polymer-Verbundmaterial, das eine große Korrosionsbeständigkeit besitzt. Die deutlich höhere Komplexität bei der Herstellung und Verarbeitung solcher BIPs unterscheidet sie von metallischen Platten. Eine aufgrund des Ausgangsmaterials andere Herstellungsmethode des Bauteils ermöglicht allerdings optimierte Kanalstrukturen und dünnere Wandstärken, die in einer Gewichts- und Dickenreduzierung des Brennstoffzellenstacks resultieren [89, 90].

## 2.3 Prozesskette zur Herstellung einer Membran-Elektrodeneinheit

Die Herstellung einer einsatzfähigen Brennstoffzelle umfasst verschiedene Prozessschritte, in denen die Zwischenprodukte Katalysatordispersion und Elektrode bzw. final die CCM gefertigt werden. Zusammen mit der GDL entsteht daraus die MEA bzw. mit zusätzlichen BIPs eine Einzelzelle (s. Abb. 2.2). Im Folgenden werden die verschiedenen Schritte der in Abbildung 2.7 dargestellten Prozesskette näher erläutert und die Zusammenhänge zwischen den Fertigungsschritten und den resultierenden Eigenschaften aufgezeigt.



Abb. 2.7: Schematische Darstellung der Prozesskette zur Herstellung einer CCM mittels Membran-basiertem indirekten Ansatz: a) Herstellung einer Katalysatordispersion (Tinte), b) Herstellung einer Elektrode, c) Herstellung einer CCM.

### 2.3.1 Dispergierprozess zur Herstellung einer Katalysatordispersion

Die Herstellung der Katalysatordispersion, auch Tinte genannt, ist der erste Prozessschritt zur Fertigung einer Brennstoffzelle. Über die Rohstoffauswahl und den Dispergier- bzw. Zerkleinerungsprozess werden eine Vielzahl an Eigenschaften der späteren Zelle beeinflusst. Die Dispersion besteht im Allgemeinen aus einem kohlenstoffgeträgerten Edelmetall, einer Ionomerlösung und einer Kombination von Lösungsmitteln. Letztere verdampfen nach der Beschichtung und hinterlassen eine wenige Mikrometer dicke Elektrodenschicht mit homogen verteiltem Katalysator und Ionomer. Vor der Weiterverarbeitung zur Elektrode erfolgt die Zerkleinerung der Feststoffe zur Erhöhung der elektrochemisch aktiven Oberfläche (engl. *electrochemical active surface area*, ECSA) und einer homogenen Durchmischung der Rohstoffe. Die aufgebrochenen Katalysatoraggregate (s. Abb. 2.4) müssen in der Flüssigkeit fein dispergiert und stabilisiert werden, damit die Teilchen nicht erneut agglomerieren und sich als Sediment absetzen. Dies wird durch das Ionomer und gegebenenfalls durch die Zugabe von Additiven gewährleistet. Die Herstellung der Tinte kann auf unterschiedlichen Wegen erfolgen. Ein Magnetrührer ist bei einem hohen Feststoffgehalt zur Dispergierung der Edukte geeignet. Dieser hat jedoch keinen zerkleinernden Effekt. Eine Durchmischung mittels Ultraschallgerät ist einfach zu skalieren, kann jedoch laut Pollet et al. (2014) bei zu hohem Energieeintrag zu einem Ablösen der Platinnanopartikel vom Kohlenstoffträger führen [91]. Eine Kugelmühle ist aufgrund der individuellen Anpassungsmöglichkeiten der Kugelmenge und Drehgeschwindigkeit gut für Katalysatordispersionen geeignet.

Abbildung 2.8 zeigt das Verhalten der Mahlperlen in einer Kugelmühle bei unterschiedlich viskosen Dispersionen und Drehgeschwindigkeiten. Die Rotation des Mahlgefäßes setzt die Kugeln in Bewegung. Im Idealfall (Abb. 2.8a) werden die Kugeln bis fast zum höchsten Punkt innerhalb der Mahltrummel mit der Dispersion mitgeführt und fallen von dort senkrecht nach unten (Kataraktbewegung). Beim Auftreffen werden die festen Materialien durch Stoßvorgänge und Scherung zerkleinert. Eine falsch eingestellte Drehzahl bzw. Viskosität der Katalysatorpaste führen zu keinem zerkleinernden Effekt. Bei einer niedrigen Viskosität bzw. einer für die gegebene Viskosität zu geringen Drehzahl kommt es zu einer Kaskadenbewegung der Perlen (Abb. 2.8b). Die Mahlkörper werden nicht ausreichend weit entlang der Trommelwand mit nach oben gefördert, sondern rollen wieder zurück. In hochviskosen Dispersionen bzw. oberhalb der kritischen Drehzahl verbleiben die Perlen aufgrund der Fliehkraft (Zentrifugalkraft) dauerhaft an der Gefäßwand (Abb. 2.8c), wodurch es zu keinem Energieeintrag auf die Feststoffe kommt und keine Mahlvorgänge stattfinden [92].

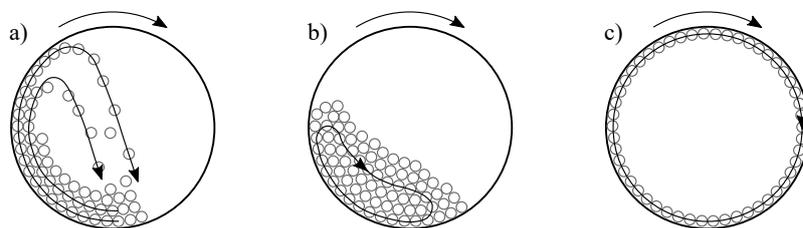


Abb. 2.8: Bewegungszustände der Mahlperlen in einer Kugelmühle: a) Kugelfall (Kataraktbewegung) bei optimaler Drehzahl, b) Abrollen (Kaskadenbewegung) bei zu geringer Drehzahl, c) Zentrifugieren bei zu hoher Drehzahl, in Anlehnung an [92].

Der Zerkleinerungsgrad ist ein wichtiger Parameter während der Herstellung der Katalysatorpaste, da die Größe der Feststoffteilchen in der Dispersion die Porengröße der Elektrodenoberfläche bestimmt und somit die Reaktionsräume für die Redoxvorgänge an der 3-Phasen-Grenze bereitstellt (vgl. Abb. 2.5). Ziel ist es, eine maximale Katalysatorausnutzung bei gleichzeitig minimaler Angriffsfläche für Degradationseffekte zu erreichen. Die Partikelgrößenverteilung ist daher auf ein Optimum zwischen größtmöglicher aktiver Katalysatoroberfläche, ausreichender Porosität für die Redoxvorgänge und den Massentransport sowie Stabilität gegenüber Zersetzungsmechanismen in der Elektrode (s. Abschn. 2.6) anzupassen.

Der Bedarf an Ionomer in der CL korreliert unter anderem mit der Größe der Katalysatorteilchen aufgrund der damit bedingten unterschiedlichen zu benetzenden Kohlenstoffoberflächen. Hierfür ist die Rezeptur individuell sowohl auf die eingesetzten Rohstoffe als auch auf die Dispergier- und Beschichtungsmethoden abzustimmen [62]. Durch eine Variation des Ionomer zu Kohlenstoff-Verhältnisses (I/C) und der Herstellungsparameter kann die Mikrostruktur und Leistungsfähigkeit der Elektroden beeinflusst werden [67, 93, 94]. Des Weiteren ist die Ionomermenge abhängig von der Oberflächenaktivität und dem Porenvolumen des eingesetzten Kohlenstoffmaterials. Soboleva et al. (2010) zeigten, dass nur Poren größer als 20 nm mit Ionomer bedeckt werden. Gelangt weniger Polymer in die Poren, wird die resultierende Ionomerschicht um die Agglomerate und Aggregate dicker und der Massentransport beeinträchtigt [62]. Weitere Folgeeffekte der Ionomerschichtdicke sind Unterschiede im Wassermanagement und in der Protonenleitfähigkeit der Zelle. Dies äußert sich in unterschiedlichen optimalen Betriebsbedingungen der Zellen. Über die Parameter Temperatur, Mischzeit,

Lösungsmittelzusammensetzung und Dispergierart kann das Quellungsverhalten des eingesetzten Ionomers gesteuert und die Konzentration sowie die Viskosität des Polymers reguliert werden [51].

Ebenso wie der Katalysator und das Ionomer definiert auch die Wahl der Lösungsmittel die CCM [68, 95, 96]. Auch wenn das Lösungsmittel aus der Nassschicht verdunstet und nicht Teil der fertigen Elektrode ist, beeinflusst es über die Rheologie und Oberflächenspannung der Dispersion deren Verarbeitbarkeit und die Eigenschaften der Elektrode. Die Zusammensetzung der Lösungsmittel bedingt durch deren Verdunstungsgeschwindigkeit die Schichtausbildung und damit verbunden die Rissbildung in der Elektrodenerschicht [97, 98]. Parameter wie Dampfdruck, Siedetemperatur und relative Permittivität sind bei der Auswahl zu beachten [95, 99]. Während die ersten beiden Parameter für ein homogenes und kontrolliertes Abtrocknen der Nassschicht relevant sind, beeinflusst die relative Permittivität das Quellungsverhalten des Ionomers. Uchida et al. (1995) haben die Auswirkung einer Vielzahl unterschiedlicher Lösungsmittel auf Nafion<sup>®</sup> untersucht. Je nach Permittivität des Lösungsmittels entsteht ein anderes Agglomerationsverhalten des eingesetzten Polymers, das auch die Wechselwirkung von Katalysator und Ionomer beeinflusst [95]. Die Gesamtviskosität der Katalysatordispersion ist während des Herstellungsprozesses ein wichtiger Parameter. Je viskoser die Tinte ist, desto schwerer erfolgt der Zerkleinerungsschritt des Katalysatormaterials (vgl. Abb. 2.8). Dadurch wird die Mikrostruktur der Elektrodenerschicht beeinflusst. Ein Teil des Energieeintrags während des Mischvorgangs wird in thermische Energie umgewandelt, wodurch die Quellung des Ionomers weiter verstärkt wird [94]. Die Viskosität spielt auch für den Beschichtungsvorgang eine entscheidende Rolle, ebenso wie die Oberflächenspannung für die Benetzbarkeit des Substrats und der Festkörpergehalt. Eine zu dicke, pastöse Dispersion ist weder im Labormaßstab noch auf einer Großserienanlage verarbeitbar. Ist die Tinte zu flüssig, zerfließt die Dispersion auf dem Substrat und eine Beschichtung mit homogener Nassschichtdicke ist nicht möglich.

### 2.3.2 Beschichtungsverfahren zur Herstellung einer Elektrode

Die Elektrodenherstellung erfolgt durch Applikation einer dünnen Schicht der Katalysatordispersion auf einem Substrat und anschließender Trocknung. Die Eigenschaften der Elektrode ergeben sich aus der Zusammensetzung und Beschaffenheit der Tinte und den Beschichtungs- und Trocknungsschritten. Die Qualität einer Elektrode zeichnet sich beispielsweise durch eine homogene Katalysatorbeladung und eine gleichmäßige Oberflächenstruktur aus, die eine optimale Anbindung an die PEM gewährleistet. In Sonderfällen können auch Abweichungen davon angestrebt werden, wie etwa ein Beladungsgradient zur Optimierung der Katalysatorausnutzung [100]. Der Beschichtungsprozess kann auf unterschiedliche Weise erfolgen und erfordert eine auf die Technologie abgestimmte Tinte. Insbesondere die Viskosität ist durch die Wahl der Lösungsmittel entsprechend der Anforderungen einzustellen. In Abschnitt 2.3.1 wurde bereits der Einfluss von Rohstoffwahl, Rezeptur und Dispergierprozess auf die Struktur und Funktion der Elektrode erläutert. Beschichtungs- und Trocknungsverfahren beeinflussen ebenfalls die Katalysatorschicht. Methoden zur Herstellung einer Elektrode sind Siebdruck, Sprühbeschichtung, Schlitzdüsenbeschichtung und Tintenstrahldrucken [101, 102]. Im Labormaßstab erfolgt die Herstellung meist mit Hilfe eines Doctor-Blades oder des Mayer-Bar-Prinzips und ermöglicht auf einfache Weise das Auftragen einer gleichmäßigen Schicht der Katalysatordispersion mit definierter Dicke auf einem entsprechenden

Substrat. Eine konstante, frei einstellbare Beschichtungsgeschwindigkeit gewährleistet homogene und wiederholbare Ergebnisse. Bei einem Doctor-Blade kann die Höhe der abstreifenden Klinge beliebig gewählt werden, während bei einem Mayer-Bar durch die Wahl des eingesetzten Drahtrollrakels (Durchmesser des Drahtes, Wickelabstand) die Nassschichtdicke mit definierter Höhe bestimmt wird.

Die Katalysatorbeladung der Elektrode wird während des Beschichtens als flächenspezifische Größe über die Nassschichtdicke eingestellt. Je nach Feststoffgehalt der Tinte ist für eine spezifische Beladung eine entsprechende Höhe der Elektrodenschicht erforderlich. Da die Reaktionen auf Anoden- und Kathodenseite unterschiedlich hohe Aktivierungsenergien erfordern, ist die Katalysatorbeladung beider Elektroden nicht identisch. Die Wasserstoffoxidation erfolgt wesentlich einfacher als die Sauerstoffreduktion, weshalb auf der Anodenseite weniger Katalysatormaterial benötigt wird. Eine höhere Katalysatorbeladung ermöglicht eine bessere Leistung der Zelle aufgrund mehr aktiver Reaktionsflächen. Zunehmende Schichtdicken erhöhen jedoch den Massentransportwiderstand, weshalb die richtige Elektrodendicke je nach Anwendungsfall und eingesetztem Katalysatormaterial individuell einzustellen ist [31].

Für eine industrielle Anwendung wird die Katalysatorfarbe meist in einem kontinuierlichen Verfahren mittels Schlitzdüsen auf einem Substrat aufgetragen. Das beschichtete Substrat läuft durch einen Trocknungsofen mit einem Warmluftgebläse sodass das Lösungsmittel verdunstet. Die Temperatur und Strömung ist auf die Dampfdruckwerte der eingesetzten Lösungsmittel anzupassen und kann die Schichtausbildung beeinflussen [103]. Eine zu schnelle oder zu unterschiedliche Verdunstungsgeschwindigkeit der verschiedenen Lösungsmittel kann zu einer Rissbildung in der Elektrode führen und die Degradation der Membran beschleunigen [104]. Park et al. (2007) konnten mittels erhöhter Temperatur während der Trocknung die Porosität vergrößern und aufgrund der abnehmenden Massentransportwiderstände die Zelleistung um 30 % steigern [73]. Neben der Technik ist auch eine Variation des Beschichtungssubstrats möglich. Nachfolgend sind die unterschiedlichen Beschichtungsansätze auf den verschiedenen Substraten zur Fertigung einer CCM dargestellt (Abb. 2.9). Ein direktes Auftragen der Katalysatordispersion auf die GDL führt zu einer Gasdiffusionselektrode (engl. *gas diffusion electrode*, GDE) (Abb. 2.9a) [105]. Die hergestellten Zellen können jedoch Leistungseinbußen aufgrund einer Verringerung der katalytischen Aktivität durch Einsinken von Partikeln in das poröse Kohlenstoffmaterial der GDL aufweisen [106]. Häufig wird ein Membran-basiertes Zelldesign verwendet (Abb. 2.9b), bei dem die Tinte direkt auf die Elektrolytmembran aufgebracht wird und sich eine katalysatorbeschichtete Membran ergibt [93, 106].

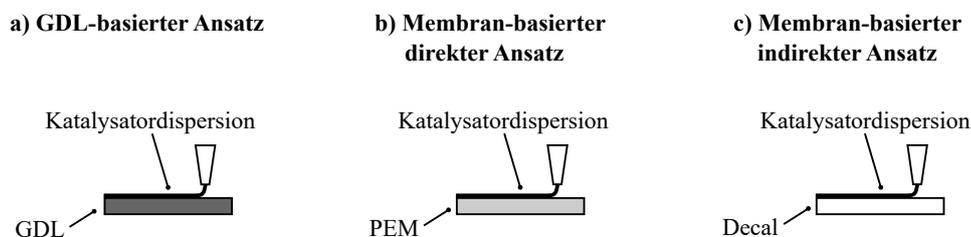


Abb. 2.9: Unterschiedliche Substrate für Elektrodenbeschichtungen: a) GDL-basierter Ansatz, b) Membran-basierter direkter Ansatz, c) Membran-basierter indirekter Ansatz.

Dieser Membran-basierte direkte Ansatz führt zu einem guten Kontakt zwischen dem Katalysator und der PEM und somit zu einem geringeren Grenzflächenwiderstand im Vergleich zu einer Zelle, bei der die Tinte z. B. auf die GDL aufgetragen wird [107, 108]. Das Direktbeschichten führt zu einem Quellen der Membran, dies ist bei der Lösungsmittelwahl und dem Trocknungsschritt zu beachten. Durch ein lokales Vermischen der Ionomere kann dies jedoch auch positive Auswirkungen auf die Protonenleitfähigkeit der CCM haben [109]. Damit einher geht auch eine Verbesserung des transversalen Wassertransports über die Grenzschichten hinweg, wodurch eine höhere Toleranz der Brennstoffzelleneinheit gegenüber Schwankungen in der Befeuchtung erreicht wird [109]. Die Absorption von Lösungsmitteln und das damit verbundene Quellen der Membran kann laut Park et al. (2021) bei Verwendung von Katalysatordispersionen mit einem hohen Wasseranteil ( $\geq 90\%$ ) oder 1-Propanol deutlich reduziert werden [110]. Neben der Lösungsmittelzusammensetzung ist auch die Dicke der Membran ein wichtiger Einflussfaktor auf das Quellungsverhalten der PEM [110]. Bayer et al. (2016) nutzten eine kombinierte Technik, bei der zunächst die Kathodendispersion auf eine GDL aufgesprüht wird, gefolgt von einer Sprühschicht Nafion<sup>®</sup> zur Bildung der Membran und einer anschließend aufgetragenen Anodenschicht. Das Verfahren vereinfacht die Produktion, ermöglicht dünnere Elektrolytschichten und reduziert den Ionomerbedarf innerhalb der Zelle. Der Einsatz dünnerer Membrane verbessert die Zelleistung durch geringere Widerstände, führt jedoch auch zu einem deutlichen Anstieg des Wasserstoffdurchtritts durch die PEM [111].

Der von Wilson und Gottesfeld (1992) veröffentlichte Membran-basierte indirekte Ansatz (Abb. 2.9c) ist eine weitere Herstellungsvariante für Elektroden, bei der die Katalysatortinte auf einer Trägerfolie (Decal, z. B. Polytetrafluorethylen (PTFE), Ethylen-Tetrafluorethylen (ETFE)) aufgetragen und anschließend für die Fertigung einer CCM thermomechanisch auf die PEM übertragen wird [76]. Eine separate Herstellung der Elektroden und GDLs ermöglicht es, jede Struktur mit den Eigenschaften zu versehen, die für ihre Funktion am besten geeignet sind. Auch das Quellen oder Knittern der Membran wird durch das Fügen mit der bereits getrockneten Elektrode vermieden. Für ein erfolgreiches Beschichten ist die Hydrophilie der Tinte durch geeignete Lösungsmittel auf die Oberflächenspannung des genutzten Decals abzustimmen [112]. Im industriellen Maßstab hat sich der Membran-basierte indirekte Ansatz etabliert. Für die Fertigung wird ein kontinuierliches Rolle-zu-Rolle-Verfahren (engl. *roll-to-roll*, R2R) angewandt, um die für eine Massenproduktion benötigten Taktzeiten und zugleich niedrigen Kosten zu erreichen. Leistungseinbußen gegenüber diskreten Verfahren sind laut Mauger et al. (2019) nicht zu erwarten [113]. Aufgrund der zusätzlichen Fertigungsschritte und der Kosten für die Folien wird wahrscheinlich in Zukunft für Großserienprozesse trotz der Herausforderungen bei der Formulierung der Katalysatordispersion ein Wechsel auf die direkte Membranbeschichtung erfolgen.

### 2.3.3 Transferprozess zur Herstellung einer Membran-Elektrodeneinheit

Der Membran-basierte indirekte Ansatz erfordert nach der Beschichtung der Elektroden auf einem Substrat einen Transferschritt. Ausgehend von der Wahl des Substrats für die Elektrodenbeschichtung zeigt Abbildung 2.10 vereinfacht die Unterschiede in den Fertigungsschritten zur Herstellung einer CCM bzw. MEA. Im GDL-basierten Ansatz (Abb. 2.10a) werden die GDEs nach der Trocknung mit der PEM heiß verpresst, sodass

eine Membran-Elektrodeneinheit entsteht. Das direkte Beschichten der Katalysatorpaste auf die Membran (Abb. 2.10b) verbessert die Grenzflächen innerhalb der CCM und erfordert keinen Heißpressprozess, jedoch ist beidseitig ein Beschichtungsschritt mit zwischenzeitlicher Trocknung notwendig. Im Membran-basierten indirekten Ansatz (Abb. 2.10c) werden im Decal-Transferprozess die auf dem Decal separat beschichtete Anode und Kathode simultan thermomechanisch auf die PEM übertragen. Die Folien werden unmittelbar nach dem Transfer abgezogen. Zur Vermeidung von Leistungseinbußen ist auf einen vollständigen Übertrag der Elektrode vom Decal auf die Membran zu achten und gegebenenfalls über die Transferparameter zu optimieren [114]. In beiden Membran-basierten Ansätzen wird anschließend zur Herstellung einer MEA die CCM auf der Anoden- und Kathodenseite mit einer GDL versehen.

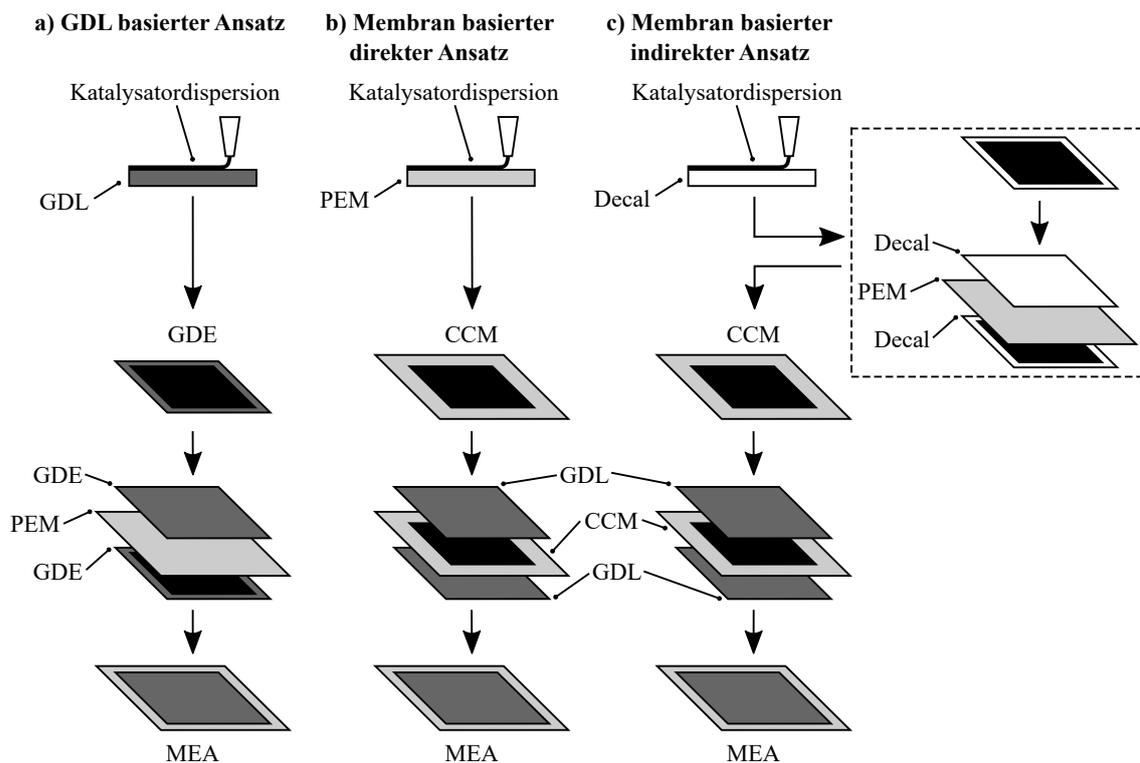


Abb. 2.10: Schematische Darstellung der Herstellungsverfahren einer MEA: a) GDL-basierter Ansatz, b) Membran-basierter direkter Ansatz, c) Membran-basierter indirekter Ansatz, in Anlehnung an [114].

Der thermomechanische Decal-Transferprozess wird durch die Parameter Temperatur, Zeit und Pressdruck bestimmt. Je nach eingesetzten Rohstoffen sind die Prozessparameter für eine optimale Leistungsfähigkeit der Zelle individuell anzupassen. Die Temperatur liegt typischerweise zwischen  $120^{\circ}\text{C}$  –  $185^{\circ}\text{C}$  und der Druck bei bis zu  $1000\text{ N cm}^{-2}$ , wobei die Prozesszeit zwischen wenigen Sekunden und Minuten variieren kann [115, 116]. Der Heißpressprozess kann zu einer Erhöhung der 3-Phasen-Grenze beitragen, da das Ionomer unter der Temperatureinwirkung zusätzliche Poren innerhalb der Elektrodenstruktur erreichen kann [117, 118]. Die Transfertemperatur, ob in einem diskreten oder kontinuierlichen Prozess, darf dabei nicht oberhalb der Glasübergangstemperatur  $T_g$  des eingesetzten Polymers liegen, um die Funktionsweise des Ionomers nicht zu schädigen. Anzeichen für reduzierte Ionomereigenschaften sind beispielsweise Einbußen in der Protonenleitfähigkeit bzw. Wasseraufnahmefähigkeit oder Degradationseffekte [119,

120]. Bei zu geringen Temperaturen besteht die Gefahr eines unvollständigen Übertrags vom Decal auf die PEM und damit verbundener Leistungseinbußen der Zelle. Der Transferdruck unterstützt zusätzlich die Anbindung der Elektroden an die Membran. Wird ein zu großer Druck gewählt, kann jedoch die Mikrostruktur der Elektroden beschädigt werden [121].

Im Labormaßstab erfolgt der Decal-Transferprozess mit einer hydraulischen Heißpresse, die individuelle Prozessparameter und die Fertigung von kleinen CCM-Proben erlaubt. Bei dem manuellen Verfahren ist während des Abziehens der Trägerfolie von beiden Seiten der CCM auf den richtigen Abzugswinkel und die Geschwindigkeit zu achten, um einen vollständigen Übertrag zu gewährleisten. Für eine großindustrielle CCM Fertigung wird ein kontinuierliches R2R-Verfahren angewandt, um die für eine Massenproduktion benötigten Taktzeiten und geringen Kosten zu erzielen und wiederholbare Ergebnisse zu gewährleisten. Die Membran sowie die Anode und Kathode werden als Rollenware in die Anlage eingespannt und durchlaufen gemeinsam geheizte Kalandrierwalzen. Während bei der manuellen Herstellung mit der Heißpresse das Abziehen der Trägerfolie oftmals problematisch ist, erfolgt hierbei ein automatisches Abziehen des Decals von der fertigen CCM unmittelbar nach dem Kalandrieren. So werden Fehlstellen auf ein Minimum begrenzt.

## 2.4 Thermodynamik der Brennstoffzelle

Die Thermodynamik und Kinetik der Elektrodenvorgänge innerhalb einer CCM bestimmen das Betriebsverhalten und die Leistungsfähigkeit der Brennstoffzelle [8]. Die theoretisch von einem System unter Standardbedingungen (298,15 K, 1,013 bar) abzugebende Energie wird mit der Standardreaktionsenthalpie  $\Delta H^0$  beschrieben (Gl. 2.4) [8].

$$\Delta H_{\text{Reaktion}}^0 = \sum \Delta H_{\text{Produkte}}^0 - \sum \Delta H_{\text{Edukte}}^0 \quad (2.4)$$

In einer PEMFC wird die im Brennstoff enthaltene chemische Energie in elektrische Energie und Wärme umgewandelt. Die Änderung der freien Enthalpie  $\Delta G$ , auch Gibbs-Energie genannt, entspricht bei konstanter Temperatur und Druck der maximal nutzbaren elektrischen Arbeit  $W_{\text{el}}$  (Gl. 2.5). Diese hängt von der Anzahl der an der Reaktion beteiligten Elektronen  $z$ , der Faraday-Konstante  $F$  und dem idealen Potenzial  $E$  der Zelle ab [8].

$$W_{\text{el}} = \Delta G = -zFE \quad (2.5)$$

Die Gibbs-Helmholtz-Gleichung (Gl. 2.6) beschreibt den Zusammenhang der freien Enthalpie  $\Delta G$  und der Reaktionsenthalpie  $\Delta H$  unter Einbezug der Temperatur  $T$  und der Reaktionsentropie  $\Delta S$  [10].

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2.6)$$

In der Wasserstoff-Brennstoffzelle reagieren drei Eduktmoleküle zu zwei Produktmolekülen. Die Verarmung der Gasphase an Teilchen führt zu einer negativen Reaktionsentropie  $\Delta S$  und der Entstehung von Wärme.

Das Potenzial  $E$  der Redoxreaktion wird nach Gleichung 2.7 berechnet. Theoretisch wird in einer PEM-Brennstoffzelle unter Standardbedingungen durch Umsetzung der

freien Reaktionsenthalpie der Knallgasreaktion ein Standardpotenzial  $E^0$  von 1,23 V erzielt [8].

$$E^0 = -\frac{\Delta G^0}{zF} \quad (2.7)$$

In der Praxis wird dieser Wert aufgrund von Spannungsverlusten durch Transportmechanismen und eine langsame Reaktionskinetik nicht erreicht. Bei einem chemischen Gleichgewicht gilt Gleichung 2.8 mit der universellen Gaskonstante  $R$  und der Gleichgewichtskonstante  $K$  [8, 10].

$$\Delta G = 0 = RT \ln K \quad (2.8)$$

Die Nernst-Gleichung (Gl. 2.9) ergibt sich aus Gleichung 2.7 und berücksichtigt Abweichungen von den Standardbedingungen und die Aktivität  $a_x$  bzw. die Stoffkonzentration der Reaktionspartner [8, 10].

$$E_N = E^0 - \frac{RT}{zF} \cdot \ln \frac{a_{red}}{a_{ox}} \quad (2.9)$$

In Brennstoffzellen kann die Aktivität durch die Partialdrücke  $p$  der Edukte und Produkte angenähert werden. Für die Redoxreaktion von Wasserstoff und Sauerstoff ergibt sich somit folgende Nernst-Gleichung (Gl. 2.10) [11].

$$E_N = E^0 - \frac{RT}{zF} \cdot \ln \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2} \sqrt{p_{O_2}}} \quad (2.10)$$

Da die chemische Energie des Brennstoffs direkt in elektrische Energie umgewandelt wird, besitzen Brennstoffzellen eine hohe Effizienz. Der Wirkungsgrad  $\eta$  ist das Verhältnis der nutzbaren Energie zur zugeführten Energie. In der PEM-Brennstoffzelle wird der reversible oder ideale thermodynamische Wirkungsgrad als Quotient aus der nutzbaren elektrischen Energie  $\Delta G$  und der Brennstoffenthalpie  $\Delta H$  von Wasserstoff berechnet (Gl. 2.11) [11].

$$\eta_{rev} = \frac{\Delta G}{\Delta H} = \frac{E^0}{E_H^0} \quad (2.11)$$

Unter Standardbedingungen errechnet sich bei Verwendung des Brennwertes  $H_0$  von Wasserstoff ein thermodynamischer Wirkungsgrad von 83 %. Im realen Betrieb wird dieser Wert nicht erreicht, da es beispielsweise durch die Betriebsweise (Druck, Temperatur, etc.) und Systemkomponenten (Leistungselektronik, Wassermanagementsystem, Kühlungssystem, etc.) zu Spannungsverlusten kommt. Die Leistungsfähigkeit der Brennstoffzelle wird zusätzlich durch die Rohstoffauswahl und das Design der Komponenten (z. B. Strömungsfeld der BIP, Mikrostruktur der Elektroden) beeinflusst [8, 10].

## 2.5 Polarisationskurve

Die Leistungsbewertung einer MEA erfolgt anhand einer Polarisationskurve. Hierbei wird eine Stromstärke  $I$  auf die Zelle aufgeprägt und die elektrische Spannung  $U$  gemessen. Für die Darstellung im  $I$ - $U$ -Diagramm wird meist die Stromdichte  $i$  statt der elektrischen Stromstärke  $I$  genutzt. Die Stromdichte  $i$  ist der elektrische Strom, der pro Flächeneinheit der elektrochemisch aktiven Oberfläche der Brennstoffzelle fließt. Neben der Wahl der Rohstoffe sind die Platinbeladung, die Elektrodendicke und -struktur sowie die Wahl der Membran und GDLs entscheidende Parameter für die Spannung der

Brennstoffzelle. Auch die Betriebsbedingungen Temperatur, Befeuchtung, Stöchiometrie der Reaktionsgase und Druck haben einen großen Einfluss auf die Spannung der MEA. Aufgrund individueller Spannungsverluste entsteht somit, ausgehend vom theoretischen Standardpotenzial  $E^0$ , für jedes Brennstoffzellensystem eine charakteristische  $I$ - $U$ -Kennlinie [8]. Abbildung 2.11 zeigt schematisch den Verlauf einer Polarisationskurve im Vergleich zur theoretischen Maximalspannung. Die Leerlaufspannung (engl. *open circuit voltage*, OCV) beschreibt die messbare Maximalspannung ohne Verbraucher und liegt oft schon unterhalb der theoretischen Zellspannung von 1,23 V. Die Leerlaufspannung ist ein Indikator für das elektrochemische Potenzial der Zelle und hängt von den eingesetzten Materialien und Reaktionen in der Zelle ab. Der Energieverlust wird durch eine Gaspermeation des Brennstoffs durch die Membran und interne Ströme induziert. Der OCV-Wert bei  $0 \text{ mA cm}^{-2}$  zeigt somit den Gasdurchbruch an und gibt Auskunft über die Dichtigkeit der Membran. Das  $I$ - $U$ -Diagramm kann in drei Bereiche gegliedert werden, in denen unterschiedliche Verlustmechanismen dominieren. Im Kinetikbereich, bei niedrigen Stromdichten, fällt die Messkurve stark ab. Aktivierungsverluste, bedingt durch die begrenzte Ladungsdurchtrittsgeschwindigkeit an der Phasengrenze zwischen Elektrode und Elektrolyt, reduzieren die Spannung. Eine Erhöhung der Geschwindigkeit der an der Katalysatoroberfläche stattfindenden Reaktionen reduziert die Aktivierungspolarisation. Daher wird der Kinetikbereich durch eine höhere Zelltemperatur, den Einsatz eines aktiveren Katalysatormaterials, eine Erhöhung der Elektrodenoberfläche, der Sauerstoffkonzentration oder des Gasdrucks verbessert [8, 10].

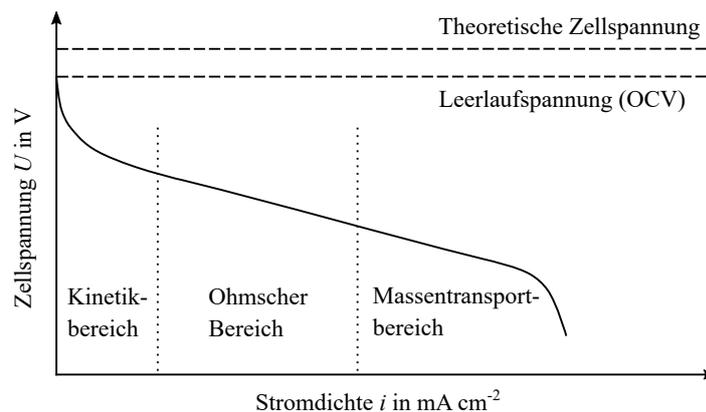


Abb. 2.11: Theoretische Zellspannung und schematische Polarisationskurve einer PEM-Brennstoffzelle, in Anlehnung an [10].

Bei mittleren Stromdichten entsteht ein linearer Verlauf und die Spannung fällt weniger stark ab als im Kinetikbereich. In diesem Bereich kommen ohmsche Verluste aufgrund von Innenwiderständen einzelner Komponenten und der Protonentransportwiderstand durch den Elektrolyten zum Tragen. Die elektrische Leitfähigkeit innerhalb der Elektroden und zur angrenzenden GDL ist besonders relevant. Limitiert wird sie u. a. durch einen zu hohen Ionomergehalt innerhalb der Elektroden, wodurch die elektrische Leitfähigkeit des Kohlenstoffträgermaterials beeinträchtigt wird [122]. Ein hoher Wassergehalt führt zur Quellung des Ionomers und schränkt den Elektronentransport zusätzlich ein. Der Protonentransport von der Anode durch die Membran zur Kathode ist von dem Ionomergehalt in den Elektroden und dem Wassergehalt in der CCM abhängig [31]. Im Massentransportbereich, bei hohen Stromdichten, fällt die Spannung überproportional im Vergleich zur Stromdichte ab. Ursache ist eine unzureichende Versorgung der reaktiven Zentren mit Reaktionsgasen. Die Struktur der Katalysatorschicht hat

einen erheblichen Einfluss auf den Massentransport innerhalb der Zelle. Eine stetige ungehinderte Diffusion v. a. der größeren Sauerstoffmoleküle hin zu den 3-Phasen-Grenzen ist essenziell. Gleichzeitig sollte Produktwasser effizient aus der Zelle abgeführt werden, damit die Diffusion der Reaktionsgase nicht limitiert und eine Wasserstoff- und Sauerstoffverarmung an den Elektroden vermieden wird [10]. Das Blockieren der Porosität in der Elektrode oder GDL durch einen Wasserüberschuss geschieht häufig nach zahlreichen Betriebsstunden, wenn die Struktur der Elektrode nicht mehr intakt ist bzw. sich wesentlich verändert hat gegenüber dem Ausgangszustand und daher die Porosität deutlich verringert wurde. Flüssiges Wasser sammelt sich in den Poren und kann nicht mehr optimal abtransportiert werden. Damit verbunden sinkt die Spannung der Brennstoffzelle. Zusätzlich steigt die  $\text{H}_2\text{O}$ -Produktion innerhalb der Zelle bei zunehmender Stromdichte an [8, 31].

In einem innerhalb der EU abgestimmten Dokument über Prüfprotokolle für PEMFC-MEA-Prüfungen in einer Einzelzellkonfiguration für automobiler Anwendungen wurden als Leistungskriterien Messpunkte, entsprechend der drei zuvor beschriebenen Bereiche, definiert. Die Zellspannung bei einer Stromdichte von  $100 \text{ mA cm}^{-2}$  ist repräsentativ für den Kinetikbereich und entspricht typischerweise den Aktivierungspolarisationsverlusten. Bei einer Stromdichte von  $800 \text{ mA cm}^{-2}$  reduzieren ohmsche Widerstandsverluste die Zellspannung. Der Spannungswert für den Massentransportbereich wird bei einer Stromdichte von  $1900 \text{ mA cm}^{-2}$  bestimmt [123].

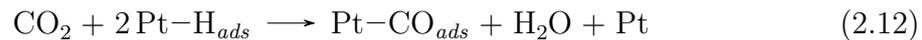
## 2.6 Degradationsmechanismen

Die Degradation von Brennstoffzellen hängt von zahlreichen Parametern ab, die mit den Betriebsbedingungen der Zelle sowie der Struktur und Zusammensetzung des Elektrokatalysatormaterials zusammenhängen [124]. Die Alterung ist am größten, wenn die Zelle stark belastet wird, z. B. durch den Betrieb bei hohen Stromdichten über einen längeren Zeitraum, rasche Lastschwankungen, Start-Stopp-Vorgänge, Temperaturgradienten oder eine ungleichmäßige Verteilung der Reaktionsgase [125]. Als Folge sinkt die Spannung der PEMFC im zeitlichen Verlauf. Die häufigsten Degradationsarten sind die Auflösung bzw. Migration des Platin-Katalysators, Abbau des Kohlenstoffträgermaterials in der Elektrode oder der GDL, Vergiftungsreaktionen, Membranversagen und Korrosion der BIP [126]. Während das Versagen der Membran die größte Einschränkung der Lebensdauer darstellt, da sie einen unmittelbaren Kurzschluss hervorrufen kann, führen die weiteren Degradationsarten zu einer fortschreitenden Verschlechterung der Zellspannung [125]. Gealterte Elektroden fluten z. B. leichter mit Wasser, wodurch die Gasdiffusionswege zu den 3-Phasen-Grenzen limitiert oder sogar vollständig gehemmt werden und so der Zellwiderstand ansteigt. In den meisten Fällen tragen mehrere Mechanismen zum Leistungsverlust einer Brennstoffzelle bei. Häufig begünstigt die Degradation einer Komponente weitere Abbaureaktionen. Das Ausmaß der einzelnen Degradationsmechanismen hängt von den Betriebsbedingungen ab [127]. Im Folgenden werden die wesentlichen Degradationseffekte auf die Komponenten Katalysator, Kohlenstoff und Ionomer erläutert.

### Katalysator

Ein stabiler Brennstoffzellenkatalysator muss seine Aktivität über eine lange Lebensdauer hinweg beibehalten und eine Degradation im Betrieb vermeiden, die sich makroskopisch in einem Verlust der elektrochemisch aktiven Oberfläche niederschlägt [124].

Verunreinigungen und Kontaminationen in den Reaktionsgasen (Luft, Brennstoff) oder Bestandteile aus den anderen Zellkomponenten können den Katalysator vergiften und zu einer stetigen Abnahme der Brennstoffzellenleistung führen [128]. Diese Stoffe können in die Elektroden eindringen, Katalysatorplätze besetzen und die elektrochemischen Reaktionswege beeinträchtigen. Anoden mit reinem Platin als Katalysatormaterial sind z. B. anfällig für Vergiftungen mit Kohlenstoffmonoxid (CO), Kohlenstoffdioxid (CO<sub>2</sub>) oder Schwefelwasserstoff (H<sub>2</sub>S) und benötigen daher gereinigte Reaktionsgase. Während der Wasserstoffoxidationsreaktion (engl. *hydrogen oxidation reaction*, HOR) an der Anode erfolgt die dissoziative Adsorption der Wasserstoffmoleküle an der Platinoberfläche (vgl. Abb. 2.5). Das CO bzw. H<sub>2</sub>S konkurriert mit Wasserstoff um die aktiven Stellen auf dem Platin und wird dort leichter adsorbiert als H<sub>2</sub>. Die verfügbare Oberfläche für die HOR wird reduziert, während das CO oder H<sub>2</sub>S auf der Platinoberfläche angereichert wird [129]. Ein Reinigungszyklus mit reinem Wasserstoff kann das adsorbierte Kohlenstoffmonoxid (CO<sub>ads</sub>) entfernen, eine Vergiftung des Elektrokatalysators mit H<sub>2</sub>S ist dagegen irreversibel [129]. Die Anwesenheit von CO<sub>2</sub> an der Anode ist ebenfalls schädlich für die Zelle, da das Molekül zu einer konkurrierenden Art der Wasserproduktion als die gewünschte Rekombination von Wasserstoff und Sauerstoff führt. Wie in Gleichung 2.12 dargestellt reagiert das CO<sub>2</sub> unter Abgabe von Sauerstoff mit auf dem Platin adsorbiertem Wasserstoff (H<sub>ads</sub>) zu Wasser und CO<sub>ads</sub>, das auf der Platinoberfläche adsorbiert wird [130].



Auch die in Dichtungswerkstoffen eingesetzten Silikone können langfristig den Pt-Katalysator vergiften [8]. Neu entwickelte Katalysatoren können die Toleranz der Anode gegenüber Vergiftungsreaktionen erhöhen. So gilt eine Legierung aus Platin und Ruthenium derzeit als einer der vielversprechendsten Katalysatorverbindungen, die auf dem Markt erhältlich ist, um die CO-Vergiftung in der Anode einer PEM-Brennstoffzelle zu reduzieren [130].

Ein weiteres Phänomen, das zur Verminderung der Zelleistung führt, ist die Auflösung des Katalysators (Abb. 2.12a). Die elektrochemisch aktive Oberfläche und damit zur Verfügung stehenden 3-Phasen-Grenzen werden reduziert [8] und der OCV-Wert bei 0 mA cm<sup>-2</sup> nimmt gegenüber der theoretischen Zellspannung (s. Abb. 2.11) weiter ab. Durch Reduzierung des elektrochemisch aktiven Materials mit Wasserstoff werden Metallionen frei, die weitere Schäden verursachen können, indem sie sich an anderen Partikeln ablagern oder in die Membran diffundieren und die Wege für den Protonentransport durch Adsorption an die Ladungsträger des Ionomers blockieren [124]. So erhöht der Einsatz einer Platin-Ruthenium Legierung die CO-Toleranz, jedoch ist dabei eine Permeation von Ruthenium-Ionen durch die Membran von der Anoden- auf die Kathodenseite messbar [128]. Der Nachweis von gelöstem Platin im Wasserstrom, der die Brennstoffzelle verlässt, zeigt zusätzlich, dass sich Platin während des Betriebs der PEMFC auflösen kann [10]. Der Oberflächenverlust des Elektrokatalysators an der Kathode ist zusätzlich auf das Wachstum von Platinpartikeln zurückzuführen, das durch hohe Potenziale und hohe Temperaturen während des Betriebs initiiert wird [131]. Wiederholte Potenzialwechsel verstärken diesen Effekt. Während des Betriebs wird die Partikelgrößenverteilung breiter. Je nach Ausgangsgröße der Katalysatorpartikel kommt es zur Agglomeration (Koaleszenz) oder Ostwald-Reifung. Bei der Koaleszenz agglomerieren zwei in etwa gleich große Platinpartikel zu einem neuen großen Partikel (Abb. 2.12b). Als Ostwald-Reifung oder Disproportionierung wird die Diffusion von

kleinen Pt-Partikeln hin zu größeren Partikeln bezeichnet (Abb. 2.12c). Infolgedessen wird der kleinere zu Gunsten des größeren Partikels stets kleiner und löst sich final auf. Die Auflösung tritt bei kleineren Platinpartikeln wesentlich häufiger auf, da diese eine höhere Oberflächenenergie haben und daher bereits bei niedrigeren Potenzialen aufgelöst werden als große Platinpartikel (Gibbs-Thomson-Effekt) [132, 133].

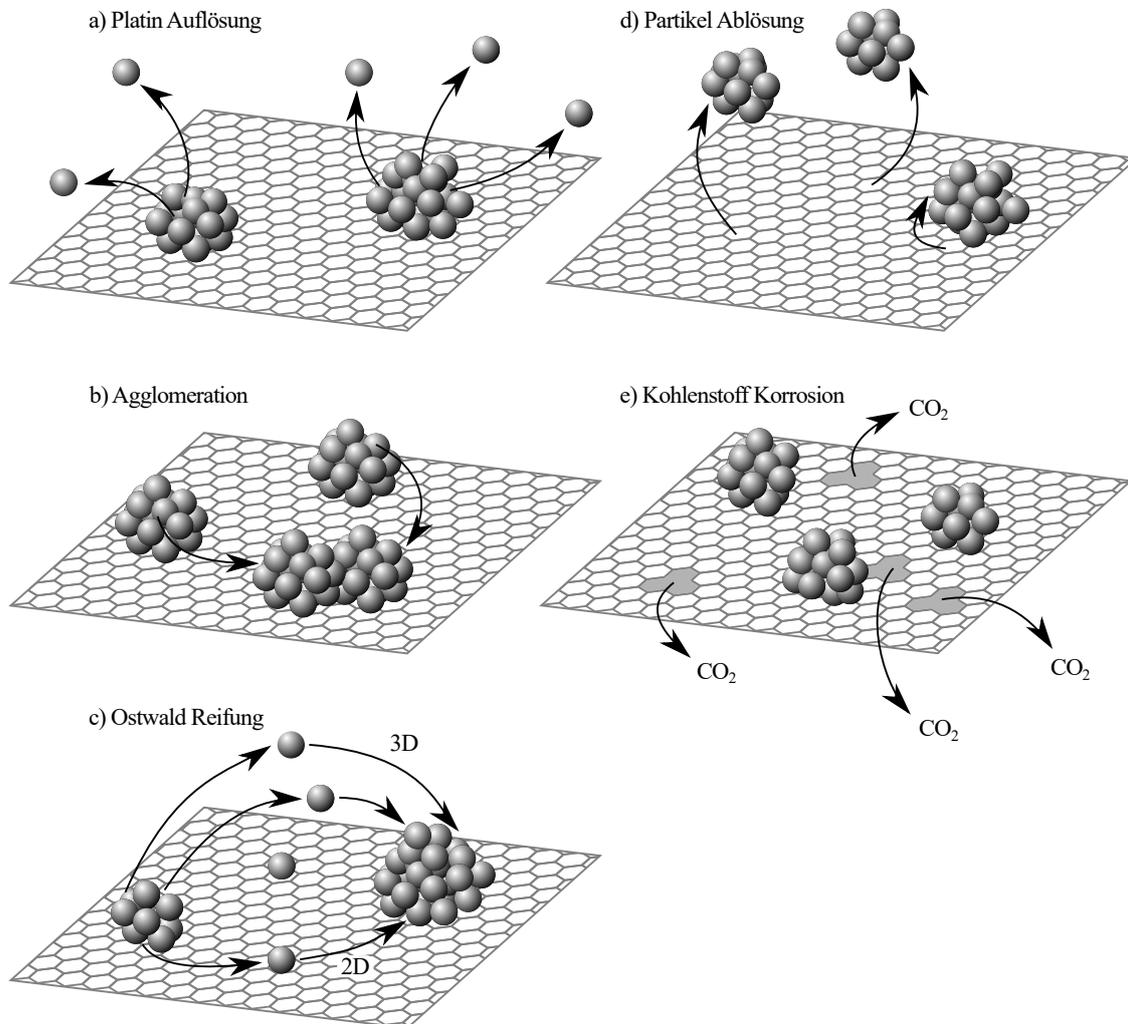


Abb. 2.12: Schematische Darstellung der Degradationsmechanismen für Platin-Partikel auf einem Kohlenstoffmaterial, in Anlehnung an [124].

Eine anfänglich große Verteilung der Platinpartikelgröße erhöht die Wahrscheinlichkeit für die Ostwald-Reifung. Diese kann über längere oder kürzere Distanzen erfolgen. Bei einer Langstrecken- oder 3D-Ostwald-Reifung werden Platinionen über die Lösung transportiert, während sich über kürzere Distanzen (2D) die Pt-Ionen durch Teilchen-zu-Teilchen-Diffusion entlang des Kohlenstoffträgers an einem anderen Agglomerat ablagern [134, 135]. Als Ursache für die beobachtete Ablösung ganzer Platinpartikel vom Kohlenstoffträgermaterial (Abb. 2.12d) wird u. a. eine Schwächung der Wechselwirkung zwischen Partikel und Träger aufgrund von Kohlenstoffkorrosion (Abb. 2.12e) angenommen [10].

More et al. (2006) konnten mittels Transmissionselektronenmikroskop-Aufnahmen (TEM) von MEAs vor und nach einer Potenzialzyklisierung Informationen über die Wachstumsmechanismen sammeln. Vor dem Alterungstest sind die Platinpartikel teil-

weise nicht ausreichend auf dem Kohlenstoffträger verankert und bewegen sich in dem Ionomeranteil der Katalysatorschicht. Wird ein Potenzial angelegt, scheinen diese Partikel eine hohe Tendenz zum Zusammenwachsen zu größeren Agglomeraten zu haben. Die Ergebnisse zeigen auch, dass die Ausprägung der Platin-Migration von der Potentialhöhe, der Anzahl der Zyklierungen, der relativen Feuchtigkeit und der Temperatur abhängt. Da der Transport über das Ionomer geschieht, ist die Partikelmobilität bei niedriger Luftfeuchtigkeit geringer [127].

Den Einfluss der Partikelgröße auf das Degradationsverhalten von Platin-Nanopartikeln in der Kathode haben Yu et al. (2014) genauer untersucht. Der Vergleich von TEM-Aufnahmen vor und nach einer Potenzialzyklisierung zeigt, dass die Partikelgrößenverteilung beim Einsatz kleiner Partikel (ca. 2 nm bis 3,5 nm) deutlich breiter wird im Vergleich zur anfänglichen Größenverteilung und auf eine Ostwald-Reifung hinweist. Weiterhin sind zusammengewachsene Partikel zu erkennen (Koaleszenz). Zusätzlich migrieren Platinpartikel zur Grenzfläche Kathode/Membran sowie einige Nanometer tief in die Membran. Die ECSA des Katalysators nimmt ab und die Leistungsfähigkeit sinkt. Elektroden mit Platinpartikeln mit einer Größe von mindestens 5,0 nm weisen dagegen selbst nach 10.000 Potenzialzyklisierungen keinerlei nennenswerte Verluste in der elektrochemisch aktiven Oberfläche oder der Zelleistung auf [135].

Die Arbeit von Andersen et al. (2015) zeigt, dass die Transferbedingungen nicht nur für die Katalysatorleistung eine wichtige Rolle spielen, sondern auch für die Lebensdauer. Durch eine geeignete Auswahl der Prozessparameter Temperatur, Druck und Dauer kann die Ionomerphase optimiert werden und somit die Migration und Ablösung des Platinkatalysators sowie die Kohlestoffkorrosion verringern [118].

Zur Verbesserung der Lebensdauer des Katalysators und zur Reduzierung der Kosten werden zunehmend neue Katalysatorverbindungen erforscht. Neben verschiedenen Platin-Legierungen stehen auch sogenannte *core-shell*-Katalysatoren im Fokus. Durch den Einsatz eines unedlen oder zumindest kostengünstigeren Metalls im Kern des Katalysators und einem edlen Metall, wie etwa Platin, auf der Oberfläche kann der Anteil des Edelmetalls reduziert und zugleich die Aktivität und Lebensdauer im Vergleich zu Legierungen deutlich erhöht werden [128, 130].

## Kohlenstoff

Das Kohlenstoffmaterial, das als Träger der Katalysatorpartikel und als Elektronenleiter dient, kann ebenfalls degradieren. Ein Abbau des Kohlenstoffs und somit auch des an der Oberfläche gebundenen Platins führt zu einer Verringerung der katalytischen Zellaktivität. Die verfügbaren 3-Phasen-Grenzen werden reduziert und die Mikrostruktur der Elektrode destabilisiert. Neben einer messbaren Abnahme der ECSA äußert sich die Kohlenstoffkorrosion durch einen Zerfall der Porosität und eine Verringerung der Katalysatorschichtdicke sowie der mikroporösen Schicht der GDL [136]. Durch die Schädigung der Mikrostruktur wird der Massentransport gehemmt und der ohmsche Widerstand steigt. Die Geschwindigkeit und Menge der Kohlenstoffkorrosion kann über die Freisetzung von  $\text{CO}_2$  in den Emissionen der Zelle gemessen werden [137].

Um Verluste der Brennstoffzellenleistung zu minimieren sind u. a. die Betriebsbedingungen anzupassen und zu überwachen. So wird etwa das Brenngas überstöchiometrisch zugeführt, um eine Degradation des Kohlenstoffs an der Anode durch eine Brennstoffverarmung zu vermeiden. Aufgrund eines schlechten Wasser- oder Wärmemanagements bei niedrigen Temperaturen kann es zu einer Ansammlung von flüssigem Wasser in der Elektrodenstruktur und somit zu einer Unterversorgung mit Wasserstoff kommen

[138]. Für einen optimalen Massentransport, sowohl der Reaktionsgase als auch des Produktwassers, ist eine große Elektrodenporosität geeignet, da bei kleineren Porositäten die Poren schneller blockiert werden können. Mandal et al. (2018) untersuchten, wie der Wasserstoffmangel zu einer Umkehr der Brennstoffzellenreaktion und somit der Zellspannung führt. Bei einem Mangel an Brenngas kann der Zellstrom nicht aufrechterhalten werden und resultiert in einem hohen Anodenpotenzial. In Folge dessen spaltet sich das an der Anode vorhandene Wasser in Wasserstoff und Sauerstoff auf (Wasserelektrolyse) und führt zu einer Umkehrung des Zellpotenzials, d.h. zu einer negativen Potenzialdifferenz zwischen Anode und Kathode, wodurch die Kohlenstoffkorrosion beschleunigt wird. Während des Wasserstoffmangels kann der an der Anode entstehende Sauerstoff mit dem Kohlenstoff zu  $\text{CO}_2$  reagieren [139]. Zusätzlich kann bei einem erhöhtem Anodenpotenzial auch direkt das Wasser mit Kohlenstoff reagieren und CO bzw.  $\text{CO}_2$  erzeugen. Ein Abbau des Kohlenstoffmaterials führt zu einer Änderung der Anodenstruktur und einem Anstieg des ohmschen Widerstands [8]. Neben einer guten Systemsteuerungstechnologie oder dem Einsatz eines graphitisiertem (Hochtemperatur behandeltem) Kohlenstoffträgermaterials mit einer geringeren Oberfläche kann auch ein zusätzliches Katalysatormaterial (z. B. Iridiumdioxid,  $\text{IrO}_2$ ) im Falle einer Wasserelektrolyse die Anode schützen. Der weitere Katalysator fördert mit der Sauerstoffentwicklungsreaktion (engl. *oxygen evolution reaction*, OER) die Produktion von Protonen und Elektronen und verhindert so eine Kohlenstoffoxidationsreaktion. Das häufig für diesen Zweck eingesetzte Iridium hat den Nachteil, dass es meist auf einem Titanträgermaterial eingesetzt wird, das mit dem während der Brennstoffzellenreaktion entstehendem Wasserstoffperoxid ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) reagiert und die Membran angreift [139]. Zur Vermeidung eines Leistungsverlusts aufgrund der Kohlenstoffkorrosion werden auch anorganische Ersatzstoffe als Alternative untersucht, die neben der Stabilität auch die Aktivität verbessern. Nicht-stöchiometrische Titanoxide, also Elementzusammensetzungen, bei denen die Anteile nicht mit einem Verhältnis kleiner natürlicher Zahlen dargestellt werden können, und Magneli-Phasen gehen starke Wechselwirkungen mit den auf ihnen abgeschiedenen Platinpartikeln ein, wodurch die Aktivität der Zelle erhöht wird. Zusätzlich zwingen die im Vergleich zu Kohlenstoffträgern stärkeren Wechselwirkungen die Sauerstoffreduktionsreaktion (engl. *oxygen reduction reaction*, ORR) zum vier-Elektronen-Transferschritt und vermeidet die Bildung von membranschädigendem Wasserstoffperoxid [140, 141].

Bei niedrigen Temperaturen führen die wiederholten Wasser-Eis-Übergänge aufgrund kontinuierlicher Wechsel von Aktivität und Inaktivität zu Kontraktionen bzw. Expansionen des Volumens. Das betrifft insbesondere Komponenten, die einen ausreichenden Hohlraumbereich für die Ansammlung von Restwasser bieten, wie Gasdiffusionslagen und Katalysatorschichten. Der mechanische Stress aufgrund der volumetrischen Schwankungen kann Auswirkungen auf die mikrostrukturellen, morphologischen und physikalischen Eigenschaften haben [142]. In der Elektrode bedeutet dies eine Änderung der durch das Kohlenstoffmaterial aufgebauten Schichtstruktur, wodurch es aufgrund eines Verlusts der ECSA und eines Anstiegs des Grenzflächen- und Ladungstransferwiderstands zu Leistungseinbußen kommen kann. Physikalische Degradationen und Verluste in der ECSA aufgrund eines Einfrierens können durch ein Trocknen der Brennstoffzelle vor dem Abschalten deutlich reduziert werden [143, 144].

Ozden et al. (2019) konnten beim Vergleich von lang- und kurzkettigen Ionomeren in Elektroden mit unterschiedlicher Platinbeladung nachweisen, dass die morphologische und mikrostrukturelle Degradation unter Frost-Tau-Zyklen in hohem Maße vom

Ionomertyp abhängt und weniger von der Katalysatorbeladung [145]. Die Beladung beeinflusst die resultierende Mikrostruktur, allerdings nicht die Degradationsmechanismen, auch wenn eine hohe Platinbeladung die physikalische Degradation verzögern kann. Die SSC-Ionomer-Elektroden zeigen von der Platinbeladung unabhängige Degradationsmuster, beginnend mit einem Aufquellen des Ionomers und einer Porenexpansion. Dies führt zu einem großflächigen Ablösen der Katalysatorschicht und einer Korrosion der Oberfläche. Da ein kurzkettiges Ionomer eine bessere Adhäsion zwischen den Platin und Kohlenstoffteilchen bewirkt, kommt es während der Frost-Tau-Zyklen beim Einsatz kurzkettiger Polymere zu größeren Ablösungen der katalytischen Schicht als bei langkettigen Verbindungen und somit zu einer frühzeitigeren Reduzierung des reaktiven Bereichs [145].

## Ionomer

Die Membran ist während dem Betrieb in einem Kraftfahrzeug verschiedenen chemischen und mechanischen Belastungen ausgesetzt. Durch die Wasseraufnahme kommt es zu einem Anschwellen der Ionomschicht und bei zunehmender Trockenheit zu einem Schrumpfen. Schnell wechselnde Bedingungen zwischen Start und Stopp oder einem Betriebsstart bei Temperaturen unter dem Gefrierpunkt (engl. *freeze start up*) sind zusätzliche Stressfaktoren und führen zu kleinen Löchern in der PEM. Durch den Gasdurchtritt wird die Effizienz der Zelle reduziert. Sobald die Löcher größer werden und die Anode einen direkten Kontakt mit der Kathode hat, entsteht ein Kurzschluss im System, der die Hauptursache für einen Ausfall der Brennstoffzelle ist. Zu einem Kurzschluss kann es auch kommen, wenn eine Kohlenstofffaser aus der GDL die CCM durchsticht oder angesammelte Katalysatoragglomerate zu einer stetigen Verdünnung der PEM bis zum Durchtritt auf die andere Elektrodenseite führen [146].

Neben der mechanischen Belastung kann die Membran auch chemisch degradieren. Die häufig eingesetzte PFSA-Membran ist zwar wesentlich stabiler als die früher eingesetzten sulfonierten Polystyrole, jedoch nicht vollständig chemisch inert. Arbeitszyklen mit großen Schwankungen in Temperatur, Feuchtigkeit und Spannung führen nicht nur zu mechanischem Stress für das Ionomer, sondern auch zur Bildung von reaktiven Spezies, welche die PEM angreifen können. Besonders trockene und warme Betriebsbedingungen fördern die chemische Degradation des Ionomers [146]. Während der elektrochemischen Reaktionen innerhalb der PEMFC entstehen bei Nebenreaktionen reaktive Sauerstoffspezies (ROS), die am Abbau des PFSA-Ionomers beteiligt sind. An der Anode werden während des normalen Betriebs der Brennstoffzelle  $\text{H}_2\text{O}_2$  und das reaktive Hydroxyl-Radikal ( $\cdot\text{OH}$ ) gebildet. Aufgrund der Folgereaktion dieser beiden Spezies entsteht zusätzlich das Hydroperoxyl-Radikal ( $\cdot\text{OOH}$ ) und  $\text{H}_2\text{O}$ . Von den gebildeten reaktiven Sauerstoffspezies weist das ( $\cdot\text{OH}$ )-Radikal das größte Reduktionspotenzial auf und entfernt Wasserstoffatome, wie etwa von der Sulfonsäuregruppe ( $-\text{SO}_3\text{H}$ ) an der Seitenkette des Polymers, um  $\text{H}_2\text{O}$  zu bilden. Das resultierende Sulfonylradikal kann eine radikalische Polymerisationsreaktion initiieren oder selbst Wasserstoffatome aus vorhandenem Wasser abstrahieren und fördert den weiteren Abbau der PEM. Der fortschreitende Kettenspaltungsprozess führt zu einer Vielzahl an Reaktionen und der Entstehung unterschiedlicher Radikale [147]. Eine in-situ-Messmethode zur Identifikation des Ionomerabbaus ist die Charakterisierung der Abgasströme der Brennstoffzelle zum Nachweis der Emission der Abbauprodukte Fluorwasserstoff (HF) und Schwefelsäure ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Der chemische Abbau des Ionomers in der PEM wird häufig in einer Schichtdickenabnahme der Membran deutlich. Beim Einsatz einer mehrschichtigen

Kompositmembran ist es durch Mikroskopaufnahmen möglich festzustellen, von welcher Seite der Membranabbau gestartet hat [146, 147].

Weitere Vergiftungsreaktionen entstehen bei der Verwendung von Pt-freien Katalysatoren, die in sauren Bedingungen meist nicht stabil sind. Die frei werdenden Metallionen konkurrieren allerdings nicht mit Wasserstoff um freie Reaktionsplätze auf der Platinoberfläche, wie z. B. bei einer Kontamination mit CO, sondern katalysieren die Bildung von  $\text{H}_2\text{O}_2$ , das zur Degradation der Membran führt [128].

Die Sauerstoffreduktionsreaktion an der Kathode ist eine weitere mögliche Ursache für den Verschleiß der Membran und somit von Leistungseinbußen der Brennstoffzelle. Die ORR verursacht aufgrund der langsamen Kinetik der Reduktionsreaktion ein kathodisches Überpotenzial. Einflussfaktoren auf die Geschwindigkeit der ORR sind z. B. die Partikelgröße, die Zusammensetzung des Katalysatormaterials, der pH-Wert und das Potenzial. In Gleichung 2.2 ist der typische vier-Elektronen-Transferschritt zur Reduktion des Sauerstoffs auf der Kathodenseite angegeben. Neben dem direkten Reaktionsweg mit vier Elektronen sind auch zwei nacheinander stattfindende Transferschritte mit jeweils zwei Elektronen möglich. Diese stufenweise Reduktion des Sauerstoffs verläuft über die Bildung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  als Zwischenprodukt (Gl. 2.13) [130, 148].



Die Abfolge der beiden zwei-Elektronen-Transferschritte kann auch unvollständig verlaufen und bei dem unerwünschten Wasserstoffperoxid als Produkt anstatt Wasser enden. Das  $\text{H}_2\text{O}_2$  initiiert Abbaureaktionen des Ionomers und ist somit besonders für die Membran schädigend [130, 148].

In den meisten Fällen wird vorrangig der mechanische und chemische Abbau des Polymers in der Membran analysiert, jedoch können die Grundlagen für die Degradation des Membranionomers und die Maßnahmen zur Vermeidung des Abbaus auch auf das in der Elektrodenschicht enthaltene Ionomer angewendet werden. Ein Verlust des Ionomers führt zu einer Minimierung der Protonenleitfähigkeit und der ECSA der Elektrode und damit zu einer Reduktion der Gesamtaktivität der Zelle. Häufig ist eine Verschlechterung der Leistungsfähigkeit nicht auf einen direkten Ionomerabbau in der Elektrode zurück zu führen, sondern z. B. auf Änderungen in der Morphologie und Mikrostruktur, die durch die Quellung des enthaltenen Ionomers oder die Bildung reaktiver Verbindungen initiiert werden [149].



## 3 Forschungsbedarf und Zielsetzung der Arbeit

### 3.1 Forschungsbedarf aus dem Stand von Wissenschaft und Technik

Zur Erreichung der nationalen sowie europäischen Klimaziele definiert das Bundes-Klimaschutzgesetz verbindliche Vorgaben für verschiedene Wirtschaftszweige. Ziel ist es, die Treibhausgasemissionen in Deutschland erheblich zu reduzieren und langfristig Klimaneutralität zu erreichen. Der Verkehrssektor, als ein wesentlicher Verursacher von Emissionen, muss dabei maßgeblich zur Emissionsminderung beitragen. Neben der Weiterentwicklung konventioneller Verbrennungsmotoren liegt der Fokus auf alternativen Antriebstechnologien wie Elektrofahrzeugen mit Brennstoffzellen.

Die Erreichung anspruchsvoller Leistungsziele sowie langlebiger und fehlertoleranter Brennstoffzellensysteme ermöglicht eine erfolgreiche Kommerzialisierung und Implementierung von Brennstoffzellenantrieben im Verkehrsbereich. Zur Steigerung der Effizienz und Leistungsfähigkeit einer PEM-Brennstoffzelle bedarf es einer stetigen Weiterentwicklung der Katalysatormaterialien, der Zellzusammensetzung sowie der Produktionsprozesse. Die dadurch erzielbare Reduzierung der eingesetzten Edelmetalle, wie z. B. Platin, ermöglicht ökologische sowie ökonomische Verbesserungen und führt so zu einer höheren Akzeptanz von Brennstoffzellen als alternative Antriebstechnologie. Eine weitere Herausforderung für den erfolgreichen Einsatz von PEM-Brennstoffzellensystemen in Automobilanwendungen ist die Lebensdauer der Zellen. Das Energieministerium der Vereinigten Staaten von Amerika (engl. *US Department of Energy*) definiert für den Einsatz von Brennstoffzellen in Fahrzeugen bis zum Jahr 2030 Zielvorgaben für die Lebensdauer des Systems von 5.000 Betriebsstunden [150]. Bei den Fahrzyklen von Kraftfahrzeugen können die Brennstoffzellen häufigen Start-Stopp-Vorgängen, verschiedenen Wetterbedingungen, dynamischen Belastungen und Leerlaufbedingungen ausgesetzt sein. Dies kann die Lebensdauer des Brennstoffzellensystems verkürzen. Daher ist es von großer Bedeutung, die grundlegenden Alterungsphänomene unter charakteristischen Fahrbedingungen in verschiedenen Brennstoffzellenkomponenten zu verstehen und Vermeidungsstrategien zu entwickeln.

Die Optimierung der Leistungsfähigkeit und Lebensdauer von PEM-Brennstoffzellen wurde bislang vorrangig durch materialwissenschaftliche Ansätze vorangetrieben, während prozesstechnische Aspekte nur begrenzt untersucht wurden. Die Entwicklung neuer Katalysatoren und weiterer Rohstoffe für die PEM-Brennstoffzelle ist mit hohen finanziellen und zeitlichen Ressourcen verbunden. Im Gegensatz dazu kann eine gezielte Einstellung und Optimierung der Prozessparameter effizient in bestehende Großserienprozesse integriert werden, insbesondere wenn der grundlegende Herstellungsprozess unverändert bleibt und keine Modifikationen an den Produktionsanlagen erforderlich sind.

## 3.2 Zielsetzung und Konzept der Arbeit

### Ziel der Arbeit

Das Ziel dieser Dissertation ist die Erarbeitung von Ursache-Wechselwirkungszusammenhängen bei der Herstellung einer Brennstoffzelle. Durch die wissenschaftlichen Untersuchungen sollen wechselseitige Beziehungen zwischen den einzelnen Herstellungsschritten der Katalysatordispersion, der Elektrodenfertigung und der Membran-Elektroden-Einheit sowie deren Einfluss auf die resultierende Mikrostruktur, Leistungsfähigkeit und Lebensdauer der Brennstoffzelle systematisch analysiert werden.

Aus dem Stand von Wissenschaft und Technik wird deutlich, dass die Eigenschaften der PEM-Brennstoffzelle u. a. von der Mikrostruktur der Zelle abhängen. Die Methode der Zellfertigung hat einen wesentlichen Einfluss auf den mikrostrukturellen Aufbau der CCM. Daraus wird die Hypothese abgeleitet, dass die Eigenschaften der PEM-Brennstoffzelle durch die Anpassung der Parameter während der Fertigung gezielt eingestellt werden können, ohne dabei Änderungen an der Rohstoffart oder -menge vorzunehmen. Während bisherige Erkenntnisse oft nur qualitative Zusammenhänge beschreiben und nur einzelne Aspekte betrachten, werden in dieser Arbeit erstmalig detaillierte Untersuchungen durchgeführt, um entlang der gesamten Prozesskette Optimierungspotentiale zu identifizieren sowie zu quantifizieren und für jeden Prozessschritt Verbesserungsstrategien abzuleiten.

Auf Basis der gewonnenen Erkenntnisse soll weiterhin eine gezielte Einstellung spezifischer struktureller und funktionaler Eigenschaften der Elektrodenschicht und CCM ermöglicht werden, um die Leistungsfähigkeit und Langzeitstabilität der Brennstoffzelle zu verbessern. Dies ist essenziell, um den steigenden Anforderungen an Effizienz und Haltbarkeit in der automobilen Anwendung gerecht zu werden und gleichzeitig die Prozessintegration in eine großserientaugliche Fertigung zu gewährleisten. Daher werden in der vorliegenden Arbeit insbesondere die Korrelationen zwischen Prozessparametern, Mikrostrukturentwicklung und elektrochemischen Eigenschaften untersucht. Bisherige Untersuchungen erfassen zumeist nur einzelne Fertigungsschritte oder Teilaspekte der komplexen Wechselwirkungen innerhalb der Brennstoffzelle. Durch die ganzheitliche Betrachtung aller relevanten Prozessschritte sowie der gesamten Prozesskette können gezielt Optimierungsmaßnahmen abgeleitet werden, um eine reproduzierbare Fertigung leistungsfähiger und langlebiger PEM-Brennstoffzellen zu ermöglichen.

### Konzept der Arbeit

Abbildung 3.1 zeigt die zur Fertigung einer PEM-Brennstoffzelle relevanten Komponenten und die dazugehörigen Prozesse. Die Katalysatordispersion, die Elektrode und die CCM können mit Hilfe unterschiedlicher Verfahren und verschiedener Fertigungsparameter hergestellt werden. Im Rahmen dieser Arbeit wird ein Konzept zur systematischen Untersuchung der Wechselwirkungen zwischen Prozessparametern und den Eigenschaften der Komponenten verfolgt. Dabei werden die in Abbildung 3.1 blau hervorgehobenen Herstellungsarten analysiert, um ihre spezifischen Einflüsse auf Mikrostruktur, Leistungsfähigkeit und Lebensdauer der Brennstoffzelle zu bewerten. Zudem erfolgt eine gezielte Variation der hervorgehobenen Prozessparameter, um deren Auswirkungen auf die resultierenden Material- und Funktionseigenschaften zu quantifizieren. Hierfür werden geeignete Charakterisierungsmethoden identifiziert, mit denen die Katalysatordispersion, die Elektrodenschicht sowie die CCM umfassend strukturell

und elektrochemisch untersucht werden können. Die Ergebnisse dieser Analysen dienen als Grundlage für die Ableitung optimierter Herstellungsstrategien.

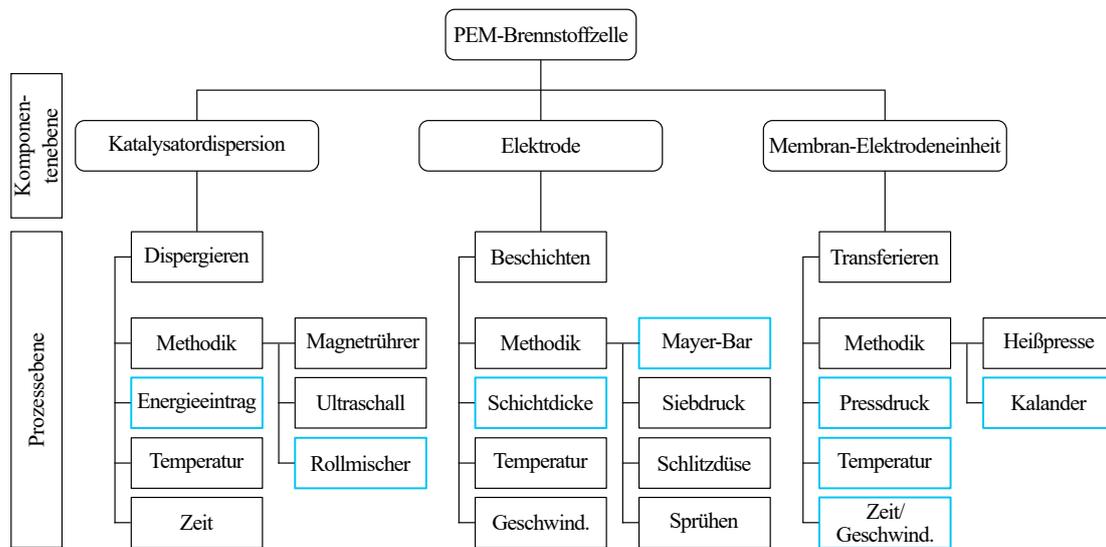


Abb. 3.1: Komponenten- und Prozessebene zur Herstellung einer katalysatorbeschichteten Membran für eine PEM-Brennstoffzelle; für das Konzept gewählte Prozessparameter und Methodik sind in blau hervorgehoben.

An der Kathode findet die Sauerstoffreduktionsreaktion statt, die aufgrund ihrer geringeren kinetischen Aktivität deutlich langsamer abläuft als die Wasserstoffoxidation an der Anode. Daher sind sowohl die Katalysatorbeladung als auch die Mikrostruktur der Kathode von entscheidender Bedeutung. In diesem Zusammenhang werden die Katalysatordispersion und die Elektrodenstruktur gezielt untersucht. Ausgangspunkt der Analyse bildet eine eigene interne Referenzzelle, deren Fertigungsparameter systematisch in einer Parameterstudie variiert werden. Dabei wurde jeder Prozessschritt isoliert angepasst, während Rohstoffe, Rezeptur und die übrigen Fertigungsbedingungen konstant gehalten wurden.

### Variation der Katalysatordispersion

Für die Redoxreaktion in der Brennstoffzelle ist die strukturelle Interaktion der drei Komponenten Edelmetallkatalysator, Kohlenstoffträgermaterial und Ionomer entscheidend. In der 3-Phasen-Grenze werden die Katalysatorpartikel mit Wasserstoff bzw. Sauerstoff aus der Atmosphäre versorgt und die entsprechenden Ionen über den elektrisch leitenden Kohlenstoff sowie das protonenleitende Ionomernetzwerk transportiert. Das dabei entstehende Wasser sollte effizient aus der Zelle geleitet werden, um eine stete Versorgung der katalytisch aktiven Bereiche mit den Reaktionsgasen zu gewährleisten. Dies erfordert eine optimierte Mikrostruktur der Elektrode für einen effektiven Massentransport der Gase und des Wassers, sowie einen durchgängigen Protonen- und Elektronentransport. Die Porenstruktur wird typischerweise von der Ausgangsgröße des Katalysatormaterials bestimmt oder mittels Porenbildnern reguliert. Mit Hilfe einer Parameteranpassung während des Dispergier- und Zerkleinerungsprozesses soll die Größe des Katalysatormaterials variiert werden. Eine gezielte Einstellung der Partikelgröße über die eingesetzte Perlenmenge und somit eine kontrollierte Beeinflussung der Porenstruktur wurde bisher nicht getestet. Über die Anpassung des Energieeintrags während der Herstellung der Katalysatordispersion soll die Partikelgrößenverteilung des

Katalysator-Kohlenstoffmaterials modifiziert und die Auswirkung auf die Mikrostruktur der Kathodenschicht analysiert werden. Weiterhin soll mit Hilfe daraus hergestellter Einzelzellen, entsprechend dem bestehenden Referenzprozess, der Zusammenhang zwischen der gezielten Einflussnahme auf die PGV bzw. die Porosität der Kathode und der Zellspannung sowie dem Alterungsverhalten untersucht werden.

### Variation der Elektrode

Die katalytische Aktivität der Brennstoffzelle korreliert mit der Menge an verfügbarem Platin als Katalysator in den Elektroden. Während des Beschichtungsprozesses wird die Beladung als flächenspezifische Größe über die Nassschichtdicke eingestellt. Mit Hilfe einer Erhöhung der Reaktionskinetik des Katalysatormaterials, wie durch eine Optimierung der Rezeptur, der Elektrodenstruktur oder der Herstellungsweise, ist eine Reduktion der Edelmetallmenge möglich. In bisherigen Untersuchungen wurde jedoch häufig der Einfluss dieser Optimierungsstrategien auf die Lebensdauer der Zelle vernachlässigt. Insbesondere durch verschiedene Degradationsmechanismen kann es zu einem Spannungsverlust kommen, der häufig durch eine Erhöhung der Platinmenge kompensiert wird. Eine größere Platinbeladung, beispielsweise durch dickere Kathodenschichten, beeinflusst jedoch den Massentransport innerhalb der Elektrode, was wiederum zu einer reduzierten Zellspannung führen kann. Daher wird systematisch untersucht, wie die Kathodenschichtdicke zur Einstellung der Platinbeladung mit der Zellspannung und -degradation interagiert. Es sollen die gegenläufigen Effekte zwischen Schichtdicke, Spannung und Langzeitstabilität analysiert und ein fundiertes Verständnis für die optimalen Parameter zur Maximierung von Leistungsfähigkeit und Lebensdauer entwickelt werden.

### Variation der Membran-Elektrodeneinheit

Der thermomechanische Transferschritt stellt den abschließenden Prozess bei der Herstellung der katalysatorbeschichteten Membran dar. In diesem Schritt werden die Elektroden mithilfe beheizter Kalandrierwalzen von der Beschichtungsfolie auf die Membran übertragen. Dieser Heißpressvorgang spielt eine entscheidende Rolle für die Qualität der Grenzfläche zwischen den Elektroden und der Membran, da er die Kontaktfläche beeinflusst, die für einen effizienten Protonentransport essenziell ist. Eine hohe Transferqualität erfordert eine ausreichende Adhäsion der Elektroden an der Membran, um einen vollständigen Übertrag sicherzustellen, ohne dabei die Mikrostruktur der Elektroden oder die Integrität der Membran zu beeinträchtigen. In dieser Arbeit wird erstmals die Haftzugfestigkeit der Elektroden auf der Membran als neues Qualitätsmerkmal zur Bewertung der Zellspannung analysiert. Durch den Einsatz einer statistischen Versuchsplanung (engl. *design of experiment*, DoE) sollen die Transferparameter Druck, Geschwindigkeit und Temperatur gezielt variiert werden, um deren Einfluss auf die strukturellen und elektrochemischen Eigenschaften der CCM zu untersuchen und daraus neue Optimierungsmöglichkeiten für die Prozessführung aufzuzeigen.

Die Erkenntnisse der Ursache-Wechselwirkungszusammenhänge zwischen den genannten Prozessschritten und den mikrostrukturellen sowie elektrochemischen Eigenschaften der verschiedenen Komponenten sollen ein ganzheitliches Verständnis über den Einfluss der Prozesskette auf die Leistungsfähigkeit und Lebensdauer der PEM-Brennstoffzelle ermöglichen. Weiterhin sollen mit Hilfe der Ergebnisse die Parameter zur gezielten Optimierung der Zellspannung sowie zur Verbesserung des Alterungsverhaltens der Zelle auf Basis des ausgewählten Fertigungsprozesses identifiziert werden.

## 4 Experimentelle Methoden

### 4.1 Fertigung der Halbzeuge

Die Herstellung einer Einzelzelle für einen Brennstoffzellenstack umfasst mehrere Fertigungsschritte (vgl. Abschn. 2.3). Aus den Rohstoffen entsteht zunächst eine Katalysatordispersion. Mit dieser wird im nachfolgenden Schritt ein Substrat beschichtet. Zusammen mit der Protonenaustauschmembran und den Gasdiffusionslagen entsteht aus den Elektrodenschichten eine Membran-Elektrodeneinheit (vgl. Abb. 2.2). Für die Versuche wurden die Prozesse, die Rezeptur und die Rohstoffauswahl der Referenzzelle übernommen und nur einzelne einflussreiche Prozessparameter während der Fertigung modifiziert.

#### Katalysatordispersion

Für die Kathoden-Katalysatordispersion wurden ein Platinkatalysator mit 50 Gew.-% Platin auf einem Hochoberflächenkohlenstoff als Trägermaterial und ein kurzkettiges Ionomer eingesetzt. Die Dispersion wurde mit einer Mischung aus Wasser und verschiedenen Alkoholen als Lösungsmittel formuliert. Der Feststoffanteil lag bei 8 Gew.-% bis 10 Gew.-%.

Das Katalysatorpulver wurde in Glasflaschen eingewogen. Anschließend wurden das Lösungsmittelgemisch und das Ionomer hinzugefügt. Zur Zerkleinerung und Durchmischung der Edukte wurden Mahlperlen aus Zirkoniumdioxid ( $\text{ZrO}_2$ ) mit einem Durchmesser von 2 mm genutzt. Die Flaschen wurden mit Stickstoff gespült und zügig verschlossen, damit die Edukte nicht mit Luftsauerstoff reagieren. Die Katalysatordispersionen wurden mit einer Prozesszeit von sieben Tagen auf einem Rollenmischer hergestellt. Die Anodendispersion wurde stets mit gleichbleibender Zusammensetzung und Parametern entsprechend der Referenzprobe gefertigt. Um den Einfluss der Kathodenmikrostruktur auf die Leistung und Lebensdauer einer Zelle untersuchen zu können, wurden die Rohstoffe und Rezeptur konstant gehalten, jedoch die Perlenmenge variiert. Hierfür wurde das Verhältnis des Perlengewichts zu der Rohstoffeinwaage als Kennzahl P/T (Verhältnis Perlen zu Tinte) definiert. Somit konnten unterschiedliche Agglomeratgrößen des Katalysatormaterials erzeugt und die Porosität der Kathode gezielt beeinflusst werden. Die Kathodendispersion der Referenzprobe wurde mit einem P/T-Verhältnis von 4,0 hergestellt. Bei allen Ansätzen wurden die gleichen Rohstoffe aus derselben Charge verwendet, um keine weiteren äußeren Einflussfaktoren aufgrund von Rohstoffunterschieden zu generieren.

#### Elektrode

Nach der Mischzeit wurde ein ETFE-Substrat mit der Katalysatorfarbe beschichtet. Im Labormaßstab wurde ein Rakelprozess mittels Mayer-Bar (Filmziehgerät CX1, MTV Messtechnik oHG, Deutschland) genutzt und über die Wahl der Rakelbalken die Schichtdicke  $d$  der Elektroden eingestellt. Die Anode besitzt bei allen Versuchen eine gleichbleibende Platinbeladung von  $50 \mu\text{g cm}^{-2}$  und wurde stets mit denselben

Parametern beschichtet, während bei der Kathode auch unterschiedlich dicke Elektrodenschichten gefertigt wurden. Für die Bewertung des Einflusses der Mikrostruktur auf die Leistung und Lebensdauer der CCM wurde die Nassschichtdicke zwischen 80  $\mu\text{m}$  und 95  $\mu\text{m}$  variiert, um bei unterschiedlichen Partikelgrößen dieselbe Platinbeladung wie in der Referenzkathode zu erreichen. Die Platinbeladung wurde mittels Röntgenfluoreszenz-Spektroskopie (engl. *X-ray fluorescence*, XRF) gemessen und betrug bei allen Kathoden  $250 \mu\text{g cm}^{-2} \pm 5 \mu\text{g cm}^{-2}$ . Bei der Beladungsstudie wurde hingegen die Nassschichtdicke zwischen 50  $\mu\text{m}$  und 150  $\mu\text{m}$  für verschiedene Beladungen bei gleichbleibender Partikelgröße angepasst. Zur gleichmäßigen Trocknung der nassen Schichten ist über der Beschichtungsanlage ein Gebläse angebracht. Die Elektroden für die Versuche zur Variation der Transferparameter wurden auf einer R2R-Produktionsanlage mittels Schlitzdüse beschichtet.

### Membran-Elektrodeneinheit

Die in dieser Arbeit hergestellten CCMs wurden nach dem Membran-basierten indirekten Ansatz (s. Abschn. 2.3.3) gefertigt. Anoden und Kathoden wurden in einem thermomechanischen Prozess simultan von der ETFE-Trägerfolie auf die Membran transferiert. Für die Versuchsreihen zur Bewertung des Einflusses der Kathodenporosität und der Platinbeladung auf die Leistungsfähigkeit und Lebensdauer der CCM erfolgte ein diskontinuierlicher Übertrag mit einer Hydraulikpresse (Wickert Maschinenbau GmbH, Deutschland). Die Elektroden wurden auf eine Größe von 145 mm x 50 mm zugeschnitten. Zur Vermeidung eines Kurzschlusses aufgrund des Kontakts von Anode und Kathode und für eine vereinfachte Handhabung bei den Folgeschritten, wurde die Gore-Select<sup>®</sup> Membran (W. L. Gore & Associates GmbH, Deutschland) auf eine Größe von 160 mm x 65 mm geschnitten. Für den Transfer wurden die einzelnen Komponenten zwischen zwei Aluminiumblechen angeordnet und anschließend in die hydraulische Heiß-presse eingelegt. Die Anode und die Kathode wurden mit den beschichteten Seiten zur Membran zeigend deckungsgleich ausgerichtet. Von beiden Seiten folgte eine PTFE-Folie und eine Schaumstoffschicht, um den Druck gleichmig zu verteilen und mechanische Spannungen während des Pressvorgangs auszugleichen. Die Proben wurden bei einem Druck von  $300 \text{ N cm}^{-2}$  für 300 s auf  $140 \text{ }^\circ\text{C}$  erhitzt und anschließend für 180 s gekühlt. Nach dem Pressvorgang wurde die ETFE-Folie von der Anoden- und Kathodenseite abgezogen.

Die Versuchsreihe zur Variation der Transferparameter erfolgte an der Produktionstransferanlage mit den an der kontinuierlichen Beschichtungsanlage hergestellten Elektroden. Anode, Membran und Kathode wurden als Rollenware in die Maschine eingespannt und zwischen zwei beheizten Kalandrwalzen zusammengeführt. Während des Kalandrierens wurden die Elektroden mittels definierter Temperatur, Druck und Zeit auf die Membran übertragen. Die Temperatur  $T$  lag zwischen  $110 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $170 \text{ }^\circ\text{C}$ , der Druck  $p_K$  bei  $30 \text{ N cm}^{-1}$  bis  $110 \text{ N cm}^{-1}$  und die Prozesszeit wurde über die Geschwindigkeit  $v$  von  $0,5 \text{ m min}^{-1}$  bis  $2,5 \text{ m min}^{-1}$  variiert. Der Druck wird bei der Verwendung von Kalandrwalzen typischerweise als Liniendruck angegeben. Dieser zeigt an, wie viel Kraft pro Kontaktbreite zwischen den Walzen aufgebracht wird. Der Transferprozess für die eigene Referenzprobe erfolgte bei einem Druck von  $70 \text{ N cm}^{-1}$ , einer Geschwindigkeit von  $1,5 \text{ m min}^{-1}$  und einer Temperatur von  $140 \text{ }^\circ\text{C}$ . Unmittelbar hinter dem Kalandr wurde das Decal von Anode und Kathode abgezogen und die fertige CCM aufgerollt. Die CCMs wurden anschließend mit den weiteren Komponenten zu MEAs zusammengefügt (vgl. Abb. 2.2). Hierfür wurde jede CCM beidseitig mit einer Polymerfolie versehen und die GDLs mit der MPL-Seite zur Elektrode hin aufgelegt. In einem weiteren Heiß-

pressprozess mit einer Vakuumpresse ( $T = 100\text{ °C}$ ,  $p = 10\text{ N cm}^{-2}$ ,  $t = 30\text{ s}$ ) wurden die GDLs und der Rahmen mittels thermisch aktivierter Klebstoffe fixiert.

## 4.2 Charakterisierungsmethoden

### 4.2.1 Statische Lichtstreuung

Die statische Lichtstreuung (SLS) ist zum Charakterisieren der Misch- und Zerkleinerungsvorgänge der Rohstoffe während der Präparation der Katalysatorfarbe und der abschließenden Bestimmung der Partikelgrößenverteilung (PGV) vor dem Beschichten geeignet. Trifft Licht auf Partikel wird es in verschiedene Richtungen gestreut. Die Laserbeugungstechnik ermittelt durch Messen der winkelabhängigen Intensität der Streustrahlung die PGV von Dispersionen. In Abbildung 4.1 ist das grundlegende Messprinzip der statischen Lichtstreuung dargestellt. Die Probedispersion wird in einer Messzelle stetig umgewälzt und von einer monochromatischen Lichtquelle, typischerweise einem Laser, bestrahlt [151]. In Abhängigkeit von der Partikelgröße entstehen durch Beugung, Reflexion, Absorption und Brechung charakteristische Streulichtmuster [152, 153]. Zirkular um die Messprobe herum sind Detektoren zum Auffangen und Verarbeiten der Streustrahlung angebracht. Gegenüber dem Initialstrahl befindet sich ein Frontaldetektor für kleine Streuwinkel. Dazwischen sind Weitwinkel- und Rückstreudetektoren angebracht, um weitere Winkel abzudecken [151].

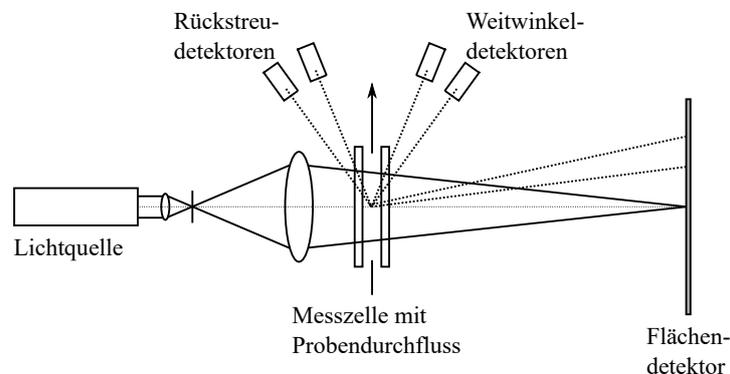


Abb. 4.1: Messprinzip der statischen Lichtstreuung (SLS), in Anlehnung an [151].

Unter bestimmten Bedingungen entspricht das gemeinsame Streumuster aller Partikel der Summe der individuellen Streumuster der einzelnen Partikel. Dafür muss u. a. die Teilchenkonzentration gering genug sein, damit die Partikel unabhängig voneinander streuen und eine Mehrfachstreuung vermieden wird. Die Laserbeugung zeichnet das durch die Teilchen erzeugte Streumuster auf. Dieses zusammengesetzte Muster einer Volumeneinheit von Kolloiden in ausgewählten Größenklassen wird zur Erstellung einer Matrix genutzt, um mit Hilfe eines mathematischen Modells das inverse Problem zu lösen, das die PGV liefert. Das Streumuster wird in eine Größenverteilung kugelförmiger Partikel umgewandelt, die mit Hilfe eines geeigneten optischen Modells und einer Dateninversionsroutine das gleiche zusammengesetzte Streumuster ergeben würde. Es liefert somit eine Größenverteilung des Beugungsmusters von Kugeläquivalenten. Die Messtechnik kann demnach nicht die reale Partikelform abbilden, sondern sich dieser nur annähern [151]. Bei größeren Abweichungen von einer sphärischen Form entstehen

Messungenauigkeiten und Fehlmessungen. Stäbchenförmige Teilchen zeigen beispielsweise bei horizontaler oder vertikaler Ausrichtung sehr unterschiedliche Messergebnisse, wobei keines die Realität abbildet [154].

Für die Messungen der Partikelgrößenverteilung in der Katalysatordispersion wurde der Mastersizer 3000 (Malvern Instruments Ltd., England) mit der Nassdispergiereinheit Hydro SM genutzt. Der Messbereich des Geräts umfasst 10 nm bis 3,5 mm. Als Lichtquelle werden ein roter Laser (633 nm) und eine blaue Photodiode (470 nm) genutzt, um eine größere Bandbreite an Partikelgrößen präzise und zuverlässig zu messen. Die Analysen erfolgten bei einer Temperatur von 22 °C mit Hilfe eines Umwälzthermostaten (Haake Circulator Arctic SC100 A10, Thermo Scientific™, USA). Der Messablauf und die Auswertung wurden gemäß ISO 13320:2020 durchgeführt [155]. Da in der genutzten Messtechnik der Begriff Partikelgröße verwendet wird, sind zur Vereinfachung im Folgenden mit Partikeln die Kohlenstoffagglomerate (vgl. Abb. 2.4) gemeint. Zur Probenvorbereitung wurden 0,05 g Katalysatordispersion in 5 g der Lösungsmittelmischung gegeben, die auch in der Tinte enthalten ist, und für 30 min auf einem Rollenmischer durchmischt. In die Nassdispergiereinheit wurde als Eluent das genutzte Lösungsmittelgemisch eingefüllt und 0,6 ml der vorbereiteten Probe hinzugegeben. Für eine homogene Suspension wurde die Probe in der Messzelle kontinuierlich mit 1000 U/min umgewälzt. Die Laserabschattung wurde auf 10 % eingestellt. Von jeder Probe wurden 10 Messdurchgänge aufgenommen, gemittelt und das Ergebnis als volumengewichtete Partikelgrößenverteilung dargestellt. Die Gerätesoftware berechnet direkt charakteristische Parameter, wie die 10 %-Quantile ( $Dv_{10}$ -Wert), die 50 %-Quantile (Median,  $Dv_{50}$ -Wert) und die 90 %-Quantile ( $Dv_{90}$ -Wert) für die entsprechende kumulierte PGV [156, 157].

## 4.2.2 Rheologie

Mit dem Rheometer Haake™ Mars™ III (Thermo Scientific™, USA) wurde die Viskosität  $\eta$  der Katalysatordispersionen in Abhängigkeit von der Schergeschwindigkeit  $\dot{\gamma}$  gemessen. Die Viskosität bestimmt die Verarbeitbarkeit der Dispersion und das Fließverhalten auf dem Beschichtungssubstrat. Dabei ist das rheologische Verhalten auf das gewählte Beschichtungsverfahren für eine gleichmäßige Schichtausbildung anzupassen. Ist die Viskosität zu gering, fließt die Dispersion auf dem Substrat über die Beschichtungskante hinaus und bildet keine homogene Nassschichtdicke [158]. Eine zu hohe Viskosität erschwert einen gleichmäßigen Beschichtungsprozess, z. B. mittels Mayer-Bar, und kann in der Großserienproduktionsanlage zu Problemen mit dem Pumpensystem oder den Schlitzdüsen führen. Bei den meisten technischen Verarbeitungsprozessen, wie beispielsweise beim Pumpen durch Leitungen, Sprühen oder Rakeln, treten hohe Scherbelastungen auf und beeinflussen die Viskosität zusätzlich. Diese gehen nach dem Beschichtungsprozess während der Trocknungsphase auf Null zurück [159]. Daher erfolgte die Rotationsmessung im Scherratenbereich von  $0,01 \text{ s}^{-1}$  bis  $2000 \text{ s}^{-1}$ , um das rheologische Verhalten bei verschiedenen Scherraten zu analysieren. Bei einer konstanten Temperatur von 22 °C wurde die Scherrate zunächst bis auf  $2000 \text{ s}^{-1}$  erhöht und anschließend wieder reduziert.

Die Messungen am Rotationsrheometer wurden mit einer Kegel-Platte-Geometrie mit einem Radius  $r$  von 30 mm und einem Kegelwinkel  $\alpha$  von  $1^\circ$  zwischen Kegel und Platte durchgeführt. Abbildung 4.2 zeigt eine schematische Darstellung der Messgeometrie. Die Spitze des Kegels ist abgeflacht, um Reibung zwischen dem rotierenden Kegel und der unteren Platte zu vermeiden [160]. Auf die fest verbaute Platte wird mit einer

Kolbenpipette ein definiertes Probenvolumen von  $1 \text{ cm}^3$  aufgebracht. Der Kegel wird auf die Platte abgesenkt und beginnt sich zu drehen, wodurch die Katalysatordispersion zwischen Platte und Kegel geschert wird. Die Dispersion bewegt sich an der Kontaktfläche zum Kegel in dieselbe Richtung wie der rotierende Kegel und bleibt an der ortsfesten Platte unbewegt, weshalb innerhalb der Dispersion ein Geschwindigkeitsgradient ausgebildet wird, bis die Scherrate im gesamten Scherspalt konstant ist [160].

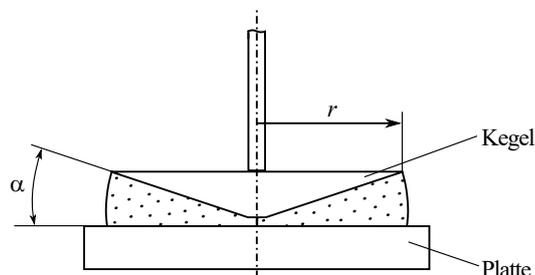


Abb. 4.2: Schematische Darstellung einer Kegel-Platte Geometrie zur Messung am Rotationsrheometer, in Anlehnung an [160].

Das Diagramm in Abbildung 4.3a zeigt drei mögliche Kurvenverläufe für die Viskosität. Bei einer idealviskosen Flüssigkeit (Newtonsches Fluid, 1), wie z. B. Wasser oder Pflanzenöle, bleibt die Viskosität bei einer variablen Scherbelastung unverändert [159]. Die rheologischen Eigenschaften nicht-newtonscher Fluide sind abhängig von der Scherrate. Ein scherverdünnendes Fluid (2) ist eine Flüssigkeit, deren Viskosität mit zunehmender Scherbelastung abnimmt. Bei einem scherverdickenden Verhalten (3) steigt die Viskosität bei höheren Scherraten [158].

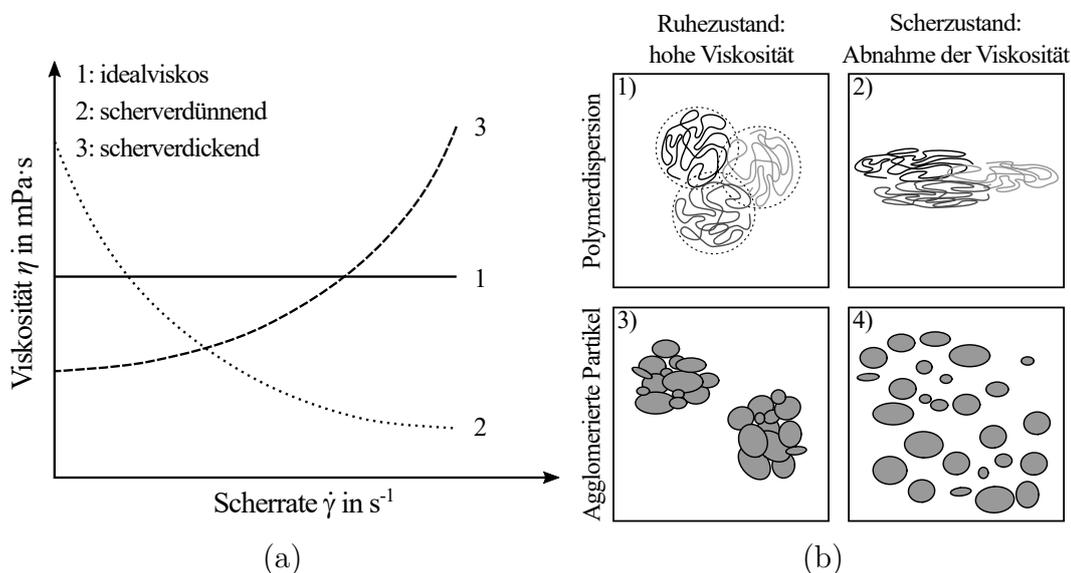


Abb. 4.3: a) Überblick der verschiedenen Viskositätskurven: (1) idealviskos, (2) scherverdünnend, (3) scherverdickendes Verhalten, b) scherverdünnendes Fluid: Polymerdispersionen und agglomerierte Partikel in Ruhe und im Scherzustand, in Anlehnung an [159].

Das häufig auftretende scherverdünnende Verhalten entsteht durch eine Ausrichtung und Deformation der in der Dispersion enthaltenen Substanzen bei einer zunehmenden Scherbelastung (Abb. 4.3b). In einer Polymerdispersion sind im Ruhezustand die

Makromoleküle meist in einer äußerlich runden Form angeordnet und mit benachbarten Polymersträngen verhakt. Während des Schervorgangs werden die Polymerknäuel zunehmend in Scherrichtung ausgerichtet und entschlaufen sich. Die Makromoleküle gleiten besser aneinander vorbei und der Widerstand sinkt. Bei agglomerierten Partikeln in einer Dispersion werden die Agglomerate durch die Scherbelastung aufgebrochen und zerfallen in kleinere Agglomerate und Einzelpartikel, wodurch die Viskosität abnimmt [159, 161].

Das scherverdickende Verhalten entsteht durch die Wechselwirkungen zwischen den Partikeln in einer Suspension bei hohen Scherbelastungen. In einem ruhenden Zustand oder bei einer geringen Scherung können sich die Partikel relativ frei bewegen und das Fluid bleibt fließfähig. Bei einer zunehmenden Scherbelastung beginnen die Partikel dichter gepackt zu sein, sich gegenseitig zu behindern und hydrodynamische Cluster zu bilden. Diese Cluster erhöhen die Reibung im Fluid, was zu einer erhöhten Viskosität führt. Das Fluid wird dadurch unter Belastung zähflüssiger oder sogar fest. Das Phänomen tritt typischerweise in konzentrierten Suspensionen auf, in denen genügend Partikel vorhanden sind, um diese Wechselwirkungen zu ermöglichen [159].

### 4.2.3 Röntgenfluoreszenzspektroskopie

Die XRF-Spektroskopie ist eine zerstörungsfreie Charakterisierungsmöglichkeit für Proben in unterschiedlichen Aggregatzuständen. Die Detektion der durch Röntgenstrahlen induzierten elementspezifischen Fluoreszenzstrahlung ermöglicht den Nachweis aller Elemente mit einer Ordnungszahl größer fünf. Neben Flüssigkeiten können auch Pulver oder feste Proben qualitativ und quantitativ untersucht werden [162]. Ein Einflussfaktor auf die Leistung einer Brennstoffzelle ist der Platingehalt, der mittels XRF-Analyse sowohl in der Katalysatordispersion als auch in der Elektrode bestimmt werden kann. In den meisten Fällen erfolgt die Bestimmung der Platinmenge in der Elektrode, um Auswirkungen von Beschichtungsvariationen, wie etwa unterschiedliche Beschichtungsdicken ohne Rezepturanpassungen, zu bewerten.

Das verwendete XRF-Spektrometer Fischerscope<sup>®</sup> X-RAY XDAL<sup>®</sup> (Helmut Fischer GmbH, Deutschland) wurde zunächst mit einer Referenzprobe kalibriert, bevor von der zu analysierenden Elektrode neun Messpunkte in einem festgelegten Bereich von 10 cm x 10 cm gemessen wurden. Die Datenauswertung erfolgte automatisiert mit Hilfe der Software WinFTM<sup>®</sup> (Helmut Fischer GmbH, Deutschland). Aus den einzelnen Messwerten wurden anschließend der Mittelwert und die Standardabweichung berechnet.

### 4.2.4 Konfokale Laserscanning-Mikroskopie

Die Oberflächenanalyse der Kathodenschichten erfolgte mit dem konfokalen Laserscanning-Mikroskop VK-9710 (Keyence Corp., Japan) mit einer Wellenlänge von 408 nm und einem Objektiv mit 50-facher Vergrößerung. Die Probenoberfläche wurde mit einem Linienscanner abgefahren und der von der Probe reflektierte Teil der Laserstrahlen über einen halbtransparenten Spiegel zum Detektor geführt [163]. Die zugehörige VK Analyser Software (Keyence Corp., Japan) verarbeitete die aufgenommenen Bilder und führte eine Neigungskorrektur und Rauschunterdrückung durch. Mit dem Lasermikroskop ist eine Auflösung von bis zu 1 nm (transversal) möglich. Zur quantitativen Bildanalyse wurde die Software ImageJ (National Institutes of Health, USA) genutzt [164]. Neben der Bewertung der Elektrodenoberfläche und des Rissbilds kann durch Messung des

Höhenprofil einer Probe deren Oberflächenrauheit  $R_a$  bestimmt werden [163]. Diese gibt Aufschluss über die Größe der Kohlenstoffagglomerate und die Mikrostruktur der Elektrode und beeinflusst die spätere Kontaktfläche und Anbindung der Elektrode an die Membran.

#### 4.2.5 Haftzugfestigkeit

Die Haftkraft (Adhäsion) der Katalysatorbeschichtung auf dem Substrat oder der Membran wurde mit Hilfe eines Abschältests (Peel-Test) untersucht [114, 165, 166]. Neben der Haftung auf dem Substrat gibt der Abzugstest auch Auskunft über den Zusammenhalt innerhalb der Elektrode (Kohäsion). Abbildung 4.4 zeigt schematisch den Prüfaufbau. Auf die Oberfläche eines 5 cm x 1 cm großen CCM- bzw. Elektrodenstücks wird ein Klebeband (Typ H5413, 3M™, USA) aufgebracht. Das Substrat der Elektrode ist auf dem Abziehtisch des Prüfstands fixiert. Ein Ende des Klebebands wird in das Zugprüfgerät (zwickiLine Z2.5 TS, ZwickRoell AG, Deutschland) mit einer 500 N Kraftmessdose eingespannt. Mit einer Prüfungsgeschwindigkeit von  $2 \text{ mm min}^{-1}$  wird die Kontaktfläche zwischen Katalysatorbeschichtung und Klebefilm bis zum Versagen belastet. Die Abzugsfestigkeit bzw. Haftzugfestigkeit  $\sigma_{\text{haft}}$  ist die Abzugskraft bezogen auf die Breite des Klebebands und wird als Kennwert für die Haftkraft der Katalysatordispersion auf dem Substrat bzw. der Membran genutzt [114, 166]. Ein während der Messung auftretender Kohäsionsbruch gibt Hinweise auf die Schichtausbildung der Elektrode und einen unzureichenden inneren Schichtzusammenhalt.

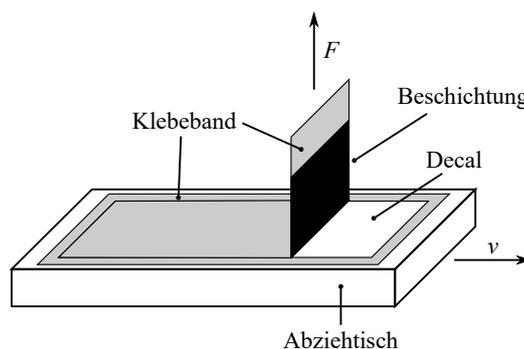


Abb. 4.4: Schematische Probenkonfiguration für die Messung der Haftzugfestigkeit von Beschichtungen auf einem Substrat, in Anlehnung an [165].

#### 4.2.6 Flächenwiderstand

Die elektrische Leitfähigkeit einer dünnen Schicht kann durch Messen des elektrischen Flächenwiderstands  $R_s$  bestimmt werden [167]. Die Flächenwiderstands-Messung (engl. *sheet resistance measurement*, SRM) erfolgte mit der Vierpunktmethode (Abb. 4.5). Bei der Vierpunktmessmethode werden vier in einer Reihe angeordnete Messspitzen aus Gold mit dem gleichen Abstand  $s$  zueinander auf der Elektrode platziert. Der Elektrodenausschnitt hat eine definierte Größe von 5 cm x 5 cm und die Dicke der zu messenden Schicht muss deutlich geringer sein als der Abstand zwischen den Messspitzen. Über die beiden äußeren Kontakte wird ein Gleichstrom  $I$  in die Oberfläche der Probe ein- bzw. ausgeleitet, die inneren Spitzen greifen die elektrische Spannung  $U$  ab. Aufgrund der geringen Dicke der zu messenden Elektrode fließt der angelegte Strom annähernd nur

in lateraler Richtung, weshalb aus den Messwerten der elektrische Flächenwiderstand der Probe bestimmt werden kann. Unterschiede in der Mikrostruktur und Änderungen im Verhältnis der leitenden und nichtleitenden Rohstoffe beeinflussen den Widerstand und können somit bewertet werden [114, 168].

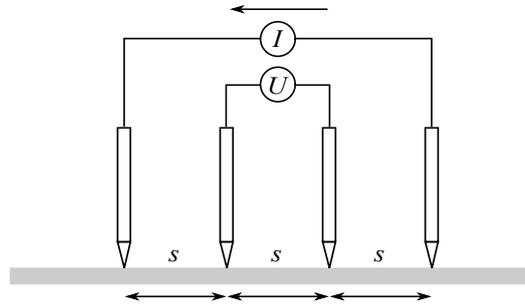


Abb. 4.5: Schematischer Messaufbau der Vierpunktmethode für die Bewertung des Flächenwiderstands, in Anlehnung an [168].

#### 4.2.7 Stickstoffphysisorption

Die Methodik der Gasadsorption ermöglicht es, die innere Oberfläche von porösen Materialien mit Hilfe der Theorie von Brunauer, Emmett und Teller (BET) sowie das Porenvolumen von porösen Festkörpern zu bewerten [169]. Die Messungen erfolgten mit dem Gasadsorptionsgerät Quadrasorb evo (Quantachrome GmbH & Co.KG, Deutschland). Als Adsorptiv wird bei diesem Gerät Stickstoff eingesetzt, der bei unterschiedlichen Partialdrücken im Bereich von 0,025 bar - 0,998 bar in den gekühlten Probenraum eingeleitet wird. Durch Messen der Adsorption bzw. Desorption aufgrund der Druckänderung kann eine Isotherme ermittelt werden. Die Internationale Union für reine und angewandte Chemie (engl. *International Union of Pure and Applied Chemistry*, IUPAC) hat eine Klassifikation zur Einordnung der unterschiedlichen Physisorptionsisothermen entwickelt (Abb. 4.6) [61, 170, 171].

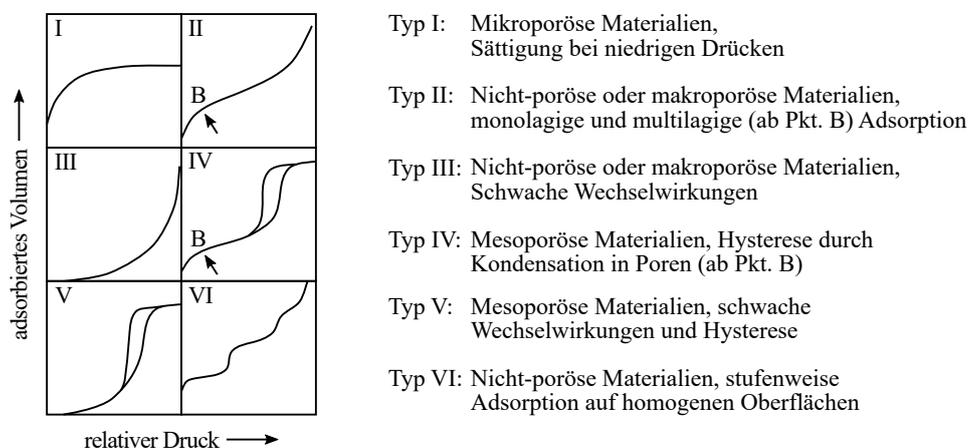


Abb. 4.6: IUPAC-Klassifikation der unterschiedlichen Physisorptionsisothermen zur Beschreibung des spezifischen Adsorptionsverhalten basierend auf den Eigenschaften des Materials und der Wechselwirkungen, in Anlehnung an [61].

Die BET-Theorie geht von einer Gasadsorption in Multilagen aus und ist nur auf die Isothermen Typ II (disperse, nicht poröse oder makroporöse Feststoffe) und Typ IV (mesoporöse Feststoffe) anwendbar. Der Punkt B beschreibt in der Isotherme Typ II den Übergang der Monolagen- zur Multilagenbedeckung. In der Isotherme Typ IV steht B für den Punkt, an dem die Kapillarkondensation in den Poren einsetzt. Die Auswertung der Messung erfolgt nach ISO 9277:2022 [172]. Im Bereich eines relativen Drucks von  $0,05 - 0,3 p/p_0$  (Verhältnis Gasdruck zu Umgebungsdruck) wird die Steigung ermittelt und eine Korrektur mit dem Micropore BET Assistenten der ASiQwin Software (Quantachrome Instruments, Inc., USA) durchgeführt. Für das Ermitteln des Porenvolumens wird die Methode von Barrett, Joyner, Halenda (BJH) angewandt. Aus den gemessenen Sorptionsisothermen kann mit Hilfe der BJH-Methode jedoch nur das Volumen von Mesoporen bestimmt werden, Mikro- und Makroporen werden damit nicht erfasst [173]. Für die Präparation wurde von der zu messenden Elektrode eine Probe mit  $150 \text{ cm}^2$  abgeschnitten. Diese wurde eng aufgerollt, mit einem Klebstreifen fixiert und gewogen. Für die Messung wurde das Reagenzglas ohne und mit Probe gewogen und anschließend für fünf Stunden bei  $90^\circ\text{C}$  ausgeheizt. Danach wurde erneut das Gewicht des Reagenzglases mit der Probe bestimmt, um das Ausgangsgewicht ohne Feuchtigkeit zu bestimmen. Die Messung erfolgte mit Stickstoff bei einer Temperatur von 77 K. Für die Aufnahme einer vollständigen Isotherme wurden 8 h – 10 h benötigt. Nach Beendigung der Analyse erfolgte eine indirekte Gewichtsbestimmung der Elektrode. Hierfür wurde die Probe gewogen, die Beschichtung mit Ethanol entfernt und das getrocknete Substrat erneut gewogen. Die massenspezifische BET-Oberfläche wurde aus der aufgenommenen Isotherme und der eingesetzten Elektrodenmasse bestimmt.

#### 4.2.8 Rasterelektronenmikroskopie

Bei der Messung mit einem Rasterelektronenmikroskop (REM) wird eine Probe mit einem fokussierten Elektronenstrahl abgerastert und die Wechselwirkung der Probe mit dem Strahl bestimmt. Aus den im Detektor auftreffenden Signalen wird eine Abbildung der Objektoberfläche erzeugt [163]. Mit dem REM können Mikro- und Nanostrukturen von verschiedenen Materialien charakterisiert, Oberflächenmorphologien untersucht und chemische Zusammensetzungen analysiert werden. Der Elektronenstrahl wird durch elektrische und magnetische Linsen fokussiert und auf die Probe gerichtet. Wenn die Elektronen auf die Probe treffen, können verschiedene Arten von Signalen gemessen werden, darunter Sekundärelektronen, Rückstreuelektronen, charakteristische Röntgenstrahlung und transmittierte Elektronen. Die Detektoren im REM erfassen diese Signale und erzeugen daraus ein Bild der Probe [163]. Die Messungen wurden an dem MIRA3 XMU (TESCAN, Tschechien) durchgeführt.

#### 4.2.9 Leistungscharakterisierung

Die Messung der Zellspannung einer Brennstoffzelle erfolgt mit einem standardisierten Testverfahren für den Automobilbereich (engl. *core automotive test*, CAT), das den Betrieb in einem Fahrzeug unter realen Bedingungen simuliert und das durch seinen Aufbau den Betrieb der Zelle in einem Brennstoffzellenstack nachbildet. An diesem Prüfstand können die Lastanforderung und die Zelltemperatur vorgegeben werden, sowie der Druck  $p$ , die relative Feuchtigkeit  $RH$  und der Volumenstrom  $Q_n$  individuell für die Reaktanten eingestellt werden. Das Messsystem fährt galvanostatisch, um den

Realbetrieb möglichst gut abzubilden. Mit Hilfe verschiedener in-situ-Testprotokolle können so unterschiedliche Betriebsbedingungen simuliert und untersucht werden [123]. Ziel ist es, die Leistungsgrenzen der unterschiedlichen MEAs zu bestimmen, die Ursachen für Verluste zu identifizieren und Möglichkeiten zur Verbesserung der Zelleistung zu finden.

Abbildung 4.7 zeigt den Ablauf einer Leistungsmessung. Zunächst erfolgte bei jeder neuen MEA nach dem Einbau in den CAT-Prüfstand eine Dichtheitsprüfung (interne und externe Leckagen) sowie eine Konditionierung. Diese sollte bei allen Messungen den gleichen Ablauf haben und entfernt letzte Lösungsmittelreste bzw. Verunreinigungen und dient der Vergleichbarkeit der Messungen. Anschließend wurden unterschiedliche Prüfprotokolle abgefahren und die resultierende Zellspannung gemessen.

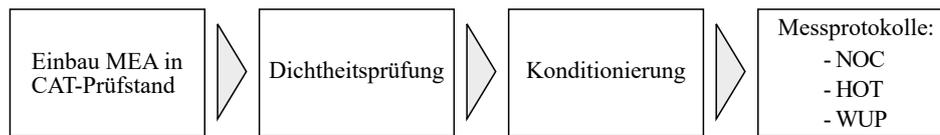


Abb. 4.7: Ablauf der Messung für die MEA-Leistungscharakterisierung.

In Tabelle 4.1 sind die Parameter für die drei eingesetzten Leistungsprotokolle für normale Betriebsbedingungen (engl. *normal operating conditions*, NOC), heiße, trockene Betriebsbedingungen (engl. *heated operating conditions*, HOT) und Betriebsbedingungen während der Aufwärmphase, dem Bereich zwischen dem Kaltstart und der optimalen Betriebstemperatur, (engl. *warm up conditions*, WUP) aufgeführt. Die Prüfstandseinstellungen repräsentieren dabei die Bedingungen für eine einzelne Zelle bzw. für den Stackeingang und variieren zusammen mit den abgefahrenen Stromdichtewerten ( $100 \text{ mA cm}^{-2} - 2500 \text{ mA cm}^{-2}$ ).

Die NOC-Kennlinie simuliert den normalen Fahrbetrieb auf gerader Strecke und mäßigen Umgebungstemperaturen. Das HOT-Fahrprofil repräsentiert den Volllastbetrieb mit trockenen und heißen Bedingungen, bei denen viel Leistung notwendig ist und kaum Wasser in der Zelle verfügbar ist. Der Aufwärmbereich eines BZ-Fahrzeuges mit noch flüssigem Restwasser in den Zellen wird durch die WUP-Kennlinie dargestellt [123]. Der Kaltstart und die Aufwärmphase zählen zu den größten Herausforderungen, da sie die Lebensdauer und Leistung der Brennstoffzelle besonders stark beeinträchtigen können. Normale Betriebsbedingungen sind ebenfalls wichtig, jedoch leichter zu kontrollieren, wenn die Brennstoffzelle einmal die optimale Betriebstemperatur erreicht hat. Heiße Bedingungen sind weniger problematisch als der Kaltstart, da sie besser durch Kühlsysteme reguliert werden können.

Tabelle 4.1: Testbedingungen der Kennlinien NOC, HOT, WUP am Stackeingang.

Kennlinie	$T$ [°C]	$p(\text{H}_2)$ [bar]	$RH(\text{H}_2)$ [%]	$Q_n(\text{H}_2)$ [L min <sup>-1</sup> ]	$p(\text{Luft})$ [Pa]	$RH(\text{Luft})$ [%]	$Q_n(\text{Luft})$ [L min <sup>-1</sup> ]
NOC	68	1,3 - 2,9	79 - 97	0,9 - 8,3	1,1 - 2,5	52 - 71	1,6 - 19,8
HOT	85	1,2 - 2,9	54 - 91	1,0 - 8,3	1,1 - 2,5	42 - 49	1,6 - 19,8
WUP	40	1,3 - 2,9	104 - 139	1,1 - 8,3	1,1 - 2,5	73 - 50	2,0 - 19,8

Die Leistung einer einzelnen PEMFC-Zelle unterscheidet sich von der eines gesamten Stacks. Während die Einzelzelle häufig unter idealisierten oder kontrollierten Bedingun-

gen getestet wird, können in einem Stack abweichende Betriebsbedingungen herrschen, die zu einer ungleichmäßigen Verteilung der Reaktanten und einer Verschlechterung der Leistung führen. Durch Anpassung der Temperatur, der Befeuchtung und der Konzentration von Wasserstoff und Sauerstoff können Kennlinien für einen Brennstoffzellenstack simuliert werden. Das differentielle Protokoll berücksichtigt hierfür, dass die für den Stackeingang eingestellte Temperatur und Feuchtigkeit über den Stackquerschnitt zum Ende hin zunimmt und gleichzeitig die Gasversorgung aufgrund der längeren und möglicherweise gehemmten Diffusionswege abnimmt [174].

In Abbildung 4.8 ist eine exemplarische NOC-Kennlinie für die erste Zelle am Stackeingang und die letzte Zelle am Stackausgang dargestellt. Die Unterschiede in den Polarisationskurven bestehen v. a. bei hohen Stromdichtewerten (Massentransportbereich) aufgrund der unterschiedlichen Diffusionswiderstände am Stackeingang und -ausgang. Neben den einzelnen Messkurven für jede Einzelzelle im Stack kann auch eine gemittelte Kennlinie für den gesamten Stack generiert werden.

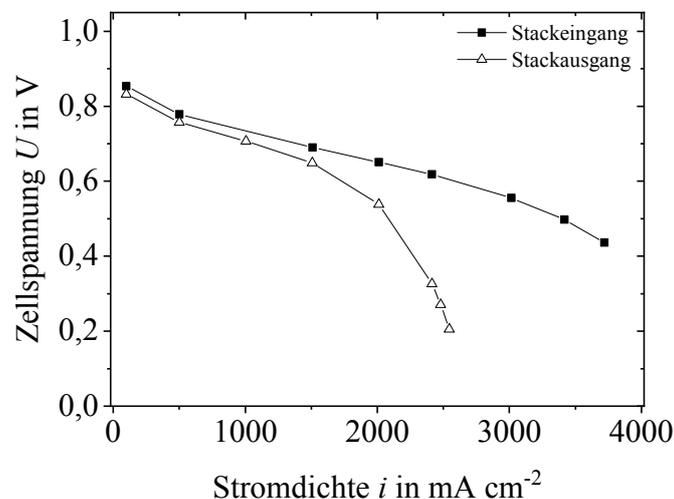


Abb. 4.8: Exemplarische NOC-Kennlinien für die jeweilige Zelle am Stackeingang und -ausgang gemäß dem differentiellen Protokoll.

#### 4.2.10 Lebensdauercharakterisierung

Zur Beurteilung des Degradationsverhaltens der unterschiedlichen MEAs wird ein beschleunigter Stresstest (engl. *accelerated stress test*, AST) durchgeführt. Das Prüfprotokoll eines AST umfasst eine Vielzahl an Potenzialzyklierungen. Durch einen Vergleich der Leistungsmessungen des Ausgangszustands vor der Erstinbetriebnahme (engl. *begin of life*, BOL) und der Zellspannung am Testende (engl. *end of test*, EOT) einer Einzelzelle oder eines Zellstacks wird die Auswirkung des Alterungsvorgangs messbar (Abb. 4.9). Der AST kann unmittelbar nach einer Leistungsmessung durchgeführt werden, da dieselbe Probengeometrie und derselbe Prüfstand genutzt werden. Der gewählte Alterungstest ermittelt die Stabilität der MEA gegenüber Spannungszyklierungen zwischen 0,1 V und 1,0 V. Für 20.000 Zyklen wird die an der Zelle angelegte Spannung in Zeitabständen von 2 s variiert. Durch den Potenzialwechsel ändert sich kontinuierlich die Platinionen-Gleichgewichtskonzentration, sodass stetig Auflösungs- und Ausfällungsvorgänge des Platins induziert werden.

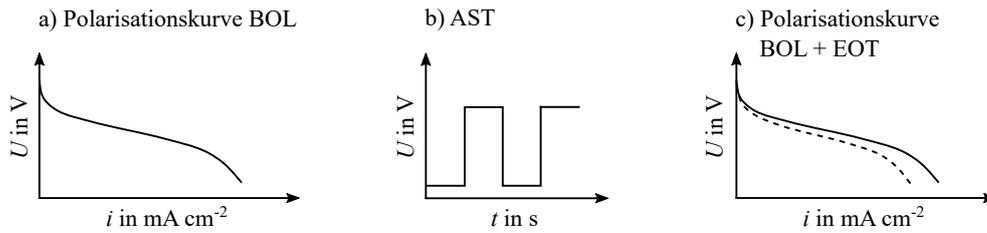


Abb. 4.9: Schematischer Ablauf einer Degradationsmessung: a) Aufnahme der Polarisationskurve einer neuen Zelle (BOL), b) Potenzialzyklierung über einen definierten Zeitraum, c) Aufnahme der Polarisationskurve der gealterten Zelle (EOT, gestrichelte Linie) und Vergleich mit dem BOL-Verlauf.

Nach der MEA-Alterung werden erneut Leistungskurven aufgenommen, um die Auswirkung des AST zu bewerten. Für die Leistungsmessung wird das differentielle Protokoll zur Stackvorhersage genutzt, das vor und nach dem AST eingesetzt wird. So kann das Verhalten der verschiedenen MEAs im Stackbetrieb simuliert werden und die reduzierten Konzentrationen der Reaktionsgase können die Sensitivität der Messkurve gegenüber Veränderungen in der Mikrostruktur der MEA erhöhen. Bei niedrigen Sauerstoffkonzentrationen kann die Reaktionskinetik an der Kathode limitiert werden. In diesem Fall sind kleine Änderungen in der Mikrostruktur (z. B. Porosität oder Verteilung der Katalysatorpartikel) entscheidend, da sie die Reaktionsgeschwindigkeit und die Gesamtleistung der Brennstoffzelle stärker beeinflussen können. Zudem werden Diffusionseffekte bei einer niedrigeren Sauerstoffkonzentration verstärkt und haben einen größeren Einfluss auf die Zelleistung.

Der gesamte Ablauf zur Charakterisierung der Zellspannung sowie der Lebensdauer ist in Abbildung 4.10 dargestellt. Zunächst erfolgt die Messung der Einzelzelleistung bevor das differentielle Protokoll bei den drei Prüfstandeseinstellungen abgefahren und die Messung des Diffusionswiderstands durchgeführt werden. Nach dem Alterungstest folgen erneut das differentielle Messprotokoll und die Bestimmung des Diffusionswiderstands zur Analyse des Degradationsverhaltens der Zelle.

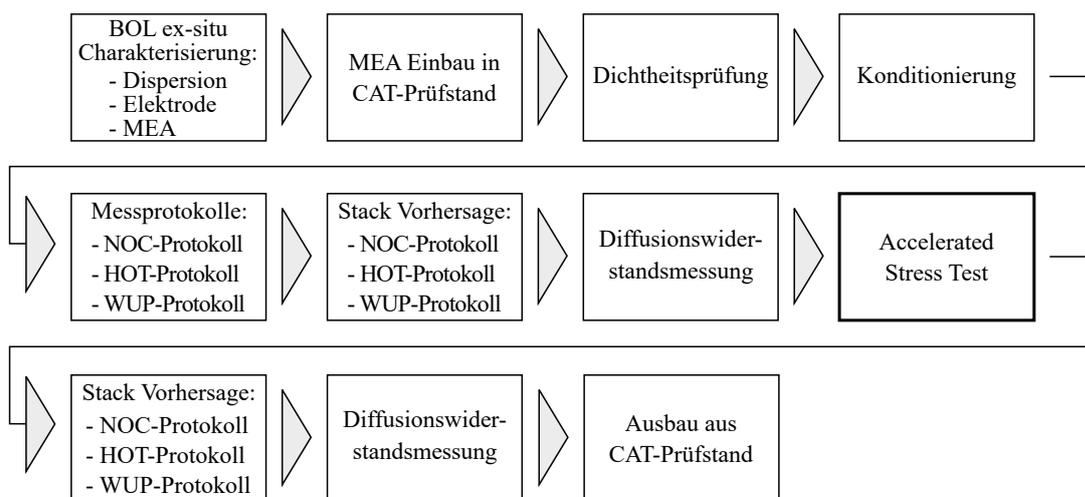


Abb. 4.10: Ablauf der Messungen zur Bewertung der Zellspannung, des Diffusionswiderstands sowie der Lebensdauer.

### 4.2.11 Diffusionswiderstandsmessung

Das Messen des Grenzstroms einer PEM-Brennstoffzelle bei verschiedenen Sauerstoffkonzentrationen und Drücken ermöglicht die Bestimmung des Sauerstofftransportwiderstands der Kathodenschicht sowie der GDL (Baker Methode) [175]. Der Bedarf an Sauerstoff auf der Kathode ist bei hohen Stromwerten am größten. Der Spannungsverlust in diesem Bereich wird daher durch die Verarmung von Sauerstoff bestimmt und hängt von der Gaskonzentration und dem Druck ab. Das Messprotokoll reduziert die Diffusion der Reaktanten, bis der gesamte in der Kathode transportierte Sauerstoff direkt verbraucht und die Grenzstromdichte  $i_{\text{Lim}}$  erreicht wird, woraufhin die Brennstoffzelle keine Spannung mehr erzeugt [175, 176].

Durch die Variation des Drucks wird der Transportwiderstand in eine druckabhängige Komponente (molekulare Gasdiffusion) und eine druckunabhängige Komponente (Knudsen-Diffusion) aufgespalten (Abb. 4.11). Die molekulare Diffusion (Abb. 4.11a) tritt in porösen Medien auf, wenn der Porendurchmesser größer ist als die mittlere freie Weglänge der diffundierenden Gasspezies. Die Moleküle bewegen sich zufällig und stoßen häufig miteinander zusammen. Die Geschwindigkeit der Diffusion hängt von der Temperatur, der Molekülgröße und der Konzentrationsdifferenz ab. Die molekulare Diffusion wird den größeren Poren in der makroporösen Schicht der GDL zugeordnet. Die Knudsen-Diffusion (Abb. 4.11b) beschreibt den Transport von Molekülen in porösen Medien, wie der mikroporösen Schicht der GDL oder der Kathodenschicht, bei denen die Molekülbewegung stark durch die Wechselwirkungen mit den Wänden der Poren beeinflusst wird. Dieser Diffusionsmechanismus ist abhängig vom Porendurchmesser und tritt insbesondere in kleinen Poren auf, deren Durchmesser vergleichbar mit oder kleiner als die freie Weglänge der Moleküle ist. Infolgedessen kollidieren die Moleküle häufig mit den Porenwänden, bevor sie auf andere Moleküle treffen [177].

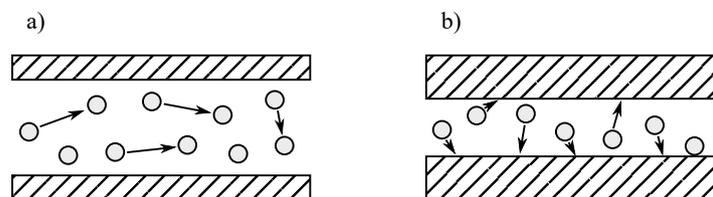


Abb. 4.11: Massentransport in porösen Medien: a) molekulare Diffusion (druckunabhängig) in größeren Poren durch Interaktion der Gasmoleküle, b) Knudsen-Diffusion (druckabhängig) in kleinen Poren durch die Wechselwirkung zwischen Molekülen und Porenwand, in Anlehnung an [177].

Die Messung der Knudsen-Diffusion innerhalb der Kathode gibt Auskunft über die Porosität und den Ionomergehalt, da ein zu hoher Polymeranteil in der Elektrode die Poren zusetzen kann. Der druckunabhängige Messwert kann mit dem durchschnittlichen Porendurchmesser sowie der Filmdicke des Ionomers korreliert werden [175]. Da die Messung im CAT-Prüfstand durchgeführt wird, ist die Bestimmung der Diffusionswiderstände zu jedem Zeitpunkt möglich, auch im Laufe eines AST, und erlaubt somit Aussagen über eine Veränderung im Massentransport aufgrund der Alterung. Eine mögliche Kondensation im Inneren der Zelle wird durch diese Messmethode jedoch nicht berücksichtigt. Zusätzlich lässt die Baker-Methode außer Acht, dass die Diffusionsphänomene nicht immer komplett voneinander getrennt betrachtet werden können. In der Kathodenschicht kann es ebenfalls zu einer molekularen Diffusion kommen und in der GDL eine

Knudsen-Diffusion auftreten. Bei einer sehr großen Porosität steigt die Wahrscheinlichkeit, dass es auch innerhalb der Elektrode eine druckabhängige molekulare Diffusion gibt [175, 176].

## 5 Ergebnisse

### 5.1 Einfluss des Energieeintrags während des Zerkleinerungsprozesses auf die Mikrostruktur sowie die Leistungsfähigkeit und Lebensdauer der Brennstoffzelle

#### Herstellung der Katalysatordispersionen

Zur Identifizierung der Ursache-Wechselwirkungszusammenhänge zwischen der gezielten Einflussnahme auf die Partikelgrößenverteilung des Katalysatormaterials und der elektrischen Spannung sowie Lebensdauer der Zelle wurde der Energieeintrag während der Herstellung der Katalysatordispersion variiert. Die Herstellung der Dispersion erfolgte nach der Rezeptur der Referenzkathode, ohne Änderungen an der Auswahl oder Zusammensetzung der Rohstoffe. Zur Beeinflussung des Energieeintrags auf die Zerkleinerung des Katalysatormaterials wurde im letzten Schritt die Menge der  $\text{ZrO}_2$ -Perlen angepasst. Es wurden zehn verschiedene Perlenmengen getestet, wobei das Gewichtsverhältnis Perlen zu Tinte (P/T) zwischen 0,2 und 5,0 lag. Eine größere Menge an Perlen führte zu keiner weiteren Zerkleinerung und wurde daher nicht näher betrachtet. Als Referenzprobe diente eine mit einem P/T-Verhältnis von 4,0 hergestellte Kathode (bezeichnet als Stand der Technik, SdT). Die Drehgeschwindigkeit der Kugelmühle und die Prozesszeit wurden gegenüber der Referenzprobe nicht verändert.

Die Analysemethoden zur Bewertung der Elektrodenschicht wurden an vier ausgewählten Kathodendesigns durchgeführt. Ab einem P/T-Verhältnis von 1,0 nimmt der Einfluss der Perlenmenge auf die PGV erheblich ab. Daher wurden, bis auf die Referenzdispersion (P/T = 4,0), die Proben mit einem P/T-Verhältnis über 1,0 nicht weiter für die Bewertung der Kathodenschicht betrachtet. Bei sehr geringen Perlenmengen nahm die Beschichtungsqualität aufgrund zu großer Agglomerate ab, weshalb vermehrt Fehlstellen auftraten und kein vollständiger Transfer der inhomogenen Kathodenschichten für die MEA-Fertigung gewährleistet werden konnte. Für die weiteren Analysen der Elektrodenschicht wurden daher die Kathoden mit einem P/T-Verhältnis von 0,5, 0,75, 1,0 und 4,0 (Ref.) ausgewählt.

#### 5.1.1 Partikelgrößenverteilung der Katalysatordispersionen

Zur Charakterisierung der Katalysatordispersion wurde die statische Lichtstreuung eingesetzt. Die Verteilungsdichte  $q_3$  gibt den Volumenanteil der Partikel einer Größe im Vergleich zum Gesamtvolumen an. Das Katalysatormaterial weist vor der Zerkleinerung eine monomodale Partikelgrößenverteilung auf. Durch die Verarbeitung zur Katalysatordispersion in der Kugelmühle zeigen alle Messungen eine bimodale Größenverteilung, weshalb für die weitere Betrachtung der Kurvenverlauf in zwei Bereiche unterteilt wird, Bereich I bei kleinen und Bereich II bei größeren Partikeln. Eine exemplarische bimodale PGV in Abbildung 5.1 verdeutlicht die Zuordnung von Peak 1 und Peak 2 (Partikelgröße

bei maximaler Verteilungsdichte  $q_3$ ) sowie die Halbwertsbreite (engl. *full width at half maximum*, FWHM).

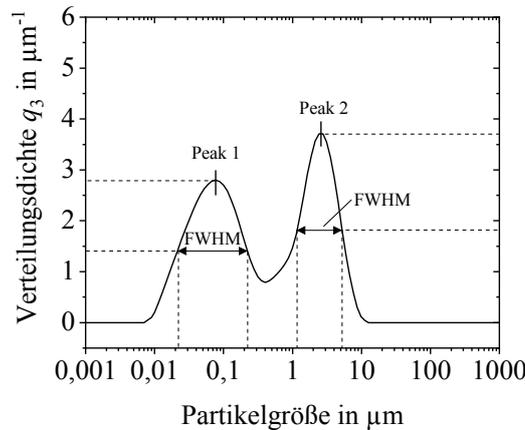


Abb. 5.1: Exemplarische bimodale Partikelgrößenverteilung mit Peak 1 und Peak 2, sowie den beiden dazugehörigen Halbwertsbreiten (FWHM).

Die Partikelgrößenverteilung der verschiedenen Dispersionen (Abb. 5.2a) zeigen einen deutlichen Einfluss von der eingesetzten Perlenmenge. Bei einem geringen P/T-Verhältnis liegt der Peak bei großen Partikeln (Bereich II) deutlich höher als der Peak bei kleinen Werten. Es ist erkennbar, dass die Höhe des Peak 2 im Verlauf von kleinen zu großen P/T-Verhältnissen zunächst ansteigt (P/T = 0,2 – 0,4) und anschließend stetig kleiner wird. Gleichzeitig wird das Maximum in Bereich II kontinuierlich von großen Partikelgrößen zu kleineren Werten verschoben. Peak 1 (Bereich I) variiert ebenfalls in der Höhe (Verteilungsdichte  $q_3$ ), zeigt aber nur geringe Änderungen bei der Größe der Partikel. Bei einem P/T-Verhältnis von 1,0 liegen die beiden Maxima auf gleicher Höhe. Wird das P/T-Verhältnis weiter erhöht, sinkt die Anzahl an großen Partikeln und die Verteilungsdichte  $q_3$  in Bereich I nimmt zu.

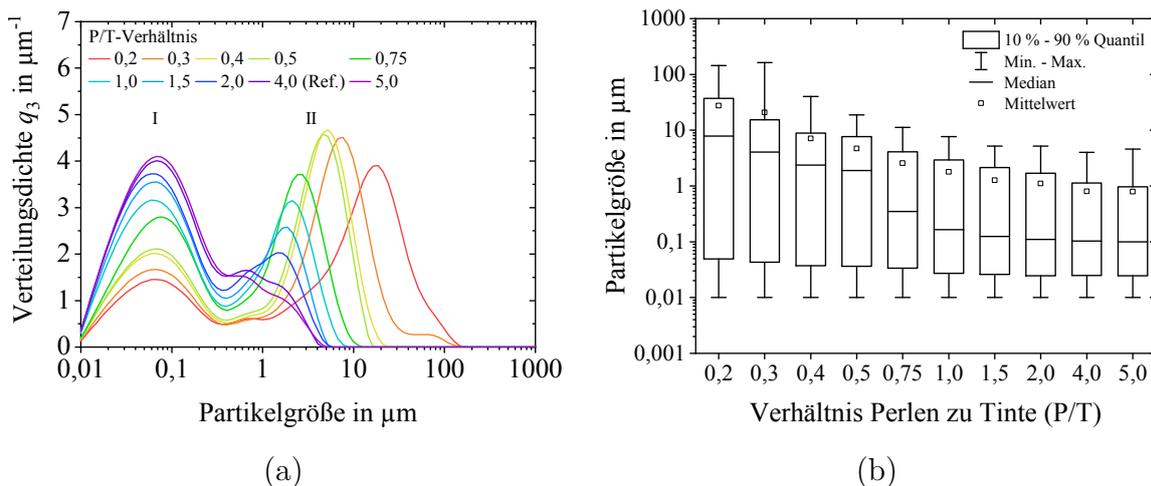


Abb. 5.2: a) Partikelgrößenverteilung nach 7 Tagen Mischzeit in Abhängigkeit vom P/T-Verhältnis, b) Zusammenfassung der Partikelgrößenverteilung bei verschiedenen P/T-Verhältnissen.

Das Boxplot-Diagramm in Abbildung 5.2b fasst die Partikelgrößenverteilung bei unterschiedlichen P/T-Verhältnissen zusammen. Das Rechteck (Box) stellt den Interdezil-

bereich dar, der vom 10 %-Quantil ( $Dv_{10}$ -Wert) bis zum 90 %-Quantil ( $Dv_{90}$ -Wert) reicht. Der Median (50 %-Quantil) wird durch die horizontale Linie innerhalb der Box markiert und die Whisker zeigen die minimale und maximale Partikelgröße an. Das Quadrat markiert den arithmetischen Mittelwert der Messwerte. Bei einer zunehmenden Perlenmenge wird das Verhältnis der Boxhöhen verschoben. Die Spannweite zwischen dem 10 % und 50 %-Quantil wird kleiner, während der Abstand zwischen dem 50 % und 90 %-Quantil größer wird. Es werden vermehrt kleinere Partikel in der Dispersion gemessen. Das spiegelt sich auch in der Erhöhung des Peak 1 und einer Reduzierung des Peak 2 in Abbildung 5.2a wider. Die Spannweite des gesamten Wertebereichs wird bei Zunahme des P/T-Verhältnisses um 97 % verringert. Die Minimalwerte liegen, aufgrund der unteren Messgrenze des Geräts, bei allen Ansätzen bei  $0,01\ \mu\text{m}$ . Auch bei einer größeren Perlenmenge bleiben weiterhin einige wenige große Partikel in der Dispersion übrig, die nicht wesentlich weiter zerkleinert werden.

Der Mittelwert der Partikelgröße sinkt in gleichmäßigen Schritten bei einer Erhöhung der Perlenmenge. Bei einer niedrigen Perlenmenge und einem damit verbundenen geringen Energieeintrag während des Mischvorgangs ist die Ausdehnung zwischen dem 50 % und 90 %-Quantil geringer als zwischen dem 10 % und 50 %-Quantil. Über die gesamte Versuchsreihe wird der  $Dv_{90}$ -Wert um 97 % reduziert. Im Vergleich dazu nimmt der  $Dv_{10}$ -Wert in deutlich kleineren Schritten ab und sinkt maximal um 50 %. Die größte Änderung innerhalb der Partikelgrößenverteilung erfolgte für den Median. Bei dem höchsten P/T-Verhältnis wird der  $Dv_{50}$ -Wert um 99 % gegenüber der geringsten Perlenmenge reduziert, wobei der Unterschied bei einer Erhöhung des P/T-Verhältnisses von 0,5 auf 0,75 am deutlichsten ist. Ab einem P/T-Verhältnis von 1,5 sind weder beim  $Dv_{50}$ -Wert noch beim  $Dv_{10}$ -Wert signifikante Änderungen der Messwerte erkennbar. Die Partikelgrößenzusammensetzung der nach dem Stand der Technik hergestellten Kathode (P/T = 4,0) unterscheidet sich kaum von der einer Kathode mit einem höheren P/T-Verhältnis.

Abbildung 5.3 zeigt den  $Dv_{90}$ -Wert in Abhängigkeit vom P/T-Verhältnis. Bei geringen Perlenmengen fällt der  $Dv_{90}$ -Wert bei einer Erhöhung der Perlenmenge exponentiell ab. Bereits eine Änderung des P/T-Verhältnisses von 0,2 auf 0,3 führt zu einer Abnahme des  $Dv_{90}$ -Wertes um 59 %. Bis zu einem P/T-Verhältnis von 1,0 wird der  $Dv_{90}$ -Wert um 92 % reduziert und sinkt bei einer noch größeren Perlenmenge noch maximal um weitere 5 %.

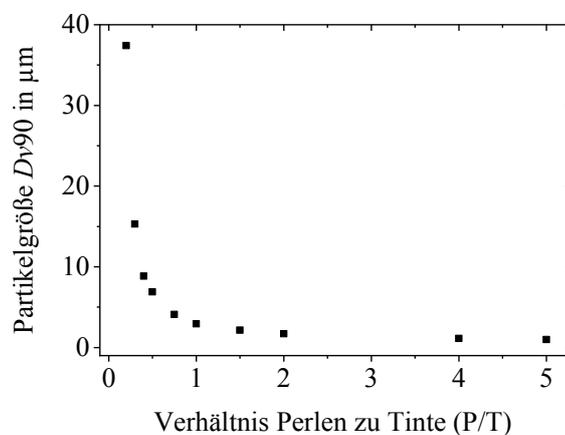


Abb. 5.3: Verlauf der Partikelgröße  $Dv_{90}$  in Abhängigkeit von dem Verhältnis von Perlen zu Tinte.

In Abbildung 5.4a sind die Partikelgrößen von Peak 1 und Peak 2 gegen das Verhältnis von Perlen zu Tinte aufgetragen. Die Partikelgröße des ersten Peaks wird durch eine variierende Perlenmenge nahezu nicht verändert. Der zweite Peak der Partikelgrößenverteilung (Bereich II) weist hingegen eine deutliche Abhängigkeit von der eingesetzten Perlenmenge auf. Die größten Partikeldurchmesser wurden bei dem niedrigsten P/T-Verhältnis gemessen. Eine geringe Erhöhung des Energieeintrags während des Mischvorgangs durch eine größere Perlenmenge führt zu einer Verschiebung des Peak 2 zu kleineren Partikelgrößen. Ab einem P/T-Verhältnis von 1,0 nimmt die Auswirkung der Perlenmenge auf die Partikelgröße deutlich ab und ist bereits in dem Verlauf der  $Dv90$ -Werte in Abhängigkeit von der Perlenmenge (s. Abb. 5.3) ersichtlich.

Aus den Messwerten der statischen Lichtstreuung wurde die Halbwertsbreite (s. Abb. 5.1) berechnet und als weitere Kenngröße bei der Bewertung der Partikelgrößenverteilung erstmals eingeführt. Das Auftragen der Halbwertsbreite gegen das P/T-Verhältnis ergibt einen ähnlichen Verlauf (Abb. 5.4b). Wie bereits die Partikelgröße des ersten Maximums weist auch die Halbwertsbreite in Bereich I nur eine geringe Abhängigkeit von der Perlenmenge auf. In Bereich II hat das P/T-Verhältnis eine deutliche Auswirkung auf die Halbwertsbreite. Eine Erhöhung des P/T-Verhältnisses von 0,2 auf 1,0 reduziert die FWHM um 91 %, bevor diese bei einer noch höheren Perlenmenge maximal um weitere 4 % abnimmt. Die Halbwertsbreite ist somit als zusätzliche Kenngröße zur Beschreibung und Bewertung der Messergebnisse für ein umfassendes Verständnis der Partikelgrößenverteilung geeignet.

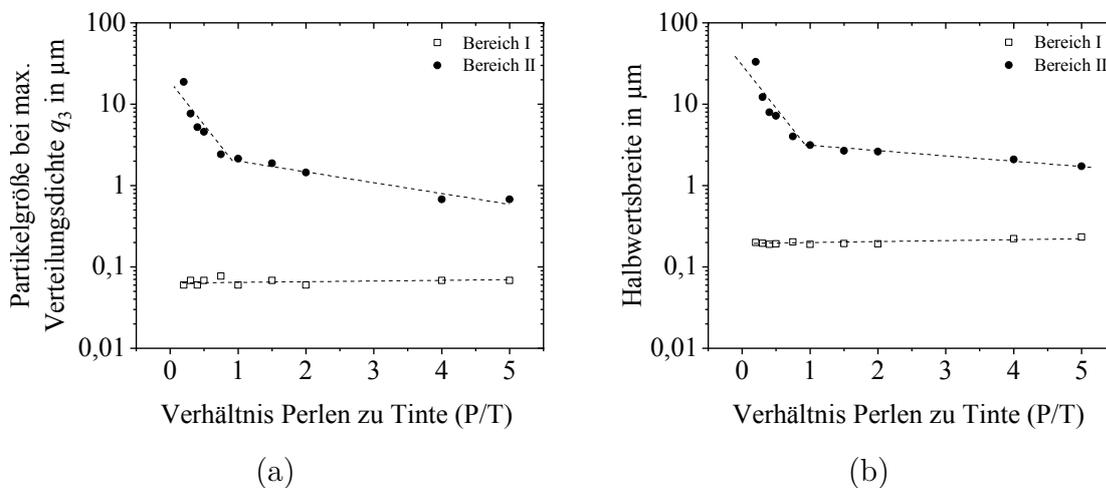


Abb. 5.4: Zusammenhang zwischen der Perlenmenge (P/T) und a) der Partikelgröße bei max. Verteilungsdichte  $q_3$ , b) der Halbwertsbreite (FWHM).

Abbildung 5.5 ergibt sich aus den beiden vorherigen Diagrammen, wenn die Halbwertsbreite gegen die Partikelgröße bei der maximalen Verteilungsdichte aufgetragen wird. Die FWHM des bimodalen PGV-Kurvenverlaufs in Abhängigkeit von der Partikelgröße der Peaks zeigt für Peak 2 einen linearen Zusammenhang. Liegt die maximale Verteilungsdichte  $q_3$  in Bereich II bei höheren Partikelgrößen, ist auch die entsprechende Halbwertsbreite größer. Aufgrund der geringen Partikeldurchmesser von Peak 1 (Bereich I) und kaum Unterschieden in der Halbwertsbreite, werden die Werte aus dem Bereich I in dem Diagramm als Punkt dargestellt.

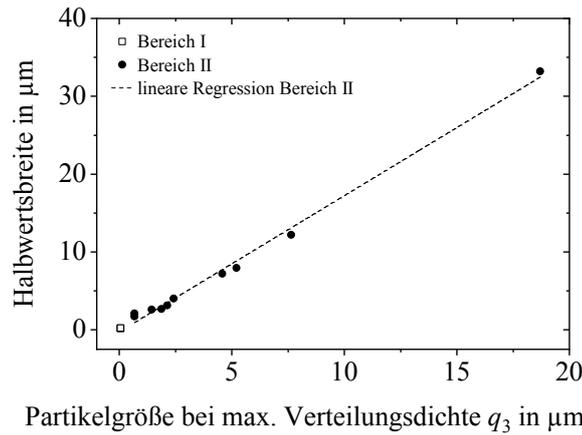


Abb. 5.5: Zusammenhang zwischen der Halbwertsbreite (FWHM) und der Partikelgröße bei max. Verteilungsdichte  $q_3$  des zugehörigen Peaks.

### 5.1.2 Rheologie der Katalysatordispersion

Die Ergebnisse der rheologischen Messungen sind in Abbildung 5.6 zusammengefasst. Der Verlauf und die Startposition (Schergeschwindigkeit  $\dot{\gamma} = 0$ ) der analysierten Viskositätskurve werden durch verschiedene P/T-Verhältnisse beeinflusst. In Abbildung 5.6a sind für eine bessere Übersichtlichkeit exemplarisch die Viskositätskurven für die Kathodentinte mit der geringsten und höchsten getesteten Perlenmenge mit einer doppelt-logarithmischen Skalierung dargestellt. Die Messwerte der weiteren P/T-Verhältnisse liegen dazwischen. Bei geringen Schergeschwindigkeiten  $\dot{\gamma}$  verlaufen die Messkurven in einem Bereich mit annähernd konstanter Viskosität  $\eta$  (Nullviskosität). Höhere Scherraten führen zu einem scherverdünnenden Verhalten der Dispersionen und einem Sinken der Viskosität. Die Werte zeigen ein Hystereseverhalten. Bei hohen Scherraten liegen die Werte der Rückkurve (gestrichelte Linie) unter denen der Hinkurve.

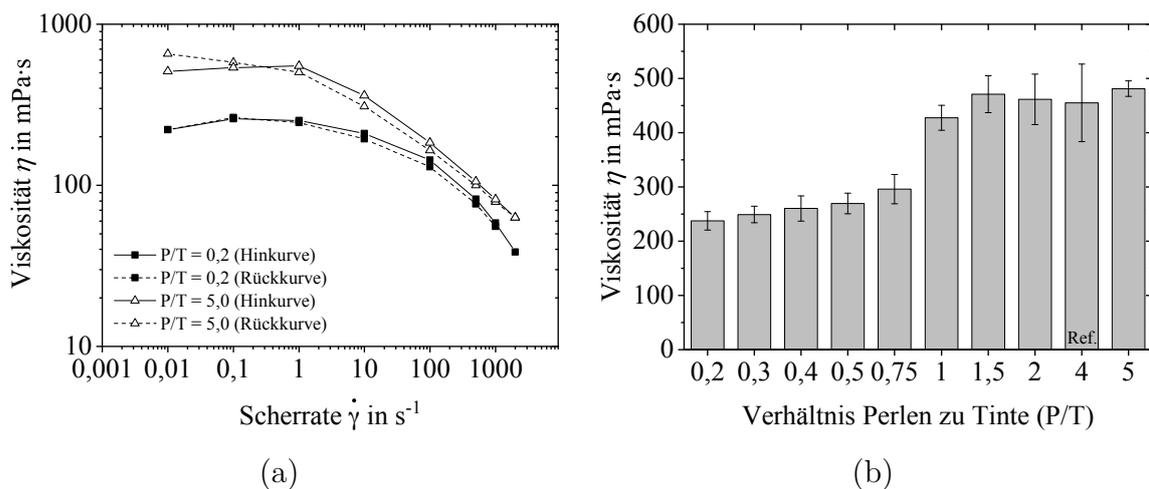


Abb. 5.6: a) Viskosität  $\eta$  der Kathodendispersion als Funktion der Schergeschwindigkeit für die P/T-Verhältnisse 0,2 und 5,0, b) Übersicht aller Viskositätswerte bei einer Schergeschwindigkeit  $\dot{\gamma}$  von  $1 \text{ s}^{-1}$ .

Die Übersicht der Viskositätswerte bei einer Schergeschwindigkeit  $\dot{\gamma}$  von  $1 \text{ s}^{-1}$  für alle getesteten P/T-Verhältnisse (Abb. 5.6b) zeigt einen Anstieg der Viskosität bei einer zunehmenden Perlenmenge. Die Erhöhung des P/T-Verhältnisses von 0,75 auf 1,0 führt zu einer Zunahme der Viskosität von 45 % zu. Zuvor und danach liegen die Unterschiede zwischen zwei Analysewerten bei 1 % bis 10 %.

### 5.1.3 Haftzugfestigkeit der Elektroden

Mit Hilfe des Peel-Tests wurde die Haftzugfestigkeit  $\sigma_{\text{haft}}$  der Elektroden auf dem Beschichtungssubstrat (ETFE) gemessen. Die Ergebnisse (Abb. 5.7a) geben auch einen Hinweis auf die Kohäsion innerhalb der Elektrodenschicht und ermöglichen eine Einschätzung, inwieweit die Elektrode aufgrund der Haftkraft am Beschichtungssubstrat vollständig auf die Membran übertragen werden kann. Die höchste Haftkraft wurde bei einem P/T-Verhältnis von 0,5 gemessen. Zusätzlich treten hier zu einem geringen Anteil sogar Kohäsionsbrüche auf, da lokale Rückstände der Elektrode auf dem Decal verbleiben. Mit zunehmender Perlenmenge sinkt die Adhäsion zwischen der Elektrodenbeschichtung und dem Substrat. Den niedrigsten Adhäsionsmesswert hat die Referenzkathode (P/T = 4,0).

Die Normierung der Messwerte auf die Kathode mit einem P/T-Verhältnis von 0,5 (Abb. 5.7b) zeigt eine Reduzierung der Haftzugfestigkeit um 19 % bei einer Erhöhung der Perlenmenge um 50 % bzw. um 26 % bei einem P/T-Verhältnis von 1,0. Die Referenzkathode hat eine um 38 % geringere Haftzugfestigkeit auf dem Beschichtungssubstrat als die Normierungsgröße mit der höchsten Haftkraft.

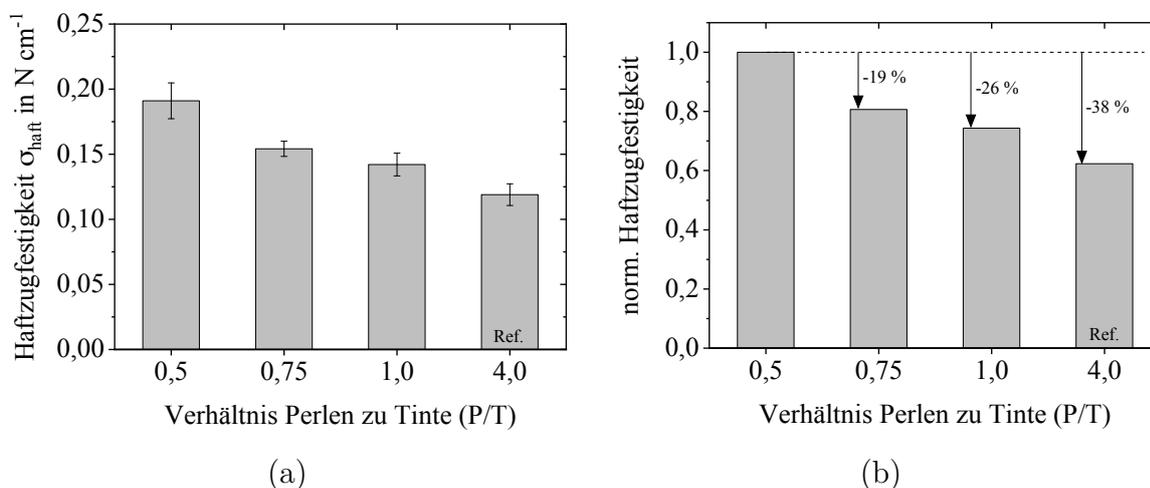


Abb. 5.7: a) Haftzugfestigkeit der Kathodenbeschichtung auf dem ETFE-Substrat in Abhängigkeit vom P/T-Verhältnis, b) Normierung der Haftzugfestigkeit auf den höchsten Messwert (P/T-Verhältnis von 0,5).

### 5.1.4 Flächenwiderstand der Elektroden

Der Flächenwiderstand  $R_s$  wurde mittels SRM-Messung bestimmt. In Abbildung 5.8a sind die Ergebnisse für den Flächenwiderstand der verschiedenen Elektroden zusammengefasst. Die Analyse der ohmschen Verluste innerhalb der Kathode hat für die Probe mit einem P/T-Verhältnis von 0,5 den größten Messwert ergeben. Bei einer

zunehmenden Perlenmenge sinkt der Flächenwiderstand. Für die Referenzkathode mit einem P/T-Wert von 4,0 wurde der niedrigste Wert gemessen.

Die Normierung der Werte des elektrischen Widerstands auf den Wert der geringsten Perlenmenge in Abbildung 5.8b zeigt den prozentualen Unterschied zwischen den Kathodenschichten. Eine Erhöhung des Perlenanteils auf P/T = 0,75 senkt den Messwert um 7 %, eine Verdoppelung auf einen P/T-Wert von 1,0 führt zu einer Reduzierung von 12 %. Für die Referenzkathode mit einer noch größeren Perlenmenge wird ein um 32 % niedrigerer Flächenwiderstand gemessen.

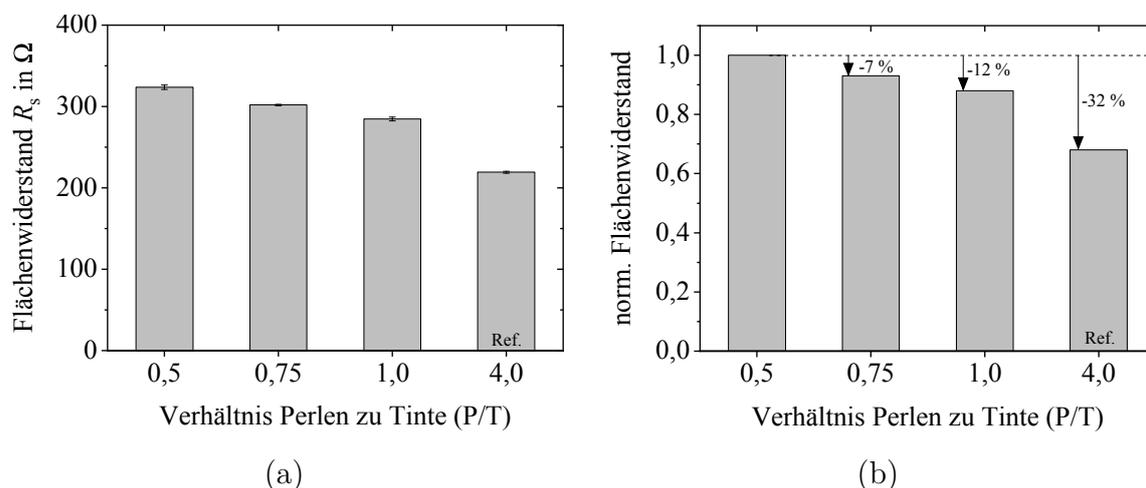


Abb. 5.8: a) Flächenwiderstand  $R_s$  der Kathodenschicht in Abhängigkeit von der Perlenmenge, b) Normierung des Flächenwiderstands auf den Messwert der Kathode mit dem P/T-Verhältnis von 0,5.

### 5.1.5 Oberflächenanalyse der Elektroden

Mit Hilfe eines konfokalen Lasermikroskops wurden von jeder der vier ausgewählten Kathoden Aufnahmen an unterschiedlichen Messpositionen erstellt. Abbildung 5.9 zeigt die Unterschiede in der Oberflächenbeschaffenheit entsprechend des gewählten Energieeintrags während des Dispergierens und Zerkleinerns der Katalysatordispersion. Anhand der Messaufnahmen wurden die Elektrodenoberflächen analysiert und die Auswirkung der verschiedenen Partikelgrößenverteilungen auf die Schichtausbildung bewertet. Zusätzlich wurden aus den Mikroskopaufnahmen 3D-Darstellungen der Elektrodenoberfläche zur Bestimmung der Oberflächenrauheit  $R_a$  generiert.

Die Mikroskopaufnahme (Abb. 5.9a) weist für die geringste Perlenmenge von P/T = 0,5 eine Vielzahl von Rissen (dunkle Linien) und teilweise Fehlstellen ohne Katalysatorbeschichtung (weiße Flecken) auf. Die Aufnahmen wurden mit Hilfe der 8-Bit Graustufenanalyse in eine binäre Grafik umgewandelt, um die Kontraste zwischen den Rissen und der Beschichtung zu betonen. Die optische Bildanalyse (Abb. 5.9e) zeigt eine Vielzahl an Rissen und die Bewertung der Kathodenoberfläche (Abb. 5.9i) ergibt eine hohe Oberflächenrauheit. Mit zunehmender Perlenmenge nimmt die Anzahl in den Mikroskopaufnahmen und der binären Darstellung sichtbaren Risse und Fehlstellen deutlich ab und die Elektrodenoberfläche wird homogener. Bei der Referenzkathode sind keine Oberflächendefekte mehr erkennbar. Die zunehmende Homogenität und Abnahme der Oberflächenrauheit ist auch am Höhenprofil der Elektrodenoberflächen erkennbar.

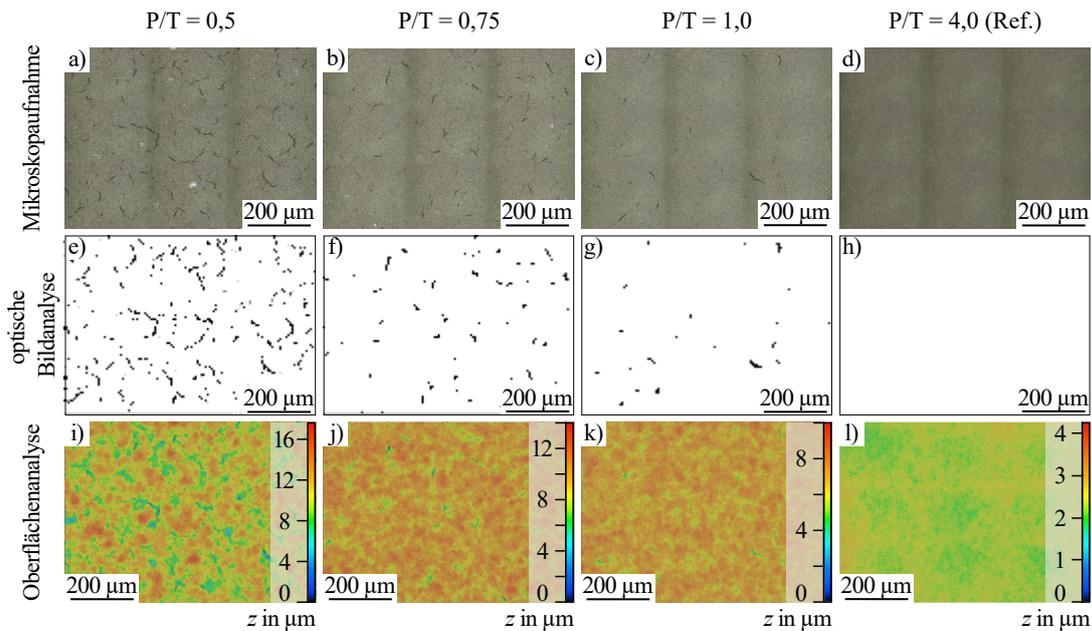


Abb. 5.9: Oberflächenanalyse der Kathode von vier verschiedenen P/T-Verhältnissen: a-d) Mikroskopaufnahme, e-h) binäre Grafik der Kathodenoberfläche, i-l) Höhenprofil der Elektrodenoberfläche.

Zur Analyse der Rissverteilung auf der Elektrodenoberfläche wurden die Muster in den binarisierten Abbildungen anhand ihrer spezifischen Fläche gefiltert und deren Anteil an der Gesamtoberfläche ermittelt. Die quantitative Auswertung der binären Oberflächenabbildungen in Abbildung 5.10a bestätigt die Reduzierung der Rissfläche durch eine Erhöhung der Perlenmenge.

Die Normierung der prozentualen Rissfläche auf den höchsten Messwert (Abb. 5.10b) zeigt eine Verringerung des Rissanteils an der Elektrodenoberfläche um 39 % durch die Anpassung des P/T-Verhältnisses von 0,5 auf 0,75. Eine weitere Erhöhung der Perlenmenge auf  $P/T = 1,0$  verbessert die Oberfläche um weitere 25 %. Bei dem höchsten P/T-Wert von 4,0 (Ref.) konnten keine Risse ermittelt werden.

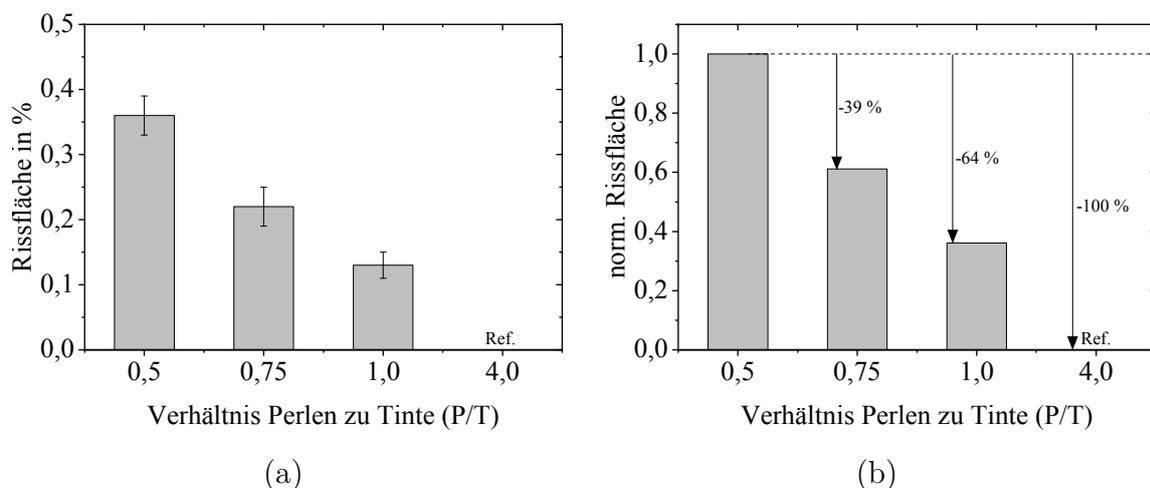


Abb. 5.10: a) Quantitative Analyse der Rissfläche bei versch. P/T-Verhältnissen, b) Normierung der Rissfläche auf den Messwert der Kathode mit  $P/T = 0,5$ .

Die Auswertung der Höhenprofile zur Ermittlung der Oberflächenrauheit  $R_a$  der Kathodenschicht ist in Abbildung 5.11a zusammengefasst. Eine geringe Perlenmenge während der Herstellung der Katalysatordispersion führt zu einer hohen Oberflächenrauheit. Diese kann durch eine größere Menge an Perlen reduziert werden. Die geringste Oberflächenrauheit wurde für die Referenzkathode gemessen.

Die Normierung der Ergebnisse auf den Messwert der Kathode mit  $P/T = 0,5$  (Abb. 5.11b) zeigt bei einer Erhöhung des  $P/T$ -Verhältnisses von 0,5 auf 0,75 eine Reduzierung der Oberflächenrauheit um 32 %. Mit weiter steigender Perlenmenge wird die Elektrodenoberfläche homogener. Bei einem  $P/T$ -Verhältnis von 4,0 (Ref.) weist die Auswertung des Beschichtungsprofils eine um 78 % geringere Oberflächenrauheit auf.

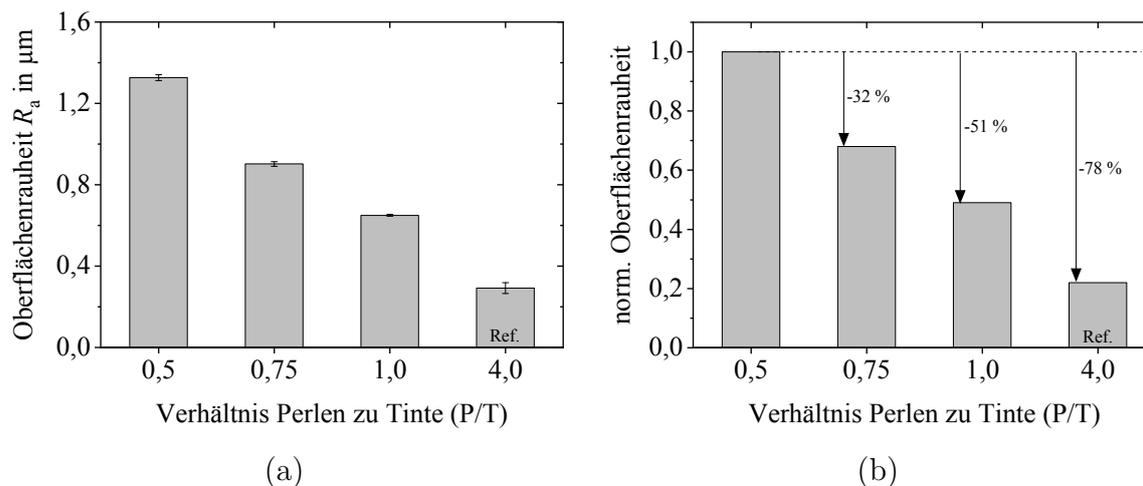


Abb. 5.11: a) Analyse der Oberflächenrauheit  $R_a$  der Kathodenbeschichtung in Abhängigkeit vom  $P/T$ -Verhältnis, b) Normierung der Oberflächenrauheit auf den höchsten Messwert der Kathode mit  $P/T = 0,5$ .

### 5.1.6 Mikrostrukturanalyse der Elektroden

Für einen Vergleich der unterschiedlichen Elektrodenschichtstrukturen aufgrund verschiedener Zerkleinerungsgrade des Katalysatormaterials wurden exemplarisch die Elektroden mit der kleinsten und größten Perlenmenge mittels REM untersucht. An den Kathoden mit einem  $P/T$ -Verhältnis von 0,5 und 4,0 (Ref.) erfolgten REM-Aufnahmen von der Oberfläche sowie vom Querschnitt. Die Oberfläche der Kathode mit  $P/T = 0,5$  weist deutliche Unebenheiten und keine geschlossene Fläche auf, im Unterschied zu der homogener erscheinenden Kathode mit dem  $P/T$ -Verhältnis 4,0. Im Querschnitt der Elektroden sind ebenfalls Unterschiede zu erkennen. Die Kathode mit der geringen Perlenmenge zeigt einen Schichtaufbau mit einer inhomogenen Porenverteilung aus sehr großen und kleineren Poren. Die mit der höheren Perlenmenge hergestellte Probe hat im Vergleich dazu eine gleichmäßige Porenverteilung in der Elektrodenschicht mit kleineren Poren und einer geringeren Varianz an Porendurchmessern.

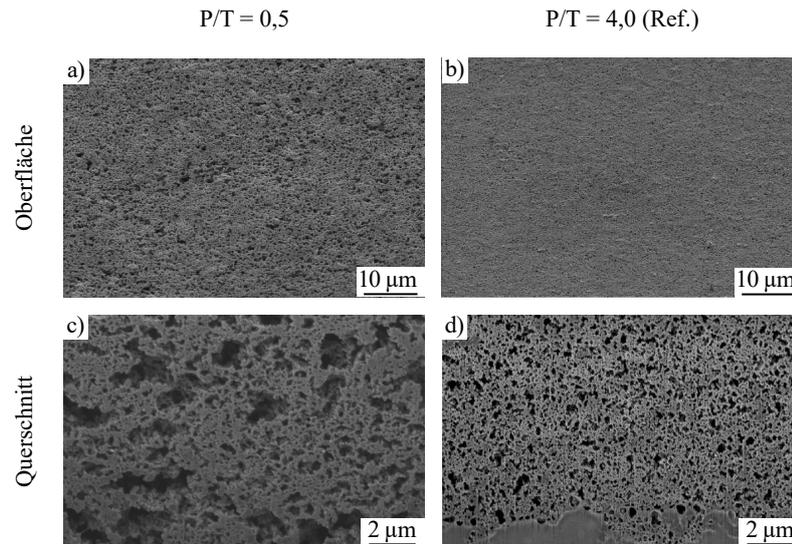


Abb. 5.12: REM Aufnahmen von der Kathodenoberfläche sowie vom Probenquerschnitt bei einem P/T-Verhältnis von a), c) 0,5 und b), d) 4,0.

### 5.1.7 Stickstoffphysisorption der Elektroden

Mit Hilfe der Stickstoffphysisorptionsmessung wurde die innere BET-Oberfläche der Kathodenschichten sowie das Porenvolumen analysiert. Jedes Kathodendesign wurde achtmal gemessen. Die exemplarische Adsorptions-Desorptionskurve der Kathode mit einem P/T-Wert von 1,0 in Abbildung 5.13 zeigt eine Hysterese und bestätigt die Zuordnung der Messkurven zu Typ IV-Isothermen (s. Abb. 4.6). Die Identifizierung als Typ IV-Isotherme weist auf das Vorhandensein von mesoporösen Strukturen hin und unterstützt die Anwendbarkeit der BET-Theorie zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche. Die Mess- und Auswertemethodik wurde von der Referenzkathode übernommen.

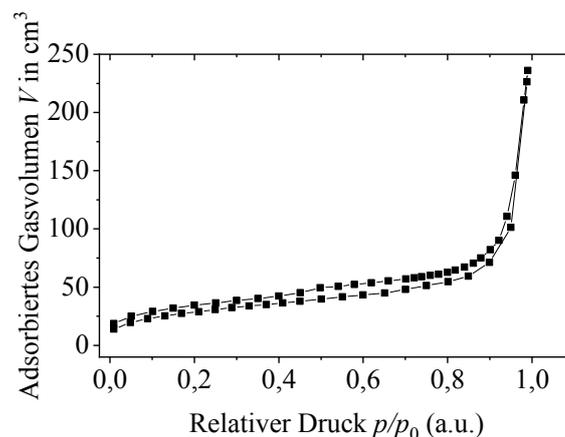


Abb. 5.13: Adsorptions-Desorptionskurve der Kathode mit P/T-Verhältnis 1,0.

Die Auswertung der Messergebnisse für die innere Oberfläche der porösen Elektrodenstruktur (Abb. 5.14a) zeigt im Rahmen der Messgenauigkeit keinen Zusammenhang zwischen der BET-Oberfläche und der eingesetzten Perlenmenge bei den P/T-Verhältnissen

von 0,5 bis 1,0. Für die Kathode mit einem P/T-Verhältnis von 4,0 (Ref.) wurde eine um 28 % geringere BET-Oberfläche gemessen, bezogen auf den größten Messwert. Zudem wurde das Porenvolumen innerhalb der vier unterschiedlichen Kathoden analysiert (Abb. 5.14b). Für das P/T-Verhältnis 0,5 wurde das geringste Porenvolumen gemessen. Das gemittelte Porenvolumen steigt tendenziell mit zunehmender Perlenmenge. Die Unterschiede zwischen den verschiedenen Kathodendesigns sind jedoch nur gering und liegen innerhalb der Standardabweichung.

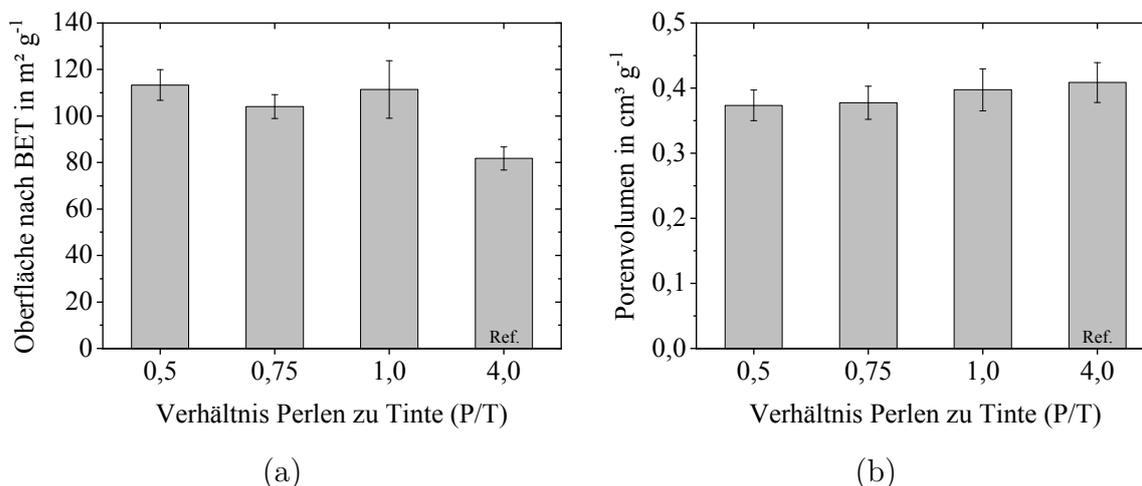


Abb. 5.14: a) Analyse der Kathodenoberfläche nach der BET-Theorie, b) Untersuchung des Porenvolumens der Kathode in Abhängigkeit von der Perlenmenge.

### 5.1.8 Leistungscharakterisierung der Membran-Elektrodeneinheit

Für die Bewertung der Leistungsfähigkeit einer MEA wurden drei Kennlinien aufgenommen, um verschiedene Betriebsbedingungen am Stackeingang zu simulieren. Abbildung 5.15 zeigt die BOL-Polarisationskurven der acht noch nicht gealterten Kathodendesigns für die drei Leistungsprotokolle NOC, HOT und WUP. Wie in Abschnitt 2.5 beschrieben, kann das  $I$ - $U$ -Diagramm in drei Teile unterteilt werden. Bei geringen und mittleren Stromdichtewerten liegen der Kinetikbereich und ohmscher Bereich. Für die Bewertung der Mikrostruktur ist besonders der Massentransportbereich bei hohen Stromdichten ( $1500 \text{ mA cm}^{-2}$  bis  $2500 \text{ mA cm}^{-2}$ ) relevant, der als Detailansicht in den Abbildungen 5.15d-f dargestellt ist.

Unter NOC-Bedingungen wurden allgemein die höchsten Spannungswerte gemessen. Während bei den normalen und heißen Messbedingungen nur ein geringer Spannungsverlust bei zunehmenden Stromdichtewerten auftritt, fallen die Messkurven bei WUP-Einstellungen stärker ab. Im Gesamtverlauf sowie im detailliert dargestellten Massentransportbereich treten unter NOC- und HOT-Bedingungen kaum Unterschiede zwischen den mit verschiedenen Perlenmengen hergestellten Kathoden auf. Die unter WUP-Bedingungen aufgenommenen Diagramme (Abb. 5.15c,f) zeigen dagegen eine deutliche Abhängigkeit der Leistungskurve vom eingesetzten P/T-Verhältnis. Im Gesamtverlauf ist bereits bei mittleren Stromdichtewerten (ohmscher Bereich) ein Unterschied zwischen den verschiedenen Kathodendesigns zu erkennen, der bei hohen Stromdichten weiter vergrößert wird. Der höchste Spannungswert wurde für die Kathode mit einem P/T-Verhältnis von 0,5 gemessen. Der Messwert für die Kathode mit dem

geringsten P/T-Wert von 0,4 ist etwas geringer und liegt auf demselben Leistungs-niveau wie die Kathode mit dem P/T-Wert 0,75. Mit steigender Perlenmenge sinkt die Zellspannung weiter. Die Kathode mit dem P/T-Verhältnis 5,0 liefert den niedrigsten Spannungswert.

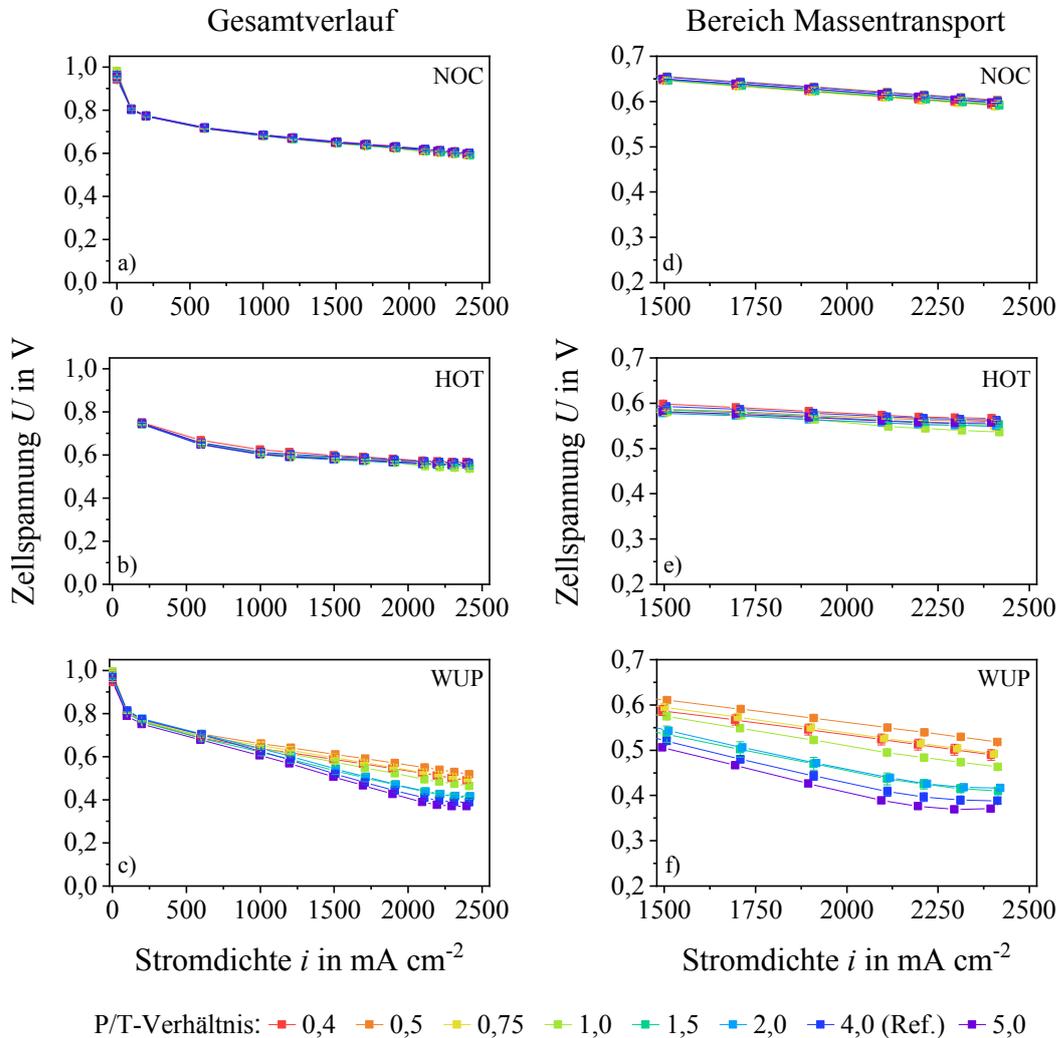


Abb. 5.15: BOL-Messkurven von CCMs zur Untersuchung des Einflusses der Perlenmenge bei der Herstellung der Kathode für die drei Betriebsbedingungen a) NOC, b) HOT und c) WUP. Detailansicht des Massentransportbereichs von  $1500 \text{ mA cm}^{-2}$  bis  $2500 \text{ mA cm}^{-2}$  für d) NOC, e) HOT und f) WUP.

In Abbildung 5.16 ist für alle P/T-Verhältnisse die Zellspannung des Massentransportbereichs bei der dafür charakteristischen Stromdichte von  $1900 \text{ mA cm}^{-2}$  und als Mittelwert des gesamten Massentransportbereichs von  $1500 \text{ mA cm}^{-2}$  bis  $2500 \text{ mA cm}^{-2}$  bei WUP-Bedingungen dargestellt. Der Mittelwert ist bei allen Kathodendesigns etwa 2 % niedriger als der Messwert bei  $1900 \text{ mA cm}^{-2}$ , weshalb beide Varianten denselben Verlauf der Zellspannung aufzeigen und zur Bewertung des Massentransportbereichs geeignet sind. Beginnend mit der geringsten Perlenmenge steigt die Spannung zunächst um 5 % an, bevor sie stetig bis um 25 % wieder absinkt. Der Spannungswert der CCM mit der nach dem Stand der Technik hergestellten Kathode (P/T = 4,0) ist 22 % niedri-

ger als die Zellspannung der in diesem Aspekt besten Probe mit einem P/T-Verhältnis von 0,5.

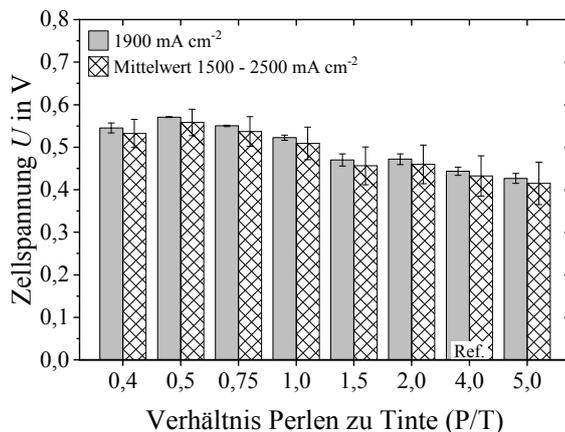


Abb. 5.16: Zellspannung bei WUP-Bedingungen in Abhängigkeit vom P/T-Verhältnis bei einer Stromdichte von  $1900 \text{ mA cm}^{-2}$  und als Mittelwert des Massentransportbereichs von  $1500 \text{ mA cm}^{-2}$  bis  $2500 \text{ mA cm}^{-2}$ .

### 5.1.9 Lebensdauercharakterisierung der Membran-Elektrodeneinheit

Zusätzlich zu den Leistungsmessungen der Einzelzelle wurden die drei unterschiedlichen Messbedingungen (NOC, HOT, WUP) mit dem differentiellen Protokoll analysiert. Das abgewandelte Messprotokoll simuliert einen Brennstoffzellenstapel durch Anpassung der Prüfstandeinstellungen, wie einer Reduzierung der Konzentration der Reaktionsgase bzw. einer Erhöhung der Temperatur und Feuchtigkeit für die Messung, die dem Ausgang des Brennstoffzellenstapels entspricht. Diese Anpassung kann zu einer höheren Sensitivität gegenüber dem Massentransportbereich und möglichen Alterungserscheinungen innerhalb der Kathodenstruktur führen.

Nach dem Messen der BOL-Spannung wurden alle MEA-Designs mit Hilfe eines beschleunigten Stresstests (AST) gealtert. Zur Bewertung des Alterungsverhaltens der verschiedenen Kathodendesigns wurden anschließend erneut Leistungsmessungen mit dem differentiellen Protokoll bei NOC-, HOT- und WUP-Bedingungen durchgeführt und die EOT-Messkurven mit den BOL-Werten verglichen.

Die BOL- und EOT-Polarisationskurven für die drei Messbedingungen sind in Abbildung 5.17 dargestellt. Die Spannungskurven zeigen durch das geänderte Messprotokoll bereits im ungealterten Zustand einen etwas anderen Verlauf als bei den Einzelzellmessungen zuvor und besonders bei hohen Stromdichtewerten einen stärkeren Abfall. Dies ist auf die geänderten Prüfstandeinstellungen und eine dadurch höhere Sensitivität für die Mikrostruktur und den Massentransport zurückzuführen. Die verschiedenen MEAs weisen in den BOL-Kurven nur bei WUP-Bedingungen Unterschiede in den Zellspannungswerten auf (Abb. 5.17c). Die höchste Spannung wurde für die Proben mit einem geringen P/T-Verhältnis gemessen. Mit zunehmender Perlenmenge sinken die Messkurven zu geringeren Spannungswerten.

Im gealterten Zustand sind neben den Abweichungen in den WUP-Kennlinien (Abb. 5.17f) auch bei NOC- und HOT-Einstellungen (Abb. 5.17d,e) verschiedene Spannungswerte bei

hohen Stromdichtewerten ab etwa  $1500 \text{ mA cm}^{-2}$  messbar. Die größten Unterschiede liegen jedoch bei den WUP-Kurvenverläufen vor. Wie in dem BOL-Diagramm (Abb. 5.17c) werden auch nach dem AST für die Proben mit den geringsten P/T-Werten die höchsten Spannungswerte gemessen. Am niedrigsten liegen die Messkurven der Proben mit den beiden größten Perlenmengen ( $P/T = 4,0$  bzw.  $5,0$ ).

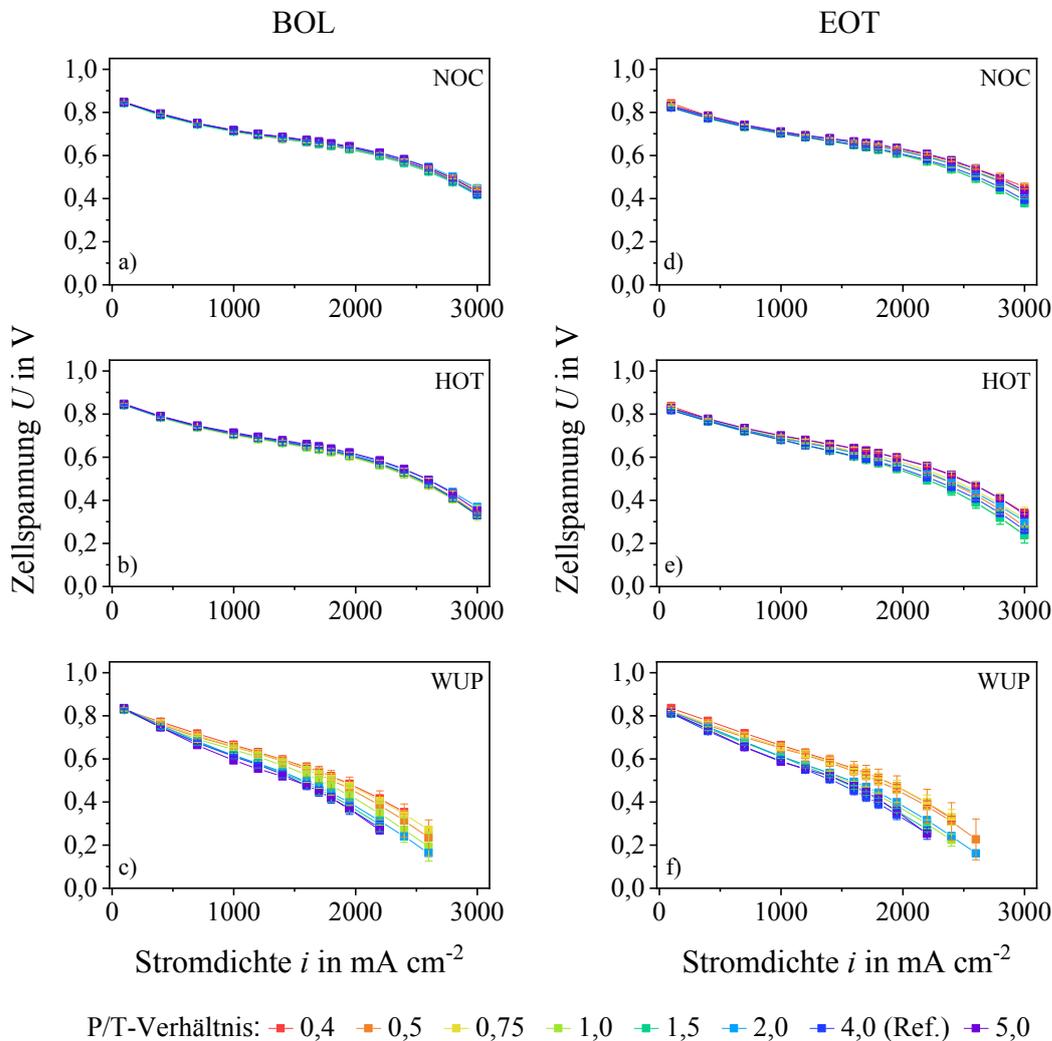


Abb. 5.17: Verlauf der a-c) BOL-Messkurven und d-f) EOT-Messkurven der CCMs bei verschiedenen P/T-Verhältnissen für die drei Betriebsbedingungen a), d) NOC, b), e) HOT und c), f) WUP.

Die Änderung der Kathodenporosität aufgrund der unterschiedlichen Perlenmengen während der Zerkleinerung beeinflusst v. a. die Gasdiffusion sowie den Wassertransport innerhalb der Elektrodenschicht. Die BOL-Spannungswerte für den Massentransport (Abb. 5.18a) sind bei geringen Perlenmengen höher und nehmen mit der Zunahme der Perlen ab. Die größte Zellspannung liefern die Proben mit dem P/T-Verhältnis 0,4 bzw. 0,75. Eine um 24 % geringere Spannung wurde für die Proben mit einem P/T-Wert von 4,0 (Stand der Technik (SdT)) und 5,0 gemessen. Nach der Alterung (Abb. 5.18b) erreichen weiterhin die Proben mit den P/T-Werten 0,4 und 0,75 die höchste Spannung und die zwei CCMs mit den größten Perlenmengen liefern die niedrigsten Messwerte.

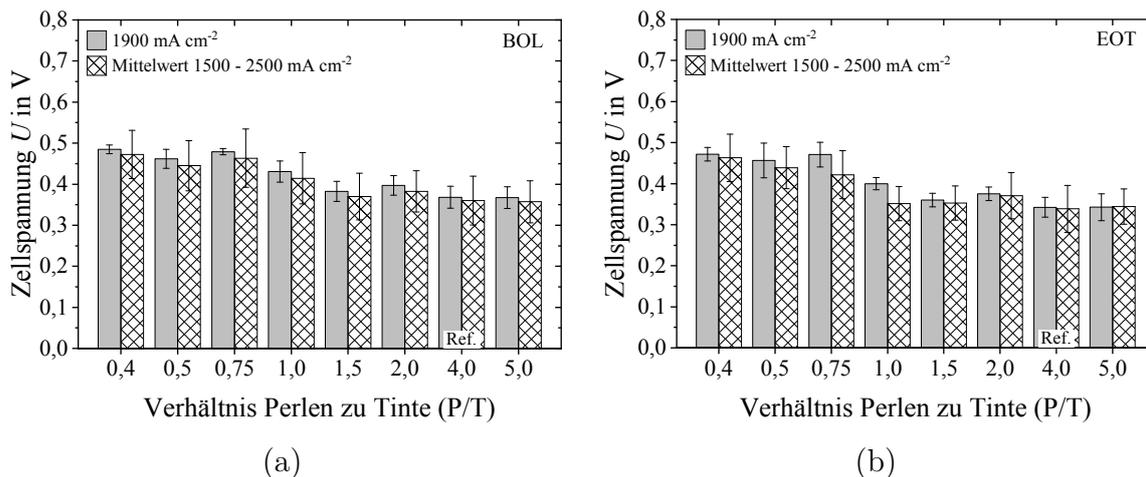


Abb. 5.18: a) BOL- und b) EOT-Zellspannung unter WUP-Bedingungen im Massentransport bei  $1900 \text{ mA cm}^{-2}$  und als Mittelwert von  $1500 \text{ mA cm}^{-2}$  bis  $2500 \text{ mA cm}^{-2}$  bei verschiedenen P/T-Werten.

In Abbildung 5.19a wurden die EOT-Spannungswerte bei einer Stromdichte von  $1900 \text{ mA cm}^{-2}$  auf den jeweiligen BOL-Messwert normiert, um die Unterschiede in der Alterung der verschiedenen Versuchsproben aufzuzeigen. Die Degradation nimmt bei einer steigenden Perlenmenge während der Herstellung der Katalysatordispersion zu. Die EOT-Spannungswerte liegen 1 % bis 7 % unterhalb den jeweiligen BOL-Werten. Die geringste Alterung weist die Probe mit einem P/T-Wert von 0,5 auf. Die CCMs mit den höchsten Zellspannungswerten vor dem Alterungstest degradieren um 2 % (P/T = 0,75) und 3 % (P/T = 0,4). Die Differenz zwischen den Spannungswerten (bei BOL und EOT) nimmt ab einem P/T-Wert von 1,0 zu. Die größte Spannungsabnahme von 7 % wird für die Proben mit einem P/T-Verhältnis von 1,0 bzw. 5,0 und die nach dem Stand der Technik hergestellte CCM (P/T = 4,0) gemessen.

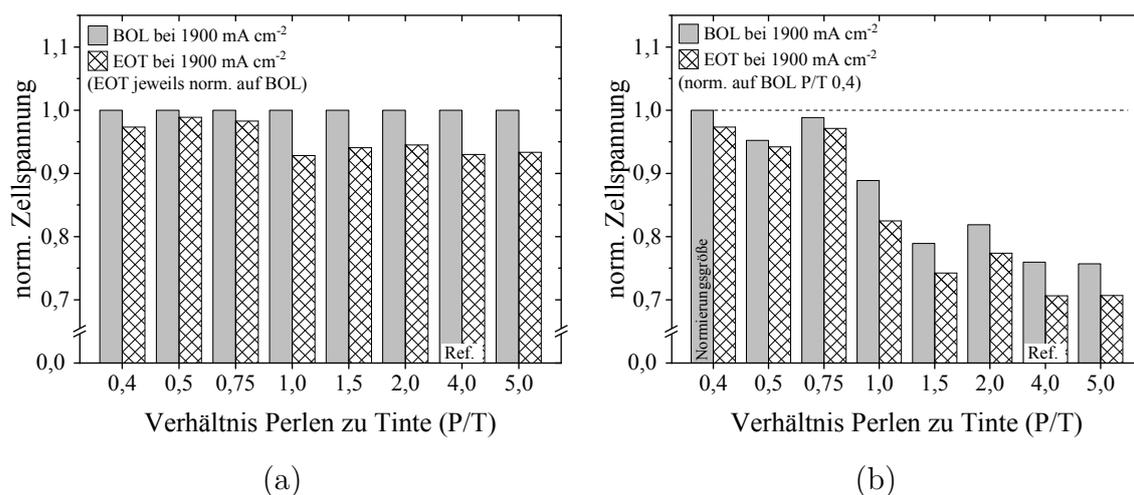


Abb. 5.19: Zellspannung unter WUP-Bedingungen bei einer Stromdichte von  $1900 \text{ mA cm}^{-2}$  in Abhängigkeit vom P/T-Verhältnis a) Normierung der EOT-Werte auf die BOL-Werte, b) Normierung aller Messwerte auf den höchsten BOL-Wert (P/T-Verhältnis 0,4).

Für einen vollständigen Vergleich der Leistungsfähigkeit und Lebensdauer der Zellen und eine Bewertung der unterschiedlichen Kathodenstrukturen aufgrund verschiedener Perlenmengen ist sowohl die Anfangsspannung als auch der Endwert bzw. der Alterungsverlust relevant. Die Normierung aller BOL- und EOT-Messwerte auf den höchsten Messwert (Probe P/T = 0,4, BOL-Spannung) ist in Abbildung 5.19b aufgezeigt. Die Degradation der Probe mit einem P/T-Verhältnis von 0,5 ist am geringsten. Dennoch liegt sie aufgrund des geringeren BOL-Wertes auch nach dem AST hinter den Zellspannungen der Proben mit P/T = 0,4 bzw. 0,75. Die Referenzprobe liefert zusammen mit der Zelle des P/T-Verhältnisses von 5,0 sowohl vor als auch nach der Alterung den niedrigsten Spannungswert.

### 5.1.10 Diffusionswiderstand der Membran-Elektrodeneinheit

Die Messung der Grenzstromdichte  $i_{\text{Lim}}$  ermöglicht die Bestimmung der Knudsen-Diffusion, die innerhalb der Kathode und der MPL auftritt. Da für alle MEAs dieselbe GDL, Membran und Anode verwendet wurden, besteht der Unterschied in den Versuchsproben nur in der Kathode. Die Ergebnisse ermöglichen somit Rückschlüsse auf Unterschiede in der Mikrostruktur der Kathode aufgrund der verschiedenen Partikelgrößen durch unterschiedliche Perlenmengen. Der Diffusionswiderstand  $R_{\text{MT}}$  für die verschiedenen MEAs vor und nach der Alterung ist in Abbildung 5.20a dargestellt. Eine Zunahme des P/T-Verhältnisses äußert sich in einem Anstieg des druckunabhängigen Diffusionswiderstands. Vor dem AST steigt die Knudsen-Diffusion bei Erhöhung der Perlenmenge um 37 % an. Nach dem Degradationstest wird der Unterschied zwischen der geringsten Perlenmenge bis zum größten getesteten P/T-Verhältnis auf 60 % erhöht. Die Ergebnisse deuten auf eine stärkere Zunahme des Diffusionswiderstands nach der Alterung bei höheren P/T-Werte hin.

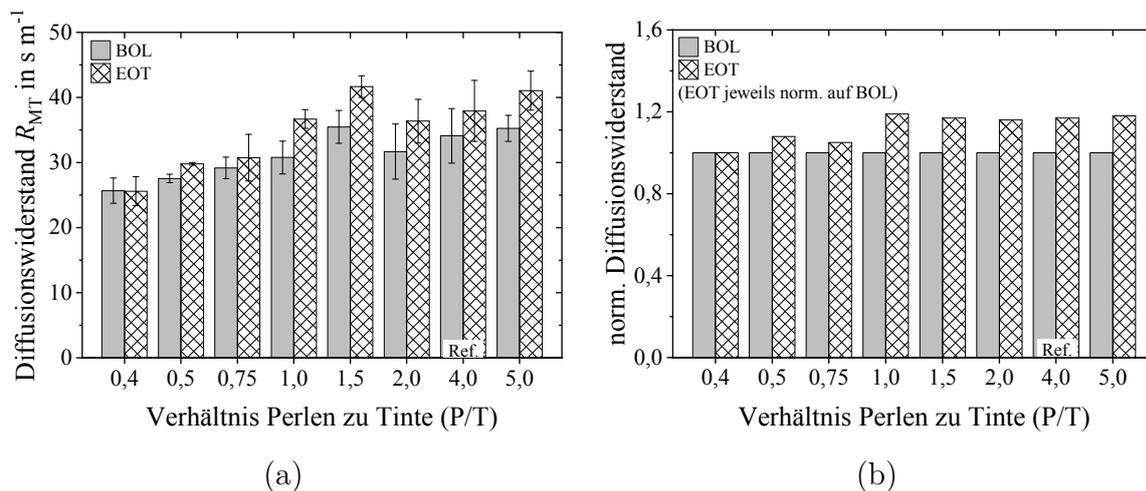


Abb. 5.20: a) BOL- und EOT-Diffusionswiderstände innerhalb der Kathode (Knudsen-Diffusion) aufgrund unterschiedlicher Porenstrukturen durch verschiedene Perlenmengen während der Herstellung, b) Normierung des EOT-Diffusionswiderstands auf den jeweiligen BOL-Wert.

In Abbildung 5.20b sind die Diffusionswerte nach dem AST auf den jeweiligen BOL-Wert normiert. Bei der geringsten Perlenmenge beeinflusst das Alterungsprotokoll den Diffusionswiderstand nicht. Die Knudsen-Diffusion verschlechtert sich bei einer

zunehmenden Perlenmenge durch die Potenzialzyklisierung und liegt ab einem P/T-Wert von 1,0 zwischen 17 % und 19 % über dem BOL-Wert. Da der Wert für die gemessene Knudsen-Diffusion aus den Diffusionswerten innerhalb der Kathode und der MPL gebildet wird und der Wert für die MPL nicht bekannt ist, kann kein absoluter Wert für den Diffusionswiderstand in der Kathodenschicht bestimmt werden. Ein relativer Vergleich der Diffusionswiderstände zwischen verschiedenen Proben ist jedoch möglich, da die relative Änderung der Widerstände auf Grundlage der gemessenen Gesamtwerte ermittelt werden kann.

### 5.1.11 Zusammenfassung der Untersuchungsergebnisse zum Energieeintrag während des Zerkleinerungsprozesses

#### Einfluss auf die Katalysatordispersion

Zusammenfassend zeigen die Ergebnisse bei allen getesteten P/T-Verhältnissen eine bimodale Partikelgrößenverteilung. Mit zunehmender Perlenmenge steigt der Anteil kleiner Partikel in der Katalysatordispersion, während die Position des ersten Peaks der PGV unverändert bleibt. Der gesamte Wertebereich der gemessenen Verteilung nimmt dabei ab. Bei einem steigenden P/T-Verhältnis wird der zweite Peak verschoben und die maximalen Partikelgrößen werden kleiner. Zwischen der Partikelgröße des Peak II und der entsprechenden Halbwertsbreite besteht ein linearer Zusammenhang. Die Auswirkung der Perlenmenge auf die PGV nimmt ab einem P/T-Verhältnis von 1,0 deutlich ab. Die verschiedenen Kennwerte zeigen, dass zwischen der eingesetzten Perlenmenge und der resultierenden Partikelgrößenverteilung messbare Zusammenhänge bestehen und die PGV in dem hier aufgezeigten Größenbereich gezielt eingestellt werden kann. Die Viskositätskurve der Katalysatordispersion hat, unabhängig von der Perlenmenge, einen scherverdünnenden Verlauf, da die Viskosität mit zunehmender Scherbelastung abnimmt. Die Startposition (Schergeschwindigkeit  $\dot{\gamma} = 0$ ) und der Kurvenverlauf werden durch die Perlenmenge beeinflusst. Ein zunehmendes P/T-Verhältnis erhöht die Viskosität der Dispersion.

#### Einfluss auf die Elektrode

Die Charakterisierungsergebnisse der verschiedenen Kathodendesigns ergeben einen Zusammenhang zwischen der eingesetzten Perlenmenge und den Elektrodeneigenschaften. Der Adhäsionswert der Kathodenbeschichtung auf dem Beschichtungssubstrat ist bei der geringsten Perlenmenge am größten und wird bei einer Erhöhung des P/T-Verhältnisses reduziert. Dadurch werden die Elektrodenrückstände auf dem Substrat verringert und der Transfer auf die Membran verbessert. Weiterhin erhöht eine größere Perlenmenge die elektrische Leitfähigkeit der Kathode und reduziert die Rissfläche der Kathodenoberfläche sowie die Oberflächenrauheit. Dies ist auch in den REM-Aufnahmen erkennbar. Der niedrige Energieeintrag bei einem kleinen P/T-Verhältnis führt zu einer inhomogenen Oberfläche der Kathodenschicht. In der Mikroskopaufnahme vom Querschnitt ist eine große Varianz an Porendurchmessern erkennbar. Die Referenzprobe mit einem P/T-Verhältnis von 4,0 ergibt keine Unebenheiten in der Elektrodenoberfläche und eine homogene Porenverteilung im Querschnitt. Die Stickstoffphysisorptionsmessung hat keinen Zusammenhang zwischen der Perlenmenge und der inneren Oberfläche bzw. dem Porenvolumen ergeben.

## Einfluss auf die Membran-Elektrodeneinheit

Die Ergebnisse der elektrochemischen Messungen der CCMs mit acht verschiedenen Kathodendesigns zeigen einen Zusammenhang zwischen dem Energieeintrag während der Herstellung der Katalysatordispersion und der Spannungskurve der Membran-Elektrodeneinheit. In den Leistungs- und Lebensdauercharakterisierungen werden bei WUP-Bedingungen deutliche Unterschiede im Massentransportbereich zwischen den verschiedenen Kathodendesigns gemessen. Die Spannungskurven zeigen bei geringen Perlenmengen eine höhere Zellspannung, die mit steigender Perlenanzahl sinkt. Der geringste Spannungswert wird für die Referenzprobe ( $P/T = 4,0$ ) bzw. für das  $P/T$ -Verhältnis von 5,0 gemessen. Neben der BOL-Spannung beeinflusst die eingesetzte Perlenmenge auch die Degradation der Zelle. Bei einem höheren  $P/T$ -Verhältnis zeigen die Messergebnisse eine stärkere Alterung. Die Werte des Diffusionswiderstands in der Kathode spiegeln den Verlauf der Zellspannung wider. Die Leistungsfähigkeit und Lebensdauer der Referenzprobe ( $P/T = 4,0$ ) kann durch Reduzierung des  $P/T$ -Verhältnisses auf unter 1,0 deutlich gesteigert werden. Bei einer größeren Perlenmenge steigt auch der Messwert für die Knudsen-Diffusion an.

## 5.2 Einfluss der Schichtdicke auf die Leistungsfähigkeit und Lebensdauer der Brennstoffzelle

Die Menge an verfügbarem Katalysator in den Elektroden beeinflusst die Leistungsfähigkeit und Lebensdauer der Brennstoffzelle. Über die Nassschichtdicke während des Beschichtungsvorgangs kann die Platinbeladung variiert werden. Dadurch können gegenläufige Auswirkungen auf den Massentransport und somit die Zellspannung sowie die Lebensdauer der Zelle entstehen. Das Ziel der Untersuchungen ist die Bewertung der Zusammenhänge zwischen der Kathodenschichtdicke, der daraus resultierenden Platinbeladung und der elektrochemischen Eigenschaften der CCM.

### Herstellung der Katalysatordispersion

Für die Bewertung des Beladungseinflusses auf die Eigenschaften der MEA wurde die Katalysatortinte mit einem  $P/T$ -Verhältnis von 4,0 (SdT) gewählt, um ausgehend von der Referenzzelle die Auswirkungen der Platinmenge zu analysieren. Die entsprechende Kathode zeigte in den vorausgegangenen Versuchen eine homogene Beschichtung und gute Transfereigenschaften, weshalb diese Dispersion für die Beschichtung mit unterschiedlichen Nassschichtdicken ausgewählt wurde.

### Herstellung der Elektrode

Die Elektroden wurden mittels Mayer-Bar auf einem ETFE-Substrat aufgetragen. Während des Rakelprozesses wurde die Nassschichtdicke der Elektroden durch die entsprechende Wahl des Rakelbalkens zwischen 50  $\mu\text{m}$  und 150  $\mu\text{m}$  variiert. Auf diese Weise wurden Kathoden mit fünf verschiedenen Platinbeladungen von 150  $\mu\text{g cm}^{-2}$  bis 550  $\mu\text{g cm}^{-2}$  hergestellt. Tabelle 5.1 zeigt die eingestellte Nassschichtdicke und die resultierende Katalysatorbeladung, die mit Hilfe der Röntgenfluoreszenzspektroskopie bestimmt wurde, für die verschiedenen Kathodenschichten. Die Kathode mit einer Platinbeladung von 250  $\mu\text{g cm}^{-2}$  entspricht der Referenzprobe.

Tabelle 5.1: Nassschichtdicke der Kathoden und resultierende Platinbeladung.

Nassschichtdicke [ $\mu\text{m}$ ]	Platinbeladung [ $\mu\text{g cm}^{-2}$ ]
50	$150 \pm 2$
85	$250 \pm 5$
100	$350 \pm 3$
120	$450 \pm 3$
150	$550 \pm 5$

### 5.2.1 Partikelgrößenverteilung der Katalysatordispersion

Die nach dem Stand der Technik hergestellte Katalysatordispersion wurde mittels statischer Lichtstreuung charakterisiert. Abbildung 5.21 zeigt eine bimodale Verteilungskurve der Partikelgrößen mit einem  $Dv_{90}$ -Wert von  $1,1 \mu\text{m}$ . Das Diagramm entspricht dem bereits in Kapitel 5.1 gemessenen Kurvenverlauf für die mit einem P/T-Verhältnis von 4,0 hergestellte Katalysatordispersion.

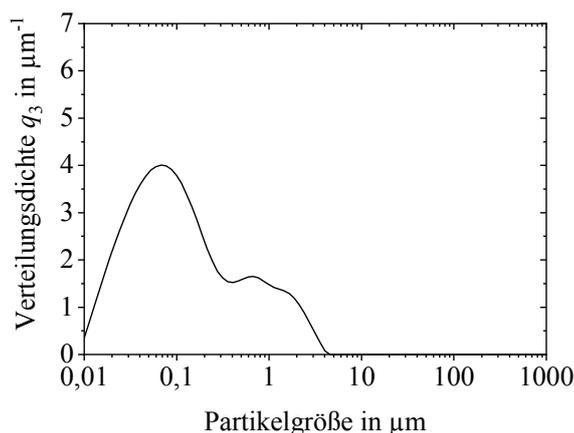


Abb. 5.21: Messkurve der Partikelgrößenverteilung der mit einem P/T-Verhältnis von 4,0 (Ref.) hergestellten Katalysatordispersion.

### 5.2.2 Flächenwiderstand der Elektroden

Der elektrische Widerstand der Elektroden wurde mit Hilfe des SRM Tests bestimmt. Die Messergebnisse des Flächenwiderstands der Kathodenschicht sind in Abbildung 5.22a zusammengefasst. Der größte Flächenwiderstand wurde für die Kathode mit einer Platinbeladung von  $150 \mu\text{g cm}^{-2}$  gemessen. Bei der Erhöhung der Platinmenge in der Kathode durch eine größere Schichtdicke nimmt der Messwert für den Flächenwiderstand ab. Der geringste Flächenwiderstand wurde für die CCM mit  $550 \mu\text{g cm}^{-2}$  Platin auf der Kathode gemessen.

Die Normierung der Werte auf den höchsten Widerstand bei der Probe mit der geringsten Edelmetallbeladung (Abb. 5.22b) zeigt für die Referenzprobe ( $250 \mu\text{g cm}^{-2}$ ) eine um 33 % höhere elektrische Leitfähigkeit. Die Abnahme des Flächenwiderstands ist bei einer Erhöhung der Platinbeladung von  $150 \mu\text{g cm}^{-2}$  auf  $250 \mu\text{g cm}^{-2}$  am größten. Bei einer

zunehmenden Beladung sinkt der Flächenwiderstand  $R_s$  um bis zu 69 % für die größte getestete Platinmenge.

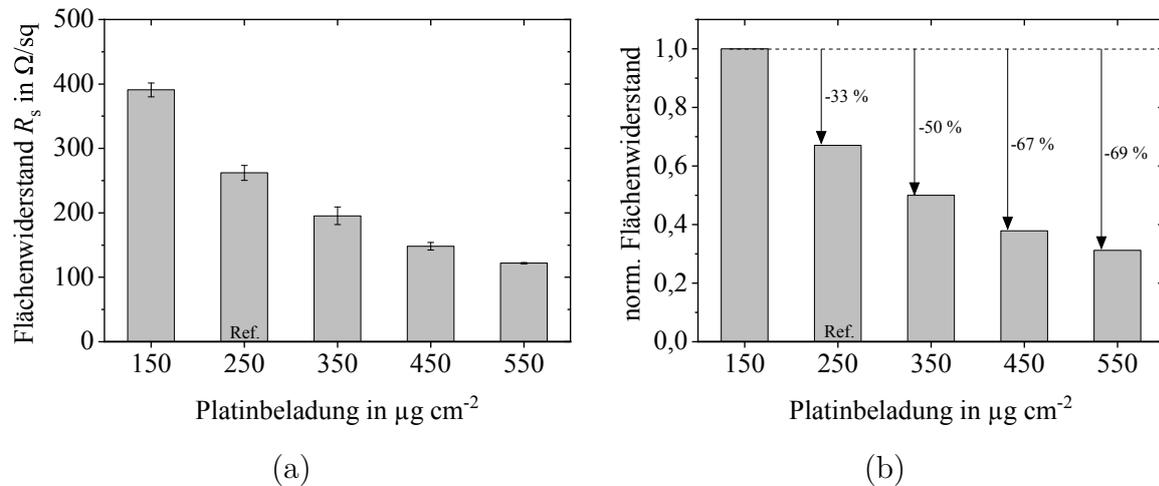


Abb. 5.22: a) Flächenwiderstand  $R_s$  der Kathode in Abhängigkeit von der Platinbeladung und der Schichtdicke, b) Normierung des Flächenwiderstands auf den höchsten Messwert.

### 5.2.3 Leistungscharakterisierung der Membran-Elektrodeneinheit

Die Ergebnisse der Spannungsmessungen bei den drei Prüfstandeinstellungen NOC, HOT und WUP sind in Abbildung 5.23 dargestellt. Die CCMs zeigen bei allen drei getesteten Betriebsbedingungen Unterschiede in den Spannungskurven. Unter den Bedingungen NOC und HOT laufen die Polarisationskurven der verschiedenen MEAs im Kinetikbereich auseinander, bevor sie anschließend einen fast parallelen Verlauf aufweisen. Der Spannungsverlust bei mittleren und hohen Stromdichtewerten ist für alle gemessenen Proben gering. Die Zellen mit den höher beladenen Kathoden liefern im gesamten Stromdichtebereich größere Spannungswerte. Die Spannung nimmt mit einer geringer werdenden Platinbeladung ab und die geringste Zellspannung wurde für die Probe mit 150  $\mu\text{g cm}^{-2}$  Platin auf der Kathode gemessen.

Bei WUP-Bedingungen ist im Kinetikbereich, bei geringen Stromdichtewerten, ebenfalls eine Aufspaltung zwischen den einzelnen Proben erkennbar, bevor im ohmschen Bereich alle CCMs den gleichen Spannungswert erzielen und anschließend wieder auseinander laufen. Die Spannungskurven sinken im Massentransportbereich deutlich stärker als bei den gemäßigten oder heißen Messbedingungen. Für die Proben mit der niedrigsten und höchsten Platinbeladung auf der Kathode wurden die geringsten Zellspannungen gemessen. Die Proben mit den Katalysatorbeladungen 250  $\mu\text{g cm}^{-2}$  (SdT) und 350  $\mu\text{g cm}^{-2}$  liefern die höchsten Spannungskurven.

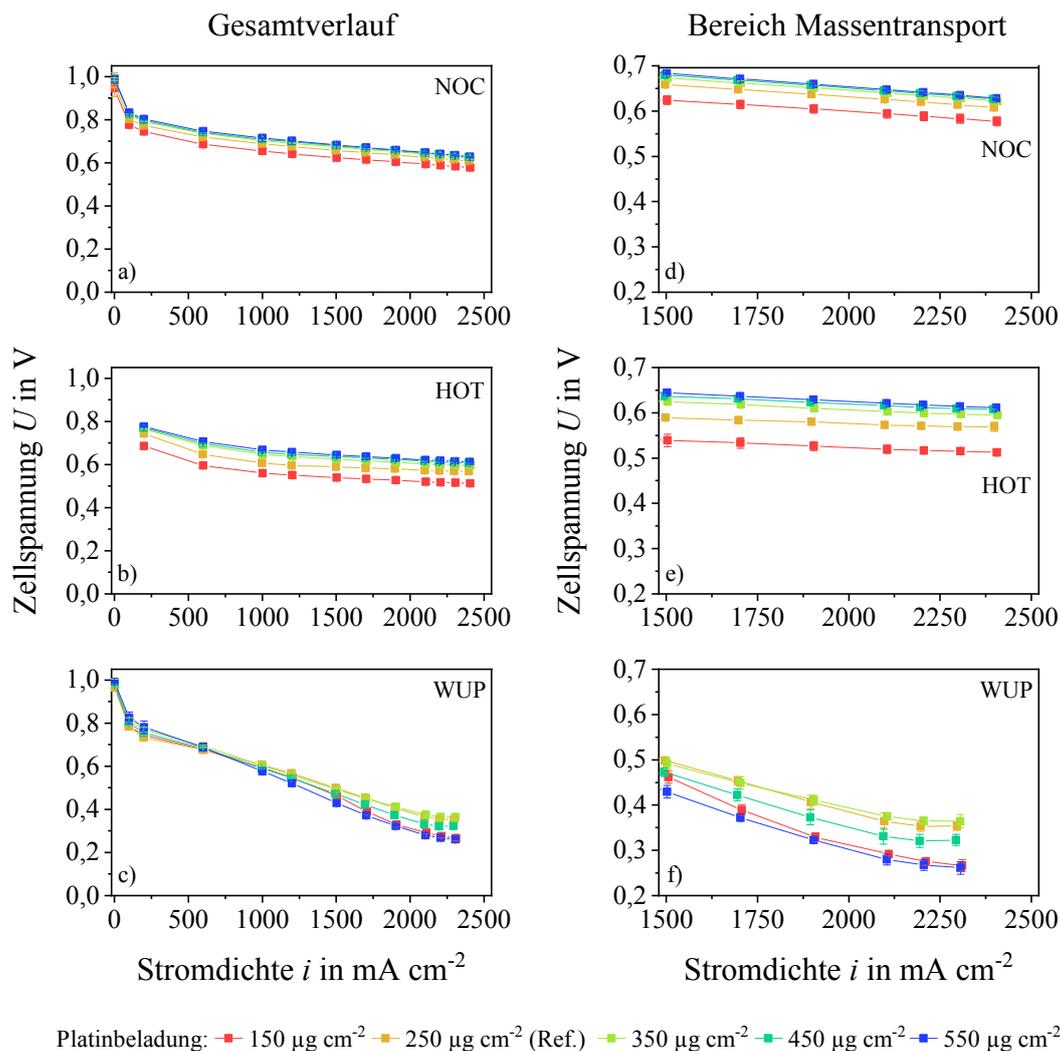


Abb. 5.23: Verlauf der BOL-Messkurven mit verschiedenen Platinbeladungen auf der Kathode für die drei Betriebsbedingungen a) NOC, b) HOT und c) WUP. Detailansicht des Massentransportbereichs von  $1500 \text{ mA cm}^{-2}$  bis  $2500 \text{ mA cm}^{-2}$  für die drei Betriebsbedingungen d) NOC, e) HOT und f) WUP.

Der Vergleich der Spannungswerte für den Massentransport bei heißen und trockenen Betriebseinstellungen (Abb. 5.24a) zeigt den höchsten Messwert für die CCM mit der größten Katalysatormenge auf der Kathode. Wird die Platinbeladung reduziert, sinkt auch die Spannung, wobei die Unterschiede zunächst nur gering sind. Bis zu einer Beladung von  $250 \mu\text{g cm}^{-2}$  (SdT) wird die Zellspannung um 8 % geringer, für eine Platinbeladung von  $150 \mu\text{g cm}^{-2}$  sinkt die Spannung um 16 % gegenüber dem Maximalwert. Der Verlauf der Messwerte entspricht dem bei NOC-Bedingungen, bei der die Unterschiede zwischen den einzelnen Proben noch etwas geringer sind.

Unter den anspruchsvollen Aufwärmbedingungen (WUP) für die Brennstoffzelle wird deutlich, dass ein hoher Katalysatorgehalt in der Kathode nicht zwangsläufig zu einer Erhöhung der Zellspannung führt (Abb. 5.24b). Der höchste Spannungswert im Massentransportbereich wird für die CCM mit der Kathodenbeladung von  $350 \mu\text{g cm}^{-2}$  gemessen. Die Referenzprobe ( $250 \mu\text{g cm}^{-2}$ ) liegt 1 % darunter. In der Probe mit  $450 \mu\text{g cm}^{-2}$  Platin auf der Kathode fällt der Spannungswert um 9 %. Eine noch höhere Platinbeladung ( $550 \mu\text{g cm}^{-2}$ ) reduziert die Zellspannung um 21 % gegenüber dem höchsten

Messwert und liegt auf dem Spannungsniveau der Probe mit einer Platinmenge von nur  $150 \mu\text{g cm}^{-2}$ .

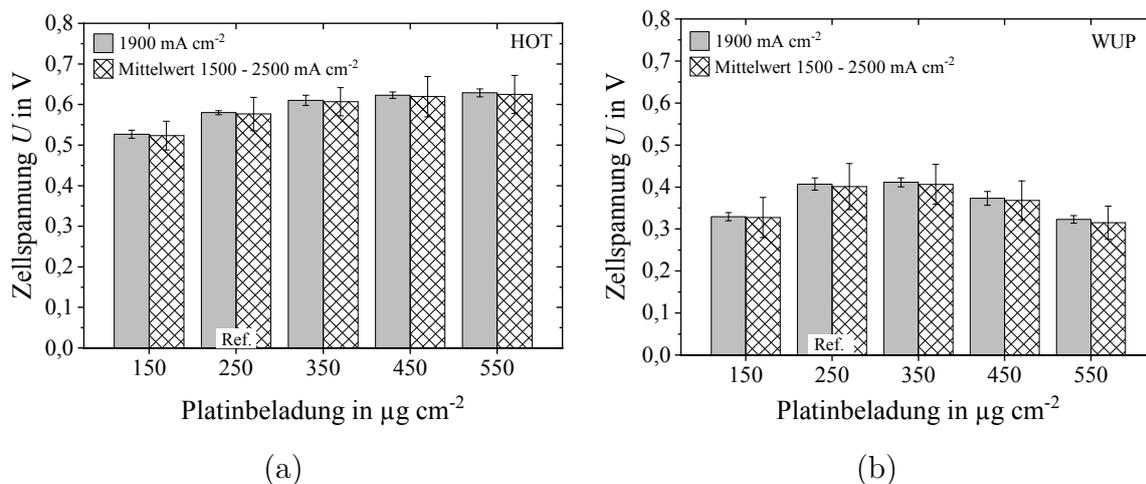
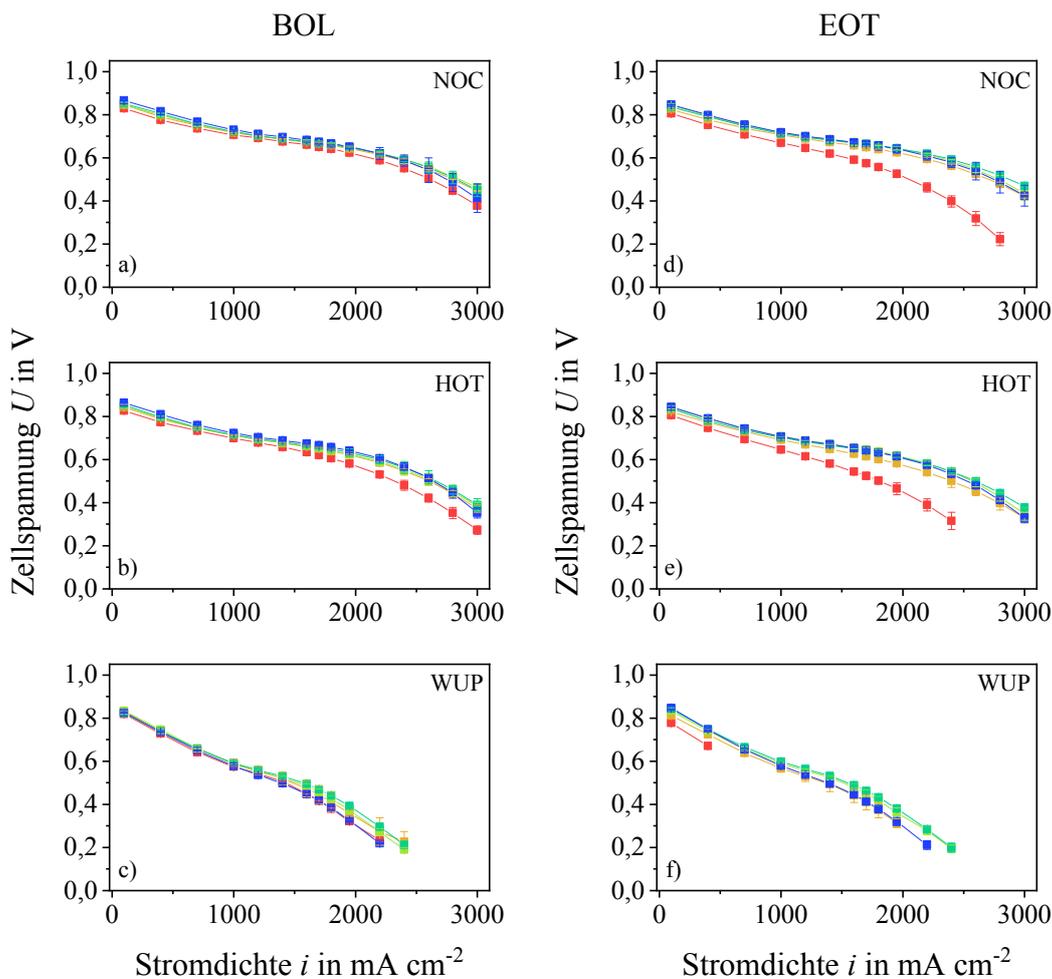


Abb. 5.24: Zellspannung für den Massentransportbereich bei a) HOT-Bedingungen und b) WUP-Bedingungen bei einer Stromdichte von  $1900 \text{ mA cm}^{-2}$  und als Mittelwert des Massentransportbereichs von  $1500 \text{ mA cm}^{-2}$  bis  $2500 \text{ mA cm}^{-2}$  mit verschiedenen Platinbeladungen auf der Kathode.

#### 5.2.4 Lebensdauercharakterisierung der Membran-Elektrodeneinheit

Um den Einfluss der Platinbeladung auf die Lebensdauer zu untersuchen, wurden die fünf CCMs mit dem differentiellen Protokoll vor und nach dem Alterungstest gemessen und die Spannungskurven verglichen. In Abbildung 5.25 sind die BOL- und EOT-Messwerte der fünf getesteten Katalysatorbeladungen dargestellt. Aufgrund der geänderten Prüfeinstellungen zur Stacksimulation sinken in allen  $I-U$ -Diagrammen die Spannungswerte im Bereich hoher Zellstromdichten deutlich ab. Vor dem Alterungstest (BOL) erreicht erneut die CCM mit  $150 \mu\text{g cm}^{-2}$  Platin auf der Kathode die niedrigsten Spannungswerte und bei WUP-Einstellungen zusätzlich die Probe mit der höchsten Platinmenge. Im Kinetikbereich treten bei NOC- und HOT-Einstellungen geringe Unterschiede zwischen den Proben auf. Bei zunehmenden Stromdichtewerten sinkt die Zellspannung der Probe mit der geringsten Platinbeladung stärker als bei den anderen Proben. In den WUP-Polarisationskurven wurden erst bei mittleren und hohen Stromdichten Spannungsunterschiede gemessen.

Nach dem AST zeigt bei allen drei Messbedingungen die Probe mit der Platinbeladung von  $150 \mu\text{g cm}^{-2}$  auf der Kathode deutlich niedrigere Zellspannungswerte als die restlichen vier CCMs. Bei den Bedingungen der Aufwärmphase endet die Spannungskurve bereits bei geringen Stromdichtewerten, höhere Stromdichten lassen sich nicht erreichen. Die Aufteilung der Spannungswerte im Kinetikbereich ist nach dem AST vergleichbar wie zuvor, bzw. es treten nach der Alterung auch bei WUP-Einstellungen Unterschiede zwischen den Proben bei geringen Stromdichtewerten auf. Im weiteren Kurvenverlauf sind nur geringe Unterschiede zu den BOL-Polarisationskurven erkennbar.



Platinbeladung: —■ 150  $\mu\text{g cm}^{-2}$  —■ 250  $\mu\text{g cm}^{-2}$  (Ref.) —■ 350  $\mu\text{g cm}^{-2}$  —■ 450  $\mu\text{g cm}^{-2}$  —■ 550  $\mu\text{g cm}^{-2}$

Abb. 5.25: Verlauf der Zellspannungswerte mit verschiedenen Platinbeladungen auf der Kathode: a-c) BOL- und d-f) EOT-Polarisationskurven für die drei Betriebsbedingungen a), d) NOC, b), e) HOT und c), f) WUP.

Abbildung 5.26 fasst die BOL- und EOT-Zellspannung bei geringen Stromdichtewerten für die Prüfstandeinstellungen NOC und HOT zusammen. Bei den gemäßigten Betriebsbedingungen (Abb. 5.26a) beeinflusst die zunehmende Platinbeladung positiv die BOL-Spannung im Kinetikbereich und führt zu einer Steigerung von maximal 5%. Der gleiche Verlauf ist auch bei der EOT-Zellspannung nach dem Alterungszyklus erkennbar. Der Vergleich der Zellspannung vor und nach dem AST zeigt nur geringe Alterungseinflüsse von 2% bis 3% für alle Proben, unabhängig von der Platinbeladung. Bei den heißen Prüfstandeinstellungen (Abb. 5.26b) wurden im Kinetikbereich vergleichbare BOL-Spannungswerte und Degradationsverluste gemessen, wie bei den NOC-Einstellungen. Eine höhere Platinbeladung führt zu einer größeren Zellspannung sowohl vor als auch nach dem AST.

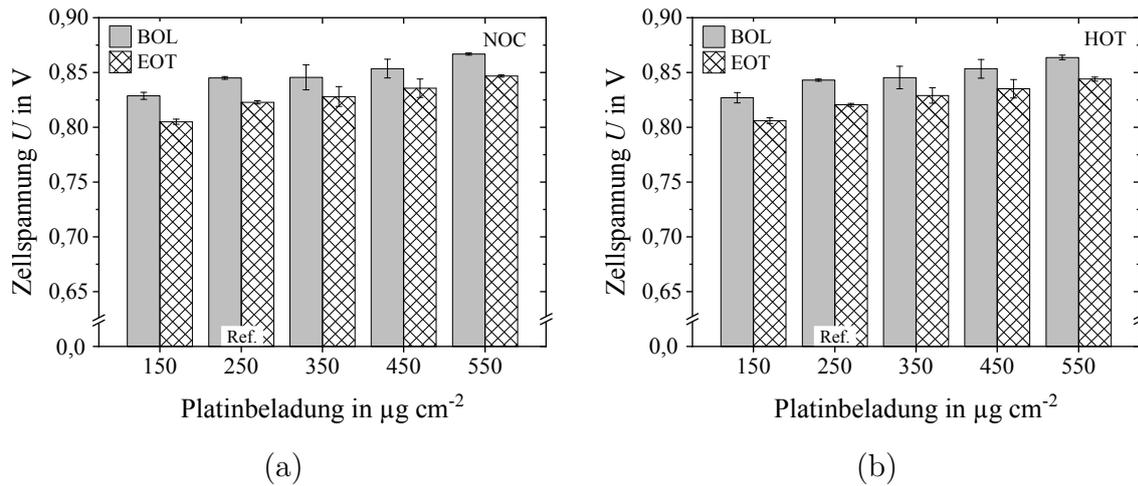


Abb. 5.26: BOL- und EOT-Zellspannung für die Betriebsbedingungen a) NOC und b) HOT in Abhängigkeit von der Platinbeladung auf der Kathode im Kinetikbereich bei einer Stromdichte von  $100 \text{ mA cm}^{-2}$ .

Der Vergleich der Spannungswerte für den Kinetikbereich bei WUP-Messbedingungen in Abbildung 5.27a ergibt maximal 2% mit nur geringen Unterschieden zwischen den BOL-Messwerten. Die Spannungswerte vor und nach dem Alterungstest zeigen, in Abhängigkeit von den Messbedingungen, eine unterschiedlich starke Degradation je nach Kathodenschichtdicke bzw. Katalysatorbeladung. Durch den Wechsel von den normalen oder heißen Einstellungen auf die WUP-Betriebsbedingungen zeigt die Alterung im Kinetikbereich eine Abhängigkeit von der Platinbeladung. Die Normierung der EOT-Spannung auf den jeweiligen BOL-Wert (Abb. 5.27b) ergibt bei der CCM mit der niedrigsten Beladung eine Degradation von 5%. Die Alterung wird bei einer zunehmenden Platinbeladung geringer. Bei den Proben mit  $450 \mu\text{g cm}^{-2}$  und  $550 \mu\text{g cm}^{-2}$  Platin auf der Kathode wird der Spannungswert im Kinetikbereich nach dem AST sogar um etwa 2% im Vergleich zum Messwert vor der Alterung verbessert.

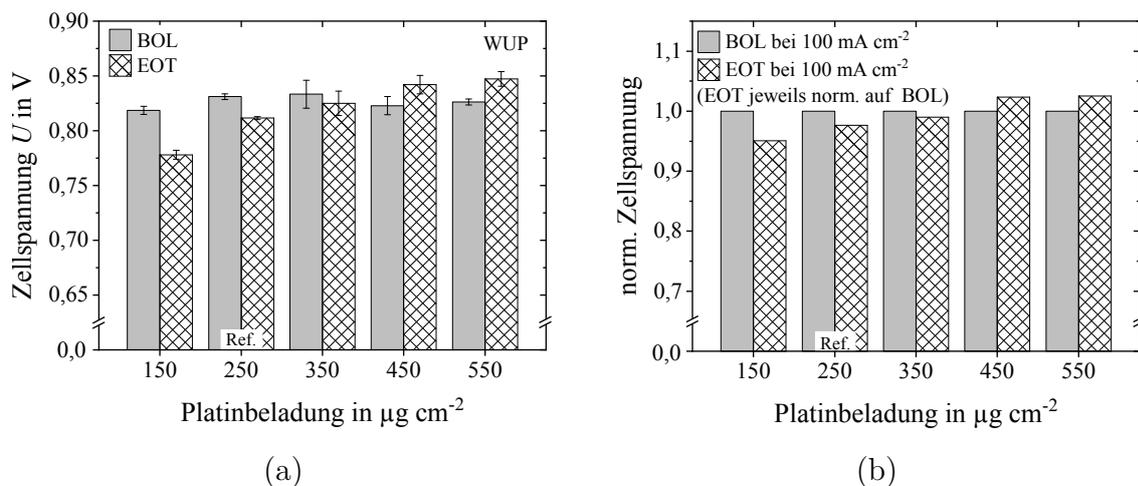


Abb. 5.27: a) Analyse der BOL- und EOT-Zellspannung im Kinetikbereich bei einer Stromdichte von  $100 \text{ mA cm}^{-2}$  in Abhängigkeit von der Platinbeladung auf der Kathode, b) Normierung der EOT-Zellspannung auf den jeweiligen BOL-Wert.

Abbildung 5.28 zeigt die BOL- und EOT-Messwerte für die fünf getesteten CCMs bei einer Stromdichte von  $1900 \text{ mA cm}^{-2}$  für HOT- und WUP-Bedingungen. Die Messwerte bei NOC-Einstellungen sind vergleichbar mit denen bei HOT-Bedingungen. Die Probe mit der geringsten Platinbeladung weist bei den heißen und trockenen Betriebseinstellungen (Abb. 5.28a) eine geringere BOL-Zellspannung als die anderen Proben auf und eine Alterung von 20 %. Für alle weiteren CCMs wurde bei HOT-Einstellungen eine maximale Degradation von 6 % gemessen. Den geringsten Unterschied vor und nach dem AST liefert die Probe mit einer Kathodenbeladung von  $350 \mu\text{g cm}^{-2}$ .

Bei WUP-Bedingungen (Abb. 5.28b) steigen die BOL-Werte für den Massentransport mit zunehmender Platinmenge auf der Kathode bis zu einer Beladung von  $450 \mu\text{g cm}^{-2}$ . Die Zellspannung der CCM mit einer noch höheren Platinbeladung liegt auf dem Niveau der Probe mit der geringsten Katalysatormenge. Der Vergleich der Messwerte zeigt nur eine geringe Alterung für die CCMs mit den drei höchsten Platinbeladungen. Die Probe mit  $150 \mu\text{g cm}^{-2}$  Platingehalt auf der Kathode konnte nach den 20.000 Potenzialzyklen keine Spannung in der Zelle mehr aufbauen, weshalb es für den Massentransport keinen EOT-Messwert gibt.

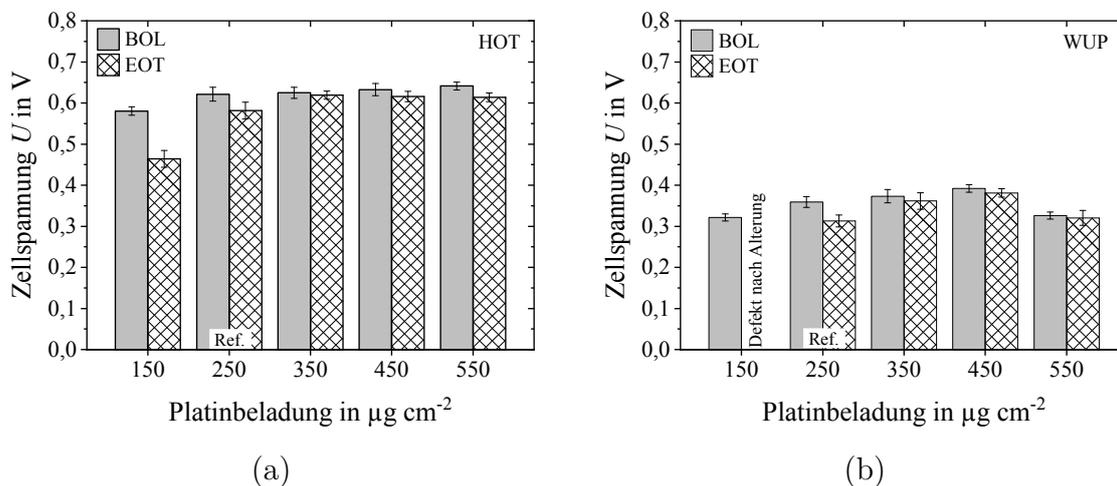


Abb. 5.28: Zellspannungswerte vor und nach der Alterung für a) HOT- und b) WUP-Messbedingungen bei einer Stromdichte von  $1900 \text{ mA cm}^{-2}$  für verschiedene Platinbeladungen auf der Kathode.

Die Normierung der EOT-Messwerte bei WUP-Betriebseinstellungen auf die BOL-Spannung (Abb. 5.29a) verdeutlicht die Degradationsunterschiede aufgrund verschiedener Katalysatorbeladungen und Schichtdicken. Die Referenzprobe mit  $250 \mu\text{g cm}^{-2}$  Platin hat einen Spannungsverlust von 13 % nach dem AST. Die Unterschiede zwischen den restlichen drei Proben mit Katalysatorbeladungen von  $350 \mu\text{g cm}^{-2}$  bis  $550 \mu\text{g cm}^{-2}$  sind nur gering und liegen bei maximal 3 %.

Abbildung 5.29b zeigt die Normierung aller Messwerte auf die höchste gemessene BOL-Spannung der Probe mit einer Platinbeladung von  $450 \mu\text{g cm}^{-2}$ . Auch wenn die Alterung der beiden CCMs mit einer Platinbeladung von  $350 \mu\text{g cm}^{-2}$  und  $550 \mu\text{g cm}^{-2}$  vergleichbar sind mit der Normierungskathode, entstehen aufgrund deren niedrigeren BOL-Werte große Unterschiede. Die Referenzprobe mit einer Platinbeladung von  $250 \mu\text{g cm}^{-2}$  auf der Kathode altert deutlich stärker und liegt nach dem AST auf demselben niedrigen Spannungsniveau wie die Probe mit der höchsten Beladung.

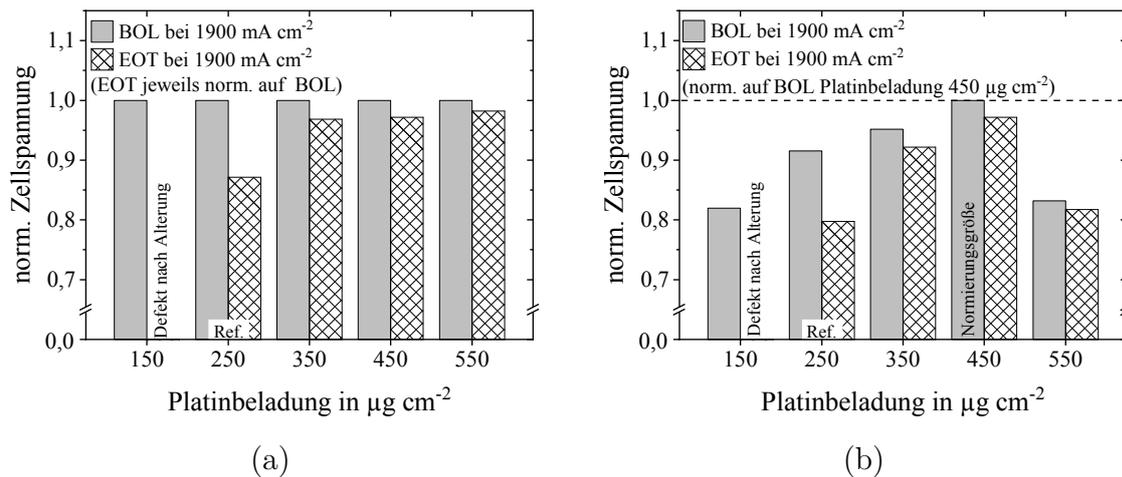


Abb. 5.29: Normierung der a) der EOT-Spannung auf die BOL-Werte, b) aller Messwerte auf den höchsten BOL-Wert ( $450 \mu\text{g cm}^{-2}$  Platinbeladung) bei WUP-Bedingungen für den Massentransport bei einer Stromdichte von  $1900 \text{ mA cm}^{-2}$  für verschiedene Platinbeladungen auf der Kathode.

### 5.2.5 Zusammenfassung der Ergebnisse der Schichtdickenanalyse

Die Ergebnisse der Schichtdickenanalyse zur Einstellung der Platinbeladung zeigen eine Erhöhung der Elektroden- und CCM-Kennwerte bei einer größeren Platinbeladung auf der Kathode. Eine größere Platinmenge und Schichtdicke reduzieren den Flächenwiderstand innerhalb der Kathode und erhöhen somit die elektrische Leitfähigkeit. In den CAT-Messungen wurden bei NOC- und HOT-Bedingungen für den gesamten Stromdichtebereich bei einer größeren Platinbeladung auch höhere Spannungswerte gemessen. Bei WUP-Einstellungen zeigen die CCMs mit einer mittleren Beladung, u. a. die Referenzprobe, die höchsten Spannungskurven. Eine noch höhere Beladung führte bei diesen Prüfstandeinstellungen zu einer Reduzierung der Spannungswerte im Massentransportbereich. Die Platinbeladung und Schichtdicke hat bei NOC- und HOT-Bedingungen keine Auswirkungen auf die Alterung der CCMs. Bei WUP-Einstellungen kann der Spannungsverlust nach dem AST im Vergleich zur Referenzprobe durch eine größere Platinmenge auf der Kathode reduziert werden.

## 5.3 Einfluss der Transferparameter auf die Leistungsfähigkeit und Lebensdauer der Brennstoffzelle

In dem Membran-basierten indirekten Ansatz werden für die Herstellung der CCM die auf einer Trägerfolie beschichtete Anode und Kathode thermomechanisch auf die Membran übertragen. Bei Versuchsreihen an der Hydraulikpresse mussten für einen vollständigen Übertrag der Elektroden auf die PEM die Temperatur und Zeit teilweise variiert werden. In den anschließenden elektrochemischen Analysen der Proben wurden Unterschiede gemessen, die auf die Variationen des Elektrodendesigns zurückgeführt wurden. Zur Überprüfung des Einflusses der Transferparameter auf die Leistungsfähigkeit und Lebensdauer der CCM wurde eine separate Transferreihe an der kontinuierlichen R2R-Transferanlage durchgeführt. Mit Hilfe einer DoE-Studie wurde die Auswirkung der Prozessparameter Temperatur, Druck und Geschwindigkeit auf die Qualität des

Übertrags, die mechanischen Eigenschaften sowie die Zellspannung und Lebensdauer bewertet. Bei den Versuchen wurden immer die gleiche Anode, Kathode und Membran verwendet, um Einflüsse durch das eingesetzte Material auszuschließen. Insgesamt wurden 27 unterschiedliche Parameterkombinationen des Decal-Prozesses untersucht und die Ursache-Wechselwirkungszusammenhänge zwischen den Herstellungsparametern und den Eigenschaften der CCM analysiert. Die Bewertungskriterien für den Übertrag waren eine qualitative optische Beurteilung von Fehlstellen und Faltenbildung sowie eine automatisierte quantitative Oberflächenprüfung der Transferqualität, Fehlerart und Häufigkeit.

### Herstellung der Katalysatordispersion

Die Kathodendispersion blieb für die Versuchsreihe zur Bewertung des Einflusses der Transferparameter gegenüber dem Stand der Technik unverändert. Für alle Untersuchungen wurde die Katalysatorfarbe mit einem P/T-Verhältnis von 4,0 hergestellt und genutzt. Die Partikelgrößenverteilung ist somit die gleiche wie für die Bewertung der Platinbeladung (Abb. 5.21) in Abschnitt 5.2.

### Herstellung der Elektrode

Die Kathoden- sowie die Anodendispersion wurden auf der kontinuierlichen Produktionsanlage beschichtet, da für die Versuche an der R2R-Transferanlage größere Mengen von Elektroden als Rollenware benötigt wurden. Die Schichteigenschaften, wie Haftzugfestigkeit auf dem Substrat und Flächenwiderstand, sind bei den Kathoden, die auf die gleiche Weise hergestellt wurden, identisch mit denen der zuvor beschriebenen Kathoden in den Abschnitten 5.1 und 5.2. Diese wurden mit einer Perlenmenge von  $P/T = 4,0$  hergestellt und mit einer Platinbeladung von  $250 \mu\text{g cm}^{-2}$  beschichtet.

### Herstellung der Membran-Elektrodeneinheit

Abbildung 5.30a zeigt die Variationen der Parameter und eine Qualitätsbewertung der unterschiedlichen Transferversuche. Ausgehend vom Zentralpunkt (Stand der Technik:  $p_K = 70 \text{ N cm}^{-1}$ ,  $v = 1,5 \text{ m min}^{-1}$ ,  $T = 140 \text{ °C}$ ) wurde der Druck  $p_K$  um  $\pm 40 \text{ N cm}^{-1}$ , die Geschwindigkeit  $v$  um  $\pm 1 \text{ m min}^{-1}$  und die Temperatur  $T$  um  $\pm 30 \text{ °C}$  variiert. Die Füllfarbe der Kugeln zeigt die Qualität des Elektrodentransfers an. Ein vollständiger Transfer wird durch eine schwarze Kugel dargestellt. Eine graue Kugel zeigt einen Transfer mit geringen Fehlern, sodass zwischen kleinen Fehlstellen ausreichend gutes Material für nachfolgende Messungen entnommen werden konnte. Ein unvollständiger Transfer wird durch eine unausgefüllte Kugel abgebildet. Die Anode konnte bei vier Parameterkombinationen nicht auf die Membran übertragen werden, auf der Kathodenseite erfolgte bei 12 Kombinationen kein oder nur ein unvollständiger Transfer. Eine Reduzierung der Transfertemperatur war mit einer gleichzeitigen Erhöhung des Drucks bei jeder Geschwindigkeit umsetzbar. Wurde zusätzlich der Druck während des Transfers verringert, erfolgte nur ein unvollständiger Übertrag der Elektroden auf die Membran. Die meisten Transferfehler traten bei einer Erhöhung der Temperatur auf. Ein Transfer mit kleinen Fehlern war nur in Kombination mit einer höheren Geschwindigkeit möglich. Die Bezeichnung jedes Versuchspunktes wird im Folgenden aus der Kombination der drei Transferparameter abgeleitet ( $p/v/T$ ).

Insgesamt haben acht Kombinationen zu einem vollständigen Übertrag von beiden Elektroden auf die PEM geführt und bei sieben weiteren Transferversuchen mit kleinen

Fehlstellen konnte von der gefertigten CCM ausreichend Material für die nachfolgenden Messungen entnommen werden. Zur Bewertung der Auswirkung jedes einzelnen Transferparameters sind in Abbildung 5.30b die Versuchspunkte für einen entsprechenden Vergleich hervorgehoben. Eine erhöhte Transfertemperatur von  $170\text{ °C}$  ist ohne Anpassung eines zusätzlichen Parameters nicht möglich, weshalb hierfür die CCM mit zusätzlicher Geschwindigkeitserhöhung genutzt wurde ( $70/2,5/170$ ).

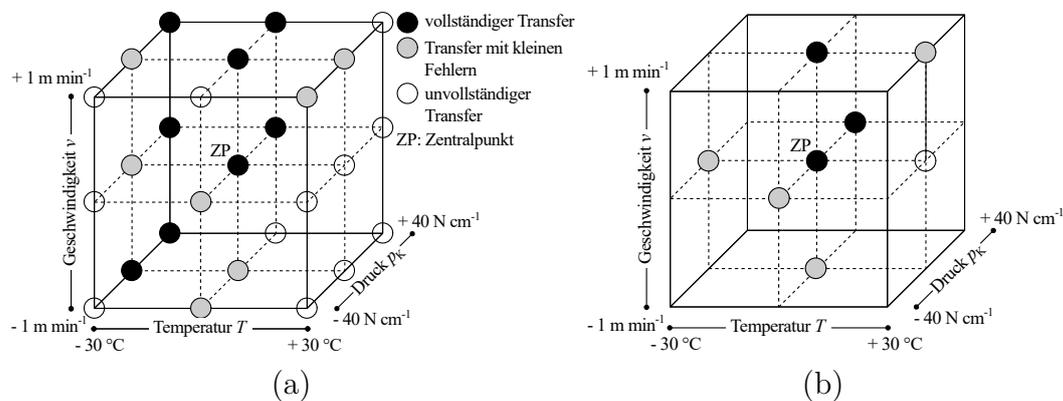


Abb. 5.30: Variation der Transferparameter ausgehend vom Stand der Technik (Zentralpunkt) mit  $p_K = 70\text{ N cm}^{-1}$ ,  $v = 1,5\text{ m min}^{-1}$ ,  $T = 140\text{ °C}$ : a) Klassifizierung der unterschiedlichen Versuchspunkte entsprechend der Qualität des Elektrodentransfers, b) Auswahl der Versuchspunkte zur isolierten Analyse eines Prozessparameters.

### 5.3.1 Leistungscharakterisierung der Membran-Elektrodeneinheit

Abbildung 5.31 zeigt die BOL-Polarisationskurven der mit 15 unterschiedlichen Parameterkombinationen transferierten CCMs bei den Betriebsbedingungen NOC, HOT und WUP, sowie jeweils einer Detailansicht bei hohen Stromdichtewerten (Massentransportbereich). Bei normalen und heißen Testbedingungen ergeben die Messdaten keine signifikanten Unterschiede zwischen den einzelnen Proben. Über den gesamten Stromdichtebereich wird nur ein geringer Verlust der Zellspannung gemessen.

Bei WUP-Einstellungen (Abb. 5.31c) tritt eine Abhängigkeit der Spannungswerte von den Transferparametern auf. Im Kinetikbereich wurden zunächst die gleichen Spannungswerte für die verschiedenen Proben gemessen. Bei mittleren Stromdichtewerten fallen die Polarisationskurven unterschiedlich stark ab. Im Massentransportbereich wird der Unterschied zwischen den Proben verstärkt. Die geringste Spannung wurde für die CCM mit den Versuchsparametern ( $30/0,5/140$ ) gemessen. Eine Erhöhung der Transfertemperatur auf  $170\text{ °C}$  führt in den WUP-Messkurven tendenziell zu einer Steigerung der Spannungswerte. Die Detailansicht bei WUP-Bedingungen in Abbildung 5.31f zeigt v. a. höhere Spannungswerte für die drei Parameterkombinationen ( $70/0,5/140$ ), ( $30/2,5/170$ ) und ( $70/2,5/170$ ) im Vergleich zu den restlichen 12 Spannungsverläufen. Die höhere Transfertemperatur von  $170\text{ °C}$  und eine langsamere Transfargeschwindigkeit in Kombination mit der Standardtemperatur von  $140\text{ °C}$  haben bei hohen Stromdichtewerten zu einer höheren Zellspannung geführt.

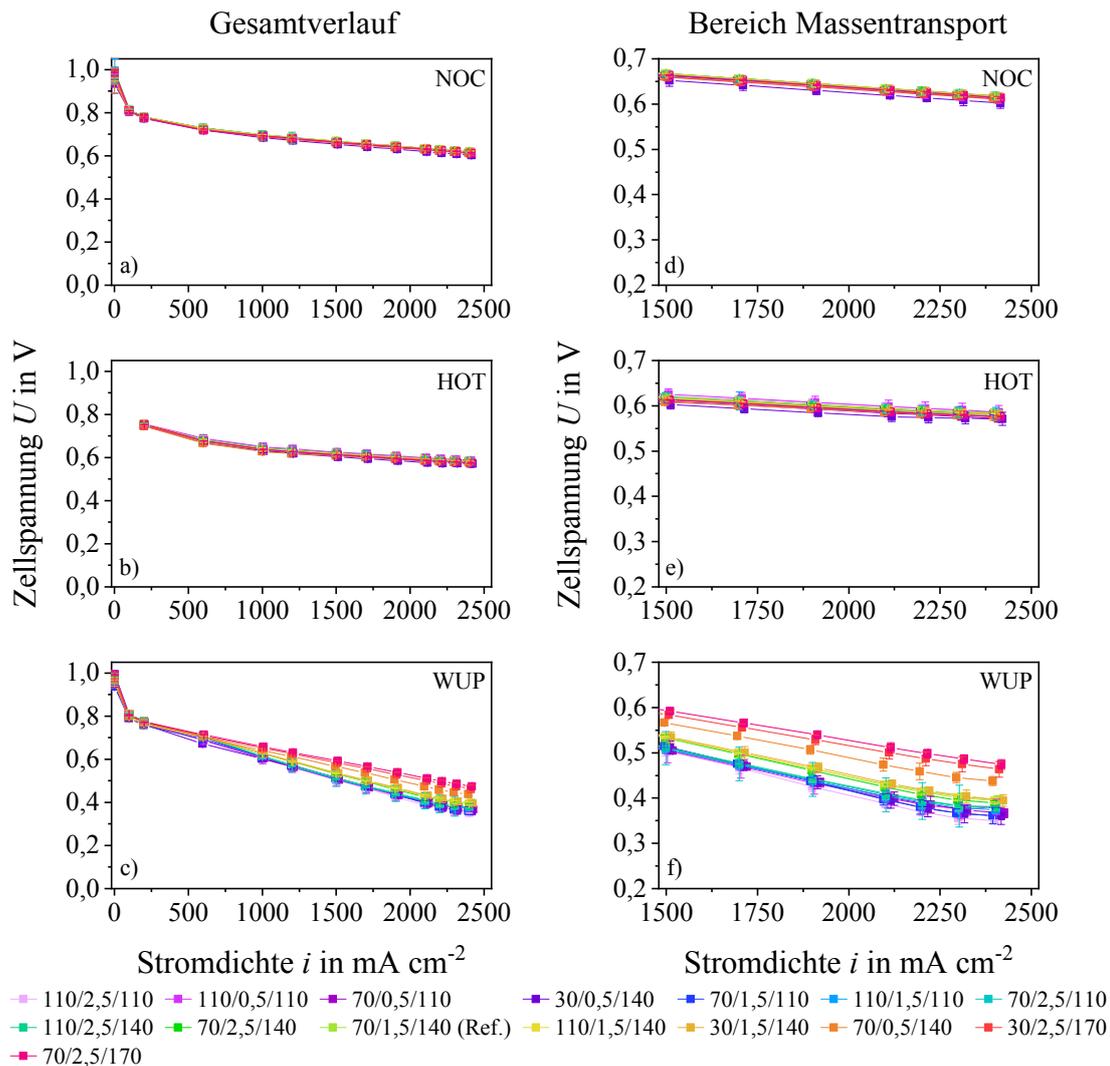


Abb. 5.31: BOL-Polarisationskurven für verschiedene Prozessparameterkombinationen während des CCM-Transfers für die Betriebsbedingungen a) NOC, b) HOT und c) WUP. Detailansicht des Massentransportbereichs von  $1500 \text{ mA cm}^{-2}$  bis  $2500 \text{ mA cm}^{-2}$  für die Messbedingungen d) NOC, e) HOT und f) WUP.

Da bei den Transferversuchen mit einer Temperatur von  $170^\circ\text{C}$  zusätzlich mindestens die Geschwindigkeit erhöht werden musste, wurde der Heißpressvorgang mit einer Temperatur von  $160^\circ\text{C}$  wiederholt. Die Versuchspunkte zusammen mit einer Qualitätsbewertung des Transfers sind in Abbildung 5.32 dargestellt. Der Transfer bei  $160^\circ\text{C}$  wurde für die mittlere ( $1,5 \text{ m min}^{-1}$ ) und hohe Geschwindigkeit ( $2,5 \text{ m min}^{-1}$ ) und für alle drei Transferdrücke wiederholt. Eine geringere Geschwindigkeit wurde aufgrund des fehlenden Übertrags bei  $170^\circ\text{C}$  nicht getestet. Der Decal-Transferprozess führte bei  $160^\circ\text{C}$  zu deutlich weniger Fehlern als bei einer Temperatur von  $170^\circ\text{C}$ . Von den sechs zusätzlichen Transferversuchen konnten aus fünf CCMs weitere MEAs erstellt und ebenfalls mittels CAT-Messungen analysiert werden. Nur die Parameterkombination ( $110/1,5/160$ ) führte zu einem unvollständigen Übertrag, weshalb von dieser Kombination keine CCM gemessen werden konnte.

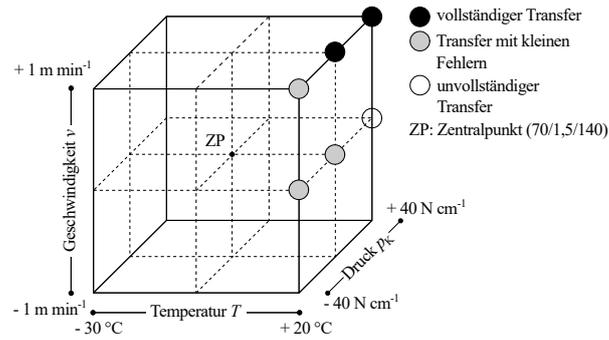


Abb. 5.32: Wiederholung der Transferversuche bei  $160 \text{ }^\circ\text{C}$  und Klassifizierung der unterschiedlichen Versuchspunkte entsprechend der Transferqualität.

Die BOL-Leistungskurven, inklusive der Messkurve der nach dem Stand der Technik transferierten CCM (Ref.), sind in Abbildung 5.33 dargestellt. Unterschiede sind erneut nur in den bei WUP-Einstellungen gemessenen Spannungskurven ersichtlich. Nach dem Kinetikbereich laufen die Polarisationskurven auseinander und fallen bei zunehmenden Stromdichtewerten unterschiedlich stark. Jede bei  $160 \text{ }^\circ\text{C}$  transferierte Probe zeigt jedoch eine höhere Zellspannung als die nach dem Stand der Technik hergestellte CCM. Eine Erhöhung der Transfertemperatur ohne Anpassung weiterer Parameter hat dabei die höchsten Spannungswerte ergeben.

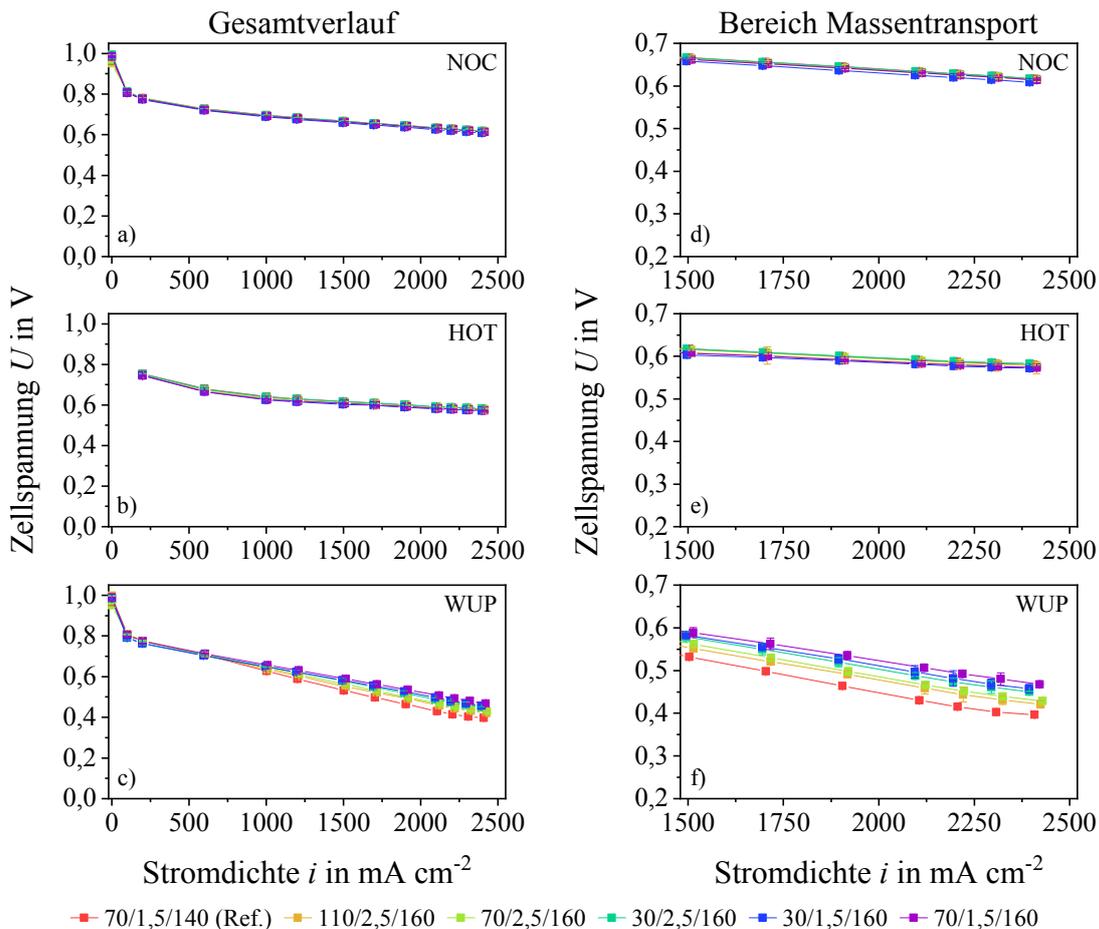


Abb. 5.33: BOL-Polarisationskurven für versch. Transferparameterkombinationen bei  $160 \text{ }^\circ\text{C}$  für a) NOC, b) HOT und c) WUP. Detailansicht des Massentransports ( $1500 \text{ mA cm}^{-2}$  -  $2500 \text{ mA cm}^{-2}$ ) für d) NOC, e) HOT und f) WUP.

Abbildung 5.34 fasst die Spannungswerte aller getesteten Versuchspunkte, inklusive der bei 160 °C wiederholten Proben, für den Massentransport bei  $1900 \text{ mA cm}^{-2}$  unter WUP-Bedingungen zusammen. Die Spannungswerte nehmen von links nach rechts zu. Die niedrigste Zellspannung wurde für die CCM mit einem im Vergleich zur Referenzprobe höheren Druck und einer größeren Geschwindigkeit jedoch einer geringeren Transfertemperatur gemessen. Ein höherer Transferdruck führt tendenziell zu einer geringeren Zellspannung. Für die Geschwindigkeit während des Transfers ist kein direkter Zusammenhang mit dem Spannungswert erkennbar. Die Zellspannung steigt jedoch mit einer Erhöhung der Temperatur während des Heißpressprozesses. Eine Transfertemperatur von 160 °C bzw. 170 °C ergeben deutlich größere Spannungswerte gegenüber dem Stand der Technik (70/1,5/140). Den höchsten Messwert erreicht die Probe mit den Transferparametern Druck  $p_K = 70 \text{ N cm}^{-1}$ , Geschwindigkeit  $v = 2,5 \text{ m min}^{-1}$  und Temperatur  $T = 170 \text{ °C}$ . Die hohe Transfertemperatur hat jedoch nur in Kombination mit einer Erhöhung der Geschwindigkeit zu einem erfolgreichen Übertrag der Elektroden auf die Membran geführt. Nur 1 % darunter liegt der Spannungswert des Versuchspunkts (70/1,5/160). Diese CCM zeigt, dass durch Erhöhung der Temperatur von 140 °C (Ref.) auf 160 °C ohne Anpassung eines weiteren Transferparameters unter WUP-Bedingungen eine Steigerung der Spannung im Massentransport um 15 % erzielt werden kann.

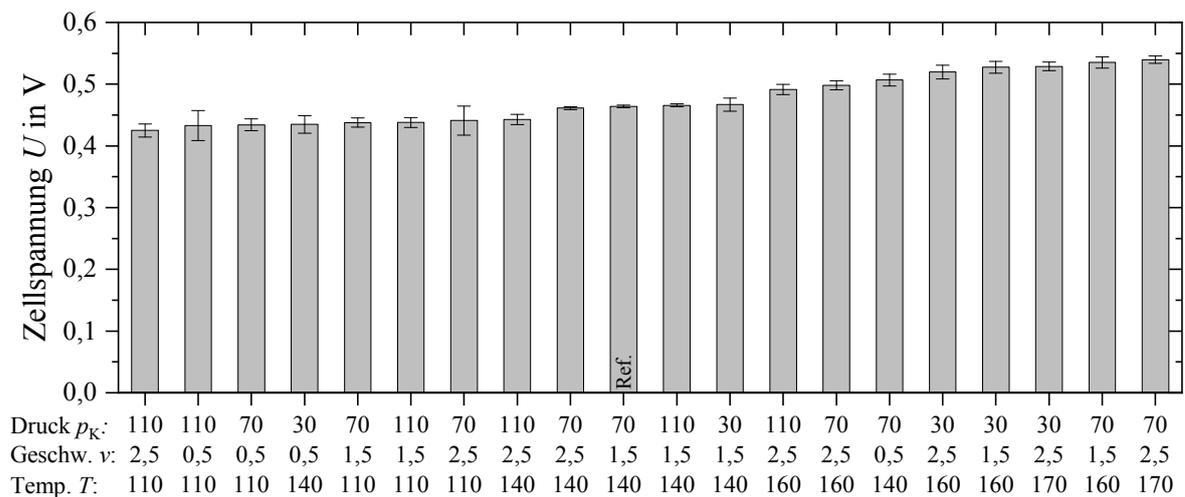


Abb. 5.34: Zellspannung unter WUP-Bedingungen im Massentransport bei einer Stromdichte von  $1900 \text{ mA cm}^{-2}$  für CCMs mit verschiedenen Transferparametern, geordnet nach aufsteigenden Spannungswerten.

Um die Auswirkung einzelner Transferparameter auf die Leistungsfähigkeit zu beurteilen, wurden die Versuchspunkte entsprechend Abbildung 5.30b ausgewählt und die Variation des Prozessparameters zusammen mit der entsprechenden Zellspannung bei einer Stromdichte von  $1900 \text{ mA cm}^{-2}$  in einem Haupteffektdiagramm dargestellt (Abb. 5.35). Der mittlere Messpunkt in jedem der drei Diagramme entspricht dem Stand der Technik mit den Parametereinstellungen (70/1,5/140).

Eine Anpassung des Transferdrucks um  $\pm 40 \text{ N cm}^{-1}$  hat keine Auswirkung auf die Spannung der CCM ebenso wie eine Geschwindigkeitserhöhung. Durch die Reduzierung der Geschwindigkeit des Transfers kann die Zellspannung um 9 % gegenüber dem Stand der Technik erhöht werden. Die Temperatur hat den größten Effekt auf die Zellspannung. Eine um 30 °C geringere Transfertemperatur verringert die Spannung um etwa 6 %. Die Steigerung der Temperatur um 30 °C auf 170 °C ist nur mit einer gleichzeitigen Erhöhung

der Transferegeschwindigkeit möglich. Sie kann den Messwert jedoch um 16 % gegenüber der Referenzprobe erhöhen. Bei einer Temperatur von 160 °C ist für einen vollständigen Elektrodentransfer auf die Membran keine zusätzliche Parameteranpassung erforderlich. Die Zellspannung wird um 15 % im Vergleich zu den Ausgangsparametern gesteigert.

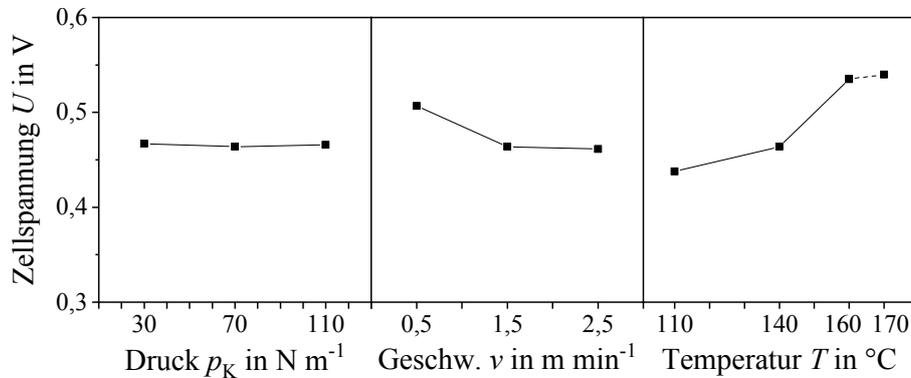


Abb. 5.35: Haupteffektdiagramm zur Bewertung des Einflusses der Transferparameter Druck, Geschwindigkeit und Temperatur auf die Spannung der CCM bei einer Stromdichte von  $1900 \text{ mA cm}^{-2}$  und unter WUP-Bedingungen (mittlerer Messpunkt entspricht dem Stand der Technik).

### 5.3.2 Haftzugfestigkeit der Membran-Elektrodeneinheit

Die Messung der Haftzugfestigkeit der Elektroden kann sowohl auf dem Beschichtungs-substrat als auch auf der Membran erfolgen. Für die Haftkraft der Elektroden auf der Membran sind neben der Zusammensetzung und dem Schichtaufbau der Elektrode auch die Transferparameter relevant. Von jedem der 20 Versuchspunkte wurde die Elektrodenbeschichtung mit Hilfe des Peel-Tests untersucht. In Abbildung 5.36 ist die Haftzugfestigkeit der Anode und Kathode auf der Membran als Haupteffektdiagramm zusammengefasst. Hierfür wurden die Versuchspunkte mit nur einer Parameteränderung gegenüber der Referenzprobe (70/1,5/140) ausgewählt (s. Abb. 5.30b).

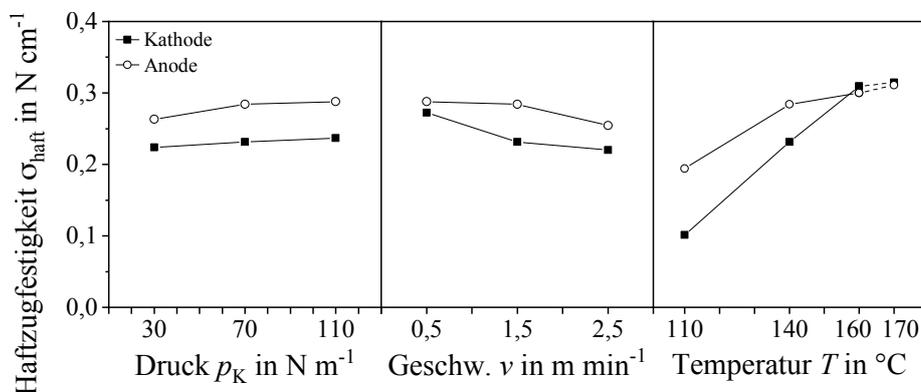


Abb. 5.36: Haupteffektdiagramm zur Bewertung des Einflusses der Transferparameter Druck, Geschwindigkeit und Temperatur auf die Haftzugfestigkeit der Anoden- und Kathodenbeschichtung auf der Membran.

Die Haftzugfestigkeit der Anode liegt meist oberhalb des Messwerts für die Kathode. Der Transferparameter Druck hat keinen wesentlichen Einfluss auf die Haftung der Kathode auf der Membran. Ein höherer Transferdruck beeinflusst auch die Anode nicht, eine Reduzierung des Drucks um  $40 \text{ N cm}^{-1}$  senkt jedoch die Adhäsion der Anode um 7 %. Wird nur die Geschwindigkeit gegenüber den Standardeinstellungen auf  $0,5 \text{ m min}^{-1}$  reduziert, wird die Haftung der Kathode um 18 % erhöht. Der Anodenmesswert bleibt dabei unverändert. Eine höhere Geschwindigkeit zeigt bei beiden Elektroden eine negative Auswirkung auf die Haftung und reduziert die Messwerte um 5 % bei der Kathode bzw. 10 % bei der Anode.

Den größten Effekt auf die Haftzugfestigkeit hat die Transfertemperatur. Die Verringerung der Temperatur um  $30 \text{ °C}$  reduziert den Messwert für die Kathode um 56 % und für die Anode um 32 %. Die Haftzugfestigkeit der Anode kann gegenüber dem Messwert nach Standardtransferparametern mit  $160 \text{ °C}$  um 6 % und mit  $170 \text{ °C}$  um 10 % erhöht werden. Für die Kathode wird bei einer Transfertemperatur von  $160 \text{ °C}$  eine Steigerung von 34 % gemessen. Eine Erhöhung auf  $170 \text{ °C}$  ist nur mit einer zusätzlichen Anpassung der Geschwindigkeit möglich, steigert die Haftung der Kathode auf der Membran jedoch um 36 % im Vergleich zur Standardtemperatur von  $140 \text{ °C}$ . Die Auswirkungen der Transferparameter auf die Haftzugfestigkeitswerte zeigen einen vergleichbaren Verlauf wie für die Zellspannung in Abhängigkeit von den Parametern in Abbildung 5.35. Den größten Einfluss auf beide Messgrößen hat die Temperatur.

Die Übersicht vom Einfluss der Transfertemperatur auf die Haftzugfestigkeit und die Zellspannung (Abb. 5.37) zeigt, dass eine höhere Temperatur die Haftzugfestigkeit um bis zu 36 % und die Spannung um 16 % steigert. Die Messwerte verdeutlichen einen messbaren Zusammenhang zwischen der Elektrodenhaftung auf der Membran und der Spannung der CCM. Bei einer größeren Grenzflächenhaftung der Elektroden auf der Membran werden auch höhere Zellspannungswerte gemessen.

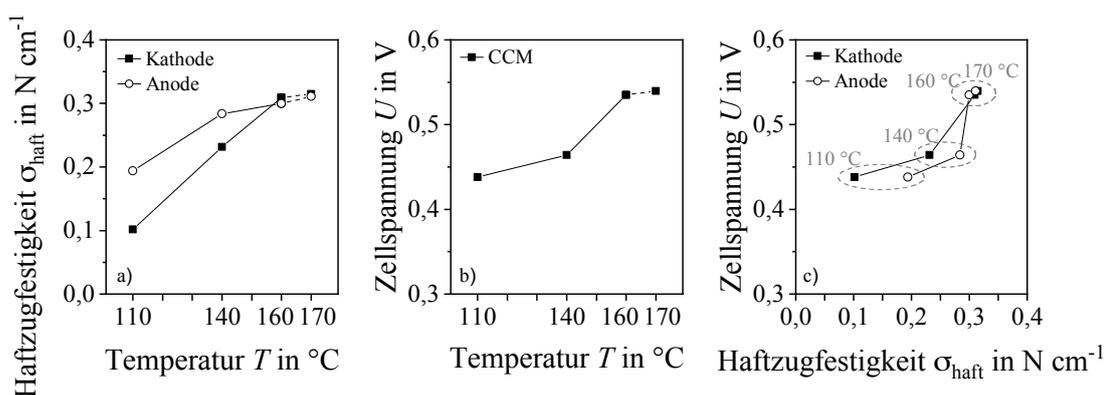


Abb. 5.37: Zusammenhang zwischen der Haftzugfestigkeit der Anode und der Kathode auf der Membran und der Zellspannung in Abhängigkeit von der Transfertemperatur.

Abbildung 5.38 zeigt die Haftzugfestigkeitswerte der Anode und Kathode auf der Membran für alle 20 Versuchspunkte in Kombination mit der entsprechenden Zellspannung im Massentransport unter WUP-Bedingungen. Der Adhäsionswert der Kathode (grau) nimmt von links nach rechts zu und wird deutlich stärker durch die Transferparameter beeinflusst, als die Haftkraft der Anode. Gleichzeitig wird der Unterschied zwischen

dem Anoden- und Kathodenmesswert geringer. Wie bereits bei der Zusammenfassung der Spannungswerte für alle Parameterkombinationen (s. Abb. 5.34) wird in der Übersicht aller gemessener Haftkraftwerte deutlich, dass zwischen der Haftzugfestigkeit und der Transfargeschwindigkeit kein direkter Zusammenhang besteht. Ein höherer Druck reduziert tendenziell die Haftzugfestigkeit. Die Probenbezeichnung zeigt, dass mit den zunehmenden Haftzugfestigkeitswerten die Transfertemperatur von links nach rechts von  $110\text{ }^{\circ}\text{C}$  auf  $170\text{ }^{\circ}\text{C}$  ansteigt.

Der Temperatureinfluss ist auch im Verlauf der Zellspannung ersichtlich. Unabhängig von den weiteren Transferparametern (Druck, Geschwindigkeit) weisen die bei  $110\text{ }^{\circ}\text{C}$  transferierten CCMs die geringsten Spannungswerte auf und können durch eine Temperaturerhöhung um  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$  geringfügig gesteigert werden. Eine weitere Erhöhung des Temperatureinflusses, z. B. durch eine Reduzierung der Transfargeschwindigkeit oder eine weitere Steigerung der Temperatur auf  $160\text{ }^{\circ}\text{C}$  bzw.  $170\text{ }^{\circ}\text{C}$ , erhöht zusätzlich die Messwerte für die Zellspannung. Das Haupteffektdiagramm zeigt, dass eine Druckerhöhung keine Auswirkung auf die Haftzugfestigkeit hat. Während des Transfers hat jedoch eine Steigerung des Drucks in Verbindung mit einer erhöhten Temperatur zu Qualitätsproblemen geführt. Nur bei einer der sechs Parameterkombinationen mit höherem Druck und  $160\text{ }^{\circ}\text{C}$  bzw.  $170\text{ }^{\circ}\text{C}$  wurde ein Übertrag der Elektroden auf die Membran erreicht. Auch wenn die hohen Adhäsionswerte bei der Probe (110/2,5/160) überwiegend durch die Transfertemperatur erzeugt werden, sinkt die Zellspannung für diese CCM im Vergleich zu den anderen Proben deutlich ab.

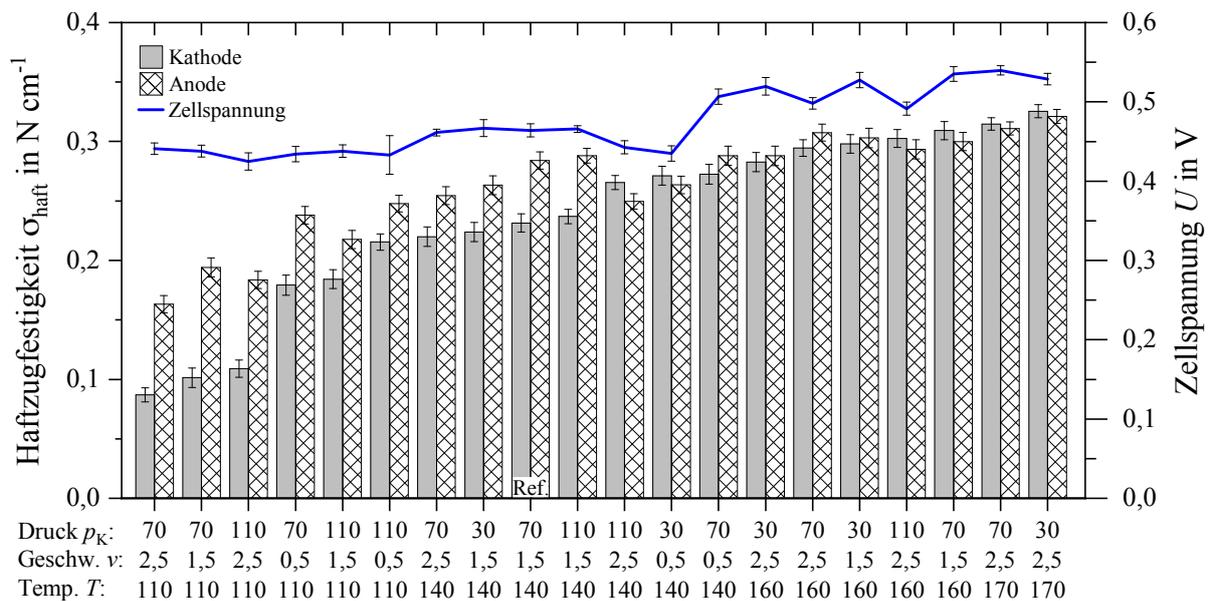


Abb. 5.38: Haftzugfestigkeitswerte der Anoden- und Kathodenbeschichtung auf der Membran bei unterschiedlichen Transferparametern und Verlauf der gemessenen Zellspannung, geordnet nach aufsteigenden Kathoden-Haftzugfestigkeiten, bei  $1900\text{ mA cm}^{-2}$  und WUP-Bedingungen.

### 5.3.3 Lebensdauercharakterisierung der Membran-Elektrodeneinheit

Die Probenauswahl für die Messung der Zyklenstabilität erfolgte anhand der Messwerte der Haftzugfestigkeit. Die Parametervariation während des Decal-Transferprozesses zeigte, dass vor allem durch die Temperatur der Kalandervalzen die Zelleistung und die Haftkraft der Elektroden auf der PEM in gleicher Weise beeinflusst werden können. Die CCMs mit einer höheren Grenzflächenhaftung liefern auch größere Zellspannungswerte. Für die Messung der Lebensdauer wurden Proben ausgewählt, bei denen eine niedrige (nH), mittlere (mH) und hohe (hH) Haftzugfestigkeit gemessen wurde, um die Auswirkungen der Adhäsion auf die Lebensdauer zu ermitteln. Als Proben wurden die Versuchspunkte (70/2,5/110) mit einer niedrigen, (110/0,5/110) mit einer mittleren und (70/2,5/170) mit einer hohen Haftkraft ausgewählt und zusätzlich die nach dem Stand der Technik transferierte CCM (70/1,5/140) gemessen. In Tabelle 5.2 im Anhang sind die Transferparameter der CCMs und die Adhäsionsmesswerte für die Kathode und Anode zusammengefasst. Die Bewertung der Lebensdauer der unterschiedlichen MEAs erfolgte mit dem differentiellen Protokoll vor und nach dem AST, das bei den drei Messbedingungen NOC, HOT und WUP abgefahren wurde.

Tabelle 5.2: Parameterübersicht der CCMs für die Lebensdauermessungen.

Bezeichnung $p/v/T$	Druck $p_K$ [N cm <sup>-1</sup> ]	Geschwindigkeit $v$ [m min <sup>-1</sup> ]	Temperatur $T$ [°C]	Haftzugfestigkeit	
				Kathode [N cm <sup>-1</sup> ]	Anode [N cm <sup>-1</sup> ]
70/2,5/110	70	2,5	110	0,087	0,163
110/0,5/110	110	0,5	110	0,216	0,248
70/1,5/140 *	70	1,5	140	0,232	0,284
70/2,5/170	70	2,5	170	0,315	0,311

\* Zentralpunkt/Referenz

Die gemessenen BOL- und EOT-Polarisationskurven sind in Abbildung 5.39 dargestellt. Im Gegensatz zur vorherigen Leistungscharakterisierung (s. Abb. 5.31) wurden durch das veränderte Protokoll bereits bei NOC- und HOT-Bedingungen Unterschiede in den Spannungswerten der verschiedenen Versuchsproben gemessen. Die Polarisationskurve der Probe (nH: 70/2,5/110) mit den niedrigsten Haftkraftmesswerten liegt vor und nach dem AST unter den Spannungskurven der weiteren Proben, die untereinander keine Unterschiede aufweisen. Bei beiden Betriebsbedingungen altern alle vier Proben in etwa gleich stark.

Bei den Prüfstandeinstellungen für WUP laufen die Polarisationskurven bereits bei niedrigen Stromdichtewerten auseinander und die Messwerte unterscheiden sich zunehmend. In Abbildung 5.39c weist erneut die Probe (nH: 70/2,5/110) die niedrigsten Werte auf. Etwas höher liegen die Zellspannungswerte der nach dem Stand der Technik transferierten CCM (Ref.: 70/1,5/140) und die Probe (mH: 110/0,5/110). Die CCM (hH: 70/2,5/170) mit der höchsten Haftzugfestigkeit liefert die größten BOL-Messwerte. Nach dem Durchlaufen des AST wird die Differenz zwischen der Probe (hH: 70/2,5/170) mit der höchsten Polarisationskurve und der Probe (mH: 110/0,5/110) reduziert. Für die beiden CCMs (Ref.: 70/1,5/140) und (nH: 70/2,5/110) wurden identische EOT-Polarisationskurven gemessen.

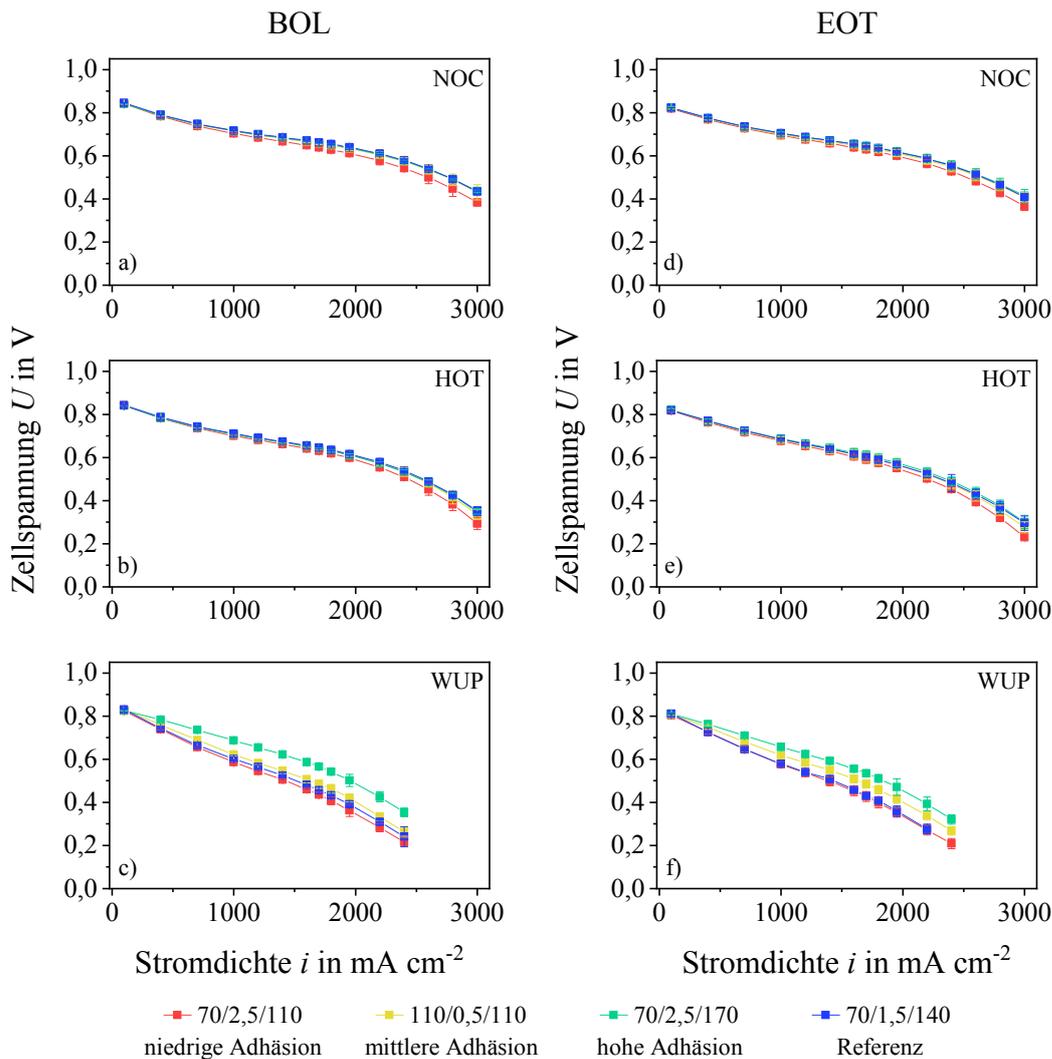


Abb. 5.39: Verlauf der a-c) BOL-Messkurven und d-f) EOT-Messkurven nach verschiedenen Prozesskonfigurationen während des CCM-Transfers für die drei Betriebsbedingungen a), d) NOC, b), e) HOT und c), f) WUP.

Die getesteten CCMs degradieren bei den NOC-Prüfstandeeinstellungen um 3%. Unter HOT-Betriebsbedingungen sinken die Spannungswerte von allen Proben etwa gleichstark um 7% bis 8%. Bereits bei geringen Stromdichtewerten sind bei WUP-Einstellungen Unterschiede zwischen den vier Messkurven erkennbar, die bei einer zunehmenden Stromdichte größer werden. Abbildung 5.40 fasst die BOL- und EOT-Zellspannungswerte der gemessenen Proben für den ohmschen Bereich und für den Massentransportbereich zusammen. Die Diagramme zeigen für die Messpunkte vor und nach dem AST eine Zunahme der Zellspannungswerte bei einer steigenden Haftzugfestigkeit. Die unterschiedlichen Transferparameter führen im ohmschen Bereich (Abb. 5.40a) zu maximal 11% Unterschied zwischen den BOL-Spannungswerten. Innerhalb der EOT-Messungen wird der Abstand von der geringsten Zellspannung der Probe (nH: 70/2,5/110) zum höchsten Messwert der Probe (hH: 70/2,5/170) auf 9% reduziert, da die Probe mit der höchsten Spannung auch die stärkste Alterung von 4% aufweist. Im Massentransportbereich (Abb. 5.40b) ist die Differenz zwischen den unterschiedlich transferierten CCMs größer. Die Probe (hH: 70/2,5/170) liefert die höchsten Messwerte. Der Spannungswert der Versuchsprobe (mH: 110/0,5/110) liegt bei den nicht

gealterten CCMs 16 % darunter, der Spannungswert der Probe (nH: 70/2,5/110) ist 28 % geringer. Die Referenzprobe hat einen um 22 % niedrigeren BOL-Wert. Aufgrund unterschiedlicher Alterungsraten wird der Unterschied nach dem AST zwischen den Spannungswerten auf maximal 25 % reduziert.

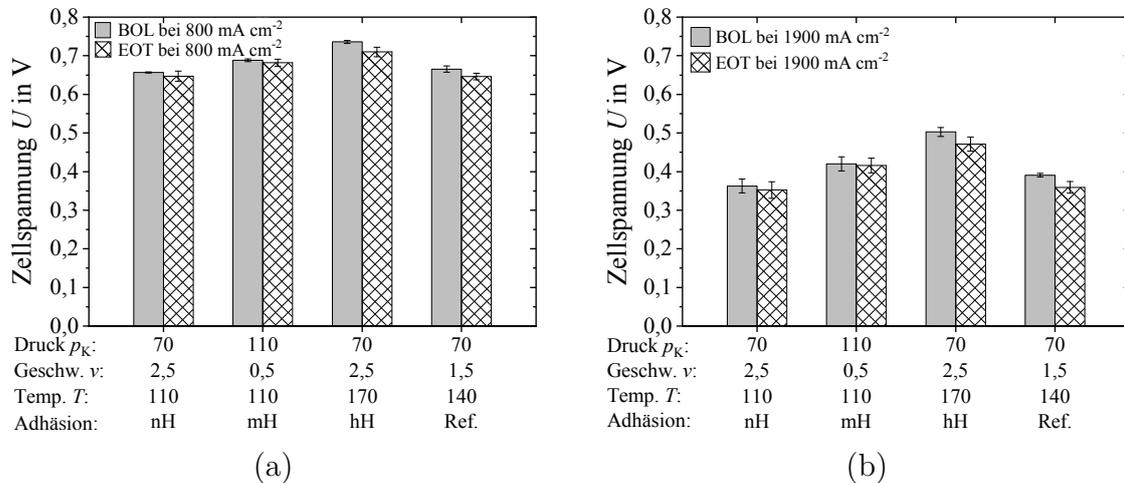


Abb. 5.40: BOL- und EOT-Zellspannungswerte für den a) ohmschen Bereich bei  $800 \text{ mA cm}^{-2}$  und b) Massentransportbereich bei  $1900 \text{ mA cm}^{-2}$  unter WUP-Bedingungen für CCMs mit unterschiedlichen Haftzugfestigkeitswerten aufgrund verschiedener Transferparameter.

Die Normierung der EOT-Zellspannungswerte (WUP,  $1900 \text{ mA cm}^{-2}$ ) auf den jeweiligen BOL-Wert (Abb. 5.41a) verdeutlicht die Unterschiede in der Alterung. Die Zellspannung der Probe (mH: 110/0,5/110) nimmt nach dem AST um 1 % ab, die Alterung der CCM (nH: 70/2,5/110) liegt bei 3 %. Für die Probe (hH: 70/2,5/170) wurde eine Degradation von 6 % gemessen. Der größte Spannungsabfall von 8 % nach den 20.000 Alterungszyklen trat bei der Referenzprobe auf.

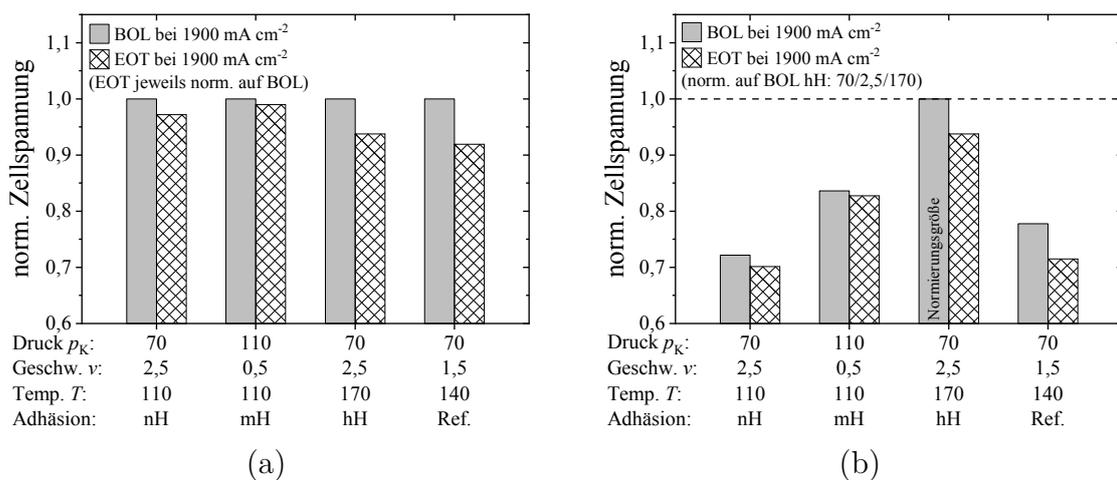


Abb. 5.41: Normierung a) der EOT-Spannung auf den BOL-Wert, b) aller Messwerte auf den höchsten BOL-Wert (hH: 70/2,5/170) bei WUP-Bedingungen für den Massentransport ( $1900 \text{ mA cm}^{-2}$ ) für CCMs mit unterschiedlichen Haftzugfestigkeitswerten aufgrund verschiedener Transferparameter.

In Abbildung 5.41b wurden alle Messwerte auf den höchsten Zellspannungswert der nicht gealterten CCM (hH: 70/2,5/170) normiert, um neben dem unterschiedlichen Alterungsverhalten der CCMs auch die Anfangsspannung zu berücksichtigen. Der Spannungswert der Probe mit dem größten Adhäsionswert ist auch nach dem AST höher als die anderen Messwerte, obwohl im Vergleich zu den CCMs mit einer mittleren bzw. niedrigen Haftzugfestigkeit eine stärkere Alterung auftritt. Die Referenzprobe altert am meisten und hat, zusammen mit der CCM (nH: 70/2,5/110), den niedrigsten EOT-Messwert.

### 5.3.4 Zusammenfassung der Analyseergebnisse zur Variation der Transferparameter

Zusammenfassend zeigen die Ergebnisse deutliche Auswirkungen der Transferparameter auf die Qualität des Übertrags, die messbare Zellspannung und die Lebensdauer der CCM. Von den insgesamt 33 getesteten Parameterkombinationen wurden bei 20 Versuchen erfolgreich CCMs für weitere Charakterisierungen transferiert. Unter WUP-Bedingungen treten bei mittleren und hohen Stromdichtewerten deutliche Unterschiede zwischen den Zellspannungswerten auf. Eine Erhöhung der Transfertemperatur führt zu einer Steigerung der Spannungswerte. Die Haftzugfestigkeit der Elektroden auf der Membran wird ebenfalls durch die Parametereinstellungen während des Transfers beeinflusst. Den größten Effekt hat erneut die Transfertemperatur. Eine höhere Temperatur steigert die Messwerte von Anode und Kathode auf der Membran. Die Bewertung der Lebensdauer erfolgte an drei CCMs mit einer niedrigen, mittleren und hohen Haftzugfestigkeit sowie an der Referenzprobe. Sowohl vor als auch nach der Alterung wird bei einer steigenden Haftzugfestigkeit eine höhere Zellspannung gemessen. Die Probe mit dem höchsten Adhäsions- und Spannungswert altert stärker als die CCMs mit der mittleren oder niedrigen Haftkraft, jedoch wird der Spannungswert auch nach der Alterung nicht auf das niedrige Niveau der anderen Proben gesenkt. Der größte Spannungsverlust wurde für die nach dem Stand der Technik transferierte CCM gemessen. Eine höhere Transfertemperatur vergrößert somit die Haftzugfestigkeit der Elektroden auf der Membran sowie die Zellspannung, führt jedoch zu einer stärkeren Alterung der CCM.

## 5.4 Vergleich der drei Versuchsreihen zur Optimierung der Leistungsfähigkeit und Lebensdauer der Brennstoffzelle

Mit Hilfe der drei Versuchsreihen zur Variation der Prozessparameter während der Herstellung der Katalysatordispersion, des Beschichtungsvorgangs zur Elektrodenfertigung sowie des Transfers zur Herstellung der CCM wurde der Einfluss der Prozesskette auf die mikrostrukturellen und elektrochemischen Eigenschaften der Brennstoffzelle aufgezeigt. Um die Auswirkungen der einzelnen Untersuchungsreihen auf die Leistungsfähigkeit und Lebensdauer der Brennstoffzelle quantitativ zu vergleichen, wurde aus jeder Versuchsreihe die Probe mit dem größten positiven Einfluss (engl. *Best-of-Best*) auf die Zellspannung und die Lebensdauer der CCM ausgewählt. Hierfür wurde die CCM mit einem P/T-Verhältnis von 0,75 mit der Probe mit einer Platinbeladung von  $350 \mu\text{g cm}^{-2}$  auf der Kathode und mit der bei den Parametern (70/2,5/170) transferierten CCM mit einer hohen Haftzugfestigkeit sowie mit der Referenzprobe (P/T = 4,0, Platinbeladung  $250 \mu\text{g cm}^{-2}$ , Transferparameter (70/1,5/140)) verglichen.

In Abbildung 5.42 sind die Zellspannungswerte vor und nach dem Alterungstest für die drei Betriebsbedingungen NOC, HOT und WUP dargestellt. Der Vergleich der drei Prüfstandeinstellungen zeigt bei allen Proben einen Spannungsverlust, sobald die Temperatur sinkt und flüssiges Wasser in der Zelle vorhanden ist. Die Referenzprobe und die Beladungs-Probe verlieren jeweils 42 % ihrer Zellspannung bei dem Wechsel von NOC- auf WUP-Bedingungen. Eine Anpassung der Porenstruktur über das P/T-Verhältnis sowie geänderte Transferparameter können diesen Verlust auf 24 % bzw. 21 % reduzieren. Bei den NOC- und HOT-Einstellungen sind die BOL-Unterschiede zwischen den verschiedenen Proben nur gering. Der Spannungswert der Beladungs-CCM ist 2 % höher als die Spannung der Referenzprobe. Die Spannung der P/T-Probe liegt 1 % darunter. Die geringste Alterung bei beiden Betriebsbedingungen wurde für die Beladungs-Probe ( $< 1\%$ ) gemessen. Den größten Spannungsverlust zeigt die Referenz-CCM mit 4 % bei NOC- und 10 % bei HOT-Bedingungen.

Die Zellspannungswerte der vier verschiedenen Proben weichen bei den für die Brennstoffzelle anspruchsvollen WUP-Prüfstandeinstellungen deutlich voneinander ab. Alle drei Parametervariationen verbessern die Zellspannung und die Lebensdauer der Zelle gegenüber der Referenzprobe, wobei der BOL-Unterschied bei der Beladungs-CCM nur bei 1 % liegt. Die CCM mit dem P/T-Verhältnis 0,75 erreicht eine um 30 % höhere Zellspannung, der Messwert für die Transfer-Probe (hH: 70/2,5/170) liegt um 37 % über dem Referenzwert. Das Degradationsverhalten wird hierbei am meisten durch die Perlenreduzierung verbessert. Die P/T-Probe altert um 2 %, gefolgt von der Probe mit einer höheren Platinbeladung auf der Kathode, die eine Alterung von 3 % aufweist. Die höhere Transfertemperatur führt zu einem Spannungsverlust von 6 % nach dem AST, vergleichbar mit der Referenzprobe (7 %). Aufgrund des unterschiedlichen Alterungsverhaltens der vier Proben erreichen die P/T-Probe und die Transfer-Probe eine 37 % höhere EOT-Spannung als die Referenzprobe, die Beladungs-Probe liegt noch 6 % darüber.

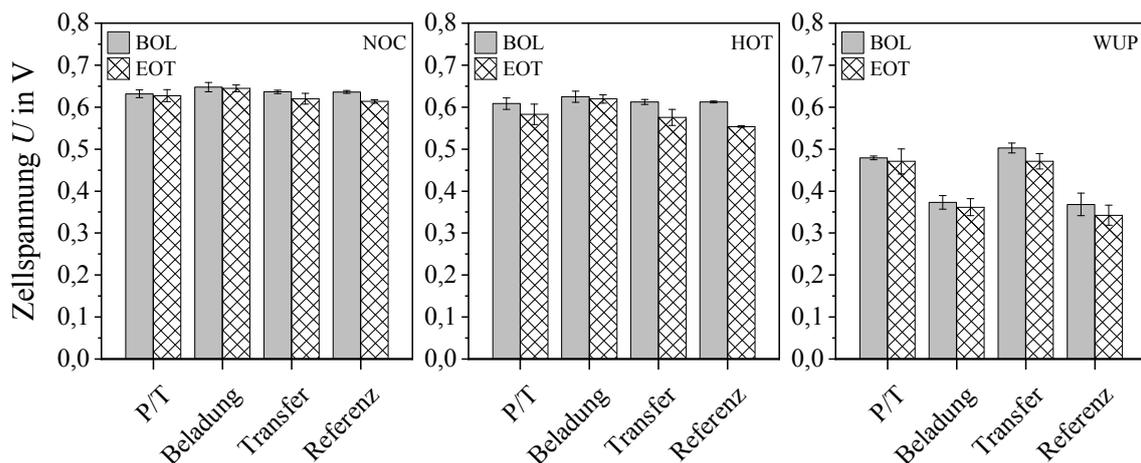


Abb. 5.42: BOL- und EOT-Zellspannungswerte ausgewählter CCMs (*Best-of-Best*) aus jeder der drei Versuchsreihen und der Referenzprobe für den Massentransportbereich bei  $1900 \text{ mA cm}^{-2}$  für die Betriebsbedingungen a) NOC, b) HOT und c) WUP.



## 6 Diskussion

### 6.1 Einfluss des Energieeintrags während des Zerkleinerungsprozesses auf die Mikrostruktur sowie die Leistungsfähigkeit und Lebensdauer der Brennstoffzelle

Die Mikrostruktur der Kathode ist ein entscheidender Einflussfaktor auf die Zellspannung, da sie den Gas- und Wassertransport innerhalb der Elektrode bestimmt. Für einen ungehinderten Massentransport spielt eine ausreichend große Porenstruktur eine zentrale Rolle. Eine Variation der Kohlenstoffpartikelgrößen verändert die Porosität der Elektrodenschicht und beeinflusst die ECSA des Katalysators. Nachfolgend werden die Ergebnisse aus der gezielten Einflussnahme auf die Partikelgrößenverteilung des Katalysatormaterials diskutiert, um die Auswirkung auf die Eigenschaften der CCM zu analysieren und Möglichkeiten zur Optimierung der Zellspannung sowie der Lebensdauer der Zelle zu identifizieren.

#### Partikelgrößenverteilung

Die Ergebnisse der Variation des P/T-Verhältnisses zeigen, dass die Partikelgrößenverteilung des verwendeten Katalysatormaterials gezielt durch die Perlenmenge gesteuert werden kann. Aus den ermittelten Messkurven können für diese Rohstoffe und Rezeptur, abhängig vom gewählten P/T-Verhältnis, die Positionen der Peaks der bimodalen Partikelgrößenverteilung, die Halbwertsbreite sowie der  $Dv90$ -Wert bestimmt werden. Umgekehrt lässt sich die benötigte Perlenmenge für eine gewünschte Partikelgrößenverteilung ableiten.

Eine größere Menge an Perlen führt zu einer stärkeren Zerkleinerung des Kohlenstoffträgermaterials und einer Verschiebung des bimodalen Kurvenverlaufs hin zu kleineren Partikelgrößen. In der eingesetzten Kugelmühle fallen die Mahlperlen bei einer optimal eingestellten Drehgeschwindigkeit und Viskosität der Dispersion aufgrund der Schwerkraft von oben senkrecht nach unten und zerkleinern beim Auftreffen durch Stoßvorgänge oder Scherung an dem Katalysatormaterial den eingesetzten Ruß [92]. Die großen Aggregate ( $1\ \mu\text{m} - 3\ \mu\text{m}$ ) des Kohlenstoffmaterials werden aufgebrochen und in kleinere Aggregate bzw. Agglomerate ( $100\ \text{nm} - 300\ \text{nm}$ ) zerkleinert [62]. Dadurch kommt es zu einer Verschiebung des Kurvenmaximums der großen Partikelgrößen hin zu kleineren Partikeln und einer gleichzeitigen Abnahme der Peakhöhe sowie der Halbwertsbreite. Ab einem P/T-Verhältnis von 1,0 nimmt die Auswirkung der Perlenmenge auf die PGV deutlich ab. Das Volumen des Flascheninhalts, bestehend aus Katalysatordispersion und Perlen, ist ab einem gewissen P/T-Verhältnis so groß, dass die Mahlperlen keine Kataraktbewegung mehr ausführen können und keine weitere Zerkleinerung stattfindet. Somit sind auch bei einem großen P/T-Verhältnis weiterhin größere Kohlenstoffagglomerate vorhanden.

## Rheologie

Neben der eingesetzten Perlenmenge beeinflusst auch die Viskosität der Dispersion, wie effizient das Katalysatormaterial zerkleinert wird. Die rheologischen Eigenschaften der Katalysatordispersion werden vorwiegend vom Ionomer bestimmt. Alle Dispersionen zeigen ein scherverdünnendes Verhalten. Die kettenförmigen Makromoleküle des Ionomers bilden im Ruhezustand ein dreidimensionales Knäuel. Die Polymerketten sind dabei meist mit einem benachbarten Molekül ineinander verschlungen. Bei einer geringen Scherrate wird eine gewisse Anzahl an Makromolekülen in Scherrichtung ausgerichtet und beginnt sich zu entschlauen. Einige andere, bereits zuvor teilweise entschlaupte Polymerketten bilden jedoch erneut miteinander verwobene Knäuel aus. Durch dieses viskoelastische Verhalten bei geringen Scherbelastungen kommt es zu einem Überlagerungsprozess zwischen einer Viskositätsab- und -zunahme. In Summe bleibt die Viskosität konstant (Nullviskosität). Bei einer steigenden Scherbelastung entschlauen sich die Moleküle zunehmend und orientieren sich entlang der Belastungsrichtung. Der Widerstand während des Schervorgangs wird somit geringer und die Viskosität sinkt [159, 161].

Der Einsatz eines kleineren P/T-Verhältnisses führt zu einer langsameren Viskositätsabnahme der Dispersion. Aufgrund des geringen Energieeintrags während der Katalysatorzerkleinerung verbleiben größere Agglomerate in der Dispersion, die zusätzlich zur Polymerdeformation durch die Scherbelastung aufgebrochen und zerkleinert werden und den Widerstand somit verringern [159]. Dadurch kommt es zu Unterschieden im Abfall der Viskositätswerte bei hohen Scherraten. Bei einer mittleren Scherbelastung entsteht eine Hysterese. Die Viskosität ist während der Erhöhung der Scherrate (Hinkurve) größer als bei der Rückkurve, da die nahezu vollständig ausgerichteten und entschlauften Polymerketten bei wieder abnehmenden Scherraten langsamer erneut verhaken. Im Gegensatz zu einem strukturviskosen Fluid gibt es bei den hier vorliegenden thixotropen Substanzen aufgrund einer zeitabhängigen reversiblen Strukturveränderung zwei unterschiedliche Viskositätswerte zu einer Scherrate [159, 161].

Die Viskositätswerte (Schergeschwindigkeit  $\dot{\gamma} = 1 \text{ s}^{-1}$ ) der Dispersion steigen bei zunehmenden P/T-Verhältnissen an. Der Unterschied zwischen den Messwerten ist bei einer Erhöhung des P/T-Verhältnisses von 0,75 auf 1,0 am größten. Für alle Versuche wurden dieselben Ionomercharge, Rezeptur und Mischdauer verwendet, um nur die Änderung aufgrund der angepassten Perlenmenge zu untersuchen und weitere Effekte auszuschließen. Der höhere Energieeintrag durch eine größere Perlenmenge kann zu einer Erwärmung der Dispersion führen, wodurch die rheologischen Eigenschaften beeinflusst werden. Eine Änderung der Viskosität kann sich wiederum auf die Zerkleinerungseffizienz des Katalysatormaterials in der Kugelmühle auswirken. Die Mischtemperatur bestimmt die Brownsche Molekularbewegung und somit die Diffusion der Lösungsmittelmoleküle in die Ionomerstruktur. In der Polymerdispersion haben die Moleküle meist eine Mizellenstruktur mit dem hydrophoben PTFE-Grundgerüst im Inneren und den hydrophilen Seitenketten außen [35]. Die Eigenschaften der zugegebenen Lösungsmittel bestimmen die Ionomerkonformation in der Katalysatordispersion und damit die kolloidale Stabilität der Suspension und die Schichtstruktur [95, 96]. Je nach Wahl der zusätzlichen Lösungsmittel reagieren die funktionellen Gruppen an den Seitenketten des Polymers mit dem Lösungsmittel. Die Änderung der räumlichen Struktur des Ionomers führt zu einem Anstieg der Viskosität. Eine Erhöhung der Temperatur während des Mischvorgangs beschleunigt die Reaktion zwischen Ionomer und Lösungsmittel. Bei einem Anstieg der Viskosität nimmt die innere Reibung in der Dispersion zu und

verlangsamt die Bewegung der Mahlperlen. Durch den erhöhten Widerstand sinken die Mahlperlen langsamer, da die viskose Flüssigkeit den Abwärtsbewegungen entgegenwirkt. Die kinetische Energie wird somit verringert und die Zerkleinerungseffizienz reduziert.

### Haftzugfestigkeit

Für den Membran-basierten indirekten Ansatz der CCM-Herstellung werden die auf einer Trägerfolie beschichteten Elektroden mit Hilfe eines Heißpressprozesses auf die Membran übertragen. Eine zu hohe Haftkraft der Beschichtung auf der Folie kann zu Fehlstellen durch einen unvollständigen Übertrag auf die Membran führen und Leistungseinbußen hervorrufen. Die Haftzugfestigkeit der Kathode auf dem Substrat ist für die geringste getestete Perlenmenge am höchsten und nimmt mit ansteigendem P/T-Verhältnis ab. Die Referenzkathode mit der größten Perlenmenge hat die geringste Haftkraft auf dem Beschichtungssubstrat.

In den Elektroden ermöglicht das Ionomer den Protonentransport von der Anode zur Kathode und fungiert zusätzlich als Bindemittel, das die Katalysatoragglomerate miteinander und mit der Membran verbindet. Die Adhäsion wird, wie auch die Kohäsion innerhalb der Elektrode, durch den Ionomergehalt und die daraus entstehende Schichtdicke um die Partikel bestimmt. Eine größere Polymerfilmdicke bzw. freies Ionomer aufgrund eines zu hohen Ionomeranteils äußert sich in einer höheren Haftkraft der Beschichtung auf dem Substrat. Das Ionomer bildet während des Mischvorgangs eine konstante Schichtdicke um das Katalysatormaterial [178, 179]. Bei einer geringen Ionomermenge kann nicht die gesamte Katalysatoroberfläche bedeckt werden, wodurch kein zusammenhängendes protonenleitendes Netzwerk geschaffen und die Anzahl der 3-Phasen-Grenzen reduziert wird. Sind alle Platin-Kohlenstoffpartikel gleichmäßig umhüllt, ist die elektrochemisch aktive Oberfläche am höchsten, da bei einer entsprechenden Porosität Sauerstoff und Protonen bei hohen Stromdichten effizient zugeführt und Produktwasser abgeführt werden können [180]. Bei einer noch größeren Menge an Ionomer wird die Polymerschichtdicke erhöht und kann die Mikrostruktur der Elektrode verstopfen. Die Dicke des Ionomers hat somit einen direkten Einfluss auf den Gas- und Wassertransport innerhalb der Elektrode [62]. Für jedes Kohlenstoffträgermaterial und jede Partikelgrößenverteilung sollte daher die Rezeptur angepasst werden. Die benötigte Ionomermenge ist abhängig vom Porenvolumen des eingesetzten Kohlenstoffmaterials und der zu bedeckenden Katalysatoroberfläche. Je weniger Poren bzw. Oberfläche mit Ionomer bedeckt werden können, desto dicker ist die gebildete Ionomschicht und desto höher ist die Haftkraft der Elektrode auf dem Beschichtungssubstrat.

Die Rezeptur und somit auch die Ionomermenge wurde von der Referenzkathode übernommen und bei den Versuchen nicht verändert. Bei der Referenzprobe hat die Kathodendispersion aufgrund der größten getesteten Perlenmenge die kleinsten Partikel und somit die größte Oberfläche, die von Ionomer bedeckt wird. Bei einem abgestimmten Ionomergehalt ist die Polymerfilmdicke auf dem Platin-Kohlenstoffmaterial konstant und die gesamte Katalysatoroberfläche bedeckt [178]. Wird die Rezeptur beibehalten aber die Misch- bzw. Zerkleinerungsenergie variiert, weisen die resultierenden katalytischen Schichten unterschiedlich dicke Ionomerfilmdicken auf. Ein niedriges P/T-Verhältnis und somit eine geringere Zerkleinerung führt zu einer kleineren Oberfläche. So ist der Ionomergehalt im Verhältnis zur Katalysatoroberfläche erhöht, wodurch eine dickere Polymerschicht um die Partikel entsteht. Dadurch können kleine Poren durch das überflüssige freie Ionomer gefüllt werden. Dies kann die Sauerstoffdiffusion zu den aktiven Stellen blockieren und zu einer Reduzierung der Zellspannung führen

[180]. Je nach Betriebsbedingungen kann sich dies weiter verstärken. Im befeuchteten Zustand quillt das Ionomer aufgrund der Wasseraufnahme, die Schichtdicke um das Katalysatormaterial wird erhöht und die Porosität weiter verringert. Gleichzeitig verbessert eine dickere Ionomschicht die Protonenleitfähigkeit in der Elektrode [181]. Eine geringere Zerkleinerung führt jedoch neben einer kleineren Kohlenstoffoberfläche auch zu größeren Poren innerhalb der Elektrodenschicht, weshalb ein vollständiges Ausfüllen der Porenstruktur mit Ionomer auch bei einer höheren Filmdicke um die Katalysatoragglomerate unwahrscheinlich ist.

Die unterschiedlichen Haftzugfestigkeiten führten zu keinen signifikanten Einbußen der Transferqualität an der mechanischen Heißpresse. Die im Vergleich zur Oberfläche erhöhte Ionomermenge kann jedoch auch die Kohäsion verbessern und nach dem Heißpressprozess zur CCM-Fertigung die mechanische Stabilität aufgrund einer besseren Anbindung der Kathode an die Membran erhöhen. Die Messwerte der Haftzugfestigkeit der Elektrodenbeschichtung auf dem Substrat sind, zusammen mit den Adhäsionswerten der Elektroden auf der Membran, zur Ermittlung des Prozessfensters für die CCM-Herstellung geeignet.

### Flächenwiderstand

Die Partikelgrößenverteilung und die damit einhergehende Ionomermenge bezogen auf die Kohlenstoffoberfläche beeinflussen neben der Anzahl der reaktiven 3-Phasen-Grenzen und dem Massentransport auch den Flächenwiderstand der Elektrode. Eine gute Elektronenleitung innerhalb der katalytischen Schicht und zu der angrenzenden GDL sind für eine hohe Zellspannung wichtig. Die Ergebnisse der Flächenwiderstandsmessungen zeigen einen höheren elektrischen Widerstand für geringere Perlenmengen. Eine größere Porosität reduziert die elektrische Leitfähigkeit der Elektrode, da die Kontaktfläche zwischen den Kohlenstoffagglomeraten abnimmt [63]. In Kathodenschichten mit größeren Katalysatorpartikeln ist die Kohlenstoffoberfläche geringer und bei einer gleichbleibenden Rohstoffeinwaage zunehmend mit Ionomer bedeckt. Sobald alle Partikel mit dem Ionomer umhüllt sind, nimmt die Polymerschichtdicke zu bzw. lagert sich das überflüssige freie Ionomer in den Poren ab. Durch einen zu hohen Ionomeranteil in der Elektrode kann es zu einer verminderten elektrischen Leitfähigkeit zwischen den Kohlenstoffagglomeraten und so zu einem höheren Flächenwiderstand kommen [122]. Für eine hohe Zellspannung ist daher ein Kompromiss zwischen einem großen Ionomeranteil in der Elektrode für eine möglichst gute Protonenleitfähigkeit und einem niedrigeren Ionomergehalt zur Verbesserung des Elektronen- und Gastransports notwendig. Die Referenzkathode hat den geringsten Flächenwiderstand und somit die höchste elektrische Leitfähigkeit. Der Platin-Kohlenstoffkatalysator wurde durch eine höhere Perlenmenge stärker zerkleinert und führte zu kleineren Partikeln sowie einer niedrigeren Porosität. Der Kontakt zwischen den Kohlenstoffpartikeln, die für den Elektronentransport verantwortlich sind, wird bei kleineren Partikeln verbessert, während die größere Kohlenstoffoberfläche zu einer geringeren Ionomer-Bedeckung führt. Dadurch wird zusätzlich die elektrische Leitfähigkeit weniger beeinträchtigt.

### Oberflächenanalyse

Die Oberflächenanalyse zeigt ebenfalls einen Zusammenhang zwischen dem Energieeintrag während der Herstellung der Katalysatordispersion und den Elektrodenschichtstrukturen. Bei einer Erhöhung des P/T-Verhältnisses nimmt die Rissfläche deutlich ab, sodass in der Referenzkathode keine Oberflächendefekte messbar sind. Durch einen

höheren Energieeintrag bei der Herstellung der Katalysatordispersion und das dadurch stärker zerkleinerte Kohlenstoffmaterial steigt die Homogenität der Elektrodenschicht aufgrund einer geringeren Varianz in den Partikelgrößen, wie die PGV-Messkurven zeigen. Zusätzlich entsteht bei einer größeren Kohlenstoffoberfläche eine gleichmäßige, dünnere Ionomerschicht. Das in der Katalysatordispersion enthaltene Lösungsmittelgemisch hat unterschiedliche Dampfdrücke und trocknet nicht zeitgleich ab. Eine geringere Polymerschicht kann positive Auswirkungen auf die Trocknung und die Ausbildung einer rissfreien Elektrodenschicht haben und eine gleichmäßige elektrische Leitfähigkeit über die gesamte Fläche ermöglichen.

Rissstrukturen in den Elektroden können auch einen positiven Effekt auf die Zellspannung haben. Durch Risse in der Kathode kann das Wassermanagement der Zelle verbessert und somit die Sauerstoffdiffusion zu den katalytischen Stellen der Kathode erhöht werden. Das in der Zelle entstehende Wasser tritt bei einer von Rissen durchzogenen Zelle vorzugsweise in der Nähe der Fehlstellen aus, während bei einer rissfreien Kathode das Produktwasser auf der gesamten Elektrodenfläche austritt und so die Gasdiffusion zu den 3-Phasen-Grenzen stark reduziert wird [182, 183].

Kathoden mit Oberflächendefekten haben jedoch negative Auswirkungen auf die Lebensdauer der Zelle. Durch die Risse in der Elektrode liegt die Membran frei. Bei Feuchtigkeitsunterschieden während des Betriebs kommt es zu einem An- und Abschwel len der PEM [104, 184]. Die Membran nutzt dabei den Freiraum in der Elektrodenschicht zur Ausdehnung, wodurch mechanische Spannungen an den Elektrodenrisskanten entstehen und es in Folge zu einer Rissbildung in der PEM kommt. Die Brennstoffzelle wird undicht und fällt aus [146].

Mit Hilfe der Mikroskopaufnahmen der verschiedenen Kathoden wurde zusätzlich die Oberflächenrauheit analysiert. Der Einsatz einer geringen Perlenmenge führt zu einer Kathodenoberfläche mit deutlichen Unebenheiten aufgrund der großen Kohlenstoffagglomerate in der Katalysatordispersion. Eine Erhöhung der Menge an Perlen reduziert die Oberflächenrauheit. Für die Referenzkathode mit dem höchsten P/T-Verhältnis wird die geringste Oberflächenrauheit gemessen. Die PGV-Kurve zeigt überwiegend kleine Agglomerate, wodurch der Schichtaufbau und die Oberfläche der Kathode kompakter und homogener wird. Weniger Unebenheiten in der Elektrodenoberfläche wirken sich positiv auf den Transferprozess der Elektroden auf die Membran aus und erzeugen eine gleichmäßige Kontaktfläche.

### **Mikrostrukturanalyse**

Die Unterschiede in der Oberflächenbeschaffenheit aufgrund verschiedener Perlenmengen werden auch in den REM-Aufnahmen sichtbar. Durch die Erhöhung des P/T-Verhältnisses wird das Verhältnis von großen zu kleinen Partikel in Richtung geringere Partikeldurchmesser verschoben und eine deutlich gleichmäßigere Beschichtungsoberfläche gebildet. Dies kann die Ausbildung der Kontaktfläche mit der Membran während des Transferprozesses positiv beeinflussen. Im Querschnitt ist die Auswirkung der Partikelgrößenverteilung ebenfalls erkennbar. Die Elektrodenstruktur ist bei großen Katalysatorpartikeln sehr inhomogen mit einer hohen, unregelmäßigen Porosität, teilweise mit Löchern innerhalb der Schicht. Der Anteil an kleinen Partikeln ist dabei nicht hoch genug, um die Poren zwischen den großen Partikeln auszufüllen bzw. zu reduzieren. Wird das Katalysatormaterial stärker zerkleinert, wird die Variation der verschiedenen Partikelgrößen verringert und es entsteht ein einheitlicher Schichtaufbau mit einer geringeren Porosität. Der Mikrostrukturaufbau der Kathode bestimmt den

Gastransport innerhalb der Elektrodenschicht und beeinflusst darüber, insbesondere bei hohen Stromdichtewerten, die Zellspannung.

### Stickstoffphysisorption

Mit Hilfe von Stickstoffphysisorption wurde die innere BET-Oberfläche sowie das Porenvolumen der unterschiedlichen Kathoden gemessen. Die Mess- und Auswertemethodik wurde von der Referenzkathode übernommen. Durch die Beschaffenheit und Partikelgröße des Kohlenstoffträgermaterials wird die Porosität und die spezifische Oberfläche der Elektrodenschicht bestimmt [59]. Die Porosität des gewählten Kohlenstoffmaterials trägt zusätzlich zur gesamten Porenstruktur bei. Das verfügbare Porenvolumen einer Elektrode ist jedoch aufgrund des Einsatzes eines Ionomers geringer als beim reinen Edukt, da das flüssige Ionomer das Katalysatormaterial umhüllt und dabei die Porosität verringert bzw. kleine Poren komplett ausfüllen kann [180].

Die Auswertung der Messungen zeigt keinen Zusammenhang zwischen der Partikelgröße und der inneren Oberfläche bzw. dem Porenvolumen der Elektrodenstruktur. Eine zunehmende Zerkleinerung des Katalysators durch eine größere Perlenmenge sollte eine höhere Oberfläche erzeugen. Die Referenzkathode hat den geringsten Oberflächenwert. Das steht im Widerspruch zu der gemessenen Partikelgrößenverteilung. Der Anteil an kleinen Partikeln ist in der Referenzkathode deutlich größer als bei den Katalysatordispersionen mit geringeren Perlenmengen, wodurch die Kohlenstoffoberfläche erhöht wird. Bei einer Mikrostruktur mit geringen Porendurchmessern setzt das Ionomer vermehrt kleine Poren zu, die daher nicht mehr über die Stickstoffphysisorption gemessen werden können [62]. Somit zeigen die Messergebnisse eine Abnahme der BET-Oberfläche, obwohl bei einer stärkeren Zerkleinerung eine Vergrößerung der spezifischen Oberfläche zu erwarten ist.

Das mittels Physisorption gemessene Porenvolumen wird tendenziell bei einer stärkeren Katalysatorzerkleinerung größer, obwohl bei zunehmend kleineren Partikeln die Packungsdichte erhöht und die Porosität verringert werden. Eine stärkere Zerkleinerung des Kohlenstoffmaterials sollte daher zu einer geringeren Porosität führen. Durch den Einsatz unterschiedlicher Perlenmengen wurde die Partikelgrößenverteilung gezielt verändert, wodurch die Kohlenstoffoberfläche und die Elektrodenporosität beeinflusst werden. In den bimodalen Partikelgrößenverteilungen wurden variable Zusammensetzungen verschiedener Partikelgrößen gemessen, weshalb in den Kathodenschichten verschiedene Porenarten (Mikro-, Meso-, Makroporen) zu unterschiedlichen Anteilen erwartet werden. Die REM-Aufnahmen der Kathodenquerschnitte zeigen ebenfalls deutliche Unterschiede in der Porenstruktur. Die Messung eines unbehandelten Katalysatormaterials ergibt ein höheres Porenvolumen als eine Probe, die Ionomer enthält. Das Ionomer blockiert in erster Linie die Mikroporen sowie teilweise die Mesoporen und führt zu einer erheblichen Verringerung der zugänglichen Poren und zu niedrigeren Gesamtadsorptionswerten [62, 180, 185]. Bei einem gleich bleibenden Ionergehalt in der Kathode werden unterschiedlich dicke Polymerfilmdicken um das Katalysatormaterial gebildet. Da bei einer geringeren Perlenmenge die Kohlenstoffoberfläche abnimmt, wird die Ionomerschichtdicke erhöht und kann vermehrt Mikro- und Mesoporen ausfüllen, die nicht mehr für die Stickstoffphysisorptionsmessung zugänglich sind. Bei geringeren Perlenmengen und somit größeren Porendurchmessern wird zusätzlich von einer verstärkten Bildung von Makroporen ausgegangen, die mit der gewählten Mess- und Auswertemethode nicht erfasst werden können [61].

Die gemessene Adsorption-Desorption-Isotherme wird, entsprechend der IUPAC-Klassifizierung für Physisorptionsisothermen, dem Typ IV zugeordnet, die typisch für die

mesoporöse Struktur von Katalysatoren ist [61, 170]. Die charakteristischen Merkmale der Typ IV-Isotherme sind die Hysterese, die mit der Kapillarkondensation in den Mesoporen zusammenhängt, und eine Einschicht-Mehrschicht-Adsorption, wie sie auch bei der Typ II-Isotherme auftritt und bei nicht porösen oder makroporösen Materialien gemessen wird. Der Anfang des nahezu linearen mittleren Abschnitts der Isotherme wird oft als Indikator für eine vollständige Monoschichtbedeckung und eine beginnende Mehrschichtadsorption genutzt [61]. Aufgrund der Kapillarkondensation liegt die Desorptionskurve oberhalb des Adsorptionsverlaufs. Die Hystereseschleifen mit steilen und parallelen Adsorptions-/Desorptionszweigen werden nach der IUPAC-Klassifizierung als Typ H1 bezeichnet und deuten auf die Bildung offener, unverbundener Poren hin [61, 186]. Bei Vorhandensein von Makroporen steigt die Isotherme im Bereich des relativen Drucks  $p/p_0 = 1$  schnell an und kann im Grenzbereich großer Makroporen einen im Wesentlichen vertikalen Anstieg aufweisen [61]. Die Mess- und Auswertemethodik wurde von der Referenzkathode übernommen. Als Auswertemethode wurde das BET-Verfahren verwendet. Das makroskopische, thermodynamische Konzept berücksichtigt die Kapillarkondensation in Mesoporen und die Bildung von Mono- und Multischichten. Die Porenfüllung von Mikroporen und engen Mesoporen kann mit der Theorie nicht beschrieben werden [187]. Diese Effekte können daher die gemessene BET-Oberfläche verfälschen. Obwohl alle Katalysatorschichtproben ähnliche Stickstoff-Adsorptionsisothermen aufweisen, zeigen sich Unterschiede in der Porenstruktur je nach Perlenmenge. Diese Veränderungen in der Mikrostruktur lassen sich mit der Porenstruktur und Verteilung des Ionomers in der Katalysatorschicht in Verbindung bringen. Die BET-Auswertemethode ist für die hergestellten Kathoden nicht geeignet. Es gibt jedoch keine Theorie, die alle Arten von Poren gleichermaßen berücksichtigt. Neben der BET-Theorie sollten daher weitere Auswertekonzepte genutzt und zusammen interpretiert werden, um eine vollständige und präzise Beschreibung der Poren zu erhalten.

### Leistungscharakterisierung

Die Analysen der Katalysatordispersionen und Kathodenschichten haben auf verschiedene Weise gezeigt, wie die Zusammensetzung und die Mikrostruktur der Elektroden-schicht durch die Perlenmenge beeinflusst werden. Für die Charakterisierung der Leistungsfähigkeit wurden bei drei verschiedenen Betriebsbedingungen Polarisationskurven aufgenommen, um die Auswirkung der unterschiedlichen Katalysatorzerkleinerung auf die Zellspannung zu untersuchen. Bei NOC- und HOT-Einstellungen wurden kaum Unterschiede zwischen den mit verschiedenen P/T-Verhältnissen hergestellten Kathoden gemessen. Unter den Aufwärmbedingungen (WUP) zeigen die Messkurven eine deutliche Abhängigkeit von der eingesetzten Perlenmenge. Die Polarisationskurve wird überwiegend von der Sauerstoffreduktion auf der Kathode bestimmt [8]. Je geringer die eingesetzte Perlenmenge bei der Herstellung der Kathodendispersion ist, desto höher ist der gemessene Spannungswert für die Zelle. Mit steigendem P/T-Verhältnis sinkt die Zellspannung bei hohen Stromdichten. Für die Referenzzelle wurde die zweitniedrigste Spannungskurve gemessen. Die größere Oberflächenrauheit bei einer geringen Perlenmenge hat demnach zu keinen messbaren negativen Auswirkungen auf die Kontaktfläche zwischen der Membran und der Kathode geführt. Unterschiede im Massentransportbereich (hohe Stromdichtewerte) sind überwiegend auf Diffusionswiderstände zurückzuführen, weshalb dieser Bereich zur Bewertung der Kathodenstruktur genutzt werden kann [8].

Eine hohe Porosität aufgrund großer Kohlenstoffagglomerate reduziert den Massentrans-

portwiderstand und führt zu einer Steigerung der Zellspannung bei hohen Stromdichten [73, 188]. Die Spannung kann zusätzlich durch eine heterogene, zusammenhängende Porosität mit Poren von ungleichmäßiger Größe erhöht werden [59]. Die Ergebnisse der statischen Lichtstreuung zeigen bei einem geringen P/T-Verhältnis eine hohe Spannweite der Partikelgrößenverteilung. Aus der Vielzahl an unterschiedlich großen Kohlenstoffagglomeraten wird in der Kathodenschicht eine ungleichmäßige Porenstruktur mit verschiedenen Porendurchmessern gebildet. Die Mikrostrukturanalyse bestätigt dies. Zur Verringerung des Sauerstoffdiffusionswiderstands ist eine Erhöhung der Porosität in der Kathodenschicht und die Größe der Primärporen relevant [189]. Zu große Poren verringern jedoch die mechanische Stabilität der Elektrodenschicht. Degradationseffekte am Kohlenstoffträgermaterial können die Mikrostruktur der Elektrode destabilisieren, zu Beeinträchtigungen der Zelle führen und die Lebensdauer senken. Zusätzlich wird die aktive Oberfläche des Katalysatormaterials bei einer großen Porosität reduziert, wodurch die Anzahl der verfügbaren 3-Phasen-Grenzen abnimmt, was sich negativ auf die Zellspannung auswirkt [180]. Der Einfluss von verschiedenen ECSA auf die  $I$ - $U$ -Kennlinie ist prinzipiell im Kinetikbereich bei geringen Stromdichtewerten erkennbar [31]. Die gemessenen Polarisationskurven zeigen jedoch keine Unterschiede zwischen den Zellen in diesem Bereich, weshalb für die Bewertung der Zellspannungen die Größe bzw. die Oberfläche des Platin-Kohlenstoffmaterials nicht relevant ist, sondern nur die daraus resultierende Porosität.

Bei normalen und heißen Bedingungen sind die Auswirkungen der unterschiedlichen Porosität gering, da die Zelle nur wenig befeuchtet ist und das Wasser überwiegend gasförmig vorliegt. Bei WUP-Einstellungen werden die feuchten und für die PEMFC kühlen Betriebsbedingungen während der Aufwärmphase simuliert, weshalb das Restwasser in den Elektroden noch kondensiert ist und Poren zusetzen kann. Zusätzlich nimmt die Ionomerschicht um das Kohlenstoffmaterial mehr Wasser auf und schwillt stärker an. Im Massentransportbereich, bei hohen Stromdichten, fällt die Spannung bei einer zunehmenden Perlenmenge aufgrund einer abnehmenden Porosität und der dadurch geringeren Versorgung der reaktiven Zentren mit Reaktionsgasen stärker ab. Eine stetige ungehinderte Diffusion von Sauerstoff hin zu den 3-Phasen-Grenzen ist essenziell für die Leistungsfähigkeit einer Brennstoffzelle [31, 106]. Gleichzeitig sollte das Produktwasser effizient aus der Zelle abgeführt werden, damit die Diffusion der Reaktionsgase nicht limitiert und eine Verarmung der Kathode mit Sauerstoff vermieden wird. Die Wasserproduktion innerhalb der Zelle steigt bei zunehmenden Stromdichten, wodurch der Stofftransport weiter erschwert wird. Der Wasseraustritt aus der Kathode hängt von den Kapillarkräften ab, die sich durch das verwendete Material und den Porendurchmesser ergeben [190]. Bei einer unzureichenden Porosität bzw. zu geringen Porendurchmessern sammelt sich flüssiges Wasser in den Poren an und kann nicht schnell genug abtransportiert werden, weshalb die Zellspannung der Brennstoffzelle sinkt.

Auch wenn das Verhältnis vom Ionomergehalt zur Kohlenstoffoberfläche bei einer mit einem geringen P/T-Verhältnis hergestellten CCM größer ist aufgrund der größeren Agglomerate, erreichen die Kathoden mit großen Poren bessere Spannungswerte als Elektroden mit geringer Porenstruktur. Die höhere Ionomerschichtdicke nimmt mehr Wasser auf als die dünnere Schicht bei kleinen Agglomeraten und hat eine positive Auswirkung auf die Protonenleitfähigkeit. Der für die Gasdiffusion freie Porendurchmesser wird somit etwas reduziert. Insgesamt überwiegt jedoch der verbesserte Massentransport aufgrund der großen Agglomerate und führt zu besseren Zellspannungswerten.

## Lebensdauercharakterisierung

Zur Bewertung der Lebensdauer wurden alle Zellen mit einem beschleunigten Stress-Test (AST) gealtert und erneut Polarisationskurven bei den drei Betriebsbedingungen NOC, HOT und WUP aufgenommen. Für die Leistungsmessungen wurde vor und nach dem AST das differentielle Protokoll genutzt, das durch Anpassung der Prüfstandeinstellungen einen Brennstoffzellenstapel simuliert. Durch die unterschiedlichen Bedingungen, wie Feuchte, Temperatur und Konzentration der Reaktionsgase, wird die Sensitivität der Polarisationskurve für Änderungen des Wassermanagements der MEA erhöht und mögliche Alterungserscheinungen innerhalb der Kathode besser messbar. In den BOL-Polarisationskurven treten nur bei WUP-Bedingungen im Massentransportbereich unterschiedliche Zellspannungen auf. Geringe Perlenmengen haben während der Herstellung der Kathode positive Auswirkungen auf die Spannung. Eine zunehmende Zerkleinerung durch eine größere Perlenmenge führt zu einer Reduzierung der Zellspannung aufgrund eines Anstiegs der Diffusionswiderstände.

Im gealterten Zustand sind auch bei NOC- und HOT-Einstellungen bei hohen Stromdichtewerten geringe Unterschiede zwischen den verschiedenen Kathodendesigns messbar. Alterungserscheinungen innerhalb der Elektrodenstruktur führen somit bereits bei normalen bzw. trockenen Betriebsbedingungen zu Leistungseinbußen im Massentransportbereich. Die größten Unterschiede sind jedoch in den WUP-Kurvenverläufen erkennbar. Aufgrund der feuchten und für eine PEM-Brennstoffzelle zu kalten Messbedingungen reagieren die Messkurven sensitiver auf Änderungen in der Mikrostruktur der Kathode. Alle MEAs zeigen bei WUP-Bedingungen nach dem AST Alterungserscheinungen, die jedoch von der Perlenmenge während der Herstellung der Kathodendispersion abhängen. Ein niedriges P/T-Verhältnis beeinflusst die Zelleistung positiv und führt zu einer geringeren Degradation. Aufgrund einer niedrigeren Perlenmenge werden die Kohlenstoffagglomerate weniger zerkleinert und erzeugen durchschnittlich größere Porendurchmesser. Somit wird eine höhere Polymerfilmdicke um die Agglomerate gebildet und die Lebensdauer verbessert.

Innerhalb der CCM gibt es unterschiedliche Komponenten, die degradieren und zu einer Reduzierung der Zellspannung führen können. Hohe Potenziale bzw. zyklische Potentialwechsel, wie sie während dem AST vorkommen, können einen Oberflächenverlust des Elektrokatalysators aufgrund von Koaleszenz oder Ostwald-Reifung begünstigen [131]. Auch eine Katalysatorauflösung ist möglich, wobei die abgelösten Metallionen weitere Schäden verursachen können, indem sie z. B. in die Membran diffundieren und durch Adsorption an die Ladungsträger des Ionomers die Wege für den Protonentransport blockieren [128]. Durch eine Verringerung der Platinoberfläche wird auch die Anzahl der verfügbaren 3-Phasen-Grenzen reduziert. Eine Degradation der Platinpartikel auf dem Kohlenstoffträgermaterial kann jedoch ausgeschlossen werden, da es im Kinetikbereich zu keinen signifikanten Spannungsverlusten kommt. Bei einem geringen P/T-Verhältnis entsteht um die größeren Kohlenstoffagglomerate eine höhere Ionomerschichtdicke. Dies kann potentiell schützende Eigenschaften für das Katalysatormaterial ergeben, da das Ionomer als physikalische Barriere vor Degradationseffekten wirken kann [118]. Durch die dickere Ionomerschicht wird jedoch auch lokal mehr Wasser innerhalb der Kathode gebunden, wodurch die Kohlenstoffkorrosion begünstigt werden kann [138]. Der Abbau des Kohlenstoffmaterials schädigt die Porosität der Kathodenschicht und hemmt den Massentransport [136]. Ein Verlust des Kohlenstoffs beeinflusst auch die Platinpartikel auf der Kohlenstoffoberfläche, weshalb es damit verbunden zu einer Abnahme der ECSA kommt. Der Kohlenstoff in der GDL kann ebenfalls korrodieren und die

Leistungsfähigkeit der PEMFC reduzieren [191]. Der Abbau des Ionomers innerhalb der Elektrode führt zu einer Minimierung der Protonenleitfähigkeit und der reaktiven 3-Phasen-Bereiche und damit zu einer Reduktion der Gesamtaktivität der Zelle [146]. Da sich die Alterung bei allen Kathodendesigns auf den Massentransportbereich konzentriert, kann sie nicht direkt einer der bekannten Platin- oder Ionomerdegradationen zugeordnet werden. Demnach induzieren die Potenzialwechsel eine Kohlenstoffdegradation, ohne dabei einen Einfluss auf die Platinpartikel auf der Oberfläche des Kohlenstoffmaterials zu haben, da im Kinetikbereich keine signifikanten Unterschiede zwischen den verschiedenen Kathodendesigns messbar sind. Dabei kann möglicherweise die Größe der Kohlenstoffagglomerate bzw. die Schichtdicke des Ionomerfilms um die Agglomerate den Spannungsabfall nach dem AST beeinflussen. Die Degradation ist bei einer kleinen Porosität größer, da die Mikrostruktur durch die Potenzialwechsel stärker angegriffen wird als bei großen Porendurchmessern und es daher zu einer größeren Abnahme der Zellspannung kommt. Kleinere Platin-Kohlenstoffagglomerate degradieren demnach stärker als große Agglomerate.

Im Allgemeinen können durch eine geringere Zerkleinerung des Kathoden-Kohlenstoffmaterials höhere Zellspannungen und eine niedrigere Degradation erzielt werden. Der geringste BOL-Spannungswert und die größte Alterung wird u. a. für die Referenzkathode gemessen. Durch Verringerung des eingesetzten P/T-Verhältnisses auf unter 1,0 kann die Leistungsfähigkeit und Lebensdauer der MEA deutlich verbessert werden.

### Diffusionswiderstand

Mit Hilfe der gemessenen Grenzstromdichte wurde die Knudsen-Diffusion bestimmt, die innerhalb der Kathode und der MPL auftritt. Der Unterschied in den getesteten MEAs besteht nur in der Kathode, weshalb mit dem Diffusionswiderstand die Mikrostruktur der verschiedenen Kathoden bewertet werden kann. Die Ergebnisse des Diffusionswiderstands in der Kathode bestätigen den Verlauf der Zellspannung und zeigen die erwarteten Porositätsunterschiede in den verschiedenen Kathoden. Die Zunahme des P/T-Verhältnisses führt zu einem Anstieg des Diffusionswiderstands. Das Katalysatormaterial wird aufgrund der größeren Perlenmenge stärker zerkleinert und der durchschnittliche Porendurchmesser in der Kathodenschicht sinkt. Dadurch wird der Sauerstofftransport innerhalb der Elektrodenschicht erschwert und bei einem unzureichenden Abtransport des Produktwassers aus den Poren zusätzlich gehemmt. Aufgrund der Erhöhung des Diffusionswiderstands sinkt die Spannung im Massentransportbereich. Bei niedrigen P/T-Verhältnissen nimmt mit der Partikelgröße auch die Schichtdicke des Ionomers um das Kohlenstoffmaterial zu. Dadurch wird die Porosität durch die Ionomerschicht stärker verringert als bei kleineren Agglomeraten. Die Messungen des Diffusionswiderstands zeigen jedoch, dass der positive Effekt der höheren Porosität aufgrund der größeren Partikel die Auswirkungen der dickeren Ionomerschicht überwiegt. Daher sollten Maßnahmen zur Reduzierung des Gesamtsauerstoff-Diffusionswiderstands vor allem auf eine Erhöhung der Porosität in der Kathodenschicht abzielen.

Die Zunahme der Knudsen-Diffusion nach dem Alterungstest ist bei großen Perlenmengen höher als bei geringen P/T-Verhältnissen. Der bereits vor dem AST gemessene größere Diffusionswiderstand bei insgesamt kleineren Porendurchmessern wird durch den AST zusätzlich erhöht und führt zu einer weiteren Reduzierung der Zellspannung. Die Messwerte bestätigen die Hypothese, dass die Potenzialwechsel die Mikrostruktur der Kathode negativ beeinflussen und zu einer Reduzierung der Porosität führen. Große Agglomerate bzw. große Poren aufgrund einer geringen Zerkleinerung des Katalysatormaterials reduzieren den Alterungseffekt deutlich. Zusätzlich bestätigen die Ergebnisse, dass

die variable Ionomerschichtdicke innerhalb der Kathodenschicht je nach Grad der Kohlenstoffzerkleinerung keinen Einfluss auf die Zunahme des Diffusionswiderstands aufgrund von Degradation hat, da trotz geringer Polymerschichtdicke der Diffusionswiderstand stärker ansteigt.

### Zusammenfassung

Die Ergebnisse zeigen, wie die Perlenmenge bei der Herstellung der Katalysatordispersion die Zusammensetzung und den Schichtaufbau der Kathode sowie die Leistungsfähigkeit und Lebensdauer der Zelle beeinflusst. Mit Hilfe des P/T-Verhältnisses konnte die Partikelgrößenverteilung gezielt eingestellt werden. Die Messergebnisse ermöglichen zusätzlich für eine gewünschte Zerkleinerung die benötigte Perlenmenge abzulesen. Eine geringere Zerkleinerung des Platin-Kohlenstoffmaterials durch ein niedriges P/T-Verhältnis erhöht die Varianz der messbaren Größen an Kohlenstoffagglomeraten in der Dispersion. Der höhere Anteil an großen Agglomeraten verstärkt die Oberflächenrauheit und Rissfläche der resultierenden Elektrode, wodurch die Kontaktfläche zwischen der Membran und der Kathode beeinträchtigt werden kann. Auswirkungen davon auf die elektrochemischen Eigenschaften der Zelle wurden jedoch nicht gemessen. Auch der höhere Flächenwiderstand hatte keinen Einfluss auf die Zellspannung. Bei einer geringen Perlenmenge zeigte sich eine erhöhte Haftzugfestigkeit auf dem Beschichtungssubstrat, während der thermomechanische Transferprozess bei allen untersuchten Proben fehlerfrei verlief. Die Mikrostruktur weist größere Poren auf, die den Diffusionswiderstand innerhalb der Kathode minimieren und die Zellspannung, insbesondere bei den Aufwärmbedingungen mit flüssigem Wasser in der Zelle, verbessern. Zusätzlich reduziert eine große Porosität die Alterung der CCM. Ein P/T-Verhältnis von unter 1,0 führt somit zu einer signifikanten Verbesserung der elektrochemischen Eigenschaften gegenüber dem Stand der Technik.

## 6.2 Auswirkung der Kathodenschichtdicke auf die Leistungsfähigkeit und Lebensdauer der Brennstoffzelle

Die Menge an verfügbarem Platinkatalysator in der Elektrode beeinflusst die Anzahl an 3-Phasen-Grenzen und somit die maximale Zellspannung [31]. Während des Beschichtens kann die Beladung als flächenspezifische Größe über die Beschichtungsdicke (Nassschichtdicke) eingestellt werden. Für den Einsatz in einer kommerziellen Brennstoffzelle ist es wichtig, neben einer möglichst hohen Zellspannung auch die Lebensdauer zu berücksichtigen. Ein stabiler Brennstoffzellenkatalysator muss seine Aktivität für eine lange Lebensdauer beibehalten und Alterungseffekte vermeiden [124]. Die Degradation der Zelle ist häufig auf einen Verlust von Platinpartikeln zurückzuführen und kann durch eine größere Platinbeladung ausgeglichen werden. Auf Basis der Ergebnisse werden im Folgenden die Erkenntnisse über die Wechselwirkungen zwischen der Kathodenschichtdicke zur Erhöhung der Platinbeladung und den Eigenschaften der CCM mit Fokus auf die Zellspannung und Lebensdauer diskutiert.

Gemäß dem Stand der Technik wurde die Katalysatordispersion hergestellt. Die Partikelgrößenverteilung zeigt den gleichen Verlauf wie in der P/T-Studie für diese Perlenmenge und bestätigt die Wiederholbarkeit des Misch- und Zerkleinerungsvorgangs zur Fertigung der Katalysatordispersion.

Zur Variation der Nassschichtdicke und Herstellung unterschiedlicher Platinbeladungen

in der Kathode wurden für die Beschichtung der Kathodendispersion verschiedene Raketbalken genutzt. Die Charakterisierung der Haftzugfestigkeit auf dem Beschichtungssubstrat sowie die Bewertung der Oberfläche und des Querschnitts erfolgte bereits im Zusammenhang mit der Partikelgrößenverteilung im vorherigen Kapitel.

### Flächenwiderstand

Der größte Flächenwiderstand wurde für die Kathode mit dem geringsten Platingehalt gemessen. Bei einer zunehmenden Platinbeladung aufgrund einer höheren Schichtdicke nimmt der Messwert stetig ab. Der Elektronentransport wird durch die Anzahl der Kontakte zwischen den einzelnen Kohlenstoffagglomeraten [63] und durch die Ionomerschicht um die Agglomerate [122] beeinflusst. Alle Kathoden wurden mit derselben Katalysatordispersion hergestellt. Daher ist die Änderung des Flächenwiderstands nicht auf eine Anpassung des Ionomeranteils oder eine Änderung des elektrisch leitenden Kohlenstoffnetzwerks, wie durch unterschiedliche PGVs, zurückzuführen. Die elektrische Leitfähigkeit wird demnach von der Beschichtungsdicke der Elektrode beeinflusst. Die Vierpunktmethode zur Bestimmung des elektrischen Widerstands setzt eine geringe Schichtdicke ( $< 1$  mm) voraus mit einem annähernd nur in lateraler Richtung fließenden Strom [114, 168]. Alle fünf Kathoden erfüllen diese Messanforderung (s. Tab. 5.1). Bei den Proben wird hierbei der Einfluss der Elektrodendicke gemessen. Die Reduzierung des elektrischen Widerstands bei einer Erhöhung der Platinbeladung ist auf die damit verbundene höhere Schichtdicke zurückzuführen. Bei einem größeren Querschnitt steigt der Kohlenstoffgehalt und verbessert so die elektrische Leitfähigkeit innerhalb der Kathode.

### Leistungscharakterisierung

Die Spannungskurven der verschiedenen Proben verlaufen bei normalen und trockenen Messbedingungen parallel. Die unterschiedliche Platinbeladung führt bei einer geringen Stromdichte (Kinetikbereich) zu einer Aufteilung der Spannungskurven. Die MEA mit der geringsten Platinmenge in der Kathode erzeugt den niedrigsten Spannungswert. Mit zunehmender Edelmetallbeladung steigt die Zellspannung. Die höchsten Spannungswerte erzielt die Probe mit der größten Platinmenge, wobei die Unterschiede zwischen den höheren drei Beladungen nur sehr gering sind. Die gemessene Spannung im Kinetikbereich wird durch die Aktivität des Katalysatormaterials bestimmt [31]. Die Geschwindigkeit der an der Katalysatoroberfläche stattfindenden Sauerstoffreduktionsreaktion verursacht einen Aktivierungsverlust und kann durch eine Erhöhung der Elektrodenschichtdicke und damit der spezifischen elektrochemischen Oberfläche verbessert werden [192]. Die Leistungsfähigkeit von nicht gealterten Proben wird, je nach Betriebsbedingungen, nicht von der Schichtdicke der Kathode beeinflusst, sondern von der Anzahl aktiver 3-Phasen-Grenzen [193]. Die höchste Spannung bei allen Stromdichtewerten wird demnach für die Zelle mit der größten Beschichtungsdicke und höchsten Platinbeladung auf der Kathode gemessen. Die SRM-Messung hat für diese Probe auch den geringsten Flächenwiderstand und somit die höchste elektrische Leitfähigkeit ergeben.

Bei HOT-Bedingungen sind die Kinetikunterschiede zwischen den Proben größer als bei NOC-Betriebsbedingungen. Die Protonen bewegen sich in den hydratisierten Teilen des Ionomers durch Dissoziation der Ionenbindung in der Sulfonsäure am Ende der PFSA-Seitenketten. In einer trockenen Ionomerphase können die Protonen nicht in ausreichender Zahl zu den 3-Phasen-Grenzen wandern, weshalb die Protonenleitfähigkeit sinkt und die Aktivierungsverluste erhöht werden [123]. Daher wird bei trockenen Bedingungen eine geringere Zellspannung gemessen und die Aktivierungsverluste aufgrund

der unterschiedlichen Platinbeladung werden verstärkt. Weitere Unterschiede zwischen den getesteten MEAs zeigen keine Auswirkungen auf die  $I$ - $U$ -Kurve, da nach der Aufspaltung der verschiedenen MEAs bei geringen Stromdichtewerten die Messwerte einen parallelen Verlauf aufweisen und im ohmschen Bereich bzw. im Massentransportbereich keine signifikanten Änderungen in der Steigung bei einer der Proben auftreten.

Bei den für die Brennstoffzelle anspruchsvollen Aufwärmbedingungen zwischen dem Kaltstart und den optimalen Betriebsbedingungen (WUP) wird deutlich, dass ein hoher Katalysatorgehalt in der Kathode durch eine größere Schichtdicke nicht zwangsläufig zu einer Verbesserung der Zellspannung führt. Neben der Katalysatormenge sind zusätzlich auch die Massentransporteigenschaften der Elektroden relevant. Die niedrigen Betriebstemperaturen und stärker befeuchteten Reaktionsgase führen zur Kondensation von Wasser innerhalb der Schicht und erschweren den Gastransport [123]. Insbesondere die Sauerstoffreduktionsreaktion auf der Kathode, die den Verlauf der Polarisationskurve erheblich bestimmt, kann dadurch gehemmt werden [8]. Eine Erhöhung der Platinbeladung entsteht in den Kathoden aus einer Vergrößerung der Schichtdicke. Dies kann zu Beeinträchtigungen des Massentransports führen. Der Weg der Reaktionsgase zu den reaktiven Zentren wird verlängert und der Abtransport des Produktwassers erschwert. In einer dickeren Kathodenschicht stehen zwar mehr katalytisch aktive Platinpartikel zur Verfügung, jedoch wurde gezeigt, dass die Katalysatorausnutzung mit einer geringeren Elektrodenschichtdicke in manchen Fällen verbessert werden kann [194, 195].

Die Strom-Spannungs-Kennlinien zeigen bei geringen Stromdichtewerten, wie in den NOC- und HOT-Messungen, eine geringe Aufspaltung der Messproben aufgrund der ECSA Unterschiede. Eine größere Platinmenge in der Kathode führt zu einem höheren Spannungswert. Zu Beginn des ohmschen Bereichs erreichen alle Polarisationskurven die gleiche Spannung, bevor die Messwerte bei weiter zunehmenden Stromdichtewerten divergieren. Ein Spannungsabfall im ohmschen Bereich ist auf den Widerstand des Elektronenflusses durch die Elektroden und weiteren Komponenten sowie auf den Protonentransportwiderstand durch den Elektrolyten zurückzuführen [31]. Die Analyse des Flächenwiderstands hat bei einer größeren Schichtdicke eine bessere elektrische Leitfähigkeit ergeben. Im  $I$ - $U$ -Diagramm sinken die Zellen mit einer höheren Kathodenschichtdicke bei WUP-Einstellungen jedoch stärker ab. Die Auswirkungen der Kathodenunterschiede auf den Sauerstofftransport überlagern somit die verschiedenen Leitfähigkeitswiderstände.

Im Massentransportbereich tritt ein deutlicher Unterschied zwischen den einzelnen Proben auf. Die niedrigsten Spannungswerte wurden für die MEAs mit der geringsten und der höchsten Platinbeladung auf der Kathode gemessen. Die höchste Spannung erreicht die Zelle mit der mittleren getesteten Kathodenbeladung von  $350 \mu\text{g cm}^{-2}$ . Die Referenzprobe liegt mit einer Katalysatorbeladung von  $250 \mu\text{g cm}^{-2}$  fast gleichauf. Da der Unterschied der Kathoden nur in der Beschichtungsdicke besteht, beruhen die verschiedenen Spannungsverläufe überwiegend auf der verfügbaren ECSA und den unterschiedlichen Massentransportwiderständen. Eine Erhöhung der Platinmenge auf der Kathode verbessert zunächst die Zellspannung. Bis zu einer Beladung von  $350 \mu\text{g cm}^{-2}$  überwiegt der Vorteil der zunehmenden 3-Phasen-Grenzen. Bei einer noch höheren Beschichtungsdicke nimmt die Auswirkung der Limitierung des Gastransports zu und reduziert die Zellspannung trotz einer größeren Platinbeladung. Die Kathode mit der höchsten getesteten Katalysatorbeladung weist auch die größte Schichtdicke auf. Dadurch wird die Diffusion der Reaktionsgase erschwert und es treten Spannungseinbußen auf [196]. Die eingeschränkte Gasdurchlässigkeit in einer dickeren Katalysatorschicht begrenzt die Aktivität auf den Bereich, der nahe an der Gaszufuhr (GDL Seite) liegt

und am weitesten von der Membran entfernt ist [109].

Als optimale Schichtdicke für eine ausreichende Sauerstoffdiffusion innerhalb der Kathode hat sich die Kathodenschicht mit der Platinbeladung von  $350 \mu\text{g cm}^{-2}$  erwiesen. Eine Nassschichtdicke von mehr als  $100 \mu\text{m}$  sollte demnach vermieden werden, da die hohe Platinbeladung unwirtschaftlich ist, sowie negative Auswirkungen auf den Gastransport und somit auf den Spannungsverlauf hat. Die Diffusion wird durch eine geringe Beschichtungsdicke verbessert, jedoch sinkt zusätzlich auch die Anzahl an Reaktionsräumen für die Sauerstoffreduktion. Die Probe mit der dünnsten Kathodenschicht und der geringsten Platinbeladung erreicht demnach bei allen drei Betriebsbedingungen die niedrigsten Spannungswerte. Zur Optimierung der Brennstoffzellenleistung sollte daher neben einer ausreichenden Katalysatorbeladung mit einer hohen ECSA auch eine Verringerung der Diffusionswiderstände miteinbezogen und z. B. über die Porenstruktur, die Materialwahl oder die Verwendung von Additiven angepasst werden [197].

### Lebensdauercharakterisierung

In den mit dem differentiellen Protokoll gemessenen BOL-Polarisationskurven wurden bei normalen und heißen Bedingungen für die Kathode mit der geringsten Platinbeladung die niedrigsten Spannungswerte gemessen. Im Kinetikbereich treten bereits geringe Unterschiede zwischen den Proben auf. Mit einer größeren Edelmetallbeladung steigt die Zellspannung bei geringen Strömen infolge der erhöhten ECSA [192]. Im weiteren Kurvenverlauf sinkt die Spannung der Probe mit der geringsten Beladung aufgrund des größeren Flächenwiderstands stärker als die Messwerte der anderen Zellen. Der Spannungsabfall wird bei HOT-Einstellungen zusätzlich verstärkt, da der Protonentransport durch das nicht ausreichend hydratisierte Ionomer in der Membran und den Elektroden erschwert wird [123]. Zwischen den weiteren vier Proben treten kaum Unterschiede auf. Im ohmschen Bereich (mittlere Stromdichtewerte) können elektrische Widerstände innerhalb der Zelle und der Protonentransportwiderstand durch den Elektrolyten die Zellspannung reduzieren [31]. Die Ergebnisse der elektrochemischen Messungen zeigen somit, wie auch die SRM-Messungen, eine zunehmend höhere elektrische Leitfähigkeit bei einer größeren Elektrodenschichtdicke.

Bei WUP-Bedingungen entstehen im Kinetikbereich vor der Alterung kaum Unterschiede. Die Limitierung des Gastransports durch die erhöhte Schichtdicke und das in den Poren kondensierte Wasser beschränkt die Reaktivität der Kathode auf den Bereich in der Nähe der GDL [109], weshalb die theoretisch höhere ECSA von dickeren Kathodenschichten bei WUP-Einstellungen nicht gemessen werden kann. Im Massentransportbereich steigen die BOL-Werte mit zunehmender Platinbeladung bis zu einer Beladung von  $450 \mu\text{g cm}^{-2}$  auf der Kathode. Die Zellspannung der Probe mit der höchsten Beladung und somit auch größten Elektrodenschichtdicke liegt auf dem Niveau der Probe mit der geringsten Platinbeladung. Der Massentransport wird durch die Zunahme der Schichtdicke erschwert und führt zu Spannungseinbußen bei hohen Zellstromdichten [196].

Die zyklischen Potenzialwechsel zur beschleunigten Alterung der Proben führten bei der MEA mit der geringsten Platinbeladung und dünnsten Kathodenschicht zu einer erheblichen Degradation. Die Spannungswerte verlaufen bei NOC- und HOT-Einstellungen deutlich unterhalb der anderen Proben. Unter WUP-Bedingungen endet die Polarisationskurve bereits im kinetischen Bereich, und die Zelle kann im weiteren Stromdichtebereich keine Spannung mehr erzeugen. Die Alterung kann bei einer niedrigeren Schichtdicke eine stärkere Auswirkung auf die Spannung haben, als bei einer dickeren Elektrodenschicht, da weniger Katalysatormaterial vorhanden ist, um mögliche De-

gradationseffekte auszugleichen [193]. Die relative Abnahme der ECSA war für alle untersuchten Schichten bei NOC- und HOT-Bedingungen in etwa gleich und daher unabhängig von der Platinbeladung und der Kathodenschichtdicke. Im Massentransportbereich nimmt die Degradation bei einer steigenden Platinbeladung tendenziell ab. Der geringste Spannungsverlust nach dem AST wurde für die Probe mit einer Kathodenbeladung von  $350 \mu\text{g cm}^{-2}$  gemessen, wobei die Unterschiede zwischen den drei höher beladenen Kathoden gering sind. Demnach ist eine hohe Edelmetallbeladung zur Prävention von Alterungseinbußen nach 20.000 Potenzialzyklen nicht notwendig und kann sich aufgrund einer höheren Schichtdicke sogar negativ auf die BOL-Spannung auswirken.

Bei WUP-Bedingungen erreichen die verschiedenen Proben vor der Alterung im Kinetikbereich die gleiche Zellspannung. Nach dem AST werden für die MEAs unterschiedliche Spannungswerte gemessen. Bei geringen Schichtdicken und Platinbeladungen kommt es zu einer Abnahme der Zellspannung. Die Degradation ist bei der Kathode mit einer Platinbeladung von  $150 \mu\text{g cm}^{-2}$  am größten und nimmt mit einer zunehmenden Katalysatorbeladung ab. Darab et al. (2017) zeigten die Alterungseffekte auf Kathoden mit verschiedenen Schichtdicken jedoch mit gleicher Platinbeladung [193]. Nach dem Degradationsprotokoll nahm die Partikelgröße zu, die elektrochemische Fläche (ECSA) des Katalysators verringerte sich, die Elektrodenschichten wurden dünner und die durchschnittliche Porengröße nahm ab. Dies deutet sowohl auf Kohlenstoff- als auch auf Platin-Korrosion hin. Die Auswirkungen des Alterungsprotokolls auf die Zellspannung waren dabei in MEAs mit dünnen Kathodenschichten stärker als bei höheren Schichtdicken [193]. Bei den Kathoden mit den beiden höchsten Beladungen wird der Spannungswert im Kinetikbereich gegenüber dem BOL-Wert verbessert. Das in der Elektrodenschicht kondensierte Wasser blockiert die Poren und hemmt, zusätzlich zur erhöhten Schichtdicke, den Gastransport zur den reaktiven Zentren. Die Sauerstoffreduktionsreaktion findet daher bevorzugt in dem Bereich nahe der Kontaktfläche zur GDL statt [109]. Somit werden bei einer großen Kathodenschichtdicke nicht alle verfügbaren Katalysatorpartikel genutzt. Durch die Alterung wird u. a. die Schichtdicke der Elektroden verringert [193], wodurch zunehmend auch weiter von der GDL entfernte Platinpartikel genutzt werden können und die ECSA erhöht wird. Die Änderung der Spannungswerte im Kinetikbereich ist somit bei diesen Betriebseinstellungen sowohl von der Platinmenge als auch von der Kathodenschichtdicke abhängig.

Aufgrund der feuchten und für die Brennstoffzelle zu kalten WUP-Bedingungen reagieren die Polarisationskurven sensitiver auf Änderungen in der Mikrostruktur der Kathode. Im Massentransportbereich konnte für die niedrigste Platinbeladung nach der Alterung kein Spannungswert gemessen werden. Der Spannungsverlust im Vergleich zum BOL-Wert wird bei einer zunehmenden Platinbeladung geringer. Die Degradation ist dabei v. a. abhängig von der Elektrodenschichtdicke [193]. Für eine möglichst geringe Alterung ist demnach eine dicke Kathodenschicht von Vorteil. Jedoch reduziert die Schichtdicke der Probe mit einer Platinbeladung von  $550 \mu\text{g cm}^{-2}$  die Sauerstoffdiffusion und verringert die Ausgangsspannung vor dem AST. Somit generiert die Probe mit der größten Platinmenge die niedrigsten Spannungswerte nach der Alterung. Unter Berücksichtigung der BOL-Polarisationskurven wurde für die Probe mit einer Platinbeladung von  $450 \mu\text{g cm}^{-2}$  der höchste Spannungswert vor und nach der Alterung gemessen. Die Referenzkathode alterte nach der ausgefallenen Probe mit der geringsten Platinbeladung am stärksten.

## Zusammenfassung

Die Untersuchung des Einflusses der Platinbeladung auf die Leistungsfähigkeit und Lebensdauer der MEA zeigt, dass das Verhalten der Messgrößen teilweise von der Platinmenge, teilweise von der Kathodenschichtdicke hervorgerufen werden. Es treten überlagernde Effekte auf, da die Beladung und die Schichtdicke nicht unabhängig voneinander variiert wurden. Bei normalen bzw. heißen und trockenen Betriebsbedingungen können mit einer größeren Platinbeladung auf der Kathode höhere Zellspannungswerte für den gesamten Stromdichtebereich generiert werden. Ein Wechsel der Betriebsbedingungen auf niedrige Temperaturen und eine hohe Befeuchtung der Reaktionsgase erschwert die Sauerstoffdiffusion in der Kathode. Dies kann durch eine hohe Elektrodenschichtdicke zusätzlich verstärkt werden und führt zu einer Reduzierung der Zellspannung. Auch wenn die Sauerstoffreduktionsreaktion bei dicken Elektrodenschichten nicht gleichmäßig verteilt stattfindet, sondern bevorzugt in der Nähe der Luftzufuhr mit möglichst kurzen Diffusionswegen [109], kann eine größere Platinbeladung und höhere Schichtdicke positive Auswirkungen auf die Lebensdauer haben [193]. Eine dadurch gesteigerte elektrochemisch aktive Oberfläche kann die Degradation am Platin oder Kohlenstoffmaterial teilweise kompensieren [31]. Die Alterungsversuche bestätigen eine geringere Degradation bei einer größeren Platinbeladung und Schichtdicke. Aufgrund der niedrigeren Zellspannung vor der Alterung infolge erhöhter Diffusionswiderstände ist der Einsatz von Kathoden mit sehr hohen Beschichtungsdicken jedoch nicht geeignet. Eine Steigerung der Platinbeladung von der Referenzprobe von  $250 \mu\text{g cm}^{-2}$  auf  $350 \mu\text{g cm}^{-2}$  verbessert allerdings die Zellspannung bei allen drei Betriebsbedingungen und reduziert die Degradation deutlich.

### 6.3 Ursache-Wechselwirkungszusammenhänge zwischen den Transferparametern und der Leistungsfähigkeit sowie Lebensdauer der Brennstoffzelle

Die Herstellung der CCM erfolgte mit einem thermomechanischen Decal-Transferprozess. Der Elektrodenübertrag von dem Decal auf die Membran wird durch die Parameter Temperatur, Zeit und Pressdruck bestimmt [76]. Für einen optimalen Transfer sind die Prozessparameter auf die eingesetzten Rohstoffe und die Rezeptur anzupassen. Die Temperatur liegt typischerweise zwischen  $120^\circ\text{C}$  –  $185^\circ\text{C}$  und der Druck bei bis zu  $1000 \text{N cm}^{-2}$ . Die Prozesszeit variiert zwischen wenigen Sekunden und Minuten [115, 116]. Nachfolgend wird der Ursache-Wechselwirkungszusammenhang zwischen den Transferparametern und der Leistungsfähigkeit sowie der Lebensdauer der CCM auf Basis der Ergebnisse diskutiert.

Die Katalysatordispersion wurde nach dem Stand der Technik hergestellt. Die Kathode und Anode wurden mit Hilfe der kontinuierlichen R2R-Produktionsanlage auf einer Trägerfolie beschichtet und die Platinbeladung der Kathode entsprechend der Referenzzelle eingestellt. Die Eigenschaften der Katalysatordispersion sowie der Elektrodenschicht unterscheiden sich nicht von den bereits in den vorangegangenen Abschnitten gezeigten Messergebnissen für die Referenzkathode.

An der kontinuierlichen Transferanlage wurden 27 verschiedene Parameterkombinationen getestet. Der Heißpressvorgang optimiert die Kontaktfläche zwischen Membran und Elektroden durch die Steuerung der Transferparameter. Eine gute Verbindung

zwischen den Komponenten ist sowohl für den Übertrag der Elektroden auf die Membran als auch für den Protonentransport von der Anode über die Membran zur Kathode wichtig [118, 198]. Sind die Prozessparameter nicht optimal auf die Rohstoffe und die Elektrodenstruktur eingestellt, wird das Ionomer in der PEM und den Elektroden nicht ausreichend erwärmt und die Adhäsion an den Kontaktflächen wird reduziert. Aufgrund der höheren Schichtdicke der Kathode (ca. 7  $\mu\text{m}$ ) gegenüber der Anode (ca. 1  $\mu\text{m}$ ) tritt zusätzlich innerhalb der Kathodenschicht häufiger ein Kohäsionsbruch auf, der die Transferqualität verringert. Ein weiteres Problem ist eine zu hohe und zu lange Temperatureinwirkung, wodurch die Kathode zu fest auf dem Beschichtungssubstrat haftet und nicht auf die Membran übertragen werden kann. Die meisten Fehler während des Decal-Transferprozesses traten bei einer Erhöhung der Temperatur auf. Ein Übertrag mit wenig Fehlstellen war hierbei nur in Kombination mit einer höheren Geschwindigkeit möglich. Die Anode konnte in vier Fällen nicht auf die Membran übertragen werden. Bei der Kathode erfolgte bei 12 Parameterkombinationen kein oder nur ein unvollständiger Transfer. Die Wiederholung des Heißpressvorgangs mit einer Temperatur von 160 °C und unterschiedlichen Kombinationen für Druck und Geschwindigkeit hat zu deutlich weniger Fehlern geführt als bei einer Temperatur von 170 °C. Insgesamt konnten mit 20 verschiedenen Parameterkombinationen CCMs hergestellt und elektrochemisch analysiert werden.

### Leistungscharakterisierung

Die verschiedenen Transferparameter haben bei NOC- und HOT-Einstellungen keinen Einfluss auf die Zellspannung. Die Polarisationskurven der getesteten CCMs zeigen den gleichen Verlauf ohne signifikante Unterschiede. Auch bei WUP-Betriebsbedingungen gibt es bei geringen Stromdichtewerten keine Messunterschiede zwischen den unterschiedlich transferierten CCMs. Eine größere Wärmeeinwirkung während des Heißpressprozesses kann zu einer Verbesserung der ECSA führen, indem die Anzahl der 3-Phasen-Grenzen erhöht wird [117, 118]. Das Kohlenstoffmaterial hat eine große Oberfläche und hohe Porosität. Befinden sich Platinpartikel ohne Kontakt zum Ionomer in kleinen Kohlenstoffporen, tragen diese Partikel nicht zur elektrochemischen Aktivität der Zelle bei [199]. Unter einer stärkeren Temperatureinwirkung erreicht das Ionomer zusätzliche Poren innerhalb der Elektrodenstruktur, wodurch in der Kathode mehr Platinpartikel für die Sauerstoffreduktionsreaktion zur Verfügung stehen [118]. In allen getesteten CCMs wurde jedoch bei den gewählten Betriebseinstellungen kein Einfluss auf die Aktivität des Katalysators bzw. die ECSA gemessen.

Im mittleren und hohen Stromdichtebereich treten bei WUP-Bedingungen Unterschiede zwischen den verschiedenen Polarisationskurven auf. Die Zellen mit einer geringeren Transfertemperatur als bei der Referenzprobe liefern niedrigere Spannungswerte. Eine größere Wärmeeinwirkung aufgrund einer höheren Heißpresstemperatur oder auch eine Verringerung der Transfergeschwindigkeit verbessert die Zellspannung gegenüber der Referenz. Der Transferdruck und eine höhere Geschwindigkeit haben nur geringe Auswirkungen auf die Messwerte. Bei mittleren Stromdichtewerten reduzieren ohmsche Verluste aufgrund von Innenwiderständen einzelner Komponenten die Spannung. Häufig limitiert ein zu hoher Ionomergehalt in der Elektrode die elektrische Leitfähigkeit und wird durch die starke Quellung des Polymers bei den kühleren und feuchten WUP-Betriebsbedingungen verstärkt. Auch ein großer Protonentransportwiderstand durch den Elektrolyten kann die Zellspannung minimieren [31].

Für alle Transferversuche wurden dieselben Elektroden und Membran verwendet, weshalb Material- oder Rezepturunterschiede ausgeschlossen werden können. Die Tempera-

tur während des Heißpressprozesses darf nicht über der Glasübergangstemperatur  $T_g$  des eingesetzten Polymers liegen, um die Funktionsweise des Ionomers nicht zu schädigen. Anzeichen für Degradationseffekte sind beispielsweise Einbußen in der Wasseraufnahmefähigkeit bzw. der Protonenleitfähigkeit [119, 120]. Die thermische Behandlung des Polymers kann zur Entwicklung einer kristallineren Morphologie führen. Die höhere Kristallinität schränkt die Adsorption von Wasser ein und verringert somit die Protonenleitfähigkeit [118, 120]. Der Vergleich der Messwerte aller Parameterkombinationen zeigt jedoch größere Spannungswerte bei Zellen mit einer höheren Wärmeeinwirkung, weshalb eine Schädigung des Ionomers durch Temperatureinwirkung ausgeschlossen werden kann. Die Maximaltemperatur liegt unterhalb der Glasübergangstemperatur  $T_g$  und verbessert die Verschlaufung der Polymerketten an der Grenzfläche, ohne das Ionomer zu zersetzen [120]. Der Kontakt zwischen der Katalysatorschicht und der Membran wird mit zunehmender Heißpresstemperatur verbessert. Das erhöht den Protonentransport von der Anode über die Membran zur Kathode und führt zu einer höheren Zellspannung. Auch ein angepasster Transferdruck kann die Kontaktflächen verbessern und die Protonenleitfähigkeit erhöhen [118].

Im Massentransportbereich fällt die Spannung aufgrund des linearen Verlaufs weiter ab und die Unterschiede zwischen den CCMs werden größer. Ursache für zusätzliche Spannungsverluste bei hohen Stromdichtewerten ist eine unzureichende Versorgung der reaktiven Zentren mit Reaktionsgasen. Der Diffusionswiderstand wird durch die Struktur der Katalysatorschicht und die Porengröße bestimmt [8]. Durch die WUP-Betriebsbedingungen kondensiert das Wasser in der CCM. Zusätzlich steigt die  $H_2O$ -Produktion innerhalb der Zelle bei einer zunehmenden Stromdichte. Ein hoher Wasseranteil in der Elektrode verringert das Porenvolumen und hemmt die Gasdiffusion [10, 31]. Die Mikrostruktur der Elektroden kann durch einen zu hohen Druck während des Transfers beschädigt und die Porengröße verringert werden, wodurch ebenfalls der Diffusionswiderstand ansteigt [200]. Die unterschiedlichen Zellspannungswerte sind jedoch überwiegend auf die Anpassung der Transfertemperatur zurückzuführen, wobei ein stärkerer Wärmeeinfluss zu höheren Spannungswerten führte. Das thermomechanische Fügen von Elektroden und Membran zur Herstellung der CCM kann zu einer Erhöhung der Porosität beitragen und damit einhergehend den Massentransport bei hohen Stromdichten verbessern. Unter Wärmeeinwirkung dringt das Ionomer in zusätzliche Poren ein und kann sich innerhalb der Elektrodenstruktur homogener verteilen [118, 201]. Liu et al. (2009) berichteten ebenfalls von einem Zusammenhang zwischen der Morphologie der Katalysatorschicht und der Heißpresstemperatur. Bei einer zunehmenden Temperatur (bis zu  $185\text{ }^\circ\text{C}$ ) wurde die Elektrodenstruktur homogener und der Stofftransport verbessert. Eine noch höhere Temperatur führte zu einer dichteren Schicht mit verringerter Porosität und reduzierter Zellspannung aufgrund eines erschwerten Massentransports [117].

Der Vergleich der CCMs mit nur einem variierten Transferparameter zeigt die direkten Auswirkungen von Druck, Geschwindigkeit und Temperatur auf die Zellspannung. Die Anpassung des Transferdrucks führte bei hohen Stromdichten und WUP-Bedingungen zu keiner Änderung der Spannung. Eine möglicherweise schlechtere Kontaktfläche zwischen Elektroden und Membran durch einen niedrigeren Druck hatte keinen messbaren Einfluss. Ebenso hat die Druckerhöhung weder zu einer Verbesserung des Ionomernetzwerks geführt noch zu einer Schädigung der Mikrostruktur und einer Abnahme der Porengröße in der Katalysatorschicht [200]. Der getestete Druckbereich war demnach zu gering, um Auswirkungen messen zu können. Der Transfer mit erhöhter Geschwindigkeit beeinflusst die Zellspannung ebenfalls nicht. Durch eine Verringerung der Geschwindig-

keit wird der Temperatureinfluss erhöht und die Spannung um 9 % gegenüber dem Stand der Technik gesteigert. Die Variation der Temperatur zeigt eine deutliche Abhängigkeit der Zellspannung von der Wärmeeinwirkung während des Heißpressprozesses. Eine niedrigere Transfertemperatur im Vergleich zur Referenzprobe reduziert die Spannung um 6 %. Durch eine höhere Temperatur (160 °C) kann der Spannungswert im Massentransportbereich um 15 % verbessert werden. Eine weitere Temperaturerhöhung war nur in Kombination mit einer schnelleren Transfargeschwindigkeit möglich und steigert die Zellspannung nur noch geringfügig. Die Wärmeeinwirkung bestimmt den Grad der Verschlaufung der Polymerketten an der Grenzfläche von Membran und Elektroden und beeinflusst somit die Protonenleitfähigkeit [120]. Ein guter Protonentransport von der Anode zur Kathode ist für eine hohe Spannung bei einer mittleren Stromdichte (ohmscher Bereich) wichtig und hat durch den linearen Verlauf der Messkurve in diesem Bereich auch Auswirkung auf die Spannung im Massentransportbereich. Die Diffusion der Reaktionsgase kann durch eine Zunahme der Porosität aufgrund einer erhöhten Prozess Temperatur ebenfalls verbessert werden [118]. Durch die homogenere Verteilung des Ionomers aufgrund der Wärmeeinwirkung ist weiterhin eine Erhöhung des Schichtzusammenhalts (Kohäsion) innerhalb der Elektroden möglich, das hat eine positive Auswirkung auf den Transfer und die mechanische Stabilität der Zelle [118, 201].

### Haftzugfestigkeit

Der thermomechanische Decal-Transferprozess basiert auf der wärme- und druckinduzierten Adhäsion der Elektroden auf der PEM. Die Haftkraft der Anode und Kathode auf der Membran sollte für einen vollständigen Übertrag größer sein als die Haftung auf dem Beschichtungssubstrat. Zusätzlich ist ein guter Schichtzusammenhalt in der Elektrode wichtig, um einen Kohäsionsbruch während des Transfers zu vermeiden [114, 202]. Durch die Variation der Prozessparameter wurden die Adhäsionskraft zwischen Elektrode und Membran sowie die Kohäsion innerhalb einer Elektrode beeinflusst. Daraus kann eine Verbesserung der mechanischen Stabilität der MEA sowie eine Optimierung der Elektroden-Membran-Grenzfläche und somit eine höhere Zellspannung entstehen [120, 201].

Die Haftzugfestigkeit der Anode liegt meist oberhalb des Messwerts der Kathode. Durch die deutlich geringere Schichtdicke der Anode (ca. 1 µm) im Vergleich zur Kathode (ca. 7 µm) gelangt die Temperatur der Kalandrierwalzen leichter durch die Schicht bis zur Elektroden-Membran-Grenzfläche, wodurch eine bessere Kontaktfläche entstehen kann. Zudem verringert die dünne Anodenschicht Kohäsionsbrüche. Ausgehend von den Standardeinstellungen für den Transfer zeigt eine Änderung des Drucks keine Auswirkung auf die Haftkraft der Kathode auf der Membran. Die Anode wird ebenfalls durch einen höheren Transferdruck nicht beeinflusst. Ein niedrigerer Druck reduziert die Haftzugfestigkeit der Anode auf der PEM jedoch geringfügig. Für die Kathode wäre aufgrund der dickeren Elektrodenschicht eine niedrigere Adhäsion erwartet worden. Die unterschiedlichen Auswirkungen des Drucks auf die Elektroden entstehen durch die Rezeptur- und Rohstoffunterschiede von Anode und Kathode.

Über die Transfargeschwindigkeit ist eine Regulierung der Intensität des Wärmeeintrags während des Heißpressprozesses möglich. Eine Reduzierung der Geschwindigkeit erhöht die Haftung der Kathode auf der PEM um 18 %. Eine größere Wärmeeinwirkung verbessert die Adhäsions- sowie die Kohäsionseigenschaften der Kathode [118, 120]. Der Messwert der Anode wird nicht durch die Geschwindigkeitsreduzierung beeinflusst. Durch die Änderung der Parameter wird nicht primär die Grenzfläche zwischen den Elektroden und der Membran verbessert, wodurch auch auf der Anodenseite die Haft-

kraft positiv beeinflusst werden sollte, sondern vor allem die Kohäsion in der Kathode erhöht. Aufgrund der geringen Schichtdicke der Anode genügt weniger Wärmeenergie, um den Schichtzusammenhalt zu verbessern. Kohäsionsbrüche treten seltener auf. Eine Erhöhung der Geschwindigkeit hat bei beiden Elektroden eine negative Auswirkung auf die Haftung, da der Temperatureinfluss auf das Ionomer verringert wird und u. a. zu einer schlechteren Grenzfläche von Elektroden und Membran führt [118].

Den größten Einfluss auf die Haftzugfestigkeit hat die Transfertemperatur. Diese bestimmt den Grad der Verschlaufung der Polymerketten in der Membran und der Elektrode zur Ausbildung einer Grenzflächenstruktur. Das Ionomernetzwerk innerhalb der Mikrostruktur kann ebenfalls durch die Wärmeeinwirkung angepasst werden und die mechanische Stabilität der Elektrode beeinflussen [118]. Die Herstellung der CCM bei einer niedrigeren Temperatur im Vergleich zum Referenzprozess senkt die Haftzugfestigkeit der Kathode um 56 % und der Anode um 32 %. Neben der reduzierten Grenzflächenhaftung verringert sich auch die Kohäsion. Aufgrund der größeren Schichtdicke ist die Kathode stärker von der geringeren Transfertemperatur betroffen als die Anode. Eine Temperaturanpassung auf 160 °C verbessert die Haftkraft der Anode im Vergleich zu den Standardtransferparametern um 6 %. Auf der Kathodenseite wird die Haftzugfestigkeit durch die höhere Temperatur um 34 % gesteigert. Eine weitere Temperaturerhöhung bewirkte nur eine geringfügige Steigerung des Messwerts sowohl an der Anode als auch an der Kathode. Die Steigerung der Temperatur war nur in Verbindung mit einer beschleunigten Transfergeschwindigkeit umsetzbar, wodurch die Wärmeeinwirkung wieder etwas reduziert wurde. Die bessere Adhäsion und Kohäsion ist auf die Optimierung des Ionomernetzwerks durch eine stärkere Verschlaufung der Polymerketten zurückzuführen [118, 120].

Die Messergebnisse aller getesteten CCMs zeigen einen Zusammenhang zwischen der Zellspannung und der Haftzugfestigkeit. Beides basiert überwiegend auf einer besseren Vernetzung des Ionomers an der Elektroden-Membran Grenzfläche [118, 120]. Vor allem die Kathode wird durch die Parameter in gleicher Weise beeinflusst wie die Spannung bei hohen Stromdichtewerten. Demnach deutet eine größere Haftzugfestigkeit der Kathode auf der Membran auf eine höhere Zellspannung hin.

### Lebensdauercharakterisierung

Die Proben für die Messung des Alterungsverhaltens wurden entsprechend ihrer Haftzugfestigkeitswerte gewählt. Durch die Verwendung von CCMs mit niedriger, mittlerer und hoher Haftkraft wurde untersucht, ob zwischen der Adhäsion und der Lebensdauer ein vergleichbarer Zusammenhang besteht wie bei der Adhäsion und der Zellspannung. Die Unterschiede in den Haftungseigenschaften der gewählten Proben sind auf eine Erhöhung des Wärmeeintrags während des Heißpressprozesses zurückzuführen. Für den Vergleich mit dem Stand der Technik wurde zusätzlich die Referenzprobe getestet.

Bei NOC- und HOT-Bedingungen wurden vor der Alterung für die CCM mit der niedrigen Adhäsion geringere Spannungswerte bei mittleren und hohen Stromdichtewerten gemessen. Die Polarisationskurven der weiteren Proben unterscheiden sich bei den normalen bzw. heißen und trockenen Prüfeinstellungen nicht. Die geringere Haftzugfestigkeit der Elektroden auf der Membran beruht auf einer niedrigen Transfertemperatur und einer unzureichenden Ausbildung der Grenzfläche. Die verminderte Verschlaufung der Polymerketten zwischen den Elektroden und der PEM reduziert den Protonentransport von der Anode über die Membran zur Kathode und verringert die Zellspannung im ohmschen Bereich [118, 120].

Bei den Prüfstandeinstellungen für WUP wurden aufgrund des angepassten Messprotokolls im Gegensatz zur Leistungscharakterisierung bereits bei kleinen Stromdichten unterschiedliche BOL-Spannungswerte gemessen. Erneut sind die Werte der CCM mit geringer Haftkraft die niedrigsten. Mit steigender Haftzugfestigkeit nimmt die Spannung zu. Die Variation der Transferparameter hatte keine messbaren Auswirkungen auf die ECSA oder die Aktivierungspolarisation. Bei niedrigen Stromdichtewerten tritt ebenfalls ein ohmscher Widerstand auf, der durch den Elektrolyten, die Elektroden oder die Stromkollektoren hervorgerufen wird [8]. Der nach dem Kinetikbereich eintretende Spannungsabfall entsteht bei den getesteten Proben überwiegend durch den Protonentransportwiderstand im Elektrolyten. Eine größere Wärmeeinwirkung während der CCM-Herstellung verbessert die Protonenleitfähigkeit [120], weshalb für die CCM mit der größten Haftzugfestigkeit die höchste Zellspannung gemessen wurde. Geringe Betriebstemperaturen und stärker befeuchtete Reaktionsgase führen zur Kondensation von Wasser in der Zelle [123]. Die hohe Hydratisierung des Ionomers verbessert die Protonenleitfähigkeit und verstärkt die Unterschiede in der Grenzflächenstruktur und der Ionomerverteilung zwischen den Proben. Gleichzeitig verringert die Quellung des Ionomers das für den Gastransport verfügbare Porenvolumen [31]. Bei zunehmenden Stromdichtewerten kommen aufgrund des Diffusionswiderstands Konzentrationsverluste der Reaktanten an der Elektrodenoberfläche hinzu [31]. Eine höhere Transfertemperatur kann dabei den Stofftransport verbessern [117]. Das Ionomer erreicht unter einer stärkeren Wärmeeinwirkung zusätzliche Poren, kann sich innerhalb der Elektrodenstruktur homogener verteilen und somit zu einer Erhöhung der Porosität beitragen [118, 201]. Daher zeigen die Proben bei einem größeren Wärmeeintrag während der CCM-Herstellung bessere Spannungswerte für den ohmschen Bereich und den Massentransportbereich. Nach 20.000 Potenzialzyklen wurde bei allen Zellen, unabhängig von den Betriebsbedingungen, der gleiche geringe Verlust im Kinetikbereich gemessen. Die Reduzierung der elektrochemisch aktiven Oberfläche wird demnach nicht durch die Transferparameter beeinflusst. Eine durch zyklische Potenzialwechsel induzierte Abnahme der Zellspannung bei geringen Stromdichtewerten kann durch den Abbau von Platin, Ionomer oder Kohlenstoff verursacht werden, da bereits die Degradation von einer der Komponenten die Anzahl der 3-Phasen-Grenzen verringert [31]. Im weiteren Kurvenverlauf führt die Alterung der CCMs, je nach Messbedingungen, zu unterschiedlichen Degradationsraten. Die Zellspannung wird bei NOC-Betriebseinstellungen nur gering und für alle Proben um den gleichen Prozentsatz reduziert. Es sind keine Unterschiede aufgrund verschiedener Transferparameter und Haftzugfestigkeitswerte erkennbar.

Auch bei HOT-Einstellungen ist die Alterung der Zellen untereinander vergleichbar, jedoch stärker als bei NOC-Bedingungen. Der größere Spannungsverlust nach dem AST weist u. a. auf eine Degradation des Ionomers hin. Die geringe Befeuchtung in der Zelle erschwert die Protonenleitfähigkeit und reduziert allgemein die Spannung im Vergleich zu den NOC-Polarisationskurven [123]. Eine Alterung des Ionomers kann durch die fehlende Hydratisierung des Polymers bei HOT-Messbedingungen demnach einen stärkeren Spannungsverlust generieren als bei normalen Betriebseinstellungen. Im Gegensatz zu den Messkurven bei normalen bzw. trockenen und heißen Bedingungen wurden in den EOT-Polarisationskurven bei WUP-Einstellungen verschiedene Alterungsraten in Abhängigkeit der Transferparameter gemessen. Die Unterschiede in der Haftkraft der ausgewählten Proben sind auf das Ionomernetzwerk zurückzuführen, das während der CCM-Herstellung in der Elektrode und an der Grenzfläche zur Membran ausgebildet wurde. Eine gleichmäßige Ionomerverteilung in der Schicht und verbesserte Verschlaufung der Polymerketten zwischen PEM und Elektroden aufgrund einer hohen

Wärmeeinwirkung während des thermomechanischen Heißpressprozesses erhöht die Zellspannung. Die Arbeit von Andersen et al. (2015) zeigt, dass die Transferbedingungen sowohl die Zelleistung als auch die Lebensdauer der Zelle beeinflussen. Durch eine geeignete Auswahl der Prozessparameter Temperatur, Druck und Zeit kann die Ionomerphase optimiert werden. Das Polymer kann dabei als physikalische Barriere wirken und die Ablösung bzw. Migration des Platinkatalysators verringern, sowie den Kohlenstoff vor oxidativen Abbaureaktionen schützen [118]. Eine Beeinflussung der Platindegradation durch die Transferparameter wurde nicht gemessen, da der Spannungsverlust im Kinetikbereich für alle Transferparameterkombinationen gleich ist. Die Polarisationskurven nach dem AST ergeben bei hohen Stromdichtewerten für die CCM mit einer mittleren Adhäsion die geringste Degradation (1 %) und für die Probe mit einer niedrigen Haftkraft eine Reduzierung der Spannung um 3 %. Die CCM mit einer hohen Haftzugfestigkeit weist einen Spannungsverlust von 6 % auf und altert somit stärker im Vergleich zu den weiteren Proben.

Aufgrund der großen BOL-Spannung erreicht die CCM mit der hohen Haftkraft trotz der größeren Alterung weiterhin den höchsten EOT-Spannungswert. Die Referenzzelle altert von allen getesteten Proben am stärksten und hat einen Spannungsverlust von 8 % nach dem AST. Die stärkere Wärmeeinwirkung während der CCM-Herstellung hat demnach eine positive Auswirkung auf die Haftzugfestigkeit und die Zellspannung. Jedoch führt die höhere Transfertemperatur im Vergleich zu den weiteren Proben zu einer größeren Alterung. Eine verbesserte Ionomerstruktur innerhalb der CCM durch eine höhere Temperatur ist hierbei nicht förderlich für das Alterungsverhalten. Bei einer Zunahme der Ionomerbedeckung innerhalb der Elektrode durch einen steigenden Wärmeeinfluss wird die Polymerschichtdicke auf dem Platin-Kohlenstoffmaterial reduziert und die potenziell schützende Eigenschaft als physikalische Barriere vor Degradationseffekten verringert. Die dünnere Elektrolytbedeckung oder stärkere Wärmeeinwirkung können auch einen Ionomerabbau begünstigt haben.

Die Ergebnisse legen nahe, dass die Kombination der Transferparameter mit einem erhöhten Druck, einer geringeren Geschwindigkeit und niedrigeren Temperatur im Vergleich zur Referenzzelle eine positive Auswirkung auf die Alterung hat. Ein optimaler Transferdruck kann die ECSA steigern, den Kontakt zwischen Elektroden und Membran verbessern und die Zellspannung erhöhen [116, 118]. Durch einen größeren Druck kann zusätzlich das Wachstum der Platinpartikel während eines AST verringert werden [118]. Eine zu große Krafteinwirkung lässt jedoch die Poren in den Elektroden kollabieren, beeinträchtigt die Gasdiffusion innerhalb der Zelle und führt zu geringeren Spannungswerten [116]. Die Variation des Drucks ohne Anpassung weiterer Transferparameter hatte keinen messbaren Einfluss auf die BOL-Spannung und die Haftzugfestigkeit der Kathode auf der PEM. Zusammen mit einer verringerten Transfargeschwindigkeit und Temperatur ergibt sich jedoch die optimale CCM Struktur für eine minimale Zellalterung. Der Zusammenhang zwischen der Adhäsion und der Zellspannung in Abhängigkeit von der Wärmeeinwirkung während des Heißpressprozesses ist somit nicht auf die Zyklenstabilität der Zellen übertragbar. Dennoch kann durch eine Anpassung der Transferparameter nicht nur die primäre Zellspannung erhöht werden, sondern auch die Lebensdauer verbessert werden.

### **Zusammenfassung**

Mit den drei unterschiedlichen Versuchspunkten konnte die Auswirkung der Transferparameter auf die Haftzugfestigkeit, die Zellspannung und die Lebensdauer der CCM bewertet sowie eine Verbesserung gegenüber dem Stand der Technik ermöglicht werden.

Diese konnten ohne Anpassung der Ausgangsprodukte, nur über eine Prozessänderung sichergestellt werden. Bei den mechanischen Eigenschaften der CCM wurden durch die Variation der Anlagenparameter signifikante Abweichungen im Vergleich zur Standardproduktion ermittelt. Die Adhäsion zwischen den Elektroden und der Membran sowie die kohäsiven Eigenschaften der Elektroden variieren um bis zu 50 %. Die Ergebnisse der Haftzugfestigkeits- und Spannungsmessungen zeigen den größten Einfluss durch die Temperatur während des Heißpressprozesses. Die Unterschiede zwischen den insgesamt 20 verschiedenen Parameterkombinationen entstehen in den BOL-Polarisationskurven bereits im ohmschen Bereich und werden bei hohen Stromdichten größer. Eine stärkere Wärmeeinwirkung verbessert die Kontaktfläche zwischen den Elektroden und der Membran, wodurch die Adhäsion zunimmt und der Protonentransport erhöht wird. Die Transfertemperatur kann zusätzlich die Porenstruktur verbessern und den Diffusionswiderstand verringern [117, 118, 120, 201]. Durch die Erhöhung der Transfertemperatur auf 160 °C bei gleichbleibendem Druck und Geschwindigkeit wurde die Zellspannung um 15 % gegenüber dem Stand der Technik verbessert. Das Alterungsverhalten wird jedoch nicht in gleicher Weise wie die Spannung durch die Transferparameter beeinflusst. Die Degradation war bei der Referenzprobe am größten, gefolgt von der CCM mit der höchsten BOL-Spannung aufgrund der höheren Transfertemperatur. Die geringste Degradation von 1 % wurde für die CCM mit einer niedrigeren Transfertemperatur, einer geringeren Geschwindigkeit und einem größeren Transferdruck im Vergleich zur Referenzprobe gemessen. Die Ergebnisse der Degradationsversuche verdeutlichen, dass aufgrund unterschiedlicher Alterungsraten neben der BOL-Spannung auch die Zyklenstabilität relevant ist und sowohl die Zellspannung als auch die Lebensdauer über die Optimierung der Transferparameter verbessert werden können.

#### 6.4 Vergleich der Auswirkung verschiedener Prozessparameter auf die Leistungsfähigkeit und Lebensdauer der Brennstoffzelle

Anhand der Prozessvariation während der Herstellung der Katalysatordispersion, der Kathode und der Membran-Elektrodeneinheit (vgl. Abb. 3.1) wurde die Auswirkung der Fertigung auf die mikrostrukturellen und elektrochemischen Eigenschaften der Zwischenprodukte sowie der fertigen CCM untersucht. Jede der drei Versuchsreihen hat eine deutliche Abhängigkeit der Eigenschaften von den Prozessparametern ergeben und ein Potenzial zur Verbesserung der Leistungsfähigkeit und Lebensdauer der Zelle aufgezeigt. Um die Ergebnisse der einzelnen Versuchsreihen zu vergleichen, wurde jeweils eine CCM ausgewählt, die im differentiellen Protokoll zur Stackvorhersage die größte Zellspannung bzw. Lebensdauer erreicht hat. Aus der Studie zur Variation der Perlenmenge wurde die CCM mit einem P/T-Verhältnis von 0,75 gewählt, von der Schichtdickenvariation die Probe mit  $350 \mu\text{g cm}^{-2}$  Platin auf der Kathode und von der Transferreihe wurde die bei den Parametern (70/2,5/170) transferierte CCM mit einer hohen Haftzugfestigkeit berücksichtigt. Diese stellen die *Best-of-Best*-Varianten dar.

Der Vergleich der Arbeitspakete zeigt je nach Betriebsbedingungen unterschiedliche positive sowie negative Einflüsse. Die höchste Zellspannung vor dem AST bei NOC und HOT wurde für die CCM mit der höheren Schichtdicke und somit größeren Platinbeladung gemessen, jedoch sind die Unterschiede nur sehr gering. Bei gemäßigten und trockenen Bedingungen spielt der Diffusionswiderstand innerhalb der Kathodenschicht eine untergeordnete Rolle, weshalb die größere Anzahl katalytisch aktiver 3-Phasen-Grenzen in der Beladungs-Probe den Aktivierungsverlust der Sauerstoffreduktionsreaktion

gegenüber den weiteren drei Proben senkt und zu höheren Spannungswerten führt [192]. Der Unterschied zwischen den Versuchsreihen und der Referenzprobe wird bei WUP-Einstellungen größer. Bei den nass-kalten Betriebsbedingungen wirkt sich die größere Platinbeladung durch eine höhere Schichtdicke nachteilig auf die Zellspannung aus [8]. Der Spannungswert liegt auf demselben niedrigen Niveau wie die Referenzprobe. Die höhere Transfertemperatur sowie eine direkte Anpassung der Porosität über die Perlenmenge verbessern hingegen die Mikrostruktur der Kathodenschicht und verringern den Diffusionswiderstand [118, 189, 201]. Zusätzlich wird die Protonenleitfähigkeit durch die größere Wärmeeinwirkung während des Transferprozesses mit einer höheren Temperatur verbessert [120], weshalb die Transfer-Probe von den vier Proben den höchsten BOL-Spannungswert erzeugt. Der Spannungsunterschied zwischen WUP und NOC bzw. HOT ist für die Transfer- und P/T-Probe deutlich geringer als bei der Beladungs-CCM und Referenzprobe.

Das Degradationsverhalten unterscheidet sich ebenfalls bei allen vier Proben, die Alterung der Referenzprobe ist dabei am stärksten. Die geringste Degradation wurde für die höhere Schichtdicke und Platinbeladung gemessen. Eine Variation der Schichtdicke hat keine direkt Auswirkung auf die Mikrostruktur der Kathode, weshalb es keine strukturellen Unterschiede zu der Referenzprobe gibt. Die geringe Alterung der Beladungs-Probe basiert demnach nur auf der höheren Schichtdicke und größeren Menge an Katalysatormaterial in der Kathode [193], wodurch mögliche Degradationseffekte am Kohlenstoff-Platinmaterial besser ausgeglichen werden können.

Unabhängig von den Betriebsbedingungen ist der Spannungsverlust bei der Transfer-Probe, nach der Referenzprobe, am größten. Demnach begünstigt eine höhere Transfertemperatur die Zelldegradation stärker als eine Anpassung der Perlenmenge. Die größere Wärmeeinwirkung während der CCM-Herstellung kann u. a. das Ionomer beanspruchen und Alterungserscheinungen begünstigen. Durch die Variation der Transferparameter wurde das Ionomernetzwerk in der Elektrode und an der Grenzfläche zur Membran beeinflusst. Eine höhere Transfertemperatur verbessert die Ionomerstruktur innerhalb der Zelle. Gleichzeitig wird die Polymerschichtdicke auf dem Katalysatormaterial verringert und der physikalische Schutz vor Degradationseffekten reduziert [118]. Bei einem niedrigen P/T-Verhältnis wird bei der gleichen Ionomermenge in der Kathode aufgrund der geringeren Zerkleinerung die Polymerschichtdicke um die Agglomerate erhöht, wodurch die Lebensdauer verbessert werden kann.

Die Ergebnisse zeigen, dass die CCM für unterschiedliche Zielsetzungen entsprechend den Anforderungen optimiert werden kann. Die größten Herausforderungen bei Brennstoffzellenfahrzeugen liegen im Kaltstart und der Aufwärmphase (WUP), da diese kritischen Phasen die Lebensdauer und Effizienz der Zelle stark beeinflussen. Sobald die Zelle ihre optimale Betriebstemperatur erreicht hat, sind NOC-Betriebsbedingungen vergleichsweise leicht zu kontrollieren. Heiße Bedingungen sind ebenfalls anspruchsvoll, können jedoch durch effiziente Kühlsysteme einfacher geregelt werden. Insgesamt sind daher neben dem Kaltstart v. a. die Aufwärmphase entscheidend für die zuverlässige Leistungsfähigkeit und Langlebigkeit der Brennstoffzelle in Fahrzeugen. Die Zellspannung kann am effektivsten mit einer Anpassung der Partikelgrößenverteilung zur Vergrößerung der Porosität sowie einer Erhöhung der Transfertemperatur für alle Betriebsbedingungen, insbesondere auch für WUP, optimiert werden. Für eine Verbesserung der Lebensdauer ist ebenfalls eine Reduzierung des P/T-Verhältnisses zur Vergrößerung der Agglomerate und der Porenstruktur am effektivsten.

## 7 Zusammenfassung und Ausblick

Die PEM-Brennstoffzelle stellt eine nachhaltige Alternative zu konventionellen Verbrennungsmotoren dar. Eine breite Marktakzeptanz erfordert jedoch eine kontinuierliche Optimierung der Systeme hinsichtlich Effizienz, Leistungsfähigkeit und Lebensdauer. Während materialwissenschaftliche Innovationen zeit- und kostenintensiv sind, bietet die gezielte Weiterentwicklung der Herstellungsprozesse eine schnellere und wirtschaftlichere Möglichkeit, bestehende Fertigungsabläufe zu optimieren und die Zellqualität nachhaltig zu verbessern.

In dieser Arbeit wurden erstmals umfassende Parameterstudien durchgeführt und die wechselseitigen Zusammenhänge zwischen den einzelnen Fertigungsschritten entlang der gesamten Prozesskette zur Herstellung einer CCM und den resultierenden strukturellen sowie elektrochemischen Eigenschaften der Brennstoffzelle systematisch analysiert. Während bisher meist nur einzelne Prozessschritte isoliert betrachtet wurden, erfolgte hier die Untersuchung der gesamten Fertigung. Zudem lag der Fokus nicht nur auf der Optimierung der Leistungsfähigkeit, sondern auch auf den Auswirkungen auf die Lebensdauer der Zelle. Durch die gezielte Anpassung der Fertigungsparameter wurden neue Optimierungspotenziale hinsichtlich der Zellspannung und Lebensdauer identifiziert sowie ein detailliertes Verständnis über die Zusammenhänge zwischen einzelnen Prozessparametern und den Eigenschaften der CCM erarbeitet. Diese Erkenntnisse können mit geringem zeitlichen und finanziellen Aufwand in bestehende Produktionsprozesse integriert werden und bieten eine effiziente Alternative zur ressourcenintensiven Rohstoffentwicklung zur Verbesserung der Brennstoffzellenkennwerte.

Die Parameterstudie zur Zerkleinerung des Katalysatormaterials hat die weitreichenden Wechselwirkungen zwischen der Partikelgrößenverteilung in der Katalysatordispersion und den strukturellen sowie elektrochemischen Eigenschaften der Zelle aufgezeigt. Die gewonnenen Erkenntnisse zur gezielten Einstellung der Partikelgrößenverteilung haben eine kontrollierte Anpassung der Mikrostruktur ermöglicht. Durch die nachgewiesenen direkten Zusammenhänge zwischen der Elektrodenstruktur und den elektrochemischen Eigenschaften der Zelle sind somit nun erstmalig auch die Zellspannung sowie die Lebensdauer über die Zerkleinerung des Katalysatormaterials gezielt steuerbar.

Mit Hilfe der systematischen Untersuchung der Wechselwirkungen zwischen der Kathodenschichtdicke, der Platinbeladung, der Zellspannung und der Degradation wurde die Interaktion dieser Parameter erarbeitet. Dabei wurden die gegenläufigen Effekte zwischen Schichtdicke, Spannung und Langzeitstabilität analysiert und ein fundiertes Verständnis für die optimalen Parameter zur Maximierung von Leistungsfähigkeit und Lebensdauer aufgebaut.

Der thermomechanische Transferprozess wurde mittels statistischer Versuchsplanung umfassend untersucht, wobei die Wechselwirkungen zwischen den Prozessparametern und den mechanischen sowie elektrochemischen Eigenschaften der CCM analysiert wurden. Dabei konnte ein direkter Zusammenhang zwischen der Temperatureinwirkung, der Haftzugfestigkeit und der Zellspannung festgestellt werden. Diese Erkenntnis ermöglicht es, die Adhäsion als Indikator zur Einschätzung der Zellspannung neu einzuführen und

zukünftig als effizientes Kriterium zur Vorauswahl für elektrochemische Messungen zu nutzen.

Basierend auf den Ergebnissen wurde das Verbesserungspotenzial für eine interne Referenzzelle durch kontrollierte Anpassungen der Prozessschritte aufgezeigt. Die gewonnen Erkenntnisse ermöglichen eine Steigerung der Leistungsfähigkeit und Lebensdauer ohne aufwendige Rohstoffanpassungen und können direkt in der Serienproduktion von Brennstoffzellen umgesetzt werden. Weiterhin kann daraus abgeleitet werden, dass bei einer Änderung der Rohstoffauswahl oder -menge jeder Fertigungsschritt neu zu bewerten und individuell aufeinander abzustimmen ist, um das Maximum der Zellspannung und der Zyklenstabilität für jede Brennstoffzelle zu erreichen.

### Zusammenfassung der drei Versuchsreihen

In Abbildung 7.1 ist eine Zusammenfassung der Auswirkungen der Versuchsreihen auf die Zellspannung und Lebensdauer der Brennstoffzelle sowie der Vergleich zur Referenzzelle dargestellt. Die Übersicht verdeutlicht, welche Parameter den größten Einfluss auf die Zelle haben. Die Variation der Perlenmenge während der Herstellung der Katalysatordispersion (Abb. 7.1a) zeigt eine deutliche Verbesserung der elektrochemischen Eigenschaften bei einer Reduzierung der Perlenmenge auf ein P/T-Verhältnis von unter 1,0. Eine Anpassung der Beschichtungsdicke der Kathodenschicht (Abb. 7.1b) beeinflusst direkt die Platinbeladung auf der Kathode. Bei einer geringen Erhöhung der Schichtdicke gegenüber der Referenzkathode werden höhere Spannungswerte und eine bessere Zyklenstabilität aufgrund einer größeren Platinbeladung gemessen. Während des Transferprozesses zur CCM-Herstellung (Abb. 7.1c) zeigt die Wärmeeinwirkung über eine Erhöhung der Temperatur die größte positive Auswirkung auf die Zellspannung. Mit Hilfe einer Verringerung der Transfergeschwindigkeit kann die Lebensdauer der Zelle deutlich gegenüber der Lebensdauer der Referenzzelle verbessert werden.

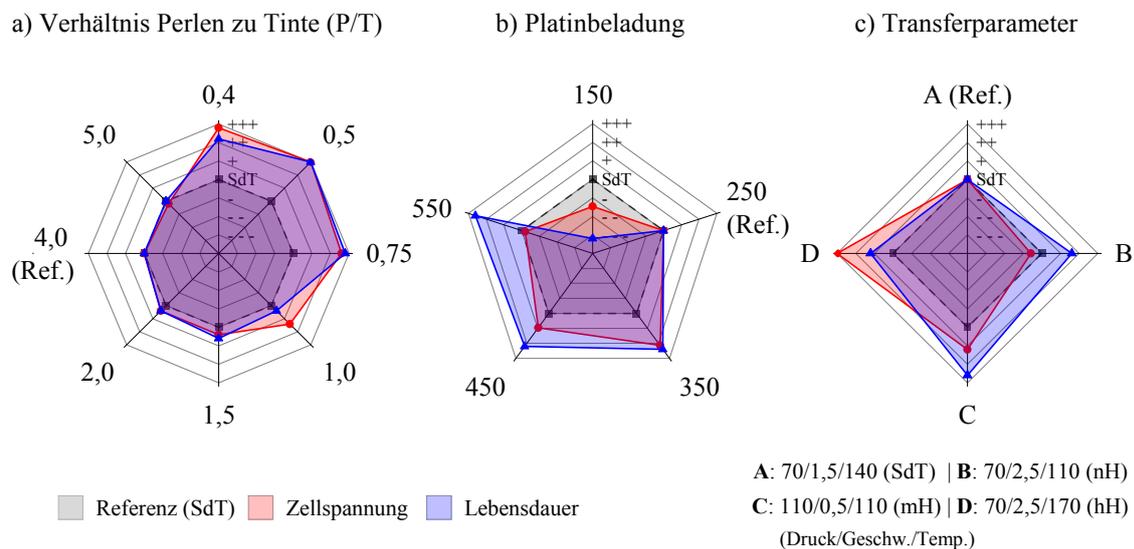


Abb. 7.1: Zusammenfassung der Erkenntnisse aus den Versuchsreihen bezogen auf die Zellspannung und Lebensdauer: Variation a) des P/T-Verhältnisses bei der Herstellung der Katalysatordispersion, b) der Beschichtungsdicke und somit der Platinbeladung bei der Elektrodenfertigung, c) der Transferparameter bei der CCM-Herstellung (Einfluss auf die Grenzflächenhaftung: niedrige (nH), mittlere (mH), hohe Haftkraft (hH)).

## Best-of-Best-Bewertung

Der Vergleich der drei Versuchsreihen verdeutlicht, dass die gezielte Anpassung der Katalysatorzerkleinerung, insbesondere durch eine signifikante Reduktion der Perlenmenge, das größte Potenzial zur Verbesserung sowohl der Zellspannung als auch der Lebensdauer bietet.

Die detaillierte Parameterstudie für jeden Fertigungsschritt entlang der gesamten Prozesskette der CCM-Herstellung ermöglicht einen direkten qualitativen und quantitativen Vergleich der Erkenntnisse. Zur Einordnung der einzelnen Ergebnisse aus den Prozessvariationen nach ihrer Relevanz für die Brennstoffzelle wurde aus jeder der drei Versuchsreihen der Versuchspunkt mit der höchsten Zellspannung vor dem Alterungszyklus ausgewählt und die Auswirkung auf die Zellspannung sowie die Lebensdauer der CCM miteinander verglichen. Abbildung 7.2 zeigt diese *Best-of-Best*-Bewertung der verschiedenen Parameterkombinationen entlang der Prozesskette zur Herstellung einer CCM für die Zellspannung und die Lebensdauer.

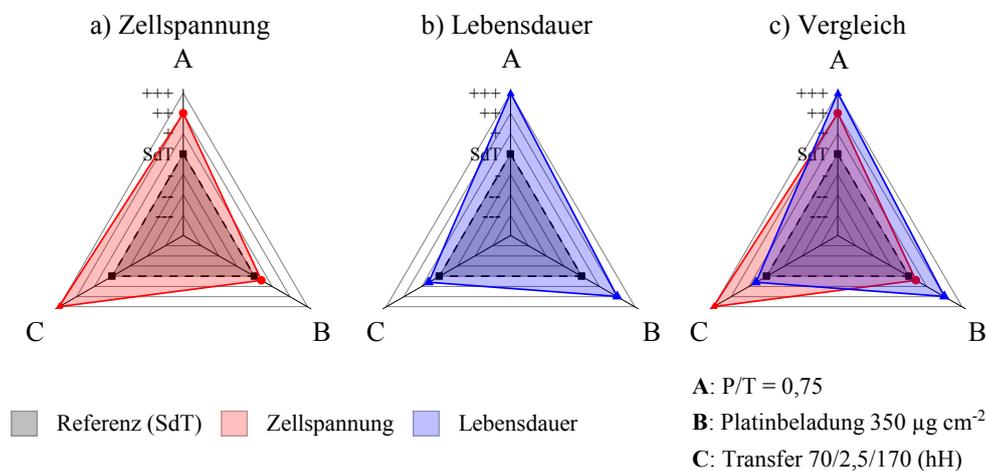


Abb. 7.2: *Best-of-Best*-Bewertung der Prozessparameter basierend auf drei Versuchsreihen zur Optimierung der Leistungsfähigkeit und Lebensdauer der PEM-Brennstoffzelle: a) Zellspannung, b) Lebensdauer, c) Vergleich von Spannung und Lebensdauer.

Eine höhere Transfertemperatur von 170 °C führt zu einer deutlichen Verbesserung der Zellspannung gegenüber dem Stand der Technik (Abb. 7.2a). Etwas geringer ist der positive Effekt der Reduzierung des P/T-Verhältnisses auf 0,75.

Das Alterungsverhalten (Abb. 7.2b) wird kaum durch eine Erhöhung der Transfertemperatur verbessert. Die Alterung kann jedoch durch eine größere Platinbeladung von 350 µg cm<sup>-2</sup> auf der Kathode aufgrund einer höheren Schichtdicke verringert werden. Die größte Steigerung der Lebensdauer wird durch die reduzierte Perlenmenge während der Herstellung der Katalysatordispersion erreicht.

In der Kombination beider Eigenschaften (Abb. 7.2c) wird ersichtlich, dass die größere Platinbeladung zwar die Lebensdauer positiv beeinflusst, jedoch kaum die initiale Zellspannung verbessert. Im Gegensatz dazu steigert eine höhere Transfertemperatur deutlich die Spannung, hat aber kaum positive Auswirkungen auf die Lebensdauer. Zusammengefasst entstehen die größten Verbesserungen in der Leistungsfähigkeit und der Lebensdauer gegenüber der Referenzprobe durch die Reduzierung des P/T-Verhältnisses

auf 0,75. Aufgrund derselben Ausgangsbasis der Versuchsreihen ist ein quantitativer Vergleich der Ergebnisse möglich und erlaubt eine Einschätzung zur Priorisierung von Parameterstudien an Fertigungsschritten zur Weiterentwicklung bestehender und neuer PEM-Brennstoffzellen.

### Variation des Energieeintrags während des Zerkleinerungsprozesses

Die Erkenntnisse aus der Variation der eingesetzten Perlenmenge zeigen eine deutliche Verbesserung der Leistungs- und Lebensdauerwerte durch den Einsatz eines P/T-Verhältnisses von unter 1,0. Ausgehend von der Referenzzelle kann die Zellspannung somit um maximal 32 % erhöht und die Degradationsrate auf bis zu 1 % reduziert werden.

Abbildung 7.3 fasst die Auswirkung der Perlenmenge auf die einzelnen Halbzelle und die fertige CCM zusammen. Die Zusammensetzung der Partikelgrößen beeinflusst die Schichteigenschaften, wie die Haftzugfestigkeit der Elektrode auf dem Beschichtungssubstrat, die elektrische Leitfähigkeit, die Oberflächenbeschaffenheit sowie die Mikrostruktur der Kathodenschicht, und kann entsprechend den Anforderungen eingestellt werden. Durch eine geringere Zerkleinerung der Katalysatorpartikel aufgrund weniger Perlen weist die Mikrostruktur größere Poren auf. Der Gasdiffusionswiderstand innerhalb der Kathodenschicht wird somit deutlich verringert und die Zellspannung, insbesondere bei kalten Betriebsbedingungen mit einem hohen Wasseranteil in der Zelle, erhöht. Ein hohes P/T-Verhältnis führt zu einem größeren Anteil an kleinen Partikeln in der Dispersion und einer geringen Porosität in der Elektroden-schicht. Dies wirkt sich auf den Massentransport aus und führt zu einer Reduzierung der Zellspannung.

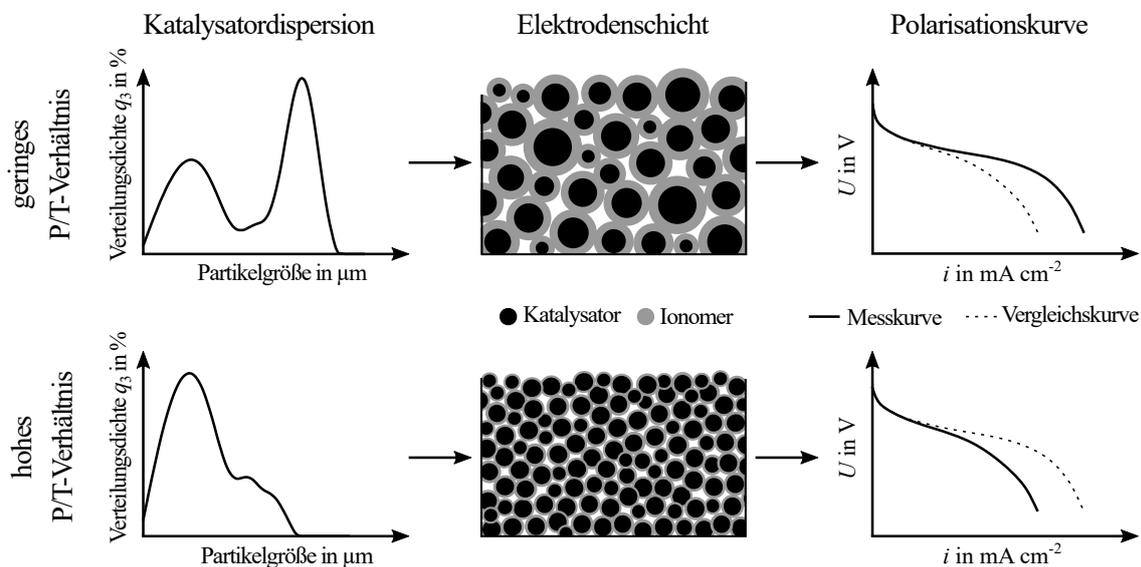


Abb. 7.3: Zusammenfassung des Einflusses der Perlenmenge auf die Partikelgrößenverteilung der Katalysatordispersion, die Kathodenschicht sowie die Polarisationskurve bei nass-kalten Messbedingungen.

### Variation der Beschichtungsdicke

Die Parameterstudie zur Beschichtungsdicke zeigt, dass eine moderate Erhöhung der Platinbeladung gegenüber der Referenzkathode die Leistungsfähigkeit je nach Betriebs-

bedingungen um maximal 8% verbessern und die Degradation auf bis zu 3% reduzieren kann. Eine übermäßige Schichtdicke führt jedoch zu Einschränkungen im Massentransport und verringert die Zellspannung bei hohen Stromdichtewerten.

In Abbildung 7.4 sind die Zusammenhänge zwischen der Beschichtungsdicke und der Zellspannung dargestellt. Die Untersuchungen haben eine Abhängigkeit der gemessenen Größen sowohl von der Platinmenge als auch der Kathodenschichtdicke mit teils überlagernden Effekten ergeben. Bei einer geringen Schichtdicke  $d$  der Kathode erzeugt die Zelle aufgrund der niedrigeren ECSA geringere Spannungswerte bei normalen und heißen Messeinstellungen. Die kürzeren Diffusionswege erleichtern den Massentransport und verbessern hingegen die Zellspannung bei nass-kalten Bedingungen. Die Erhöhung der Schichtdicke führt zu einer größeren Platinbeladung, vergrößert die elektrochemisch aktive Oberfläche der Kathode und verbessert die elektrische Leitfähigkeit der Elektrode. Dies steigert die katalytische Aktivität und erhöht die Zellspannung über den gesamten Stromdichtebereich. Eine dickere Kathodenschicht verringert jedoch die Zellspannung bei kalten und feuchten Messeinstellungen aufgrund der erschwerten Gasdiffusion durch teilweise mit kondensiertem Wasser blockierte Poren.

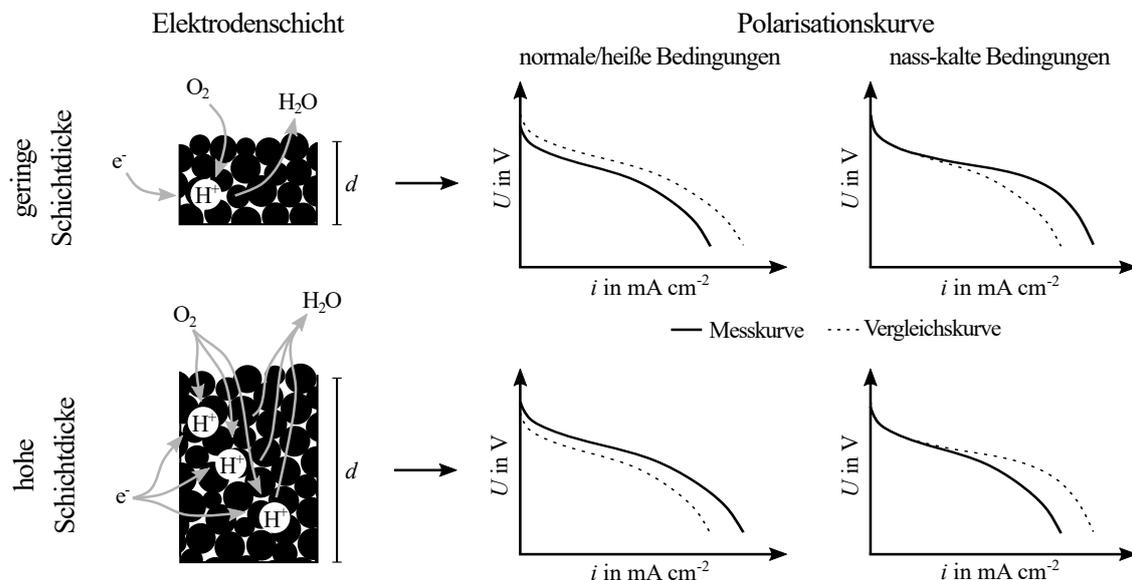


Abb. 7.4: Zusammenfassung des Einflusses der Beschichtungsdicke auf die Kathodenschicht sowie die Polarisationskurve bei normalen bzw. heißen und nass-kalten Messbedingungen.

### Variation der Transferparameter

Die Variation der Transferparameter zeigt eine signifikante Verbesserung der Zellspannungswerte durch eine Erhöhung des Wärmeeintrags während des Heißpressprozesses um bis zu 16% gegenüber der Referenzzelle. Die Alterungsversuche ergaben einen negativen Einfluss auf die Lebensdauer der Zelle durch zu hohe Temperaturen während des Transferprozesses, da diese zu einer beschleunigten Degradation der Materialien führten. Durch eine angepasste Parametereinstellung kann die Degradation jedoch auf 1% gesenkt werden.

Abbildung 7.5 fasst die Zusammenhänge zwischen der Temperatureinwirkung und der mechanischen sowie elektrochemischen Auswirkung zusammen. Besonders bei kalten und

feuchten Messbedingungen zeigen die Polarisationskurven eine Abhängigkeit von den Transfereinstellungen. Die Zellspannungswerte können durch eine Erhöhung des Wärmeintrags während des Heißpressprozesses deutlich gesteigert werden. Den größten Effekt hat eine im Vergleich zum Referenzprozess höhere Transfertemperatur, jedoch kann bereits mit einer Reduzierung der Geschwindigkeit ohne weitere Parameteranpassung die Temperatureinwirkung verstärkt und eine signifikante Verbesserung der Spannungswerte erzielt werden. Durch den größeren Wärmeeintrag wird die Kontaktfläche von Elektrode und Membran beeinflusst und die Haftkraft erhöht, was zu einer besseren strukturellen Integrität sowie einer größeren Effizienz des Protonentransports führt und dadurch die Zellspannung erhöht. Zusätzlich kann unter einer stärkeren Temperatureinwirkung die Ionomerverteilung innerhalb der Elektrodenschicht verändert und somit das Porennetzwerk verbessert werden. Dies wirkt sich auf den Diffusionswiderstand aus und erleichtert den Massentransport innerhalb der Kathode. Eine Reduzierung der Transfertemperatur im Vergleich zum Referenzprozess verringert die Adhäsion der Elektroden auf der Membran und die Spannungswerte.

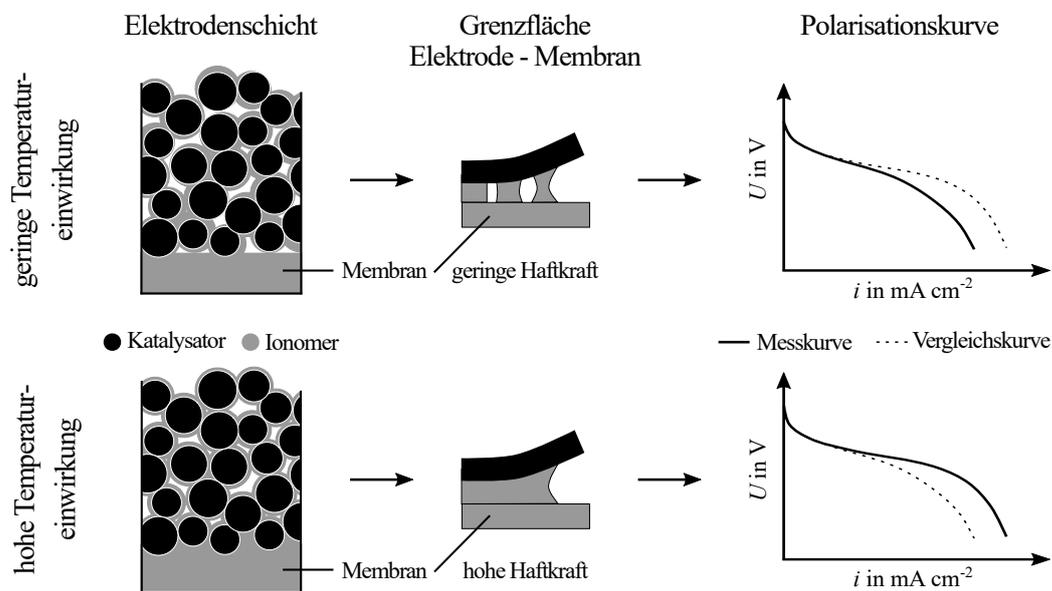


Abb. 7.5: Zusammenfassung des Einflusses der Transferparameter auf die Elektrodenschicht und die Grenzfläche Elektrode-Membran sowie auf die Polarisationskurve bei nass-kalten Messbedingungen.

## Ausblick

Auf Grundlage der gewonnenen Erkenntnisse sollten weitere Untersuchungen über die elektrochemischen Eigenschaften der Zellen erfolgen. In den Versuchsreihen haben Proben mit einer hohen BOL-Spannung teilweise auch große Degradationsraten gezeigt. Durch eine Erhöhung der Zyklenanzahl des AST kann das weitere Alterungsverhalten der Zellen analysiert und gegebenenfalls der Fokus mehr auf eine geringere Zelldegradation als auf eine möglichst hohe Initialspannung gelegt werden.

Weiterführende Analysen der Degradationsmechanismen können das Verständnis des Einflusses der Prozessschritte auf das Alterungsverhalten der Zelle verbessern. Bereits während der elektrochemischen Messung sollte eine umfassende Charakterisierung der Prüfstandemissionen erfolgen, um Hinweise auf verschiedene Degradationseffekte zu

---

erhalten. Emissionen wie CO und CO<sub>2</sub> deuten auf eine Kohlenstoffkorrosion hin, welche das Wassermanagement beeinflussen und strukturelle Veränderungen in den Elektroden hervorrufen kann. Die Freisetzung von Platinpartikeln oder Abbauprodukten wie HF oder H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> kann auf eine Degradation von Katalysator oder Ionomer hinweisen.



## Literaturverzeichnis

- [1] Deutscher Bundestag. *Bundes-Klimaschutzgesetz: KSG*. 12.12.2019.
- [2] United Nations Framework Convention on Climate Change. *Paris Agreement*. 12.12.2015.
- [3] T. M. Letcher. „Why do we have global warming?“ In: *Managing Global Warming*. Hrsg. von T. M. Letcher. London: Academic Press, 2019, S. 3–15.
- [4] B. Schilder, A. Garling, F. Reimer, M. Hamann, R. Joos, J. Hüger, M. Pöhlmann und T. Lampke. „CFD Enhanced Thermal Spray Process for Coating of Cylinder Bores of Car Engines“. In: *Journal of Thermal Spray Technology* 29.4 (2020), S. 546–559.
- [5] K. Venkateswarlu und B. S. R. Murthey. *Alternative fuels and advanced vehicle technologies*. Delhi: PHI Learning Pvt. Ltd., 2020.
- [6] P. Aguilar und B. Groß. „Battery electric vehicles and fuel cell electric vehicles, an analysis of alternative powertrains as a mean to decarbonise the transport sector“. In: *Sustainable Energy Technologies and Assessments* 53 (2022), S. 102624.
- [7] C. Marks, E. A. Rishavy und F. A. Wyczalek. „Electrovan - a fuel cell powered vehicle“. In: *SAE Transactions* 76 (1968), S. 992–1028.
- [8] P. Kurzweil. *Brennstoffzellentechnik: Grundlagen, Komponenten, Systeme, Anwendungen: Grundlagen, Komponenten, Systeme, Anwendungen*. 2. überarb. und akt. Aufl. Wiesbaden: Springer Vieweg, 2013.
- [9] J. Töpler und J. Lehmann. *Wasserstoff und Brennstoffzelle: Technologien und Marktperspektiven*. Berlin, Heidelberg: Springer Vieweg, 2014.
- [10] U.S. Department of Energy, Office of Fossil Energy, National Energy Technology Laboratory. *Fuel cell handbook*. 7th Edition. Morgantown, West Virginia: DIANE Publishing, 2004.
- [11] W. Vielstich, A. Lamm und H. A. Gasteiger, Hrsg. *Handbook of Fuel Cells: Fundamentals, Technology, and Applications*. 1. Auflage. Bd. 3: Fuel Cell Technology and Applications. Handbook of fuel cells. Hoboken, N.J.: John Wiley & Sons, 2003.
- [12] A. Alaswad, A. Omran, J. R. Sodre, T. Wilberforce, G. Pignatelli, M. Dassisi, A. Baroutaji und A. G. Olabi. „Technical and commercial challenges of proton-exchange membrane (PEM) fuel cells“. In: *Energies* 14.1 (2020), S. 144.
- [13] M. K. Debe. „Electrocatalyst approaches and challenges for automotive fuel cells“. In: *Nature* 486.7401 (2012), S. 43–51.
- [14] C. F. Schönbein. „X. On the voltaic polarization of certain solid and fluid substances“. In: *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* 14.85 (1839), S. 43–45.

- [15] W. R. Grove. „XXIV. On voltaic series and the combination of gases by platinum“. In: *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* 14.86-87 (1839), S. 127–130.
- [16] W. R. Grove. „LXXII. On a Gaseous Voltaic Battery“. In: *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* 21.140 (1842), S. 417–420.
- [17] A. F. Holleman, E. Wiberg und N. Wiberg. *Lehrbuch der anorganischen Chemie*. 102. Aufl. Berlin: de Gruyter, 2007.
- [18] F. Barbir. *PEM fuel cells: Theory and practice*. 2nd Edition. San Diego, CA: Elsevier Science, 2013.
- [19] B. Sundén. *Hydrogen, batteries and fuel cells*. 1st Edition. San Diego, CA: Elsevier Science, 2019.
- [20] K. Strasser. „PEM Fuel Cells: State of the Art and Development Possibilities“. In: *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* 94.9 (1990), S. 1000–1005.
- [21] G. Sattler. „Fuel cells going on-board“. In: *Journal of Power Sources* 86.1-2 (2000), S. 61–67.
- [22] J. Garche, Hrsg. *Encyclopedia of electrochemical power sources*. Amsterdam: Elsevier Science, 2009.
- [23] L. van Biert, M. Godjevac, K. Visser und P. V. Aravind. „A review of fuel cell systems for maritime applications“. In: *Journal of Power Sources* 327 (2016), S. 345–364.
- [24] J. W. Youngblood, T. A. Talay und R. J. Pegg, Hrsg. *Design of Long-Endurance Unmanned Airplanes Incorporating Solar and Fuel Cell Propulsion*. Ohio: American Institute of Aeronautics and Astronautics, 1984.
- [25] K. A. Friedrich, J. Kallo, J. Schirmer und G. Schmitthals. „Fuel Cell Systems for Aircraft Application“. In: *ECS Transactions* 25.1 (2009), S. 193–202.
- [26] J. W. Pratt, L. E. Klebanoff, K. Munoz-Ramos, A. A. Akhil, D. B. Curgus und B. L. Schenkman. „Proton Exchange Membrane Fuel Cells for Electrical Power Generation On-Board Commercial Airplanes“. In: *Applied Energy* 101 (2013), S. 776–796.
- [27] H. Tschöke. *Die Elektrifizierung des Antriebsstrangs*. Wiesbaden: Springer Vieweg, 2015.
- [28] J. Zhang, Hrsg. *PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers: Fundamentals and applications*. London: Springer, 2008.
- [29] R. P. O’Hayre, F. B. Prinz, S.-W. Cha und W. G. Colella. *Fuel Cell Fundamentals*. 3rd Edition. Hoboken: Wiley, 2016.
- [30] G. Gahleitner. „Hydrogen from renewable electricity: An international review of power-to-gas pilot plants for stationary applications“. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 38.5 (2013), S. 2039–2061.
- [31] J. Larminie und A. Dicks. *Fuel Cell Systems Explained*. 2nd Edition. Chichester, West Sussex: John Wiley & Sons, 2003.

- [32] S. J. Peighambardoust, S. Rowshanzamir und M. Amjadi. „Review of the proton exchange membranes for fuel cell applications“. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 35.17 (2010), S. 9349–9384.
- [33] C. Bonten. *Kunststofftechnik: Einführung und Grundlagen*. München: Carl Hanser, 2014.
- [34] M. R. Tant, K. A. Mauritz und G. L. Wilkes. *Ionomers: Synthesis, structure, properties and applications*. Niederlande: Springer Science, 2012.
- [35] W. Grot. *Fluorinated Ionomers*. 2nd Edition. PDL handbook series. Niederlande: Elsevier Science, 2011.
- [36] Y. Mizutani, R. Yamane, T. Sata und R. Izuo. „Cation exchange membrane and method of making same“. 3,647,086. 1972.
- [37] A. J. Appleby und F. R. Foulkes. *Fuel Cell Handbook*. New York: Van Nostrand Reinhold, 1989.
- [38] A. Rolfi, C. Oldani, L. Merlo, D. Facchi und R. Ruffo. „New perfluorinated ionomer with improved oxygen permeability for application in cathode polymeric electrolyte membrane fuel cell“. In: *Journal of Power Sources* 396 (2018), S. 95–101.
- [39] M. P. Rodgers, B. P. Pearman, N. Mohajeri, L. J. Bonville und D. K. Slattey. „Effect of perfluorosulfonic acid membrane equivalent weight on degradation under accelerated stress conditions“. In: *Electrochimica Acta* 100 (2013), S. 180–187.
- [40] G. A. Eisman, Hrsg. *The physical and mechanical properties of a new perfluorosulphonic acid ionomer for use as a separator/membrane in proton exchange processes*. Bd. 13. Electrochemical Society, 1986.
- [41] S. Gottesfeld und T. A. Zawodzinski. „Polymer Electrolyte Fuel Cells“. In: *Advances in Electrochemical Science and Engineering*. Hrsg. von R. C. Alkire, H. Gerischer, D. M. Kolb und C. W. Tobias. Advances in electrochemical science and engineering. Hoboken: Wiley-VCH, 1997, S. 195–301.
- [42] X. Luo, S. Holdcroft, A. Mani, Y. Zhang und Z. Shi. „Water, proton, and oxygen transport in high iec, short side chain pfsa ionomer membranes: Consequences of a frustrated network“. In: *Physical Chemistry Chemical Physics* 13.40 (2011), S. 18055–18062.
- [43] T. Li, J. Shen, G. Chen, S. Guo und G. Xie. „Performance Comparison of Proton Exchange Membrane Fuel Cells with Nafion and Aquivion Perfluorosulfonic Acids with Different Equivalent Weights as the Electrode Binders“. In: *ACS omega* 5.28 (2020), S. 17628–17636.
- [44] L. Merlo, A. Ghielmi, L. Cirillo, M. Gebert und V. Arcella. „Membrane Electrode Assemblies Based on HYFLON<sup>®</sup> Ion for an Evolving Fuel Cell Technology“. In: *Separation Science and Technology* 42.13 (2007), S. 2891–2908.
- [45] W. Liu et al. „Bimetallic aerogels: High-performance electrocatalysts for the oxygen reduction reaction“. In: *Angewandte Chemie International Edition* 52.37 (2013), S. 9849–9852.
- [46] H. A. Gasteiger, J. E. Panels und S. G. Yan. „Dependence of PEM fuel cell performance on catalyst loading“. In: *Journal of Power Sources* 127 (2004), S. 162–171.

- [47] J. M. Song, S. Suzuki, H. Uchida und M. Watanabe. „Preparation of high catalyst utilization electrodes for polymer electrolyte fuel cells“. In: *Langmuir* 22.14 (2006), S. 6422–6428.
- [48] K.-H. Kim, K.-Y. Lee, H.-J. Kim, E. A. Cho, S.-Y. Lee, T.-H. Lim, S. P. Yoon, I. C. Hwang und J. H. Jang. „The effects of Nafion<sup>®</sup> ionomer content in PEMFC MEAs prepared by a catalyst-coated membrane (CCM) spraying method“. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 35.5 (2010), S. 2119–2126.
- [49] T. S. Andrade und T. Thiringer. „Low platinum fuel cell as enabler for the hydrogen fuel cell vehicle“. In: *Journal of Power Sources* 598 (2024), S. 234140.
- [50] S. Shahgaldi, A. Ozden, X. Li und F. Hamdullahpur. „Cathode catalyst layer design with gradients of ionomer distribution for proton exchange membrane fuel cells“. In: *Energy Conversion and Management* 171 (2018), S. 1476–1486.
- [51] S. M. J. Zaidi. „Research Trends in Polymer Electrolyte Membranes for PEMFC“. In: *Polymer Membranes for Fuel Cells*. Hrsg. von S. M. J. Zaidi und T. Matsuura. Boston, MA: Springer Science, 2009.
- [52] Y. S. Kim, C. F. Welch, N. H. Mack, R. P. Hjelm, E. B. Orler, M. E. Hawley, K. S. Lee, S-D Yim und C. M. Johnston. „Highly durable fuel cell electrodes based on ionomers dispersed in glycerol“. In: *Physical Chemistry Chemical Physics* 16.13 (2014), S. 5927–5932.
- [53] G. Che, B. B. Lakshmi, E. R. Fisher und C. R. Martin. „Carbon nanotubule membranes for electrochemical energy storage and production“. In: *Nature* 393.6683 (1998), S. 346–349.
- [54] C. Wang, M. Waje, X. Wang, J. M. Tang, R. C. Haddon und Y. Yan. „Proton Exchange Membrane Fuel Cells with Carbon Nanotube Based Electrodes“. In: *Nano Letters* 4.2 (2004), S. 345–348.
- [55] Y. Li, W. Gao, L. Ci, C. Wang und P. M. Ajayan. „Catalytic performance of Pt nanoparticles on reduced graphene oxide for methanol electro-oxidation“. In: *Carbon* 48.4 (2010), S. 1124–1130.
- [56] J. Hou, Y. Shao, M. W. Ellis, R. B. Moore und B. Yi. „Graphene-based electrochemical energy conversion and storage: Fuel cells, supercapacitors and lithium ion batteries“. In: *Physical Chemistry Chemical Physics* 13.34 (2011), S. 15384–15402.
- [57] D. Pantea, H. Darmstadt, S. Kaliaguine, L. Sümchen und C. Roy. „Electrical conductivity of thermal carbon blacks: Influence of surface chemistry“. In: *Carbon* 39.8 (2001), S. 1147–1158.
- [58] D. Pantea, H. Darmstadt, S. Kaliaguine und C. Roy. „Electrical conductivity of conductive carbon blacks: influence of surface chemistry and topology“. In: *Applied Surface Science* 217.1 (2003), S. 181–193.
- [59] G. Inoue und M. Kawase. „Understanding formation mechanism of heterogeneous porous structure of catalyst layer in polymer electrolyte fuel cell“. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 41.46 (2016), S. 21352–21365.
- [60] M. Eikerling und A. A. Kulikovskiy. *Polymer electrolyte fuel cells: Physical principles of materials and operation*. Florida: CRC Press, 2015.

- [61] K. S. W. Sing. „Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity“. In: *Pure and Applied Chemistry* 57.4 (1985), S. 603–619.
- [62] T. Soboleva, X. Zhao, K. Malek, Z. Xie, T. Navessin und S. Holdcroft. „On the micro-, meso-, and macroporous structures of polymer electrolyte membrane fuel cell catalyst layers“. In: *ACS applied materials & interfaces* 2.2 (2010), S. 375–384.
- [63] A. Fischer, J. Jindra und H. Wendt. „Porosity and catalyst utilization of thin layer cathodes in air operated PEM-fuel cells“. In: *Journal of Applied Electrochemistry* 28.3 (1998), S. 277–282.
- [64] G. Sevjidisuren et al. „Effect of Different Support Morphologies and Pt Particle Sizes in Electrocatalysts for Fuel Cell Applications“. In: *Journal of Nanomaterials* 2010.10 (2010), S. 1–9.
- [65] S. Takahashi, T. Mashio, N. Horibe, K. Akizuki und A. Ohma. „Analysis of the Microstructure Formation Process and Its Influence on the Performance of Polymer Electrolyte Fuel-Cell Catalyst Layers“. In: *ChemElectroChem* 2.10 (2015), S. 1560–1567.
- [66] M. Watanabe, M. Tomikawa und S. Motoo. „Experimental analysis of the reaction layer structure in a gas diffusion electrode“. In: *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 195.1 (1985), S. 81–93.
- [67] T. Soboleva, K. Malek, Z. Xie, T. Navessin und S. Holdcroft. „PEMFC catalyst layers: The Role of Micropores and Mesopores on Water Sorption and Fuel Cell Activity“. In: *ACS applied materials & interfaces* 3.6 (2011), S. 1827–1837.
- [68] M. Chisaka, E. Matsuoka und H. Daiguji. „Effect of Organic Solvents on the Pore Structure of Catalyst Layers in Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells“. In: *Journal of the Electrochemical Society* 157.8 (2010), B1218.
- [69] M. Uchida. „Investigation of the Microstructure in the Catalyst Layer and Effects of Both Perfluorosulfonate Ionomer and PTFE-Loaded Carbon on the Catalyst Layer of Polymer Electrolyte Fuel Cells“. In: *Journal of the Electrochemical Society* 142.12 (1995), S. 4143.
- [70] H.-K. Lee, J.-H. Park, D.-Y. Kim und T.-H. Lee. „A study on the characteristics of the diffusion layer thickness and porosity of the PEMFC“. In: *Journal of Power Sources* 131.1-2 (2004), S. 200–206.
- [71] D. S. Hwang, C. H. Park, S. C. Yi und Y. M. Lee. „Optimal catalyst layer structure of polymer electrolyte membrane fuel cell“. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 36.16 (2011), S. 9876–9885.
- [72] K. Jayasayee, A. Zlotorowicz, D. P. Clos, O. Dahl, M. S. Thomassen, P. I. Dahl und S. Kjelstrup. „Improved Cathode Catalyst Layers for Proton Exchange Membrane Fuel Cells“. In: *ECS Transactions* 64.3 (2014), S. 321–339.
- [73] H.-S. Park, Y.-H. Cho, Y.-H. Cho, C. R. Jung, J. H. Jang und Y.-E. Sung. „Performance enhancement of PEMFC through temperature control in catalyst layer fabrication“. In: *Electrochimica Acta* 53.2 (2007), S. 763–767.
- [74] T. Thampan, S. Malhotra, J. Zhang und R. Datta. „PEM fuel cell as a membrane reactor“. In: *Catalysis Today* 67.1 (2001), S. 15–32.

- [75] X. Ren und S. Gottesfeld. „Electro-osmotic Drag of Water in Poly(perfluorosulfonic acid) Membranes“. In: *Journal of the Electrochemical Society* 148.1 (2001), A87.
- [76] M. S. Wilson und S. Gottesfeld. „Thin-film catalyst layers for polymer electrolyte fuel cell electrodes“. In: *Journal of Applied Electrochemistry* 22 (1992), S. 1–7.
- [77] A. El-kharouf und B. G. Pollet. „Gas Diffusion Media and their Degradation“. In: *Polymer electrolyte fuel cell degradation*. Hrsg. von M. Mench, Kumbur, E. C. und T. N. Veziroglu. Oxford: Elsevier Science, 2012, S. 215–247.
- [78] M. Mathias, J. Roth, J. Fleming und W. Lehnert. „Diffusion media materials and characterisation“. In: *Handbook of Fuel Cells*. Hrsg. von W. Vielstich, A. Lamm und H. A. Gasteiger. Bd. 3. Handbook of fuel cells. Hoboken, N.J.: John Wiley & Sons, 2003, S. 517–537.
- [79] A. A. Shah, G.-S. Kim, W. Gervais, A. Young, K. Promislow, J. Li und S. Ye. „The effects of water and microstructure on the performance of polymer electrolyte fuel cells“. In: *Journal of Power Sources* 160.2 (2006), S. 1251–1268.
- [80] S. Park, J.-W. Lee und B. N. Popov. „Effect of carbon loading in microporous layer on PEM fuel cell performance“. In: *Journal of Power Sources* 163.1 (2006), S. 357–363.
- [81] W. Yuan, Y. Tang, X. Yang und Z. Wan. „Porous metal materials for polymer electrolyte membrane fuel cells – A review“. In: *Applied Energy* 94 (2012), S. 309–329.
- [82] D. Stolten, N. Garland und R. C. Samsun, Hrsg. *Fuel cells: Data, facts, and figures*. Weinheim: Wiley-VCH, 2016.
- [83] A. Ozden, S. Shahgaldi, X. Li und F. Hamdullahpur. „A review of gas diffusion layers for proton exchange membrane fuel cells—With a focus on characteristics, characterization techniques, materials and designs“. In: *Progress in Energy and Combustion Science* 74 (2019), S. 50–102.
- [84] O. Olabisi und K. Adewale. *Handbook of Thermoplastics*. 2nd Edition. Bd. v.41. Plastics Engineering. Baton Rouge: CRC Press, 1997.
- [85] S. Basu, Hrsg. *Recent Trends in Fuel Cell Science and Technology*. 1. Aufl. New York: Springer, 2007.
- [86] C. Santoro, A. Agrios, U. Pasaogullari und B. Li. „Effects of gas diffusion layer (GDL) and micro porous layer (MPL) on cathode performance in microbial fuel cells (MFCs)“. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 36.20 (2011), S. 13096–13104.
- [87] D. H. Jeon, S. Greenway, S. Shimpalee und van Zee, J. W. „The effect of serpentine flow-field designs on PEM fuel cell performance“. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 33.3 (2008), S. 1052–1066.
- [88] E. Middelmann, W. Kout, B. Vogelaar, J. Lenssen und E. de Waal. „Bipolar plates for PEM fuel cells“. In: *Journal of Power Sources* 118.1-2 (2003), S. 44–46.
- [89] H. Tawfik, Y. Hung und D. Mahajan. „Bipolar Plate Durability and Challenges“. In: *Polymer electrolyte fuel cell degradation*. Hrsg. von M. Mench, Kumbur, E. C. und T. N. Veziroglu. Oxford: Elsevier Science, 2012, S. 249–291.

- [90] Y. Song, C. Zhang, C.-Y. Ling, M. Han, R.-Y. Yong, D. Sun und J. Chen. „Review on current research of materials, fabrication and application for bipolar plate in proton exchange membrane fuel cell“. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 45.54 (2020), S. 29832–29847.
- [91] B. G. Pollet und J. T.E. Goh. „The importance of ultrasonic parameters in the preparation of fuel cell catalyst inks“. In: *Electrochimica Acta* 128.21 (2014), S. 292–303.
- [92] M. Stieß. *Mechanische Verfahrenstechnik*. Springer-Lehrbuch. Berlin und Heidelberg: Springer, 1997.
- [93] H. Yu, J. M. Roller, W. E. Mustain und R. Maric. „Influence of the ionomer/carbon ratio for low-Pt loading catalyst layer prepared by reactive spray deposition technology“. In: *Journal of Power Sources* 283 (2015), S. 84–94.
- [94] J. Xie, Fan Xu, D. L. Wood, K. L. More, T. A. Zawodzinski und W. H. Smith. „Influence of ionomer content on the structure and performance of PEFC membrane electrode assemblies“. In: *Electrochimica Acta* 55.24 (2010), S. 7404–7412.
- [95] M. Uchida, Y. Aoyama, N. Eda und A. Ohta. „New Preparation Method for Polymer–Electrolyte Fuel Cells“. In: *Journal of the Electrochemical Society* 142.2 (1995), S. 463–468.
- [96] T. T. Ngo, T. L. Yu und H.-L. Lin. „Influence of the composition of isopropyl alcohol/water mixture solvents in catalyst ink solutions on proton exchange membrane fuel cell performance“. In: *Journal of Power Sources* 225 (2013), S. 293–303.
- [97] A. Therdthianwong, P. Ekdharmasuit und S. Therdthianwong. „Fabrication and Performance of Membrane Electrode Assembly Prepared by a Catalyst-Coated Membrane Method: Effect of Solvents Used in a Catalyst Ink Mixture“. In: *Energy & Fuels* 24.2 (2010), S. 1191–1196.
- [98] N. Kumano, K. Kudo, A. Suda, Y. Akimoto, M. Ishii und H. Nakamura. „Controlling cracking formation in fuel cell catalyst layers“. In: *Journal of Power Sources* 419.1 (2019), S. 219–228.
- [99] R. N. Bonifácio, J. O. A. Paschoal, M. Linardi und R. Cuenca. „Catalyst layer optimization by surface tension control during ink formulation of membrane electrode assemblies in proton exchange membrane fuel cell“. In: *Journal of Power Sources* 196.10 (2011), S. 4680–4685.
- [100] L. Ye, Y. Gao, S. Zhu, J. Zheng, P. Li und J. P. Zheng. „A Pt content and pore structure gradient distributed catalyst layer to improve the PEMFC performance“. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 42.10 (2017), S. 7241–7245.
- [101] S. Towne, V. Viswanathan, J. Holbery und P. Rieke. „Fabrication of polymer electrolyte membrane fuel cell MEAs utilizing inkjet print technology“. In: *Journal of Power Sources* 171.2 (2007), S. 575–584.
- [102] M. Bodner, H. R. García, T. Steenberg, C. Terkelsen, S. M. Alfaro, G. S. Avcioglu, A. Vassiliev, S. Primdahl und H. A. Hjuler. „Enabling industrial production of electrodes by use of slot-die coating for HT-PEM fuel cells“. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 44.25 (2019), S. 12793–12801.

- [103] X. Liang, G. Pan, L. Xu und J. Wang. „A modified decal method for preparing the membrane electrode assembly of proton exchange membrane fuel cells“. In: *Fuel* 139 (2015), S. 393–400.
- [104] M. Pestrak, Y. Li, S. W. Case, D. A. Dillard, M. W. Ellis, Y.-H. Lai und C. S. Gittleman. „The Effect of Mechanical Fatigue on the Lifetimes of Membrane Electrode Assemblies“. In: *Journal of Fuel Cell Science and Technology* 7.4 (2010), S. 041009-1 - 041009–10.
- [105] I. D. Raistrick. „Modified Gas Diffusion Electrode for Proton Exchange Membrane Fuel Cells“. In: *Proceedings of the Symposium on Diaphragms, Separators, and Ion-Exchange Membranes*. Hrsg. von van Zee, J. W., R. E. White, K. Kinoshita und H. S. Burney. Proceedings (Electrochemical Society). Electrochemical Society, 1986, S. 172–191.
- [106] I.-S. Park, W. Li und A. Manthiram. „Fabrication of catalyst-coated membrane-electrode assemblies by doctor blade method and their performance in fuel cells“. In: *Journal of Power Sources* 195.20 (2010), S. 7078–7082.
- [107] Y.-G. Chun, C.-S. Kim, D.-H. Peck und D.-R. Shin. „Performance of a Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell with thin Film Catalyst Electrodes“. In: *Journal of Power Sources* 71 (1998), S. 174–178.
- [108] A. Lindermeir, G. Rosenthal, U. Kunz und U. Hoffmann. „On the question of MEA preparation for DMFCs“. In: *Journal of Power Sources* 129.2 (2004), S. 180–187.
- [109] M. S. Wilson und S. Gottesfeld. „High Performance Catalyzed Membranes of Ultra-low Pt loadings for Polymer Electrolyte Fuel Cells“. In: *Journal of The Electrochemical Society* Vol. 139 (1992), S. 28–30.
- [110] J. Park, M. Ulsh und S. A. Mauger. „Solvent absorption rate of perfluorosulphonic acid membranes towards understanding direct coating processes“. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 46.59 (2021), S. 30239–30245.
- [111] T. Bayer, H. C. Pham, K. Sasaki und S. M. Lyth. „Spray deposition of Nafion membranes: Electrode-supported fuel cells“. In: *Journal of Power Sources* 327 (2016), S. 319–326.
- [112] G. Bender, T. A. Zawodzinski und A. P. Saab. „Fabrication of high precision PEFC membrane electrode assemblies“. In: *Journal of Power Sources* 124.1 (2003), S. 114–117.
- [113] S. A. Mauger, M. Wang, S. Medina, S. Pylypenko und M. Ulsh. „Influence of Coating Method on Performance of Roll-to-Roll Coated PEM Fuel Cell Catalyst Layers“. In: *ECS Meeting Abstracts* (2019).
- [114] K. Frölich. „Der Decal-Prozess zur Herstellung katalysatorbeschichteter Membranen für PEM-Brennstoffzellen“. Dissertation. Karlsruhe: Karlsruher Institut für Technologie, 2014.
- [115] H. Tang, S. Wang, S. P. Jiang und M. Pan. „A comparative study of CCM and hot-pressed MEAs for PEM fuel cells“. In: *Journal of Power Sources* 170.1 (2007), S. 140–144.

- [116] A. Mehmood und H. Y. Ha. „Parametric investigation of a high-yield decal technique to fabricate membrane electrode assemblies for direct methanol fuel cells“. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 38.28 (2013), S. 12427–12437.
- [117] P. Liu, G.-P. Yin, E.-D. Wang, J. Zhang und Z.-B. Wang. „Influence of hot-pressing temperature on physical and electrochemical performance of catalyst coated membranes for direct methanol fuel cells“. In: *Journal of Applied Electrochemistry* 39.6 (2009), S. 859–866.
- [118] S. M. Andersen, R. Dhiman, M. J. Larsen und E. Skou. „Importance of electrode hot-pressing conditions for the catalyst performance of proton exchange membrane fuel cells“. In: *Applied Catalysis B: Environmental* 172-173 (2015), S. 82–90.
- [119] H. Zhang, X. Wang, J. Zhang und J. Zhang. „Conventional Catalyst Ink, Catalyst Layer and MEA Preparation“. In: *PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers*. Hrsg. von J. Zhang. London: Springer, 2008, S. 889–916.
- [120] H.-Y. Jung und J. W. Kim. „Role of the glass transition temperature of Nafion 117 membrane in the preparation of the membrane electrode assembly in a direct methanol fuel cell (DMFC)“. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 37.17 (2012), S. 12580–12585.
- [121] S. Akabori, K. Suzuki, Y. Tabe und T. Chikahisa. „Analysis of Cathode Catalyst Layer Structure and Cell Performance in PEFC“. In: *ECS Transactions* 64.3 (2014), S. 305–312.
- [122] Y. V. Yakovlev, Y. V. Lobko, M. Vorokhta, J. Nováková, M. Mazur, I. Matolínová und V. Matolín. „Ionomer content effect on charge and gas transport in the cathode catalyst layer of proton-exchange membrane fuel cells“. In: *Journal of Power Sources* 490 (2021), S. 229531.
- [123] G. Tsotridis, A. Pilenga, G. de Marco und T. Malkow. „EU harmonised test protocols for PEMFC MEA testing in single cell configuration for automotive applications“. In: *JRC Science for Policy report* 27632 (2015).
- [124] J. C. Meier, C. Galeano, I. Katsounaros, J. Witte, H. J. Bongard, A. A. Topalov, C. Baldizzone, S. Mezzavilla, F. Schüth und K. J. J. Mayrhofer. „Design criteria for stable Pt/C fuel cell catalysts“. In: *Beilstein journal of nanotechnology* 5 (2014), S. 44–67.
- [125] G. Hinds. *Performance and Durability of PEM Fuel Cells: A Review*. Hrsg. von NPL Report DEPC-MPE 002. Teddington, UK, 2004.
- [126] Y. Kai, Y. Kitayama, M. Omiya, T. Uchiyama und M. Kato. „Crack Formation in Membrane Electrode Assembly Under Static and Cyclic Loadings“. In: *Journal of Fuel Cell Science Technology* 03.10 (2013), S. 021007-1–8.
- [127] K. More, R. Borup und K. Reeves. „Identifying Contributing Degradation Phenomena in PEM Fuel Cell Membrane Electrode Assemblies Via Electron Microscopy“. In: *ECS Transactions* 3.1 (2006), S. 717–733.
- [128] C. Hartnig, L. Jörissen, J. Kerres, W. Lehnert und J. Scholta. „Polymer electrolyte membrane fuel cells“. In: *Materials for fuel cells*. Hrsg. von M. Gasik. Woodhead Publishing in materials. Boca Raton und Cambridge, England: CRC Press, 2008, S. 101–184.

- [129] W. Shi, B. Yi, M. Hou und Z. Shao. „The effect of H<sub>2</sub>S and CO mixtures on PEMFC performance“. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 32.17 (2007), S. 4412–4417.
- [130] B. Shabani, M. Hafttananian, Sh. Khamani, A. Ramiar und A. A. Ranjbar. „Poisoning of proton exchange membrane fuel cells by contaminants and impurities: Review of mechanisms, effects, and mitigation strategies“. In: *Journal of Power Sources* 427.5 (2019), S. 21–48.
- [131] M. S. Wilson, F. H. Garzon, K. E. Sickafus und S. Gottesfeld. „Surface area loss of supported platinum in polymer electrolyte fuel cells“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 140.10 (1993), S. 2872.
- [132] Y. Shao-Horn, W. C. Sheng, S. Chen, P. J. Ferreira, E. F. Holby und D. Morgan. „Instability of Supported Platinum Nanoparticles in Low-Temperature Fuel Cells“. In: *Topics in Catalysis* 46.3-4 (2007), S. 285–305.
- [133] W. Sheng, S. Chen, E. Vescovo und Y. Shao-Horn. „Size Influence on the Oxygen Reduction Reaction Activity and Instability of Supported Pt Nanoparticles“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 159.2 (2011), B96–B103.
- [134] R. L. Borup, J. R. Davey, F. H. Garzon, D. L. Wood und M. A. Inbody. „PEM fuel cell electrocatalyst durability measurements“. In: *Journal of Power Sources* 163.1 (2006), S. 76–81.
- [135] K. Yu, D. J. Groom, X. Wang, Z. Yang, M. Gummalla, S. C. Ball, D. J. Myers und P. J. Ferreira. „Degradation Mechanisms of Platinum Nanoparticle Catalysts in Proton Exchange Membrane Fuel Cells: The Role of Particle Size“. In: *Chemistry of Materials* 26.19 (2014), S. 5540–5548.
- [136] Z. Y. Liu, B. K. Brady, R. N. Carter, B. Litteer, M. Budinski, J. K. Hyun und D. A. Muller. „Characterization of Carbon Corrosion-Induced Structural Damage of PEM Fuel Cell Cathode Electrodes Caused by Local Fuel Starvation“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 155.10 (2008), B979.
- [137] A. P. Young, J. Stumper und E. Gyenge. „Characterizing the structural degradation in a PEMFC cathode catalyst layer: Carbon corrosion“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 156.8 (2009), B913.
- [138] W. Schmittinger und A. Vahidi. „A review of the main parameters influencing long-term performance and durability of PEM fuel cells“. In: *Journal of Power Sources* 180.1 (2008), S. 1–14.
- [139] P. Mandal, B. K. Hong, J.-G. Oh und S. Litster. „Understanding the voltage reversal behavior of automotive fuel cells“. In: *Journal of Power Sources* 397 (2018), S. 397–404.
- [140] Lj.M. Vračar, N. V. Krstajić, V. R. Radmilović und M. M. Jakšić. „Electrocatalysis by nanoparticles – oxygen reduction on Ebonex/Pt electrode“. In: *Journal of Electroanalytical Chemistry* 587.1 (2006), S. 99–107.
- [141] N. V. Krstajic, L. M. Vracar, V. R. Radmilovic, S. G. Neophytides, M. Labou, J. M. Jaksic, R. Tunold, P. Falaras und M. M. Jaksic. „Advances in interactive supported electrocatalysts for hydrogen and oxygen electrode reactions“. In: *Surface Science* 601.9 (2007), S. 1949–1966.

- [142] S. Kim, Ahn und Mench, M. M. „Physical degradation of membrane electrode assemblies undergoing freeze/thaw cycling: Diffusion media effects“. In: *Journal of Power Sources* 179.1 (2008), S. 140–146.
- [143] R. C. McDonald, C. K. Mittelstaedt und E. L. Thompson. „Effects of Deep Temperature Cycling on Nafion® 112 Membranes and Membrane Electrode Assemblies“. In: *Fuel Cells* 4.3 (2004), S. 208–213.
- [144] Q. Guo und Z. Qi. „Effect of freeze-thaw cycles on the properties and performance of membrane-electrode assemblies“. In: *Journal of Power Sources* 160.2 (2006), S. 1269–1274.
- [145] A. Ozden, S. Shahgaldi, X. Li und F. Hamdullahpur. „The impact of ionomer type on the morphological and microstructural degradations of proton exchange membrane fuel cell electrodes under freeze-thaw cycles“. In: *Applied Energy* 238 (2019), S. 1048–1059.
- [146] C. S. Gittleman, F. D. Coms und Y.-H. Lai. „Membrane Durability: Physical and Chemical Degradation“. In: *Polymer electrolyte fuel cell degradation*. Hrsg. von M. Mench, Kumbur, E. C. und T. N. Veziroglu. Oxford: Elsevier Science, 2012, S. 15–88.
- [147] F. D. Coms. „The Chemistry of Fuel Cell Membrane Chemical Degradation“. In: *ECS Transactions* 16.2 (2008), S. 235–255.
- [148] N. Ramaswamy, N. Hakim und S. Mukerjee. „Degradation mechanism study of perfluorinated proton exchange membrane under fuel cell operating conditions“. In: *Electrochimica Acta* 53.8 (2008), S. 3279–3295.
- [149] A. P. Young, J. Stumper, S. Knights und E. Gyenge. „Ionomer Degradation in Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 157.3 (2010), B425.
- [150] J. Marcinkoski, R. Vijayagopal, J. Adams, B. James, J. Kopasz und R. Ahluwalia. „Hydrogen Class 8 Long Haul Truck Targets. Subsection of the Electrified Powertrain Roadmap. Technical Targets for Hydrogen-Fueled Long-Haul Tractor-Trailer Trucks“. In: *DOE Adv. Truck Technol* (2019), S. 1–31.
- [151] R. Xu und B. Scarlett. *Particle Characterization: Light Scattering Methods*. Bd. 13. Particle Technology Series. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2002.
- [152] M. Born, E. Wolf, A. B. Bhatia, P. C. Clemmow, D. Gabor, A. R. Stokes, A. M. Taylor, P. A. Wayman und W. L. Wilcock. *Principles of Optics*. 7. Aufl. Cambridge, England: Cambridge University Press, 1999.
- [153] H. C. van de Hulst. *Light Scattering by Small Particles*. Dover Books on Physics. New York: Dover Publications, 1981.
- [154] K. Gast. „Dynamic and Static Light Scattering“. In: *Instrumental Analysis of Intrinsically Disordered Proteins*. Hrsg. von V. N. Uversky und S. Longhi. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc, 2010.
- [155] International Organization for Standardization. *Particle size analysis - Laser diffraction methods*. Januar 2020.
- [156] International Organization for Standardization. *Representation of results of particle size analysis - Part 1: Graphical representation*. Juni 1998.

- [157] M. Alderliesten. „Mean Particle Diameters. Part II: Standardization of nomenclature“. In: *Particle & Particle Systems Characterization* 8.1-4 (1991), S. 237–241.
- [158] S. Du, W. Li, H. Wu, P.-Y. A. Chuang, M. Pan und P.-C. Sui. „Effects of ionomer and dispersion methods on rheological behavior of proton exchange membrane fuel cell catalyst layer ink“. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 45.53 (2020), S. 29430–29441.
- [159] T. G. Mezger. *Das Rheologie Handbuch*. 5. Aufl. Farbe und Lack. Hannover: Vincentz, 2016.
- [160] DIN Deutsches Institut für Normung e.V. *Rheologie - Teil 2: Allgemeine Grundlagen der Rotations- und Oszillationsrheometrie*. Berlin, August 2021.
- [161] T. Schröder. *Rheologie der Kunststoffe: Theorie und Praxis*. München: Carl Hanser Verlag GmbH & Company KG, 2020.
- [162] M. Haschke und J. Flock. *Röntgenfluoreszenzanalyse in der Laborpraxis*. 1. Auflage. Weinheim: Wiley-VCH, 2017.
- [163] A. Linnemann und S. Köhl. *Grundlagen der Licht- und Elektronenmikroskopie*. Stuttgart: Eugen Ulmer, 2017.
- [164] C. A. Schneider, W. S. Rasband und K. W. Eliceiri. „NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis“. In: *Nature methods* 9.7 (2012), S. 671–675.
- [165] DIN Deutsches Institut für Normung e.V. *Klebstoffe - Schälprüfung für flexibel/starr geklebte Proben - Teil 1: 90°-Schälversuch*. Berlin, Juli 2014.
- [166] R. Lacombe. *Adhesion measurement methods: Theory and practice*. Boca Raton, FL: CRC/Taylor & Francis, 2006.
- [167] R. W. Berry, P. M. Hall und M. T. Harris. *Thin film technology*. Huntington, N.Y: R.E. Krieger Pub. Co, 1979.
- [168] H. Frey und H. R. Khan. *Handbook of Thin Film Technology*. Berlin Heidelberg: Springer Science, 2015.
- [169] S. Brunauer, P. H. Emmett und E. Teller. „Adsorption of Gases in Multimolecular Layers“. In: *Journal of the American Chemical Society* 60.2 (1938), S. 309–319.
- [170] S. Brunauer, L. S. Deming, W. E. Deming und E. Teller. „On a Theory of the van der Waals Adsorption of Gases“. In: *Journal of the American Chemical Society* 62.7 (1940), S. 1723–1732.
- [171] J. Rouquerol, D. Avnir, C. W. Fairbridge, D. H. Everett, J. M. Haynes, N. Pernicone, J. D. F. Ramsay, K. S. W. Sing und K. K. Unger. „Recommendations for the characterization of porous solids (Technical Report)“. In: *Pure and Applied Chemistry* 66.8 (1994), S. 1739–1758.
- [172] International Organization for Standardization. *Determination of the specific surface area of solids by gas adsorption - BET method*. November 2022.
- [173] E. P. Barrett, L. G. Joyner und P. P. Halenda. „The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms“. In: *Journal of the American Chemical Society* 73.1 (1951), S. 373–380.
- [174] S. Srinivasan. *Fuel cells: From Fundamentals to Applications*. New York: Springer Science, 2006.

- [175] D. R. Baker, C. Wieser, K. C. Neyerlin und M. W. Murphy. „The Use of Limiting Current to Determine Transport Resistance in PEM Fuel Cells“. In: *ECS Transactions* 3.1 (2006), S. 989.
- [176] D. R. Baker, D. A. Caulk, K. C. Neyerlin und M. W. Murphy. „Measurement of Oxygen Transport Resistance in PEM Fuel Cells by Limiting Current Methods“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 156.9 (2009), B991.
- [177] S. Akilu, E. Padmanabhan und Z. Sun. „A review of transport mechanisms and models for unconventional tight shale gas reservoir systems“. In: *International Journal of Heat and Mass Transfer* 175 (2021), S. 121125.
- [178] M. Lopez-Haro, L. Guétaz, T. Printemps, A. Morin, S. Escribano, P-H Jouneau, P. Bayle-Guillemaud, F. Chandezon und G. Gebel. „Three-dimensional analysis of Nafion layers in fuel cell electrodes“. In: *Nature Communications* 5 (2014), S. 5229–5234.
- [179] L. Guetaz, M. Lopez-Haro, S. Escribano, A. Morin, G. Gebel, D. A. Cullen, K. L. More und R. L. Borup. „Catalyst-Layer Ionomer Imaging of Fuel Cells“. In: *ECS Transactions* 69.17 (2015), S. 455–464.
- [180] Y.-C. Park, H. Tokiwa, K. Kakinuma, M. Watanabe und M. Uchida. „Effects of carbon supports on Pt distribution, ionomer coverage and cathode performance for polymer electrolyte fuel cells“. In: *Journal of Power Sources* 315 (2016), S. 179–191.
- [181] H. Iden, A. Ohma und K. Shinohara. „Analysis of proton transport in pseudo catalyst layers“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 156.9 (2009), S. 1078–1084.
- [182] N. Karst, V. Faucheux, A. Martinent, P. Bouillon und J.-P. Simonato. „Improvement of water management in polymer electrolyte membrane fuel cell thanks to cathode cracks“. In: *Journal of Power Sources* 195.16 (2010), S. 5228–5234.
- [183] S. M. Kim, C.-Y. Ahn, Y.-H. Cho, S. Kim, W. Hwang, S. Jang, S. Shin, G. Lee, Y.-E. Sung und M. Choi. „High-performance Fuel Cell with Stretched Catalyst-Coated Membrane: One-step Formation of Cracked Electrode“. In: *Scientific reports* 6 (2016), S. 26503.
- [184] S. Kundu, L. C. Simon, M. Fowler und S. Grot. „Mechanical properties of Nafion™ electrolyte membranes under hydrated conditions“. In: *Polymer* 46.25 (2005), S. 11707–11715.
- [185] A. Orfanidi, P. J. Rheinländer, N. Schulte und H. A. Gasteiger. „Ink solvent dependence of the ionomer distribution in the catalyst layer of a PEMFC“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 165.14 (2018), S. 1254–1263.
- [186] G. S. Avcioglu, B. Ficicilar, A. BAYRAKCEKEN und I. EROGLU. „High performance PEM fuel cell catalyst layers with hydrophobic channels“. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 40.24 (2015), S. 7720–7731.
- [187] S. Lowell und J. E. Shields. *Powder surface area and porosity*. 3. Edition. Powder technology series. London: Chapman & Hall, 1991.
- [188] Q. Guo, V. A. Sethuraman und R. E. White. „Parameter Estimates for a PEMFC Cathode“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 151.7 (2004), A983.

- [189] S. Salari, M. Tam, C. McCague, J. Stumper und M. Bahrami. „The ex-situ and in-situ gas diffusivities of polymer electrolyte membrane fuel cell catalyst layer and contribution of primary pores, secondary pores, ionomer and water to the total oxygen diffusion resistance“. In: *Journal of Power Sources* 449 (2020), S. 227478.
- [190] K.-M. Yin, B.-S. Cheng und K.-W. Chiang. „Non-uniform agglomerate cathode catalyst layer model on the performance of PEMFC with consideration of water effect“. In: *Renewable Energy* 95.7 (2016), S. 191–201.
- [191] J. Sim, M. Kang, K. Min, E. Lee und J.-Y. Jyoung. „Effects of carbon corrosion on proton exchange membrane fuel cell performance using two durability evaluation methods“. In: *Renewable Energy* 190.2 (2022), S. 959–970.
- [192] J. Jiang und B. Yi. „Thickness effects of a carbon-supported platinum catalyst layer on the electrochemical reduction of oxygen in sulfuric acid solution“. In: *Journal of Electroanalytical Chemistry* 577.1 (2005), S. 107–115.
- [193] M. Darab, A. O. Barnett, G. Lindbergh, M. S. Thomassen und S. Sunde. „The Influence of Catalyst Layer Thickness on the Performance and Degradation of PEM Fuel Cell Cathodes with Constant Catalyst Loading“. In: *Electrochimica Acta* 232.1 (2017), S. 505–516.
- [194] M. S. Saha, D. Malevich, E. Halliop, J. G. Pharoah, B. A. Peppley und K. Karan. „Electrochemical Activity and Catalyst Utilization of Low Pt and Thickness Controlled Membrane Electrode Assemblies“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 158.5 (2011), B562.
- [195] G. Hu, G. Li, Y. Zheng, Z. Zhang und Y. Xu. „Optimization and parametric analysis of PEMFC based on an agglomerate model for catalyst layer“. In: *Journal of the Energy Institute* 87.2 (2014), S. 163–174.
- [196] S. L.A. da Silva und E. A. Ticianelli. „Studies of the limiting polarization behavior of gas diffusion electrodes with different platinum distributions and hydrophobic properties“. In: *Journal of Electroanalytical Chemistry* 391.1-2 (1995), S. 101–109.
- [197] V. Paganin, E. Ticianelli und E. R. Gonzalez. „Development and electrochemical studies of gas diffusion electrodes for polymer electrolyte fuel cells“. In: *Journal of Applied Electrochemistry* 26.3 (1996), S. 297–304.
- [198] S. Martemianov, V. A. Raileanu Ilie und C. Coutanceau. „Improvement of the proton exchange membrane fuel cell performances by optimization of the hot pressing process for membrane electrode assembly“. In: *Journal of Solid State Electrochemistry* 18.5 (2014), S. 1261–1269.
- [199] M. Uchida, Y.-C. Park, K. Kakinuma, H. Yano, D. A. Tryk, T. Kamino, H. Uchida und M. Watanabe. „Effect of the state of distribution of supported Pt nanoparticles on effective Pt utilization in polymer electrolyte fuel cells“. In: *Physical chemistry chemical physic* 15.27 (2013), S. 11236–11247.
- [200] T. Suzuki, S. Tsushima und S. Hirai. „Pore Structure and Cell Performance Analysis of PEMFC Catalyst Layers Fabricated by Decal Transfer Method with Variation of Hot Pressing Pressure“. In: *ECS Transactions* 41(1) (2011), S. 909–914.

- 
- [201] M. Prasanna, E. A. Cho, T.-H. Lim und I.-H. Oh. „Effects of MEA fabrication method on durability of polymer electrolyte membrane fuel cells“. In: *Electrochimica Acta* 53.16 (2008), S. 5434–5441.
- [202] A. Mehmood und H. Y. Ha. „An efficient decal transfer method using a roll-press to fabricate membrane electrode assemblies for direct methanol fuel cells“. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 37.23 (2012), S. 18463–18470.