

DISS. ETH Nr. 16929

In-Situ Charakterisierung von
Polymer-Elektrolyt Brennstoffzellen
mittels **Elektrochemischer Impedanzspektroskopie**

Abhandlung
zur Erlangung des Titels

DOKTOR DER WISSENSCHAFTEN

der

EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE ZÜRICH

vorgelegt von

HOLGER KUHN

Dipl.-Phys., Universität Karlsruhe (TH)

geboren am 25. Januar 1975

von Deutschland

Angenommen auf Antrag von

Referent: Prof. Alexander Wokaun
Korreferent: Prof. Ludwig J. Gauckler
Korreferent: Dr. Günther G. Scherer

2006

„Woher wussten Sie das alles? “

„Das ist doch selbstverständlich! “

„Wieso wusste ich es dann nicht? “

„Man muss sich halt ein bisschen
auskennen.“

„Also ist es doch nicht selbstverständlich, oder? “

Gespräch zwischen DeWeese und Phaidros.

Dank

Die letzten vier Jahre vergingen wie ein langer Streckensegelflug und es wird nicht gelingen alle Stimmungen gerecht einzufangen. Man überflog flache Landschaften und hohe Gebirge, Verzweigung und Freude wechselten sich ab. Es gab spannende Augenblicke und am Ende gab es trotzdem keine Aussenlandung. Was will man mehr!

Ein so langer Flug ist nicht ohne die Hilfe zahlloser Beteiligter durchführbar und es ist ungewiss ob ich fähig bin wirklich Allen gerecht zu werden und Allezu erwähnen. Dies soll man mir an dieser Stelle verzeihen. So will ich mich zuallererst bei Herrn Prof. Wokaun und Günther bedanken. Sie haben mich sozusagen in die Luft gebracht und mir die Freiheit des Himmels gelassen. So konnte ich, geleitet, eigene Ideen verfolgen ohne an Balken zu stossen, was nicht unterschätzt werden darf. Eigene Ideen zu verwirklichen ist ein grosses Gut und nicht selbstverständlich.

Herrn Prof. Gauckler für die Übernahme des Korreferats. Das ist, wenn man so will, die Überprüfung der Dokumente nach dem Fluge, dass man zwischendurch auch nicht gelandet ist. Das ist wichtig, denn nur so wird der Flug auch anerkannt und dies ist ebenfalls mit Arbeit verbunden.

Ohne Bernhard wäre ich allerdings nicht über die ersten Alpengipfel gekommen. Ohne seine Hilfe und Unterstützung im ersten Jahr wäre es mir nicht gelungen, mich so schnell und intensiv in meine neue Aufgabe einzuarbeiten. In vielen Diskussionen hat er mit viel Geduld meine Fragen beantwortet, bis ich es verstanden hatte. Manchmal hat es auch länger gedauert.

Meine Diplomanden Tobias Meier und Daniel Meyer sowie mein Praktikant Tim Schulze seien erwähnt, denn sie haben zu manchen hier präsentierten Ergebnissen verholfen.

Die 16Uhr-Runde sei hier erwähnt, denn bei vielen Gesprächen und süssen Stücke haben sich Ideen entwickelt, die auch zu brauchbaren Resultaten geführt haben. Voran sei hier Matthias genannt, Flavio, Andreas, Gaia, Martin und Laurence. Nicht zu vergessen Isabella, die gute Seele des Labors. Hat sie doch oft voraus gedacht, wenn ich manchmal gedankenverloren durch die Welt spaziert bin.

Die „Badi“ war ein geradezu idealer Ort, um auch mal weit über den eigenen Teller- rand zu schauen. Dort traf man oft die schwimmenden Damen der Atmosphärenchemie mit denen man z.B. über Almwiesen sprechen konnte. Von Martin und Stefan habe ich viel über Biomasse bis hin zu Sonnenkraftwerken gelernt. Es hat mir sehr viel Spass gemacht und vor allem habe ich auch sehr viel dabei gelernt was es an spannendem Tun in anderen Laboren am PSI gab. Auch das Private kam dabei nie zu kurz und hat zu schönen

Freundschaften geführt. Es war schön, auch wenn die Wassertemperatur manchmal nicht die 20°C erreichte.

Nicht zuletzt will ich meinen Eltern danken die mir durch das Studium auch diese Arbeit ermöglicht haben. Natürlich gilt mein dank auch meiner Freundin Sandra die in den vergangen viereinhalb Jahren einiges ertragen musste und es mit einer Eselsgeduld ausgehalten hat. Auch für die undankbare Aufgabe einen Grossteil dieser Arbeit zu korrigieren möchte ich ihr danken.

Inhaltsverzeichnis

Dank	i
Inhaltsverzeichnis	iii
Kurzzusammenfassung	1
Summary	3
1 Einleitung	5
2 Die Brennstoffzelle	8
2.1 Historisches	8
2.2 Typen von Brennstoffzellen	10
2.3 Die Polymer-Elektrolyt Brennstoffzelle	11
2.3.1 Funktionsweise & Aufbau	11
2.3.2 Materialien	13
2.3.3 Zur Thermodynamik der PEFC	19
3 Charakterisierungsmethoden	22
3.1 Verlustprozesse einer elektrochemischen Zelle	22
3.1.1 Die Durchtrittsüberspannung	23
3.1.2 Die Konzentrationsüberspannung	23
3.1.3 Der Ohm'sche Verlust	24
3.2 Polarisationskurve	24
3.3 Strom-Puls-Methode	25
3.4 Zyklovoltammetrie	26
3.5 Elektrochemische Impedanzspektroskopie	28
3.5.1 Kurze Einführung zur EIS	28
3.5.2 Die Impedanz	29
3.5.3 Impedanzelemente	32
3.5.4 Das Impedanz-Messgerät	37
4 Charakterisierung von PE-Brennstoffzellen	40
4.1 Abhängigkeit von der Stromdichte	41
4.1.1 Versuchsaufbau und -bedingungen	41
4.1.2 Messungen	42
4.2 Anwendung eines Differenzdruckes	50
4.2.1 Versuchsaufbau und Durchführung	51
4.2.2 Messungen	52

4.2.3	Erklärung	58
4.3	Grundsätzliches Problem von Impedanzmessungen an Brennstoffzellen . . .	59
5	Referenzelektroden	60
5.1	Seitliche Anordnung einer Referenzelektrode	61
5.2	Pseudo-Referenzelektroden	64
5.2.1	Kohlenstoff als Pseudo-Referenzelektrode	64
5.2.2	Platin als Pseudo-Referenzelektrode	68
6	Charakterisierung von Einzelelektroden	70
6.1	Verwendete Elektroden	70
6.2	Experimentelle Anordnung	71
6.3	Nicht-Ionomer behandelte Elektroden	72
6.3.1	Versuchsbedingungen	72
6.3.2	Integrale Messungen	73
6.3.3	Halbzellenmessungen	75
6.3.4	Modellierung der Wasserstoffoxidation	83
6.3.5	Modellierung der Sauerstoffreduktion	97
6.4	Ionomer behandelte Elektroden	112
6.4.1	Versuchsbedingungen	112
6.4.2	Integrale Messungen	112
6.4.3	Halbzellenmessungen	114
6.4.4	Modellierung der Wasserstoffoxidation	118
6.4.5	Modellierung der Sauerstoffreduktion	127
6.5	Berechnung der Faraday-Impedanz eines speziellen Reaktionsmechanismus	128
6.5.1	Methoden zur Berechnung der Faraday-Impedanz	128
6.5.2	Die Faraday-Impedanz der Wasserstoffoxidation	130
6.5.3	Die Faraday-Impedanz der Sauerstoffreduktion	133
6.5.4	Angabe des Fehlers	137
7	2D Charakterisierung einer Elektrode	138
7.1	Aufbau lokaler Impedanzmessungen	139
7.1.1	Frequenzverhalten der Hall-Sensoren	140
7.1.2	Datenerfassung	142
7.1.3	Frequenzverhalten der Modulationsamplitude	142
7.1.4	Segmentierte Flussfeldplatten	144
7.2	Messungen und Ergebnisse	147
7.2.1	Diskussion	153
7.3	Weiterführende Arbeiten	155
8	Zusammenfassung & Ausblick	157
A	Abkürzungen und Symbole	169
B	Anomale Diffusion	172

C	Bestimmung einer Diffusionsschichtdicke im Polymerelektrolyt	174
C.1	Allgemeines	174
C.1.1	Mathematische Grundlagen der Protonendiffusion	174
C.1.2	Nernst-Impedanz	176
D	Gleichungen zur Berechnung der Faraday-Impedanz	177
D.1	Zur Faraday-Impedanz der HOR	177
D.2	Zur Faraday-Impedanz der ORR	177
E	Halbzellenmessungen in quadratischen Zellen	180
	Veröffentlichungen	194
	Curriculum Vitae	198
	Index	199

Kurzzusammenfassung

In dieser Arbeit untersuchen wir Polymer-Elektrolyt Brennstoffzellen mit Hilfe der elektrochemischen Impedanzspektroskopie. Diese Methode erlaubt uns die qualitative wie auch quantitative Charakterisierung der physikalisch-elektrochemischen Prozesse der Brennstoffzelle.

Die Brennstoffzelle ist ein komplexer elektrochemischer Reaktor dem kontinuierlich die Reaktanden zugeführt werden müssen. In Kapitel 3 geben wir daher eine kurze Beschreibung der möglichen Verlustprozesse einer elektrochemischen Zelle und deren Charakterisierungsmethoden. Sehr ausführlich behandeln wir die elektrochemische Impedanzspektroskopie, da sie unser Hauptwerkzeug in dieser Arbeit sein wird. Anhand einfacher weniger Überlegungen beschreiben wir mathematisch eine elektrochemische Durchtrittsreaktion und können daraus ein einfaches Modell, ein Ersatzschaltbild, herleiten. Dieses erlaubt uns eine rasche quantitative Auswertung von Impedanzmessungen an Brennstoffzellen.

Das in Kapitel 3 beschriebene Modell verwenden wir in Kapitel 4, um Impedanzmessungen quantitativ auszuwerten. Wir können damit die wichtigsten Parameter wie Membranwiderstand R_{Ω} , Ladungsdurchtrittswiderstand R_{ct} und Doppelschichtkapazität C_{dl} bestimmen. Ferner erlaubt uns die Impedanzspektroskopie Prozesse zu untersuchen, welche indirekt mit dem Ladungsdurchtritt in Verbindung stehen. Es handelt sich dabei um Transportprozesse der Reaktanden hin oder weg von der Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt. Wir können mit diesem Modell Aussagen darüber machen inwiefern die Betriebsbedingungen der Brennstoffzelle die Prozesse beeinflussen. Insbesondere charakterisieren wir den Protonentransport in der Membran mit Hilfe von zwei Charakteristiken im Impedanzspektrum.

Ein grundsätzliches Problem bei der Interpretation von Impedanzspektren liegt im Messaufbau selbst. So wird üblicherweise an der Brennstoffzelle ein 2-Elektroden-Aufbau realisiert. Dies bedeutet im Fall der Brennstoffzelle, dass sämtliche Reaktionen der Anode wie auch der Kathode in einem Spektrum gemessen werden. Es ist folglich nicht möglich einzelne Charakteristika der Spektren einzelnen Elektroden zuzuordnen. Dies ist aber unabdingbar will man die Verlustprozesse wirklich verstehen. So widmen wir uns in Kapitel 5 dem Thema der Referenzelektrode, welche wir benötigen, um die Einzelelektrodenbeiträge zu bestimmen. Im Gegensatz zu Standard-Referenzelektroden in Flüssigelektrolyten, welche in der Brennstoffzelle nicht verwendet werden können, müssen wir einen Aufbau realisieren welcher dem dünnen Festelektrolyten in Brennstoffzellen Rechnung trägt. Wir werden zwei Anordnungen im Detail diskutieren, die einer seitlich angeordneten Referenzelektrode sowie die Verwendung einer Pseudo-Referenzelektrode. Letztere ermöglicht die Bestimmung der Einzelelektrodenbeiträge welche mit einem Modell verifiziert werden kann.

Mit Hilfe der Pseudo-Referenzelektrode ist es nun möglich Verlustprozesse der jeweiligen Elektrode zuzuordnen und diese im integralen Spektrum zu identifizieren. In Kapitel 6 können wir so zeigen, dass Verluste durch Transportprozesse bei hohen Stromdichten auf den Protonentransport in der Membran an der Anodenseite zurück geführt werden können. Weiterhin werden wir veranschaulichen, dass einzelne Charakteristiken der jeweiligen Elektrodenspektren sich im integralen Spektrum kompensieren und so wichtige Informationen im integralen Spektrum verborgen bleiben und zu einer falschen Interpretation dieser führen können. Die Charakterisierung der jeweiligen Elektrodenspektren zweier unterschiedlicher Elektroden werden wir in Kapitel 6 ausführlich erläutern.

Halbzellenmessungen an nicht-imprägnierten Elektroden erlauben es einfache kinetische Modelle aufzustellen, mit denen die gemessenen Spektren simuliert werden können. Anstatt Ersatzschaltbilder zu verwenden, benutzen wir in Kapitel 6 zwei spezifische Reaktionsmechanismen, für die Wasserstoffoxidation sowie für die Sauerstoffreduktion, aus denen wir den theoretischen Impedanzverlauf bestimmen. Für die Wasserstoffoxidation verwenden wir den bekannten Tafel-Volmer-Mechanismus wie er auch in der Literatur zur Genüge diskutiert wird. Für die Sauerstoffreduktion hingegen schlagen wir einen Reaktionsmechanismus für geringe Stromdichten vor, welcher die experimentellen Ergebnisse zufriedenstellend wieder gibt. Dies erlaubt nun zum ersten Mal die Bestimmung der Reaktionskonstanten der Elektrodenreaktionen einer Brennstoffzelle während normaler Betriebsbedingungen. Unterschiede zu imprägnierten Elektroden, wie sie auch in technisch relevanten Brennstoffzellen verwendet werden, können auf die Ionomerbehandlung zurück geführt werden.

In Kapitel 7 betrachten wir auftretende Inhomogenitäten über der aktiven Fläche. Technisch relevante Brennstoffzellen besitzen ein Flussfeld, um die Reaktanden möglichst gut über die aktive Fläche zu verteilen und so besser auszunutzen. Desweiteren unterstützt dieses Design den Abtransport des Produktwassers auf der Kathodenseite. Hingegen ergeben sich bei der Verwendung eines Flussfeldes unterschiede entlang des Flussfeldes bezüglich der Konzentration der Reaktanden sowie der Befeuchtung der Gase und der Membran was sich in Inhomogenitäten in der Stromdichte äussert. Zu grosse Unterschiede in der Stromdichte führen jedoch zu einer beschleunigten Degradation der Zellkomponenten wie der Katalysatorschicht und der Membran. Lokale Stromdichtemessungen geben einen ersten Hinweis auf die Inhomogenität, können jedoch die Gründe dafür nicht auflösen.

In dieser Arbeit wollen wir einen Messaufbau vorschlagen, mit dem lokale Impedanzmessungen an einer segmentierten Brennstoffzelle durchgeführt werden können. Der Vorteil dieses Messaufbaus liegt in der simultanen Messung der Impedanz in allen Segmenten, was einen direkten Vergleich der Impedanzen zulässt. Im Gegensatz zu lokalen Stromdichtemessungen können mit Hilfe der lokalen, simultanen Impedanzmessung die in jedem Segment zugrunde liegenden Verlustprozesse identifiziert werden. Die simultane Messung aller Segmentimpedanzen hat den weiteren Vorteil, dass die Messdauer nicht von der Anzahl der Segmente abhängt, sondern prinzipiell gleich lang ist wie eine einzelne Impedanzmessung. Dies spart Messzeit und die Segmentimpedanzen können miteinander verglichen werden.

Summary

Within this thesis we investigate polymer-electrolyte fuel cells by means of electrochemical impedance spectroscopy. This method allows for the qualitative and quantitative characterisation of the physical and electrochemical processes occurring in a fuel cell.

A fuel cell is a complex electrochemical reactor which is continuously supported by the reactants. Therefore, in chapter 3 we will give an introduction into the loss processes of electrochemical cells and their characterisation methods. We will treat the electrochemical impedance spectroscopy in detail, as this method will be our main tool in this work. Considering a simple charge transfer reaction we will derive a model, which explains in an easy way our reaction at the interface. The derived equivalent circuit can be utilised to analyse quickly measured impedance data in order to quantify the main loss processes.

In chapter 4 we do analyse impedance data to quantify important parameters like the membrane resistance R_{Ω} , the charge transfer resistance R_{ct} as well as the double layer capacity C_{dl} with the help of the derived equivalent circuit. Furthermore, impedance spectroscopy allows for the investigation and characterisation of processes that are indirectly related with the charge transfer step. These are in particular transport phenomena of the reactants to or off the electrode/electrolyte interface. The derived and simple model allows for the characterisation of the involved processes depending on the operating conditions. In detail we characterise the proton transport within the membrane by two features in the impedance spectra.

One main problem of the interpretation of measured impedance data is found in the measurement setup itself. Usually, impedance measurements are done between the anode and the cathode, hence integral measurements contain the information of both electrodes and it is impossible to assign specific characteristics to one electrode. But, this is the most important information in order to understand the loss processes and to enhance the performance of a fuel cell. For that reason we discuss in chapter 5 the incorporation of reference electrodes into a fuel cell to separate the contributions of the single electrodes. Compared to standard reference electrodes in liquid electrolytes, which we cannot use in fuel cells, we have to find a reference electrode arrangement that considers the dimensions of the solid electrolyte. We will discuss two setups, one with a sideways arrangement of a reference electrode and the utilisation of a pseudo reference electrode. The last mentioned option allows for the determination of the single electrode impedances that can be verified with a model as well.

By means of the pseudo reference electrode we can separate anode and cathode contributions and assign specific loss processes to the electrodes and furthermore identify those in the integral impedance spectra. In chapter 6 we show results that the limiting

transport processes at high current densities are due to the insufficient proton transport within the membrane at the anode side. Additionally, characteristics of the half cell impedance spectra get lost in the intergal spectra, because contrasting features cancel out. By this, information gets hidden and can lead to a misinterpretation of the yielded spectra. We discuss and characterise the single electrode impedance behaviour for two different electrodes in detail.

Half cell measurements with non-impregnated electrodes can be simulated with kinetic models. In order to use equivalent circuits, we derive the impedance for the hydrogen oxidation and the oxygen reduction reaction based on specific reaction mechanisms. Applying the common Tafel-Volmer mechanism for the hydrogen oxidation reaction, we propose a reaction mechanism for the oxygen reduction reaction at low current densities. This allows for the first time the evaluation of the corresponding reaction rates under real operating conditions. Differences between non-impregnated and impregnated electrodes are due to the ionomer treatment of the catalyst layer.

We concentrate on the inhomogenities over the active area in chapter 7. Fuel cells of technical relevance exhibit a flow field, in order to distribute the reactants over the active area and to make best use of the reactants. Furthermore, those flow fields enhance the outflow of the product water. On the other hand, utilising a flow field leads to differences in the reactants concentration as well as the humidification of the gases and the membrane along the flow field. Those differences lead to inhomogenities in the current distribution and can cause failure in the cells components, in the active layer or in the membrane. Locally resolved current distribution measurements exhibits the inhomogenities, but cannot explain the reasons for that.

In this thesis we propose an experimental setup, which enables us to measure locally resolved impedance in a segmented fuel cell. The advantage of this setup is the simultaneous measurement of the impedance in all segments, which allows for the direct comparison of the single impedances. In contrast to locally resolved current distribution measurements, simultaneously locally resolved impedance measurements allows for the identification of the loss processes in each single segment. Another advantage of the simultaneous impedance measurement is the measurement time, as it is independent of the number of segments. This saves measurement time and the gained segment impedances can be compared to each other.

Kapitel 1

Einleitung

In Milliarden von Jahren hat die Natur Energieträger geschaffen, welche die heutige Gesellschaft als selbstverständlich und unerschöpflich ansieht und nutzt. Seit der Verwendung fossiler Energieträger, das sind hauptsächlich Kohle, Öl und Gas, haben sich unsere Lebensbedingungen deutlich verbessert, sei es im häuslichen Bereich als auch in der Fortbewegung. Das ist gut so, doch sollten wir der Verwendung dieser Energieträger zunehmend kritischer begegnen, zumal der Wissensstand über den Gebrauch dieser Energieträger und deren Folgen für Mensch und Umwelt immer deutlicher werden. So häufen sich in den letzten Jahrzehnten Rekordmeldungen was lokale Niederschlagsmengen, Höchsttemperaturen und Wettererscheinungen wie Wirbel- und tropische Stürme anbelangt.

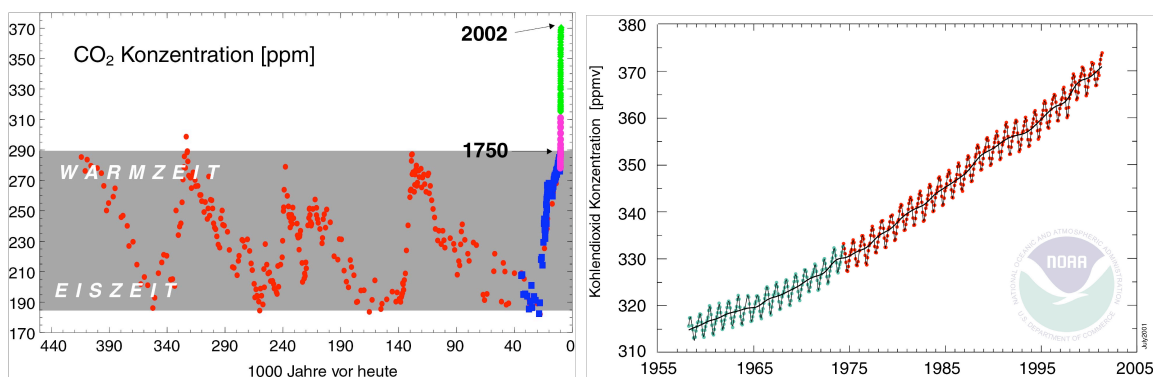


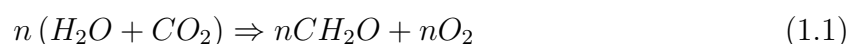
Abb. 1.1: Links: Die roten Punkte zeigen den rekonstruierten Verlauf des Kohlenstoffdioxidgehalts in der Atmosphäre der letzten 420.000 Jahre aus dem Vostok-Eiskern der Antarktis [1]. Rechts: Kohlenstoffdioxid-Gehalt der Atmosphäre der letzten 50 Jahre bestimmt durch Messungen des Mauna Lea Observatoriums auf Maui (Hawaii).

Man kann lange darüber diskutieren, ob der Mensch die Klimaveränderung durch das Verbrennen fossiler Energieträger verursacht hat oder nicht. Kritiker betonen immer wieder, dass noch nie ein eindeutiger Zusammenhang bewiesen werden konnte. Das muss man auch nicht, da es ohnehin schwierig ist ein komplexes System wie das Klima zu erfassen! Es ist ausreichend, wenn man objektiv die Veränderungen in der Natur verfolgt. Objektivität ist in der Wissenschaft ein heikles Thema, da sie immer von den Versuchsbedingungen und den verwendeten Messapparaturen abhängt. Wir wollen den Daten in Abbildung 1.1 diese unabhängige Objektivität zusprechen. Gezeigt ist der CO_2 -Gehalt in der Erdatmosphäre. Der Verlauf der vergangenen 400 Millionen Jahre ist durch Eisbohr-

kernmessungen als rote Punkte in der linken Graphik von Abbildung 1.1 wieder gegeben [1]. Die letzten 50 Jahre wurden durch Messung im Mauna Lea Observatorium auf Maui (Hawaii) bestimmt, dargestellt als pinke sowie grüne Datenpunkte in der linken Graphik sowie im Detail in der rechten Graphik. Wir erkennen, dass sich der CO_2 -Gehalt der letzten Jahrtausende in einem Bereich von 190 [ppm] bis 290 [ppm] bewegte. Wir würden diesen CO_2 -Gehalt als natürliche Schwankung ansehen und es als das dynamische Gleichgewicht der Erdatmosphäre betrachten. Es ist nun nicht sehr schwer anzuerkennen, wenn man den heutigen CO_2 -Gehalt betrachtet, dass die Atmosphäre mit einem heutigen Wert von ca. 381 [ppm] aus diesem Gleichgewicht ausgelenkt wurde. Nun kann man folgende gemeingültige Aussage machen: Ein System, das aus dem Gleichgewicht ausgelenkt wird, wird darauf reagieren! Der Anstieg des CO_2 -Gehalts fällt, etwas zeitverzögert, mit dem Beginn der industriellen Revolution um 1790 zusammen, was ein Hinweis auf einen Zusammenhang mit der erhöhten Nutzung fossiler Brennstoffe ist. Das Klima der Erde wird also auf diese Veränderung reagieren, ob wir wollen oder nicht. Wie das geschehen wird und welche Auswirkungen das auf unser Leben haben wird, können wir in den nächsten Jahrzehnten nur beobachten.

Doch wollen wir diese Gedanken nicht weiter ausführen, da man sie ins Unendliche weiter stricken kann. Vielmehr wollen wir einen weiteren Gedankengang ausführen. Dazu nehmen wir an, dass in den frühen Stadien des Erdzeitalters kein freier Sauerstoff und kein freier Kohlenstoff auf der Erde vorhanden gewesen ist. Die hohen Temperaturen liessen den Kohlenstoff wie auch den Sauerstoff schnell reagieren, entweder zu Kohlenstoffdioxid oder mit anderen Elementen zu Karbiden und Oxiden. Da es auch heute noch in der Erdkruste elementare Metalle gibt, wenn auch in geringer Menge, ist anzunehmen, dass weder Kohlenstoff noch Sauerstoff für eine Reaktion zur Verfügung standen. Der heutige Sauerstoff kann folglich nur als Produkt der Photosynthese entstanden sein. Aus der Menge des freien Sauerstoffs wollen wir auf die Menge des gespeicherten Kohlenstoffs schliessen.

Bei der Photosynthese werden aus Wasser und Kohlenstoffdioxid Kohlehydrate aufgebaut und Sauerstoff frei gegeben nach folgender Gleichung



Es gilt also folgendes Verhältnis von freiem Sauerstoff zu gespeichertem Kohlenstoff von

$$1 [\text{mol}] O_2 \cong 1 [\text{mol}] C \quad \text{oder} \quad 32 [\text{g}] O_2 \cong 12 [\text{g}] C \quad (1.2)$$

Die Masse des gespeicherten Kohlenstoffs ergibt sich aus der Masse des freien Sauerstoffs nach

$$m_C = \frac{12}{32} m_{O_2} \quad (1.3)$$

Die Menge des Sauerstoffs in der Atmosphäre beträgt ca. $1 \cdot 10^{15}$ [t]¹. In den Meeren ist eine Menge von ca. $7 \cdot 10^9$ [t] gelöst², welche wir aber in erster Näherung vernachlässigen können. Daraus erhalten wir die Menge gespeicherten Kohlenstoffs von

$$m_C = \frac{12}{32} \cdot 1 \cdot 10^{15} [\text{t}] = 375 \cdot 10^{12} [\text{t}] \quad (1.4)$$

¹Berechnet nach: $mg = p_A A_E$ mit $p_A = 10$ [N/cm²], $A_E = 5,1 \cdot 10^{18}$ [cm²], $g = 9,81$ [m/s²]. Zusammensetzung der Luft: 80 % N_2 und 20 % O_2 (kein Unterschied zwischen Volumen- und Massenprozent).

²Annahme: Sauerstoffsättigung von 100 % in einer 2 [m] dicken Oberflächenschicht (10,06 [mg/l] O_2). $A_M = 362 \cdot 10^6$ [km²].

Heutzutage geht man davon aus, dass ca. $783 \cdot 10^9$ [tSKE] Kohle, $216 \cdot 10^9$ [tSKE] Öl und $205 \cdot 10^9$ [tSKE] Gas in Lagerstätten liegen³. Insgesamt sind das $1,2 \cdot 10^{12}$ [tSKE] und nur ein Bruchteil von dem, was wir abgeschätzt haben. Ein vollständiger Abbau und das Verbrennen aller Reserven führt jedoch dazu, dass wir sämtlichen Sauerstoff der Atmosphäre aufbrauchen und den CO_2 -Gehalt erheblich erhöhen. Die Folgen einer resultierenden globalen Temperaturerhöhung sind bereits messbar [2]. Noch bevor wir an Sauerstoffmangel ersticken, spüren wir die Auswirkungen des CO_2 .

Wir sehen, dass die fossilen Energieträger endlich sind und dass das durch die Verbrennung entstehende CO_2 das Gleichgewicht der Atmosphäre stört. Hinzu kommt, dass die Entstehung der fossilen Energieträger reichlich ineffizient von statten ging [3]. Selbst die anschliessende Nutzung fossiler Energieträger in Verbrennungsmotoren ist ineffizient.

Effizienz wird in der Zukunft in Zeiten knapper Rohstoffe wichtiger sein denn je. Die Energiewandlung spielt dabei eine wesentliche Rolle, da man die Verluste so gering wie möglich halten will bzw. den Rohstoff Energieträger soweit es geht ausnutzen muss.

Die Brennstoffzelle als neuer Energiewandler wird in der Zukunft eine wichtige Rolle spielen. Die unterschiedlichen Typen von Brennstoffzellen können in unterschiedlichen Bereichen eingesetzt werden. So können Niedertemperatur-Brennstoffzellen in mobilen Anwendungen eingesetzt werden, vom Laptop bis hin zum Auto. Hochtemperatur-Brennstoffzellen können als kleinere Anlagen in Häusern installiert werden oder als grössere Blockheizkraftwerke ausgelegt werden, um einzelne Wohnquartiere mit Strom und Wärme zu versorgen.

Man muss jedoch bedenken, dass die Brennstoffzelle kein Kernkraftwerk oder kein grosses Wasserkraftwerk ersetzen kann. Die Zukunft in der Energieversorgung muss sich nicht dahin entwickeln, dass ein zentrales Kraftwerk die Versorgung der Bevölkerung übernimmt. Vielmehr werden kleinere dezentrale Kraftwerke eine grössere Rolle spielen. Hier sind jedoch die Energieversorger gefragt eine entsprechende Infrastruktur aufzubauen. In dieser Struktur werden dann verschiedene Systeme wie Wind, Solarzellen und -wärme, Geothermie und Biomasse neben Brennstoffzellen zur Energieversorgung beitragen.

Die Brennstoffzelle als effizienter Energiewandler macht Sinn! Nicht als Alleinversorger, aber als Teil eines Ganzen kann sie erheblich dazu beitragen Emissionen zu reduzieren bzw. völlig ohne Emissionen Strom und Wärme bereit zu stellen.

³Quellen: BP, DoE, BFE

Kapitel 2

Die Brennstoffzelle

In diesem Kapitel wollen wir die Anfänge der Brennstoffzelle Revue passieren lassen, um dann die wichtigsten Brennstoffzellentypen kurz zu erläutern. Danach wollen wir den in dieser Arbeit verwendeten Brennstoffzellentyp, die Polymer-Elektrolyt Brennstoffzelle (PEFC¹), im Detail vorstellen. Wir gehen ein auf die Materialien, die Zellgeometrien, die Funktionsweise sowie die Thermodynamik der PEFC und werden einige später immer wieder verwendete Begriffe definieren.

2.1 Historisches

Sir William Grove (*11. Juli 1811, †1. Aug. 1896) und Christian Friedrich Schönbein (*18. Okt. 1799, †29. Aug. 1868) entwickelten gleichzeitig um 1839 die ersten damals sogenannten Gasbatterien, später bezeichnet als Brennstoffzellen. Grove welcher eher experimentell arbeitete entwickelte den in Abbildung 2.1 gezeigten Aufbau, bei dem er mehrere einzelne Zellen hinter einander schaltete, um so eine grössere Spannung zu erreichen.

Die damals realisierten sehr geringen Ströme und Spannungen konnten jedoch nicht mit

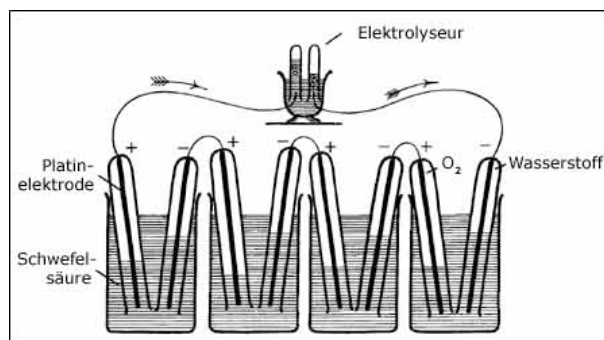


Abb. 2.1: Von Grove realisierte erste Serienschaltung mehrerer Gasbatterien zur Erhöhung der Spannung.

der Entwicklung des Dynamos 1866 durch Werner von Siemens (*13. Dez. 1816, †6. Dez. 1892) konkurrieren.

Die erste kommerzielle Anwendung der Brennstoffzelle findet sich im Gemini-Raumfahrtprogramm der NASA in den 1950er und 1960er Jahren. Für das Gemini-Programm

¹aus dem englischen Polymer Electrolyte Fuel Cell

wurden Polymer-Elektrolyt Brennstoffzellen von General Electric verwendet, wohingegen beim späteren Apollo-Raumfahrtprogramm sowie bei den Space-Shuttle-Flügen Alkali-Brennstoffzellen (AFC²) Verwendung fanden³. Bei allen Raumfahrt-Programmen spielten die Kosten keine direkte Rolle, da keine anderen Systeme die Energieversorgung der Elektronik der Raumkapseln bewerkstelligen konnten, was Zuverlässigkeit, Gewicht und Leistung betraf. Zusätzlich konnte man das entstandene Produktwasser für die Piloten verwenden.

Während der ersten Ölkrise 1973⁴ wurde die Brennstoffzelle ebenfalls wieder populär. Man dachte damals, dass man sich von der Öl-Abhängigkeit lossagen könnte. Die Ölkrise währte nicht lange genug, denn schon ein Jahr später war die Weltwirtschaft wieder dem schwarzen Gold verfallen und zahlte die nun höheren Preise.

Die spätere Ölkrise (1979/1980) trug dazu bei, dass die Brennstoffzelle als Alternative zum Otto- bzw. Dieselmotor als Antrieb in Autos sowie Bussen integriert wurde. So trugen die Automobilfirmen massgeblich an der neuen Popularität der Brennstoffzelle als „neue“ Technik bei. Mittlerweile gibt es dutzende von Brennstoffzellenfahrzeugen, einerseits als Prototypen als auch in Fahrzeugflotten grösserer Unternehmen (UPS in den USA, Hermes in Deutschland). Diese unter realen Bedingungen eingesetzten Brennstoffzellenfahrzeuge, haben die in sie gesetzten Erwartungen erfüllt. Anfang März 2006 wurde das von der Europäischen Union geförderte Projekt CUTE⁵ (Clean Urban Transport for Europe) um ein weiteres Jahr verlängert. In diesem Projekt werden 7 der ehemals 27 Citaro-Busse im Linienverkehr in verschiedenen Städten (Amsterdam, Barcelona, Hamburg, London, Luxemburg, Madrid und Reykjavik) eingesetzt. Ferner sind 3 Busse in Peking (China) sowie in Perth (Australien) im Einsatz. Diese Brennstoffzellenbusse haben seit dem Beginn des Projektes CUTE Ende 2001 ca. 1,1 Millionen km in über 75.000 Betriebsstunden ihre Alltagstauglichkeit bewiesen. Die Erprobung liefert den Entwicklern wertvolle Hinweise, um die Lebensdauer des Antriebs, insbesondere der Brennstoffzellen-Stapel, weiter zu erhöhen. Dies ist ein wesentlicher Schritt, um gegen die etablierte Technik der Otto- und Dieselmotoren zu konkurrieren.

Genau hier liegt ein tieferes Problem der Brennstoffzellentechnik: sie konkurriert gegen ein System, welches schon auf über 100 Jahre Entwicklung und Erfahrung zurück blickt. Ein gleichwertiges System, bestehend aus der Brennstoffzelle, in wenigen Jahren zu entwickeln ist ein sehr ehrgeiziges Ziel. Die Erfolge zeigen jedoch, dass die Brennstoffzellen im Gegensatz zum Verbrennungsmotor klare Vorteile bieten und diese in der Zukunft verstärkt ausschöpfen können. Hier sind zum Ersten der weit höhere Systemwirkungsgrad zu nennen. Dieser beträgt bei Wasserstoff-Luft-Brennstoffzellen bis 45% [4, 5] und bei Wasserstoff-Sauerstoff-Brennstoffzellen bis zu 60% [6]. Dies ist das 2-3-fache dessen was ein Otto- bzw. Dieselmotor erreicht. Dies kann man auf zwei Wegen nutzen: 1) Reduktion des Treibstoffverbrauchs und damit schonender Umgang mit Energieträgern und 2) Reduktion des Ausstosses von Treibhausgasen und Schadstoffen bis hin zu Null-Emissions-Systemen. Mit Blick auf die Begrenztheit aller zur Verfügung stehender Energieträger ist

²aus dem englischen Alcaline Fuel Cell

³<http://science.ksc.nasa.gov/history/history.html>

⁴Die OPEC reduzierte 1973 die geförderte Ölmenge um 5%, was sich in einem Preisanstieg von 70% äusserte!

⁵<http://europa.eu.int/comm/energy-transport/en/cut-en.html>

der 1. Weg zu favorisieren wobei in Gebieten mit einer hohen Bevölkerungsdichte Weg 2 ebenfalls Sinn macht. Der Wasserstoff wird heutzutage grösstenteils aus fossilen Energieträgern, hauptsächlich Erdgas, mittels Dampfreformierung oder als Nebenprodukt aus der chemischen Industrie gewonnen. Eine nachhaltige Produktion wäre die Wasserelektrolyse bei der man ebenfalls den Sauerstoff gewinnen könnte. Da bei der Wasserelektrolyse die Kosten dem Wasserstoff zugeordnet werden, erhält man den Sauerstoff als Nebenprodukt. Kostenvergleiche bezüglich der Sauerstoffgewinnung zeigen einen nur geringen finanziellen Nachteil der Wasserelektrolyse gegenüber herkömmlichen Methoden mit einem Potential zu einer weiteren Kostenreduktion [6].

2.2 Typen von Brennstoffzellen

In den vergangenen Jahrzehnten haben sich mehrere Typen von Brennstoffzellen etabliert. Zwei haben wir bereits erwähnt, die Polymer-Elektrolyt Brennstoffzelle sowie die alkalische Brennstoffzelle. Zu erwähnen sind noch zwei weitere wichtige Vertreter. Hierbei handelt es sich um die Schmelzkarbonat- sowie die keramische oder Festoxid Brennstoffzelle (MCFC sowie SOFC⁶).

Aufbau und grundlegende Arbeitsweise sind bei allen Typen von Brennstoffzellen dieselben. Wie der aufmerksame Leser vielleicht schon bemerkt hat, werden die Brennstoffzellen anhand ihrer verwendeten Elektrolyte unterschieden. Die Elektrolyte bestimmen auch die Betriebstemperatur und über diese die verwendbaren Brenngase sowie die einsetzbaren Katalysatoren und Elektrodenmaterialien. Eine kurze Zusammenfassung gibt Tabelle 2.1. Der Vollständigkeit halber haben wir in die Tabelle noch zwei weitere Brennstoffzellentypen hinzu genommen, die Direktmethanol-Brennstoffzelle (DMFC) sowie die phosphorsaure Brennstoffzelle (PAFC). In der Brennstoffzelle wird an der Anode das Brenngas (H_2 , CH_4) oxidiert, während an der Kathode der Oxidans (O_2 , CO_2) reduziert wird. Der wahre Elektronenfluss ist also von der Anode zur Kathode. Dies ist nicht zu verwechseln mit der negativen und positiven Elektrode sowie der technischen Stromrichtung technischer Geräte. Die Anode einer Brennstoffzelle ist also technisch gesehen immer die negative Elektrode.

Die Elektrolyte der verschiedenen Brennstoffzellen unterscheiden sich sehr stark in der Art ihres Aufbaus sowie der Art der Ionenleitung. Keramische Brennstoffzellen (SOFC) besitzen als Elektrolyt ein Yttrium stabilisiertes Zirkondioxid ($Zr(Y)O_2$), welches erst bei sehr hohen Temperaturen ($T > 800$ [°C]) genügend O^{2-} -Ionen leitend ist. An der positiven Elektrode findet folglich eine kathodische Reaktion statt, der Sauerstoff wird zu O^{2-} -Ionen reduziert. Diese diffundieren durch den Elektrolyt und reagieren mit dem Wasserstoff auf der Anodenseite zu Wasser. Die hohen Temperaturen ermöglichen den Einsatz von unedlen Metallen als Katalysator (z.B. Nickel), sowie die interne Reformierung von Methan zu Wasserstoff. Dies erlaubt den Betrieb neben Wasserstoff auch mit Kohlenwasserstoffen, was jedoch zur Bildung von Kohlendioxid (CO_2) führt.

Im Gegensatz zur keramischen Brennstoffzelle benötigt die Schmelzkarbonat-Brennstoffzelle (MCFC) Kohlendioxid (CO_2). Der Elektrolyt besteht aus einer Kalium- (K_2CO_3) oder Lithiumkarbonatschmelze (Li_2CO_3). Diese werden bei ca. 400°C flüssig und sind

⁶aus dem englischen Molten Carbonate Fuel Cell und Solid Oxide Fuel Cell

Tab. 2.1: Verschiedene Typen von Brennstoffzellen, ihre Hauptmerkmale sowie Anwendungen.

Typ	Electrolyt	Temperatur	Brennstoff	Anwendung
Polymer-Elektrolyt Brennstoffzelle (PEFC)	protonenleitende Membran	50-95°C	H ₂	tragbare Geräte Verkehr
Direkt-Methanol Brennstoffzelle (DMFC)	protonenleitende Membran	70-90°C	Methanol	tragbare Geräte Verkehr
Alkalische Brennstoffzelle (AFC)	Natronlauge	60-120°C	Reformat, H ₂	Raumfahrt
Phosphor Brennstoffzelle (PAFC)	konzentrierte Phosphorsäure	160-220°C	H ₂ Reformate	stationäre Anlagen
Schmelzkarbonat Brennstoffzelle (MCFC)	fl. Karbonat-schmelze	620-700°C	Reformate	stationäre Anwendungen
Festoxid Brennstoffzelle (SOFC)	Zirkonium-keramik	750-1200°C	Reformate	stationäre Anwendungen

dann CO_3^{2-} -Ionen leitend. Auf der Kathode reagiert der Sauerstoff mit dem Kohlendioxid zu CO_3^{2-} -Ionen, die ihrerseits an der Anode zu Wasser und Kohlendioxid abreagieren. Das an der Anode erzeugte Kohlendioxid wird der Kathode wieder zugeführt, es handelt sich also um einen internen CO_2 -Kreislauf.

Die hohen Temperaturen der SOFC sowie der MCFC erlauben eine Kraft-Wärme-Kopplung der Brennstoffzellen, durch das Nachschalten einer Dampfturbine oder durch die Aufbereitung von Warmwasser für Heizzwecke.

Wir wollen hier nicht weiter auf die Brennstoffzellentypen wie AFC, PAFC und DMFC eingehen da diese kaum in grosstechnischen Anlagen Verwendung finden. Im nächsten Abschnitt wollen wir uns im Detail mit der PEFC auseinander setzen, da dieser der in dieser Arbeit verwendete und untersuchte Brennstoffzellentyp ist.

2.3 Die Polymer-Elektrolyt Brennstoffzelle

2.3.1 Funktionsweise & Aufbau

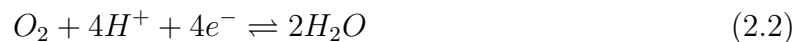
Die Brennstoffzelle ist ein elektrochemischer Reaktor, dem kontinuierlich die Edukte zugeführt und dem die Produkte abgeführt werden müssen. Dies erlaubt einen ununterbrochenen Betrieb der Brennstoffzelle, solange Reaktanden zugeführt werden. Die Polymer-Elektrolyt Brennstoffzelle (PEFC) benötigt aufgrund ihrer niedrigen Temperatur einen Katalysator, um die Reaktionen genügend schnell ablaufen zu lassen. Verwendet wird

hierbei hauptsächlich Platin. Dies hat jedoch den gravierenden Nachteil, dass die Edukte in möglichst reiner Form zugeführt werden müssen. Bereits geringe Mengen an Kohlenmonoxid (CO) können die Leistung einer PEFC stark beeinträchtigen, da CO sehr stark an das Platin bindet und so die weitere Adsorption bzw. H_2 -Dissoziation behindert. Abhilfe können hier Platin-Ruthenium-Katalysatoren schaffen [7]. In dieser Arbeit werden wir, bis auf wenige Ausnahmen reine Gase (Wasserstoff H_2 und Sauerstoff O_2) verwenden und zeigen, dass selbst bei der Nutzung von reinen Gasen charakteristische Prozesse in Impedanzspektren falsch zugeordnet werden.

Der Anode wird molekularer Wasserstoff zugeführt welcher gemäss unten stehender Gleichung in Protonen (H^+) und Elektronen (e^-) dissoziiert



Die Membran ist elektrisch isolierend, so dass die Elektronen e^- über einen äusseren Stromkreis von der Anode zur Kathode fließen, hingegen ist sie protonenleitend H^+ . So erreicht man örtlich getrennte Reaktionen der Reaktanden. Die Membran muss zusätzlich noch eine weitere wichtige Funktion erfüllen, nämlich die der Gasdichtheit. Sie muss verhindern, dass die Gase sich austauschen und direkt miteinander reagieren können. Der Kathode wird Sauerstoff zugeführt welcher mit den Elektronen und den Protonen zu Wasser weiter reagiert, gemäss der Gleichung



Die Gesamtreaktion ergibt sich so zu



Da die PEFC üblicherweise unterhalb einer Temperatur von $100^\circ C$ betrieben wird fällt das Produktwasser in flüssiger Form an und wird aus der Brennstoffzelle ausgetragen. Die Wasserstoffoxidation (HOR⁷, Gl. 2.1) ist an Platin eine sehr schnelle Redox-Reaktion während die Sauerstoffreduktion (ORR⁸, Gl. 2.2) hingegen gehemmt ist. In Kapitel 6 werden wir diese Teilreaktionen näher betrachten.

Die Polymer-Elektrolyt Brennstoffzelle setzt sich aus mehreren Komponenten zusammen, schematisch gezeigt in Abbildung 2.2. In der Mitte ist die protonenleitende Membran, die, wie bereits erwähnt, elektrisch isolierend und gasdicht ist. Zu beiden Seiten ist die Membran in Kontakt mit der Aktivschicht, der Katalysatorschicht. In diesen Bereichen reagieren die Reaktanden nach obigen Gleichungen 2.1 und 2.2. Die Elektrode selbst besteht zusätzlich neben der Aktivschicht aus der Gasdiffusionsschicht (GDL⁹). Man nennt diese Elektroden deshalb auch häufig Gasdiffusionselektroden (GDE¹⁰). Der prinzipielle Aufbau einer Polymer-Elektrolyt Brennstoffzelle ist in Abbildung 2.2 gezeigt. Die Anordnung der Elektroden sowie der Membran nennt man auch *Membrane-Electrode-Assembly (MEA)* und bildet das eigentliche Herz der Brennstoffzelle. Die beschriebene Anordnung von Elektroden und Membran wird zwischen zwei sog. Flussfeldplatten eingespannt. Die Flussfeldplatten haben die Aufgabe die Reaktanden in der Brennstoffzelle

⁷aus dem englischen Hydrogen Oxidation Reaktion

⁸aus dem englischen Oxygen Reduction Reaction

⁹aus dem englischen Gas Diffusion Layer

¹⁰aus dem englischen Gas Diffusion Electrode

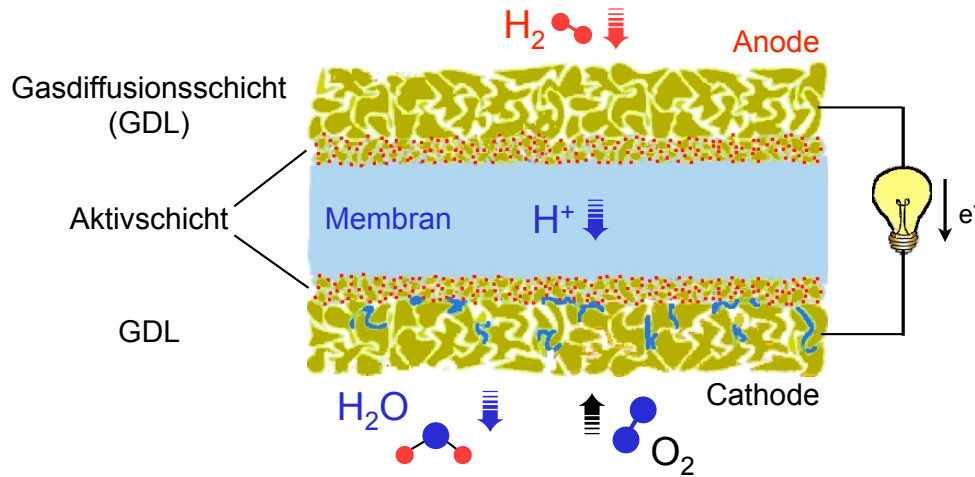


Abb. 2.2: Funktionsprinzip und Aufbau einer Polymer-Elektrolyt Brennstoffzelle (PEFC).

zu verteilen bzw. den Strom sowie die Reaktionswärme abzuführen. Das Flussfeld zeigt häufig eine mäanderförmige Struktur aus wenigen parallelen Kanälen. Dies erlaubt eine hohe Ausnutzung der Reaktanden und verhindert die Blockierung einzelner Kanäle durch das entstehende flüssige Produktwasser.

2.3.2 Materialien

In dieser Arbeit haben wir im Wesentlichen zwei unterschiedliche Gasdiffusionselektroden, unterschiedliche Platinbeladungen der Aktivschicht sowie unterschiedliche Membranen verwendet.

Membranen

Die Membran ist das zentrale Element dieses Brennstoffzellentyps, wie sich aus dem Namen bereits entnehmen lässt. Sie muss im wesentlichen vier Kriterien erfüllen:

1. Sie muss eine hohe Protonenleitfähigkeit aufweisen.
2. Sie muss elektrisch isolierend sein, um einen Kurzschluss zwischen Anode und Kathode zu verhindern.
3. Sie muss eine geringe Gaspermeabilität bezüglich H_2 und O_2 aufweisen, um eine Trennung der zwei Halbzellen sicher zu stellen.
4. Sie sollte auch bei höheren Temperaturen eine chemische wie auch mechanische Stabilität aufweisen.

All diese Kriterien sollten erfüllt sein zu einem niedrigen Preis und für eine Lebensdauer von 3000-5000 Stunden. Heutzutage sind Nafion®-Membranen der Firma DuPont die einzig kommerziell verfügbaren Membranen. Die aufwendige Herstellung resultiert in einem Preis von 500-1000 $[\$/m^2]$. Das PSI entwickelt deshalb eine neue Methode, auf Basis von FEP oder ETFE-Polymerfolien preisgünstige Membranen herzustellen [8, 9, 10].

In dieser Arbeit werden Nafion- und PSI-Membranen mit unterschiedlichen Äquivalentgewichten (EW^{11}) verwendet. Das Äquivalentgewicht ist dabei der Kehrwert der Ionenaustauschkapazität (IEC^{12}) multipliziert mit 1000

$$EW = \frac{1000}{IEC} \quad [g/mol] \quad (2.4)$$

Die IEC gibt die Anzahl der Protonen $n(H^+)$, respektive der Säuregruppen, in der Membran bezogen auf die Masse m_0 des trockenen Polymers an. Es gilt:

$$IEC = \frac{n(H^+)}{m_0} \quad [mmol/g] \quad (2.5)$$

Es wurden Membranen mit Äquivalentgewichten von 1000, 1100 und 1200 verwendet. Nafion®-Membranen gehören zur Gruppe der Ionomere. Es handelt sich dabei um ein sulfoniertes Polytetrafluorethylen-Polymer (PTFE) und besitzt die in Abbildung 2.3a gezeigte Struktur. Unter Zugabe von Wasser dissoziiert die Sulfongruppe, d.h. sie gibt ihren

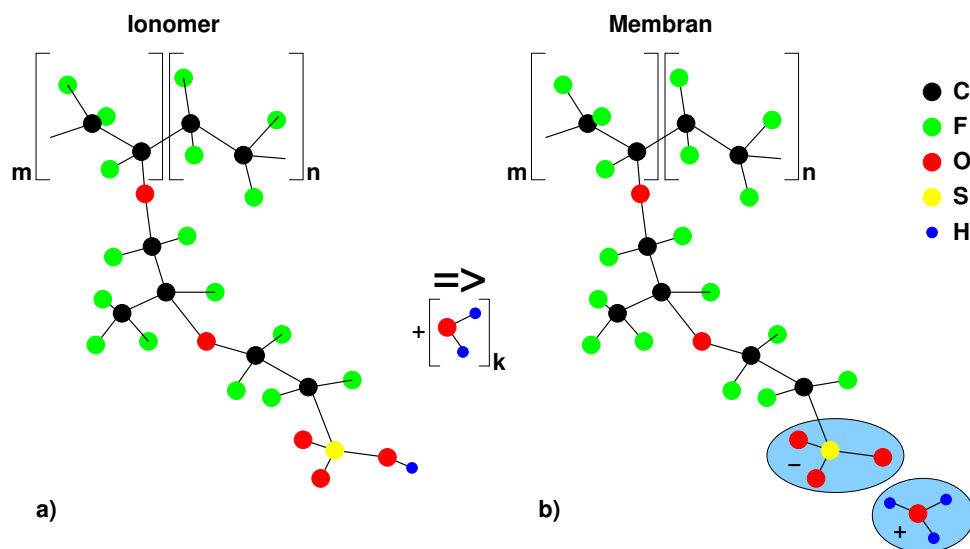


Abb. 2.3: a) Grundstruktur von Nafion-Ionomeren. b) Durch Zugabe von Wasser dissoziieren die Sulfongruppen HSO_3 und es bilden sich positive, mobile H_3O^+ -Moleküle. Dies erlaubt erst die Protonenleitung. Die negativ geladenen Sulfongruppen sind an das Grundpolymer gebunden und nicht frei beweglich. Es gilt $k = 1 \dots 30$.

Wasserstoff ab. Es bilden sich mobile H_3O^+ -Moleküle und ermöglichen so die Protonenleitung. Aus dem Nafion-Ionomer wird die Nafion-Membran. Die Anzahl der Wassermoleküle beträgt bis zu $k = 30$ [11, 12, 13]. Dies bedeutet, dass die Membran sauren Charakter besitzt, was wiederum Auswirkungen auf die Elektrodenmaterialien hat, da diese säurestabil sein müssen. Die Membran hat in etwa die Säurestärke von 0,5-molarer Schwefelsäure. Ein Unterschied zu wässrigen Säuren sind die lokal fix gebundenen, negativ geladenen Anionen (SO_3^- -Gruppen). In der Membran bilden sich folglich zwei Phasen aus: i) eine hydrophobe Phase des Grundpolymers sowie ii) eine hydrophile Phase durch die Sulfongruppen. Es bilden sich kleine Cluster und Kanäle von Wasser die die Protonenleitung durch die Membran gewährleisten [12].

¹¹aus dem englischen Equivalent Weight

¹²aus dem englischen Ion Exchange Capacity

Elektroden

Die Elektroden bestehen wie bereits erwähnt aus zwei Komponenten, der Aktivschicht sowie der Gasdiffusionsschicht. Die Aktivschicht besteht aus Platinanopartikeln welche auf Kohlenstoffpartikeln (Vulcan XC-72) geträgert sind. So erreicht man ein sehr hohes Oberflächen zu Volumen Verhältnis des Platins. Es wurden kommerzielle Elektroden der Firma E-Tek Inc. (Somerset, NJ, USA) des Typs ELAT/Std/DS/V2 verwendet. Die Platinbeladung beträgt standardmässig zwischen $0,4\text{-}0,6\text{ [mg/cm}^2\text{]}$. Die Dicke der Aktivschicht beträgt ca. $20\text{-}30\text{ [\mu m]}$. Die Aktivschicht wird zusätzlich mit einer 1%-igen Nafionlösung imprägniert. Üblicherweise wird eine Beladung mit Nafion zwischen $0,5\text{-}0,7\text{ [mg/cm}^2\text{]}$ eingestellt. Man erreicht dadurch eine grössere Kontaktfläche zwischen dem Platin und der ionisch leitenden Membran.

Als Gasdiffusionsschicht finden prinzipiell zwei Typen Verwendung: i) ein Kohlenstoffgewebe sowie ein ii) Kohlenstoffpapier. Beide Gasdiffusionsschichten sind mit PTFE durchsetzt, um so eine möglichst hohe Hydrophobizität zu erreichen. Dies verhindert das Zusetzen der Poren mit Wasser, besonders auf der Kathodenseite. Das Gewebe ist kompakter als das Papier, jedoch flexibler, was bei dem Zusammenbau der Brennstoffzelle von Vorteil ist. Das Papier hat den grossen Vorteil einer sehr hohen Porosität und der damit verbundenen guten Eigenschaft die Gase sowie das entstandene Produktwasser zu verteilen und auszutragen, jedoch bricht es sehr leicht. Die unterschiedliche Struktur der beiden Gasdiffusionsschichten ist in Abbildung 2.4, links für das Gewebe und rechts für das Papier, anhand von Computertomographiebildern verdeutlicht [14]. Man kann die hohe Porosität des Papiers erkennen wohingegen die gewobene Struktur deutlich kleinere Poren zeigt. Die Vor- bzw. Nachteile sind abzuwägen und individuell zu entscheiden. In den in dieser Arbeit benutzten Elektroden wurde hauptsächlich ein Kohlenstoffgewebe als Gasdiffusionsschicht verwendet, um einen Vergleich zwischen verschiedenen Experimenten zuzulassen. Die Gasdiffusionselektroden besitzen eine Dicke von $200\text{-}250\text{ [\mu m]}$ im eingebauten, komprimierten Zustand.

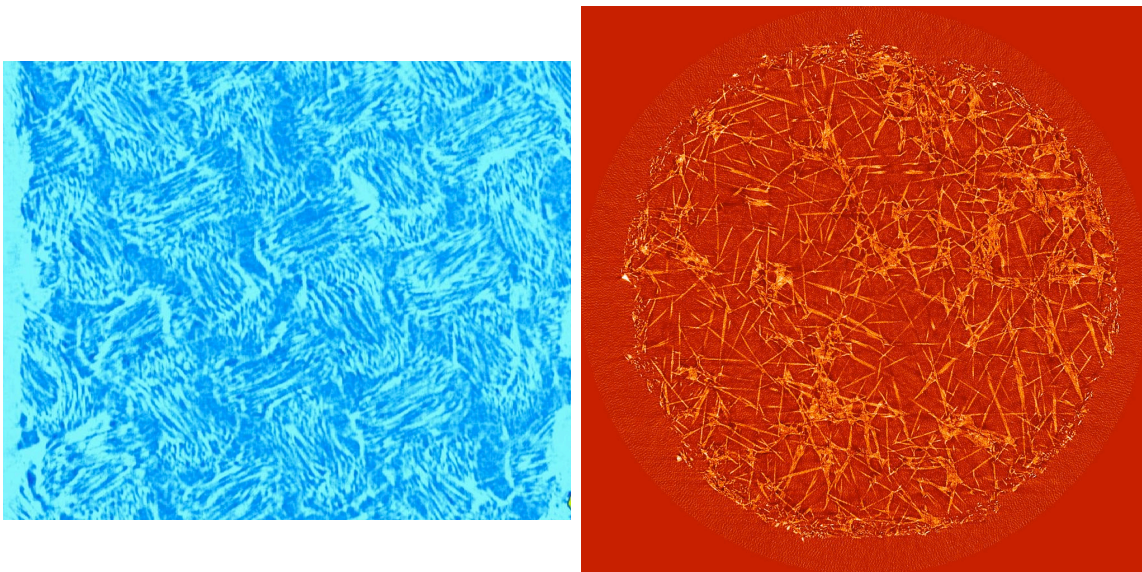


Abb. 2.4: Computertomographie-Aufnahmen eines Kohlenstoffgewebes (links) sowie eines Kohlenstoffpapiers (rechts).

Zellgeometrien

Zwei unterschiedliche Zellgeometrien kamen zur Anwendung, die es erlauben verschiedene Aspekte einer Brennstoffzelle zu untersuchen. Zum Einen wurden runde Stahlzellen verwendet, die *kein* Flussfeld besitzen. Dies bedeutet, dass innerhalb dieser Zellen kein erzwungener Fluss der Reaktanden stattfindet und diese ausschliesslich durch Diffusion zur Aktivschicht gelangen. Man kann diese Zelle als quasi-1-dimensionale Brennstoffzelle betrachten. Dies deswegen, da man prinzipiell zwei Gasvolumen (ca. 35 [ml]) getrennt durch die MEA realisiert hat. Die Gase bzw. Reaktanden verteilen sich homogen über der gesamten aktiven geometrischen Fläche von 28,3 [cm²], schematisch gezeigt in Abbildung 2.5. Man hat demnach nur eine Veränderung der Eigenschaften bzw. Bedingungen entlang der x-Achse in Abbildung 2.5 folgender Art:

1. Wasserstoffkammer: H_2 Reservoir
2. GDL Anode: Diffusion des H_2
3. Aktivschicht Anode: Wasserstoffoxidation
4. Membran: Protonentransport
5. Aktivschicht Kathode: Sauerstoffreduktion
6. GDL Kathode: Diffusion von O_2 sowie des Produktwassers
7. Sauerstoffkammer: O_2 Reservoir

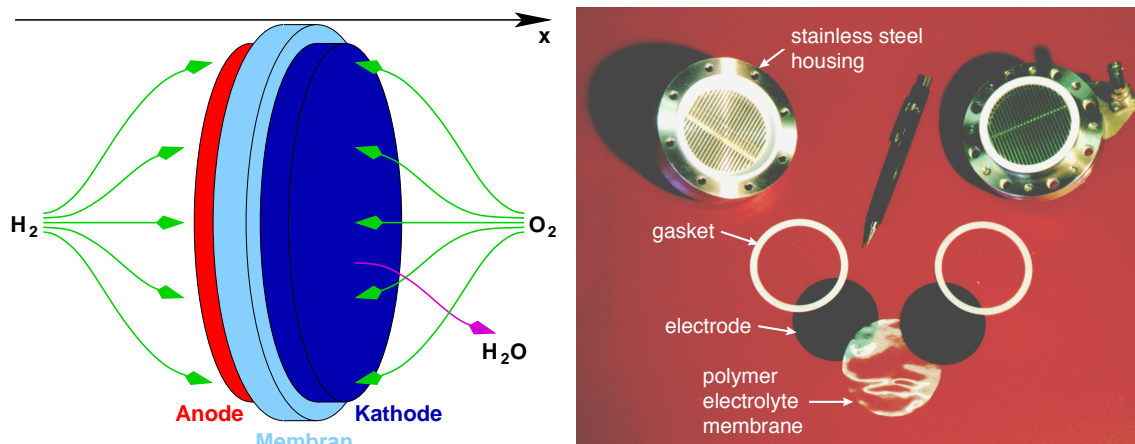


Abb. 2.5: Links: Schematische Darstellung einer runden Brennstoffzelle ohne Flussfeld. Die Reaktanden verteilen sich homogen über die gesamte aktive Fläche. Es entstehen so keine lokalen Konzentrationsunterschiede die zu inhomogenen Strom- bzw. Potentialunterschieden führen können. Eine quasi-1-dimensionale Brennstoffzelle ist so realisiert. Rechts: Photo einer runden Brennstoffzelle mit ihren Komponenten.

Diese Brennstoffzellen können nur mit reinen Gasen betrieben werden, also nur mit reinem Wasserstoff bzw. Sauerstoff. Der Betrieb mit Luft ist nicht möglich, da sich in der Kathode der Sauerstoff abreichert und sich so ein Stickstoffpolster ausbildet. Der Sauerstoff diffundiert nicht in genügender Menge durch dieses Stickstoffpolster um nennenswerte

Stromdichten zu realisieren.

Neben der runden Elektrodengeometrie ohne Flussfeld haben wir in dieser Arbeit auch quadratische Brennstoffzellen verwendet die ein Flussfeld besitzen. Diese Flussfelder besitzen drei parallele, mäanderförmig angeordnete Kanäle mit je 1 [mm] Breite und 0,5 [mm] Tiefe. Das Flussfeld erlaubt nun auch den Betrieb der Brennstoffzelle mit Luft. In Abbildung 2.6 ist zur besseren Darstellung nur der Verlauf gezeigt und nicht jeder einzelne Kanal. Durch diesen erzwungen Fluss der Reaktanden wird entstandenes Produktwasser auf der Kathodenseite effektiver aus der Brennstoffzelle ausgetragen. Diese Geometrie wird in ähnlicher Form auch bei kommerziell verfügbaren Brennstoffzellen angewendet. Bei Brennstoffzellen solcher Geometrie müssen wir prinzipiell zwei Dimensionen betrachten. Die erste Dimension ist dieselbe, wie bei der runden Brennstoffzelle beschrieben. Die zweite Dimension entsteht nun durch die Veränderung der Reaktandenkonzentration entlang des Flussfeldes, da diese vom Eingang zum Ausgang aufgebraucht werden, entlang der z-Achse in Abbildung 2.6. Wir vernachlässigen hier die Veränderung der Konzentration entlang der y-Achse. Es herrschen entlang der z-Achse veränderte Partialdrücke vor, welche die Kinetik der Reaktionen beeinflussen. Diese Brennstoffzellen können je nach Betriebsbedingungen sehr starke lokale Unterschiede aufweisen bezüglich Stromdichte, Temperatur und Befeuchtung der Membran. Die quadratischen Brennstoffzellen besitzen

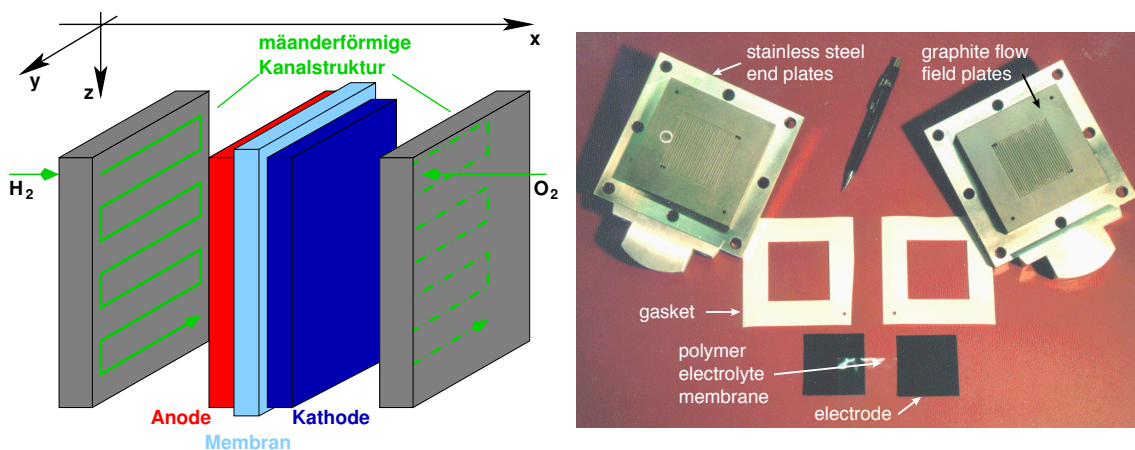


Abb. 2.6: Links: Schematische Darstellung einer quadratischen Brennstoffzelle mit Flussfeld. Die Reaktanden werden entlang der drei parallelen Kanäle (in grün ist jeweils nur ein Kanal dargestellt) durch die Brennstoffzelle geführt. So ergeben sich vom Eingang bis zum Ausgang Konzentrationsunterschiede und verschiedene Partialdrücke welche einen direkten Einfluss auf die lokalen Bedingungen in der Brennstoffzelle haben. Rechts: Photo einer quadratischen Brennstoffzelle mit ihren Komponenten.

Flussfeldplatten mit einer geometrische Fläche von $29,2 \text{ [cm}^2\text{]}$ und bestehen aus Diabon NS Graphit (SGL Carbon, Wiesbaden, Deutschland), in die die Flussfelder eingefräst sind. Die Endplatten welche als Stromsammler dienen, bestehen ebenfalls aus Edelstahl wie bei der runden Zellgeometrie. Dies hat den Nachteil, das zwischen den Graphitplatten und den Endplatten ein erhöhter Kontaktwiderstand zu finden ist. Dies ist nicht der Fall bei den runden Stahlzellen, da hier zwischen Stromsammler und Elektrode nur Stahl verwendet wird. Die quadratischen Brennstoffzellen besitzen zusätzlich anodenseitig eine seitlich angebrachte Referenzelektrode. Diese wird mit Wasserstoff aus einem der drei

Kanäle versorgt und ist nicht strombelastet. Man kann sie daher als eine gute Normal-Wasserstoff-Elektrode (NHE¹³) betrachten.

Die Gasdichtheit wird bei den verwendeten Brennstoffzellengeometrien durch Teflondichtungen sicher gestellt. Die Dicke der Teflondichtungen bestimmt gleichzeitig die Dicke der Elektroden. Ferner wurden im Experiment die Brennstoffzellen durch Heizbänder bzw. Heizpatronen auf Betriebstemperatur geheizt da die Eigenwärme der Reaktion ist hierzu nicht ausreichend ist. Acht Schrauben, jeweils mit 4-4,5 [Nm] angezogen, pressen die Endplatten und somit die MEA zusammen. Mittels Thermoelementen wird die Temperatur kontrolliert. Bei den runden Zellen wird das Thermoelement mit einer Dicke von nur 0,25 [mm] mit Hilfe einer Mikrometerschraube kathodenseitig in direkten Kontakt mit der Elektrode gebracht. In den quadratischen Zellen wird das Thermoelement (hier 1 [mm] dick) in die Graphitplatten 30 [mm] tief und 7 [mm] weit von der Elektrode entfernt eingebracht. Bei dieser Messung können Temperaturunterschiede zwischen Sensorpunkt und Elektrode nicht ausgeschlossen werden, werden jedoch als nicht gravierend betrachtet ($\Delta T < 2$ [°C]).

Teststand

Der Teststand liefert die Umgebung in derer die Brennstoffzellen bei kontrollierten und reproduzierbaren Bedingungen betrieben werden können. Die Teststände bestehen aus verschiedenen Einheiten welche die Reaktandenzufuhr, die Temperaturkontrolle, die Befeuchtung der Gase, die Aufzeichnung der Daten und die Überwachung der Brennstoffzelle regeln.

Gasversorgung Die Gasflüsse werden mit Hilfe von Massenflussreglern des Typs EL-Flow der Firma Bronkhorst Hi-Tec B.V. (Ruurlo, Niederlande) kontrolliert. Für die Anode kann der Wasserstoff mit einem Maximalfluss von 1 [nl/min]¹⁴ zugeführt werden. Für die Kathodenseite kann zwischen Luft oder Sauerstoff gewählt und mit einem Maximalfluss von 20 [nl/min] der Brennstoffzelle zugeführt werden.

Gasbefeuchtung Beide Gase können mit Hilfe eines CEM W-202-3030-P (Controlled Evaporator Mixer), ebenfalls der Firma Bronkhorst Hi-Tec, sehr genau (Fehler < 2%) und schnell (Ansprechzeit wenige Sekunden) befeuchtet werden. Durch ein Ventil wird eine bestimmte Menge Wasser, kontrolliert durch ein voran geschaltetes Durchflussgerät des Typs Liquiflow, zugeführt und verdampft und von den vorbeiströmenden Gasen mitgenommen. Über ein Steuergerät wird lediglich die Temperatur sowie die relative Feuchte in % vorgegeben. Es können maximal 50 [g/h] Wasser verdampft werden.

Wir wollen hier noch, aus Gründen der Vollständigkeit, eine weitere Möglichkeit der Gasbefeuchtung erwähnen, da diese in den meisten Testständen verwendet wird. Dabei handelt es sich um sog. Bubbler. Durch eine Fritte strömt das Gas in einen beheizten mit Wasser gefüllten Glaskolben und verteilt sich dort in winzigen Bläschen. Die Einstellung einer definierten Feuchte ist mit Bubbler generell schwieriger, da viele Parameter wie Füllstand des Wasser, durchströmte Gasmenge und Temperaturunterschiede die Befeuchtung bestimmen. Zudem ist dieses System sehr träge, was eine schnelle Änderung der

¹³aus dem englischen Normal Hydrogen Electrode

¹⁴nl steht für *Norm-Liter*. D.h. 1 [l] Gas bei einer Temperatur von 25 [°C] und 1 [bar].

Befeuchtung bei unterschiedlichen Temperaturen unmöglich macht.

In beiden Fällen wird das befeuchtete Gas über geheizte Zuleitungen, welche das Auskondensieren des Wassers verhindern sollen, der Brennstoffzelle zugeführt.

Zellparameter Darunter verstehen wir die Zellspannung, den Zellstrom sowie die Zelltemperatur. Die Zellspannung wird von einem Multimeter HP 1326B gemessen und über einen Spannungs-Multiplexer¹⁵ an den Computer weiter geleitet. Der Zellstrom wurde über eine Last HP 60503A von Agilent Technologies (Palo Alto, USA) geregelt. Diese Last erlaubt einen Strom-, Spannungs-, Widerstand- oder Leistungskontrollierten Betrieb. Da die Last hohe Ströme nicht bei tiefen Zellspannungen regeln kann, ist eine Spannungsquelle in Serie geschaltet. Die Temperaturen wurden mit Hilfe von PID-Regler RKC REX-C100 der Firma RKC Instruments Inc. (Kugahasa, Tokyo, Japan) gemessen und über Thermoelement-Multiplexer HP 1347A ebenfalls an den Computer weiter geleitet.

Datenspeicherung Die Parameter Zellstrom, Zellspannung, Gasflüsse und Temperaturen wurden mit Hilfe des Computers aufgezeichnet und kontrolliert. Die Kontrolle selbst, sowie die simultane Darstellung der Zellparameter, wird mit dem Programm LabView (National Instruments, Austin TX, USA) realisiert.

2.3.3 Zur Thermodynamik der PEFC

In diesem Kapitel betrachten wir die theoretischen und thermodynamischen Grundlagen einer H_2/O_2 -PEFC, welche wir leider kaum in der Realität wieder finden werden.

Die Gesamtenergie eines Systems ist gegeben durch die Gibbs'sche Fundamentalform

$$dE = TdS - pdV + \mu dn + \vec{v}d\vec{p} + \vec{F}d\vec{s} + \dots \quad (2.6)$$

Diese Funktion charakterisiert ein System vollständig. Hingegen sind nur für sehr wenige einfache Systeme analytische Ausdrücke dieser Funktion bekannt. Zur Beschreibung realer Systeme wählt man diejenigen Variablen (S, V, n, \vec{p}, \dots) aus, die das System unter den gegebenen Bedingungen charakterisieren. Dass man bestimmte Variablen nicht berücksichtigen muss liegt daran, dass sie während des Prozesses konstant sind oder keinen Einfluss auf die Werte der interessierenden Variablen haben.

Unter isotherm-isobaren Bedingungen ist das Gleichgewicht gegeben durch das Minimum der *freien Energie* G (Gibbs-Potential)

$$G = U + pV - TS \quad (2.7)$$

U bezeichnet hier nicht die Spannung, sondern die *innere Energie* des Systems. Unter adiatisch-isobaren Bedingen liegt zusätzlich das Gleichgewicht im Minimum der Reaktionsenthalpie H

$$H = U + pV \quad (2.8)$$

Aus den Gleichungen 2.7 und 2.8 erhalten wir die Gibbs-Helmholtz-Gleichung

$$G = H - TS \quad (2.9)$$

¹⁵Dies erlaubt die simultane Messung mehrerer Spannungen. Z.B. nötig wenn mehrere Spannungen gleichzeitig gemessen werden müssen.

Die Gibbs'sche freie Energie ΔG ist unter reversiblen Bedingungen ($\Delta S = 0$) die maximale Arbeit das unser System verrichten kann. Die maximale elektrische Energie die eine elektrochemische Zelle abgeben kann ist bestimmt aus dem reversiblen Zellpotential E^0 und der Ladung $Q = nF$ und wir erhalten

$$W_{el} = \Delta G^0 = -nFE^0 \quad (2.10)$$

Mit dem Wert für ΔG^0 aus Tabelle 2.2 ermitteln wir die thermodynamische Gleichgewichtsspannung der H_2/O_2 -Redoxreaktion zu $E^0 = 1,228$ [V].

Tab. 2.2: Thermodynamische Daten [15] unter Standardbedingungen ($T=298,15$ [K], $p=1$ [bar]) der Redoxreaktion von H_2/O_2 (Gl. 2.3). Das Produkt Wasser kann entweder flüssig (fl) oder gasförmig (g) vorliegen.

	Symbol	H_2O (fl)	H_2O (g)
Freie Energie [kJ/mol]	ΔG^0	-237	-229
Enthalpie [kJ/mol]	ΔH^0	-286	-242
Entropie [J/K mol]	ΔS^0	-163	-44
Standard-Potential [V]	E^0	1.228	1.187

Aus Gleichung 2.7 ergeben sich zwei wichtige Konsequenzen für die reversible Gleichgewichtsspannung. Das ist zum Ersten die Temperaturabhängigkeit der Gibbs'schen freien Energie

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p = -\Delta S \quad (2.11)$$

Durch einsetzen von Gleichung 2.10 erhalten wir die Temperaturabhängigkeit der reversiblen Gleichgewichtsspannung

$$\left(\frac{\partial E^0}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta S}{nF} \quad (2.12)$$

Mit dem Wert für flüssiges Wasser aus Tabelle 2.2 erhalten wir eine Abnahme der reversiblen Gleichgewichtsspannung von $-0,85$ [mV/K]. Dies bedeutet, dass bei einer Zelltemperatur von $T = 70$ [°C] eine Zellspannung von lediglich $1,187$ [V] statt $1,228$ [V] zu erwarten ist.

Das Zweite ist die Druckabhängigkeit der reversiblen Gleichgewichtsspannung die wir ebenfalls aus Gleichung 2.7 bestimmen können

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial p}\right)_T = \Delta V \quad \Rightarrow \quad \left(\frac{\partial \Delta E^0}{\partial p}\right)_T = -\frac{\Delta V}{nF} \quad (2.13)$$

Werden Reaktanden aufgebraucht, so verringert sich das Volumen, womit $\Delta V < 0$ gilt. Um nun das Volumen konstant aufrecht zu erhalten ($\Delta V = 0$), benötigen wir zusätzliche Reaktanden, was bei einem konstanten Volumen einen Druckanstieg bedeuten würde. Daraus können wir den Schluss ziehen, dass eine Druckerhöhung auch das reversible Gleichgewichtspotential erhöht. Betrachten wir dies genauer am Beispiel der Reaktion aus Gleichung 2.3. Das Volumen setzt sich zusammen aus den Teilvolumina des Wasserstoff und des Sauerstoff und wir erhalten mit der idealen Gasgleichung

$$\Delta V = RT \sum_i \nu_i \frac{1}{p_i} = RT \left(\nu_H \frac{1}{p_H} + \nu_O \frac{1}{p_O} \right) \quad (2.14)$$

Dies eingesetzt in Gleichung 2.13 ergibt nach Integration

$$E_p - E^0 = -\frac{RT}{nF} \left(\nu_H \ln \left(\frac{p_H}{p^0} \right) + \nu_O \ln \left(\frac{p_O}{p^0} \right) \right) = -\frac{RT}{nF} \ln \left(\prod_i \left(\frac{p_i}{p^0} \right)^{\nu_i} \right) \quad (2.15)$$

Betrachten wir wieder als Beispiel unsere Zellreaktion (Gl. 2.3) bei $T = 70$ [°C] und verdoppeln ausschliesslich den Druck des Sauerstoff und nehmen weiter an das alle Reaktanden aufgebraucht werden so gilt $\nu_H = -2$, $\nu_O = -1$, $n = 4$ und wir erhalten eine Erhöhung der reversiblen Gleichgewichtsspannung von $E_p - E^0 = 5,12$ [mV].

Als letztes betrachten wir den *thermodynamischen* oder *idealen* Wirkungsgrad eines elektrochemischen Systems. Dieser ist definiert als das Verhältnis aus maximaler elektrischer Energie zur Reaktionsenthalpie gemäss

$$\epsilon_{th} = \frac{-nFE^0}{\Delta H} = \frac{\Delta G}{\Delta H} = \frac{\Delta H - T\Delta S}{\Delta H} = 1 - T \frac{\Delta S}{\Delta H} \quad (2.16)$$

Tabelle 2.3 fasst die unterschiedlichen Wirkungsgrade einer Brennstoffzelle zusammen welche mit den Werten aus Tabelle 2.2 berechnet werden können.

Tab. 2.3: Theoretische Wirkungsgrade einer Brennstoffzelle.

Zelltemperatur [°C]	$H_2O(l)$	$H_2O(g)$
25	83 %	94,6 %
70	80,4 %	93,8 %

Dieses Kapitel wollen wir mit einem Kommentar zum Wirkungsgrad abschliessen. Es wird sehr oft erwähnt, dass die Brennstoffzelle nicht dem Carnot'schen Wirkungsgrad unterliegt und so einen höheren Wirkungsgrad erzielen kann als Wärmekraftmaschinen. Dies ist nicht richtig, da unvollständige Bilder der Prozesse verglichen werden. Bei einer Wärmekraftmaschine wird Wärme aus einem Reservoir höherer Temperatur T_o entnommen, damit Arbeit verrichtet und Restwärme an ein kühleres Reservoir der Temperatur T_u abgegeben. Der Carnot'sche Wirkungsgrad berechnet sich nach der bekannten Formel $\epsilon_{Carnot} = 1 - T_u/T_o$. Es wird in diesem Bild keine Angabe gemacht wo die Wärme des Reservoirs höherer Temperatur ihren Ursprung hat.

Entnehmen wir z.B. die Wärme der Verbrennung von Wasserstoff und Sauerstoff und vernachlässigen, wie im klassischen Carnot'schen Bild, Wärmeleitungsverluste, so erhalten wir für die Wärmekraftmaschine, deren Wärme aus der direkten Verbrennung von H_2 und O_2 gewonnen wird, wie auch für die elektrochemische Umsetzung von H_2 und O_2 identische Wirkungsgrade [16].

Der entscheidende Vorteil, den die Brennstoffzelle gegenüber einer Wärmekraftmaschine besitzt ist der, dass sie Energie zur Verfügung stellt welche ohne Umwege weiter verwendet werden kann: die elektrische Energie kann direkt im Elektromotor umgesetzt werden.

Kapitel 3

Charakterisierungsmethoden

In einer elektrochemischen Zelle existieren vielerlei Verlustprozesse, die uns daran hindern den maximalen Wirkungsgrad zu erreichen. Im ersten Abschnitt betrachten wir deshalb diese grundlegenden Prozesse und beschreiben sie. In den weiteren Abschnitten erfolgt eine Einführung in die drei wichtigsten Charakterisierungsmethoden dieser Arbeit. Das sind im wesentlichen die Polarisationskurve, die Strom-Puls-Methode sowie die elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS). Die Polarisationskurve gibt uns einen schnellen Überblick über die zu erwartenden limitierenden Prozesse. Mit der Strom-Puls-Methode können wir in wenigen Sekunden den Membranwiderstand ermitteln. Diese Methode eignet sich sehr gut, um z.B. beim Messen einer Polarisationskurve bei jedem Messpunkt gleichzeitig den Membranwiderstand zu bestimmen. Mit der EIS erhalten wir den genauesten Einblick in die Vorgänge einer Brennstoffzelle, denn sie erlaubt die Charakterisierung der unterschiedlichen Prozesse, die je auf einer eigenen Zeitskala ablaufen. Sie wird auch unsere Hauptcharakterisierungsmethode sein. So können wir langsame wie auch schnelle Reaktionen erfassen und auswerten. Desweiteren besitzen wir auf der theoretischen Seite der EIS die Möglichkeit, die gewonnenen Daten auch quantitativ auszuwerten. So geben wir eine kurze Einführung in die Auswertung von EIS-Spektren mit Hilfe von Ersatzschaltbildern. Dies ist unter gewissen Annahmen erlaubt, auch wenn damit die Brennstoffzelle nur zum Teil erfasst werden kann. Da Ersatzschaltbilder jedoch nur für sehr einfache elektrochemische Systeme aufgestellt werden können, wollen wir im Kapitel 6 eine weitere Methode vorstellen, wie man EIS-Spektren auf Basis eines speziellen Reaktionsmechanismus berechnen kann.

3.1 Verlustprozesse einer elektrochemischen Zelle

Eine Reihe von Faktoren bedingt eine Abweichung der Elektrodenspannung E von der Gleichgewichtsspannung E^0 unter Stromfluss $I \neq 0$. Diese Abweichung wird auch *Überspannung* genannt und mit $\eta = E - E^0$ bezeichnet. Überspannungen sind im Fall von galvanischen Elementen Verluste, die es zu minimieren gilt. Bei Stromfluss ist grundsätzlich die *Durchtrittsüberspannung* η_{ct} für die Verschiebung der Elektrodenspannung E verantwortlich. Grund hierfür ist die endliche Geschwindigkeit des Ladungsdurchtritts durch die Grenzfläche Elektrode-Elektrolyt. Sie ist wesentlich von den beteiligten Spezies sowie von den Bedingungen an der Elektrode/Elektrolyt-Grenzfläche abhängig. Zur stets vorhandenen Durchtrittsüberspannung kommt im allgemeinen die *Konzentrationsüberspannung* η_{konz} hinzu. Ihre Ursache ist der zu langsame Stofftransport hin zur Elektrodenoberfläche oder umgekehrt. Weiterhin können *Reaktionsüberspannungen* η_{react} auftreten, die durch

gekoppelte Reaktionsschritte (Adsorption/Desorption, vor- oder nachgelagerter chemische Reaktion) hervorgerufen werden.

3.1.1 Die Durchtrittsüberspannung

Für die Geschwindigkeit der Ladungsdurchtrittsreaktion gilt

$$\nu = k_{ox}c_{red}^s - k_{red}c_{ox}^s \quad (3.1)$$

c_{red}^s und c_{ox}^s sind die Konzentrationen der Spezies an der Oberfläche. $k_{ox}c_{red}^s$ steht für eine *anodische* und $k_{red}c_{ox}^s$ für eine *kathodische* Reaktion. Für die Geschwindigkeitskonstanten k_{ox} und k_{red} gilt ferner

$$k_{ox} = C e^{-\frac{\Delta G_{ox}^0(E)}{RT}} \quad \text{und} \quad k_{red} = C e^{-\frac{\Delta G_{red}^0(E)}{RT}} \quad (3.2)$$

$\Delta G_{ox,red}^0$ sind die entsprechenden freien Aktivierungsenergien. Wir entwickeln die freien Aktivierungsenergien um ihren Gleichgewichtspunkt $E = E^{00}$ und erhalten

$$k_{ox} = k^0 e^{\frac{\alpha n F}{RT}(E-E^{00})} \quad \text{und} \quad k_{red} = k^0 e^{-\frac{(1-\alpha)n F}{RT}(E-E^{00})} \quad (3.3)$$

Mit der Gleichgewichtsbedingung für $j(E^0) = 0$ ergibt sich die Durchtrittsströmdichte zu

$$j(E) = j^0 \left(\frac{c_{red}^s}{c_{red}^b} e^{\frac{\alpha n F}{RT}(E-E^0)} - \frac{c_{ox}^s}{c_{ox}^b} e^{-\frac{(1-\alpha)n F}{RT}(E-E^0)} \right) \quad (3.4)$$

j^0 ist die Austauschstromdichte, s und b bedeuten die Oberflächen wie die Volumenkonzentrationen und α ist der sog. Durchtrittskoeffizient. Die Austauschstromdichte ist ein Mass dafür wie schnell die Durchtrittsreaktion im Gleichgewicht stattfindet. Für Wasserstoff an Platin ist sie z.B. $1 - 3$ [mA/cm²] und damit wesentlich grösser als z.B. Sauerstoff an Platin mit Werten von $j^0 < 10^{-6}$ [mA/cm²] [17, 18, 19]. Gleichung 3.4 verdeutlicht weiterhin den experimentellen Zusammenhang zwischen Stromdichte und Durchtrittsüberspannung $\eta_{ct} = E - E^0$.

3.1.2 Die Konzentrationsüberspannung

Das Elektrodenpotential ist gegeben durch die Nernst-Gleichung

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{c_{ox}}{c_{red}} \right) \quad (3.5)$$

Ist der Transport von Reaktanden hin zur Elektrodenoberfläche nicht ausreichend, so sinkt die Konzentration der Reaktanden und das Elektrodenpotential verringert sich. Die Konzentrationsüberspannung ergibt sich zu

$$\eta_{konz} = \frac{RT}{nF} \ln \left(1 - \frac{j}{j_{lim}} \right) \quad (3.6)$$

3.1.3 Der Ohm'sche Verlust

Elektrische Widerstände der Gasdiffusionsschichten, der Flussfeldplatten und nicht zuletzt die Protonenleitfähigkeit der Membran gehorchen dem Ohm'schen Gesetz $\eta_{\Omega} = R_i \cdot j$, was ebenfalls Verluste in der Zellspannung verursacht.

Eine typische Strom-Spannungs-Kennlinie welche den Einflussbereich der einzelnen Verlustprozesse beschreibt ist im nächsten Abschnitt gezeigt (siehe Abb. 3.1). Alle Überspannungen η_i zusammen ergeben die Differenz zur thermodynamischen Gleichgewichtsspannung E^0 und wir erhalten die Zellspannung der Form

$$U_{Zelle} = E^0 - \eta_{ct}^a - \eta_{ct}^k - \eta_{konz}^a - \eta_{konz}^k - \eta_{\Omega} \quad (3.7)$$

Zu berücksichtigen gilt, dass die Durchtrittsüberspannung sowie die Konzentrationsüberspannung jeweils an der Anode wie Kathode auftreten.

3.2 Polarisationskurve

Die Polaristionskurve stellt die üblichste Charakterisierungsmethode einer Brennstoffzelle, allgemeiner einer elektrochemischen Zelle, dar. Hierbei wird die Zellspannung U_{Zelle} gegenüber des Stromes I bzw. der Stromdichte j aufgetragen. Es ergibt sich ein s-förmiger Verlauf wie er in Abbildung 3.1 gezeigt ist. Diesen Verlauf können wir in drei klassische Bereiche unterteilen¹:

1. **0-100 [mA/cm²]:** In diesem Bereich fällt die Zellspannung rapide ab. Die so gewonnene Energie wird benötigt, um die Reaktion, genauer den Durchtritt, zu aktivieren. Der Abfall wird fast ausschliesslich von der Sauerstoffreduktion (ORR) verursacht da diese Reaktion aufgrund der Menge der übertragenen Elektronen kinetisch gehemmt ist.
2. **100-600 [mA/cm²]:** In diesem Bereich beobachten wir einen annähernd linearen Verlauf der Kennlinie. In diesem Bereich ist die Kinetik der Reaktionen nicht mehr limitierend. Man ordnet diesen Bereich den ohmschen Verlusten wie Membranwiderstand und den vernachlässigbaren elektrischen Verlusten zu. Arbeiten von Andreaus [20, 21] und Wagner [22] haben jedoch gezeigt, dass dieses vereinfachte Bild nicht standhält und weitere Verluste in diesem Bereich berücksichtigt werden müssen.
3. **>600 [mA/cm²]:** In diesem Bereich gelangen wir in den Bereich des Grenzstromes I_{lim} bzw. der Grenzstromdichte j_{lim} . Die Reaktanden können bei sehr hohen Strömen nicht mehr in genügender Menge nachgeführt werden wie sie umgesetzt werden, weshalb sich ein sehr steiler Abfall ergibt.

Trotz ihrer Einfachheit können erste Schlüsse auf limitierende Prozesse und Komponenten der Brennstoffzelle gemacht werden. So kann man am Verlauf im ersten Bereich bereits die Ausnutzung des Katalysators abschätzen, hauptsächlich der Kathodenseite da diese hier kinetisch gehemmt ist. Der letzte Bereich, wie wir in Kapitel 6 sehen werden, muss sehr kritisch betrachtet werden. Eine Definitive Aussage welche Prozesse sich limitierend

¹Die Angaben der Stromdichte gelten nur als Orientierungshilfe. Die wahren Bereiche sind von vielen Faktoren wie Zellgeometrie, verwendeter Katalysator, Reaktanden, ... abhängig.

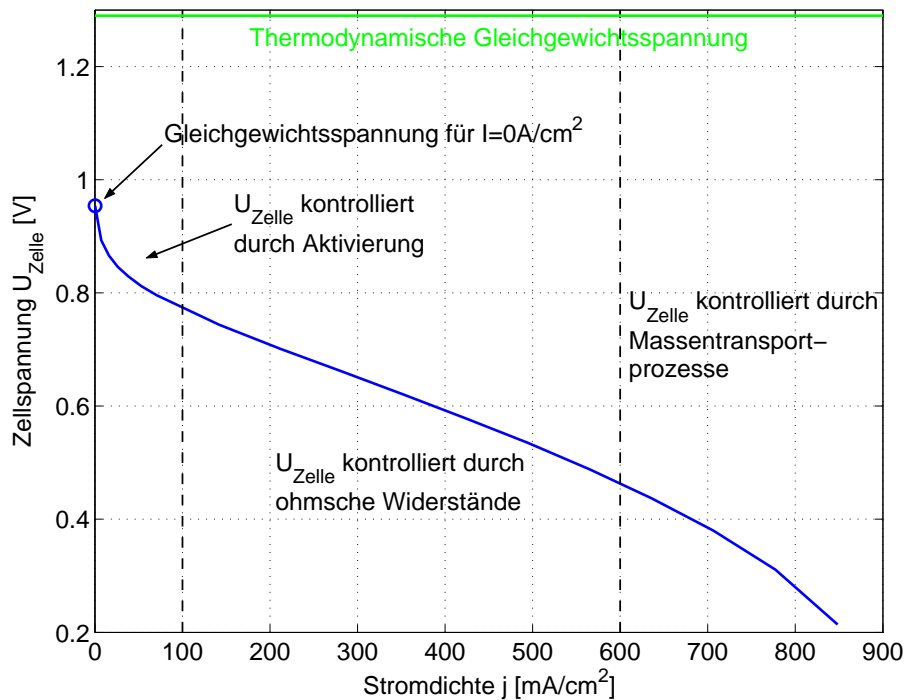


Abb. 3.1: Typische Polarisationskurve einer PE-Brennstoffzelle sowie ihre klassische Unterteilung.

auswirken kann nicht allgemein gemacht werden, nur insoweit, dass Massentransportprozesse limitierend sind.

Wir erkennen hier bereits eine Limitierung der Methode in sich selbst. Da eine Polarisationskurve zwischen der Anode und der Kathode gemessen wird, können wir *a-priori* keine Aussagen machen welche Prozesse lokal limitierend sind. Es bedarf mindestens einer weiteren Methode, um limitierende Prozesse zu ergründen.

3.3 Strom-Puls-Methode

Die Strom-Puls-Methode eignet sich hervorragend, um den Membranwiderstand *in-situ* in kurzer Zeit zu bestimmen. Hierbei wird dem Zellstrom ein Strom-Puls definierter Höhe während eines sehr kurzen Zeitintervalls Δt überlagert. Aus dem gemessenen Spannungsverlauf kann man so nach dem Ohm'schen Gesetz $\Delta U = R\Delta I$ den Membranwiderstand bestimmen. Gegenüber der Strom-Abschalt-Methode gelangt die Brennstoffzelle nach dem Strompuls wieder zurück in ihren vorherigen Zustand, was den entscheidenden Vorteil besitzt, dass die Brennstoffzelle kontinuierlich betrieben werden kann ohne eine nachhaltige Veränderung des Zustands zu erhalten.

Am PSI wurde dafür ein sog. Pulser entwickelt [23, 24], welcher dem Zellstrom einen Rechteck-Strom-Impuls dessen Höhe bis maximal 5 [A] wählbar ist überlagert. Entscheidend für eine gute Messung ist die Stromflanke, d.h. wie schnell der Strompuls auf die eingestellte Höhe anwächst. Diese ist bei dem entwickelten Pulser > 1 [A/ns]. Das Zeitintervall kann in mehreren Stufen zwischen 10 [μ s] bis maximal 10 [ms] eingestellt werden.

Der schematische Verlauf eines Strom-Pulses, sowie die zugehörige Änderung der Span-

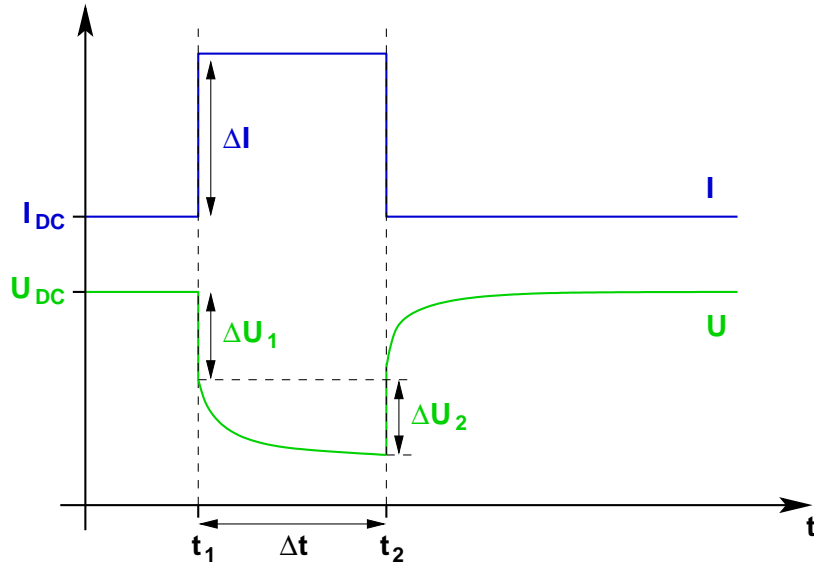


Abb. 3.2: Verlauf der Zellspannung wenn ein Strompuls der Höhe ΔI dem Zellstrom I_{DC} überlagert wird. Der erste Spannungsabfall ΔU_1 charakterisiert die ohm'schen Widerstände, während der zweite ΔU_2 den Ladungsdurchtritt sowie die Aufladung der Doppelschicht.

nung, ist in Abbildung 3.2 gezeigt. Der Spannungsverlauf gliedert sich in zwei Teile. Der erste schnelle Spannungsabfall ΔU_1 charakterisiert die ohmschen Verluste, die wiederum hauptsächlich dem Membranwiderstand zugeschrieben werden können. Wir bestimmen durch

$$\Delta U_1 = R_{mem,Puls} \Delta I \quad (3.8)$$

den Membranwiderstand $R_{mem,Puls}$. In diesem Zeitbereich von ca. 5 [ns] sind keine Prozesse, wie die Aufladung der Doppelschicht, kinetische Prozesse oder Massentransportprozesse zu erwarten, da diese Prozesse auf Zeitskalen von μs bis einige s stattfinden. Das Aufladen der Doppelschicht im Zusammenhang mit der Durchtrittsreaktion beobachten wir im zweiten Bereich des Spannungsverlaufs, charakterisiert durch ΔU_2 . Der Verlauf der Spannung entspricht dem einer Parallelschaltung aus einem Widerstand und einem Kondensator und folgt der Gleichung

$$\Delta U_2 = R_{ct} (1 - e^{-\frac{t}{R_{ct} C_{dl}}}) \Delta I \quad (3.9)$$

Den Spannungsverlauf können wir so ermitteln und für das Zeitintervall $t_1 < t < t_2$ angeben als

$$U = U_{DC} - U_1 - U_2 = U_{DC} - R_{mem,Puls} \Delta I - R_{ct} (1 - e^{-\frac{t}{R_{ct} C_{dl}}}) \Delta I \quad (3.10)$$

3.4 Zyklovoltammetrie

Die Zyklovoltammetrie (ZV) ist eine Methode, die sich dazu eignet, die aktive Kontaktfläche zwischen Katalysator und ionischer Phase bzw. Membran zu bestimmen. Da bei dieser Methode die Spannung über einen weiten Bereich (50 [mV]... 1,2 [V]) verändert wird, ist diese Methode nicht während des Betriebs der Brennstoffzelle anwendbar. Diese

Methode gibt Auskunft über die elektrochemisch aktive Fläche am Gleichgewichtspotential bei $I = 0$ [A].

Das Potential wird in einem definierten Spannungsbereich, z.B. 50 [mV]...1,2 [V], mit einer angepassten Spannungs-Vorschubgeschwindigkeit, z.B. $v = 50$ [mV/s], zyklisch durchlaufen und der Strom dabei bestimmt. Dabei ergeben sich für Brennstoffzellen die in Abbildung 3.3 typischen Kurven. Die Spannungsgrenzen sind dabei vom Elektrolyten festgelegt, da bei kleineren Spannung Wasserstoff entwickelt wird und bei höheren Spannungen Sauerstoff, d.h. es beginnt jeweils die Zersetzung des Elektrolyten. Es wer-

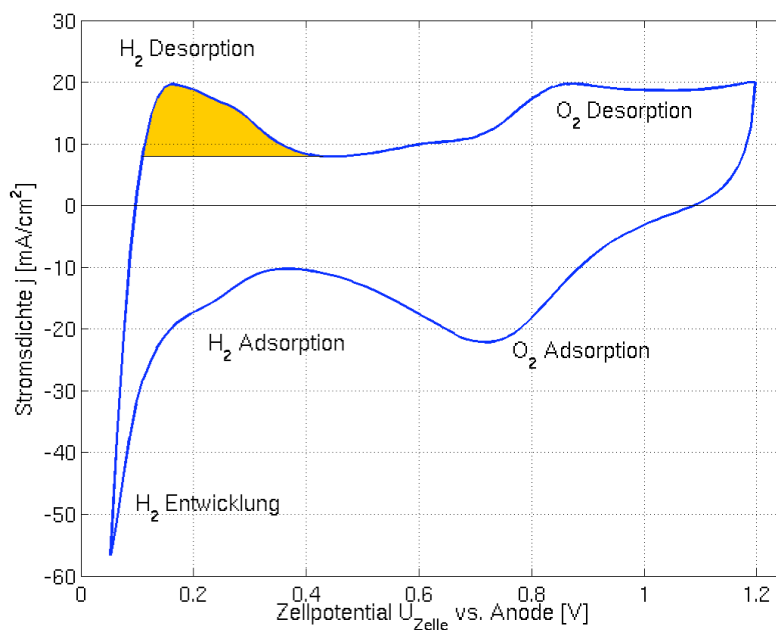


Abb. 3.3: Typisches Zyklovoltammogramm einer Brennstoffzelle mit den zugehörigen charakteristischen Bereichen. Die Wasserstoffdesorption wird verwendet, um die aktive Fläche zu bestimmen.

den grosse Diskussionen darüber geführt, ob es sinnvoll ist die Wasserstoffdesorption oder Wasserstoffadsorption als Grundlage für die Berechnung der aktiven Fläche zu nehmen. Wir haben uns in dieser Arbeit dazu entschlossen, die Wasserstoffdesorption zu verwenden (gelbe Fläche in Abb. 3.3). Es wird generell angenommen, dass pro Platinoberflächenatom genau ein Wasserstoffatom adsorbieren kann. So kann man aus dem Strom die Ladungsmenge Q [C], aus dieser die Anzahl der Oberflächenatome und aus der Dichte der Oberflächenatome² ρ [cm⁻²] die aktive, angebundene Fläche bestimmen. Oder mathematisch ausgedrückt

$$A_{\text{aktiv}} = Q \frac{1}{\rho e_0} \quad [\text{cm}^2] \quad (3.11)$$

Wir wollen an dieser Stelle nochmals ausdrücklich darauf hinweisen, dass die so ermittelte Fläche keine Konstante ist, d.h. während des Betriebes der Brennstoffzelle ändert sich die aktive Fläche durch Schwankungen im Wassergehalt der Membran sowie durch kondensiertes Wasser in der Aktivschicht. Die so ermittelte Fläche dient also lediglich

²für polykristallines Platin beträgt dieser Wert ca. $1,3 \cdot 10^{15}$ [cm⁻²].

dazu, eine erste Vorstellung über die Bedingungen in einer Brennstoffzelle zu erlangen. Es gibt bisher keine Möglichkeit die aktive Fläche einer Brennstoffzellenelektrode unter Betriebsbedingungen zu ermitteln. Dies ist ein Problem, denn genau die Kontaktfläche zwischen Katalysator und Membran ist ein kritischer Punkt während des Betriebes der Brennstoffzelle.

3.5 Elektrochemische Impedanzspektroskopie

Das Verständnis der Prozesse, welche direkt oder indirekt gekoppelt sind mit der Erzeugung des Stromes innerhalb einer Brennstoffzelle, ist der Fokus dieser Arbeit. Dazu benötigen wir eine Methode, die es uns erlaubt die Kinetik des Ladungsdurchtritts sowie aller an diesem Schritt beteiligten Prozesse zu erfassen (Elektronentransport in der Elektrode, Transport der Spezies zur Grenzfläche und umgekehrt, sei es im gasförmigen Zustand oder als Ionen im Elektrolyten, die Kinetik der Reaktion, ...). Es hat sich gezeigt, dass zur Untersuchung einer heterogenen Reaktion die elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) diejenige Methode ist, mit der ein System nahezu vollständig beschrieben werden kann.

3.5.1 Kurze Einführung zur EIS

Es gibt grundsätzlich drei verschiedene Methoden die unter dem Oberbegriff der Impedanzspektroskopie zusammen gefasst werden. Die erste haben wir bereits kennengelernt unter dem Namen der Strom-Puls-Methode. Das Verhältnis von Strom zu Spannung (siehe Gleichung 3.10) wird auch oft als zeitveränderlicher Widerstand bezeichnet.

Die zweite Methode ist das Aufprägen eines zeitabhängigen Signals $\xi(t)$ in Form von zufälligem (weissen) Rauschen. Diese Methode hat den Vorteil einer ebenfalls sehr kurzen Messzeit, vorausgesetzt man hat wirklich weisses Rauschen. Beide nun erwähnten Methoden haben jedoch einen entscheidenden Nachteil, und zwar die notwendige Fouriertransformation der zeitabhängigen Signale in frequenzabhängige Signale, um die eigentliche Impedanz zu erhalten. Zudem ist für die Strom-Puls-Methode das Frequenzspektrum über die gewünschten Bereiche nicht kontrollierbar, weiterhin kann bei der zweiten Methode die Auswertung des weissen Rauschens sehr aufwendig werden.

Die eleganteste Methode ist also die Bestimmung der Impedanz direkt als frequenzabhängige Grösse durch das Aufprägen einer sinusförmigen Modulation gegebener Frequenz. Durch Festlegung des Frequenzbereiches kann so der zu untersuchende Bereich bzw. die interessierenden Prozesse gewählt werden.

Die Anfänge der Impedanzspektroskopie sind mit den Anfängen der Elektrotechnik eng verknüpft. Man wusste früher, dass Stromleitungen neben dem ohmschen Widerstand ebenfalls eine Kapazität aufwiesen, was die Übertragung eines Signals über mehrere hundert bis tausend Kilometer unmöglich machte. Die erste Theorie bezüglich der Stromleitung in Leitern (genannt *transmission line*) wurde von W. Thomson (* 26. Juni 1824, † 17. Dez. 1907) (der spätere Lord Kelvin) 1855 veröffentlicht [25, 26]³.

³Dem Autor war es leider nicht möglich diese beiden Artikel selbst zu lesen. Sie sind hier der Vollständigkeit halber von Karel Micka übernommen.

Wir lassen es uns nicht nehmen, an dieser Stelle den Ur-Beginn der elektrochemischen Impedanzspektroskopie zu erwähnen. F. Kohlrausch (*14 Okt. 1840, † 17. Jan. 1910) hat 1872 die ersten Versuche von Platinblechen in verdünnter Schwefelsäure durchgeführt, bei denen er einen experimentellen Aufbau verwendete, der prinzipiell Impedanzmessungen zuließ. Kohlrausch benutzte die Zusammenhänge von Phase und Amplitudenverhältnissen für die theoretische Begründung seiner Experimente [27]⁴.

Die für uns wichtigen Grundlagen der Impedanzspektroskopie sind in der Literatur der letzten 50 Jahre entstanden und gut dokumentiert. Randles [28] etwa hat ein nach ihm benanntes Ersatzschaltbild entwickelt, mit dem er bereits Redox-Reaktionen an Elektroden beschrieben hat. Sehr detaillierte Arbeiten bzw. Einführungen über die Impedanzspektroskopie gibt es unter Anderem von Sluyters-Rehbach und Sluyters [29], von J.R. MacDonald [30], von D.D. MacDonald [31] sowie von Epelboin, Keddam und Gabrielli [32][33] zu unterschiedlichsten Systemen. Sluyters-Rehbach [34] hat ebenfalls eine Zusammenfassung über die zu verwendenden Notationen in der Impedanzspektroskopie geschrieben, was in Anbetracht der vielen Möglichkeiten die Impedanz darzustellen gerechtfertigt ist. de Levie [35] und Raistrick [36] behandeln in sehr ausführlicher Weise die Impedanz einer Pore bzw. porösen Elektrode, was natürlich bei realen Elektroden sehr von Nutzen sein kann.

3.5.2 Die Impedanz

Die Berechnung der Impedanz ist in den bisher genannten Literaturstellen ausführlich beschrieben. Wir wollen hier deshalb nur eine kleine Einführung machen und uns darauf konzentrieren, wie man zur Schreibweise des komplexen Widerstandes, der Impedanz, kommt.

Wie bereits erwähnt wird bei der Impedanzspektroskopie die Zelle durch eine sinusförmige Modulation (Spannung oder Strom) gegebener Amplitude, z.B. U_0 , und Frequenz f ausgelenkt gemäss

$$\tilde{U} = U_0 \sin(2\pi f \cdot t) = U_0 \sin(\omega t) \quad (3.12)$$

mit $\omega = 2\pi f$ als Kreisfrequenz. Der Strom der Zelle wird sich gemäss der Auslenkung und des Systems entsprechend ändern der Art

$$\tilde{I} = I_0 \sin(2\pi f \cdot t + \phi) = I_0 \sin(\omega t + \phi) \quad (3.13)$$

Für einen rein Ohm'schen Widerstand gilt $\phi = 0$, ansonsten kann ϕ jeden Wert zwischen 0 und 2π annehmen. Wir bekommen also im allgemeinen einen Zusammenhang zwischen Spannung und Strom wie es in Abbildung 3.4a gezeigt ist.

Den Übergang zu komplexen Zahlen veranschaulicht Abbildung 3.4, von der linken zur rechten Seite. Das Argument der sin-Funktionen wird in der komplexen Zahlenebene (auch Gauss'sche Ebene genannt) als Winkel betrachtet. So kann man die Gleichungen 3.12 und 3.13 auch schreiben als

$$\tilde{U} = \tilde{U}_0 e^{i\omega t} \quad (3.14)$$

$$\tilde{I} = \tilde{I}_0 e^{i(\omega t + \phi)} \quad (3.15)$$

und die Impedanz als komplexer Widerstand ergibt sich aus

$$\tilde{U} = Z \cdot \tilde{I} \quad (3.16)$$

⁴Dies ist die wohl älteste in dieser Arbeit aufgeführte Referenz.

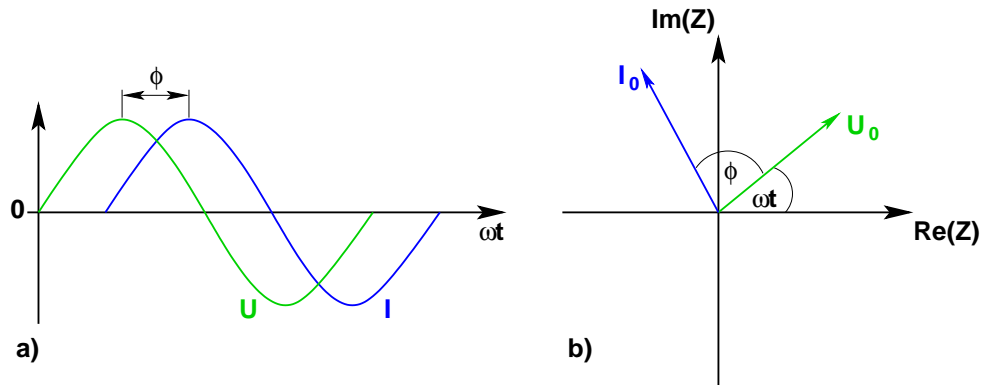
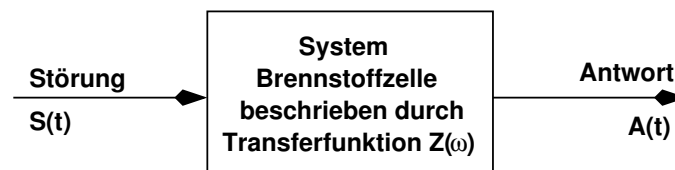


Abb. 3.4: a) Verlauf der Spannung und des Stromes gegenüber der Zeit. b) Darstellung von Spannung und Strom in der Gauss'schen Zahlenebene. Das Argument ωt wird hier als Winkel betrachtet.

Komplexe Zahlen, in unserem Fall komplexe Widerstände, werden in der Impedanzspektroskopie wie in Abbildung 3.7 typischerweise auf zwei Arten dargestellt

- Bode Diagramm: Abhängigkeit von $|Z|$ und ϕ gegen $\log(f)$
- Argand Diagramm: Imaginärteil $\Im(Z)$ gegen Realteil $\Re(Z)$



$$Z(\omega) = \frac{\hat{A}(\omega)}{\hat{S}(\omega)} \quad (3.17)$$

Bei der Auswertung von Impedanzspektren geht es im Wesentlichen darum, die Transferfunktion $Z(\omega)$ zu bestimmen. Mathematisch wird der Übergang, wie wir ihn in Abbildung 3.4 graphisch dargestellt haben, durch die Laplace-Transformation ausgedrückt. $Z(\omega)$ ist definiert als das Verhältnis der Laplace-Transformierten von Stör- und Antwortsignal und nicht der ursprünglichen Signale $S(t)$ und $A(t)$. Unter Berücksichtigung der inversen Fourier-Transformation

$$h(t) = \mathcal{F}^{-1}[Z(\omega)] \quad (3.18)$$

gilt

$$A(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} h(\tau) S(\tau - t) d\tau \quad (3.19)$$

Die Laplace-Transformation⁵ von Gleichung 3.19 ergibt Gleichung 3.17. Die Transferfunktion $Z(\omega)$ ist im allgemeinen eine komplizierte und nichtlineare Funktion von verschiedenen Größen und Bedingungen, wie der Temperatur T , der Zellspannung U_{Zelle} , des Stroms

⁵Die Fourier-Transformation ist nur eine spezielle Form der Laplace-Transformation.

I_{Zelle} , der Konzentration der Reaktanden sowie der Befeuchtung der Gase, die das System bestimmen, so dass sich im allgemeinen keine analytische Beschreibung von $Z(\omega)$ finden lässt. Durch linearisieren hingegen, d.h. die Zustands bestimmenden Variablen werden nur geringfügig aus ihrem Gleichgewicht ausgelenkt, kann das System, also die Transferfunktion $Z(\omega)$, durch einen Satz linearer Differentialgleichungen beschrieben werden [37]. Wir müssen jedoch, um das gesagte anwenden zu können, 4 Kriterien erfüllen, damit die gemessene Impedanz eine Aussage über das untersuchte System zulässt. Diese sind:

Kausalität: Die Antwort des Systems $A(t)$ ist ausschliesslich auf das Störsignal $S(t)$ zurück zu führen und enthält keine weiteren Anteile oder sonstige Störungen.

Linearität: Die Impedanz ist unabhängig von der Amplitude des Störsignals, d.h. man kann das System linearisieren.

Stabilität: Das System geht in seinen Ursprungszustand zurück sobald das Störsignal $S(t)$ zurück genommen wird.

Endlichkeit und Kontinuität: Die Transferfunktion als Funktion der Frequenz ist im gesamten Intervall $\omega \in [0, \infty]$ endlich und glatt. D.h. sie besitzt keine Singularitäten sowie Sprünge.

Sind diese Kriterien erfüllt, so existieren rein mathematische Beziehungen zwischen den Komponenten der Impedanz, welche nicht von den physikalischen Eigenschaften des Systems abhängen:

$$\Re(Z(\omega)) - \Re(Z(\infty)) = \frac{2}{\pi i} \int_0^\infty \frac{x \Im(Z(x)) - \omega \Im(Z(\omega))}{x^2 - \omega^2} dx \quad (3.20)$$

$$\Im(Z(\omega)) = -\frac{2\omega}{\pi i} \int_0^\infty \frac{\Re(Z(x)) - \Re(Z(\omega))}{x^2 - \omega^2} dx \quad (3.21)$$

$$\phi(\omega) = \frac{2\omega}{\pi i} \int_0^\infty \frac{\log(|Z(x)|)}{x^2 - \omega^2} dx \quad (3.22)$$

Diese Beziehungen, auch bekannt unter dem Namen Kramers-Kronig-Relationen, erlauben es folglich den Imaginärteil $\Im(Z)$ mit dem Realteil $\Re(Z)$ sowie die Phase ϕ mit der Amplitude $|Z|$ der Impedanz in Verbindung zu setzen, d.h. diese Grössen sind nicht unabhängig voneinander. Man kann mit Hilfe dieser Gleichungen die Güte und Qualität einer Messung überprüfen. Ein Nachteil dieser Gleichungen ist der Frequenzbereich von $[0, \infty]$ welcher im Experiment nie abgedeckt werden kann. Man kann auf zwei Wegen dieses Problem umgehen. Die erste Möglichkeit ist, die Impedanz für beide Grenzwerte, also $\omega \rightarrow 0$ und $\omega \rightarrow \infty$, durch Interpolation abzuschätzen. Die zweite Möglichkeit wurde von Ehm *et al.* [38] vorgeschlagen. Dabei handelt es sich um eine logarithmische Hilbert-Transformation, welche das Problem des endlichen Frequenzbereichs im Experiment berücksichtigt. Die Amplitude der Impedanz kann aus dem Phasenverlauf in guter Näherung bestimmt werden nach

$$\ln(|Z(\omega)|) \approx const + \frac{2}{\pi i} \int_{\omega_u}^{\omega_o} \phi(\omega) d \ln(\omega) + \gamma \frac{d\phi(\omega)}{d \ln(\omega)} \quad (3.23)$$

Die zusätzliche Korrektur durch einen Anteil γ der Ableitung von ϕ führt zu der notwendigen hohen Genauigkeit der Näherung. Diese Gleichung ist in der Software des Impedanzmessgerätes integriert und wurde verwendet, um die Impedanzspektren zu überprüfen.

3.5.3 Impedanzelemente

Wie bereits erwähnt, wollen wir kurz auf die Modellierung von Impedanzspektren durch Ersatzschaltbilder oder auch Äquivalentschaltbilder eingehen. Äquivalentschaltbilder bestehen aus Netzwerken von Widerständen, Kapazitäten und Induktivitäten, welche das System charakterisieren. Eine weitere Methode, wie man die Impedanz anhand eines speziellen Reaktionsmechanismus berechnen kann, wollen wir in Kapitel 6 vorstellen. Äquivalentschaltbilder haben den Vorteil, dass sie sehr schnell auch visuell einen Einblick in das mögliche Verhalten des Systems gewähren. Hingegen muss jedoch betont werden, dass diese Art der Darstellung nur bei sehr einfachen Systemen dieses auch widerspiegelt. Bei komplexeren Systemen ist es hingegen unmöglich ein Äquivalentschaltbild zu finden, was einzelnen Elementen physikalisch-chemische Prozesse zuordnet. So ist es leider immer wieder in der Literatur zu finden, dass beliebige Äquivalentschaltbilder verwendet werden, nur mit dem Zweck einen guten Fit an die experimentellen Daten zu erlangen. Dies kann nicht die Aufgabe eines Äquivalentschaltbildes sein und stellt die Fähigkeiten der Impedanzspektroskopie zu unrecht in Frage. Hingegen existieren auch Impedanzelemente, für die kein elektrotechnisches Analogon existiert.

Wir betrachten eine heterogene Reaktion wie sie in Gleichung 3.24 dargestellt ist. Dieses einfache Reaktionsschema wird uns zu den zwei wichtigsten Impedanzelementen führen.



Die Konzentrationen c_R und c_O der Spezies Red und Ox an der Oberfläche werden durch das zweite Fick'sche Gesetz bestimmt unter der Annahme, dass der Transport rein diffusiver Natur ist

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} \quad \text{mit } i = O, R \quad (3.25)$$

Wird weiterhin angenommen, dass die Reaktanden Red und Ox linear und senkrecht zur Oberfläche diffundieren, so gelten die drei folgenden Randbedingungen generell:

1. Anfangszustand: Die Konzentrationen an der Oberfläche c_i^s ist gleich der Volumenkonzentration c_i^b .
 $t = 0; x \geq 0; c_i^s = c_i^b$ wobei $i = O, R$.
2. Randbedingung im Unendlichen: Bei genügend grosser Entfernung von der Elektrode ist die Konzentration c_i gleich der Volumenkonzentration c_i^b .
 $t \geq 0; x \rightarrow \infty; c_i = c_i^b$ wobei $i = O, R$.
3. Randbedingung an der Oberfläche: Die Massenströme von Ox und Red sind wegen der Ladungs- und Massenerhaltung gleich dem Faraday'schen Strom (1. Fick'sches Gesetz).
 $t \geq 0; x = 0; \text{wobei } i = O, R$.

$$\left. D_i \frac{\partial c_i^s}{\partial x} \right|_{x=0} = \frac{I_F}{nFA} \quad (3.26)$$

Der Faraday'sche Strom I_F ist gegeben durch die Butler-Volmer-Gleichung welche allgemein die Abhängigkeit des Stromes von der Spannung sowie der Konzentration beschreibt

$$I_F = f(E, c_i) = nFA(k_f c_R^s - k_b c_O^s) \quad (3.27)$$

mit

$$k_f = e^{\alpha \frac{nF}{RT} (E - E_0)} \quad (3.28)$$

$$k_b = e^{-(1-\alpha) \frac{nF}{RT} (E - E_0)} \quad (3.29)$$

A ist in diesem Fall die Fläche, n die Anzahl der übertragenen Eлектronen und $F = 96485$ [C] die Faraday-Konstante.

Prägen wir dem System eine kleine Störung der Form $\hat{E}e^{i\omega t}$ auf, so erhalten wir die Änderung des Stromes aus der Taylor-Entwicklung von Gleichung 3.27 folgendermassen

$$I_F = I_F^{ss} + \left(\frac{\partial f}{\partial E} \right) (E - E^{ss}) + \left(\frac{\partial f}{\partial c_i} \right) (c_i - c_i^{ss}) \quad (3.30)$$

Wir haben die Taylor-Entwicklung bereits nach der ersten Ordnung abgebrochen, da wir, wie bereits erwähnt, in der Impedanzspektroskopie Linearität voraussetzen und Terme höherer Ordnung vernachlässigen. Ersetzen wir in Gleichung 3.30 unsere Variablen I_F , E und c_i durch den folgenden Ausdruck

$$x = x^{ss} + \hat{x}e^{i\omega t} \quad \text{wobei gilt: } \hat{x} = x_{ac}e^{i\phi} \text{ und } x = I_F, E, c_i \quad (3.31)$$

so erhalten wir das totale Differential

$$\hat{I}_F = \left(\frac{\partial f}{\partial E} \right) \hat{E} + \left(\frac{\partial f}{\partial c_i} \right) \hat{c}_i \quad (3.32)$$

Durch einsetzen von $c_i = \hat{c}_i e^{i\omega t}$ in das 2. Fick'sche Gesetz (Gl. 3.25) erhalten wir

$$i\omega \hat{c}_i = D_i \frac{\partial^2 \hat{c}_i}{\partial x^2} \quad (3.33)$$

mit der allgemeinen Lösung für \hat{c}_i

$$\hat{c}_i = M e^{x\sqrt{\frac{i\omega}{D_i}}} + N e^{-x\sqrt{\frac{i\omega}{D_i}}} \quad (3.34)$$

Die Konstanten M und N sind aus den jeweiligen Randbedingungen zu bestimmen.

Der *Ladungsdurchtrittswiderstand* R_{ct} ist folgendermassen definiert

$$\frac{1}{R_{ct}} = \left(\frac{\partial f}{\partial E} \right)_{c_i=const} \quad (3.35)$$

Dieser Widerstand hat rein ohm'sches Verhalten und wird in Äquivalentschaltbildern deshalb auch als reiner Widerstand dargestellt.

Der Zweite Term von Gleichung 3.32 führt uns zu einem weiteren wichtigen Impedanz-Element, dem Diffusions-Element. \hat{c}_i bestimmen wir aus der allgemeinen Gleichung 3.34 mit den zugehörigen Randbedingungen. Hier gibt es zwei klassische Fälle. Den ersten Fall wollen wir nicht explizit vorführen, da er nie in einer Brennstoffzelle beobachtet wird. Es handelt sich um die sog. *Warburg-Impedanz* [39, 33]. Hierbei wird angenommen, dass sich eine unendlich dicke Diffusionsschicht ausbildet. Dies ist unrealistisch, da die Zellgeometrie bzw. die Dicke des Elektrolyten die Diffusionsschichtdicke bereits beschränkt. Wir

wollen deshalb den zweiten klassischen Fall genauer betrachten. Die Diffusionsschicht hat eine endliche Dicke, d.h. die Konzentration verändert sich nur über die endliche Dicke der Nernst-Schicht, weshalb diese Impedanz auch *Nernst-Impedanz* genannt wird.

Dazu betrachten wir folgende Annahme über den Verlauf der Konzentration

$$c_i = \begin{cases} c_i^s + (c_i^b - c_i^s) \frac{x}{\delta_N} & \text{für } x < \delta_N \\ c_i^b & \text{für } x \geq \delta_N \end{cases} \quad (3.36)$$

Benützen wir die Randbedingung bei $x = \delta_N$ mit $\hat{c}_i = 0$, erhalten wir mit Gleichung 3.34 folgenden Ausdruck

$$\hat{c}_i = \begin{cases} -2Ne^{-\delta_N \sqrt{\frac{i\omega}{D_i}}} \sinh\left(\sqrt{\frac{i\omega}{D_i}}(x - \delta_N)\right) & \text{für } x < \delta_N \\ 0 & \text{für } x \geq \delta_N \end{cases} \quad (3.37)$$

Mit dem ersten Fick'schen Gesetz (Gl. 3.26, Massen- & Ladungserhaltung) bekommen wir folgende Relation

$$D_i \left\{ -2Ne^{-\delta_N \sqrt{\frac{i\omega}{D_i}}} \sqrt{\frac{i\omega}{D_i}} \cosh\left(\sqrt{\frac{i\omega}{D_i}}(x - \delta_N)\right) \right\} = \frac{\hat{I}_F}{nFA} \quad (3.38)$$

Unter Ausnutzung der einfachen mathematischen Relation $\cos x = \sin x \cdot \tan^{-1} x$ erhalten wir schlussendlich

$$\frac{\hat{c}_i}{\hat{I}_F} = \frac{1}{nFA\sqrt{i\omega D_i}} \tanh\left(\delta_N \sqrt{\frac{i\omega}{D_i}}\right) \quad (3.39)$$

Dies können wir nun in Gleichung 3.32 einsetzen und erhalten mit Gleichung 3.35

$$\hat{I}_F = \frac{1}{R_{ct}} \hat{E} + \left(\frac{\partial f}{\partial c_i}\right) \frac{1}{nFA\sqrt{i\omega D_i}} \tanh\left(\delta_N \sqrt{\frac{i\omega}{D_i}}\right) \hat{I}_F \quad (3.40)$$

Durch Umformen bestimmen wir die Impedanz zu

$$Z(\omega) = \frac{\hat{E}}{\hat{I}_F} = R_{ct} \left\{ 1 - \left(\frac{\partial f}{\partial c_i}\right) \frac{1}{nFA\sqrt{i\omega D_i}} \tanh\left(\delta_N \sqrt{\frac{i\omega}{D_i}}\right) \right\} \quad (3.41)$$

Häufig wird der Faktor

$$\sigma = \frac{R_{ct}}{nFA} \left(\frac{\partial f}{\partial c_i}\right) \quad (3.42)$$

auch *Warburg-Parameter* genannt und

$$Z_N(\omega) = \frac{\sigma}{\sqrt{i\omega D_i}} \tanh\left(\delta_N \sqrt{\frac{i\omega}{D_i}}\right) \quad (3.43)$$

als die Nernst-Impedanz bezeichnet.

Charakteristisch für die Nernst-Impedanz ist das in Abbildung 3.5 gezeigte Verhalten. Für die Nernst-Impedanz existiert kein elektrotechnisches Analogon. Wir erkennen in Gleichung 3.41, dass die Nernst-Impedanz in Serie zum Ladungsdurchtrittswiderstand ist, da

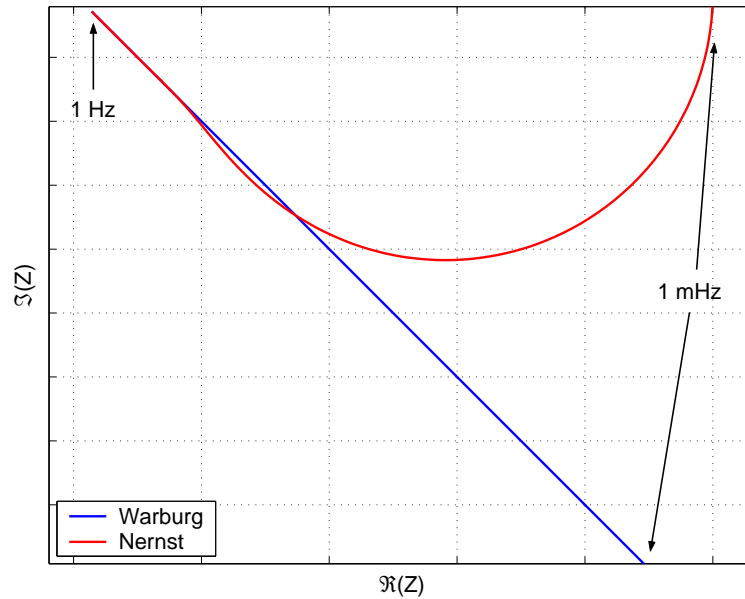


Abb. 3.5: Typischer Kurvenverlauf einer Nernst- sowie Warburg-Impedanz. In einer Brennstoffzelle wird ausschliesslich die Nernst-Impedanz beobachtet.

die An- und Wegdiffusion der Reaktanden direkt mit dem Ladungsdurchtritt gekoppelt ist. Wir wollen dies an dieser Stelle ausdrücklich betonen, da einige Autoren in der Literatur die Nernst-Impedanz willkürlich im Äquivalentschaltbild platzieren. Diese klassische Herleitung der Nernst-Impedanz ist gültig für rein diffusiven Transport der Reaktanden. Im Anhang B schreiben wir die Nernst-Impedanz für allgemeine Transportmechanismen, da rein diffusiver Transport in der Membran nicht uneingeschränkt vorausgesetzt werden kann.

Bisher betrachteten wir den Faraday'schen Strom als den einzigen der durch eine Elektrode fließt. In elektrochemischen Systemen bildet sich jedoch an der Grenzfläche zwischen Elektrode und Elektrolyt eine Doppelschicht aus. Diese Doppelschicht, bestehend aus der Ladung der Elektrode und den entgegen gesetzt geladenen Ionen im Elektrolyt, kann man in erster Näherung sehr gut als Kondensator auffassen. Der gesamte Strom, der in eine Elektrode hinein fließt, teilt sich also auf in zwei Teilströme, Einen zur Aufladung der Doppelschicht I_C und der Andere, welcher den Faraday'schen Strom I_F trägt. Genau genommen existiert eine sehr enge Beziehung zwischen diesen beiden Strömen. Die Berechnung der Impedanz ohne vorherige Trennung der Stromzweige I_F und I_C wurde durchgeführt, jedoch sind die analytischen Gleichungen der Impedanz sehr kompliziert und für eine schnelle Auswertung der Spektren unbrauchbar [40, 41, 42, 43]. Deshalb wird in den meisten Modellen angenommen, dass man beide Teilströme als unabhängig voneinander betrachten kann und schreibt

$$I = I_F + I_C \quad (3.44)$$

Die Kapazität wird oft als reiner Kondensator mit einer Impedanz der Form

$$Z_C(\omega) = \frac{1}{i\omega C} \quad (3.45)$$

beschrieben. Dieses Impedanzverhalten wird in elektrochemischen Systemen nur selten beobachtet, weshalb die Elektrode/Elektrolyt-Grenzfläche nur in Ausnahmefällen als reiner

Kondensator beschreibbar ist. Dies hat zu der empirisch entwickelten Form des *Constant Phase Elements (CPE)*, Z_{CPE} , geführt. Dieses Element hat prinzipiell dasselbe Verhalten wie ein idealer Kondensator mit der Ausnahme, dass der Winkel θ nicht $-\pi/2$ beträgt wie beim Kondensator, sondern es gilt $0 \leq \theta \leq -\pi/2$.

Als Gründe für das abweichende Verhalten vom idealen Kondensator werden Inhomogenitäten in der Ladungsverteilung der Elektrode verantwortlich gemacht, als auch die Struktur der Elektrode durch eine poröse oder rauhe Oberfläche selbst [44, 35]. Man findet viele Notationen des CPE. Mathematisch sind sie jedoch alle äquivalent und durch einfache algebraische Umformungen kann man die eine in die andere Form überführen. Wir werden in dieser Arbeit zwei Notationen verwenden.

Die Erste wurde von Brug *et al.* [44] vorgeschlagen und von ihm ausführlich diskutiert. Das CPE nach Brug *et al.* hat folgende Notation

$$Z_{CPE,Brug} = \frac{Q}{(i\omega)^{1-\gamma}} \quad (3.46)$$

Die Bestimmung der Doppelschichtkapazität C_{dl} erfolgt abhängig vom Typ der Elektrode. Bei einer ideal polarisierbaren Elektrode, also an der kein Ladungsdurchtritt stattfindet, bestimmt man die Doppelschichtkapazität nach folgender Formel

$$\frac{1}{Q} = \frac{C_{dl}^{1-\gamma}}{R_{\Omega}^{\gamma}} \quad (3.47)$$

Das auftreten des CPE-Verhaltens einer solchen Elektrode kann durch eine Inhomogenität der Doppelschichtkapazität hervorgerufen werden.

Bei einer nicht-ideal polarisierbaren Elektrode, d.h. Ladungsdurchtritt ist nun erlaubt, bestimmt man die Doppelschichtkapazität nach folgender Formel

$$\frac{1}{Q} = C_{dl}^{1-\gamma} \left(\frac{1}{R_{\Omega}} + \frac{1}{R_{ct}} \right)^{\gamma} \quad (3.48)$$

Die Doppelschichtkapazität ist folglich gekoppelt mit dem Elektrolytwiderstand R_{Ω} als auch mit dem Ladungsdurchtrittswiderstand R_{ct} . Dies kann z.B. durch mikroskopische oder sub-mikroskopische Heterogenitäten der Elektrodenoberfläche zustande kommen.

Die zweite Notation des CPE, welche wir verwenden wollen, lautet

$$Z_{CPE} = \frac{1}{(i\omega C_{dl})^{1-\gamma}} \quad (3.49)$$

Diese Form des CPE hat den Vorteil, dass man für den Fall $\gamma \ll 1$ den Exponent gleich 1 setzen kann und so unmittelbar die Doppelschichtkapazität C_{dl} erhält. Der mathematisch versierte Leser wird sofort feststellen, dass $Q = 1/C_{dl}^{1-\gamma}$ gilt. Alle weiteren Notationen des CPE werden wir hier nicht gesondert vorstellen, da diese den bisher gezeigten Definitionen mathematisch äquivalent sind und verweisen nur auf die Literatur [45, 46, 47, 48].

Wir sind nun in der Lage, ein Äquivalentschaltbild der Grenzfläche zwischen einer Elektrode und eines Elektrolyten aufzustellen, was eine einfache heterogene Reaktion

beschreibt. Dieses Äquivalentschaltbild enthält die wesentlichsten Teile wie Elektrolytwiderstand R_{Ω} , Ladungsdurchtrittswiderstand R_{ct} , eine Nernst-Diffusions- oder allgemeiner ausgedrückt eine Massentransportlimitierung Z_N , sowie die Doppelschichtkapazität in Form eines CPE Z_{CPE} , wie sie in Abbildung 3.6 gezeigt sind. Mit diesem Äquivalentschaltbild lassen sich generell Impedanzspektren, wie sie in Abbildung 3.7 gezeigt sind, berechnen.

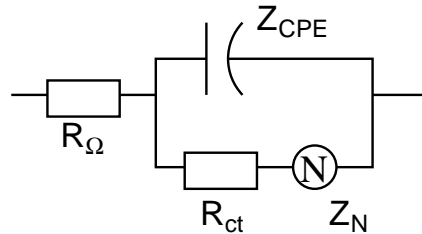


Abb. 3.6: Äquivalentschaltbild einer heterogenen Reaktion an einer Elektrode mit den wesentlichsten Elementen wie Elektrolytwiderstand R_{Ω} , Ladungsdurchtrittswiderstand R_{ct} , eine Nernst-Diffusions- oder allgemeiner ausgedrückt eine Massentransportlimitierung Z_N sowie die Doppelschichtkapazität in Form eines CPE Z_{CPE} .

Dies nun entwickelte Äquivalentschaltbild, was auf einfachen theoretischen Überlegungen basiert, können wir benutzen, um die Impedanzspektren einer Brennstoffzelle auszuwerten. Der Vorteil dieses Modells liegt darin, dass man mit nur wenigen Parametern das Impedanzspektrum anstelle der ausführlichen Theorie modellieren kann und trotzdem aussagekräftige Größen erhält, welche das System charakterisieren.

Ganz kritiklos sollte man auch dieses Modell nicht übernehmen. Zu bedenken ist, dass bei Impedanzmessungen an Brennstoffzellen ein sogenannter 2-Elektroden-Aufbau verwendet wird. Dabei wird eine Elektrode, meistens die Kathode, als Arbeitselektrode geschaltet, wohingegen die Anode als Gegen- und Referenzelektrode arbeitet. Es werden folglich immer zwei Elektrodenreaktionen gleichzeitig gemessen, die im gemessenen Spektrum unter Umständen nicht unterscheidbar sind. Dies bedeutet als Konsequenz, dass der Ladungsdurchtrittswiderstand R_{ct} sowie die Doppelschichtkapazität C_{dl} beide Elektrodenanteile in sich tragen. Es lassen sich hingegen Aussagen darüber machen, welcher Prozess zur Impedanz wesentlich beiträgt und folglich auch für die Brennstoffzelle limitierend wirkt, jedoch nicht lokalisierbar ist. Dieses Problem werden wir in den Kapiteln 5 und 6 angehen.

3.5.4 Das Impedanz-Messgerät

Sämtliche Impedanzmessungen wurden mit Impedanzmessgeräten der Firma Zahner GmbH (Kronach, Deutschland) durchgeführt. Verwendet wurden zwei Geräte, die IM6 sowie die IM6e, die sich in ihren Strombereichen unterscheiden. Bei maximal 4 [V] kann die IM6 bis maximal 3 [A] die IM6e bis maximal 1 [A] regeln. Die Frequenzbereiche können von 10 [μ Hz] bis 8 [MHz] (IM6) bzw. bis 1 [MHz] (IM6e) gewählt werden. Um die Ströme einer Brennstoffzelle zu gewährleisten, können externe Lasten an die IM6(e) angeschlossen werden. Wir haben dazu die Lasten EL101 (bis max. 25 [A] bei 4 [V]) sowie die EL300 (bis

max. 60 [A], wassergekühlt bis max. 100 [A] bei 3 [V]) verwendet. Die EL101, wie auch die EL300, sind reine Stromsenken, d.h. mit ihnen kann man keine Ströme der Zelle aufzwingen. Will man dies, so muss man den Galvanostat/Potentiostat PP200 verwenden, der es erlaubt Ströme bis 20 [A] aufzunehmen bzw. abzugeben. Die externen Lasten sind jedoch mit ihrer Frequenz nach oben begrenzt, die EL101 bis max. 10 [kHz], die EL300 sowie die PP200 bis max. 30 [kHz]. Für den Betrieb dieser Lasten an quadratischen Zellen musste eine Spannungsquelle in Serie geschaltet werden, die die Kontaktwiderstände zwischen den Stahlplatten und den Graphit-Flussfeldplatten kompensieren.

Die IM6 als auch die IM6e erlauben es ferner weitere elektrochemische Modi, wie Zyklovoltammogramme und Polarisationskurven und vieles mehr zu messen. Mit ihnen haben wir auch alle Zyklovoltammogramme dieser Arbeit gemessen.

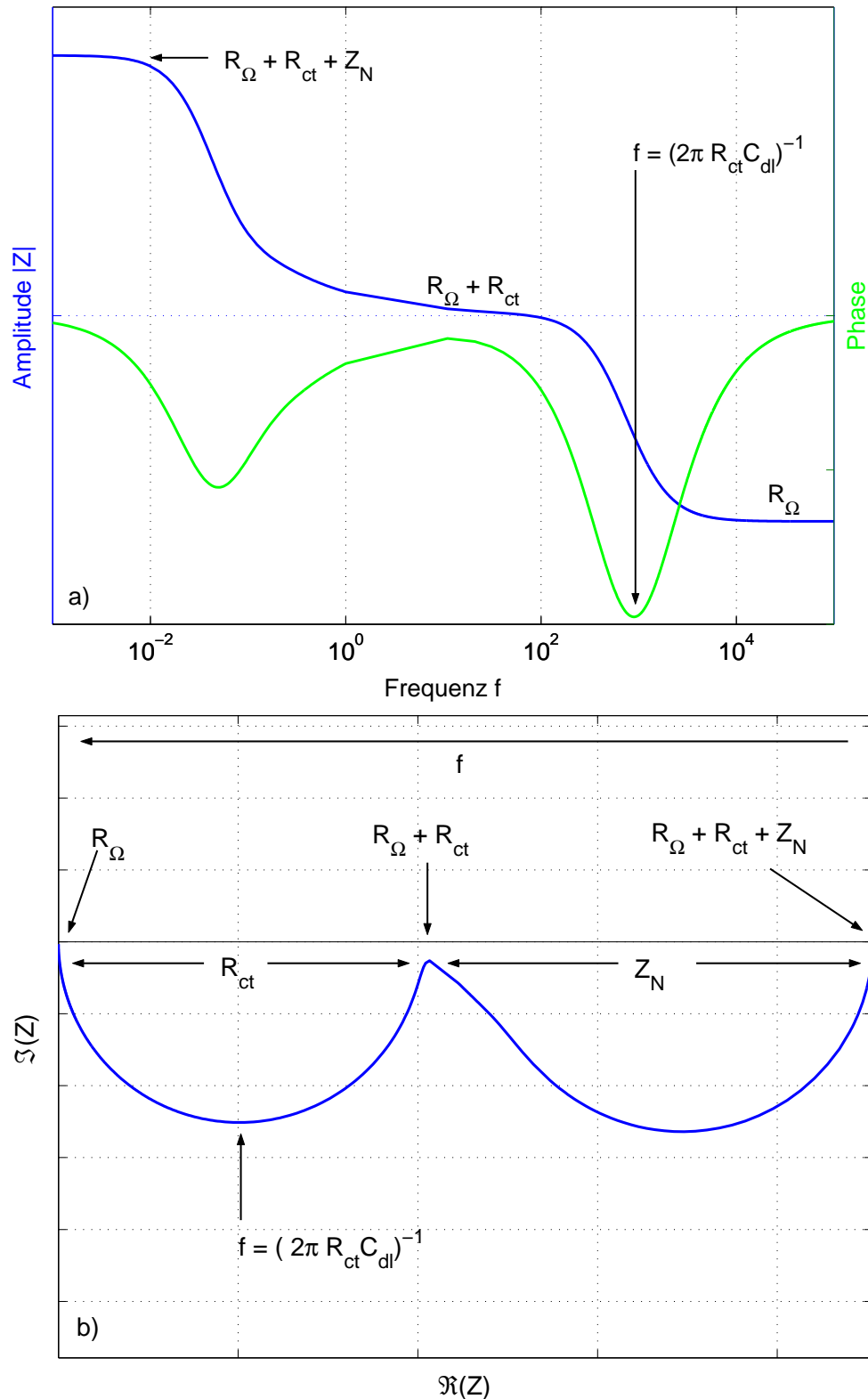


Abb. 3.7: Zum Äquivalentschaltbild in Abbildung 3.6 zugehörige Impedanzspektren im a) Bode und b) Argand-Diagramm. Zu beachten ist die logarithmische Auftragung der Frequenz im Bode-Diagramm sowie das Achsenverhältnis von 1:1 im Argand-Diagramm. Eingezeichnet sind die im Modell (Abb.3.6) charakteristischen Größen welche bei Impedanzmessungen an Brennstoffzellen mit diesem Modell charakterisiert werden können.

Kapitel 4

Charakterisierung von PE-Brennstoffzellen

In diesem Kapitel werden wir die Methoden, welche wir im vorhergehenden Kapitel (Kap. 3) eingeführt haben anwenden, um die Brennstoffzelle damit zu untersuchen und Verlustprozesse zu identifizieren. Bei der Auswertung der EIS-Spektren werden zunächst Ersatzschaltbilder heran gezogen, um die wesentlichsten Parameter zeiteffizient zu bestimmen. Die Charakterisierung der Brennstoffzelle durch die EIS, wie sie in diesem Kapitel durchgeführt wird, kann auch als Standardmethode bezeichnet werden.

Die Impedanzspektroskopie gibt uns die Möglichkeit verschieden schnelle Prozesse einer elektrochemischen Reaktion innerhalb einer Messung zu untersuchen. Mit Hilfe eines Modells sind wir zudem in der Lage die wesentlichsten Parameter zu quantifizieren und erhalten dadurch einen tieferen Einblick in die Prozesse der Brennstoffzelle.

Im letzten Kapitel haben wir anhand weniger Überlegungen ein einfaches Modell (Abb. 3.6) entwickelt, das uns die Charakterisierung der wichtigsten Parameter, wie Membranwiderstand R_{Ω} , Ladungsdurchtrittswiderstand R_{ct} , Doppelschichtkapazität C_{dl} sowie, falls vorhanden, Informationen zu Massentransportlimitierungen der Brennstoffzelle erlaubt. Wir müssen jedoch bedenken, dass in gewöhnlichen Impedanzmessungen an Brennstoffzellen immer ein 2-Elektroden-Aufbau verwendet wird. Dies hat Konsequenzen auf den Ladungsdurchtrittswiderstand sowie die Doppelschichtkapazität, da sich diese aus den Werten der Anode sowie der Kathode zusammensetzt. Wir können *a priori* weder die einzelnen Beiträge der Elektroden bestimmen noch Massentransportlimitierungen einer Elektrode zuordnen. Nichtsdestotrotz erhalten wir mit der Impedanzspektroskopie Informationen über Prozesse wie es uns mit Polarisationskurven nicht möglich wäre.

Die Leistung einer Brennstoffzelle hängt sehr von den Betriebsbedingungen wie Temperatur und Befeuchtung der Reaktanten als auch von den verwendeten Materialien wie Membran und Elektroden ab. Hinzu kommt das Design des Flussfeldes sowie die Position von Heizbändern oder -patronen. Es ist unmöglich die Einflüsse aller Parameter auf das Verhalten zu untersuchen weshalb wir zunächst nur den Einfluss der Stromdichte, neben der Spannung der wichtigste Beitrag zur Leistung, bei sonst gleichen Bedingungen betrachten. Wir zeigen auftretende, limitierende Prozesse bei Standard-Betriebsbedingungen. Zusätzlich stoßen wir an ein Limit der Erkenntnis, die wir mit Hilfe der EIS und des verwendeten Ersatzschaltbild über Brennstoffzellen erlangen können. Die Lösung dieses Problems

wollen wir uns für die nächsten Kapitel aufheben.

Anschliessend werden wir uns einem Prozess zuwenden, welcher bisher nicht auf diese Weise untersucht worden ist, dem Protonentransport in der Membran.

4.1 Abhängigkeit von der Stromdichte

4.1.1 Versuchsaufbau und -bedingungen

Für die im folgenden Abschnitt zu diskutierenden Experimente haben wir bis auf die Membran sämtliche Materialien als auch die Betriebsbedingungen konstant beibehalten, was die Charakterisierung ausgewählter Prozesse erlaubt. Die Membran ist ein ganz entscheidender Faktor der Brennstoffzelle. Zwei wesentliche Eigenschaften prägen ihren Einsatz:

- Protonentransport: Die Membran muss in ausreichendem Masse den Protonentransport zulassen. Dabei verhält sich die Membran wie ein Ohm'scher Widerstand und kann auch als solcher betrachtet werden. In den heute kommerziell verfügbaren Membranen ist ein Protonentransport nur möglich, wenn diese feucht sind, d.h. einen ausreichenden Wassergehalt besitzen. Es gilt beim Betrieb der Brennstoffzelle darauf zu achten, dass die Membran immer ausreichend befeuchtet ist, z.B. durch Befeuchten der Gase.
- Gasdicht: Die Membran muss undurchlässig sein für Wasserstoff bzw. Sauerstoff, da sonst die Reaktanden direkt an den Elektroden reagieren und so kein Faraday'scher Strom zustande kommen kann. Je dünner eine Membran ist, desto gasdurchlässiger ist sie, besitzt andererseits aber auch einen erheblich geringeren Ohm'schen Widerstand.

Diese beiden Eigenschaften gilt es gegeneinander abzuwägen. Durch das Verwenden einer dicken Membran, z.B. einer Nafion-117 oder zweier Nafion-115 Membranen, kann man die Gasdurchlässigkeit unterdrücken, hingegen resultiert daraus ein erheblicher Ohm'scher Widerstand. Eine optimale Dicke der Membran ist nicht anzugeben, da die verwendeten Elektroden (Oberfläche, Katalysator, ...) wesentlich zum Verhalten beitragen.

Wir verwenden drei Membranen, die sich in ihrer Dicke, ihres Äquivalentgewichtes und ihres Wassergehaltes unterscheiden. Dies ist zum Einen eine Nafion-1135 Membran ($d \approx 89 \text{ [\mu m]}$), eine Nafion-1035 Membran ($d \approx 89 \text{ [\mu m]}$) und eine PSI-Membran auf Basis einer 25 [\mu m] dicken FEP-Folie. Die beiden Nafion-Membranen besitzen im trockenen Zustand dieselbe Dicke, aber verursacht durch das unterschiedliche Äquivalentgewicht eine unterschiedliche Dicke in gequollenem Zustand was sich direkt auf die Protonenleitfähigkeit auswirken wird. Je mehr Säuregruppen in der Membran vorhanden sind, desto besser wird die Protonenleitfähigkeit sein, in diesem Fall also bei der Nafion-1035 Membran. Die PSI-Membran enthält aufgrund ihrer Herstellungsmethode weniger Wasser als die Nafionmembranen bei gleichem Äquivalentgewicht. Dies hat zunächst direkte Auswirkungen auf das Quellverhalten¹ der Membranen.

Es wurden jeweils zwei Membranen in einer runden Stahlzelle (s. Kapitel 2.3.2) verwendet. Als Elektroden dienten bei allen drei Experimenten für die Anode wie für die Kathode

¹Massen- und Dickenzunahme der Membran durch die Aufnahme des Wassers.

Gasdiffusionselektroden von E-Tek Inc. (Somerset, NJ, USA) des Typs ELAT/c/v3.1/automated electrode. Diese Elektroden besitzen eine Platinbeladung von $0,5 \text{ [mg/cm}^2\text{]}$ (30 gew-% Pt/C) und sind bereits ab Werk mit einem Standardionomer behandelt.

Die Zelltemperatur betrug $70 \text{ [}^\circ\text{C]}$. Der Wasserstoff wurde zu 100 % bei einer Temperatur von $75 \text{ [}^\circ\text{C]}$ befeuchtet während der Sauerstoff trocken zugeführt wurde.

Die Impedanzmessungen wurden mit der IM6 in einem Frequenzbereich von 5 [mHz] bis 25 [kHz] an ausgewählten Punkten entlang der Polarisationskurve durchgeführt.

4.1.2 Messungen

Die Impedanzmessungen wurden mit einem Äquivalentschaltbild ausgewertet, um wichtige, die Leistung der Brennstoffzelle bestimmende Parameter zu quantifizieren. Dazu erweitern wir das in Abbildung 3.6 (Kap. 3.5.3) gezeigte Schaltbild. Wie wir in den folgenden Abschnitten sehen werden, beobachten wir kein Verhalten in Form eines idealen Halbkreises, weshalb wir das Spektrum aus Anteilen der Anode wie auch der Kathode zusammengesetzt vermuten. Aus diesem Grund berücksichtigen wir wie in Abbildung 4.1 gezeigt Durchtrittsreaktionen jeweils für die Anode (rot) wie auch für die Kathode (blau). Sofern ein Impedanzspektrum Charakteristika einer Massentransportlimitierung aufzeigt berücksichtigen wir das im Äquivalentschaltbild durch ein Nernst-Element, welches der Anode zugeordnet wird². Die Doppelschichtkapazität C_{dl} berücksichtigen wir in der Form nach Gleichung 3.46.

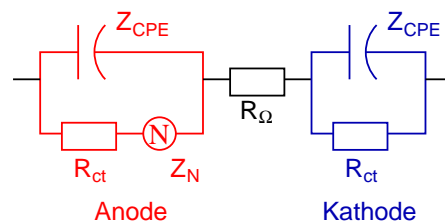


Abb. 4.1: Äquivalentschaltbild zur Auswertung integraler Impedanzmessungen an Brennstoffzellen. Es wird Durchtritt für die *Anode* wie auch für die *Kathode* sowie der Membranwiderstand berücksichtigt.

Nafion-1135 Membran

Zunächst betrachten wir integrale Impedanzmessungen mit zwei Nafion-1135 Membranen, gezeigt in Abbildung 4.2. Bei geringen Stromdichten besteht das Impedanzspektrum aus einem kapazitiven Halbkreis. Dies ist kein einzelner Halbkreis, sondern man kann ihn sich aus zwei Halbkreisen zusammengesetzt denken, weshalb wir das Äquivalentschaltbild in Abbildung 4.1 anwenden und dessen Werte in Tabelle 4.1 zusammen fassen. Da dieses Äquivalentschaltbild Anoden- und Kathodendurchtritt als gleichwertig betrachtet, ordnen wir die Werte mit dem kleineren Ladungsdurchtrittswiderstand der Anode, die mit größeren Werten der Kathode zu. Diese willkürliche Einteilung erfolgt allein aufgrund der Reaktionsgeschwindigkeit der Wasserstoffoxidation sowie der Sauerstoffreduktion. Die

²Eine Begründung und Belegung weshalb es an dieser Stelle eingefügt wird, wird in Kapitel 6.4 gegeben.

Zuordnung der Kapazitäten ergibt sich dann aus dem Schaltbild.

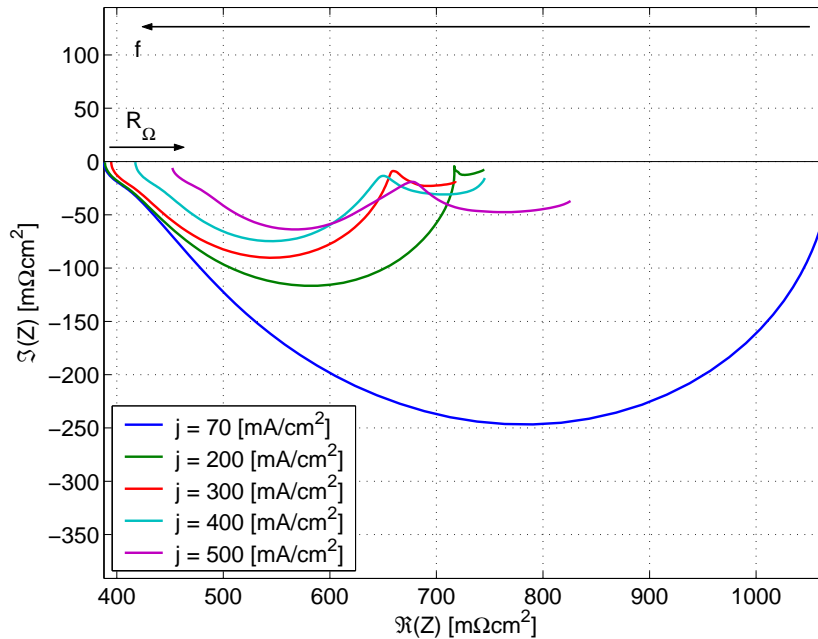


Abb. 4.2: Impedanzmessungen bei ausgewählten Stromdichten an einer Brennstoffzelle mit zwei Nafion-1135 Membranen. Mit der Stromdichte nimmt der Membranwiderstand deutlich zu. Bei tiefen Frequenzen bildet sich zusätzlich ein weiterer kapazitiver Anteil dem Massentransportprozesse zugeordnet werden.

Mit den Werten aus Tabelle 4.1 können wir festhalten, dass sich der Membranwiderstand R_{Ω} mit steigender der Stromdichte j um ca. 15% erhöht. An der Kathode verringert sich der Ladungsdurchtrittswiderstand $R_{ct,Kathode}$ mit der Stromdichte j . Der Ladungsdurchtrittswiderstand der Anode $R_{ct,Anode}$ ebenfalls, jedoch steigt dieser bei hohen Stromdichten wieder an. Grund für dieses Verhalten ist eventuell der unzureichende Wassergehalt der Membran an der Anodenseite. Der steigende Membranwiderstand als auch das Auftreten eines zweiten kapazitiven Halbkreises bei niedrigen Frequenzen, welcher mit steigender Stromdichte anwächst, deuten auf eine Limitierung des Protonentransports durch eine ungenügende Befeuchtung der Membran³. Durch Austrocknungseffekte verringert sich die Kontaktfläche zwischen Elektrode und Membran was zu einer Erhöhung des Ladungsdurchtrittswiderstandes führt. Die tendenzielle Abnahme der Doppelschichtkapazität $C_{dl,Anode}$ ist ebenfalls ein Anzeichen dafür, dass sich die Fläche verringert.

Um einen besseren Vergleich mit den folgenden Messungen zu erlauben, wird in den Tabellen auch der spezifische Widerstand κ , welcher die Dimensionen (Fläche und Dicke) der Membran berücksichtigt, angegeben.

Um die Massentransportlimitierung zu berücksichtigen, verwenden wir eine Form der Transportimpedanz, wie sie im Anhang (App. B) beschrieben wird, weshalb wir auch den Exponenten α angeben. Ein Exponent von 0,5 entspricht der Nernst-Impedanz (Gl. 3.43)

³An dieser Stelle verwenden wir Wissen, welches wir erst in Kapitel 6 erarbeiten werden. Der Leser möge nachsichtig sein.

Tab. 4.1: Charakteristische Werte bestimmt mit dem Äquivalentschaltbild aus Abbildung 4.1 an Brennstoffzellen mit zwei Nafion-1135 Membranen. Alle Werte beziehen sich auf die konstante geometrische Fläche von $A = 28,3 [\text{cm}^2]$.

Parameter	Stromdichte j [mA/cm^2]				
	70	200	300	400	500
R_Ω [$\text{m}\Omega\text{cm}^2$]	391	385	395	414	449
κ [$\text{k}\Omega\text{cm}$]	1,998	1,964	2,014	2,112	2,29
$R_{ct,Anode}$ [$\text{m}\Omega\text{cm}^2$]	70	48	42	48	64
Q_{Anode} [$\text{cm}^2/\text{F s}^{1-\alpha}$]	173	204	188	196	121
γ_{Anode}	0,11	0,17	0,15	0,19	0,23
$C_{dl,Anode}$ [mF/cm^2]	2,2	0,8	1,2	0,7	0,8
$R_{ct,Kathode}$ [$\text{m}\Omega\text{cm}^2$]	612	283	216	180	116
$Q_{Kathode}$ [$\text{cm}^2/\text{F s}^{1-\alpha}$]	49	76	73	94	115
$\gamma_{Kathode}$	0,12	0,11	0,12	0,08	0,02
$C_{dl,Kathode}$ [mF/cm^2]	9,8	6,2	5,9	6,1	7,4
σ [$\text{m}\Omega\text{cm}^2$]		6	22	31	94
k_N [mHz]		48	48	102	22
α		0,5	0,41	0,44	0,27

und beschreibt einen rein diffusiven Transport. Die Abweichung davon kann als Mass genommen werden, inwieweit Diffusion die Ursache für die Massentransportlimitierung ist. Bei mittleren Stromdichten ($j = 200 \dots 400 [\text{mA}/\text{cm}^2]$) ist die Abweichung gering, wohingegen bei grösseren Stromdichten andere Transportmechanismen wichtig werden was die grössere Abweichung verdeutlicht. Da der Protonentransport in der Membran nicht ausschliesslich diffusiver Natur ist, spiegelt sich dies im Exponenten wieder.

In den Abschnitten 4.2 sowie 6.4 diskutieren wir Messungen, wie sie mit zwei Nafion-115 Membranen durchgeführt wurden. Im Gegensatz zu den hier diskutierten Messungen entspricht dies einer um ca. 50% dickeren Membran. Dies hat, wie wir sehen werden, Konsequenzen auf den Wassertransport von der Kathode zur Anode und somit auf den Wassergehalt und die Protonenleitfähigkeit an der Anodenseite.

Nafion-1035 Membran

Nafion-1035 Membranen besitzen gegenüber Nafion-1135 Membranen ein geringeres Äquivalentgewicht, was eine höhere Protonendichte bedeutet⁴. Diese Membranen besitzen folglich eine höhere Protonenleitfähigkeit als Nafion-1035 Membranen was sich, gegenüber Nafion-1135 Membranen, in einem geringeren Membranwiderstand R_Ω äussert, wie es in Abbildung 4.3 und Tabelle 4.2 zu erkennen ist. Zudem ist der Anstieg des Membranwiderstandes (+ ~9%) mit der Stromdichte j weniger dramatisch als es bei den Nafion-1135 Membranen (+ ~15%) der Fall gewesen ist.

Auch bei den Nafion-1035 Membranen entsteht bei höheren Stromdichten ein weiterer kapazitiver, mit der Stromdichte wachsender Halbkreis bei tiefen Frequenzen. Dieser

⁴Siehe dazu Kapitel 2.3.2.

ist jedoch, im Gegensatz zu den Nafion-1135 Membranen, weniger stark ausgeprägt und erreicht nur etwa 50 % des Wertes einer Nafion-1135 Membran bei einer Stromdichte von $500 \text{ [mA/cm}^2\text{]}$. Dies ist wiederum ein Hinweis, dass die Protonenleitfähigkeit aufgrund der höheren Protonendichte der Membran verbessert ist.

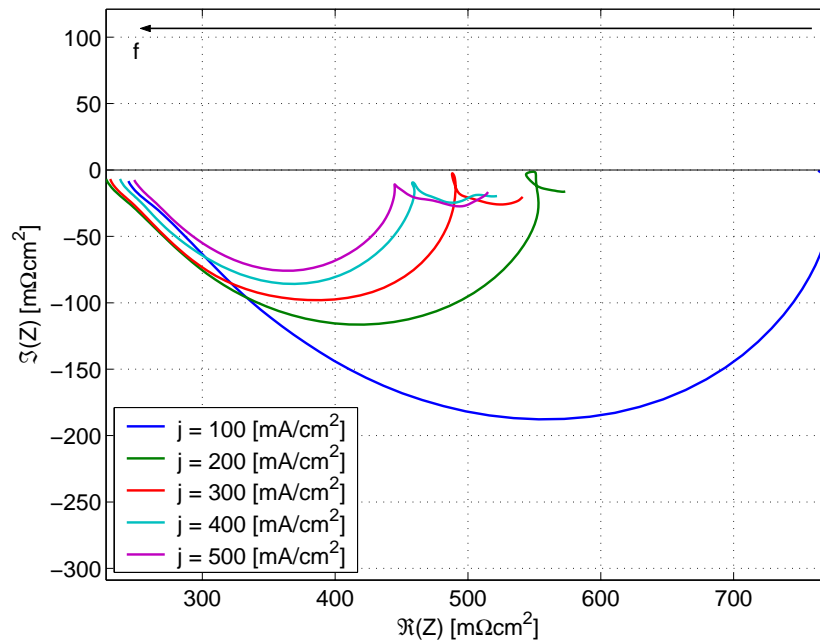


Abb. 4.3: Impedanzmessungen bei ausgewählten Stromdichten an einer Brennstoffzelle mit zwei Nafion-1035 Membranen.

Der generell ähnliche Verlauf der Impedanzspektren ist ein Resultat derselben verwendeten Elektroden. Auch in diesem Fall denken wir uns das Impedanzspektrum zusammengesetzt aus Anteilen der Anode wie Kathode und verwenden das in Abbildung 4.1 gezeigte Schaltbild, um die wichtigsten Parameter auch quantitativ zu erfassen. Die Werte sind in Tabelle 4.2 zusammen gefasst.

PSI-Membran

Die PSI-Membranen durchlaufen einen neuartigen Prozess, bei dem aus Polymerfilmen protonenleitfähige Membranen hergestellt werden [9], dem sog. Strahlenpropfen. Fertige Polymerfilme, z.B. Poly(tetrafluoroethylene-co-hexafluoropropylene) (FEP) oder auch Poly(ethylene-alt-tetrafluoroethylene) (ETFE), werden mit Elektronen bestrahlt und es bilden sich Radikale am Grundpolymer. Styrol kann mit diesen Radikalen reagieren und polymerisieren. Durch Sulfonisierung des Benzolrings des Styrols wird das Polymer letztendlich protonenleitend und kann als Membran in Brennstoffzellen eingesetzt werden. Durch die Verwendung von bestehenden Polymerfilmen wie FEP oder ETFE lässt sich eine Kostenreduktion erreichen, da keine aufwendige, synthetische Nasschemie betrieben werden muss. Weiterhin lässt sich über die Dauer und Intensität der Bestrahlung die Anzahl der Radikale steuern womit man durch das Verwenden von Monomermischungen (Styrol + α -Meta-Styrol) [49] die Membraneigenschaften als auch das Äquivalentgewicht gezielt verändert kann. Der Protonentransport selbst geschieht auf ähnliche Art und Weise wie in Nafion-Membranen. Im Gegensatz zu Nafion-Membranen besitzen die so hergestellten PSI-Membranen ein geringeres Quellvermögen, sie nehmen also weniger Wasser auf

Tab. 4.2: Charakteristische Werte bestimmt mit dem Äquivalentschaltbild aus Abbildung 4.1 an Brennstoffzellen mit zwei Nafion-1035 Membranen. Alle Werte beziehen sich auf die konstante geometrische Fläche von $A = 28,3 [\text{cm}^2]$.

Parameter	Stromdichte j [mA/cm^2]				
	100	200	300	400	500
R_Ω [$\text{m}\Omega\text{cm}^2$]	245	208	209	212	227
κ [$\text{k}\Omega\text{cm}$]	1,253	1,059	1,068	1,082	1,156
$R_{ct,Anode}$ [$\text{m}\Omega\text{cm}^2$]	64	49	45	46	40
Q_{Anode} [$\text{cm}^2/\text{F s}^{1-\alpha}$]	162	136	135	142	141
γ_{Anode}	0,13	0,29	0,28	0,3	0,3
$C_{dl,Anode}$ [mF/cm^2]	1,9	0,3	0,3	0,2	0,2
$R_{ct,Kathode}$ [$\text{m}\Omega\text{cm}^2$]	471	296	238	204	183
$Q_{Kathode}$ [$\text{cm}^2/\text{F s}^{1-\alpha}$]	52	70	75	75	75
$\gamma_{Kathode}$	0,13	0,14	0,16	0,17	0,17
$C_{dl,Kathode}$ [mF/cm^2]	7,9	5,0	4,1	3,6	3,4
σ [$\text{m}\Omega\text{cm}^2$]		9	26	38	44
k_N [mHz]		171	250	457	410
α		0,57	0,54	0,51	0,49

bei gleicher Protonenleitfähigkeit. Diesen Vorteil kann man z.B. in Brennstoffzellensystemen nutzen, da die Gase nicht in dem Masse befeuchtet werden müssen wie bei Nafion.

Unterschiede bezüglich Nafion sollten vor allem beim Membranwiderstand R_Ω und im Impedanzspektrum bei niedrigen Frequenzen deutlich werden. Der spezifische Widerstand κ (Tab. 4.3) der PSI-Membranen liegt z.T. weit unter den Werten der Nafion-Membranen. Dies ist die Ursache für den geringsten Membranwiderstand aller drei Experimente. Ein zusätzlicher Hinweis, dass die Protonenleitfähigkeit besser als in den Nafion-Membranen ist, zeigt sich im Verhalten bei tiefen Frequenzen. Erst bei hohen Stromdichten ist ein weiterer kapazitiver Halbkreis zu erkennen, welcher bei der grössten Stromdichte von $500 [\text{mA}/\text{cm}^2]$ gerade einmal 29 % des Wertes für Nafion-1135 Membranen und 65 % des Wertes der Nafion-1035 Membran ist.

Wie bei den vorhergehenden Impedanzspektren, deuten wir das Impedanzspektrum aus Teilen der Anode als auch der Kathode zusammen gesetzt. Die Werte der Ladungsdurchtrittswiderstände R_{ct} sowie der Doppelschichtkapazitäten C_{dl} sind in Tabelle 4.3 zusammen gefasst und bewegen sich in derselben Grössenordnung wie bei den vorangegangenen Versuchen mit den Nafion-Membranen.

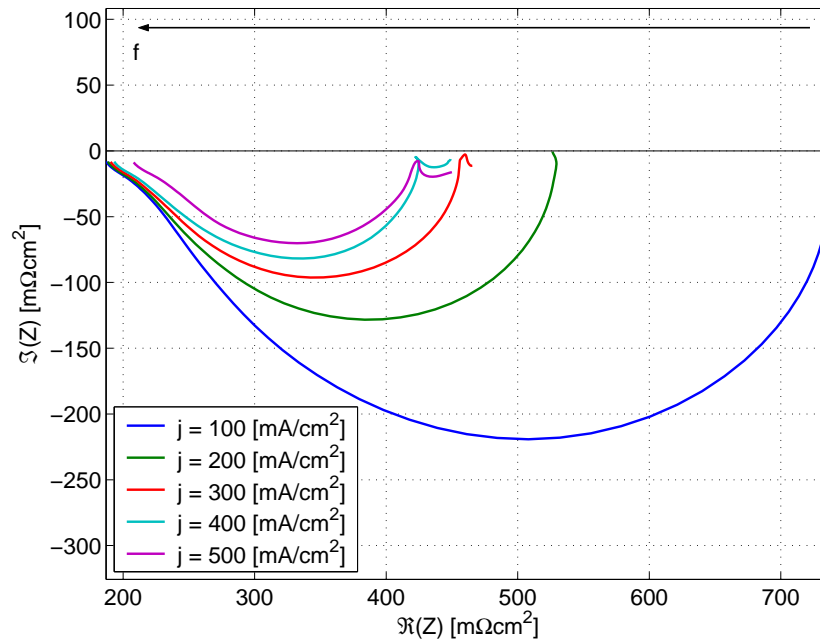


Abb. 4.4: Impedanzmessungen bei ausgewählten Stromdichten an einer Brennstoffzelle mit zwei PSI-Membranen.

Vergleich

In Abbildung 4.5 sind die Ladungsdurchtrittswiderstände R_{ct} sowie die Doppelschichtkapazitäten C_{dl} der gezeigten Experimente graphisch aufgetragen. Zu erkennen ist, dass die Membran kaum Einfluss auf die Reaktionskinetik besitzt. Die Werte der Ladungsdurchtrittswiderstände der Kathode sind nahezu identisch (Abb. 4.5b). Der Anstieg von R_{ct} der Anode bei hohen Stromdichten im Falle der Nafion-1135 Membran kann, wie oben bereits erläutert, mit einer Abnahme der aktiven Fläche verstanden werden.

Die Doppelschichtkapazitäten liegen alle in derselben Größenordnung, was für die Ähnlichkeit der Elektroden spricht. Die Unterschiede können eventuell mit dem Wassergehalt des Elektrolyten in der Aktivschicht in Zusammenhang stehen. Die Werte der Anode verringern sich um 63-86 %, was eventuell mit einem unzureichenden Wassergehalt in der Membran zusammenhängt. Die genaue Ursache für die Abnahme der Werte der Kathode können nicht angegeben werden, fallen jedoch deutlich geringer aus als bei der Anode, nur um 28-56 %. Wir wollen an dieser Stelle nochmals ausdrücklich darauf hinweisen, dass die Zuordnung der Werte von Anode und Kathode allein auf der Größe der Werte selbst erfolgte. Dies bedeutet, dass die kleineren Ladungsdurchtrittswiderstände der Anode zugeordnet wurden. Diese willkürliche Zuordnung muss nicht richtig sein!

Weiterhin ist eine detailliertere Auswertung der Impedanz bei tiefen Frequenzen aufgrund der grossen Schwankungen nicht sinnvoll. Hier wollen wir uns auf die bisher gemachten qualitativen Aussagen beschränken. Die Impedanzspektroskopie erlaubt uns also zusätzlich neben dem Membranwiderstand R_{Ω} den niederfrequenten Anteil zu nutzen, um die Protonenleitfähigkeit zu charakterisieren. Vorsicht ist hier jedoch geboten falls Brennstoffzellen mit Luft statt mit reinem Sauerstoff betrieben werden. Brennstoffzellen welche mit Luft betrieben werden müssen als neue Systeme betrachtet werden und können nicht

Tab. 4.3: Charakteristische Werte bestimmt mit dem Äquivalentschaltbild aus Abbildung 4.1 an Brennstoffzellen mit zwei PSI-Membranen. Alle Werte beziehen sich auf die konstante geometrische Fläche von $A = 28,3 [cm^2]$.

Parameter	Stromdichte j [mA/cm ²]				
	100	200	300	400	500
R_{Ω} [mΩcm ²]	190	183	184	179	199
κ [kΩcm]	0,971	0,932	0,939	0,915	1,017
$R_{ct,Anode}$ [mΩcm ²]	59	41	49	40	35
Q_{Anode} [cm ² /F s ^{1-α}]	113	278	173	184	186
γ_{Anode}	0,13	0,12	0,16	0,23	0,2
$C_{dl,Anode}$ [mF/cm ²]	2,8	1,0	1,2	0,4	0,6
$R_{ct,Kathode}$ [mΩcm ²]	491	308	218	200	179
$Q_{Kathode}$ [cm ² /F s ^{1-α}]	53	50	67	54	53
$\gamma_{Kathode}$	0,05	0,1	0,04	0,1	0,11
$C_{dl,Kathode}$ [mF/cm ²]	13,5	10,1	11,5	9,1	8,9
σ [mΩcm ²]			11	19	28
k_N [mHz]			2	312	64
α			0,36	0,44	0,41

mit Sauerstoff-Brennstoffzellen direkt verglichen werden. Der höhere Gasdurchsatz auf der Kathodenseite, der damit verbundene stark erhöhte Wassereintrag durch die Befeuchtung der Luft sind die Hauptgründe weshalb hier grundsätzlich andere, neue Effekte auftreten können.

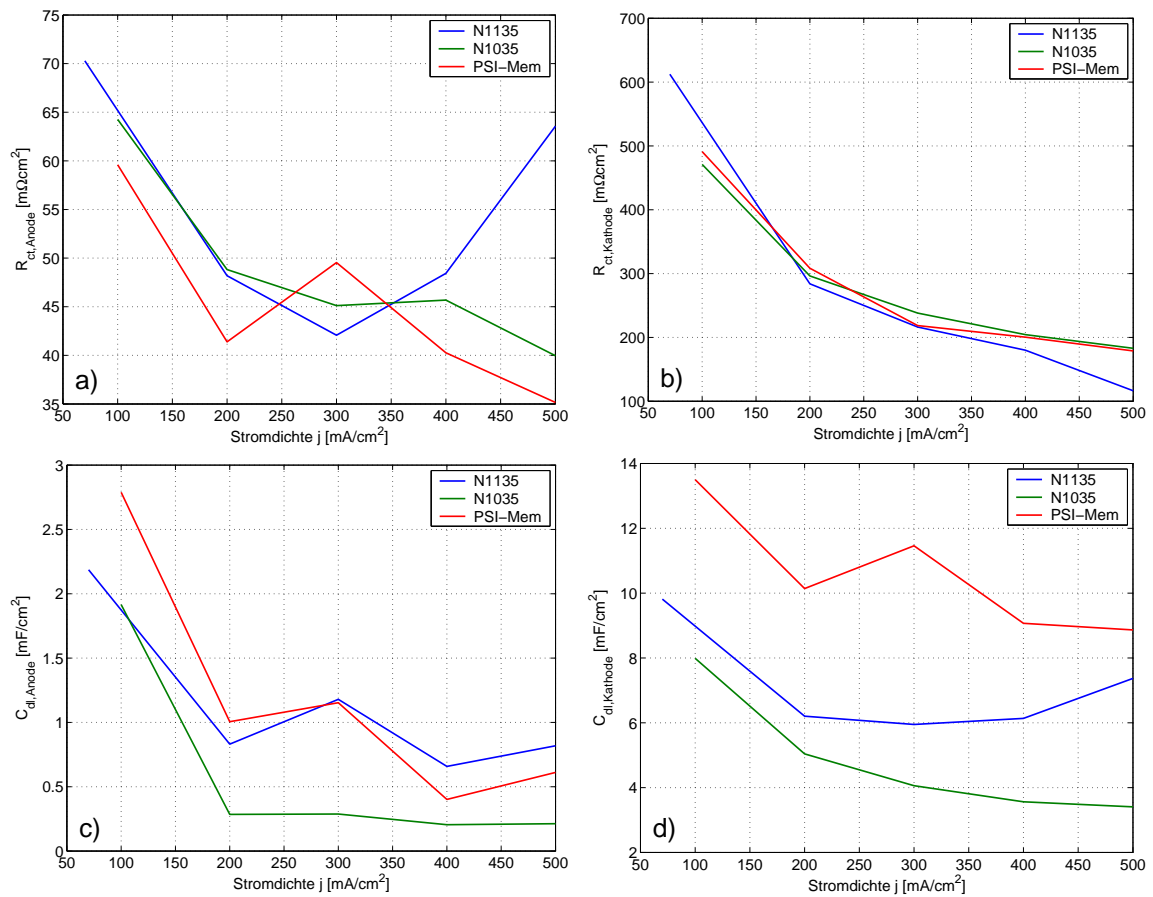


Abb. 4.5: Graphische Darstellung der mit dem Äquivalentschaltbild (Abb. 4.1) gewonnenen Werte für den Ladungsdurchtrittswiderstand R_{ct} (obere Reihe) sowie die Doppelschichtkapazität C_{dl} (untere Reihe). Linke Spalte: Anode. Rechte Spalte: Kathode.

4.2 Anwendung eines Differenzdruckes

Wie wir im letzten Abschnitt gesehen haben, hat die Protonenleitfähigkeit der Membran einen wesentlichen Einfluss auf das Verhalten und die Leistung der Brennstoffzelle. Mit steigender Stromdichte nimmt der Membranwiderstand zu und zusätzlich erscheint bei höheren Stromdichten ein weiterer limitierender Massentransporteffekt. Beide Effekte haben wir bisher dem Protonentransport in der Membran zugeordnet. Einen Beleg dafür können wir erst in Kapitel 6 geben. Aufgrund der bisherigen Beobachtung können wir diese beiden Effekte trotzdem schon verknüpfen.

Ein wesentlicher Parameter beim Betrieb einer Brennstoffzelle ist der Wasseranteil innerhalb der Membran. Dieser ist direkt für die Protonenleitfähigkeit der Membran verantwortlich was in Abbildung 4.6 verdeutlicht ist [12]. Je mehr Wassermoleküle pro Sulfongruppe zur Verfügung stehen, desto protonenleitfähiger ist die Membran. Verwendet

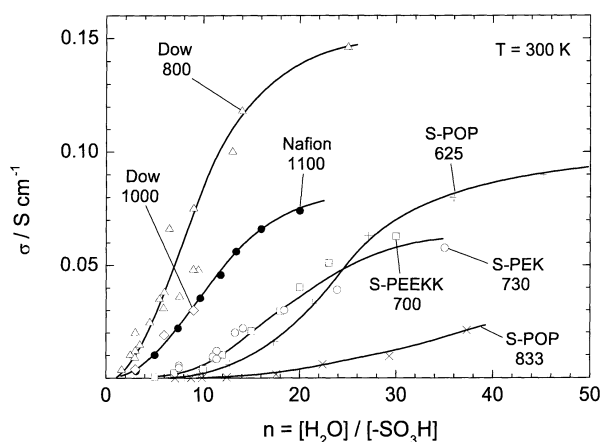


Abb. 4.6: Verlauf der Protonenleitfähigkeit in Abhängigkeit von der Anzahl der Wassermoleküle pro Sulfongruppe mehrere Membranen. Wir interessieren uns lediglich für den Verlauf der Nafion-1100 Membran [12].

man ausschliesslich trockene Gase, so kann man den Wassergehalt soweit reduzieren, dass sich der Membranwiderstand aufgrund der geringen Leitfähigkeit merklich erhöht und die Brennstoffzelle nicht mehr genügend Leistung abgeben kann. Man spricht dann vom Austrocknen der Membran. Das Befeuchten der Gase kann diesem Austrocknen entgegen wirken. Durch den elektro-osmotischen Effekt wird mit jedem hydratisierten Proton Wasser in der Membran von der Anode zur Kathode transportiert, so dass an der Anode der Wassergehalt sinkt und zu einer schlechteren Protonenleitfähigkeit führt. Deshalb ist die Befeuchtung des Wasserstoffs ein wesentlicher Bestandteil eines leistungsfähigen Brennstoffzellensystems. Die Befeuchtung des Sauerstoffs ist unkritisch, da im Betrieb durch die Sauerstoffreduktion ständig Wasser gebildet wird. Dieses Wasser wird zum Teil von der Membran wieder aufgenommen (die Membran ist hydrophil) oder wird mit dem Gasstrom abtransportiert. Luft muss hingegen befeuchtet werden, da im Gegensatz zu reinem Sauerstoff ein fünfmal höherer Gasdurchsatz auf der Kathode besteht, was zu einem schnellerem Abtransport des Produktwassers führt.

Die Befeuchtung des Wasserstoffs ist jedoch nicht ausreichend, um ein Austrocknen der Membran an der Anode zu verhindern (siehe vorherige Abschnitte). Zuführen von

flüssigem Wasser auf der Anodenseite ist nicht sinnvoll, da sonst ein Unterbruch in der Versorgung mit Wasserstoff entsteht.

Wir untersuchen in diesem Abschnitt wie man den Wassergehalt der Membran auf der Anodenseite erhöhen kann, um eine bessere Protonenleitfähigkeit zu erzielen. Auf der Kathodenseite steht genügend Wasser zur Verfügung, einmal durch den elektro-osmotischen Effekt als auch durch das Produktwasser selbst. Jedoch ist die Diffusion des Wassers von der Kathode zur Anode ungenügend, um den elektro-osmotischen Effekt auszugleichen. Arbeiten von Bernhard Andreaus [20] bei denen ein Druckunterschied zwischen Kathode und Anode eingestellt wurde zeigten eine deutliche Leistungsverbesserung und eine Veränderung der Impedanzantwort. Es zeigte sich eindeutig, dass mit Hilfe eines Differenzdruckes Massentransporteffekte unterdrückt oder stark vermindert werden konnten und der Membranwiderstand reduziert wurde. B. Andreaus [20] hat jedoch nur Versuche bei $\Delta p = 0$ und 45 [mbar] durchgeführt.

Wir wollen diesen Effekt in dieser Arbeit näher untersuchen und erhöhen den Differenzdruck zwischen Kathode und Anode schrittweise von 0 bis 160 [mbar]. Nach einer Druckveränderung wurde solange gewartet, bis sich die Zellspannung nicht mehr veränderte und von einem stabilen Zustand ausgegangen werden konnte. Bei jedem Schritt wird eine Polarisationskurve gemessen, ein Impedanzspektrum aufgenommen, sowie eine Wasserbilanz der Anode wie Kathode erstellt. So erhalten wir einen umfassenden Einblick in die Veränderung der Parameter der Brennstoffzelle.

Der Differenzdruck zwischen Kathode und Anode soll den Transport des Wassers von der Kathode zur Anode unterstützen und so Austrocknungseffekte wie sie durch den elektro-osmotischen Effekt herbei geführt werden verhindern.

4.2.1 Versuchsaufbau und Durchführung

Wie in den vorherigen Abschnitten verwenden wir eine runde Stahlzelle, als Elektrolyt dienen hingegen zwei Nafion-115 Membranen. Sollte der Wasserhaushalt der Membran, und im Speziellen der Wassertransport von der Kathode zur Anode, der wirkliche Grund für diese Veränderungen sein, so müssten sie bei dickeren Membranen ausgeprägter sein. Die Stromdichte wurde bei $j = 500$ [mA/cm²] eingestellt, da bei dieser Stromdichten die oben besprochenen Effekte sich am stärksten auswirken und noch weiterhin sinnvolle Impedanzmessungen möglich waren.

Gasdiffusionselektroden von E-Tek Inc. (Somerset, NJ, USA) des Typs ELAT/DS/V2/Std. mit einer Platinbeladung von 0,6 [mg/cm²] (20 gew-% Pt/C) wurden jeweils für die Anode wie Kathode verwendet. Diese Elektroden wurden mit einer 1 %-igen Nafionlösung behandelt, so dass diese einen Nafiongehalt von 0,6 [mg/cm²] besaßen.

Die Zelltemperatur betrug 75 [°C]. Der Wasserstoff als auch der Sauerstoff wurden der Zelle trocken zugeführt. Die Impedanzmessungen wurden in einem Frequenzbereich von 5 [mHz] bis 20 [kHz] und mit einer Amplitude von 5 [mV] durchgeführt.

4.2.2 Messungen

In den folgenden Graphen sind nicht alle Messungen gezeigt, da dies zu einer unübersichtlichen Darstellung geführt hätte. Vielmehr können gewisse Druckdifferenzbereiche zusammen gefasst werden.

Die Polarisationskurven zeigen die deutlichen Leistungssprünge der Brennstoffzelle bei anlegen eines Differenzdruckes, siehe Abbildung 4.7. Bei einer Stromdichte von $0,5 \text{ [A/cm}^2\text{]}$ nimmt die Spannung von 471 [mV] bei Differenzdrücken von $0\text{-}10 \text{ [mbar]}$ über 486 [mV] bei $\Delta p = 15 \text{ [mbar]}$ auf 528 [mV] bei Differenzdrücken von $20\text{-}50 \text{ [mbar]}$ bis 535 [mV] bei Differenzdrücken von $60\text{-}160 \text{ [mbar]}$ zu. Die maximale Zellspannung wurde bei einem Differenzdruck von $\Delta p = 100 \text{ [mbar]}$ erreicht. Differenzdrücke über $\Delta p = 100 \text{ [mbar]}$ erhöhten die Zellspannung nicht mehr, sondern erniedrigten sie sogar geringfügig (um $2\text{-}5 \text{ [mV]}$).

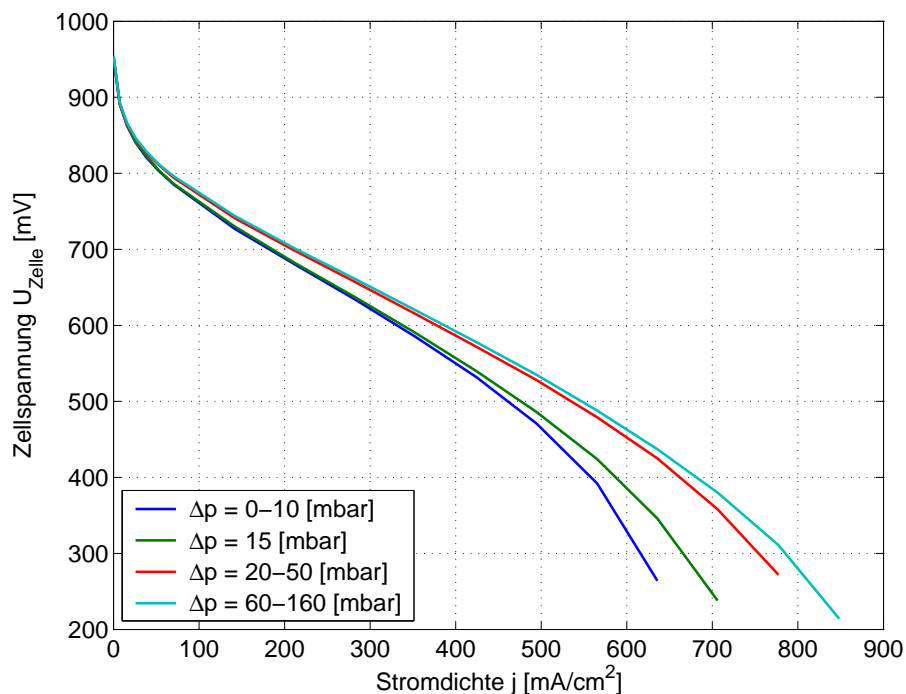


Abb. 4.7: Polarisationskurven bei unterschiedlichen Differenzdrücken zwischen Kathode und Anode.

Diese Zunahme der Zellspannung von ca. 64 [mV] kann nicht allein auf den grösseren Gasdruck des Sauerstoffs zurückgeführt werden welcher die Zellspannung nur um ca. $1\text{-}2 \text{ [mV]}$ gemäss der Nernst-Gleichung (s.a. Abschnitt 2.3.3) verändern würde. Vielmehr muss diese Zunahme der Zellspannung allein auf den veränderten Zustand der Membran zurückgeführt werden: folglich die bessere Protonenleitfähigkeit aufgrund des besseren Wassergehalts.

Mit Hilfe von Impedanzmessungen erhalten wir einen tieferen Einblick in die Prozesse der Brennstoffzelle. Hier ergeben sich zwei wesentliche Merkmale, anhand welcher wir die Zunahme der Zellspannung erklären können. Wie erwartet erkennen wir eine deutliche Abnahme des Membranwiderstandes R_Ω , siehe Abbildung 4.8, welcher sich um ca. 22%

verringert. Viel entscheidender verändert sich jedoch das Impedanzverhalten bei tiefen Frequenzen. Der zu erkennende kapazitive Halbkreis, welcher Massentransportlimitierungen zugesprochen wird, verringert sich um ca. 75 % (σ in Tab. 4.4). Durch das Anwenden eines Differenzdruckes zwischen Kathode und Anode werden diese beiden Effekte deutlich beeinflusst. Dies bedeutet, dass der Wassertransport von der Kathode zur Anode positiv unterstützt wird, die Membran auf der Anodenseite folglich besser befeuchtet ist und dadurch die Protonenleitfähigkeit in der Membran generell verbessert wird.

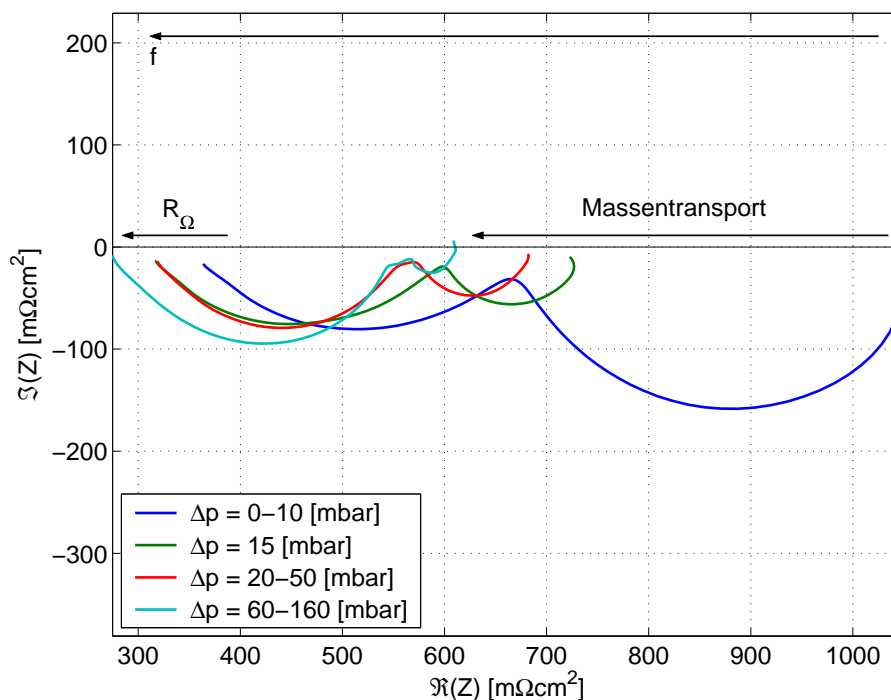


Abb. 4.8: Integrale Impedanzmessungen bei unterschiedlichen Differenzdrücken.

Um diese Impedanzmessungen auch quantitativ zu erfassen, verwenden wir das in Abbildung 3.6 gezeigte Äquivalentschaltbild, dessen Werte zu jeder Druckdifferenz in Tabelle 4.4 wieder gegeben sind. Werte für den Ladungsdurchtrittswiderstand R_{ct} sowie die Doppelschichtkapazität C_{dl} können anhand des Impedanzverlaufs nicht für jede Elektrode separat angegeben werden, sondern nur ein gemeinsamer Wert. Eine spezifische Zuordnung ist in diesem Fall im Gegensatz zu den im vorherigen Abschnitt besprochenen Impedanzmessungen nicht möglich.

Da weder der Wasserstoff noch der Sauerstoff befeuchtet wurden, ist die am Ausgang der Brennstoffzelle ermittelte Wassermenge m_{gem} allein auf das Produktwasser zurückzuführen, welche mit dem Faraday'schen Gesetz nach

$$m_{ber} = \frac{ItM}{nF} \quad (4.1)$$

berechnet werden kann. I ist der während der Messdauer t geflossene Strom. M ist die Molmasse von Wasser (18 [g/mol]), F die Faraday-Konstante und $n=2$ die Anzahl der pro Wassermolekül übertragenen Elektronen. Die geringe Abweichung von gemessener Wassermenge H_2O^{gem} und theoretischer Wassermenge H_2O^{ber} beträgt weniger als 5%,

Tab. 4.4: Charakteristische Werte bestimmt mit dem Äquivalentschaltbild aus Abbildung 3.6 an Brennstoffzellen mit zwei Nafion-115 Membranen. Alle Werte beziehen sich auf die konstante geometrische Fläche von $A = 28,3 [\text{cm}^2]$.

Δp [mbar]	R_Ω [$\text{m}\Omega\text{cm}^2$]	R_{ct} [$\text{m}\Omega\text{cm}^2$]	C_{dl} [mF/cm^2]	γ	σ [$\text{m}\Omega\text{cm}^2$]	k [mHz]
0	350	305	1,6	0,4	99	66
10	353	305	1,6	0,4	103	68
15	308	284	1,8	0,4	44	108
20	308	271	1,4	0,3	43	110
30	312	251	1,4	0,3	40	117
40	311	249	1,5	0,29	37	115
50	313	249	1,4	0,29	39	115
100	279	272	1,5	0,25	25	196
120	280	273	1,6	0,23	26	192
140	273	285	1,4	0,28	26	211
160	273	287	1,4	0,28	24	251

siehe dazu Abbildung 4.9. Unterschiede sind durch die Messapparatur selbst verursacht. Das Wasser wurde allein mit Waschflaschen aufgefangen, ohne die Hilfe eines Silikatgels, welches noch den Wasserdampf aus dem Gasstrom filtert. Durch Verdunstung in diesen Waschflaschen kann ebenfalls eine geringe Wassermenge verloren gehen.

Die Wasserbilanz ist in Abbildung 4.10 gezeigt. Es ist zu erkennen, dass ab einem Differenzdruck von gerade einmal 15 [mbar] das entstandene Produktwasser zu 3/4 auf der Anode ausgetragen wird, statt auf der Kathode, wo es gebildet wird. Dies erklärt die gute Befeuchtung der Membran auf der Anodenseite und die daraus resultierende gute Protonenleitfähigkeit. Bei grösseren Differenzdrücken ändert sich das Verhältnis von 3/4 auf der Anode nur noch minimal. Bis zu diesem Grenzdifferenzdruck wird ca. 85% des Produktwassers auf der Kathode ausgetragen.

Mit Gleichung C.9 in Anhang C ist es uns möglich mit Hilfe der dort bestimmten Diffusionskonstante D sowie dem Parameter k_N die Nernst'sche Diffusionsschichtdicke δ_N zu berechnen. Unter der Annahme, dass die Diffusionskonstante der Protonen D_H^+ unabhängig vom Wassergehalt ist, was streng genommen nicht gültig ist, so können wir mit dem aus dem Äquivalentschaltbild gewonnen Parameter k (Tab. 4.4) die Schichtdicke δ_S bestimmen.

$$\delta_S = \sqrt{\frac{D}{k}} \quad [\text{cm}] \quad (4.2)$$

Der niederfrequente Impedanzverlauf kann sehr gut mit der in Abschnitt 3.5.3 hergeleiteten Formel für die Nernst-Impedanz (Gl. 3.36) gefittet werden. Die Annahme eines diffusiven Transports ist folglich gegeben, auch wenn der Protonentransport im wesentlichen auf zwei Arten stattfinden kann (Grotthus-Mechanismus und Diffusion). Mit dem Wert der Diffusionskonstante von $D = 1,4279 \cdot 10^{-8} [\text{cm}^2/\text{s}]$ und den Werten für k aus Tabelle 4.4 ergeben sich für die Schichtdicke δ_S die in Tabelle 4.5 aufgeführten Zahlenwerte welche in Abbildung 4.11 auch graphisch wieder gegeben sind.

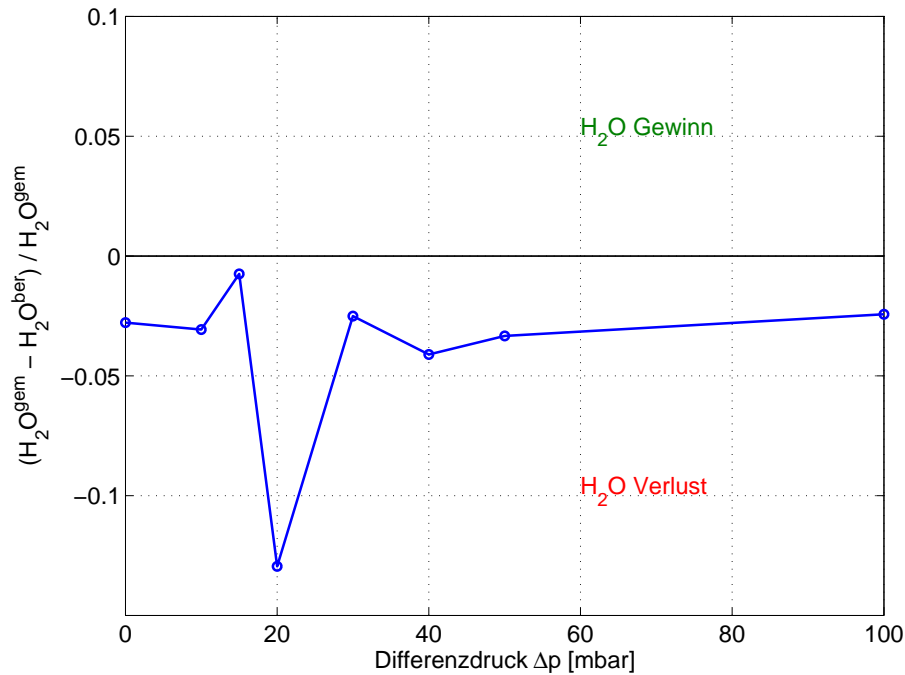


Abb. 4.9: Differenz zwischen gemessener Wassermenge H_2O^{gem} und theoretischer Wassermenge H_2O^{ber} . Unterschiede können auf die unzureichende Messapparatur zurückgeführt werden, die nicht den Wasserdampf gebunden hat.

Wir verstehen diese Schichtdicke nicht als klassische Diffusionsschichtdicke, sondern als diejenige Schicht, in der der Wassergehalt nicht derjenigen einer voll befeuchteten Membran entspricht. Durch den anodenseitig geringeren Wassergehalt in der Membran, welcher nicht durch den Transport von Wasser von der Kathode zur Anode ausgeglichen werden kann, ist der Protonentransport gehemmt. Diese Schicht, welche einen geringeren Wassergehalt besitzt und so den Protonentransport nachhaltig beeinträchtigt beträgt, gemessen an der Gesamtdicke der Membran von ca. 280 $[\mu\text{m}]$ (2x Nafion-115 Membranen) 0,8-1,6%.

Die ermittelten Schichtdicken δ_S liegen unter jenen Schichtdicken, wie sie mit einer Scheibenelektrode (RDE) bei Umdrehungen von 10^5 $[\text{min}^{-1}]$ erreicht werden (ca. 5 $[\mu\text{m}]$)⁵. Dies erscheint sinnvoll, da in der Membran keine ausschliessliche flüssige Phase vorhanden ist, sondern Kanäle, in denen der Ionentransport stattfindet sowie der Protonentransport über lokale Säuregruppen und den Grotthus-Mechanismus stattfinden kann.

Der stufenförmige Verlauf der Schichtdicke δ_S , zu sehen in Abbildung 4.11, ist eventuell auf die mechanischen Eigenschaften der Nafion-Membran zurückzuführen. Ab bestimmten Differenzdrücken kann das Wasser in der Membran neue Kanäle öffnen und so die Befeuchtung der Membran verbessern. Der Kapillardruck des Wassers arbeitet gegen die elastischen Eigenschaften des Nafion-Grundpolymers.

⁵Vergleich: Diffusionsschichtdicken verschiedener Systeme in Flüssigelektrolyten: konvektionsfreie, ebene Elektrode = 5 $[\text{mm}]$; RDE = 50 $[\mu\text{m}]$ bei 100 $[\text{min}^{-1}]$ und = 5 $[\mu\text{m}]$ bei 10^5 $[\text{min}^{-1}]$.

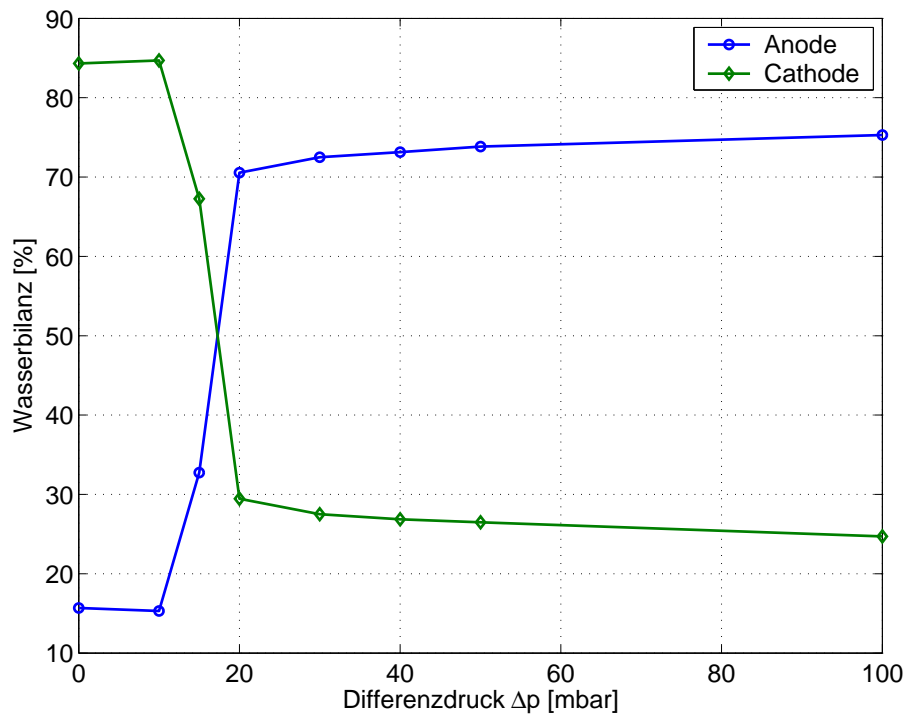


Abb. 4.10: Gemessene Anteile Wasser am Ausgang der Anode wie Kathode. Bis zu einem Differenzdruck von 15 [mbar] wird ca. 85 % des Wassers auf der Kathode ausgetragen, darüber zu 3/4 auf der Anode.

Tab. 4.5: Ermittelte Werte der Geschwindigkeitskonstante k aus Impedanzmessungen sowie die berechnete Schichtdicke δ_S in Abhängigkeit vom Differenzdruck zwischen Kathode und Anode.

Δp [mbar]	k [1/s]	δ_S [μm]
0	$66 \cdot 10^{-3}$	4.64
10	$68 \cdot 10^{-3}$	4.56
15	$108 \cdot 10^{-3}$	3.64
20	$110 \cdot 10^{-3}$	3.6
30	$117 \cdot 10^{-3}$	3.5
40	$115 \cdot 10^{-3}$	3.52
50	$115 \cdot 10^{-3}$	3.53
100	$196 \cdot 10^{-3}$	2.7
120	$192 \cdot 10^{-3}$	2.73
140	$211 \cdot 10^{-3}$	2.26
160	$251 \cdot 10^{-3}$	2.39

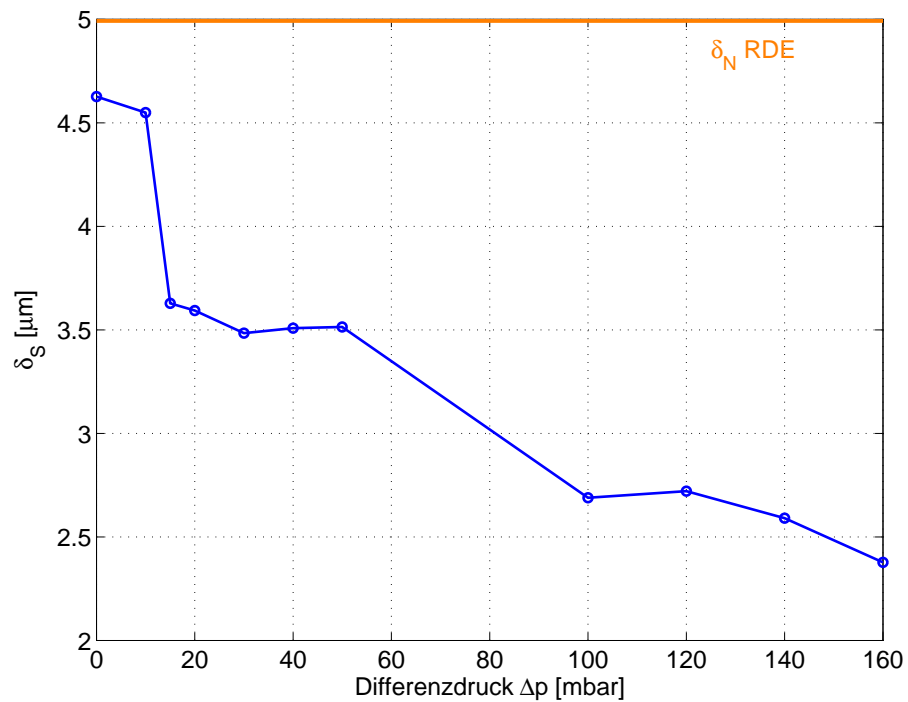


Abb. 4.11: Schichtdicke δ_S wie sie mit Gleichung 4.2 bestimmt wurde. Die stufenförmige Abnahme mit höherem Differenzdruck wird auf die mechanischen Eigenschaften der Nafion-Membran zurückgeführt.

4.2.3 Erklärung

Anhand der Impedanzmessungen und der Wasserbilanzen können wir schliessen, dass ab einem Differenzdruck von 15 [mbar] zwischen Kathode und Anode der Wassertransport zur Anode positiv unterstützt wird. Was ist jedoch der Grund für dieses Verhalten, dass ein geringer Überdruck auf der Kathodenseite den Wassertransport derart unterstützt?

Bei der Osmose sind zwei Kammern durch eine semi-permeable Membran voneinander getrennt. In der einen Hälfte befindet sich das Lösungsmittel, welches die Membran durchdringen kann und auf der anderen Seite eine konzentrierte Flüssigkeit, siehe Abbildung 4.12. Aufgrund von Konzentrationsunterschieden diffundiert mit der Zeit das Lösungsmittel in die rechte Hälfte, um die Konzentration beiderseits der Membran anzugleichen. Dabei gewinnt die rechte Hälfte an Volumen da Lösungsmittel hinzu kommt. Dies geschieht solange, bis sich durch den Höhenunterschied h ein hydrostatischer Druck Δp aufbaut, welcher die Diffusion des Lösungsmittels stoppt. Voraussetzung hierfür ist jedoch die Volumenausdehnung.

Bei der Umkehrosmose⁶ verhindert man nun diese Volumenausdehnung indem man einen Druck, der grösser als der osmotische Druck Δp sein muss, auf der rechten Seite aufprägt. Dadurch gelingt es das Lösungsmittel aus der rechten Hälfte wieder in die linke Hälfte zu drücken. Wird in einem festen Volumen mit zwei Phasen das Volumen

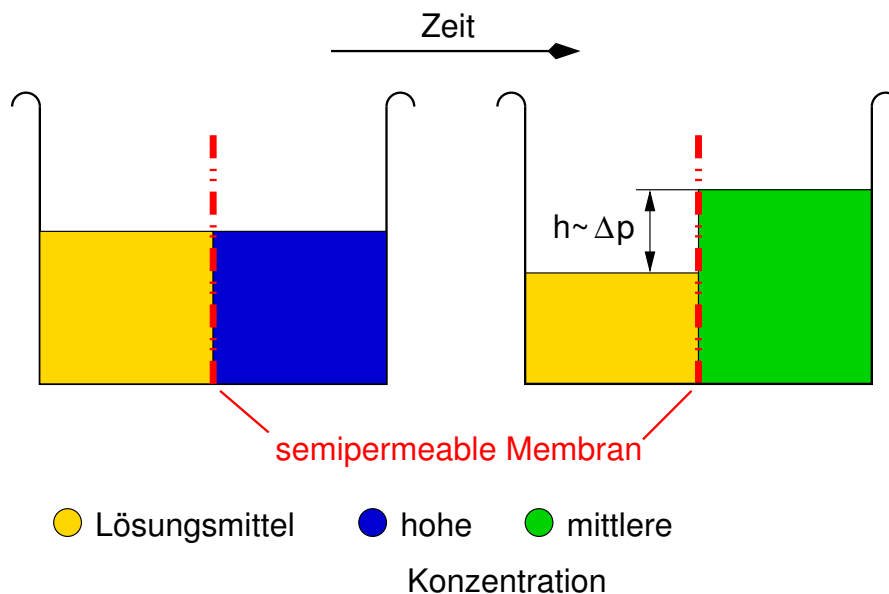


Abb. 4.12: Prinzip des osmotischen Effekts. Durch Konzentrationsunterschiede gelangt das Lösungsmittel durch die Membran auf die rechte Seite und führt dort zu einer Volumenausdehnung, bis ein hydrostat. Druck die Diffusion stoppt. Bei der Umkehrosmose wird genau diese Volumenänderung durch aufprägen eines Druckes verhindert.

bzw. der Partialdruck einer Phase erhöht, so verringert sich zwangsläufig das Volumen bzw. der Partialdruck der zweiten Phase. Diesen Effekt, welcher verwandt ist mit der

⁶Die Umkehrosmose wird z.B. genutzt bei der Trinkwassergewinnung bzw. bei der Abwasseraufbereitung.

Umkehrosmose, nutzen wir, wenn wir einen Differenzdruck zwischen Kathode und Anode anwenden und so den Transport des Wassers in der Membran von der Kathode zur Anode unterstützen.

4.3 Grundsätzliches Problem von Impedanzmessungen an Brennstoffzellen

In den vorherigen Abschnitten konnten wir mit Hilfe der Impedanzspektroskopie wichtige Parameter der Brennstoffzelle, wie z.B. Ladungsdurchtrittswiderstand R_{ct} , Doppelschichtkapazität C_{dl} und Membranwiderstand R_{Ω} bestimmen. Bei diesen standardmässigen integralen Messungen können wir jedoch nicht diese wichtigen Parameter den einzelnen Elektroden zuordnen und so limitierende Prozesse identifizieren.

Aufgrund des Impedanzverlaufs haben wir bei den Messungen mit den Nafion-1135 und Nafion-1035 sowie der PSI-Membran, das Äquivalentschaltbild derart erweitert, dass uns eine Zuordnung nach Anoden- und Kathodenbeiträgen sinnvoll erschien. Diese Zuordnung ist aber völlig willkürlich, nur zum Teil begründbar und kann unter Umständen zu falschen Aussagen führen.

Weiterhin konnten wir keine direkten Aussagen über die Natur der Massentransportlimitierungen machen, da wir nicht in der Lage sind diese zu lokalisieren. Es ist durchaus denkbar, dass beim Betrieb mit Luft ähnliche Charakteristika im Impedanzspektrum bei tiefen Frequenzen auftreten, welche mit dem Transport des Sauerstoffs in der Gasphase zusammen hängen. Wie bereits erwähnt, können solche Messungen nicht direkt mit Messungen an Sauerstoff-Brennstoffzellen verglichen werden, da es sich dabei um ein nicht vergleichbares System handelt. All unsere Aussagen bezüglich der Massentransportlimitierungen bezogen sich auf den Protonentransport in der Membran, wie wir in den folgenden Kapiteln begründen werden. Limitierungen in der Gasphase können wir ausschliessen, da nur reine Gase verwendet wurden.

Wollen wir aber die Brennstoffzelle charakterisieren und lokal limitierende Prozesse identifizieren, so müssen wir zwingend die Elektrodenbeiträge der Anode wie auch der Kathode voneinander trennen, um diese separat zu untersuchen. Das soll Ziel der nächsten Kapitel sein.

Kapitel 5

Referenzelektroden

Unsere elektrochemische Zelle, die Brennstoffzelle, besteht gewöhnlich aus zwei Elektroden und einem Elektrolyten. Generell ist es unmöglich, weder durch Berechnung noch durch Messung, die Gesamtimpedanz des Systems in die zu jeder Elektrode zugehörigen Anteile sowie in weitere Prozesse aufzuschlüsseln. Wollen wir die Impedanz einer einzelnen Elektrode bestimmen, um deren Verhalten zu verstehen, so benötigen wir eine Referenzelektrode.

Zwei spezielle Fälle erlauben es hingegen, das Verhalten einer einzelnen Elektrode in einem 2-Elektroden-Aufbau zu bestimmen :

1. Verwendung zweier identischer Elektroden im Elektrolyten. Die Impedanz ist das doppelte der Impedanz einer Elektrode. Dies wurde bereits an Brennstoffzellen gemacht indem man die Brennstoffzelle beidseitig mit Wasserstoff spült und der Brennstoffzelle einen Faraday'schen Strom aufzwingt. Wir müssen hier jedoch bedenken, dass dieser Aufbau nur für den stromlosen Fall, also im Gleichgewicht, geeignet ist. Sobald ein Faraday'scher Strom fließt verschieben sich die Reaktionsgleichgewichte an den Elektroden und es kann nicht mehr angenommen werden, dass die Oxidation wie Reduktion kinetisch gleichermassen ablaufen. D.h. eine Richtung ist bevorzugt und es ergeben sich unterschiedliche Beiträge zur Impedanz.
2. Die zu untersuchende Elektrode ist klein verglichen mit der Gegenelektrode. Durch die sehr viel grössere Fläche (Verwendung einer porösen Elektrode) ist die Gegenelektrode quasi nicht polarisierbar, d.h. man bestimmt das Verhalten der kleineren polarisierbaren Arbeitselektrode. Dieser Aufbau kann jedoch ebenfalls nicht in Brennstoffzellen verwendet werden, da dies ein erheblicher Eingriff in die Zellgeometrie wäre. Zudem ist man an Verlustprozessen in technischen Brennstoffzellen interessiert, deren Flächen durchaus im Bereich von 100-500 [cm²] liegen.

Referenzelektroden sind nicht strombelastet und besitzen ein definiertes Potential, auf das man das Potential der Arbeitselektrode bezieht. So ist das Potential der Normal-Wasserstoffelektrode (NHE) auf $E_0 = 0$ [V] festgelegt, das einer Quecksilber/Quecksilbersulfat-Referenzelektrode (Hg_2/Hg_2SO_4) um $dE = 684$ [mV] gegenüber einer NHE verschoben. Erst das verwenden einer Referenzelektrode erlaubt die Angabe der Überspannungen η einer Elektrode.

Für den Fall flüssiger Elektrolyte existieren eine Reihe von Standard-Referenzelektroden. Eine ausführliche Übersicht kann in der Literatur [50] gefunden werden, weshalb wir hier

nicht auf den Aufbau und die Funktionsweise näher eingehen wollen. In der Brennstoffzelle haben wir jedoch einen sehr dünnen Festelektrolyten, weshalb die Verwendung einer Standard-Referenzelektrode für flüssige Elektrolyte hier nicht möglich ist.

Die Realisierung einer Normal-Wasserstoffelektrode liegt nahe, da in der Brennstoffzelle ohnehin Wasserstoff verwendet wird. Dies ist der Fokus des nächsten Abschnitts. Wir werden jedoch sehen, dass die Geometrie der Anordnung ein entscheidendes Kriterium ist, ob und inwiefern Messungen interpretierbar sind oder nicht.

In Abschnitt 5.2 betrachten wir die Verwendung von sog. *Pseudo-Referenzelektroden*. Diese Elektroden zeichnen sich dadurch aus, dass sie ein konstantes Potential besitzen, was jedoch abhängig ist von der Konzentration von Reaktanden im Elektrolyten. Abhängig vom System bestehen Pseudo-Referenzelektroden aus Gold, Silber, Platin oder anderen Materialien und sind nicht an eine bestimmte geometrische Form gebunden. Sie werden z.B. sehr oft bei Impedanzmessungen in flüssigen Elektrolyten verwendet, um bei hohen Frequenzen eine Standard-Referenzelektrode zu überbrücken, oder wenn es nicht möglich ist eine Standard-Referenzelektrode in das betreffende System einzuführen. Wichtig ist hingegen, dass im zu untersuchenden Potentialbereich an der Pseudo-Referenzelektrode keine elektrochemischen Reaktionen stattfinden, denn diese könnten das Ergebnis verfälschen.

Büchi *et al.* [24] verwendeten 20 [µm] dicke Golddrähte als Referenzelektroden zwischen mehreren Membranschichten. Mit Strom-Puls-Messungen konnten sie so den Membranwiderstand der einzelnen Membranschicht bestimmen und zeigen, dass in der Membran Gradienten der Leitfähigkeit bzw. des Wassergehalts bestehen. Für Strom-Puls-Messungen müssen an die Referenzelektrode keine hohen Anforderungen gestellt werden. Für die Dauer einer Messung, ca. 10 [µs], ist das Potential konstant und es kann der ohmsche Abfall bestimmt werden. Büchi *et al.* haben jedoch keine Impedanzmessungen durchgeführt.

5.1 Seitliche Anordnung einer Referenzelektrode

Die seitliche Anordnung ermöglicht die Realisierung einer Standard-Referenzelektrode, einer Normal-Wasserstoff-Elektrode (NHE). Beim Betrieb der Brennstoffzelle mit reinem Wasserstoff kann auf der Anodenseite eine separate Elektrode neben der Anode angeordnet werden. Diese seitlich angeordnete Elektrode ist über die Membran ionisch mit der Anode und Kathode verbunden, wie es Abbildung 5.1 zeigt.

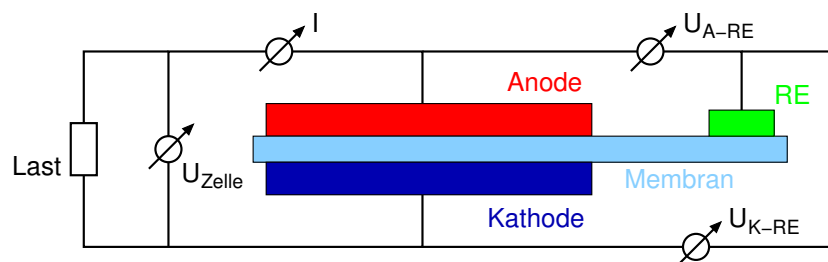


Abb. 5.1: Seitliche Anordnung einer Referenzelektrode. Diese wird auf der Anodenseite mit Wasserstoff umspült und es wird so eine Normal-Wasserstoff-Elektrode realisiert.

Die Art der Referenzelektrode (RE) kann sehr unterschiedlich sein. So kann sie entweder als nicht-strombelastete, passive Normal-Wasserstoff-Elektrode oder als Dynamische-Wasserstoff-Elektrode (DHE) [51] ausgelegt werden.

Bei dieser seitlichen Anordnung einer Referenzelektrode spielt jedoch die geometrische Anordnung der Elektroden, die Leitfähigkeit der Membran als auch die Geschwindigkeit der Elektrodenreaktion selbst eine wesentliche und entscheidende Rolle.

Im stromlosen Fall und ideal zueinander angeordneten Elektroden finden wir eine symmetrische Potentialverteilung in der Membran, wie es in Abbildung 5.2a gezeigt ist. Die seitlich angeordnete Referenzelektrode misst das Potential in der Mitte der Membran und teilt so die Zelle in zwei identische Halbzellen auf. Es ist jedoch anzunehmen, dass beim Zusammenbau die Elektroden nicht ideal zueinander angeordnet sind, sondern leicht gegeneinander verschoben. Deshalb betrachten wir den Fall, bei dem eine Elektrode um die Membrandicke d gegenüber der anderen Elektrode verschoben ist. Da in technischen Anwendungen Membranen Dicken zwischen $20\text{ }\mu\text{m}$ und $70\text{ }\mu\text{m}$ besitzen, ist unsere Annahme nicht von der Hand zu weisen. Dieser Fall, gezeigt in Abbildung 5.2b, führt zu einer wesentlichen Veränderung der Potentialverteilung in der Membran. Es wird nicht mehr das Potential in der Mitte der Membran gemessen, sondern dasjenige, welches sich näher bei der verschobenen (oder grösseren) Elektrode befindet. Daraus ergeben sich zum Teil grosse Fehler bei der Berechnung des Membranwiderstandes und somit falsche Aussagen über das Potential der Elektroden [52, 53].

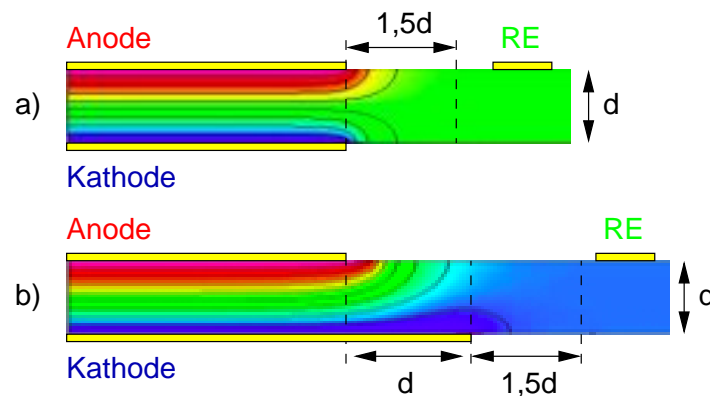


Abb. 5.2: Schematische Darstellung der Potentialverteilung im stromlosen Fall: a) symmetrisch: Anode und Kathode sind exakt zueinander ausgerichtet und man misst an der Referenzelektrode das Potential in der Mitte der Membran. b) Die Kathode ist um die Dicke d der Membran gegenüber der Anode verschoben. Nun misst man ein Potential welches näher an der verschobenen oder grösseren Elektrode liegt. Daraus ergeben sich falsche Werte für den Membranwiderstand.

Für den Fall eines Faraday'schen Stromes zwischen den Elektroden müssen wir zwei Effekte berücksichtigen: i) das ist zum Ersten, wie eben gehabt, die geometrische Anordnung der Elektroden und ii) zum Zweiten der kinetische Widerstand der Elektroden selbst, die Faraday-Impedanz. Liu *et al.* [52] zeigen sehr ausführlich, wie sich die Potentialverteilung innerhalb der Membran verändert, wenn die Elektroden stark unterschiedliche Faraday-Impedanzen besitzen. So sind bereits bei ideal zueinander angeordneten Elektroden deutliche Verschiebungen erkennbar. Hinzu kommen geometrische Effekte die das

Potential zusätzlich verändern, wenn die Elektroden gegeneinander verschoben sind. Das Potential der verschobenen Elektrode bestimmt in erheblichem Masse das gemessene Potential der seitlich angeordneten Referenzelektrode.

Die Potential- wie auch Stromverteilung der Elektrode mit der schnelleren Kinetik ist sehr ähnlich derer im stromlosen Fall. Hingegen ist die Potential- wie auch Stromverteilung der Elektrode mit der langsameren Kinetik stark verändert. In der Membran ergibt sich nun eine Mischung zweier Potentialverteilungen, allein aus der Tatsache, dass zwei unterschiedlich schnelle Elektrodenreaktionen beteiligt sind.

Wir sehen, dass selbst mit einer seitlich angeordneten Referenzelektrode bei Gleichstrommessungen (DC-Messungen) es nicht einfach ist, den Membranwiderstand und ferner das Überpotential der Elektroden zu bestimmen. Adler [54] konnte weiterhin zeigen, dass bei Impedanzmessungen die geometrischen wie auch kinetischen Effekte der Elektroden Folgen für das Impedanzspektrum haben. Selbst unter der Annahme ideal angeordneter Elektroden aber unterschiedlich schneller Elektrodenkinetik ergeben sich Artefakte bei der Impedanzmessung, bei hohen als auch bei niedrigen Frequenzen. Diese Artefakte, besonders bei tiefen Frequenzen, können zu Falschaussagen führen, da sie vermeintlich der Reaktion zugeschrieben werden.

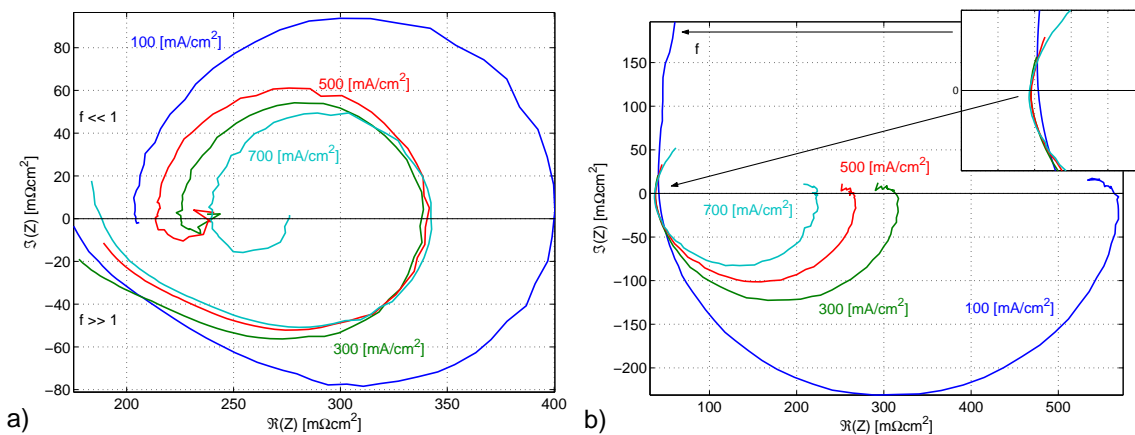


Abb. 5.3: Impedanzspektren der a) Anode und b) Kathode bei ausgewählten Stromdichten. Der induktive Anteil der Anode sowie das Verhalten der Kathode bei hohen Frequenzen (Inlet) deuten auf Artefakte aufgrund der geometrischen Anordnung der Elektroden sowie der Elektrodenkinetik.

Bei Impedanzmessungen mit einer seitlich angeordneten Referenzelektrode beobachteten wir für das Anodenspektrum, also der Wasserstoffoxidation, sowie für die Kathodenreaktion, der Sauerstoffreduktion, die in Abbildung 5.3 gezeigten Verhalten. Im Anodenspektrum sind drei Zeitkonstanten (zwei kapazitive sowie eine induktive) erkennbar. Wie wir im nächsten Kapitel sehen werden, können wir dieses Impedanzspektrum mit einem einfachen Reaktionsmechanismus der Wasserstoffoxidation nicht erklären. Das Kathodenspektrum, ein einzelner kapazitiver Halbkreis, entspricht den Erwartungen einer Ladungsdurchtrittsreaktion ohne Massentransportverluste. Bei genauerer Betrachtung erkennen wir jedoch eine Abweichung bei hohen Frequenzen, in Abbildung 5.3b im Inlet hervorgehoben. Dieses Verhalten der Kathode bei hohen Frequenzen, sowie der stark aus-

geprägte induktive Anteil der Anode, werden von Adler [54] theoretisch begründet.

Aufgrund der zahlreichen Unsicherheiten, welche mit der seitlichen Anordnung einer Referenzelektrode in Polymer-Elektrolyt Brennstoffzellen verbunden sind, haben wir diese Art der Referenzelektrode nicht für die in dieser Arbeit behandelten Impedanzmessungen heran gezogen.

5.2 Pseudo-Referenzelektroden

Für eine Impedanzmessung zur Charakterisierung der Einzelelektroden einer Brennstoffzelle wird die Pseudo-Referenzelektrode zwischen zwei Membranen eingebracht. Sind diese Membranen identisch, so ergibt sich eine symmetrische Zelle mit zwei geometrisch gleichen Halbzellen und der Pseudo-Referenzelektrode im Mittelpunkt. Es ist aber durchaus möglich eine Membran dünner als die Zweite zu gestalten, z.B. Verwendung einer Nafion-115 sowie einer Nafion-112 Membran. Wichtig ist jedoch, dass die Pseudo-Referenzelektrode mit ihren endlichen Abmessungen nicht die Strom- und Potentialverteilung innerhalb der Brennstoffzelle verändert. Eine Faustregel besagt, dass der Abstand der Referenzelektrode von der Arbeitselektrode mindestens das ca. 2-3-fache des Durchmessers der Referenzelektrode betragen soll.

Die verwendeten Pseudo-Referenzelektroden bestanden aus feinen Fäden mit einer Dicke zwischen 8-18 [μm] bei Kohlenstoff und 10 bzw. 20 [μm] bei Platin und Gold. Die Kohlenstoffäden bestanden wiederum aus vielerlei einzelnen Fäden weshalb hier unterschiedlich dicke Fäden realisiert wurden.

Die Fäden wurden jeweils mit einem handelsüblichen Auto-Klarlack elektrisch isoliert. Anfangs wurden die Fäden in einen Tropfen Klarlack getaucht und danach der Faden auf eine passende Länge zugeschnitten. Dadurch wurden beim Kohlenstoff einzelne Fäden (siehe auch Abb. 5.4 links), beim Platin eine kleine Schnittfläche freigelegt. Diese Schnittfläche kam in den Kontakt mit der Membran und es konnte so das Potential gemessen werden. Der Nachteil dieser Methode ist diese kleine Schnittfläche, denn oftmals konnte kein stabiler Kontakt mit der Membran etabliert werden. Deshalb wurden später die Fäden nicht mehr komplett in einen Tropfen Klarlack getaucht, sondern es wurde darauf geachtet, dass ca. 1-3 [mm] der Spitze nicht in den Kontakt mit dem Klarlack kamen. So konnte eine grössere Kontaktfläche zur Membran sicher gestellt und damit ein wesentlich stabileres Potential gemessen werden.

Die Position der Pseudo-Referenzelektrode ist in Abbildung 5.4 rechts zu sehen. Es wurde immer darauf geachtet, dass die Spitze im Mittelpunkt der runden Elektroden das Potential abgriff. So können Randeffekte ausgeschlossen und eine nahezu ideale Strom- und Potentialverteilung angenommen werden.

5.2.1 Kohlenstoff als Pseudo-Referenzelektrode

Alle Halbzellenmessungen, die im Folgenden in dieser Arbeit diskutiert werden, wurden mit Kohlenstoffäden durchgeführt. Gold als auch der Kohlenstoff galten als viel versprechend, da an keinem der Materialien im Potentialbereich der Brennstoffzelle elektrochemische Reaktionen bezüglich des Wasserstoffs als auch des Sauerstoffs stattfinden. Es hat

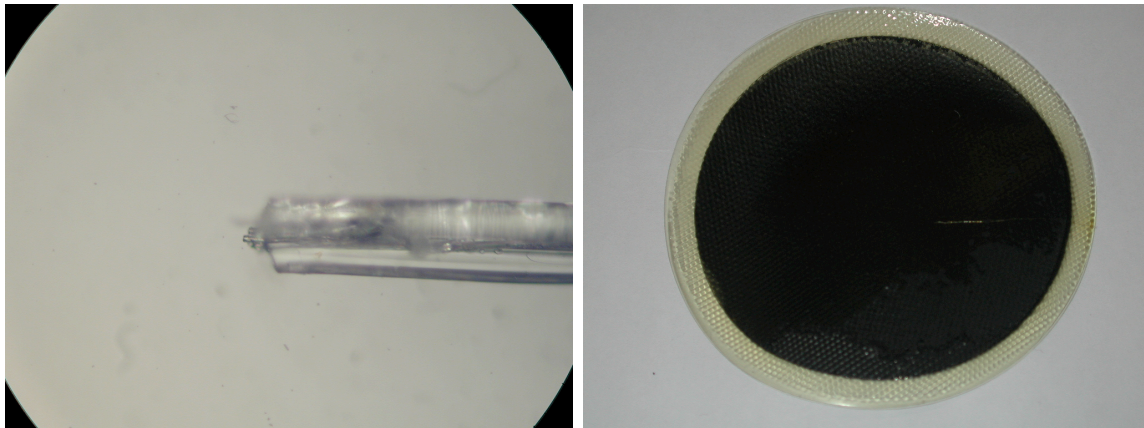


Abb. 5.4: Links: Aufnahme eines 25 μm dicken isolierten Kohlenstoffadens unter dem Lichtmikroskop. Einzelne Fäden sind am linken Ende erkennbar wohingegen rechts die Isolierung zu erkennen ist. Rechts: Lage einer Pseudo-Referenzelektrode in der Membran. In schwarz ist die runde Elektrode sowie die etwas grössere Membran zu erkennen. Es wurde immer versucht das Ende der Pseudo-Referenzelektrode ca. im Mittelpunkt zu positionieren.

sich gezeigt, dass sich an Kohlenstoff, im Gegensatz zu Gold, ein stabiles Potential einstellt. Ein Grund für das zeitlich stark variierende Potential des Goldfadens konnte nicht gefunden werden.

Mit Hilfe von Photoelektronenspektroskopiemessungen (XPS) konnte die Zusammensetzung der Kohlenstoffäden bestimmt werden, da deren Herkunft bis heute nicht zurückverfolgt werden kann. Die Kohlenstoffäden wurden für die XPS-Messungen nicht speziell gereinigt oder vorbereitet, sondern so, wie sie auch in die Brennstoffzelle eingebaut werden, untersucht. Die Kohlenstoffäden bestehen aus 76,2 at-% Kohlenstoff, 21,9 at-% Sauerstoff sowie 1,9 at-% Silizium. Das Silizium sind eventuell Ablagerungen durch Berührung mit den Fingern. Das ^{13}C Niveau zeigte eine deutliche Aufspaltung, was eventuell auf C-O-Bindungen (Estergruppen) zurück zu führen ist. Diese Niveaufspaltung wurde jedoch nicht weiter untersucht.

Um das Verhalten der Kohlenstoff Pseudo-Referenzelektroden besser zu verstehen, haben wir sie auf zwei Arten untersucht. Zuerst haben wir die Kohlenstoff Pseudo-Referenzelektrode zusammen mit einer $\text{Ø} = 300 \text{ } \mu\text{m}$ Platin-Scheibenelektrode sowie einem 1 [mm] dicken Platindraht in 0,5 M H_2SO_4 -Säure¹ in einem üblichen 3-Elektroden Aufbau verwendet. Die Platin-Scheibenelektrode dient als Arbeitselektrode, der Platindraht als Gegenelektrode und der Kohlenstoffaden als Referenzelektrode. Diese elektrochemische Zelle wurde mit Stickstoff gespült, um den Sauerstoff aus dem Elektrolyt sowie der nahen Atmosphäre zu entfernen. Die Vorschubgeschwindigkeit wurde bei allen Messungen auf $v = 100 \text{ [mV/s]}$ festgelegt.

Nun wurden Zykovoltammogramme der Platin-Scheibenelektrode aufgenommen, da an dieser Elektrode die zugehörigen Peaks sowie Charakteristiken bekannt sind. Zusätzlich wurde zum Vergleich ein Zykovoltammogramm mit einer $\text{Hg}_2/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ -Standard-

¹Dies entspricht in etwa der Säurestärke einer Nafion-11x Membran.

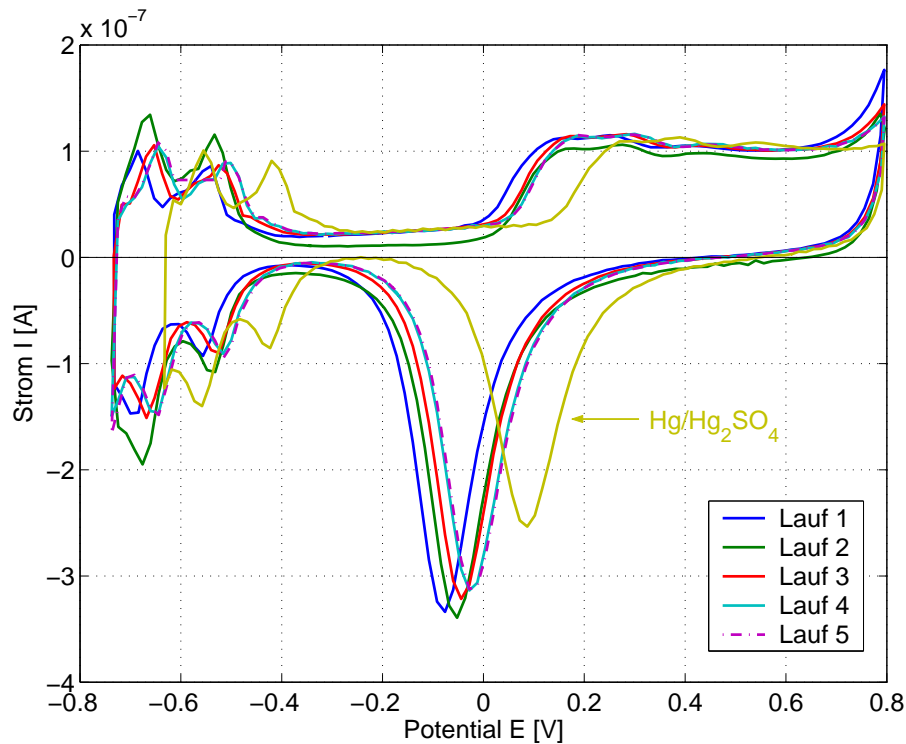


Abb. 5.5: Zyklovoltammogramme aufgenommen mit einem Kohlenstoffaden als Referenzelektrode und einer Platinelektrode als Arbeits- sowie Gegenelektrode in 0,5 M H_2SO_4 -Säure. Zwischen den Zyklovoltammogrammen 1-4 wurde je eine Impedanzmessung durchgeführt. Lauf 5 wurde nach einer Pause von zwei Stunden aufgenommen und ist identisch mit Lauf 4.

Referenzelektrode aufgenommen. Dies erlaubt die Bestimmung des Potentials der Kohlenstoff Pseudo-Referenzelektrode, da die Positionen der Peaks bezüglich der NHE der Hg_2/Hg_2SO_4 bekannt sind. Zwischen den Zyklovoltammogrammen wurden jeweils Impedanzmessungen durchgeführt, um die Situation in der Brennstoffzelle möglichst nahe zu simulieren. Die Zyklovoltammogramme sind in Abbildung 5.5 gezeigt. Man kann sehr gut die typischen Charakteristika einer Platinelektrode erkennen. Mit Hilfe der Vergleichsmessung kann der Potentialbereich der Kohlenstoff Pseudo-Referenzelektrode bestimmt werden zu

$$U_{C-Faden} = 519 - 619 \text{ [mV] vs. NHE} \quad (5.1)$$

Es ist zu sehen, dass das Potential der Kohlenstoff Pseudo-Referenzelektrode nicht stabil ist, sondern in einem Bereich von ca. 100 [mV] variiert. Nach dem vierten Zyklovoltammogramm wurde die Zelle ca. zwei Stunden stromlos ruhen gelassen und danach wieder ein Zyklovoltammogramm aufgenommen, welches in Abbildung 5.5 als $-$ -Linie (Lauf 5) zu sehen ist. Es ist identisch mit dem letzten Zyklovoltammogramm nach einer Impedanzmessung weshalb davon ausgegangen werden kann, dass eine Impedanzmessung das Potential der Kohlenstoff Pseudo-Referenzelektrode nachhaltig beeinflusst. Während des Betriebs einer Pseudo-Referenzelektrode in einer Brennstoffzelle wurde dies jedoch nie beobachtet, hier blieb das Potential immer konstant.

Als Zweites wurde eine Kohlenstoff Pseudo-Referenzelektrode in der Brennstoffzel-

le untersucht. Dabei wurde sie als Arbeitselektrode geschaltet, während die Anode als Referenz- und die Kathode als Gegenelektrode geschaltet waren. Das Potential wurde in einem Bereich von 0 . . . 1,3 [V] mit einer Vorschubgeschwindigkeit $v = 100$ [mV/s] mehrmals durchlaufen. Das Zyklovoltammogramm ist in Abbildung 5.6 gezeigt. Es sind keinerlei elektrochemische Reaktionen zu erkennen, lediglich die Aufladung der Doppelschichtkapazität. Wir können also davon ausgehen, dass in dem Arbeitsbereich der Brennstoffzelle keine Reaktionen am Kohlenstoffaden die Impedanzmessungen beeinträchtigen werden.

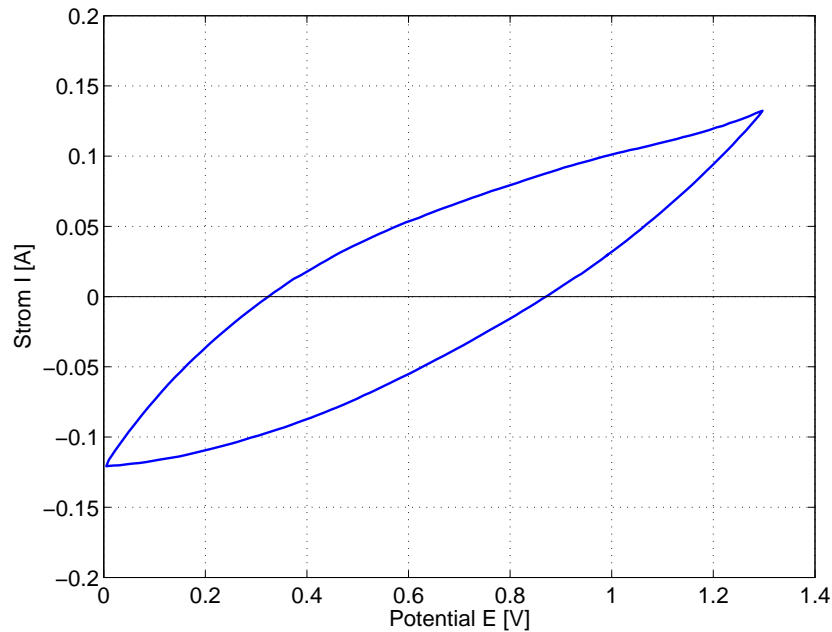


Abb. 5.6: Zyklovoltammogramm aufgenommen mit einem Kohlenstoffaden als Arbeitselektrode in einer Brennstoffzelle. Der Potentialbereich wurde zwischen 0 und 1,3 [mV] mit einer Vorschubgeschwindigkeit von $v = 100$ [mV/s] durchfahren. Es sind keinerlei Reaktionen erkennbar welche am Kohlenstoffaden stattfinden, lediglich die Aufladung der Doppelschicht.

5.2.2 Platin als Pseudo-Referenzelektrode

Neben dem Kohlenstoffaden haben wir auch einen 20 [µm] dicken Platinfaden als Pseudo-Referenzelektrode verwendet. Auch diesen haben wir auf dieselbe Art und Weise zusammen mit einer $\varnothing = 300$ [µm] Platin-Scheibenelektrode sowie einem 1 [mm] dicken Platindraht in 0,5 M H_2SO_4 -Säure in einem üblichen 3-Elektroden Aufbau untersucht. Die Platin-Scheibenelektrode dient als Arbeitselektrode, der Platindraht als Gegenelektrode und der Platinfaden als Referenzelektrode. Diese elektrochemische Zelle wurde mit Stickstoff gespült, um den Sauerstoff aus dem Elektrolyt sowie der nahen Atmosphäre zu entfernen. Die Vorschubgeschwindigkeit wurde bei allen Messungen auf $v = 100$ [mV/s] festgelegt.

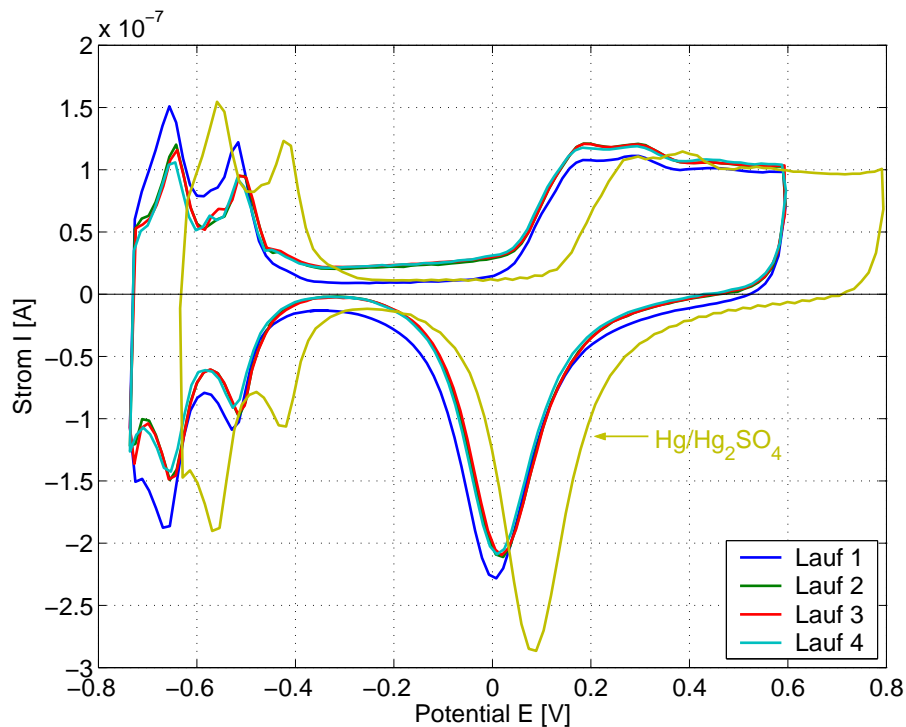


Abb. 5.7: Zyklovoltammogramme aufgenommen mit einem Platinfaden als Referenzelektrode und einer Platinelektrode als Arbeits- sowie Gegenelektrode in 0,5 M H_2SO_4 -Säure. Zwischen den Zyklovoltammogrammen 1-4 wurde je eine Impedanzmessung durchgeführt.

Es wurden wiederum Zyklovoltammogramme der Pt-Scheibenelektrode aufgenommen, mit dem Platinfaden als auch mit der Hg_2/Hg_2SO_4 -Standard-Referenzelektrode, siehe dazu Abbildung 5.7. Zwischen den Zyklovoltammogrammen mit dem Platinfaden wurde wieder jeweils ein Impedanzspektrum aufgenommen. Zwischen dem letzten Zyklovoltammogramm (Lauf 4) und dem Vorletzten bestand wiederum eine Pause von zwei Stunden. Im Gegensatz zum Kohlenstoffaden besaß der Platinfaden bereits nach dem ersten Zyklovoltammogramm ein stabiles, konstantes Potential von

$$U_{Pt-Faden} = 618 \text{ [mV] vs. NHE} \quad (5.2)$$

Der Platinfaden besitzt gegenüber dem Kohlenstoffaden also den Vorteil, dass sich ein konstantes Potential ausbildet. Durch die Permeation von Wasserstoff als auch des Sauerstoffs durch die Membran finden am Platinfaden dieselben potentialbildenden Redox-Reaktionen statt, wie wir sie an der Anode wie Kathode untersuchen wollen. Dies hat

negative Auswirkungen auf die zu untersuchende Kinetik der Anode, wie auch Kathode, da sie von der Kinetik am Platinfaden überlagert wird.

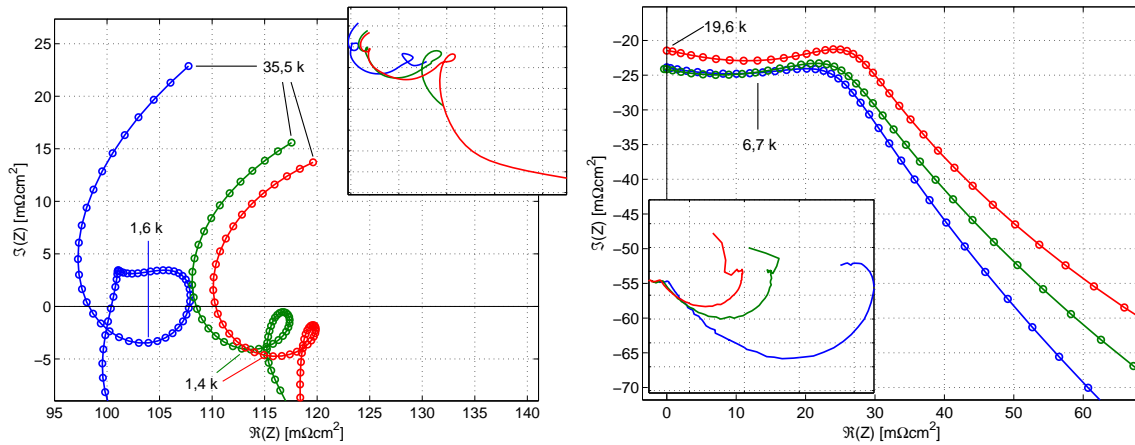


Abb. 5.8: Links: Von der Stromdichte unabhängiges Impedanzspektrum der Anode bei hohen Frequenzen. Rechts: Von der Stromdichte unabhängiges Impedanzspektrum der Kathode bei hohen Frequenzen. Die Platin Pseudo-Referenzelektrode ist verantwortlich für das von der Stromdichte unabhängige Verhalten und beeinflusst die Impedanzmessungen bei hohen Frequenzen. In den Insets sind jeweils die vollständigen Impedanzspektren der Anode und der Kathode gezeigt.

Wir erkennen in Abbildung 5.8, dass bei sehr hohen Frequenzen unabhängig von der Stromdichte bzw. vom Zellpotential die gleichen Charakteristiken zu beobachten sind. Links in Abbildung 5.8 sehen wir das Spektrum der Anode bei hohen Frequenzen. Die identische Form und dieselben Frequenzen unabhängig von der Stromdichte zeigen, dass dieses Verhalten nicht von der Anode verursacht werden kann. Dasselbe sehen wir für das Spektrum der Kathode, rechts im Bild. Bisher können diese Effekte entweder von den Elektroden (Anode oder Kathode) oder von der Pseudo-Referenzelektrode selbst stammen. Die Brennstoffzellen-Elektroden können wir ausschließen, denn bei exakt denselben Betriebsbedingungen und verwenden einer Kohlenstoff Pseudo-Referenzelektrode beobachten wir dieses Verhalten nicht.

Da folglich eine Platin Pseudo-Referenzelektrode unser Impedanzspektrum bei hohen Frequenzen beeinflusst, haben wir sie nicht für Halbzellenmessungen heran gezogen. Die Pseudo-Referenzelektroden der Wahl sind also Kohlenstoffäden.

Kapitel 6

Charakterisierung von Einzelelektroden

Die Verwendung einer Pseudo-Referenzelektrode ermöglicht zum ersten Mal die Messung der Impedanzantwort der einzelnen Elektroden einer Brennstoffzelle, d.h. die Charakterisierung der Anoden- wie Kathodenbeiträge mit Hilfe der Impedanzspektroskopie unter Betriebsbedingungen. Durch die Separierung der Elektrodenbeiträge sind limitierende Prozesse der jeweiligen Elektrode zuzuordnen und charakterisierbar. Das ist eine bisher nicht gekannte Möglichkeit detaillierte Informationen über Prozesse in der Brennstoffzelle zu erhalten.

Zunächst stellen wir Impedanzmessungen, Halbzellenmessungen im Vergleich zu integralen Messungen, an Brennstoffzellen unter verschiedenen Bedingungen vor und diskutieren einzelne Beiträge. Danach wollen wir Anhand einfacher Reaktionsmechanismen die gemessenen Impedanzen der jeweiligen Elektroden verstehen und modellieren.

6.1 Verwendete Elektroden

Für die folgenden Messungen haben wir jeweils Gasdiffusionselektroden der Firma E-Tek Inc. (Somerset, NJ, USA) des Typs ELAT/Std/DS/V2 verwendet, mit einer Platinbeladung von $0,6 \text{ [mg/cm}^2\text{]}$. Diese Elektroden haben wir auf zwei unterschiedliche Arten in der Brennstoffzelle angewendet.

Zum Einen haben wir die Elektroden nicht mit einer Ionomerlösung behandelt bzw. imprägniert. Dies hat Konsequenzen auf die Ausnutzung des Katalysators und so auf die Leistung der Brennstoffzelle. Bei den verwendeten Elektroden wird die Katalysatorschicht direkt auf die Membran gepresst. Man erhält dadurch eine sehr geringe Kontaktfläche zwischen Membran und Elektrode, genauer die Kontaktfläche des Katalysators mit der ionischen Phase, der Membran. Es können mit solchen Elektroden in den verwendeten Brennstoffzellen nur kleine Stromdichten realisiert werden ($j < 100 \text{ [mA/cm}^2\text{]}$). Die Elektroden-Elektrolyt Grenzfläche ist schematisch in Abbildung 6.1 gezeigt. Für den Fall der nicht-imprägnierten Elektroden (Abb. 6.1 links) ist die Eindringtiefe t_{Pore} der ionischen Phase in die Struktur der Elektrode geringer als im Fall der imprägnierten Elektroden (Abb. 6.1 rechts) und es sind wesentlich weniger Pt-Partikel angebunden, was die aktive Oberfläche einschränkt und so zur geringen Leistung der Brennstoffzelle führt.

Hingegen erfolgt ein ungestörter Transport der Gase hin zur Katalysatoroberfläche. Dies bedeutet, dass die Spezies aus der Gasphase ungehindert auf der Oberfläche adsorbieren können. Mit nicht-imprägnierten Elektroden besitzen wir ein einfaches Modellsystem, bei welchem die elektrochemischen Reaktionen der Anode wie auch der Kathode theoretisch behandelt werden können. Messungen mit Elektroden dieser Art diskutieren wir in Kapitel 6.3.

Zum Anderen haben wir die Elektroden mit einer Ionomerlösung imprägniert. Dies bedeutet eine wesentlich höhere Ausnutzung des Platins und somit eine grössere aktive Fläche, schematisch gezeigt in Abbildung 6.1 rechts. Die Imprägnierung von Elektroden ist eine Standardprozedur, wie sie auch für technisch relevante Brennstoffzellen angewendet wird. Wir untersuchen in Abschnitt 6.4 also Elektroden, wie sie auch in kommerziellen Brennstoffzellen Verwendung finden.

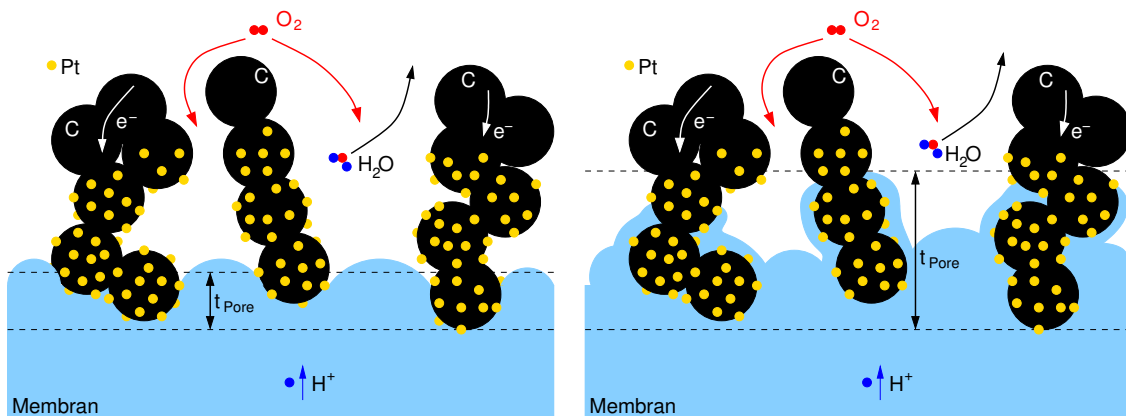


Abb. 6.1: Schematische Darstellung der Elektroden-Elektrolyt Grenzfläche einer nicht-imprägnierten (links) und einer imprägnierten (rechts) Elektrode. Die Eindringtiefe der ionischen Phase in die Porenstruktur der Elektrode ist im Falle der imprägnierten Elektroden grösser und erlaubt so die Erhöhung der aktiven Oberfläche da mehr Pt-Partikel angebunden sind.

6.2 Experimentelle Anordnung

Für die folgenden Experimente wurden runde Stahlzellen verwendet, wie wir sie in Kapitel 2.3.2 bereits vorgestellt haben. Diese Zellen zeichnen sich besonders dadurch aus, dass sie kein Flussfeld besitzen und so kein erzwungener Fluss der Gase stattfindet. Die Reaktanden gelangen rein durch Diffusion zur Grenzfläche Elektrode-Elektrolyt. Dadurch wird eine homogene Verteilung der Reaktanden über die gesamte Elektrodenfläche erreicht und Inhomogenitäten in der Strom- wie auch der Spannungsverteilung vermieden. Darin begründet sich der grosse Vorteil dieser Zellgeometrie, da Massentransporteffekte sowie Konzentrationsänderungen in der lateralen Ausdehnung der Elektrodenfläche, wie sie in Brennstoffzellen mit Flussfeld auftreten, nicht berücksichtigt werden müssen.

Die Anordnung der Komponenten ist in Abbildung 6.2 gezeigt. Zwischen zwei Nafion-Membranen befindet sich die Pseudo-Referenzelektrode. Hierfür wurde ein Kohlenstoff-

faden bis auf seine Spitze elektrisch isoliert, welches die Messung des Potentials an einem Punkt in der Membran garantiert. Die Gesamtdicke dieser Pseudo-Referenzelektrode betrug ca. 20-25 [μm]. Gemessen an der Gesamtdicke der Membran entspricht dies $\sim 8-10\%$, weshalb wir davon ausgehen können, dass die Strom- wie auch die Potentialverteilung in der Brennstoffzelle vernachlässigbar verändert wird. Die Elektroden wurden in keinem

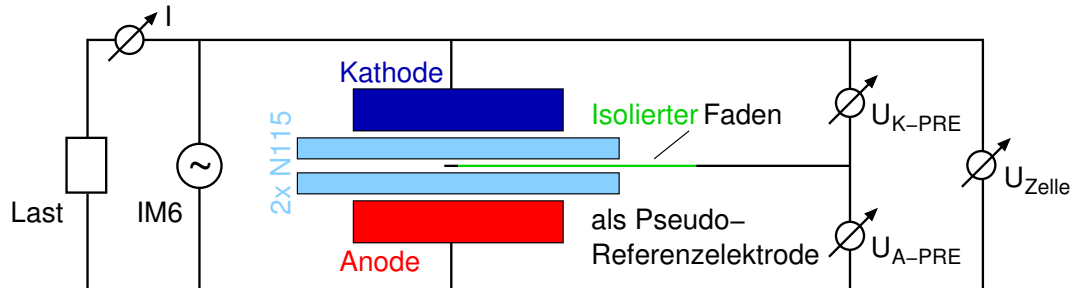


Abb. 6.2: Anordnung der Zellkomponenten in einer Brennstoffzelle bei Verwendung einer Pseudo-Referenzelektrode. Die Pseudo-Referenzelektrode, ein Kohlenstofffaden der bis auf seine Spitze elektrisch isoliert ist, wird zwischen zwei Membranen platziert.

der Experimente mit der Membran heiss verpresst. Dieses Verfahren wird angewendet, um einen verbesserten Kontakt zwischen Elektrode und Membran zu gewährleisten. Die Verbesserung dieses Kontaktes zeigt sich deutlich im Einfahrverhalten der Brennstoffzelle. Die Brennstoffzelle erreicht in kürzerer Zeit ihren Gleichgewichtszustand. Brennstoffzellen, bei denen die Elektroden-Membran-Einheit nicht heiss verpresst wurde, benötigen lediglich eine längere Einfahrzeit. Nach einigen zehn Betriebsstunden sind jedoch keine Unterschiede zwischen beiden Elektroden-Membran-Einheiten erkennbar.

6.3 Nicht-Ionomer behandelte Elektroden

6.3.1 Versuchsbedingungen

Es wurden für die Anode wie für die Kathode Gasdiffusionselektroden der Firma E-Tek Inc. (Somerset, NJ, USA) des Typs ELAT/Std/DS/V2 verwendet mit einer Platinbeladung von $0,6 \text{ [mg/cm}^2\text{]}$. Diese Elektroden wurden nicht mit einer Nafion-Ionomerlösung vorbehandelt. Dies bedeutet, dass nur eine minimale Kontaktfläche zwischen Elektrode, genauer den Platinpartikeln, und der Membran besteht. Andererseits kann der Zugang der Reaktanden aus der Gasphase hin zum Katalysator ungehindert stattfinden.

Es wurden zwei Nafion 1135 Membranen verwendet mit einer Gesamtdicke von ca. 196 [\mu m] in gequollenem Zustand.

Die Zelle wurde mit reinen Gasen, also 100% Wasserstoff wie Sauerstoff, bei einer Zelltemperatur von $70 \text{ [}^\circ\text{C]}$ betrieben. Der Wasserstoff wurde zu 100% bei einer Temperatur von $75 \text{ [}^\circ\text{C]}$ befeuchtet, wohingegen der Sauerstoff trocken und bei Raumtemperatur von $21 \text{ [}^\circ\text{C]}$ der Zelle zugeführt wurde.

Sämtliche Impedanzmessungen, Integrale wie die der Halbzellen, wurden im Frequenzbereich von $5 \text{ [mHz]} \dots 100 \text{ [kHz]}$ durchgeführt. Die Amplitude betrug dabei $0,7 \text{ [mA/cm}^2\text{]}$.

Die Stromdichte wurde schrittweise von $1,7 \text{ [mA/cm}^2\text{]}$ auf $32 \text{ [mA/cm}^2\text{]}$ erhöht. Bei jedem Schritt wurden Impedanzmessungen zwischen Anode und Kathode sowie zwischen Anode/Kathode und der Pseudo-Referenzelektrode durchgeführt. Diese Messungen wollen wir nun in den folgenden Abschnitten diskutieren.

6.3.2 Integrale Messungen

Zunächst wurden mit dieser Brennstoffzelle integrale Messungen durchgeführt, d.h. Polarisationskurven sowie Impedanzmessungen zwischen Anode und Kathode. Die Polarisationskurve, siehe Abbildung 6.3, zeigt die deutlich geringe Leistung der Brennstoffzelle aufgrund der geringen Kontaktfläche zwischen Elektrode und Elektrolyt. Es ist der Aktivierungsbereich sowie der Bereich der Ohm'schen Verluste erkennbar, jedoch keine Charakteristiken, die auf massentransportbedingte Verlustprozesse hindeuten. Dies mag an den sehr niedrigen Stromdichten von $j < 100 \text{ [mA/cm}^2\text{]}$ liegen, bei denen die Zufuhr der Reaktanden in der Gasphase wie auch der Protonentransport in der Membran (noch) keinerlei Beschränkungen unterliegen.

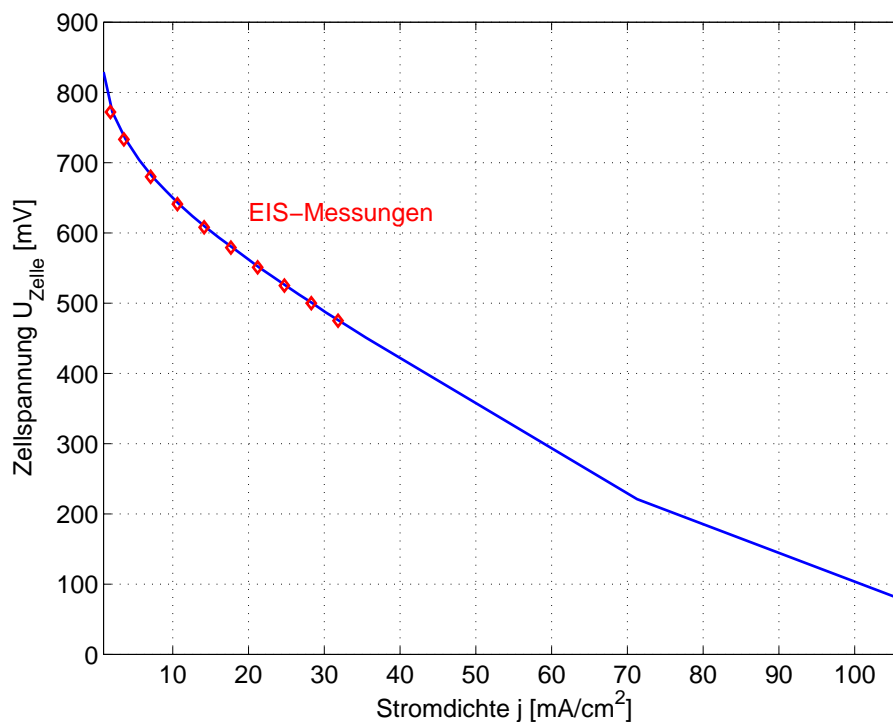


Abb. 6.3: Polarisationskurve mit nicht-imprägnierten Elektroden. Zu erkennen sind der Aktivierungsbereich sowie der Bereich der Ohm'schen Verluste. Charakteristiken von Massentransport bedingten Verlustprozessen sind nicht beobachtbar. An den rot markierten Positionen wurden EIS-Messungen durchgeführt.

An den mit roten Rauten markierten Positionen wurden jeweils Impedanzmessungen durchgeführt, integrale wie auch Halbzellenmessungen der Anode wie Kathode. Die Halbzellenmessungen wollen wir im nächsten Abschnitt behandeln.

Die integralen Impedanzmessungen, siehe Abbildung 6.4, zeigen im Wesentlichen kapazitive Halbkreise, welche zu hohen Frequenzen ähnliche Verläufe zeigen. Der Durchmesser des kapazitiven Halbkreises ist ein Mass für den Ladungsdurchtrittswiderstand R_{ct} . Wir erkennen jedoch, dass dies kein reiner Halbkreis ist, sondern ein abgeflachter mit einem Ansatz eines zweiten Halbkreises, weshalb wir davon ausgehen müssen, dass hier nicht ausschliesslich der Ladungsdurchtritt *einer* Elektrode bestimmend ist. Die Verkleinerung des kapazitiven Halbkreises mit grösser werdender Stromdichte deutet jedoch auf die Abhängigkeit bezüglich des Ladungsdurchtritts hin. Zu tiefen Frequenzen hin erkennen wir einen zusätzlichen, geringen induktiven Anteil. Für die Punkte 1-4 in Abbildung 6.4 gibt Tabelle 6.1 die charakteristischen Frequenzen wieder. Ferner können wir im Punkt 1 den Membranwiderstand R_{Ω} entnehmen und erkennen, dass sich dieser im betrachteten Stromdichtebereich konstant verhält.

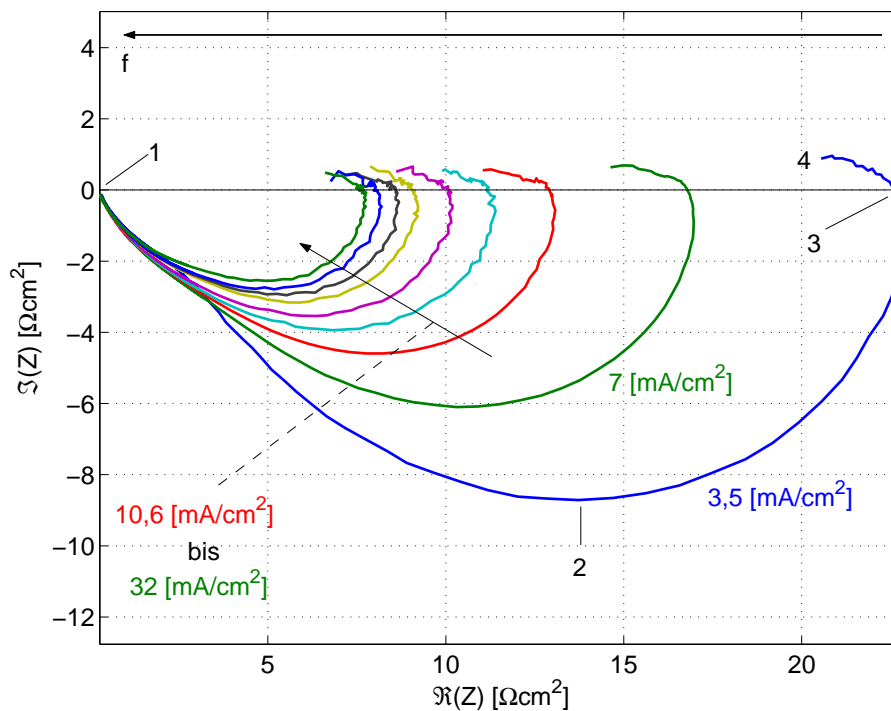


Abb. 6.4: Integrale Impedanzmessungen an einer Brennstoffzelle mit nicht-imprägnierten Elektroden, durchgeführt an den in Abbildung 6.3 rot gekennzeichneten Positionen. Charakteristische Frequenzen der Punkte 1-4 sind in Tabelle 6.1 zusammen gefasst.

Integrale Impedanzmessungen geben, wie die Polarisationskurve, erste Hinweise auf limitierende Prozesse. Wir erkennen jedoch bei den integralen EIS-Messungen, dass es unmöglich ist, die Abweichung zum idealen kapazitiven Halbkreis bzw. den induktiven Anteil eindeutig zu erklären bzw. einer Elektrode oder einem Prozessschritt zuzuordnen. Aus den bisher betrachteten integralen Impedanzmessungen würden wir schliessen, dass der kapazitive Halbkreis aus zwei kapazitiven Anteilen zusammengesetzt ist, dem Ladungsdurchtritt der Anode als auch der Kathode. Den induktiven Anteil können wir nicht zuordnen und müssten ihn vernachlässigen bzw. würden ihn als Artefakt der Messung ignorieren. Auf diesen induktiven Anteil werden wir später bei den Halbzellenmessungen nochmals zurück kommen.

Tab. 6.1: Charakteristische Frequenzen (Punkte 1-4) integraler Impedanzmessungen mit nicht-imprägnierten Elektroden (Abb. 6.4).

Stromdichte				
j [mA/cm ²]	f_1 [Hz]	f_2 [Hz]	f_3 [Hz]	f_4 [Hz]
1,7	$100 \cdot 10^3$	29,91	0,58	$5 \cdot 10^{-3}$
3,5	$100 \cdot 10^3$	55,86	1,45	$5 \cdot 10^{-3}$
7,0	$100 \cdot 10^3$	124,23	3,11	$5 \cdot 10^{-3}$
10,6	$100 \cdot 10^3$	174,58	4,59	$5 \cdot 10^{-3}$
14,1	$100 \cdot 10^3$	245,32	4,59	$5 \cdot 10^{-3}$
17,7	$100 \cdot 10^3$	274,78	4,59	$5 \cdot 10^{-3}$
21,1	$100 \cdot 10^3$	274,78	4,59	$5 \cdot 10^{-3}$
24,7	$100 \cdot 10^3$	307,78	5,53	$5 \cdot 10^{-3}$
28,3	$100 \cdot 10^3$	344,74	5,27	$5 \cdot 10^{-3}$
31,8	$100 \cdot 10^3$	307,78	4,62	$5 \cdot 10^{-3}$

6.3.3 Halbzellenmessungen

Die EIS-Messungen der Halbzellen wurden jeweils mit Hilfe der Pseudo-Referenzelektrode durchgeführt. In zwei separaten Messungen wurde zuerst die Impedanz der Anode und danach die Impedanz der Kathode bestimmt. So sind Artefakte einer gleichzeitigen Messung ausgeschlossen.

Die Halbzellen-EIS-Messung für die Anode, die Wasserstoffoxidation, ist in Abbildung 6.5 gezeigt. Für die Wasserstoffoxidation sind zwei kapazitive Halbkreise charakteristisch. Betrachten wir die Wasserstoff-Redox-Reaktion als kinetisch schnelle Reaktion, welche sich immer nah am Gleichgewicht befindet¹, so können wir die Kinetik der Wasserstoffoxidation sowie die der -reduktion in sehr ähnlicher Form schreiben. In der Literatur findet man verwandte gemessene Impedanzspektren für die Wasserstoffreduktion [55, 56, 57], wie wir sie für die Wasserstoffoxidation erhalten haben.

Die jeweiligen Halbkreise können einzelnen Reaktionsschritten zugeordnet werden. Hierauf wollen wir später bei der Modellierung der Impedanzspektren der Wasserstoffoxidation näher eingehen. Der Halbkreis bei hohen Frequenzen (Punkte 1-3) wird dem Ladungsdurchtritt zugeordnet. Wie in Tabelle 6.2 gezeigt, erhöhen sich die charakteristischen Frequenzen (Punkt 2) dieses Halbkreises mit grösser werdender Stromdichte bzw. kleiner werdendem Zellpotential, was auf einen potential-abhängigen Schritt hindeutet. Grundsätzlich gilt: Bei grösserer Stromdichte nimmt die Überspannung der Elektrode zu und das Zellpotential ab. Wir beziehen diese Aussage hier auf das Zellpotential, da die Überspannung der Elektrode nicht bekannt ist. Zu niedrigen Frequenzen hin (Punkte 3-5) bleibt die charakteristische Frequenz des Halbkreises konstant (Punkt 4), was auf einen potential-unabhängigen Schritt hinweist. Den induktiven Anteil bei sehr niedrigen Frequenzen können wir im Moment noch nicht deuten bzw. zuordnen und wollen ihn erst später behandeln.

¹Dies ist die Grundlage der Normal-Wasserstoffelektrode.

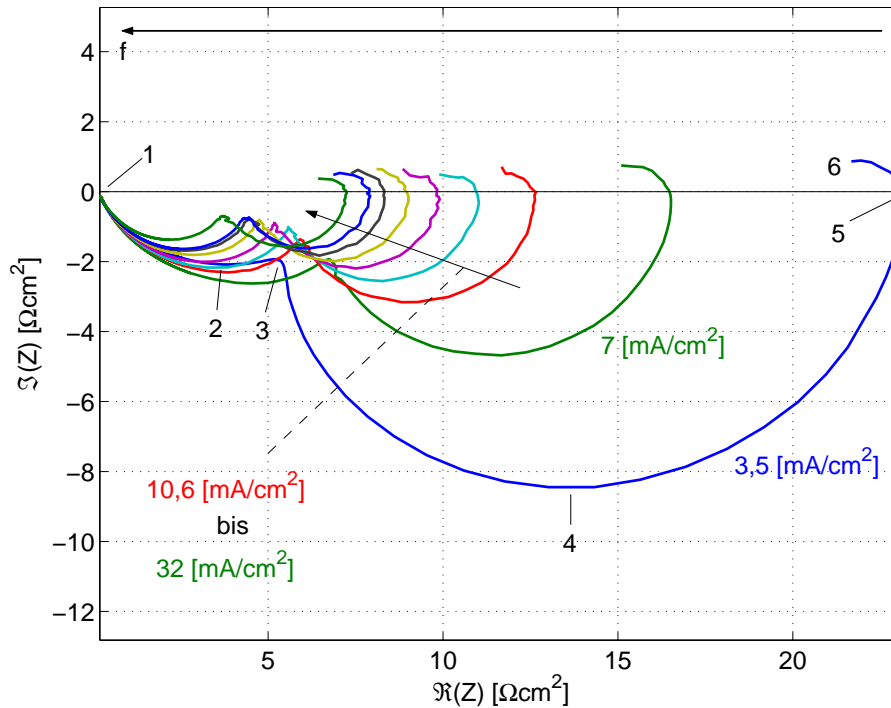


Abb. 6.5: Impedanzmessungen der Wasserstoffoxidation in einer Brennstoffzelle mit nicht-imprägnierten Elektroden, durchgeführt an den in Abbildung 6.3 rot gekennzeichneten Positionen. Charakteristische Frequenzen der Punkte 1-6 sind in Tabelle 6.2 zusammengefasst.

Die Impedanzspektren der Kathode, also der Sauerstoffreduktion, sind in Abbildung 6.6 gezeigt. Es ist, im Gegensatz zur Anode, ein neues Verhalten zu beobachten. Zunächst, bei hohen Frequenzen (Punkte 1-3), ergibt sich wieder ein kapazitiver Halbkreis wie er für elektrochemische System mit Ladungsdurchtritt erwartet wird. Die charakteristischen Frequenzen dieses Halbkreises werden grösser mit grösser werdender Stromdichte bzw. kleiner werdendem Zellpotential.

Ein qualitativer Unterschied zur Anode ergibt sich im weiteren Verlauf hin zu tieferen Frequenzen. Statt einem zweiten kapazitiven Halbkreis beobachten wir einen induktiven Halbkreis. Wie Tabelle 6.3, zeigt ist die charakteristische Frequenz dieses induktiven Halbkreises konstant und somit unabhängig von der Stromdichte bzw. dem Zellpotential. Dies kann bereits ein Hinweis auf den zu entwickelnden Reaktionsmechanismus sein.

Betrachten wir die Impedanzspektren der Kathode bei sehr hohen Frequenzen genauer, so erkennen wir, dass alle Spektren einen ähnlichen Verlauf zeigen. Einen Ausschnitt dieses Frequenzbereiches zeigt Abbildung 6.7. Dieses Verhalten können wir Anhand der Vorstellung einer porösen Elektrode verstehen. Die Impedanz einer Pore ist von der Struktur der Pore selbst abhängig [58]. Die meisten Poren zeigen bei hohen Frequenzen das Verhalten einer Geraden mit Steigung $m = -1$ und unterscheiden sich bei tiefen Frequenzen. Es gibt hingegen Poren, welche bei hohen Frequenzen das Verhalten einer Geraden mit Steigung $m = -1,5$ zeigen. Dies sind eher flache Poren mit einem grossen Verhältnis von Porenöffnung zu Porentiefe. Dies entspricht wiederum dem Bild der verwendeten Elektroden-Elektrolyt-Grenzfläche. Die nicht-imprägnierten Elektroden weisen eine geringe Kontaktfläche zur

Tab. 6.2: Charakteristische Frequenzen (Punkte 1-6) der Impedanz der Wasserstoffoxidation mit nicht-imprägnierten Elektroden (Abb. 6.5).

Stromdichte						
j [mA/cm ²]	f ₁ [Hz]	f ₂ [Hz]	f ₃ [Hz]	f ₄ [Hz]	f ₅ [Hz]	f ₆ [Hz]
3,5	100·10 ³	432,50	139,15	8,55	0,16	5·10 ⁻³
7,0	100·10 ³	432,5	88,41	9,26	0,16	5·10 ⁻³
10,6	100·10 ³	542,61	88,41	9,26	0,22	5·10 ⁻³
14,1	100·10 ³	680,75	99,02	7,84	0,19	5·10 ⁻³
17,7	100·10 ³	762,50	99,02	7,84	0,19	5·10 ⁻³
21,1	100·10 ³	854,06	88,41	7,84	0,22	5·10 ⁻³
24,7	100·10 ³	956,62	99,02	7,84	0,22	5·10 ⁻³
28,3	100·10 ³	956,62	70-124	7,84	0,19	5·10 ⁻³
31,8	100·10 ³	1071,50	70-124	7,84	0,19	5·10 ⁻³

Tab. 6.3: Charakteristische Frequenzen (Punkte 1-5) der Impedanz der Sauerstoffreduktion mit nicht-imprägnierten Elektroden (Abb. 6.6).

Stromdichte					
j [mA/cm ²]	f ₁ [Hz]	f ₂ [Hz]	f ₃ [Hz]	f ₄ [Hz]	f ₅ [Hz]
3,5	100·10 ³	70,47	19,84	5,53	5·10 ⁻³
7,0	100·10 ³	110,91	29,91	6,60	5·10 ⁻³
10,6	100·10 ³	139,15	34,08	7,84	5·10 ⁻³
14,1	100·10 ³	174,58	36,40	7,84	5·10 ⁻³
17,7	100·10 ³	174,58	38,72	7,84	5·10 ⁻³
21,1	100·10 ³	195,54	43,86	7,84	5·10 ⁻³
24,7	100·10 ³	219,02	43,86	7,84	5·10 ⁻³
28,3	100·10 ³	245,32	43,86	7,84	5·10 ⁻³
31,8	100·10 ³	245,32	49,56	7,84	5·10 ⁻³

Membran auf. Dadurch, dass die Katalysatorschicht nicht imprägniert ist, existiert nur eine geringe Eindringtiefe t_{Pore} der ionischen Phase in die Elektrodenstruktur und verhindert dadurch eine ausgeprägte Porenstruktur, wie es in Abbildung 6.1 links angedeutet ist. Eine Auswertung dieses Frequenzbereiches nach der Vorstellung einer porösen Elektrode nach de Levie [35, 36, 59, 60] erlaubt die Bestimmung des Elektrolytwiderstandes in der Pore, zugehörige Werte sind in Tabelle 6.4 zusammengefasst.

Im Vergleich zur Wasserstoffoxidation ist die Sauerstoffreduktion kinetisch gehemmt, was auf die Menge der übertragenen Elektronen und der möglichen Zwischenprodukte und Reaktionswege zurückzuführen ist. Die Impedanz der Sauerstoffreduktion sollte erwartungsgemäss grösser sein als die der Wasserstoffoxidation. Wir beobachten jedoch auch bei der Wasserstoffoxidation eine sehr grosse Impedanz, was wir auf eine verringerte aktive Oberfläche zurückführen. Die Protonen liegen in der Membran als hydratisierte H_3O^+ -Ionen vor und besitzen eine Hydrathülle [61, 62]. Dies bewirkt einen Nettotransport von 4-10 Wassermolekülen pro Proton von der Anode zur Kathode, die Membran

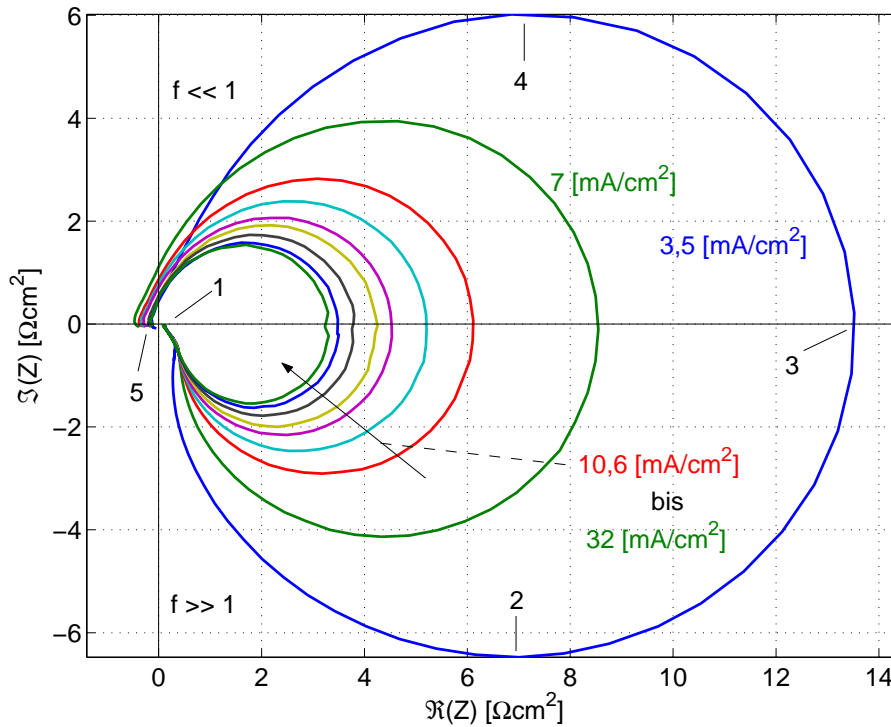


Abb. 6.6: Impedanzmessungen der Sauerstoffreduktion an einer Brennstoffzelle mit nicht-imprägnierten Elektroden, durchgeführt an den in Abbildung 6.3 rot gekennzeichneten Positionen. Charakteristische Frequenzen der Punkte 1-5 sind in Tabelle 6.3 zusammengefasst.

Tab. 6.4: Elektrolytwiderstände innerhalb einer Pore der Kathode, evaluiert nach dem Model von Jurczakowski et al. [60].

Stromdichte									
j [mA/cm ²]	3,5	7	10,6	14,1	17,7	21,1	24,7	28,3	31,8
$R_{el,Pore}$ [mΩ]	40,78	52,71	48,20	46,78	45,64	50,32	49,81	53,44	49,35

an der Anodenseite beginnt auszutrocknen. Dieser Prozess führt folglich zu einem Verlust des Kontakts von Pt-Partikeln mit der ionischen Phase. Ein Flächenverlust ist immer mit einer Erhöhung der Impedanz verbunden.

Die Summe der Halbzellenmessungen müssen zwangsweise dieselbe Impedanz ergeben wie sie integral zwischen Anode und Kathode gemessen wurde. Diesen Vergleich zeigt Abbildung 6.8.

Es zeigt sich, dass die induktiven Anteile der Sauerstoffreduktion im integralen Impedanzspektrum nicht mehr zu beobachten sind, es gehen dadurch Informationen bezüglich dieser Reaktion verloren. Die Bereiche bei sehr hohen und niedrigen Frequenzen werden von der Impedanz der Anode bestimmt, während bei mittleren Frequenzen die Impedanz der Kathode massgeblich beiträgt. Dies ist zu erkennen an den charakteristischen Frequenzen (Tabellen 6.1, 6.2 und 6.3) der jeweiligen Spektren (Abb. 6.4, 6.5 und 6.6).

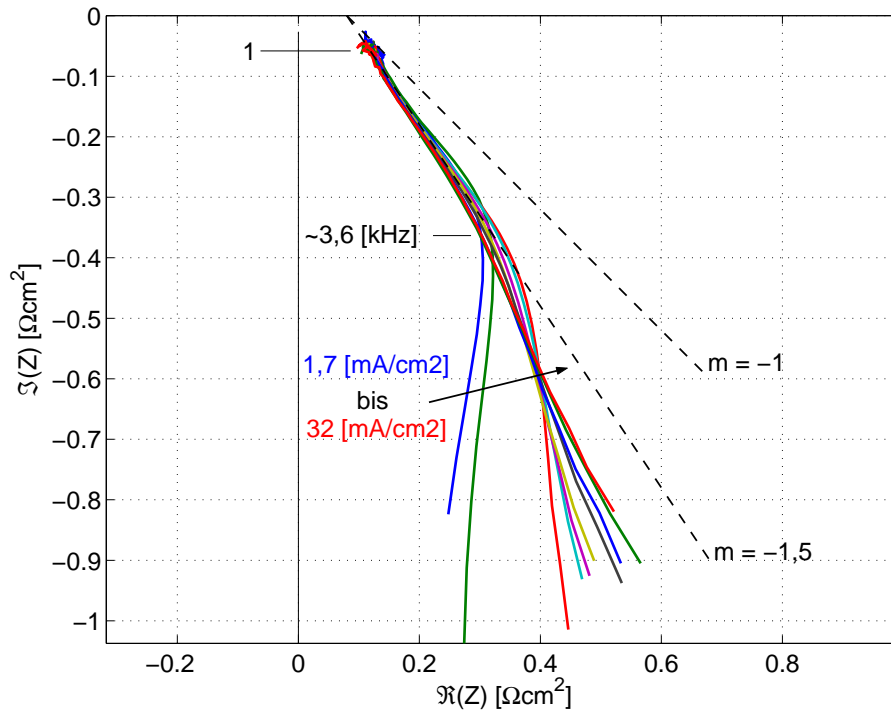


Abb. 6.7: Verhalten der Impedanz der Kathode bei sehr hohen Frequenzen. Es sind Charakteristika einer porösen Elektrode, zu erkennen an der Steigung der Spektren, beobachtbar. Die Porenstruktur besitzt ein grosses Verhältnis von Porenöffnung zu Porentiefe.

Die Halbzellenmessungen erlauben ein Aufschlüsseln einzelner Prozesse am Gesamtprozess. Dies wiederum erlaubt die detaillierte Rekonstruktion der Polarisationskurve, gezeigt in Abbildung 6.10. Massgebliche Verluste sind die Ladungsdurchtrittswiderstände (CT-HOR & CT-ORR) sowie der Membranwiderstand in den Poren (Pore Rel) als auch der Adsorptions-/Desorptionsschritt der Wasserstoffoxidation (Ad/Des HOR). Der Membranwiderstand (Rel) kann, wie erwartet bei den niedrigen Stromdichten, vernachlässigt werden. Die Summe der Ladungsdurchtrittswiderstände (Summe CT) kann den Verlauf der Polarisationskurve selbst bei sehr kleinen Stromdichten nicht erklären und wir müssen alle restlichen Beiträge berücksichtigen. Die farbliche Zuordnung der Beiträge ist in den beiden unteren Bildern von Abbildung 6.10 verdeutlicht.

Wir erkennen ferner, dass der induktive Anteil der Wasserstoffoxidation (Ind. HOR) berücksichtigt werden muss. Dies ist ein Hinweis darauf, dass es sich hier um einen Prozess- bzw. Reaktionsschritt der Wasserstoffoxidation handelt. Im Moment ist es jedoch leider unmöglich diesen Anteil einem Reaktionsschritt zuzuordnen. Der Reaktionsmechanismus der Wasserstoffoxidation, wie er später vorgestellt wird, kann diesen Anteil nicht erklären. Entweder muss der Reaktionsmechanismus der Wasserstoffoxidation neu geschrieben werden, was im Widerspruch mit der Literatur wäre, oder es treten Effekte zu Tage, die wir (noch) nicht berücksichtigt haben.

Zum Schluss wollen wir in diesem Abschnitt zwei Messungen präsentieren, die wir bewusst aus der bisherigen Diskussion ausgespart haben. Es geht um Impedanzmessun-

gen der Halbzellen bei der Stromdichte von $j = 1,7 \text{ [mA/cm}^2\text{]}$. Aus technischen Gründen ist es nicht möglich gewesen, eine geringere Amplitude von $\Delta j = 0,7 \text{ [mA/cm}^2\text{]}$ zu setzen, weshalb die Amplitude 41 % des Gleichgewichtsstromes beträgt und wir nicht mehr von einer *kleinen* Störung des Systems ausgehen können. Die Konsequenzen zeigen sich besonders bei niedrigen Frequenzen, da in diesem Bereich das System am längsten aus seinem Gleichgewicht ausgelenkt wird, was nachhaltige Auswirkungen auf die Konzentrationen der Reaktanden (H_2 , O_2 , H^+) haben kann. So erkennen wir in Abbildung 6.9 besonders starke Abweichungen und Schwankungen der Anoden- wie Kathodenimpedanz bei tiefen Frequenzen, im Vergleich zu den Impedanzmessungen bei höheren Stromdichten (Abb. 6.5 und 6.6).

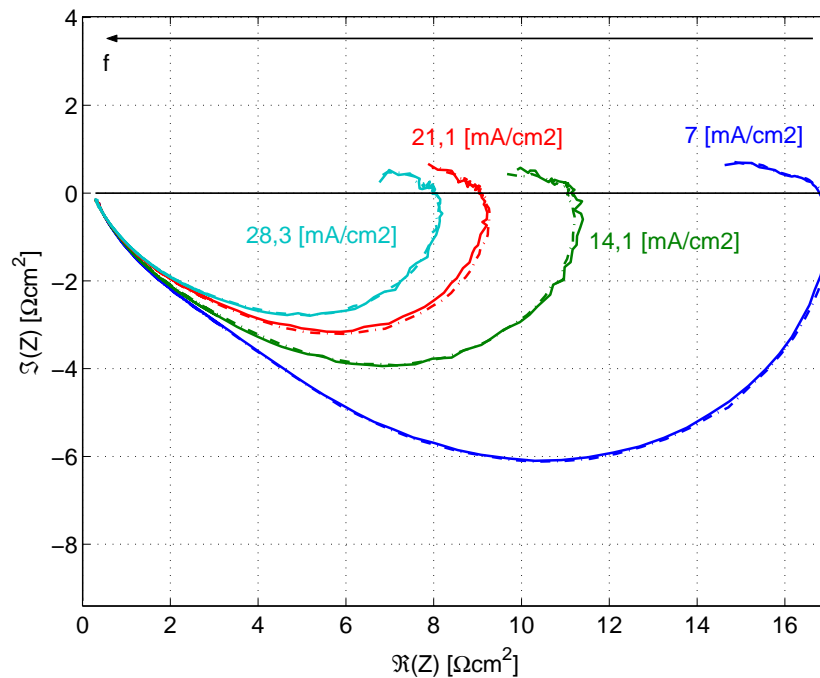


Abb. 6.8: Summe der Halbzellenmessungen (—·) verglichen mit den integralen Impedanzmessung (—) bei ausgewählten Stromdichten, durchgeführt an Brennstoffzellen mit nicht-imprägnierten Elektroden. Die Summe der Halbzellenmessungen ergeben in sehr genauer Übereinstimmung die integral gemessene Impedanz bis hin zu sehr tiefen Frequenzen.

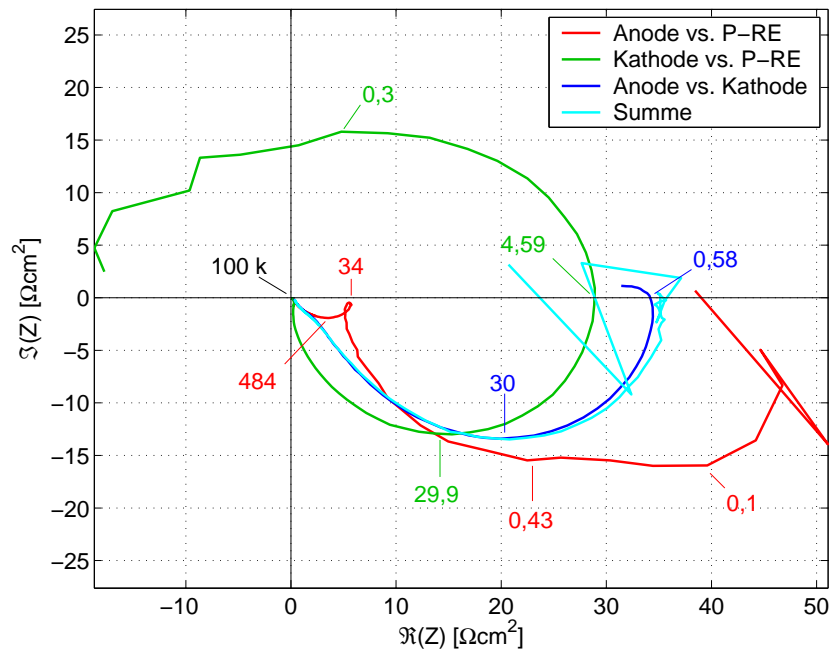


Abb. 6.9: Vergleich der Halbzellenmessungen mit der integralen Impedanzmessung bei einer Stromdichte von $j = 1,7$ [mA/cm^2], durchgeführt in einer Brennstoffzelle mit nicht-imprägnierten Elektroden. Die Amplitude beträgt aus technischen Gründen 41 % des Gleichgewichtsstromes, weshalb die Linearitätsbedingung verletzt wird und bei tiefen Frequenzen Artefakte in der Messung auftreten.

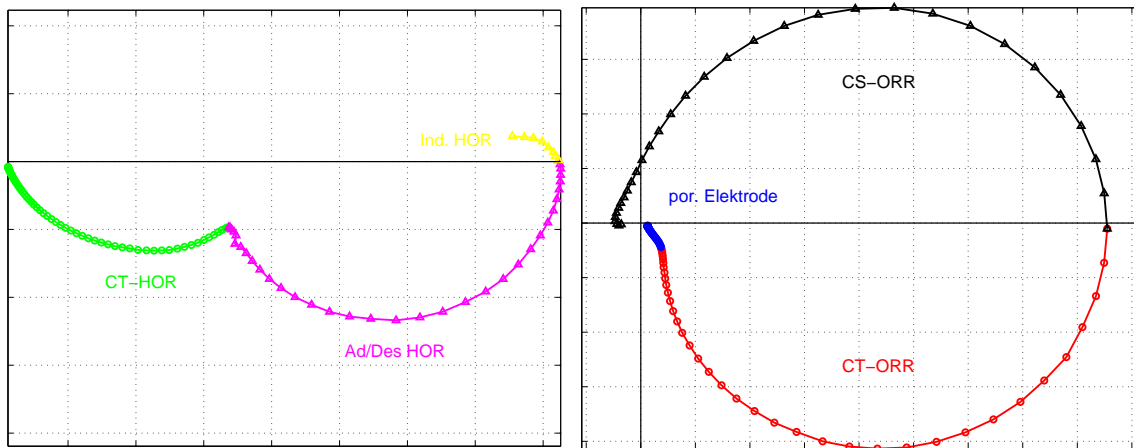
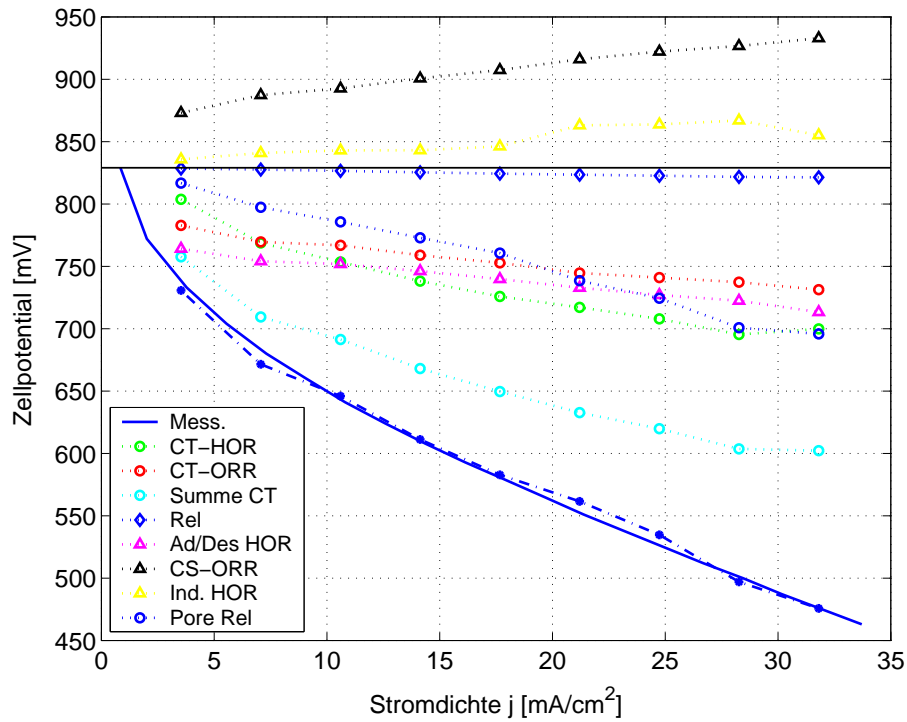


Abb. 6.10: Oben Mitte: Anteile einzelner Reaktionsschritte zur Polarisationskurve. Massgebliche Verluste sind die Ladungsdurchtrittswiderstände, der Membranwiderstand in der Pore sowie die Adsorptions-/Desorptionsschritte der Wasserstoffoxidation. Mit den einzelnen Beiträgen kann die gemessene Polarisationskurve (Mess.) rekonstruiert werden. Unten: Farbliche Kodierung der einzelnen Beiträge von Anode (links) und Kathode (rechts).

6.3.4 Modellierung der Wasserstoffoxidation

Das Modell, welches wir in diesem Kapitel verwenden, um die Impedanz der Wasserstoffoxidation auch quantitativ zu erfassen, wird im Abschnitt 6.5.2 im Detail hergeleitet. In diesem Abschnitt beschränken wir uns auf den Vergleich sowie die Interpretation der simulierten zu den gemessenen Impedanzspektren.

Die Wasserstoffoxidation behandeln wir als Tafel-Volmer-Mechanismus und vernachlässigen den Heyrovski-Schritt. So erhalten wir die Impedanz in Abhängigkeit von der Adsorptions- bzw. Desorptionskinetik des molekularen Wasserstoffs auf dem Platin sowie der Kinetik des Ladungsdurchtritts. Diffusion in der Gasphase sowie limitierende Transportmechanismen in der Membran (Protonentransport) werden aufgrund der niedrigen Stromdichten vernachlässigt. So vernachlässigen wir den Term der Nernst-Impedanz Z_N in Gleichung 6.44. Im Modell verwenden wir für den Ausdruck der Doppelschichtkapazität Z_{CPE} die Form nach Brug *et al.* (Gl. 3.46).

In Gleichung 6.31 führen wir den Faktor β ein, welcher charakteristisch ist für die Anzahl der Oberflächenatome bzw. die spezifische Ladung der Doppelschichtkapazität. Für polykristallines Platin ergibt sich ein Wert von $\beta = 2,0829 \cdot 10^{-4} [\text{C}/\text{cm}^2]^2$. Dieser Wert gilt näherungsweise für eine polierte polykristalline Platin-Scheibenelektrode. Da sich unsere Platinoberfläche entscheidend von einer Scheibenelektrode unterscheidet, gilt es diesen Wert zu hinterfragen. Bai *et al.* [55] beobachteten an einer Platin-Scheibenelektrode, dass dieser Wert nicht universell gültig ist und konnten zeigen, dass sich erhebliche Abweichungen von diesem Wert ergeben können. Wir betrachten deshalb β als neuen Parameter in unserem Modell. Wie Bai *et al.* zeigten, können daraus Rückschlüsse auf die wirkliche Anzahl der aktiven Platin-Oberflächenatome gezogen werden. In unserem Fall haben wir neben der Platinoberfläche noch zusätzlich eine Kohlenstoffoberfläche, die des Trägermaterials, zu berücksichtigen, welche ebenfalls zur Doppelschichtkapazität beiträgt. Dies mag eventuell die höheren Werte für β , siehe dazu Tabelle 6.5, erklären.

Der Halbkreis bei hohen Frequenzen im Impedanzspektrum der Wasserstoffoxidation wird zusätzlich mit einem Randles-Äquivalentschaltbild simuliert. Dieses besteht aus einer Parallelschaltung der Doppelschichtkapazität C_{dl} mit dem Ladungsdurchtrittswiderstand R_{ct} sowie in Serie dazu dem Membranwiderstand R_Ω . Die hieraus erhaltenen Werte können mit den Werten des kinetischen Modells verglichen werden. Die Werte des Randles-Äquivalentschaltbildes sind in der unteren Hälfte der Tabelle 6.5 zusammengefasst und mit dem Index *EC* versehen. Es ergibt sich eine sehr gute Übereinstimmung der Werte des Ladungsdurchtrittswiderstandes R_{ct} , der Doppelschichtkapazität C_{dl} sowie des Membranwiderstandes R_Ω des kinetischen Modells und dem Äquivalentschaltbild. Dies ist ein weiterer Hinweis, dass der Halbkreis bei hohen Frequenzen des Impedanzspektrums dem Ladungsdurchtritt zuzuordnen ist. Graphisch ist der Verlauf dieser drei Größen, aus beiden Modellen, gegenüber der Stromdichte in Abbildung 6.11 gezeigt. Wie erwartet fällt der Ladungsdurchtrittswiderstand R_{ct} mit steigender Stromdichte. Die Doppelschichtkapazität C_{dl} ist für den Bereich der Stromdichte zwischen $j = 15\text{--}32 [\text{mA}/\text{cm}^2]$ nahezu konstant, weshalb davon ausgegangen wird, dass sich die Oberfläche hier nur geringfügig ändert. Eine detailliertere Diskussion ist wegen der geringen Veränderung der Zahlenwerte und des unbekanntes Fehlers nicht sinnvoll. Der Membranwiderstand R_Ω nimmt ebenfalls mit

²Dies entspricht $= 2,1587 \cdot 10^{-9} [\text{mol}/\text{cm}^2]$

steigender Stromdichte geringfügig zu.

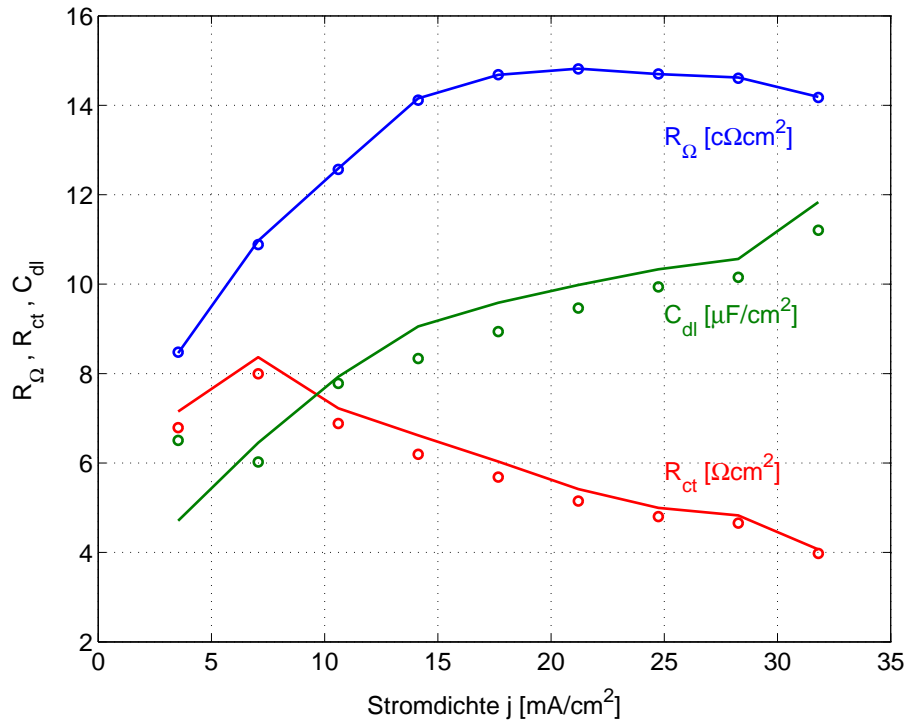


Abb. 6.11: Verlauf des Membranwiderstandes R_Ω , des Ladungsdurchtrittswiderstandes R_{ct} sowie der Doppelschichtkapazität C_{dl} der Anode. Die Punkte repräsentieren Werte des kinetischen Modells, die durchgezogenen Linien die des Randles-Äquivalentschaltbildes. Die Übereinstimmung ist ein weiterer Hinweis, dass der Halbkreis bei hohen Frequenzen des Impedanzspektrums dem Ladungsdurchtritt zuzuordnen ist.

Die mit dem kinetischen Modell gewonnenen Ratenkonstanten k_i und Potentiale E sowie weitere Parameter sind ebenfalls in Tabelle 6.5 ersichtlich. Die Ratenkonstanten k_i sind ausführlich im oberen Teil zusammengefasst. Mittelwerte der Ratenkonstanten \bar{k}_i sowie maximale wie minimale Differenzen sind in dieser Tabelle im letzten Teil aufgeführt. Es ist zu erkennen, dass diejenigen Ratenkonstanten, welche *in* Reaktionsrichtung zeigen, dies sind k_1 sowie k_3 , geringere Fehlertoleranzen besitzen als diejenigen, welche die Rückreaktionen beschreiben (k_2 sowie k_4). Daraus kann man schliessen, dass die Ratenkonstanten der Rückreaktion einen geringeren Einfluss auf das Ergebnis besitzen.

Ein immer noch bestehendes Problem ist die Verwendung der geometrischen Fläche A_{geo} als Referenzgrösse, da die wahre Oberfläche nicht bekannt ist. Aus diesem Grund können die hier ermittelten Grössen nicht mit Literaturwerten, welche an glatten, polierten Elektroden in Flüssigelektrolyten bestimmt wurden, verglichen werden. Weiterhin gibt es keine vergleichbaren Messungen bzw. Simulationen bezüglich der Wasserstoffoxidation an Elektroden in Brennstoffzellen während des Betriebs.

Das aus dem kinetischen Modell ermittelte Potential E zeigt einen linearen Zusammenhang zwischen Potential E und Stromdichte j , zu sehen in Abbildung 6.12. Bei den sehr geringen Stromdichten in diesem Experiment kann die Butler-Volmer-Gleichung li-

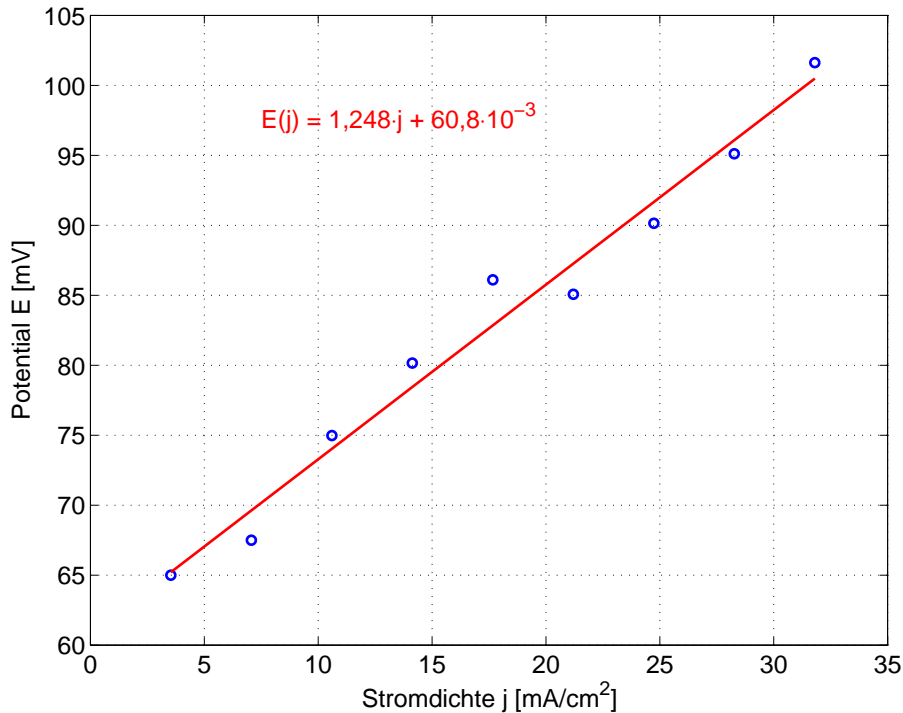


Abb. 6.12: Verlauf des Potentials E in Abhängigkeit von der Stromdichte. Der lineare Zusammenhang kann mit Hilfe der Butler-Volmer-Gleichung erklärt werden. Die blauen Punkte repräsentieren die Potentialwerte, wie sie dem kinetischen Modell entnommen wurden. In rot ist die durch lineare Regression mit Hilfe der Butler-Volmer-Gleichung erhaltene Gerade gegeben (mit Formel).

nearisiert werden. Wir betrachten nur den anodischen Teil der Butler-Volmer-Gleichung und erhalten mit der Taylor-Entwicklung des Exponentialterms $e^x = 1 + x + \dots$

$$j = j_{a,0} \left(1 + \alpha \frac{nF}{RT} E \right) \quad (6.1)$$

Aufgelöst nach E ergibt sich

$$E(j) = \frac{RT}{\alpha j_{a,0} nF} (j - j_{a,0}) \quad (6.2)$$

Durch lineare Regression mit der Geradengleichung $y = mx + b_{Fit}$ erhalten wir aus den Daten der Stromdichte sowie des Potentials $m = 1,2479 \text{ [Vcm}^2/\text{A]}$ und $b_{Fit} = 60,8 \cdot 10^{-3} \text{ [V]}$, siehe auch Abbildung 6.12. Aus Gleichung 6.2 bestimmen wir durch Vergleich b und finden mit den theoretischen Zahlenwerten

$$b = \frac{RT}{\alpha nF} = \frac{8,31 \text{ [J/K mol]} \cdot 348 \text{ [K]}}{0,5 \cdot 1 \cdot 96485 \text{ [C/mol]}} = 59,945 \cdot 10^{-3} \text{ [V]} \quad (6.3)$$

Der Wert für b , welcher aus den Annahmen theoretisch berechenbar (Gl. 6.3) ist, stimmt bis auf einen absoluten Fehler von $0,86 \text{ [mV]}$, dies entspricht einem relativen Fehler von $1,41 \%$, mit dem Wert b_{Fit} überein. Wir wollen hier nochmals darauf hinweisen, dass die Zahlenwerte für b durch zwei unabhängige Wege bestimmt wurden. Aus diesen Daten bestimmen wir die Austauschstromdichte der Wasserstoffoxidation zu $j_{a,0} = 48,72 \text{ [mA/cm}^2\text{]}$.

Die charakteristische Frequenz des kapazitiven Halbkreises bei hohen Frequenzen variiert nahezu linear mit zunehmender Stromdichte, weshalb dieser Halbkreis dem Ladungsdurchtritt (Gl. 6.28) zugeordnet werden kann. Hingegen ist die charakteristische Frequenz des kapazitiven Halbkreises bei niedrigen Frequenzen konstant, was ein Hinweis auf einen potential-unabhängigen Schritt im Reaktionsmechanismus ist. Diesen potential-unabhängigen Schritt identifizieren wir mit der Adsorption bzw. Desorption des molekularen Wasserstoffs (Gl. 6.27). Wie wir erkennen können, sind die Ratenkonstanten (siehe Tabelle 6.5) beider Reaktionsschritte in der selben Größenordnung. Dies ist auch der Grund, weshalb für beide Reaktionsschritte ein eigener charakteristischer Halbkreis im Impedanzspektrum zu beobachten ist und keine Überlappung stattfindet

Das kinetische Modell macht keinerlei Annahmen über die wahre Struktur bzw. Oberfläche des Katalysators bzw. der mikroskopischen Struktur der 3-Phasen-Grenze. Diffusionseffekte durch eine den Katalysator belegende Schicht sind nicht beobachtbar und auch nicht im Modell berücksichtigt. Dies ist jedoch durchaus denkbar, z.B. durch eine dünne Wasser- oder Ionomerschicht. Um so erstaunlicher ist es, inwieweit das Modell die gemessenen Impedanzspektren wiedergeben kann. Auf den folgenden Seiten in den Abbildungen 6.13 bis 6.21 werden die gemessenen wie auch simulierten Impedanzspektren der Wasserstoffoxidation als auch das zugehörige Fehler-Diagramm gezeigt, siehe näheres zum Fehler-Diagramm in Abschnitt 6.5.4.

Tab. 6.5: Ratenkonstanten k_i sowie weitere Parameter welche mit dem kinetischen Modell für die Wasserstoffoxidation an nicht-imprägnierten Elektroden gewonnen wurden. Alle Werte sind bezogen auf die geometrische Fläche von $A = 28,3 \text{ [cm}^2\text{]}$. Werte welche mit dem Randles-Äquivalentschaltbild gewonnen wurden, sind mit dem Index EC gekennzeichnet.

Parameter	Stromdichte $j \text{ [mA/cm}^2\text{]}$									
	3,5	7,0	10,6	14,1	17,7	21,1	24,7	28,3	31,8	
$k_1 \text{ [mol/cm}^2\text{s bar]}$	$5,105 \cdot 10^{-8}$	$4,765 \cdot 10^{-8}$	$6,043 \cdot 10^{-8}$	$8,442 \cdot 10^{-8}$	$7,768 \cdot 10^{-8}$	$8,145 \cdot 10^{-8}$	$7,277 \cdot 10^{-8}$	$7,281 \cdot 10^{-8}$	$6,776 \cdot 10^{-8}$	
$k_2 \text{ [mol/cm}^2\text{s]}$	$1,09 \cdot 10^{-8}$	$2,654 \cdot 10^{-8}$	$4,028 \cdot 10^{-8}$	$4,343 \cdot 10^{-8}$	$4,843 \cdot 10^{-8}$	$4,824 \cdot 10^{-8}$	$4,93 \cdot 10^{-8}$	$5,53 \cdot 10^{-8}$	$5,516 \cdot 10^{-8}$	
$k_3 \text{ [mol/cm}^2\text{s]}$	$3,26 \cdot 10^{-8}$	$2,657 \cdot 10^{-8}$	$2,747 \cdot 10^{-8}$	$2,855 \cdot 10^{-8}$	$2,819 \cdot 10^{-8}$	$3,203 \cdot 10^{-8}$	$3,195 \cdot 10^{-8}$	$3,032 \cdot 10^{-8}$	$3,161 \cdot 10^{-8}$	
$k_4 \text{ [mol/cm}^2\text{s]}$	$7,694 \cdot 10^{-8}$	$6,822 \cdot 10^{-8}$	$7,689 \cdot 10^{-8}$	$7,616 \cdot 10^{-8}$	$6,301 \cdot 10^{-8}$	$3,678 \cdot 10^{-8}$	$0,491 \cdot 10^{-8}$	$0,687 \cdot 10^{-8}$	$0,661 \cdot 10^{-8}$	
$Q \text{ [cm}^2 \text{ F s}^{1-\alpha}\text{]}$	2051,6	2462,2	2654,5	3203,3	3379,6	3365,2	3530,4	3608,0	3193,1	
γ_{CPE}	0,299	0,296	0,28	0,265	0,258	0,255	0,249	0,246	0,249	
θ_H	0,902	0,9	0,9	0,898	0,9	0,9	0,9	0,9	0,907	
$R_{el} \text{ [m}\Omega\text{cm}^2\text{]}$	84,784	108,86	125,65	141,16	146,84	148,14	147,02	146,06	141,74	
$E \text{ [mV]}$	64,992	67,499	74,976	80,154	86,098	85,066	90,139	95,108	101,62	
$\beta \text{ [mol/cm}^2\text{]}$	$1,02 \cdot 10^{-9}$	$1,822 \cdot 10^{-9}$	$2,786 \cdot 10^{-9}$	$3,974 \cdot 10^{-9}$	$4,43 \cdot 10^{-9}$	$4,294 \cdot 10^{-9}$	$4,221 \cdot 10^{-9}$	$4,644 \cdot 10^{-9}$	$4,635 \cdot 10^{-9}$	
$C_{dl} \text{ [}\mu\text{F/cm}^2\text{]}$	6,507	6,022	7,782	8,335	8,939	9,465	9,939	10,154	11,206	
$R_{ct} \text{ [}\Omega\text{cm}^2\text{]}$	6,79	7,996	6,884	6,195	5,684	5,15	4,802	4,655	3,978	
$Q_{EC} \text{ [cm}^2 \text{ F s}^{1-\alpha}\text{]}$	1553,1	2462,4	2656,8	3201,3	3379,0	3365,4	3529,9	3607,4	3192,5	
$\gamma_{CPE,EC}$	0,333	0,292	0,279	0,261	0,254	0,252	0,246	0,243	0,245	
$C_{dl,EC} \text{ [}\mu\text{F/cm}^2\text{]}$	4,707	6,452	7,929	9,053	9,585	9,981	10,333	10,564	11,834	
$R_{ct,EC} \text{ [}\Omega\text{cm}^2\text{]}$	7,152	8,367	7,223	6,62	6,031	5,418	4,998	4,83	4,066	
$R_{el,EC} \text{ [m}\Omega\text{cm}^2\text{]}$	84,586	109,72	125,86	141,55	146,82	148,20	146,96	146,21	141,87	
Raten-	rel. Abweichung [%]									
konstante	\bar{k}_i	$k_{i,min}$	$k_{i,max}$	nach unten	nach oben					
k_1	$6,845 \cdot 10^{-8}$	$4,765 \cdot 10^{-8}$	$8,442 \cdot 10^{-8}$	30,39	23,34					
k_2	$4,195 \cdot 10^{-8}$	$1,09 \cdot 10^{-8}$	$5,3 \cdot 10^{-8}$	74,03	31,82					
k_3	$2,992 \cdot 10^{-8}$	$2,657 \cdot 10^{-8}$	$3,26 \cdot 10^{-8}$	11,18	8,96					
k_4	$4,627 \cdot 10^{-8}$	$4,907 \cdot 10^{-9}$	$7,694 \cdot 10^{-8}$	89,4	66,3					

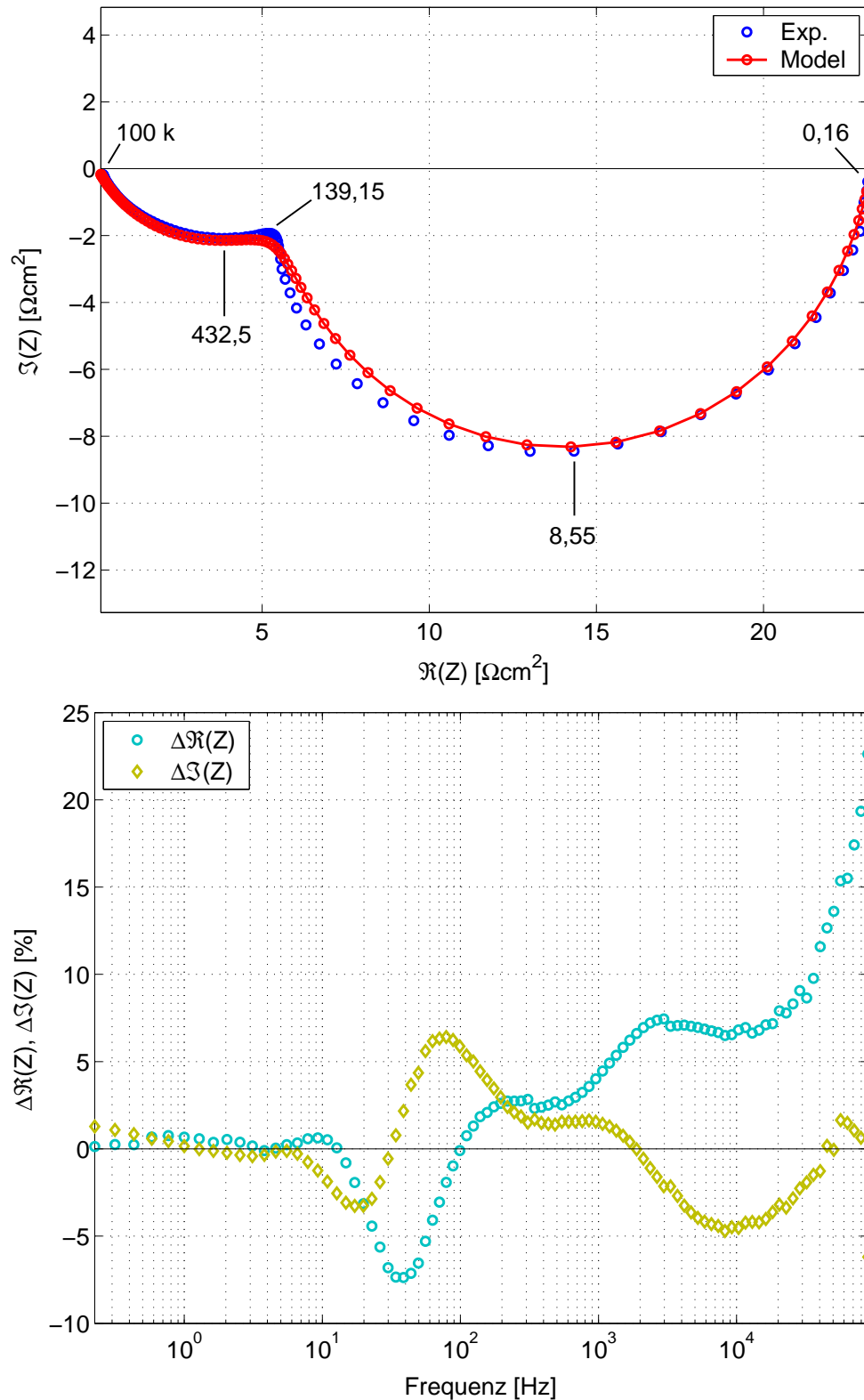


Abb. 6.13: Oben: Vergleich zwischen gemessenem und mit Hilfe des kinetischen Modells simuliertem Impedanzspektrum der Wasserstoffoxidation bei einer Stromdichte von $j = 3,5$ [mA/cm^2] sowie charakteristische Frequenzen. Unten: Fehler-Diagramm. Es ist die Differenz zwischen Experiment und Modell jeweils für den Real- und den Imaginärteil bei den gemessenen Frequenzpunkten gegeben.

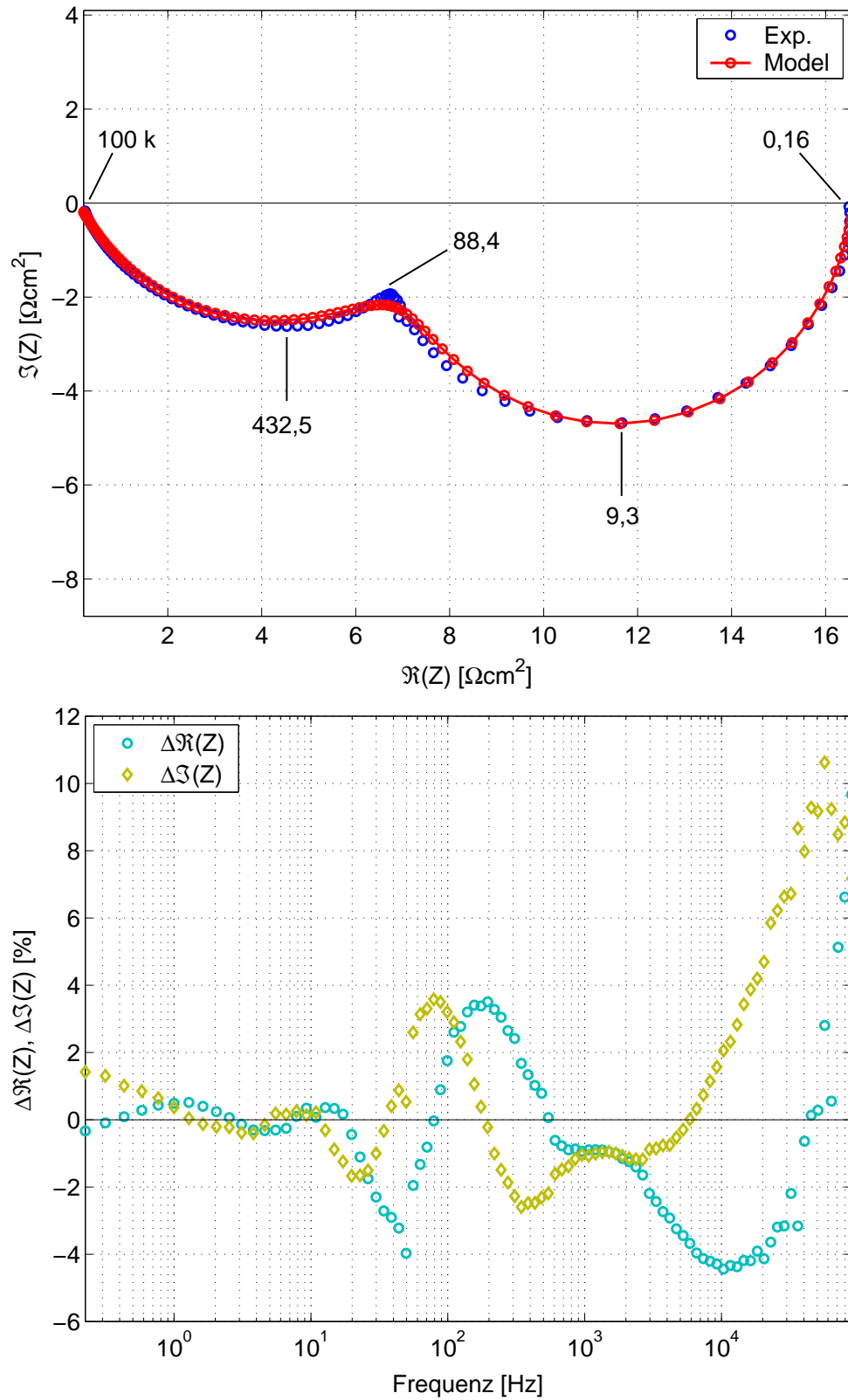


Abb. 6.14: Oben: Vergleich zwischen gemessenem und mit Hilfe des kinetischen Modells simuliertem Impedanzspektrum der Wasserstoffoxidation bei einer Stromdichte von $j = 7,0 [\text{mA}/\text{cm}^2]$ sowie charakteristische Frequenzen. Unten: Fehler-Diagramm. Es ist die Differenz zwischen Experiment und Modell jeweils für den Real- und den Imaginärteil bei den gemessenen Frequenzpunkten gegeben.

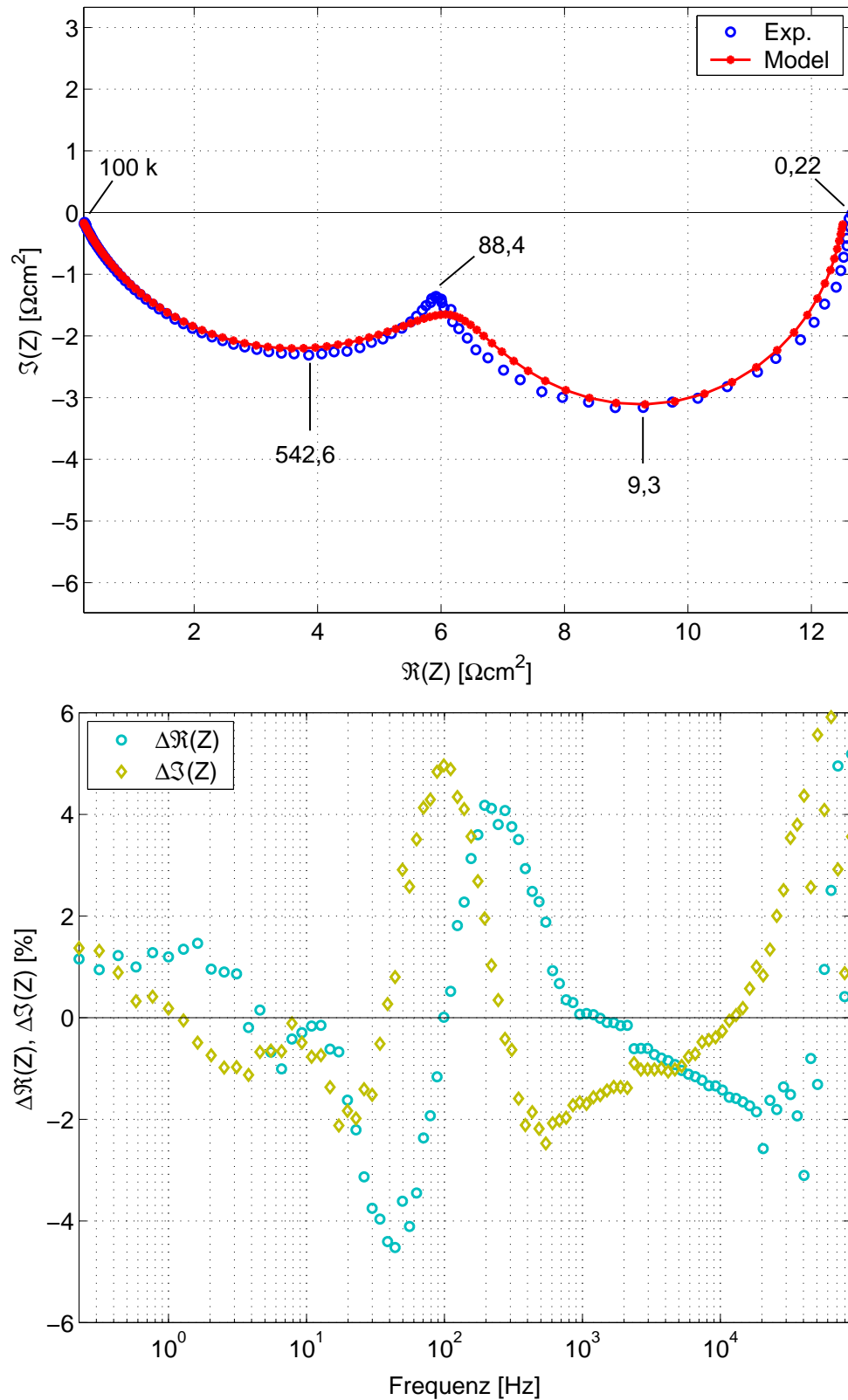


Abb. 6.15: Oben: Vergleich zwischen gemessenem und mit Hilfe des kinetischen Modells simuliertem Impedanzspektrum der Wasserstoffoxidation bei einer Stromdichte von $j = 10,6 \text{ [mA/cm}^2\text{]}$ sowie charakteristische Frequenzen. Unten: Fehler-Diagramm. Es ist die Differenz zwischen Experiment und Modell jeweils für den Real- und den Imaginärteil bei den gemessenen Frequenzpunkten gegeben.

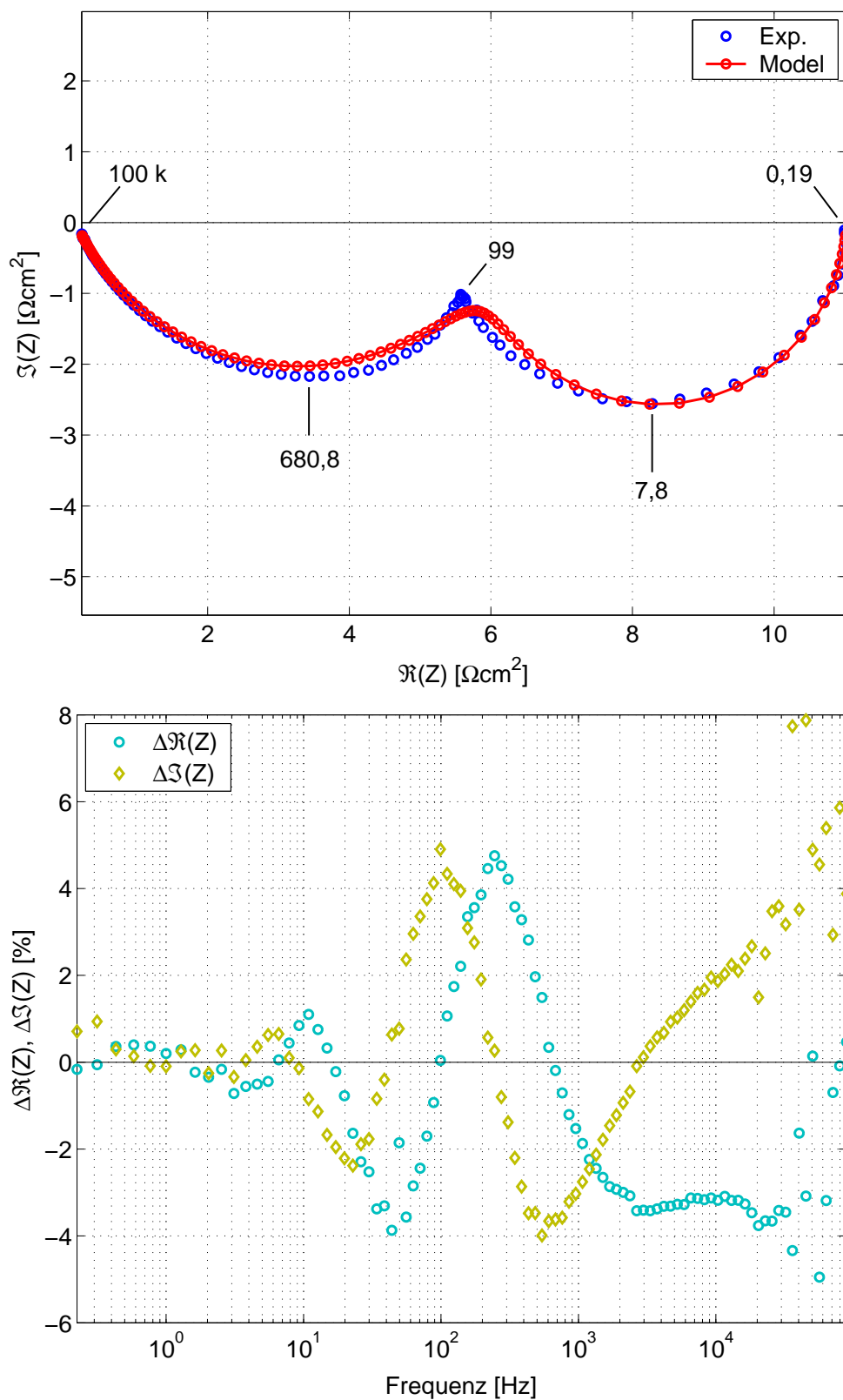


Abb. 6.16: Oben: Vergleich zwischen gemessenem und mit Hilfe des kinetischen Modells simuliertem Impedanzspektrum der Wasserstoffoxidation bei einer Stromdichte von $j = 14,1 [\text{mA}/\text{cm}^2]$ sowie charakteristische Frequenzen. Unten: Fehler-Diagramm. Es ist die Differenz zwischen Experiment und Modell jeweils für den Real- und den Imaginärteil bei den gemessenen Frequenzpunkten gegeben.

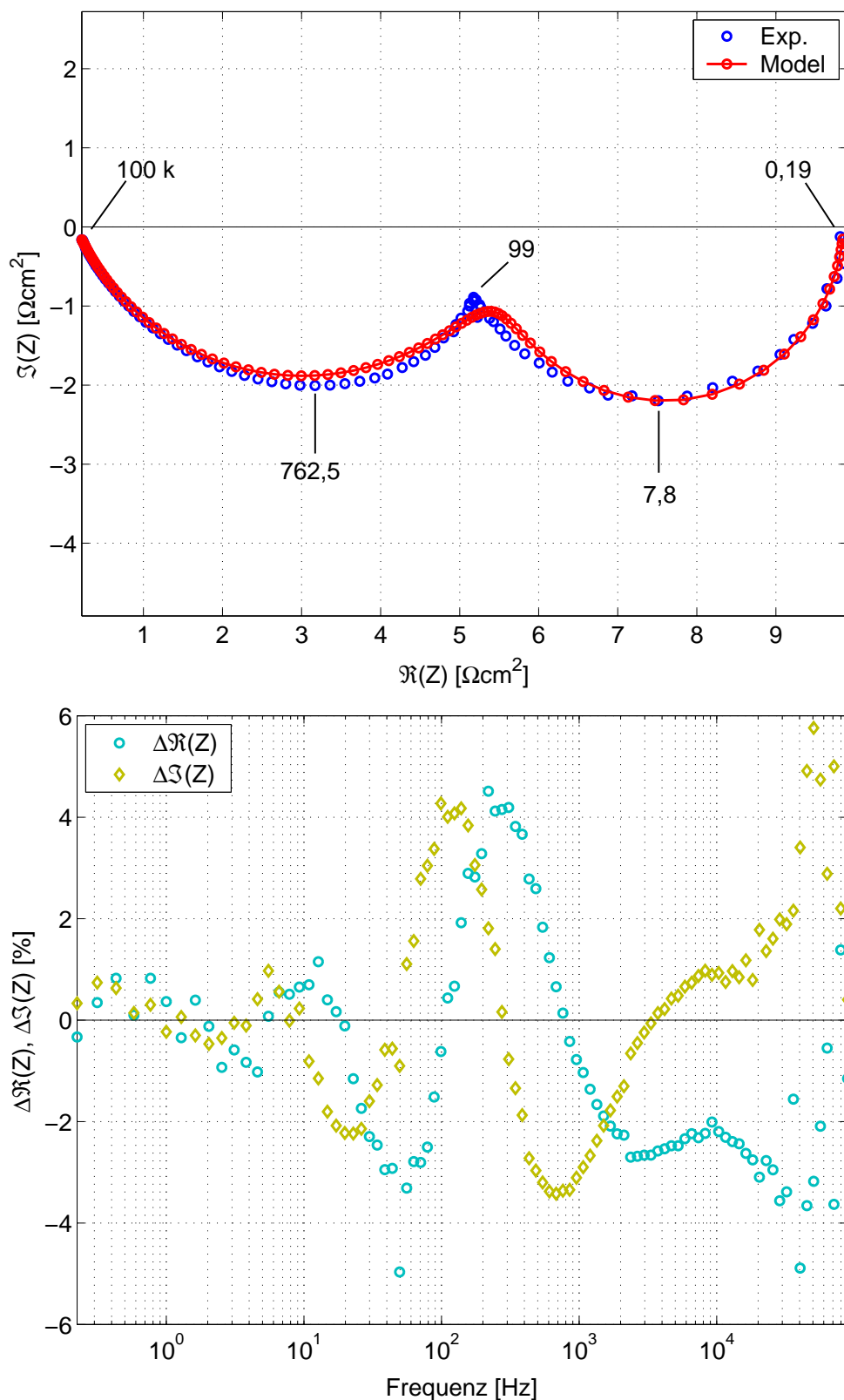


Abb. 6.17: Oben: Vergleich zwischen gemessenem und mit Hilfe des kinetischen Modells simuliertem Impedanzspektrum der Wasserstoffoxidation bei einer Stromdichte von $j = 17,7 [\text{mA}/\text{cm}^2]$ sowie charakteristische Frequenzen. Unten: Fehler-Diagramm. Es ist die Differenz zwischen Experiment und Modell jeweils für den Real- und den Imaginärteil bei den gemessenen Frequenzpunkten gegeben.

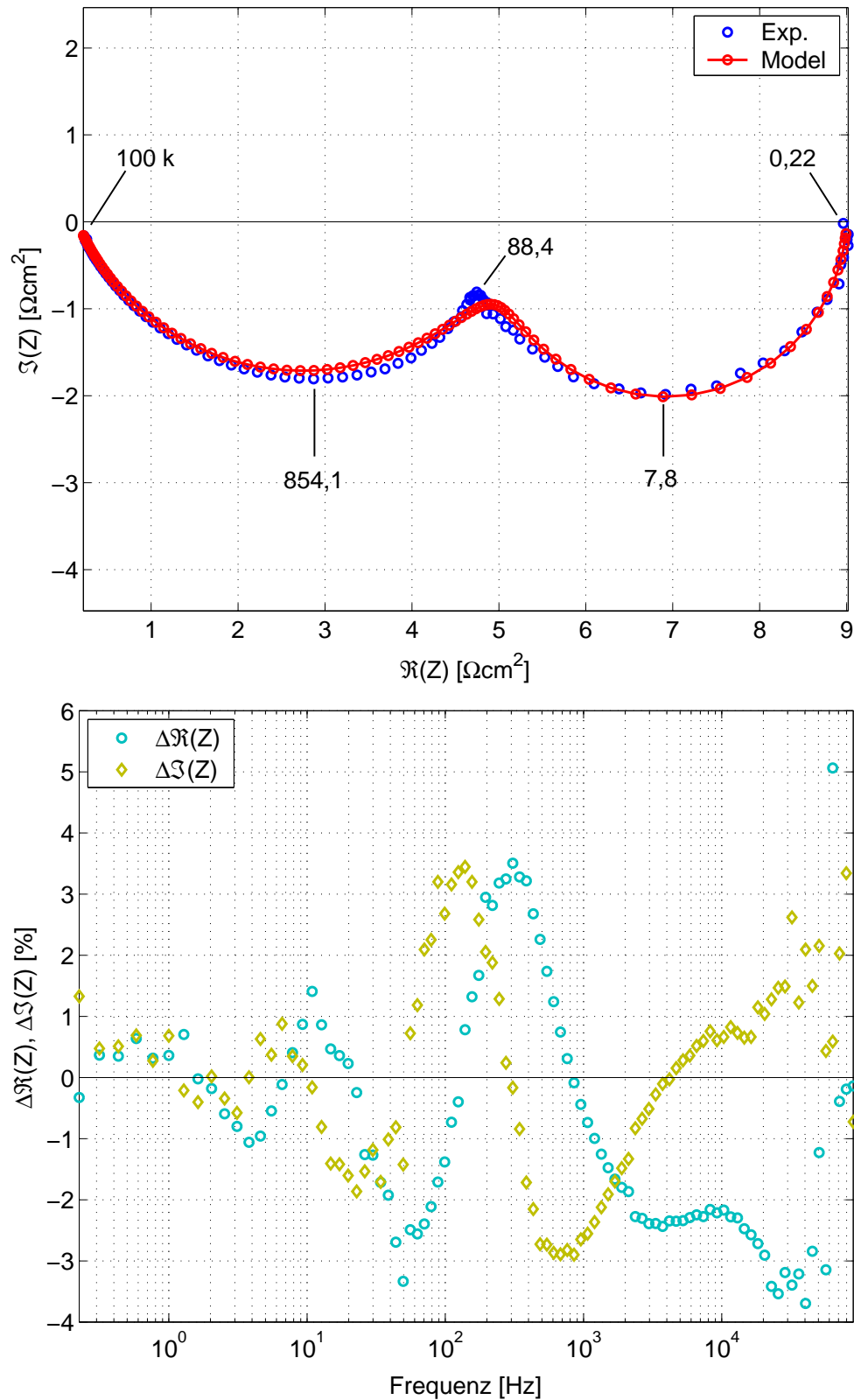


Abb. 6.18: Oben: Vergleich zwischen gemessenem und mit Hilfe des kinetischen Modells simuliertem Impedanzspektrum der Wasserstoffoxidation bei einer Stromdichte von $j = 21,1 [\text{mA}/\text{cm}^2]$ sowie charakteristische Frequenzen. Unten: Fehler-Diagramm. Es ist die Differenz zwischen Experiment und Modell jeweils für den Real- und den Imaginärteil bei den gemessenen Frequenzpunkten gegeben.

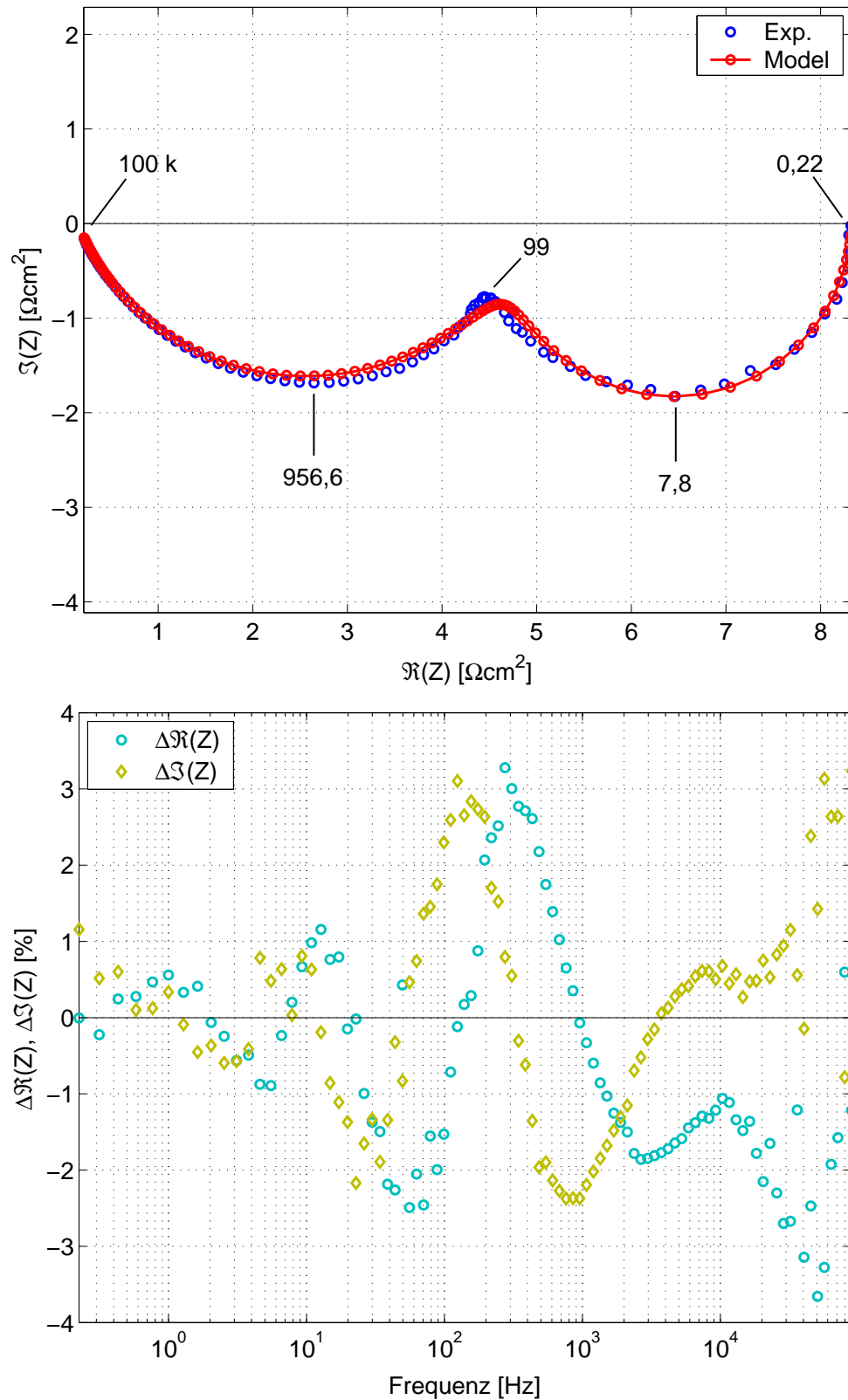


Abb. 6.19: Oben: Vergleich zwischen gemessenem und mit Hilfe des kinetischen Modells simuliertem Impedanzspektrum der Wasserstoffoxidation bei einer Stromdichte von $j = 24,7 [\text{mA}/\text{cm}^2]$ sowie charakteristische Frequenzen. Unten: Fehler-Diagramm. Es ist die Differenz zwischen Experiment und Modell jeweils für den Real- und den Imaginärteil bei den gemessenen Frequenzpunkten gegeben.

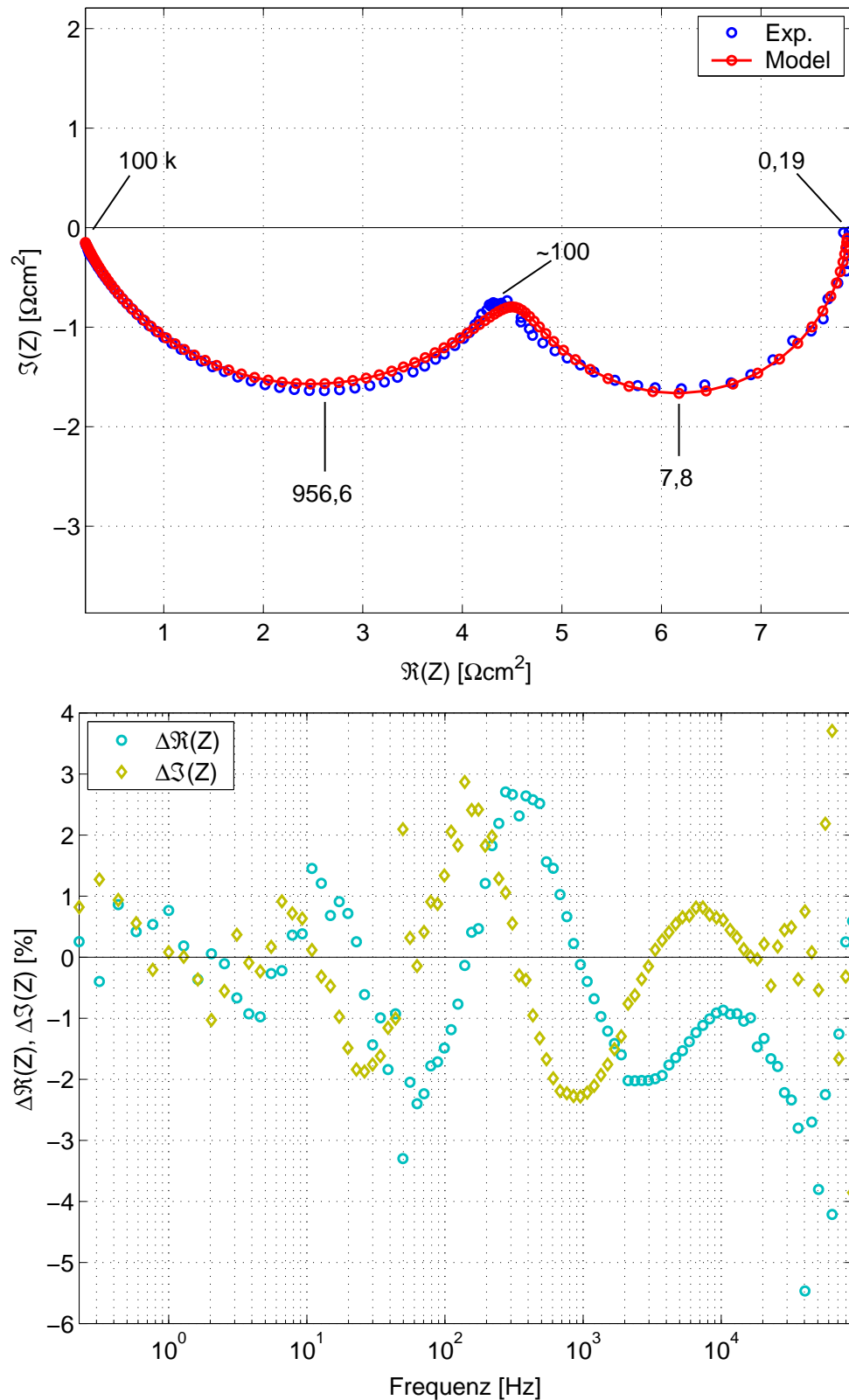


Abb. 6.20: Oben: Vergleich zwischen gemessenem und mit Hilfe des kinetischen Modells simuliertem Impedanzspektrum der Wasserstoffoxidation bei einer Stromdichte von $j = 28,3 [\text{mA}/\text{cm}^2]$ sowie charakteristische Frequenzen. Unten: Fehler-Diagramm. Es ist die Differenz zwischen Experiment und Modell jeweils für den Real- und den Imaginärteil bei den gemessenen Frequenzpunkten gegeben.

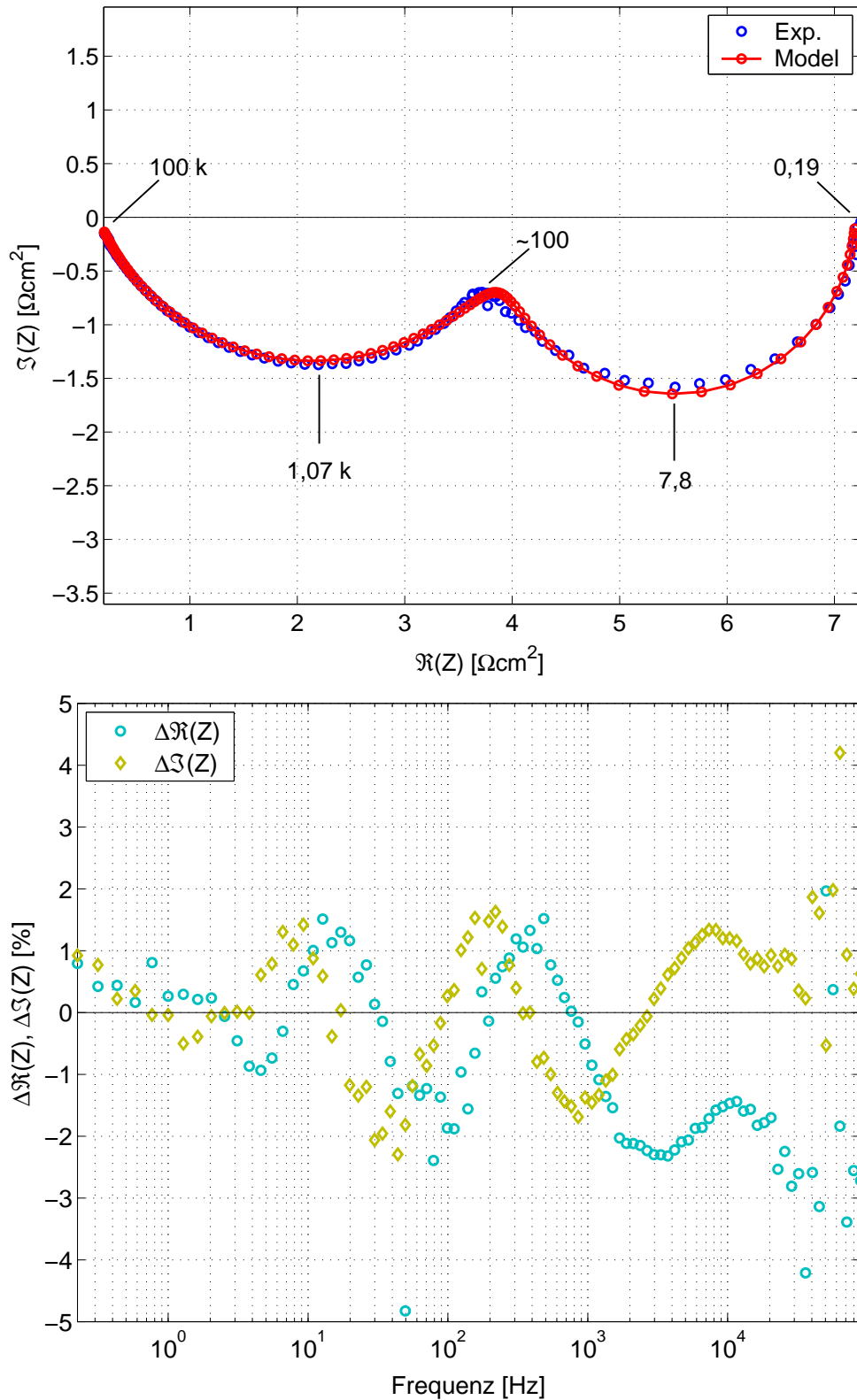


Abb. 6.21: Oben: Vergleich zwischen gemessenem und mit Hilfe des kinetischen Modells simuliertem Impedanzspektrum der Wasserstoffoxidation bei einer Stromdichte von $j = 31,8 [\text{mA}/\text{cm}^2]$ sowie charakteristische Frequenzen. Unten: Fehler-Diagramm. Es ist die Differenz zwischen Experiment und Modell jeweils für den Real- und den Imaginärteil bei den gemessenen Frequenzpunkten gegeben.

6.3.5 Modellierung der Sauerstoffreduktion

Für die Sauerstoffreduktion wird der in den Gleichungen 6.48 bis 6.51 vorgeschlagene Reaktionsmechanismus verwendet. Dieser Mechanismus ist nur gültig für die hier vorgestellten niedrigen Stromdichten. Bei höheren Stromdichten muss dieser Mechanismus erweitert bzw. modifiziert werden, da er nicht die beobachtete Bildung von Wasserstoffperoxid H_2O_2 berücksichtigt. Weitere Details zum Reaktionsmechanismus finden sich in Abschnitt 6.5.3. Da kein gesicherter Reaktionsmechanismus für die Sauerstoffreduktion an Brennstoffzellelektroden existiert, ist der in dieser Arbeit vorgeschlagene Mechanismus bestenfalls eine Erweiterung der bisher bestehenden und betrachteten Reaktionsmechanismen. Die jedoch sehr gute Übereinstimmung der aus dem Mechanismus abgeleiteten Impedanz mit den experimentellen Daten und den korrekten Aussagen bezüglich des Ladungsdurchtrittswiderstandes R_{ct} sowie der Potential-Strom-Beziehung, deuten möglicherweise auf einen die Prozesse richtig beschreibenden Mechanismus hin.

Wie im vorherigen Abschnitt der Wasserstoffoxidation werden wir uns in diesem Abschnitt auf den Vergleich zwischen experimentellen und simulierten Daten sowie auf die Diskussion der gewonnenen Werte für die Parameter beschränken.

Auch in diesem Fall beobachten wir keinerlei Hinweise auf eine Massentransportlimitierung im Impedanzspektrum, weshalb wir den Term der Nernst-Impedanz Z_N in Gleichung 6.73 vernachlässigen. *A priori* ist dies nicht zulässig, da sich verschiedene Prozesse überlappen können. Deshalb daher können einzelne Prozesse nicht direkt erkannt werden. Weiterhin verwenden wir für den Ausdruck der Impedanz der Doppelschicht Z_{CPE} nicht mehr die Form nach Brug *et al.*, sondern diejenige, wie sie in Gleichung 3.49 gegeben ist. Grund sind die beobachteten, extrem kleinen Werte für α im Exponent. Da $\alpha \ll 1$ gilt, können wir aus Gleichung 3.49 direkt die Doppelschichtkapazität C_{dl} ablesen.

Der kapazitive Halbkreis im Impedanzspektrum der Sauerstoffreduktion wird zusätzlich mit einem Randles-Äquivalentschaltbild simuliert. Dieser besteht aus einer Parallelschaltung der Doppelschichtkapazität C_{dl} mit dem Ladungsdurchtrittswiderstand R_{ct} sowie in Serie dazu dem Membranwiderstand R_Ω . Die hieraus erhaltenen Werte können wiederum mit den Werten des kinetischen Modells verglichen werden. Die Werte des Randles-Äquivalentschaltbildes sind in der Tabelle 6.6 zusammengefasst und mit dem Index *EC* versehen. Es ergibt sich eine sehr gute Übereinstimmung der Werte des Ladungsdurchtrittswiderstandes R_{ct} , der Doppelschichtkapazität C_{dl} sowie des Membranwiderstandes R_Ω beider Modelle. Dies ist wiederum ein Hinweis darauf, dass der kapazitive Halbkreis des Impedanzspektrums dem Ladungsdurchtritt zuzuordnen ist. Graphisch ist der Verlauf dieser Größen gegenüber der Stromdichte in Abbildung 6.22 gezeigt.

Die Doppelschichtkapazität C_{dl} sowie der Membranwiderstand R_Ω zeigen einen nahezu konstanten Verlauf gegenüber der Stromdichte j . Die Doppelschichtkapazität nimmt tendenziell mit der Stromdichte zu, was eventuell auf eine Erhöhung der Oberfläche durch Produktwasser zurückzuführen ist. Dies könnte ebenfalls der Grund für die hohen Werte, verglichen mit den Werten der Doppelschichtkapazität der Anode, sein.

Wie erwartet fällt der Ladungsdurchtrittswiderstand R_{ct} mit steigender Stromdichte bzw. sinkender Zellspannung. Interessant ist lediglich, dass wir einen exponentiellen Abfall beobachten, im Gegensatz zu dem linearen Abfall bei der Wasserstoffoxidation. Da

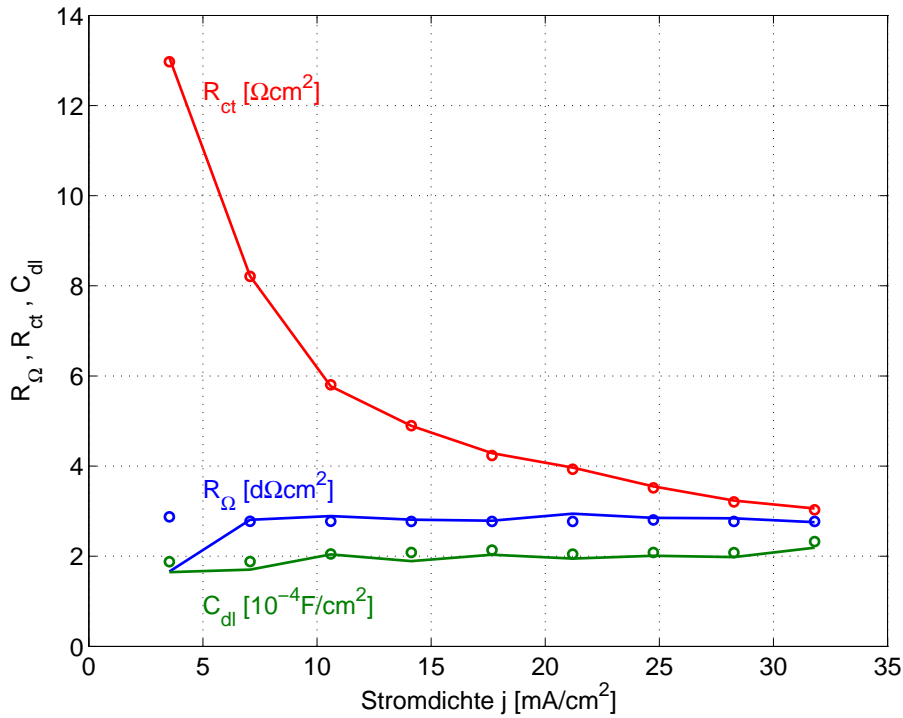


Abb. 6.22: Verlauf des Membranwiderstandes R_{Ω} , des Ladungsdurchtrittswiderstandes R_{ct} sowie der Doppelschichtkapazität C_{dl} der Kathode. Die Punkte repräsentieren Werte des kinetischen Modells, die durchgezogenen Linien die des Randles-Äquivalentschaltbildes. Die Übereinstimmung ist ein weiterer Hinweis, dass der Halbkreis bei hohen Frequenzen des Impedanzspektrums dem Ladungsdurchtritt zuzuordnen ist.

die Austauschstromdichte der Sauerstoffreduktion um Größenordnungen kleiner ist als die der Wasserstoffoxidation, überschreiten wir bei der Sauerstoffreduktion schon bei sehr geringen Überspannungen den Bereich, in dem wir die Butler-Volmer-Gleichung linearisieren können, wie wir es bei der Wasserstoffoxidation getan haben.

Bei der Sauerstoffreduktion vernachlässigen wir den anodischen Teil der Butler-Volmer-Gleichung und berücksichtigen ausschliesslich den kathodischen Teil:

$$j \cong -j_{c,0} \cdot e^{-(1-\alpha)\frac{nF}{RT}E} \quad (6.4)$$

Mit Hilfe von Gleichung 6.4 können wir nun im Wesentlichen zwei Charakteristiken näher betrachten. Das ist zum einen der Verlauf des Ladungsdurchtrittswiderstandes R_{ct} sowie die Strom-Spannungs-Beziehung. Der Ladungsdurchtrittswiderstand ist definiert durch

$$\frac{1}{R_{ct}} = \frac{dj}{dE} = j_{c,0}(1-\alpha)\frac{nF}{RT}e^{-(1-\alpha)\frac{nF}{RT}E} \quad (6.5)$$

R_{ct} ist folglich exponentiell von der Spannung E abhängig. Durch fitten der aus dem kinetischen Modell entnommenen Werte für R_{ct} und E durch die Gleichung 6.5 erhalten wir die Werte $j_{c,0} = 43,689$ [mA/cm²] sowie für $(1-\alpha)nF/RT = 30,476$ [1/V]. Der Vergleich zwischen dem Fit, durchgeführt mit Gleichung 6.5, und den aus dem kinetischen Modell ermittelten Daten, ist in Abbildung 6.23 gezeigt. Mit den Annahmen von $\alpha = 0,5$, $n = 2$ erhalten wir $(1-\alpha)nF/RT = 33,364$ [1/V]. Die Differenz beträgt folglich nur 2,888 [1/V]

bzw. 8,66 %, was trotz der zum Teil grossen Differenzen eine sehr gute Übereinstimmung darstellt.

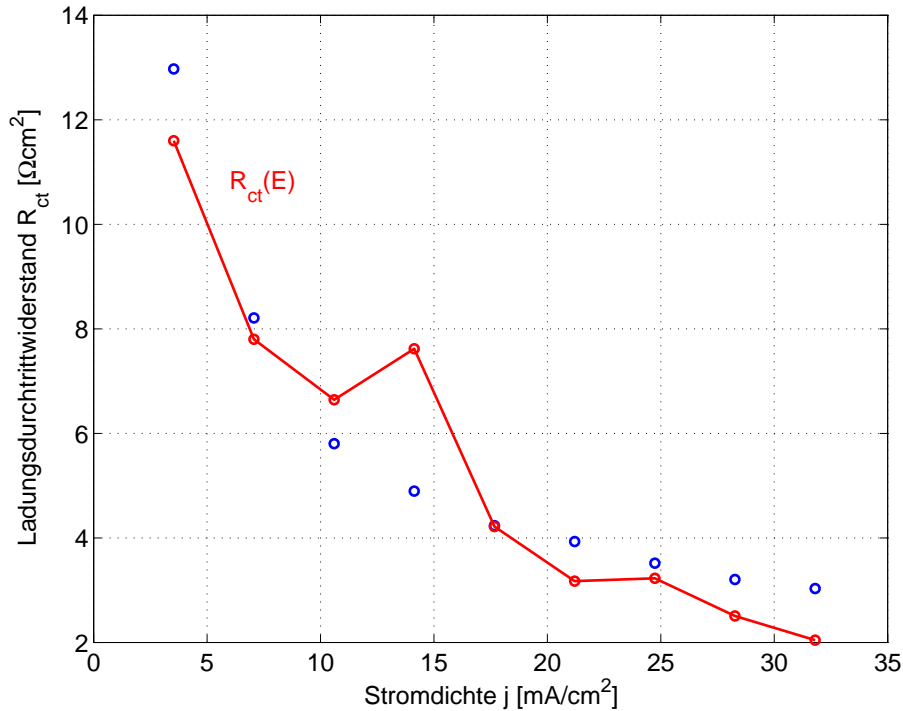


Abb. 6.23: Verlauf des Ladungsdurchtrittswiderstandes R_{ct} in Abhängigkeit vom Potential E , aufgetragen über die Stromdichte j . Der Verlauf kann mit Hilfe der Butler-Volmer-Gleichung erklärt werden. Die *blauen* Punkte repräsentieren die R_{ct} -Werte, wie sie dem kinetischen Modell entnommen wurden. Die *roten* Punkte zeigen den Verlauf, wie er aus der Butler-Volmer-Gleichung (Gl. 6.5) erwartet wird.

Für die Strom-Spannungs-Beziehung ist Gleichung 6.4 ebenfalls der Startpunkt. Durch Umstellen erhalten wir

$$E = -\frac{RT}{(1-\alpha)nF} (\ln(j) - \ln(j_0)) \quad (6.6)$$

Durch Fitten der aus dem kinetischen Modell entnommenen Werte für E mit Gleichung 6.6 erhalten wir $RT/(1-\alpha)nF = 25,398$ [mV] sowie $j_0 = 2,0565$ [mA/cm²]. Abbildung 6.24 zeigt den Fit sowie die aus dem kinetischen Modell gewonnenen Werte für E und verdeutlicht die hohe Übereinstimmung. Mit denselben Annahmen für α und n wie oben, erhalten wir theoretisch $RT/(1-\alpha)nF = 29,972$ [mV]. Die Differenz beträgt hier 4,574 [mV] bzw. 15 %.

Das kinetische Modell lässt tendenziell dieselben Schlüsse zu, wie sie andererseits mit sehr vereinfachenden Annahmen der generellen Butler-Volmer-Gleichung ebenfalls gewonnen werden können. Wir sehen weiterhin, dass sich die Sauerstoffreduktion bereits im sogenannten *Tafel-Bereich* befindet. Bei der Sauerstoffreduktion eines Sauerstoffmoleküls werden vier Elektronen übertragen. In unserem Reaktionsmechanismus der Sauerstoffreduktion werden jedoch ebenfalls nur zwei Elektronen berücksichtigt, da wir nach der Adsorption des O_2 im weiteren Verlauf nur ein O -Atom verfolgen.

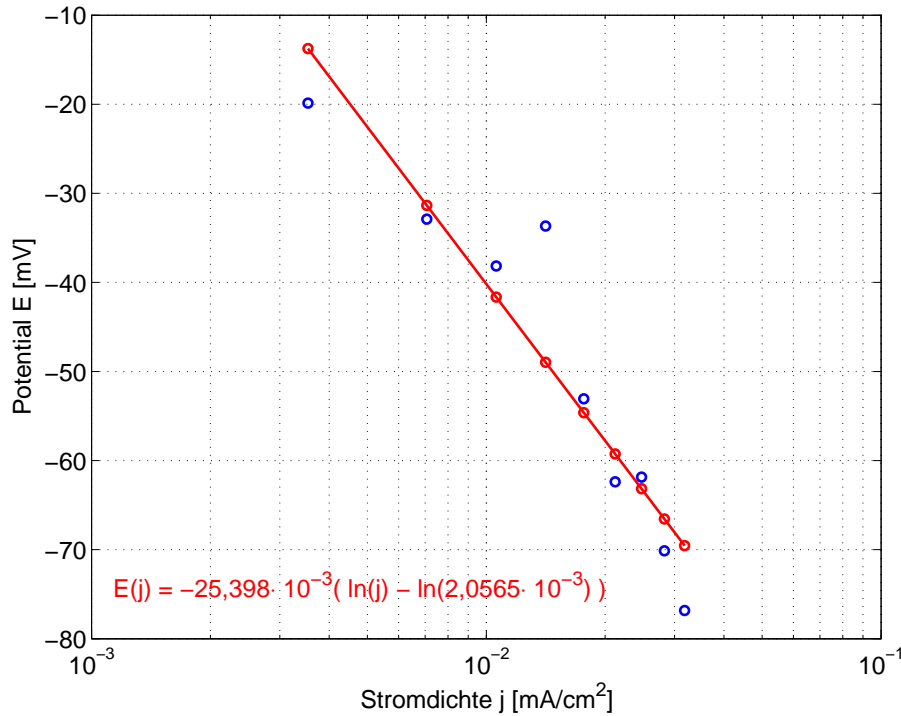


Abb. 6.24: Verlauf des Potentials E in Abhängigkeit von der Stromdichte. Der lineare Zusammenhang kann mit Hilfe der Butler-Volmer-Gleichung erklärt werden. Die *blauen* Punkte repräsentieren die Potentialwerte wie sie dem kinetischen Modell entnommen wurden. In *rot* ist die durch lineare Regression erhaltene Gerade gegeben (mit Formel).

Der kapazitive Halbkreis wird meist sehr gut durch das kinetische Modell wieder gegeben und kann eindeutig den Ladungsdurchtrittsschritten (Gl. 6.49 und 6.51) zugeordnet werden. Hingegen zeigen sich zum Teil grosse Abweichungen bei tiefen Frequenzen. Es ist durchaus möglich, durch Anpassen der Ratenkonstanten k_i auch bei niedrigen Frequenzen eine gute Übereinstimmung zu erhalten. Jedoch muss man die Ratenkonstanten über grössere Bereiche verändern. Dadurch lässt sich jedoch kein eindeutiger Trend in ihrem Verlauf mehr erkennen. Der induktive Halbkreis zu niedrigen Frequenzen wird fast ausschliesslich durch den chemischen Schritt (Gl. 6.50) bestimmt. Da in diesem Reaktionsschritt beide adsorbierten Spezies, O_{ad}^- und HO_{ad} , beteiligt sind, können sich verändernde Bedeckungsgrade, sogenannte Spill-Over Effekte, den Verlauf der Impedanz beeinflussen.

Die Adsorption bzw. Desorption des molekularen Sauerstoffs würde sich ebenfalls in einem kapazitiven Halbkreis im Impedanzspektrum äussern, wie wir es bei der Wasserstoffoxidation gesehen haben. Die für die Adsorption verantwortliche Ratenkonstante k_1 ist hingegen wesentlich grösser als die Ratenkonstanten der folgenden Reaktionsschritte k_3 , k_5 . Daraus folgt, dass die erheblich schnellere Adsorption gegenüber den langsameren Folgereaktionen vernachlässigt werden kann. Die limitierenden Reaktionsschritte der Sauerstoffreduktion sind zum einen der chemische Schritt (Gl. 6.50), als auch der letzte Reaktionsschritt, die Bildung von Wasser (Gl. 6.51).

Wir wollen an dieser Stelle ausdrücklich betonen, dass die Ergebnisse der Impedanz der Sauerstoffreduktion nur befriedigend durch ein Modell wieder gegeben werden, wenn sich

im Reaktionsmechanismus ein chemischer Schritt befindet. Da dieser Schritt potentialunabhängig ist, muss seine charakteristische Frequenz im Impedanzspektrum konstant sein. Die charakteristische Frequenz des induktiven Halbkreises verändert sich nicht mit der Stromdichte bzw. dem Potential weshalb wir diesen Halbkreis mit Gleichung 6.50, dem chemischen Schritt in unserem Reaktionsmechanismus, verknüpfen.

Auf den folgenden Seiten, in den Abbildungen 6.25 bis 6.33, werden die gemessenen wie auch simulierten Impedanzspektren der Sauerstoffreduktion, als auch das zugehörige Fehler-Diagramm gezeigt, siehe Näheres zum Fehler-Diagramm in Abschnitt 6.5.4.

Tab. 6.6: Ratenkonstanten k_i sowie weitere Parameter, welche mit dem kinetischen Modell für die Sauerstoffreduktion an nicht-impregnierter Elektroden gewonnen wurden. Alle Werte sind bezogen auf die geometrische Fläche von $A = 28,3 \text{ cm}^2$. Werte, welche mit dem Randles-Äquivalentschaltbild gewonnen wurden, sind mit dem Index EC gekennzeichnet.

Parameter	Stromdichte j [mA/cm^2]									
	3,5	7,0	10,6	14,1	17,7	21,1	24,7	28,3	31,8	
k_1 [$\text{mol}/\text{cm}^2\text{s bar}$]	$1,68 \cdot 10^{-4}$	$1,84 \cdot 10^{-4}$	$1,85 \cdot 10^{-4}$	$1,05 \cdot 10^{-4}$	$1,31 \cdot 10^{-4}$	$1,64 \cdot 10^{-4}$	$1,86 \cdot 10^{-4}$	$1,99 \cdot 10^{-4}$	$1,77 \cdot 10^{-4}$	
k_2 [$\text{mol}/\text{cm}^2\text{s}$]	$1,59 \cdot 10^{-13}$	$2,02 \cdot 10^{-13}$	$1,32 \cdot 10^{-13}$	$1,27 \cdot 10^{-13}$	$1,29 \cdot 10^{-13}$	$1,33 \cdot 10^{-13}$	$1,24 \cdot 10^{-13}$	$1,38 \cdot 10^{-13}$	$1,22 \cdot 10^{-13}$	
k_3 [$\text{mol}/\text{cm}^2\text{s}$]	$1,27 \cdot 10^{-7}$	$2,97 \cdot 10^{-7}$	$3,99 \cdot 10^{-7}$	$3,69 \cdot 10^{-7}$	$3,02 \cdot 10^{-7}$	$2,94 \cdot 10^{-7}$	$4,85 \cdot 10^{-7}$	$4,24 \cdot 10^{-7}$	$3,46 \cdot 10^{-7}$	
k_4 [$\text{mol}/\text{cm}^2\text{s}$]	$5,72 \cdot 10^{-13}$	$5,26 \cdot 10^{-13}$	$5,22 \cdot 10^{-13}$	$5,22 \cdot 10^{-13}$	$5,31 \cdot 10^{-13}$	$5,32 \cdot 10^{-13}$	$5,22 \cdot 10^{-13}$	$5,4 \cdot 10^{-13}$	$5,22 \cdot 10^{-13}$	
k_5	$8,38 \cdot 10^{-14}$	$6,84 \cdot 10^{-14}$	$9,13 \cdot 10^{-14}$	$8,92 \cdot 10^{-14}$	$7,9 \cdot 10^{-14}$	$9,22 \cdot 10^{-14}$	$11,36 \cdot 10^{-14}$	$7,78 \cdot 10^{-14}$	$9,26 \cdot 10^{-14}$	
k_6	$1,61 \cdot 10^{-7}$	$1,44 \cdot 10^{-7}$	$1,68 \cdot 10^{-7}$	$2,81 \cdot 10^{-7}$	$3,8 \cdot 10^{-7}$	$3,7 \cdot 10^{-7}$	$2,14 \cdot 10^{-7}$	$3,008 \cdot 10^{-7}$	$3,71 \cdot 10^{-7}$	
θ_0	0,148	0,118	0,121	0,164	0,172	0,164	0,119	0,13	0,149	
θ_{HO}	0,663	0,694	0,693	0,704	0,695	0,67	0,694	0,699	0,663	
C_{dl} [$\mu\text{F}/\text{cm}^2$]	187,78	188,24	204,93	208,25	213,72	204,55	208,39	208,16	232,40	
γ_{CPE}	$3,356 \cdot 10^{-8}$	$9,608 \cdot 10^{-7}$	$5,991 \cdot 10^{-9}$	$2,95 \cdot 10^{-9}$	$3,154 \cdot 10^{-12}$	$2,047 \cdot 10^{-6}$	$1,083 \cdot 10^{-6}$	$4,905 \cdot 10^{-9}$	$1,027 \cdot 10^{-12}$	
R_{el} [$\text{m}\Omega\text{cm}^2$]	287,50	277,45	277,36	277,34	277,34	277,34	280,60	277,34	277,34	
E [mV]	-19,876	-32,896	-38,16	-33,67	-53,065	-62,391	-61,851	-70,135	-76,826	
R_{ct} [Ωcm^2]	12,973	8,209	5,803	4,896	4,235	3,931	3,517	3,205	3,03	
$C_{dl,EC}$ [$\mu\text{F}/\text{cm}^2$]	164,74	170,28	203,96	189,12	203,44	194,82	200,95	197,95	219,06	
$\gamma_{CPE,EC}$	0,333	0,292	0,279	0,261	0,254	0,252	0,246	0,243	0,245	
$R_{ct,EC}$ [Ωcm^2]	13,062	8,215	5,771	4,894	4,288	3,968	3,549	3,235	3,06	
$R_{el,EC}$ [$\text{m}\Omega\text{cm}^2$]	165,94	280,85	289,17	281,28	278,68	294,24	285,15	284,02	275,54	
Raten-				rel. Abweichung [%]						
konstante	\bar{k}_i	$k_{i,min}$	$k_{i,max}$	nach unten	nach oben					
k_1	$1,664 \cdot 10^{-4}$	$1,049 \cdot 10^{-4}$	$1,987 \cdot 10^{-4}$	36,98	19,44					
k_2	$1,425 \cdot 10^{-13}$	$1,223 \cdot 10^{-13}$	$2,019 \cdot 10^{-13}$	14,14	41,7					
k_3	$3,38 \cdot 10^{-7}$	$1,27 \cdot 10^{-7}$	$4,849 \cdot 10^{-7}$	62,43	43,48					
k_4	$5,323 \cdot 10^{-13}$	$5,222 \cdot 10^{-13}$	$5,722 \cdot 10^{-13}$	1,888	7,51					
k_5	$8,758 \cdot 10^{-14}$	$6,837 \cdot 10^{-14}$	$1,136 \cdot 10^{-13}$	21,94	29,73					
k_6	$2,655 \cdot 10^{-7}$	$1,439 \cdot 10^{-7}$	$3,8 \cdot 10^{-7}$	45,8	43,14					

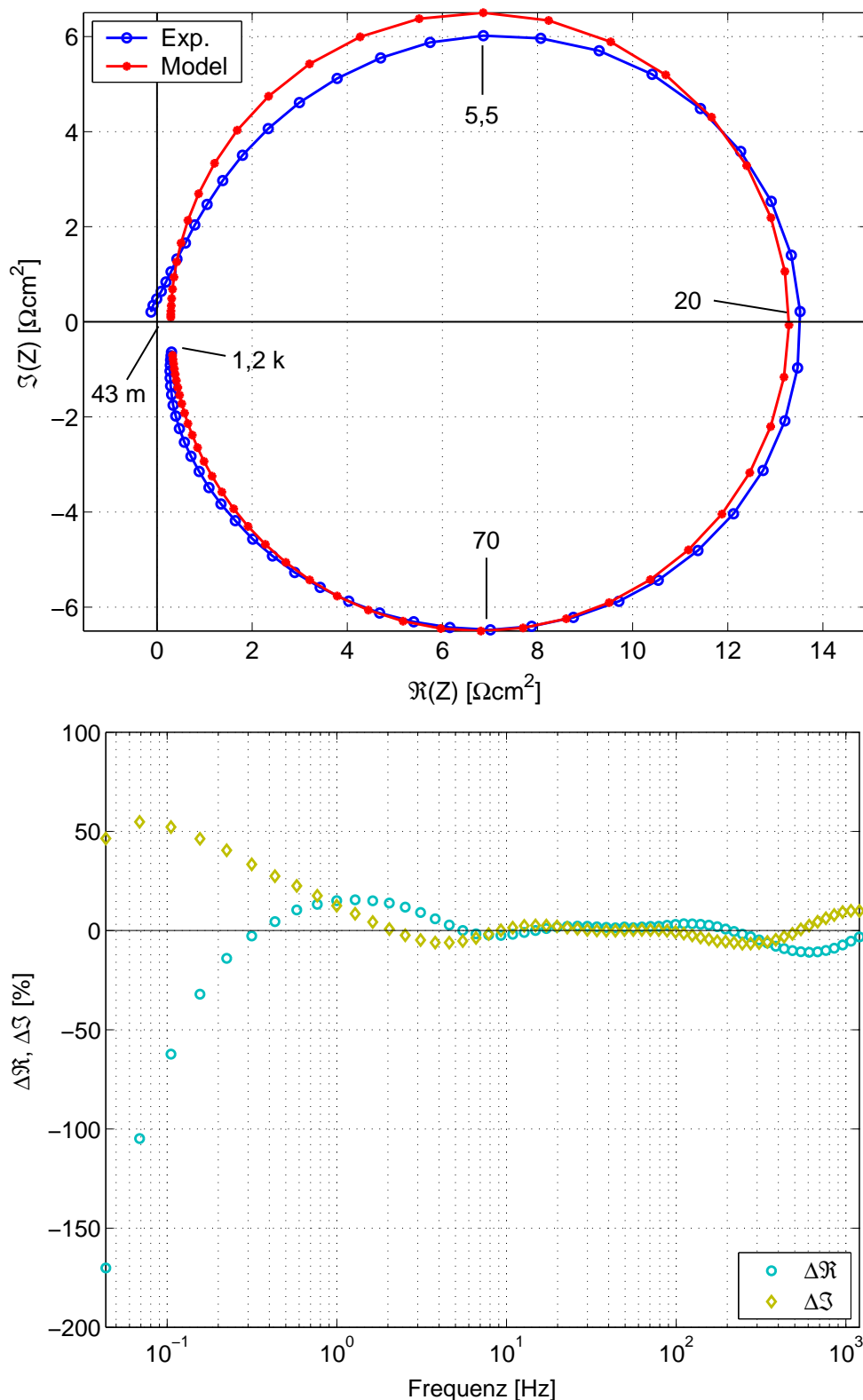


Abb. 6.25: Oben: Vergleich zwischen gemessenem und mit Hilfe des kinetischen Modells simuliertem Impedanzspektrum der Sauerstoffreduktion bei einer Stromdichte von $j = 3,5 [\text{mA}/\text{cm}^2]$ sowie charakteristische Frequenzen. Unten: Fehler-Diagramm. Es ist die Differenz zwischen Experiment und Modell jeweils für den Real- und den Imaginärteil bei den gemessenen Frequenzpunkten gegeben.

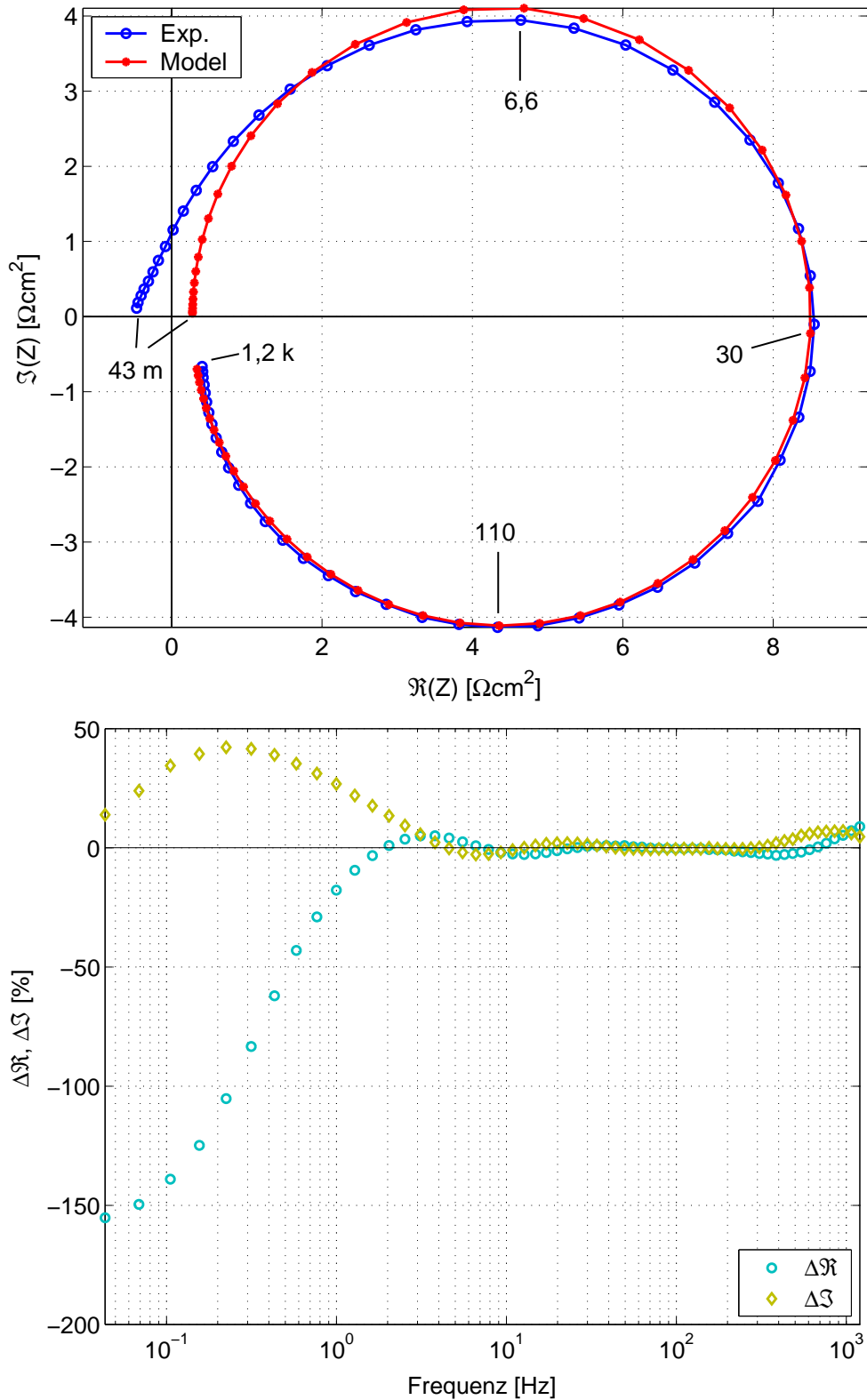


Abb. 6.26: Oben: Vergleich zwischen gemessenem und mit Hilfe des kinetischen Modells simuliertem Impedanzspektrum der Sauerstoffreduktion bei einer Stromdichte von $j = 7,0 \text{ [mA/cm}^2]$ sowie charakteristische Frequenzen. Unten: Fehler-Diagramm. Es ist die Differenz zwischen Experiment und Modell jeweils für den Real- und den Imaginärteil bei den gemessenen Frequenzpunkten gegeben.

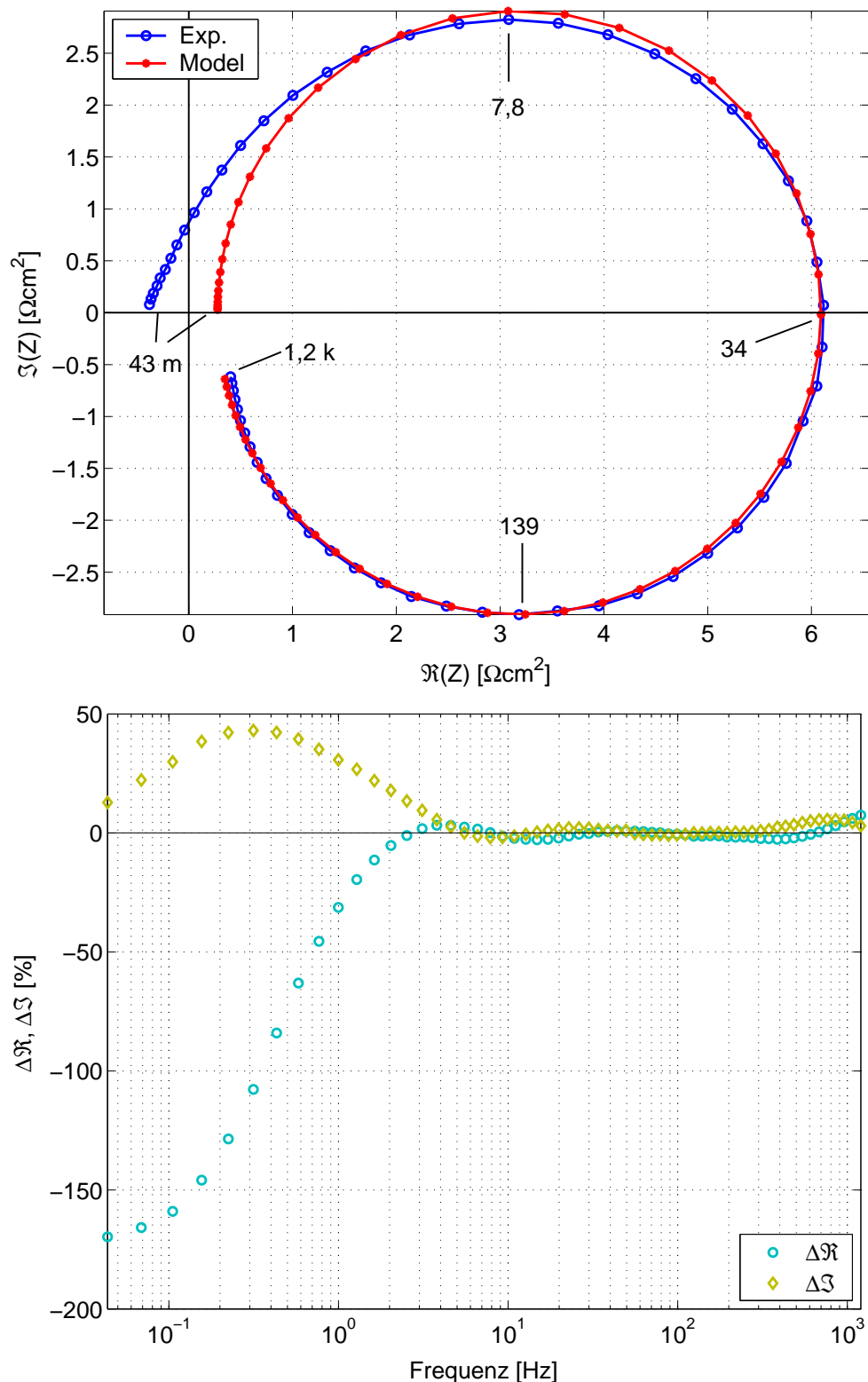


Abb. 6.27: Oben: Vergleich zwischen gemessenem und mit Hilfe des kinetischen Modells simuliertem Impedanzspektrum der Sauerstoffreduktion bei einer Stromdichte von $j = 10,6 \text{ [mA/cm}^2\text{]}$ sowie charakteristische Frequenzen. Unten: Fehler-Diagramm. Es ist die Differenz zwischen Experiment und Modell jeweils für den Real- und den Imaginärteil bei den gemessenen Frequenzpunkten gegeben.

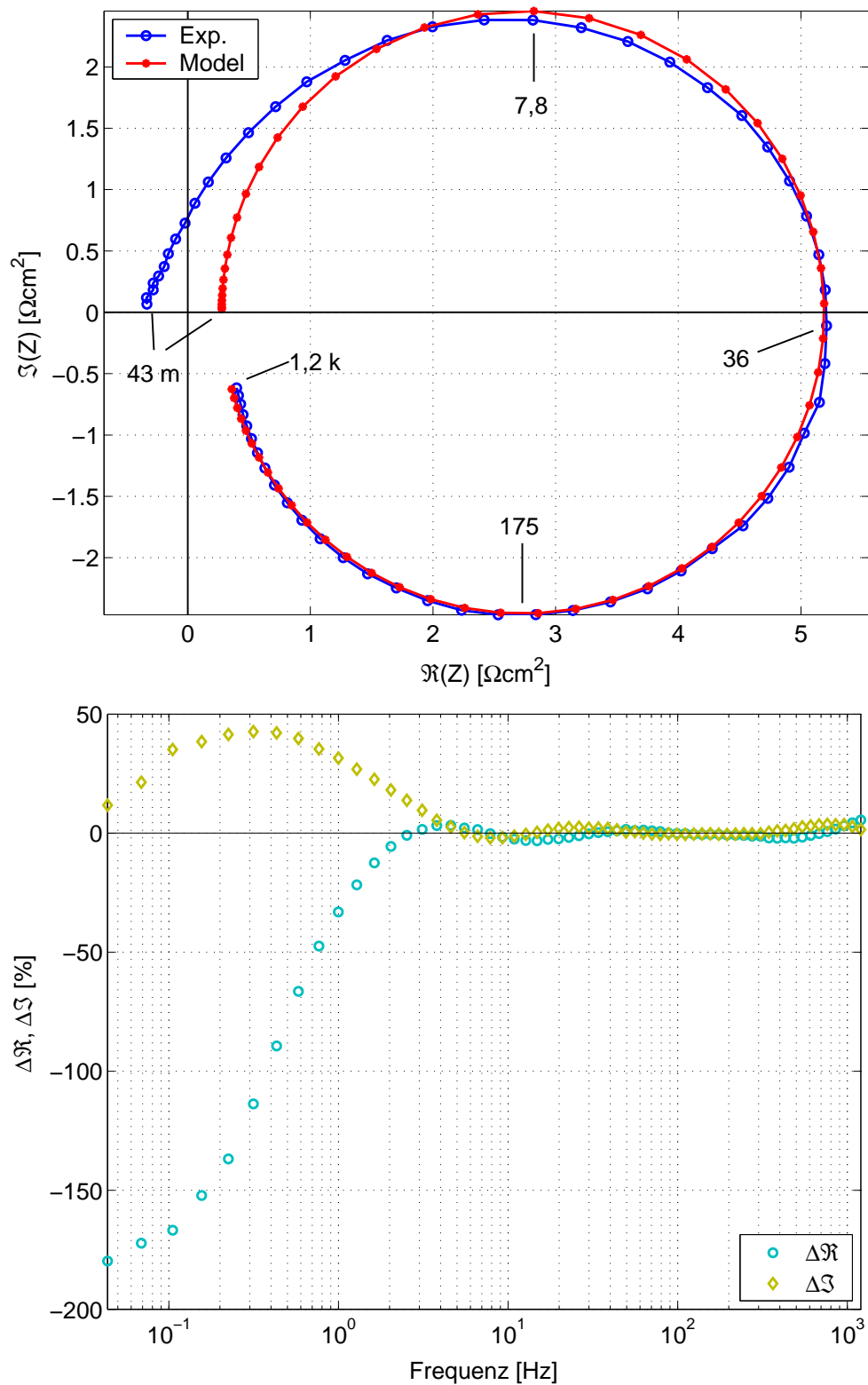


Abb. 6.28: Oben: Vergleich zwischen gemessenem und mit Hilfe des kinetischen Modells simuliertem Impedanzspektrum der Sauerstoffreduktion bei einer Stromdichte von $j = 14,1$ [mA/cm^2] sowie charakteristische Frequenzen. Unten: Fehler-Diagramm. Es ist die Differenz zwischen Experiment und Modell jeweils für den Real- und den Imaginärteil bei den gemessenen Frequenzpunkten gegeben.

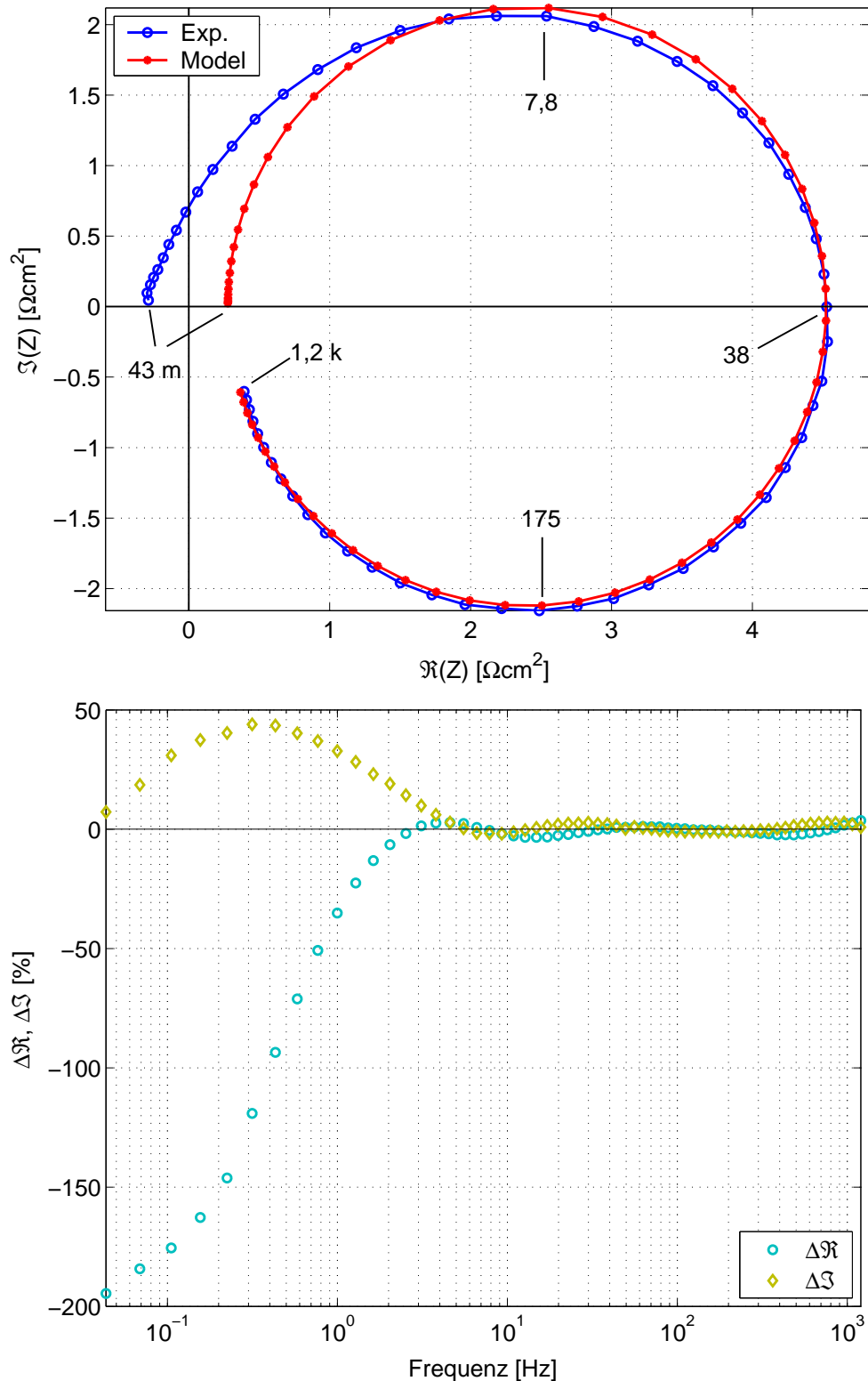


Abb. 6.29: Oben: Vergleich zwischen gemessenem und mit Hilfe des kinetischen Modells simuliertem Impedanzspektrum der Sauerstoffreduktion bei einer Stromdichte von $j = 17,7 [\text{mA}/\text{cm}^2]$ sowie charakteristische Frequenzen. Unten: Fehler-Diagramm. Es ist die Differenz zwischen Experiment und Modell jeweils für den Real- und den Imaginärteil bei den gemessenen Frequenzpunkten gegeben.

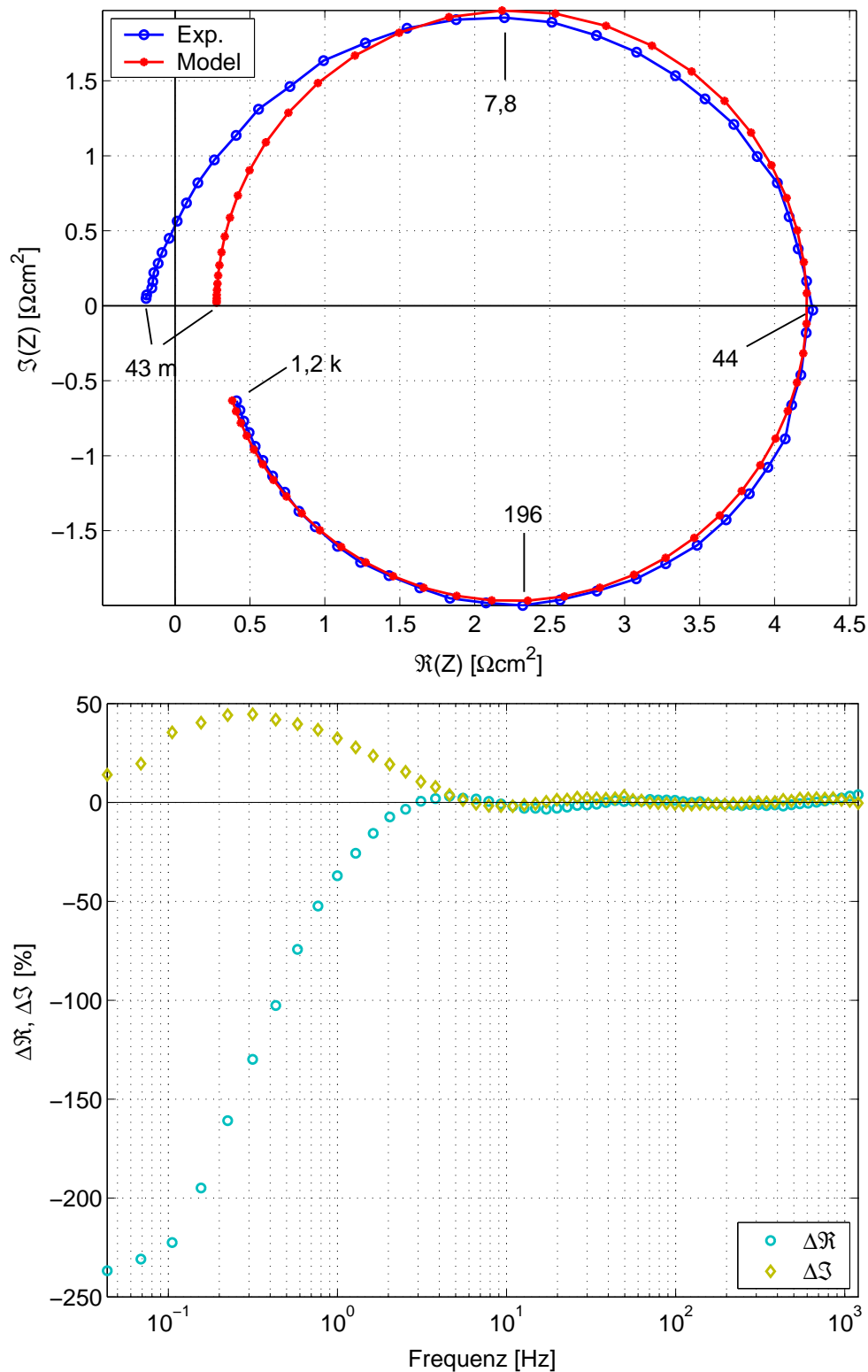


Abb. 6.30: Oben: Vergleich zwischen gemessenem und mit Hilfe des kinetischen Modells simuliertem Impedanzspektrum der Sauerstoffreduktion bei einer Stromdichte von $j = 21,1$ [mA/cm^2] sowie charakteristische Frequenzen. Unten: Fehler-Diagramm. Es ist die Differenz zwischen Experiment und Modell jeweils für den Real- und den Imaginärteil bei den gemessenen Frequenzpunkten gegeben.

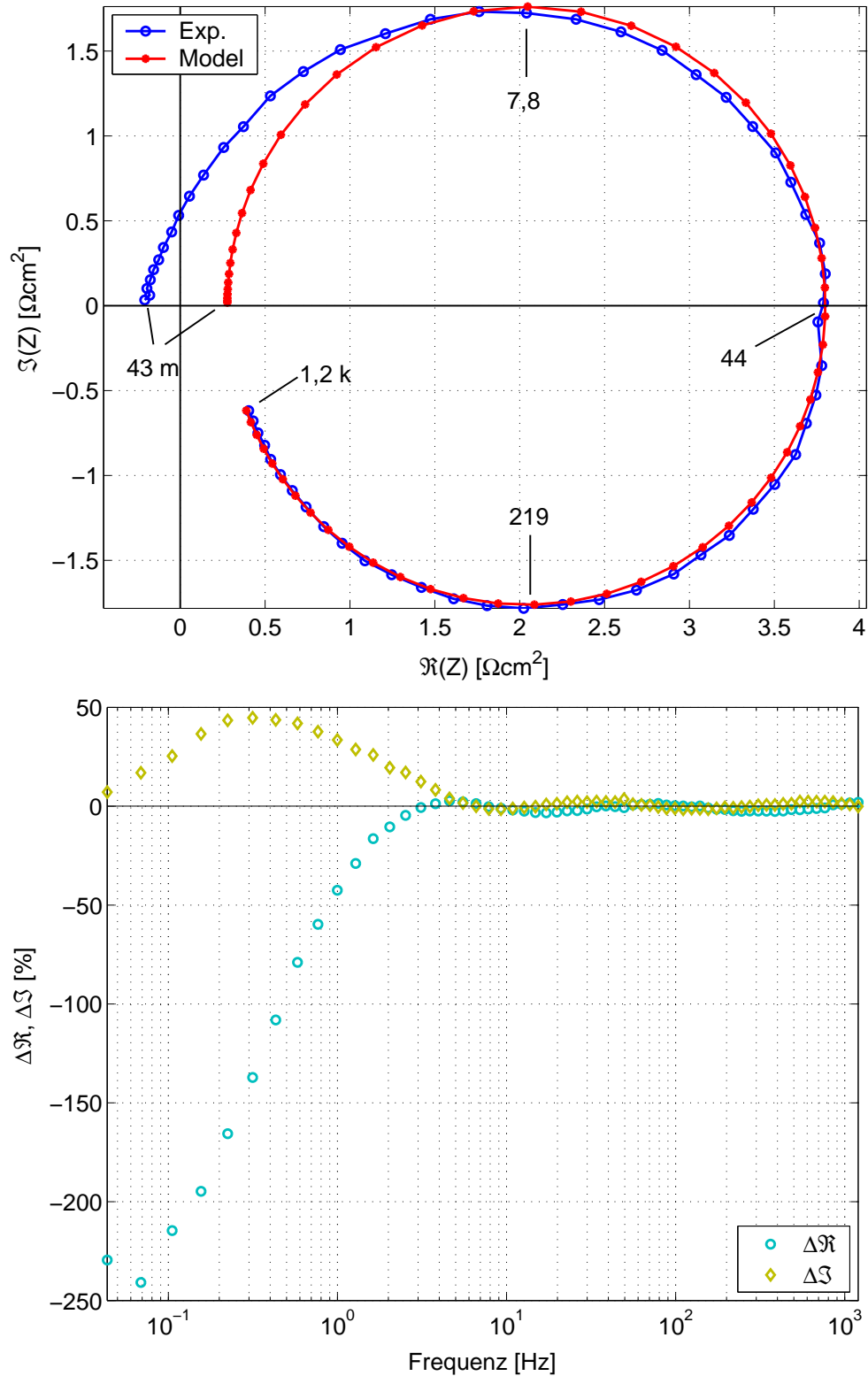


Abb. 6.31: Oben: Vergleich zwischen gemessenem und mit Hilfe des kinetischen Modells simuliertem Impedanzspektrum der Sauerstoffreduktion bei einer Stromdichte von $j = 24,7$ [mA/cm^2] sowie charakteristische Frequenzen. Unten: Fehler-Diagramm. Es ist die Differenz zwischen Experiment und Modell jeweils für den Real- und den Imaginärteil bei den gemessenen Frequenzpunkten gegeben.

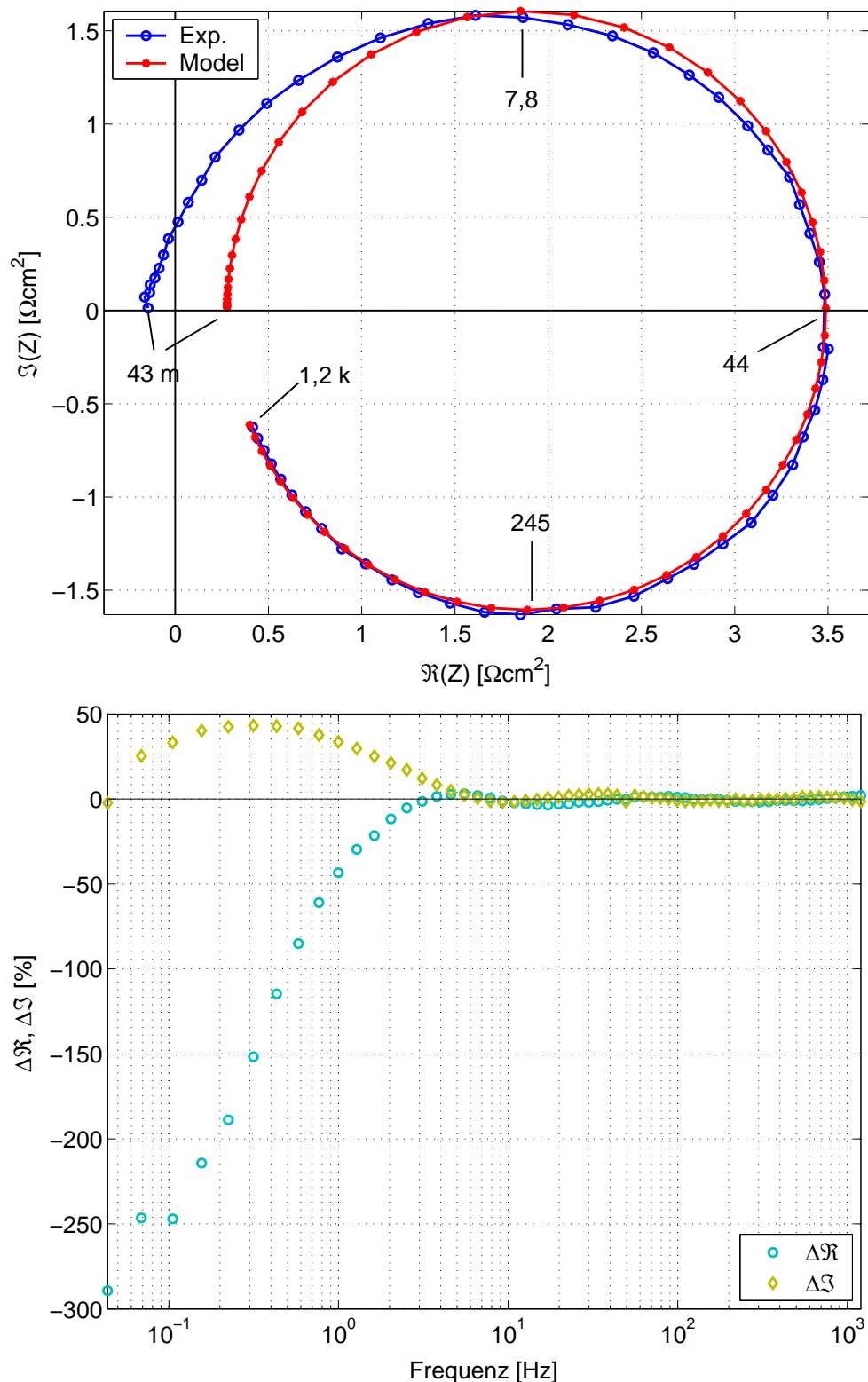


Abb. 6.32: Oben: Vergleich zwischen gemessenem und mit Hilfe des kinetischen Modells simuliertem Impedanzspektrum der Sauerstoffreduktion bei einer Stromdichte von $j = 28,3 \text{ [mA/cm}^2\text{]}$ sowie charakteristische Frequenzen. Unten: Fehler-Diagramm. Es ist die Differenz zwischen Experiment und Modell jeweils für den Real- und den Imaginärteil bei den gemessenen Frequenzpunkten gegeben.

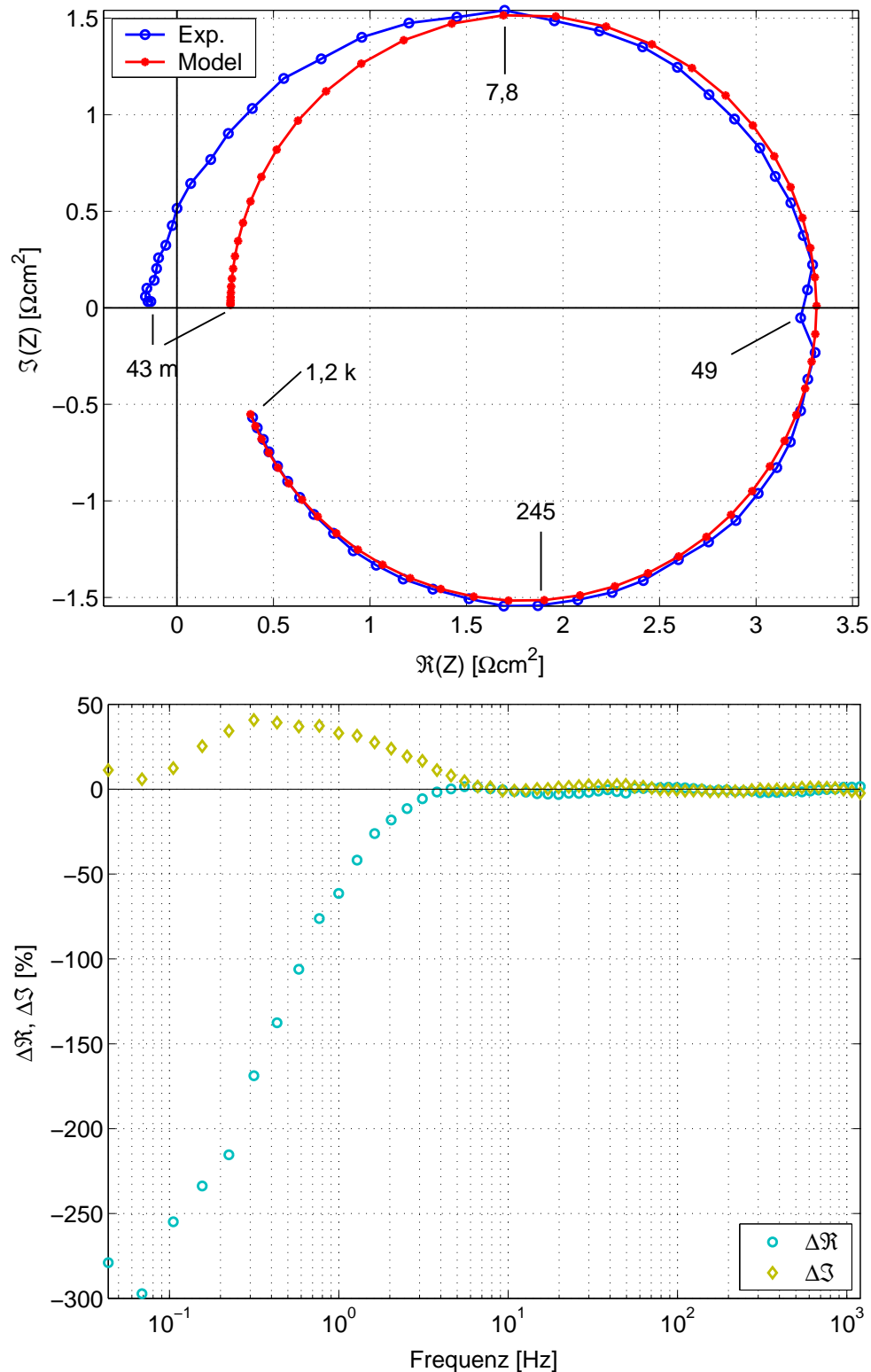


Abb. 6.33: Oben: Vergleich zwischen gemessenem und mit Hilfe des kinetischen Modells simuliertem Impedanzspektrum der Sauerstoffreduktion bei einer Stromdichte von $j = 31,8 \text{ [mA/cm}^2\text{]}$ sowie charakteristische Frequenzen. Unten: Fehler-Diagramm. Es ist die Differenz zwischen Experiment und Modell jeweils für den Real- und den Imaginärteil bei den gemessenen Frequenzpunkten gegeben.

6.4 Ionomer behandelte Elektroden

6.4.1 Versuchsbedingungen

Es wurden für die Anode wie für die Kathode Gasdiffusionselektroden der Firma E-Tek Inc. (Somerset, NJ, USA) des Typs ELAT/Std/DS/V2 mit einer Platinbeladung von $0,6 \text{ [mg/cm}^2\text{]}$ verwendet. Diese Elektroden wurden mit einer Ionomerlösung imprägniert. Dies bedeutet eine wesentlich höhere Ausnutzung des Platins und somit eine grössere aktive Fläche, schematisch gezeigt in Abbildung 6.1 rechts. Die Imprägnierung von Elektroden ist eine Standardprozedur, wie sie auch für technisch relevante Brennstoffzellen angewendet wird, aus bereits genannten Gründen. Wir untersuchen in diesem Abschnitt also Elektroden, wie sie auch in kommerziellen Brennstoffzellen Verwendung finden.

Die Zelle wurde mit reinen Gasen, also 100 % Wasserstoff wie Sauerstoff, bei einer Zelltemperatur von $70 \text{ [}^\circ\text{C]}$ betrieben. Der Wasserstoff wurde zu 100 % bei einer Temperatur von $75 \text{ [}^\circ\text{C]}$ befeuchtet, wohingegen der Sauerstoff trocken und bei Raumtemperatur von $21 \text{ [}^\circ\text{C]}$ der Zelle zugeführt wurde.

Die Frequenzbereiche der jeweiligen Impedanzmessungen, Integrale, wie die der Halbzellen, können den zugehörigen Tabellen entnommen werden. Die Amplitude betrug dabei $0,7 \text{ [mA/cm}^2\text{]}$. Die Stromdichte wurde schrittweise von $100 \text{ [mA/cm}^2\text{]}$ auf $500 \text{ [mA/cm}^2\text{]}$ erhöht. Bei jedem Schritt wurden Impedanzmessungen zwischen Anode und Kathode sowie zwischen Anode/Kathode und der Pseudo-Referenzelektrode durchgeführt. Diese Messungen wollen wir in den folgenden Abschnitten diskutieren.

Weiterhin wurden zwei Nafion 115 Membranen mit einer Gesamtdicke von ca. $280 \text{ [}\mu\text{m]}$ im gequollenen Zustand verwendet. Dies entspricht einer Zunahme der Membrandicke von 43 % zu den im vorigen Abschnitt behandelten Messungen. Dies hat wiederum Auswirkungen auf den Transport des Wassers in der Membran von der Kathode zur Anode, welcher diffusiv stattfindet, da der Ausgleich durch die neue Dicke zusätzlich behindert ist. Bei hohen Stromdichten kann das eventuelle Austrocknen der Anode durch den elektro-osmotischen Effekt nicht mehr durch eine hinreichende Rückdiffusion des Wassers ausgeglichen werden. Im Volumen der Membran wird sich dies in einer Änderung des Membranwiderstandes als auch im Protonentransport widerspiegeln.

6.4.2 Integrale Messungen

Auch mit dieser Brennstoffzelle wurden zunächst integrale Messungen zwischen Anode und Kathode durchgeführt. Es wurden Polarisationskurven sowie Impedanzmessungen bestimmt. Bei der Polarisationskurve (Abb. 6.34) ist zunächst eine ca. 6-fach höhere Stromdichte festzustellen, im Vergleich zu nicht-imprägnierten Elektroden (Abb. 6.3). Dies steht in direktem Zusammenhang mit der sehr viel grösseren aktiven Katalysatoroberfläche. Zu erkennen sind wiederum der Aktivierungsbereich bei niedrigen sowie der Ohm'sche Bereich bei mittleren Stromdichten. Zusätzlich erkennen wir jedoch bei hohen Stromdichten einen zunehmenden Abfall des Zellpotentials, was ein Hinweis auf Massentransportlimitierungen ist. Jedoch können wir keine Aussage darüber machen, wo in der Brennstoffzelle diese genau auftreten. An den mit roten Rauten gekennzeichneten Positionen haben wir Impedanzmessungen durchgeführt, um einen tieferen Einblick in die Prozesse innerhalb

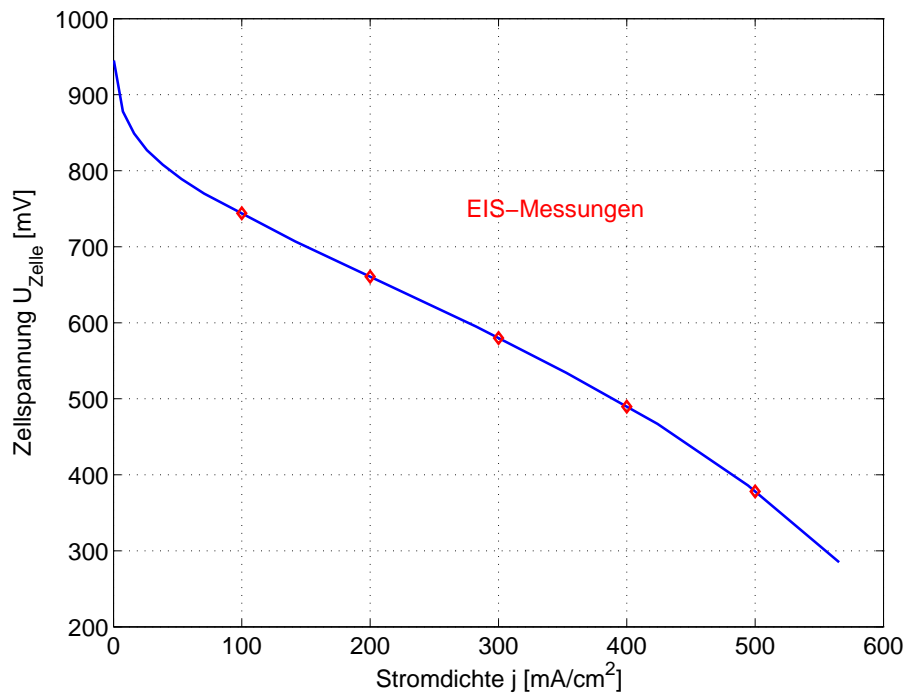


Abb. 6.34: Polarisationskurve mit imprägnierten Elektroden. Zu erkennen sind der Aktivierungsbereich, der Bereich der Ohm'schen Verluste sowie bei hohen Stromdichten Anzeichen einer Massentransportlimitierung. An den rot markierten Positionen wurden EIS-Messungen durchgeführt.

der Brennstoffzelle zu erhalten.

Die integralen Impedanzmessungen zeigen die in Abbildung 6.35 dargestellten Charakteristiken. Es sind im Wesentlichen zwei kapazitive Halbkreise zu erkennen. Die zugehörigen Frequenzen der Punkte 1-5 sind in Tabelle 6.7 zusammen gefasst. In Punkt 1, dem Schnittpunkt mit der realen Achse, erkennen wir ein Zunehmen des Membranwiderstandes R_{Ω} mit der Stromdichte j (in Abb. 6.35). Weiterhin ist ein deutlicher Zuwachs des Halbkreises bei niedrigen Frequenzen zu beobachten, was auf Massentransportlimitierungen hindeutet. Aus der Polarisationskurve haben wir bereits Charakteristiken diesbezüglich erwartet, jedoch erst bei höheren Stromdichten im letzten Abschnitt der Polarisationskurve. In den Impedanzspektren sind hingegen schon bei relativ niedrigen Stromdichten ($j = 200$ [mA/cm²]) Hinweise auf Massentransportlimitierungen gegeben. Im Augenblick lässt sich noch kein direkter Zusammenhang dieser beiden Charakteristika nachweisen. Es kann jedoch ein Hinweis sein auf denselben physikalischen Prozess, wie etwa das dynamische Gleichgewicht zwischen elektro-osmotischem Effekt und der Rückdiffusion des Wassers in der Membran. *A priori* sind wir jedoch nicht in der Lage, die Aussage dahingehend zu präzisieren, in wieweit einer der beiden Prozesse bestimmend ist. Die Messungen, welche in Kapitel 4.2 vorgestellt wurden, deuten jedoch auf eine Limitierung durch die Rückdiffusion des Wassers in der Membran hin.

Der Halbkreis bei hohen Frequenzen, es ist ein kleiner sowie ein grosser Halbkreis zu erkennen, wird wieder dem Ladungsdurchtritt zugeordnet, dessen Durchmesser ein Mass für den Ladungsdurchtrittswiderstand R_{ct} ist. Dieser setzt sich zusammen aus der Kinetik

der Wasserstoffoxidation sowie der Sauerstoffreduktion. Es wird oft argumentiert, dass der kleinere Halbkreis bei sehr hohen Frequenzen der schnelleren Wasserstoffoxidation zugeordnet wird und der Grössere der langsameren Sauerstoffreduktion. Dieser Argumentation wollen wir hier nicht folgen, da sie rein spekulativ wäre.

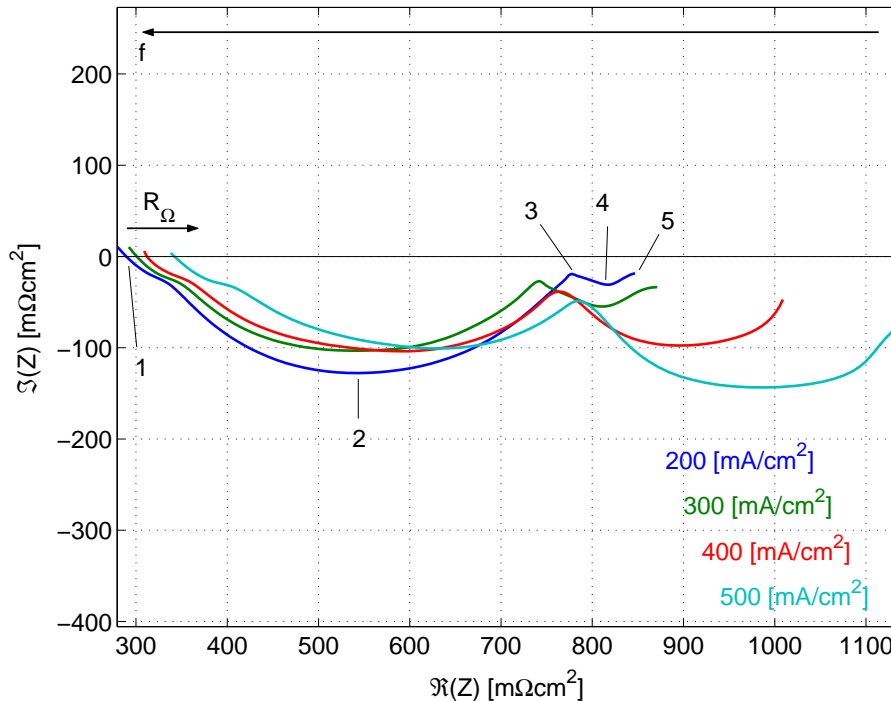


Abb. 6.35: Integrale Impedanzmessungen an einer Brennstoffzelle mit imprägnierten Elektroden, durchgeführt an den in Abbildung 6.34 rot gekennzeichneten Positionen. Charakteristische Frequenzen der Punkte 1-5 sind in Tabelle 6.7 zusammengefasst.

Tab. 6.7: Charakteristische Frequenzen (Punkte 1-5) integraler Impedanzmessungen mit imprägnierten Elektroden (Abb. 6.35).

Stromdichte						
j [mA/cm ²]	f_{max} [Hz]	f_1 [Hz]	f_2 [Hz]	f_3 [Hz]	f_4 [Hz]	f_5 [Hz]
100	$25 \cdot 10^3$	$2,86 \cdot 10^3$	33,07	-	-	$5 \cdot 10^{-3}$
200	$35 \cdot 10^3$	$24,19 \cdot 10^3$	57,98	$290,89 \cdot 10^{-3}$	$28,03 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$
300	$35 \cdot 10^3$	$24,19 \cdot 10^3$	51,26	$476,03 \cdot 10^{-3}$	$24,78 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$
400	$35 \cdot 10^3$	$24,19 \cdot 10^3$	24,49	$688,75 \cdot 10^{-3}$	$31,71 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$
500	$35 \cdot 10^3$	$27,36 \cdot 10^3$	21,65	$881,08 \cdot 10^{-3}$	$31,71 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$

6.4.3 Halbzellenmessungen

Zwischen den zwei verwendeten Nafion 115 Membranen wurde eine Pseudo-Referenzelektrode platziert, deren Dicke ca. 25 [μm] und damit ca. 9% der gesamten Membrandicke beträgt. Wie im vorherigen Fall betrachten wir auch dies als nur minimale Störung der

Strom- wie Potentialverteilung innerhalb der Brennstoffzelle. Das Verwenden der Pseudo-Referenzelektrode ermöglicht die separate Charakterisierung der Anode sowie der Kathode.

Impedanzspektren der Anode, der Wasserstoffoxidation, sind in Abbildung 6.36 gezeigt. Die Spektren sind vertikal, nicht horizontal, gegeneinander verschoben, dies ist auch der Grund für das Fehlen der Zahlenwerte der Imaginärachse. Das Achsenverhältnis beträgt 1:1 wie es für die Darstellung komplexer Zahlen im Argand-Diagramm üblich ist. Es ist zu jedem Spektrum zusätzlich die Nulllinie angegeben. Frequenzen charakteristischer Punkte sind in Tabelle 6.8 aufgeführt.

Das Spektrum der Wasserstoffoxidation setzt sich im Wesentlichen aus drei kapazitiven Halbkreisen zusammen, wobei sich der Halbkreis zu niedrigen Frequenzen hin am bedeutendsten verändert. Dieser Halbkreis wird Massentransportprozessen zugeordnet. Da Diffusions- sowie limitierende Massentransportprozesse in der Gasphase ausgeschlossen werden, da diese auf einer sehr viel schnelleren Zeitskala ablaufen, können diese Massentransportprozesse folglich nur mit dem Protonentransport in der Membran in Verbindung gebracht werden. Dies wird auch unterstützt durch die Beobachtung des zunehmenden Membranwiderstandes R_{Ω} mit der Stromdichte, zu erkennen an der Verschiebung der Spektren in Richtung der positiven reellen Achse. Ohne die Spektren der Kathode gesehen zu haben sind Parallelen zu den integralen Impedanzmessungen bereits erkennbar.

Die einzelnen Halbkreise, von hohen zu tiefen Frequenzen folgend, werden in der Reihenfolge dem Ladungsdurchtritt R_{ct} , der Adsorption bzw. Desorption bzw. dem Protonentransport in der Membran zugeordnet. Die Halbkreise des Ladungsdurchtritts sowie der Adsorption haben wir bereits bei Messungen an nicht-imprägnierten Elektroden im letzten Abschnitt kennen gelernt. Signifikant ist der Unterschied in der Form der Spektren. Während bei nicht-imprägnierten Elektroden nahezu ideale Halbkreise beobachtet werden ist dies im Fall der imprägnierten Elektroden nicht mehr der Fall. Möglicherweise verändert die Ionomerbehandlung die Oberfläche des Katalysators der Art, dass die Adsorption nicht direkt aus der Gasphase stattfinden kann, sondern der Wasserstoff durch eine dünne Schicht (Ionomer bzw. Membran) diffundieren muss, weshalb besonders der mittlere Halbkreis deformiert ist. Der Halbkreis des Ladungsdurchtritts ist wiederum nahezu ideal, auch wenn er nicht für alle Messungen vollständig ist.

Tab. 6.8: Charakteristische Frequenzen (Punkte 1-6) der Impedanz der Wasserstoffoxidation mit imprägnierten Elektroden (Abb. 6.36).

Stromdichte						
j [mA/cm ²]	f_1 [Hz]	f_2 [Hz]	f_3 [Hz]	f_4 [Hz]	f_5 [Hz]	f_6 [Hz]
200	$80 \cdot 10^3$	$16,89 \cdot 10^3$	448,54	4,81	0,189	$5 \cdot 10^{-3}$
300	$100 \cdot 10^3$	$18,13 \cdot 10^3$	775,44	10,17	0,293	$5 \cdot 10^{-3}$
400	$25 \cdot 10^3$	$17,42 \cdot 10^3$	468,66	9,91	1,13	$5 \cdot 10^{-3}$
500	$80 \cdot 10^3$	$13,04 \cdot 10^3$	581,26	17,57	1,49	$5 \cdot 10^{-3}$

Die Spektren der Kathode, der Sauerstoffreduktion, sind in Abbildung 6.37 gezeigt und weisen erhebliche Unterschiede zu den Spektren der nicht-imprägnierten Elektroden auf.

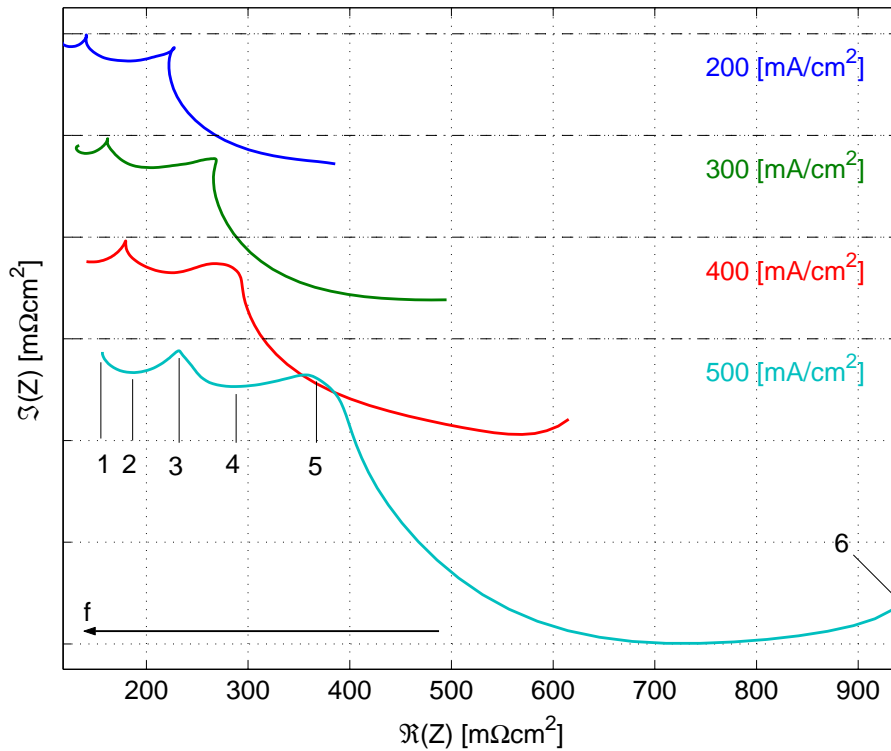


Abb. 6.36: Halbzellen Impedanzmessungen der Wasserstoffoxidation in einer Brennstoffzelle mit imprägnierten Elektroden, durchgeführt an den in Abbildung 6.34 rot gekennzeichneten Positionen. Charakteristische Frequenzen der Punkte 1-6 sind in Tabelle 6.8 zusammen gefasst. Die Spektren sind vertikal, nicht horizontal, gegeneinander verschoben mit ihrer jeweiligen Nulllinie (—).

Diese auf den ersten Blick offensichtlichen Unterschiede können direkt mit der Imprägnierung der Elektroden in Zusammenhang gebracht werden. Bei niedrigen Stromdichten ist noch ein einzelner kapazitiver Halbkreis (Punkt 2) zu erkennen, wohingegen bei höheren Stromdichten der kapazitive Halbkreis bereits aus zwei besteht bzw. ein kleiner zusätzlicher kapazitiver Halbkreis (Punkt 4) in Erscheinung tritt. Der induktive Anteil besteht ebenfalls nicht mehr aus einem reinen Halbkreis, wie er bei nicht-imprägnierten Elektroden beobachtbar ist, sondern ist ebenfalls stark deformiert. Die charakteristischen Frequenzen der Punkte 1-5 sind in Tabelle 6.9 aufgeführt.

Der Membranwiderstand R_{Ω} ist unabhängig von der Stromdichte j und konstant bei einem Wert von $\sim 180 \text{ [m}\Omega/\text{cm}^2]$. Daraus können wir schliessen, dass sich der Zustand der Membran in Bezug auf den Wassergehalt und damit die Protonenleitfähigkeit zur Kathodenseite nicht verändert. Im Gegensatz zur Anode wird an der Kathode durch die Sauerstoffreduktion Wasser (H_2O) gebildet, welches zum Teil von der Membran aufgenommen wird und so zu einem ausreichenden Wassergehalt in der Membran beiträgt.

Die Frequenzen des Punktes 2 der Spektren in Abbildung 6.37 können bei Stromdichten ab $j = 300 \text{ [mA/cm}^2]$ nicht mehr exakt angegeben werden. In Tabelle 6.9 sind deshalb die Frequenzen in der Mitte des Halbkreises angegeben.

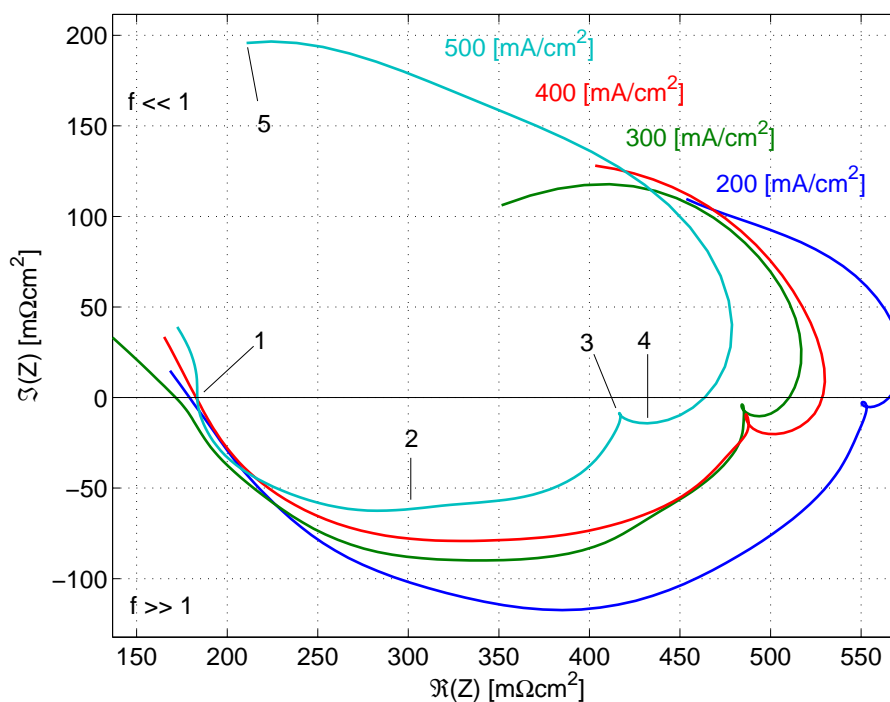


Abb. 6.37: Halbzellen Impedanzmessungen der Sauerstoffreduktion in einer Brennstoffzelle mit imprägnierten Elektroden, durchgeführt an den in Abbildung 6.34 rot gekennzeichneten Positionen. Charakteristische Frequenzen der Punkte 1-5 sind in Tabelle 6.9 zusammengefasst.

Die induktiven Anteile der Impedanz der Kathode werden durch die kapazitiven Anteile der Impedanz der Anode überkompensiert. Dies hat zwei Konsequenzen zur Folge: i) zunächst gehen Informationen der Kathode bei tiefen Frequenzen verloren, da sie im integralen Spektrum nicht mehr beobachtbar sind, ii) weiterhin werden die Anteile der Anode im integralen Impedanzspektrum vermindert wieder gegeben, verursacht durch die Beiträge der Kathode. Aus den integralen Impedanzmessungen schließt man folglich auf einen geringeren Anteil von Massentransportlimitierungen, wie er tatsächlich vorliegt, und weiter können daraus falsche Schlussfolgerungen bezüglich Diffusionskoeffizienten gezogen werden. Aufgrund der durchgeführten Messungen können wir festhalten, dass die kapazitiven Beiträge des integralen Impedanzspektrums bei niedrigen Frequenzen dem Protonentransport in der Membran zuzuordnen sind und *nicht* anderen Prozessen, wie

Tab. 6.9: Charakteristische Frequenzen (Punkte 1-5) der Impedanz der Sauerstoffreduktion mit imprägnierten Elektroden (Abb. 6.37).

Stromdichte j [mA/cm ²]	f_{max} [Hz]	f_1 [Hz]	f_2 [Hz]	f_3 [Hz]	f_4 [Hz]	f_5 [Hz]
200	$80 \cdot 10^3$	$16,89 \cdot 10^3$	448,54	4,81	$188,31 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$
300	$100 \cdot 10^3$	$18,13 \cdot 10^3$	775,44	10,17	$293,22 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$
400	$25 \cdot 10^3$	$17,42 \cdot 10^3$	468,66	9,91	1,13	$5 \cdot 10^{-3}$
500	$80 \cdot 10^3$	$13,04 \cdot 10^3$	581,26	17,57	1,49	$5 \cdot 10^{-3}$

Diffusionslimitierungen in der Gasphase innerhalb der Gasdiffusionsschicht. Diese Aussage gilt ausschliesslich für die hier vorgestellten Messungen mit reinem Wasserstoff H_2 und Sauerstoff O_2 und ist begründet in den Halbzellenmessungen mit der Anode.

6.4.4 Modellierung der Wasserstoffoxidation

Die Kinetik der Wasserstoffoxidation behandeln wir wiederum als Tafel-Volmer-Mechanismus und verwenden die Formeln sowie Gleichungen, wie sie in Kapitel 6.5.2 hergeleitet werden. Wie die erste Betrachtung der Anodenimpedanz bereits gezeigt hat, müssen wir aufgrund der hohen Stromdichten eine Massentransportimpedanz berücksichtigen. So belassen wir die Nernst-Impedanz Z_N in Gleichung 6.44, um damit den niederfrequenten Anteil zu fitten. Wir verwenden jedoch statt der klassischen Form der Nernst-Impedanz (Gl. 3.43) die Schreibweise, wie sie in Anhang B hergeleitet wird. Die beobachtete Massentransportlimitierung ist gekoppelt mit dem Protonentransport innerhalb der Membran. Da hier jedoch kein rein diffusiver Transport der Protonen³ stattfindet, müssen wir eine Schreibweise wählen, welche dies berücksichtigt. Weiterhin verwenden wir für den Ausdruck der Doppelschichtkapazität Z_{CPE} die Form nach Brug *et al.* (Gl. 3.46).

Wir werden uns in diesem Abschnitt auf den Vergleich zwischen experimentellen wie simulierten Daten beschränken sowie auf die Diskussion der gewonnenen Werte für die Parameter.

Der Halbkreis bei sehr hohen Frequenzen wird wie bereits diskutiert dem Ladungsdurchtritt zugeordnet. Dieser Halbkreis wird deshalb wieder mit einem Randles-Äquivalentschaltbild separat gefittet und die zugehörigen Werte in Tabelle 6.10 mit dem Index *EC* gekennzeichnet. Abbildung 6.38 zeigt graphisch den Vergleich der Daten, welche mit dem kinetischen Modell als auch mit dem Äquivalentschaltbild gewonnen wurden. Die Übereinstimmung ist wieder sehr gut. Wir erkennen einen tendenziellen Anstieg des Membranwiderstandes R_Ω . Dies haben wir bereits vorher beobachtet in der Verschiebung der Impedanzspektren der Anode in Richtung der positiven reellen Achse (siehe dazu Abb. 6.36).

Der Ladungsdurchtrittswiderstand R_{ct} nimmt mit steigender Stromdichte zu. Dieses Verhalten entspricht nicht dem, was mit Hilfe der Butler-Volmer-Gleichung erwartet wird. Dieser sollte entweder linear oder exponentiell (Gl. 6.5) mit steigender Stromdichte abnehmen. Die Zunahme kann nur durch einen Verlust an aktiver Katalysatoroberfläche erklärt werden. Die abnehmende Doppelschichtkapazität C_{dl} mit steigender Stromdichte lässt den selben Schluss zu, dass die Kontaktfläche zwischen der Elektrode und der Membran kleiner wird. Kombinieren wir diese Aussage, gewonnen aus dem Verlauf von R_{ct} und C_{dl} , mit der Zunahme des Membranwiderstandes R_Ω , so stellen wir fest, dass bei den vorhandenen hohen Stromdichten die Membran an der Anodenseite beginnt auszutrocknen.

Dies bedeutet, dass der Wassergehalt der Membran durch den elektro-osmotischen Effekt geringer wird, womit die Protonenleitfähigkeit abnimmt und somit zunächst der Membranwiderstand ansteigt. Dadurch, dass nicht mehr genügend Wasser vorhanden ist, beginnt die hydrophile Phase der Membran zu schrumpfen, weshalb weniger Platinparti-

³Die Protonen bewegen sich innerhalb der Membran auf zwei Arten: i) Diffusion als hydratisierte Ionen mit Solvathülle ii) über den Grotthuss-Mechanismus.

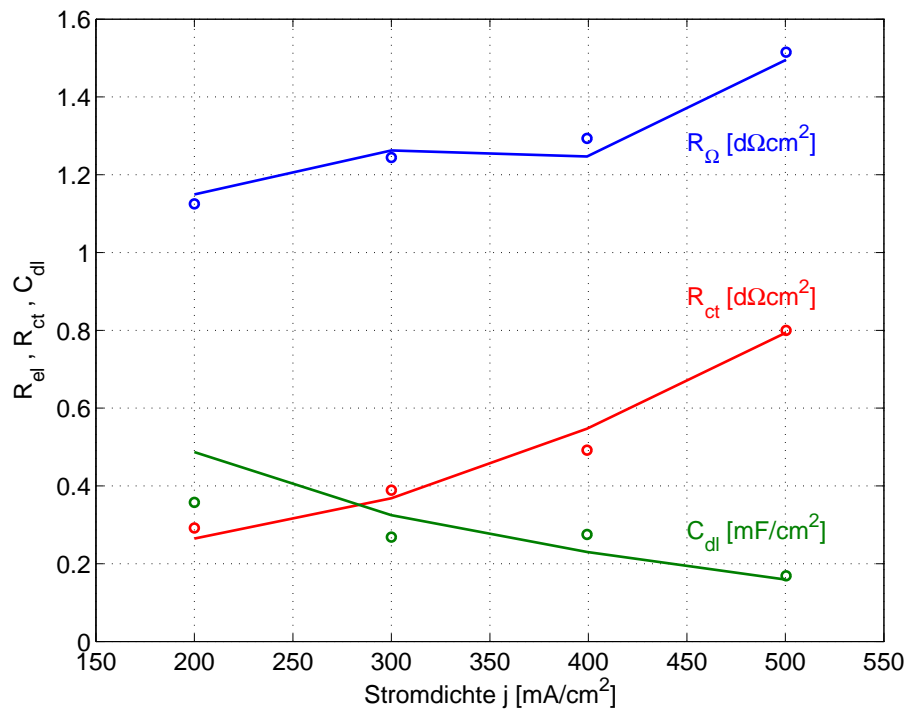


Abb. 6.38: Verlauf des Membranwiderstandes R_{Ω} , des Ladungsdurchtrittswiderstandes R_{ct} sowie der Doppelschichtkapazität C_{dl} der Anode einer imprägnierten Elektrode. Die Punkte repräsentieren Werte des kinetischen Modells, die durchgezogenen Linien die des Randes-Äquivalentschaltbildes. Die Übereinstimmung ist ein weiterer Hinweis, dass der Halbkreis bei hohen Frequenzen des Impedanzspektrums dem Ladungsdurchtritt zuzuordnen ist.

kel an die flüssige Phase angebunden sind und sich so die Kontaktfläche verringert. Durch die Dicke der Membran kann die Rückdiffusion des Wassers den elektro-osmotischen Effekt nicht kompensieren und die Protonenleitfähigkeit der Anodenseite verringert sich. Es kann zu diesem Zeitpunkt jedoch keine Aussage darüber gemacht werden, ob die Rückdiffusion des Wassers oder der elektro-osmotische Effekt der Hauptgrund für diese Effekte sind. Sena *et al.* zeigen ebenfalls eine Abhängigkeit der Austrocknung der Anode durch unzureichende Befeuchtung des Wasserstoffs und unzureichender Wassertransport von der Kathode zur Anode [63].

Die Zunahme der Massentransportimpedanz bei niedrigen Frequenzen, welche wir bereits mit dem Protonentransport in der Membran verbunden haben, kann ebenfalls mit dem Austrocknen der Anode erklärt werden. Durch den geringeren Wassergehalt in der Membran verkleinern sich die hydrophilen Kanäle, durch die die Protonen transportiert werden. Liegen die Dimensionen dieser Kanäle in der gleichen Größenordnung wie die Grösse der hydratisierten Protonen mit Solvathülle, so ist ihre Beweglichkeit eingeschränkt. Leider ist der Fit gerade bei niedrigen Frequenzen nicht optimal, weshalb wir keine detaillierteren Aussagen bezüglich des Protonentransports in der Membran machen können.

In Tabelle 6.10 sind die Werte σ_{gen} , k_N sowie γ_N der verallgemeinerten Nernst-Impedanz

gegeben (Anhang B). Diese hängen über

$$\sigma_{gen} = \frac{\sigma}{\sqrt{D_{H^+}}} \quad k_N = \frac{D_{H^+}}{\delta_N^2} \quad (6.7)$$

mit den Parametern der Nernst-Impedanz (Gl. 3.43) zusammen. σ_{gen} und k_N werden gewählt, da die Diffusionskonstante D_{H^+} der Protonen als auch die Diffusionsschichtdicke δ_N nicht exakt bekannt sind.

Einen weiteren Einfluss der Imprägnierung der Elektroden beobachten wir beim mittleren Halbkreis. Dieser Halbkreis wird dem Adsorptions- bzw. Desorptionsschritt zugeordnet⁴. Durch die Bedeckung des Platins mit Ionomer entsteht eine dünne Schicht, durch die der Wasserstoff aus der Gasphase hindurch muss, bevor er am Platin reagieren kann. Dies mag der Grund für die Abweichung des mittleren Halbkreises von der idealen Form sein. Das bedeutet, dass man zusätzlich eine Dünnschichtdiffusion vor dem Ladungsdurchtrittsschritt berücksichtigen muss. Dies konnte im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht durchgeführt werden.

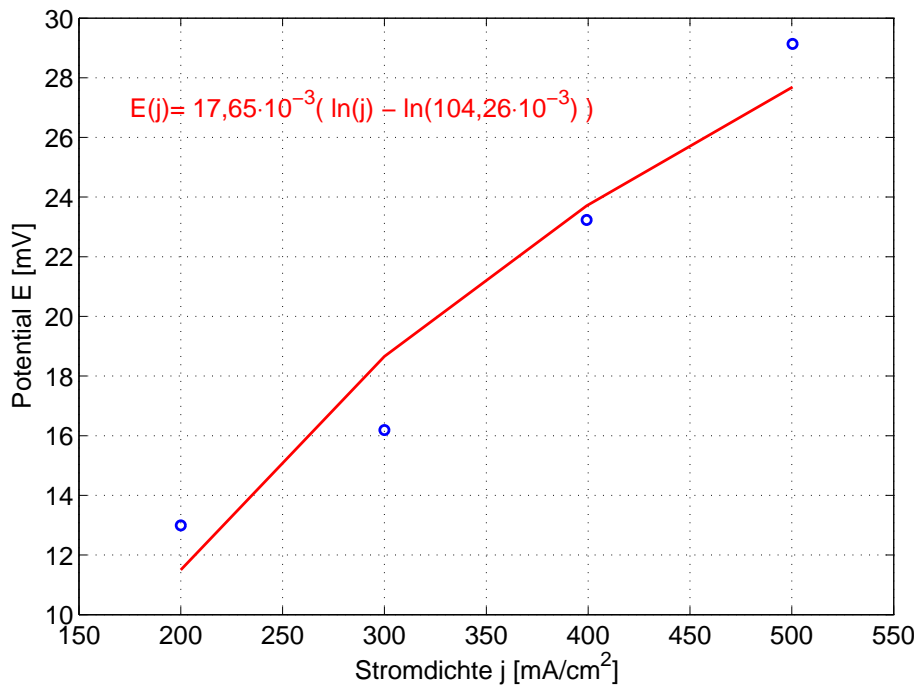


Abb. 6.39: Verlauf des Potentials E in Abhängigkeit von der Stromdichte. Der Zusammenhang kann mit Hilfe der Butler-Volmer-Gleichung im Tafel-Bereich erklärt werden. Die *blauen* Punkte repräsentieren die Potentialwerte, wie sie dem kinetischen Modell entnommen wurden. In *Rot* ist die durch Regression erhaltene Formel gegeben.

Der nahezu lineare Verlauf des Ladungsdurchtrittswiderstandes R_{ct} sowie des Potentials E deuten darauf hin, dass die Butler-Volmer-Gleichung linearisiert werden kann. Dies tun wir aufgrund des Stromdichtebereiches im Tafel-Bereich und vernachlässigen den ka-

⁴siehe dazu auch vorhergehendes Kapitel 6.3

thodischen Teil der Butler-Volmer-Gleichung und erhalten

$$E(j) = \frac{RT}{\alpha nF} (\ln j - \ln j_0) \quad (6.8)$$

Mit dieser Gleichung und Regression erhalten wir aus den Daten der Stromdichte und des Potentials $m = RT/nF = 17,65$ [mV] und $j_0 = 104,26$ [mA/cm²], siehe auch Abbildung 6.39.

Aus Gleichung 6.8 erhalten wir für den Faktor $RT/\alpha nF$ einen Wert von 29,97 [mV] unter Berücksichtigung eines Wertes für α von 0,5. Nun kann man zwei Standpunkte beziehen. Erstens, die Abweichung ist aufgrund der wenigen Messpunkte tolerierbar. Zweitens, der Wert für α stimmt nicht und muss angepasst werden. Tatsächlich findet man mit einem Wert von $\alpha = 0,85$ einen Wert von 17,63 [mV], welcher sehr gut mit dem Wert des Fits von 17,65 [mV] übereinstimmt. Wir betrachten die zweite Lösung als sinnvoller, da die Wasserstoffoxidation wegen eines denkbaren Nafionfilms auf den Platinpartikeln nicht als ideale ($\alpha = 0,5$) Grenzfläche angesehen werden kann (siehe auch vorherigen Absatz).

Auf den folgenden Seiten in den Abbildungen 6.40 bis 6.43 werden die gemessenen wie auch simulierten Impedanzspektren der Wasserstoffoxidation, als auch das zugehörige Fehler-Diagramm gezeigt, siehe näheres zum Fehler-Diagramm in Abschnitt 6.5.4.

Tab. 6.10: Ratenkonstanten k_i sowie weitere Parameter, welche mit dem kinetischen Modell für die Wasserstoffoxidation an imprägnierten Elektroden gewonnen wurden. Alle Werte sind bezogen auf die geometrische Fläche von $A = 28,3 \text{ [mA/cm}^2\text{]}$. Werte, welche mit dem Randles-Äquivalentschaltbild gewonnen wurden, sind mit dem Index *EC* gekennzeichnet.

Parameter	Stromdichte $j \text{ [mA/cm}^2\text{]}$				
	200	300	400	500	
$k_1 \text{ [mol/cm}^2\text{s bar]}$	$1,654 \cdot 10^{-5}$	$1,387 \cdot 10^{-5}$	$2,271 \cdot 10^{-5}$	$2,166 \cdot 10^{-5}$	
$k_2 \text{ [mol/cm}^2\text{s]}$	$2,922 \cdot 10^{-6}$	$2,321 \cdot 10^{-6}$	$2,118 \cdot 10^{-6}$	$3,132 \cdot 10^{-6}$	
$k_3 \text{ [mol/cm}^2\text{s]}$	$10,448 \cdot 10^{-6}$	$9,141 \cdot 10^{-6}$	$5,0 \cdot 10^{-6}$	$1,814 \cdot 10^{-6}$	
$k_4 \text{ [mol/cm}^2\text{s]}$	$2,805 \cdot 10^{-5}$	$1,869 \cdot 10^{-5}$	$2,253 \cdot 10^{-5}$	$2,267 \cdot 10^{-5}$	
$Q \text{ [cm}^2\text{/F s}^{1-\alpha}\text{]}$	1175,5	1181,3	1590,7	2199,2	
γ_{CPE}	0,074	0,098	0,072	0,085	
θ_H	0,703	0,714	0,742	0,785	
$R_{el} \text{ [m}\Omega\text{cm}^2\text{]}$	112,51	124,44	129,33	151,5	
$E \text{ [mV]}$	12,994	16,188	23,235	29,136	
$\beta \text{ [mol/cm}^2\text{]}$	$4,921 \cdot 10^{-7}$	$2,961 \cdot 10^{-7}$	$3,258 \cdot 10^{-7}$	$1,899 \cdot 10^{-7}$	
$C_{dl} \text{ [}\mu\text{F/cm}^2\text{]}$	357,46	268,37	275,27	168,88	
$R_{ct} \text{ [m}\Omega\text{cm}^2\text{]}$	29,177	38,912	49,183	79,967	
$\sigma_{gen} \text{ [m}\Omega\text{cm}^2\text{]}$	34,571	49,222	86,445	13,935	
$k_N \text{ [1/s]}$	$20,162 \cdot 10^{-3}$	$20,292 \cdot 10^{-3}$	$25,597 \cdot 10^{-3}$	$32,113 \cdot 10^{-3}$	
γ_N	0,531	0,519	0,477	0,493	
$Q_{EC} \text{ [cm}^2\text{/F s}^{1-\alpha}\text{]}$	1170,0	1205,6	1586,8	2233,0	
$\gamma_{CPE,EC}$	0,049	0,081	0,086	0,088	
$C_{dl,EC} \text{ [}\mu\text{F/cm}^2\text{]}$	486,82	324,65	230,31	159,13	
$R_{ct,EC} \text{ [m}\Omega\text{cm}^2\text{]}$	26,457	36,807	54,729	79,424	
$R_{el,EC} \text{ [m}\Omega\text{cm}^2\text{]}$	114,95	126,25	124,68	149,53	
Ratenkonstante	\bar{k}_i	$k_{i,min}$	$k_{i,max}$	rel. Abweichung [%]	
				nach unten	nach oben
k_1	$1,87 \cdot 10^{-5}$	$1,387 \cdot 10^{-5}$	$2,271 \cdot 10^{-5}$	25,79	21,48
k_2	$2,623 \cdot 10^{-6}$	$2,118 \cdot 10^{-6}$	$3,132 \cdot 10^{-6}$	19,26	19,39
k_3	$6,601 \cdot 10^{-6}$	$1,814 \cdot 10^{-6}$	$1,044 \cdot 10^{-5}$	72,52	58,28
k_4	$2,298 \cdot 10^{-5}$	$1,869 \cdot 10^{-5}$	$2,805 \cdot 10^{-5}$	18,68	22,04

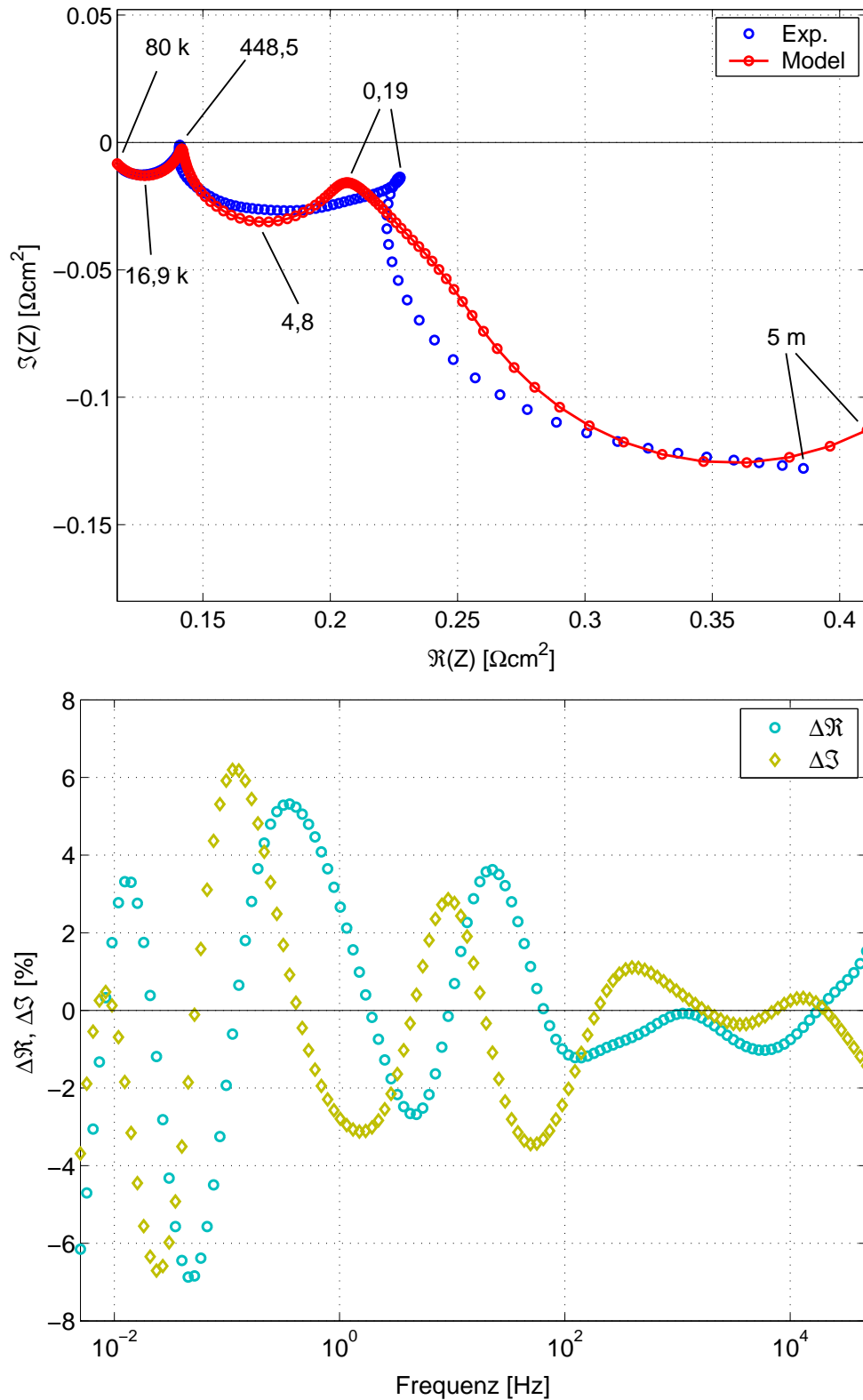


Abb. 6.40: Oben: Vergleich zwischen gemessenem und mit Hilfe des kinetischen Modells simuliertem Impedanzspektrum der Wasserstoffoxidation bei einer Stromdichte von $j = 200 [\text{mA}/\text{cm}^2]$ sowie charakteristische Frequenzen. Unten: Fehler-Diagramm. Es ist die Differenz zwischen Experiment und Modell jeweils für den Real- und den Imaginärteil bei den gemessenen Frequenzpunkten gegeben.

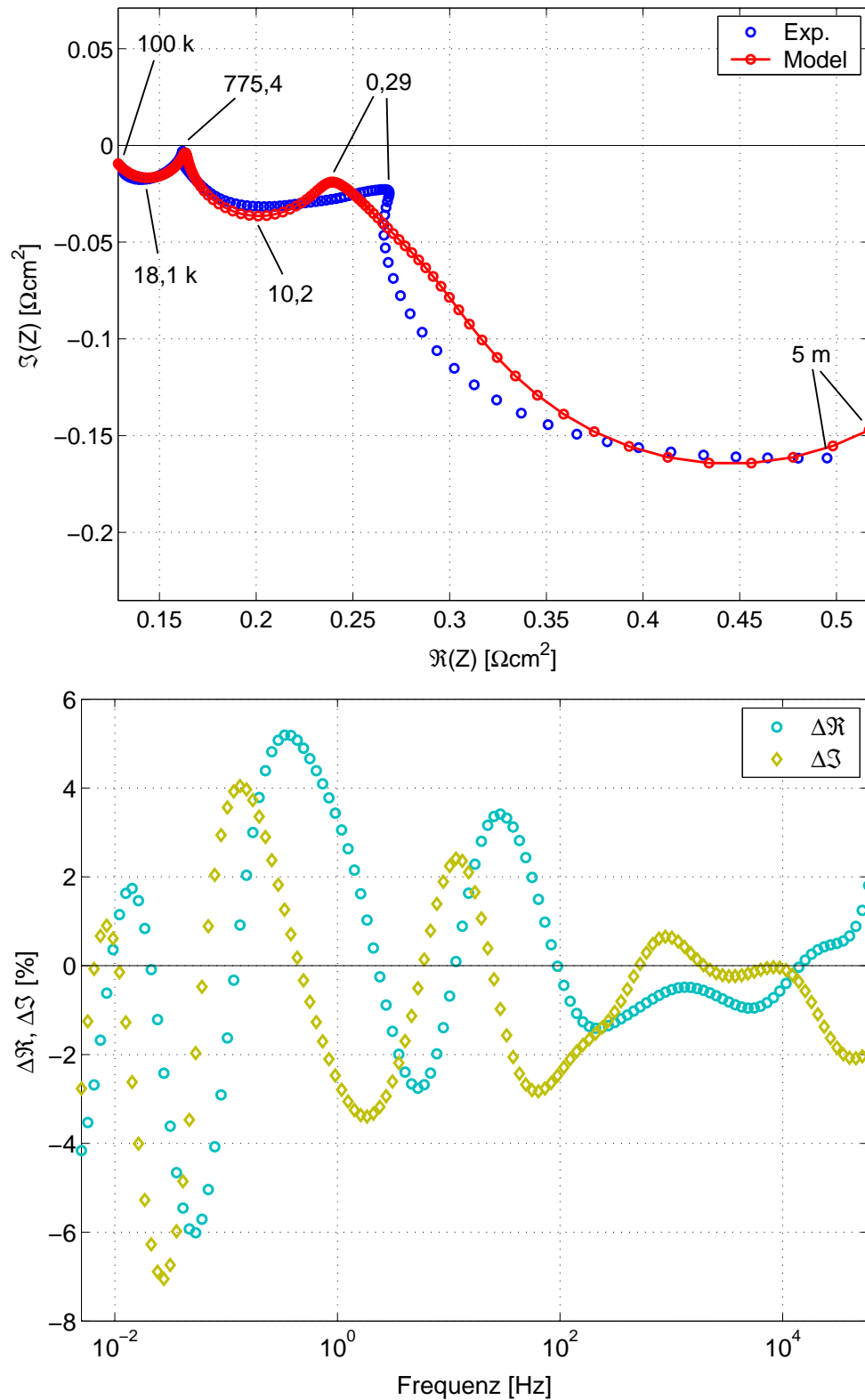


Abb. 6.41: Oben: Vergleich zwischen gemessenem und mit Hilfe des kinetischen Modells simuliertem Impedanzspektrum der Wasserstoffoxidation bei einer Stromdichte von $j = 300$ [mA/cm^2] sowie charakteristische Frequenzen. Unten: Fehler-Diagramm. Es ist die Differenz zwischen Experiment und Modell jeweils für den Real- und den Imaginärteil bei den gemessenen Frequenzpunkten gegeben.

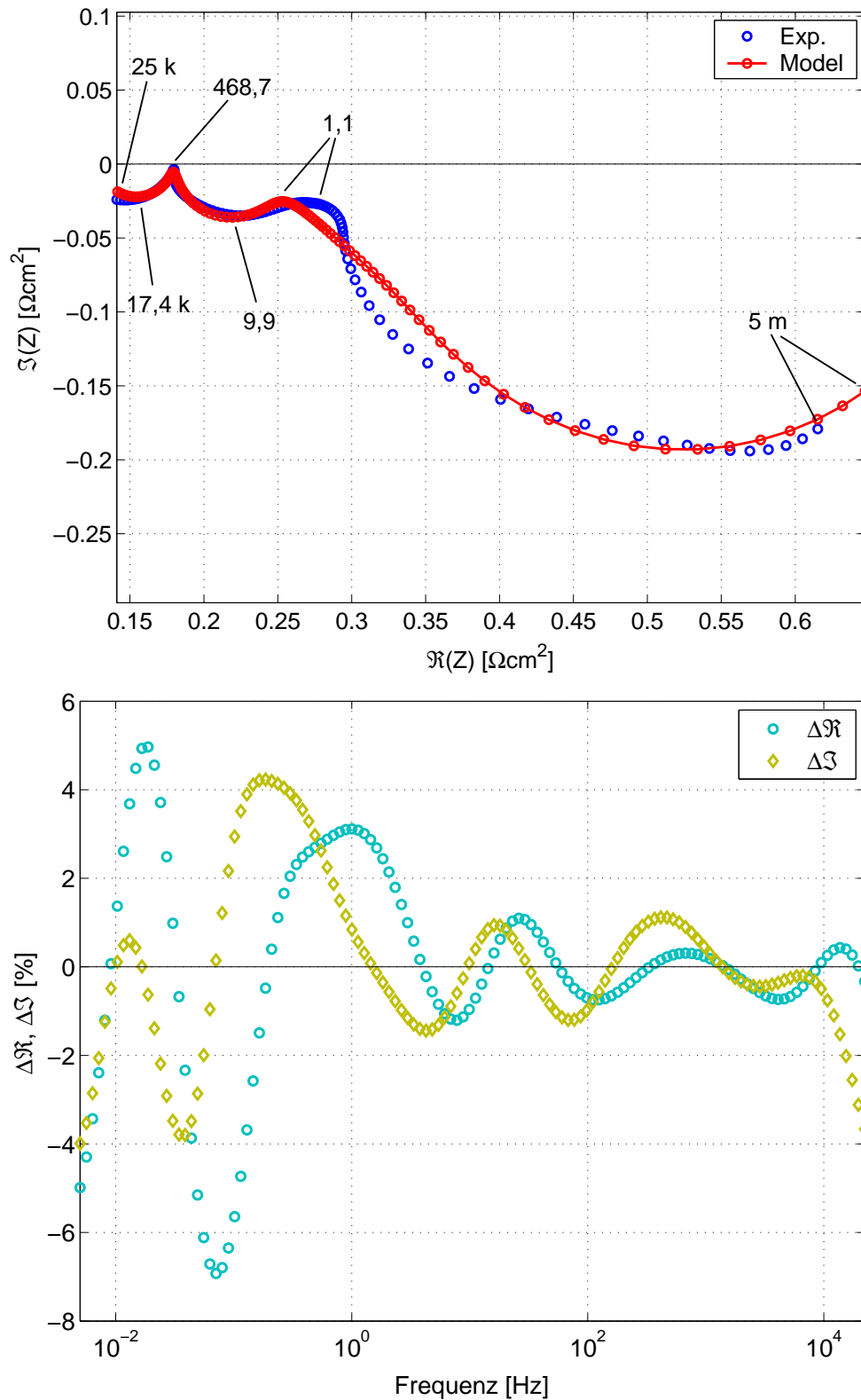


Abb. 6.42: Oben: Vergleich zwischen gemessenem und mit Hilfe des kinetischen Modells simuliertem Impedanzspektrum der Wasserstoffoxidation bei einer Stromdichte von $j = 400$ [mA/cm^2] sowie charakteristische Frequenzen. Unten: Fehler-Diagramm. Es ist die Differenz zwischen Experiment und Modell jeweils für den Real- und den Imaginärteil bei den gemessenen Frequenzpunkten gegeben.

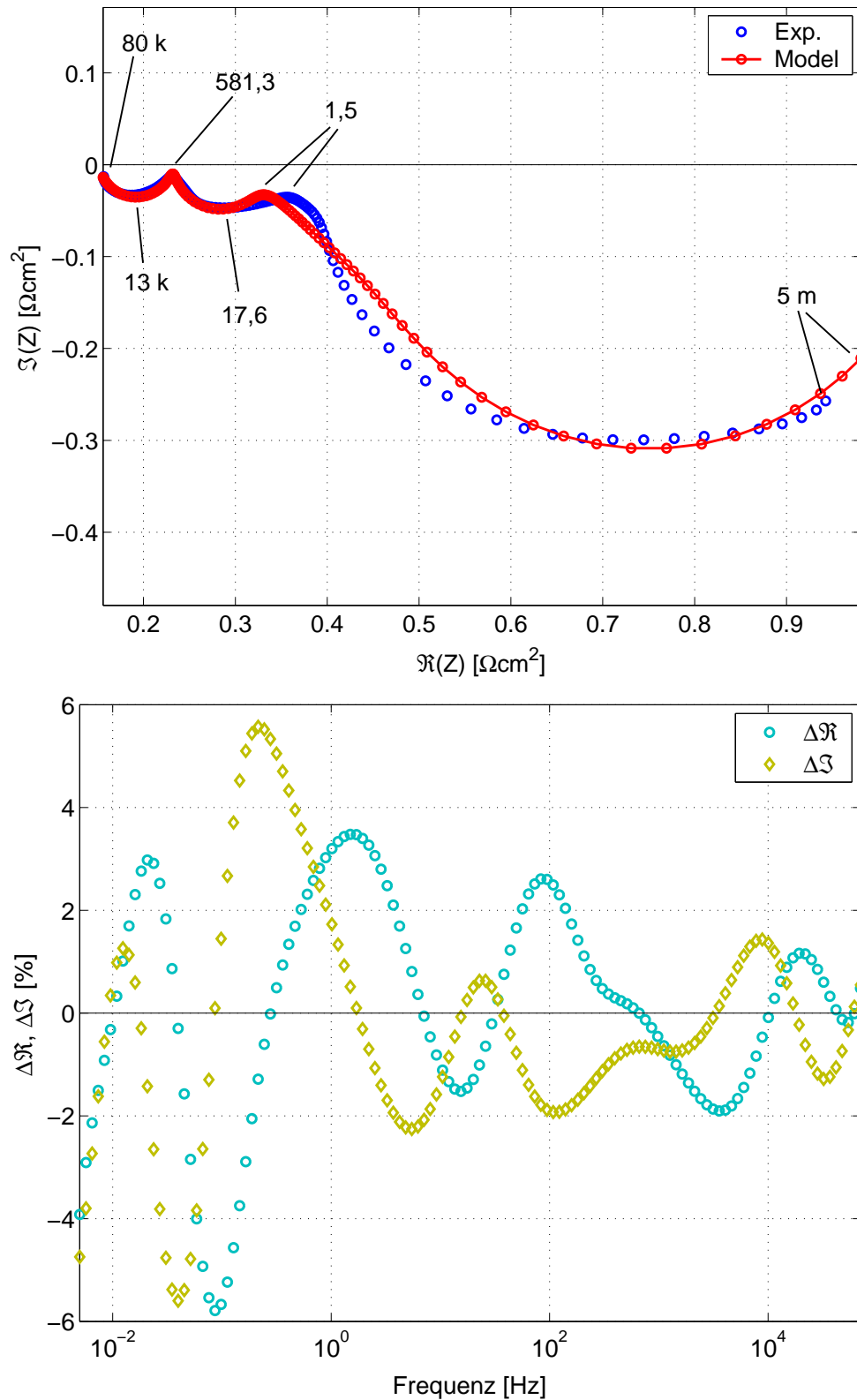
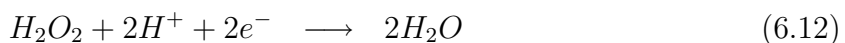
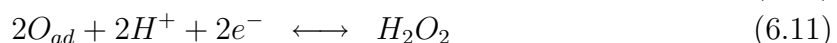
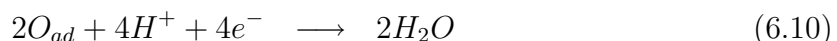
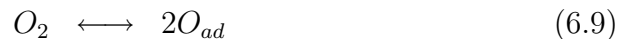


Abb. 6.43: Oben: Vergleich zwischen gemessenem und mit Hilfe des kinetischen Modells simuliertem Impedanzspektrum der Wasserstoffoxidation bei einer Stromdichte von $j = 500 [\text{mA}/\text{cm}^2]$ sowie charakteristische Frequenzen. Unten: Fehler-Diagramm. Es ist die Differenz zwischen Experiment und Modell jeweils für den Real- und den Imaginärteil bei den gemessenen Frequenzpunkten gegeben.

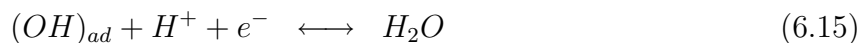
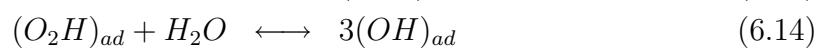
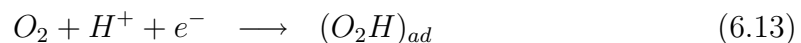
6.4.5 Modellierung der Sauerstoffreduktion

Wie wir bereits festgestellt haben, sind in den Impedanzspektren der Kathode von imprägnierten Elektroden mindestens drei Zeitkonstanten erkennbar. Mit dem Reaktionsmechanismus, welchen wir in Abschnitt 6.5.3 herleiten, können wir diese Impedanzmessungen jedoch nicht beschreiben. Der entwickelte Reaktionsmechanismus ist nur gültig für niedrige Stromdichten und kann nicht die Bildung weiterer Zwischenprodukte erklären. Arbeiten von Liu und Zuckerbrod [64] zeigen, dass bei höheren Stromdichten Wasserstoffperoxid H_2O_2 nachgewiesen werden kann. Der neue Reaktionsmechanismus muss also dieses Zwischenprodukt beinhalten. Der folgende Reaktionsmechanismus nach Wroblowa [65] ist denkbar



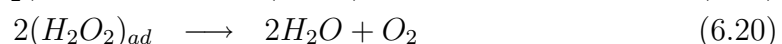
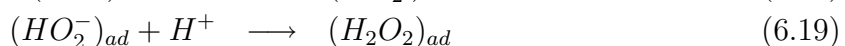
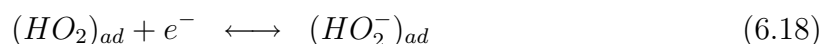
Dieser Mechanismus beinhaltet zwei parallele Reaktionswege, einmal die direkte Reduktion des Sauerstoffs als auch über das Zwischenprodukt Wasserstoffperoxid.

Antoine *et al.* [66] schlagen aufgrund der Arbeiten von Damjanovic [85] den folgenden Reaktionsmechanismus vor



Dieser Reaktionsmechanismus kann qualitativ dasselbe Impedanzspektrum erklären wie der von uns entwickelte, siehe Abschnitt 6.5.3, beinhaltet jedoch ebenfalls nicht die Bildung von Wasserstoffperoxid.

Sehr detailliert ist die Darstellung von Hoare [67], welche jedoch leider aus praktischen Gründen kaum anwendbar sein dürfte



Zu jedem Reaktionsmechanismus muss zunächst die zugehörige Faraday-Impedanz Z_F bestimmt werden. Wie wir bereits gesehen haben, müssen wir eventuell eine Diffusionsimpedanz Z_N berücksichtigen, diese muss in Serie zur Faraday-Impedanz angeordnet sein. Ein weiterer Term berücksichtigt die Doppelschichtkapazität C_{dl} . Bei Stromdichten oberhalb $j = 200 \text{ [mA/cm}^2\text{]}$ tritt eine vierte Zeitkonstante auf. Dies kann nun, wenn es sich dabei um eine Massentransportlimitierung handelt, durch ein weiteres Diffusionselement oder durch ein RC-Glied⁵ dargestellt werden. Ein RC-Glied mag in der Lage sein das

⁵Ein RC-Glied besteht aus einer Parallelschaltung eines Widerstandes und eines Kondensators.

Impedanzspektrum wieder zu geben, jedoch sind wir nicht in der Lage dieses Glied einem bestimmten physikalisch-chemischen Schritt zuzuordnen, weshalb wir diesen Weg nicht weiter verfolgen wollen.

Man könnte die Impedanzmessungen auch mit Hilfe eines Äquivalentschaltbildes beschreiben, die Zuordnung der einzelnen Elemente zu spezifischen Reaktionsschritten ist hingegen unmöglich, weshalb aus diesem Grund hierauf verzichtet wird, ein derartiges Modell zu entwickeln.

6.5 Berechnung der Faraday-Impedanz eines speziellen Reaktionsmechanismus

In Kapitel 3.5.3 haben wir gezeigt, wie man Anhand von grundlegenden Gleichungen ein Äquivalentschaltbild aufbauen und definieren kann. Wie bereits erwähnt haben Äquivalentschaltbilder den Nachteil, dass für komplexe Reaktionen die einzelnen Elemente nicht mehr eindeutig bestimmten physikalischen oder chemischen Reaktionsschritten zugeordnet werden können. Zudem können grundverschiedene Äquivalentschaltbilder dasselbe Impedanzspektrum erzeugen.

Dies bedeutet, dass für komplexe elektrochemische Reaktionen ein anderer Weg eingeschlagen werden muss, will man die Impedanz qualitativ auswerten. Dieser Weg, den wir nun hier vorstellen wollen, beschreibt das elektrochemische System auf der Basis eines ausgewählten Reaktionsmechanismus. Dieser Reaktionsmechanismus kann bzw. muss durch weitere komplementäre Messungen unterstützt werden. Denn auch hier gilt, dass mit verschiedenen Reaktionsmechanismen derselbe Impedanzverlauf berechnet werden kann. Im Gegensatz zu Äquivalentschaltbildern existiert nun jedoch eine Basis, auf der dieser Mechanismus begründet werden kann.

In dieser Arbeit und speziell in diesem Kapitel wollen wir die Impedanz der Wasserstoffoxidation sowie der Sauerstoffreduktion auf der Basis eines Reaktionsmechanismus bestimmen. Der mathematische Formalismus kann generell auf jede Reaktion angewendet werden. Es gibt in der Literatur verschiedene Darstellungen der Berechnung der Faraday-Impedanz aufgrund eines Reaktionsmechanismus. Die Unterschiede liegen hier im Detail und besonders in der Ausführung der kinetischen Gleichungen.

6.5.1 Methoden zur Berechnung der Faraday-Impedanz

Bei der Methode von Frumkin und Armstrong [68, 69, 70, 71, 33] sind keine speziellen Annahmen über die Gesetze der Adsorptionsisothermen bzw. der Reaktionsraten nötig. Dieser Ansatz ist bei einfachen Systemen (z.B. der HOR) sehr gut geeignet, um z.B. ein Äquivalentschaltbild aus dem Reaktionsmechanismus abzuleiten bzw. zu begründen. Zur Veranschaulichung schreiben wir für die folgende Reaktion die Anfangsgleichungen



Dieses System ist im Wesentlichen durch zwei Gleichungen charakterisiert. Zum Einen durch die zeitliche Veränderung des Bedeckungsgrads Γ von B (Gl. 6.23), zum Anderen

durch den Faraday'schen Strom (Gl. 6.24)

$$\frac{d\Gamma}{dt} = \nu_1 - \nu_2 \quad (6.23)$$

$$I_F = F(\nu_1 + \nu_2) \quad (6.24)$$

Durch eine Taylor-Entwicklung der Gleichungen 6.23 und 6.24 erhalten wir die partiellen Differentialgleichungen, welche das System beschreiben. Da die Ableitungen $\partial\nu_i/\partial x$, wobei $i = 1, 2$ und $x = \Gamma, E, \dots$, nicht explizit bestimmt werden können, kann die resultierende Gleichung zusammengefasst werden und mit charakteristischen Größen versehen werden. So findet man im Allgemeinen lineare wie kapazitive Anteile, und durch Vergleich kann ein Äquivalentschaltbild gewonnen werden. Diese Methode eignet sich sehr gut für einfache Systeme, da mit ihr ein Äquivalentschaltbild mit wenigen Parametern gewonnen werden kann, das sich dann an die experimentellen Daten angleichen lässt. Harrington und Conway [55, 72, 73, 74] haben z.B. diese Methode verwendet, um die Wasserstoffreduktion an Pt-Elektroden wie Pt-Einkristallelektroden in 0,5 M Schwefelsäure zu berechnen.

Bei der Methode nach Epelboin [75, 76, 77] führt man die Reaktionsraten sowie Adsorptionsthermen explizit aus. So erhält man statt der Gleichungen 6.23 und die 6.24 die folgenden Ausdrücke

$$\beta \frac{d\theta}{dt} = k_1 c_A (1 - \theta) - k_2 \theta \quad (6.25)$$

$$I_F = F(k_1 c_A (1 - \theta) + k_2 \theta) \quad (6.26)$$

Eine Lösung wird gefunden unter Gleichgewichtsbedingungen und es muss gelten $d\theta/dt = 0$. Durch Berechnung des Bedeckungsgrades θ aus Gleichung 6.25 und Elimination in Gleichung 6.26 erhält man die Strom-Spannungs-Kennlinie im Gleichgewicht. Wie bei der Methode nach Frumkin und Armstrong erhält man aus der Taylor-Entwicklung der Gleichungen 6.25 sowie 6.26 partielle Differentialgleichungen welche das Systems beschreiben. Los *et al.* [46] verwendete diese Methode, um den Anteil der Faraday-Impedanz einer porösen Elektrode zu berechnen. Barber und Conway [56] haben mit dieser Methode Ratenkonstanten der Wasserstoffreduktion an Pt-Einkristallelektroden bestimmt. Springer *et al.* [78] und Wang *et al.* [79] benutzen diesen ausführlichen Formalismus, um die Impedanz sowie die Ratenkonstanten der Wasserstoffoxidation bei gleichzeitiger Anwesenheit von CO zu bestimmen.

Im Gegensatz zur Methode nach Frumkin und Armstrong können mit der Methode nach Epelboin die spezifischen Reaktionsraten sowie Bedeckungsgrade bestimmt werden. Dies bedeutet, dass man das System nahezu vollständig charakterisieren kann. Ein Nachteil dieser Methode ist jedoch die zum Teil schnell wachsende Anzahl der Parameter, die das System beschreiben. Dies hat Auswirkungen auf die Rechenzeit bzw. die Verlässlichkeit der Parameter, will man experimentelle Daten mit dieser Methode beschreiben. Gelingt es jedoch, hat man eine sehr genaue Vorstellung bzw. Beschreibung des Systems. Hierin liegt genau die Stärke der Impedanzspektroskopie gegenüber den meisten Methoden in der Elektrochemie.

Die in diesen Methoden gewonnenen Gleichungen sind vom betrachteten System abhängig, so dass wir an dieser Stelle diese nicht weiter ausführen wollen. Bei der Herleitung

der Impedanz der Wasserstoffoxidation wie der Sauerstoffreduktion werden wir die Methode nach Epelboin anwenden, da diese uns die Bestimmung von Ratenkonstanten sowie von Bedeckungsgraden erlaubt. Bei der Berechnung werden wir auch ein Muster erkennen, anhand dessen wir die mathematische Formulierung verallgemeinern können und so zur Darstellung des Zustandsraummodells nach Gabrielli und Tribollet [80] gelangen.

6.5.2 Die Faraday-Impedanz der Wasserstoffoxidation

In diesem Kapitel wollen wir zuerst die Impedanz der Wasserstoffoxidation bestimmen. Diese an Platin schnell ablaufende Redox-Reaktion wurde in der Literatur bereits häufig diskutiert. So hat Conway *et al.* die Wasserstoffreduktion wie-oxidation mit Hilfe der Impedanzspektroskopie an Einkristallen untersucht [55, 72, 73, 74, 56]. Horvat-Radosevic und Kvastek [57] bestimmten die Impedanz der Wasserstoffentwicklung an elektrochemisch abgeschiedenen Ruthenium- sowie Rhodium-Elektroden ebenfalls in Säuren, während Los *et al.* [46] die Wasserstoffentwicklung in Basen untersuchten. Brug *et al.* [81] untersuchten die Wasserstoffreduktion an Goldelektroden in Säuren wie in Basen. Alle diese Messungen wurden jedoch in wässrigen Elektrolyten an polykristallinen Scheibenelektroden bzw. Einkristallelektroden bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Ergebnisse sind folglich nicht auf die Bedingungen in der Brennstoffzelle übertragbar. Die Verwendung einer Pseudo-Referenzelektrode erlaubt hingegen zum ersten Mal die Charakterisierung der Wasserstoffoxidation einer Brennstoffzelle während des Betriebs [82].

Bei der Wasserstoff-Redox-Reaktion unterscheidet man drei Reaktionsschritte:

1. Tafel: $H_2 \rightleftharpoons 2H_{ad}$
2. Volmer: $H_{ad} \rightleftharpoons H^+ + e^-$
3. Heyrovsky: $H_2 \rightleftharpoons H_{ad} + H^+ + e^-$

Es hat sich bei der Auswertung bzw. Modellierung gezeigt, dass der Heyrovsky-Schritt keine Bedeutung bzw. Auswirkungen auf das Ergebnis hat. Auch wenn in der Literatur sehr oft alle drei Schritte erwähnt werden, so vernachlässigen wir den Heyrovsky-Schritt in unserem Mechanismus und konzentrieren uns auf die zwei wesentlichen Schritte und verwenden den sogenannten Tafel-Volmer-Mechanismus:



Die zugehörigen Reaktionsraten $\nu_{i,H}$ schreiben sich wie folgt

$$\nu_{1,H} = k_{1,H} p \xi_H (1 - \theta_H)^2 - k_{2,H} \theta_H^2 \quad [\text{mol}/\text{cm}^2\text{s}] \quad (6.29)$$

$$\nu_{2,H} = k_{3,H} \theta_H e^{\alpha b(E-E_0)} - k_{4,H} (1 - \theta_H) c_{H^+} e^{\beta b(E-E_0)} \quad [\text{mol}/\text{cm}^2\text{s}] \quad (6.30)$$

Die $k_{i,H}$ kennzeichnen die jeweiligen Ratenkonstanten der Reaktionsschritte. p ist der Betriebsdruck und ξ_H ist der Molenbruch des Wasserstoffs. Für reinen Wasserstoff gilt $\xi_H = 1$. α ist der Transferkoeffizient und wird bei den Berechnungen immer als 0,5 angenommen. E_0 ist das Gleichgewichtspotential der H_2 -Redoxreaktion, welche auf $E_0 = 0$ [V] definiert ist. c_{H^+} ist die Konzentration der Protonen in der Membran und wird aus deren Äquivalentgewicht berechnet. Für eine Nafion 11x-Membran gilt $c_{H^+} = 1,818$ [mol/cm³].

Wir verwenden in diesem Kapitel den Index H , um klarzustellen, dass sich diese Größen auf die Wasserstoffoxidation beziehen. Dies tun wir mit der Absicht, die Gleichungen der Wasserstoffoxidation von denen der Sauerstoffreduktion (siehe nächstes Kapitel) zu unterscheiden, auch wenn dadurch manche Gleichung unübersichtlich erscheint.

Zwei Gleichungen charakterisieren unser System der Wasserstoffoxidation. Das ist zum Einen die zeitliche Veränderung des Bedeckungsgrad θ_H , zum Anderen der Faraday'sche Strom $I_{F,H} = j_{F,H}A$. Mit den Reaktionsraten 6.29 und 6.30 können wir schreiben

$$\dot{\theta}_H = \frac{1}{\beta} (2\nu_{1,H} - \nu_{2,H}) = r_{1,H} \quad [1/s] \quad (6.31)$$

$$j_{F,H} = F\nu_{2,H} = r_{0,H} \quad [A/cm^2] \quad (6.32)$$

β bezeichnet die Ladung, die einer Monolage adsorbierter H-Atome entspricht. Polykristallines Platin besitzt ca. $1,3 \cdot 10^{15}$ Atome pro cm^2 [83]. Gilt die Annahme, dass pro Pt-Oberflächenatom ein H-Atom adsorbieren kann, das genau die Ladung $1e_0 = 1,6022 \cdot 10^{-19}$ [C] trägt, so ergibt sich mit der Faraday-Konstante F β zu $2,0829 \cdot 10^{-4}$ [C/cm²]⁶.

Bei der Modellierung der gemessenen Impedanzspektren wurde β jedoch als neuer, zusätzlicher Parameter betrachtet. Diese Massnahme erlaubt es, eine wesentliche Verbesserung in der Übereinstimmung zwischen Modell und Experiment zu erlangen. Daraus können Rückschlüsse auf die Anzahl der aktiven Platin-Oberflächenatome gezogen werden [55]. Mit den Gleichungen 6.10 und 6.11 führen wir eine Taylor-Entwicklung bis zur ersten Ordnung durch und finden so das folgende Gleichungssystem

$$\dot{\theta}_H = r_{1,H}^{ss} + \left(\frac{\partial r_{1,H}}{\partial \theta_H} \right) (\theta_H - \theta_H^{ss}) + \left(\frac{\partial r_{1,H}}{\partial E} \right) (E - E^{ss}) \quad (6.33)$$

$$j_{F,H} = r_{0,H}^{ss} + \left(\frac{\partial r_{0,H}}{\partial \theta_H} \right) (\theta_H - \theta_H^{ss}) + \left(\frac{\partial r_{0,H}}{\partial E} \right) (E - E^{ss}) \quad (6.34)$$

^{ss} bezeichnen die Gleichgewichts- oder *steady-state* Werte. Im Gleichgewicht gilt weiterhin $\dot{\theta}_H = 0$, folglich ist $r_{1,H}^{ss} = 0$. Wird dem System ein sinusförmiges Wechselsignal gegebener Frequenz $\omega = 2\pi f$ aufgeprägt, so können die Variablen θ_H , E und $j_{F,H}$ in der folgenden Form geschrieben werden

$$\begin{aligned} \theta_H &= \theta_H^{ss} + \hat{\theta}_H e^{i\omega t} & \hat{\theta}_H &= \theta_{ac} e^{i\phi_\theta} \\ E &= E^{ss} + \hat{E} e^{i\omega t} & \hat{E} &= E_{ac} e^{i\phi_E} \\ j_{F,H} &= j_{F,H}^{ss} + \hat{j}_{F,H} e^{i\omega t} & \hat{j}_{F,H} &= j_{ac} e^{i\phi_j} \end{aligned} \quad (6.35)$$

θ_{ac} , E_{ac} , j_{ac} sind die zugehörigen Amplituden und ϕ_θ , ϕ_E , ϕ_j die jeweilige Phasenverschiebung. Gleichungen 6.35 setzen wir in die Gleichung 6.33 und 6.34 ein und erhalten nach dem Kürzen des Faktors $e^{i\omega t}$ auf beiden Seiten und unter Berücksichtigung der Relation $r_{0,H}^{ss} = j_{F,H}^{ss}$

$$i\omega \hat{\theta}_H = \left(\frac{\partial r_{1,H}}{\partial \theta_H} \right) \hat{\theta}_H + \left(\frac{\partial r_{1,H}}{\partial E} \right) \hat{E} \quad (6.36)$$

$$\hat{j}_{F,H} = \left(\frac{\partial r_{0,H}}{\partial \theta_H} \right) \hat{\theta}_H + \left(\frac{\partial r_{0,H}}{\partial E} \right) \hat{E} \quad (6.37)$$

⁶ = $2,1587 \cdot 10^{-9}$ [mol/cm²]

Dieses Gleichungssystem aus zwei Gleichungen (6.36 & 6.37) und drei Unbekannten ($\hat{\theta}_H$, \hat{E} , $\hat{j}_{F,H}$) wird nach folgendem Schema gelöst: Gleichung 6.36 wird nach $\hat{\theta}_H$ aufgelöst und dann in Gleichung 6.37 eingesetzt. So ergibt sich

$$\hat{\theta}_H = \left(i\omega - \left(\frac{\partial r_{1,H}}{\partial \theta_H} \right) \right)^{-1} \left(\frac{\partial r_{1,H}}{\partial E} \right) \hat{E} \quad (6.38)$$

sowie

$$\hat{j}_{F,H} = \left(\frac{\partial r_{0,H}}{\partial \theta_H} \right) \left(i\omega - \left(\frac{\partial r_{1,H}}{\partial \theta_H} \right) \right)^{-1} \left(\frac{\partial r_{1,H}}{\partial E} \right) \hat{E} + \left(\frac{\partial r_{0,H}}{\partial E} \right) \hat{E} \quad (6.39)$$

$$= \left\{ \left(\frac{\partial r_{0,H}}{\partial \theta_H} \right) \left(i\omega - \left(\frac{\partial r_{1,H}}{\partial \theta_H} \right) \right)^{-1} \left(\frac{\partial r_{1,H}}{\partial E} \right) + \left(\frac{\partial r_{0,H}}{\partial E} \right) \right\} \hat{E} \quad (6.40)$$

Die Impedanz ist nun gegeben als Kehrwert der Admittanz und wir erhalten als Ausdruck der Faraday-Impedanz $Z_{F,H}$ der Wasserstoffoxidation

$$\frac{1}{Z_{F,H}} = Y_{F,H} = \frac{\hat{j}_{F,H}}{\hat{E}} = \left(\frac{\partial r_{0,H}}{\partial \theta_H} \right) \left(i\omega - \left(\frac{\partial r_{1,H}}{\partial \theta_H} \right) \right)^{-1} \left(\frac{\partial r_{1,H}}{\partial E} \right) + \left(\frac{\partial r_{0,H}}{\partial E} \right) \quad (6.41)$$

Die Impedanz der Wasserstoffoxidation können wir direkt aus den partiellen Differentialgleichungen der Gleichungen 6.31 und 6.32 berechnen. Zusätzlich zu der Faraday-Impedanz müssen wir auch die Aufladung der Doppelschicht berücksichtigen, die wir wie in Kapitel 3.5.3 erwähnt, als additive Grösse betrachten. Bei den bisherigen Berechnungen der Faraday-Impedanz der Wasserstoffoxidation haben wir keine Massentransportlimitierungen bzw. Diffusionslimitierungen berücksichtigt, weder in der Gasphase noch für den Transport der Protonen in der Membran. Sollten Charakteristiken im Spektrum diesbezüglich auftreten, so werden wir als weiteren Faktor die Nernst-Impedanz (Gl. 3.43) hinzufügen.

Eine ausführliche Darstellung der folgenden Gleichungen findet sich im Anhang D.1

$$\begin{aligned} A &= - \left(\frac{\partial r_{1,H}}{\partial \theta_H} \right) \quad [1/s] & B &= \left(\frac{\partial r_{1,H}}{\partial E} \right) \quad [1/Vs] \\ C &= \left(\frac{\partial r_{0,H}}{\partial \theta_H} \right) \quad [A/cm^2] & D &= \left(\frac{\partial r_{0,H}}{\partial E} \right) \quad [1/\Omega cm^2] \end{aligned} \quad (6.42)$$

Mit den Gleichungen 6.42 sind wir in der Lage, die Faraday-Impedanz $Z_{F,H}$ in der kompakten Form

$$\frac{1}{Z_{F,H}} = C(i\omega + A)^{-1}B + D \quad (6.43)$$

darzustellen.

Als Gesamtimpedanz der Wasserstoffoxidation schreiben wir

$$Z_{\Sigma,H} = R_{\Omega} + \left(\frac{1}{Z_{CPE}} + \frac{1}{Z_{F,H} + Z_N} \right)^{-1} \quad [\Omega cm^2] \quad (6.44)$$

Für die Beschreibung der Doppelschichtkapazität Z_{CPE} wählen wir entweder die Form nach Brug (Gl. 3.46) oder Gleichung 3.49. Z_N ist durch Gleichung 3.43 gegeben und wird nur dann hinzugefügt, wenn deutliche Charakteristiken im Impedanzspektrum auf eine

Massentransport- bzw. Diffusionslimitierung hindeuten. R_Ω ist der Ohm'sche bzw. der Membranwiderstand.

Harrington und Conway [72] haben gezeigt, dass für die Faraday-Impedanz der Wasserstoffoxidation, $Z_{F,H}$, Äquivalentschaltbilder entwickelt werden können. Jedoch sind bereits bei dieser elektrochemischen Reaktion einzelne Elemente nicht mehr einzelnen physikalischen oder chemischen Schritten zuzuordnen. Das Äquivalentschaltbild besitzt hingegen den Vorteil, das man die experimentellen Daten mit möglichst wenigen Parametern im Modell behandeln kann. Die Zusammenhänge sind jedoch nur für den Fall des Ladungsdurchtrittswiderstandes trivial, während diejenigen Elemente, die die Adsorption/Desorption beschreiben, aus einer Kombination aller partiellen Differentialgleichungen $A - D$ bestehen.

Für die Modellierung der ermittelten Spektren werden wir im Gegensatz zu Harrington *et al.* [72, 55] in dieser Arbeit nicht das Äquivalentschaltbild verwenden.

6.5.3 Die Faraday-Impedanz der Sauerstoffreduktion

Bei der Berechnung der Faraday-Impedanz der Sauerstoffreduktion, welche in diesem Kapitel ausgeführt wird, gelangen wir zur Darstellung des Zustandsraum-Modells nach Gabrielli und Tribollet [80]. Dieses Modell erlaubt es, selbst für komplexe Reaktionsmechanismen die Faraday-Impedanz auf schnelle und kompakte Art zu berechnen. Wir werden dieses Modell nicht als Ansatz unserer Berechnungen verwenden, sondern werden im Verlauf der Rechnungen dieses Modell wiederfinden.

Die Sauerstoffreduktion wurde bereits in der Vergangenheit in der Literatur sehr ausführlich behandelt. So haben Hoare [67] 1969 und Kinoshita [84] 1992 die Literatur der Elektrochemie der Sauerstoff-Redox-Reaktion aufgearbeitet und die verschiedensten Reaktionsmechanismen erläutert bzw. zusammen gefasst. Grundlegende Arbeiten zur Sauerstoffreduktion haben Damjanovic *et al.* [85, 86] bereits 1966 durchgeführt. Diese Arbeiten führten zur allgemeinen Akzeptanz gewisser Reaktionsschritte, die während der Sauerstoff-Redox-Reaktion stattfinden. Wroblowa *et al.* [65] schlugen einen kompakten Redox-Mechanismus für die Sauerstoffreduktion vor, welcher zwei Wege berücksichtigte. Zum Einen die direkte Reduktion des Sauerstoffs in einem 4-Elektronen-Schritt, zum Anderen die indirekte Reduktion des Sauerstoffs in einem 2-Elektronen-Schritt über das Zwischenprodukt Wasserstoffperoxid H_2O_2 . Der Mechanismus von Wroblowa (Gl. 6.9 bis 6.12) wird auf Grund seiner kompakten Schreibweise gern als Erklärung der Sauerstoffreduktion an Katalysatoren bzw. in Brennstoffzellen aufgeführt [87].

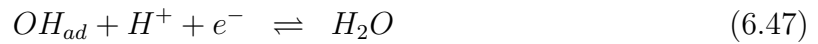
Die Zusammenfassungen von Hoare und Kinoshita zeigen jedoch, dass der einfache Mechanismus nach Wroblowa nicht unter beliebigen Bedingungen gültig ist. Der Mechanismus berücksichtigt die Bildung von Wasserstoffperoxid H_2O_2 , welches als stabiles Zwischenprodukt Radikale bilden kann, die wiederum die Membran angreifen und so zur Degradation der Membran führen [88, 89]. Arbeiten von Kucernak *et al.* zeigen jedoch eine vom Massentransport abhängige Veränderung der Wasserstoffperoxidbildung [90].

Die Mannigfaltigkeit der Reaktionsmechanismen für die Sauerstoff-Redox-Reaktion sind begründet in der Unsicherheit der gebildeten Zwischenprodukte und der daraus re-

sultierenden vielen Möglichkeiten von Kombinationen. Jeder Mechanismus kann für ein bestimmtes System, abhängig vom Katalysator, der Umgebung (Säure oder Base) und den Betriebsbedingungen richtig sein [84]. Es gilt also, aus der bisherigen Diskussion in der Literatur denjenigen Mechanismus zu definieren, welcher am zutreffendsten ist.

Die ersten Reaktionsschritte sowie den letzten unseres Mechanismus entnehmen wir den Arbeiten von Damjanovic *et al.* [86] und können schreiben



$$\vdots$$


Molekularer Sauerstoff O_2 adsorbiert zunächst dissoziativ auf dem Katalysator [91, 92]. Die adsorbierten Sauerstoffatome werden zunächst ein Elektron e^- aufnehmen, da Sauerstoff sehr elektronegativer⁷ ist. Es ist jedoch unklar, ob wirklich die Ladung $1e^-$ auf das Sauerstoffatom übertragen wird, oder ob sich die Ladungsverteilung des Systems O - Pt -Oberfläche zum Sauerstoffatom hin verschiebt. Da aber in elektrochemischen Gleichungen keine gebrochenzahligen Ladungen übertragen werden können, übernehmen wir die obige Schreibweise.

Zwischen Gleichung 6.46 und Gleichung 6.47 können beliebige Zwischenprodukte von O und H , als auch deren ionische Formen, gebildet werden⁸. Es gibt nun theoretisch denkbar viele Wege, wie man die Zwischenprodukte kombinieren kann. Einige dieser Wege können ausgeschlossen werden, da Energiebarrieren zwischen zwei möglichen Produkten zu gross sind, um eine solche Reaktion zuzulassen. Eine Auswahl kann z.B. mit Hilfe von *ab initio* Rechnungen durchgeführt werden [93, 94]. Der nun im Folgenden vorgeschlagene Reaktionsweg kann gültig sein bei niedrigen Stromdichten. Bei höheren Stromdichten muss dieser Reaktionsmechanismus zwingend erweitert werden, denn in seiner hier dargestellten Form ist damit die Bildung von Wasserstoffperoxid H_2O_2 nicht erklärbar.

Wir definieren unseren Reaktionsmechanismus für die Sauerstoffreduktion folgendermassen



mit den zugehörigen Reaktionsraten $\nu_{i,O}$ in $[\text{mol}/\text{cm}^2\text{s}]$

$$\nu_{1,O} = k_{1,O} p_{O_2} (1 - \theta_O - \theta_{OH})^2 - k_{2,O} \theta_O^2 \quad (6.52)$$

$$\nu_{2,O} = k_{3,O} \theta_O e^{\beta b(E-E_0)} = k_{3,O} \theta_O e^{\beta b E} \quad (6.53)$$

⁷Auf der Pauling-Skala beträgt der Wert der Elektronegativität 3,5. Sauerstoff ist neben Fluor (4,0) das Element mit der zweithöchsten Elektronegativität. Dies gilt auch für die Skalen nach Allred und Rochow sowie von Mulliken.

⁸Denkbar sind: OH , O_2H , OH^- , O_2H^- , O_2^- , H_2O_2 sowie adsorbiertes H_2O .

$$\nu_{3,O} = k_{4,O}\theta_O c_{H^+} \quad (6.54)$$

$$\begin{aligned} \nu_{4,O} &= k_{5,O}c_{H^+}\theta_{OH}e^{\beta b(E-E_0)} - k_{6,O}(1-\theta_O-\theta_{OH})e^{\alpha b(E-E_0)} \\ &= k_{5,O}c_{H^+}\theta_{OH}e^{\beta bE} - k_{6,O}(1-\theta_O-\theta_{OH})e^{\alpha bE} \end{aligned} \quad (6.55)$$

Die $k_{i,O}$'s bezeichnen die zugehörigen Ratenkonstanten. p ist der Betriebsdruck des Sauerstoffs und ξ_O ist der Molenbruch des Sauerstoffs. Für reinen Sauerstoff gilt $\xi_O = 1$. α ist der Transferkoeffizient und wird bei den Berechnungen vorerst als 0,5 angenommen. $b = nF/RT$ ist der gewöhnliche Exponent der Butler-Volmer-Gleichung. Das Gleichgewichtspotential E_0 der Reaktionsraten $\nu_{2,O}$ sowie $\nu_{4,O}$ wird in die jeweiligen Ratenkonstanten $k_{3,O}$ bzw. $k_{5,O}$ und $k_{6,O}$ mit einbezogen, da E_0 unbekannt ist. c_{H^+} ist die Konzentration der Protonen in der Membran und wird aus deren Äquivalentgewicht berechnet. Für eine Nafion 11x-Membran gilt $c_{H^+} = 1,818$ [mol/cm³]. Wir verwenden in diesem Kapitel, wie wir es bei der Wasserstoffoxidation ebenfalls taten, den Index O um klarzustellen, dass sich diese Größen auf die Sauerstoffreduktion beziehen.

Wie bei der Wasserstoffoxidation definieren wir die folgenden Gleichungen, welche unser System charakterisieren. Das ist zum Einen die zeitliche Veränderung der Bedeckungsgrade von O und HO sowie des Faraday'schen Stromes $I_{F,O} = j_{F,O}A$. Im Gegensatz zur Wasserstoffoxidation müssen wir zwei adsorbierte Spezies berücksichtigen, die um die freien Oberflächenplätze konkurrieren.

$$\dot{\theta}_O = \frac{1}{\beta} (2\nu_{1,O} - \nu_{3,O}) = r_{1,O} \quad [1/s] \quad (6.56)$$

$$\dot{\theta}_{OH} = \frac{1}{\beta} (\nu_{3,O} - \nu_{4,O}) = r_{2,O} \quad [1/s] \quad (6.57)$$

$$j_{F,O} = F (\nu_{2,O} + \nu_{4,O}) = r_{0,O} \quad [A/cm^2] \quad (6.58)$$

β [mol/cm²] ist die Ladung, die einer Monolage adsorbierter Spezies entspricht. Für die Gleichungen 6.56 bis 6.58 führen wir eine Taylor-Entwicklung durch, bis zur ersten Ordnung

$$\begin{aligned} \dot{\theta}_O &= r_{1,O}^{ss} + \left(\frac{\partial r_{1,O}}{\partial \theta_O}\right) (\theta_O - \theta_O^{ss}) + \left(\frac{\partial r_{1,O}}{\partial \theta_{HO}}\right) (\theta_{HO} - \theta_{HO}^{ss}) \\ &\quad + \left(\frac{\partial r_{1,O}}{\partial E}\right) (E - E^{ss}) \end{aligned} \quad (6.59)$$

$$\begin{aligned} \dot{\theta}_{HO} &= r_{2,O}^{ss} + \left(\frac{\partial r_{2,O}}{\partial \theta_O}\right) (\theta_O - \theta_O^{ss}) + \left(\frac{\partial r_{2,O}}{\partial \theta_{HO}}\right) (\theta_{HO} - \theta_{HO}^{ss}) \\ &\quad + \left(\frac{\partial r_{2,O}}{\partial E}\right) (E - E^{ss}) \end{aligned} \quad (6.60)$$

$$\begin{aligned} j_{F,O} &= r_{0,O}^{ss} + \left(\frac{\partial r_{0,O}}{\partial \theta_O}\right) (\theta_O - \theta_O^{ss}) + \left(\frac{\partial r_{0,O}}{\partial \theta_{HO}}\right) (\theta_{HO} - \theta_{HO}^{ss}) \\ &\quad + \left(\frac{\partial r_{0,O}}{\partial E}\right) (E - E^{ss}) \end{aligned} \quad (6.61)$$

^{ss} bezeichnen die Gleichgewichts- oder *steady-state* Werte. Im Gleichgewicht gilt weiterhin $\dot{\theta}_O = \dot{\theta}_{HO} = 0$ und folglich ist $r_{1,O}^{ss} = r_{2,O}^{ss} = 0$. Prägen wir dem System nun wiederum ein sinusförmiges Wechselsignal gegebener Frequenz $\omega = 2\pi f$ auf, so können wir die Variablen

θ_O , θ_{HO} , E und $j_{F,O}$ in der folgenden Form schreiben

$$\begin{aligned} \theta_O &= \theta_O^{ss} + \hat{\theta}_O e^{i\omega t} & \text{mit} & \hat{\theta}_O = \theta_{ac,O} e^{i\phi_{\theta_O}} \\ \theta_{HO} &= \theta_{HO}^{ss} + \hat{\theta}_{HO} e^{i\omega t} & \text{mit} & \hat{\theta}_{HO} = \theta_{ac,HO} e^{i\phi_{\theta_{HO}}} \\ E &= E^{ss} + \hat{E} e^{i\omega t} & \text{mit} & \hat{E} = E_{ac} e^{i\phi_E} \\ j_{F,O} &= j_{F,O}^{ss} + \hat{j}_{F,O} e^{i\omega t} & \text{mit} & \hat{j}_{F,O} = j_{ac} e^{i\phi_j} \end{aligned} \quad (6.62)$$

$\theta_{ac,O}$, $\theta_{ac,HO}$, E_{ac} , j_{ac} sind die zugehörigen Amplituden und ϕ_{θ_O} , $\phi_{\theta_{HO}}$, ϕ_E , ϕ_j die jeweilige Phasenverschiebung. Gleichungen 6.62 setzen wir in die Gleichung 6.59 bis 6.61 ein und erhalten nach kürzen des Faktors $e^{i\omega t}$ auf beiden Seiten und unter Berücksichtigung der Relation $r_{0,O}^{ss} = j_{F,O}^{ss}$ sowie durch Subtraktion von $i\omega\hat{\theta}_O$ in Gleichung 6.59 und $i\omega\hat{\theta}_{HO}$ in Gleichung 6.60 auf beiden Seiten

$$0 = \left(\frac{\partial r_{1,O}}{\partial \theta_O} \right) \hat{\theta}_O - i\omega\hat{\theta}_O + \left(\frac{\partial r_{1,O}}{\partial \theta_{HO}} \right) \hat{\theta}_{HO} + \left(\frac{\partial r_{1,O}}{\partial E} \right) \hat{E} \quad (6.63)$$

$$0 = \left(\frac{\partial r_{2,O}}{\partial \theta_O} \right) \hat{\theta}_O + \left(\frac{\partial r_{2,O}}{\partial \theta_{HO}} \right) \hat{\theta}_{HO} - i\omega\hat{\theta}_{HO} + \left(\frac{\partial r_{2,O}}{\partial E} \right) \hat{E} \quad (6.64)$$

$$\hat{j}_{F,O} = \left(\frac{\partial r_{0,O}}{\partial \theta_O} \right) \hat{\theta}_O + \left(\frac{\partial r_{0,O}}{\partial \theta_{HO}} \right) \hat{\theta}_{HO} + \left(\frac{\partial r_{0,O}}{\partial E} \right) \hat{E} \quad (6.65)$$

Dieser Satz aus drei Gleichungen wird nicht in der Form gelöst, indem wir die Unbekannten Variablen $\hat{\theta}_O$, $\hat{\theta}_{HO}$ durch Elimination aus Gleichung 6.65 entfernen. Wir schreiben diesen Satz von Gleichungen in Matrizen-Form, mit der es sich einfacher rechnen lässt und können schreiben

$$0 = \left(\left(\begin{pmatrix} \frac{\partial r_{1,O}}{\partial \theta_O} & \frac{\partial r_{1,O}}{\partial \theta_{HO}} \\ \frac{\partial r_{2,O}}{\partial \theta_O} & \frac{\partial r_{2,O}}{\partial \theta_{HO}} \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} i\omega & 0 \\ 0 & i\omega \end{pmatrix} \right) \begin{pmatrix} \hat{\theta}_O \\ \hat{\theta}_{HO} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \frac{\partial r_{1,O}}{\partial E} \\ \frac{\partial r_{2,O}}{\partial E} \end{pmatrix} \right) \hat{E} \quad (6.66)$$

$$= (\mathbf{A} - i\omega\mathbf{1}) \vec{\theta} + \mathbf{B}\hat{E} \quad (6.67)$$

$$\hat{j}_{F,O} = \left(\begin{pmatrix} \frac{\partial r_{0,O}}{\partial \theta_O} & \frac{\partial r_{0,O}}{\partial \theta_{HO}} \end{pmatrix} \right) \begin{pmatrix} \hat{\theta}_O \\ \hat{\theta}_{HO} \end{pmatrix} + \frac{\partial r_{0,O}}{\partial E} \hat{E} \quad (6.68)$$

$$= \mathbf{C}\vec{\theta} + \mathbf{D}\hat{E} \quad (6.69)$$

Wir können die folgenden Matrizen definieren, wobei $\mathbf{1}$ in Gleichung 6.67 die Einheitsmatrix darstellt. Die einzelnen Elemente der Matrizen sind im Anhang D.2 ausführlich dargestellt.

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} -\frac{\partial r_{1,O}}{\partial \theta_O} & -\frac{\partial r_{1,O}}{\partial \theta_{HO}} \\ -\frac{\partial r_{2,O}}{\partial \theta_O} & -\frac{\partial r_{2,O}}{\partial \theta_{HO}} \end{pmatrix} \quad [1/\text{s}] \quad \mathbf{B} = \begin{pmatrix} \frac{\partial r_{1,O}}{\partial E} \\ \frac{\partial r_{2,O}}{\partial E} \end{pmatrix} \quad [1/\text{Vs}] \quad (6.70)$$

$$\mathbf{C} = \begin{pmatrix} \frac{\partial r_{0,O}}{\partial \theta_O} & \frac{\partial r_{0,O}}{\partial \theta_{HO}} \end{pmatrix} \quad [\text{A}/\text{cm}^2] \quad \mathbf{D} = \frac{\partial r_{0,O}}{\partial E} \quad [1/\Omega\text{cm}^2]$$

Gleichung 6.67 können wir nach $\vec{\theta}$ auflösen und in Gleichung 6.69 einsetzen. Wir erhalten wieder die Relation zwischen dem Faraday'schen Strom und der Spannung

$$\begin{aligned} \hat{j}_{F,O} &= \mathbf{C} (i\omega\mathbf{1} + \mathbf{A})^{-1} \mathbf{B}\hat{E} + \mathbf{D}\hat{E} \\ &= \{ \mathbf{C} (i\omega\mathbf{1} + \mathbf{A})^{-1} \mathbf{B} + \mathbf{D} \} \hat{E} \end{aligned} \quad (6.71)$$

Die Faraday-Impedanz $Z_{F,O}$ der Sauerstoffreduktion ergibt sich zu

$$\frac{1}{Z_{F,O}} = Y_{F,O} = \frac{\hat{j}_{F,O}}{\hat{E}} = \mathbf{C} (i\omega \mathbf{1} + \mathbf{A})^{-1} \mathbf{B} + \mathbf{D} \quad (6.72)$$

Formell stimmt die Faraday-Impedanz der Sauerstoffreduktion mit der der Wasserstoffoxi- dation (Gl. 6.43) überein, jedoch bestehen die Elemente $\mathbf{A} - \mathbf{D}$ nicht mehr aus reinen partiellen Differentialgleichungen, sondern sind Matrizen, deren Grösse hauptsächlich von der Anzahl adsorbierter Spezies abhängt. Das Potential E kann immer als skalare Grösse geschrieben werden, sofern nicht die Überspannung $\eta = E - E_0$ jedes Reaktionsschrittes betrachtet wird.

Gleichung 6.72 sowie die Definition der Matrizen $\mathbf{A} - \mathbf{D}$ entspricht derjenigen, die Gabrielli und Tribollet [80] für ihr Zustandsraum-Modell angeben.

Wie für den Fall der Wasserstoffoxi- dation sind bei den bisherigen Überlegungen zur Sauerstoffoxi- dation keine Massentransport- oder Diffusionsprozesse berücksichtigt wor- den. Diese müssen gegebenenfalls als zusätzliche Elemente berücksichtigt werden. Als additive Grösse müssen wir der Faraday-Impedanz wiederum die Aufladung der Doppel- schicht hinzufügen, so dass wir als Gesamt-Impedanz der Sauerstoffreduktion schreiben können

$$Z_{\Sigma,O} = R_{\Omega} + \left(\frac{1}{Z_{CPE}} + \frac{1}{Z_{F,O} + Z_N} \right)^{-1} \quad [\Omega \text{cm}^2] \quad (6.73)$$

Für die Beschreibung der Doppelschichtkapazität Z_{CPE} wählen wir entweder die Form nach Brug (Gl. 3.46) oder Gleichung 3.49. Z_N ist durch Gleichung 3.43 gegeben und wird nur dann hinzugefügt, wenn deutliche Charakteristiken im Impedanzspektrum auf eine Massentransport- bzw. Diffusionslimitierung hindeuten. R_{Ω} ist der Ohm'sche bzw. der Membranwiderstand.

6.5.4 Angabe des Fehlers

Die in den letzten beiden Kapiteln beschriebenen Formeln der Wasserstoffoxi- dation so- wie der Sauerstoffreduktion wurden verwendet, um die experimentell gewonnen Daten zu simulieren. Da die gemessenen Impedanzdaten zufällige wie auch systematische Fehler beinhalten, kann die Theorie diese Daten nie exakt wieder geben. Dazu wird die Differenz zwischen Modell und Experiment in jedem Frequenzpunkt f_i bestimmt, mit $i = 1 \dots N$ der Anzahl der Messpunkte. Diese Differenz wird mit dem Betrag der Impedanz im jeweiligen Punkt i gewichtet, da sonst Abweichungen bei grossen Impedanzwerten zu falschen Anga- ben führen [95]. Wir erhalten so als Fehler für den Realteil wie auch für den Imaginärteil die folgenden Ausdrücke

$$\Delta \Re = \frac{\Re(Z_{Data}) - \Re(Z_{Modell})}{|Z_{Data}|}, \quad \Delta \Im = \frac{\Im(Z_{Data}) - \Im(Z_{Modell})}{|Z_{Data}|} \quad (6.74)$$

Die Abweichungen $\Delta \Re$ sowie $\Delta \Im$ werden im sogenannten *Fit Quality Plot* (FQ-Plot) dargestellt. Dieses Diagramm, in welchem $\Delta \Re$ und $\Delta \Im$ über $\lg(f)$ aufgetragen wird, ist bei allen Resultaten mit angeben.

Kapitel 7

2D Charakterisierung einer Elektrode

Alle Halbzellen-Impedanzmessungen, welche wir in Kapitel 6 vorgestellt und diskutiert haben, wurden in runden Stahlzellen durchgeführt. Diese runden Stahlzellen zeichnen sich dadurch aus, dass sie kein Flussfeld besitzen und folglich kein erzwungener Fluss der Reaktanden in der Zelle stattfindet. Technisch relevante Zellen besitzen jedoch ein Flussfeld, um die Reaktanden möglichst optimal zu verteilen und eine hohe Ausnutzung dieser zu erreichen. Ein Flussfeld ist weiterhin eine notwendige Bedingung, um eine Brennstoffzelle mit Luft betreiben zu können. Die Konzentration der Reaktanden nimmt vom Eingang bis zum Ausgang stetig ab, was eine Veränderung der Partialdrücke über die aktive Fläche bedingt. Der Partialdruck hat jedoch eine direkte Auswirkung auf die Reaktionskinetik, weshalb anzunehmen ist, dass lokale Unterschiede über der aktiven Fläche auftreten. Grosse lokale Inhomogenitäten können aber zu einer schnelleren Degradation der Komponenten, also der Elektroden wie auch der Membran, führen. Um dies zu verhindern, ist es nötig, limitierende Prozesse entlang des Flussfeldes zu erkennen und diesen durch ein geeignetes Zelldesign entgegen zu wirken.

Wieser *et al.* [96] als auch Geiger *et al.* [97, 98] entwickelten einen Aufbau zur simultanen Bestimmung der Stromverteilung in Brennstoffzellen. In beiden Fällen wurde mit Hilfe von Hallsensoren der Strom einzelner Segmente gemessen. Die einzelnen Segmente sind voneinander elektrisch isoliert, so dass keine Querströme die Messungen verfälschen können. Mit diesen Messungen konnten erstmals Inhomogenitäten in der Stromverteilung unter verschiedenen Betriebsbedingungen gezeigt werden. Diese Informationen sind gegenüber integralen Messungen, bei denen Inhomogenitäten nicht beobachtbar sind, sehr wertvoll. Jedoch geben sie keine Hinweise darauf, welcher Elektrode die limitierenden Prozesse zuzuordnen sind, noch aus welchen Gründen einzelne Segmente eine höhere oder niedrigere Stromdichte besitzen.

Die Impedanzspektroskopie kann hier weitere wertvolle Hinweise geben, da mit ihr zwischen Durchtrittsreaktionen sowie Massentransportlimitierungen und Ohm'schen Widerständen unterschieden werden kann. Es können so Aussagen darüber gemacht werden, welche Prozesse in jedem Segment limitierend wirken. In diesem Kapitel wollen wir also die Idee verfolgen, die Impedanzspektroskopie an einzelnen Segmenten einer segmentierten Brennstoffzelle anzuwenden, um so weitere Informationen zu gewinnen. Zusätzlich stellen wir die Forderung, dass die Impedanzmessung simultan in allen Segmenten durchgeführt

werden soll. Dies macht die Messdauer von der Anzahl der Segmente unabhängig bzw. die Messung aller Segmente dauert nicht länger als eine integrale Impedanzmessung. So können Informationen in allen Segmenten zur gleichen Zeit gewonnen werden. Verdeutlichen wir uns das anhand einer kleinen Rechnung. Eine Impedanzmessung zwischen 5 [mHz] und 25 [kHz] dauert ca. 30 Minuten. Bei 9 Segmenten würde die gesamte Messdauer aller Segmente ca. 4,5 Stunden betragen. Nach dieser Zeit kann jedoch nicht mehr davon ausgegangen werden, dass sich die Brennstoffzelle noch immer in demselben Zustand befindet wie zu Beginn der ersten Messung.

Bisher gibt es in der Literatur nur Arbeiten von Kucernak *et al.* [99] und Wagner *et al.* [101], welche das Thema lokal aufgelöster Impedanzmessungen aufgreifen. Die Arbeiten wurden jedoch weder unter den für Brennstoffzellen üblichen Betriebsbedingungen durchgeführt, noch an technisch relevanten Brennstoffzellen. Zudem wurden die Impedanzmessungen seriell durchgeführt.

7.1 Aufbau lokaler Impedanzmessungen

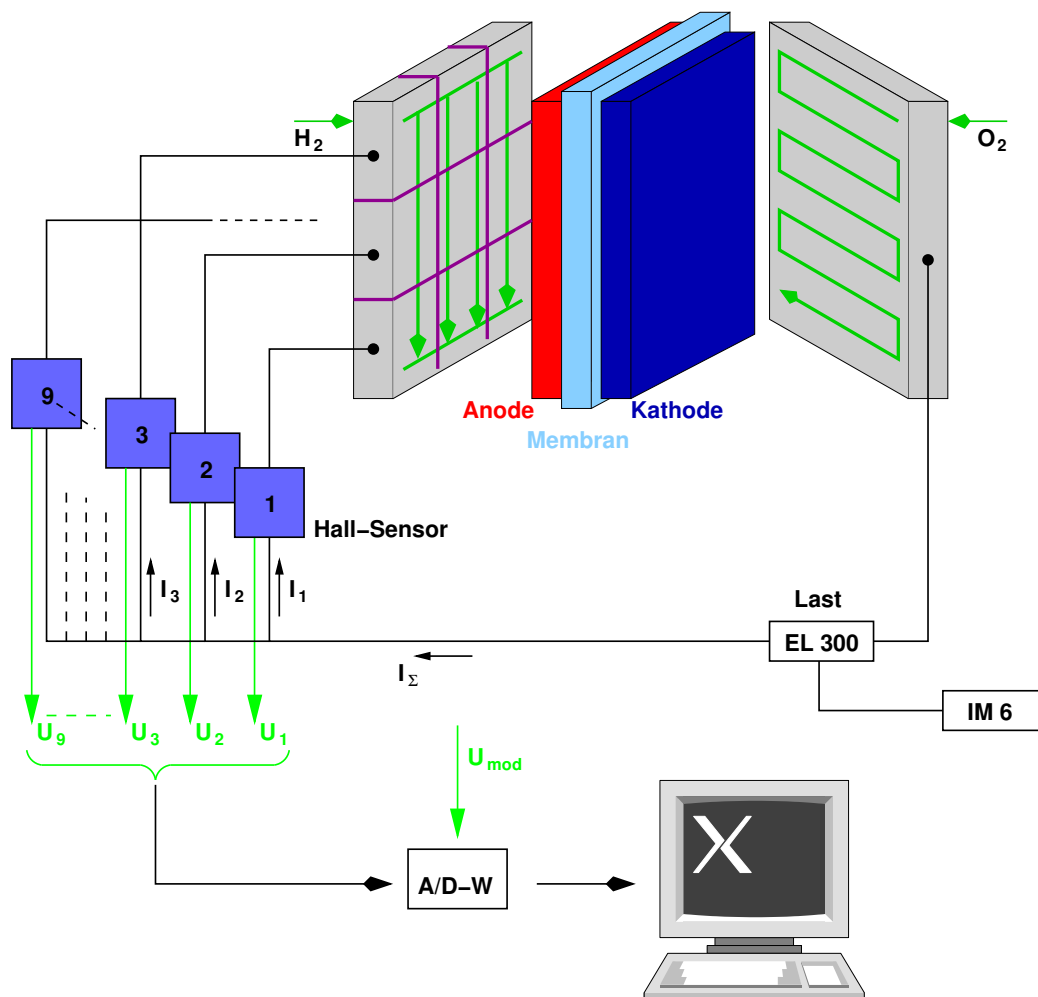


Abb. 7.1: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus.

Der Aufbau orientiert sich sehr stark an dem Aufbau, welcher bereits von Arne Geiger [97, 98] zur simultanen Messung lokaler Stromdichten verwendet wurde und in Abbildung 7.1 schematisch gezeigt ist. Dabei wird eine Flussfeldplatte in mehrere Segmente unterteilt und der Segmentstrom jeweils separat abgeführt. Diese Segmentstromleitungen werden durch sog. geschlossene Hall-Sensoren (LA 25-NP, LEM, Schweiz) geführt, bevor sie alle miteinander verbunden werden, um an die Last angeschlossen werden zu können. Diese Anordnung erlaubt das Verwenden nur *einer* Last. Ansonsten muss für jedes Segment eine eigene Last geschaltet werden [102], was die Kosten eines solchen Testaufbaus sowohl erhöht, als auch regelungstechnisch aufwändiger macht. Die Hall-Sensoren erlauben die kontaktlose Bestimmung der Stromstärke jedes Segments und vermeiden so einen Eingriff in die Stromführung, welcher immer mit Widerständen verbunden ist und so die Stromverteilung, auch in der Brennstoffzelle, nachhaltig verändern kann.

Das durch den Strom (Primärstrom) verursachte magnetische Feld induziert im Hall-Sensor eine Spannung. Diese Spannung wird verwendet, um in einem Sekundärstromkreis einen Strom zu generieren, welcher das magnetische Feld genau kompensiert. Der Sekundärstrom ist also genau proportional zum magnetischen Feld und so zum Primärstrom. Der Sekundärstrom wird mit der Spannung U_s , welche über dem Widerstand R_s abfällt, gemessen. Die Spannung U_s ist mit dem Primärstrom I_p über folgendes Verhältnis verbunden

$$U_s = R_s \frac{1}{N} \cdot I_p \quad (7.1)$$

N ist dabei die Anzahl der Windungen der Spule im Sekundärstromkreis, welche individuell gewählt werden kann. Die Spannungen (U_1 bis U_9) der Hall-Sensoren werden mit Hilfe einer Analog/Digital-Wandlerkarte (A/D-W) digitalisiert und in einem Computer registriert. Sind die Stromleitungen der einzelnen Segmente exakt gleich lang, so können Unterschiede im Ohm'schen Widerstand der Leitungen ausgeschlossen werden, und die gemessenen Ströme sind diejenigen, welche aus den Bedingungen (Reaktandenkonzentration, Befeuchtung, Membranwiderstand, ...) in der Brennstoffzelle resultieren.

Diese Versuchsanordnung, welche schematisch in Abbildung 7.1 gezeigt ist, eignet sich sehr gut zur Bestimmung der dc-Stromverteilung in der Brennstoffzelle. Wir sind hingegen daran interessiert mit dieser Messanordnung Impedanzmessungen durchzuführen, um die limitierenden Prozesse in den jeweiligen Segmenten zu bestimmen.

Für die Impedanzmessungen, als auch für den Gleichstrombetrieb, wurde die EL300-Last von Zahner verwendet. Die Messungen wurden pseudo-galvanostatisch durchgeführt, d.h. die Brennstoffzelle wurde mit der Last auf einen konstanten Strom eingestellt, die Modulationsamplitude von 5 [mV] wurde hingegen der Zellspannung aufgeprägt.

7.1.1 Frequenzverhalten der Hall-Sensoren

Die Hall-Sensoren kompensieren wie oben erwähnt mit einer Spule im Sekundärstromkreis das magn. Feld des Primärstromkreises. Diese Kompensation wird intern mit Hilfe von Operationsverstärkern durchgeführt und ist daher frequenzabhängig. Die ausgegebene Spannung wird folglich von der Frequenz des Primärstromes abhängen. Das Frequenzverhalten der Spannungen der Hall-Sensoren ist in Abbildung 7.2 für zwei Ströme (1 [A] sowie 3 [A]) gezeigt. Bis zu einer Frequenz von ca. 200 [Hz] und einem Strom von 1 [A] ist die Spannung der Hall-Sensoren direkt proportional zum Strom, wie in Abbildung 7.2 oben

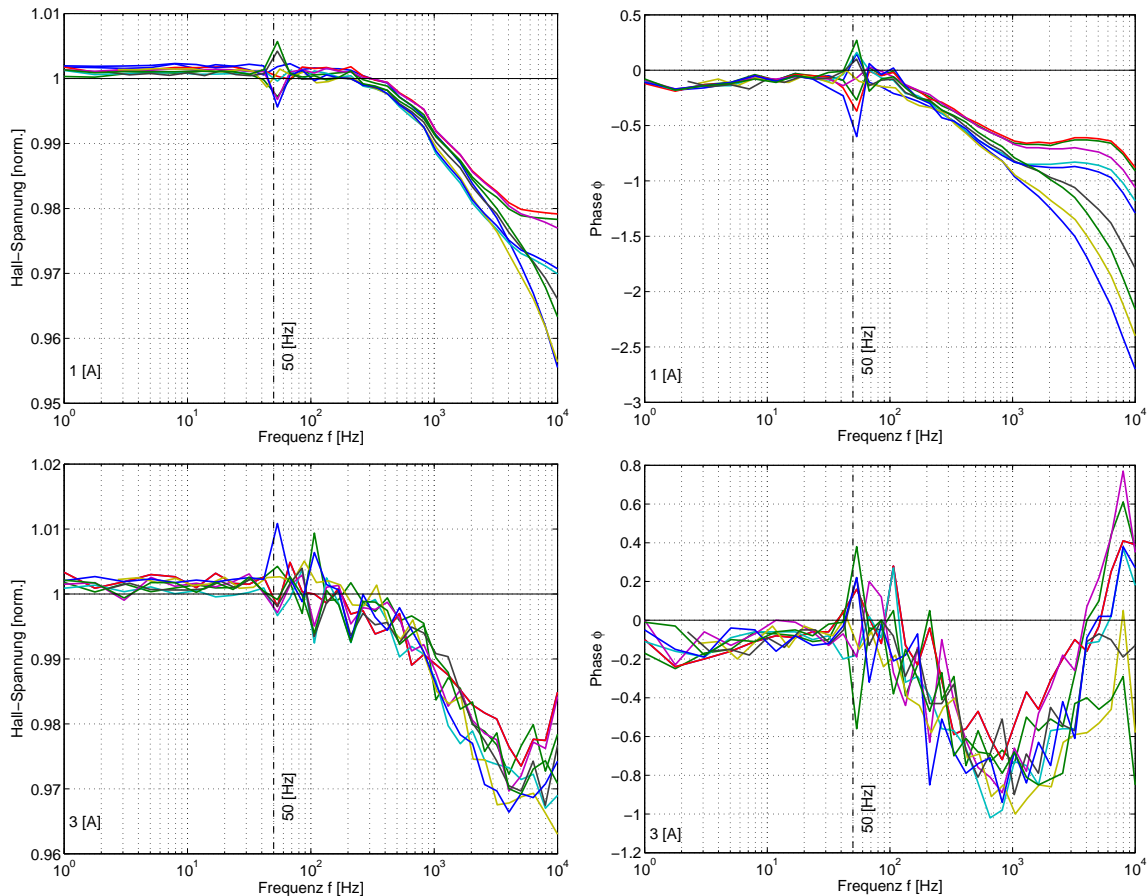


Abb. 7.2: Frequenzverlauf der Hall-Spannungen sowie deren Phasen bei 1 [A] und 3 [A]. Bis zu Frequenzen von ca. 200 [Hz] besteht eine lineare Beziehung zwischen Strom und Spannung. Das Signal ist nicht gedämpft und es existiert keine Phasenverschiebung. Über 200 [Hz] wird die Hall-Spannung aufgrund der internen Operationsverstärker gedämpft (< 5%) und es tritt eine Phasenverschiebung auf. Artefakte bei einer Frequenz von 50 [Hz] sind auf die Netzversorgung der Hall-Sensoren zurück zu führen.

zu sehen ist. Danach sinkt die ausgegebene Spannung aufgrund der internen Kompensation. Die Abweichung beträgt bei 10 [kHz] immer noch weniger als 5%. Diesen Fehler bei höheren Frequenzen gilt es bei der Berechnung der Impedanz zu berücksichtigen. Ebenso muss man die Abweichung der Phasenverschiebung, verursacht durch die Hall-Sensoren, berücksichtigen, da sonst falsche Werte der Doppelschichtkapazität bestimmt werden.

Bei 3 [A] nimmt das Rauschen der Hall-Sensoren zu, wie es in Abbildung 7.2 unten zu sehen ist. Die Abweichung in der Spannung sowie der Phasenverschiebung sind hingegen geringer als bei einem Strom von 1 [A]. In unseren Experimenten lagen die durchschnittlichen Segmentströme in einem Bereich von 0,5 [A] bis zu 1,5 [A], Ausnahmen bis 2 [A], so dass wir für unsere Messungen eine Kalibration zugrunde legten, welche den Kurven in Abbildung 7.2 oben, bei 1 [A], entspricht.

7.1.2 Datenerfassung

Ziel dieses Konzepts war es, die Impedanz in allen Segmenten gleichzeitig zu bestimmen. Die Firma Zahner (Kronach, Deutschland) bietet ein kommerzielles Geräte mit 16 Eingangskanälen an, jedoch können diese Kanäle nur seriell genutzt werden, d.h. man kann immer nur mit einem Kanal die Impedanz messen. Dies ist ein Nachteil, da jedes Segment einzeln gemessen werden muss und die Messdauer proportional mit der Zahl der Segmente zunimmt. Bei vielen Segmenten und langer Messdauer ist unter Umständen die Zelle beim Messen des letzten Segments nicht mehr in demselben Zustand, wie sie bei der ersten Messung gewesen ist, d.h. man kann das erste Segment nicht mit dem letzten Segment vergleichen da sich die Bedingungen in der Brennstoffzelle eventuell verändert haben.

Die simultane Messung hat demnach zwei Vorteile: i) die Messdauer ist unabhängig von der Anzahl der Segmente und ii) Informationen werden zeitgleich in jedem Segment bestimmt, was eine Zuordnung der limitierenden Prozesse gestattet.

Das Störsignal von 5 [mV] haben wir mit Hilfe der IM6e der Zellspannung aufgeprägt sowie die integrale Zellimpedanz bestimmt. Mit Hilfe einer 8-Kanal-Analog/Digital-Wandlerkarte des Typs KPCI-3103 von Keithley Instruments (Keithley Instruments Inc., Cleveland, Ohio), wurden die einzelnen Stromantworten durch die Hall-Sensoren gemessen. Diese A/D-Wandlerkarte besitzt eine Abtastrate von 400 [kHz], verteilt auf acht Kanäle besitzt jeder Kanal eine Abtastrate von 50 [kHz]. Das Nyquist-Theorem besagt, dass mindestens zwei Punkte bekannt sein müssen, um ein Signal gegebener Frequenz eindeutig in Amplitude und Phase wieder zu erkennen. So finden wir unter idealen Bedingungen eine maximal messbare Frequenz von 25 [kHz] pro Kanal, um die gemessenen Signale auszuwerten. Nun können wir nicht davon ausgehen, dass unsere gemessenen Signale einem idealen Sinus entsprechen, weshalb wir die maximale Frequenz pro Kanal auf 10 [kHz] reduziert haben, was eine genauere Bestimmung des Signals erlaubt.

Diese Karte erlaubt quasi die simultane Messung von Signalen in acht Kanälen. Tatsächlich jedoch wird jeder Kanal einzeln ausgelesen und nacheinander gespeichert. Ein sogenannter Multiplexer wechselt kontinuierlich zwischen den Kanälen und speichert die Werte ab. Dadurch ergibt sich streng genommen eine Zeitverschiebung zwischen den einzelnen Kanälen, so dass um diese Zeitverschiebung korrigiert werden muss, um für alle Kanäle dieselbe Start- bzw. Referenzzeit einzustellen. Die Zeitverschiebung zwischen zwei Kanälen beträgt 20 [μs] und kann bei einer Periodendauer von 100 [μs] (entspr. 10 [kHz]) nicht vernachlässigt werden. Hier ergab sich jedoch das Problem, das nicht nachvollzogen werden konnte, in welcher Reihenfolge die Kanäle abgetastet werden, um die Zeitverschiebung entsprechend zu berücksichtigen. Dieser Fehler wird die Bestimmung der Phase bei hohen Frequenzen erschweren.

7.1.3 Frequenzverhalten der Modulationsamplitude

Die Modulationsamplitude wurde mit Hilfe der IM6e der Zellspannung aufgeprägt und mit den Hall-Sensoren die Stromantwort gemessen. Die Auslenkungsamplitude wurde auf 5 [mV] eingestellt. Anfangs wurde diese Amplitude als konstant angesehen und mit der Amplitude des Wechselstromes die Impedanz nach $|Z| = \frac{\Delta U}{\Delta I}$ berechnet. Dabei zeigte sich ein sehr starker Anstieg der Impedanz bei Frequenzen höher als 400 [Hz]. Der Grund hierin liegt in der Amplitude selbst. Bei hohen Frequenzen zeigen Verstärker, wie sie auch

in der IM6e verwendet werden, ein Dämpfungsverhalten. Dies hat zur Folge, dass real nicht die eingestellte Amplitude, sondern eine kleinere Amplitude ausgegeben wird. Diese Dämpfung wird intern in der IM6e kompensiert bzw. bei der Berechnung der Impedanz berücksichtigt. In unserem Fall müssen wir folglich die reale Amplitude kennen, um so mit den gemessenen Stromamplituden die richtige Impedanz berechnen zu können. Die Frequenzabhängigkeit der ausgegebenen Amplitude im Bereich zwischen 100 [mHz] und 10 [kHz] ist in Abbildung 7.3 gezeigt. Wir erkennen ein sehr starkes Abnehmen der wahren Amplitude bis hinab auf 1,2 [mV] gegenüber der Sollamplitude von 5 [mV].

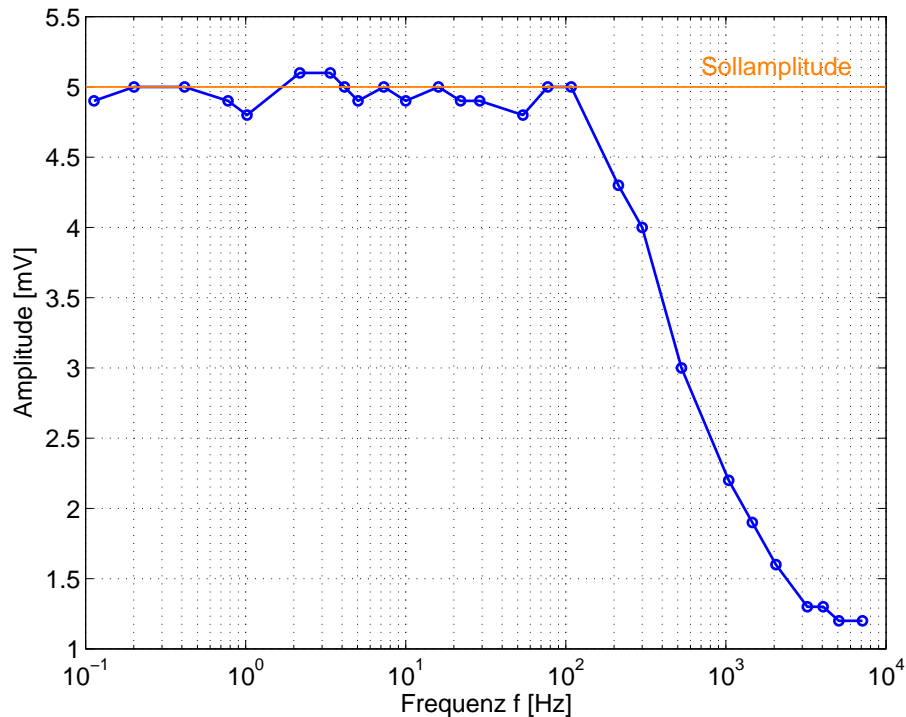


Abb. 7.3: Frequenzabhängigkeit der realen Amplitude gegenüber der Sollamplitude von 5 [mV]. Bereits bei einer Frequenz höher als 100 [Hz] führt die Dämpfung der Verstärker zu einer sehr starken Abnahme der ausgegebenen Amplitude.

Das Frequenzverhalten der Modulationsamplitude zeigt, dass es wichtig ist, diese während der Impedanzmessung selbst zu messen und nicht als festen Wert anzusehen. In Abbildung 7.1 ist bereits angedeutet, dass mit der A/D-Wandlerkarte auch die Modulationsspannung U_{mod} aufgezeichnet wird. Um die Modulationsspannung von 1-5 [mV], welche der Zellspannung (400-800 [mV]) überlagert ist, aufnehmen zu können, muss im Spannungssignal die Zellspannung unterdrückt werden, um die Modulationsspannung für eine ausreichende Bestimmung verstärken zu können. Mit Hilfe eines Spannungsteilers wird einem Differenzverstärker die aktuelle dc-Zellspannung vorgegeben. Das verbleibende Signal, die Modulationsspannung U_{mod} , wird um den Faktor 19 verstärkt und mit einer Auflösung von 12Bit (Spannungsbereich $\pm 1,25$ [V]) von der A/D-Wandlerkarte digitalisiert [103].

Mit der nun bekannten wahren Amplitude sowie dem Dämpfungsverhalten der Hall-Sensoren können wir nun die richtige Impedanz $|Z|$ berechnen.

7.1.4 Segmentierte Flussfeldplatten

Es gibt prinzipiell drei verschiedene Wege der Realisation der Segmentierung einer Elektrode. Der aufwändigste Weg ist der, die Flussfeldplatte sowie die Gasdiffusionselektrode in einzelne Segmente aufzuteilen und elektrisch voneinander zu isolieren [104]. Hierbei können jedoch erhebliche Probleme der Gasdichtheit auftreten sowie unterschiedliche Anpressdrücke der Segmente und somit unterschiedliche Kontaktwiderstände, was die Messung verfälscht. Eine weitere Möglichkeit wäre, die Flussfeldplatte sowie die Elektroden am Stück zu belassen und lediglich einen segmentierten Stromabnehmer auf die Flussfeldplatte anzubringen. Voraussetzung hierfür ist jedoch, dass die Flussfeldplatte selbst nur eine sehr geringe Dicke aufweist, da sonst Querströme, Ströme von einem (virtuellen) Segment in ein benachbartes (virtuelles) Segment, in der gut leitenden Flussfeldplatte das Ergebnis wiederum verfälschen. Dünne Flussfeldplatten aus Graphit sind jedoch schwer herzustellen und bruchgefährdet. Der dritte und letzte Weg ist der, die Gasdiffusionselektrode am Stück zu belassen und nur die Flussfeldplatte in einzelne Segmente zu unterteilen. Querströme innerhalb der Elektrode selbst können aufgrund der Leitfähigkeit sowie des grossen Flächen-zu-Dicken-Verhältnisses (A/d) vernachlässigt, aber nicht ausgeschlossen werden.

Herstellung alt

Der dritte Weg wurde am Institut gewählt. Robert Eckl [105] beschreibt in seiner Diplomarbeit den ausführlichen Herstellungsprozess, den wir hier verkürzt wieder geben wollen.

Drei Graphitblöcke werden mit einem 2-Komponenten-Epoxykleber miteinander verklebt. Dabei dienen 0,3 [mm] dicke PTFE-Stücke als Abstandshalter. Der Kleber verleiht dem gesamten Werkstück die mechanische Stabilität und bildet ferner eine elektrische Isolierung zwischen den Graphitblöcken. Nach dem Aushärten des Klebers wird dieses Werkstück rechtwinklig zu den Klebenuten wiederum in drei Stücke gesägt und wieder mit PTFE-Stücken als Abstandshalter und dem Epoxykleber zusammen gefügt. Es entsteht so ein Werkstück, welches aus 9 (3x3) einzelnen Segmenten besteht. Dieses Werkstück wird nun auf Mass zugeschnitten sowie das Flussfeld darin eingefräst.

Bei diesem Herstellungsprozess ist sorgsam darauf zu achten, dass die bereits verklebten Graphitblöcke beim erneuten Sägen bzw. Einspannen (zum Fräsen und Sägen) nicht auseinander brechen. Zudem bestehen für die äusseren Abmessungen sowie die Positionierung des Flussfeldes wenige gute Referenzpunkte.

Herstellung neu

Im Rahmen der Diplomarbeit von Daniel Meyer [106] konnten wir ein neues Verfahren zur Herstellung segmentierter Flussfeldplatten realisieren. Dieses vereinfachte Verfahren gewährt bis zur Vollendung der Flussfeldplatte eine höhere mechanische Stabilität als auch eine flexiblere Gestaltung der Segmentierung des Flussfeldes.

In einen Graphitblock, welcher bereits die äusseren Abmessungen der späteren Flussfeldplatte besitzen kann, werden Nuten eingesägt oder gefräst. In dieser Arbeit wurden hierfür 0,5 [mm] dicke Sägeblätter verwendet. Die entstehenden 0,5 [mm] breiten Nuten

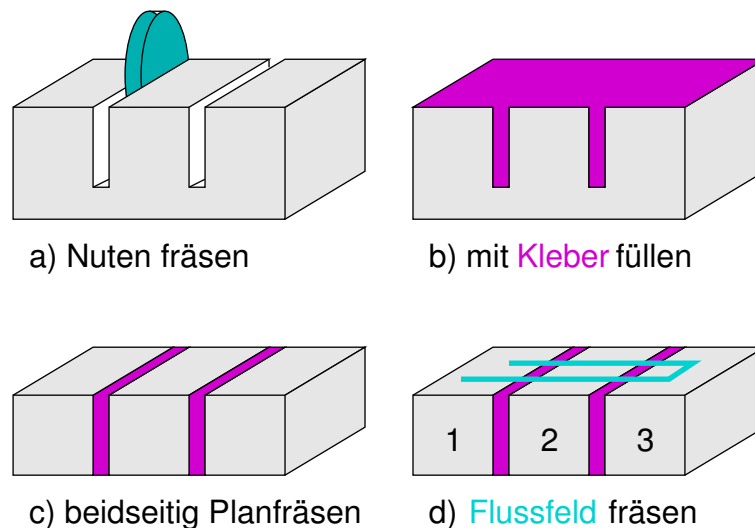


Abb. 7.4: Schematische Darstellung der Fertigungsschritte einer segmentierten Flussfeldplatte mit drei Segmenten. a) Fräsen der 0,5 bis 1 [mm] Nuten, welche später die Segmente trennen werden. b) Füllen der Nuten mit Kleber. Er sorgt für die mechanische Stabilität und isoliert die Segmente elektrisch voneinander. c) Paralleles Planfräsen beider Seiten der Platte bis auf die gewünschte Dicke der Flussfeldplatte. d) Das Flussfeld wird in eine Seite eingefräst.

müssen eine Tiefe aufweisen, die grösser ist als die spätere Dicke der Flussfeldplatte. Die Position der Nuten bestimmt gleichzeitig die Position der Trennlinien zwischen zwei Segmenten. Die Nuten werden nun ebenfalls mit einem 2-Komponentenkleber gefüllt. Hierbei ist sorgsam darauf zu achten, dass sich keine Luftblasen in den Nuten sammeln und beim Aushärten des Klebers die Nuten bis zur vollendeten Aushärtung vollständig gefüllt sind (Volumenkontraktion beim Aushärten). Der verwendete Kleber muss in diesem Fall mehrere Kriterien erfüllen:

- ausreichende mechanische Stabilität auch bei erhöhten Temperaturen (bis 100 °C)
- gute Hafteigenschaften auf Graphit
- gute chemische Stabilität in saurer Umgebung
- geringe Viskosität
- Gasdichtheit

Unter einer Auswahl von verschiedenen 2-Komponentenklebern hat sich der STYCAST W19 von Emerson&Cuming (Emerson & Cuming, Westerlo, Belgien) als der geeignetste erwiesen. Dieser dünnflüssige Kleber füllt die Nuten sehr gut und erfüllt die weiteren Anforderungen ausreichend.

Die mit Kleber gefüllte Graphitplatte wird nun beidseitig auf die gewünschte Dicke der Flussfeldplatte parallel plangefräst. Es entsteht so ein Werkstück, welches aus elektrisch isolierten Segmenten besteht. Auf einer Seite kann nun das Flussfeld eingefräst werden [107]. Besitzt der Graphitblock von Anfang an die gewünschten äusseren Abmessungen,

oder bereits vorhandene Positionierungshilfen, ist das Positionieren des Flussfeldes bezüglich der Klebteilungen einfacher als beim alten Herstellungsprozess.

Die Segmentgrösse und -form kann, abhängig vom Sägeblatt, beliebig gewählt werden, da erst mit dem Planfräsen der Vorder- und Rückseite die einzelnen Segmente entstehen. Die Breite der Nuten kann weiterhin den Bedürfnissen angepasst werden. In dieser Arbeit wurden 0,5 [mm] breite Nuten verwendet was die Lage einer Nut in einem Steg (1 [mm] Breite) ermöglichte, siehe Skizze in Abbildung 7.5 links.

Mit diesem Herstellungsverfahren wurden verschiedene Flussfeldsegmentierungen realisiert. Es muss jedoch bedacht werden, dass für jedes Segment ein eigener Hall-Sensor zur Bestimmung des Segmentstromes nötig ist, so dass eine beliebig hohe Anzahl an Segmenten an der praktischen Realisierung der Kontaktierung und Stromführung scheitert. Zudem ist eine beliebige Erhöhung der Segmentanzahl nicht sinnvoll, da die Fläche pro Segment kleiner wird, was eine Erhöhung der Kontaktwiderstände mit sich bringt.

Um einen Vergleich mit älteren Messungen zu erlauben, wurde eine Segmentierung gewählt, welche sich an bekannten Flussfeldern orientiert. Üblicherweise werden am Institut mäanderförmige 3-Kanal-Flussfelder verwendet. Mit der neuen Herstellungsmethode wurde dieses Flussfeld in neun gleich grosse Segmente mit je 3,24 [cm²] unterteilt, wie es Abbildung 7.5 rechts zeigt. Diese Segmentierung folgt dem Flussfeldes und man kann sie als eine Faltung eines geradlinigen Flussfeld interpretieren. Im Gegensatz zum Ansatz von Brett *et al.* [102, 99, 100], welche nur einen linearen, segmentierten Kanal verwendeten, ist diese Flussfeldgeometrie identisch mit dem gewöhnlichen Design anderer Brennstoffzellen. Es können so Veränderungen in der Stromdichte und der Impedanz entlang des Flussfeldes aufgrund von sich verändernden Wasser- und Reaktandenkonzentrationen bestimmt werden.

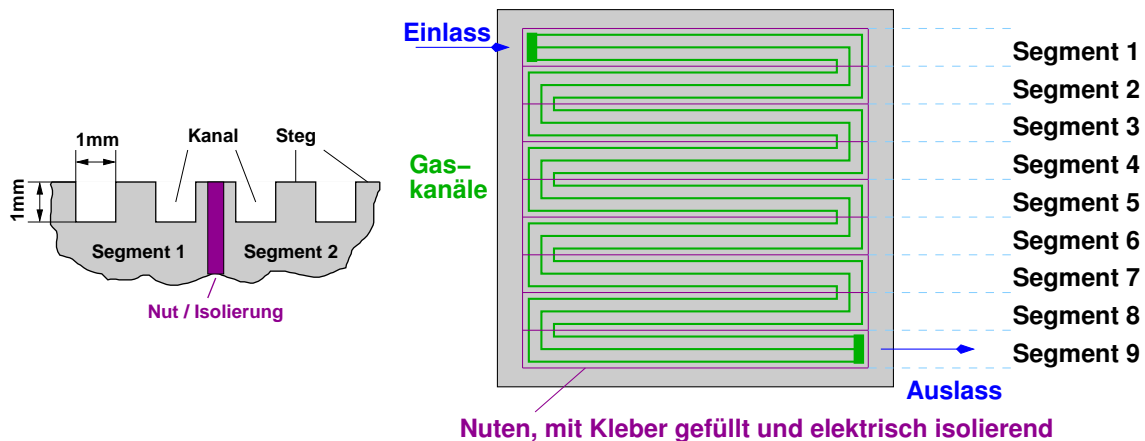


Abb. 7.5: Links: Ausschnitt des Flussfeldes mit Grössenordnungen von Kanälen und Stegen sowie Position der mit Kleber gefüllten Nuten, welche die Segmente elektrisch isolieren. Rechts: Verwendete neunfache Segmentierung einer mäanderförmigen 3-Kanal-Struktur.

Die in Abbildung 7.5 rechts gezeigte Segmentierung wurde auf der Kathodenseite verwendet, während auf der Anodenseite entweder ein paralleles Flussfeld oder ein nicht segmentiertes, gespiegeltes mäanderförmiges 3-Kanal-Flussfeld verwendet wurde.

Für die ersten Experimente jedoch, in denen prinzipiell die Machbarkeit dieses Konzepts gezeigt werden sollte, wurde für die Anode ein in neun gleich grosse Segmente aufgeteiltes, paralleles Flussfeld und für die Kathode ein nicht segmentiertes, mäanderförmiges 3-Kanal-Flussfeld verwendet. Der Nachteil der grossen Segmente der Anode ist der, dass Strukturen mit unterschiedlichen Bedingungen der Kathode in einem Segment liegen. Die Segmentierung erlaubt trotzdem eine tiefergehende Charakterisierung der Brennstoffzelle, als es mit der Interpretation der Gleichstromverteilung möglich wäre.

Mit diesem vorgestellten Aufbau soll die grundsätzliche Möglichkeit simultaner Impedanzmessungen einer segmentierten Brennstoffzelle demonstriert werden, dessen Ergebnisse im nächsten Abschnitt gezeigt sind.

7.2 Messungen und Ergebnisse

Wie oben erwähnt, wird für die im Weiteren gezeigten Ergebnisse eine Segmentierung verwendet, wie sie in Abbildung 7.6 gezeigt ist. Wir vernachlässigen Unterschiede entlang der y -Richtung. Auf der Kathodenseite ist das Abbild der Segmente der Anode durch gestrichelte Linien wieder gegeben. Es ist zu erkennen, dass z.B. der Gaseinlass mit der zweiten Richtungsänderung des Flussfeldes in einem Segment liegen. Bei der späteren Interpretation der Messergebnisse muss darauf geachtet werden, dass nur Mittelwerte erlangt werden können.

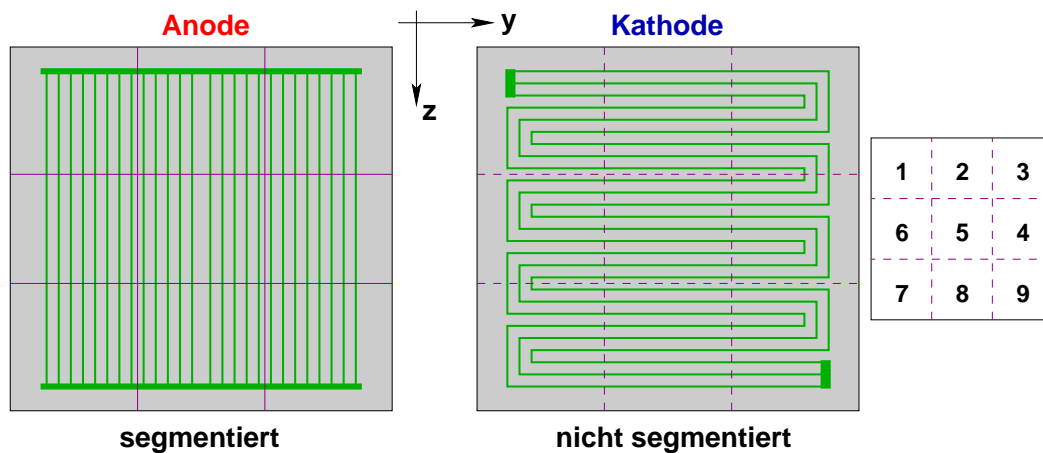


Abb. 7.6: Verwendete Flussfelder sowie Einteilung der Segmente bei den ersten Experimenten.

Mit dem Messaufbau ist es ebenso möglich, die Gleichstromverteilung der Brennstoffzelle zu bestimmen. Diese Messungen geben einen ersten Überblick über die inhomogene Stromverteilung, können jedoch nicht die Ursachen dafür erklären.

Nachfolgend wollen wir vier Experimente bei unterschiedlichen Bedingungen diskutieren und so die Machbarkeit dieses Konzepts belegen. Alle Messungen wurden bei einer integralen Stromdichte von $500 \text{ [mA/cm}^2\text{]}$, einer Zelltemperatur von $60 \text{ [}^\circ\text{C]}$ und $70 \text{ [}^\circ\text{C]}$, sowie unterschiedlichen Befeuchtungen der Gase durchgeführt. Die Stöchiometrie der Gase wurde in allen Fällen auf 1,5 eingestellt. Die Bedingungen sind in Tabelle 7.1 kurz zusammengefasst.

Tab. 7.1: Versuchsbedingungen sowie -bezeichnungen der simultanen Impedanzmessungen an segmentierten Brennstoffzellen.

Bezeichnung	Zelltemperatur [°C]	Befeuchtung [%]	
		Wasserstoff	Sauerstoff
Messung 1	70	100	0
Messung 2	70	100	100
Messung 3	60	100	0
Messung 4	60	50	0

Die Impedanzmessungen wurden in einem Frequenzbereich von 100 [mHz] bis 10 [kHz] durchgeführt. Die Spektren der einzelnen Messungen sind in den Abbildungen 7.7 bis 7.10 gezeigt. Das aus den neun Einzelspektren errechnete integrale Impedanzspektrum (Summe) wird jeweils mit dem gemessenen, integralen Impedanzspektrum (Integral) verglichen, und es ergibt sich in allen vier Fällen eine gute Übereinstimmung. In den Bode-Diagrammen ist zusätzlich noch die Phase der integralen Impedanzmessung gezeigt. Die Phasen der einzelnen Segmentimpedanzen waren bei diesen Messungen experimentell nicht zugänglich. Grund hierfür ist die nicht nachvollziehbare Abtastung der Eingangskanäle der A/D-Wandlertkarte. Dadurch kann nicht festgelegt werden, in welchem Bezug die Segmentensignale zur Modulationsspannung stehen und ferner ist es dadurch nicht möglich, eine gemeinsame Referenzzeit zu definieren.

Die logarithmische Hilbert-Transformation erlaubt die Berechnung des Impedanzverlaufs $|Z|$ aus dem Phasenverlauf, siehe dazu Kapitel 3.5.2 Gleichung 3.23. Der umgekehrte Weg, die Berechnung der Phase ϕ aus dem Verlauf der Impedanz $|Z|$ ist denkbar, wurde aber im Rahmen dieser Arbeit zu diesem Zeitpunkt nicht weiter verfolgt, stellt jedoch eine Möglichkeit dar, den Phasenverlauf zu bestimmen.

Für eine schnelle Auswertung der gemessenen Impedanzspektren haben wir ein Äquivalentschaltbild herangezogen. Die Frequenzabhängigkeit der Impedanzen $|Z|$ erlaubt in erster Näherung das Verwenden eines Randles-Äquivalentschaltkreises. Die Messungen können dadurch dahingehend ausgewertet werden, das wir die wichtigsten Parameter wie Membranwiderstand $R_{\Omega,i}$, Ladungsdurchtrittswiderstand $R_{ct,i}$ und die Doppelschichtkapazität $C_{dl,i}$ in jedem Segment i näherungsweise bestimmen, trotz Fehlens der Phaseninformation. Für das Randles-Äquivalentschaltbild gelten die folgenden zwei Gleichungen für die Impedanz $|Z|$ sowie die Phase ϕ

$$|Z| = \frac{\sqrt{R_{ct}^2 + 2R_{\Omega}R_{ct} + R_{\Omega}^2(1 + \omega^2 R_{ct}^2 C_{dl}^2)}}{\sqrt{1 + \omega^2 R_{ct}^2 C_{dl}^2}} \quad (7.2)$$

$$\phi = \arctan\left(\frac{\omega R_{ct} R_{\Omega} C_{dl}}{R_{\Omega} + R_{ct}}\right) - \arctan(\omega R_{ct} C_{dl}) \quad (7.3)$$

Für die Auswertung der Daten verwenden wir Gleichung 7.2 und können so durch fitten der gemessenen Impedanzverläufe die gewünschten Parameter bestimmen. Die zugehörigen Werte sind jeweils in den Tabellen 7.2 bis 7.5 aufgeführt und auf die Segmentfläche von 3,24 [cm²] bezogen. Für die Summe der Einzelmessungen sowie für die integrale Impedanzmessung wurde die geometrische Fläche von 29,2 [cm²] verwendet.

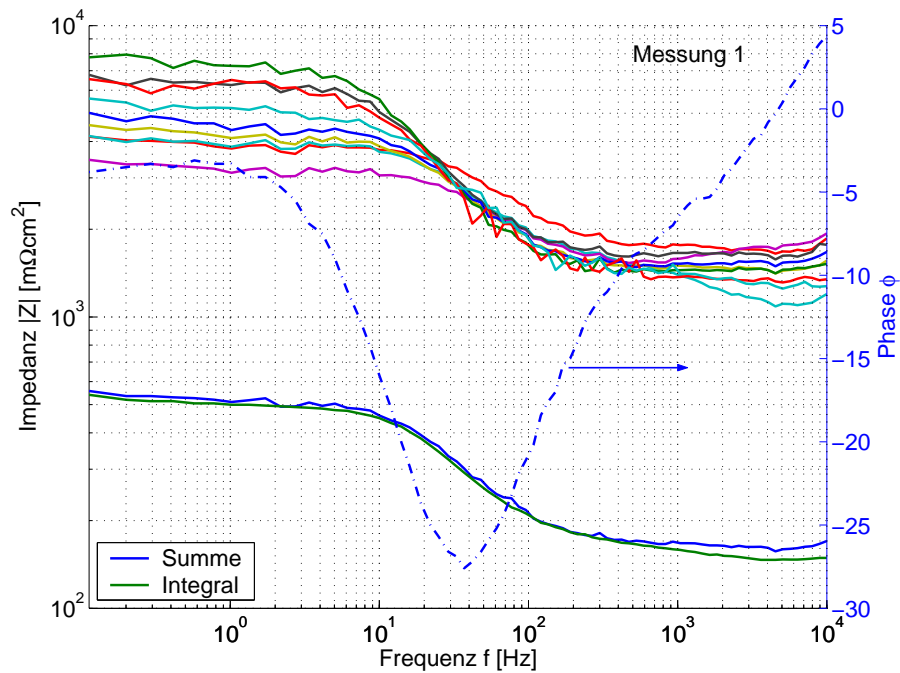


Abb. 7.7: Messung 1: Lokal aufgelöste simultane Impedanzmessungen einer segmentierten Brennstoffzelle. Die Summe der Einzelmessungen stimmt gut mit der integral gemessenen Impedanz überein.

Tab. 7.2: Mit einem Randles-Äquivalentschaltbild ermittelte Werte für die Messung 1. Werte gelten nur näherungsweise.

Segment	R_{Ω} [mΩcm ²]	R_{ct} [mΩcm ²]	C_{dl} [mF/cm ²]	f_{max} [Hz]
1	193	235	14,8	45,8
2	149	285	15,9	35,2
3	184	174	24,3	37,7
4	166	299	21,4	24,9
5	186	518	22,2	13,8
6	171	333	22,1	21,7
7	166	648	22,1	11,2
8	158	529	22,4	13,4
9	156	411	19,3	20,1
Summe	164	348	18,9	24,2
Integral	155	342	18,8	24,8

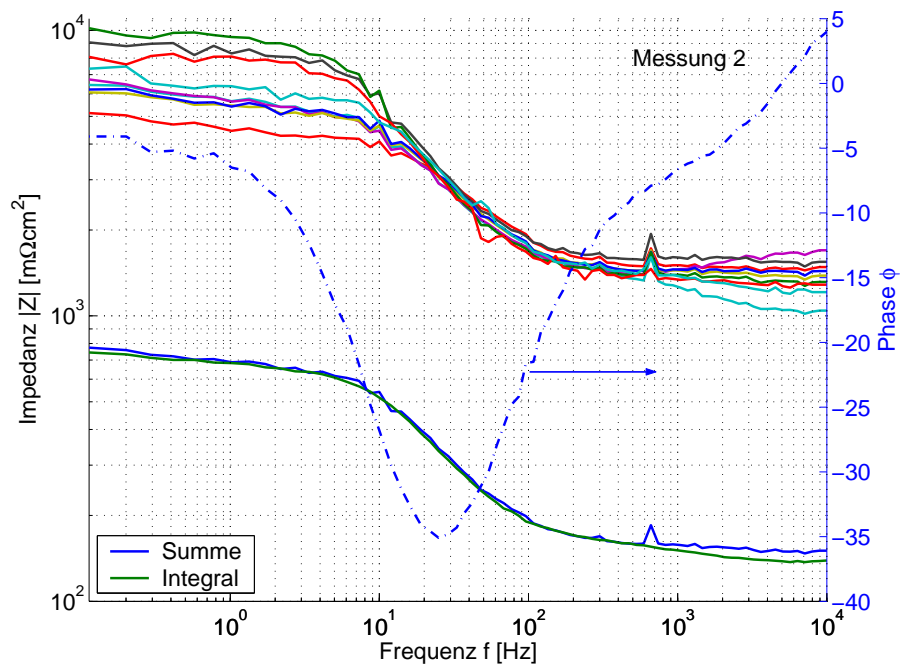


Abb. 7.8: Messung 2: Lokal aufgelöste simultane Impedanzmessungen einer segmentierten Brennstoffzelle. Die Summe der Einzelmessungen stimmt gut mit der integral gemessenen Impedanz überein.

Tab. 7.3: Mit einem Randles-Äquivalentschaltbild ermittelte Werte für die Messung 2. Werte gelten nur näherungsweise.

Segment	R_{Ω} [$\text{m}\Omega\text{cm}^2$]	R_{ct} [$\text{m}\Omega\text{cm}^2$]	C_{dl} [mF/cm^2]	f_{max} [Hz]
1	169	331	22,5	21,3
2	143	496	24,8	12,9
3	173	471	29,9	11,3
4	163	445	24,4	14,6
5	180	775	23,8	8,6
6	164	455	24,0	14,6
7	158	905	24,4	7,2
8	153	731	24,8	8,8
9	154	553	22,1	13,0
Summe	158	537	23,6	12,6
Integral	152	529	23,3	12,9

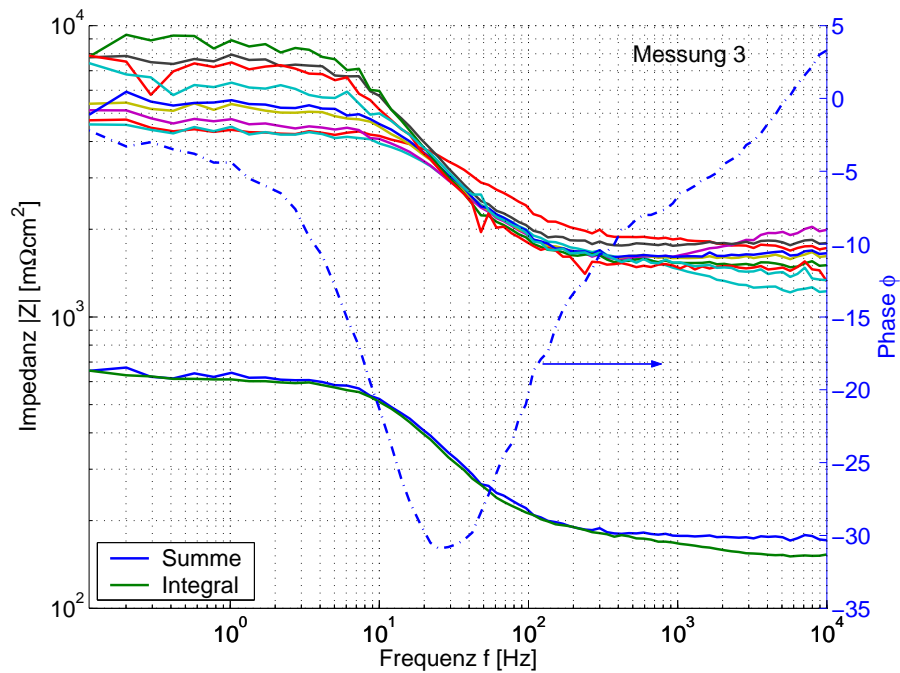


Abb. 7.9: Messung 3: Lokal aufgelöste simultane Impedanzmessungen einer segmentierten Brennstoffzelle. Die Summe der Einzelmessungen stimmt gut mit der integral gemessenen Impedanz überein.

Tab. 7.4: Mit einem Randles-Äquivalentschaltbild ermittelte Werte für die Messung 3. Werte gelten nur näherungsweise.

Segment	R_{Ω} [mΩcm ²]	R_{ct} [mΩcm ²]	C_{dl} [mF/cm ²]	f_{max} [Hz]
1	202	281	16,4	43,5
2	161	317	19,2	26,1
3	193	327	26,9	18,1
4	181	395	23,1	17,4
5	200	647	22,5	10,9
6	183	413	22,7	16,9
7	174	796	22,8	8,7
8	168	633	23,5	10,7
9	170	525	21,6	14,0
Summe	181	806	12,3	16,1
Integral	169	777	12,2	16,9

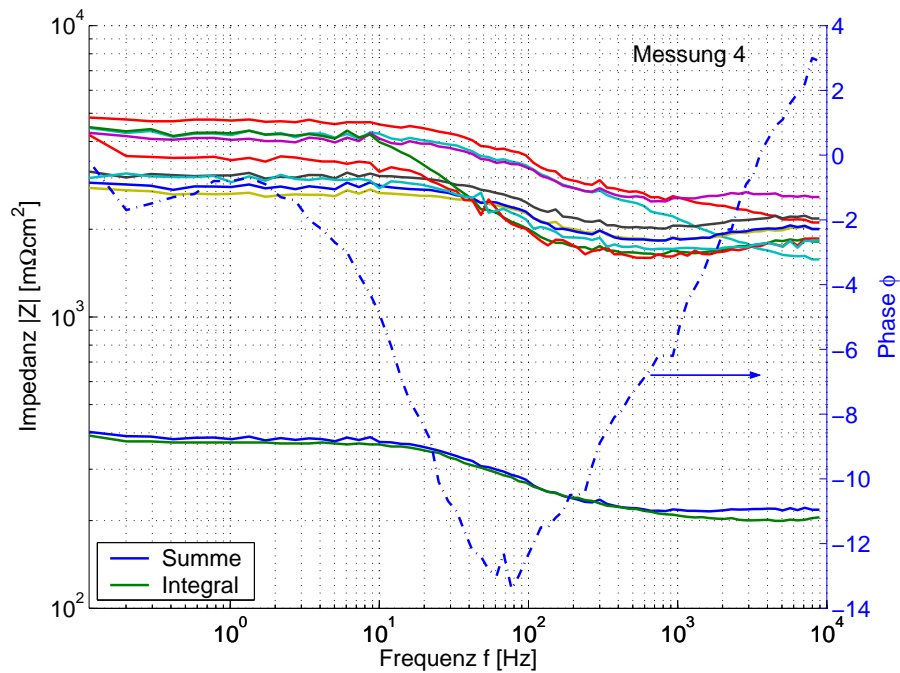


Abb. 7.10: Messung 4: Lokal aufgelöste simultane Impedanzmessungen einer segmentierten Brennstoffzelle. Die Summe der Einzelmessungen stimmt gut mit der integral gemessenen Impedanz überein.

Tab. 7.5: Mit einem Randles-Äquivalentschaltbild ermittelte Werte für die Messung 4. Werte gelten nur näherungsweise.

Segment	R_{Ω} [mΩcm ²]	R_{ct} [mΩcm ²]	C_{dl} [mF/cm ²]	f_{max} [Hz]
1	268	245	8,2	79,4
2	214	244	5,4	119,6
3	288	164	14,7	65,9
4	212	83	24,8	76,8
5	233	107	23,3	64,2
6	213	99	25,2	63,5
7	192	286	25,4	21,9
8	189	202	26,2	30,1
9	194	136	21,8	53,6
Summe	216	163	16,7	58,3
Integral	207	160	15,4	64,7

7.2.1 Diskussion

Die Lage des Flussfeldes bezüglich der Segmentierung sowie die näherungsweise Bestimmung der Parameter erlaubt nur eine tendenzielle Diskussion der Ergebnisse. Die Segmente sind, wie in Abbildung 7.6 gezeigt, aufsteigend mit dem Verlauf des Kathodenflussfeldes nummeriert.

Der Membranwiderstand R_{Ω} aller neun Segmente für alle vier Messungen ist in Abbildung 7.11 aufgetragen. Wie erwartet, ist der Membranwiderstand für Messung 2 am geringsten. Durch die Befeuchtung beider Gase wird genügend Wasser in die Brennstoffzelle eingetragen, womit der Wassergehalt in der Membran ausreichend ist. Die tendenzielle Abnahme in den Segmenten 5-9 kann auf zusätzliches Produktwasser zurückgeführt werden. Dieser Effekt ist bei allen Messungen in denselben Segmenten zu beobachten.

Die trockensten Bedingungen finden wir bei der Messung 4 und daher auch die höchsten Membranwiderstände. Die Befeuchtung des Wasserstoffs ist nicht ausreichend, um die Membran genügend zu befeuchten. Weiterhin führt der trockene Sauerstoff dazu, dass das Produktwasser aus der Brennstoffzelle ausgetragen wird und nicht vollständig zur Befeuchtung der Membran zur Verfügung steht. Ab Segment 5 verbessert das Produktwasser hingegen die Protonenleitung deutlicher, als bei den anderen Messungen. Die trockene Membran kann mehr Wasser aufnehmen als die relativ feuchten Membranen der anderen Messungen und reduziert so in grösserem Masse den Membranwiderstand.

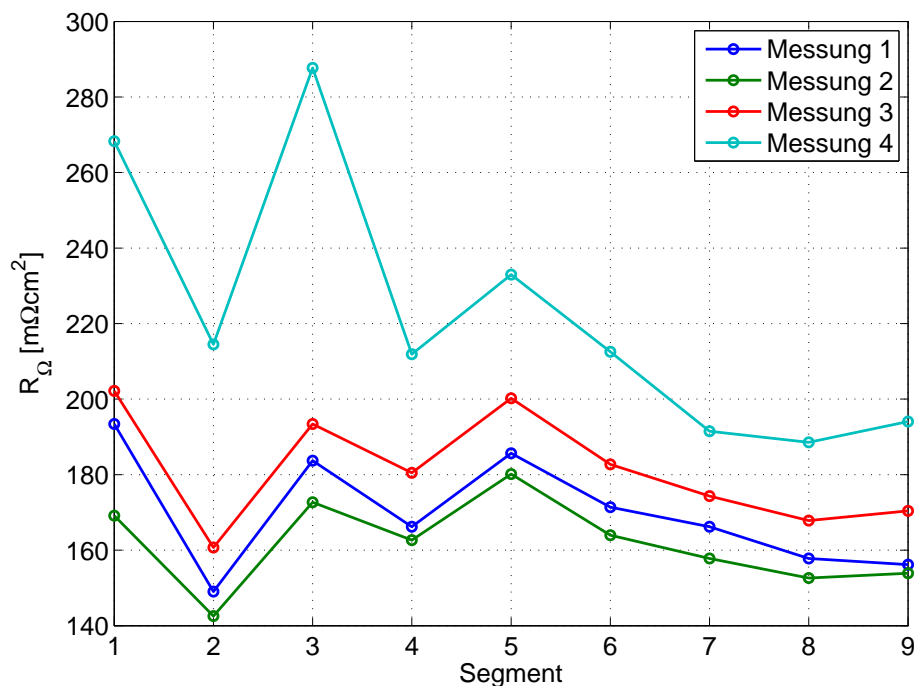


Abb. 7.11: Verlauf des Membranwiderstandes R_{Ω} in den neun Segmenten der Messungen 1-4.

Allen Messungen gemeinsam ist der unstete Verlauf in den ersten Segmenten (1-4). Hier am Gaseingang herrschen die wohl extremsten Bedingungen: Der trockene, bei Raumtemperatur zugeführte Sauerstoff (Messungen 1, 3 und 4) wird zunächst erwärmt und nimmt

dabei Wasser auf. Bei befeuchteten Gasen (Wasserstoff: alle Messungen; Sauerstoff: Messung 2) kann es dazu kommen, dass Wasser auskondensiert und dadurch den Zugang der Reaktanden zur Elektrode erschwert. Am Gaseingang wird die Einstellung eines Gleichgewichts dadurch kontinuierlich behindert.

Die Brennstoffzelle versucht in den ersten Segmenten ihr Gleichgewicht zu finden, dies ist auch deutlich im Verlauf der Doppelschichtkapazität C_{dl} zu erkennen. In den ersten Segmenten steigt die Doppelschichtkapazität an, bis sie sich auf einen Gleichgewichtswert einpendelt. Am schnellsten gelingt ihr das bei voller Befeuchtung beider Gase (Messung 2). Die Doppelschichtkapazität ist ein Mass für die Qualität der Elektrode-Elektrolyt-Grenzfläche. Diese hängt in der Brennstoffzelle wesentlich von der Befeuchtung der Membran ab. In Messung 2 kann davon ausgegangen werden, dass sich der Kontakt zwischen Elektrode und Membran kaum ändert. Das entstehende Produktwasser in den letzteren Segmenten wirkt stabilisierend auf die Grenzfläche.

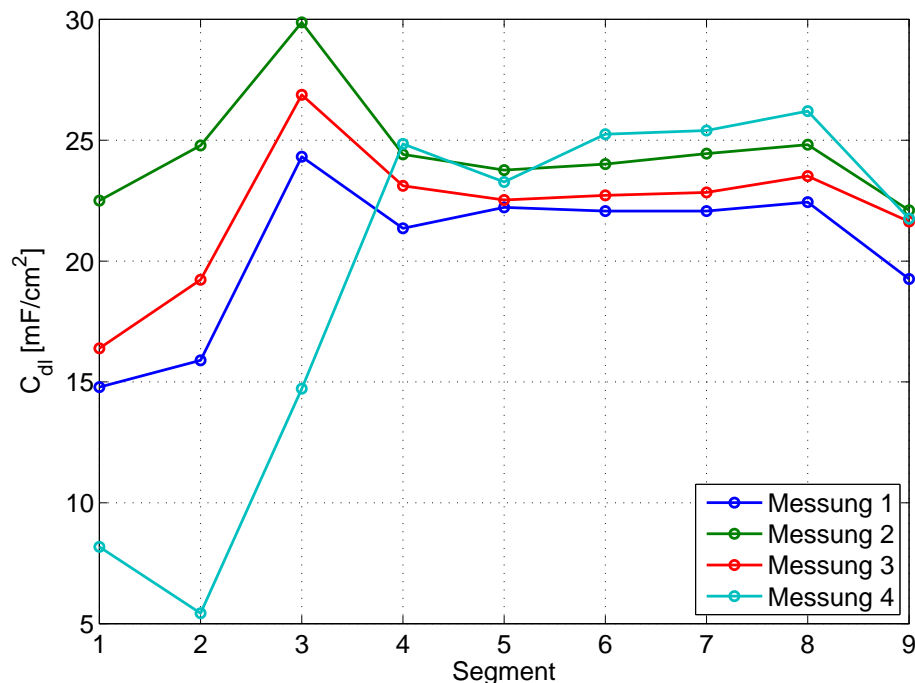


Abb. 7.12: Verlauf der Doppelschichtkapazität C_{dl} in den neun Segmenten der Messungen 1-4.

Im Falle der Messung 4 wird durch das Austrocknen der Membran in den ersten Segmenten, hervorgerufen durch den trockenen Sauerstoff, die Elektrode-Elektrolyt-Grenzfläche stark verschlechtert. Erst mit dem entstehenden Produktwasser kann dies korrigiert werden, und die Bedingungen an der Grenzfläche stabilisieren sich.

Das Produktwasser, das bei der Doppelschichtkapazität stabilisierend wirkt, führt zu einem Anstieg des Ladungsdurchtrittswiderstandes R_{ct} . Dieser zeigt im Gegensatz zum Membranwiderstand und der Doppelschichtkapazität in den ersten Segmenten einen stetigen Verlauf und in den letzten Segmenten Unstetigkeiten. Dies kann wiederum auf das Produktwasser zurückgeführt werden. Das Produktwasser füllt die Poren und behindert auf der Kathodenseite den Zugang des Sauerstoffs zu den Platinpartikeln. Dadurch sind

gewisse Platinpartikel nicht mehr zugänglich, nehmen nicht mehr an der Reaktion teil und führen so zu einem Flächenverlust. Dieser Flächenverlust äussert sich in einem Anstieg des Ladungsdurchtrittswiderstandes. Dieser Effekt kann jedoch nur auftreten, wenn das Produktwasser nicht abgeführt oder von der Membran aufgenommen wird. Dies mag der Grund dafür sein, dass bei Messung 4 der Verlauf geringeren Schwankungen unterworfen ist. Die geringe Befeuchtung des Wasserstoffs führt dazu, dass das Produktwasser von der Membran aufgenommen wird und so nicht die Poren füllen kann.

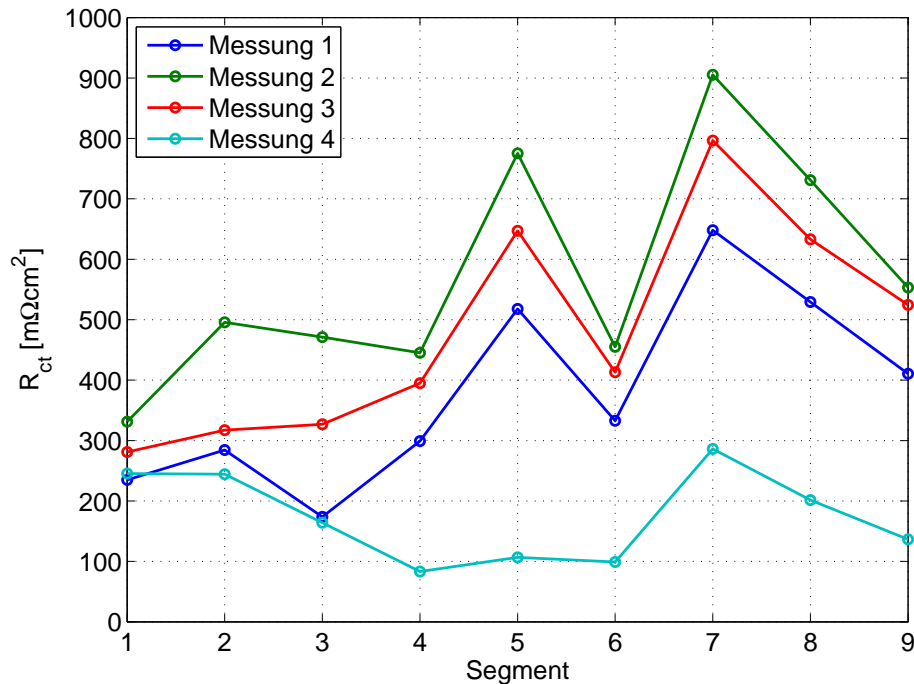


Abb. 7.13: Verlauf des Ladungsdurchtrittswiderstandes R_{ct} in den neun Segmenten der Messungen 1-4.

Mit den hier vorgestellten Messungen konnten wir das Prinzip der simultanen orts aufgelösten Impedanzmessung an segmentierten Brennstoffzellen demonstrieren. Der noch ungenügende Versuchsaufbau, fehlende Phaseninformationen, verhindern die exakte Bestimmung wichtiger Parameter wie Membranwiderstand R_{Ω} , Ladungsdurchtrittswiderstand R_{ct} und Doppelschichtkapazität C_{dl} . Hingegen können bereits Grössenordnungen und tendenzieller Verlauf dieser Grössen bestimmt werden, was eine tiefer gehende Betrachtung der Brennstoffzelle zulässt, wie sie mit orts aufgelösten dc-Stromdichtemessungen nicht möglich wäre.

7.3 Weiterführende Arbeiten

Der Versuchsaufbau wurde dahingehend überarbeitet, dass auch die Phasenbestimmung während der Messung durchgeführt werden kann und so eine vollständige und lückenlose Bestimmung der Impedanz in jedem Segment möglich wurde [107].

Der prinzipielle Aufbau wurde beibehalten, ebenso die Strommessung der Segmente durch Hall-Sensoren (LAH 25-NP, LEM, Schweiz). Im Gegensatz zum bisherigen Aufbau werden nun zusätzlich die Spannungen für jedes Segment separat gemessen. Für

jedes Segment sind Frequenzanalytoren sowie A/D-Wandlerkarten berücksichtigt, um die Spannungs- wie auch Stromsignale zu messen. Dadurch lassen sich Gleichstromverteilungen als auch Impedanzmessungen mit höherer Genauigkeit messen.

Die Hall-Sensoren sind auf einer Platine angebracht, die gleichzeitig als Stromabnehmer der einzelnen Segmente dient. Dadurch lassen sich Kontaktwiderstände als auch Leitungswiderstände soweit als möglich minimieren. Durch die Nähe zur Brennstoffzelle ist eine Erwärmung der Hall-Sensoren unvermeidbar, weshalb die Hall-Sensoren mit Hilfe eines Lüfters auf Raumtemperatur gehalten wurden.

Die segmentierte Brennstoffzelle ist seriell mit einer Last (N3304A Last, Agilent Technologies) sowie einer externen Spannungsquelle verbunden. Die Last besitzt zwei Strombereiche, bis 6 [A] oder 60 [A], was für die verwendeten Brennstoffzellen ausreichend ist. Ein programmierbarer Frequenzgenerator (33220A, Agilent Technologies) wurde verwendet, um das Modulationssignal für die Impedanzmessungen der Brennstoffzelle aufzuprägen.

Zehn Frequenzanalytoren erlauben die Messung und Auswertung der neun Segmentimpedanzen sowie der gesamten Brennstoffzelle. Die Eingangskanäle messen die Segmentspannungen wie auch -ströme mit einer Abtastrate von 150 [kHz] bei Gleichstrombetrieb. Bei Impedanzmessungen wird das dc-Signal durch einen Differenzverstärker unterdrückt und die verbleibenden sinusförmigen Signale für eine bessere Auflösung verstärkt. Die einzelnen A/D-Wandlerkarten werden mit einer Rate von 10 [MHz] nacheinander abgefragt. Nach der Signalverarbeitung verbleibt pro Kanal eine Abtastrate von 150 [kHz] bei einer Auflösung von 16Bit. Diese Datenmenge ist gerade bei geringen Modulationsfrequenzen zu hoch, weshalb die Menge der Datenpunkte verringert wird.

Die Daten selbst werden mit der diskreten Fourier-Transformation (DFT) intern weiterverarbeitet und es können in Echtzeit die Impedanzverläufe dargestellt werden. Die Software dazu wurde eigens in Matlab (The MathWorks Inc.) programmiert und erlaubt über eine Schnittstelle am Computer die Steuerung der Last sowie des Frequenzgenerators.

Mit diesem Messaufbau kann nun simultan an neun Segmenten die vollständige Impedanz bestimmt werden. Dies erlaubt die gleichzeitige Identifizierung lokal limitierender Prozesse in segmentierten Brennstoffzellen, entweder entlang des Flussfeldes oder nur an ausgewählten Stellen des Flussfeldes, bei unterschiedlichen Betriebsbedingungen [107, 108].

Kapitel 8

Zusammenfassung & Ausblick

In dieser Arbeit haben wir mit Hilfe der elektrochemischen Impedanzspektroskopie (EIS) Polymer-Elektrolyt Brennstoffzellen untersucht. Diese *in-situ* Methode eignet sich im Besonderen dazu, die unterschiedlichen Prozesse wie Ladungsdurchtritt, Membranwiderstand, Doppelschichtaufladung sowie Diffusion in der Brennstoffzelle zu charakterisieren.

Ein grosser Vorteil der Impedanzspektroskopie ist die Quantifizierung der wichtigsten Parameter mit Hilfe von Modellen. Es können für eine schnelle Auswertung der Spektren sogenannte Äquivalentschaltbilder herangezogen werden. In Kapitel 3 haben wir Anhand weniger Überlegungen ein einfaches Äquivalentschaltbild hergeleitet, welches eine einfache und schnelle Charakterisierung einer Durchtrittsreaktion durch eine Impedanzmessung erlaubt. Dieses Modell haben wir anschliessend verwendet, um integrale Impedanzmessungen an Brennstoffzellen auszuwerten (Kapitel 4). Die dabei gewonnen Informationen helfen limitierende Prozesse in der Brennstoffzelle zu identifizieren. Es konnten so Aussagen darüber gemacht werden, in welchen Strombereichen eher Durchtrittsreaktionen oder Massentransporteffekte limitierend sind. Zudem konnten mit diesem einfachen Modell Vergleiche zwischen Brennstoffzellen mit unterschiedlichen Komponenten durchgeführt werden, was Hinweise auf die möglichen Prozesse zulässt.

Mit Hilfe dieses einfachen Modells konnten wir bereits neue Kriterien zur Charakterisierung der Protonenleitfähigkeit in Membranen finden. Wird die Brennstoffzelle bei hohen Stromdichten betrieben, so zeigt sich ein Austrocknen der Membran an der Anodenseite. Dies ist zunächst verbunden mit einem Anstieg des Membranwiderstandes. Hervorgerufen wird das durch den elektro-osmotischen Effekt und eine nicht ausreichende Kompensierung durch Rückdiffusion des Wassers von der Kathode zur Anode. Dadurch ergibt sich ein generell höherer Wassergehalt an der Kathode und ein Mangel an der Anode innerhalb der Membran. Um dies auszugleichen, haben wir in Kapitel 4 der Brennstoffzelle einen Differenzdruck zwischen Kathode und Anode aufgeprägt, um die Rückdiffusion des Wassers zu unterstützen. Wie sich in den Messungen gezeigt hat, ist bereits ein Differenzdruck von 15 [mbar] ausreichend, um die Verhältnisse in der Brennstoffzelle umzukehren. Ca. 3/4 des Produktwassers werden nun auf der Anode ausgetragen statt an der Kathode. In den Impedanzspektren kann man diese Veränderung an zwei Merkmalen feststellen. Das ist zum Einen der Membranwiderstand, welcher sich um ca. 1/4 verringert sowie Merkmale einer Massentransportlimitierung, welche sich um mehr als 2/3 verringern. Im Gegensatz zur sonst üblichen Charakterisierung der Membran allein mit Hilfe des Membranwiderstandes, können die niederfrequenten ebenfalls Hinweise auf den Befeuchtungszustand der

Membran geben.

In mehreren Experimenten hat sich der Differenzdruck von 15 [mbar] als der Grenzdifferenzdruck für Nafion 11x-Membranen erwiesen. Es wäre nun interessant zu erfahren, inwieweit dieser Druck mit den Eigenschaften der Nafion Membranen zusammenhängt. Dazu könnte man auf horizontal eingespannte Nafion Membranen Wasser geben und klären, ab welchem Druck, gemessen z.B. über eine Wassersäule, Wasser durch die Membran dringt. Es ist zu erwarten, dass bei einer Wassersäule von bereits 150 [mm] sich Wassertropfen auf der Unterseite der Membran zu bilden beginnen. Leider konnten derartige Versuche nicht mehr durchgeführt werden.

Üblicherweise wird bei Impedanzmessungen an Brennstoffzellen ein sogenannter 2-Elektroden-Aufbau verwendet. Dabei werden die Messungen zwischen der Anode und der Kathode durchgeführt. Dies bedeutet jedoch, dass in einer Messung alle Prozesse der Anode und auch der Kathode gleichzeitig gemessen werden und man nicht *a priori* einzelne in den Spektren auftretende Charakteristika einer Elektrode zuschreiben kann. Dies ist allerdings ungemein wichtig, da nur dann eine sinnvolle und zielgerichtete Optimierung der Komponenten möglich ist.

Voraussetzung für die Charakterisierung einzelner Elektroden ist das Verwenden einer Referenzelektrode. Das Einbringen einer Referenzelektrode in eine Brennstoffzelle gestaltet sich jedoch aufgrund der Dimensionen des Festelektrolyten schwieriger, als in elektrochemischen Zellen mit einem Flüssigelektrolyt. Idealerweise darf eine Referenzelektrode die Strom- als auch die Potentialverteilung im Elektrolyten und besonders an der zu untersuchenden Elektrode nicht verändern. In der Realität lässt sich dies nicht vermeiden, so dass man nur versuchen kann, den negativen Effekt einer Referenzelektrode zu minimieren. Hier spielt die Position und Form der Referenzelektrode, die Anbindung an den Elektrolyt sowie die Art der Referenzelektrode eine wesentliche Rolle. In Kapitel 5 gehen wir auf die Eigenschaften ein, welche eine Referenzelektrode erfüllen muss. Dabei haben wir zwei Anordnungen im Detail untersucht. Die Erste ist die seitliche Anordnung einer Referenzelektrode. Positioniert man diese auf der Anodenseite und versorgt sie mit Wasserstoff, so kann man sie als Normal-Wasserstoff-Elektrode betrachten. Jedoch bedingt die geometrische Anordnung Artefakte bei der Messung, sei es bei dc- oder ac-Messungen.

Die zweite Anordnung ist die einer Pseudo-Referenzelektrode, welche am geeignetsten zur Bestimmung der Elektrodenimpedanzen ist. Mit dieser Methode konnten zum ersten Mal erfolgreich Halbzellen-Impedanzmessungen an Brennstoffzellen während des Betriebs durchgeführt werden, welche wir in Kapitel 6 ausführlich vorstellen und diskutieren.

In dieser Arbeit vergleichen wir mit der Methode der Pseudo-Referenzelektrode zwei unterschiedliche Elektrodenkonfigurationen. In Kapitel 6.3 untersuchen wir nicht imprägnierte Elektroden. Diese Elektroden erlauben den ungehinderten Zugang der Reaktanden zu den Katalysatorpartikeln und gewähren so die direkte Untersuchung der Kinetik der Wasserstoffoxidation sowie der Sauerstoffreduktion. Für die Wasserstoffoxidation haben wir dazu den bekannten Tafel-Volmer-Mechanismus zur Berechnung der Faraday-Impedanz verwendet. Das kinetische Modell erlaubt die Bestimmung der Ratenkonstanten sowie weiterer Parameter wie Bedeckungsgrad und Elektrodenpotential.

Für die Sauerstoffreduktion gibt es in der Literatur eine Unmenge von Reaktionsmechanismen. Wir haben als Basis für den von uns in dieser Arbeit vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus Reaktionsschritte verwendet, die in der Literatur, soweit man das sagen kann, anerkannt sind und mit einem Reaktionsschritt erweitert, mit dem wir in der Lage waren, die Impedanz der Sauerstoffreduktion zu beschreiben. Dadurch konnten zum ersten Mal Impedanzmessungen der Sauerstoffreduktion in einer Brennstoffzelle mit einem kinetischen Modell verknüpft werden. Im Reaktionsmechanismus erscheint es wichtig, dass ein sogenannter chemischer Schritt berücksichtigt wird. In unserem Fall ist das die Reaktion zweier adsorbierter Spezies ohne Ladungsaustausch mit der Elektrode.

Für die Wasserstoffoxidation sowie für die Sauerstoffreduktion konnte mit Hilfe der entwickelten kinetischen Modelle durch Fitten der experimentell gewonnenen Impedanzspektren die zugehörigen Ratenkonstanten ermittelt werden, wie es bisher nicht möglich gewesen ist.

Dies erlaubt nun die Untersuchung verschiedenartiger Elektroden und die Charakterisierung der zugehörigen Verlustprozesse. So können Elektroden verschiedener Hersteller und/oder unterschiedlichen Aufbaus untersucht werden. Ebenfalls können auch mit Luft betriebene Brennstoffzellen untersucht werden und eventuell auftretende Massentransporteffekte neu identifiziert werden.

Um den vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus der Sauerstoffreduktion weiter zu verstehen bzw. um ihn auch abzusichern, sind weitere Messungen nötig. So könnte man versuchen Wasserstoffperoxid H_2O_2 nachzuweisen bzw. bei welchen Stromdichten dies relevant wird. Sehr aufschlussreich könnten auch parallel zu Impedanzmessungen z.B. Infrarot- oder Raman-Spektroskopie sein. Diese Methoden könnten den Nachweis über mögliche *OH*-Verbindungen und Adsorbate auf dem Katalysator erbringen. Dadurch kann man den Reaktionsmechanismus mit den nachgewiesenen Reaktionspartnern aufbauen und verfeinern. Eine Schwierigkeit könnte das entstehende Produktwasser sein, da es die interessierenden Bereiche überdeckt. Aber auch hier sind Lösungen denkbar.

Weiterhin sollte es ein Ziel sein, die Membrandicke zu reduzieren. In den in dieser Arbeit gezeigten Experimenten wurden immer relativ dicke Membranen ($> 190 \mu\text{m}$) eingesetzt, bedingt durch das Einbringen einer Pseudo-Referenzelektrode zwischen zwei Membranen. In technischen Zellen werden aber weit dünnere Membranen ($20\text{-}50 \mu\text{m}$) verwendet, was grossen Einfluss auf die Reaktionskinetik (durch Gaspermeation) wie auch den Wasserhaushalt der Membran hat. Hier muss man im Speziellen die Grösse der Pseudo-Referenzelektrode anpassen, ohne negative Folgen für den Kontakt zwischen Referenz und Membran.

In Brennstoffzellen werden gewöhnlich imprägnierte Elektroden, zur Vergrösserung der aktiven Oberfläche, verwendet. Diese Art von Elektroden untersuchen wir in Kapitel 6.4. Dabei zeigte sich, das selbst beim Betrieb der Brennstoffzelle mit reinen Gasen das integrale Impedanzspektrum neu gedeutet werden muss. Oft wurden auftretende kapazitive Halbkreise bei niedrigen Frequenzen Massentransportlimitierungen in der Gasphase zugeschrieben. Wir konnten zeigen, dass dies nicht richtig ist und dem Protonentransport in der Membran zugeschrieben werden muss. Das Verhalten des Membranwiderstandes sowie der Massentransportlimitierungen mit steigender Stromdichte deuten darauf hin.

Zu diesem Zeitpunkt können wir jedoch nicht unterscheiden, ob es der Protonentransport selbst ist, oder die Behinderung desselben durch den nicht ausreichenden Wassertransport von der Kathode zur Anode und die daraus resultierende unzureichende Befeuchtung der Membran.

In den Kapiteln 4 und 6 haben wir Impedanzmessungen an runden Brennstoffzellen ohne Flussfeld diskutiert. Diese Brennstoffzellen kann man auch als eindimensionale Zellen betrachten. Technische Brennstoffzellen besitzen hingegen ein Flussfeld mit einem kontrollierten Fluss der Reaktanden über die geometrische Fläche. Dabei können laterale Unterschiede auftreten, hervorgerufen durch sich verändernde Konzentrationen, Befeuchtung der Membran und der Gase sowie das Produktwasser. Zu grosse Unterschiede, z.B. in der Stromdichte, können jedoch zu einer schnelleren Alterung der Brennstoffzelle führen. Deshalb wäre es von Vorteil, wenn man auch lateral die Bedingungen in der Brennstoffzelle untersuchen könnte.

Diesem Thema widmen wir uns in Kapitel 7. Mit Hilfe von lokal aufgelösten Stromdichtemessungen können Bereiche hoher und niedriger Stromdichte identifiziert werden. Diese dc-Messungen geben jedoch keine Auskunft darüber, welcher Prozess im jeweiligen Segment limitierend ist. Die Impedanzspektroskopie kann hier limitierende Prozesse identifizieren.

Wir verfolgen in diesem Kapitel die Idee eines Aufbaus, mit dem lokal aufgelöste Impedanzmessungen an einer segmentierten Brennstoffzelle durchgeführt werden können. Theoretisch kann jedes Segment einzeln nacheinander vermessen werden, was sich aber nachteilig auf die Messdauer auswirkt. Bei zu langer Messdauer kann nicht garantiert werden, dass sich die Brennstoffzelle zu jeder Zeit in demselben Zustand befindet und es können einzelne Segmente nicht mehr miteinander verglichen werden bzw. sie beeinflussen sich gegenseitig. Deshalb stellen wir die Forderung, dass die Impedanz in allen Segmenten gleichzeitig gemessen werden soll.

In Kapitel 7 stellen wir einen ersten Versuchsaufbau vor mit welchem die simultane Bestimmung der Impedanz in bis zu neun Segmenten durchgeführt werden kann. Mit diesem Messaufbau wurden an einer Testzelle bei verschiedenen Bedingungen die Impedanzen gemessen und es lassen sich Unterschiede feststellen, welche mit den Betriebsbedingungen verstanden werden können. Der Aufbau eignet sich folglich zur lateralen Auflösung von Inhomogenitäten und erlaubt mit Hilfe der Impedanzspektroskopie die Identifizierung der limitierenden Prozesse in jeden Segment.

Damit können nun segmentierte Brennstoffzellen verschiedener Flussfelder eingehender untersucht und charakterisiert werden. Auch eine Kombination dieser Methode mit anderen Methoden ist denkbar. So konnte am Institut bereits die Kombination der lokal aufgelösten Impedanzspektroskopie mit der Neutronenradiographie realisiert werden [109]. Eine weitere nötige Erweiterung ist die Kombination mit der Methode der Pseudo-Referenzelektrode. Bisher folgen lokal aufgelöste Impedanzmessungen einem 2-Elektroden-Aufbau, d.h. die Prozesse können nicht einer Elektrode zugeschrieben werden. Mit Hilfe der zusätzlichen Pseudo-Referenzelektrode könnten neben den Segmentimpedanzen auch die einzelnen Elektrodenbeiträge charakterisiert werden. Dadurch würde sich ein Bild der Brennstoffzelle ergeben, wie es vollständiger kaum sein könnte.

Literaturverzeichnis

- [1] J.R. Petit, J. Jouzel, D. Raynaud, N.I. Barkov, J.M. Barnola, I. Basile, M. Bender, J. Chappellaz, M. Davisk, G. Delaygue, M. Delmotte, V.M. Kotlyakov, M. Legrand, V.Y. Lipenkov, C. Lorius, L. Pepin, C. Ritz, E. Saltzman, M. Stievenard, *Climate and atmospheric history of the past 420,000 years from the Vostoc ice core, Antarctica*, Nature 399 (1999), 429-436.
- [2] Climate Change, 2001 & 2002, IPCC.
- [3] J.S. Dukes, *Burning Buried Sunshine: Human Consumption of Ancient Solar Energy*, Climate Change 61 (2003), 31-44.
- [4] G. Friedelmeier, J. Friedrich, F. Panik, Fuel Cells 2 (2001), 92-96.
- [5] F.N. Büchi, P. Rodatz, A. Tsukada, P. Dietrich, *Fuel Cell System for the HY.Power Hybrid Electric Vehicle*, PSI Scientific Report 2002, V, 102-103.
- [6] F.N. Büchi, S.A. Freunberger, M. Reum, A. Delfino, *On The Efficiency of H₂/O₂ Automotive PE Fuel Cell Systems*, PSI Scientific Report 2004, V, 93-94.
- [7] F. Hajbolouri, B. Anderaus, G.G. Scherer, A. Wokaun, *CO Tolerance of Commercial Pt and PtRu Gas Diffusion Electrodes in Polymer Electrolyte Fuel Cells*, Fuel Cells 4(3) (2004), 160-168.
- [8] L. Gubler, H. Kuhn, T.J. Schmidt, G.G. Scherer, H.P. Brack, K. Simbeck, *Performance and Durability of Membrane Electrode Assemblies Based on Radiation-Grafted FEP-g-Polystyrene Membranes*, Fuel Cells 4(3) (2004), 196-207.
- [9] L. Gubler, S.A. Gürsel, G.G. Scherer, *Radiation Grafted Membranes for Polymer Electrolyte Fuel Cells*, Fuel Cells 5(3) (2005), 317-335.
- [10] L. Gubler, N. Prost, S.A. Gürsel, G.G. Scherer, *Proton exchange membranes prepared by radiation grafting of styrene/divinylbenzene onto poly(ethylene-alt-tetrafluoroethylene) for low temperature fuel cells*, Solid State Ionics 176 (2005), 2849-2860.
- [11] J. Halim, F.N. Büchi, O. Haas, M. Stamm, G.G. Scherer, *Characterization of Perfluorosulfonic Acid Membranes by Conductivity Measurements and Small-Angle X-Ray Scattering*, Electrochim. Acta 39(8/9) (1994), 1303-1307.
- [12] K.D. Kreuer, S.J. Paddison, E. Spohr, M. Schuster, *Transport in Proton Conductors for Fuel-Cell Applications: Simulations, Elementary Reactions, and Phenomenology*, Chem. Rev. 104 (2004), 4637-4678.

- [13] K.D. Kreuer, *On the development of proton conducting polymer membranes for hydrogen and methanol fuel cells*, J. Membrane Science 185 (2001), 29-39.
- [14] B.H. Andraeus, H. Kuhn, M. Stampanoni, G.G. Scherer, A. Wokaun, *Investigations of Gas Diffusion Layers of Polymer Electrolyte Fuel Cells by Micro Computer Tomography*, PSI Scientific Report 2003, V, 104.
- [15] P.W. Atkins, *Physikalische Chemie*, Wiley-VCH (1990).
- [16] A.E. Lutz, R.S. Larson, J.O. Keller, *Thermodynamic comparison of fuel cells to the Carnot cycle*, Int. J. Hydrogen Energy 27 (2002), 1103-1111.
- [17] A. Parthasarathy, C.R. Martin, *Investigation of the O₂ Reduction Reaction at the Platinum/Nafion Interface Using Solid-State Electrochemical Cells*, J. Electrochem. Soc. 138(4) (1991), 916-921.
- [18] O. Antoine, Y. Bultel, R. Durand, P. Ozil, *Electrocatalysis, diffusion and ohmic drop in PEMFC: Particle size and spatial discrete distribution effects*, Electrochim. Acta 43(24) (1998), 3681-3691.
- [19] P.D. Beattie, V.I. Basura, S. Holdcroft, *Temperature and pressure dependence of O₂ reduction at Pt/Nafion 117 and Pt/BAM 407 interfaces*, J. Electroanal. Chem. 468 (1999), 180-192.
- [20] B.H. Andraeus, *Die Polymer – Elektrolyt Brennstoffzelle: Charakterisierung ausgewählter Phänomene durch elektrochemische Impedanzspektroskopie*, Dissertation, EPF Lausanne, Nr. 2598 (2002).
- [21] B.H. Andraeus, G.G. Scherer, *Interpretation of the current-voltage characteristics of polymer electrolyte fuel cells by impedance spectroscopy*, Proceeding 2nd European PEFC Forum, Luzern, Schweiz, ISBN 3-905592-13-4, Seiten 373-382 (2003).
- [22] N. Wagner, *Characterization of membrane electrode assemblies in polymer electrolyte fuel cells using a.c. impedance spectroscopy*, J. Appl. Electrochem. 32 (2002), 859-863.
- [23] F. N. Büchi, A. Marek, and G. G. Scherer, *In situ membrane resistance measurements in polymer electrolyte fuel cells by fast auxiliary current pulses*, J. Electrochem. Soc. 142(6) (1995), 1895–1901.
- [24] F.N. Büchi, G.G. Scherer, *In-situ resistance measurements of Nafion 117 membranes in polymer electrolyte fuel cells*, J. Electroanal. Chem. 404 (1996), 37-43.
- [25] W. Thomson, Proc. Roy. Soc. London (1855).
- [26] W. Thomson, Phil. Mag. 11 (1856), 146ff.
- [27] F. Kohlrausch, *Über die elektromotorische Kraft sehr dünner Gasschichten auf Metallplatten*, Ann. Phys. 148 (1873), 143-154.
- [28] J.E.B. Randles, *Kinetics of Rapid Electrode Reactions*, Disc. Farad. Soc. 1 (1947), 11-19.

- [29] M. Sluyters-Rehbach, J. H. Sluyters, *Sine Wave Methods in the Study of Electrode Processes*, In *Electroanalytical Chemistry*, Volume 4, Seiten 1–128. Editor: A.J. Bard. Marcel Dekker, New York (1970).
- [30] J. R. MacDonald, *Impedance spectroscopy, emphasizing solid materials and systems*, John Wiley & Sons, 1987.
- [31] D.D. MacDonald, M.C.H. McKubre, *Impedance Measurements in Electrochemical Systems*, In *Modern Aspects of Electrochemistry*, No. 14, Seiten 61-150, New York (1982).
- [32] I. Epelboin, C. Gabrielli, M. Keddam, *Non-Steady State Techniques*, In *Comprehensive Treatise of Electrochemistry*, Editor: E. Yeager. Plenum Press, New York (1984).
- [33] C. Gabrielli, *Identification of Electrochemical Processes by Frequency Response Analysis*, Technical Report, Nr. 004/83, Solartron (1984).
- [34] M. Sluyters-Rehbach, *Impedance of Electrochemical Systems: Terminology, Nomenclature and Representation, Part I: Cells with Metal Electrodes and Liquid Solutions*, Pure & Appl. Chem. 66(9) (1994), 1831-1891.
- [35] R. de Levie, *Electrochemical response of porous and rough electrodes*, Adv. Electrochem. Electrochem. Eng. 6 (1967), 329–397.
- [36] I.D. Raistrick, *Impedance Studies of Porous Electrodes*, Electrochim. Acta 35(10) (1990), 1579-1586.
- [37] R. Kubo, *Statistical-Mechanical Theory of Irreversible Processes I*, J. Phys. Soc. Japan 12(6) (1957), 570-586.
- [38] W. Ehm, H. Göhr, R. Kaus, B. Röseler, C.A. Schiller, *The Evaluation of Electrochemical Impedance Spectra Using a Modified Logarithmic Hilbert Transform*, ACH-Models in Chemistry 137(2-3) (2000), 145-157.
- [39] E. Warburg, *Über das Verhalten sogenannter unpolarisierter Elektroden gegen Wechselstrom*, Ann. Phys. 67(3) (1899), 493-499.
- [40] P. Delahay, K. Holub, *Coupling of Charge and Faradaic Processes - Electrode Admittance for Reversible Processes*, J. Electroanal. Chem. 16 (1968), 131-136.
- [41] P. Delahay, *Electrode Processes without a Priori Separation of Double Layer Charging*, J. Phys. Chem. 70(7) (1966), 2373-2379.
- [42] P. Delahay, *The Admittance of the Ideal Reversible Electrode with Adsorption of Reactants. Analysis of Theoretical Aspects*, J. Electroanal. Chem. 19 (1968), 61-72.
- [43] G.G. Susbielles, P. Delahay, *Relaxation of Electrode Processes with Simultaneous Consideration of Double-Layer Charging and Faradaic Current. Part II*, J. Electroanal. Chem. 17 (1968), 289-292.
- [44] G.J. Brug, A.L.G. van den Eeden, M. Sluyters-Rehbach, J.H. Sluyters, *The Analysis of Electrode Impedances Complicated by the Presence of a Constant Phase Element*, J. Electroanal. Chem. 176 (1984), 275-295.

- [45] R.D. Armstrong, R.A. Burnham, *The effect of roughness on the impedance of the interface between a solid electrolyte and a blocking electrode*, J. Electroanal. Chem. 72 (1976), 257-266.
- [46] P. Los, A. Lasia, H. Menard, *Impedance studies of porous lanthanum-phosphate-bonded nickel electrodes in concentrated sodium hydroxide solution*, J. Electroanal. Chem. 360 (1993), 101-118.
- [47] C.H. Hsu, F. Mansfeld, *Concerning the Conversion of the Constant Phase Element Parameter Y_0 into a Capacitance*, Corrosion 57(9) (2001), 747-748.
- [48] H. Göhr, *Über Beiträge einzelner Elektrodenprozesse zur Impedanz*, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 85 (1981), 274-280.
- [49] L. Gubler, M. Slaski, A. Wokaun, G.G. Scherer, *Advanced monomer combinations for radiation grafted fuel cell membranes*, Electrochem. Comm. 8 (2006), 1215-1219.
- [50] C.H. Hamann, A. Hamnett, W. Vielstich, *Electrochemistry*, WILEY-VCH (1998), ISBN 3-527-29095-8
- [51] G. Li, P.G. Pickup, *Measurement of single electrode potentials and impedances in hydrogen and direct methanol PEM fuelcells*, Electrochim. Acta 49 (2004), 4119-4126.
- [52] Z. Liu, J.S. Wainright, W. Huang, R.F. Savinell, *Positioning the reference electrode in proton exchange membrane fuel cells: calculations of primary and secondary current distribution*, Electrochim. Acta 49 (2004), 923-935.
- [53] G. Li, P.G. Pickup, *Dependence of Electrode Overpotential in PEM Fuel Cells on the Placement of the Reference Electrode*, Electrochem. Solid State Lett. 9(5) (2006), A249-A251.
- [54] S.B. Adler, *Reference Electrode Placement in Thin Solid Electrolytes*, JES 149(5) (2002), E166-E172.
- [55] L. Bai, D.A. Harrington, B.E. Conway, *Behaviour of Overpotential-Deposited Species in Faradaic Reactions - II. ac Impedance Measurements on H_2 Evolution Kinetics at Activated and Unactivated Pt Cathodes*, Electrochim. Acta 32(12) (1987), 1713-1731.
- [56] J. Barber, S. Morin, B.E. Conway, *Specificity of the kinetics of H_2 evolution to the structure of single-crystal Pt surfaces, and the relation between opd and upd H*, J. Electroanal. Chem. 446 (1998), 125-138.
- [57] V. Horvat-Radosevic, K. Kvastek, *Impedance Spectra of the Hydrogen Evolution Reaction at Low Cathodic Overpotentials*, Croatica Chemica Acta 76(4) (2003), 313-322.
- [58] H. Keiser, K.D. Becco, M.A. Gutjahr, *Abschaetzung der Porenstruktur poroeser Elektroden aus Impedanzmessungen*, Electrochim. Acta 21 (1976), 539-543.
- [59] O.E. Barcia, E.D'Elia, I. Frateur, O.R. Mattos, N. Pebere, B. Tribollet, *Application of the impedance model of de Levie for the characterization of porous electrodes*, Electrochim. Acta 47 (2002), 2109-2116.
- [60] R. Jurczakowski, C. Hitz, A. Lasia, *Impedance of porous Au based electrodes*, J. Electroanal. Chem. 572 (2004), 355-366.

- [61] J.T. Hynes, *The proteon proton in water*, Nature 397 (1999), 565-566.
- [62] D. Marx, M.E. Tuckermann, J. Hutter, M. Parrinello, *The nature of the hydrated excess proton in water*, Nature 397 (1999), 601-604.
- [63] D.R. Sena, E.A. Ticianelli, V.A. Paganin, E. Gonzales, *Effect of water transport in a PEFC at low temperature operating with dry hydrogen*, J. Electroanal. Chem. 477 (1999), 164-170.
- [64] W. Liu, D. Zuckerbrod, *In-Situ Detection of Hydrogen Peroxide in PEM Fuel Cells*, JES 152(6) (2005), A1165-A1170.
- [65] H.S. Wroblowa, Y.C. Pan, G. Razumney, *Electroreduction of Oxygen - A New Mechanistic Criterion*, J. Electroanal. Chem. 69 (1976), 195-201.
- [66] O. Antoine, Y. Bultel, R. Durand, *Oxygen reduction reaction kinetics and mechanism on platinum nanoparticles inside Nafion*, J. Electroanal. Chem. 499 (2001), 85-94.
- [67] J.P. Hoare, *The Electrochemistry of Oxygen*, Interscience, New York (1968).
- [68] R.D. Armstrong, M. Henderson, *Impedance Plane Display of a Reaction with an Adsorbed Intermediate*, J. Electroanal. Chem. 39 (1972), 81-90.
- [69] R.D. Armstrong, W.P. Race, H.R. Thirsk, *The Kinetics of Adsorption of Neutral Organic Compounds at a Mercury Electrode*, Electroanal. Chem. 16 (1968), 517-529.
- [70] R.D. Armstrong, *Relaxation Times for Adsorption Coupled with a Homogeneous Reaction in Solution*, Electroanal. Chem. 22 (1969), 49-53.
- [71] R.D. Armstrong, R.E. Firman, *Impedance Plane Display of a Reaction with a Solution Soluble Intermediate*, Electroanal. Chem. 45 (1973), 3-10.
- [72] D.A. Harrington, B.E. Conway, *ac Impedance of Faradaic Reactions Involving Electroabsorbed Intermediates - I. Kinetic Theory*, Electrochim. Acta 32(12) (1987), 1703-1711.
- [73] S. Morin, H. Dumont, B.E. Conway, *Evaluation of the effect of two-dimensional geometry of Pt single-crystal faces on the kinetics of upd of H using impedance spectroscopy*, J. Electroanal. Chem. 412 (1996), 39-52.
- [74] B.E. Conway, J. Barber, S. Morin, *Comparative evaluation of surface structure specificity of kinetics of UPD and OPD of H at single-crystal Pt electrodes*, Electrochim. Acta 44 (1998), 1109-1125.
- [75] D. Schuhmann, *Etude Phenomenologique a L'Aide de Schemas Reactionnels des Impedances Faradaique contenant des Resistances Negatives et des Inductances*, Electroanal. Chem. 17 (1968), 45-59.
- [76] I. Epelboin, C. Gabrielli, M. Keddam, H. Takenouti, *A Model of the Anodic Behaviour of Iron in Sulphuric Acid Medium*, Electrochim. Acta 20 (1975), 913-916.
- [77] I. Epelboin, R. Wiart, *Mechanism of the Electrocrystallization of Nickel and Cobalt in Acidic Solution*, J. Electrochem. Soc. 118(10) (1971), 1577-1582.

- [78] T.E. Springer, T. Rockward, T.A. Zawodzinski, S. Gottesfeld, *Model for Polymer Electrolyte Fuel Cell Operation on Reformate Feed*, J. Electrochem. Soc. 148(1) (2001), A11-A23.
- [79] X. Wang, I.M. Hsing, Y.J. Leng, P.L. Yue, *Model interpretation of electrochemical impedance spectroscopy and polarization behaviour of H₂/CO mixture oxidation on polymer electrolyte fuel cells*, Electrochim. Acta 46 (2001), 4397-4405.
- [80] C. Gabrielli, B. Tribollet, *A Transfer Function Approach for a Generalized Electrochemical Impedance Spectroscopy*, J. Electrochem. Soc. 141(5) (1994), 1147-1157.
- [81] G.J. Brug, M. Sluyters-Rehbach, J.H. Sluyters, A. Hamelin, *The Kinetics of the Reduction of Protons at Polycrystalline and Monocrystalline Gold Electrodes*, J. Electroanal.Chem. 181 (1984), 245-266.
- [82] H. Kuhn, B. Andreaus, A. Wokaun, G.G. Scherer, *Electrochemical Impedance Spectroscopy Applied to a Polymer Electrolyte Fuel Cell with a Pseudo Reference Electrode Arrangement*, Electrochim. Acta 51 (2006), 1622-1628.
- [83] M.W. Staub, *Untersuchungen zur Grenzfläche Elektrode/Polymerelektrolyt in der Polymerelektrolyt-Brennstoffzelle*, Dissertation, ETH Zürich, Nr. 11285 (1996), Seite 135.
- [84] K. Kinoshita, *Electrochemical Oxygen Technology*, Interscience, New York (1992).
- [85] A. Damjanovic, V. Brusic, *Electrode Kinetics of Oxygen Reduction on Oxide-Free Platinum Electrodes*, Electrochim. Acta 12 (1967), 615-628.
- [86] A. Damjanovic, A. Dey, J. O'M. Bockris, *Kinetics of Oxygen Evolution and Dissolution on Platinum Electrodes*, Electrochim. Acta 11 (1966), 791-814.
- [87] N.M. Markovic, P.N. Ross Jr., *Surface science studies of model fuel cell electrocatalysis*, Surface Science Reports 45 (2002), 117-229.
- [88] D.E. Curtin, R.D. Lousenberg, T.J. Henry, P.C. Tangeman, M.E. Tisack, *Advanced materials for improved PEMFC performance and life*, J. Power Sources 131 (2004), 41-48.
- [89] G. Hübner, E. Roduner, *EPR investigation of HO* radical initiated degradation reactions of sulfonated aromatics as model compounds for fuel cell proton conducting membranes*, J. Mat. Chem. 9 (1999), 409-418.
- [90] A. Kucernak, *Oxygen reduction under high mass transport conditions - Experimental measurements on individual carbon-supported Pt particles*, Vortrag, 1st Workshop of the Network Efficient Oxygen Reduction for the Electrochemical Energy Conversion, 8. & 9. Februar 2005.
- [91] Z. Shi, J. Zhang, Z.S. Liu, H. Wang, D.P. Wilkinson, *Current status of ab initio quantum chemistry study for oxygen electroreduction on fuel cell catalysts*, Electrochim. Acta 51 (2006), 1905-1916.
- [92] D. Uner, N.A. Tapan, I. Özen, M. Üner, *Oxygen adsorption on Pt/TiO₂ catalysts*, Appl. Catalysis A: General 251 (2003), 225-234.

- [93] T. Jacob, FHI Berlin, private Gespräche (2005-2006)
- [94] T. Jacob, *The Mechanism of Forming H₂O from H₂ and O₂ over a Pt Catalyst via Direct Oxygen Reduction*, Fuel Cells 6(3-4) (2006), 159-181.
- [95] B.A. Boukamp, *A Nonlinear Least Square Fit Procedure For Analysis Of Immittance Data Of Electrochemical Systems*, Solid State Ionics 20 (1986), 31-44.
- [96] C. Wieser, A. Helmbold, E. Gülzow, *Titel*, J. Appl. Electrochem. 30 (2000), 803-.
- [97] A.B. Geiger, R. Eckl, A. Wokaun, G.G. Scherer, *An Approach to Measuring Locally Resolved Currents in Polymer Electrolyte Fuel Cells*, JES 151(3) (2004), A394-A398.
- [98] A.B. Geiger, *Characterization and Development of Direct Methanol Fuel Cells*, Dissertation, ETH Zürich, Nr. 14872 (2002).
- [99] D.J.L. Brett, S. Atkins, N.P. Brandon, V. Vesovic, N. Vasileiadis, A.R. Kucernak, *Localized Impedance Measurements along a Single Channel of a Solid Polymer Fuel Cell*, Electrochem. Solid-State Letters 6(4) (2003), A63-A66.
- [100] D.J.L. Brett, S. Atkins, N.P. Brandon, V. Vesovic, N. Vasileiadis, A.R. Kucernak, *Investigation of reactant transport within a polymer electrolyte fuel cell using localised CO stripping voltammetry and adsorption transients*, J. Power Sources 133 (2004), 205-213.
- [101] T. Gülzow, T. Knöri, N. Wagner, *Titel*, Fuel Cell Seminar Abstracts (2003), 134ff.
- [102] D.J.L. Brett, S. Atkins, N.P. Brandon, V. Vesovic, N. Vasileiadis, A.R. Kucernak, *Measurement of the current distribution along a single flow channel of a solid polymer fuel cell*, Electrochem. Comm. 3 (2001), 628-632.
- [103] T. Meier, *Ortsaufgelöste Impedanzspektroskopie an einer segmentierten Brennstoffzelle*, Diplomarbeit, FH beider Basel (2004).
- [104] G. Bender, M.S. Wilson, T.A. Zawodzinski, *Further refinements in the segmented cell approach to diagnosing performance in polymer electrolyte fuel cells*, J. Power Sources 123 (2003), 163-171.
- [105] R. Eckl, *Ortsaufgelöste Strommessung in Polymer-Elektrolyt-Brennstoffzellen*, Diplomarbeit, Technische Universität München (2001).
- [106] D. Meyer, *Dimensionierung und Bau einer segmentierten Flussfeldplatte für Brennstoffzellen*, Diplomarbeit, ETH Zürich (2004).
- [107] I.A. Schneider, H. Kuhn, A. Wokaun, G.G. Scherer, *Fast Locally Resolved Electrochemical Impedance Spectroscopy in Polymer Electrolyte Fuel Cells*, J. Electrochem. Soc. 152(10) (2005), A2092-A2103.
- [108] I.A. Schneider, H. Kuhn, A. Wokaun, G.G. Scherer, *Study of Water Balance in a Polymer Electrolyte Fuel Cell by Locally Resolved Impedance Spectroscopy*, J. Electrochem. Soc. 152(12) (2005), A2383-A2389.

- [109] I.A. Schneider, D. Kramer, A. Wokaun, G.G. Scherer, *Spatially resolved characterization of PEFC using simultaneously neutron radiography and locally resolved impedance spectroscopy*, *Electrochem. Comm.* 7 (2005), 1393-1397.
- [110] J. Bisquert, A. Compte, *Theory of the electrochemical impedance of anomalous diffusion*, *J. Electroanal. Chem.* 499 (2001), 112-120.

Anhang A

Abkürzungen und Symbole

Abkürzung	Erklärung
AFC	Alcaline Fuel Cell
CPE	Constant Phase Element
CV	Cyclic Voltammetry
DFT	diskrete Fourier-Transformation
DHE	Dynamic Hydrogen Electrode
DMFC	Direct Methanol Fuel Cell
EIS	Electrochemical Impedance Spectroscopy
EL101/EL300	elektronische Lasten zur IM6(e)
ETFE	Poly(ethylene- <i>alt</i> -tetrafluoroethylene)
EW	Equivalent Weight
FEP	Poly(tetrafluoroethylene- <i>co</i> -hexafluoropropylene)
GDE	Gas Diffusion Electrode
GDL	Gas Diffusion Layer
HOR	Hydrogen Oxidation Reaction
IEC	Ion Exchange Capacity
IM6/IM6e	Impedanzmessgerät der Firma Zahner
ORR	Oxygen Reduction Reaction
PAFC	Phosphoric Acid Fuel Cell
PEFC	Polymer Electrolyt Fuel Cell
PP200	Elektronischer Galvanostat/Potentiostat zur IM6(e)
PTFE	Poly-Tetra-Flour-Ethylen
MCFC	Molten Carbonate Fuel Cell
MEA	Membrane-Electrode-Assembly
NHE	Normal Hydrogen Electrode
ppm	parts per million, Einheitsangabe
SKE	Stein-Kohle-Einheiten
SOFC	Solid Oxide Fuel Cell
XPS	X-Ray Photon Spectroscopy Röntgenspektroskopie
ZV	Zyklovoltammetrie
fl	flüssig
g	gasförmig

Tab. A.1: Lateinische Symbole

Symbol	Erklärung	Einheit
A	Fläche	cm^2
b	$= nF/RT$, exp. Faktor	V^{-1}
C	bel. Konstante	
c_i	Konzentration	mol
D_i	Diffusionskonstante	cm^2/s
d	Dickenangabe	cm, μm
E, E_0	Potential (Ruhe-)	V
e_0	$= 1,6022 \cdot 10^{-19}$, Elementarladung	C = As
F	$= 96485$, Faraday Konstante	C
f	Frequenz	s^{-1} , Hz
$G, \Delta G$	Gibbs freie Energie	J = VAs
$H, \Delta H$	Enthalpie	J = VAs
I	Strom	mA, A
I_{lim}	Grenzstrom	mA, A
j	Stromdichte	mA/cm ²
j_{lim}	Grenzstromdichte	mA/cm ²
k_i	Ratenkonstanten	
n	Anzahl der Elektronen	
p	Druck	bar
Q	Ladung	C = As
R	$= 8,31$, Allg. Gaskonstante	J/K mol
R_{ct}	Ladungsdurchtrittswiderstand	Ωcm^2
R_{Ω}	ohm'scher Widerstand	Ωcm^2
$S, \Delta S$	Entropie	J/K
T	absolute Temperatur	K
U	Spannung, Potential	mV, V
	innere Energie	J
$V, \Delta V$	Volumen, -änderung	m ³ , cm ³
v	Vorschubgeschwindigkeit	mV/s
W	Arbeit	J
Z	Impedanz	Ωcm^2
Z_{CPE}	Impedanz des Constant Phase Elements	Ωcm^2
$Z_{F,i}$	Faraday-Impedanz	Ωcm^2
Z_N	Nernst-Impedanz	Ωcm^2

Tab. A.2: Griechische Symbole

Symbol	Erklärung	Einheit
α	Transferkoeffizient	
	allg. Exponent	
β	Ladung entspr. 1 ML	C/cm ² , mol/cm ²
γ_i	für $i = CPE$: Exponent des CPE	
	für $i = N$: Exponent der verallg. Nernst-Impedanz	
ϵ	Wirkungsgrad	
η	Überspannung	mV
θ	= 0 ... 1, Bedeckungsgrad	
κ	spezifischer Widerstand	Ωcm
ν	Reaktionsraten	mol/cm ² s
ξ	= 0 ... 1, Molenbruch	
$\Im(Z)$	Imaginärteil von Z	Ωcm^2
ρ	Dichte von Pt-Oberflächenatomen	cm ⁻²
$\Re(Z)$	Realteil von Z	Ωcm^2
ϕ	Phase der Impedanz	rad
π	= 3,14159... , Kreiszahl	
ω	= $2\pi f$, Kreisfrequenz	rad/s

Anhang B

Anomale Diffusion

In Kapitel 3.5.3 haben wir bereits zwei wichtige Diffusionsimpedanzen kennengelernt, die Warburg- sowie die Nernst-Impedanz (s.a. Abb. 3.5). Beide resultieren aus der gewöhnlichen Diffusion, welche mit Hilfe von zwei Gleichungen beschrieben wird, der Kontinuitätsgleichung oder Erhaltungsgleichung (Gl. B.1) sowie dem ersten Fick'schen Gesetz (Gl. B.2)

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\frac{\partial J}{\partial x} \quad (\text{B.1})$$

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad (\text{B.2})$$

Zusammen ergeben beide Gleichungen das zweite Fick'sche Gesetz (Gl. 3.25). Dieses zweite Fick'sche Gesetz mit seiner zweiten Ableitung nach dem Ort ist auch die Ursache für das $(\sqrt{i\omega})^{-1}$ -Verhalten der Warburg- und Nernst-Impedanz.

Bei anomaler Diffusion sind im Gegensatz zur gewöhnlichen Diffusion beide Gleichungen zur selben Zeit *nicht* mehr gültig. Entweder ist Gleichung B.1 oder Gleichung B.2 gültig und entweder die eine oder andere oder beide müssen verallgemeinert werden [110].

Wird nur die Kontinuitätsgleichung verallgemeinert, so schreibt sie sich wie folgt

$$\frac{\partial^\gamma c}{\partial t^\gamma} = -\frac{\partial J}{\partial x} \quad (\text{B.3})$$

und die Diffusionsgleichung (2. Fick'sche Gesetz) schreibt sich dann als

$$\frac{\partial^\gamma c}{\partial t^\gamma} = -D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (\text{B.4})$$

Dieser Fall bedeutet, dass die Zahl der diffundierenden Teilchen nicht erhalten bleibt. Wie Bisquert *et al.* [110] zeigen, kann diese Eigenschaft, obwohl kaum berücksichtigt, zu interessanten Resultaten in der Impedanz führen.

Wird hingegen Gleichung B.2 (1. Fick'sche Gesetz) folgendermassen verallgemeinert

$$J = -D \frac{\partial^{1-\gamma} c}{\partial t^{1-\gamma}} \frac{\partial c}{\partial x} \quad (\gamma < 1), \quad (\text{B.5})$$

so entspricht das keiner kontinuierlichen Diffusion. Die diffundierenden Teilchen sind für kurz oder lang an einer Stelle gefangen und die Diffusion wird so insgesamt langsamer

ablaufen. Setzen wir diese Gleichung in Gleichung B.1 ein, so erhalten wir wieder dieselbe Diffusionsgleichung (Gl. B.4) wie im obigen Fall.

Benutzen wir die verallgemeinerten Gleichungen der anomalen Diffusion so erhalten wir für die anomale Nernst-Impedanz die folgende neue Form

$$Z = \frac{\sigma}{(i\omega D)^{\gamma/2}} \tanh \left(\left(\delta \frac{i\omega}{D} \right)^{\gamma/2} \right) \quad (\text{B.6})$$

$$Z = \frac{\sigma}{(i\omega)^{\alpha}} \tanh \left(\left(\frac{i\omega}{k} \right)^{\alpha} \right) \quad (\text{B.7})$$

In Abbildung B.1 ist das Verhalten dieser anomalen Diffusionsimpedanz für verschiedene Exponenten α gezeigt. Gilt $\alpha = 0,5$, so reduziert sich Gleichung B.7 zur bereits bekannten Nernst-Impedanz (Gl. 3.43). Eine Abweichung des Exponenten von 0,5 kann als Mass angesehen werden, inwieweit die Diffusion noch als Transportprozess zugrunde liegt.

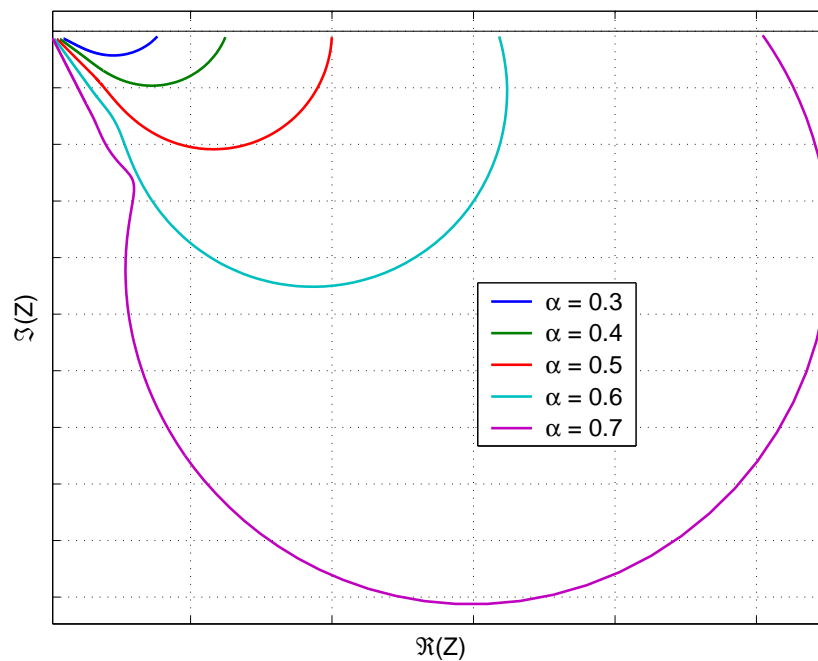


Abb. B.1: Impedanzverhalten der anomalen Diffusion aus Gleichung B.7 für unterschiedliche Exponenten. Gilt $\alpha = 0,5$, so erhalten wir die bekannte Nernst-Impedanz (rot), siehe Gl. 3.43 in Kapitel 3.5.3.

Anhang C

Bestimmung einer Diffusionsschichtdicke im Polymerelektrolyt

C.1 Allgemeines

Es wird versucht, bei allen Berechnungen möglichst mit Formeln und Beziehungen zu beginnen, welche möglichst allgemein gültig sind und so keinerlei Einschränkung auf das Ergebnis haben sollten. Es besteht jedoch kein Anspruch auf Vollständigkeit.

Mit Hilfe der entwickelten Formeln wird Anhand von Impedanzmessungen versucht eine Diffusionsschichtdicke in der Membran abzuschätzen. Da hierzu keine experimentellen Daten aus der Literatur vorliegen, sondern ausschliesslich Modellierungen, dient diese Zusammenfassung lediglich als Grundlage und als Vorschlag.

Für die Berechnungen wurden jeweils immer die exakten Werte verwendet, wohingegen in den Formeln diese Werte abgekürzt wurden.

C.1.1 Mathematische Grundlagen der Protonendiffusion

Es gilt folgende Beziehung zwischen der Leitfähigkeit σ eines Elektrolyten sowie der Beweglichkeit μ der Ladungsträger

$$\sigma = z^2 e_0 n \mu \quad [\text{S/cm}] \quad (\text{C.1})$$

Hierin bedeuten z die Ladungszahl, für Protonen gilt $z = 1$, $e_0 = 1,6021773 \cdot 10^{-19} [\text{C}]$ ist die Elementarladung sowie n die Ladungsträgerdichte. Hieraus können wir folgende Gleichung für die Beweglichkeit μ durch umformen gewinnen

$$\mu = \frac{\sigma}{e_0 n} \quad [\text{cm}^2/\text{Vs}] \quad (\text{C.2})$$

σ ist aus der Literatur bekannt und kann sowohl dem Kennblatt des verwendeten Polymerelektrolyten, in diesem Fall des Nafions, entnommen werden. Die Frage stellt sich nun nach der Ladungsträgerdichte n . Diese werden wir mit Hilfe des Äquivalentgewichts des Polymerelektrolyten bestimmen.

Ladungsträgerdichte n

Bei Polymermembranen, wie dem verwendeten Nafion 115, steht die Bezeichnung 115 für folgende Informationen: die ersten zwei Ziffern geben das Äquivalentgewicht dividiert durch 100 an, hier also $EW = 1100$ [g/mol]. Die dritte Ziffer steht für die Dicke des trockenen Polymers $d = 5$ [mInch] = 127 [μm]. Das Äquivalentgewicht steht über folgende Beziehung

$$EW = \frac{1000}{IEC} \quad [\text{g/mol}] \quad (\text{C.3})$$

in direkter Beziehung mit der Ionenaustauschkapazität (IEC). Die IEC gibt die Anzahl der Protonen, respektive der Säuregruppen in der Membran bezogen auf die Masse des trockenen Polymers an. Es gilt:

$$IEC = \frac{n(H^+)}{m_0} \quad [\text{mmol/g}] \quad (\text{C.4})$$

Mit der Dichte der Nafionmembran von $\rho = 1,99$ [g/cm³] sowie der Avogadro-Zahl $N_A = 6,022137 \cdot 10^{23}$ [mol⁻¹] sind wir nun in der Lage die Ladungsträgerdichte n zu berechnen:

$$n = IEC \cdot N_A = 909,09 [\text{mmol}] \cdot \frac{1}{0,5025 [\text{cm}^3]} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} = 1,0895 \cdot 10^{24} [\text{cm}^{-3}] \quad (\text{C.5})$$

Wir können also schliesslich die Beweglichkeit μ der Protonen im Polymerelektrolyten bestimmen zu¹

$$\mu = \frac{\sigma}{e_0 n} = \frac{0,083 [\text{S/cm}]}{1,6 \cdot 10^{-19} [\text{C}] \cdot 1,09 \cdot 10^{24} [\text{cm}^{-3}]} = 4,7614 \cdot 10^{-7} [\text{cm}^2/\text{Vs}] \quad (\text{C.6})$$

Mit der *Einstein*-Beziehung ist es uns möglich eine Verknüpfung zwischen der Beweglichkeit und der Diffusionskonstante der Protonen herzustellen²

$$\begin{aligned} D &= \frac{kT}{|z|e_0} \mu \quad [\text{cm}^2/\text{s}] \\ D &= \frac{1,38 \cdot 10^{-23} [\text{J/K}] \cdot 348 [\text{K}]}{1,6 \cdot 10^{-19} [\text{C}]} 4,7 \cdot 10^{-7} [\text{cm}^2/\text{Vs}] = 1,4279 \cdot 10^{-8} [\text{cm}^2/\text{s}] \quad (\text{C.7}) \end{aligned}$$

$k = 1,38066 \cdot 10^{-23}$ [J/K] bezeichnet die Boltzmann-Konstante sowie $T = 348$ [K] die Zelltemperatur von 75 °C.

¹Vergleich: Die Beweglichkeit von Protonen in freiem Wasser beträgt $\mu = 33 \cdot 10^{-4}$ [cm²/Vs]. Es ist eine notwendige Bedingung, dass die Beweglichkeit im Polymerelektrolyten kleiner sein muss als im freien Wasser.

²Diese Beziehung gilt für solvatisierte Ionen in flüssigen Elektrolyten. In der Polymermembran sind 2 Mechanismen für die Ionenleitung verantwortlich: i) Transfer der Protonen über den Grotthus-Mechanismus ii) als solvatisierte Ionen durch die flüssige Phase des Elektrolyten. Es handelt sich also um eine Mischung aus zwei Transportmechanismen, wobei bei ausreichender Befeuchtung Mechanismus ii) vorherrschend sein sollte. Es ist klar, dass das Verwenden dieser Beziehung eine Unsicherheit bedeutet.

C.1.2 Nernst-Impedanz

Die Nernst-Impedanz haben wir sowohl in Kapitel 3, als auch im Anhang B behandelt. Sie hat die folgende Form

$$Z_N = \frac{\sigma_{gen}}{\sqrt{j\omega}} \tanh \left(\sqrt{\frac{j\omega}{k_N}} \right) \quad (\text{C.8})$$

σ_{gen} bezeichnet darin den Warburg-Parameter, wie er auch in der Warburg-Impedanz gefunden wird. k_N ist eine von der Frequenz unabhängige Geschwindigkeitskonstante, deren Kehrwert der Zeit für die Diffusion der Ladungsträger durch die Diffusionsschicht entspricht. Es gilt weiterhin folgender Ausdruck

$$k_N = \frac{D}{\delta_N^2} \quad [1/\text{s}] \quad (\text{C.9})$$

D ist die Diffusionskonstante wie oben berechnet, δ_N ist die Dicke der Diffusionsschicht.

Aus Impedanzmessungen, in denen Charakteristika für eine Diffusionsimpedanz auftreten, kann man durch Fitten der gemessenen Daten mit einem entsprechenden Modell den Parameter k_N bestimmen. Mit der oben hergeleiteten und berechneten Diffusionskonstante D , welche wir in diesem Fall als konstant annehmen wollen, sind wir also in der Lage, die Dicke der Diffusionsschicht δ_N zu berechnen mit

$$\delta_N = \sqrt{\frac{D}{k_N}} \quad [\text{cm}] \quad (\text{C.10})$$

Anhang D

Gleichungen zur Berechnung der Faraday-Impedanz

D.1 Zur Faraday-Impedanz der HOR

Die Gleichungen 6.42 des Abschnitts 6.5.2 im Detail

$$\begin{aligned} A &= -\frac{\partial r_{1,H}}{\partial \theta_H} \quad [1/\text{s}] \\ &= -\frac{1}{\beta} \left(-4k_{1,H} p \xi_H (1 - \theta_H) - 4k_{2,H} \theta_H - k_{3,H} e^{\alpha b E} - k_{4,H} c_{H^+} e^{-(1-\alpha)bE} \right) \quad (\text{D.1}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} B &= \frac{\partial r_{1,H}}{\partial E} \quad [1/\text{Vs}] \\ &= \frac{1}{\beta} \left(-k_{3,H} \theta_H \alpha \frac{nF}{RT} e^{\alpha b E} - k_{4,H} (1 - \theta_H) c_{H^+} (1 - \alpha) \frac{nF}{RT} e^{-(1-\alpha)bE} \right) \quad (\text{D.2}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} C &= \frac{\partial r_{0,H}}{\partial \theta_H} \quad [\text{A}/\text{cm}^2] \\ &= F \left(k_{3,H} e^{\alpha b E} + k_{4,H} c_{H^+} e^{-(1-\alpha)bE} \right) \quad (\text{D.3}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} D &= \frac{\partial r_{0,H}}{\partial E} \quad [1/\Omega\text{cm}^2] \\ &= F \left(k_{3,H} \theta_H \alpha \frac{nF}{RT} e^{\alpha b E} + k_{4,H} (1 - \theta_H) c_{H^+} (1 - \alpha) \frac{nF}{RT} e^{-(1-\alpha)bE} \right) \quad (\text{D.4}) \end{aligned}$$

D.2 Zur Faraday-Impedanz der ORR

Elemente der Matrizen **A** – **D** der Gleichungen 6.70 des Abschnitts 6.5.3 im Detail.

Elemente der Matrize **A**

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} -\frac{\partial r_{1,O}}{\partial \theta_O} & -\frac{\partial r_{1,O}}{\partial \theta_{HO}} \\ -\frac{\partial r_{2,O}}{\partial \theta_O} & -\frac{\partial r_{2,O}}{\partial \theta_{HO}} \end{pmatrix} \quad [1/\text{s}]$$

$$\begin{aligned}
A_{11} &= -\frac{\partial r_{1,O}}{\partial \theta_O} \\
&= -\frac{1}{\beta} (-4k_{1,O}p\xi_O(1 - \theta_O - \theta_{HO}) - 4k_{2,O}\theta_O - k_{4,O}c_{H^+}) \quad (D.5)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
A_{12} &= -\frac{\partial r_{1,O}}{\partial \theta_{HO}} \\
&= -\frac{1}{\beta} (-4k_{1,O}p\xi_O(1 - \theta_O - \theta_{HO})) \quad (D.6)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
A_{21} &= -\frac{\partial r_{2,O}}{\partial \theta_O} \\
&= -\frac{1}{\beta} (k_{4,O}c_{H^+} - k_{6,O}e^{-(1-\alpha)bE}) \quad (D.7)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
A_{22} &= -\frac{\partial r_{2,O}}{\partial \theta_{HO}} \\
&= -\frac{1}{\beta} (-k_{5,O}c_{H^+}e^{\alpha bE} + k_{6,O}e^{-(1-\alpha)bE}) \quad (D.8)
\end{aligned}$$

Elemente der Matrize **B**

$$\mathbf{B} = \begin{pmatrix} \frac{\partial r_{1,O}}{\partial E} \\ \frac{\partial r_{2,O}}{\partial E} \end{pmatrix} \quad [1/Vs]$$

$$B_{11} = \frac{\partial r_{1,O}}{\partial E} = 0 \quad (D.9)$$

$$\begin{aligned}
B_{21} &= \frac{\partial r_{2,O}}{\partial E} \\
&= \frac{1}{\beta} \left(-k_{5,O}\theta_{HO}c_{H^+}\alpha \frac{nF}{RT} e^{\alpha bE} \right) \\
&\quad + \frac{1}{\beta} \left(k_{6,O}(1 - \theta_O - \theta_{HO})(1 - \alpha) \frac{nF}{RT} e^{-(1-\alpha)bE} \right) \quad (D.10)
\end{aligned}$$

Elemente der Matrize **C**

$$\mathbf{C} = \begin{pmatrix} \frac{\partial r_{0,O}}{\partial \theta_O} \\ \frac{\partial r_{0,O}}{\partial \theta_{HO}} \end{pmatrix} \quad [A/cm^2]$$

$$\begin{aligned}
C_{11} &= \frac{\partial r_{0,O}}{\partial \theta_O} \\
&= F (k_{3,O}e^{\alpha bE} + k_{6,O}e^{-(1-\alpha)bE}) \quad (D.11)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
C_{12} &= \frac{\partial r_{0,O}}{\partial \theta_{HO}} \\
&= F (k_{5,O}c_{H^+}e^{\alpha bE} + k_{6,O}e^{-(1-\alpha)bE}) \quad (D.12)
\end{aligned}$$

Elemente von \mathbf{D}

$$\mathbf{C} = \frac{\partial r_{0,O}}{\partial E} \quad [1/\Omega\text{cm}^2]$$

$$D = F \left(k_{3,O} \alpha \frac{nF}{RT} \theta_O e^{\alpha b E} + k_{5,O} \theta_{HO} c_{H^+} \alpha \frac{nF}{RT} e^{\alpha b E} \right) + F \left(k_{6,O} (1 - \theta_O - \theta_{HO}) (1 - \alpha) \frac{nF}{RT} e^{-(1-\alpha)b E} \right) \quad (\text{D.13})$$

Anhang E

Halbzellenmessungen in quadratischen Zellen

In Kapitel 6 haben wir Halbzellenmessungen an runden Brennstoffzellen diskutiert. Diese Brennstoffzellen besitzen kein Flussfeld und können nur mit reinen Gasen betrieben werden. Technische Brennstoffzellen besitzen hingegen ein Flussfeld und werden oftmals mit Luft betrieben. Wir wollen hier Impedanzmessungen an Halbzellen zeigen, welche an quadratischen Brennstoffzellen (s. Abschnitt 2.3.2) mit einem 3-Kanal-Mäander-Flussfeld durchgeführt wurden.

Die verwendeten Materialien der Membran-Elektroden-Einheit sind identisch mit denen, wie sie in Abschnitt 6.4 angewendet wurden. Dasselbe gilt für die Pseudo-Referenzelektrode: Zum Einsatz kam ein isolierter Kohlenstoffaden mit einer Dicke von ca. 25 [μm].

Die integralen Impedanzspektren wollen wir an dieser Stelle nicht mehr im Detail diskutieren, da sie denen in den Abschnitten 6.3 und 6.4 ähnlich sind.

Wir wollen diesen Abschnitt nutzen, um die Halbzellenmessungen der Anode wie Kathode zu präsentieren. Bei allen Halbzellenmessungen zeigt die Summe der einzelnen Elektrodenimpedanzen in sehr guter Übereinstimmung denselben Impedanzverlauf, wie er in integralen Impedanzmessungen bestimmt wurde. Die Halbzellenspektren der Anode sind in Abbildung E.1 oben dargestellt und zeigen nicht die identischen Charakteristika, wie wir sie in runden Brennstoffzellen gemessen und modelliert haben. Grund hierfür könnten die sich verändernden Bedingungen entlang des Flussfeldes sein bezogen auf die H_2 -Konzentration und die Befeuchtung. Die Spektren wurden zur besseren Darstellung entlang der y-Achse verschoben. Ausserdem wurde bei allen Spektren der Membranwiderstand abgezogen. Zu jeder Messung wurde jeweils die Nulllinie hinzugefügt.

Zu erkennen ist ein kapazitiver Halbkreis sowie zwei induktive Anteile, welche jedoch nicht eindeutig zugeordnet werden können. Faraday'sche Reaktionen wie auch Adsorptionsschritte können für den kapazitiven Halbkreis verantwortlich sein. Interessant erscheint das Verhalten bei niedrigen Frequenzen. Dieser Bereich, welcher sich induktiv äussert, wird grösser mit steigender Stromdichte j . Solch ein Phänomen haben wir bisher nur bei Massentransportlimitierungen beobachtet, jedoch als kapazitiven Anteil. Wir können an dieser Stelle kein begründbares Modell angeben, das die beobachteten Spektren deuten kann. Wir können nur anhand der Veränderung der beobachteten Spektren vermu-

ten, dass es sich im niederfrequenten Bereich um Massentransportlimitierungen handelt.

In den Spektren der Kathode erkennen wir einen, zu höheren Stromdichten zwei kapazitive Halbkreise. Wir vermuten, dass ein Halbkreis der Durchtrittsreaktion zuzuordnen ist. Der bei höheren Stromdichten zu niedrigen Frequenzen entstehende zweite Halbkreis könnte durch Massentransporteffekte entstehen oder wie wir es bei der Wasserstoffoxidation gezeigt haben, dem Adsorptionsschritt zugeordnet werden.

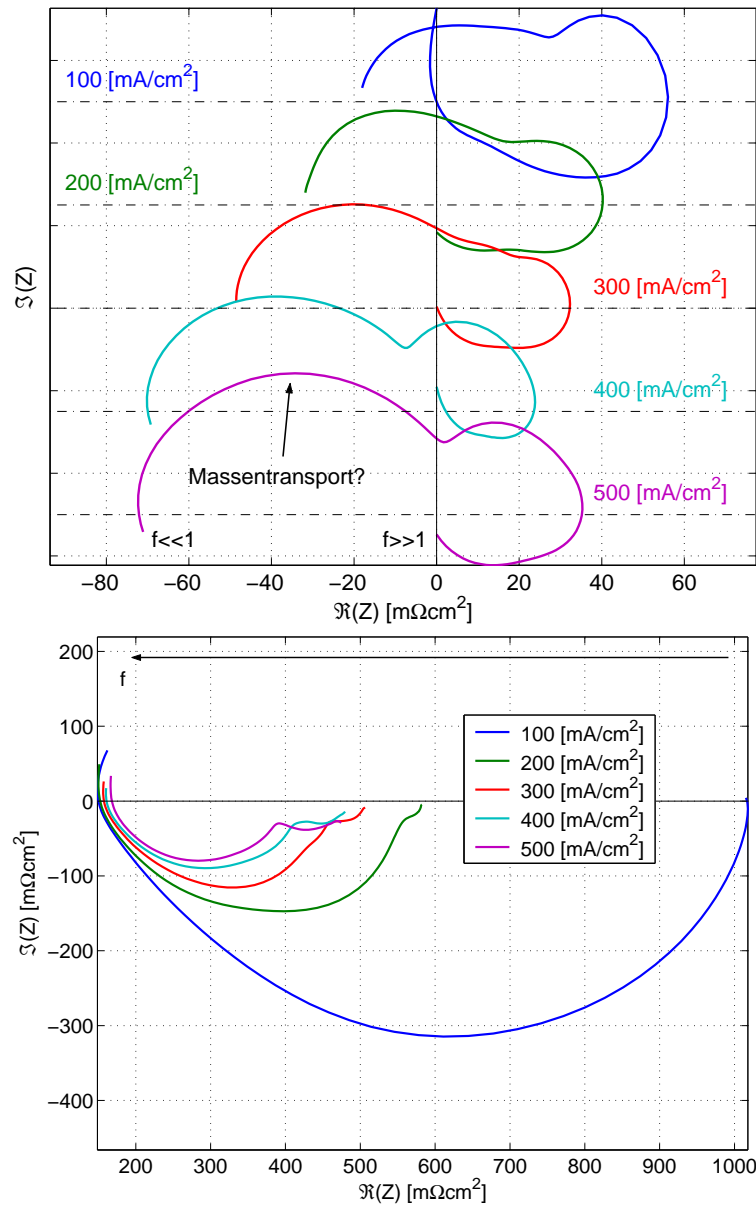


Abb. E.1: Oben: Halbzellen-Impedanzmessungen der Wasserstoffoxidation in einer quadratischen Brennstoffzelle mit imprägnierten Elektroden. Die Spektren sind vertikal, nicht horizontal, gegeneinander verschoben mit ihrer jeweiligen Nulllinie(—·). Unten: Halbzellen-Impedanzmessungen der Wasserstoffoxidation in einer quadratischen Brennstoffzelle mit imprägnierten Elektroden.

Abbildungsverzeichnis

1.1	<i>Links: Die roten Punkte zeigen den rekonstruierten Verlauf des Kohlenstoffdioxidgehalts in der Atmosphäre der letzten 420.000 Jahre aus dem Vostoc-Eiskern der Antarktis [1]. Rechts: Kohlenstoffdioxid-Gehalt der Atmosphäre der letzten 50 Jahre bestimmt durch Messungen des Mauna Lea Observatoriums auf Maui (Hawaii).</i>	5
2.1	<i>Von Grove realisierte erste Serienschaltung mehrerer Gasbatterien zur Erhöhung der Spannung.</i>	8
2.2	<i>Funktionsprinzip und Aufbau einer Polymer-Elektrolyt Brennstoffzelle (PEFC).</i>	13
2.3	<i>a) Grundstruktur von Nafion-Ionomeren. b) Durch Zugabe von Wasser dissoziieren die Sulfongruppen HSO_3 und es bilden sich positive, mobile H_3O^+-Moleküle. Dies erlaubt erst die Protonenleitung. Die negativ geladenen Sulfongruppen sind an das Grundpolymer gebunden und nicht frei beweglich. Es gilt $k = 1 \dots 30$.</i>	14
2.4	<i>Computertomographie-Aufnahmen eines Kohlenstoffgewebes (links) sowie eines Kohlenstoffpapiers (rechts).</i>	15
2.5	<i>Links: Schematische Darstellung einer runden Brennstoffzelle ohne Flussfeld. Die Reaktanden verteilen sich homogen über die gesamte aktive Fläche. Es entstehen so keine lokalen Konzentrationsunterschiede die zu inhomogenen Strom- bzw. Potentialunterschieden führen können. Eine quasi-1-dimensionale Brennstoffzelle ist so realisiert. Rechts: Photo einer runden Brennstoffzelle mit ihren Komponenten.</i>	16
2.6	<i>Links: Schematische Darstellung einer quadratischen Brennstoffzelle mit Flussfeld. Die Reaktanden werden entlang der drei parallelen Kanäle (in grün ist jeweils nur ein Kanal dargestellt) durch die Brennstoffzelle geführt. So ergeben sich vom Eingang bis zum Ausgang Konzentrationsunterschiede und verschiedene Partialdrücke welche einen direkten Einfluss auf die lokalen Bedingungen in der Brennstoffzelle haben. Rechts: Photo einer quadratischen Brennstoffzelle mit ihren Komponenten.</i>	17
3.1	<i>Typische Polarisationskurve einer PE-Brennstoffzelle sowie ihre klassische Unterteilung.</i>	25
3.2	<i>Verlauf der Zellspannung wenn ein Strompuls der Höhe ΔI dem Zellstrom I_{DC} überlagert wird. Der erste Spannungsabfall ΔU_1 charakterisiert die ohm'schen Widerstände, während der zweite ΔU_2 den Ladungsdurchtritt sowie die Aufladung der Doppelschicht.</i>	26
3.3	<i>Typisches Zyklovoltammogramm einer Brennstoffzelle mit den zugehörigen charakteristischen Bereichen. Die Wassertstoffdesorption wird verwendet, um die aktive Fläche zu bestimmen.</i>	27

3.4	a) Verlauf der Spannung und des Stromes gegenüber der Zeit. b) Darstellung von Spannung und Strom in der Gauss'schen Zahlenebene. Das Argument ωt wird hier als Winkel betrachtet.	30
3.5	Typischer Kurvenverlauf einer Nernst- sowie Warburg-Impedanz. In einer Brennstoffzelle wird ausschliesslich die Nernst-Impedanz beobachtet.	35
3.6	Äquivalentschaltbild einer heterogenen Reaktion an einer Elektrode mit den wesentlichsten Elementen wie Elektrolytwiderstand R_{Ω} , Ladungsdurchtrittswiderstand R_{ct} , eine Nernst-Diffusions- oder allgemeiner ausgedrückt eine Massentransportlimitierung Z_N sowie die Doppelschichtkapazität in Form eines CPE Z_{CPE}	37
3.7	Zum Äquivalentschaltbild in Abbildung 3.6 zugehörige Impedanzspektren im a) Bode und b) Argand-Diagramm. Zu beachten ist die logarithmische Auftragung der Frequenz im Bode-Diagramm sowie das Achsenverhältnis von 1:1 im Argand-Diagramm. Eingezeichnet sind die im Modell (Abb.3.6) charakteristischen Grössen welche bei Impedanzmessungen an Brennstoffzellen mit diesem Modell charakterisiert werden können.	39
4.1	Äquivalentschaltbild zur Auswertung integraler Impedanzmessungen an Brennstoffzellen. Es wird Durchtritt für die Anode wie auch für die Kathode sowie der Membranwiderstand berücksichtigt.	42
4.2	Impedanzmessungen bei ausgewählten Stromdichten an einer Brennstoffzelle mit zwei Nafion-1135 Membranen. Mit der Stromdichte nimmt der Membranwiderstand deutlich zu. Bei tiefen Frequenzen bildet sich zusätzlich ein weiterer kapazitiver Anteil dem Massentransportprozesse zugeordnet werden.	43
4.3	Impedanzmessungen bei ausgewählten Stromdichten an einer Brennstoffzelle mit zwei Nafion-1035 Membranen.	45
4.4	Impedanzmessungen bei ausgewählten Stromdichten an einer Brennstoffzelle mit zwei PSI-Membranen.	47
4.5	Graphische Darstellung der mit dem Äquivalentschaltbild (Abb. 4.1) gewonnenen Werte für den Ladungsdurchtrittswiderstand R_{ct} (obere Reihe) sowie die Doppelschichtkapazität C_{dl} (untere Reihe). Linke Spalte: Anode. Rechte Spalte: Kathode.	49
4.6	Verlauf der Protonenleitfähigkeit in Abhängigkeit von der Anzahl der Wassermoleküle pro Sulfongruppe mehrere Membranen. Wir interessieren uns lediglich für den Verlauf der Nafion-1100 Membran [12].	50
4.7	Polarisationskurven bei unterschiedlichen Differenzdrücken zwischen Kathode und Anode.	52
4.8	Integrale Impedanzmessungen bei unterschiedlichen Differenzdrücken.	53
4.9	Differenz zwischen gemessener Wassermenge H_2O^{gem} und theoretischer Wassermenge H_2O^{ber} . Unterschiede können auf die unzureichende Messapparatur zurückgeführt werden, die nicht den Wasserdampf gebunden hat.	55
4.10	Gemessene Anteile Wasser am Ausgang der Anode wie Kathode. Bis zu einem Differenzdruck von 15 [mbar] wird ca. 85 % des Wassers auf der Kathode ausgetragen, darüber zu 3/4 auf der Anode.	56
4.11	Schichtdicke δ_S wie sie mit Gleichung 4.2 bestimmt wurde. Die stufenförmige Abnahme mit höherem Differenzdruck wird auf die mechanischen Eigenschaften der Nafion-Membran zurückgeführt.	57

4.12	<i>Prinzip des osmotischen Effekts. Durch Konzentrationsunterschiede gelangt das Lösungsmittel durch die Membran auf die rechte Seite und führt dort zu einer Volumenausdehnung, bis ein hydrostat. Druck die Diffusion stoppt. Bei der Umkehrosmose wird genau diese Volumenänderung durch aufprägen eines Druckes verhindert.</i>	58
5.1	<i>Seitliche Anordnung einer Referenzelektrode. Diese wird auf der Anodenseite mit Wasserstoff umspült und es wird so eine Normal-Wasserstoff-Elektrode realisiert.</i>	61
5.2	<i>Schematische Darstellung der Potentialverteilung im stromlosen Fall: a) symmetrisch: Anode und Kathode sind exakt zueinander ausgerichtet und man misst an der Referenzelektrode das Potential in der Mitte der Membran. b) Die Kathode ist um die Dicke d der Membran gegenüber der Anode verschoben. Nun misst man ein Potential welches näher an der verschobenen oder grösseren Elektrode liegt. Daraus ergeben sich falsche Werte für den Membranwiderstand.</i>	62
5.3	<i>Impedanzspektren der a) Anode und b) Kathode bei ausgewählten Stromdichten. Der induktive Anteil der Anode sowie das Verhalten der Kathode bei hohen Frequenzen (Inlet) deuten auf Artefakte aufgrund der geometrischen Anordnung der Elektroden sowie der Elektrodenkinetik.</i>	63
5.4	<i>Links: Aufnahme eines 25 μm dicken isolierten Kohlenstoffadens unter dem Lichtmikroskop. Einzelne Fäden sind am linken Ende erkennbar wohingegen rechts die Isolierung zu erkennen ist. Rechts: Lage einer Pseudo-Referenzelektrode in der Membran. In schwarz ist die runde Elektrode sowie die etwas grössere Membran zu erkennen. Es wurde immer versucht das Ende der Pseudo-Referenzelektrode ca. im Mittelpunkt zu positionieren. . .</i>	65
5.5	<i>Zyklovoltammogramme aufgenommen mit einem Kohlenstoffaden als Referenzelektrode und einer Platinelektrode als Arbeits- sowie Gegenelektrode in 0,5 M H_2SO_4-Säure. Zwischen den Zyklovoltammogrammen 1-4 wurde je eine Impedanzmessung durchgeführt. Lauf 5 wurde nach einer Pause von zwei Stunden aufgenommen und ist identisch mit Lauf 4.</i>	66
5.6	<i>Zyklovoltammogramm aufgenommen mit einem Kohlenstoffaden als Arbeitselektrode in einer Brennstoffzelle. Der Potentialbereich wurde zwischen 0 und 1,3 mV mit einer Vorschubgeschwindigkeit von $v = 100 \text{ mV/s}$ durchfahren. Es sind keinerlei Reaktionen erkennbar welche am Kohlenstoffaden stattfinden, lediglich die Aufladung der Doppelschicht.</i>	67
5.7	<i>Zyklovoltammogramme aufgenommen mit einem Platinfaden als Referenzelektrode und einer Platinelektrode als Arbeits- sowie Gegenelektrode in 0,5 M H_2SO_4-Säure. Zwischen den Zyklovoltammogrammen 1-4 wurde je eine Impedanzmessung durchgeführt.</i>	68
5.8	<i>Links: Von der Stromdichte unabhängiges Impedanzspektrum der Anode bei hohen Frequenzen. Rechts: Von der Stromdichte unabhängiges Impedanzspektrum der Kathode bei hohen Frequenzen. Die Platin Pseudo-Referenzelektrode ist verantwortlich für das von der Stromdichte unabhängige Verhalten und beeinflusst die Impedanzmessungen bei hohen Frequenzen. In den Inlets sind jeweils die vollständigen Impedanzspektren der Anode und der Kathode gezeigt.</i>	69

- 6.1 *Schematische Darstellung der Elektroden-Elektrolyt Grenzfläche einer nicht-imprägnierten (links) und einer imprägnierten (rechts) Elektrode. Die Eindringtiefe der ionischen Phase in die Porenstruktur der Elektrode ist im Falle der imprägnierten Elektroden grösser und erlaubt so die Erhöhung der aktiven Oberfläche da mehr Pt-Partikel angebunden sind.* 71
- 6.2 *Anordnung der Zellkomponenten in einer Brennstoffzelle bei Verwendung einer Pseudo-Referenzelektrode. Die Pseudo-Referenzelektrode, ein Kohlenstoffaden der bis auf seine Spitze elektrisch isoliert ist, wird zwischen zwei Membranen platziert.* 72
- 6.3 *Polarisationskurve mit nicht-imprägnierten Elektroden. Zu erkennen sind der Aktivierungsbereich sowie der Bereich der Ohm'schen Verluste. Charakteristiken von Massentransport bedingten Verlustprozessen sind nicht beobachtbar. An den rot markierten Positionen wurden EIS-Messungen durchgeführt.* 73
- 6.4 *Integrale Impedanzmessungen an einer Brennstoffzelle mit nicht-imprägnierten Elektroden, durchgeführt an den in Abbildung 6.3 rot gekennzeichneten Positionen. Charakteristische Frequenzen der Punkte 1-4 sind in Tabelle 6.1 zusammen gefasst.* 74
- 6.5 *Impedanzmessungen der Wasserstoffoxidation in einer Brennstoffzelle mit nicht-imprägnierten Elektroden, durchgeführt an den in Abbildung 6.3 rot gekennzeichneten Positionen. Charakteristische Frequenzen der Punkte 1-6 sind in Tabelle 6.2 zusammen gefasst.* 76
- 6.6 *Impedanzmessungen der Sauerstoffreduktion an einer Brennstoffzelle mit nicht-imprägnierten Elektroden, durchgeführt an den in Abbildung 6.3 rot gekennzeichneten Positionen. Charakteristische Frequenzen der Punkte 1-5 sind in Tabelle 6.3 zusammen gefasst.* 78
- 6.7 *Verhalten der Impedanz der Kathode bei sehr hohen Frequenzen. Es sind Charakteristika einer porösen Elektrode, zu erkennen an der Steigung der Spektren, beobachtbar. Die Porenstruktur besitzt ein grosses Verhältnis von Porenöffnung zu Porentiefe.* 79
- 6.8 *Summe der Halbzellenmessungen (—·) verglichen mit den integralen Impedanzmessung (—) bei ausgewählten Stromdichten, durchgeführt an Brennstoffzellen mit nicht-imprägnierten Elektroden. Die Summe der Halbzellenmessungen ergeben in sehr genauer Übereinstimmung die integral gemessene Impedanz bis hin zu sehr tiefen Frequenzen.* 80
- 6.9 *Vergleich der Halbzellenmessungen mit der integralen Impedanzmessung bei einer Stromdichte von $j = 1,7 \text{ [mA/cm}^2\text{]}$, durchgeführt in einer Brennstoffzelle mit nicht-imprägnierten Elektroden. Die Amplitude beträgt aus technischen Gründen 41 % des Gleichgewichtstromes, weshalb die Linearitätsbedingung verletzt wird und bei tiefen Frequenzen Artefakte in der Messung auftreten.* 81
- 6.10 *Oben Mitte: Anteile einzelner Reaktionsschritte zur Polarisationskurve. Massgebliche Verluste sind die Ladungsdurchtrittswiderstände, der Membranwiderstand in der Pore sowie die Adsorptions-/Desorptionsschritte der Wasserstoffoxidation. Mit den einzelnen Beiträgen kann die gemessene Polarisationskurve (Mess.) rekonstruiert werden. Unten: Farbliche Kodierung der einzelnen Beiträge von Anode (links) und Kathode (rechts).* 82

- 6.11 *Verlauf des Membranwiderstandes R_{Ω} , des Ladungsdurchtrittswiderstandes R_{ct} sowie der Doppelschichtkapazität C_{dl} der Anode. Die Punkte repräsentieren Werte des kinetischen Modells, die durchgezogenen Linien die des Randles-Äquivalentschaltbildes. Die Übereinstimmung ist ein weiterer Hinweis, dass der Halbkreis bei hohen Frequenzen des Impedanzspektrums dem Ladungsdurchtritt zuzuordnen ist. 84*
- 6.12 *Verlauf des Potentials E in Abhängigkeit von der Stromdichte. Der lineare Zusammenhang kann mit Hilfe der Butler-Volmer-Gleichung erklärt werden. Die **blauen** Punkte repräsentieren die Potentialwerte, wie sie dem kinetischen Modell entnommen wurden. In **rot** ist die durch lineare Regression mit Hilfe der Butler-Volmer-Gleichung erhaltene Gerade gegeben (mit Formel). 85*
- 6.13 *Oben: Vergleich zwischen gemessenem und mit Hilfe des kinetischen Modells simuliertem Impedanzspektrum der Wasserstoffoxidation bei einer Stromdichte von $j = 3,5 \text{ [mA/cm}^2\text{]}$ sowie charakteristische Frequenzen. Unten: Fehler-Diagramm. Es ist die Differenz zwischen Experiment und Modell jeweils für den Real- und den Imaginärteil bei den gemessenen Frequenzpunkten gegeben. 88*
- 6.14 *Oben: Vergleich zwischen gemessenem und mit Hilfe des kinetischen Modells simuliertem Impedanzspektrum der Wasserstoffoxidation bei einer Stromdichte von $j = 7,0 \text{ [mA/cm}^2\text{]}$ sowie charakteristische Frequenzen. Unten: Fehler-Diagramm. Es ist die Differenz zwischen Experiment und Modell jeweils für den Real- und den Imaginärteil bei den gemessenen Frequenzpunkten gegeben. 89*
- 6.15 *Oben: Vergleich zwischen gemessenem und mit Hilfe des kinetischen Modells simuliertem Impedanzspektrum der Wasserstoffoxidation bei einer Stromdichte von $j = 10,6 \text{ [mA/cm}^2\text{]}$ sowie charakteristische Frequenzen. Unten: Fehler-Diagramm. Es ist die Differenz zwischen Experiment und Modell jeweils für den Real- und den Imaginärteil bei den gemessenen Frequenzpunkten gegeben. 90*
- 6.16 *Oben: Vergleich zwischen gemessenem und mit Hilfe des kinetischen Modells simuliertem Impedanzspektrum der Wasserstoffoxidation bei einer Stromdichte von $j = 14,1 \text{ [mA/cm}^2\text{]}$ sowie charakteristische Frequenzen. Unten: Fehler-Diagramm. Es ist die Differenz zwischen Experiment und Modell jeweils für den Real- und den Imaginärteil bei den gemessenen Frequenzpunkten gegeben. 91*
- 6.17 *Oben: Vergleich zwischen gemessenem und mit Hilfe des kinetischen Modells simuliertem Impedanzspektrum der Wasserstoffoxidation bei einer Stromdichte von $j = 17,7 \text{ [mA/cm}^2\text{]}$ sowie charakteristische Frequenzen. Unten: Fehler-Diagramm. Es ist die Differenz zwischen Experiment und Modell jeweils für den Real- und den Imaginärteil bei den gemessenen Frequenzpunkten gegeben. 92*
- 6.18 *Oben: Vergleich zwischen gemessenem und mit Hilfe des kinetischen Modells simuliertem Impedanzspektrum der Wasserstoffoxidation bei einer Stromdichte von $j = 21,1 \text{ [mA/cm}^2\text{]}$ sowie charakteristische Frequenzen. Unten: Fehler-Diagramm. Es ist die Differenz zwischen Experiment und Modell jeweils für den Real- und den Imaginärteil bei den gemessenen Frequenzpunkten gegeben. 93*

- 6.19 *Oben: Vergleich zwischen gemessenem und mit Hilfe des kinetischen Modells simuliertem Impedanzspektrum der Wasserstoffoxidation bei einer Stromdichte von $j = 24,7 \text{ [mA/cm}^2\text{]}$ sowie charakteristische Frequenzen. Unten: Fehler-Diagramm. Es ist die Differenz zwischen Experiment und Modell jeweils für den Real- und den Imaginärteil bei den gemessenen Frequenzpunkten gegeben. 94*
- 6.20 *Oben: Vergleich zwischen gemessenem und mit Hilfe des kinetischen Modells simuliertem Impedanzspektrum der Wasserstoffoxidation bei einer Stromdichte von $j = 28,3 \text{ [mA/cm}^2\text{]}$ sowie charakteristische Frequenzen. Unten: Fehler-Diagramm. Es ist die Differenz zwischen Experiment und Modell jeweils für den Real- und den Imaginärteil bei den gemessenen Frequenzpunkten gegeben. 95*
- 6.21 *Oben: Vergleich zwischen gemessenem und mit Hilfe des kinetischen Modells simuliertem Impedanzspektrum der Wasserstoffoxidation bei einer Stromdichte von $j = 31,8 \text{ [mA/cm}^2\text{]}$ sowie charakteristische Frequenzen. Unten: Fehler-Diagramm. Es ist die Differenz zwischen Experiment und Modell jeweils für den Real- und den Imaginärteil bei den gemessenen Frequenzpunkten gegeben. 96*
- 6.22 *Verlauf des Membranwiderstandes R_{Ω} , des Ladungsdurchtrittswiderstandes R_{ct} sowie der Doppelschichtkapazität C_{dl} der Kathode. Die Punkte repräsentieren Werte des kinetischen Modells, die durchgezogenen Linien die des Randles-Äquivalentschaltbildes. Die Übereinstimmung ist ein weiterer Hinweis, dass der Halbkreis bei hohen Frequenzen des Impedanzspektrums dem Ladungsdurchtritt zuzuordnen ist. 98*
- 6.23 *Verlauf des Ladungsdurchtrittswiderstandes R_{ct} in Abhängigkeit vom Potential E , aufgetragen über die Stromdichte j . Der Verlauf kann mit Hilfe der Butler-Volmer-Gleichung erklärt werden. Die **blauen** Punkte repräsentieren die R_{ct} -Werte, wie sie dem kinetischen Modell entnommen wurden. Die **roten** Punkte zeigen den Verlauf, wie er aus der Butler-Volmer-Gleichung (Gl. 6.5) erwartet wird. 99*
- 6.24 *Verlauf des Potentials E in Abhängigkeit von der Stromdichte. Der lineare Zusammenhang kann mit Hilfe der Butler-Volmer-Gleichung erklärt werden. Die **blauen** Punkte repräsentieren die Potentialwerte wie sie dem kinetischen Modell entnommen wurden. In **rot** ist die durch lineare Regression erhaltene Gerade gegeben (mit Formel). 100*
- 6.25 *Oben: Vergleich zwischen gemessenem und mit Hilfe des kinetischen Modells simuliertem Impedanzspektrum der Sauerstoffreduktion bei einer Stromdichte von $j = 3,5 \text{ [mA/cm}^2\text{]}$ sowie charakteristische Frequenzen. Unten: Fehler-Diagramm. Es ist die Differenz zwischen Experiment und Modell jeweils für den Real- und den Imaginärteil bei den gemessenen Frequenzpunkten gegeben. 103*
- 6.26 *Oben: Vergleich zwischen gemessenem und mit Hilfe des kinetischen Modells simuliertem Impedanzspektrum der Sauerstoffreduktion bei einer Stromdichte von $j = 7,0 \text{ [mA/cm}^2\text{]}$ sowie charakteristische Frequenzen. Unten: Fehler-Diagramm. Es ist die Differenz zwischen Experiment und Modell jeweils für den Real- und den Imaginärteil bei den gemessenen Frequenzpunkten gegeben. 104*

- 6.27 *Oben: Vergleich zwischen gemessenem und mit Hilfe des kinetischen Modells simuliertem Impedanzspektrum der Sauerstoffreduktion bei einer Stromdichte von $j = 10,6 \text{ [mA/cm}^2\text{]}$ sowie charakteristische Frequenzen. Unten: Fehler-Diagramm. Es ist die Differenz zwischen Experiment und Modell jeweils für den Real- und den Imaginärteil bei den gemessenen Frequenzpunkten gegeben. 105*
- 6.28 *Oben: Vergleich zwischen gemessenem und mit Hilfe des kinetischen Modells simuliertem Impedanzspektrum der Sauerstoffreduktion bei einer Stromdichte von $j = 14,1 \text{ [mA/cm}^2\text{]}$ sowie charakteristische Frequenzen. Unten: Fehler-Diagramm. Es ist die Differenz zwischen Experiment und Modell jeweils für den Real- und den Imaginärteil bei den gemessenen Frequenzpunkten gegeben. 106*
- 6.29 *Oben: Vergleich zwischen gemessenem und mit Hilfe des kinetischen Modells simuliertem Impedanzspektrum der Sauerstoffreduktion bei einer Stromdichte von $j = 17,7 \text{ [mA/cm}^2\text{]}$ sowie charakteristische Frequenzen. Unten: Fehler-Diagramm. Es ist die Differenz zwischen Experiment und Modell jeweils für den Real- und den Imaginärteil bei den gemessenen Frequenzpunkten gegeben. 107*
- 6.30 *Oben: Vergleich zwischen gemessenem und mit Hilfe des kinetischen Modells simuliertem Impedanzspektrum der Sauerstoffreduktion bei einer Stromdichte von $j = 21,1 \text{ [mA/cm}^2\text{]}$ sowie charakteristische Frequenzen. Unten: Fehler-Diagramm. Es ist die Differenz zwischen Experiment und Modell jeweils für den Real- und den Imaginärteil bei den gemessenen Frequenzpunkten gegeben. 108*
- 6.31 *Oben: Vergleich zwischen gemessenem und mit Hilfe des kinetischen Modells simuliertem Impedanzspektrum der Sauerstoffreduktion bei einer Stromdichte von $j = 24,7 \text{ [mA/cm}^2\text{]}$ sowie charakteristische Frequenzen. Unten: Fehler-Diagramm. Es ist die Differenz zwischen Experiment und Modell jeweils für den Real- und den Imaginärteil bei den gemessenen Frequenzpunkten gegeben. 109*
- 6.32 *Oben: Vergleich zwischen gemessenem und mit Hilfe des kinetischen Modells simuliertem Impedanzspektrum der Sauerstoffreduktion bei einer Stromdichte von $j = 28,3 \text{ [mA/cm}^2\text{]}$ sowie charakteristische Frequenzen. Unten: Fehler-Diagramm. Es ist die Differenz zwischen Experiment und Modell jeweils für den Real- und den Imaginärteil bei den gemessenen Frequenzpunkten gegeben. 110*
- 6.33 *Oben: Vergleich zwischen gemessenem und mit Hilfe des kinetischen Modells simuliertem Impedanzspektrum der Sauerstoffreduktion bei einer Stromdichte von $j = 31,8 \text{ [mA/cm}^2\text{]}$ sowie charakteristische Frequenzen. Unten: Fehler-Diagramm. Es ist die Differenz zwischen Experiment und Modell jeweils für den Real- und den Imaginärteil bei den gemessenen Frequenzpunkten gegeben. 111*
- 6.34 *Polarisationskurve mit imprägnierten Elektroden. Zu erkennen sind der Aktivierungsbereich, der Bereich der Ohm'schen Verluste sowie bei hohen Stromdichten Anzeichen einer Massentransportlimitierung. An den rot markierten Positionen wurden EIS-Messungen durchgeführt. 113*

- 6.35 *Integrale Impedanzmessungen an einer Brennstoffzelle mit imprägnierten Elektroden, durchgeführt an den in Abbildung 6.34 rot gekennzeichneten Positionen. Charakteristische Frequenzen der Punkte 1-5 sind in Tabelle 6.7 zusammen gefasst.* 114
- 6.36 *Halbzellen Impedanzmessungen der Wasserstoffoxidation in einer Brennstoffzelle mit imprägnierten Elektroden, durchgeführt an den in Abbildung 6.34 rot gekennzeichneten Positionen. Charakteristische Frequenzen der Punkte 1-6 sind in Tabelle 6.8 zusammen gefasst. Die Spektren sind vertikal, nicht horizontal, gegeneinander verschoben mit ihrer jeweiligen Nulllinie (—).* 116
- 6.37 *Halbzellen Impedanzmessungen der Sauerstoffreduktion in einer Brennstoffzelle mit imprägnierten Elektroden, durchgeführt an den in Abbildung 6.34 rot gekennzeichneten Positionen. Charakteristische Frequenzen der Punkte 1-5 sind in Tabelle 6.9 zusammen gefasst.* 117
- 6.38 *Verlauf des Membranwiderstandes R_{Ω} , des Ladungsdurchtrittswiderstandes R_{ct} sowie der Doppelschichtkapazität C_{dl} der Anode einer imprägnierten Elektrode. Die Punkte repräsentieren Werte des kinetischen Modells, die durchgezogenen Linien die des Randles-Äquivalentschaltbildes. Die Übereinstimmung ist ein weiterer Hinweis, dass der Halbkreis bei hohen Frequenzen des Impedanzspektrums dem Ladungsdurchtritt zuzuordnen ist. . . .* 119
- 6.39 *Verlauf des Potentials E in Abhängigkeit von der Stromdichte. Der Zusammenhang kann mit Hilfe der Butler-Volmer-Gleichung im Tafel-Bereich erklärt werden. Die **blauen** Punkte repräsentieren die Potentialwerte, wie sie dem kinetischen Modell entnommen wurden. In **Rot** ist die durch Regression erhaltene Formel gegeben.* 120
- 6.40 *Oben: Vergleich zwischen gemessenem und mit Hilfe des kinetischen Modells simuliertem Impedanzspektrum der Wasserstoffoxidation bei einer Stromdichte von $j = 200 \text{ [mA/cm}^2\text{]}$ sowie charakteristische Frequenzen. Unten: Fehler-Diagramm. Es ist die Differenz zwischen Experiment und Modell jeweils für den Real- und den Imaginärteil bei den gemessenen Frequenzpunkten gegeben.* 123
- 6.41 *Oben: Vergleich zwischen gemessenem und mit Hilfe des kinetischen Modells simuliertem Impedanzspektrum der Wasserstoffoxidation bei einer Stromdichte von $j = 300 \text{ [mA/cm}^2\text{]}$ sowie charakteristische Frequenzen. Unten: Fehler-Diagramm. Es ist die Differenz zwischen Experiment und Modell jeweils für den Real- und den Imaginärteil bei den gemessenen Frequenzpunkten gegeben.* 124
- 6.42 *Oben: Vergleich zwischen gemessenem und mit Hilfe des kinetischen Modells simuliertem Impedanzspektrum der Wasserstoffoxidation bei einer Stromdichte von $j = 400 \text{ [mA/cm}^2\text{]}$ sowie charakteristische Frequenzen. Unten: Fehler-Diagramm. Es ist die Differenz zwischen Experiment und Modell jeweils für den Real- und den Imaginärteil bei den gemessenen Frequenzpunkten gegeben.* 125

6.43	<i>Oben: Vergleich zwischen gemessenem und mit Hilfe des kinetischen Modells simuliertem Impedanzspektrum der Wasserstoffoxidation bei einer Stromdichte von $j = 500 \text{ [mA/cm}^2\text{]}$ sowie charakteristische Frequenzen. Unten: Fehler-Diagramm. Es ist die Differenz zwischen Experiment und Modell jeweils für den Real- und den Imaginärteil bei den gemessenen Frequenzpunkten gegeben.</i>	126
7.1	<i>Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus.</i>	139
7.2	<i>Frequenzverlauf der Hall-Spannungen sowie deren Phasen bei 1 [A] und 3 [A]. Bis zu Frequenzen von ca. 200 [Hz] besteht eine lineare Beziehung zwischen Strom und Spannung. Das Signal ist nicht gedämpft und es existiert keine Phasenverschiebung. Über 200 [Hz] wird die Hall-Spannung aufgrund der internen Operationsverstärker gedämpft (< 5 %) und es tritt eine Phasenverschiebung auf. Artefakte bei einer Frequenz von 50 [Hz] sind auf die Netzversorgung der Hall-Sensoren zurück zu führen.</i>	141
7.3	<i>Frequenzabhängigkeit der realen Amplitude gegenüber der Sollamplitude von 5 [mV]. Bereits bei einer Frequenz höher als 100 [Hz] führt die Dämpfung der Verstärker zu einer sehr starken Abnahme der ausgegebenen Amplitude. 143</i>	143
7.4	<i>Schematische Darstellung der Fertigungsschritte einer segmentierten Flussfeldplatte mit drei Segmenten. a) Fräsen der 0,5 bis 1 [mm] Nuten, welche später die Segmente trennen werden. b) Füllen der Nuten mit Kleber. Er sorgt für die mechanische Stabilität und isoliert die Segmente elektrisch voneinander. c) Paralleles Planfräsen beider Seiten der Platte bis auf die gewünschte Dicke der Flussfeldplatte. d) Das Flussfeld wird in eine Seite eingefräst.</i>	145
7.5	<i>Links: Ausschnitt des Flussfeldes mit Größenordnungen von Kanälen und Stegen sowie Position der mit Kleber gefüllten Nuten, welche die Segmente elektrisch isolieren. Rechts: Verwendete neunfache Segmentierung einer mäanderförmigen 3-Kanal-Struktur.</i>	146
7.6	<i>Verwendete Flussfelder sowie Einteilung der Segmente bei den ersten Experimenten.</i>	147
7.7	<i>Messung 1: Lokal aufgelöste simultane Impedanzmessungen einer segmentierten Brennstoffzelle. Die Summe der Einzelmessungen stimmt gut mit der integral gemessenen Impedanz überein.</i>	149
7.8	<i>Messung 2: Lokal aufgelöste simultane Impedanzmessungen einer segmentierten Brennstoffzelle. Die Summe der Einzelmessungen stimmt gut mit der integral gemessenen Impedanz überein.</i>	150
7.9	<i>Messung 3: Lokal aufgelöste simultane Impedanzmessungen einer segmentierten Brennstoffzelle. Die Summe der Einzelmessungen stimmt gut mit der integral gemessenen Impedanz überein.</i>	151
7.10	<i>Messung 4: Lokal aufgelöste simultane Impedanzmessungen einer segmentierten Brennstoffzelle. Die Summe der Einzelmessungen stimmt gut mit der integral gemessenen Impedanz überein.</i>	152
7.11	<i>Verlauf des Membranwiderstandes R_{Ω} in den neun Segmenten der Messungen 1-4.</i>	153
7.12	<i>Verlauf der Doppelschichtkapazität C_{dl} in den neun Segmenten der Messungen 1-4.</i>	154

- 7.13 *Verlauf des Ladungsdurchtrittswiderstandes R_{ct} in den neun Segmenten der Messungen 1-4.* 155
- B.1 *Impedanzverhalten der anomalen Diffusion aus Gleichung B.7 für unterschiedliche Exponenten. Gilt $\alpha = 0,5$, so erhalten wir die bekannte Nernst-Impedanz (rot), siehe Gl. 3.43 in Kapitel 3.5.3.* 173
- E.1 *Oben: Halbzellen-Impedanzmessungen der Wasserstoffoxidation in einer quadratischen Brennstoffzelle mit imprägnierten Elektroden. Die Spektren sind vertikal, nicht horizontal, gegeneinander verschoben mit ihrer jeweiligen Nulllinie(—). Unten: Halbzellen-Impedanzmessungen der Wasserstoffoxidation in einer quadratischen Brennstoffzelle mit imprägnierten Elektroden.* . 181

Tabellenverzeichnis

2.1	<i>Verschiedene Typen von Brennstoffzellen, ihre Hauptmerkmale sowie Anwendungen.</i>	11
2.2	<i>Thermodynamische Daten [15] unter Standardbedingungen ($T=298,15 [K]$, $p=1 [bar]$) der Redoxreaktion von H_2/O_2 (Gl. 2.3). Das Produkt Wasser kann entweder flüssig (fl) oder gasförmig (g) vorliegen.</i>	20
2.3	<i>Theoretische Wirkungsgrade einer Brennstoffzelle.</i>	21
4.1	<i>Charakteristische Werte bestimmt mit dem Äquivalentschaltbild aus Abbildung 4.1 an Brennstoffzellen mit zwei Nafion-1135 Membranen. Alle Werte beziehen sich auf die konstante geometrische Fläche von $A = 28,3 [cm^2]$. . .</i>	44
4.2	<i>Charakteristische Werte bestimmt mit dem Äquivalentschaltbild aus Abbildung 4.1 an Brennstoffzellen mit zwei Nafion-1035 Membranen. Alle Werte beziehen sich auf die konstante geometrische Fläche von $A = 28,3 [cm^2]$. . .</i>	46
4.3	<i>Charakteristische Werte bestimmt mit dem Äquivalentschaltbild aus Abbildung 4.1 an Brennstoffzellen mit zwei PSI-Membranen. Alle Werte beziehen sich auf die konstante geometrische Fläche von $A = 28,3 [cm^2]$.</i>	48
4.4	<i>Charakteristische Werte bestimmt mit dem Äquivalentschaltbild aus Abbildung 3.6 an Brennstoffzellen mit zwei Nafion-115 Membranen. Alle Werte beziehen sich auf die konstante geometrische Fläche von $A = 28,3 [cm^2]$. . .</i>	54
4.5	<i>Ermittelte Werte der Geschwindigkeitskonstante k aus Impedanzmessungen sowie die berechnete Schichtdicke δ_S in Abhängigkeit vom Differenzdruck zwischen Kathode und Anode.</i>	56
6.1	<i>Charakteristische Frequenzen (Punkte 1-4) integraler Impedanzmessungen mit nicht-imprägnierten Elektroden (Abb. 6.4).</i>	75
6.2	<i>Charakteristische Frequenzen (Punkte 1-6) der Impedanz der Wasserstoffoxidation mit nicht-imprägnierten Elektroden (Abb. 6.5).</i>	77
6.3	<i>Charakteristische Frequenzen (Punkte 1-5) der Impedanz der Sauerstoffreduktion mit nicht-imprägnierten Elektroden (Abb. 6.6).</i>	77
6.4	<i>Elektrolytwiderstände innerhalb einer Pore der Kathode, evaluiert nach dem Model von Jurczakowski et al. [60].</i>	78
6.5	<i>Ratenkonstanten k_i sowie weitere Parameter welche mit dem kinetischen Modell für die Wasserstoffoxidation an nicht-imprägnierten Elektroden gewonnen wurden. Alle Werte sind bezogen auf die geometrische Fläche von $A = 28,3 [cm^2]$. Werte welche mit dem Randles-Äquivalentschaltbild gewonnen wurden, sind mit dem Index EC gekennzeichnet.</i>	87

6.6	<i>Ratenkonstanten k_i sowie weitere Parameter, welche mit dem kinetischen Modell für die Sauerstoffreduktion an nicht-imprägnierten Elektroden gewonnen wurden. Alle Werte sind bezogen auf die geometrische Fläche von $A = 28,3 [cm^2]$. Werte, welche mit dem Randles-Äquivalentschaltbild gewonnen wurden, sind mit dem Index EC gekennzeichnet.</i>	102
6.7	<i>Charakteristische Frequenzen (Punkte 1-5) integraler Impedanzmessungen mit imprägnierten Elektroden (Abb. 6.35).</i>	114
6.8	<i>Charakteristische Frequenzen (Punkte 1-6) der Impedanz der Wasserstoffoxidation mit imprägnierten Elektroden (Abb. 6.36).</i>	115
6.9	<i>Charakteristische Frequenzen (Punkte 1-5) der Impedanz der Sauerstoffreduktion mit imprägnierten Elektroden (Abb. 6.37).</i>	117
6.10	<i>Ratenkonstanten k_i sowie weitere Parameter, welche mit dem kinetischen Modell für die Wasserstoffoxidation an imprägnierten Elektroden gewonnen wurden. Alle Werte sind bezogen auf die geometrische Fläche von $A = 28,3 [mA/cm^2]$. Werte, welche mit dem Randles-Äquivalentschaltbild gewonnen wurden, sind mit dem Index EC gekennzeichnet.</i>	122
7.1	<i>Versuchsbedingungen sowie -bezeichnungen der simultanen Impedanzmessungen an segmentierten Brennstoffzellen.</i>	148
7.2	<i>Mit einem Randles-Äquivalentschaltbild ermittelte Werte für die Messung 1. Werte gelten nur näherungsweise.</i>	149
7.3	<i>Mit einem Randles-Äquivalentschaltbild ermittelte Werte für die Messung 2. Werte gelten nur näherungsweise.</i>	150
7.4	<i>Mit einem Randles-Äquivalentschaltbild ermittelte Werte für die Messung 3. Werte gelten nur näherungsweise.</i>	151
7.5	<i>Mit einem Randles-Äquivalentschaltbild ermittelte Werte für die Messung 4. Werte gelten nur näherungsweise.</i>	152
A.1	<i>Lateinische Symbole</i>	170
A.2	<i>Griechische Symbole</i>	171

Veröffentlichungen

Publikationen

- H. Kuhn, B.H. Andreaus, A. Wokaun, G.G. Scherer, *Electrochemical Impedance Spectroscopy Applied to a Polymer Electrolyte Fuel Cell with a Pseudo Reference Electrode Arrangement*, *Electrochimica Acta* **51**(8-9) (2006), 1622-1628
- H. Kuhn, A. Wokaun, G.G. Scherer, *Exploring Single Electrode Reactions in Polymer Electrolyte Fuel Cells*, *Electrochimica Acta* **52**(6) (2007), 2322-2327
- D. Kramer, A.J. McEvoy, I. Schneider, H. Kuhn, A. Wokaun, G.G. Scherer, *Test and Measurement for Fuel Cell Technology*, *Chimia* **58**(12) (2004), ISSN 0009-4293, 851-856
- L. Gubler, H. Kuhn, T.J. Schmidt, G.G. Scherer, H.P. Brack, K. Simbeck, *Performance and Durability of Membrane Electrode Assemblies Based on Radiation-Grafted FEP-g-Polystyrene Membranes*, *Fuel Cells* **4**(3) (2004), 196-207
- I.A. Schneider, H. Kuhn, A. Wokaun, G.G. Scherer, *Fast Locally Resolved Electrochemical Impedance Spectroscopy in Polymer Electrolyte Fuel Cells*, *JES* **152**(10) (2005), A2092-A2103
- I.A. Schneider, H. Kuhn, A. Wokaun, G.G. Scherer, *Study of Water Balance in a Polymer Electrolyte Fuel Cell by Locally Resolved Impedance Spectroscopy*, *JES* **152**(12) (2005), A2383-A2389

Jahresberichte

- H. Kuhn, B.H. Andreaus, G.G. Scherer, A. Wokaun, *On the Problem of Reference Electrodes in Polymer Electrolyte Fuel Cells*, PSI Scientific Report 2002, Volume V, Seite 88, ISSN 1423-7342
- B.H. Andreaus, H. Kuhn, M. Stampanoni, G.G. Scherer, A. Wokaun, *Investigation of Gas Diffusion Layers of Polymer Electrolyte Fuel Cells by Micro Computer Tomography*, PSI Scientific Report 2003, Volume V, Seite 104, ISSN 1423-7342
- H. Kuhn, B.H. Andreaus, I. Schneider, G.G. Scherer, A. Wokaun, *Simultaneously Locally Resolved Electrochemical Impedance Spectroscopy*, PSI Scientific Report 2003, Volume V, Seite 105, ISSN 1423-7342
- H. Kuhn, B.H. Andreaus, G.G. Scherer, A. Wokaun, *Electrochemical Impedance Spectroscopy Applied to Polymer Electrolyte Fuel Cells with a Pseudo Reference Electrode Arrangement*, PSI Scientific Report 2003, Volume V, Seite 107, ISSN 1423-7342

- H. Kuhn, B.H. Andreaus, G.G. Scherer, A. Wokaun, *Mass Transport Phenomena in Polymer Electrolyte Fuel Cells*, PSI Scientific Report 2004, Volume V, Seite 105, ISSN 1423-7342
- H. Kuhn, B.H. Andreaus, G.G. Scherer, A. Wokaun, *Modelling the Impedance Response of the Hydrogen Oxidation Reaction in Polymer Electrolyte Fuel Cells*, PSI Scientific Report 2004, Volume V, Page Seite, ISSN 1423-7342
- H. Kuhn, G.G. Scherer, A. Wokaun, *Transport Phenomena in Polymer Electrolyte Fuel Cells*, Annual Report of the Electrochemistry Laboratory 2005, Seite 10, ISSN 1661-5379
- H. Kuhn, G.G. Scherer, A. Wokaun, *Oxygen Reduction Reaction in Polymer Electrolyte Fuel Cells*, Annual Report of the Electrochemistry Laboratory 2005, Seite 45, ISSN 1661-5379
- A. Reiner, H. Kuhn, A. Wokaun, G.G. Scherer, *Under-Potential Deposition of Hydrogen on Platinum Investigated by Impedance Spectroscopy*, Annual Report of the Electrochemistry Laboratory 2005, Seite 47, ISSN 1661-5379
- I.A. Schneider, D. Kramer, H. Kuhn, S.A. Freunberger, A. Wokaun, F.N. Büchi, G.G. Scherer, *Advanced in situ diagnostic methods for polymer electrolyte fuel cells*, PSI Scientific Report 2005, Volume 3, Seiten 18-19, ISSN 1661-7029.

Beiträge zu einer Konferenz

- H. Kuhn, B.H. Andreaus, A. Wokaun, G.G. Scherer, *Simultaneous Local Electrochemical Impedance Spectroscopy in Polymer Electrolyte Fuel Cells*, Proceeding 2nd European PEFC Forum (2003), Luzern, Schweiz, ISBN 3-905592-13-4, Seiten 363-371
- H. Kuhn, B.H. Andreaus, A. Wokaun, G.G. Scherer, *Advances in the Investigation of Polymer Electrolyte Fuel Cells by Electrochemical Impedance Spectroscopy*, Proceeding 2nd France-Deutschland Fuel Cell Conference, Seiten 403ff, ISBN 2914279-16-7, Belfort, France, 29. November - 2. Dezember 2004
- I. Schneider, H. Kuhn, A. Wokaun, G.G. Scherer, Proc. of the 4th Int. Symposium on PEFCs, 206th ECS Meeting, Honolulu, Hawaii, Proc. (2004), to be published
- L. Gubler, H. Kuhn, T.J. Schmidt, G.G. Scherer, H.-P. Brack, K. Simbeck, T. Rager, F. Geiger, *MEA based on radiation-grafted PSI-membrane: durability and degradation mechanisms*, Proceeding 2nd European PEFC Forum (2003), Luzern, Schweiz, ISBN 3-905592-13-4, Seiten 69-77
- G.G. Scherer, B.H. Andreaus, D. Kramer, A. Geiger, H. Kuhn, A. Wokaun, *In-situ diagnostic methods for polymer electrolyte fuel cells*, Extended Abstracts, Fuel Cell Seminar 2003, Miami, USA, 3.-7. November 2003, 157-160
- I.A. Schneider, D. Kramer, H. Kuhn, L. Gubler, A. Wokaun, G.G. Scherer, *Advanced in-situ diagnostic methods for polymer electrolyte fuel cells at PSI*, Fuel Cell Seminar Abstracts, Fuel Cell Seminar, Palm Springs, USA, 14.-18. November 2005

Vorträge

- H. Kuhn, *Electrochemical Impedance Spectroscopy for PEFC, Applications to cells of technical relevance*, Swiss Fuel Cell Research Symposium, Yverdon-Les Bains, 19.-20. Mai 2003
- H. Kuhn, B.H. Andreaus, A. Wokaun, G.G. Scherer, *Recent Advances in the Investigation of Polymer Electrolyte Fuel Cells by Electrochemical Impedance Spectroscopy*, 6th International Symposium on Electrochemical Impedance Spectroscopy, Cocoa Beach, Florida (2004)
- H. Kuhn, B.H. Andreaus, G.G. Scherer, A. Wokaun, *Kinetics of the Hydrogen Oxidation Reaction in Polymer Electrolyte Fuel Cells*, Electrochemistry Department, University of Ulm, Germany (2004)
- H. Kuhn, B.H. Andreaus, A. Wokaun, G.G. Scherer, *Investigations of the Single Electrode Reactions in Polymer Electrolyte Fuel Cells*, 3rd European PEFC Forum, Lucerne, Switzerland (2005)
- H. Kuhn, B.H. Andreaus, G.G. Scherer, A. Wokaun, *Measuring and Modelling the Single Electrode Reactions in PEFC*, 2nd Fuel Cell Research Symposium on Modelling and Experimental Validation, Stuttgart, Deutschland, 3. + 4. März 2005
- H. Kuhn, A. Wokaun, G.G. Scherer, *Exploring the Oxygen Reduction Reaction in Polymer Electrolyte Fuel Cells*, 3rd Fuel Cell Research Symposium on Modelling and Experimental Validation, Dübendorff, Switzerland (2006)
- Invited: G.G. Scherer, B.H. Andreaus, D. Kramer, A. Geiger, H. Kuhn, A. Wokaun, *In-Situ Diagnosemethoden für Polymer Elektrolyt Brennstoffzellen*, Jahrestagung der Gesellschaft Deutscher Chemiker, Fachgruppe Angewandte Elektrochemie, München, 6.-11. Oktober 2003
- Invited: G.G. Scherer, D. Kramer, H. Kuhn, I. Schneider, B.H. Andreaus, A. Wokaun, *In-situ diagnostic methods for polymer electrolyte fuel cells*, Annual ISE Meeting 2004, Thessaloniki, Griechenland, 19.-24. September 2004
- Other Talks: I.A. Schneider, H. Kuhn, A. Wokaun, G.G. Scherer, *Fast locally resolved electrochemical impedance spectroscopy in polymer electrolyte fuel cells*, Joint Int. Meeting of the Electrochemical Society, Honolulu, Hawaii, 3.-8. Oktober 2004
- Other Talks: I.A. Schneider, H. Kuhn, A. Wokaun, G.G. Scherer, *Locally resolved electrochemical impedance spectroscopy in polymer electrolyte fuel cell*, 2nd Fuel Cell Research Symposium on Modelling and Experimental Validation, Stuttgart, Deutschland, 3. + 4. März 2005

Posters

- H. Kuhn, B.H. Andreaus, G.G. Scherer, A. Wokaun, *Simultaneous Local Electrochemical Impedance Spectroscopy in Polymer Electrolyte Fuel Cells*, 2nd European PEFC Forum, Lucerne, Switzerland (2003)

- H. Kuhn, B.H. Andreaus, A. Wokaun, G.G. Scherer, *Simultaneous Locally Resolved Electrochemical Impedance Spectroscopy in Polymer Electrolyte Fuel Cells*, 6th International Symposium on Electrochemical Impedance Spectroscopy, Cocoa Beach, Florida (2004)
- H. Kuhn, B.H. Andreaus, M. Stampanoni, G.G. Scherer, A. Wokaun, *X-ray Tomographic Microscopy Investigations of Gas Diffusion Layers for Polymer Electrolyte Fuel Cells*, Energy and Technology for a Sustainable Future 5, Paul Scherrer Institut, Switzerland, 8. + 9. Juni 2005
- H. Kuhn, B.H. Andreaus, G.G. Scherer, A. Wokaun, *Exploring the Oxygen Reduction Reaction in a Polymer Electrolyte Fuel Cell*, Efficient Oxygen Reduction for the Electrochemical Energy Conversion, ZSW, Ulm, Germany, 8. + 9. Februar 2005
- H. Kuhn, B.H. Andreaus, G.G. Scherer, A. Wokaun, *Exploring Single Electrode Reactions in Polymer Electrolyte Fuel Cells*, Int. Workshop on Future Concepts in Energy Related Catalysis, Monte Verita, Ascona, Schweiz, 13.-17. März 2005
- L. Gubler, T.J. Schmidt, H. Kuhn, G.G. Scherer, H.-P. Brack, A. Wokaun, *Performance and durability of membrane electrode assemblies based on radiation grafted proton exchange membranes*, 8th Grove Fuel Cell Symposium, London, UK, 24.-26. September 2003

Curriculum Vitae

Angaben zur Person

Geburtsort Leonberg, Deutschland

Geburtsdatum 25. Januar 1975

Familienstand ledig

Staatsangehörigkeit deutsch

Ausbildung

1981 - 1985 Grundschule in Tiefenbronn

1985 - 1987 Hauptschule in Steinegg

1987 - 1992 Ludwig-Uhland-Realschule in Heimsheim mit Abschluß Mittlere Reife

1992 - 1995 Technisches Gymnasium in Pforzheim mit Abschluß der Allgemeinen Hochschulreife

1995 - 2001 Studium der Physik an der TH Karlsruhe mit Abschluß Diplom-Physiker.

Thema der Diplomarbeit:

„Atomare Punktkontakte, elektrochemisch hergestellt“.

Betreuer Prof. Thomas Schimmel am Institut für Angewandte Physik

2002 - 2006 Dissertation an der ETH Zürich / Paul Scherrer Institut im

Departement Allgemeine Energie unter Prof. Alexander Wokaun

Index

- Äquivalentgewicht, 14
- Ölkrise
 - 1979/1980, 9
 - 1973, 9
- Überspannung, 22
- 2-Elektroden-Aufbau, 60
- Aktivierungsenergien
 - freie, 23
- Austauschstromdichte, 23
 - Wasserstoffoxidation, 85
- Berechnung der Impedanz
 - Methode
 - nach Epelboin, 129
 - nach Frumkin und Armstrong, 128
- Brennstoffzelle
 - alkalische, AFC, 10
 - Direktmethanol, DMFC, 10
 - keramische, SOFC, 10
 - phosphorsaure, PAFC, 10
 - Polymer-Elektrolyt, PEFC, 8, 11
 - Schmelzkarbonat-, MCFC, 10
- Brennstoffzellen
 - quadratisch, 17
 - rund, 16
- Butler-Volmer-Gleichung, 32
 - linearisiert, 84
- Constant Phase Elements, CPE, 36
- dc-Stromverteilung, 140
- Differential
 - totale, 33
- Differenzdruck, 51
 - Grenz-, 54
- Doppelschicht, 35
- Durchtrittsüberspannung, 23
- Durchtrittskoeffizient, 23
- Effekt
 - elektro-osmotischer, 50
- Einheitsmatrix, 136
- Einstein-Beziehung, 174
- Elektrochemische Impedanzspektroskopie,
 - EIS, 28
- Elektrode
 - Aktivschicht, 15
- Ersatzschaltbild, 32
 - Randles, 83, 97, 148
 - Wasserstoffoxidation, 133
- Ersatzschaltbilder, 22
- Faraday'schen Gesetz, 53
- Fehler, 137
- Fick'sche Gesetz
 - erste, 171
 - zweite, 32, 171
- Fit Quality Plot, 137
- Flussfeld, 17
- Flussfeldplatten, 12
 - segmentiert, 144
- Gasbatterie, 8
- Gasbefeuchtung, 18
 - Bubbler, 18
- Gasdiffusionselektroden, GDE, 12
- Gasdiffusionsschicht
 - Kohlenstoffgewebe, 15
 - Kohlenstoffpapier, 15
- Gasdiffusionsschicht, GDL, 12
- Gasversorgung, 18
- Gauss'sche Ebene, 29
- General Electric, 9
- Gibbs
 - freie Energie, 19
 - Druckabhängigkeit, 20
 - Temperaturabhängigkeit, 20
- Gibbs'sche Fundamentalform, 19
- Gibbs-Helmholtz-Gleichung, 19
- Gleichgewichtsspannung
 - thermodynamische, 20
- Grenzstrom, 24
- Grove, Sir William, 8

- Hall-Sensor, 140
- Heyrovsky-Schritt, 130
- Hilbert-Transformation
 - logarithmische, 31, 148
- Impedanz
 - Nernst, 34
 - Sauerstoffreduktion, 137
 - Wasserstoffoxidation, 132
- Impedanzmessgerät, 37
- Ionenaustauschkapazität, 14
- Ionomer, 14
 - Nafion, 14
- Kaliumkarbonat, 10
- Katalysator, 11
- Kausalität, 31
- Kohlrausch
 - Friedrich W.G., 29
- Kontinuität, 31
- Konzentrationsüberspannung, 23
- Kramers-Kronig-Relationen, 31
- Ladungsdurchtrittswiderstand, 33
- Linearität, 31
- Lithiumkarbonat, 10
- Membran, 13
 - Eigenschaften, 13, 41
 - Nafion, 13, 14
 - Säurestärke, 14
 - PSI-, 13
- Membrane-Electrode-Assembly
 - Heisspressen, 72
- Membrane-Electrode-Assembly, MEA, 12
- Membranwiderstand
 - Messung, 25
- Messungen
 - Halbzellen-, 75, 114
 - Integrale, 73, 112
- Modellierung
 - Sauerstoffreduktion, 97, 127
 - Wasserstoffoxidation, 83, 118
- NASA, 8
- Nernst-Gleichung, 23
- Nernst-Impedanz, 34
- Nernst-Schicht, 34
- Nyquist-Theorem, 142
- Ohm'sche Gesetz, 25
- ohmsche Verluste, 24
- Osmose, 58
- Platinbeladung, 15
- Polarisationskurve, 24
- Potentialverteilung
 - Membran, 62
- Protonen, 12
- Protonenkonzentration
 - in Membran, 130
- Protonentransport, 118
- Pulser, 25
- Querströme, 144
- Ratenkonstanten
 - Sauerstoffreduktion, 102
 - Wasserstoffoxidation, 84, 87, 122
- Raumfahrtprogramm
 - Apollo, 9
 - Gemini, 8
- Rauschen
 - weisses, 28
- Reaktionsenthalpie, 19
- Reaktionsmechanismus
 - Damjanovic, 134
 - Hoare, 127
 - Sauerstoffreduktion, 134
 - Wasserstoffoxidation, 130
 - Wroblowa, 127
- Referenzelektrode
 - Dynamische-Wasserstoff-Elektrode, 62
 - Pseudo-, 71, 114
 - Potential Kohlenstoff, 66
 - Potential Platin, 68
 - Präparation, 64
 - Standard, 60
 - Hg_2/Hg_2SO_4 , 60
 - Normal-Wasserstoff-Elektrode, 18, 60
- Sauerstoffreduktion, 12, 128
- Schönbein, Christian Friedrich, 8
- Siemens, Werner von, 8
- Stabilität, 31
- Strahlenpropfen, Radiation Grafting, 45
- Strom-Puls-Methode, 25, 28
- Stromrichtung
 - technische, 10
- Styrol, 45
- Sulfongruppe, 14

- Systemwirkungsgrad, 9
- Tafel-Bereich, 99, 120
- Tafel-Schritt, 130
- Tafel-Volmer-Mechanismus, 130
- Taylor-Entwicklung, 33
- Teststand, 18
- Thermodynamik, 19
- Thomson
 - William, Lord Kelvin, 28
- Umkehrosmose, 58
- Volmer-Schritt, 130
- Wandlerkarte
 - Analog/Digital, 142
- Warburg-Impedanz, 33
- Warburg-Parameter, 34
- Wasserstoffoxidation, 12, 128
- Wirkungsgrad
 - Carnot'sche, 21
 - thermodynamischer, 21
- Zelle
 - elektrochemische, 60
- Zellgeometrien, 16
- Zirkondioxid, 10
- Zustandsraummodell, 130
- Zyklovoltammetrie, 26