

Der Decal-Prozess zur Herstellung katalysatorbeschichteter Membranen für PEM-Brennstoffzellen

Zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Ingenieurwissenschaften

der Fakultät für Maschinenbau

Karlsruher Institut für Technologie (KIT)

genehmigte Dissertation

Dipl.-Wi.-Ing. Konstantin Frölich

Tag der mündlichen Prüfung:	09.10.2014
Hauptreferent:	Prof. Dr. rer.nat. Michael Hoffmann
1. Koreferent:	Prof. Dr. rer.nat. Helmut Ehrenberg
2. Koreferent:	Prof. Dr.-Ing. Christina Roth

Institut für Angewandte Materialien (IAM)
Karlsruher Institut für Technologie (KIT)
Kaiserstraße 12
76131 Karlsruhe, Deutschland

Danksagung

Diese Arbeit entstand im Rahmen meiner Tätigkeit als Doktorand in der Produktions- und Werkstofftechnik der Daimler AG im Werk Untertürkheim ab November 2011.

Daher möchte ich mich zuerst bei meinen aktuellen und ehemaligen Vorgesetzten und Kollegen seitens der Daimler AG bedanken: Herrn Wolfgang Hansen, Herrn Dr. Helmut Rauner und Herrn Klaus Berger, die mir durch ihr Vertrauen diese Arbeit erst ermöglicht haben. Katja Olsen, Stephan Bach, René Steimle, Dr. Matteo Scolari, Andrea Herrmann, Bernhard Wienk-Borgert, Dr. Matthias Herr und vielen weiteren für die ergebnisreichen Diskussionen und die sehr gute Zusammenarbeit in den vergangenen Jahren. Ebenso möchte ich mich bedanken bei allen, die mich im Laufe dieser Arbeit über Praktika und Abschlussarbeiten unterstützt haben, insbesondere bei Timo Richter, Hannes Tölke, Max Schmid, Florian Geifes, Bernhard Wienk-Borgert und Daniel Manschke.

Bedanken möchte ich mich ebenfalls bei meinen wissenschaftlichen Betreuern für die sehr hilfreichen Fachdiskussionen und die rundum optimale Betreuung: Herrn Prof. Dr. Michael Hoffmann, Herrn Prof. Dr. Helmut Ehrenberg und Herrn Dr. Frieder Scheiba vom Institut für Angewandte Materialien am Karlsruher Institut für Technologie, sowie nicht zuletzt Frau Prof. Dr. Christina Roth vom Institut für Chemie und Biochemie der Freien Universität Berlin.

Mein besonderer Dank gilt natürlich meiner Familie.

Stuttgart, im August 2014

Konstantin Frölich

Kurzbeschreibung

Bis zu einem Durchbruch im Massenmarkt müssen Brennstoffzellenantriebe noch erhebliche Herausforderungen hinsichtlich Infrastruktur, Technologie und Kosten meistern. Aus Prozesssicht können dazu insbesondere effizientere Herstellungsverfahren beitragen. Dies betrifft gerade die Herstellung der katalysatorbeschichteten Membran als Herzstück von Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzellen (PEMFC). Diese soll über kontinuierliche Verfahren wie den sogenannten „Decal-Prozess“ erfolgen. Dabei werden die Elektroden über einen Tintenprozess auf die namensgebende Decal-Folie beschichtet und durch Heißpressen auf die Polymerelektrolytmembran übertragen.

Ziel dieser Arbeit ist daher eine umfassende Untersuchung dieses Herstellungsprozesses, wobei sowohl das Prozessfenster zum Transfer der Elektroden von Decal-Folie auf Membran, als auch die Auswirkung der Prozessparameter im Tinten- und Transferprozess auf Struktur und Funktion der Materialien wie auch die Reproduzierbarkeit des Prozesses betrachtet werden soll. Wesentlicher Bestandteil ist dabei die Auswahl, Implementation und Bewertung von Charakterisierungsmethoden.

Zur Untersuchung des Transfers der Elektrode von Decal-Folie auf Membran werden die drei wesentlichen Subaspekte der Adhäsion von Elektrode und Membran, der Kohäsion der Elektrode und der Adhäsion von Elektrode und Decal-Folie getrennt auf den Einfluss der Prozessparameter Zeit, Temperatur und Druck untersucht. Erstes erfolgt per T-Peel-Test am Modellsystem Membran / Membran, zweites per Double Cantilever Beam-Test und letztes per Zugscher-Test. Anschließend erfolgt eine Validierung der Ergebnisse durch Übertragsversuche. So können erstmals die zugrunde liegenden Mechanismen aufgedeckt und der Übertrag vorhergesagt werden.

Zur Untersuchung der Auswirkung der Prozessparameter auf Struktur und Funktion werden Membran, Katalysator und Elektrode mit ex-situ Methoden wie auch die fertigen katalysatorbeschichteten Membranen mit in-situ Methoden in speziellen Brennstoffzellentestständen charakterisiert. Zur Untersuchung der Membranen werden Rasterelektronen- und Lichtmikroskopie, Zug- und Weiterreißprüfungen, Helium-Pyknometrie, Dynamische Differenzkalorimetrie, Röntgendiffraktometrie und Dynamische Wassersorption verwendet. Die Untersuchung von Katalysatoren und Elektroden erfolgt per Rasterelektronen-, Licht- und 3D-Mikroskopie mit Auswertalgorithmus, ebenso über elektrische Leitfähigkeit, Röntgenfluoreszenz, Gassorption mit Stickstoff, Kohlenstoffmonoxid und Wasser, Helium-Pyknometrie und Röntgenpulverdiffraktometrie. Wiederum werden der Einfluss von Zeit, Temperatur und Druck im Transferprozess, weiterhin der Einfluss von Mischdauer und Trocknungstemperatur bei Herstellung der Elektroden im Tintenprozess betrachtet. Insbesondere wird dem Aspekt der Reproduzierbarkeit der Elektrodenherstellung sowie der Auswirkung einer Kalandrierung in noch nicht dagewesenem Umfang Rechnung getragen, wobei sich verschiedene Methoden für verschiedene Fragestellungen als geeignet erweisen. Abschließend erfolgt eine in-situ Charakterisierung per Strom-Spannungs-Kennlinien, Zyklovoltammetrie und Elektrochemischer Impedanzspektroskopie im H_2/N_2 -Modus. Ein mit veränderter Mikrostruktur erklärbarer Effekt der Kalandrierung auf den Massentransport kann nachgewiesen werden.

Während die Erkenntnisse zum Elektrodentransfer gerade zur Kostensenkung verwendet werden können, liefern die betrachteten Charakterisierungsmethoden die Möglichkeit zur Quantifizierung von Eigenschaften, was einen elementaren Beitrag zur Prozessentwicklung wie auch für Grundlagenuntersuchungen darstellt. Das mögliche Optimierungspotential hinsichtlich Produkt, Prozess und Kosten stimmt positiv für die Zukunft der Technologie.

Abstract

Before penetration of the mass market significant challenges with respect to infrastructure, technology and cost of fuel cell powertrains have to be mastered. From a process perspective efficient manufacturing technologies can contribute to this goal. This especially applies to the production of the catalyst coated membrane (CCM) as the heart of polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFC) for automotive applications. One possible option for continuous production is the so-called decal process, where anode and cathode electrode are coated via an ink process onto a decal foil and are subsequently transferred onto the polymer electrolyte membrane via hot pressing.

The aim of this work is thus a comprehensive analysis of this production method. Both the process window for the transfer of electrodes from decal foil onto membrane and the effects of the parameters of ink and transfer process on structure and function including process reproducibility shall be investigated. A major component of all those aspects is the selection, implementation and assessment of appropriate characterization methods.

As for the transfer of electrodes from decal foil onto membrane the three critical components of adhesion between electrode and membrane, cohesion of electrodes and adhesion between electrode and decal foil are investigated separately with respect to the influence of time, temperature and pressure. While the former is performed via T-peel testing of the model system membrane / membrane, the latter two are performed using a double cantilever beam test and a shear test, respectively. Transfer trials are used to validate the results. Thus, the fundamental mechanisms can be revealed and the transfer predicted.

As for the effect of process parameters on structure and function, membrane, catalyst and electrode are characterized via ex-situ methods and catalyst coated membranes are characterized via in-situ methods in specific fuel cell test stands. For characterization of membranes, scanning electron and light microscopy, tensile and trouser tear testing, helium pycnometry, differential scanning calorimetry, X-ray diffraction and dynamic water sorption are used. Characterization of catalysts and electrodes is performed via scanning electron, light and 3D-microscopy, furthermore via electrical conductivity, X-ray fluorescence, gas sorption with nitrogen, carbon monoxide and water, helium pycnometry and X-ray powder diffraction. Again, the influence of time, temperature and pressure during transfer, but also the influence of mixing time and drying temperature during the ink process are investigated. Specifically, the aspects of reproducibility of electrode production as well as the effects of calendering are covered in yet unprecedented extent. Different methods prove to be appropriate for different aspects of the problem. Finally, in-situ characterization via current-voltage characteristics, cyclic voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy in H_2/N_2 mode is performed. The effect of calendering on mass transport along with the change in microstructure can be substantiated.

While the findings for transfer of electrodes are especially useful towards cost reduction, the examined characterization methods provide the possibility for quantification of properties, which is of essential importance for process development as well as for fundamental investigations. The existing potential for optimization of product, process and cost gives a positive outlook for the future of this technology.

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	I
1 Einleitung	1
2 Grundlagen - Brennstoffzelle	3
2.1 Brennstoffzellentypen und -anwendungen	3
2.2 Die Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzelle (PEMFC)	4
2.2.1 Aufbau der PEMFC-Zelleinheit	4
2.2.2 Funktion der PEMFC-Zelleinheit	8
3 Grundlagen - Adhäsion und Bruch polymerer Grenzflächen	11
3.1 Grundlagen Adhäsion und Bruchmechanik	11
3.1.1 Adhäsion und Kohäsion	11
3.1.2 Bruchmechanik	13
3.2 Adhäsion und Bruch polymerer Grenzflächen	16
3.2.1 Adhäsions- und Bruchmechanismen an polymeren Grenzflächen	17
3.2.2 Fügen durch Polymerschweißen	18
3.3 Mechanische Prüfung der Grenzfläche dünner Schichten	22
4 Stand der Technik - Herstellung und Charakterisierung katalysatorbeschichteter Membranen	23
4.1 Ex-situ Charakterisierung von Ionomer-Membranen	23
4.1.1 Mikrostruktureigenschaften	23
4.1.2 Thermomechanische Eigenschaften	25
4.1.3 Transporteigenschaften	27
4.1.4 Besonderheiten von Dünnschichten	30
4.2 Ex-situ Charakterisierung von Katalysatoren und Elektroden	30
4.2.1 Mikrostruktureigenschaften	31
4.2.2 Direkt funktionsrelevante Eigenschaften	36
4.3 In-situ Charakterisierung von katalysatorbeschichteten Membranen	37
4.3.1 Leistung und Verlustfaktoren	38
4.3.2 Degradation von katalysatorbeschichteten Membranen	43
4.4 Herstellung von katalysatorbeschichteten Membranen	43
4.4.1 Der Decal-Prozess im Rahmen der MEA-Herstellung	43
4.4.2 Einfluss der Herstellparameter auf Produkteigenschaften	46
5 Methoden - Charakterisierung des Decal-Prozesses	50
5.1 Adhäsion und Kohäsion – das Prozessfenster Transfer	50
5.1.1 Adhäsion Elektrode / Membran	50
5.1.2 Kohäsion Elektrode	52

5.1.3	Adhäsion Elektrode / Decal-Folie	57
5.2	Struktur und Funktion – Einfluss der Prozessparameter	58
5.2.1	Ex-situ Charakterisierung von Membranen	59
5.2.2	Ex-situ Charakterisierung von Katalysatoren und Elektroden	61
5.2.3	In-situ Charakterisierung von katalysatorbeschichteten Membranen	69
6	Ergebnisse - Adhäsion und Kohäsion: das Prozessfenster	75
6.1	Adhäsion Elektrode / Membran anhand des Modellsystems	75
6.1.1	Einfluss von Zeit und Temperatur bei niedrigen Drücken	75
6.1.2	Einfluss von Druck	77
6.1.3	Fügezeit und Kohäsion der vollständig ausgeheilten Grenzfläche	79
6.1.4	Erkenntnisse für den Transfer der Elektroden	81
6.2	Kohäsion Elektrode	82
6.2.1	Einfluss von Zeit und Temperatur	83
6.2.2	Erkenntnisse für Herstellung und Transfer der Elektroden	84
6.3	Adhäsion Elektrode / Decal-Folie	84
6.3.1	Einfluss von Zeit und Temperatur	85
6.3.2	Einfluss von Druck	86
6.3.3	Diskussion des Adhäsionsmechanismus	87
6.3.4	Erkenntnisse für den Transfer der Elektroden	88
6.4	Übertrag der Elektrode – das Prozessfenster Transfer	88
7	Ergebnisse - Struktur und Funktion im Decal-Prozess	91
7.1	Ex-situ Charakterisierung der Membran	91
7.1.1	Einfluss der Prozessparameter im Transferprozess	92
7.1.2	Abschließende Bewertung der Prozesseinflüsse und Methoden	99
7.2	Ex-situ Charakterisierung von Katalysator und Elektrode	100
7.2.1	Einfluss von Material, Prozessparametern und Reproduzierbarkeit im Tintenprozess	102
7.2.2	Einfluss der Prozessparameter im Transferprozess	115
7.2.3	Abschließende Bewertung der Prozesseinflüsse und Methoden	122
7.3	In-situ Charakterisierung der katalysatorbeschichteten Membran	125
7.3.1	Einfluss der Prozessparameter im Tintenprozess	125
7.3.2	Einfluss der Prozessparameter im Transferprozess	131
7.3.3	Abschließende Bewertung der Prozesseinflüsse und Methoden	135
8	Zusammenfassung und Ausblick	138
	Literaturverzeichnis	141
	Abbildungsverzeichnis	158
	Tabellenverzeichnis	162

Wesentliche Formelzeichen und Abkürzungen	163
Anhang	168

1 Einleitung

Ohne Zweifel wird im 21. Jahrhundert eine globale Energiewende weg von fossilen hin zu regenerativen Energiequellen stattfinden, die aus drei wesentlichen Gründen getrieben wird: So steht es erstens außer Frage, dass alle fossilen Quellen endlich sind. Ungeachtet der Schwierigkeit, den Zeitpunkt des finalen Förderrückgangs der verschiedenen fossilen Primärenergieträger belastbar vorherzusagen, herrscht allgemeine Einigkeit, dass dies durchgängig noch in diesem Jahrhundert erfolgen wird. Zweitens können die negativen lokalen und globalen Folgen von Schadstoffausstößen nicht mehr ernsthaft geleugnet werden, was die weltweiten Gesetzgeber aus Gesundheits- und Umweltgedanken und schlussendlich monetären Überlegungen zum Handeln zwingt. Drittens ist das Thema Energieversorgung spätestens seit der Ölkrise der siebziger Jahre zum globalen Machtfaktor aufgestiegen, wie aktuell auch in der Ukraine-Krise deutlich wird. Neben einer Diversifizierung der Lieferländer bietet nur eine lokale Versorgung aus regenerativen Quellen eine hinreichende Energiesicherheit.

Im Rahmen dieser kommenden globalen Energiewende wird gerade auch die Automobilindustrie zu umwälzenden Veränderungen gezwungen, die alternative Antriebskonzepte unabdingbar machen. Während der Ölpreis seit einigen Jahren stagniert und Benzinkosten aufgrund des enorm steigenden Marktanteils an SUVs aktuell wohl nicht maßgeblich die Kaufentscheidung bedingen, zwingen gerade faktische und zu erwartende Vorgaben der Gesetzgeber die Industrie zum zügigen Handeln. Zu nennen sind hier insbesondere die Flottenemissionsvorgaben der EU wie auch drohende Fahrverbote von Verbrennern in smogbelasteten Großstädten. Nicht zuletzt bieten die alternativen Antriebe den Herstellern auch die Möglichkeit zu Imagegewinnen als positivem Anreiz.

Während in naher Zukunft Hybride aus Verbrennungsmotor und batterieelektrischem Antrieb aus finanziellen und technologischen Gründen Vorteile bieten, sind längerfristig auch rein elektrische Antriebe mit Stromversorgung durch Batterie oder Brennstoffzelle denkbar. Während im Vergleich die Batterie als wesentliche Vorteile den höheren Wirkungsgrad und die vorhandene Ladeinfrastruktur in Form des Stromnetzes nennen kann, bieten Brennstoffzellensysteme auf absehbare Zeit Vorteile durch ihre mit herkömmlichen Antrieben vergleichbare Betankungsdauer und Reichweite. Aus diesem Grund wird bei allen großen Herstellern zum Teil seit über 20 Jahren an der Industrialisierung von Brennstoffzellenantrieben geforscht. Die für die kommenden Jahre angekündigten Markteintritte verschiedener Hersteller können hierbei als erste Erfolge gewertet werden. Da jedes automobilen Brennstoffzellensystem auch eine Batterie beinhaltet, sind Batterie und Brennstoffzelle dabei nicht als konkurrierende, sondern vielmehr entsprechend dem jeweiligen Nutzungsszenario komplementäre Ansätze zu sehen.

Dennoch müssen Antriebe mit Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzellen (PEMFC) bis zu einem Durchbruch im Massenmarkt noch erhebliche Herausforderungen hinsichtlich Infrastruktur, Technologie und Kosten meistern. Ersteres wird in Deutschland insbesondere von der sogenannten „H2-Mobility“-Initiative der Unternehmen Air Liquide, Daimler, Linde, OMV, Shell und Total mit dem Ziel adressiert, ein deutschlandweites Wasserstofftankstellennetz von 100 Tankstellen bis 2017 und 400 Tankstellen bis 2023 aufzubauen. Dies entspräche bereits einem wesentlichen Anteil der häufig genannten Zahl von 1000 Tankstellen für eine lückenlose Versorgung deutscher Autofahrer auch abseits der Hauptverkehrswege. Als technologische Ziele können eine weitere Verbesserung von Lebensdauer und Kaltstartfähigkeit der Systeme, sowie weitere Kostensenkungen durch Design und Herstellung genannt werden. Neben automatisch entstehenden Kostensenkungen durch

Stückzahleffekte ist dabei produktseitig gerade eine weitere Senkung des Platingehalts von aktuell schon weit unter 50 Gramm je Fahrzeug erforderlich, während prozessseitig effiziente, automatisierte und robuste Herstellungsverfahren zu entwickeln sind.

Dies betrifft insbesondere auch die Herstellung der sogenannten katalysatorbeschichteten Membran oder Catalyst Coated Membrane (CCM) als Ort der elektrochemischen Reaktionen und somit Herzstück von PEM-Brennstoffzellen. Allgemein üblich erfolgt diese heute über den sogenannten „Decal-Prozess“, bei welchem die Elektroden von Anode und Kathode über einen Tintenprozess auf eine polymere Träger- oder „Decal“-Folie aufgetragen, getrocknet und durch anschließendes Heißpressen auf die Polymerelektrolytmembran übertragen werden. Während letzteres in der Vergangenheit diskret mit Verpressdauern im Minutenbereich erzielt wurde, muss der Übertrag für hohe Stückzahlen in einem kontinuierlichen Kalanderprozess mit entsprechenden Verpressdauern unter einer Sekunde erfolgen, was einem völlig veränderten Prozessfenster entspricht.

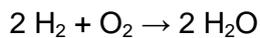
Ziel dieser Arbeit ist daher eine umfassende Untersuchung dieses Herstellungsprozesses, wobei sowohl das Prozessfenster zum Transfer der Elektroden von Decal-Folie auf Membran, als auch die Auswirkung der Prozessparameter im Tinten- und Transferprozess auf Struktur und Funktion der Materialien wie auch die Reproduzierbarkeit des Prozesses betrachtet werden soll. Wesentlicher Bestandteil beider Aspekte ist zudem die Auswahl, Implementation und Bewertung von Charakterisierungsmethoden.

Diesem wird versucht mit folgendem Aufbau der Arbeit Rechnung zu tragen: Als thematischer Einstieg werden in Kapitel 2 wesentliche Grundlagen zu Aufbau und Funktion von Brennstoffzellen dargestellt. Die theoretischen Grundlagen zur Untersuchung des Prozessfensters des Elektrodentransfers werden in Kapitel 3 zu Haftung und Bruch polymerer Grenzflächen gelegt. Dabei werden ausgehend von einer allgemeinen Betrachtung zu Haftung und Bruch die Besonderheiten polymerer Grenzflächen erschlossen und kurz die mechanische Prüfung der Grenzfläche dünner Schichten thematisiert. Als Grundlage zur Untersuchung der Auswirkungen auf Struktur und Funktion wird in Kapitel 4 anschließend der Stand der Technik zur ex-situ Charakterisierung von Polymerelektrolytmembranen, Brennstoffzellenkatalysatoren und -elektroden, sowie die in-situ Charakterisierung von katalysatorbeschichteten Membranen in speziellen Brennstoffzellentestständen beschrieben. Weiterhin werden der Decal-Prozess und seine Herstellungsalternativen verglichen und in der Literatur genannte Auswirkungen der Prozessparameter betrachtet. Kapitel 5 umfasst die in dieser Arbeit entwickelten oder adaptierten Charakterisierungsmethoden zu Prozessfenster, Struktur und Funktion. Das Prozessfenster, speziell der Einfluss der Prozessparameter Zeit, Temperatur und Druck wie auch die zugrunde liegenden Haftungsmechanismen werden in Kapitel 6 untersucht. Dabei werden die Adhäsion von Elektrode und Membran, die Kohäsion der Elektrode und die Adhäsion von Elektrode und Decal-Folie als wesentliche Subaspekte getrennt betrachtet, bevor eine Validierung des Prozessfensters durch Übertragsversuche erfolgt. Kapitel 7 beginnt mit der ex-situ Untersuchung der Einflüsse des Transferprozesses auf Membraneigenschaften, bevor die Einflüsse des Tinten- und des Transferprozesses auf Elektrodeneigenschaften dargestellt werden. Auch dem Thema Reproduzierbarkeit wird dabei Rechnung getragen. Anschließend werden die Einflüsse von Tinten- und Übertragsprozess auf die katalysatorbeschichtete Membran durch in-situ Experimente untersucht. Abschließend erfolgt eine Zusammenfassung der wesentlichen Erkenntnisse in Kapitel 8.

2 Grundlagen - Brennstoffzelle

Analog zur Batterie wandelt die Brennstoffzelle als galvanisches Element chemisch gespeicherte Energie durch einen elektrochemischen Prozess direkt in elektrische Energie um. Da wie in herkömmlichen Verbrennungsmotoren der Energieträger kontinuierlich zugeführt und nicht in der Zelle gespeichert wird, sind Leistung und Kapazität unabhängig skalierbar. Im Gegensatz zum Verbrennungsmotor finden Oxidation und Reduktion der Reaktionspartner jedoch räumlich getrennt statt, weshalb die gespeicherte chemische Energie in elektrische Energie anstelle von Wärme gewandelt wird.

Die zugrunde liegende Basisreaktion ist hierbei die Oxidation von Wasserstoff durch Sauerstoff unter Bildung von Wasser (Formel 2.1), diese kann aber je nach Brennstoffzellentyp leicht variieren.



Formel 2.1

Dabei laufen verschiedene Subprozesse ab: So müssen die Reaktionspartner an Anode und Kathode zugeführt und möglichst gleichmäßig verteilt werden. Nach durch Katalysatoren unterstützter elektrochemischer Reaktion an den Elektroden wandern je nach Brennstoffzellentyp durch den ionenleitenden Elektrolyten Protonen von Anode zu Kathode oder negativ geladene Anionen von Kathode zu Anode, während gleichzeitig die an der Anode freigesetzten Elektronen über den externen Leiterkreis zur Kathode geleitet werden. Die an Anode oder Kathode entstehenden Reaktionsprodukte müssen anschließend abgeführt werden.

Während das grundlegende Funktionsprinzip der Brennstoffzelle, die Oxidation von Wasserstoff und Sauerstoff zu Wasser bereits 1839 durch den Briten Sir William Grove mit einem denkbar einfachen Versuchsaufbau beobachtet wurde, wird erst seit dem Einsatz in Mondmissionen der NASA in den 1960er Jahren ernsthaft an technischen Anwendungen geforscht.

Da die stattfindenden Reaktionen und somit die nutzbare Energie mit der Größe der Reaktionsfläche skalierbar sind, wird ein maximales Oberflächen-Volumen-Verhältnis angestrebt, weshalb sich im Allgemeinen ein dünner, planarer Zellenaufbau mit porösen Elektrodenstrukturen ergibt. Da die Spannung thermodynamisch begrenzt ist und unter Last Spannungen von unter einem Volt an diesen Zellen resultieren, werden für praktische Anwendungen viele Zellen typischerweise seriell zu sogenannten Stacks verbunden. Neben diesen Stacks benötigen Brennstoffzellensysteme eine Reihe weiterer Komponenten wie Tank und Leistungselektronik.

2.1 Brennstoffzellentypen und -anwendungen

Das beschriebene Funktionsprinzip der räumlich getrennten Oxidation eines wasserstoffhaltigen Brennstoffs ist konkret auf verschiedene Arten realisierbar. Diese Brennstoffzellentypen werden insbesondere anhand ihrer Betriebstemperatur, dem verwendeten Elektrolyten und den benutzten Brennstoffen und somit ablaufenden Reaktionsgleichungen charakterisiert. So wird zwischen Niedertemperatur-Brennstoffzellen bis circa 200 °C und Hochtemperatur-Brennstoffzellen ab circa 600 °C unterschieden. Durch die Temperatur bedingt, finden bei Niedertemperatur-Brennstoffzellen hauptsächlich Katalysatoren aus Platingruppenmetallen Verwendung, während in Hochtemperatur-Brennstoffzellen auch unedlere Metalle wie Nickel eingesetzt werden können. Auf Basis des verwendeten Elektrolyten kann weiter zwischen der Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzelle (PEMFC), der Alkalischen Brennstoffzelle (AFC) und der Phosphorsäure-Brennstoffzelle (PAFC), wobei letztere beide durch wässrige Elektrolyten gekennzeichnet sind, der Schmelzcarbonat-Brennstoffzelle (MCFC) mit einer ionischen Elektrolytflüssigkeit und der Oxidkeramischen

Coated Membrane (CCM) bezeichnet wird. Die sogenannten Bipolar- oder Gasverteilerplatten begrenzen die Zelle von beiden Seiten und sorgen für Zufuhr der Edukte und Abfuhr der Produkte. In Abbildung 2.1 ist dieser schematische Aufbau einer PEMFC-Zelleinheit skizziert. In der automobilen Praxis werden mehrere hunderte solcher Zellen zu einem sogenannten Stack gestapelt.

2.2.1.1 Die Polymerelektrolytmembran (PEM) der PEMFC

Aufgabe der Polymerelektrolytmembran (PEM) ist der Transport der an der Elektroden-schicht der Anode bei der Oxidation von Wasserstoff generierten Protonen zur Kathode. Gleichzeitig soll sie elektrisch isolierend und gasundurchlässig sein, um so die räumliche Trennung der Teilreaktionen zu garantieren. Zur Gewährleistung einer für den automobilen Einsatz erforderlichen Lebensdauer von mehreren tausend Betriebsstunden unter wechselnden Betriebsbedingungen ist darüber hinaus die chemische und mechanische Stabilität der Membran kritisch.

Aus diesen Gründen werden schon seit Jahrzehnten nahezu ausschließlich perfluorosulfonierte Ionomere (PFSIs) verwendet. Die ohne Zweifel bekanntesten Vertreter dieser Gattung sind die Nafion[®]-Membranen der Firma DuPont[™], deren Struktur in Abbildung 2.2 zu sehen ist. Zwar existieren mittlerweile eine Vielzahl von chemisch sehr ähnlichen Typen verschiedener Hersteller; allen charakteristisch ist jedoch das hydrophobe Grundgerüst aus Polytetrafluorethylen (PTFE), welches mit Seitenketten versehen ist, an deren Ende eine hydrophile Sulfonsäure-Gruppe angelagert ist. Durch Unterschiede in Struktur und Länge der Seitenkette sowie dem durchschnittlichen Abstand zwischen den Seitenketten ergeben sich im Detail dennoch erhebliche Unterschiede in Mikrostruktur, mechanischem Verhalten und Funktionalität. Die für die Funktion zentrale Protonenleitfähigkeit variiert dabei in Abhängigkeit der Feuchte um mehrere Größenordnungen. Aufgrund des mit dem Protonentransport verbundenen elektroosmotischen Flusses können im Betrieb Feuchtegradienten entstehen, denen Diffusion entgegenwirkt. Da die Protonenleitung durch die Membran einen wesentlichen Ohmschen Verlust induziert, wird kontinuierlich an einer Reduzierung der Membrandicken gearbeitet. Stand der Technik sind daher mittlerweile Membrandicken zwischen 10 und 25 µm. Um dennoch eine hinreichende mechanische Stabilität zu erreichen und gleichzeitig die erheblichen feuchteabhängigen Dimensionsänderungen als maßgebliche Versagensursache zu minimieren, sind heutige kommerzielle Membranen zumeist mit Verstärkungen wie aus porösem expandierten PTFE (ePTFE) versehen. Weiterhin wird daran gearbeitet, durch entsprechende Additive die Leitfähigkeit bei niedriger Feuchte zu erhöhen und die chemische Degradation der Membranen durch im Betrieb entstehende Wasserstoff- oder Hydroxylradikale zu vermindern.

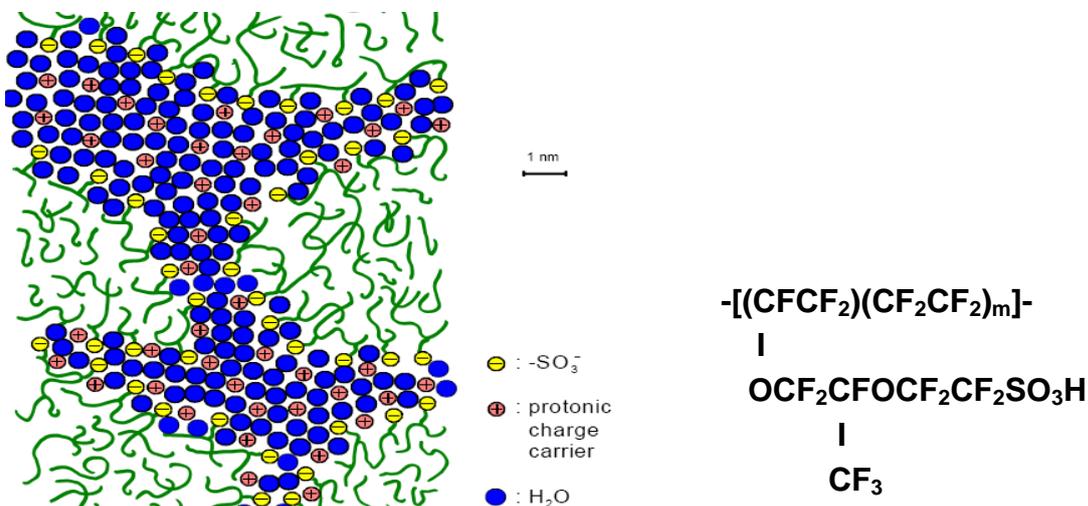
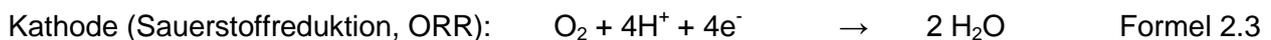


Abbildung 2.2: Struktur der Nafion[®]-Membran [2;S.32]

Längerfristig wird auch an alternativen Membrantypen geforscht. Ziel ist insbesondere das Erreichen höherer Leitfähigkeiten bei niedrigen Feuchten zur Minimierung aufwändiger Befeuchtungseinheiten sowie das Vermeiden der umweltschädlichen und kostenintensiven Fluorpolymere.

2.2.1.2 Die Elektroden- oder Katalysatorschichten der PEMFC

An den Elektrodenschichten von Anode und Kathode finden die eigentlichen, in Formel 2.2 und Formel 2.3 dargestellten elektrochemischen Reaktionen statt, die in Summe die Reaktion von Wasserstoff mit Sauerstoff zu Wasser bedeuten (Formel 2.1). Daneben müssen die Elektroden einen effizienten Ladungstransport von Protonen und Elektronen sowie Massentransport von Reaktionsgasen und Wasser gewährleisten.



Um die resultierenden Überspannungen zu minimieren, sollten die Elektrodenschichten über eine möglichst große elektrochemisch aktive Oberfläche und möglichst aktive Katalysatoren verfügen, wobei die Sauerstoffreduktionsreaktion den deutlich größeren Verlustfaktor darstellt. Aus Kostengründen sollte gleichzeitig der Platinmetalleinsatz möglichst gering sein, weshalb intensiv an Legierungskatalysatoren mit höherer Aktivität oder günstigeren Bestandteilen geforscht wird. Alle bisher bekannten Legierungskatalysatoren weisen jedoch eine erheblich schnellere Degradation auf, weshalb die Verwendung rußgeträgerter Platinnanopartikel mit Durchmessern von etwa 5 nm noch immer Stand der Technik ist. Zwar konnte in den letzten Jahrzehnten die notwendige Platinbeladung von Anode und Kathode auf typischerweise $0,1 \text{ mg/cm}^2$, beziehungsweise $0,4 \text{ mg/cm}^2$ bereits drastisch gesenkt werden, dennoch ist im Hinblick auf einen flächendeckenden automobilen Einsatz eine weitere erhebliche Reduzierung geboten. Insbesondere führt eine weitere Reduzierung der Platinpartikeldurchmesser zwar zu einer erhöhten Oberfläche, gleichzeitig sinkt jedoch die massenspezifische Aktivität, weshalb die möglichen Potentiale bei gegebener Katalysatortechnologie begrenzt sind. Ein weiteres Problem gegebener Katalysatortechnologie ist die Sensitivität gegenüber schon geringfügiger Kontamination, zum Beispiel durch Adsorption von Kohlenstoffmonoxid an der Platinoberfläche.

Damit ein Katalysatorpartikel zur elektrochemisch aktiven Oberfläche beiträgt, muss im Sinne einer Dreiphasengrenze eine protonenleitende Anbindung an die Membran, eine elektronenleitende Anbindung sowie ein durchgängiges Porensystem zur Gasdiffusionslage gegeben sein. Zur Protonenleitung wird daher ein der Membran ähnliches PFSI verwendet. Daneben werden teilweise Additive beigefügt, um spezifische Eigenschaften wie Wasserverhalten oder Porosität zu beeinflussen. Aus Materialien, Zusammensetzung und Herstellungsparametern wie den verwendeten Lösemitteln resultiert eine komplexe, bisher nur unzureichend charakterisierbare Mikrostruktur. Wie in Abbildung 2.3 a) zu sehen, ergeben sich charakteristische Strukturen in der Größenordnung der Rußpartikel von unter 100 nm. Gleichzeitig ist aber auch eine gewisse Agglomeratbildung der Platin-Kohlenstoff-Katalysatoren typisch, wie in der in Abbildung 2.3 b) dargestellten Querschnitt einer Catalyst Coated Membrane im Rasterelektronenmikroskop unter Verwendung des elementsensitiven BSE-Detektors an Helligkeitskontrasten zu erkennen. Ebenfalls in Abbildung 2.3 b) zu sehen ist, dass bei heute typischen Elektrodendicken von 3 - 20 μm durch Agglomerate erhebliche lokale Schwankungen vorhanden sind. Im Hinblick auf verschiedenste Betriebsbedingungen und gegenläufige Eigenschaften wie effizienten Ladungs- und Massentransport stellt die Optimierung von Zusammensetzung und Herstellungseinflüssen somit eine komplexe Aufgabe dar.

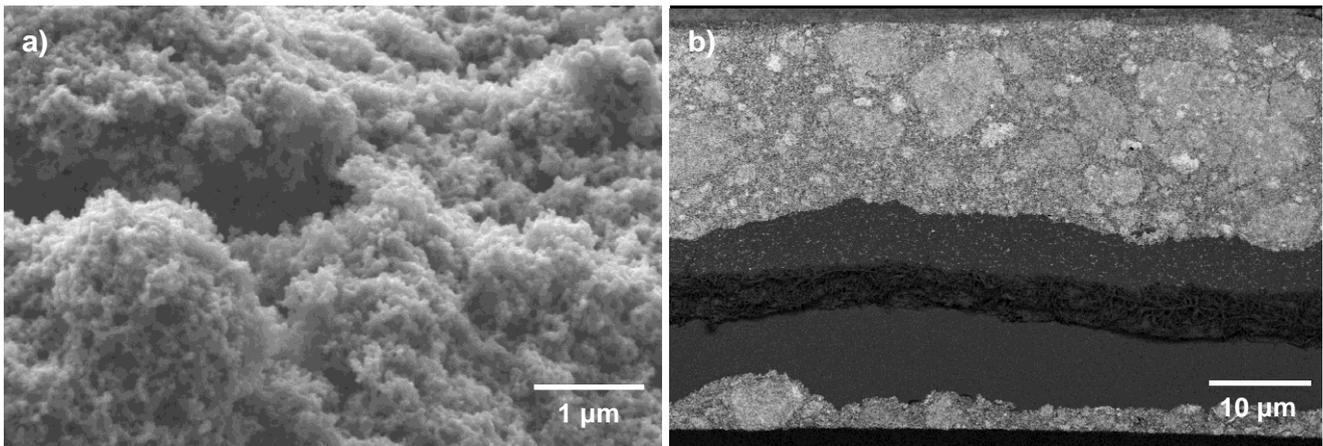


Abbildung 2.3: a) Charakteristische Mikrostruktur einer Catalyst Coated Membrane (SE-Detektor); b) Queransicht einer Catalyst Coated Membrane mit deutlich erkennbarer Agglomeration in den Elektroden (BSE-Detektor)

2.2.1.3 Die Gasdiffusionslagen der PEMFC

Die Gasdiffusionslagen (GDLs) der PEMFC dienen zur gleichmäßigen, mikroskopischen Verteilung der zugeführten Reaktanden auf den katalytischen Elektrodenschichten, zum Abtransport des an der Kathode entstehenden Wassers und zur elektrischen Leitung der Elektronen zwischen Elektroden und Gasverteilerplatten. Die GDL stellt dabei den Übergangsbereich zwischen dem Transport durch Konvektion in den folgend beschriebenen Gasverteilerplatten und dem Transport durch molekulare oder Knudsen-Diffusion in den Elektrodenschichten dar. Allgemein wird angenommen, dass in der GDL der Diffusionsmechanismus vorherrscht [1]. Über ihre thermische Leitfähigkeit reguliert die Gasdiffusionslage zudem maßgeblich die Temperatur der angrenzenden Catalyst Coated Membrane. Zusätzlich wirkt die GDL im Membran-Elektroden-Verbund (MEA) als mechanische Stützeinheit und schützt die Elektrodenschicht vor dem Konvektionsfluss der folgend beschriebenen Gasverteilerplatten.

Zur Realisierung dieser Eigenschaften besteht die Gasdiffusionslage zumeist aus graphitisierten, etwa 10 μm dicken Kohlefasern, welche gewebe-, papier- oder vliesartig verarbeitet sind, wie in Abbildung 2.4 zu sehen. Zur Verbesserung des Wassermanagements wird die hochporöse Kohlefaserstruktur mit einem hydrophoben Polymer wie PTFE imprägniert und elektrodenseitig mit einer mikroporösen Schicht zumeist aus Kohlenstoffpartikeln und PTFE, dem sogenannten „microporous layer“ (MPL), versehen, was gerade bei hohen Stromdichten den Massentransport nachweislich erhöht. Gasdiffusionslagen können mittlerweile mit einer Reihe von ex-situ Methoden aussagekräftig charakterisiert und modelliert werden. Typisch ist die Messung naheliegender Eigenschaften wie Gaspermeabilität, elektrischer und thermischer Leitfähigkeit jeweils in-plane und through-plane sowie druckabhängig [3,4]. Weitergehend wird das Wasserverhalten beispielsweise durch die Messung der Wassersättigung als Funktion des Kapillardrucks [5,6] und das Transportverhalten durch die Bestimmung effektiver Diffusionslängen über die Grenzstromdichte („limiting current“) nach einem Ansatz von Baker [7] bestimmt. Aufgrund der Wechselwirkung mit den Kanalstrukturen der angrenzenden Gasverteilerplatten sind darüber hinaus mechanische Eigenschaften wie E-Modul, Biege- und Schermodul von Relevanz [3]. Gebräuchliche Gasdiffusionslagen weisen heute Dicken zwischen 80 und 400 μm auf, wobei die an Anode und Kathode verwendeten Gasdiffusionslagen unterschiedlich sind.

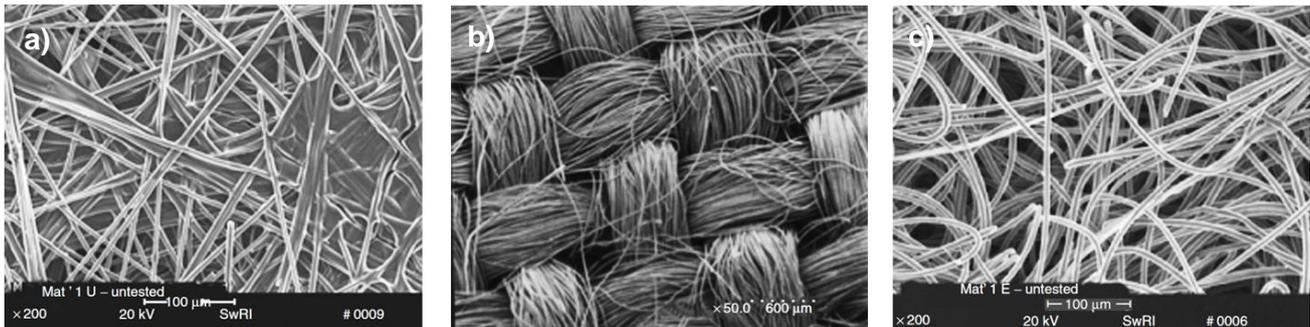


Abbildung 2.4: Typische Kohlefaserstrukturen von Gasdiffusionslagen: a) papierartig; b) gewebeartig; c) vliesartig [8;S.4ff.]

2.2.1.4 Die Gasverteiler- oder Bipolarplatten der PEMFC

Die Gasverteilerplatten der PEMFC werden für die makroskopische Zu- und Abführung der Reaktionspartner über alle Zellbereiche verwendet, während die Feinverteilung durch vorangehend beschriebene Gasdiffusionslagen erfolgt. Wesentliche Anforderungen sind hohe elektrische Leitfähigkeit, geringe Gasdurchlässigkeit und hohe Korrosionsbeständigkeit in sauren Medien. Zumeist werden Gasverteilerplatten von Anode und Kathode zur sogenannten Bipolarplatte gefügt, wodurch innenseitig Kanalstrukturen des Kühlkreislaufes integriert werden können.

In der Praxis wird mit verschiedensten Strukturen und Materialien versucht, die genannten Anforderungen zu erfüllen. So können die Gastransportwege kanal-, finger- oder netzartig ausgestaltet sein. Hauptkriterium ist dabei der Druckabfall über den Transportweg sowie der effektive Abtransport des produzierten Wassers, wobei auch die Hydrophilie der Plattenoberflächen relevant ist. Da Bipolarplatten einen Großteil des Volumens und des Gewichts einer Zelle ausmachen, sollten diese so dünn wie möglich und aus möglichst leichtem Material gearbeitet sein. Mögliche Materialien sind Graphit, mit Graphit verstärkte Kunststoffe oder Metalle, wobei letztere mit einer Korrosionsschutzschicht versehen werden müssen. Die Materialwahl bestimmt mechanisches Verhalten wie auch realisierbare Kanaldimensionen und hat somit Implikationen auf die zu wählende Gasdiffusionslage.

2.2.2 Funktion der PEMFC-Zelleinheit

Das theoretische Maximum von Spannung und Wirkungsgrad der Reaktion von Wasserstoff und Sauerstoff zu Wasser ist thermodynamisch bestimmt. Im realen Betrieb ergeben sich jedoch verschiedene Verlustmechanismen, die zu einer Strom-Spannungs-Kurve mit drei charakteristischen Bereichen führen.

2.2.2.1 Reversible Zellspannung und Wirkungsgrad

Unter der Annahme einer verlustfreien, das heißt unendlich langsamen Reaktion ergibt sich in der Zelle die sogenannte reversible Zellspannung. Die dabei theoretisch maximal nutzbare Energie entspricht der in der Gibbs-Helmholtz-Gleichung definierten freien Reaktionsenthalpie

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad \text{Formel 2.4}$$

mit ΔG als freie Reaktionsenthalpie, ΔH als Reaktionsenthalpie, T als Temperatur und ΔS als Reaktionsentropie. Die Großbuchstaben stellen dabei extrinsische, das heißt, mit der Reaktion skalierbare Größen dar. Zur Verallgemeinerung erfolgt daher häufig die Umwandlung in intrinsische Größen mit Bezug auf ein Mol. Die resultierenden intrinsischen Größen werden häufig mit Kleinbuchstaben bezeichnet.

Unter der Annahme, dass die gesamte freie Reaktionsenthalpie bei Standardbedingungen in elektrische Energie gewandelt wird, gilt dann:

$$\Delta g^0 = - n * F * U_{rev}^0, \text{ bzw. } U_{rev}^0 = - \Delta g^0 / (n * F), \quad \text{Formel 2.5}$$

wobei n die Anzahl Elektronen pro Molekül Brennstoff, F die Faradaysche Konstante und U_{rev}^0 die resultierende reversible Zellspannung bei Standardbedingungen, auch Standardpotential genannt, ist. Im Falle der PEMFC ergibt sich somit $U_{rev}^0=1,23$ V als thermodynamisch bedingte Grenze. Bei Betrieb außerhalb der thermodynamischen Standardbedingungen ist die reversible Zellspannung durch die Nernst-Gleichung definiert, mit R als Gaskonstante, K als Aktivität der Reaktionspartner und T, n und F wie oben definiert:

$$U_{rev} = U_{rev}^0 - R * T * \ln(K) / (n * F) \quad \text{Formel 2.6}$$

Der thermodynamische Wirkungsgrad der Zelle, auch reversibler Zellwirkungsgrad genannt, kann als Quotient aus freier Reaktionsenthalpie ΔG und Reaktionsenthalpie ΔH berechnet werden. Bei der PEMFC wird dabei zumeist der höhere Heizwert als Reaktionsenthalpie ΔH verwendet; dieser geht von Wasser als in flüssiger Form vorliegendem Reaktionsprodukt aus. Bei Standardbedingungen ergibt sich somit ein reversibler Zellwirkungsgrad von circa 83 %. Deutlich wird, dass im Gegensatz zum Carnot-Prozess eines Verbrennungsmotors der thermodynamische Wirkungsgrad mit der Temperatur linear abnimmt, weshalb Brennstoffzellen gerade bei niedrigeren Temperaturen eine erheblich höhere Effizienz als Verbrennungsmotoren ermöglichen.

2.2.2.2 Strom und Spannung bei Betrieb der PEMFC

Die im vorangegangenen Abschnitt hergeleitete reversible Zellspannung wird in einer realen Zelle nicht erreicht, was durch aus verschiedenen Effekten entstehende Verlust- beziehungsweise Überspannungen bedingt ist. Abbildung 2.5 zeigt zwei typische, bei 60 °C mit symmetrischer Befeuchtung von jeweils 30 und 100 % relativer Feuchte stationär gemessene Strom-Spannungskennlinien einer Membran-Elektroden-Einheit sowie die klassische Unterteilung in drei Bereiche der Kennlinie.

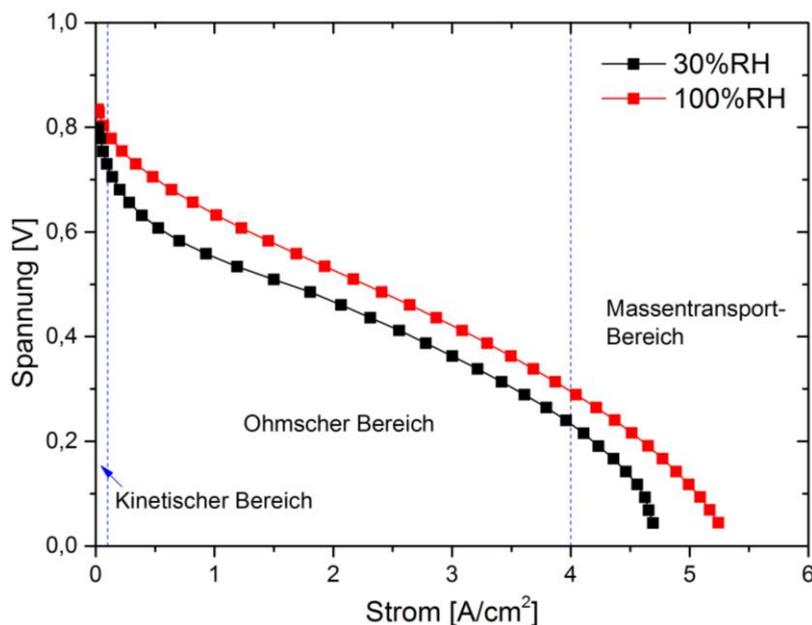


Abbildung 2.5: Strom-Spannungskennlinien einer Membran-Elektroden-Einheit mit klassischer Unterteilung der Verlustbereiche und Einfluss von relativer Feuchte bei Zelltemperatur von 60 °C

Schon im stromfreien Zustand ergibt sich gegenüber der reversiblen Zellspannung ein irreversibler Verlust aufgrund des Durchtritts von Wasserstoff und Sauerstoff durch die Membran, welcher als Frühindikator für mögliches Membranversagen herangezogen werden kann. Zu beobachten ist weiter ein starker Spannungsabfall bei kleinen Strömen, gefolgt von einem annähernd linearen Abfall, bevor bei höheren Strömen ein annähernd logarithmischer Abfall zu beobachten ist. Daher wird die Kennlinie im Allgemeinen in drei Bereiche unterteilt: Den Bereich der Aktivierungsüberspannungen, den Bereich der Widerstandsüberspannungen und den Bereich der Diffusionsüberspannungen.

Ersterer umfasst per typischer Definition Stromdichten bis ungefähr 100 mA/cm^2 . Da er durch die Vorgänge an den Elektroden bestimmt wird, wird er auch als elektrokinetischer Bereich bezeichnet. Die Größe des Abfalls an Anode und Kathode ist vor allem vom gewählten Katalysator und der aktiven Elektrodenoberfläche bestimmt und kann durch die Butler-Volmer-Gleichung beschrieben werden. Aufgrund der generell trägeren Sauerstoffreduktionsreaktion ist der Abfall an der Kathode bedeutend größer, was sich in einer kleineren Austauschstromdichte der Butler-Volmer-Gleichung widerspiegelt. Der Bereich der Widerstandsüberspannungen, auch Ohmscher Bereich genannt, weist eine idealisiert lineare Abhängigkeit von Strom und Spannung auf. Im Allgemeinen ist der größte Teil des Widerstands auf die Protonenleitung durch den Elektrolyten von Membran und Elektrode zurückzuführen und somit stark feuchteabhängig. Wie in Abbildung 2.5 zu erkennen, kann im Betrieb mit niedrigen Feuchten das kathodenseitig entstehende Wasser die Leitfähigkeit von Membran und Elektrode erhöhen und somit zu nichtlinearem Verhalten auch im Ohmschen Bereich führen. Der dritte Bereich, der Bereich der Diffusionsüberspannungen, ist durch einen unzureichenden Massentransport der Reaktionsgase zur Katalysatoroberfläche gekennzeichnet. Insbesondere bei niedrigeren Betriebstemperaturen kann durch das generierte Wasser ein Fluten von Elektrode oder Gasdiffusionslage erfolgen und somit den Massentransport stark einschränken. Auch der durch den elektroosmotischen Fluss entstehende Feuchtegradient in der Membran kann zu einem verstärkten Abfall bei hohen Stromdichten führen.

3 Grundlagen - Adhäsion und Bruch polymerer Grenzflächen

In der Herstellung von katalysatorbeschichteten Membranen und Membran-Elektroden-Einheiten spielt speziell die mechanische Anbindung der verschiedenen Schichten eine zentrale Rolle. Die folgenden Abschnitte sollen daher zuerst in allgemeine Konzepte von Adhäsion und Bruch einführen, bevor der hier relevante Fall polymerer Grenzflächen genauer betrachtet wird. Anschließend werden kurz wesentliche mechanische Verfahren zur Prüfung der Haftung polymerer Filme und Schichten dargestellt.

3.1 Grundlagen Adhäsion und Bruchmechanik

Der mechanische Zusammenhalt der Grenzflächen zweier in Kontakt stehender Phasen, also Festkörpern oder Flüssigkeiten, wird als *Adhäsion* bezeichnet und ergibt sich aus dem komplexen Zusammenspiel mikro- und makroskopischer Wechselwirkungen der Haftpartner. Der Zusammenhalt einer einzelnen Phase dagegen wird als *Kohäsion* bezeichnet. Die Schaffung neuer Oberflächen durch Trennen fester Strukturen ist Gegenstand der *Bruchmechanik*.

3.1.1 Adhäsion und Kohäsion

Auf atomarer Ebene entstehen Adhäsion und Kohäsion durch Bindungskräfte zwischen Molekülen. Auf mikroskopischer und makroskopischer Ebene ergeben sich weitere Einflüsse, welche in verschiedenen, zum Teil stoffspezifischen Adhäsionstheorien berücksichtigt sind. Trotz intensiver Forschungsbemühungen seit über 50 Jahren existiert heute aber noch keine allgemeingültige Theorie der Adhäsion.

3.1.1.1 Molekulare Bindungskräfte

Zwischen Molekülen herrschen verschiedene anziehende und abstoßende Kräfte, die nach ihrer Natur und Reichweite unterschieden werden können und die letztendlich die Interaktion der Moleküle bestimmen. Dabei dominieren bei kleinen Distanzen sehr starke abstoßende Kräfte, während bei größeren Distanzen zumeist anziehende Kräfte überwiegen, was in einem Minimum der Potentialfunktion und einem thermodynamisch optimalen Teilchenabstand r resultiert, wie in Abbildung 3.1 dargestellt [9].

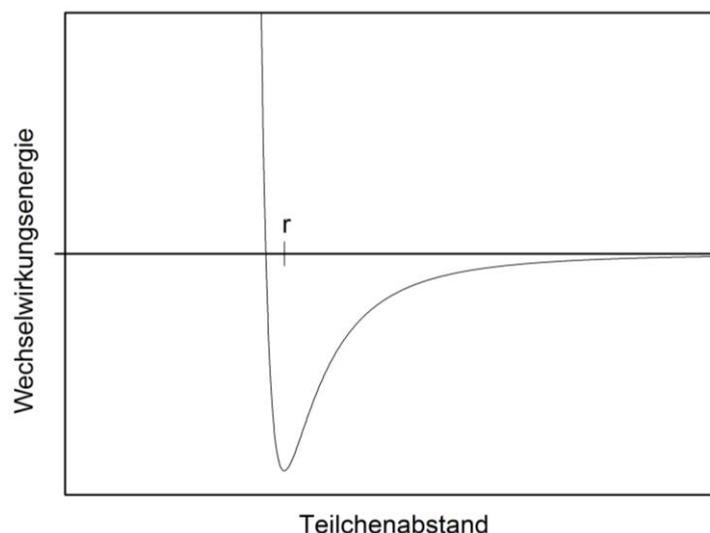


Abbildung 3.1: Intermolekulare Potentialenergie als Funktion des Teilchenabstands nach [9]

Wie in Abbildung 3.2 dargestellt, werden molekulare Bindungen nach der Stärke ihrer Wechselwirkungen klassifiziert, so wird insbesondere zwischen Chemischen oder Hauptvalenzbindungen und Zwischenmolekularen oder Nebervalenzbindungen unterschieden.

Zu den starken Hauptvalenzbindungen zählen die ionische, die metallische, sowie die bei Polymeren vorherrschende kovalente Bindung. Die schwächeren Nebervalenzbindungen, auch Van-der-Waals-Wechselwirkungskräfte genannt, werden weiter unterschieden in statische Dipol- (Keesom), induzierte Dipol- (Debye) und Dispersionskräfte (London). Ebenfalls häufig den Nebervalenzbindungen zugeordnet, zum Teil aber auch als dritte Bindungsart deklariert, sind die Wasserstoffbrückenbindungen, deren Bindungskräfte einer chemischen Bindung nahe kommen [9,10,11].

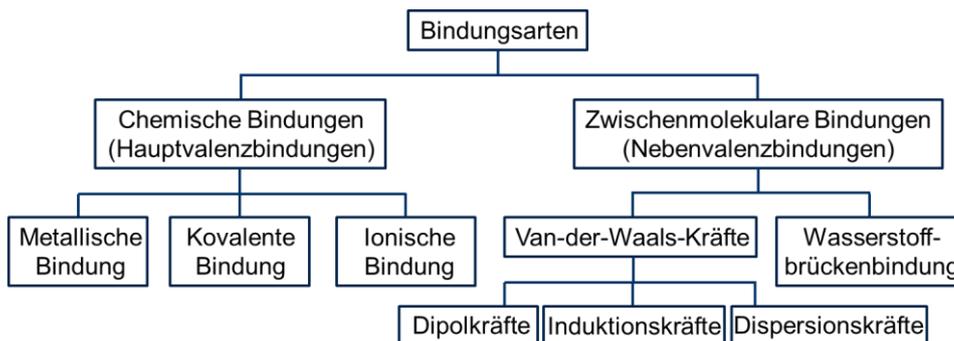


Abbildung 3.2: Molekulare Bindungskräfte nach [11;S.317]

3.1.1.2 Adhäsionsmodelle

Überträgt man diese molekularen Betrachtungen auf makroskopische Grenzflächen, so erkennt man, dass in jedem Falle ein direkter Kontakt der Haftpartner entscheidend ist. Für über flüssige Systeme hergestellte Beschichtungen, wie zum Beispiel die Elektroden von PEM-Brennstoffzellen, bedeutet dies, dass der Grad der Benetzung des beschichteten Substrats maßgeblichen Einfluss auf die spätere Haftung hat.

Dem sehr nahe steht das *Thermodynamische Adhäsionsmodell*, nach dem sich die Adhäsion über die Grenzflächenspannung zwischen Haftpartnern und umgebender Phase voraussagen lässt, was in der Dupré-Gleichung definiert ist [12]:

$$W_{ad} = \gamma_{ac} + \gamma_{bc} - \gamma_{ab} \quad \text{Formel 3.1}$$

Dabei bezeichnen W_{ad} die sogenannte Adhäsionsarbeit, die pro Flächeneinheit bei Schaffung der Kontaktfläche zweier Oberflächen A und B freigesetzte Energie, γ_{ac} die Grenzflächenspannung zwischen A und Umgebung C, γ_{bc} die Grenzflächenspannung zwischen B und C und γ_{ab} die Grenzflächenspannung zwischen A und B. Die Adhäsionsarbeit ist zugleich das theoretische Minimum der zur Trennung der Oberflächen notwendigen Energie, falls keine Energiedissipation auftritt, der Prozess also reversibel ist [12]. Die zur Berechnung notwendigen Grenzflächenspannungen können über Kontaktwinkelmessungen bestimmt werden, wie aus der Young'schen Gleichung hervorgeht, wobei B hier eine Flüssigkeit darstellt.

$$\gamma_{bc} \cdot \cos(\theta) = \gamma_{ac} - \gamma_{ab} \quad \text{Formel 3.2}$$

Zur besseren Vorhersage wird die Grenzflächenspannung eines Stoffes zur Umgebung, im Fall einer Luftatmosphäre auch als Oberflächenenergie bezeichnet, zumeist in Komponenten entsprechend ihres molekularen Ursprungs unterteilt. Üblich ist die Unterteilung in disperse (London) und polare (Keesom, Debye und Wasserstoffbrückenbindungen) Anteile mit Bestimmung nach Owens-Wendt-

Rabel-Kaelble (OWRK) oder Wu, teilweise werden aber auch Wasserstoffbrückenbindungen separat betrachtet (Extended Fowkes), beziehungsweise Säure-Base-Anteile bestimmt (Van Oss). Das Thermodynamische Adhäsionsmodell berücksichtigt somit lediglich Nebervalenzbindungen, vernachlässigt aber Rauheit, chemische Heterogenität, chemische Reaktionen und weitere Veränderungen der Oberfläche, sodass es real nur begrenzt aussagekräftig ist [12,13,14].

Demgegenüber geht das *Chemische Adhäsionsmodell* von Hauptvalenzbindungen zwischen den Oberflächen aus, was entsprechend reaktive Oberflächen voraussetzt. Das *Elektrische Adhäsionsmodell* setzt Ladungsaustausch voraus und bestimmt die Adhäsionsenergie analog zu einem Plattenkondensator. Aufgrund dieser Voraussetzung erscheint es aber lediglich auf stark verschiedene Haftpartner wie Metalle und Polymeren anwendbar [13].

Das *Diffusionsmodell* ist ein weiterer thermodynamischer Ansatz, welcher von der Diffusion von Atomen oder Molekülen über die Grenzfläche ausgeht. Das Diffusionsmodell geht auf Voyutskii zurück und wurde seitdem in einer Vielzahl von Veröffentlichungen zur Erklärung polymerer Haftpartner verwendet und erweitert [15,16].

Das wohl älteste Adhäsionsmodell, das in den 20er Jahren von McBain vorgestellte *Mechanische Adhäsionsmodell*, erklärt Haftung über mechanisches Verzahnen [17]. Das Mechanische Adhäsionsmodell kann daher Haftung zwischen glatten Oberflächen nicht erklären, ist aber für sehr raue oder poröse Oberflächen, wie von Holz, Papier und Textilien, anwendbar. Auch bei Polymeren kann es eine Rolle spielen, unklar ist aber, welchen Anteil dabei die reine Oberflächenvergrößerung rauer Körper spielt [13,14,18].

Weniger an der Erklärung der Adhäsion von Haftpartnern, sondern an deren Versagen interessiert ist schließlich das von Bickerman entwickelte *Modell der schwachen Grenzschichten* („weak boundary model“), demzufolge Versagen nicht direkt an der Grenzfläche, sondern in grenzflächennahen Schichten auftritt [19].

3.1.2 Bruchmechanik

Die vorangehend betrachteten Theorien erklären zwar die Grundlagen von Adhäsion und Kohäsion, können aber den Bruch von Grenzflächen oder Körpern nur schlecht vorhersagen. Auch die klassische Kontinuumsmechanik erweist sich häufig als unzureichend, wie vor allem das reihenweise katastrophale Versagen amerikanischer Liberty-Frachter im zweiten Weltkrieg deutlich machte. Vielmehr scheint mikroskopischen Fehlstellen im Material eine zentrale Rolle zuzukommen, wie schon Leonardo da Vinci in Versuchen mit Eisendrähten erkannte [20,21,22].

Dieses Versagen durch Wachstum bereits vorhandener mikroskopischer Fehler und Risse wird in der Bruchmechanik untersucht. Dabei gibt es zwei grundlegende Ansätze zur Vorhersage von Risswachstum und somit Versagen: Die lokale Betrachtung des Spannungsfelds an der Risspitze („stress intensity approach“) sowie die globale energetische Betrachtung („energy balance approach“). Verhält sich das Material bis zum Bruch überwiegend linear-elastisch, sind Versagenskriterien der linearen Bruchmechanik („Linear Elastic Fracture Mechanics“, LEFM) anwendbar, im Fall von elastisch-plastischem oder zeitabhängigem Verhalten muss auf Kriterien der komplizierteren nichtlinearen Bruchmechanik zurückgegriffen werden. Nach der Art der Belastung unterscheidet man weiter drei Rissöffnungsarten, welche in Abbildung 3.3 dargestellt sind.

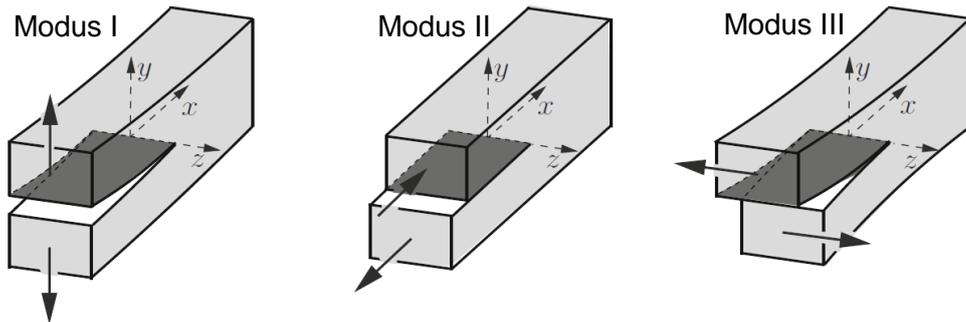


Abbildung 3.3: Die drei Rissöffnungsarten oder Belastungsmodi [21;S.66]

Zur einfacheren Analyse werden konkrete Belastungsfälle häufig zweidimensional im ebenen Verzerrungszustand (EVZ) oder im ebenen Spannungszustand (ESZ) analysiert. Je nachdem, welcher Zustand konkret dominiert, können sich daraus auch deutlich unterschiedliche Kennwerte ergeben, was teilweise zu Interpretationsschwierigkeiten führt [20,21].

3.1.2.1 Linear-Elastisches Bruchverhalten

Der Rissfortschritt in sprödem Material wurde bereits 1920 von Griffith über den Energieerhaltungssatz und die bekannte Spannungskonzentration an einem elliptischen Loch hergeleitet. Dieser Ansatz wurde 1956 von Irwin umformuliert und als energetischer Ansatz bekannt.

Die kritische Energiefreisetzungsrate als Bruchkriterium

Irwin definierte die Energiefreisetzungsrate G als inkrementelle Änderung der Potentiellen Energie Π mit der Rissfläche A , mit Π als Summe gespeicherter elastischer Formänderungsenergie U und dem Potential externer Kräfte V [22]:

$$G = -d\Pi / dA = -d(U+V) / dA \quad \text{Formel 3.3}$$

Risswachstum erfolgt also, falls die Energiefreisetzungsrate G größer als die kritische Energiefreisetzungsrate G_c ist, welche als Materialkonstante zu sehen ist und im perfekt linearelastischen Fall der zweifachen Oberflächen- oder Grenzflächenenergie entspricht:

$$G \geq G_c \quad \text{Formel 3.4}$$

Die kritische Energiefreisetzungsrate G_c ist dabei häufig auch vom bereits erfolgten Rissfortschritt abhängig, was über die materialspezifische Risswiderstandskurve R charakterisiert wird. Mit Hilfe der R -Kurve kann auch die Stabilität des Rissfortschritts vorhergesagt werden [21].

Der kritische Spannungsintensitätsfaktor als Bruchkriterium

Wird eine rissbehaftete Struktur durch externe Kräfte belastet, so entsteht um die Rissspitze ein Spannungsfeld, welches allgemein für isotrope linearelastische Materialien ausgehend von einem polaren Koordinatensystem mit Ursprung an der Rissspitze wie folgt beschrieben werden kann [20;S.42]:

$$\sigma_{ij} = (K / (2\pi*r)^{0,5}) * f_{ij}(\theta) + \sum_0^\infty (A_m r^{m/2} g_{ij}^{(m)}(\theta)) \quad \text{Formel 3.5}$$

Dabei ist σ_{ij} der Spannungstensor, K der Spannungsintensitätsfaktor, r und θ Koordinaten, $f_{ij}(\theta)$ eine dimensionslose Funktion von θ , A_m die Amplitude und $g_{ij}^{(m)}$ die dimensionslose Funktion des m -ten Terms. Der Spannungsintensitätsfaktor K wird dabei üblicherweise mit einem Index für den jeweiligen Belastungsmodus versehen. Bei Belastung in mehr als einem Modus, sogenannter Mixed Mode-Belastung, kann das resultierende Spannungsfeld nach dem Prinzip der linearen

Superposition ermittelt werden. Nahe der Rissöffnung dominiert die Singularität des ersten Terms und Formel 3.5 vereinfacht sich in Rissebene im Modus I in Koordinatenform zu

$$\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = K_I / (2\pi \cdot r)^{0,5} \quad \text{Formel 3.6}$$

Streng genommen sind solche Spannungssingularitäten natürlich nicht möglich, es ergeben sich plastische Verformungen. Wie in Abbildung 3.4 dargestellt, wird im Rahmen der LEFM jedoch angenommen, dass diese plastische Zone mit winkelabhängigem Radius r_p sowie die eigentliche Prozesszone ρ der Rissentstehung klein gegenüber der durch die Singularität dominierten Zone sind, sodass der Spannungsintensitätsfaktor K_I ein aussagekräftiges Maß für die Belastung im Rissspitzenbereich ist [21].

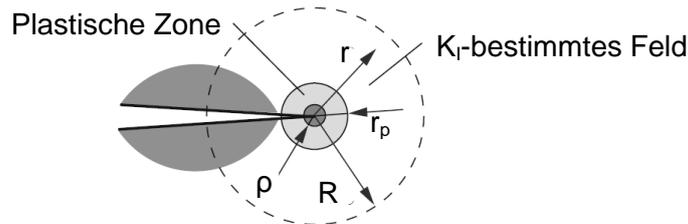


Abbildung 3.4: Die K_I -dominierte Zone [21;S.75]

Somit kommt es zum Rissfortschritt, wenn der sich durch die wirkenden Kräfte ergebende Spannungsintensitätsfaktor K_I den materialspezifischen Wert K_{IC} , als kritischer Spannungsintensitätsfaktor oder Bruchzähigkeit bezeichnet, erreicht. Allerdings ist die analytische Berechnung von K_I nur in wenigen Ausnahmefällen möglich, sodass häufig mit numerischen oder experimentellen Methoden gearbeitet werden muss [20,21,22].

Wie rechnerisch gezeigt werden kann, hängen Energiefreisetzungsrate G und Spannungsintensitätsfaktor K für linearelastische Materialien zusammen, sodass die beiden Bruchkriterien äquivalent sind, wobei G proportional zum Quadrat von K ist.

3.1.2.2 Nichtlineares Bruchverhalten

Gehen dem Bruch signifikante plastische oder zeitabhängige Deformationsprozesse voraus, können linearelastische Bruchkriterien das Rissverhalten nicht mehr beschreiben, weshalb zahlreiche Ergänzungen und neue Modelle vorgeschlagen wurden.

Die wohl erste Erweiterung linearelastischer Modelle ist der Ansatz von *Irwin*, in dem die Größe des plastischen Bereichs vor der Rissspitze aus den Modellen der LEFM abgeschätzt wird. Die tatsächliche Risslänge a wird nun gedanklich um die Größe des plastischen Bereichs r_p zu einer effektiven Risslänge a_{eff} erweitert und das Problem wieder als elastisch behandelt. Diese Vorgehensweise ist allerdings nur angemessen, solange die plastische Deformation ausschließlich nahe der Rissspitze erfolgt [22]. Auch die von einem dünnen, länglichen plastischen Streifen vor der Rissspitze ausgehenden, unabhängig entwickelten, frühen Modelle von *Dugdale* und *Barenblatt* nähern das Problem elastisch an. Beide modellieren elastisch-plastisches Verhalten durch lineare Superposition zweier elastischer Lösungen, wobei auf einer gedanklichen Verlängerung des Risses risssschließende Kräfte angenommen werden und somit die Spannung endlich limitiert wird. Die Modelle gehen aber von ebenem Spannungszustand und nichtverfestigendem Material aus [20].

Deutlich verbreiteter sind heute Kriterien auf Basis der in den sechziger Jahren vorgeschlagenen Modelle der *Rissspitzenöffnung* δ („*crack tip opening displacement*“, *CTOD*) von Wells sowie des *J-Integrals* von Rice [20,21]: Grundlage der CTOD ist die Beobachtung, dass die bei plastischer Verformung durch Abstumpfung der Rissspitze entstehende Entfernung der Rissflächen, die

sogenannte Rissspitzenöffnung, die Rissausbreitung materialspezifisch gut charakterisiert. Konkret lassen sich daraus verschiedene Varianten des Modells formulieren. Da eine experimentelle Bestimmung von δ allerdings schwierig ist, wird wie in den vorangehend genannten Modellen Kenntnis der Fließgrenze σ_Y des Materials zur Abschätzung benötigt. Das sogenannte J-Integral dagegen idealisiert elastisch-plastisches Verhalten als nichtlinear-elastisch. J kann sowohl als Energie-, als auch als Spannungsintensitätsparameter interpretiert werden, weshalb J eine allgemeinere Formulierung der Energiefreisetzungsrate G darstellt. J und G müssen allerdings verschieden interpretiert werden, da die Energie im elastisch-plastischen Material zum Teil für Deformationsarbeit verwendet wird. Allerdings ist auch J nur in bestimmten Fällen analytisch oder experimentell zu bestimmen. Experimentell möglich sind die aufwendige und ungenaue Mehrprobenmethode nach Begley und Landes sowie eine Methode von Rice. Durch den elastischen Ansatz kann J jedoch nur angewendet werden, solange keine Entlastung des Materials erfolgt. Analog zum Spannungsintensitätskriterium K_C ist auch J_C nur für einen nach innen und außen dominierten Bereich gültig. Zumeist sind δ_C und J_C als Bruchkriterien äquivalent. Beide entsprechen zudem im Grenzfall linearelastischen Verhaltens dem Kriterium der kritischen Energiefreisetzungsrate G_C , beziehungsweise dem kritischen Spannungsintensitätsfaktor K_C .

Daneben existieren noch weitere Modelle wie das des *Rissspitzenöffnungswinkels (CTOA)*, des *Rissöffnungswinkels (COA)* oder das für ausgedehnte plastische Zonen entwickelte Konzept der *wesentlichen Brucharbeit*. Trotz allem lässt sich Rissausbreitung im elastisch-plastischen Zustand bisher nicht zufriedenstellend beschreiben [21].

Quasistatische, zeitabhängige Rissausbreitung schließlich ist Gegenstand der noch recht jungen Kriechbruchmechanik. Auch hier gilt, dass bei hinreichend kleiner Zone nichtelastischer Prozesse die Linearelastische Bruchmechanik angewendet werden darf, ansonsten sind eigene Kontrollparameter notwendig [20,21]. Auch für Risse an Materialgrenzflächen sind separate Modelle notwendig. Zentral ist hierbei die Frage, ob der Riss stabil an der Grenzfläche fortschreitet oder zu einer Seite abknickt, was zu signifikanter Überschätzung der Adhäsion führen kann. Dabei spielen insbesondere die genaue Art der Belastung sowie die beispielsweise durch die sogenannten Dundur-Parameter charakterisierte Unterschiedlichkeit der Materialien eine Rolle. Um im Versuchsaufbau den Riss an der Grenzfläche zu stabilisieren, wird teilweise mit asymmetrischen Aufbauten gearbeitet [22,23]. Weiterhin betrachtet die Bruchmechanik auch Ermüdung und dynamische Brüche, sowie in jüngerer Zeit auch Verbundmaterialien und mikromechanische Prozesse.

3.2 Adhäsion und Bruch polymerer Grenzflächen

Da bei der Herstellung von katalysatorbeschichteten Membranen speziell Adhäsion und Bruchvorgänge an polymeren Grenzflächen relevant sind, sollen im Folgenden kurz die spezifischen Besonderheiten von Adhäsion und Bruch sowie wesentliche Konzepte zur Haftungserzeugung durch Fügen polymerer Grenzflächen diskutiert werden.

Polymere sind allgemein lange Makromoleküle, die aus sich wiederholenden Einzeleinheiten, den sogenannten Monomeren, aufgebaut sind. Die Eigenschaften eines Polymers werden somit maßgeblich durch die jeweiligen Monomere, die intramolekulare Struktur, sowie die intermolekularen Wechselwirkungen bestimmt. Dem Grad ihrer Vernetzung entsprechend werden Polymere in Thermoplaste, Elastomere und Duroplaste unterteilt. Weitere charakteristische strukturelle Eigenschaften sind die durch Molekulargewicht und -verteilung beschriebene Kettenlänge, die Kristallinität als Grad der strukturellen Ordnung und die damit zusammenhängende, als Taktizität bezeichnete räumliche Anordnung der Seitenketten. Polymere können sich temperaturabhängig glasartig und spröde, elastisch bis viskos verhalten, wobei die entsprechenden Übergangs-

temperaturen charakteristisch sind. Das mechanische Verhalten ist zudem durch signifikante Zeitabhängigkeit geprägt. Durch Verwendung verschiedenartiger Monomere oder Additive können vielfältige weitere Eigenschaften erzielt werden.

3.2.1 Adhäsions- und Bruchmechanismen an polymeren Grenzflächen

Grundsätzlich sind an polymeren Grenzflächen alle genannten Adhäsionsmechanismen möglich. Gerade in industriell relevanten Anwendungen wie der Lackbeschichtung von Kunststoffteilen [10] oder dem Fügen unterschiedlicher Polymertypen [18] wird häufig von zu geringer Adhäsion berichtet, was auf die nahezu ausschließliche Wirkung von Van-der-Waals-Kräften zurückgeführt wird. In Folge dessen wird häufig mit verschiedenen Vorbehandlungsmethoden gearbeitet, um höhere Rauheit, veränderte Morphologie und chemisch aktivere funktionelle Gruppen in der Oberfläche zu induzieren und somit die Haftung zu erhöhen [24]. Weiterhin können durch Kristallisation an der Grenzfläche inkompatibler, semikristalliner Polymere wie PP und PE mechanische Verzahnungen entstehen, welche die mechanische Stabilität deutlich erhöhen. Werden dagegen chemisch kompatible Polymere unter Temperatur gefügt, so kann eine sehr hohe Haftung erzielt werden, weshalb allgemein von Polymerdiffusion als Adhäsionsmechanismus ausgegangen wird. Auch zwischen inkompatiblen Polymeren kann eine begrenzte, thermodynamisch vorhergesagte Diffusion an der Grenzfläche erfolgen, was mittlerweile auch experimentell nachgewiesen ist. Experimentell kann die Breite dieser entstandenen Grenzschicht beispielsweise durch Neutronenreflektrometrie oder Sekundärionenmassenspektrometrie (SIMS) untersucht werden [16,25]. Die Haftverbesserung durch Block-Copolymere wird üblicherweise ebenfalls auf Polymerdiffusion zurückgeführt.

Entsprechend ergeben sich auch bei den Bruchprozessen polymerspezifische Besonderheiten, insbesondere im Fall guter Haftung durch chemische Bindungen oder bei durch Verzahnung oder Polymerdiffusion verbreiterten Grenzflächen. Auf molekularer Ebene kann eine Trennung durch Kettenbruch oder Kettenauszug erfolgen [16,20,26]. Insbesondere werden bei gegebener Rissöffnung verschiedene Molekülketten unterschiedlich stark belastet, was die Tendenz zu Kettenbrüchen verstärkt [20]. Auch die Kettenlänge und somit der Grad der Verschlaufung spielen eine entscheidende Rolle, wie von Wool in mehreren Veröffentlichungen analysiert [16,27,28]: Ausgangspunkt ist die Beobachtung, dass die Viskosität von Polymerschmelzen, beziehungsweise die Kohäsion von Polymerfestkörpern oberhalb eines materialspezifischen Molekulargewichts, als kritisches Molekulargewicht M_c bezeichnet, sehr stark ansteigt. Wool erklärt dies durch die erst ab dem kritischen Molekulargewicht gegebene Möglichkeit, Verschlaufungen zu bilden. Insbesondere wird in Wool's Modell gefordert, dass die Anzahl an Kettensegmenten p die Anzahl an Ketten n durch den belasteten Querschnitt um mindestens den Faktor drei übersteigt, was als kritische Vernetzung bezeichnet wird und in Formel 3.7 und Abbildung 3.5 illustriert ist.

$$p \geq 3n$$

Formel 3.7

Da sich die Anzahl an Kettensegmenten p unabhängig vom Molekulargewicht und sich die Anzahl an Ketten n antiproportional zur Wurzel des Molekulargewichts verhält, kann aus dieser Forderung ein kritisches Molekulargewicht berechnet werden, welches gut mit empirischen Werten übereinstimmt.

Auf mikroskopischer Ebene wird konkurrierend zu dem bei Metallen üblichen Versagen durch Fließen zumeist das sogenannte „Crazing“ beobachtet. Crazing ist dabei ein hochlokaler Versagensprozess, bei dem in Richtung der maximalen Hauptnormalspannung sogenannte Fibrille aus stark belasteten, gestreckten Kettenbündeln sowie Mikrohohlräume entstehen. Die entstehende plastische Verformungszone ist dem Dugdale-Modell ähnlich dünn und länglich [16,20].

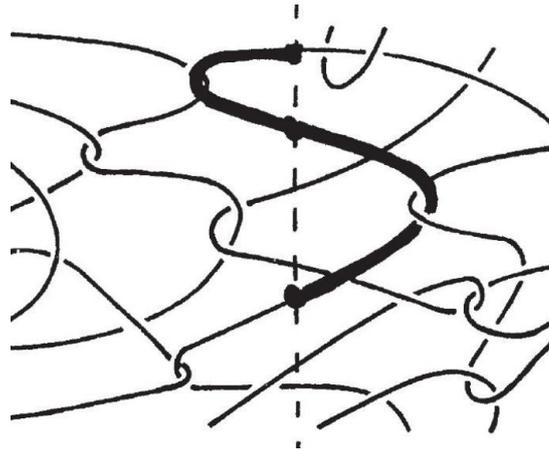


Abbildung 3.5: Verschlaufungen und kritisches Molekulargewicht [27;S.1350]

Die sich beim Bruch konkret abspielenden Verformungsprozesse können dabei zwischen glasartigen und elastischen Polymeren sehr unterschiedlich sein, bei letzteren sind insbesondere auch Belastungstemperatur und -geschwindigkeit von großem Einfluss [23].

3.2.2 Fügen durch Polymerschweißen

Verbindungen zwischen Polymeren können grundsätzlich durch verschiedenste Fügeverfahren erzeugt werden. Für die in katalysatorbeschichteten Membranen erforderliche, dauerhafte stoffschlüssige Verbindung zwischen Membran und Elektroden eignet sich allerdings nur das Schweißen, weshalb an dieser Stelle nur letzteres betrachtet werden soll. Die zum Schweißen von Polymeren erforderliche Kettenbeweglichkeit kann prinzipiell durch Temperatureintrag aus direktem Heizen, durch Reibung, durch elektromagnetische Verlustprozesse oder durch Quellen mit Lösemitteln erfolgen [27,29]. In der Herstellung von katalysatorbeschichteten Membranen üblich ist der direkte Temperatureintrag über Heizplatten, -rollen, -strahler oder -öfen, weshalb dies im Fokus der folgenden Betrachtung stehen soll.

3.2.2.1 Grundsätzliche Vorgänge beim Schweißen polymerer Grenzflächen

Die heutige Vorstellung der Vorgänge beim Schweißen von Polymeren wurde über die letzten 50 Jahre sukzessive von einer Reihe von Forschern entwickelt. Bereits Anfang der sechziger Jahre erklärte Voyutskii die Ausbildung von Haftung polymer Grenzflächen durch Diffusionsvorgänge über die Grenzfläche hinweg [15]. Als wesentlich zu nennen sind ebenfalls die Arbeit von Rouse zur Dynamik von Polymerketten in verdünnten Lösungen und Schmelzen; ebenso die Arbeiten von de Gennes [30], Doi und Edwards [31], in denen auch der Einfluss von Verschlaufungen auf die Kettendynamik berücksichtigt wird. Auf de Gennes, Doi und Edwards geht insbesondere das sogenannte Reptationsmodell zurück. Dieses beschreibt die Brownsche Bewegung linearer, unverzweigter Molekülketten in amorphem Material als korrelierte, kurvilineare Bewegung der Monomere innerhalb röhrenartiger Bereiche, welche durch Nachbarketten definiert sind. Durch diese zufällige Bewegung verlässt die Kette beginnend mit den Kettenenden schrittweise ihre ursprüngliche Röhre und verändert somit ihre räumliche Konformation. Die nicht mehr in der ursprünglichen Röhre befindlichen Kettenanteile werden als „minor chains“ bezeichnet und durch ihre Länge $l(t)$ sowie einen als Kreis beschriebenen wahrscheinlichen Aufenthaltsort charakterisiert. Nach der als Reptationszeit T_r bezeichneten molekularen Relaxationszeit hat schließlich ein Großteil der Kette die ursprüngliche Röhre verlassen, wie in Abbildung 3.6 dargestellt.

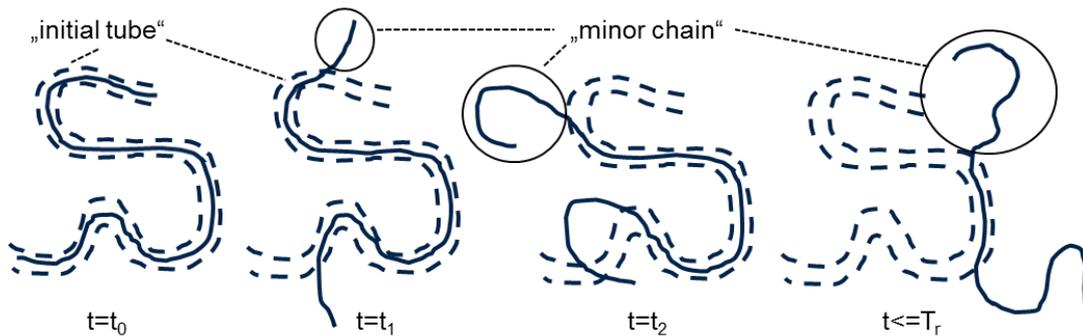


Abbildung 3.6: Veränderung der Kettenkonfiguration laut Reptationsmodell nach [27;S.1341]

Die Übertragung dieses Modells auf die Vorgänge an Polymergrenzschichten und die resultierende Haftung erfolgte ab Anfang der achtziger Jahre durch de Gennes, Prager und Tirell und, in einer Reihe von Veröffentlichungen, durch Wool [16,27,32,33]. Basierend auf dem Fügen zuvor gebrochener Strukturen unterteilt Wool [32] die Abläufe an der Grenzschicht in fünf wesentliche Stufen. Die erste Stufe, von ihm als Oberflächenordnung („surface rearrangement“) bezeichnet, umschreibt die zeitabhängige Veränderung der Oberfläche vor dem Kontakt, beispielsweise durch präferierte Migration an die Oberfläche oder durch Reaktionen mit der Umgebung. Die zweite Stufe, die Oberflächenannäherung („surface approach“), zielt auf die makroskopische Annäherung der Oberflächen ab, die die dritte Stufe, die mikroskopische Benetzung („wetting“) der Oberflächen, erst ermöglicht. In der vierten Stufe, der Diffusion („diffusion“), erfolgt die Interpenetration der Ketten, bis sich schließlich in der als Randomisierung („randomization“) bezeichneten fünften Stufe das thermodynamische Äquilibrium einstellt. Für den Fall semikristalliner Materialien ergänzte er später noch die Kristallisations- und Erstarrungsphasen [16]. Wesentlich ist insbesondere, dass die einzelnen Phasen nicht sequentiell, sondern teilweise simultan ablaufen und der Schweißprozess nichtkristalliner Materialien somit als Faltung aus Benetzung und Diffusion beschrieben werden kann. Die zur Diffusion notwendige Nebenbedingung des Oberflächenkontakts durch Benetzung ist dabei ein komplexes Zusammenspiel aus Prozess- und zum Teil davon abhängigen Materialparametern und wird daher im Rahmen des Polymerschweißens häufig vernachlässigt, also als augenblicklich oder linear angenommen [16,32]. Genauere kontaktmechanische Betrachtungen an Polymeroberflächen finden sich beispielsweise im Gebiet der Reifenentwicklung [34].

Die Diffusion linearer Molekülketten sowie die resultierende Struktur und Adhäsion amorpher, kompatibler Grenzflächen ist dagegen mittlerweile umfassend modellhaft beschrieben, wobei sich die folgende Darstellung an Wool [16] orientiert. Grundvorgehensweise ist die Berechnung der Länge $l(t)$ der „minor chains“ aus dem Reptationsmodell, worüber dann weitere Größen wie Konzentrationsprofil $C(x,t)$, durchschnittliche Eindringtiefe $X(t)$ und Anzahl der über die Grenzfläche diffundierten Monomere $N(t)$, sowie die Anzahl der die Grenzfläche kreuzenden Molekülketten $n(t)$ und die Anzahl der Kettenübertritte durch die Grenzfläche $p(t)$ hergeleitet werden. Die Abhängigkeit dieser Kennwerte von Zeit t und Molekulargewicht M kann dann mit experimentellen Daten verglichen und mit Kennwerten der Bruchmechanik korreliert werden. Wesentliche Nebenbedingung ist dabei die ursprüngliche Verteilung der Kettenenden nahe der Grenzfläche, welche typischerweise als gleichverteilt angenommen wird. Grundlegend unterschieden werden muss zudem zwischen der kurvilinearen Diffusion der Ketten entlang der röhrenartigen Bereiche und der Diffusion des Massenzentrums des Moleküls sowie zwischen den Vorgängen vor und nach Reptationszeit T_r , nach welcher die Ketten ihre ursprüngliche Konfiguration „vergessen“ haben und somit die Grenzfläche lokal verschwunden ist.

Daraus ergeben sich folgende wesentliche Abhängigkeiten für $t < T_r$:

$$l(t) \approx 2 (D_1 t / \pi)^{0,5} = L / 2 * (t / T_r)^{0,5} \sim t^{0,5} M^{-0,5} \quad \text{Formel 3.8}$$

$$X(t) = X_\infty * (t / T_r)^{0,25} \sim t^{0,25} M^{-0,25} \text{ mit } X_\infty \approx 0,8 R_g \sim M^{0,5} \quad \text{Formel 3.9}$$

$$n(t) = n_\infty * (t / T_r)^{0,25} \sim t^{0,25} M^{-1,25} \text{ mit } n_\infty = 1,31 \rho N_a (C_\infty j / M_0) b_0 M^{-0,5} \sim M^{-0,5}. \quad \text{Formel 3.10}$$

$$p(t) = p_\infty * (t / T_r)^{0,5} \sim t^{0,5} M^{-1,5} \text{ mit } p_\infty = 3,93 \rho N_a (C_\infty j / M_0) b_0 M_c^{-0,5} \sim M^0 \quad \text{Formel 3.11}$$

$$T_r \approx L^2 / (2D_1) \sim M^3 \quad \text{Formel 3.12}$$

Dabei sind D_1 der kurvilineare Diffusionskoeffizient der Kette mit Länge L und Trägheitsradius R_g , ρ die Dichte, M_0 das Molekulargewicht des Monomers, j die Anzahl der Rückgrat-Bindungen pro Monomer, C_∞ das charakteristische Verhältnis, b_0 die Bindungslänge im Rückgrat und N_a die Avogadro-Konstante. Die Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten D_1 kann dabei durch eine Arrhenius-Gleichung beschrieben werden [35]. Etwas veränderte Abhängigkeiten ergeben sich, wenn zusätzlich noch eine mögliche inhomogene Konzentration der Kettenenden [36] sowie Polydispersität berücksichtigt wird. Bei letzterem werden die Eigenschaften der Grenzfläche zuerst von den schneller diffundierenden kurzen Ketten dominiert, bevor zunehmend der Einfluss längerer Ketten sichtbar wird. Ebenfalls in dieser Darstellung vernachlässigt ist der Einfluss von Bewegung einzelner Kettensegmente zwischen Verschlaufungen, welche durch das Modell von Rouse beschrieben, aufgrund der geringen Längenskalen für längere Ketten aber von vernachlässigbarem Einfluss ist.

Die obige Betrachtung setzt vollständige Mischbarkeit der Haftpartner voraus. Während dies bei symmetrischen Grenzflächen offensichtlich gegeben ist, sind die meisten Polymerpaare untereinander nur schlecht mischbar [16]. Dieser Fall kann mithilfe der Flory-Huggins-Theorie behandelt werden, welche die Mischbarkeit eines Polymers in Lösung oder zweier Polymerschmelzen thermodynamisch betrachtet. Während ein Mischen unterschiedlicher Stoffe entropisch günstig wäre, ist es enthalpisch ungünstig, wobei der sogenannte Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter X charakteristisch ist. Dieser beschreibt die Unterschiedlichkeit der Stoffe und kann durch die Hildebrand-Parameter der Stoffe abgeschätzt werden. Durch Minimierung der Freien Enthalpie G kann die Dicke der Grenzschicht nach Helfand berechnet werden [37]. Daraus ergeben sich typische Grenzschichtdicken von wenigen Nanometern, weshalb nur in geringem Maße Verschlaufungen gebildet werden können und die Haftung solcher Grenzflächen sehr niedrig liegt [38]. Um eine für Praxisanwendungen ausreichende Haftung zu generieren, werden daher häufig Block-Copolymere beigefügt oder chemische Bindungen induziert [25,39,40,41,42,43]. Der Wechselwirkungsparameter X und somit die Dicke der Grenzschicht a_1 sind temperaturabhängig, weshalb durch unterschiedliche Fügeparameter unterschiedlich starke Haftung erzeugt werden kann [16,25]. Insbesondere gibt es auch erste Modelle, die die von Zusammensetzung und Diffusionsgeschwindigkeit der Einzelkomponenten abhängige Diffusionsgeschwindigkeit und somit den Zeiteinfluss beschreiben [44].

Weniger untersucht und deutlich schwerer zu modellieren sind dagegen die Vorgänge an semikristallinen mischbaren oder inkompatiblen Grenzflächen, da parallel zu Benetzung und Diffusion kristalline Bereiche entstehen, wachsen oder schmelzen können. Die Auswirkung auf die Haftung des Verbunds kann dabei grundsätzlich positiv oder negativ sein. So kann die mit Kristallbildung einhergehende Volumenkontraktion Raum für Diffusion schaffen und zu einem Aufbrechen der ursprünglichen Grenzfläche führen, wodurch die Kontaktfläche erhöht und gar mechanische Verzahnungen gebildet werden können. Letzteres verbessert gerade im Fall inkompatibler Polymere die Anbindung erheblich [16]. Zugleich ist allerdings die Kettenbeweglichkeit

durch kristalline Bereiche erheblich eingeschränkt, weiterhin wird von Entmischung im amorphen Zustand mischbarer Polymere durch Kristallisation einer Komponente berichtet, wodurch die Ausbildung einer stabilen Grenzfläche behindert werden kann [16,44]. Beispielsweise vergleicht Boiko [45] die Scherfestigkeit von bei unterschiedlichen Temperaturen gefügtem amorphem und teilkristallinem PET gleichen Molekulargewichts und erhält drastisch geringere Festigkeiten im teilkristallinen Verbund. Keimbildung und -wachstum kann dabei direkt an der Grenzfläche, beispielsweise durch epitaxiale Anlagerung an Kristallen der anderen Komponente, oder durch homogene oder heterogene Nukleation fern der eigentlichen Grenzfläche erfolgen. Sowohl Ort als auch Geschwindigkeit von Kristallbildung und -wachstum sind temperaturabhängig, isotherm und nichtisotherm gefügte Grenzflächen unterscheiden sich deutlich [16,44,46]. Dennoch gibt es bereits erste Versuche, die konkurrierenden Vorgänge von Diffusion und Kristallisation an semikristallinen, inkompatiblen Grenzflächen zu modellieren [44].

3.2.2.2 Zusammenhang von Adhäsion, Struktur und Prozessparametern

Aus oben genannten Modellen ist zu erkennen, dass ein funktionaler Zusammenhang von Prozess- und Materialparametern zur Struktur der Grenzfläche besteht. Die Struktur der Grenzfläche sollte wiederum mit der Haftung der Grenzflächen H korrelieren, weshalb diese als Funktion der Prozessparameter Temperatur T , Druck p und Zeit t sowie der Materialparameter, maßgeblich repräsentiert durch das Molekulargewicht M , dargestellt werden kann [16]:

$$H = f(t, T, p, M) \quad \text{Formel 3.13}$$

Die Beobachtung, dass H analog bis zum Erreichen einer spezifischen Endfestigkeit mit der Wurzel der Zeit und exponentiell mit der Temperatur zunimmt, wird typischerweise als Hinweis auf die Validität obiger Diffusionsmodelle zur Beschreibung von Fügeprozessen verstanden. Auch die mittlerweile erfolgte direkte Korrelation der Grenzflächenbreite mit bruchmechanischen Kennwerten stützt diese Theorie klar. Die wiederholt beobachtete, deutlich stärkere Zunahme der Adhäsion ab gewissen Schwellwerten wird analog mit der ab einer gewissen Eindringtiefe gegebenen Möglichkeit von Verschlaufungen erklärt [25]. Allerdings kann aufgrund der Vielzahl an wechselwirkenden Einflussgrößen durch Material, Beanspruchung und Bruchmechanismen das Versagen gefügter Polymergrenzflächen noch nicht allgemein beschrieben werden, wenngleich wesentliche Zusammenhänge mittlerweile sinnvoll erklärt werden können [16,23,26,47].

3.2.2.3 Aspekte kontinuierlicher Fügeprozesse

Werden polymere Grenzflächen in kontinuierlichen Verfahren wie zwischen Walzen beim sogenannten Kalandrieren gefügt, müssen weitere Aspekte berücksichtigt werden. Aufgrund der von der Bahngeschwindigkeit bedingten, vergleichsweise kurzen Verweildauer im Kalanderspalt müssen insbesondere Aufheiz- und Abkühlprozesse zusätzlich berücksichtigt werden [48]. Außerdem könnte durch die hohe Deformationsrate im Kalanderspalt zusätzliche Wärme generiert werden [49]. Nicht zuletzt ist die Druckverteilung im Kalanderspalt ein komplexes Zusammenspiel von Material-, Prozess- und Anlagenparametern und somit nur aufwändig zu berechnen [50,51]. Da Kalandrierprozesse überwiegend mit industriellem Hintergrund verwendet werden, ist zudem die wissenschaftliche Literatur zum Fügen in Kalandrierprozessen vergleichsweise überschaubar [49].

Michielsen et al. beispielsweise untersuchen in mehreren Veröffentlichungen das Fügen von teilkristallinen Polypropylenvliesen [48,52] und Polypropylenfolien [53]. Dabei wird beobachtet, dass die Veränderungen an Morphologie und Kristallinität mit zunehmender Temperatur, beziehungsweise abnehmender Bahngeschwindigkeit zunehmen [52]. Beides wirkt sich positiv auf die Haftung aus, wobei der Temperatureffekt ab einer bestimmten kritischen Temperatur stark zunimmt [53]. Weiterhin

wird festgestellt, dass der Druck scheinbar keinen Einfluss auf die Haftung der gefügten Materialien hat, obwohl mit höherem Druck die Kontaktzeit im Kalanderspalt zunimmt [48]. Die Haftung scheint sich antiproportional zur Wurzel des Molekulargewichts zu verhalten [53]. Zur Erzielung höherer Prozessgeschwindigkeiten wird daher empfohlen, die Folien vor Eintritt in den Kalandervorwärmer zu erwärmen und größere Walzendurchmesser zu verwenden, sowie Material mit niedrigem Molekulargewicht und kritischer Füge­temperatur zu verwenden [48,53].

3.3 Mechanische Prüfung der Grenzfläche dünner Schichten

Die Adhäsion zweier Grenzflächen kann mit über 200 verschiedenen Methoden bewertet werden. Allein zur Prüfung der Adhäsion dünner Schichten werden über 100 Methoden verwendet. Während allen Prüfungen gemein ist, dass die Grenzfläche belastet und die kritische Versagenslast ermittelt wird, kann zwischen qualitativen, relativen Verfahren und quantitativen Verfahren auf Basis der Bruchmechanik unterschieden werden. Erschwerend wirkt, dass die Adhäsion keine Konstante ist, sondern als komplizierte variable Eigenschaft angesehen werden kann [54].

Grundsätzlich kann weiter nach der Belastungsart der Grenzfläche zwischen Zug- und Schertests unterschieden werden. Erstere können weiter in einfache Abzugstests („pull-off tests“), momentbasierten Tests („topple tests“), trägheitsbasierten Tests mit Belastung durch Zentrifugalkräfte oder Ultraschall („acceleration tests“) sowie Tests durch impulsartige Belastung („shock-wave tests“) unterschieden werden [55]. Scherende Belastung kann beispielsweise durch Zugschertests („lap shear tests“) sowie durch Kratz- oder Indentationstests („scratch tests“) eingebracht werden [14]. Weiter möglich sind Sandwich-Tests („sandwich specimen tests“), bei denen die zu untersuchenden Schichten in eine makroskopische Prüfstruktur eingearbeitet werden und mit Methoden der klassischen makroskopischen Bruchmechanik geprüft werden. Auch der sogenannte Double Cantilever Beam-Test, in welchem die zu prüfenden Schichten zwischen zwei Bälkchen gefügt werden, zählt zu dieser Gattung [54]. In der Praxis ist die zu verwendende Methode daher je nach Material, Geometrie und Belastungsfall zu wählen.

4 Stand der Technik - Herstellung und Charakterisierung katalysatorbeschichteter Membranen

Bei der Herstellung von katalysatorbeschichteten Membranen oder gebräuchlicher Catalyst Coated Membranes (CCMs) werden die Eingangsmaterialien Katalysator und Ionomer von Membran und Elektrode in verschiedenen Prozessschritten Einflüssen wie Temperatur, Druck oder Lösemitteln ausgesetzt, die zu Materialveränderungen führen können. Eine ganzheitliche Betrachtung der Herstellung sollte daher auf einem guten Verständnis der Eigenschaften der genannten Eingangsmaterialien sowie auch des Zwischenprodukts Elektrode basieren. Im Folgenden wird daher ein Überblick über den Stand der Technik der Charakterisierung von Brennstoffzellenmembranen, -katalysatoren und -elektroden sowie fertiger Catalyst Coated Membranes gegeben. Grundlegend unterschieden wird dabei zwischen den sogenannten in-situ und ex-situ Methoden, wobei erstere die Charakterisierung von Materialeigenschaften der fertigen CCM in speziellen dem Betrieb angenäherten Testständen, letztere alle weiteren Methoden umfassen. Im Anschluss soll darauf aufbauend der Stand der Technik zur Herstellung von Catalyst Coated Membranes und der Kenntnisse zum Einfluss der Herstellparameter auf die Produkteigenschaften dargestellt werden.

4.1 Ex-situ Charakterisierung von Ionomer-Membranen

Seit der ersten Synthese und Patentierung von Nafion[®] durch die Firma DuPont[™] in den sechziger Jahren [56] sind perfluorosulfonierte Ionomere (PFSIs) aufgrund ihrer vielseitigen Anwendbarkeit als Elektrolyt in Elektrolyse-, Brennstoffzellen und Redox-Flussbatterien sowie in verschiedenen katalytischen Prozessen Gegenstand tausender wissenschaftlicher Untersuchungen und Patente [57]. Trotz geschätzter 33000 wissenschaftlicher Veröffentlichungen und Patente bis zum Jahr 2004 [58] und sicher tausender weiterer Arbeiten seitdem sind wesentliche Eigenschaften wie die genaue Mikrostruktur von PFSIs jedoch bis heute ungeklärt. Die starke Abhängigkeit der Eigenschaften von Vorbehandlung und erfahrenen Umgebungsbedingungen in Form von Feuchte und Temperatur sowie die erst im letzten Jahrzehnt aufgedeckte extrem lange Äquilibrierzeit von über 10^6 Sekunden [59] führten dabei zu teilweise widersprüchlichen Ergebnissen und erschweren die Konsensbildung. PFSIs verschiedener Hersteller werden durch Copolymerisation von Tetrafluorethylen (TFE) mit perfluorierten Vinylethern gewonnen und weisen eine dem in Abbildung 2.2 dargestellten Nafion[®] ähnliche chemische Struktur auf [58]. Aus verschiedenen Gründen wird aktuell verstärkt auch an alternativen, fluorfreien Membrantypen geforscht. Aufgrund des geringen Reifegrads dieser Alternativtypen beschränkt sich die folgende Darstellung aber auf PFSIs als typischem Elektrolyt in Brennstoffzellenmembran und -elektrode.

Im Folgenden soll nun der Stand der Technik an Methoden zur Untersuchung der alle weiteren Eigenschaften maßgeblich bestimmenden Mikrostruktur, der funktions- und prozessrelevanten thermomechanischen Eigenschaften sowie der primär funktionsrelevanten Transporteigenschaften vorgestellt werden. Abschließend soll kurz auf die Besonderheiten von PFSI-Dünnschichten eingegangen werden.

4.1.1 Mikrostruktureigenschaften

Schon in den siebziger Jahren wurden Struktureigenschaften von Ionomeren, bestehend aus hydrophilen und hydrophoben Komponenten, intensiv diskutiert. Anfang der achtziger Jahre entstanden dann die ersten Strukturmodelle von Nafion[®], die den Untersuchungen der folgenden Jahrzehnte als Diskussionsgrundlage dienten [58]. Insbesondere das sogenannte „cluster-network

model“ von Gierke et al., welches die wassergequollene Struktur als Netzwerk aus ionischen Clustern, sphärischen, invertierten Mizellen von einigen Nanometern Durchmesser, und dünneren, ionenleitenden Kanälen als Verbindungen der Cluster interpretiert [60], verdient hier Erwähnung. Von Beginn an wurden jedoch auch eine Reihe von Alternativmodellen wie das Modell von Yeager und Steck, welches einen fließenderen Übergang von hydrophilen zu hydrophoberen Phasen propagiert [61], oder das „intraparticle core-shell model“ von Fujimura et al., welches von ionenarmen Zonen umschlossene ionenreiche Cluster vorschlägt [62], diskutiert. Diesen Modellen gemein ist, dass sie im Wesentlichen die Anordnung der hydrophilen Cluster darstellen, die Anordnung der hydrophoben, teilkristallinen Bereiche aber weitestgehend unberücksichtigt lassen. Neuere Modelle, zum Beispiel in [63], versuchen zum Teil auch diesem Aspekt Rechnung zu tragen, sowie insbesondere den fließenden Übergang von länglichen PFSI-Partikeln in Lösung [58] bis hin zu den nahezu unlöslichen festen Membranen mit den bekannten hydrophilen Clustern zu erklären. Dennoch existiert noch immer kein allgemein akzeptiertes Strukturmodell [64]. Für eine detailliertere Darstellung wird der Leser auf die umfassende, vielzitierte Abhandlung von Mauritz und Moore [58] verwiesen.

4.1.1.1 Molekulare Struktureigenschaften

Perfluorosulfonierte Ionomere wie auch verschiedene Nafion[®]-Typen werden insbesondere anhand der chemischen Beschaffenheit und Länge der Seitenketten sowie dem durchschnittlichen Abstand der einzelnen Seitenketten voneinander unterschieden. Charakteristischer, allerdings nicht eindeutiger Kennwert ist dabei das sogenannte Äquivalentgewicht oder „equivalent weight“ (EW), welches das Gewicht in Gramm pro Mol SO₃⁻-Gruppe angibt und typischerweise durch Titration bestimmt wird [58,65,66,67,68]. Anzahl und Länge der Seitenketten bestimmen dabei wesentlich die Transportfähigkeit des Ionomers [69].

Eine weitere wesentliche molekulare Kenngröße, die Molekulargewichtsverteilung von PFSIs, ist in der Literatur kaum zu finden. Lange galt es als allgemein gesichert, dass PFSIs nicht in Lösung zu bringen sind (vgl. [58]), weshalb typische Methoden wie Lichtstreuung oder Gel-Permeations-Chromatographie nicht verwendet werden konnten. Curtis et al. dagegen erhalten nach Erhitzen einer wässrigen Lösung und Anwendung der Gel-Permeations-Chromatographie eine monomodale Verteilung, was als erfolgreiche Messung gedeutet werden könnte [57]. Jedoch wurden auch seitdem nur vereinzelt Messungen des Molekulargewichts veröffentlicht [70,71,72]. Da auch erste Simulationsergebnisse auf eine starke Relevanz für Größe und Form der hydrophilen Cluster und damit auch weiterer zentraler Eigenschaften hindeuten, sollte diese Frage weiter verfolgt werden [73].

4.1.1.2 Streuung und Beugung an PFSIs

Das heutige Verständnis der Mikrostruktur von PFSIs ist wesentlich durch die Interpretation von Streuungs- und Beugungsexperimenten entstanden. Die Arbeit von Gierke et al. [74] ist dabei die wohl erste detaillierte Untersuchung. Durch den Einsatz von Röntgenbeugung (XRD) an Nafion[®] und dem -SO₂F-Vorprodukt wird der Schluss gezogen, dass Nafion[®] eine geringe, dem hydrophoben Rückgrat zugeordnete Kristallinität besitzt. Höhere Äquivalentgewichte bedingen zudem eine deutlich höhere Kristallinität. Weiterhin sinkt die Kristallinität vom Vorprodukt über trockenes Nafion[®] zu nassem Nafion[®] und im Vergleich zu PTFE nimmt die Kristallinität von Nafion[®] bei Erhitzen über einen großen Temperaturbereich nur langsam ab. Aus Experimenten mit Röntgenkleinwinkelstreuung („small-angle X-ray scattering“, SAXS) wird der Schluss gezogen, dass Nafion[®] wassergefüllte Cluster von etwa 5 nm Größe enthält, deren Anzahl und Größe mit abnehmendem Äquivalentgewicht zunimmt, was sich mit der verstärkten Wasseraufnahme bei

niedrigerem Äquivalentgewicht deckt. Zudem wird vorgeschlagen, dass mit zunehmendem Wassergehalt Größe und Anzahl der Seitenketten pro Cluster zunehmen, gleichzeitig aber eine Umorganisation hin zu weniger Clustern erfolgt. Obwohl seitdem eine Vielzahl weiterer exzellenter Veröffentlichungen zum Thema folgten (vgl. [61,62,63,75,76,77,78,79,80,81,82,83,84,85,86]), stellen diese Beobachtungen noch heute wesentliche Grundannahmen dar. Mit Röntgenbeugung und -streuung können weiterhin auch herstellungsbedingte Vorzugsrichtungen quantifiziert werden [82,85]. Zur Bestimmung der Kristallinität von PFSIs über Röntgenbeugung (XRD) durch Vergleich der relativen Intensitäten eines scharfen, kristallinen und eines breiteren, amorphen Reflexes wird der Leser auf [62] und [82] verwiesen. Zum Einsatz von Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS) und Neutronenkleinwinkelstreuung (SANS) wird der Leser auf [83] verwiesen, allgemeiner zur Röntgenbeugung an Polymeren auf [87].

4.1.1.3 Sonstige Struktureigenschaften

In den letzten Jahrzehnten wurde die Struktur von PFSIs mit einer Reihe weiterer Methoden studiert. So untersuchen beispielsweise Moore et al. [88] die Wechselwirkung der SO_3^- -Gruppen mit verschiedenen anorganischen Ionen über ATR-Infrarotspektroskopie (ATR-IR) und können dadurch die bessere Schmelzverarbeitbarkeit von mit großen, hydrophoben Tetrabutylammonium-Ionen neutralisiertem Nafion[®] [79] erklären. Ebenfalls mit ATR-IR kann eine stärkere Beeinflussung des hydrophoben Rückgrats durch Methanol im Vergleich zu Wasser gezeigt werden, was mit größerem Quellen und Methanol-Crossover einhergeht [89]. Li et al. schließen aus Infrarotspektren auf eine veränderte Beweglichkeit der Seitenketten nach Wärmebehandlung von Nafion[®] in H^+ - und Na^+ -Form und korrelieren dies mit veränderter Protonenleitfähigkeit [68]. Liang et al. zeigen durch den Vergleich von ATR-IR und Transmissions-Infrarotspektroskopie Unterschiede zwischen Oberfläche und Membraninnerem auf und deuten eine mögliche Umorientierung der Ketten nach Wärmebehandlung über Glas temperatur an [90].

Freger et al. zeigen über Rasterkraftmikroskopie (AFM), Grazing-incidence-SAXS (GISAXS) und Kontaktwinkelmessungen starke Veränderungen von Oberflächeneigenschaften wie Rauheit und Hydrophilie im Kontakt mit feuchter Luft oder Wasser auf [91]. Friedrich et al. identifizieren durch Analyse mechanischer Oberflächeneigenschaften und Leitfähigkeiten per AFM Oberflächeninhomogenitäten und leitfähige Poren und deuten eine allmähliche Ausrichtung der leitfähigen Kanäle in Richtung des Spannungsgradienten an [92].

Alternativ zu Streuungs- und Beugungsmethoden können die hydrophilen Cluster von Nafion[®] über Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) nach Markierung mit elektronendichten Kationen, dem sogenannten Staining, [65,93] oder per Thermoporosimetrie [94] charakterisiert werden.

4.1.2 Thermomechanische Eigenschaften

Das thermomechanische Verhalten von PFSIs wird in der Literatur hauptsächlich für Grundlagenuntersuchungen charakterisiert, da sich der Einfluss auf die Funktion von Brennstoffzellen lediglich im Langzeitverhalten, durch Schwellen und Schrumpfen unter Feuchte- und Temperatureinfluss, ergibt. Im Hinblick auf eine industrielle Verarbeitung erhöht sich jedoch die Relevanz solcher Experimente.

4.1.2.1 Mechanische und thermische Methoden

In einer frühen Veröffentlichung identifizierten Yeo und Eisenberg mit Hilfe der dynamisch-mechanischen Analyse (DMA) an Nafion[®] mit Äquivalentgewicht 1365 g/mol drei thermische Übergänge bei 110 °C, 20 °C und -100 °C, welche sie als alpha-, beta- und gamma-Übergang

bezeichnen und jeweils einem Glasübergang der hydrophoben Phase, einem Glasübergang der hydrophilen Phase und einem weiteren Übergang in der hydrophoben Phase zuordnen [95]. Diese grundsätzliche Nomenklatur der Übergänge findet noch heute Verwendung. In den folgenden Jahrzehnten wurden viele weitere Untersuchungen per DMA an PFSIs veröffentlicht, die zum Teil völlig andere und unterschiedlich interpretierte Übergangstemperaturen ergaben. Moore et al. zeigen im Folgenden einen drastischen Einfluss des Kations der SO_3^- -Gruppen auf alpha- und beta-Übergang auf und korrelieren dies mit der Schmelzverarbeitbarkeit [79]. In weiteren Veröffentlichungen ergänzen und überarbeiten Moore et al. ihre Interpretation der Übergänge [84, 85]. Ebenfalls per DMA zeigen Bauer et al. auf, dass Wasser bei niedrigen Temperaturen plastizierend, bei Temperaturen über 70 °C zum Teil versteifend wirkt [96].

Auch einfache Zugversuche sowie Kriech- und Relaxationsversuche führen zu interessanten Erkenntnissen: Benzinger et al. weisen in einer Reihe neuerer Veröffentlichungen einen drastischen Effekt von Temperatur und Wasseraktivität auf E-Modul, Kriech- und Relaxationsraten auf [59,97, 98,99,100]. So wirkt sich eine höhere Wasseraktivität bei Temperaturen unter 70 °C plastizierend aus, führt bei Temperaturen von 70 - 100 °C aber zu deutlich steiferem Zugverhalten, was auf den Einfluss der hydrophilen Cluster zurückgeführt wird. Zuletzt zeigen Patankar et al., dass das Spannungsrelaxationsverhalten von Nafion® weitgehend durch Temperatur-Feuchtigkeits-Masterkurven abgebildet werden kann [101]. Gleiches scheint auch für die kritische Energiefreisetzungsrates zu gelten [102,103]. Kusoglu et al. ziehen aus Temperatur- und Feuchtigkeitsabhängigkeit des E-Moduls Rückschlüsse auf die Form der hydrophilen Cluster [104]. Jia et al. weisen in zwei auf Degradationseffekte abzielenden Veröffentlichungen mit alternativen mechanischen Belastungstests ein spröderes Verhalten durch kationische Kontamination sowie durch Platinpartikel in der Membran nach [105,106].

Neben der dynamisch-mechanischen Analyse werden auch die thermo-gravimetrische Analyse (TGA) und die dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) häufig zur Untersuchung von PFSIs verwendet. Die thermisch-gravimetrische Analyse ermöglicht dabei Aussagen über Lösemittelgehalt und Zersetzungstemperaturen. Bei kommerziellen Membranen in H^+ -Form ergibt sich üblicherweise ein dem Lösemittelverdampfen zugeschriebener Masseverlust von einigen Prozent, bevor Zersetzungsprozesse, zuerst ab 290 °C ein Abspalten der SO_3^- -Gruppen, dann ab etwa 400 °C ein Zersetzen des Rests der Seitenketten und schließlich ab etwa 470 °C die Zersetzung des PTFE-Rückgrats einsetzen [107,108]. Per TGA kann weiter der Schluss gezogen werden, dass die Art der Kationen der SO_3^- -Gruppen Einfluss auf die Zersetzungstemperatur hat [107]. Weniger eindeutig ist die Interpretation der DSC-Kurven, bei welchen die per DMA detektierten, von Kation, Kettenstruktur und Wassergehalt abhängigen thermischen Übergänge ebenfalls erkennbar sind. Einen guten Überblick über frühe Veröffentlichungen geben Almeida und Kawano [107], die in ihrer Arbeit zwei endotherme Peaks bei 115 °C und 230 °C detektieren, die sie jeweils den ionischen Clustern, beziehungsweise dem Schmelzen der kristallinen Bereiche zuordnen. Zudem wird beobachtet, dass der erste Peak bei direkter Wiederholmessung nicht mehr erkennbar ist, nach dreiwöchiger Lagerung in Luft oder Vakuum jedoch wieder auftaucht. Moore et al. schließen aus DSC-, DMA-, SAXS- und Kernspinresonanzspektroskopie (NMR)-Messungen mit verschiedenen Kationen, dass der alpha-Übergang mit einer stark ansteigenden Kettenbeweglichkeit durch Überwindung elektrostatischer Kräfte der Seitenketten einhergeht, während der beta-Übergang einem herkömmlichen Glasübergang entspricht, dessen Auswirkung allerdings noch durch die elektrostatischen Kräfte in einer Art statischem Netzwerk („static network“) begrenzt wird. Per DSC erkennen sie weiterhin ein Schmelzen kristalliner Strukturen bei Temperaturen über 200 °C. Ghielmi et al. führen DSC-Messungen am PFSI-Vorprodukt durch und identifizieren ein Schmelzen kristalliner Bereiche über

einen weiten Temperaturbereich bis etwa 230 °C [109]. Aktuell identifizieren Jung und Kim zwei Glasübergänge bei 125 °C und 195 °C und weisen für den ersten Übergang eine starke Abhängigkeit vom Wassergehalt sowie eine geringere Abhängigkeit von Temperaturbehandlung auf [110]. Ebenfalls neuerdings verwenden Zawodzinski et al. eine heizratenmodulierte DSC (MDSC), um so besser zwischen reversiblen Effekten wie Wärmekapazitäten und nicht reversiblen Effekten wie Reaktionen oder Verdampfen unterscheiden zu können. Ein breiter, nicht reversibler endothermer Peak zwischen 30 °C und 155 °C wird einer Kombination aus Verdampfen von Wasser und Umorientierung der ionischen Cluster zugeschrieben. Eine stufenartige Erhöhung des reversiblen Anteils zwischen 100 °C und 200 °C wird als klassische Glastemperatur interpretiert. Ein weiterer nicht reversibler Vorgang, beginnend bei 178 °C wird identifiziert [108].

Ebenfalls Verwendung zur Analyse thermischer Übergänge findet die dielektrische Spektroskopie [81,86,95] und XRD [74], SAXS sowie NMR [83,84] bei verschiedenen Temperaturen. Beobachtet wird weiterhin eine Farbänderung bei Temperaturen über 120 °C, die aber auch vom Kationentyp abzuhängen scheint [107].

Zusammenfassend herrscht noch immer keine Einigkeit bei Messung und Interpretation der thermischen Übergänge. Die Verwendung unterschiedlicher PFSI-Typen, Vorbehandlungen und Heizraten führt zu teils widersprüchlichen Ergebnissen. Speziell bei der DSC erschweren weiter die breiten, endothermen Verdampfungspeaks der Lösemittel die Interpretation. Das häufige Fehlen wesentlicher Angaben wie Absolutskalen zu den Messkurven, unvollständig dargestellte Kurven oder die Frage, ob und wie die Messtiegel verschlossen werden, erschweren zudem erheblich die Vergleichbarkeit der Messwerte.

4.1.2.2 Messung von Lösemittelquellen und Dichte

Auch vermeintlich simple Eigenschaften wie Geometrie und Dichte sind für das Verständnis von PFSIs zuträglich. So quillt trockenes Nafion[®] in Wasser um etwa 20 %, in anderen polaren Lösemitteln zum Teil noch stärker, beispielsweise um 40 % in Ethanol [59]. In der fertigen Brennstoffzelle entstehen durch diese Dimensionsänderungen Spannungen in der Zellebene sowie Druckschwankungen normal zur Zellebene, was zu Degradationseffekten führen kann. Satterfield schätzt in seiner Dissertation über einen Versuchsaufbau die maximale Spannungsänderung normal zur Ebene auf einen niedrigen MPa-Wert, was in derselben Größenordnung wie typische Spannungen eines Brennstoffzellenstacks liegt [98]. Moderne PFSI-Membranen haben daher zumeist eine Verstärkung („reinforcement“) aus porösem PTFE, welches zumindest die Dimensionsänderungen in der Zellebene stark mindert. Während teilweise Wasseraufnahme und resultierende Dimensionsänderung als proportional angenommen werden (vgl. [65]), beobachten Benzinger et al. ein klar nichtproportionales Verhalten [111]. Weiterhin können die Dimensionsänderungen anisotrop sein.

Die Trockendichte von Nafion[®] schließlich wird üblicherweise mit etwa 2 g/cm³ angegeben, die Nassdichte liegt deutlich darunter. Während frühe Veröffentlichungen häufig eine Nassdichte von 1,58 g/cm³ annehmen, weist Zook in einer umfangreichen Untersuchung per hydrostatischem Wiegen nach, dass die Nassdichte stark vorbehandlungsabhängig ist [112].

4.1.3 Transporteigenschaften

Die Funktion einer Brennstoffzelle hängt stark von den Transporteigenschaften des Elektrolyten ab. Während insbesondere die Protonenleitfähigkeit bei unterschiedlichen Temperaturen und Feuchten als zentrale Transporteigenschaft naheliegend ist, ergibt sich bei genauerer Betrachtung ein komplexeres Bild der Transportvorgänge.

Da die Protonenleitfähigkeit von PFSIs drastisch von der Feuchtigkeit abhängt, beispielsweise messen Benzinger et al. eine Zunahme um den Faktor 10^6 zwischen trockenem und nassem Elektrolyt [59], spielt die Wasserverteilung innerhalb der Membran eine entscheidende Rolle. Die Membran steht dabei im Austausch mit den befeuchteten Gasen an Anode und Kathode, an der Elektrodenoberfläche der Kathode werden zudem stromabhängige Mengen an Wasser gebildet. Gleichzeitig entsteht innerhalb der Membran ein ebenfalls stromabhängiges Konzentrationsgefälle durch elektroosmotischen Fluss („electroosmotic drag“), dem Diffusion entlang des Konzentrationsgefälles entgegenwirkt. Aus der Zeitabhängigkeit dieser Prozesse ergibt sich zudem ein ausgeprägtes Hystereseverhalten. Um das Verhalten einer Brennstoffzelle verstehen und simulieren zu können, wird das Wassertransportverhalten von PFSIs seit über 30 Jahren experimentell untersucht und modelliert [111].

Ebenfalls mit ex-situ Messmethoden untersucht werden der Transport von Wasserstoff und Sauerstoff durch die Membran, der sowohl für die Leistung, als auch für die Degradation der Zelle relevant ist. Gleiches gilt für die beinahe vernachlässigbar geringe Elektronenleitfähigkeit sowie die Kurzschluss-toleranz von Nafion[®]-Membranen. Letztere Methoden sollen an dieser Stelle jedoch nicht genauer erörtert werden.

4.1.3.1 Messung von Wassergehalt, -sorption, -diffusion und -permeation

Der Wassergehalt von PFSIs wird typischerweise entweder als Anzahl Wassermoleküle pro SO_3^- -Gruppe (λ) oder als prozentualer Gewichtsanteil bezogen auf das Trockengewicht angegeben. Im Gleichgewicht mit Wasser ist ein Wert von etwa $\lambda=20$ typisch [69]. Neuere Experimente zeigen, dass der Gleichgewichtswassergehalt von PFSIs im Bereich üblicher Betriebsbedingungen von Brennstoffzellen die gleiche Temperaturabhängigkeit wie der Dampfdruck von Wasser hat, also der Wassergehalt als Funktion der relativen Feuchte temperaturunabhängig ist [111]. Wesentlich für diese Erkenntnis ist die Berücksichtigung der bereits erwähnten sehr langen Äquilibrierzeiten von bis zu mehreren Monaten. Ein scheinbar unterschiedlich hoher, thermodynamisch nicht nachvollziehbarer Wassergehalt in Kontakt mit flüssigem Wasser und vollständig gesättigter Luft, als Schroeders Paradox bekannt, wird intensiv diskutiert (vgl. [98]).

Die Wasserdiffusion in PFSIs wurde bereits in einer Vielzahl von Veröffentlichungen untersucht. Prinzipiell wurden die Diffusionskoeffizienten aus Wassersorptions- und -desorptionsexperimenten unter Annahme Fick'scher Diffusion, aus NMR-Relaxationsexperimenten und aus Permeationsexperimenten bestimmt. Die veröffentlichten Werte unterscheiden sich jedoch zum Teil um mehrere Größenordnungen [113]. Erst in den letzten Jahren kann diese Diskrepanz zunehmend erklärt werden, insbesondere die Gruppe um Benzinger lieferte eine Reihe lesenswerter Veröffentlichungen. Wesentliche Erkenntnis ist, dass Wassertransport in Membranen nicht nur von der Diffusion, sondern auch von Massentransporteffekten an der Grenzfläche bedingt wird [113]. Im Falle der Wassersorption scheint zusätzlich die Geschwindigkeit des mikroskopischen Quellens der Cluster begrenzend zu sein, weshalb Wasserdesorption zum Teil zehnfach schneller abläuft [97,113]. Wasserpermeation, also stationärer Transport durch die Membran, wird daher je nach Wasseraktivität der beiden Membranseiten durch Diffusion, was sich in einer Dickenabhängigkeit äußert, oder durch Grenzflächeneffekte, was zu annähernd dickenunabhängigem Verhalten führt, limitiert [114]. In einer weiteren Veröffentlichung wird der stark positive Einfluss von Temperatur und Wassergehalt auf die Diffusion aufgezeigt und durch eine per PGSE-NMR bestimmte, mit zunehmendem Wassergehalt stark abnehmende Tortuosität der transportfähigen Poren erklärt [111]. Zuletzt berechnen Benzinger et al. aus Wassersorption und hydraulischer Permeation aufgrund hydrostatischer Druckunterschiede die Porenstruktur von Nafion[®] [115]. Holdcroft et al. untersuchen

die drei Permeationstypen Wasser zu Wasser, Wasser zu Dampf und Dampf zu Dampf mit verschiedenen Gradienten und zeigen auf, dass die Permeationsraten von Wasser zu Dampf bei weitem am größten sind. Durch den Vergleich mit in-situ Experimenten schlussfolgern sie, dass die Transportvorgänge im Betrieb nur durch den Typ Wasser zu Dampf mit Wasser auf der Kathoden- und Dampf auf der Anodenseite erklärt werden können [116].

In letzter Zeit werden Wassersorption und -transport auch durch weitere Methoden, zum Beispiel per zeitaufgelöster ATR-IR [117] und sogar über die Dicke orts aufgelöst per konfokaler Mikro-Raman-Spektroskopie [118] sowie per Röntgenmikrotomographie [119] untersucht.

4.1.3.2 Messung von Protonenleitung und Elektroosmotischer Fluss

Als wesentliche leistungsrelevante Eigenschaft wird auch die Messung der Protonenleitfähigkeit der Membran als Funktion von Feuchte und Temperatur intensiv untersucht. Die Protonenleitfähigkeit von Membranen kann ex-situ mit Gleich- (DC) oder Wechselstrom (AC), im 2- oder 4-Elektrodenaufbau und in der Ebene („in-plane“) oder normal zur Ebene („through-plane“) gemessen werden. Für eine Diskussion der Varianten aus messtechnischer Sicht wird auf [120] verwiesen. Dabei kommen unterschiedlichste Messaufbauten zum Einsatz. Für through-plane Messungen werden beispielsweise von Walsh et al. Kalomelelektroden in Schwefelsäure [121] verwendet, während Silva et al. die Membran zwischen zwei Kohlenstoffpapieren in Wasser tauchen [67]. Casciola et al. pressen die Membran zwischen zwei elektrodenbeschichtete Gasdiffusionslagen [122] und Ma et al. zwischen zwei mit einer dünnen Nafionschicht versehenen Platin-Plättchen [123]. Obwohl die Transportvorgänge im Betrieb normal zur Membranebene geschehen, wird aufgrund der einfacheren Messbarkeit die Protonenleitfähigkeit zumeist in der Membranebene (in-plane) gemessen [120,124].

Beispielhaft seien folgende Untersuchungen genannt: Simonsson et al. weisen nach, dass die Leitfähigkeit von der relativen Feuchte um mehrere Dekaden, von der Temperatur dagegen nur gering abhängt. Wärmebehandlung für zehn Stunden bei 80 °C, 105 °C und 120 °C verringert die Leitfähigkeit jeweils deutlich [125]. Ma et al. führen in-plane und through-plane Messungen durch und erhalten für unbehandelte und lediglich temperaturbehandelte Membranen ähnliche Leitfähigkeiten in und durch die Ebene. Heißpressen bei 150 °C und 1200 kgf/cm² verschlechtert die Leitfähigkeit through-plane um den Faktor 5, während die Leitfähigkeit in-plane nahezu unverändert bleibt. Diese entstehende, drastische Anisotropie wird durch ein Ausrichten der protonenleitfähigen Kanäle in der Ebene erklärt, was durch SAXS-Messungen untermauert wird [123]. Auch Casciola et al. beobachten eine Verstärkung der Anisotropie der Leitfähigkeit durch Vorbehandlung mit Druck und Temperatur [122]. Daher wird verstärkt daran gearbeitet, genauere through-plane Messungen zu ermöglichen (vgl. [126]).

Auch die für Simulationen wichtige Messung des Elektroosmotischen Flusses ist mit verschiedenen Methoden möglich [69,124]. Beispielsweise messen Kreuzer et al. einen hauptsächlich vom Wassergehalt pro SO₃⁻-Gruppe (λ), weniger vom Typ der Seitenkette und Äquivalentgewicht abhängigen elektroosmotischen Flusskoeffizienten [69].

Das Zusammenspiel von Wasserdiffusion, Protonenleitfähigkeit und Elektroosmotischem Fluss als Ergebnis der Molekülstruktur wurde detailliert von Kreuzer et al. untersucht, die daraus die Empfehlung ableiten, PFSI-Typen mit kurzen Seitenketten, niedrigem Äquivalentgewicht mit hoher mechanischer Stabilität wie durch hohe Kristallinität, Molekulargewicht oder Quervernetzung, zu kombinieren [69]. Holdcroft et al. erkennen dagegen keine verbesserten Eigenschaften von kurzen gegenüber längeren Seitenketten [127].

4.1.4 Besonderheiten von Dünnschichten

Während die Eigenschaften von PFSI-Membranen bereits lange umfassend diskutiert werden, rückt die Charakterisierung von PFSI-Dünnschichten erst in den letzten Jahren vermehrt in den Fokus, da nach gängigem Verständnis solche 5 - 100 nm dünne Filme auf dem Katalysator wesentlicher Bestandteil von Elektroden in PEM-Brennstoffzellen sind [128]. Insbesondere ist zu erwarten, dass die gegensätzlichen Anforderungen eines effizienten Gastransports zur Katalysatoroberfläche und eines niedrigen ionischen Widerstands zu einer optimalen Filmschichtdicke führen [129].

In einer ersten detaillierteren Untersuchung von Dünnschichten von 10 nm - 20 µm zeigen Siroma et al. auf, dass im Vergleich zu makroskopischen Membranen bei Dünnschichten mit abnehmender Dicke die in-plane Leitfähigkeit stark abnimmt, Temperatur- und Feuchtigkeitsabhängigkeit dagegen zunehmen, was die Autoren auf eine vermutete geringere Wasseraufnahme zurückführen [129]. Paul et al. kommen zu ähnlichen Ergebnissen und schließen aus der höheren Aktivierungsenergie auf einen verschiedenen Leitungsmechanismus und somit eine verschiedene Mikrostruktur für Dünnschichten im Vergleich zu makroskopischen Membranen. Als Erklärung für die schlechtere Leitfähigkeit wird eine zu geringerer Wasseraufnahme führende Wechselwirkung der Sulfonsäuregruppen mit der hydrophilen Oberfläche sowie alternativ eine Protonenleitung über Oberflächendiffusion anstelle von Diffusion in Nanokanälen angeführt [130]. Sundaramoorthi dagegen erhält für Filmschichtdicken über 200 nm keine Dickenabhängigkeit [131].

In neueren Untersuchungen wird insbesondere der Einfluss der Oberflächeneigenschaften auf die Dünnschichteigenschaften aufgezeigt. So erkennen Modestino et al., dass auf hydrophoben Oberflächen eine Anordnung ionischer Bereiche parallel zur Oberfläche erfolgt, die die Wasseraufnahme des Films behindert. Temperaturbehandlung führt zudem zu einer verstärkten Ausbildung kristalliner Bereiche in unmittelbarer Nähe zur Oberfläche [128]. In einer weiteren Arbeit wird aufgezeigt, dass die Wasseraufnahme mit geringerer Dicke zunimmt und immer über der Aufnahme herkömmlicher Membranen liegt. Die dennoch gemessene, deutlich geringere Protonenleitfähigkeit resultiert vielmehr aus dem stark verminderten, schließlich sogar völlig abwesenden ionischen Clustern bei geringen Dicken, was über Grazing-Incidence-SAXS (GISAXS) nachgewiesen wird [132]. In weiteren Arbeiten wird aufgezeigt, dass die Wasseraufnahme auf hydrophilen Substraten höher liegt, allerdings wenig dickenabhängig und geringer als bei herkömmlichen Membranen ist [133], und gerade bei hydrophilen Oberflächen besondere Grenzflächenstrukturen entstehen [134].

4.2 Ex-situ Charakterisierung von Katalysatoren und Elektroden

Neben der Charakterisierung von PFSIs und alternativer Membranmaterialien ist auch die Charakterisierung möglicher Brennstoffzellenkatalysatoren schon lange im Fokus vieler Veröffentlichungen. Die Charakterisierung von kompletten Brennstoffzellenelektroden gewann dagegen erst in den letzten zwei Jahrzehnten an Aufmerksamkeit. Die beiden zentralen Kennwerte einer Elektrode sind zum einen die (Edelmetall-)Beladung, welche typischerweise in mg/cm^2 angegeben wird und maßgeblich Kosten, Performance und Degradation bestimmt; zum anderen das sogenannte I/C-Verhältnis, welches die Gewichtsverhältnisse von Ionomer und Kohlenstoff des Katalysators beschreibt und maßgeblicher Kennwert für die Zusammensetzung der Elektrode ist.

Im Folgenden sollen daher wesentliche, in der Literatur verwendete Methoden zur Charakterisierung von Struktur und resultierenden Eigenschaften von Katalysatoren und Elektroden dargestellt werden. Da sich wesentliche Katalysatoreigenschaften auch in den Elektrodeneigenschaften widerspiegeln, orientiert sich die nachstehende Darstellung primär an der Charakterisierung von Elektroden, viele Methoden sind aber für beide Produkte verwendbar.

4.2.1 Mikrostruktureigenschaften

Da Elektroden aus einem Gemisch von Katalysatoren, polymerem Bindemittel und gegebenenfalls weiteren Additiven bestehen, ist zum einen die mikroskopische Anordnung der Feststoffkomponenten, als auch Struktur und Eigenschaften der inneren Oberflächen und Poren von Interesse. Nach betrachteter Elektrodenfläche oder -volumen kann hierbei zwischen Methoden mit mikroskopischem und makroskopischem Analysevolumen unterschieden werden. Alternativ kann unterschieden werden zwischen Methoden, welche die Probe Elektronenbeschuss oder elektromagnetischer Strahlung aussetzen, sowie Methoden, welche auf thermodynamischen Gleichgewichten beruhen.

4.2.1.1 Mikroskopie, Spektroskopie und Diffraktometrie

Als klassische Methode ist die Rasterelektronenmikroskopie (REM) zu nennen. In einem Rasterelektronenmikroskop wird die Probenoberfläche mit Elektronen beschossen und die daraus entstehenden Signale in Form von Elektronen oder elektromagnetischer Strahlung gemessen. Die detektierten Elektronen können entweder durch Primärelektronen des Strahls (Photoelektron) oder durch Zerfall eines angeregten Zustands nach Emission eines kernnahen Elektrons (Augerelektron) erzeugt oder von der Probe zurückgestreut (Rückstreuelektronen) worden sein und werden entsprechend ihrer verschiedenen Energieniveaus von unterschiedlichen Detektoren gemessen. So werden mit dem sogenannten Sekundärelektronen- oder SE-Detektor oberflächennah emittierte Photoelektronen niedriger Energie gemessen und somit die Oberflächentopographie mit einer Auflösung im einstelligen Nanometerbereich dargestellt. Mit dem sogenannten Rückstreuelektronen- oder BSE-Detektor werden dagegen die ordnungszahlsensitiven Rückstreuelektronen auch aus tieferen Schichten gemessen und damit eine Aussage über die Elementverteilung der Probe getroffen. Die größere Eindringtiefe limitiert dabei aber die Ortsauflösung. Anhand der sehr nahe an der Oberfläche erzeugten, emittierten Augerelektronen schließlich kann die Elementverteilung gerade leichter Elemente noch deutlich ortsaufgelöst erfolgen [135]. Alternativ kann gerade in Atomen höherer Ordnungszahl anstelle der Augerelektronen emittierte elektromagnetische Strahlung in energie- oder wellenlängendispersiven Strahlungsdetektoren (EDS beziehungsweise WDS) gemessen werden. Die Gesamtheit der Methoden zur Auswertung von Signalen nach Elektronenbeschuss wird auch als Elektronenstrahlmikroanalyse (ESMA) bezeichnet.

Da nicht nur die Struktur an der Oberfläche der Elektrode, sondern vor allem im Inneren der Elektrode funktionsrelevant ist, werden im Rasterelektronenmikroskop typischerweise Querschnitte von Elektroden oder Catalyst Coated Membranes betrachtet. Während in den meisten Veröffentlichungen die Methodik zur Querschnitterzeugung gar nicht oder nicht detailliert beschrieben ist, werden diese typischerweise per Schliff, meist nach Behandlung mit Epoxidharzen, per Bruch, meist als Kryobruch in flüssigem Stickstoff, per Schnitt, zum Beispiel per Skalpell, oder durch Sputtern mit einem „Focused Ion Beam“ (FIB) erzeugt. Werden von einer Elektrode per FIB iterativ Scheibchen abgesputtert und der neugeschaffene Querschnitt per REM aufgenommen, so ist daraus auch eine 3D-Rekonstruktion der Elektrode und ihrer Porenstruktur möglich [136,137]. Soll dagegen ein Querschnitt einer kompletten Membran-Elektroden-Einheit inklusive Gasdiffusionslagen erzeugt werden, bietet sich alternativ auch der Einsatz von niedrigschmelzenden eutektischen Metalllegierungen wie dem sogenannten Wood's-Metall an [138].

Typischerweise wird per Rasterelektronenmikroskop primär die Dicke der Elektrodenschicht bestimmt. Sind Zusammensetzung und Dichte der Eingangsmaterialien bekannt, kann daraus auch die Porosität der Elektrode näherungsweise bestimmt werden [139]. Treten in einer Elektrode starke Konzentrationsgradienten oder gar Filmbildung des Ionomers auf, so kann auch dies potentiell im

Rasterelektronenmikroskop erkannt werden [139,140]. Als spezielle Variante des Rasterelektronenmikroskops kann im sogenannten Environmental Scanning Electron Microscope (ESEM), das in deutlich höheren Druckbereichen arbeitet, auch die Wechselwirkung von Proben mit Feuchtigkeit untersucht werden [141,142,143]. Voraussetzung der Rasterelektronenmikroskopie ist eine hinreichende elektrische Leitfähigkeit der Probe, was notfalls durch Aufspütern dünner Goldschichten erzielt werden kann. Bei organischen Proben wie der ionomerhaltigen Elektrode sind zudem Probenveränderung durch Aufbrechen kovalenter Bindungen zu beobachten, was durch die verwendete Beschleunigungsspannung beeinflusst werden kann, aber nicht vollständig zu vermeiden ist [93].

Alternativ zur Rasterelektronenmikroskopie ist die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM), bei der durch 5 - 30 nm dünne Proben geschossene Elektronen analysiert werden und die eine noch höhere Strukturauflösung bis hin zu einigen Angström ermöglicht [135]. Im TEM kann so die Größe, Größenverteilung, Form und Position der metallischen Katalysatorpartikel auf ihrem Kohlenstoffsupport vor und nach Betrieb, aber auch die Verteilung des Ionomers am Katalysator sowie die Porosität des Elektrodenstückchens analysiert werden. Nachteilig ist das sehr kleine Probenvolumen sowie die sehr aufwendige Probenpräparation per Ultramikrotom, die üblicherweise aus Stabilitätsgründen ein vorheriges Einbetten in Harzen voraussetzt. Die Unterscheidung des Harzes vom Ionomer der Probe ist ebenfalls ein schwieriges Unterfangen, kann aber durch Mapping, also Analyse eines dem Ionomer oder dem Harz charakteristischen Elements, oder durch das bereits genannte Staining, das heißt, Anlagerung von Metallionen an Ionomer oder Harz, gelöst werden. Verschiedene Varianten der Transmissionselektronenmikroskopie, wie die Rastertransmissionselektronenmikroskopie (RTEM) oder die elementsensitivere Energiegefilterte TEM (EFTEM) und die Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS) können vertiefend Einblicke geben. [93,143]. Neuerdings werden anhand der sogenannten TEM-Tomographie auch dreidimensionale Darstellungen von Katalysatoren oder gefüllten Polymersystemen möglich [144,145]. Zur vertiefenden Lektüre zum Einsatz mikroskopischer Methoden für Elektroden wird auf [143] verwiesen.

Auf makroskopischer Ebene ist bereits die Begutachtung mit Lichtmikroskopen zur Untersuchung möglicher herstellungsbedingter Riss- oder Agglomeratstrukturen hilfreich und häufig im Einsatz.

Alternativ zur Elektronenstrahlmikroanalyse kann die Probe zur Untersuchung auch mit elektromagnetischen Wellen verschiedenster Wellenlängen beschossen werden. Insbesondere die Verwendung von Röntgenstrahlung ist hier als relevant für Forschung und Industrie zu nennen. Wird die nach Anregung emittierte elektromagnetische Strahlung gemessen, so spricht man von der Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA oder XRF). Die RFA bietet sich aufgrund ihrer hohen Eindringtiefe zur einfachen, schnellen und weitestgehend zerstörungsfreien Prüfung der Platin- oder Legierungsbeladung von Elektrodenschichten an. Die weiteren Möglichkeiten zur Beladungsmessung, durch Wiegen des Platins nach Verbrennen der sonstigen Komponenten per Thermogravimetrischer Analyse (TGA) oder durch Differenzmessung des Gewichts beschichteter und unbeschichteter Folien bei bekannter Zusammensetzung, sind demgegenüber deutlich unpraktikabler. Die RFA liefert allerdings nur einen Mittelwert über die Elektrodendicke mit geringer lateraler Auflösung.

Demgegenüber liefert die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS), bei der die durch Röntgenstrahlung emittierten Elektronen detektiert werden, sehr oberflächennahe Information, kann darüber hinaus auch Bindungsinformationen zu organischen Materialien liefern und wird deshalb häufig gerade zur Untersuchung von Degradationseffekten eingesetzt [146,147]. Kombiniert man die XPS iterativ mit Abtragen der Oberfläche durch Sputtern, so kann zu gewissem Grade auch ein

Tiefenprofil der Elementverteilung bestimmt werden [148]. Interessante neue Entwicklung ist auch die synchrotronbasierte Rastertransmissionsröntgenmikroskopie (STXM), die als Synthese aus der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) und der Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie (XANES) zu sehen ist, und mit der bei einer zur EFTEM deutlich geringeren Strahlungsbeschädigung die Elementverteilung von Elektroden mit einer Auflösung von 30 nm beurteilt werden kann [149].

Vereinzelt wird auch vom Einsatz der sehr oberflächensensitiven Sekundärionenmassenspektrometrie (SIMS) zur Untersuchung von Elektroden berichtet (vgl. [150]). Weiterhin kann auch eine Untersuchung nach Anregung im infraroten (IR), im sichtbaren und ultravioletten (UV-VIS) Wellenbereich sinnvoll sein [135].

Auch die Röntgendiffraktometrie (XRD) liefert hilfreiche Informationen zur Untersuchung von Katalysatoren und Elektroden: Über die bekannte Scherrer-Gleichung auf Basis der Halbwertsbreite eines Reflexes kann die durchschnittliche Kristallitgröße der Katalysatorpartikel bestimmt werden. Insbesondere die Alterung durch Katalysatoragglomeration lässt sich hiermit gut quantifizieren [151,152].

4.2.1.2 Methoden auf Grundlage thermodynamischen Gleichgewichts

Neben der Mikroskopie und der Spektroskopie können Katalysatoren und Elektroden auch mit einer Reihe von Methoden, die auf der Ausbildung des thermodynamischen Gleichgewichts zwischen der Probe und damit in Kontakt stehenden Gasen oder Flüssigkeiten beruhen, charakterisiert werden.

Stehen gasförmige Stoffe in Kontakt mit der Probe, so kann grundlegend Adsorption an der Oberfläche oder Absorption ins Probeninnere erfolgen, welche manometrisch oder gravimetrisch gemessen werden kann. Abhängig von der Intensität der Wechselwirkung zwischen Probenoberfläche und Gas spricht man von Physi- oder Chemisorption. Je nach Art der Wechselwirkung zwischen Gas und Probe können nun verschiedene Auswertungen zu Oberflächen, Poren, Dichte und weiteren Stoffeigenschaften durchgeführt werden.

Das wohl bekannteste Verfahren stellt dabei die sogenannte BET-Methode dar, bei der aus der Adsorptionsisotherme über das Modell von Brunauer, Emmet und Teller die Gesamtoberfläche der Probe in m^2/g bestimmt werden kann [135,153,154]. Standardmäßig wird die BET-Methode mit dem Messgas Stickstoff bei Flüssigstickstofftemperaturen durchgeführt. Je nach Probeneigenschaften und Fragestellung bieten sich aber auch andere Gase wie Krypton und Argon für kleine Absolutoberflächen an. Aus der Stickstoffisotherme kann ebenfalls mit verschiedenen auf der Kelvin-Gleichung basierenden Modellen die Porenvolumenverteilung bestimmt werden, wobei die BJH-Methode nach Barrett, Joyner und Halenda das wohl gängigste Verfahren darstellt [155]. Mit der sogenannten t-Methode kann zusätzlich der Anteil von Mikroporen an Porenvolumen und Oberfläche abgeschätzt werden [156]. Darüber hinaus existieren eine Vielzahl weitere Methoden, mit denen Ad- oder Desorptionsisotherme ausgewertet werden, insbesondere für die Auswertung von Mikroporen, in denen die klassischen makroskopischen thermodynamischen Annahmen nur noch beschränkt zutreffen. Zu nennen sind hier insbesondere die Non-local Density Functional Theory, Monte Carlo-Simulationen oder die Molecular Dynamics-Methode [154]. Tritt in porösen Körpern Porenfüllung entsprechend der Kelvin-Gleichung auf, so ist zwischen Adsorptions- und Desorptionsisotherme zumeist eine Hysterese zu beobachten, deren Ursprung und Interpretation seit Jahrzehnten breit diskutiert wird (vgl. [154]): Da sich dann die aus der Adsorptions- und Desorptionsisotherme berechneten Porenvolumenverteilungen unterscheiden und die Hysterese möglicherweise auch Aufschluss über die Porenstruktur gibt, ist diese Diskussion auch im Brennstoffzellenkontext relevant. Als mögliche Ursachen der Hysterese werden metastabile Zustände bei Porenfüllung oder -leerung, unterschiedliche Fort- und Rückschreitwinkel der Kondensate in den Poren, sowie Netzwerkeffekte

durch miteinander verbundene unterschiedlich große Poren oder flaschenhalsartige Porenöffnungen genannt. Allgemein akzeptiert treten metastabile Zustände eher bei der Adsorption auf, während nur die Desorption durch Netzwerkeffekte verfälscht wird. Ein weiterer Sondereffekt ist das Schließen der Hysterese bei einem von Gasart, Temperatur und womöglich Porengeometrie abhängigen Partialdruck, der für Stickstoffmessungen im Bereich $0,4 - 0,45 p/p_0$ liegt und bei Porenberechnungen aus der Desorptionsisotherme zu Messartefakten führt. Längerfristig wird insbesondere die Untersuchung von Stoffen geordneter Porensysteme, die der Untersuchung durch Mikroskopie und Röntgenbeugung zugänglich sind, wie von synthetischem Siliciumdioxid oder speziellen porösen Gläsern zur schrittweisen Klärung dieser Phänomene beitragen.

Gassorptionsexperimente mit Auswertung nach BET, BJH oder t-Methode sind heute zur Untersuchung von Brennstoffzellenelektroden und -katalysatoren gängig (vgl. [139,157,158]) und haben maßgeblich zu der weitverbreiteten Annahme, dass Elektroden eine bimodale Porenverteilung besitzen, beigetragen. Dementsprechend werden in der Brennstoffzellenwelt entgegen der IUPAC-Definition, die Poren unter 2 nm Durchmesser als Mikroporen, Poren zwischen 2 und 50 nm als Mesoporen und Poren über 50 nm als Makroporen definiert, Poren im Bereich von 6 - 20 nm als „primary pores“ und im Bereich von 20 - 100 nm als „secondary pores“ bezeichnet und jeweils Poren innerhalb von und zwischen Katalysatoragglomeraten zugeordnet [158].

Verwendet man anstelle des relativ inerten Stickstoffs ein Messgas, welches mit Teilen der Oberfläche bindungsähnliche Anziehungskräfte ausbilden kann, also chemisorbiert, kann dies insbesondere zur Untersuchung heterogener Oberflächen wie von kohlenstoffgetragerten Katalysatoren hilfreich sein. Da das nach einer Isothermenmessung am reaktiven Teil der Oberfläche als Monolage chemisorbierte Gas weitestgehend irreversibel gebunden ist, kann dann aus der Differenz zweier Adsorptionsisothermen die Menge des chemisorbierten Gases bestimmt werden. Ist das Bindungsverhältnis von Oberflächenatomen und Messgas bekannt, kann darüber auf die Anzahl der Oberflächenatome und somit auf die reaktive Oberfläche geschlossen werden [154]. Für Platinkatalysatoren bieten sich somit Wasserstoff oder Kohlenstoffmonoxid als Messgase an. Aufgrund der relativ früh einsetzenden thermischen Zersetzung sind die für Platinkatalysatoren definierten Normen, die Probenvorbereitung bei teilweise 450 °C fordern, für kohlenstoffgetragerte Katalysatoren jedoch nicht einsetzbar [159,160]. Da die aktive Platinoberfläche von Katalysatoren jedoch auch mit elektrochemischen Verfahren wie der später erörterten Zyklovoltammetrie bestimmt werden kann, wird die Chemisorption nur vereinzelt verwendet.

Tritt dagegen nur vernachlässigbare Ad- und Absorption an einer Probe auf, so kann über das ideale Gasgesetz manometrisch das Probenvolumen und daraus die Dichte bestimmt werden, was als Gaspyknometrie bezeichnet wird. Aufgrund seiner zusätzlich kleinen Atomgröße und seines nahezu idealen Verhaltens bei Raumtemperatur wird üblicherweise Helium zur Dichtemessung verwendet. Die hieraus bestimmte Dichte kann sich gerade für Stoffe mit hydrophoben, kleinen Poren signifikant von einer typischen Flüssigkeitsdichtemessung mit Wasser unterscheiden [154].

Aufgrund des hohen Einflusses von Wasser auf das Betriebsverhalten von Elektroden ist auch die Verwendung von Wasserdampf als Messgas interessant, in welchem Fall man die Methode auch als Dynamic Vapour Sorption (DVS) bezeichnet. In der DVS wird die Wasseraufnahme der Probe als Funktion von Feuchte und Zeit gravimetrisch gemessen und so Rückschlüsse auf die Hydrophilie der Probe gezogen [161]. Allerdings ist die Interpretation einer Wasserdampfisotherme gegenüber einer Stickstoffisotherme ungleich schwieriger, da die Wassermoleküle sich bevorzugt an der Metalloberfläche der Probe anlagern und zu Clusterbildung neigen, weshalb die klassische Auswertung per BET, BJH und t-plot zwar mathematisch durchgeführt werden kann, aber physikalisch nicht mehr haltbar ist. Daher wird versucht, die Wassersorption von Kohlenstoffen mit

alternativen Modellen, wie dem Do-Do-Modell, welches die Wasseradsorption als Adsorption von Wassermolekülen an hydrophileren Oberflächengruppen, Anlagerung weiterer Wassermoleküle an diesen Zentren und einem Abfallen dieser Wassercluster bei einer bestimmten Größe und daraus resultierender Porenfüllung beschreibt, zu modellieren [162]. Furmaniak et al. erweitern das Modell um die Möglichkeit unterschiedlich hydrophiler Oberflächengruppen und erreichen nach eigener Aussage so einen guten Fit an Isothermen von verschiedensten Kohlenstofftypen [163]. Im Fall von Brennstoffzellenelektroden kommt zudem erschwerend hinzu, dass auch das Ionomer der Elektrode in signifikantem Maße Wasser absorbiert. Auch wenn die Wasseraufnahme einer Elektrode daher nicht anhand eines thermodynamischen Modells ausgewertet werden kann, können aus dem relativen Vergleich verschiedener Isothermen doch relevante Rückschlüsse gezogen werden. Soboleva et al. [161] beispielsweise zeigen durch den Vergleich von Katalysatoren vor und nach Platinabscheidung auf dem Kohlenstoffträgermaterial, dass die Wasseraufnahme von Katalysatoren unabhängig vom Grad der Mikroporosität durch die Platinabscheidung drastisch erhöht wird, was der Erwartung des hydrophoben Kohlepulvers und hydrophilen Platins entspricht. Insbesondere im Bereich zwischen 30 und 90 % RH unterscheiden sich die Isotherme der beiden Katalysatortypen in Absolutwert und Hysterese signifikant, was durch unterschiedlich ausgeprägte Mesoporosität erklärt wird. Nach Weiterverarbeitung zu einer Elektrodenschicht wird dann der Einfluss des I/C-Verhältnisses untersucht und der Schluss gezogen, dass die Form der Isothermen maßgeblich vom Katalysator beeinflusst wird, die Wasseraufnahme mit steigendem Ionomergehalt aber stark zunimmt. Auffällig ist auch ein deutlich stärkerer Effekt des Ionomers bei sehr niedrigem I/C-Verhältnis im Fall des mikroporösen Katalysators. Bei höherem I/C-Verhältnis nähern sich die Kurven dann an und der Einfluss des Katalysators wird weniger signifikant. Kusoglu et al. untersuchen ebenfalls verschiedene Elektrodenschichten mit und ohne Platin [164]. Es wird festgestellt, dass die Wasseraufnahme nur wenig durch die Temperatur, stark positiv vom Platingehalt und ebenfalls stark positiv durch Vorbehandlung der Elektrode in kochendem Wasser beeinflusst wird. Bezogen auf die Zahl der SO_3^- -Gruppen des Ionomers aber liegt sie in jedem Fall weit unterhalb der Wasseraufnahmefähigkeit einer Membran. Die Äquilibrierdauer dagegen steigt analog zum Verhalten von Membranen mit steigendem Wassergehalt.

Stehen flüssige Stoffe in Kontakt mit der Probe, bestimmt der Kontaktwinkel zwischen Porenoberflächen und Flüssigkeit maßgeblich das Verhalten. Für Kontaktwinkel unter 90° werden die Poren spontan durch die Flüssigkeit gefüllt, für Kontaktwinkel über 90° dagegen bedarf es externer Kräfte zur Porenfüllung. Das sich einstellende thermodynamische Gleichgewicht wird durch die sogenannte Washburn-Gleichung beschrieben, welche Porenradius r , Kontaktwinkel Θ , Oberflächenspannung γ und Druck p in Beziehung setzt und thermodynamisch äquivalent zur Kelvin-Gleichung für Gaskondensation in Poren ist [154].

$$\Delta p r = -2 \gamma \cos(\Theta)$$

Formel 4.1

Die wohl bekannteste auf der Washburn-Gleichung beruhende messtechnische Anwendung ist die Quecksilberporosimetrie, bei welcher Quecksilber unter zunehmendem Druck in die zu untersuchende poröse Probe gedrückt und über die intrudierte Menge anhand der Washburn-Gleichung auf die Porenvolumenverteilung geschlossen wird. Die weitgehende Inkompressibilität und der relativ ähnliche Kontaktwinkel auf einer Vielzahl von Materialien von ca. 140° des Quecksilbers tragen dabei wesentlich zur Anwendbarkeit der Methode bei. Zu beachten ist aber die als Probenvolumen gemessene mögliche Probenkompression. Typischerweise können unter der Annahme zylindrischer Poren anhand der Methode zugängliche Poren mit Durchmessern zwischen etwa 3,5 nm und 400 μm untersucht werden, wobei die Porenfüllung jeweils durch den kleinsten Durchmesser der Zugänge bestimmt wird. Die Oberflächen zugängiger Poren können sogar ohne

Annahmen zur Porenform aus den Messdaten extrahiert werden. Aus dem Vergleich von Porenverteilung und Oberflächen mit Daten aus Gassorptionsmessungen können theoretisch weitere Schlussfolgerungen etwa zu Form und Rauheit der Poren gezogen werden. Charakteristisch ist weiter ein ausgeprägtes Hystereseverhalten, welches analog zur Gassorption verschiedene Ursachen haben und auf unterschiedliche Durchmesser von Porenöffnung und Pore hindeuten kann [154].

Deutlich weniger verbreitet ist die Standardporosimetrie, bei welcher die Poren mit verschiedenen Flüssigkeiten gefüllt werden und darüber auch eine Aussage über Hydrophilie der Probe getroffen werden kann. Auch erste Veröffentlichungen zu Brennstoffzellenkatalysatoren und -elektroden existieren, so verhalten sich verschiedene Elektroden laut Volkovich et al. hydrophiler oder hydrophober als der reine Katalysator, woraus auf die Wechselwirkung des Ionomers mit der Katalysatoroberfläche rückgeschlossen werden könnte [165].

Während höhere Feuchten die Protonenleitfähigkeit von Membran und Elektrode deutlich positiv beeinflussen, kann im Extremfall die Gasversorgung der Elektrode durch flüssiges Wasser stark beeinträchtigt werden, weshalb das Verhalten von Gasdiffusionslagen und Elektrodenschicht gegenüber flüssigem Wasser von besonderer Bedeutung ist. Zur Beschreibung des Wasserverhaltens der Gasdiffusionslage ist daher die Aufnahme des Wassersättigungsgrads als Funktion des Kapillardrucks etabliert. Der Kapillardruck ist dabei als Druckdifferenz der auf der einen Probenebene anliegenden flüssigen Phase zur auf der anderen Probenseite anliegenden Gasphase definiert [5,6,166]. Die Übertragung des Verfahrens zur Untersuchung von Elektroden ist allerdings nicht ohne weiteres möglich, weshalb es bisher nur sehr wenige veröffentlichte Versuche gibt [5,164]. Zum einen erfordert die Methode offensichtlich beidseitigen Zugang zur Schicht, was durch Herstellung auf porösen Decal-Folien prinzipiell realisiert werden kann. Zum anderen ist das zu messende Volumen der Elektrode deutlich kleiner, was messtechnische Schwierigkeiten mit sich bringt [5]. Erste sinnvoll interpretierbare Ergebnisse finden sich in der Veröffentlichung von Kusoglu et al. [164]. Insbesondere liegt ein erheblicher Teil der Wasseraufnahme im negativen Kapillardruckbereich, was auf im Vergleich zur Gasdiffusionslage deutlich hydrophileres Verhalten schließen lässt. Weiterhin scheint das Vorhandensein von Rissen in der Elektrode die Hydrophilie zu erhöhen wie auch zu einem ausgeprägteren Hystereseverhalten zu führen. Demgegenüber ergeben herkömmliche Kontaktwinkelmessungen mit Wasser Winkel von fast 150 °C auf der Elektrodenoberfläche, was auf sehr hydrophobes Verhalten schließen lässt. Kontaktwinkelmessungen vor und nach Betrieb deuten aber auf eine Zunahme der Hydrophilie im Betrieb hin [167].

4.2.2 Direkt funktionsrelevante Eigenschaften

Während mit oben genannten Methoden die Struktur bereits detailliert charakterisiert werden kann, ist daraus noch keine Aussage über Funktionsfähigkeit der Materialien möglich. Deshalb sind weitere Methoden zur Charakterisierung der elektrochemischen Aktivität des Katalysators, der Leitfähigkeiten sowie des Massentransports notwendig.

Die elektrochemische Aktivität von Katalysatoren wird üblicherweise in Halbzellenexperimenten beurteilt, die auch für Elektroden angewandt werden können. Neben kinetischen Parametern können in Halbzellenexperimenten die elektrochemisch aktive Oberfläche und Doppelschichtkapazität per Zyklovoltammetrie gemessen werden. Auch Polarisationskurven können aufgenommen werden. Da solche Halbzellenexperimente aber in flüssigen Elektrolyten wie Schwefelsäure durchgeführt werden, ist die Übertragbarkeit zu in-situ Bedingungen nicht gewährleistet. Halbzellenexperimente bieten allerdings die Möglichkeit für Grundlagenuntersuchungen an Modellelektroden. So untersuchen

Subbaraman et al. beispielsweise die Sauerstoffreduktionsreaktion (ORR) an Einkristallplatin-elektroden verschiedener Orientierungen und kommen zu dem Schluss, dass die Reaktion durch die spezifische Adsorption der Sulfonsäuregruppen von Nafion[®] an Platin je nach Oberflächenebene verschieden stark behindert wird [168]. Da zur Charakterisierung elektrochemischer Eigenschaften in dieser Arbeit aber lediglich in-situ Methoden verwendet werden, soll an dieser Stelle auf eine tiefere Darstellung verzichtet werden. Der Leser wird als Einstieg auf [167] verwiesen.

Für niedrige Verlustleistungen an der Elektrode sind gute Leitfähigkeiten für Elektronen und Protonen notwendig. Neben der später beschriebenen in-situ Methode der Elektrochemischen Impedanzspektroskopie (EIS) gibt es nur begrenzte Quantifizierungsmöglichkeiten. Da elektrische und protonische Leitung in Elektroden parallel erfolgt, ist insbesondere auch die Trennung beider Transporteigenschaften nur über Umwege zu realisieren [169,170]. Der kombinierte Widerstand aus Elektronen- und Protonenleitung ist über eine von Pantea et al. zur Messung der Leitfähigkeit von Kohlepulver entwickelte Methodik möglich [171]. Dabei wird das Pulver [171], beziehungsweise eine Elektrode [170] zwischen zwei leitfähigen Platten in einen hohlen Glaszylinder eingebracht, komprimiert und der Widerstand per Impedanzspektroskopie gemessen. Üblicherweise wird angenommen, dass hier die Elektronenleitfähigkeit dominiert [170,172]. Unter dieser Annahme kann die Elektronenleitfähigkeit auch per Van der Pauw-Methode bestimmt werden. Gode et. al kommen so zu dem Schluss, dass die Elektronenleitfähigkeit als Funktion des Nafion[®]-Gehalts der Elektrode ein Maximum durchläuft, welches mit dem Volumenanteil des Katalysators korreliert [172]. Diese kombinierte Leitfähigkeit ist allerdings wenig aussagekräftig, da im Betrieb in der Elektrode sowohl reine Protonenleitung hin zur Membran, als auch Elektronenleitung hin zur Gasdiffusionslage erfolgt. Neben einer von Kaz beschriebenen Messung über Gap-Zellen [173] ist die separate Messung der Protonenleitfähigkeit jedoch nur über in-situ Methoden möglich. Bei der Entwicklung weiterer Methoden ist zu berücksichtigen, dass die Leitfähigkeiten vermutlich stark feuchteabhängig sind [169,170,173].

Ebenfalls relevant sind auch die thermischen Leitfähigkeiten der Elektrode zum Abtransport der durch Reaktionen, Leitungswiderstände und mögliche Wasserkondensation in der Elektrode generierten Wärme [174]. Erste Messungen zur thermischen Leitfähigkeit von Elektroden durch die Ebene sind beispielsweise in Khandelwal et al. [175] zu finden, wo eine stationäre Messung über den Temperaturabfall an der zwischen zwei Zylindern platzierten Probe erfolgt.

Noch schwieriger ist die Beurteilung des Massentransports. Während zumindest der Wassertransport per Kernspinresonanzspektroskopie (NMR) in gewissem Grade ex-situ beurteilt werden kann [108], sind dem Autor keine Veröffentlichungen zur ex-situ Messung von Gastransporteigenschaften bekannt.

4.3 In-situ Charakterisierung von katalysatorbeschichteten Membranen

Trotz jahrzehntelanger Forschungsarbeiten kann das Betriebsverhalten von Brennstoffzellen nach wie vor nicht durch ex-situ Messungen vorhergesagt werden. Die in-situ Untersuchung im Verbund mit Gasdiffusionslagen und Gasverteilerplatten in speziellen Testständen ist daher nach wie vor entscheidend zur Bewertung von hergestellten Catalyst Coated Membranes.

Zur exakten Vorhersage des Verhaltens im Fahrzeug müsste streng genommen jeweils ein kompletter Brennstoffzellenstack getestet werden, da je nach Design und Betriebspunkt lokal ungleiche Bedingungen hinsichtlich Temperatur und Gaspartialdrücken herrschen können. In der Praxis werden dagegen aus Kostengründen nahezu ausschließlich Prüfungen an Einzellern oder Kleinstacks durchgeführt. Die grundlegenden Testkonzepte sind dabei aber weitestgehend identisch,

weshalb im Folgenden auf eine Unterscheidung verzichtet werden soll. Zur vertiefenden Lektüre zu Stacktests und den Unterschieden zu Einzellertests wird auf [176] verwiesen.

4.3.1 Leistung und Verlustfaktoren

Die im Weiteren beschriebenen Testmethoden können abgesehen von einigen Besonderheiten an prinzipiell ähnlichen Testständen durchgeführt werden. Grundsätzlich sollen die Teststände dem Betrieb ähnliche Bedingungen herstellen können. Zum Teil wird von diesen jedoch gezielt abgewichen, beispielsweise, um das Verhalten in Extremsituationen nachzustellen oder über der Probe möglichst einheitliche Bedingungen zu schaffen. Letzteres wird üblicherweise auch durch die Verwendung hoher Flussraten und kleiner Messflächen erzielt, was Druck- und Feuchteunterschiede in der Ebene minimiert. Alternativ wird zunehmend mit segmentierten Zellen gearbeitet, was orts aufgelöste Untersuchungen ermöglicht [177]. Ein typischer Teststand kann daher Temperatur, Feuchte, Druck und Flussraten der zugeführten Gase an Anode und Kathode sowie Temperatur, Druck und Flussraten des Kühlkreislaufes messen und regeln. In der Ausführung ergeben sich dennoch deutliche Unterschiede, zum Beispiel durch Art und Position der Sensoren und Regelelemente sowie der Dichtkonzepte. Auch das Design der Gasverteilerplatten, die Eigenschaften der Gasdiffusionslagen und der Druck auf die Zelle beeinflussen das Ergebnis zum Teil deutlich (vgl. [167]). Für einen aussagekräftigen Vergleich verschiedener Catalyst Coated Membranes sollten diese Variablen daher möglichst konstant gehalten werden.

Grundsätzlich können die Teststände spannungsgesteuert (potentiostatisch) oder stromgesteuert (galvanostatisch) geführt werden, die jeweils andere Größe wird dann als Reaktion der Zelle gemessen. An dieser Stelle sei noch auf den Unterschied zwischen der gemessenen Zellspannung zwischen Anode und Kathode und den absoluten Potentialen gegenüber einer Wasserstoffreferenzelektrode hingewiesen, der auf verschiedene Weisen bestimmt werden könnte [178]. Die Implementation einer Referenzelektrode in den Aufbau ist jedoch zum einen kompliziert, zum anderen bringt diese aufgrund der Inhomogenitäten in der Zelle nur begrenzten Nutzen [179,180]. Da die Anode mit Wasserstoff versorgt wird, geht man zudem davon aus, dass das resultierende Überpotential vernachlässigbar ist. Lediglich bei Kontamination der Anode, hohen Betriebsströmen, niedrigen Feuchten oder sehr niedrigen Temperaturen wie bei einem Kaltstart kann ein relevantes Überpotential entstehen [181].

4.3.1.1 Strom-Spannungs-Kennlinien

Die Aufnahme einer Strom-Spannungs- oder U/I-Kennlinie ist die wohl aussagekräftigste und dementsprechend weitest verbreitete Methode zur Bewertung einer Catalyst Coated Membrane. Dabei werden über den vollen möglichen Spannungsbereich einer Zelle Wertepaare aus Strom und Spannung aufgenommen. Zur Untersuchung der Leistung von Catalyst Coated Membranes oder Membran-Elektroden-Einheiten werden im automobilen Umfeld typischerweise Strom-Spannungs-Kennlinien bei verschiedenen Temperaturen aufgenommen, wobei Feuchten, Drücke und Gasflüsse über den Kurvenverlauf den systemseitigen Gegebenheiten entsprechend variiert werden. Um die Strom-Spannungs-Kennlinien besser hinsichtlich relevanter Produkteigenschaften der Catalyst Coated Membrane interpretieren zu können, ist dagegen die Aufnahme von Kurven mit konstanten Temperaturen, Feuchten und Drücken und, um Feuchte- und Stöchiometriegradienten zu minimieren, möglichst hohen Flüssen sinnvoll.

In den Kennlinien sind üblicherweise die drei bereits genannten Bereiche, die durch kinetische Verluste, Ohmsche Verluste oder Massentransportverluste gekennzeichnet sind, sichtbar. Direkte

Rückschlüsse auf Eigenschaften von Einzelkomponenten können jedoch nur sehr bedingt gezogen werden.

4.3.1.2 Zykvoltammetrie

Die Zykvoltammetrie („Cyclic Voltammetry“, CV) erlaubt die Untersuchung von Teilprozessen in der Zelle. Sie wird häufig auch ex-situ an reinem Katalysatorpulver durchgeführt (vgl. [182]). Abgesehen vom experimentellen Aufbau ist die grundsätzliche Durchführung und Interpretation aber sehr ähnlich, weshalb im Folgenden von der Untersuchung fertiger CCMs in Brennstoffzellentestständen ausgegangen wird.

Bei der Zykvoltammetrie wird die zu untersuchende Seite einer CCM vom Inertgas Stickstoff umspült, während die andere Elektrode als Referenzelektrode mit Wasserstoff versorgt wird. Auf die zu prüfende Elektrode wird nun eine Spannung in Form eines Dreiecksignals gelegt und der resultierende Stromfluss gemessen. Dabei sind reaktionsabhängig verschiedene Peaks sichtbar, die qualitativ interpretiert oder quantitativ ausgewertet werden. Im Fall einer Brennstoffzellenelektrode mit geträgertem Platin liegen untere und obere Spannungsgrenze typischerweise jeweils kurz oberhalb des Gleichgewichtspotentials der Hydrogen Evolution Reaction (HER) beziehungsweise etwa beim Potential der Oxygen Evolution Reaction (OER) (vgl. Abbildung 5.9): Beginnend etwa am Potential der HER sind anhand von Strompeaks dann etwa bei 0,2 V eine Oxidation von auf Platin adsorbiertem Wasserstoff und bei etwa 0,8 V die Oxidation der Platinoberfläche zu PtOH oder PtOx, beziehungsweise auf dem Rückweg spannungsverschoben die jeweils entgegengesetzte Reaktion erkennbar. Bei einem Potential von etwa 0,45 V ist eine Art Basislinie zu erkennen, die als Doppelschichtkapazität der Elektrode interpretiert wird. Die sogenannte „sweep-rate“, also die vorgegebene zeitliche Veränderungsrate des Potentials, liegt üblicherweise zwischen 1 und 1000 mV/s und beeinflusst Höhe und Position der gemessenen Peaks stark. Die Position der Peaks ist darüber hinaus auch von den Millerschen Indizes der Platinoberfläche beeinflusst, was durch unterschiedliche Oberflächenenergien erklärt werden kann [178,182]. Es besteht eine starke Sensitivität gegenüber Versuchsparametern [183], weshalb auf eine konsistente Durchführung geachtet werden muss.

Die Zykvoltammetrie ermöglicht zum einen qualitative Aussagen über die elektrokatalytische Aktivität, so führen höhere Aktivitäten zur Reaktion bei niedrigeren Potentialen und höheren Strömen [178,182]. Zum anderen kann durch Integration des Wasserstoffadsorptions- oder -desorptionspeaks mit Basis Doppelschichtkapazität oder durch das sogenannte „CO-Stripping“ die elektrochemisch aktive Oberfläche (ECSA) der Elektrode und daraus der Grad der Platinausnutzung bestimmt werden. Unter Platinausnutzung wird dabei je nach Veröffentlichung die elektrochemisch aktive Oberfläche pro Gesamtplatinoberfläche [178] oder die elektrochemisch aktive Fläche der Elektrode pro elektrochemisch aktiver Oberfläche des Katalysatorpulvers verstanden [167]. Bei Durchführung bei niedrigen Feuchten kann gegebenenfalls die Protonenleitfähigkeit der Membran limitierend wirken, weshalb dann zum Teil mit Potentialschritten anstelle von kontinuierlicher Veränderung gearbeitet wird [184]. Wird bei letzterem die Veränderung des Stroms über der Zeit analysiert, spricht man von Chronoamperometrie. Wird die Spannung kontinuierlich, jedoch nur in eine Richtung variiert, spricht man von „Linear Sweep Voltammetry“ [178]. Per Linear Sweep Voltammetry kann beispielsweise die ungewünschte Wasserstoffpermeation durch die Membran [185], sowie zusätzlich auch der elektrische Kurzschlusswiderstand von Membran oder Membran-Elektroden-Einheit (MEA) gemessen werden [186].

Beispielhaft wieder einige Anwendungen: Kaz untersuchte per Zykvoltammetrie verschiedene Elektrodenzusammensetzungen und schlussfolgerte, dass die gemessenen elektrochemischen

Oberflächen und Doppelschichtkapazitäten proportional zur Platinbeladung, sowie nach Normierung auf den Platingehalt mit zunehmendem I/C-Verhältnis ansteigen [173]. Gasteiger et al. zeigten in ihrer bereits genannten Untersuchung per CV auf, dass die Doppelschichtkapazität über große Bereiche von der Feuchtigkeit abhängt, bevor dann vertiefend per EIS eine nur sehr geringe Abhängigkeit der Doppelschichtkapazität vom I/C-Verhältnis gemessen wurde [181]. Iden et al. wagten in einer Reihe von Veröffentlichungen durch Interpretation der Feuchteabhängigkeit der Doppelschichtkapazität sowie der Veränderung nach CO-Adsorption eine Aussage über die jeweilige Bedeckung der Oberfläche von Platin und Kohlenstoff mit dem PFSI. Während die Interpretation bei reinen Kohlenstoffelektroden stimmig scheint, erkannten sie bei platinhaltigen Elektroden allerdings selbst Probleme in der kritischen Annahme einer vollständigen Bedeckung der Platinoberfläche durch CO [184,187,188]. Auch Iden et al. sahen übrigens keine Abhängigkeit der Doppelschichtkapazität vom I/C-Verhältnis und schlussfolgerten, dass bei unterschiedlichen Ionomergehalten lediglich die Dicke der Ionomerschichten, nicht aber der Bedeckungsgrad der Oberfläche durch die Ionomerschichten variiert [189].

4.3.1.3 Elektrochemische Impedanzspektroskopie

Die Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) zielt darauf ab, Verluste von Einzelprozessen und -komponenten aufzuschlüsseln und daraus mikroskopische Struktur- sowie Funktionsmodelle zu erstellen. Die EIS gilt deshalb als eine der vielversprechendsten Methoden der Brennstoffzellenforschung [190].

Prinzipiell kann die EIS auch ex-situ zum Beispiel an Halbzellen durchgeführt werden. Im Fokus fast aller Veröffentlichungen steht jedoch die in-situ EIS, weshalb hier nur letztere betrachtet werden soll. Grundsätzlich kann die Impedanzspektroskopie im Frequenzbereich („frequency domain“) oder im Zeitbereich („time domain“) durchgeführt werden. Im Frequenzbereich wird einem vorgegebenen Potential zwischen Arbeits- und Referenzelektrode ein kleines sinusförmiges Signal aufmoduliert, dessen Frequenz sukzessive variiert wird. Die Reaktion des Systems wird dann direkt als Funktion der Frequenz aufgezeichnet. Im Zeitbereich dagegen wird ein frequenzreiches Signal angelegt und die Zellreaktion als Funktion der Zeit gemessen sowie durch Fourier-Transformation den einzelnen Frequenzen zugeordnet. Für Untersuchungen an Brennstoffzellen wird bisher ausschließlich die Methode des Frequenzbereichs eingesetzt. Wang et al. empfehlen aber die Prüfung der Methode des Zeitbereichs, da potentiell auch dynamisches Verhalten der Zelle aufgelöst werden könnte [167,190].

Auch die Elektrochemische Impedanzspektroskopie kann galvanostatisch oder potentiostatisch durchgeführt werden, was beides je nach Fragestellung Vor- und Nachteile hat [190]. Beide Varianten finden in der Literatur Verwendung, so führen Gasteiger et al. Teile ihrer Versuche potentiostatisch bei einer Zellspannung von 0,2 V durch und modulieren mit einer Amplitude von 1 mV auf [181]. Wagner et al. dagegen empfehlen die galvanostatische Steuerung, da einzelne Impedanzelemente besser differenziert werden können, und modulieren dann dem Betriebspunkt von 0,5 A/cm² eine Spannungsamplitude von 10 mV auf. Wang et al. bezeichnen in ihrem Review eine Amplitude von 5-15 mV und einen Frequenzbereich von 1 mHz - 100 kHz, in dem 10 Punkte pro Dekade gemessen werden, als typisch [190]. Fundamentale Annahme ist aber in jedem Fall, dass die Störampplitude klein ist, so dass die U/I-Kennlinie lokal als Gerade angenähert werden kann [180]. Um eine gute Datenqualität zu erzielen, muss der Versuchsaufbau zudem genau durchdacht werden. Wagner beispielsweise weist auf die Notwendigkeit einer Vierleitermessung hin, da insbesondere im Hochfrequenzbereich Leitungsinduktivitäten und ähnliche messtechnische Probleme auftreten [180,191]. Im Niederfrequenzbereich können dagegen andere Störeffekte wie

Sauerstoffkonzentrationsschwankungen in den Kanälen der Gasverteilerplatten auftreten [192]. Die Darstellung der Messwerte kann dann im sogenannten Nyquist-Diagramm im Auftrag reeller versus imaginärer Widerstand oder im sogenannten Bode-Diagramm im Auftrag Betrag und Phase der Impedanz versus Frequenz des aufmodulierten Signals erfolgen. Die Messdaten werden darüber hinaus an verschiedenste Ersatzschaltbilder gefittet.

Die Elektrochemische Impedanzspektroskopie wird je nach Fragestellung mit verschiedenen Gasen an Anode und Kathode durchgeführt. Typisch ist die Kombination H_2/O_2 oder $H_2/Luft$, die dem normalen Betrieb einer Brennstoffzelle sehr nahe kommt. Dann sind im Nyquist-Diagramm typischerweise zwei Halbkreise zu sehen. Der Halbkreis im höheren Frequenzbereich wird durch die ORR, der Halbkreis im niederen Frequenzbereich durch Massentransfer also Protonenleitung oder Gastransport dominiert. Der Schnittpunkt mit der realen Achse im Hochfrequenzbereich wird der Protonenleitung der Membran zugeordnet. Die Elemente sind je nach Betriebspunkt unterschiedlich stark ausgeprägt und nicht immer klar trennbar. Sind dagegen nur die Protonenleitung von Membran und Elektrode sowie die Doppelschichtkapazität der Elektrode von Interesse, kann die Kombination H_2/N_2 verwendet werden. Da am Katalysator der Kathode keine elektrochemischen Reaktionen stattfinden, im Modell also der entsprechende Widerstand unendlich groß wird, vereinfacht sich das Ersatzschaltbild erheblich. Alternativ kann mit symmetrischer Gaszufuhr gearbeitet werden. Bei Verwendung von symmetrisch aufgebauten CCMs kann so auf die kinetischen Widerstände („charge transfer resistance“) der Einzelelektroden geschlossen werden, was im herkömmlichen Betrieb nicht möglich ist. Auch die Verwendung verdünnter Gase kann sinnvoll sein. Zur Untersuchung der Anodenreaktion kann mit verdünntem Wasserstoff, zur Untersuchung der Kathode mit verdünnter Luft gearbeitet werden. Die Arbeit mit kontaminierten Flüssen kann zum Verständnis von Kontaminationsmechanismen hilfreich sein, da sich Degradation des Ionomers in Membran und Elektrode sowie eine verringerte Katalysatoraktivität jeweils unterschiedlich auswirken [167,190].

Folgende Anwendungsergebnisse sollen repräsentativ genannt werden: Wagner et al. untersuchten per EIS im $H_2/Luft$ -Modus verschiedene Elektrodenzusammensetzungen und schlussfolgerten aus dem Charge-Transfer-Bereich, dass die Platinausnutzung mit steigendem Nafion[®]-Gehalt der Elektrode linear ansteigt [180]. Gasteiger et al. untersuchten per EIS im H_2/N_2 -Modus den Einfluss von I/C-Verhältnis und relativer Feuchte auf die Protonenleitfähigkeit der Elektrode und erkannten, dass diese sich mit steigendem I/C-Verhältnis und steigender Feuchte drastisch verbessert. Durch den Vergleich mit der Leitfähigkeit der Membran wurde eine Tortuosität des Ionomer-Netzwerks der Elektrode berechnet und gefolgert, dass diese bei gegebenem I/C-Verhältnis feuchteabhängig, bei gegebenem Ionomer-Volumen-Anteil jedoch feuchteunabhängig ist. Bei $I/C > 0,6$ liegt die Tortuosität nahe eins, was auf ein effizientes Transportnetz schließen lässt. Anschließend wurden die Ergebnisse im H_2/O_2 -Modus mit niedriger Stromdichte verifiziert und der Effekt der relativen Feuchte auf die ORR-Kinetik als vernachlässigbar erkannt [181]. In einer anderen Veröffentlichung wiesen Gasteiger et al. nach, dass bei gleichem I/C-Verhältnis und gleicher Platinbeladung unterschiedliche Kohlenstoffträger zu deutlich unterschiedlicher Protonenleitfähigkeit und Tortuosität führen, was je nach Feuchtegehalt die Leistung signifikant beeinflusst [193]. Die aus der EIS erhaltenen Protonenleitfähigkeiten werden zudem häufig zur Berechnung widerstandsbereinigter U/I-Kennlinien, zum Beispiel zur Berechnung von Kinetik-Kennwerten, verwendet [194,195].

4.3.1.4 Weitere in der Literatur verwendete Methoden

In der Literatur werden eine Reihe weiterer Methoden zur Untersuchung von Catalyst Coated Membranes eingesetzt. Da diese in der vorliegenden Arbeit jedoch nicht verwendet werden, sollen sie hier nur kurz der Vollständigkeit halber angesprochen werden.

Alternativ zur Verwendung der Impedanzspektroskopie (EIS) kann auch die Methode des Current Interrupt (CI) zur Bestimmung Ohmscher Widerstände der Zelle verwendet werden. Die Grundidee dabei ist, dass sich bei Öffnen des Stromkreislaufes die Verlustspannungen durch Ohmsche Widerstände viel schneller abbauen als die Verlustspannungen durch Reaktionskinetik („charge transfer resistance“) [178]. Häufig ergeben sich bei Verwendung von EIS und CI unterschiedliche Zellwiderstände, wobei CI-Messungen tendenziell niedrigere Werte liefern sowie einfacher zu interpretieren sind. Demgegenüber stehen der deutlich höhere Informationsgehalt von EIS-Messungen sowie die messtechnisch herausfordernde Aufgabe, Vorgänge unterhalb des Nanosekundenbereichs aufzulösen [190].

Eine weitere alternative Möglichkeit, die Protonenleitfähigkeit zu ermitteln, ist die sogenannte „Hydrogen Pump Method“. Dabei wird die Anodenseite mit Wasserstoff, die Kathodenseite mit Stickstoff versorgt und zwischen Anode und Kathode eine konstante Spannung angelegt und der resultierende Strom gemessen. Allerdings bildet sich durch den Gleichspannungsbetrieb eine inhomogene Wasserverteilung in der Membran, was die Interpretation erschwert, gleichzeitig aber bei gezielter Parametervariation auch Untersuchungen von Wassertransport durch elektroosmotischem Fluss, Diffusion und Grenzflächentransport ermöglicht [196]. Über einen Aufbau Elektrode / Membran / untersuchte Elektrode / Membran / Elektrode kann ähnlich auch die Protonenleitfähigkeit von Elektroden untersucht werden [169,187,188,189]. Über einen Aufbau Elektrode / Membran / platinfreie, untersuchte Elektrode / Elektrode kann alternativ die Protonenleitfähigkeit einer platinfreien Elektrode bestimmt werden [169]. Wird im herkömmlichen CCM-Aufbau statt der Spannung ein Feuchtegradient angelegt, kann der Wassertransport durch Membran und Elektrodenschichten untersucht werden. Sato et al. beispielsweise verwenden die Methode, um den Wassertransport in der Elektrode als Zusammenspiel von Transport in Ionomer und Poren zu modellieren und zeigen einen linearen Einfluss der Katalysatordicke sowie einen signifikanten Einfluss des verwendeten Katalysatorträgers auf die Wassertransportfähigkeit auf [197,198].

Überspannungen durch Protonenleitungswiderstände können nicht nur in Elektrode und Membran, sondern auch an der Grenzfläche zwischen Elektrode und Membran auftreten. Speziell Pivovar und Kim wenden sich in einer Reihe von Veröffentlichungen diesem Thema zu und messen den Widerstand zwischen Membran und Elektrode durch Extrapolation des Hochfrequenzwiderstandes bei verschiedenen Membrandicken abzüglich einer Bereinigung für elektronische Widerstände des Zellaufbaus [199,200,201]. In einer ersten Veröffentlichung wird dabei die Methode vorgestellt und gezeigt, dass der Grenzflächenwiderstand bei verschiedenen Membranmaterialien signifikant verschieden ist [199]. In einer zweiten Veröffentlichung wird gezeigt, dass der anfängliche Grenzflächenwiderstand auch stark mit der Zunahme des Grenzflächenwiderstandes und dem Leistungsverlust im Langzeitbetrieb korreliert und somit maßgeblich degradationsbestimmend sein kann [200]. In einer weiteren Veröffentlichung werden die möglichen Gründe für den Grenzflächenwiderstand und seiner Zunahme mit der Zeit diskutiert und die Wasseraufnahmefähigkeit von Membran und Elektrode als relevanter Faktor identifiziert [201]. Insgesamt wird der Schluss gezogen, dass gerade bei Verwendung alternativer Membranmaterialien mögliche Grenzflächenverluste beachtet werden sollten [201].

Neuerdings werden auch Gastransportwiderstände in der Elektrode gezielt untersucht. Während die als Baker-Methode bekannte Bestimmung der Gastransportwiderstände von Gasdiffusionslagen (GDLs) bereits weit verbreitet und im Rahmen einiger Annahmen gut anwendbar ist [7], wird die Methode in leicht abgewandelter Form nun auch für CCMs eingesetzt. Grundannahme hierbei ist, dass der druckabhängige Anteil der Gastransportverluste der GDL, der druckunabhängige Anteil

dagegen der CCM zuzuordnen ist. Der deutlich kleinere Gastransportverlust der CCM kann dabei entweder durch Knudsen-Diffusion in den Poren oder durch Diffusion im Ionomer verursacht werden, wobei die beiden Prozesse unterschiedliche Temperaturabhängigkeiten aufweisen und deshalb der Theorie nach getrennt werden können [202,203,204].

4.3.2 Degradation von katalysatorbeschichteten Membranen

Als ein zentrales Problem auf dem Weg zur Kommerzialisierung von Brennstoffzellen werden auch verschiedene Degradationsphänomene durch Wasserstoffunterversorgung, Start-Stop-Vorgänge, Vereisung, Radikalbildung oder Kontamination mit verschiedensten Testprotokollen in-situ untersucht. An dieser Stelle soll jedoch auf eine Darstellung verzichtet werden, stattdessen wird der Leser als Einstieg auf [205,206,207,208,209] verwiesen.

4.4 Herstellung von katalysatorbeschichteten Membranen

Nach Darstellung der Möglichkeiten zur Charakterisierung struktureller und funktioneller Eigenschaften von Catalyst Coated Membranes und ihrer Bestandteile sollen nun grundlegende Herstellungsmöglichkeiten, Besonderheiten und Prozessfenster des Decal-Prozesses und der Einfluss der Herstellparameter auf die Eigenschaften von CCMs betrachtet werden.

4.4.1 Der Decal-Prozess im Rahmen der MEA-Herstellung

Zuerst sollen die grundlegenden Alternativen zur Herstellung des fünfschichtigen Aufbaus der Membran-Elektroden-Einheit (MEA) von Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzellen (PEMFCs), bestehend aus Gasdiffusionslagen, Elektrodenschichten und Membran, aufgezeigt werden, bevor genauer auf die Parameter und Varianten des Decal-Prozesses als hier verfolgter Prozessvariante eingegangen wird.

4.4.1.1 Grundlegende Herstellungsalternativen der Membran-Elektroden-Einheit

Eine MEA kann prinzipiell durch drei verschiedene Ansätze hergestellt werden. Im GDL-basierten Ansatz werden die Elektrodenschichten auf die Gasdiffusionslagen (GDLs) aufgebracht und diese, als Gasdiffusionselektroden (GDE) bezeichnet, anschließend mit der Membran verpresst. Demgegenüber stehen die beiden CCM-basierten Ansätze, bei denen jeweils die Elektrodenschichten auf die Membran aufgetragen, somit also Catalyst Coated Membranes (CCMs) hergestellt, und diese anschließend mit den Gasdiffusionslagen (GDLs) verpresst werden. Beim CCM-basierten Ansatz wird unterschieden zwischen dem CCM-basierten direkten Ansatz, bei dem die Elektrodenschichten direkt auf die Membran aufgetragen werden, und dem CCM-basierten indirekten Ansatz, bei dem die Elektroden auf eine Träger- oder Decalfolie beschichtet und anschließend auf die Membran übertragen werden. Letztere indirekte Herstellung einer Catalyst Coated Membrane wird als Decal-Prozess bezeichnet. Abbildung 4.1 illustriert die genannten drei Varianten.

Historischer Ausgangspunkt ist dabei wohl die Herstellung über Gasdiffusionselektroden, bei denen das Katalysatorpulver, ursprünglich reines Platin, später, wie noch heute gebräuchlich, kohlenstoffgeträgertes Platin zusammen mit den Kohlefasern der Gasdiffusionslagen durch eine Matrix aus hydrophobem PTFE gebunden und die Struktur zur besseren Protonenanbindung membranseitig mit einer PFSI-Dispersion imprägniert wurde [210,211]. Die nächste deutliche Verbesserung wurde über die Herstellung der Elektrode über eine Tinte aus Katalysatorpulver und PFSI-Dispersion erzielt [211]. In der gleichen Veröffentlichung verwenden Wilson und Gottesfeld auch erstmals die indirekte Herstellung über eine Decal-Folie. Diese, bis Anfang der neunziger Jahre entwickelten Grundideen,

die Herstellung einer Elektrode aus einer Tinte aus kohlenstoffgeträgerten Katalysatoren und einer PFSI-Dispersion, gefolgt von Trocknung und Heißverpressen der Schichten zur Membran-Elektroden-Einheit, sind noch heute gängige Praxis in Wissenschaft und Industrie. Dennoch sei hier auch die Möglichkeit von Alternativen zur Herstellung über Tintenansätze genannt: So ist beispielsweise die Trockenbeschichtung der Membran mit Katalysator- und Ionomerpulver denkbar [212]. Ein weiterer Trend ist die Herstellung ultradünner Elektrodenschichten über physikalische, chemische oder elektrochemische Prozesse. Besondere Erwähnung verdienen hier nanostrukturierte Dünnschichten („nanostructured thin films“, NSTF), bei welchen kristalline organische Finger („whisker“) mit dem oder den Katalysatormetallen besputtert werden, und welche aufgrund der geringen Dicke ohne protonenleitende Ionomere auskommen [213,214]. Ungeachtet davon geht ein grundlegender Trend in Richtung kontinuierlicher Herstellungsverfahren, was sich in einer steigenden Zahl von Patenten zu diesem Thema, aber auch in ersten wissenschaftlichen Veröffentlichungen [215,216] äußert.

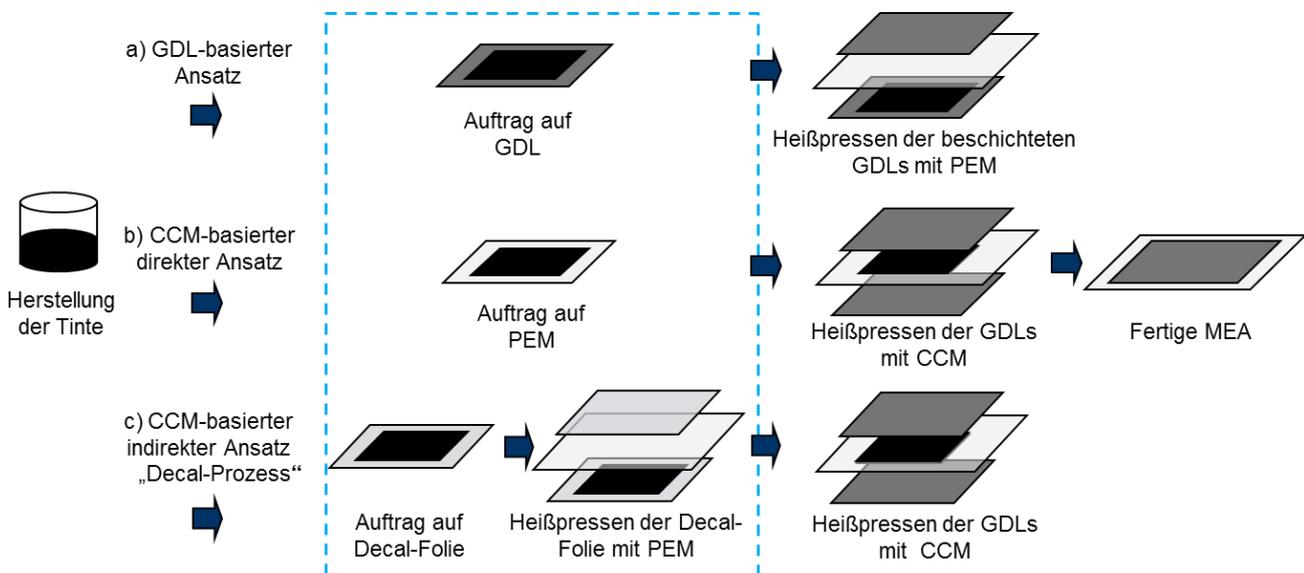


Abbildung 4.1: Die drei Herstellungsalternativen der Membran-Elektroden-Einheit: (a) GDL-basierter Ansatz; (b) CCM-basierter direkter Ansatz; (c) CCM-basierter indirekter Ansatz über Decal-Prozess

Sowohl der GDL-basierte, als auch der CCM-basierte direkte und der CCM-basierte indirekte Ansatz über den Decal-Prozess finden sich in aktuellen Veröffentlichungen und könnten zur Massenproduktion von MEAs eingesetzt werden. Die eingesetzten Prozesstechnologien sind dabei weitgehend unabhängig von der konkret verfolgten Herstellungsalternative: In allen Fällen wird eine Elektrodenschicht auf ein Substrat aufgetragen. Bei der gängigen Verwendung flüssiger Tinten ist der Auftrag also über Sprüher, Rakel, Siebdrucker, Schlitzdüsen oder Gravurwalzen denkbar. Dem Auftrag der Elektrode folgt ein Heißpressen von Membran, Elektrode und Gasdiffusionslage in einem oder mehreren Schritten. Im Einzelnen ergeben sich aber spezifische Besonderheiten und Problemstellungen: Im GDL-basierten Ansatz ist zu befürchten, dass flüssige Katalysator-tinte in die Poren der Gasdiffusionslage eindringt, was zu schlechterer Platinausnutzung führen könnte [214]. Außerdem wird argumentiert, dass die ungleich wichtigere Anbindung der Elektrode zur Membran schlechter als in CCM-basierten Ansätzen sei (vgl. [217]). Im CCM-basierten direkten Ansatz stellt das Quellen oder Knittern der Membran im Kontakt mit Lösemitteln ein Problem dar, welches aber durch die heute gängige Verstärkung von Membranen gemindert und durch Immobilisierung der Membran auf festem Untergrund wie Schutzfolien sowie durch Auswahl geeigneter Lösemittel gehandhabt werden kann. Die indirekte CCM-Herstellung über den Decal-Prozess vermeidet diese

Problematik, da die Elektroden bereits vor Kontakt mit der Membran getrocknet wurden, nachteilig sind aber der zusätzliche Prozessschritt und die Mehrkosten der Decal-Folie.

4.4.1.2 Besonderheiten und Prozessfenster des Decal-Prozesses

Neben den genannten Problemstellungen kristallisiert sich aus prozesstechnischer Sicht ein wesentlicher Unterschied zwischen Decal-Prozess und seinen Alternativen hervor: Während letztere in jedem Falle zu Membran-Elektroden-Einheiten mit je nach Prozessparametern besserer oder schlechterer Anbindung der Einzelschichten führen, ist der Parameterraum des Decal-Prozesses durch das Prozessfenster des Übertrags der Elektrode von Decal-Folie auf Membran im Heißpressschritt begrenzt.

Wesentlichen Einfluss auf das Prozessfenster hat dabei die ausgewählte Decal-Folie. Aufgrund seiner niedrigen Oberflächenenergie und daraus resultierenden guten Übertragbarkeit der Elektrodenschicht bei gleichzeitig guter Temperaturbeständigkeit wird, wie auch schon in der ersten Veröffentlichung zum Decal-Prozess von Wilson und Gottesfeld [211], in der Wissenschaft nahezu ausschließlich PTFE als Decal-Folie verwendet. Lediglich in einigen wenigen Veröffentlichungen werden alternative Materialien genannt. So nutzten Jeon et al. [218] und Bender et al. [219] das Polyimid Kapton bei Übertragstemperaturen von 140 °C beziehungsweise ohne Temperaturangabe, You et al. [220] und Thanasilp et al. [221] PET bei 140 - 160 °C beziehungsweise biaxial orientiertes PET (boPET) bei 137 °C, während Wheeler et al. [222] Polyvinylidenfluorid (PVDF) als weitere Möglichkeit erwähnten. Cho et al. [223] verglichen das Übertragsverhalten von PTFE, Kapton, Polydimethylsiloxan (PDMS) und Aluminium-Folien bei 140 °C, 5 und 8 Minuten Verpressdauer für Elektroden mit Platin- und Platin-Ruthenium-Katalysatoren. Für die Autoren erwies sich dabei insbesondere PDMS als vielversprechend, während Kapton, im Gegensatz zum Einsatz bei Jeon und Bender, völlig ungeeignet erschien. Gleichzeitig wurde ein signifikanter Einfluss der Verpressdauer und des Katalysators der Elektrode ausgemacht. Schließlich wurde aufgezeigt, dass das Aufbringen einer dünnen PFSI-Schicht auf der Elektrode das Übertragsverhalten deutlich verbessert. Alternativ kann der Übertrag durch Auftrag einer kolloidalen Sollbruchschicht aus Kohlenstoff und Nafion[®] zwischen Decal-Folie und Elektrode verbessert werden [223,224]. Krishnan et al. [225] wiesen nach, dass mit diesen beiden zusätzlichen Schichten auch für sogenannte Hydrocarbon-Membranen ein guter Übertrag bei Temperaturen um 140 °C erreicht werden kann. Cho et al. dagegen stellten fest, dass sich der Übertrag durch Behandlung mit flüssigem Stickstoff nach dem Heißpressen verbessert [226].

Bei Verwendung von Decal-Folien aus PTFE und PFSI-Membranen in H⁺-Form wird der Übertrag üblicherweise bei Prozessparametern um 140 °C, Drücken von einigen Megapascal und Verpressdauern von einigen Minuten erzielt. Für PFSI-Membranen mit anderen Kationen werden typischerweise dagegen Temperaturen um ca. 200 °C eingesetzt. Werden die Transferparameter variiert, dann primär zur Optimierung der Produkteigenschaften und nicht zur Bestimmung des Transferfensters, sodass sich zu letzterem nur vereinzelt Hinweise finden. So deuten die Versuche von Saha et al. [227] auf einen positiven Einfluss der Erhöhung von Temperatur, Druck und Verpresszeit auf den Übertrag hin. Auch die Ergebnisse von Cho et al. [226] könnten auf einen positiven Druckeinfluss, dagegen aber auf einen niedrigen Temperatureinfluss hindeuten. Beide Effekte sind aber in der Veröffentlichung nicht von einem möglichen Dickeneinfluss der Elektrodenschicht zu trennen. Zuletzt sei nochmals auf Mehmood et al. [215] verwiesen, die die erste wissenschaftliche Veröffentlichung zum Decal-Prozess unter Verwendung von Rollenpressen für sich reklamieren. Hierin wurde festgestellt, dass PTFE bei Verpressen Dimensionsänderungen mit sich bringt, und daher Kapton verwendet. Im Gegensatz zum diskreten Pressen mit 8 MPa für 8 min bei

150 °C wurde im kontinuierlichen Transfer bei gleicher Temperatur, einem Druck von 3 MPa und einer Transportgeschwindigkeit von 0,05 m/min ein deutlich besserer, wenn auch nicht vollständiger Übertrag erzielt. In einer zweiten, recht neuen Veröffentlichung wurden auch erste Versuche zum Übertragsfenster im kontinuierlichen Prozess unter Verwendung einer mit einer Sollbruchschicht aus Kohlenstoff bedeckten Kapton-Folie durchgeführt [216]. Dabei wurde festgestellt, dass mit Drücken von mindestens 1 MPa, Temperaturen von 140 - 180 °C und Geschwindigkeiten von 0,025 - 0,1 m/min ein erfolgreicher Übertrag erzielt werden kann. Die verwendeten Geschwindigkeiten sind aber weit geringer als aus Kostengründen industriell benötigt. Zudem liefert die Arbeit außer der Beobachtung, dass mit recht geringen Drücken gearbeitet werden kann, keinen Ansatz zur Erklärung des Übertrags.

Insgesamt ist also festzustellen, dass trotz seiner elementaren Bedeutung die grundlegenden Einflüsse und Mechanismen des Übertrags der Elektrode von Decal-Folie auf Membran noch weitestgehend unverstanden sind. Einigkeit herrscht lediglich in der Annahme, dass die Prozess Temperatur mindestens in der Größenordnung der Glastemperatur der Membran liegen sollte, dass zu hohe Temperaturen aber aufgrund potentieller Materialschädigungen zu vermeiden sind. So wird vermutet, dass bei niedrigeren Temperaturen die Membran nicht ausreichend anschmilzt [214], beziehungsweise nach neuerer Interpretation keine ausreichende Kettenverschlaufung zwischen Ionomer von Membran und Elektrode stattfindet [110]. Dabei ist ebenfalls zu beachten, dass mit der Temperatur vor oder während dem Fügevorgang eine höhere Glastemperatur der Membran aufgrund des verlorenen plastizierenden Effekts von Wasser induziert werden kann [110]. Ebenso sollten zu hohe Temperaturen aber aufgrund potentieller Materialschädigungen vermieden werden. Möglich sind beispielsweise eine reduzierte Protonenleitfähigkeit der Elektrode [110] und Effekte wie verringerte Wasseraufnahmefähigkeit, Degradation der ionischen Endgruppen des PFSIs oder teilweise Delamination der Elektrode von der Membran [214].

4.4.2 Einfluss der Herstellparameter auf Produkteigenschaften

Beide wesentlichen Schritte im Herstellungsprozess von CCMs, das Anrühren einer Katalysator tinte mit anschließender Beschichtung und Trocknung zur Elektrodenschicht wie auch das folgende Heißpressen von Elektrode und Membran, können die Produkteigenschaften wesentlich beeinflussen und sollen daher kurz diskutiert werden.

4.4.2.1 Herstellung der Elektrodenschicht im Tintenprozess

Die Herstellung der Elektrodenschicht im Tintenprozess erfolgt in zwei separaten, sich aber gegenseitig bedingenden Schritten: Zum einen dem Anrühren von Katalysator, PFSI, Lösemitteln und gegebenenfalls Additiven zur Katalysator tinte, zum anderen dem Beschichten und anschließenden Trocknen der Schicht auf dem von der gewählten Herstellungsalternative abhängigen Substrat, im Fall des Decal-Prozesses der Decal-Folie. Neben dem in Kapitel 4.2 bereits diskutierten maßgeblichen Einfluss durch Art und Zusammensetzung von Katalysator, PFSI und Additiven bedingen auch die Prozessparameter sowie die gewählten Lösemittel Struktur und Funktion der Elektroden.

Insbesondere der Einfluss des Lösemittels wird in der Literatur seit langem intensiv erforscht. Aus Prozesssicht muss das Lösemittel sowohl das PFSI, als auch den Katalysator dispergieren und bedingt über Rheologie und Oberflächenspannung auch die Verarbeitbarkeit der Tinte in erheblichem Maße. Viel beachtet ist die Arbeit von Uchida et al. [228], in welcher Lösungen von Nafion[®] in Isopropanol mit verschiedenen Lösemittel vermischt werden. Wesentliche Beobachtung ist, dass die

Dielektrizitätskonstante ϵ des Lösemittels das Agglomerationsverhalten von Nafion® entscheidend beeinflusst: Für $\epsilon > 10$ scheint eine Lösung vorzuliegen, für $10 > \epsilon > 3$ sind Nafion®-Kolloide in der Lösung erkennbar, während für $\epsilon < 3$ Ausfällung des Nafions® beobachtet wird. Das in Ethanol gelöste, chemisch sehr ähnliche Flemion verhält sich Uchida zufolge sehr ähnlich. Uchida zieht daraus den Schluss, dass für $\epsilon > 10$ die hydrophilen Seitenketten energetisch in der Lösung stabilisiert werden, sich für $\epsilon < 10$ dagegen eine Mizellenstruktur mit nach innen gerichteten Seitenketten bildet, die für $\epsilon < 3$ weiter agglomerieren. Katalysatoren dagegen weisen ein anderes Lösemittelverhalten auf, so beobachtet Scheiba [93] Ausfällung in einem polaren Alkohol-Wasser-Gemisch sowie ein kolloides Verhalten für Pentylazetat ($\epsilon = 4,75$) und zeigt Analogien zum Verhalten von Kohlenstoffpartikeln in Lösemitteln auf. Die Zugabe von Nafion® in einem polaren Lösemittelgemisch und Mischen über zwei Tage verkehrt das Verhalten wiederum, sodass das Katalysator-PFSI-Gemisch in der Mischung aus polaren Lösemitteln in kleinen, homogenen Partikelgrößen resultiert, die kolloiden Strukturen in Pentylacetat dagegen nur wenig verändert werden. Auch die Wechselwirkung von Katalysator und Ionomer ist also stark durch die Lösemittel bedingt. Ein Gleichgewicht scheint sich aber erst nach längerem Mischen einzustellen, was wiederum die Vergleichbarkeit verschiedener Veröffentlichungen einschränkt.

Der Einfluss des Lösemittels auf das rheologische Verhalten von Katalysator-tinten wird beispielsweise von Huang et al. [229] untersucht: Bei Verwendung polarer Lösemittel und kurzer Mischdauer wird für alle Tinten ein unterschiedlich stark ausgeprägtes, scherverdünnendes Verhalten erkannt, zudem scheint das Niveau der Viskosität deutlich mit der Viskosität des Lösemittels zu korrelieren. Wichtig ist ebenfalls, die Hydrophilie beziehungsweise Oberflächenspannung von Tinte und Substrat abzustimmen, um eine gute Beschichtbarkeit zu ermöglichen [219]. Wiederholt wird zudem von der Ausbildung einer PFSI-Schicht nach dem Trocknungsprozess berichtet: So beobachten Xie et al. [140] bei Verwendung von PTFE als Decal-Folie eine PFSI-Schicht auf der der Decal-Folie zugewandten Seite, was durch Interaktion des PTFE-Rückgrats des PFSIs mit der Oberfläche erklärt wird, während Suzuki et al. [139] eine PFSI-Schicht auf der dem Teflon abgewandten Seite erkennen und dies durch langsames Absetzverhalten des PFSIs erklären. Beide Fälle werden offenbar durch den Trocknungsvorgang bestimmt, weshalb Siedepunkt des Lösemittels und Trocknungsparameter eine relevante Rolle spielen können. Während des Trocknungsvorgangs entstehen zudem je nach Lösemittel unterschiedlich stark ausgeprägte Rissstrukturen in der Elektrode [230]. Außerdem kann die Porengrößenverteilung und damit die Leistung im Massentransportbereich durch die Trocknungstemperatur beeinflusst werden [231]. Die Rissausbildung und -struktur in Elektroden ist allerdings auch stark durch das Mischverfahren beeinflusst. Nicht zuletzt ist die Leistung der CCM zum Teil deutlich vom gewählten Lösemittel abhängig [228,229,230,232,233].

Zusammenfassend bedingt die Elektrodenherstellung in starkem Maße Struktur und Funktion von Catalyst Coated Membranes. Durch die Vielzahl an Prozessparametern wie Mischverfahren, -dauer, -leistung, -temperatur, -reihenfolge, Beschichtungs- und Trocknungsverfahren und -parametern, Standzeiten sowie den zeitabhängigen Wechselwirkungen je nach Materialparametern von Katalysator, PFSI, Lösemittel, Additiven und Substrat sowie weiteren prozesstechnischen Nebenbedingungen ergibt sich ein hochkomplexes Optimierungsproblem.

4.4.2.2 Fügen von Membran und Elektrode durch Heißpressen

Das Heißpressen unter Druck und Temperatur zur Erzeugung einer ausreichenden mechanischen und elektrischen Verbindung kann zu deutlichen Materialveränderungen in Membran und Elektrode

führen. Nicht zuletzt ist die Qualität der Anbindung deutlich von Prozess- und Materialparametern abhängig.

Gerade der Einfluss von Temperatur auf PFSIs und PFSI-Membranen wird in der Literatur breit untersucht. Dies wird schon bei der gerade für dünne Membranen üblichen Herstellung über Gießen von PFSI-Lösungen sichtbar. So wird einhellig berichtet, dass durch Gießen und Trocknen bei Raumtemperatur hergestellte Membranen, häufig als „recast membranes“ bezeichnet, im Gegensatz zu extrudierten Membranen in einer Reihe von polaren Lösemitteln löslich, spröde und zum Teil rissig sind, sowie allgemein schlechte mechanische Eigenschaften besitzen [75,76]. Durch Gießen und Trocknen bei höheren Temperaturen unter Verwendung von höhersiedenden Lösemitteln wie DMF zu sogenannten „solution-processed membranes“ verringern sich diese Unterschiede [76]. Insbesondere nimmt die Löslichkeit stark mit steigender Trocknungstemperatur ab, ist allerdings bei gegebener Trocknungstemperatur ebenso stark vom verwendeten Lösemittel abhängig [76]. Gleiches wird durch Temperaturbehandlung von „recast membranes“ erzielt, wobei Temperatur [75] und Zeit [112] von Bedeutung sind. Dabei scheint die Löslichkeit direkt mit dem Lösemittelquellen von Membranen zu korrelieren. Zugleich verändert Quellen bei höheren Temperaturen das Quellen bei Raumtemperatur, ist aber durch Temperaturbehandlung reversibel [80]. Üblicherweise werden all diese Effekte durch die unter Temperaturbehandlung induzierte Kristallinität erklärt [75,76,234]. Weiterhin wird vermutet, dass ein Zusammenhang mit der Glasübergangstemperatur des Ionomers besteht [67] und Temperaturbehandlung über der Glasübergangstemperatur die Löslichkeit stark mindert [235].

Eine Temperaturbehandlung scheint also wesentliche Eigenschaften von Membranen zu verändern. Neben der auch in weiteren Veröffentlichungen festgestellten Veränderung der Kristallinität, scheint auch die Glasübergangstemperatur erhöht [234] sowie insbesondere die Protonenleitfähigkeit von Membranen in H^+ -Form verschlechtert zu werden, was durch die geringere Kettenmobilität durch erhöhte Kristallinität [110], beziehungsweise veränderter Anordnung der Seitenketten erklärt wird [236]. Temperaturbehandlung führt jedoch nicht zwangsläufig zu verschlechterter Protonenleitfähigkeit, so wird von erhöhter Leitfähigkeit nach Behandlung in Na^+ -Form [236] und sogar von erniedrigter Kristallinität und erhöhter Protonenleitfähigkeit für verschiedene H^+ -Formen berichtet [237]. Wie bereits in Kapitel 4.1.3.2 erwähnt, kann gleichzeitige Behandlung mit Temperatur und Druck eine ausgeprägte Anisotropie der Protonenleitfähigkeit mit deutlich geringerer Leitfähigkeit orthogonal zur Ebene induzieren [122,123], was für den Schritt des Heißpressens von erheblicher Relevanz ist.

Auch mögliche Veränderungen der Elektrode durch Druck und Temperatur beim Heißpressen sind in der Literatur gut belegt. Dabei kann prinzipiell der Kinetikbereich durch Änderung des Katalysators oder der elektrochemisch aktiven Oberfläche, der Ohmsche Bereich durch Änderung der ionischen Leitfähigkeiten als auch der Massentransportbereich durch Änderung der Porensysteme betroffen sein. So wird wiederholt von einer deutlichen Vergrößerung der Platinpartikel durch den Heißpressvorgang berichtet (vgl. [238,239]). Die damit zusammenhängende elektrochemisch aktive Oberfläche dagegen scheint zuerst mit steigender Heißpresstemperatur und -dauer stark zuzunehmen, was durch eine verbesserte ionische Anbindung erklärt wird, bevor sie entsprechend der verringerten Platinoberfläche sinkt [214,235,239]. Die ionische Leitfähigkeit der Elektrode wird mit steigender Verpressdauer kleiner und steigt bei moderaten Verpresstemperaturen erst an, um dann deutlich abzufallen [235]. Auch die Porosität beziehungsweise Dicke der Elektrodenschicht scheint stark durch das Heißpressen beeinflussbar [239,240], teilweise wird durch veränderte Heißpressparameter die Dicke um über 50 % reduziert [241]. Auch die Porengrößenverteilung kann durch Temperaturbehandlung modifiziert werden, beispielsweise wird beobachtet, dass mit zunehmender Temperatur das Volumen kleiner Poren deutlich zurückgeht, während das Volumen größerer Poren erst steigt und dann stark abnimmt [235]. Nicht zuletzt wird die eigentliche

Zielstellung des Heißpressens, die mechanische und elektrische Verbindung von Elektrode und Membran natürlich entscheidend durch die Heißpressparameter beeinflusst. Zum Teil wird auch versucht, durch Vorbehandlung die Anbindung der Elektrode an die Membran zu verbessern. Neben dem bereits erwähnten, häufiger eingesetzten Imprägnieren der Elektrodenfläche mit einer Nafionschicht [223,242,243] wird auch mit Behandlung durch Sandstrahlen [244], Plasma [245,246], Ionenbeschuss [247], Elektronenstrahlolithographie [248] oder Laserpulsen [249] experimentiert.

Insgesamt können also die Heißpressparameter die Performance signifikant beeinflussen. Allerdings ist die Abhängigkeit nicht linear durch die Haupteinflussparameter Temperatur, Druck und Zeit, sondern auch durch deren Wechselwirkung miteinander gegeben [214,220,235,239,240,241,250]. Häufig wird von einem eindeutigen Optimum berichtet: Zuerst nimmt mit zunehmender Verpresstemperatur und -dauer die Güte der Anbindung von Membran und Elektrode oder die elektrochemisch aktive Oberfläche zu. Mit weiter steigender Temperatur und Zeit scheinen dann die abnehmende Katalysatoroberfläche, die sinkende Protonenleitfähigkeit von Elektrode und Membran oder, insbesondere im Zusammenspiel mit höheren Drücken, die verminderte Porosität zu dominieren. Welcher der beschriebenen Effekte konkret dominiert, muss aber im Einzelfall geprüft werden.

Weiterhin wird vermutet, dass die Verpressparameter auch das Langzeitverhalten beeinflussen [241,251,252]. Naheliegend ist ein Zusammenhang zwischen den Verpressparametern und einer Delamination von Elektrode und Membran, welche vereinzelt beobachtet wird. Kundu et al. beispielsweise vermuten, dass Risse zwischen Elektrode und Membran bereits durch die Herstellung induziert und durch Stresseinflüsse im Betrieb lediglich verstärkt werden. Allerdings wird ebenfalls darauf hingewiesen, dass nur selten von Delamination berichtet wird [252]. Kim et al. berichten in mehreren Veröffentlichungen von Delamination zwischen Elektrode und Gasdiffusionslage nach Temperatur-Zyklisierung unter den Gefrierpunkt [253,254] und zeigen per Modellierung auf, dass Delamination den Ohmschen Widerstand der Zelle signifikant erhöhen kann [255]. Trotz des potentiellen Einflusses auf das Langzeitverhalten einer Zelle gibt es jedoch bisher keine etablierten Testverfahren zur Bewertung der mechanischen Anbindung von Elektrode und Membran, sondern lediglich erste Ansätze über Lösemittel-Zyklisierung mit anschließender Leistungsmessung [251], Ultraschallbehandlung in Lösemittelgemischen [256], sowie per Mikrokratzttest [257] und T-Peel-Test [256]. Weiterhin wird von schnellerer Degradation einer stark verpressten MEA mit niedriger Porosität berichtet, die mit stärkerer Zunahme der Katalysatorpartikelgröße einhergeht [241].

5 Methoden - Charakterisierung des Decal-Prozesses

Eine umfassende Charakterisierung des Decal-Prozesses sollte für alle Subprozesse sowohl das Prozessfenster als Raum der möglichen Prozessparameter, wie auch die möglichen Auswirkungen der Parameter auf Produkteigenschaften wie Struktur und Funktion betrachten. Zur Begrenzung des Untersuchungsraums wird in vorliegender Arbeit auf die Charakterisierung der Tinteneigenschaften verzichtet, sodass nur Produkte in fester Form, das heißt Membran, Katalysator, Elektrode und resultierende katalysatorbeschichtete Membran, untersucht werden. Hauptsächlich betrachteter Subprozess ist somit der Transfer der Elektrode von Decal-Folie auf Membran im Kalenderprozess.

5.1 Adhäsion und Kohäsion – das Prozessfenster Transfer

Im Transferschritt wird der Verbund Membran / Elektrode / Decal-Folie mit den Parametern Zeit, Temperatur und Druck behandelt, mit dem Ziel, einen vollständigen Übertrag der Elektrode von Decal-Folie auf Membran zu erzielen. Damit ist sowohl die durch die Transferparameter zu erzielende Adhäsion von Elektrode und Membran, als auch die schon vorher gegebene, durch die Transferparameter gegebenenfalls veränderte Adhäsion von Elektrode und Decal-Folie von Bedeutung. Da im Anschluss der Folienverbund durch Abzug der Decal-Folie getrennt wird, sind auch die Kohäsion von Elektrode und Membran relevant. Das kohäsive Versagen von Membranen wird als unwahrscheinlichster Fall in vorliegender Arbeit nicht betrachtet.

5.1.1 Adhäsion Elektrode / Membran

Wie in vorangehendem Kapitel aufgezeigt, existiert bisher kein standardisiertes Verfahren zur Bewertung der Adhäsion von Elektrode und Membran. Im Rahmen dieser Arbeit wurden daher die vielversprechendsten veröffentlichten Ansätze in einer Reihe von Versuchen an Standardmaterialien eigener Herstellung getestet. Bei mechanischer Prüfung per T-Peel-Test konnte im Gegensatz zu Danerol et al. [256], wo zumindest ein Mischbruch mit adhäsiven Anteilen zwischen Elektrode und Membran und kohäsiven Anteilen in der Elektrode beobachtet wird, zumeist nur ein rein kohäsiver Bruch der Elektrode herbeigeführt werden. Dies ist in Übereinstimmung mit den Untersuchungen von Jia et al. [258] zu sehen, wo bei Prüfung per Double Cantilever Beam-Test ebenfalls nur von kohäsivem Versagen der Elektrode berichtet wird. Eine Temperatur-(DI-)Wasser-Zyklierung führte in Gegensatz zu den Versuchen von Liang et al. [251], wo von Ablösen der Elektrode nach der Zyklierung sowie von veränderten Strom-Spannungs-Kennlinien berichtet wird, zu keiner messbaren Delamination oder Funktionsveränderung. In REM-Aufnahmen des Querschnitts der behandelten Proben konnten zwar teilweise geringe Risse zwischen Elektrode und Membran nachgewiesen werden, jedoch bleibt die Quantifizierung umständlich und durch die betrachtete Größenordnung sehr lokal. Auch ein möglicher, unzureichend zu bewertender Einfluss der Probenpräparation per Kryobrush erschwert die Interpretation. Bei Ultraschallbehandlung in DI-Wasser konnte auch nach verglichen zu Danerol et al. [256] deutlich längeren Zeiten und bei verschiedenen Wasserbadtemperaturen nur geringe Delamination bei hoher Streuung beobachtet werden. Alle Methoden scheinen also nicht geeignet zur systematischen Quantifizierung der Adhäsion von Elektrode und Membran und wurden in dieser Arbeit nicht weiterverfolgt.

5.1.1.1 Das Modellsystem Membran / Membran zur Vorhersage der Adhäsion

Auf Basis theoretischer Überlegungen wurde daher ein anderer Ansatz zur Vorhersage der Adhäsion zwischen Elektrode und Membran gewählt. Da typische Elektroden neben dem geträgerten Katalysator maßgeblich aus einem der Membran sehr ähnlichen PFSI bestehen und typische

Fügetemperaturen oberhalb eines oder mehrerer thermischer Übergänge des PFSIs liegen, erscheint die Haftung durch Polymerdiffusion als wahrscheinlichster Adhäsionsmechanismus. In diesem Fall müsste das Fügen von Elektrode und Membran eine dem Fügen von Membran und Membran ähnliche Parameterabhängigkeit aufweisen. Letztere lässt sich verhältnismäßig einfach per T-Peel-Test evaluieren.

Um das Fügeverhalten von PFSI-basierten Produkten wie Elektrode und Membran von PEMFCs zu untersuchen, wurden also PFSI-Membranen in einer Heißsiegelpresse bei verschiedenen Zeiten, Temperaturen und Drücken gefügt und die resultierende Adhäsion mit einer herkömmlichen Zugprüfmaschine per T-Peel-Test quantifiziert. Als Referenzmembran für Industrie und Wissenschaft wurden gegossene DuPont™ Nafion® NRE-211®-Membranen verwendet, deren Eigenschaften bereits in einer Reihe von Veröffentlichungen [65,68,101,102,103,105,116] untersucht wurden. Im Gegensatz zu den in der Literatur üblichen, umfangreichen Vorbehandlungsprozeduren wurden die Membranen im Lieferzustand verwendet, was der industriellen Praxis angemessener erscheint. Konkret wurden die auf der Rolle angelieferten Membranen mit einem Rollenschneider zu Dimensionen von 100 mm * 10 mm geschnitten. Anschließend wurden die Schutzfolien zu beiden Seiten der Membran vorsichtig mit an den Ecken überlappenden Haftklebern entfernt, wie im Datenblatt von DuPont™ [259] empfohlen. Nun wurden die Stücke halbiert und mit Pinzetten zu einer Probe mit Maßen von 50 mm * 10 mm aus zwei übereinanderliegenden Membranen gestapelt. Da jeglicher Überstand die effektiv gefügte Fläche und somit die Druckverteilung wie auch die ausgewertete Adhäsion verfälschen würde, wurde eine möglichst exakte Ausrichtung angestrebt. Der eigentliche Fügevorgang wurde auf einer Kopp Laboratory Sealer SGPE 3000 Heißsiegelpresse mit Heißsiegelbacken aus Messing und Dimensionen von 12,5 mm * 50 mm durchgeführt, wodurch somit eine Fläche von 12,5 mm * 10 mm gefügt wurde. Um ein Anschmelzen der Membranstücke an die Heißsiegelbacken zu verhindern, wurden die zu fügenden Membranstücke zwischen zwei etwa 30 mm * 70 mm große Folienstücke aus ETFE platziert. Der Folienstapel aus zwei Membranen zwischen zwei ETFE-Folien wurde erst unmittelbar vor dem eigentlichen Schweißvorgang zwischen die Heißsiegelbacken eingeführt, wobei insbesondere der direkte Kontakt mit den Backen vermieden wurde. Ebenso wurde der Stapel direkt nach dem Fügevorgang wieder entnommen und zum Abkühlen auf eine Aluminiumplatte gelegt. In einer Reihe von Vorversuchen wurde festgestellt, dass jegliche Zeit vor oder nach dem Schweißvorgang die Adhäsion der Membranen deutlich erhöhte, weshalb sich eine exakte Durchführung als kritisch für eine gute Reproduzierbarkeit erwies. Nach dem Abkühlen und vor der eigentlichen Prüfung wurden die gefügten Membranproben standardmäßig für etwa 10 Minuten an Laborbedingungen äquilibriert und für ein besseres Handling an den ungefügten Peel-Armen mit gewöhnlichem Haftkleber verstärkt. Die Prüfung per T-Peel-Test wurde an einer Zwick/Roell zwickiLineZ2.5 Zugprüfanlage mit 20 N-Kraftmessdose durchgeführt, wobei eine Einspannlänge von 50 mm und eine Prüfgeschwindigkeit von 20 mm/min gewählt wurden. In Abbildung 5.1 sind Prüfkörper sowie ein typisches aus der Prüfung resultierendes Kraft-Weg-Diagramm dargestellt. Die markierten lokalen Maxima zu beiden Seiten der gefügten Fläche traten bei einem großen Teil der Parameterkombinationen auf. Die Absoluthöhe der Maxima erwies sich dabei als stark abhängig von Zeit und Temperatur, aber eher unabhängig vom gewählten Druck, wohingegen das Verhältnis vom Wert des Maximums zum Mittelwert des plateauartigen Mittelteils der Kurve mit zunehmendem Druck stark zunahm. Weiterhin konnte gerade bei mittleren Kraftniveaus häufig der sogenannte „Stick-Slip-Effekt“, ein bei zeitabhängigen Bruchvorgängen schon länger bekanntes Phänomen mit wechselnd sprungartiger oder langsamer Rissausbreitung (vgl. [260]), beobachtet werden.

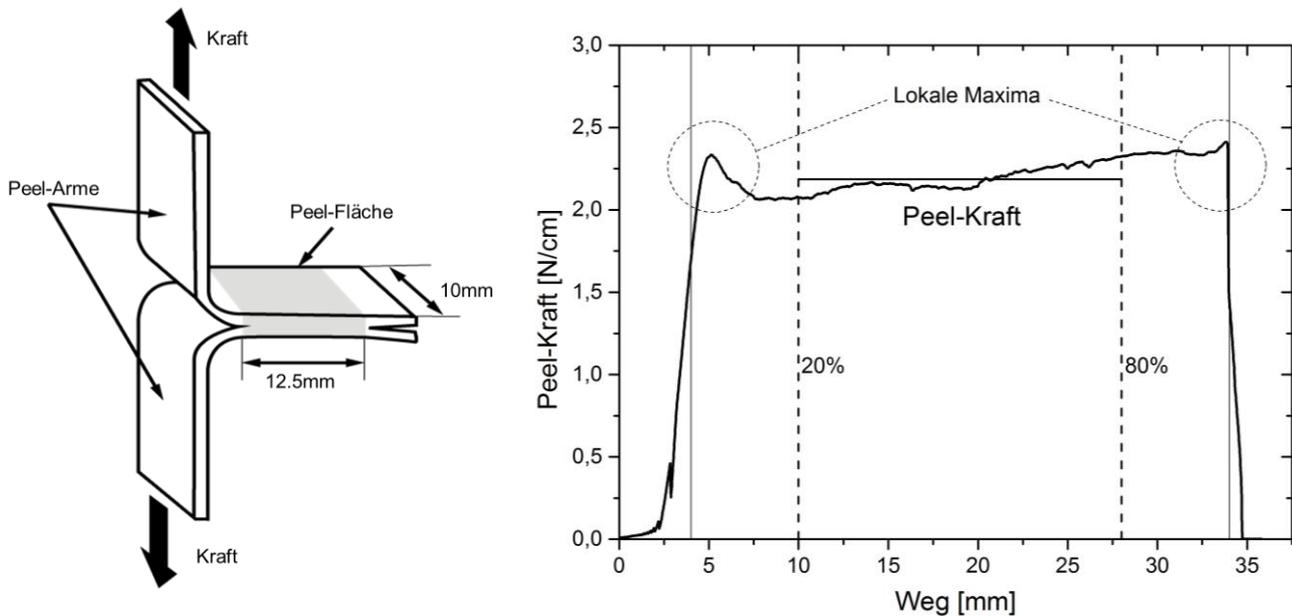


Abbildung 5.1: Probenkonfiguration und Datenauswertung im T-Peel-Test

Um eine Verfälschung der Ergebnisse durch erwähnte Maxima am Rand der gefügten Fläche zu verhindern, wurde die durchschnittliche Peel-Kraft in N/cm zwischen ungefähr 20 und 80 % des während des Bruchvorgangs zurückgelegten Wegs ausgewertet. Diese entspricht natürlich nicht der kritischen Energiefreisetzungsrate der gefügten Grenzfläche, sondern beinhaltet zusätzlich weitere Anteile wie die Energie zur elastischen oder plastischen Deformation der Peel-Arme, sodass die wahre kritische Energiefreisetzungsrate nur einem Teil des gemessenen Werts entspricht. Dies wird in einer Reihe von Veröffentlichungen über energetische Ansätze berücksichtigt (vgl. [261]), in vorliegender Arbeit aufgrund der großen Anzahl geprüfter Proben jedoch nicht verfolgt. Somit wird eine Proportionalität zwischen gemessener Peel-Kraft und kritischer Energiefreisetzungsrate der Grenzfläche vorausgesetzt, was angesichts konstanten Materials und gleichbleibender Probendimensionen in dieser Arbeit plausibel erscheint.

5.1.2 Kohäsion Elektrode

Auch zur Bewertung der Kohäsion von Elektroden existiert bisher kein etabliertes Standardverfahren, dem Autor ist lediglich eine Veröffentlichung von Jia et al. [258] bekannt. In dieser wurde der Einfluss von Kontamination durch Kationen und Chlorid-Ionen auf die kritische Energiefreisetzungsrate, sowie der Einfluss der Umgebungsfeuchte auf subkritisches Risswachstum der Elektrode anhand eines Double Cantilever Beam-Tests quantifiziert. Es wurde festgestellt, dass jegliche Kontamination wie auch erhöhte Feuchtigkeit die Kohäsion signifikant erniedrigt. Der für die Methodik kritische Schritt, die Herstellung der Double Cantilever Beams durch Verklebung der Elektroden mit den verwendeten 3 mm dicken Polycarbonat-Balken, wird jedoch leider nicht genauer beschrieben. So wird lediglich erwähnt, dass der verwendete Epoxy-Kleber für 20 Minuten bei 80 °C ausgehärtet wird, und angedeutet, dass die resultierende Klebstoffschichtdicke jeweils etwa einen Mikrometer beträgt. Das Auftragsverfahren bleibt dagegen unklar. Da die Oberfläche typischer Elektroden auf Decal-Folie Unebenheiten von deutlich über einem Mikrometer aufweist, scheint das Verfahren ohne Anpassung nur eingeschränkt anwendbar: Speziell für über den Decal-Prozess hergestellte Catalyst Coated Membranes, deren Oberfläche entsprechend der Oberfläche der Decal-Folie sehr glatt ist. Ziel ist es also, das Verfahren so anzupassen, dass zusätzlich rauere, auf Decal-Folien geträgerte Elektroden

untersucht werden können. Dies ist von Bedeutung, da nur so der Einfluss der Prozessparameter im Transferschritt auf die Kohäsion der Elektrode untersucht werden kann.

5.1.2.1 Probenherstellung und Versuchsdurchführung

Zur Probenherstellung festzulegen sind somit Material und Dimension der Biegebalken, Klebstoff und Klebstoffeintrag zwischen Elektrode und Biegebalken sowie die Methodik der Kraftereinleitung zur Erzeugung des Rissfortschritts wie auch die Methodik zur Erzeugung des Initialrisses in der Elektrode.

Da Kräfte in ähnlicher Größenordnung zu Jia et al. zu erwarten waren, wurden im Rahmen dieser Arbeit analog 3 mm dicke, 10 mm breite Polycarbonat-Balken und Lastklötze aus Aluminium, hier würfelförmig mit Kantenlänge 10 mm und Lochdurchmesser 4 mm mit Toleranz F7 und entsprechend gefertigter U-förmiger Aufhängung aus Aluminium, verwendet. Zur Verklebung von Lastklotz und Polycarbonat-Balken wurde der zum Kleben von Polycarbonat und Aluminium geeignete, raumtemperaturhärtende 2K-Methacrylatklebstoff Huntsmann Araldite® 2022 gewählt. Kritischer dagegen ist die Verklebung von Elektrode und Polycarbonat-Balken, welche möglichst keine Veränderung der Elektrodeneigenschaften verursachen soll. Eine solche könnte entstehen durch Eindringen des Klebers in die Porenstruktur, durch Lösemittel oder Wasser, wie von Jia et al. beobachtet, sowie durch Temperatureinwirkung beim Aushärten des Klebstoffs. Deshalb sollte der Klebstoff nicht physikalisch oder durch Polykondensation sowie möglichst niedertemperaturhärtend sein. Weiterhin muss natürlich eine ausreichende Haftfestigkeit zu Polycarbonat und Elektrode gegeben sein. Auf Basis dieser Überlegungen wurden verschiedene doppelseitige Haftklebstoffe sowie chemisch aushärtende Epoxy- und Methacrylatklebstoffe getestet.

Grundsätzlich konnten drei mögliche Varianten aus Klebstoff und Herstellung identifiziert werden: Eine Variante unter Verwendung von Haftklebstoffen sowie zwei Varianten unter Verwendung von Reaktivklebstoffen; die ersten beiden mit direkter Verklebung von Elektrode und Polycarbonat-Balken, letztere mit Aufrakeln und drucklosem Aushärten einer ersten Klebeschicht auf beiden Seiten der Elektrode, gefolgt von einer Verklebung der ersten Klebeschichten mit den Polycarbonat-Balken. Typische, aus den drei Varianten resultierende Bruchflächen sind in Abbildung 5.2 dargestellt, links die Haftklebvariante, mittig die Variante mit einer Klebstoffschicht je Seite, rechts mit zwei Klebstoffschichten je Seite.

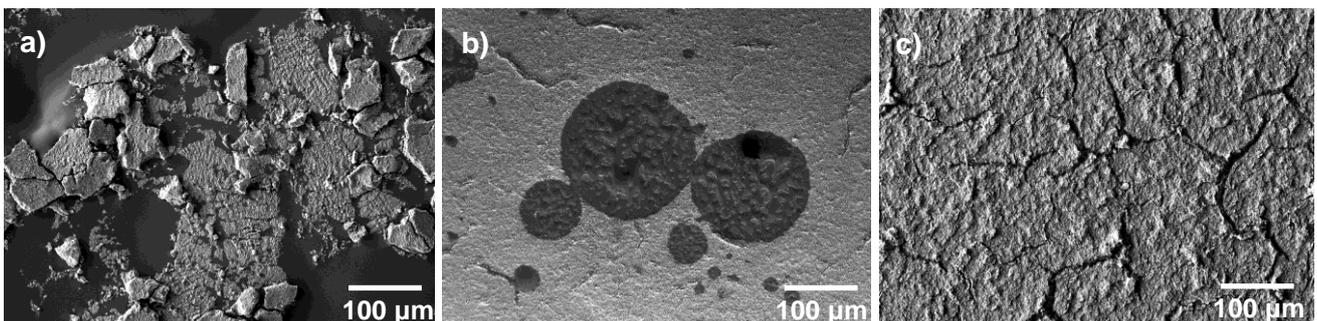


Abbildung 5.2: REM-Aufnahmen typischer Bruchflächen je Herstellungsvariante des Double Cantilever Beam-Tests: a) Haftklebvariante; b) und c) Varianten mit einfacher und zweifacher Verklebung mit Reaktivklebstoff; a) und c) per SE-Detektor, b) per InBeam-Detektor

Wie zu erkennen, ergibt sich bei Prüfung der Haftklebvariante ein Mischbruch mit stark zersplitterter Elektrode, was auf unzureichende Haftung aller verwendeten Klebebandtypen und deutlich erkennbare Relaxationseffekte des Haftklebstoffs während der Prüfung zurückzuführen ist. Letztere schränken zudem die Auswertbarkeit nach linearelastischen Modellen ein, weshalb diese Variante

für ungeeignet befunden wurde. Bei der Variante mit direkter Verklebung von Elektrode und Polycarbonat-Balken mit Reaktivklebstoff ist zwar ein sauberer, rein kohäsiver Bruch in der Elektrode zu erkennen. Gerade anhand der elementsensitiven Aufnahme per InBeam-Detektor können aber runde Flächen anderer Zusammensetzung identifiziert werden, was klar auf ein Eindringen des Flüssigklebstoffs in die Poren hindeutet und zu verfälschten Werten führt. Lediglich die Variante mit drucklos aufgetragener Schutzschicht scheint keines der beiden Probleme aufzuweisen. Um auch das mögliche Eindringen von Flüssigklebstoff in die häufig vorhandenen Trocknungsrisse von Elektroden zu minimieren, wurden weiter verschiedene Flüssigklebstoffe, vorzugsweise hoher Viskosität, getestet und anhand gemessener Kraftwerte und Begutachtung der Bruchflächen bewertet. Somit wurde schließlich der 2K-Epoxidharzklebstoff 3M Scotch-Weld™ DP110 als geeigneter Klebstoff ausgewählt.

Der Prozess zur Herstellung der in Abbildung 5.3 a) illustrierten Prüflinge für den Double Cantilever Beam-Test wurde also wie folgt festgelegt: Ein circa 3 cm * 13 cm großer Bereich einer Elektrode auf Decal-Folie oder Catalyst Coated Membrane wird von der Rolle geschnitten. Eine 100 µm dicke PTFE-Folie mit einer Größe von etwa 5 cm * 15 cm und einer 2,5 cm * 12 cm langen Aussparung wird auf der Elektrode platziert. Anschließend wird mit einer Handpistole auf einem Ende der PTFE-Folie eine ausreichende Menge des DP110-Klebstoffs aufgetragen und diese mit einem Lineal oder ähnlichem Hilfsmittel über die Elektrode gerakelt. Dabei sollte das Lineal in einem Winkel von etwa 80° geführt werden, damit eine möglichst geringe in Richtung der Elektrode resultierende Kraft auf den Flüssigklebstoff wirkt. Anschließend wird die Probe für 150 min bei 70 °C im Ofen ausgehärtet. Im Fall einer Elektrode auf Decal-Folie wird anschließend die Decal-Folie vorsichtig von der Elektrode mit Klebstoffschicht abgezogen. Dabei sollte möglichst nur eine Biegung der Decal-Folie erfolgen, da dies zu einem einfacheren und vollständigeren Ablösen der Elektrode führt. Mit gleicher Prozedur wird nun eine Schutzschicht auf die zweite Seite der Elektrode aufgetragen und ebenfalls für 150 min bei 70 °C ausgehärtet. Nach der Ofenbehandlung wird über die volle Länge des Polycarbonat-Balkens eine Klebstoffspur aufgetragen und der Balken vorsichtig mit einer Klebeschicht der Probe verpresst, sodass eine vollflächige Verklebung ohne Luftblasen entsteht. Nach erneutem Ausheizen für 150 min bei 70 °C wird gleiches für den zweiten Polycarbonat-Balken durchgeführt, wobei auf eine genaue Ausrichtung der Balken übereinander zu achten ist. Schließlich werden die beiden Aluminium-Lastklötze an einem Ende des Doppelbalkens mit genanntem Methacrylatklebstoff angeklebt und für 24 h bei Raumtemperatur ausgehärtet. Die notwendige Rissinitiation kann durch vorsichtiges Anritzen per Skalpell erfolgen. Aufgrund des bei Jia et al. erkannten und auch theoretisch zu erwartenden Einflusses der Feuchtigkeit auf die kritische Energiefreisetzungsrate der Elektrode wurden alle Proben vor Prüfung für mindestens 60 h unter Laborbedingungen von 23 °C und 45 % relativer Feuchte äquilibriert.

Zur Prüfdurchführung wurde wiederum die bereits genannte Zugprüfanlage Zwick/Roell zwickiLineZ2.5 mit 500 N-Kraftmessdose verwendet. Nach Einklemmen der U-förmigen Aufhängungen in die Standardprüfklemmen wurde die Probe zuerst oben eingehängt, dann die Kraftmessdose genullt, dann erst die Probe auch unten fixiert, um den Einfluss der Gewichtskraft der Probe konstant einfließen zu lassen. Die Prüfung selbst wurde mit einer Geschwindigkeit von 2 mm/min durchgeführt. Damit ergeben sich typische Kraft-Weg-Diagramme ähnlich denen in Abbildung 5.3 b), in der Messungen verschiedener Prüflinge eines Elektrodentyps dargestellt sind. Zu sehen ist der zu erwartende, abfallende sowie grundsätzlich für alle Proben ähnliche Kurvenverlauf. Auffällig sind die unterschiedlich hohen Initialkräfte, die allerdings einfach auf unterschiedlich lange Initialrisse zurückgeführt werden können und somit die Auswertung nicht beeinflussen. Weiter zu beobachten ist ein unterschiedlich stark auftretender Zick-Zack-artiger

Verlauf, welcher wiederum als „Stick-Slip-Effekt“ interpretiert wurde und auch bei Double Cantilever Beam-Tests schon lange bekannt ist (vgl. [260]).

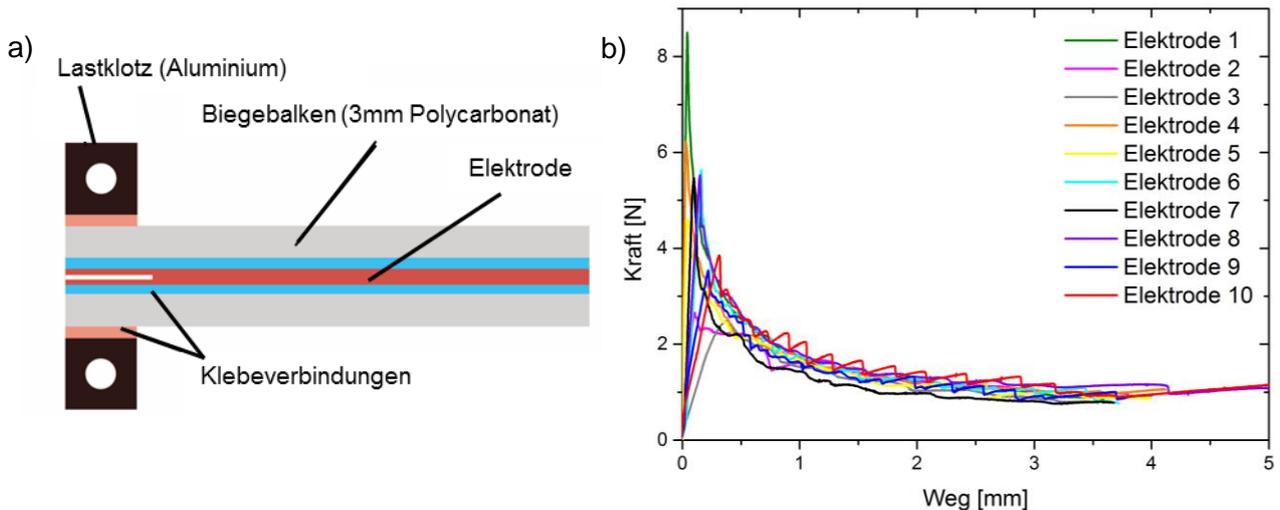


Abbildung 5.3: a) Schematischer Aufbau Double Cantilever Beam (DCB)-Prüfling; b) Typische Kraft-Weg-Diagramme beim DCB-Test an Elektroden gleichen Typs

5.1.2.2 Versuchsauswertung

Die erhaltenen Kraft-Weg-Diagramme können nun anhand der Theorien der linearen Bruchmechanik (LEFM) ausgewertet werden und somit die kritische Energiefreisetzungsrate in Mode I-Belastung G_{IC} der Elektroden bestimmt werden. Zwar sind, wie bereits diskutiert, die Annahmen der linearen Bruchmechanik beim Bruch von Polymeren und Polymerkompositen nicht gegeben. Dennoch entsprechen die in Modellen zur Polymerdiffusion vorhergesagten Zeitabhängigkeiten typischerweise den per LEFM gemessenen Abhängigkeiten, was deren Anwendung rechtfertigt. Weiter ist davon auszugehen, dass in Kompositmaterialien der Einfluss plastischer Verformungen durch die Füllmaterialien, hier also den Katalysator, begrenzt wird.

Double Cantilever Beam-Experimente können per LEFM auf verschiedene Weisen zur Berechnung von kritischen Energiefreisetzungsraten ausgewertet werden. Blackman et al. [262] beispielsweise nennen die Flächenmethode („area method“), in welcher die Veränderung der dreiecksartigen Fläche zwischen Kraft-Weg-Kurve und Ursprung mit inkrementeller Risslänge, die Nachgiebigkeitsmethode („compliance method“), in welcher die Veränderung der elastischen Nachgiebigkeit mit inkrementeller Risslänge, die Balkenmethode („simple beam approach“), bei welcher nur Risslänge und korrespondierende Kraft, und schließlich die Wegmethode („displacement method“), bei welcher Risslänge, korrespondierende Kraft und Weg verwendet werden. Gunderson et al. zeigen, dass die kritische Energiefreisetzungsrate aus Kraft und Öffnungswinkel der Balken am Kraftangriffspunkt bestimmt werden kann [263]. Weiter kann die kritische Energiefreisetzungsrate aus zyklischen Beanspruchungskurven ermittelt werden (vgl. [258]), wobei die jeweilige Risslänge aus der gemessenen elastischen Nachgiebigkeit berechnet wird, was somit als Sonderform der Balkenmethode zu sehen ist. Häufig wird mit Korrekturfaktoren für verschiedene Randeffekte gearbeitet [262].

Im Rahmen dieser Arbeit wurden neben der bei Jia et al. [258] verwendeten Balkenmethode auch eine vereinfachte Flächenmethode sowie die Öffnungswinkelmethode nach [263] an 10 Proben aus Standardmaterial verglichen. Zur Auswertung per Balkenmethode werden über das Kraft-Weg-Diagramm hinaus Kraftwerten zugeordnete Risslängen benötigt, welche während der Messung aufgenommen werden müssen. Konkret wurde während der Messungen der Risslängenfortschritt

beobachtet und nach jeweils 5 mm Rissfortschritt der zugehörige, über die Prüfgeschwindigkeit linear fortschreitende und damit einfacher zu erfassende Weg notiert. Der Weg wurde anschließend über das Kraft-Weg-Diagramm der jeweiligen Kraft zugeordnet. Pro Prüfling konnten somit etwa 9-12 Kraft-Risslängen-Paare erfasst werden, welche anhand Formel 5.1 in die kritische Energiefreisetzungsrate der Elektroden umgerechnet wurden. Dabei sind G_{IC} die kritische Energiefreisetzungsrate in Mode I-Belastung der Elektrode, F und a ein Kraft-Risslängenpaar, b und h Breite und Höhe eines Polycarbonat-Balkens, hier also 10 mm und 3 mm, und E der E-Modul. Der Multiplikatorterm am Ende der Formel entspricht einer Korrektur für aufhängungsbedingte Modellabweichungen und wirkt sich somit vor allem bei kleinen Risslängen aus.

$$G_{IC} = (12F^2a^2 / b^2h^3E) * (1+0,64h / a)^2 \quad \text{Formel 5.1}$$

Die ermittelten kritischen Energiefreisetzungsraten der 10 Proben sind in Abbildung 5.4 a) dargestellt. Wie zu sehen, liegen die ermittelten Werte reproduzierbar und fast vollständig im Bereich zwischen 6 J/m² und 10 J/m². Lediglich eine Probe liegt stabil um etwa 2 J/m² niedriger, was beispielsweise durch eine über die Probenbreite inhomogene Risslänge erklärt werden könnte.

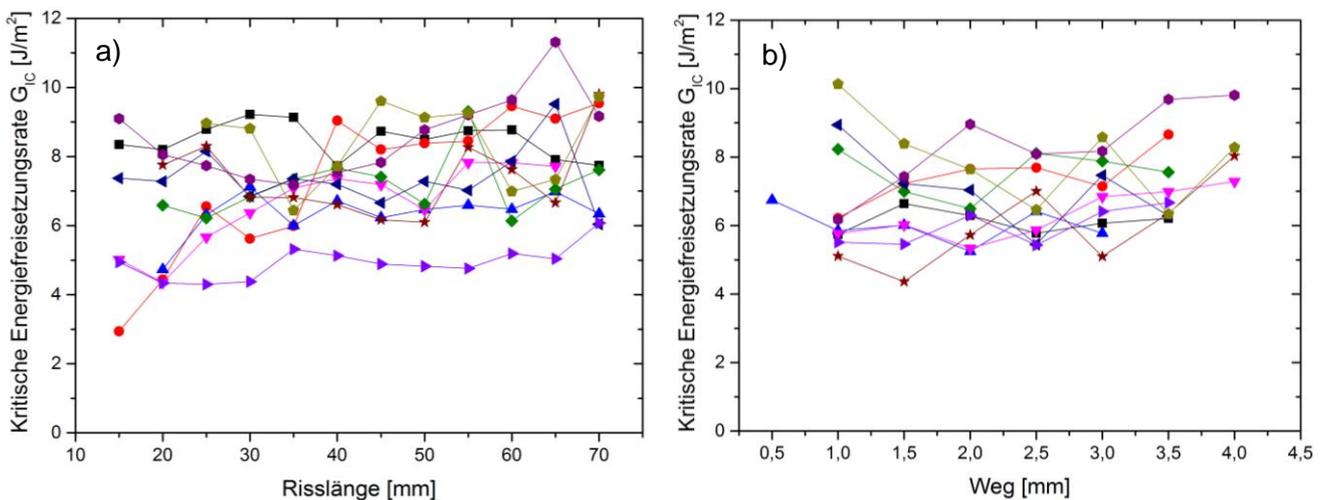


Abbildung 5.4: DCB-Test an Elektroden a) Auswertung per Balkenmethode; b) Auswertung per Öffnungswinkelmethode

Zur Auswertung per Öffnungswinkelmethode müssen den gemessenen Kraftwerten die jeweiligen Öffnungswinkel der Balken am Punkt der Aufhängung zugeordnet werden. Um dies zu ermöglichen, wurden Videoaufnahmen der Messungen mit akustischem Startsignal als Referenz zu Messbeginn durchgeführt. Im Nachgang wurde alle 15 s ein Screenshot der Aufnahme ausgedruckt und der Öffnungswinkel per Geodreieck bestimmt. Über die konstante Prüfgeschwindigkeit konnten diesen Öffnungswinkeln der Weg im Kraft-Weg-Diagramm und aus diesem die jeweiligen Kraftwerte zugeordnet werden. Somit entstanden 6-7 Kraft-Öffnungswinkel-Paare je Probe, mit denen anhand von Formel 5.2 mit Kraft F , Balkenbreite b und Öffnungswinkel θ die kritische Energiefreisetzungsrate G_{IC} errechnet wurde.

$$G_{IC} = F \theta / b \quad \text{Formel 5.2}$$

Wie in Abbildung 5.4 b) zu sehen, liegen die auf diese Weise ermittelten kritischen Energiefreisetzungsraten in einem Bereich von 5-10 J/m² und somit auf ähnlichem Niveau wie jene nach Auswertung per Balkenmethode.

Bei der Auswertung per Flächenmethode wird einer Änderung der Risslänge Δa die entsprechende Veränderung der gespeicherten elastischen Formänderungsenergie U zugeordnet und somit die

kritische Energiefreisetzungsrates ermittelt. Neben der Detektion der Risslängen während der Messung analog zur Balkenmethode muss somit die Änderung ΔU bestimmt werden, wie in Formel 5.3 dargestellt.

$$G_{IC} = \Delta U / (b \cdot \Delta a)$$

Formel 5.3

Für kleine Änderungen der Risslänge a kann diese vereinfacht als Fläche des Dreiecks zwischen Ursprung und den Kraft-Weg-Paaren vor und nach Rissfortschritt berechnet werden. Zur Vereinfachung wurde in dieser Arbeit aber lediglich ein Wert je Probe für den Risslängenfortschritt von 30 mm zu 70 mm durch Integration der Kraft-Weg-Kurve bestimmt. Die so ermittelten kritischen Energiefreisetzungsrates sind in Abbildung 5.5 je Probe den per Balken- und Öffnungswinkelmethode bestimmten gegenübergestellt. Wiederum liegen die Werte stabil in einem ähnlichen Bereich, auch die Schwankungen zwischen den Proben weisen bei allen Methoden einen ähnlichen Trend auf. Alle weiteren Versuche wurden daher lediglich per Balkenmethode, welche am schnellsten durchzuführen ist, ausgewertet. Dabei wurden wie auch schon in Abbildung 5.5 lediglich die Kennwerte für Risslängen von mindestens 30 mm Länge berücksichtigt, was durch die tendenziell größeren Schwankungen bei kürzeren Risslängen zu begründen ist. Gleichzeitig ermöglicht die Auswertung per Balkenmethode eine direkte Vergleichbarkeit zu den Untersuchungen von Jia et al. [258].

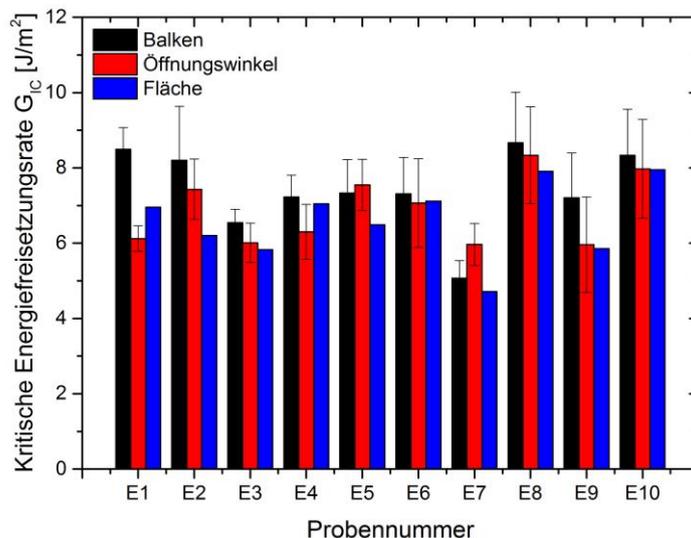


Abbildung 5.5: DCB-Test an Elektroden: Vergleich der Auswertemethoden zur Ermittlung der kritischen Energiefreisetzungsrates

5.1.3 Adhäsion Elektrode / Decal-Folie

Zur Quantifizierung der Adhäsion der Elektrode auf der Decal-Folie wurde ein Zugschertest entwickelt und angewendet. Dafür wurde ein Haftkleber auf einen Bereich auf Decal-Folie getragener Elektrode aufgebracht, die Grenzfläche zwischen Elektrode und Decal-Folie bis zum Versagen scherbelaastet und die maximale Kraft beziehungsweise Scherfestigkeit als Kennwert verwendet.

Zur konkreten Durchführung wurden auf der Rückseite eines etwa 5 cm * 6 cm großen Stücks Elektrode auf Decal-Folie am Rand einer der längeren Seiten ein 19 mm breites Kaptonklebeband des Typs H5413 der Firma 3M möglichst blasen- und faltenfrei aufgerollt. Anschließend wurden Überstände von Klebeband oder Elektrode auf Decal-Folie per Schere abgeschnitten, sodass die drei Schichten am Rand bündig abschlossen. Mit einem Rollenschneider wurden nun je fünf Stücke mit Maßen von 5 cm * 1 cm hergestellt, wovon entsprechend je eine Fläche von etwa 1,9 cm * 1 cm mit Klebeband verstärkt war. Nach einer Reihe von Voruntersuchungen wurde festgelegt, jeweils

eine zu prüfende Fläche von 0,5 cm * 1 cm mit einem 12 mm breiten Kaptonklebeband des Typs H5413 zu verkleben. Wesentliche Kriterien zur Auswahl dieses Haftklebers waren das gute Zugverhalten mit geringer Dehnung, die ausreichend gute Verklebung der vollständigen Elektrodenoberfläche sowie die geringe Verformung der Klebmasse unter Scherbeanspruchung während der Prüfung. Für eine bessere Maßhaltigkeit der Verklebung der zu prüfenden Fläche von 0,5 cm * 1 cm wurde mit einer selbstgefertigten Schablone aus Metallblech gearbeitet. Nach Aufbringen des etwa 12 mm * 40 mm großen Klebestreifens wurde darauf geachtet, den Verbund keiner scheren sowie insbesondere keiner schälenden Belastung auszusetzen, was sich als kritisch für die Reproduzierbarkeit erwies. Um ein Anhaften des Klebestreifens an den Spannbacken der verwendeten Zugprüfanlage Zwick/Roell zwickiLineZ2.5 mit 500 N-Kraftmessdose zu verhindern, wurde das freie Ende auf ein etwa 3 cm * 4 cm großes Papierstück geklebt. In Verbund mit der ebenfalls nach Vorversuchen festgelegt und verwendeten, geringen Einspannlänge von 1 cm wirkte die 1,9 cm lange Verstärkung mit Kaptonklebeband der bei den resultierenden Kraftwerten deutlichen Verformung der Decal-Folien entgegen, was sich in deutlich messbar höheren Maximalkräften bei Versagen widerspiegelte. Die Prüfung wurde mit einer Prüfgeschwindigkeit von 2 mm/min durchgeführt. Vollständiges Ablösen der Elektrode von der Decal-Folie wurde als Kriterium zur Gültigkeit des Versuchs festgesetzt. Mit gegebener Methodik konnten im Rahmen der Arbeit ein breites Spektrum an Maximalkräften zwischen 1 N und 40 N, entsprechend Scherfestigkeiten von 0,02 MPa und 0,8 MPa bei Streuungen von wenigen Newton zwischen Proben gleichen Typs gemessen werden. Zur Validierung der Methodik wurde ein alternativer Haftungstest per T-Peel entwickelt. Dabei wurde festgestellt, dass die beiden Methoden bei Verwendung gleicher Decal-Folien eine gleiche Rangfolge der geprüften Probentypen liefern, im Vergleich unterschiedlicher Folientypen allerdings abweichen, was die Problematik einer allgemeingültigen Interpretation von Haftungstests unterstreicht. Da im Rahmen dieser Arbeit allerdings primär die Auswirkung von Prozessparametern bei gleichen Materialien untersucht wurde, ist die Verwendung des vorgestellten Zugschertests ausreichend.

Um die Parameterauswirkung beim Fügen von Elektrode und Membran auf die Adhäsion von Elektrode und Decal-Folie zu bewerten, wurden Elektrode und Decal-Folie in einer Heißsiegelpresse bei verschiedenen Zeiten, Temperaturen und Drücken gefügt und anschließend die Scherfestigkeit mit vorangehender Methodik per Zugschertest quantifiziert. Konkret wurde wiederum bereits genannte Kopp Laboratory Sealer SGPE 3000 mit Heißsiegelbacken aus Messing mit Dimensionen von 12,5 mm * 100 mm verwendet. Auf Stücken auf Decal-Folie getragener Elektrode mit oben genannten Dimensionen von 5 cm * 6 cm wurde somit eine möglichst randnahe Fläche von 12,5 mm * 60 mm gefügt. Um ein Anschmelzen der Elektroden an die Heißsiegelbacken zu verhindern, wurden die Stücke analog zum in Abschnitt 5.1.1.1 beschriebenen Membranfügen zwischen zwei temperaturbeständigen Folienstücken in die Heißsiegelpresse eingeführt. In diesem Fall wurden jedoch 50 µm dicke PTFE-Folien verwendet, da bei der zum Membranfügen analogen Verwendung von ETFE-Folie bei einigen Fügeparametern ein Übertrag der Elektrode auf die ETFE-Folie zu beobachten war. Wiederum wurde die Verweildauer der Prüflinge zwischen den Heißsiegelpressen vor und nach dem eigentlichen Fügevorgang möglichst minimiert. Im Anschluss wurden je gefügter Probe 5 Prüflinge mit oben beschriebener Methodik hergestellt, wobei die rückseitige Verstärkung per Kaptonklebeband entsprechend auf der gefügten und zu prüfenden Seite der Probe erfolgte.

5.2 Struktur und Funktion – Einfluss der Prozessparameter

Nachdem vorangehend die Methoden zur Untersuchung des Prozessfensters zum Übertrag der Elektrode von Decal-Folie auf Membran und der zugrunde liegenden Mechanismen dargestellt

wurden, sollen nun die verwendeten Methoden zur Charakterisierung der Prozesseinflüsse auf Produkteigenschaften beschrieben werden. Grundlegend unterschieden wird wieder zwischen der ex-situ Charakterisierung von Membranen, der ex-situ Charakterisierung von Katalysatoren und Elektroden sowie der in-situ Charakterisierung von Catalyst Coated Membranes.

5.2.1 Ex-situ Charakterisierung von Membranen

Wie in Abschnitt 4.4.2.2 diskutiert, kann die Behandlung mit Temperatur und Druck unterschiedlichste Eigenschaften von Membranen aus perfluorosulfonylierten Ionomeren (PFSIs) verändern. Im Rahmen dieser Arbeit wurden daher verschiedenste Methoden eingesetzt, um mögliche Materialveränderungen möglichst umfassend zu verstehen.

5.2.1.1 Messung der Dicke der Membranen

Die Messung der Dicke von Membranen kann grundsätzlich mit verschiedensten Methoden taktil, optisch, akustisch, elektromagnetisch oder mit ionisierender Strahlung erfolgen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Dicke taktil per Dickentaster und optisch per Vermessung des Querschnitts im Rasterelektronen- und Lichtmikroskop bestimmt, da diese Methoden keine aufwändige, materialspezifische Kalibrierung erfordern. Zur taktilen Messung per Dickentaster wurde ein Tesa mikroHite Inkrementaltaster verwendet und die Dicke je Membranprobe an mindestens 10 Stellen gemessen. Bei Verwendung des Geräts wurde ein Trend zu geringeren Werten identifiziert, weshalb der Messtaster jeweils nach 10 Messpunkten neu genullt wurde. Der zur optischen Messung per Rasterelektronen- und Lichtmikroskop notwendige Querschnitt kann mit verschiedenen Methoden präpariert werden: Neben der Anfertigung eines Schiffs nach Einbetten der Probe mit Harz in einem speziell gefertigten Halter, kann der Querschnitt per Schnitt oder Bruch erzeugt werden. Bei letzteren ist die Durchführung in einem Flüssigstickstoffbad („Kryobruch“) sinnvoll, was zu spröderem Probenverhalten und somit geringerer Probenveränderung führt. Nach Durchführung einer Vergleichsreihe wurden die Proben für das Lichtmikroskop per Schliff, die Proben für das Rasterelektronenmikroskop per Kryobruch präpariert. Dabei wurde jeweils die Dicke über einen Bereich von etwa 2 cm analysiert.

5.2.1.2 Zug- und Weiterreiprüfung der Membranen

Aufgrund ihrer Sensitivität gegenüber Schwankungen von Mikrostruktur und Geometrie liefern bereits einfache Zug- und Weiterreiprüfungen einen guten Anhaltspunkt, ob Veränderungen im Material induziert wurden.

Zug- und Weiterreiprüfungen wurden jeweils an einer Zugprüfanlage vom Typ Zwick/Roell zwickiLineZ2.5 mit 500 N-, beziehungsweise 20 N-Kraftmessdose durchgeführt. Die Zugprüfungen wurden in Anlehnung an [264] und [265] durchgeführt. Mit einem Rollenschneider wurden jeweils 100 mm * 10 mm lange, rechteckige Streifen in Produktionsrichtung zugeschnitten. Sofern noch nicht im Rahmen der Behandlung erfolgt, wurden anschließend gegebenenfalls beidseitig vorhandene Schutzfolien vorsichtig abgezogen. Der Abstand zwischen den rechteckigen Einspannbacken und somit die zu prüfende Länge wurde auf 50 mm festgelegt, was zwar einer kleineren als in der Norm empfohlenen Prüflänge entspricht, aber aufgrund der hohen Bruchdehnung des Materials erlaubt ist. Eine Vorkraft von 0,1 N sowie eine Prüfgeschwindigkeit von 20 mm/min wurden gewählt. Zum Vergleich verschiedener Membranen wurden insbesondere Kurvenverlauf und Bruchdehnung herangezogen.

Für Weiterreiversuche wurde in analog mit dem Rollenschneider auf 100 mm * 10 mm zugeschnittene Proben ein mittiger, circa 50 mm langer Anriss per Skalpell eingebracht und die Arme

zwischen Einspannbacken mit wiederum 50 mm Abstand eingespannt. Die Prüfung wurde mit 20 mm/min durchgeführt und durchschnittliche Kraft sowie die kritische Energiefreisetzungsrate in Mode III-Belastung per $G_{IIIc} = 2 \cdot F/d$ mit F als durchschnittlicher Kraft und d als Dicke zur Auswertung herangezogen [102]. Trotz der Berücksichtigung der Dicke ist auch letzterer Kennwert nur begrenzt aussagekräftig, da mit signifikanter plastischer Verformung zu rechnen ist und durch Verdrehen der Peel-Arme unter Zug streng genommen kein reiner Mode III-Bruch erfolgt.

5.2.1.3 Messung der Dichte der Membranen

Die Dichte der Membranen wurde per Gaspyknometrie an einem MICRO-ULTRAPYK 1200eT der Firma Quantachrome mit Helium bei 25 °C bestimmt. Dafür wurden jeweils große Membranproben mit Maßen von etwa 10 cm * 30 cm und resultierendem Gewicht von etwa 1,5 g gefaltet und in eine 10 cm³ großen Messzelle eingebracht. Anschließend wurde das Probenvolumen bestimmt und über das zuvor gemessene Probengewicht auf die Dichte geschlossen. Die Volumenmessung wurde je Probe mehrmals wiederholt, bis sich ein konstanter Wert einstellte. Gerade bei Polymeren denkbar ist allerdings ein Eindringen von Heliumatomen in den Prüfling, was zu Unterschätzung des Probenvolumens und Überschätzung der Dichte führen kann, für Vergleichsmessungen an sehr ähnlichen Materialien aber unproblematisch ist.

5.2.1.4 Messung thermischer Übergänge der Membranen

Per Dynamischer Differenzkalorimetrie, besser bekannt als Differential Scanning Calorimetry (DSC), an einer TA Instruments DSC Q100 wurden die Membranen auf thermische Übergänge wie Glas- oder Schmelzübergänge untersucht. Nach einer Reihe von Vorversuchen wurde beschlossen, die Messungen über einen Temperaturbereich von 10 °C bis 350 °C mit einer Heizrate von 10 °C/min und einer Probenmenge von etwa 15 mg durchzuführen. Dafür wurden die Membranfolien mehrmals gefaltet und mit einem Stanzeisen auf Tiegelgröße zugeschnitten. Um den störenden endothermen Effekt von Lösemittelverdampfung über den relevanten Messbereich zu minimieren, wurde der Aluminiummesstiegel hermetisch versiegelt. Somit konnte über den für die Verarbeitung wichtigen Bereich von 10 °C bis etwa 200 °C der Einfluss von Lösemittelverdampfen fast vollständig beseitigt werden. Der dann für alle hier untersuchten PFSI-Proben zwischen etwa 200 °C und 250 °C auftretende, ungewöhnlich spitze, stark endotherme Peak ist höchstwahrscheinlich dem mit dem deutlichen plastischen Aufwölben des Tiegeldeckels einhergehenden, schnellen Verdampfen des Lösemittels zuzuschreiben.

5.2.1.5 Röntgenbeugungsmessung an Membranen

Röntgendiffraktogramme der Membranen wurden an einem STOE STADI MP in vertikaler Aufstellung mit an Germanium (111 Reflex) monochromatisierter $Cu_{K\alpha 1}$ -Strahlung mit Wellenlänge von 1,541 Ångström und Si-Streifendetektor in Transmissionsgeometrie im Winkelbereich $3^\circ < 2\theta < 125^\circ$ aufgezeichnet. Um mögliche Vorzugsrichtungen im Material identifizieren zu können, wurde jeweils Messungen in und quer zur Produktionsrichtung durchgeführt. Da die Mikrostruktur von PFSIs wie in Abschnitt 4.1.1 erörtert noch immer nicht genau bekannt ist, wurde auf eine Modellanpassung verzichtet und lediglich eine qualitative Interpretation der Diffraktogramme durchgeführt.

5.2.1.6 Messung der feuchteabhängigen Wasseraufnahme der Membranen

Aufgrund der maßgeblichen Rolle beim Protonentransport durch die Membran ist der von Temperatur und relativer Luftfeuchte abhängige Wassergehalt eine zentrale Charakteristik von PFSI-Membranen. Aufgrund der in Abschnitt 4.1 genannten extrem langen Äquilibrierungszeiten von bis zu drei Monaten können in zeitlich sinnvoll begrenzten Experimenten keine Gleichgewichtszustände

erreicht werden. Da ein Großteil der Anpassungen jedoch bereits innerhalb der ersten Stunden erfolgt, ist ein aussagekräftiger Vergleich verschiedener Membrantypen sowie der Einfluss von Prozessparametern anhand des Wassergehalts bei variierender relativer Feuchte und konstanter Temperatur nach zeitlich begrenzter Äquilibrierdauer dennoch möglich.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden daher gravimetrische Wassersorptionsmessungen, besser bekannt als Dynamic Vapour Sorption (DVS), an einem AQUADYNE DVS der Firma Quantachrome durchgeführt. Dafür wurden jeweils zwei 5 cm * 12 cm große Membranstücke mit einem Gewicht von etwa 600 mg zusammengerollt in die Messkammer eingebracht, dort für 24 h bei 80 °C ausgeheizt und nach vierstündiger Equilibrierung im Stickstofffluss bei 25 °C Messtemperatur den in Tabelle 5.1 aufgelisteten relativen Feuchten ausgesetzt. Es wurden sowohl Absorptionsisothermen, als auch Desorptionsisothermen aufgenommen. Die in Tabelle 5.1 ebenfalls genannten zugehörigen Äquilibrierzeiten wurden durch Vorversuche festgelegt, wobei festzustellen war, dass die Veränderungsrate bei höheren Feuchten erst später merklich abflachte. Dies erscheint logisch nachvollziehbar, da gerade bei höheren Feuchten das Anschwellen der hydrophilen Cluster erheblichen Stress und entsprechende Relaxationsvorgänge nach sich zieht. Während die Gewichtsmessung im Versuch kontinuierlich in Abständen von etwa 30 s erfolgte, wurde zur Auswertung lediglich der letzte Wert je relativer Feuchte herangezogen.

Relative Feuchte [%]	0,8	10	20	30	40	50	60	70	80	90	95	96,8
Äquilibrierdauer [h]	6	6	6	6	6	6	6	6	9	9	12	12

Tabelle 5.1: Relative Feuchte und jeweilige Äquilibrierdauer der Wassersorptionsmessungen

5.2.2 Ex-situ Charakterisierung von Katalysatoren und Elektroden

Ziel einer ex-situ Charakterisierung von Katalysatoren und Elektroden sollte die Quantifizierung von Eigenschaften sein, um mögliche aus Prozess oder Eingangsmaterialien resultierende Unterschiede aufzeigen und auf einen Zusammenhang mit Funktionseigenschaften untersuchen zu können.

In dieser Arbeit wurden daher Oberflächenstruktur und Querschnitt der Elektroden per Rasterelektronen-, Licht- und 3D-Mikroskopie untersucht, makroskopische Schichteigenschaften wie elektrische Leitfähigkeit und Platinbeladung bestimmt sowie mikroskopische Eigenschaften aus Gassorptionsmessungen mit Stickstoff, Wasser und Kohlenstoffmonoxid und Röntgenbeugungsmessungen analysiert.

5.2.2.1 Oberflächenstruktur per Rasterelektronen- und 3D-Mikroskopie

Wie allgemein bekannt, können bei Verwendung verschiedener Lösemittel und Mischprozesse unterschiedlichste Elektrodentopografien entstehen, insbesondere was das Auftreten von Rissen und Agglomeraten aus Katalysator und Ionomer betrifft. So sind zum einen völlig rissfreie Schichten, zum anderen Schichten mit einem durchgängigen Netzwerk aus Rissen, in welchem im Extremfall lediglich inselartige Elektrodenstücke auftreten, möglich. Ebenso sind Elektroden frei von Agglomeraten wie auch Elektroden mit Agglomeraten, welche deutlich dicker als die eigentliche Schicht sind, möglich.

Neben der üblichen qualitativen Betrachtung in verschiedenen Vergrößerungen und mit verschiedenen Detektoren im Rasterelektronenmikroskop, hier ein TESCAN MIRA3 XMU, ist für eine systematische Prozessentwicklung die Quantifizierung dieser Topografien sinnvoll. Im Rahmen dieser Arbeit wurde daher die Elektrodentopografie per 3D-Mikroskopie aufgenommen, sowie ein Auswertalgorithmus zur Quantifizierung der Topografie konzipiert und in MATLAB implementiert.

Für diese Aufgabe waren grundsätzlich verschiedene Typen von 3D-Mikroskopen denkbar. So wurden jeweils ein 3D-Mikroskop auf Basis von Weißlichtinterferometrie, Fokusvariation, Laser-Scanning- und konfokaler Multi-Pinhole-Technologie an Grenzmustern im Hinblick auf Messdauer und Fähigkeit zur vollständigen Vermessung der Grenzmuster verglichen. Während insbesondere das Mikroskop auf Basis konfokaler Multi-Pinhole-Technologie, aber auch jenes auf Basis von Laser-Scanning-Technologie technisch geeignet erschienen, wurde aufgrund der internen Verfügbarkeit schließlich das Laser-Scanning-Mikroskop VK-9710 der Firma Keyence verwendet. Als sinnvoller Kompromiss zwischen Genauigkeit, Messfläche und Messdauer wurden mit einem Objektiv 50-facher Vergrößerung und 50 nm vertikaler Schrittgröße jeweils 3×2 Messfelder zu einer Aufnahme mit einer Größe von $0,533 \text{ mm} \times 0,569 \text{ mm}$ zusammengesetzt. Konkret wurde zuerst die notwendige Intensität im Automodus ermittelt, dann der entsprechend der Topografie notwendige vertikale Messbereich festgelegt, bevor nach Durchführung der Messung durch die Probenpositionierung mögliche Neigungen sowie Messrauschen korrigiert wurden und die Daten im Action Script-Format (.asc) gespeichert wurden.

Zur Auswertung wurden die Rohdaten dann in MATLAB eingelesen und die Höheninformation der einzelnen Pixel in Histogrammform dargestellt, wie in Abbildung 5.6 a) und b) zu sehen. Charakteristisch für das Höhenhistogramm ist der klare, blau gekennzeichnete Hauptpeak, welcher die Oberflächenebene und ihre Rauigkeit widerspiegelt. Typisch ist weiter eine kleinere Häufung im rot gekennzeichneten Rissbereich, welche dem Boden und somit der typischen Tiefe der Risse entspricht. Weniger eindeutig zu trennen sind die im Histogramm grün markierten Erhebungen und Agglomerate, welche sich als Schulter und somit in der Schiefe der Haupthöhenverteilung äußern. Um die Normalebene als Nullreferenz für Risse und aus der Ebene ragende Agglomerate festzulegen, wurden jeweils fünf Histogramme unterschiedlicher Klassenbreiten zur Höhe der einzelnen Pixel erstellt. Der Mittelwert der jeweils größten Klasse der fünf Histogramme wurde nun als Nullebene festgelegt. Dieses Vorgehen erwies sich als bester Kompromiss zwischen der mit höherer Klassenbreite zunehmenden Ungenauigkeit und dem mit kleinerer Klassenbreite zum Teil zu beobachtenden Auftreten mehrfacher lokaler Maxima der Haupthöhenverteilung. Um verschiedenste Elektrodentopografien miteinander vergleichen zu können, wurden Risse und Agglomerate durch Absolut-, nicht durch Relativhöhen definiert. Für hier untersuchte Elektrodentypen erwies sich ausgehend von der Nullebene eine Rissgrenze von $-3,5 \mu\text{m}$ und eine Agglomeratgrenze von $2,5 \mu\text{m}$ als geeigneter Kompromiss zur Trennung von Strukturen und gewöhnlichen Oberflächenrauheiten. Weiterhin wurden sinnvolle Mindestgrößen, hier mindestens 100 zusammenhängende Pixel für Risse und Agglomerate, festgelegt und der Einfluss von Messrauschen durch Brückenoperationen weiter minimiert.

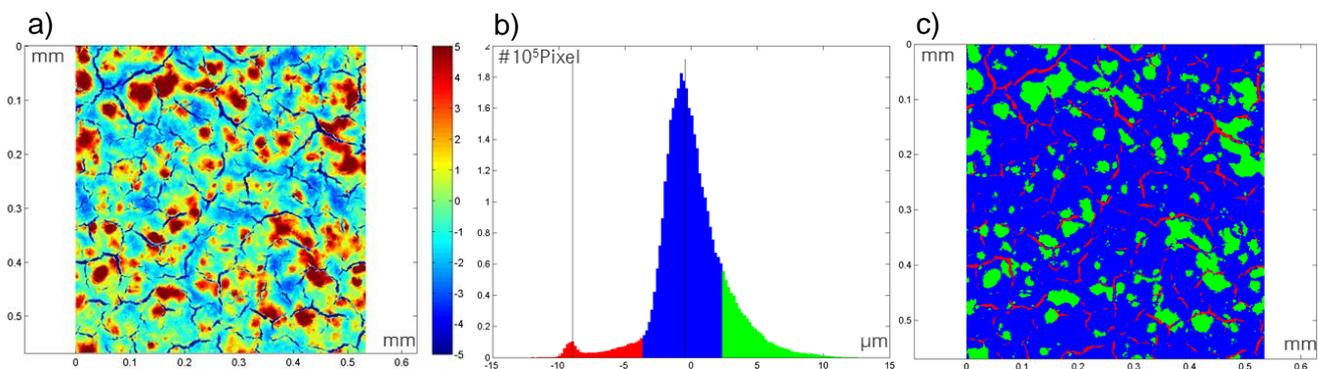


Abbildung 5.6: a) Oberflächentopografie in Rohdatenform; b) Höheninformation in Histogrammform; c) Zuordnung der Oberflächentopografie zu Rissen, Normalebene und Agglomeraten

Nach Zuordnung zu Rissen, Normalebene und Agglomeraten wurde anschließend Anzahl, Pixelanteil, durchschnittliche und maximale Tiefe, beziehungsweise Höhe sowie das Gesamtvolumen von Rissen und Agglomeraten bestimmt und in Form einer Excel-Datei ausgegeben. Die Kennwerte beziehen sich dabei jeweils auf die gemessene Fläche von 0,533 mm * 0,569 mm, was bei Veränderung der gemessenen Fläche berücksichtigt werden muss. Für die in Abbildung 5.6 dargestellte Beispieloberfläche ergeben sich somit die in Tabelle 5.2 aufgeführten Kennwerte. Auffällig ist in diesem Fall insbesondere die große Maximalhöhe von etwa 13 µm, die in der Größenordnung der heute typischen Membrandicken von 10 - 25 µm liegt und somit zu erhöhtem Gasdurchtritt und frühzeitigem Bauteilversagen führen könnte.

	Anzahl [#]	Pixelanteil [%]	Ø-Tiefe/-Höhe [µm]	max-Tiefe/- Höhe [µm]	Volumen [10 ⁻⁵ mm ³]
Risse	275	5,1	-8,5	-11,5	13,1
Agglomerate	206	17,4	4,4	13,1	23,2

Tabelle 5.2: Kennwerte zu Rissen und Agglomeraten der Beispiellektrode aus Abbildung 5.6

5.2.2.2 Schichtdicke und -struktur per Rasterelektronen- und Lichtmikroskopie

Der Querschnitt von Elektroden wurde analog zum Querschnitt von Membranen per Rasterelektronen- und Lichtmikroskopie analysiert. Wiederum kann eine Probenpräparation per Schliff, per Schnitt oder Bruch im Flüssigstickstoff erfolgen, alternativ kann sehr lokal ein zwei- bis dreistelliger Mikrometerbereich per Focused Ion Beam (FIB) in einem Rasterelektronenmikroskop abgetragen und analysiert werden. Nach Durchführung einer Vergleichsreihe wurden auf Decal-Folie getragene Elektroden wie auch komplette Catalyst Coated Membranes standardmäßig nach Präparation im Schliff per Lichtmikroskop sowie nach Kryobruch im Rasterelektronenmikroskop jeweils über einen Bereich von 2 cm untersucht. Während aufgrund der Präparation und der geringen Vergrößerung im Lichtmikroskop nur Schichtdicken und große Agglomerate evaluiert werden konnten, ermöglicht die Präparation per Kryobruch zusätzlich eine sehr detaillierte Aufnahme von Strukturen. Demgegenüber liefert die Präparation per FIB zwar eine sehr glatte Querschnittsfläche, was beispielsweise bei der Beurteilung von Poren per Bildanalyse hilfreich sein kann, allerdings deuteten die Aufnahmen auch auf ein gewisses Anschmelzen des Ionomers und somit eine Strukturveränderung hin. Gleichzeitig kann bei hohem Aufwand nur ein kleiner Elektrodenausschnitt betrachtet werden, weshalb diese Präparationsmethode nicht weiter verfolgt wurde. Aufgrund der immer vorhandenen, ausgeprägten Rauheit der Elektroden wurde die Dicke grundsätzlich in Mikrometern ohne Nachkommastelle bestimmt.

5.2.2.3 Messung der elektrischen in-plane Leitfähigkeit der Elektrode

Auch wenn der direkte Einfluss der elektrischen in-plane Leitfähigkeit auf Performance und Degradation von Catalyst Coated Membranes wahrscheinlich gering ist, könnte ihre Messung für eine Prozessentwicklung dennoch hilfreich sein: So ist zu erwarten, dass Eigenschaften wie Dicke, Porosität und Risse von Elektroden, welche nach allgemeinem Verständnis funktionsrelevant sind, mit der Leitfähigkeit der Elektrode korrelieren. Die Messung der elektrischen in-plane Leitfähigkeit könnte somit eine einfache, kostengünstige und schnelle Methodik zur produktionsbegleitenden Überprüfung der Konstanz funktionsrelevanter Elektrodeneigenschaften darstellen.

Elektrische Widerstandsmessung kann grundsätzlich mit 2-Leiter- oder 4-Leiterverfahren erfolgen. Bei letzteren werden Strom und Spannung getrennt eingespeist beziehungsweise gemessen, wodurch der Einfluss von Kontakt- und Leitungswiderständen auf das Messergebnis minimiert wird.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden daher zwei alternative 4-Leitermethoden, ein 4-Leiterbahnverfahren als Hauptmethode und ergänzend ein lineares 4-Spitzenverfahren untersucht und angewendet, welche in Abbildung 5.7 skizziert sind. Alternativ könnte auch ein 4-Spitzenverfahren nach van der Pauw verwendet werden, wie von anderen Forschern zur Messung der in-plane Leitfähigkeit von Gasdiffusionslagen umgesetzt [266]. Aufgrund des maßgeblichen Einflusses der bei zu erwartenden Dicken von 10 - 15 μm nur ungenau zu bestimmenden Schichtdicke wurde in vorliegendem Fall der aus der Messung zu erhaltende, sogenannte Schichtwiderstand R_s , definiert als Quotient von spezifischem Widerstand ρ und Dicke d , verwendet und somit keine Dickenkorrektur vorgenommen.

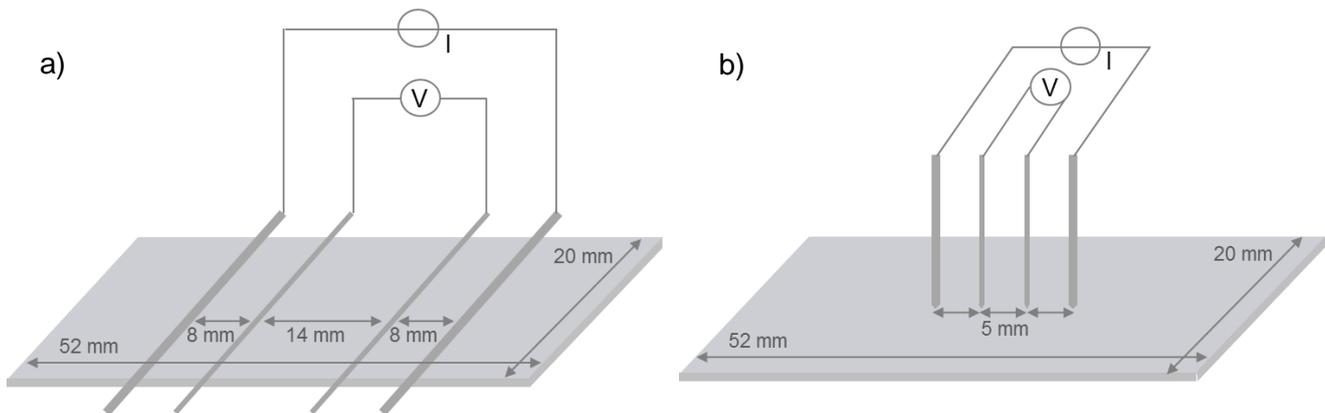


Abbildung 5.7: Grundidee und Dimensionen der verwendeten Aufbauten zur Widerstandsmessung:
a) 4-Leiterbahnverfahren; b) 4-Spitzenverfahren

Wie aus Abbildung 5.7 zu entnehmen, fließt im 4-Leiterbahnverfahren der Strom lediglich in eine definierte Richtung, weshalb das Verfahren besonders zur Untersuchung anisotroper Materialien geeignet ist. Damit die wesentliche Annahme eindimensionaler Feldlinien zutreffend ist, sollte die Breite des gemessenen Materials höchstens der Länge der Leiter entsprechen. Zudem sollte ein ausreichender Abstand zwischen stromführenden und spannungsmessenden Leitern gegeben sein [267,268]. Konkret wurde hier ein bereits existierender, zur Vermessung von Gasdiffusionslagen konzipierter und verwendeter Messaufbau mit goldbeschichteten Leiterbahnen auf faserverstärktem Kunststoff mit in Abbildung 5.7 dargestellten Dimensionen verwendet [3]. Die eigentliche Messung erfolgte dann unter definierten Drücken zwischen 0,05 MPa und 2,2 MPa, welche über einen Probenstempel durch eine Zwick/Roell zwickiLineZ2.5 Zugprüfanlage mit Presseinheit auf die ausgestanzten Proben mit den Dimensionen 52 mm * 20 mm eingebracht wurden. Aufgrund der vergleichsweise geringen und für alle hier vermessenen Proben ähnlichen Druckabhängigkeit des gemessenen Widerstands sollen in dieser Arbeit jedoch nur die bei 0,1 MPa gemessenen Werte dargestellt werden. Mit verwendeter Versorgungsspannung von 10 V und Strommessung an einem 10 Ω - Shunt ergaben sich somit typische Ströme von 20 - 50 mA. Zur Abschätzung der Messstreuung wurden über einen längeren Zeitraum regelmäßig Wiederholmessungen an zwei verschiedenen, repräsentativen Elektroden durchgeführt, wobei sich Spannweiten von etwa 5 % ergaben und die Abweichungen vom Mittelwert der beiden Materialien am jeweiligen Messtag korrelierten. Somit sind zeitlich zusammenhängend durchgeführte Vergleichsmessungen aussagekräftiger. Weiter wurde an den beiden repräsentativen Materialien die Widerstände in Längs- und Querrichtung bestimmt, wobei keine signifikante Anisotropie erkannt wurde, was den nachfolgend beschriebenen Einsatz des 4-Spitzenverfahrens rechtfertigt.

Im Gegensatz zu den vergleichsweise einfach auszuwertenden 4-Leiterbahnmessungen ergibt sich bei 4-Spitzenmessungen ein komplexerer, maßgeblich auch durch die Geometrie bestimmter Zusammenhang zwischen gemessenen Widerständen und Materialeigenschaften. Aufgrund des dreidimensionalen Potentialfelds wird das Verfahren hauptsächlich bei Vorliegen isotroper

Leitfähigkeiten eingesetzt. Während bei unendlicher Probenausdehnung in alle Richtungen ein annähernd halbkugelförmiges Potentialfeld um die Spitzen entstehen würde, müssen für Proben begrenzter Dimensionen entsprechende Korrekturfaktoren für Dicke und laterale Ausdehnung berücksichtigt werden. Wird im Fall begrenzter lateraler Ausdehnung die Messung nicht im Zentrum der Probe durchgeführt, muss dies in einem zusätzlichen Korrekturfaktor berücksichtigt werden. Konkret wurde im Rahmen dieser Arbeit ein intern vorhandener, primär zur Messung metallischer Werkstoffe eingesetzter Aufbau mit in Abbildung 5.7 dargestellten Dimensionen und, zur Minimierung von Kontaktwiderständen, federgelagerten, vergoldeten Spitzen verwendet. Wie auch im verwendeten 4-Leiterbahnverfahren erfolgten Stromeinspeisung und Spannungsabgriff über getrennte Stromkreise. Auch wenn für 4-Spitzenmessungen aufgrund der Fehlereinflüsse von Ungenauigkeiten bei Probenzuschnitt und Spitzenpositionierung größere Probendimensionen zu genaueren Ergebnissen führen könnten, wurden zur direkten Vergleichbarkeit der Methode wiederum Probendimensionen von 52 mm * 20 mm verwendet. Anhand dieser Daten sowie den zu erwartenden Schichtdicken von 10 - 15 µm der untersuchten Kathodenelektroden wurden nun die Korrekturfaktoren abgeschätzt. Anhand des Ansatzes von Weller [269] zur Untersuchung des Einflusses der Probendicke bei unendlicher lateraler Ausdehnung konnte gezeigt werden, dass bei den vorliegenden Dicken vereinfacht von einem zweidimensionalen Potentialfeld ausgegangen werden kann. Dies bedeutet, dass die Berücksichtigung der begrenzten lateralen Ausdehnung bei zentrischer Spitzenpositionierung mit einem Ansatz für unendlich geringe Schichtdicken erfolgen kann. Da bei gewählter Probendimension und Aufbau für Probenlänge a , Probenbreite b und Spitzenabstand s die Bedingungen $a / b > 2$ und $a / 3 s > 1,2$ erfüllt sind, konnte der Ansatz nach Perloff [270] verwendet werden. Die Messung wurde immer im Probenzentrum durchgeführt, weshalb kein entsprechender zusätzlicher Korrekturfaktor berücksichtigt werden musste. Somit ergab sich der Schichtwiderstand R_s mit gemessener Spannung U , eingespeistem Strom I und geometriebedingtem Korrekturfaktor F_p nach Perloff zu

$$R_s = U / I * F_p = U / I * [\pi / \ln(2 * \cosh(\pi * s / b))] = U / I * 3,225 \quad \text{Formel 5.4}$$

Auch bei diesem Aufbau wurden Ströme von 20 - 50 mA verwendet, nach unten durch das Gerät, nach oben durch eine merkliche Probenbeschädigung begrenzt. Die auf höhere Ströme ausgelegte Stromquelle wie auch ein möglicher Positionierungsfehler der Spitzen waren mit gegebenem Aufbau als maßgebliche Fehler zu erwarten. Da das 4-Spitzenverfahren jedoch nur ergänzend eingesetzt wurde, konnte auf eine genauere Fehlerquantifizierung verzichtet werden.

5.2.2.4 Beladungsmessung per Röntgenfluoreszenzanalyse

Die Platinbeladung in mg/cm^2 als wesentlicher, durch das Design vorgegebener Kennwert von auf Decal-Folie geträgerten Elektroden wurde per Röntgenfluoreszenzanalyse an einem Fischerscope X-RAY XDAL Tischgerät bestimmt. Als Röntgenquelle wurde eine Wolframanode verwendet, die Detektion erfolgte energiedispersiv mit einem Silizium PIN-Detektor mit Energieauflösung von 200 eV. Der maßgeblich durch den verwendeten Kollimator bestimmte Messfleck betrug etwa 1 mm im Durchmesser. Die Kalibrierung erfolgte mit einem Platinstandard mit Normwert $397,1 \mu\text{g}/\text{cm}^2$, welcher laut Zertifikat um maximal 5% vom wahren Wert abweicht, was für den hier relevanten Vergleich verschiedener Prozessvarianten jedoch irrelevant ist. Zur Messung wurden die auf einer Decal-Folie beschichteten Elektroden in einem PTFE-Halter eingespannt. Mit vorhandenem Probenhalter muss insbesondere eine mögliche Defokussierung als relevante Fehlerquelle genannt werden.

5.2.2.5 Gasadsorptionsmessung mit Stickstoff

Die Adsorption von Stickstoff bei Flüssigstickstofftemperatur von 77,35 K [154] wurde verwendet, um die innere Oberfläche der Elektrode per BET-Methode, den Anteil von Mikroporen an der inneren Oberfläche per t-Methode nach de Boer, die Porengrößenverteilung per BJH-Methode sowie das Gesamtporenvolumen zu bestimmen.

Alle Messungen wurden an einem herkömmlichen AUTOSORB-iQ der Firma Quantachrome durchgeführt. Zur Messung von Katalysatorproben wurden jeweils etwa 0,3 g Probe in Messzellen mit 9 mm Innendurchmesser und großer Kugel verwendet. Letzteres soll die Verwirbelung von Pulver und damit ein mögliches Verschmutzen des Geräts verhindern. Zur Messung von Elektroden auf Decal-Folie wurden zwei Stücke von jeweils etwa 5 cm * 15 cm Größe aufgerollt, die Rolle mit einem kleinen Stück Haftkleber fixiert und in eine Messzelle mit 12 mm Innendurchmesser ohne Kugel eingebracht. Gegenüber dem alternativ möglichen Abkratzen der Elektroden kann so die unverfälschte Elektrodenstruktur gemessen werden. Notwendige und überprüfte Voraussetzung ist, dass Decal-Folie und Haftkleber keine nennenswerte Oberfläche und Porenvolumen aufweisen. Die ungewöhnliche Probenhöhe erforderte die Verwendung eines flexiblen Thermistors zur Füllhöhenmessung des Flüssigstickstoffs. Durch Positionierung des Sensors in einer Höhe von etwa 2,5 cm über dem Ende der Probe konnte gewährleistet werden, dass die Probe vollständig auf Flüssigstickstofftemperatur gekühlt war. Trotz einer vermessenen Probenfläche von 150 cm² ergab sich eine geringe absolute Oberfläche von wenigen Quadratmetern in der Messzelle. Als für eine gute Reproduzierbarkeit notwendig erwies sich daher das Fixieren des überschüssigen Kabels des flexiblen Thermistor mit einem Kabelbinder, was eine Veränderung der Sensorposition durch das Hochfahren und regelmäßige automatische Nachführen des Flüssigstickstoffreservoirs während der Messung verhinderte. Auch eine gute Dichtheit des Messraums, erreicht durch festes Andrehen des Dichtungsringes, erwies sich als kritisch. Zur Minimierung des Totvolumens der Zelle wurden standardmäßig sogenannte Filler verwendet. Zum weiteren Schutz des Geräts vor Schmutz wurden zudem Filter am Kopf der Messzelle angebracht. Das Probengewicht wurde jeweils durch Differenzmessung von leerer und gefüllter Messzelle bestimmt. Zum Ausheizen wurden sowohl Katalysator-, als auch Elektrodenproben unter Vakuum mit einer Rampe von 5 °C/min auf 90 °C erhitzt und diese Temperatur für 5 Stunden gehalten. Anhand des anschließenden Leak-Tests wurde automatisch ein hinreichend erfolgreiches Ausheizen abgesichert. Nach Ausheizen beziehungsweise bei Wiederholmessungen erwies sich die vollständige Äquilibrierung an die Raumtemperatur als kritisch, da sonst das zu Beginn der Messung bestimmte Totvolumen der Messzelle und somit gerade der Bereich niedriger Adsorptionsvolumina fehlerhaft ist. Für alle Proben wurden vollständige Adsorptions- und Desorptionsisothermen mit Partialdrücken zwischen 0,025 p/p₀ und 0,9999 p/p₀ mit insgesamt 77 Messpunkten aufgenommen. Es wurde jeweils eine Äquilibrierzeit von drei Minuten verwendet, erlaubte Toleranzen zu eingestellten Zielpartialdrücken wurden über der Isotherme im Hinblick auf Genauigkeit und Messdauer sinnvoll angepasst. Insgesamt ergaben sich damit Messdauern von etwa 20 bis 30 Stunden für Katalysator- und Elektrodenproben. Damit ergaben sich typische Isothermen nach IUPAC-Definition des Typs II für Katalysatoren und des Typs IV für Elektroden auf Decal-Folie, wie in Abbildung 5.8 dargestellt. Auffällig und durchaus repräsentativ ist das Auftreten sogenannter nicht-monotoner Punkte nahe dem Partialdruck von 1, welche der Theorie dahingehend widersprechen, dass bei geringeren Partialdrücken ein höheres adsorbiertes Volumen gemessen wurde. Eine genauere Analyse im Rahmen dieser Arbeit offenbarte aber, dass dieser Effekt auf im Vergleich zur Mess- und Äquilibrierdauer schnelle Veränderungen des Umgebungsdrucks zurückzuführen ist, die gemessenen Punkte also nicht exakt dem thermodynamischen Gleichgewicht entsprechen. Ebenfalls auffällig ist, dass bei Elektrodenproben

die Adsorptions-Desorptions-Hysterese nicht bei einem Partialdruck von 0,4 - 0,45 p/p_0 schließt, was für Stickstoffisothermen charakteristisch ist und als sogenannter „tensile strength effect“ bekannt ist [154]. Theoretisch könnte dies auf Veränderungen der Poren oder irreversible Adsorption hindeuten [154], wobei letzteres hier aufgrund von Wiederholmessungen ausgeschlossen werden kann. Als wahrscheinlichen praktischen Grund sieht der Autor dagegen vielmehr ein Abkühlen der Temperatur des Warmvolumens der Zelle durch den über die Messdauer kontinuierlich nachgeführten Dewar in Verbindung mit den geringen adsorbierten Volumina an.

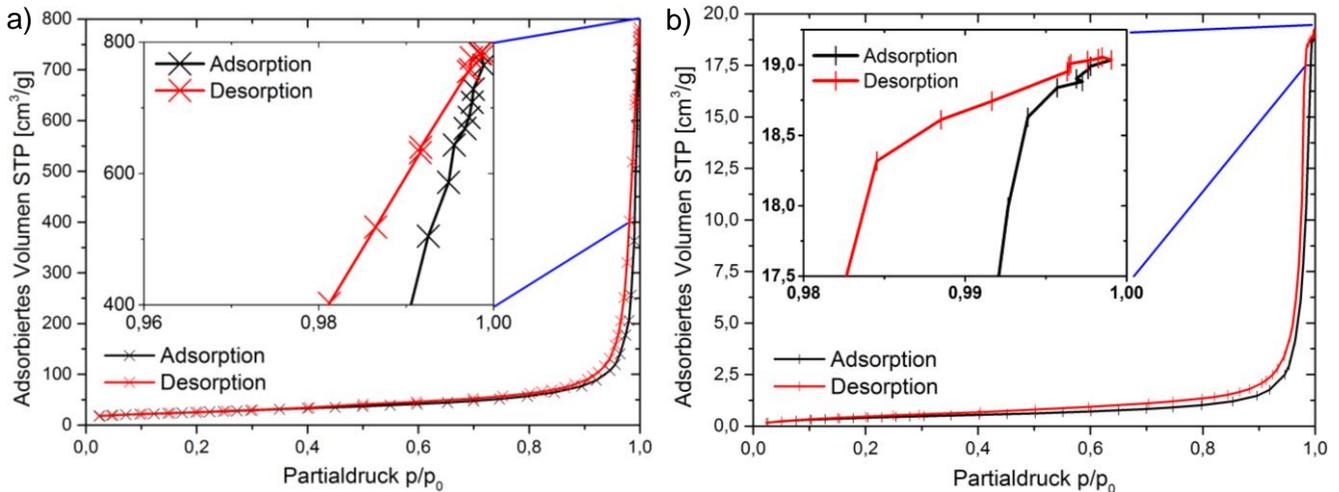


Abbildung 5.8: Typische Stickstoffisothermen: a) Kat-Pulver; b) Elektrode auf Decal-Folie

Zur Auswertung wurde für die BET-Methode der in DIN ISO 9277 [271] vorgeschlagene Partialdruckbereich von 0,05-0,3 p/p_0 , für die t-Methode nach de Boer der Bereich von 0,2-0,7 p/p_0 , für die BJH-Methode der Bereich von 0,4 - 0,9995 p/p_0 mit entsprechenden Porenradien etwa 1,8 - 1500 nm verwendet. Das Gesamtporenvolumen wurde entsprechend der durch die vorgegebenen Toleranzen etwas niedrigeren realisierten maximalen Partialdrücke durch lineare Interpolation auf einen Porenradius von 600 nm bestimmt. Für eine genauere Erläuterung der Methoden und zugrunde liegenden Berechnungen wird der Leser auf [154] verwiesen.

5.2.2.6 Messung der Dichte des Katalysators

Als Ergänzung zum per Stickstoffisotherme ermittelten Porenvolumen der Elektroden kann alternativ über Zusammensetzung, Dichte der Ausgangsstoffe und Dicke der Elektroden eine theoretische Porosität bestimmt werden. Neben der aus der Literatur und per Dichtemessung von Membranen anzunähernden Dichte des PFSIs der Elektrode müssen bei bekannter Zusammensetzung also noch die Dichte des Katalysators und die Dicke der Elektroden bestimmt werden. Alternativ könnte neben der Dicke der Elektroden auch direkt die Dichte von abgekratzten Elektroden gemessen werden, was aufgrund des großen hierfür notwendigen Materialbedarfs jedoch nicht verfolgt wurde.

Die Dichte des Katalysatorpulvers wurde wie auch die Dichte der Membranen (vgl. Abschnitt 5.2.1.3) an einem MICRO-ULTRAPYK 1200eT der Firma Quantachrome durchgeführt. In einer Messzelle mit einem Volumen von 1,5 cm^3 wurden jeweils etwa 0,5 g des Katalysatorpulvers gemessen.

5.2.2.7 Messung der feuchteabhängigen Wasseraufnahme von Katalysator und Elektrode

Analog zur Messung der Wasseraufnahme von Membranen (vgl. Abschnitt 5.2.1.6) wurde die Wasseraufnahme von Katalysatoren und Elektroden an einem AQUADYNE DVS der Firma Quantachrome durchgeführt. Zur Messung von Katalysatoren wurde eine Menge von 0,5 g, zur Messung von Elektroden auf Decal-Folie eine in Streifen geschnittene und per Metalldraht fixierte Fläche von 10 cm * 6 cm mit Gewicht von etwa 2,3 g auf die Messwaage in der Probenkammer

platziert. Wiederum wurden die Proben bei 80 °C für 24 h ausgeheizt, bevor nach vierstündiger Äquilibrierung im Stickstofffluss auf 25 °C die prozentuale Wasseraufnahme nach Äquilibrierung mit in Tabelle 5.1 genannten relativen Feuchten und Zeiten bestimmt wurde. Die Wasseraufnahme der unbeschichteten Decal-Folie wurde in einem Vorversuch ebenfalls ermittelt und als vernachlässigbar identifiziert.

5.2.2.8 Gasadsorptionsmessung mit Chemisorption an der Platinoberfläche

Während wie vorangehend beschrieben, die Interpretation der Physisorption von Stickstoff Informationen zur gesamten inneren Oberfläche der Elektrode liefert, kann die Chemisorption von Gasen auf Platin zur Untersuchung der zugänglichen Oberfläche der Platinpartikel des Katalysators verwendet werden. Für Platin bieten sich dabei die Messgase Wasserstoff (H_2) und Kohlenstoffmonoxid (CO) an.

Alle Messungen wurden an einem AUTOSORB-iQ-C der Firma Quantachrome durchgeführt. Zur Untersuchung von Katalysatorpulver wurde jeweils eine Menge von etwa 0,5 g, zur Untersuchung von Elektrodenproben wurden jeweils, wie auch für Physisorptionsmessungen, je zwei Stücke mit Maßen von 5 cm * 15 cm zusammen aufgerollt und mit Haftkleber fixiert. Da die zu messende Platinoberfläche von adsorbierten Fremdmolekülen verunreinigt oder in oxidierter Form vorliegen kann, wird in der Norm zur Bestimmung von Platinoberflächen per Chemisorption [160] eine vorherige Reinigung der Oberfläche unter anderem durch Reduktion im Wasserstofffluss und anschließender Evakuierung oder Spülung bei 450 °C empfohlen. Da bei diesen Temperaturen von einer signifikanten Veränderung der Elektrode und insbesondere Zersetzung des PFSIs auszugehen ist, wurde in Prinzipversuchen an Katalysatorpulver die Reduktion im Wasserstofffluss bei 80 °C und bei 300 °C untersucht. In beiden Fällen waren die gemessenen Oberflächen jedoch deutlich geringer als bei unbehandelten Proben, weshalb im Folgenden darauf verzichtet wurde. Auch Wiederholmessungen nach zwischenzeitlich durchgeführter Reduktion mit Wasserstoff bei 300 °C lieferten geringere Werte, weshalb im Gegensatz zu Physisorptionsmessungen für jede Messung eine neue Probe verwendet werden musste. Da somit keine Vorbehandlung in Gasflüssen durchgeführt wurde, konnten anstelle von typischen Durchflusszellen die gleichen Messzellen wie in den Physisorptionsmessungen verwendet werden. Weiterhin wurden die beiden möglichen Messgase H_2 und CO verglichen. Da Messungen mit H_2 unrealistisch hohe Platinoberflächen lieferten, was beispielsweise mit einer ungewollten Absorption des H_2 im Kohlenstoff erklärt werden könnte, wurde CO als Messgas festgelegt. Anhand der Messung von mit reinem Kohlenpulver ohne Platin hergestellten Elektroden wurde nachgewiesen, dass die gemessene Adsorption nahezu vollständig der Platinoberfläche zugeschrieben werden konnte. Analog zu den Physisorptionsmessungen wurden die Proben im Vakuum für fünf Stunden bei 90 °C ausgeheizt. Anschließend wurden die Proben im Vakuum auf Messtemperatur von 40 °C abgekühlt und mit jeweils wiederum drei Minuten Äquilibrierzeit eine typische 8-Punkt-Adsorptionsisotherme, die sogenannte „Combined-Curve“ aus Physi- und Chemisorption, aufgenommen. Um den auf Kohlenstoff oder Ionomer lediglich physisorbierten Teil des Messgases zu entfernen, wurde hiernach für zehn Minuten bei 40 °C evakuiert, bevor die auf reiner Physisorption basierende „Weak-Curve“ an den gleichen Partialdrücken aufgenommen wurde. Die aus der Differenz der beiden Isothermen bestimmte „Strong-Curve“ wurde per Extrapolationsmethode ausgewertet. Über die somit ermittelte, auf dem Platin chemisorbierte Gasmenge wurde über den Bindungsfaktor die Anzahl der Platinatome an der Oberfläche und über die Anzahl der Platinatome pro Oberfläche schließlich die vorhandene Platinoberfläche quantifiziert. Während für die Chemisorption von CO auf Platin die Bindungsfaktoren eins oder zwei entsprechend einer linearen oder Brückenbindung Pt-CO-Pt möglich sind und laut

Norm [160] der Bindungstyp überwiegend linear, allerdings auch abhängig von der Partikelgröße ist, wurde in vorliegender Arbeit wie auch vom Hersteller der Faktor zwei gewählt. Da in dieser Arbeit jedoch nur mit einem Katalysatortyp gearbeitet wurde, ist diese Festlegung zum relativen Vergleich von Prozessvarianten unerheblich.

5.2.2.9 Röntgenbeugungsmessung

Röntgenpulverdiffraktogramme des Katalysatorpulvers und von der Decal-Folie abgekratzter Elektroden wurden an einem STOE STADI MP in vertikaler Aufstellung mit an Germanium (111 Reflex) monochromatisierter $\text{Cu}_{\text{K}\alpha 1}$ -Strahlung mit Wellenlänge von 1,541 Ångström und Si-Streifendetektor in Transmissionsgeometrie im Winkelbereich $3^\circ < 2\Theta < 125^\circ$ aufgezeichnet. Zur Präparation wurden Katalysator, beziehungsweise abgekratzte Elektrode zwischen zwei amorphen, nur gering zum Untergrund beitragenden Acetatfolien fixiert. Die Auswertung zur Bestimmung der durchschnittlichen Kristallitgrößen des Platinkatalysators wurde per Rietveld-Verfeinerung mit dem Programm FULLPROF[®] durchgeführt. Dafür wurde der Untergrund durch lineare Interpolation zwischen neun Stützstellen bestimmt und der Winkelbereich zwischen 10° und 120° zur Auswertung verwendet.

5.2.3 In-situ Charakterisierung von katalysatorbeschichteten Membranen

Da die Mikrostruktur von Elektroden und Membranen ex-situ bisher nur unzureichend charakterisiert und auch bei gegebener, bekannter Mikrostruktur die spätere Funktion der Catalyst Coated Membrane nur unzureichend vorhergesagt werden kann, stellt die in-situ Charakterisierung in betriebsnahen Testständen nach wie vor einen zentralen Bestandteil von Produkt- und Prozessentwicklung dar. Neben der reinen Funktionsbeurteilung über Strom-Spannungs-Kennlinien an verschiedenen Betriebspunkten bietet die in-situ Charakterisierung die Möglichkeit zur Quantifizierung weiterer Produkteigenschaften, die mit Funktion und Mikrostruktur zusammenhängen und kann somit zu tieferem Verständnis beitragen.

Neben der Aufnahme von Strom-Spannungs-Kennlinien an verschiedenen Betriebspunkten wurden im Rahmen dieser Arbeit daher die Zyklovoltammetrie (CV) (vgl. Abschnitt 4.3.1.2) sowie die Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) mit Gaskombination H_2/N_2 (vgl. Abschnitt 4.3.1.3) verwendet. Alle in-situ Messungen wurden an herkömmlichen Einzelmessständen mit geraden Gaskanälen unter kontrollierten Temperaturen, Feuchten, Drücken, Gasflüssen und somit auch Stöchiometrien durchgeführt. Zur Messung wurden die untersuchten Catalyst Coated Membranes mit einheitlichen, herkömmlichen Gasdiffusionslagen und Dichtung zu vollständigen Membran-Elektroden-Einheiten auf einheitliche Art und Weise assembliert, sodass immer eine längliche, rechteckige aktive Fläche von $45,14 \text{ cm}^2$ geprüft wurde. Alle Proben wurden vor der ersten Prüfung standardmäßig für 12 Stunden bei 60°C und 100 % Feuchte galvanostatisch mit einem Strom von 1 A/cm^2 konditioniert und im Prüfdurchlauf auf die entsprechenden Betriebsbedingungen äquilibriert, um stabile, stationäre Messungen zu gewährleisten.

5.2.3.1 Strom-Spannungs-Kennlinien an verschiedenen Betriebspunkten

Zur besseren Interpretation der Produkteigenschaften wurden im Rahmen dieser Arbeit Strom-Spannungs-Kennlinien mit konstanten Temperaturen, Feuchten, Drücken und Flüssen aufgenommen (vgl. Abschnitt 4.3.1.1). Um Feuchte- und Stöchiometriegradienten in der Ebene zu minimieren, wurde mit hohen Flüssen gearbeitet.

Konkret wurden Strom-Spannungs-Kennlinien unter drei, im Folgenden als „Normal“, „Feucht“ und „Heiß“ bezeichneten Bedingungen aufgenommen. Alle Kurven wurden im Wasserstoff-Luft-Betrieb

mit Absolutdrücken von 2,7 bar auf Anoden- und 2,5 bar auf Kathodenseite mit hohen Flüssen und relativer Feuchte von 100 % auf der Anodenseite aufgenommen. „Normal“ und „Feucht“ entsprechen jeweils einer Betriebstemperatur von 60 °C, wobei auf Kathodenseite eine relative Feuchte von 30 % bei „Normal“ und 100 % bei „Feucht“ verwendet wurden. „Heiß“ unterschied sich von „Normal“ durch die höhere Betriebstemperatur von 90 °C. In allen Fällen wurden galvanostatisch 13 Strom-Spannungs-Punkte mit Strömen zwischen 0 und etwa 2,5 A/cm² aufgenommen, wobei im Bereich des Leistungsmaximums zwischen 1,5 und 2,5 A/cm² mehr Punkte gemessen wurden.

5.2.3.2 Zykl voltammetrie

Im Rahmen dieser Arbeit wurden elektrochemisch aktive Oberfläche und Doppelschichtkapazität der Kathodenelektrode wie auch die Wasserstoffpermeation von Anode zu Kathode und der elektrische Kurzschlusswiderstand der Membran bestimmt. Die Betriebstemperatur lag bei 60 °C mit anoden- und kathodenseitig symmetrischen Feuchten von je 30 % und 100 % und Druck von jeweils 2 bar. Die bereits konditionierten und auf ihre Strom-Spannungs-Kennlinien an genannten Betriebspunkten geprüften Proben wurden für 5 Minuten bei relativer Feuchte von 100 %, beziehungsweise für 30 Minuten bei relativer Feuchte von 30 % stromlos mit Wasserstoff auf Anoden- und Stickstoff auf Kathodenseite und den der eigentlichen Prüfung entsprechenden Gasflüssen von je 3 Normlitern/min äquilibriert. Anschließend wurde ein sogenannter „Cleaning“-Schritt mit einmaliger Zyklisierung der Spannung zwischen 0,1 und 1,2 V mit einer Spannungsänderungsrate von 100 mV/s durchgeführt.

Die eigentliche Messung erfolgte dann zwischen Spannungen von 0,065 und 0,865 V, wobei je viermal mit einer Scangeschwindigkeit von 100 mV/s und einmal mit einer Scangeschwindigkeit von 2 mV/s zyklisiert wurde. Zur Auswertung wurden dann jeweils der vierte Zyklus mit 100 mV/s und der Zyklus mit 2 mV/s herangezogen. Repräsentative Rohdaten bei relativen Feuchten von 30 % und 100 % sind in Abbildung 5.9 dargestellt. Wie zu erkennen, liegen die erste und vierte Messung bei 100 mV/s nicht exakt deckungsgleich, wobei auch bei anderen Proben durchgängig die vierte Messung tendenziell geringere Ströme aufweist, was auf geringfügige Veränderung der Elektroden durch die Messung hindeutet. Wie erwartet, weisen die Messungen mit Scangeschwindigkeit von 100 mV/s deutlich ausgeprägtere, maßgeblich durch Reaktionen auf der elektrochemisch aktiven Platinoberfläche und Aufladen der Doppelschicht geprägte Kurvenverläufe auf. Dagegen kann der Strom bei Messung mit 2 mV/s hauptsächlich auf Wasserstoffpermeation und Elektronenleitung durch die Membran zurückgeführt werden. Wie ebenfalls erwartet, weichen die bei 100 % relativer Feuchte und 100 mV/s aufgenommenen Kurven durchgängig stärker vom Verlauf der bei 2 mV/s aufgenommenen Kurven ab, was auf eine erhöhte elektrochemisch aktive Oberfläche und Doppelschicht hindeutet. Insbesondere unterscheidet sich auch die Kurvenform am Wasserstoffdesorptionspeak mit Maximalstrom der Messung bei 100 % relativer Feuchte bei deutlich geringerer Spannung, was auf eine höhere Aktivität oder veränderte Reaktionsabläufe hindeutet.

Um, wie zur Bestimmung von elektrochemisch aktiver Oberfläche und Doppelschichtkapazität als Kennwerte der Kathodenelektrode notwendig, den Einfluss der Membran über Wasserstoffpermeation und Elektronenleitung zu minimieren, wurde als erster Schritt der Auswertung jeweils die Differenz der vierten mit Rate von 100 mV/s und der mit Rate von 2 mV/s aufgenommenen Messung gebildet. Dieser in Abbildung 5.10 a) beispielhaft dargestellte, sogenannte „Differenzscan“ sollte somit nahezu ausschließlich Eigenschaften der Kathodenelektrode widerspiegeln, wobei lediglich die kleinen, theoretisch um den Faktor 50 geringeren auf Elektrodeneigenschaften zurückzuführenden Ströme der Messung mit 2 mV/s in der Auswertung vernachlässigt werden. Da nach allgemeinem Verständnis im Spannungsbereich zwischen 0,4 und 0,6 V Strom nahezu ausschließlich durch Laden oder Entladen der elektrochemischen Doppelschicht der Elektrode erfolgt, kann diese aus der

Interpretation dieses Bereichs bestimmt werden. Konkret wurde in dieser Arbeit der Mittelwert aus dem minimalen Ladungsstrom ($i_{\text{DLC-Ladung}}$) und maximalem, also absolut minimalem Entladungsstrom ($i_{\text{DLC-Entladung}}$) durch die Spannungsänderungsrate von 100 mV/s geteilt und zur besseren Vergleichbarkeit auf die aktive Fläche der Membran-Elektroden-Einheit von 45,14 cm² bezogen, was die Doppelschichtkapazität in mF/cm² ergab. Analog wurde die elektrochemisch aktive Oberfläche aus dem Mittelwert der integrierten, um den Einfluss der Doppelschichtkapazität korrigierten Absolutströme von Wasserstoffdesorption und -adsorption bestimmt. Die somit ermittelte Ladung wurde um die benötigte Ladungsmenge zur Adsorption einer Wasserstoffmonoschicht auf Platin korrigiert, wobei wie allgemein üblich ein Wert von 210 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ für polykristallines Platin verwendet wurde, und schließlich ebenso auf die aktive Fläche von 45,14 cm² bezogen. Die beschriebene Integration wurde in dieser Arbeit einheitlich zwischen Spannungen von 0,083 und 0,45 V durchgeführt. Während die genaue obere Grenze nur einen geringen Einfluss auf das Ergebnis hat, ist gerade die aus Integration des Wasserstoffadsorptionspeaks ermittelte Ladungsmenge sehr sensitiv auf den gewählten unteren Grenzwert. Mit der in dieser Arbeit gewählten unteren Grenze von 0,083 V lagen Ladungsmengen für Adsorption und Desorption auf ähnlichem Niveau, was aus elektrochemischer Sicht sinnvoll ist und diese, in gewissem Maße willkürliche Wahl rechtfertigt. Aufgrund genannter Unsicherheit des Absolutwerts durch Wahl der Integrationsgrenzen wäre alternativ die Bestimmung der elektrochemisch aktiven Oberfläche über „CO-Stripping“ (vgl. Abschnitt 4.3.1.2) sinnvoll, was hier aus praktischen Aspekten nicht verfolgt wurde.

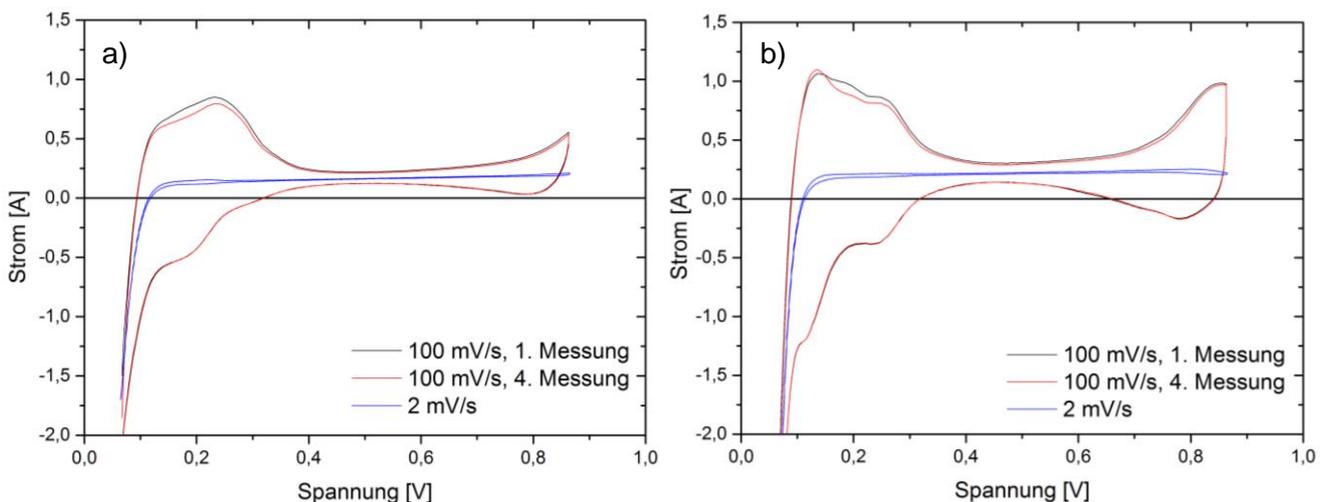


Abbildung 5.9: Repräsentative Rohdaten von Zyklovoltammetriemessungen mit Spannungsänderungsraten von 100 mV/s und 2 mV/s: a) 30 % relative Feuchte; b) 100 % relative Feuchte

Verluste durch Wasserstoffdurchtritt und endlichen elektrischen Kurzschlusswiderstand der Membran, beziehungsweise genauer des Verbunds aus Membran und Dichtung, wurden analog einer „Linear Sweep Voltammetry“ (vgl. Abschnitt 4.3.1.2) aus dem Hinweg der mit 2 mV/s aufgenommenen Messungen bestimmt und über den Grundansatz von Kocha et al. [186] separiert. Grundgedanke dabei ist, dass der durch Wasserstoffdurchtritt generierte Strom ab einer gewissen Spannung permeationslimitiert und somit konstant ist, während die weitestgehend lineare Zunahme des Stroms mit der Spannung auf Ohmsche Elektronenleitung zurückgeführt werden kann. Wie in Abbildung 5.10 b) skizziert, wurde dafür eine Gerade an den Strom-Spannungs-Verlauf zwischen 0,4 und 0,6 V gefittet. Der y-Achsenabschnitt quantifiziert den dem Wasserstoffdurchtritt äquivalenten Strom $i_{\text{H}_2\text{-X}}$, während die Steigung des Stroms mit der Spannung U dem Kehrwert des Ohmschen Widerstands R_{Kurz} der Membran entspricht. Wasserstoffdurchtritt und Ohmscher Widerstand wurden

wiederum auf die aktive Fläche normiert, was den erwähnten potentiellen Einfluss des Dichtungsbereichs ignoriert.

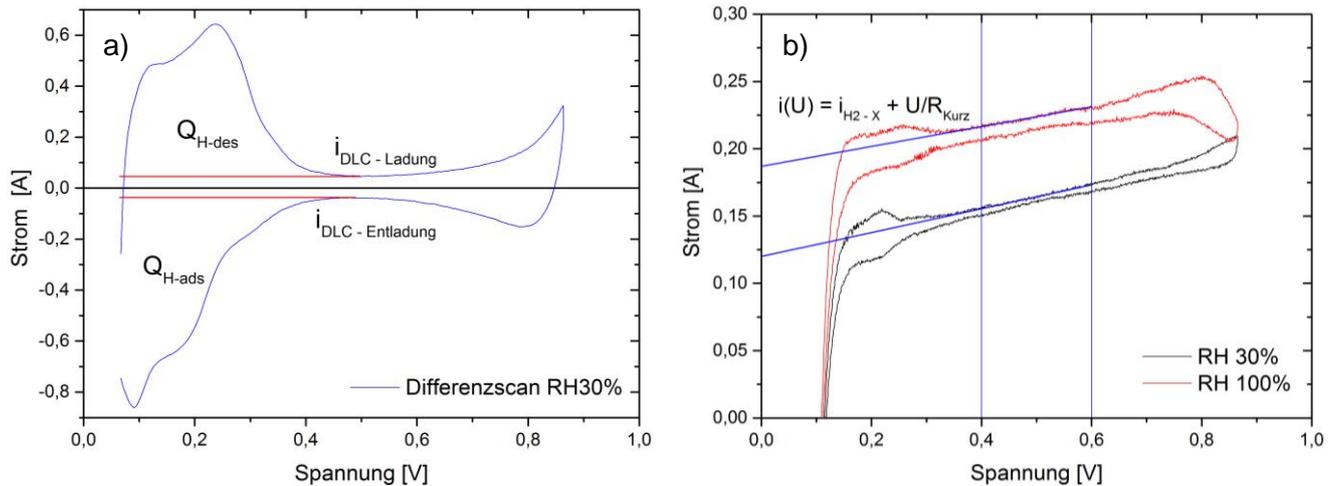


Abbildung 5.10: a) Ansatz zur Bestimmung von elektrochemisch aktiver Oberfläche (ECSA) und Doppelschichtkapazität aus Differenz der Zyklen mit Spannungsveränderungsrate von 100 mV/s und 2 mV/s; b) Ansatz zur Bestimmung von Wasserstoffpermeation und elektrischem Widerstand der Membran über Messungen mit Spannungsveränderungsrate 2 mV/s

5.2.3.3 Elektrochemische Impedanzspektroskopie

Als vielversprechende Möglichkeit zur vertieften Charakterisierung von Verlustfaktoren und Mikrostruktureigenschaften wurde die Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) verfolgt. Die Messungen wurden grundsätzlich im H_2/N_2 -Modus durchgeführt, was zwar im Gegensatz zum ebenfalls verbreiteten H_2 /Luft-Modus den Verzicht auf die Betrachtung kinetischer und massentransportinduzierter Verluste mit sich führt, jedoch aufgrund der geringeren Freiheitsgrade eine bessere Quantifizierung Ohmscher Verluste ermöglicht. Da bei H_2/N_2 -Messungen kein Wasser produziert wird, kann das System zudem bei symmetrischen und definierten Feuchten untersucht werden, was den Rückschluss auf Mikrostruktureigenschaften vereinfacht. Als direkte Kennwerte aus den Messungen ergeben sich der Ohmsche Hochfrequenzwiderstand der Zelle, welcher auf den Protonenleitungswiderstand der Membran sowie elektrische Verluste in Gasdiffusionslagen, Bipolarplatten und an Grenzflächen zurückzuführen ist, sowie der Protonenleitungswiderstand und die Doppelschichtkapazität der Kathodenelektrode.

Analog zur vorangehend beschriebenen Zyklovoltammetrie wurden die Messungen bei Betriebstemperatur von 60 °C mit anoden- und kathodenseitig symmetrischen relativen Feuchten von jeweils 30 % und 100 % und einem Druck von 2 bar bestimmt. Die Messungen wurden jeweils direkt im Anschluss an die Zyklovoltammetriemessungen mit entsprechender Feuchte durchgeführt, weshalb keine separate Äquilibrierung durchgeführt wurde. Die Messungen wurden bei einer Spannung von 0,45 V gegenüber der wiederum als Referenzelektrode verwendeten Anode durchgeführt, so dass keine störenden Nebenreaktionen stattfinden sollten (vgl. Abbildung 5.10 a)). Zur Messung wurde diese Spannung mit einem sinusförmigen Signal mit Amplitude von 10 mV mit Frequenzen zwischen 10 und 10^5 Hz überlagert, wobei je Frequenzdekade mindestens 30 Messpunkte aufgenommen wurden. Die theoretisch zu erwartende frequenzabhängige Impedanz der Elektrode kann im H_2/N_2 -Modus über das in Abbildung 5.11 a) dargestellte, sogenannte „Transmission Line Model“ als Ersatzschaltbild modelliert werden, wobei der Elektronenleitungswiderstand der Kathodenelektrode wie auch alle Vorgänge auf Anodenseite vernachlässigt werden [181,272,273,274]. Dabei sind R_M der Protonenleitungswiderstand der

Membran und $R_{e,Sonst.}$ alle sonstigen elektrischen Widerstände von Gasdiffusionslagen, Grenzflächen und Messstand. Die Kathodenelektrode wird durch unendlich viele Protonenleitungswiderstände $R_{H^+,C,i}$ und Kondensatoren $C_{C,i}$, die in Summe Protonenleitungswiderstand R_{H^+} und Kapazität C der Elektrode ergeben, dargestellt.

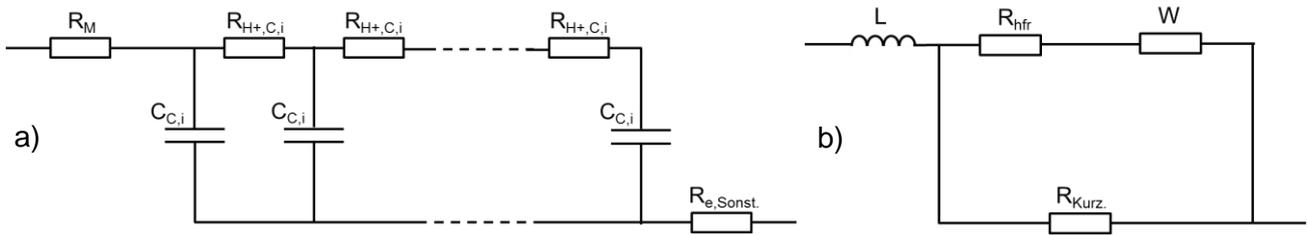


Abbildung 5.11: Ersatzschaltbild zur H_2/N_2 -Impedanzspektroskopie von Membran-Elektroden-Einheiten: a) Theoretisches „Transmission Line Model“ mit Darstellung der Elektrode durch unendlich viele Widerstand-Kondensator-Paare; b) Praktisch verwendetes Modell mit Warburg-Impedanz W als äquivalenter Elektrodendarstellung

Dieses theoretische Modell wurde zur Auswertung der Messungen im typischerweise verwendeten Programm Zview der Firma Scribner Associates durch das in Abbildung 5.11 b) dargestellte Ersatzschaltbild realisiert. Dabei sind R_{hfr} die Summe von Protonenleitungswiderstand der Membran R_M und sonstigen elektrischen Widerständen $R_{e,Sonst.}$, L die Leitungsinduktivitäten des Messaufbaus und $R_{Kurz.}$ der bereits per Zyklovoltammetrie bestimmte elektrische Kurzschlusswiderstand der Membran. Das Verhalten der Kathodenelektrode ist durch ein Warburg-Diffusionselement W modelliert, dessen Impedanz in Zview Version 2 wie folgt definiert ist:

$$Z(\omega) = (R / (j \cdot T \cdot \omega)^P) * \coth((j \cdot T \cdot \omega)^P) \quad \text{Formel 5.5}$$

Definiert man dabei R über den Protonenleitungswiderstand der Kathodenelektrode $R_{H^+,C}$, T als Produkt aus Protonenleitungswiderstand R_{H^+} und Kapazität der Kathodenelektrode C und setzt P auf 0,5, so ergibt sich mit imaginärer Einheit j und Kreisfrequenz ω die folgende, von Gasteiger et al. angegebene Impedanz der Elektrode im Transmission Line Model [181;S.B974]:

$$Z(\omega) = (R_{H^+} / (j \cdot C \cdot \omega))^{0,5} * \coth((j \cdot R_{H^+} \cdot C \cdot \omega)^{0,5}) \quad \text{Formel 5.6}$$

Repräsentative Messdaten sowie die anhand des Ersatzschaltbilds aus Abbildung 5.11 b) in Zview erzeugten Fits sind in Abbildung 5.12 im Nyquist-Diagramm dargestellt, wobei a) typisch für relative Feuchten von 30 % und b) typisch für relative Feuchten von 100 % ist.

Dabei wurde $R_{Kurz.}$ aus den vorangehend erfolgten Zyklovoltammetriemessungen verwendet, während L , R_{hfr} sowie R_{H^+} und C als freie Parameter verwendet wurden. Wie zu erkennen, kann anhand des Modells die Impedanz für höhere Frequenzen gut beschrieben werden. Bei niederen Frequenzen dagegen ergibt sich die bereits aus der Literatur bekannte Abweichung, deren Ursache noch nicht eindeutig verstanden und verschiedener Natur sein könnte (vgl. [275]). Trotz dieser Abweichung bei niedrigen Frequenzen sollte ein quantitativer Vergleich der Proben dennoch sinnvoll durchführbar sein. An dieser Stelle soll noch die alternative Möglichkeit einer graphischen Ermittlung der Kennwerte R_{hfr} , R_{H^+} und aus dem Nyquist-Diagramm erwähnt werden, für die auf [181] verwiesen wird und hier jedoch nicht verwendet wurde. Unabhängig von der Bestimmung der Kenndaten sollte anschließend eine Normierung von R_{hfr} , R_{H^+} und C erfolgen, was in dieser Arbeit durch Multiplikation von R_{hfr} und R_{H^+} und Division von C mit der aktiven Fläche von $45,14 \text{ cm}^2$ erfolgte und somit eine flächenbezogene, produktnahe Quantifizierung darstellt.

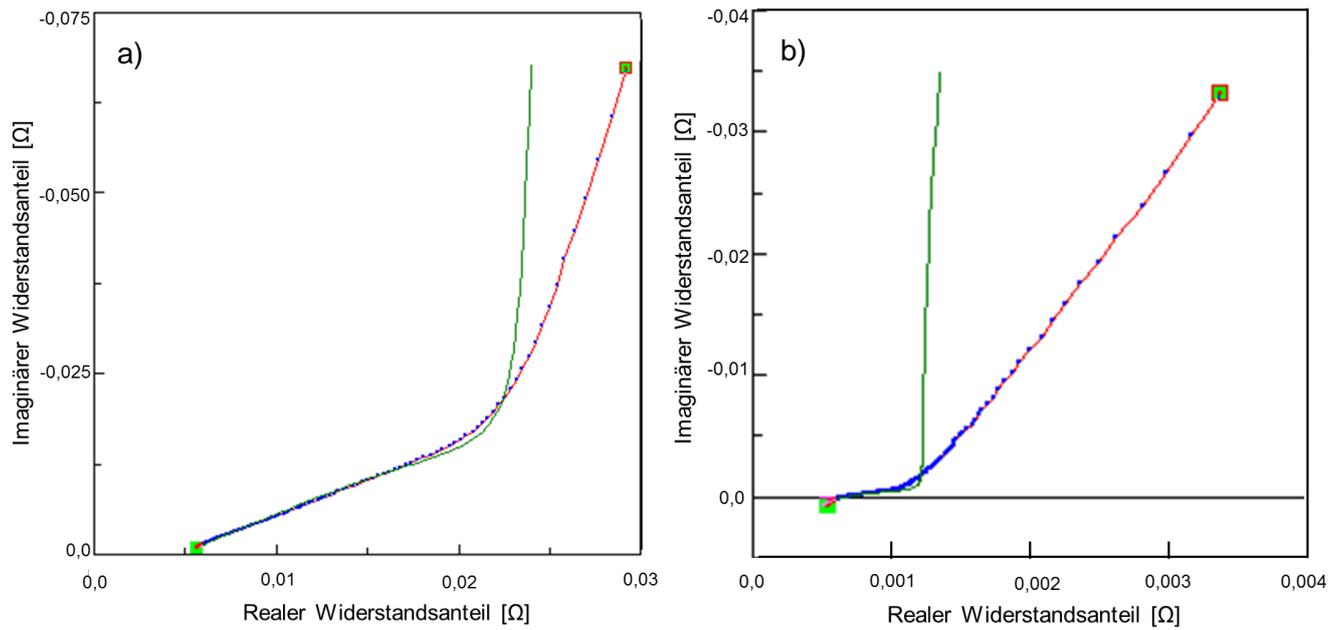


Abbildung 5.12: Repräsentative Rohdaten und Fit nach Abbildung 5.11 b) im Frequenzbereich von 10 bis 10000 Hz: Jeweils gute Übereinstimmung bei höheren, erhebliche Abweichungen bei niederen Frequenzen: a) relative Feuchte 30 %; b) relative Feuchte 100 %

6 Ergebnisse - Adhäsion und Kohäsion: das Prozessfenster

Bei der Herstellung von katalysatorbeschichteten Membranen oder Catalyst Coated Membranes (CCMs) über den Decal-Prozess spielen die Haftung der Elektrode auf der Decal-Folie, die Kohäsion der Elektrode wie auch die durch den Transferschritt zu erzielende Anbindung der Elektrode an die Membran eine zentrale Rolle für Geschwindigkeit, Effizienz und Robustheit des Übertrags. Im Rahmen dieser Arbeit wurde daher die Auswirkung der Prozessparameter auf alle drei genannten Punkte mit vorangehend beschriebenen Methoden untersucht und abschließend anhand des Prozessfensters realer Transfersversuche validiert.

6.1 Adhäsion Elektrode / Membran anhand des Modellsystems

Da die Adhäsion von Elektrode und Membran nicht direkt quantifiziert werden kann, wurde der Einfluss von Prozessparametern auf den Fügeprozess anhand des Modellsystems Membran / Membran untersucht. Zentrale Annahme hierbei ist, dass die Interdiffusion des PFSIs von Membran und Elektrode, welche durch das in Kapitel 3.2.2 erläuterte Reptationsmodell beschrieben werden kann, der zugrunde liegende Adhäsionsmechanismus ist.

Als in Literatur und Industrie verwendetes Referenzmaterial wurden gegossene DuPont™ Nafion® NRE-211®-Membranen untersucht. Zwar ist zu erwarten, dass die aus bestimmten Prozessparametern resultierende Adhäsion bei Membranen aus verschiedenen PFSIs unterschiedlich stark ausgeprägt ist, die grundlegenden Abhängigkeiten und Mechanismen als Ziel dieser Untersuchung sollten jedoch übertragbar sein.

Konkret wurde ein breites Fenster an industriell relevanten Prozessparametern untersucht: so wurden Fügezeiten zwischen 0,3 s und 400 s, Temperaturen zwischen 120 °C und 200 °C und Drücke zwischen 0,4 MPa und 12 MPa untersucht. Mit jeweils 5 Proben je Parameterpunkt ergab sich somit eine Gesamtanzahl von etwa 400 geprüften, gültigen Proben. Nach oben wurden die untersuchbaren Parameter und Werte durch Mode III-Bruch (vgl. Kapitel 3.1.2) der gefügten Membranflächen begrenzt, weshalb die Kohäsion nach vollständigem Fügen, das heißt nach Verschwinden der Grenzfläche, nicht direkt bestimmt werden konnte.

Im Folgenden soll zuerst der Einfluss von Zeit und Temperatur bei einem niedrigen Druck von 0,4 MPa diskutiert werden, bevor der Druckeinfluss genauer betrachtet wird. Anschließend wird anhand theoretischer Überlegungen die benötigte Fügedauer und die Kohäsion einer vollständig ausgeheilten Grenzfläche vorhergesagt.

6.1.1 Einfluss von Zeit und Temperatur bei niedrigen Drücken

Der Einfluss von Fügezeit und -temperatur bei einem niedrigen Druck von 0,4 MPa auf die Peel-Kraft zur Trennung der Grenzfläche ist in Abbildung 6.1 dargestellt. Wie unschwer zu erkennen, wirken sich Zeit und Temperatur stark positiv auf den Zusammenhalt der Grenzfläche aus, wobei der Einfluss der Temperatur größer ist. So liegt die zum Bruch der Grenzfläche benötigte Peel-Kraft nach Fügen bei 200 °C und 0,3 s bei etwa 1,5 N/cm, während nach Fügen bei 140 °C und 400 s eine Peel-Kraft von lediglich unter 1 N/cm erforderlich ist. Auffällig ist jedoch, dass für einen Großteil des untersuchten Parameterraums die Adhäsion bei gegebener Temperatur linear mit der Wurzel der Zeit zunimmt, wie in Abbildung 6.1 a) angedeutet. Diese Zeitabhängigkeit entspricht der im Reptationsmodell der Polymerdynamik vorhergesagten Abhängigkeit der durchschnittlichen Länge der „minor chains“ $l(t)$ wie auch der Anzahl an Kettensegmenten durch die Grenzfläche $p(t)$ (vgl. Abschnitt 3.2.2.1). Allerdings führen die angedeuteten Geraden nicht durch den Ursprung, womit

keine proportionale Abhängigkeit der Adhäsion zu $l(t)$ und $p(t)$ besteht. Dennoch ist ein direkter Zusammenhang zur Struktur der Grenzfläche zu vermuten (vgl. [25]), in welchem Fall die Steigung der linearen Sektionen eine Arrhenius-Temperaturabhängigkeit aufweisen müsste. Dies würde auch bedeuten, dass eine Zeit-Temperatur-Masterkurve existiert und hergeleitet werden kann.

Somit lassen sich also die linearen Sektionen, das heißt die Bereiche für Fügezeiten größer als die entsprechend temperaturabhängige Schwelle $t_{crit}(T)$, über Formel 6.1 beschreiben. Hierbei sind $F(t,T)$ der notwendigen Peel-Kraft zur Trennung der bei Temperatur T für Zeit t gefügten Grenzfläche, E_a der thermischen Aktivierungsenergie, R der Gaskonstanten und c_1 , c_2 und c_3 den angepassten Modellkonstanten, wobei c_1 und c_2 temperaturabhängig sind:

$$F(t,T) = c_1(T) + c_2(T) * t^{0,5} = c_1(T) + c_3 * \exp(-E_a / (2RT)) * t^{0,5} \text{ für } t > t_{crit}(T) \quad \text{Formel 6.1}$$

Zur Berechnung von E_a wurden nun alle Datenpunkte mit $F(t,T) > 0,05 \text{ N/cm}$ und Temperaturen zwischen 140 °C und 190 °C verwendet, womit sich eine thermische Aktivierungsenergie von 271 kJ/mol ergibt, was als vergleichsweise hoher, aber sinnvoller Wert erscheint (vgl. [16,35]). Wie in Abbildung 6.1 b) zu sehen, kann die Temperaturabhängigkeit der linearen Steigungen aus Abbildung 6.1 a) sehr gut mit diesem Wert beschrieben werden. Lediglich für 180 °C und 190 °C weichen die vorhergesagten Werte etwas ab, was an späterer Stelle nochmals aufgegriffen wird.

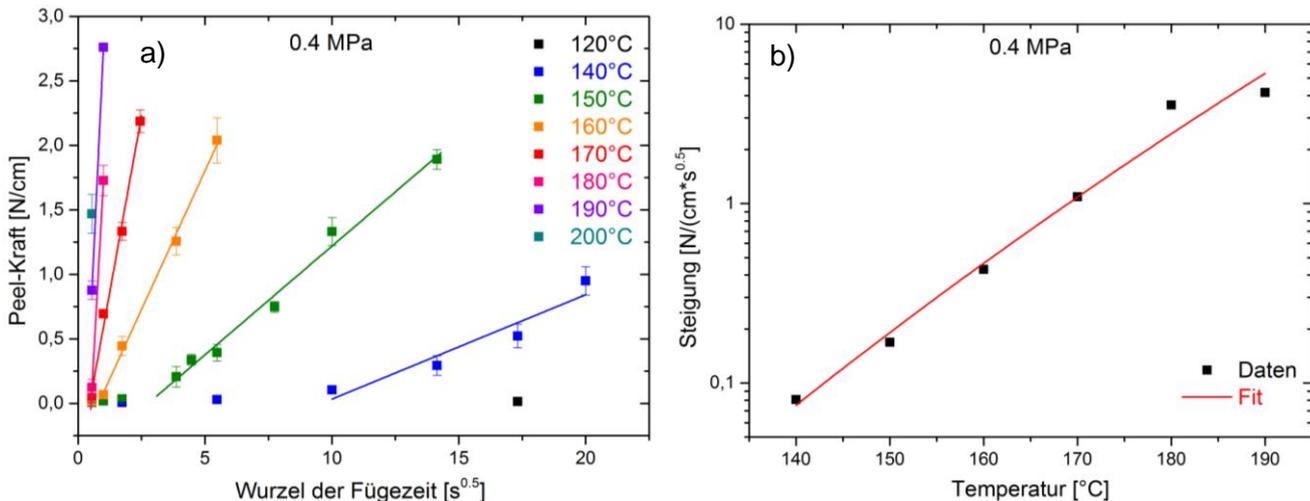


Abbildung 6.1: a) Adhäsion als Funktion von Zeit und Temperatur bei 0,4 MPa, b) Steigung der linearen Sektionen: Modell versus Messdaten

Somit kann also eine Zeit-Temperatur-Masterkurve anhand der folgenden, aus Formel 3.8 hergeleiteten Gleichung konstruiert werden, wobei T_2 und t_{T_2} der realen, T_1 und $t_{T_2 \rightarrow T_1}$ der konstruierten Fügezeit, beziehungsweise -zeit entsprechen.

$$t_{T_2 \rightarrow T_1} = t_2 * \exp((-E_a / R) * (1 / T_2 - 1 / T_1)) \quad \text{Formel 6.2}$$

Beispielhaft dargestellt werden soll an dieser Stelle die Zeit-Temperatur-Masterkurve für eine Temperatur von 140 °C , in Abbildung 6.2 zu sehen. Tatsächlich fallen nahezu alle Datenpunkte sehr gut auf einer Kurve zusammen, lediglich einige wenige Punkte weichen deutlich und allesamt zu niedrigeren Werten ab. Diese sind die Daten für Fügen bei 180 °C , 190 °C und 200 °C und $0,3 \text{ s}$, sowie für 190 °C und 1 s , wobei die letzteren beiden aus Skalierungsgründen nicht im Diagramm enthalten sind. Diese wenigen abweichenden Daten stören aber nicht das Gesamtbild, da für diese, sehr kurzen Fügezeiten bei hohen Temperaturen zusätzliche Effekte wie das Benetzen und Aufheizen der Grenzflächen auf Fügezeit einen signifikanten Anteil der Fügezeit konsumieren könnten. Das Fügeverhalten von NRE-211®-Membranen kann also über einen weiten, industriell

relevanten Parameterraum durch Zeit-Temperatur-Masterkurven vorhergesagt werden. Insbesondere die beobachtete lineare Abhängigkeit der Adhäsion zur Wurzel der Fügezeit ist als weiteres starkes Indiz zu werten, dass das Fügeverhalten der Membranen wie wohl von PFSI-basierten Produkten im Allgemeinen durch das Reptationsmodell der Polymerdynamik beschrieben werden kann.

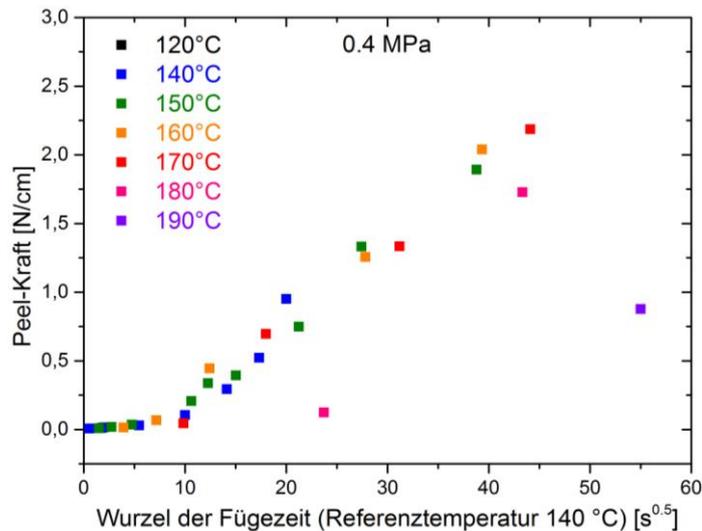


Abbildung 6.2: Zeit-Temperatur-Masterkurve für 140 °C und 0,4 MPa

6.1.2 Einfluss von Druck

Als weiterer zentraler Fügeparameter wurde der Einfluss des Drucks auf die Adhäsion untersucht, indem Daten bei 2,4 MPa und 12 MPa aufgenommen wurden. Letztere Ergebnisse sind in Abbildung 6.3 a) abgebildet, welche zum besseren Vergleich mit den Fügewerten bei 0,4 MPa die gleiche Skalierung wie Abbildung 6.1 a) aufweist. Der erwähnte, nicht zu vermeidende Mode III-Bruch der gefügten Flächen erfolgte bei ähnlichen Fügezeiten und -temperaturen wie bei 0,4 MPa.

Unmittelbar zu sehen ist der stark negative Einfluss des Fügedrucks bei scheinbar allen Prozessparametern, sodass die meisten Werte unterhalb der Schwelle zu linearer Abhängigkeit der Peel-Kraft zur Wurzel der Zeit bei etwa 0,05 N/cm liegen. Auch diese Beobachtung kann durch das Reptationsmodell erklärt werden, da die Kettenbeweglichkeit vom Druck exponentiell reduziert wird [32]. Unter der Annahme, dass die thermische Aktivierungsenergie E_a druckunabhängig ist, sollten sich daher auch die 12 MPa-Daten unter Verwendung der aus den 0,4 MPa-Daten bestimmten Aktivierungsenergie zu Zeit-Temperatur-Masterkurven darstellen lassen, wie in Abbildung 6.3 b) versucht.

Zu erkennen ist allerdings, dass, verglichen mit der aus den 0,4 MPa-Daten konstruierten Masterkurve, die 12 MPa-Daten sich deutlich schlechter durch eine Masterkurve repräsentieren lassen. Während die Peel-Kräfte bei Fügetemperaturen von 140 °C und 150 °C auch bei längeren Fügezeiten in der Masterkurve aufeinander fallen, liegen die Peel-Kräfte bei Fügetemperaturen von 160 °C und 170 °C und kürzeren Fügezeiten deutlich darüber und scheinen keinem klaren Trend zu folgen. Die Peel-Kräfte bei längeren Fügezeiten und auch jene bei noch höheren Temperaturen dagegen scheinen wieder zu einer Masterkurve zu konvergieren, liegen aber noch immer höher als aus einer Extrapolation der Daten bei 140 °C und 150 °C zu erwarten wäre. Somit scheint gerade für kürzere Fügezeiten ein bisher nicht berücksichtigter Einfluss zu bestehen. Um diese These weiter zu überprüfen, wurde der Druckeinfluss über das Verhältnis der Peel-Kräfte nach Fügen bei 12 MPa und bei 0,4 MPa bei gleichen Zeiten und Temperaturen, also $F(12 \text{ MPa}, t, T) / F(0,4 \text{ MPa}, t, T)$, für verschiedene Zeiten und Temperaturen analysiert. Die entsprechenden Verhältnisse sind in

Abbildung 6.4 a) aufgetragen, wobei anzumerken ist, dass die Werte aufgrund der deutlich veränderten Steigung der Peel-Kraft mit der Zeit nach Schwellwert $t_{crit}(T)$ nur qualitativ interpretiert werden sollten. Wie aus der Theorie der Polymerdiffusion zu erwarten und schon anhand der Darstellung der Rohdaten klar zu erkennen, liegen die Peel-Kräfte bei Fügen unter niedrigen Drücken für fast alle Zeit-Temperatur-Paare deutlich höher, was in der Abbildung durch ein Verhältnis von kleiner eins ausgedrückt wird. Offensichtlich zu sehen ist weiter ein bei allen Füge-temperaturen mit zunehmender Fügezeit klar abnehmender Trend des Verhältnisses. Bei sehr kurzen Fügezeiten von 1 s und 3 s scheint der Druck dagegen nur einen vergleichsweise geringen, bei noch kürzerer Fügezeit von 0,3 s sogar einen positiven Einfluss auf die Peel-Kraft zu haben. Um diesen positiven Einfluss des Drucks bei sehr kurzen Fügezeiten weiter zu verifizieren, wurden Membranen bei hohen Geschwindigkeiten und Temperaturen in einem Kalandrierungsprozess gefügt und die resultierende Peel-Kraft analog ermittelt. Auch wenn aufgrund der begrenzten Versuchsanzahl und weiterer Störeinflüsse im Kalandrierungsprozess hier nicht weiter auf diese Versuche eingegangen werden soll, konnte dabei ein durchweg positiver Einfluss des Drucks ausgemacht werden, durch den die Peel-Kraft bis um den Faktor 10 erhöht wurde.

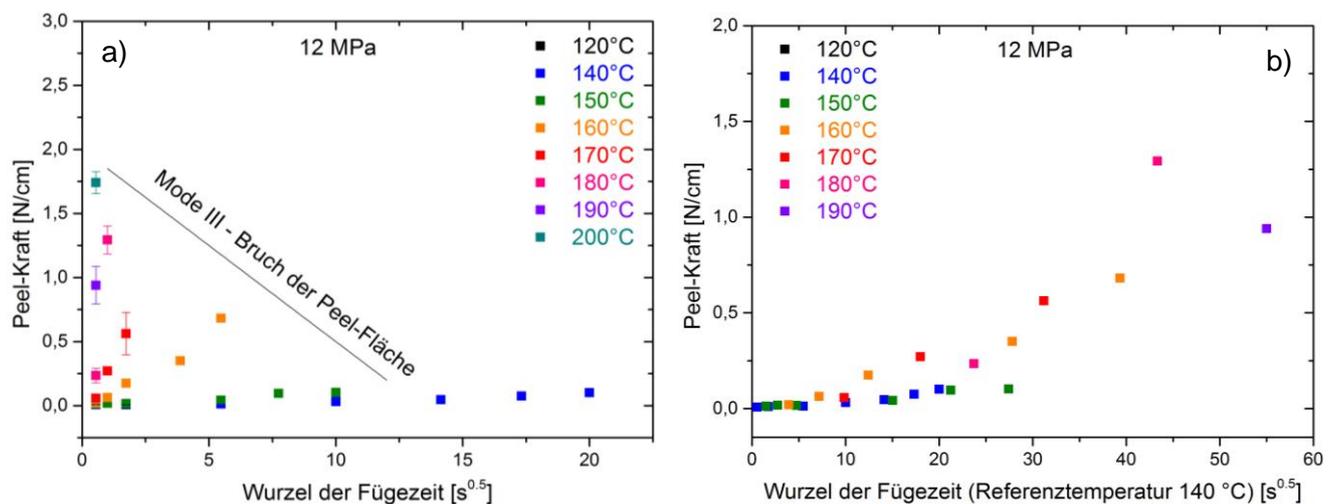


Abbildung 6.3: a) Adhäsion als Funktion von Zeit und Temperatur bei 12 MPa; b) Zeit-Temperatur-Masterkurve für 140 °C und 12 MPa

Diese Beobachtungen stützen also die erste Interpretation von Abbildung 6.3 b). Über den zu erwartenden negativen Einfluss von Druck auf die Kettenbeweglichkeit hinaus ergibt sich bei niedrigen Fügezeiten ein weiterer, sich positiv auswirkender Effekt. Dieser kann ebenfalls aus den in Abschnitt 3.2.2.1 vorgestellten theoretischen Überlegungen zum Fügen polymerer Grenzflächen erklärt werden: Ein höherer Druck führt zu einer schnelleren Benetzung der Grenzflächen und ermöglicht somit einen durchschnittlich früheren Beginn der Polymerdiffusion über die Grenzflächen hinweg. Eine zweite mögliche Erklärung bei niedrigen Fügezeiten wäre ein schnelleres Aufheizen der Grenzflächen aufgrund des bei höherem Druck verminderten thermischen Widerstands an den Grenzflächen zwischen Heißsiegelbacken, ETFE-Folie und NRE-211®-Membranen. Der Vollständigkeit halber sollte als dritter Erklärungsansatz noch ein möglicher irreführender Effekt durch Beeinflussung der Peel-Kraft-Kurven durch veränderte mechanische Eigenschaften der gefügten Flächen erwähnt werden. Durch Anwendung des Energieansatzes in Anlehnung an Nase et al. [261] an ausgewählten Proben konnte dieser jedoch als vernachlässigbar eingeschätzt werden.

Aufgrund dieser Überlagerung an Einflüssen kann eine störungsfreie Zeit-Temperatur-Druck-Masterkurve nur für reale Fügezeiten von größer als drei Sekunden erstellt werden, da erst nach dieser Zeit die umständlich zu modellierenden Auswirkungen von Benetzung und Aufheizen der

Grenzflächen zu vernachlässigen sind. Anstelle dessen sollen an dieser Stelle die berechneten Zeit-Temperatur-Masterkurven für verschiedene Drücke und alle Fügezeiten dargestellt werden, wie in Abbildung 6.4 b) erfolgt. Wiederum sind die Datenpunkte für 190 °C und 1 s sowie für 200 °C und 0,3 s aus Skalierungsgründen nicht enthalten. Zwar weisen aus vorangehend diskutierten Gründen die Masterkurven für 2,4 MPa und 12 MPa erhebliche Streuung sowie alle Masterkurven bei sehr hohen Temperaturen und entsprechend kurzen realen Fügezeiten nach unten abweichende Punkte auf; der über weite Parameterbereiche negativ wirkende Einfluss des Drucks ist dennoch klar zu erkennen. In der Tat scheint dabei die Erhöhung des Drucks von 0,4 MPa um einen Faktor 6 auf 2,4 MPa eine geringere Auswirkung als die Erhöhung von 2,4 MPa um den Faktor 5 auf 12 MPa zu haben, was mit dem aus der Theorie der Polymerdiffusion vorhergesagten exponentiellen Einfluss des Drucks konsistent ist [32]. Insgesamt ist der erkannte negative Druckeinfluss auch konsistent zu der in Abschnitt 5.1.1.1 erwähnten Beobachtung, dass jegliche Verweilzeit der Proben zwischen den Heißsiegelpressen vor oder nach der eigentlichen Fügezeit die gemessene Peel-Kraft drastisch erhöht. Letztendlich bedeutet dies, dass auch ein druckloses Fügen hinreichend glatter Fügepartner möglich sein müsste.

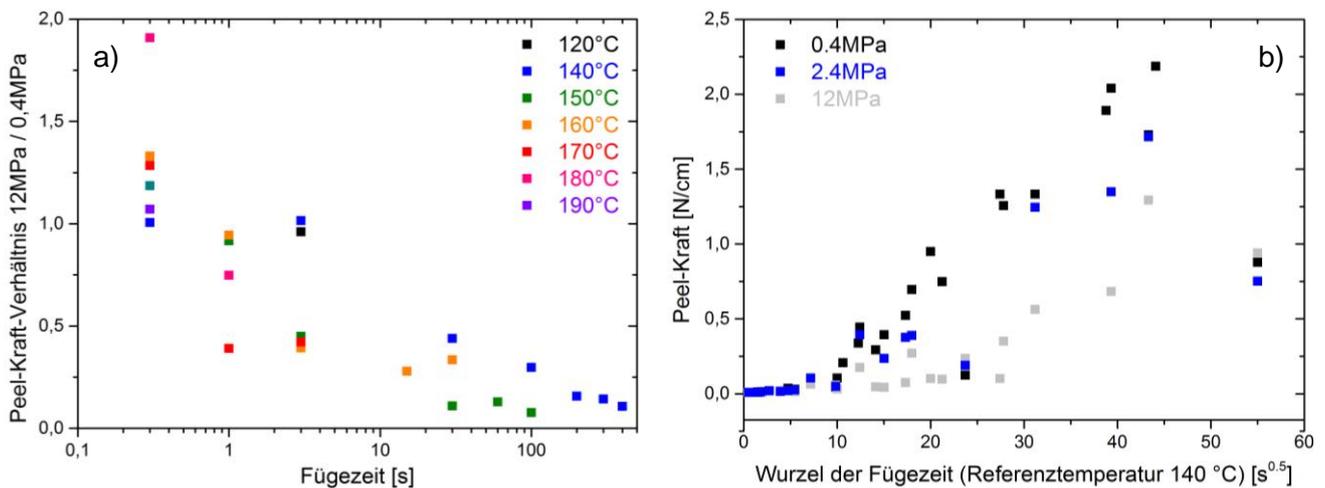


Abbildung 6.4: a) Verhältnis der Peel-Kräfte bei Fügen mit 12 MPa und 0,4 MPa bei verschiedenen Zeiten und Temperaturen; b) Zeit-Temperatur-Masterkurven für verschiedene Drücke

6.1.3 Fügezeit und Kohäsion der vollständig ausgeheilten Grenzfläche

Neben dem bereits diskutierten Trade-Off zwischen Zeit, Temperatur und Druck beim Fügen sind gerade für industrielle Anwendungen auch die notwendigen Fügezeiten wie auch die Kohäsion einer vollständig ausgeheilten und somit nicht mehr vorhandenen Grenzfläche zwischen den Fügepartnern von Interesse. Diese können mit der hier durchgeführten Methodik zum Fügen von Membranen nicht direkt bestimmt werden, da der bereits diskutierte Mode III-Bruch der gefügten Fläche die maximal messbaren Peel-Kräfte limitiert. Möglicherweise lässt sich aber aus der Interpretation des Übergangs zwischen den beiden klar erkennbaren Sektionen der Auftragung Peel-Kraft versus Zeit beim Schwellwert t_{crit} weitere diesbezügliche Information entnehmen: Genanntem Übergang könnte zum einen lediglich ein veränderter Proportionalitätsfaktor zwischen gemessener Peel-Kraft und Haftung der gefügten Grenzfläche zu Grunde liegen, was nicht gänzlich ausgeschlossen werden kann. Zwar wird, wie bereits in Abschnitt 5.1.1.1 erwähnt, in der Literatur festgestellt, dass die beim Bruch dissipierte Energie möglicherweise nur ein Bruchteil der gemessenen Energie darstellt; allerdings scheint dies im vorliegenden Modellsystem nicht der Fall zu sein, wie die bereits genannte Anwendung des Energieansatzes von Nase an ausgewählten Proben zeigt. Zum anderen könnte der Übergang beim Schwellwert t_{crit} auf mikroskopischer oder molekularer Ebene begründet sein. Ein

derartiger Erklärungsansatz wäre, dass nach der Schwellzeit t_{crit} eine vollständige Benetzung der Oberflächen erfolgt ist und somit vollflächige Diffusion erfolgen kann. Während dies für hohe Fügetemperaturen und entsprechend niedrige Werte von t_{crit} plausibel erscheint, ist bei genauerem Hinsehen zu erkennen, dass die Werte von t_{crit} bei 12 MPa im Vergleich zu den Werten bei 0,4 MPa nicht signifikant niedriger liegen und dass der Übergang beispielsweise bei 150 °C und 0,4 MPa deutlich schärfer erfolgt als bei diesem Erklärungsansatz zu erwarten. Zudem wirkt sich der Effekt von Druck lediglich für kurze Fügezeiten von unter einer Sekunde positiv aus, während dieser Übergang weiterhin zum Teil bei weit höheren Fügezeiten erfolgt. Insgesamt erscheint dieser Interpretationsansatz somit nicht plausibel. Es verbleibt ein weiterer möglicher mikroskopischer Erklärungsansatz: Wie in Abschnitt 3.2.1 erörtert, können molekulare Verschlaufungen über die Grenzfläche hinweg die Adhäsion drastisch verbessern. Dabei stellt das Erreichen der kritischen Vernetzung den wesentlichen Schwellwert dar, der mit dieser Interpretation dem Wert t_{crit} zuzuordnen wäre. Bei dieser erreicht die Anzahl an Kettensegmenten p über die Grenzfläche den dreifachen Wert der Anzahl an Ketten n über die Grenzfläche, sodass sich Brücken bilden (vgl. Formel 3.7 und [16]).

Setzt man nun Formel 3.10 und Formel 3.11 für Zeit t_{crit} in Formel 3.7 ein, ergibt sich

$$p_{\infty} * (t_{\text{crit}} / T_r)^{0,5} = 3 * n_{\infty} * (t_{\text{crit}} / T_r)^{0,25} \Leftrightarrow (t_{\text{crit}} / T_r)^{0,25} = 3 * (n_{\infty} / p_{\infty}) \text{ und somit} \quad \text{Formel 6.3}$$

$$t_{\text{crit}} = (M_c / M)^2 * T_r \quad \text{Formel 6.4}$$

mit kritischem Molekulargewicht M_c , Molekulargewicht M und Reptationszeit T_r , wobei letztere und somit auch t_{crit} einer umgekehrten Arrhenius-Temperaturabhängigkeit mit in vorliegendem Fall $E_a = 270,8 \text{ kJ/mol}$ folgen sollten. Ein Vergleich dieser Vorhersage mit den experimentellen Werten für t_{crit} ist stimmig bis zu Temperaturen von 170 °C. Bei noch höheren Temperaturen liegt der gemessene Wert t_{crit} höher als vorausgesagt, was angesichts der zusätzlich wirkenden Einflüsse durch Benetzung und Aufheizen der Oberflächen wie auch zunehmender experimenteller Schwierigkeiten bei den entsprechend sehr kurzen Fügezeiten plausibel erscheint. Somit kann der Schluss gezogen werden, dass der beobachtete Übergang beim Schwellwert t_{crit} tatsächlich dem Erreichen einer kritischen Vernetzung der Grenzflächen zuzuordnen ist.

Sofern diese Annahme richtig ist, kann die Reptationszeit und somit die maximale Fügezeit zum vollständigen Ausheilen der Grenzfläche aus den experimentell bestimmten Werten von t_{crit} sowie Information zum Molekulargewicht M und kritischem Molekulargewicht M_c des untersuchten 1100 EW-Nafions[®] vorhergesagt werden. Während es allgemein akzeptiert ist, dass das Molekulargewicht von Nafion[®] zwischen 10^5 Da und 10^6 Da liegt [58], sind nur wenige Quellen mit Messungen verfügbar [57, 70, 71, 72], was durch die Tatsache, dass PFSIs kaum in Lösung zu bringen sind, zu erklären ist. Obwohl in den verfügbaren Studien PFSIs von verschiedenen Firmen mit verschiedenen Equivalentgewichten untersucht wurden, liegt das gemessene massengewichtete durchschnittliche Molekulargewicht M_w durchgängig zwischen $2 * 10^5 \text{ Da}$ und leicht über $3 * 10^5 \text{ Da}$ bei gleichzeitig signifikanter Polydispersität. In der folgenden Berechnung wird daher angenommen, dass das 1100 EW-Nafion[®] der untersuchten NRE-211[®]-Membranen das gleiche massengewichtete durchschnittliche Molekulargewicht M_w wie das von DuPont zu $2,5 * 10^5 \text{ Da}$ bestimmte 1000 EW-Nafion[®] aufweist [70]. Zum kritischen Molekulargewicht M_c dagegen sind noch keine Literaturdaten verfügbar, weshalb es an dieser Stelle anhand der folgenden, für Vinylpolymere erstellten Approximationsformel für Polymermoleküle unendlicher Kettenlänge geschätzt wird [16]. Dabei repräsentieren C_{∞} das charakteristische Verhältnis und M_0 das Molekulargewicht des Monomers (vgl. Abschnitt 3.2.2.1):

$$M_c = 30 * C_\infty * M_0$$

Formel 6.5

Auch für das charakteristische Verhältnis C_∞ von Nafion[®] sind nur vereinzelte Literaturquellen zu finden: Während Wescott et al. [276] einen Wert von 7,13 verwenden, bestimmen Mourey et al. [72] für verschiedene PFSIs experimentelle Werte zwischen 3,7 und 5,7. Gleichzeitig weisen Mourey et al. jedoch darauf hin, dass diese Messwerte unrealistisch klein erscheinen, weshalb an dieser Stelle Wescott et al. folgend das charakteristische Verhältnis mit 7,13 angenommen wird. Das Molekulargewicht des Monomers M_0 ist dagegen für NRE-211[®]-Membranen per Definition mit 1100 Da gegeben. Allerdings muss dieser Wert noch durch die Anzahl an PTFE-Einheiten des Rückgrats dividiert werden, da sich obiges charakteristisches Verhältnis auf eine einzelne PTFE-Einheit als Monomer bezieht. Über die Strukturformel ergibt sich somit ein Wert von $1100 / 7,6 = 144,7$ Da für M_0 . Damit ergibt sich über Formel 6.5 ein kritisches Molekulargewicht M_c von 30959 Da. Nach Einsetzen in Formel 6.4 ergeben sich unter Verwendung der experimentellen Daten für den zeitlichen Schwellwert t_{crit} nun vorhergesagte Reptationszeiten T_r zwischen etwa 113 min bei 140 °C und 16,4 s bei 170 °C und 0,4 MPa. Zwar sind dies aufgrund der vorangehend getroffenen Annahmen und der experimentellen Ungenauigkeit für t_{crit} lediglich sehr grobe Schätzwerte, dennoch wird der drastische Einfluss der Temperatur auf die notwendige Fügezeit unterstrichen.

Streng genommen stellt die ermittelte Reptationszeit T_r lediglich eine zeitliche Obergrenze zum Erreichen der vollen Kohäsion dar, die bei Polymeren mit sehr hohen Molekulargewichten schon früher erreicht werden kann. Dieses vernachlässigend und unter Annahme der Fortsetzung der beobachteten linearen Zunahme der Kohäsion mit der Wurzel der Zeit bis zur Reptationszeit T_r , kann die Peel-Kraft der vollständig ausgeheilten Grenzfläche durch Einsetzen der temperaturabhängigen Reptationszeit in Formel 6.1 abgeschätzt werden. Dabei ergibt sich ein Bereich finaler Peel-Kräfte zwischen 2,85 N/cm und 5,89 N/cm für Temperaturen zwischen 140 °C und 170 °C. Diese vorhergesagten Werte liegen in derselben Größenordnung wie der höchste beobachtete experimentelle Wert von 2,76 N/cm, was die vorangehenden Überlegungen weiter plausibilisiert. Dies könnte auch erklären, warum die Steigung der Peel-Kraft mit der Wurzel der Zeit für 190 °C und 0,4 MPa niedriger als aus den übrigen Daten und der Arrhenius-Temperatur-abhängigkeit vorhergesagt liegt: Aufgrund der vermutlich signifikanten Polydispersität des PFSIs könnten kürzere Ketten bereits ihren Äquilibriumszustand erreicht haben, was in einem Abflachen der Kurve gegenüber dem linearen Trend resultieren würde.

Auch der Vergleich der vereinfacht abgeschätzten Kohäsion mit den vorhandenen Literaturdaten zeigt die Plausibilität der Vorhersage auf. So entspricht die höchste gemessene Peel-Kraft von 2,76 N/cm vereinfacht einer kritischen Energiefreisetzungsrate von 276 J/m², die vorhergesagten Werte liegen entsprechend zwischen 285 J/m² und 589 J/m². Die genauere Umrechnung der Peel-Kräfte in kritische Energiefreisetzungsraten über einen Energieansatz wie dem von Nase et al. [261] würde zwar zu deutlich geringeren Werten führen, dennoch lägen diese in derselben Größenordnung, weshalb diese erste Abschätzung hinreichend ist. Demgegenüber liegen die in anderen Veröffentlichungen [102, 103] präsentierten kritischen Energiefreisetzungsraten von NRE-211[®]-Membranen bei mehreren kJ/m² im Weiterreißtest und in Abhängigkeit von Temperatur, Feuchtigkeit und Prüfgeschwindigkeit zwischen 200 J/m² und 1 kJ/m² in einem Schlitztest. Unter Berücksichtigung des signifikanten Einflusses von verwendeten Prüfmethode und -parametern, scheint die Vorhersage und damit die gesamte Dateninterpretation stimmig.

6.1.4 Erkenntnisse für den Transfer der Elektroden

Wie aufgezeigt, kann das Fügeverhalten von PFSI-Membranen durch Kettendiffusion über die Grenzfläche, dem Erwärmung und Benetzung der Grenzflächen vorausgeht, beschrieben werden.

Trotz der komplexen Struktur mit hydrophilen Clustern und kristallinen Bereichen ist dabei offenbar das für amorphe Polymere mit linearen, unverzweigten Ketten entwickelte Reptationsmodell für eine Vorhersage der Haftung ausreichend. Zu beachten ist allerdings, dass anhand der hier ermittelten Daten noch keine allgemeingültige Vorhersage des Fügeverhaltens von PFSIs möglich ist. Vielmehr müssen jeweils materialspezifische Charakteristika wie die thermische Aktivierungsenergie E_a und der temperaturabhängige zeitliche Schwellwert kritischer Vernetzung t_{crit} ermittelt werden. Auch das Verhalten bei sehr kurzen Fügezeiten kann durch das Reptationsmodell nur unzureichend beschrieben werden, da eine reine Diffusionsbetrachtung die hier relevanten Aspekte von Erwärmung und Benetzung der zu fügenden Grenzflächen vernachlässigt. Entsprechende Modellanpassungen könnten jedoch vorgenommen werden. Letztere Aspekte von Erwärmung und Benetzung limitieren auch den direkten Übertrag auf das Fügen von Membran und Elektrode: Zum einen sind in der üblichen Herstellungspraxis über kontinuierliche Kalanderverfahren gerade die unzureichend beschriebenen kurzen Fügezeiten von Relevanz. Zum anderen ist aufgrund der erheblichen, von Material und Vorprozessen abhängigen Rauheit der Elektrodenoberflächen der Benetzung der Grenzflächen eine gegenüber dem Modellsystem höhere Bedeutung beizumessen. Dennoch decken die vorgestellten Untersuchungen erstmalig die grundsätzlichen Mechanismen und Stellhebel seitens Prozess und Material auf.

6.2 Kohäsion Elektrode

Die in Abschnitt 5.1.2 vorgestellte Methodik eröffnet erstmals die Möglichkeit, die Kohäsion von in der Praxis typischen, rauen, auf Decal-Folien geträgerten Elektroden zu quantifizieren. Dies stellt eine wesentliche Weiterentwicklung gegenüber der von Jia et al. [258] durchgeführten Untersuchung der Kohäsion fertig hergestellter Catalyst Coated Membranes dar. Insbesondere kann somit erstmals der Einfluss der Transferparameter beim Fügen von Elektrode und Membran auf die Kohäsion der Elektrode untersucht werden. Wesentliche zu überprüfende Fragestellung ist dabei, ob Elektroden analog zu aus PFSI-Dispersionen hergestellten, gegossenen Membranen erst durch Temperaturbehandlung mechanische Festigkeit erlangen (vgl. Abschnitt 4.4.2.2) und ob eine durch Polymerdiffusion vorhersagbare Gesetzmäßigkeit vorliegt.

Daher wurde eine Elektrode aus herkömmlichem Platin-Kohlenstoff-Katalysator und einer Dispersion aus 1100 EW-Nafion[®] der Firma DuPont[™] auf eine typische Decal-Folie beschichtet und bei Raumtemperatur getrocknet. Anschließend wurde diese unbehandelte Elektrode mit verschiedenen, in einem Ofen wärmebehandelten Elektroden verglichen. Konkret wurden Elektroden bei 120 °C für 48 h und 96 h, bei 150 °C für 5 min und 48 h sowie bei 180 °C für 5 min behandelt. Zum einen erfolgte diese Auswahl auf Basis der zu überprüfenden Annahme der Polymerdiffusion als Mechanismus zur Erhöhung der Kohäsion unter Temperaturbehandlung. Zum anderen wirkten praktische Gründe begrenzend auf den möglichen Parameterraum: So konnten nach Behandlung bei höheren Temperaturen und Zeiten die Elektroden immer schlechter von der Decal-Folie gelöst werden. Zudem war eine signifikante Wellenbildung der Decal-Folie und somit der Elektrode zu beobachten, was das Aufrakeln der Klebstoffschicht behinderte und bei Prüfung zu einer scheren Mode II-Belastung der Elektrode führte, was wiederum der der Auswertung zugrunde liegenden Annahme reiner Mode I-Belastung widersprach. Je Parameterkombination wurden mindestens 5 gültige Prüfungen mit etwa zehn ermittelten kritischen Energiefreisetzungsraten je Probe durchgeführt (vgl. Abschnitt 5.1.2.2).

6.2.1 Einfluss von Zeit und Temperatur

Die gemessenen kritischen Energiefreisetzungsraten der unbehandelten und behandelten Elektroden sind in Abbildung 6.5 dargestellt und den von Jia et al. [258] ermittelten Werten von Elektroden unbekannter Zusammensetzung gegenübergestellt. Wie zu erkennen, liegen die ermittelten kritischen Energiefreisetzungsraten in der gleichen Größenordnung, zum Teil aber deutlich niedriger als bei Jia et al. Gleichzeitig liegen alle Werte vergleichsweise sehr niedrig, was einem signifikanten Eindringen von Klebstoff in die Poren widerspricht und somit die Methodik weiter validiert. Weiterhin kann ein deutlich positiver Einfluss der Temperaturbehandlung ausgemacht werden. Zwar steigt auch die Streuung der Messwerte mit zunehmender Kohäsion, aufgrund der großen Menge von Einzelmesswerten je Variante ist der Einfluss dennoch sehr klar auszumachen.

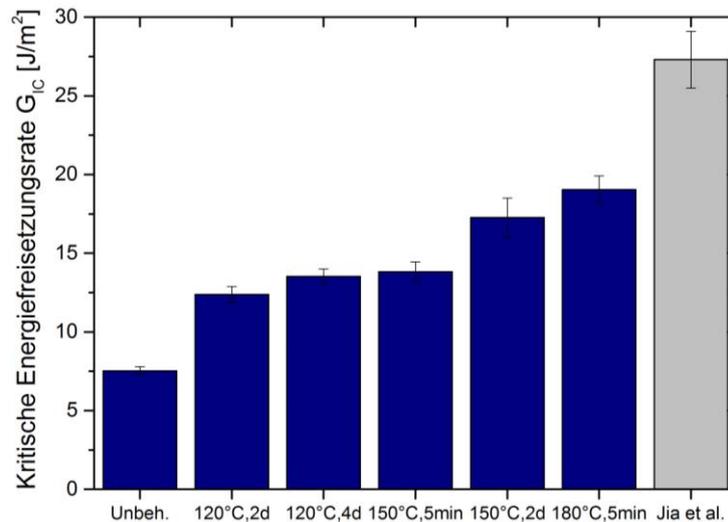


Abbildung 6.5: Einfluss von Temperatur und Zeit auf die Kohäsion der Elektrode

Auf den ersten Blick könnte also auch die Zunahme der Kohäsion der Elektrode anhand der Theorie der Polymerdiffusion erklärbar sein. So ist der Einfluss von Zeit und Temperatur deutlich positiv: analog zum Fügen der Membranen scheint eine kurze Behandlung bei hohen Temperaturen einen größeren Effekt zu haben als eine lange Behandlung bei niedrigeren Temperaturen. Damit müsste die Zunahme der Kohäsion gegenüber der unbehandelten Elektrode in Abhängigkeit von Zeit und Temperatur also durch eine zu Formel 6.1 analoge Gleichung anzunähern sein.

Da das zur Herstellung der Elektrode verwendete 1100 EW-Nafion[®] dem der in Abschnitt 6.1 untersuchten NRE-211[®]-Membranen entspricht, müsste bei ungehinderter Polymerdiffusion die gleiche thermische Aktivierungsenergie E_a von etwa 271 kJ/mol zu verwenden sein. Gleichzeitig müsste nach der Modellvoraussage bereits nach Behandlung bei 120 °C und 48 h, wie auch bei 150 °C und 5 min die Reptationszeit und somit die maximale Kohäsion erreicht sein, was offenbar nicht der Fall ist. Die Prüfung dieser Überlegung durch Konstruktion einer Masterkurve unter Verwendung der vermuteten Arrhenius-Temperatur-Abhängigkeit zeigt weiter, dass unabhängig von der gewählten Aktivierungsenergie kein sinnvoller Fit an die Daten zu erreichen ist. Insbesondere der hohe Wert nach Behandlung bei 150 °C und 5 min widerspricht der Deutung durch Polymerdiffusion.

Somit kann die Zunahme der Kohäsion der Elektrode durch Behandlung mit Zeit und Temperatur in vorliegenden Daten nicht anhand der Theorie der Polymerdiffusion beschrieben werden. Zum einen könnte dies auf experimentelle Schwierigkeiten zurückzuführen sein: Zwar beweisen die durchgängig sehr geringen gemessenen kritischen Energiefreisetzungsraten, dass, falls überhaupt, nur minimale Klebstoffintrusion in das Porensystem der Elektrode vorliegt. Aufgrund der geringen Kohäsion

könnten aber schon kleine Klebstoffkanäle eine hohe prozentuale Veränderung des Messwerts verursachen. Wiederholversuche über einen Zeitraum von etwa zwei Monaten an der unbehandelten Elektrode deuten aber auf eine hohe Reproduzierbarkeit und somit einen geringen stochastischen, eine Vorhersage störenden Einfluss hin. Zum anderen könnte die fehlende Vorhersagbarkeit bedeuten, dass auch der Katalysator eine wesentliche Rolle für die Zunahme der Kohäsion der Elektrode spielt. Dies eröffnet verschiedene Interpretationsmöglichkeiten. So könnte die Kohäsion der Elektrode trotzdem maßgeblich durch die Polymermatrix bestimmt sein, während der Katalysator lediglich die Diffusion des Polymers parameterabhängig beeinflusst. Diese These wird durch die vorangehend beschriebene starke Zunahme durch Temperaturbehandlung, aber auch durch eine zu beobachtende Abnahme der Kohäsion durch kationische Kontamination [258] gestützt. Alternativ könnte auch die Wechselwirkung zwischen PFSI und Oberfläche des Katalysators maßgeblich zur Kohäsion beitragen, was sich mit der These einer spezifischen Adsorption von Sulfonsäureendgruppen auf der Platinoberfläche [168] und der Abnahme der Kohäsion nach Kontamination der Elektrode mit Chlorid-Ionen [258] deckt. Insgesamt scheint also sowohl die Polymermatrix, als auch die Wechselwirkung zwischen PFSI und Katalysator die Kohäsion der Elektrode maßgeblich zu bestimmen. Weitere Untersuchungen mit unterschiedlichen Katalysatoren und unterschiedlichen PFSI-Katalysator-Zusammensetzungen wären an dieser Stelle von Interesse. Unabhängig von der Interpretation bleibt die Beobachtung, dass die Kohäsion der Elektrode deutlich durch die Prozessparameter Temperatur und Zeit zu beeinflussen ist.

6.2.2 Erkenntnisse für Herstellung und Transfer der Elektroden

Die kritischen Energiefreisetzungsraten aller gemessenen Elektroden liegen bei durchgängig sehr niedrigen Werten, was für die Herstellung von Catalyst Coated Membranes über den Decal-Prozess ein Problem darstellt. Dabei scheint die Wechselwirkung zwischen PFSI und Katalysator eine wesentliche Rolle zu spielen, weshalb zu erwarten ist, dass die gewählten Materialien und die Zusammensetzung einen maßgeblichen Einfluss auf die Kohäsion der Elektroden haben. Wie auch in der Herstellung gegossener Membranen kann bei der Herstellung von Elektroden die mechanische Stabilität durch Temperaturbehandlung in erheblichem Maße weiter erhöht werden, was durch ein physikalisches Vernetzen der vormals dispergierten PFSI-Bestandteile erklärt werden kann. Die Zunahme mit Temperatur und Zeit schreitet verglichen mit dem Fügen von Membran und Elektrode und realen Prozesszeiten aber nur vergleichsweise langsam voran. Im Transferschritt ist somit eine geringe bis moderate Zunahme der Kohäsion der Elektrode zu erwarten.

6.3 Adhäsion Elektrode / Decal-Folie

Anhand der vorgestellten Methodik zur Bewertung der Haftung von Elektroden auf Decal-Folien kann erstmalig der Einfluss von Zeit, Temperatur und Druck im Transferschritt separat beurteilt werden, was einen wesentlichen Beitrag zum Verständnis des Prozessfensters liefert.

Zu diesem Zwecke wurde wiederum eine Elektrode aus herkömmlichem Platin-Kohlenstoff-Katalysator und einer Dispersion aus 1100 EW-Nafion[®] der Firma DuPont[™] hergestellt. Anschließend wurden Stücke bei verschiedenen Zeiten, Temperaturen und Drücken wie in Abschnitt 5.1.3 beschrieben in einer Heißsiegelpresse gefügt und per Zugschertest bewertet. Dabei wurde wiederum ein nach Vorversuchen festgelegter, breiter Parameterraum mit Temperaturen zwischen 150 °C und 200 °C, Zeiten zwischen 1 s und 400 s und Drücken von 0,4 MPa und 2,4 MPa untersucht. Nach oben wurde der untersuchbare Parameterraum durch ein vermehrtes Auftreten von Mischbrüchen und Kohäsionsbrüchen in der Elektrode ab einer Scherspannung von etwa 0,6 MPa, entsprechend Kräften von etwa 30 N, begrenzt. Je Parameterkombination wurden 5 gültige

Prüfungen durchgeführt und die Scherfestigkeit ausgewertet. Dennoch soll an dieser Stelle nochmals darauf hingewiesen werden, dass, wie bereits in Abschnitt 5.1.3 erwähnt, der hier vorgestellte Haftungstest wie Haftungstests im Allgemeinen überwiegend relativer Natur ist. Im Folgenden soll zuerst der Einfluss von Temperatur und Zeit bei Drücken von 0,4 MPa und 2,4 MPa untersucht werden, bevor anschließend der Druckeinfluss beurteilt wird. Zuletzt soll der der Zunahme der Haftung zugrunde liegende Mechanismus diskutiert werden.

6.3.1 Einfluss von Zeit und Temperatur

Die Abhängigkeit der Adhäsion von Fügezeit und -zeit bei beiden Drücken ist in Abbildung 6.6 dargestellt, wobei aus Darstellungsgründen jeweils wiederum die Wurzel der Zeit auf der x-Achse aufgetragen ist. Auffällig ist dabei, dass bei sehr kurzen Fügezeiten von 1 s und 3 s mehrere Werte unter den ermittelten Haftwerten der unbehandelten Elektrode von etwa 0,25 MPa liegen und dieser Effekt gerade bei höheren Füge Temperaturen ausgeprägt ist. Dies könnte dadurch erklärt werden, dass durch den Fügeprozess signifikante Spannungen in die Grenzschicht zwischen Elektrode und Decal-Folie eingebracht werden und somit der Bruch bereits bei niedrigeren Zugbelastungen erfolgt. Die unbekannte Abhängigkeit dieses Effekts mit Temperatur, Zeit und Druck könnte natürlich die Dateninterpretation beeinflussen. Dennoch ist zu erwarten, dass die Auswirkungen von Temperatur, Zeit und Druck auf die mikroskopische Adhäsion über weite Bereiche dominieren, weshalb die Vernachlässigung des Effekts gerechtfertigt scheint.

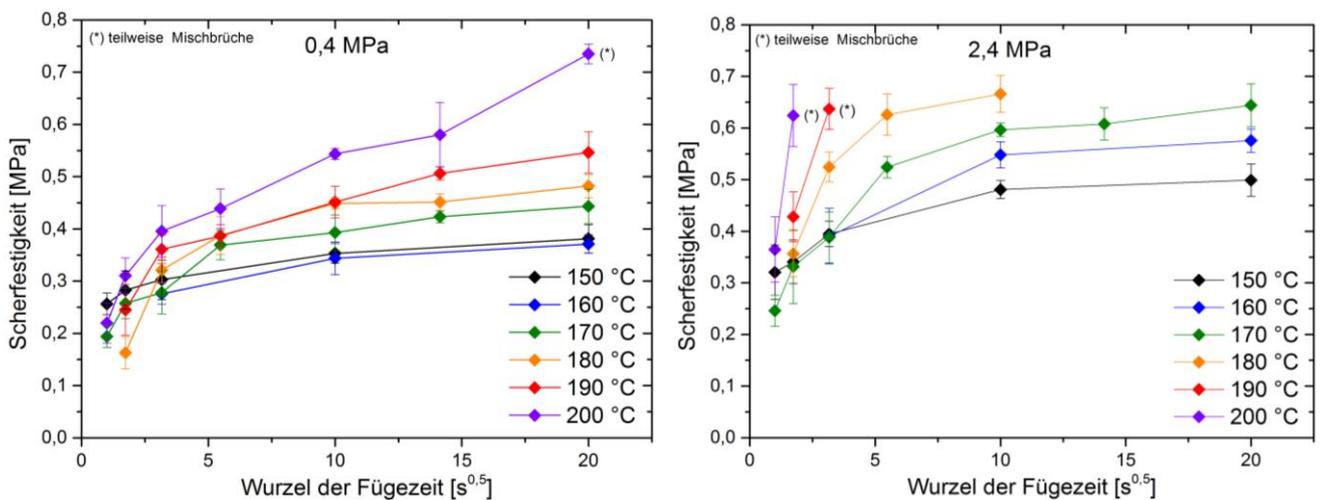


Abbildung 6.6: Einfluss von Temperatur und Zeit auf Adhäsion Elektrode / Decal bei 0,4 und 2,4 MPa

Trotz der methodenbedingten, vergleichsweise hohen Streuung der Einzelwerte ist der jeweils positive Einfluss von Temperatur und Zeit auf die Adhäsion von Elektrode und Decal-Folie klar zu erkennen. In der vorliegenden Darstellung mit Auftrag zur Wurzel der Zeit flacht die Zunahme der Scherfestigkeit stark ab, was auf eine Abhängigkeit mit Wurzel höherer Ordnung hindeutet. Bezüglich des Temperatureinflusses scheint dagegen die Annahme einer Arrhenius-Temperaturabhängigkeit gerechtfertigt. Liegt tatsächlich die anhand der Daten zu erahnende Arrhenius-Temperaturabhängigkeit vor, so können Zeit-Temperatur-Masterkurven erstellt werden. Umgekehrt kann anhand der Qualität der unter dieser Annahme konstruierten Masterkurven die Gültigkeit der Annahme beurteilt werden. Da natürlich nur für die Zunahme der Haftung eine Arrhenius-Temperaturabhängigkeit zu erwarten ist, muss der für alle Fügeparameter signifikante Anteil der ursprünglichen Haftung bereinigt werden, was aufgrund des genannten zusätzlich wirkenden Effekts von Spannungen durch den Fügeprozess erschwert wird. Konkret wurde daher anstelle der Ausgangshaftung des unbehandelten Materials der niedrigste gemessene Durchschnittswert von

0,163 MPa als Referenzwert verwendet. Anschließend wurden die parameterabhängigen Zunahmen per Arrhenius-Gleichung zur hier aus praktischen Gründen verwendeten Referenztemperatur von 170 °C umgerechnet, wobei die Aktivierungsenergie E_a durch Minimierung der Summe der Abweichungen zum entsprechenden realen Messwert bei 170 °C bestimmt wurde. Unter Annahme einer zu vernachlässigenden Wechselwirkung zwischen thermischer Aktivierungsenergie E_a und Fügedruck wurden dabei sowohl die für 0,4 MPa, als auch die für 2,4 MPa erhobenen Daten verwendet. Die so bestimmte Aktivierungsenergie E_a ergab sich zu 26,4 kJ/mol, wobei an dieser Stelle jedoch auf die vorhandene Sensitivität gegenüber dem gewählten Referenznullwert hingewiesen werden muss. Zuletzt wurde der vor der Berechnung abgezogene Referenznullwert wieder auf die Daten addiert, um die entsprechenden Werte zu Abbildung 6.6 vergleichbar zu gestalten. Die somit resultierenden Zeit-Temperatur-Masterkurven für 0,4 MPa und 2,4 MPa bei Referenztemperatur 170 °C sind in Abbildung 6.7 in veränderter Skalierung dargestellt.

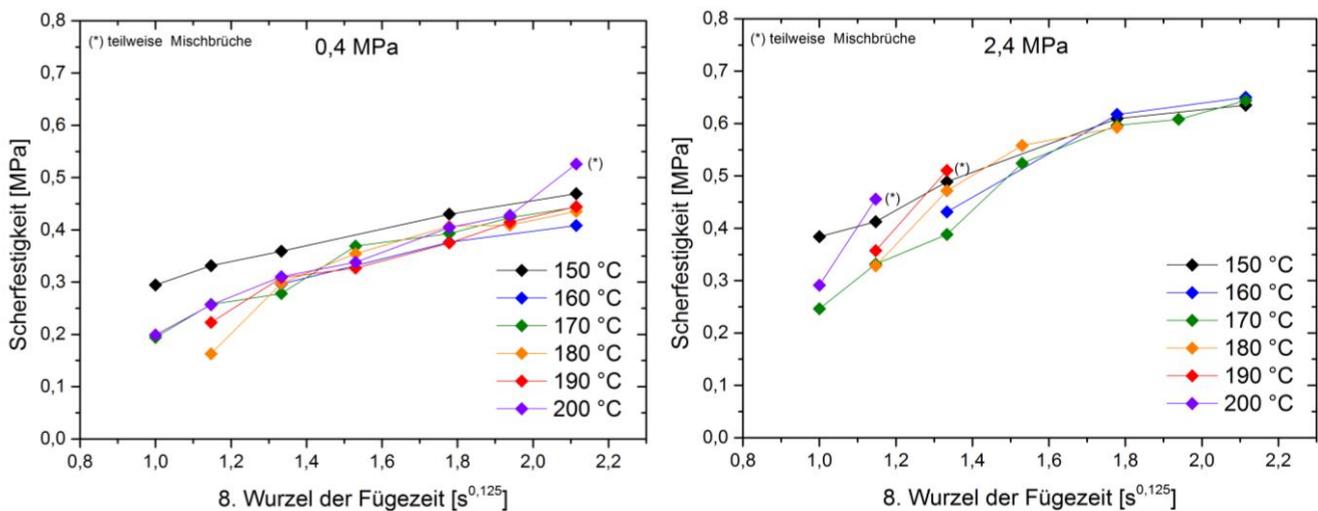


Abbildung 6.7: Zeit-Temperatur-Masterkurven für Referenztemperatur 170 °C bei 0,4 und 2,4 MPa

Wie zu erkennen, fallen im Rahmen einer zu erwartenden Streuung fast alle Messwerte auf einer Masterkurve zusammen, wobei lediglich die bei 150 °C und 0,4 MPa, sowie die bei 150 °C, 2,4 MPa und geringen Zeiten erhaltenen Werte systematisch nach oben abweichen. Dieses könnte dadurch erklärt werden, dass durch das Fügen bei dieser niedrigsten Fügezeit deutlich geringere Spannungen zwischen Elektrode und Decal-Folie entstehen. Allgemein ist bei niedrigen Fügezeiten eine etwas höhere Streuung zu beobachten, was auf genannte experimentelle Schwierigkeiten zurückgeführt werden könnte. Insgesamt aber kann der Schluss gezogen werden, dass die Zunahme der Adhäsion für alle Zeiten und beide Drücke durch eine Arrhenius-Temperaturabhängigkeit repräsentiert werden kann.

6.3.2 Einfluss von Druck

Aus dem Vergleich der beiden in Abbildung 6.6 dargestellten Graphen für 0,4 MPa und 2,4 MPa zeichnet sich bereits ein deutlich positiver Einfluss des Drucks ab. Noch klarer kann der Einfluss über den kompletten Parameterraum analog zum Membranfügen aus dem Verhältnis der Zunahme der Haftung bei 2,4 MPa und 0,4 MPa und ansonsten gleichen Parametern beurteilt werden, wie in Abbildung 6.8 erfolgt. Offensichtlich ergibt sich über den kompletten Parameterraum ein deutlich positiver Einfluss höheren Drucks. Das Verhältnis liegt dabei über weite Parameterbereiche relativ einheitlich zwischen 1,5 und knapp oberhalb von 2 und lediglich bei kurzen Fügezeiten und höheren Temperaturen noch höher. Unter Berücksichtigung der Auswirkungen des problematisch zu bestimmenden Referenznullwerts erscheint daher die Aussage plausibel, dass der Einfluss der

Erhöhung des Fügedrucks von 0,4 MPa auf 2,4 MPa über den gesamten Parameterraum durch einen konstanten Faktor repräsentiert werden kann: Dieser liegt über vorliegende Daten im Mittel bei etwa 1,9. Die Erhöhung des Fügedrucks von 0,4 MPa auf 2,4 MPa wirkt sich somit ähnlich aus wie eine Erhöhung der Fügetemperatur von 150 °C auf 189 °C oder von 190 °C auf 237 °C.

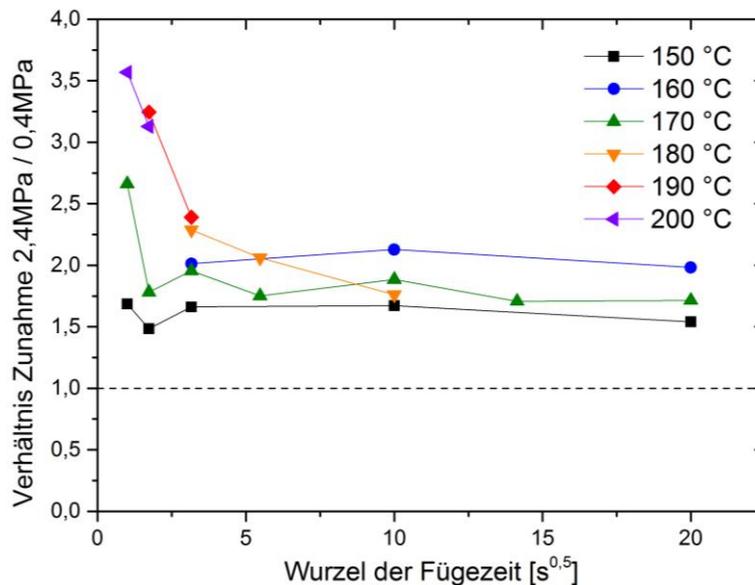


Abbildung 6.8: Verhältnis der Zunahme der Adhäsion durch Fügen bei 2,4 und 0,4 MPa für verschiedene Zeiten und Temperaturen

6.3.3 Diskussion des Adhäsionsmechanismus

Während die beim Fügen von Membranen erhobenen Daten sehr konsistent mit der Theorie der Polymerdiffusion mit zusätzlichen Einflüssen von Erwärmen und Benetzen der Grenzflächen erklärt werden konnten, ist die Interpretation im vorliegenden Fall komplexer. Da beim Fügen von Elektrode und Decal-Folie analog zum Fügen von Membranen zwei polymerhaltige Partner im Kontakt stehen, wäre wiederum eine Diffusion von Ketten über die Grenzfläche als Haftungsmechanismus denkbar. Da die Untersuchung per Zugschertest der Anwendung eines Spannungskriteriums entspricht, ist gegenüber der Zeitabhängigkeit beim Testen gefügter Membranen per T-Peel-Test und somit Anwendung eines Energiekriteriums eine Quadrierung des Exponenten der Zeit zu erwarten (vgl. Abschnitt 3.1.2.1). Sollte wiederum Polymerdiffusion der maßgebliche Haftungsmechanismus sein, wäre entsprechend Formeln 3.8 - 3.12 somit eine Abhängigkeit vierter oder achter Ordnung zu erwarten. Wie in den Masterkurven in Abbildung 6.7 zu erkennen, erscheint anhand der Daten eine Abhängigkeit vierter Ordnung jedoch nicht plausibel, selbst beim Auftrag zur achten Wurzel der Zeit ist noch immer ein leichtes Abflachen zu erkennen. Die im Rahmen dieser Arbeit beobachtete, allerdings nicht weiter untersuchte Zunahme der Haftung durch reine Temperaturbehandlung stützt dennoch die These einer gewissen Rolle von Polymerdiffusion. Die für den Fall symmetrischer Grenzflächen abgeleiteten Formeln wären dann allerdings trotzdem nicht mehr einfach anwendbar. Vielmehr müsste die unbekannte temperaturabhängige Mischbarkeit der Polymere von Decal-Folie und Elektrode mit berücksichtigt werden (vgl. Abschnitt 3.2.2.1). Ordnet man das Auftreten von Mischbrüchen bei Scherfestigkeiten von etwa 0,6 MPa der in Kapitel 6.2 ermittelten kritischen Energiefreisetzungsrates der Elektroden im Bereich von 5 - 30 J/m² zu und vergleicht diese mit den hohen, beim Fügen von Membranen erzielten Werten von zum Teil mehreren 100 J/m², so erscheint dies tatsächlich plausibel: Die vergleichsweise niedrige Adhäsion ließe sich damit erklären, dass

keine oder nur wenige Brücken über die Grenzfläche vorliegen, was in einer schlechten Mischbarkeit der Polymere bedingt sein könnte.

Einer Polymerdiffusion als wesentlichem Mechanismus zur Erhöhung der Haftung zwischen Elektrode und Decal-Folie widerspricht dagegen zum einen der gegenüber dem Fügen von Membranen um einen Faktor von etwa zehn geringere thermische Aktivierungskoeffizient; dieser sollte zudem noch durch eine bei höheren Temperaturen zu erwartende, bessere Mischbarkeit der Polymere verstärkt werden. Allerdings könnte die Wechselwirkung zwischen Katalysator und PFSI-Polymer die Kettenbeweglichkeit verringern, weshalb diese Argumentation nur begrenzt gültig ist. Zum anderen aber ist vor allem der sehr positive und annähernd konstante Druckeinfluss sehr interessant. Dieser deutet darauf hin, dass eine Erhöhung der Kontaktfläche oder ein mechanisches Verzahnen durch Eindringen des Polymers der Decal-Folie in die poröse Struktur der Elektrode maßgeblich ist. So erinnert die Zunahme der Haftung mit der Zeit stark an typische Kriechverläufe bei Nanoindentation thermoplastischer Kunststoffe (vgl. [277]).

Insgesamt kann die Zunahme der Adhäsion zwischen Elektrode und Decal-Folie somit nicht einem einzigen Haftungsmechanismus zugeordnet werden. Der konstante positive Druckeinfluss deutet aber klar darauf hin, dass die Zunahme der Kontaktfläche oder mechanische Verzahnungen eine wesentliche Rolle spielen. Zusätzlich erscheint eine begrenzte Interdiffusion der scheinbar nur unvollständig mischbaren Polymere plausibel. Ersteres könnte durch eine systematische Untersuchung des Druckeinflusses wie auch durch temperaturabhängige Nanoindentationsversuche weiter charakterisiert werden, während letzterer Zusammenhang am Modellsystem Decal-Folie / Membran analysiert werden könnte. Auch eine Untersuchung der vergleichsweise hohen Anfangshaftung könnte Aufschlüsse liefern.

6.3.4 Erkenntnisse für den Transfer der Elektroden

Auch wenn wie vorangehend diskutiert, die Zunahme der Adhäsion zwischen Elektrode und Decal-Folie nicht eindeutig einem einzigen Haftungsmechanismus zugeordnet werden kann, so kann diese dennoch durch Temperatur-Zeit-Masterkurven beschrieben und vorhergesagt werden. Aufgrund des nahezu konstanten Druckeinflusses könnten gar Temperatur-Zeit-Druck-Masterkurven erstellt werden. Von hoher Praxisrelevanz ist weiter die Beobachtung, dass die Zunahme der Adhäsion mit einer Aktivierungsenergie von etwa 25 kJ/mol nur vergleichsweise gering temperaturabhängig ist und sich somit bei gegebenen Materialien ein breites mögliches Arbeitsfenster aus Temperaturen, Zeiten und Drücken ergeben sollte. Negativ gerade im Hinblick auf höhere Prozessgeschwindigkeiten wirken sich dagegen die unmittelbare und sehr steile Zunahme der Adhäsion bei kurzen Fügezeiten und der deutliche Druckeinfluss aus.

6.4 Übertrag der Elektrode – das Prozessfenster Transfer

Vorangehend wurden die Abhängigkeiten von Zeit, Temperatur und Druck der drei den Übertrag der Elektrode von Decal-Folie auf Polymerelektrolytmembran und somit das Prozessfenster im Transferprozess maßgeblich bestimmenden Aspekte der Adhäsion von Elektrode und Membran, der Kohäsion der Elektrode sowie der Adhäsion von Elektrode und Decal-Folie analysiert. Diese Untersuchungen wurden anhand realer Transferversuche validiert, wie im Folgenden dargestellt.

Dazu wurden Membranen und Decal-Elektroden mit verschiedenen Geschwindigkeiten, Temperaturen und Drücken zwischen zwei 50 µm dicken PTFE-Transportbändern durch einen Versuchskalender gefahren und der resultierende Übertrag der Elektroden optisch abgeschätzt. Verwendet wurden Membranen des in Abschnitt 6.1 untersuchten Typs Nafion® NRE-211® und Elektroden des in Abschnitt 6.3 untersuchten Typs eigener Herstellung. Dabei wurden je sehr große

Proben mit Maßen von 15 cm Länge und 10 cm Breite verwendet, um ein möglichst aussagekräftiges Ergebnis zu erhalten. In begrenzter Anzahl wurden Wiederholversuche durchgeführt, die ohne Ausnahme die vorherigen Ergebnisse bestätigten. Der resultierende Übertrag in Abhängigkeit von Geschwindigkeit und Temperatur bei einem Basisliniendruck von 100 N/cm ist in Abbildung 6.9 a) dargestellt, während die Druckabhängigkeit in Abbildung 6.9 b) genauer betrachtet wird. Aus Skalierungsgründen wurden dabei Überträge mit weniger als etwa 65% mit 65% bewertet.

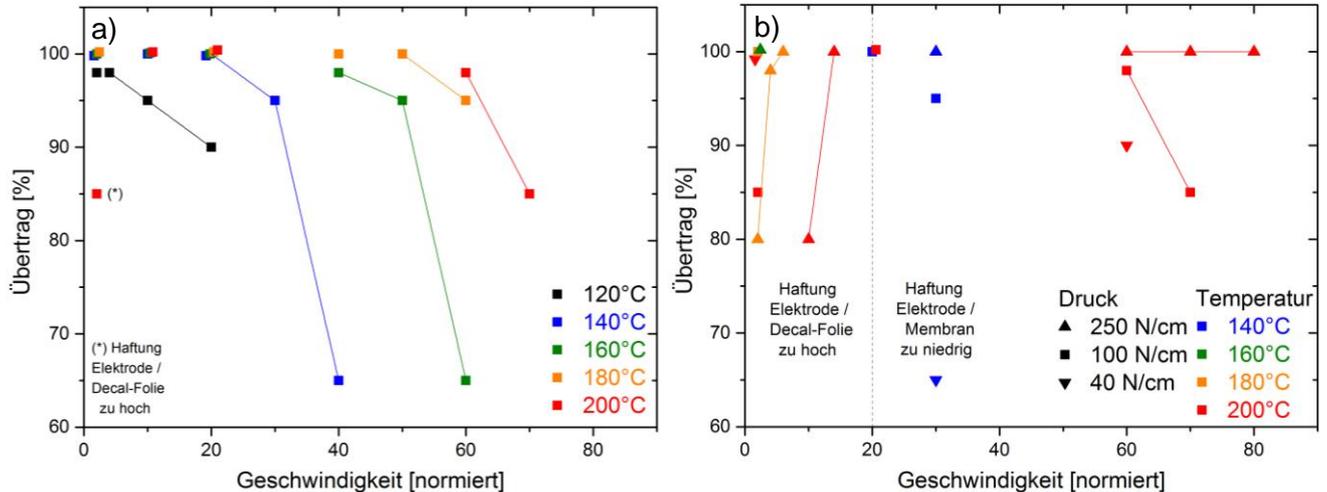


Abbildung 6.9: Prozentualer Übertrag im Transferprozess: a) Abhängigkeit von Geschwindigkeit und Temperatur; b) Abhängigkeit von Druck

Festgestellt werden kann, dass die Übertragungsgrenze sehr fließend ist, so erstreckt sich der Übergang zwischen 100 % und etwa 95 % Übertrag über einen recht großen Geschwindigkeitsbereich. Dieses lässt auf Inhomogenitäten der Haftung des Eingangsmaterials Elektrode auf Decal-Folie oder auf Inhomogenitäten von Druck- oder Temperaturverteilung, wie durch mögliche Dickenschwankungen der Materialien verursacht, schließen. Darüber hinaus war bei einigen Proben ein über die komplette Probenbreite halbkreisartiges Übertragungsmuster zu beobachten. Dieses ist ein charakteristisches Phänomen von diskontinuierlichen Versuchen mit Probenstücken und kann durch ein Aufstauen des Materials vor dem Kalander und somit inhomogener Druckverteilung erklärt werden.

Dennoch eindeutig zu erkennen ist der sehr positive Temperatureinfluss auf die maximale Übertragungsgeschwindigkeit: Während bei 120 °C auch bei niedrigster normierter Geschwindigkeit von 2 kein vollständiger Übertrag erzielt werden konnte, war dieses bei Temperaturen von 180 °C mit bis zu normierter Geschwindigkeit von 50 zu erreichen. Auch eine Erhöhung des Liniendrucks wirkte sich sowohl bei moderaten Temperaturen von 140 °C wie auch bei hohen Temperaturen von 200 °C deutlich positiv auf die maximale Übertragungsgeschwindigkeit aus, wie in Abbildung 6.9 b) klar zu erkennen. Während beispielsweise bei 200 °C und normierter Geschwindigkeit von 60 mit einem Liniendruck von 100 N/cm, beziehungsweise 40 N/cm nur ein Übertrag von etwa 98 %, beziehungsweise von etwa 90 % erzielt werden konnte, war durch Erhöhung des Drucks ein vollständiger Übertrag noch bei normierter Geschwindigkeit von 80 möglich.

Auch eine von Temperatur und Druck abhängige minimale Übertragungsgeschwindigkeit ist der Darstellung zu entnehmen. Diese nimmt mit Temperatur und Druck merklich zu, so konnte bei 160 °C und normierter Geschwindigkeit 2 mit 100 N/cm und 250 N/cm ein vollständiger Übertrag erzielt werden, während dies bei 200 °C und normierter Geschwindigkeit 2 nur mit geringem Liniendruck von 40 N/cm möglich war. Bei 200 °C und 250 N/cm war ein vollständiger Übertrag gar erst ab normierter Mindestgeschwindigkeit 14 möglich.

Obere und untere Grenze der von Temperatur und Druck abhängigen möglichen Übertragungsgeschwindigkeiten sind dabei verschiedenen Ursachen zuzuordnen: Mit zunehmender Geschwindigkeit wirkt eine zu geringe Adhäsion von Elektrode und Membran limitierend, während mit abnehmender Geschwindigkeit eine zu hohe Adhäsion von Elektrode und Decal-Folie limitiert. Während in ersterem Fall die Übertragsreste bereichsartig und leicht mit einem Haftkleber von der Decal-Folie abzulösen waren, war dies in letzterem Fall nicht möglich. Auch die Beurteilung der Membranseite stützt diese Erkenntnis: Während in ersterem Fall im Bereich unvollständigen Übertrags die Membran weiterhin durchsichtig und höchstens mit einem leichten Grauschleier versehen war, war in letzterem Fall auch membranseitig Elektrodenmasse zu erkennen, was auf ein Auseinanderreißen der Elektrode hindeutet. An dieser Stelle muss noch darauf hingewiesen werden, dass die obere Grenze der möglichen Übertragungsgeschwindigkeiten nicht exakt der Grenze des sinnvollen Prozessfensters entspricht. Vielmehr weisen Elektrode und Membran nahe dem Übergangsbereich zu unvollständigem Übertrag nur eine sehr geringe Adhäsion auf, was durch ein Ablösen ganzer Elektrodenbereiche mit einfachem Haftkleber oder durch Knicken der Membran nachgewiesen werden kann und in der späteren Weiterverarbeitung oder im Betrieb zu Delamination führen könnte.

Insgesamt zeigen die Übertragungsergebnisse, dass die Stellhebel des Prozessfensters im Transfer maßgeblich über Grundlagenversuche vorhergesagt werden können. So lässt sich die mit der Temperatur deutlich ansteigende maximale Übertragungsgeschwindigkeit über den höheren thermischen Aktivierungskoeffizienten beim Fügen von PFSIs des Typs Nafion[®] NRE-211[®] von etwa 270 kJ/mol gegenüber etwa 25 kJ/mol beim Fügen von Elektrode und verwendeter Decal-Folie erklären. Konkret weist die maximale Übertragungsgeschwindigkeit zwar eine mit zunehmender Temperatur geringer werdende und eine gegenüber dem Fügen von Membranen deutlich geringere thermische Aktivierung auf, jedoch war auch beim Fügen von Membranen ein Abweichen bei sehr geringen Zeiten gegenüber der Masterkurve zu beobachten. Beides kann durch den zusätzlichen Einfluss von Erwärmen und Benetzen der Grenzflächen nachvollziehbar erklärt werden. Auch der positive Druckeinfluss auf die maximal mögliche Übertragungsgeschwindigkeit deckt sich mit den beim Fügen von Membranen gewonnenen Erkenntnissen und lässt sich durch ein schnelleres Erwärmen aufgrund geringerer thermischer Widerstände an den Grenzflächen oder ein schnelleres Benetzen der Grenzflächen von Membran und Elektrode erklären. Wirkt dagegen eine hohe Haftung von Elektrode auf Decal-Folie limitierend, kann sich ein Absenken des Drucks oder der Temperatur wie auch ein Erhöhen der Geschwindigkeit positiv auswirken, wie sowohl die Untersuchungen zur Haftung von Elektrode und Decal-Folie nahelegen, als auch die Übertragsversuche konsistent beweisen. Gleichzeitig wird deutlich, dass sich bei verwendeten Materialien ein breites Prozessfenster ergibt. Die im nächsten Kapitel folgende Untersuchung des Einflusses der Prozessparameter auf Struktureigenschaften und Funktion sollte nun zur Bewertung beitragen, inwiefern dieses breite Übertragsfenster auch praktisch genutzt werden kann.

7 Ergebnisse - Struktur und Funktion im Decal-Prozess

Wie in Kapitel 4 zum Stand der Technik aufgezeigt, werden Struktur und Funktion von katalysatorbeschichteten Membranen (CCMs) von den Eigenschaften der Rohmaterialien wie auch von den Prozessen zur Herstellung der Elektroden im Tintenprozess und im Fall des Decal-Prozesses dem Transfer der Elektroden von der Decal-Folie auf die Membran bestimmt. Zu charakterisieren sind somit die Eigenschaften der Rohmaterialien, die Veränderung der Membraneigenschaften im Transferprozess wie auch die Rolle von Tintenprozess und Transferprozess auf die Eigenschaften der Elektrode und schließlich die resultierenden Funktionseigenschaften der CCM.

Im Hinblick auf eine Kostensenkung der Herstellung sind dabei besonders die Auswirkungen einer Hochskalierung des Tintenprozesses durch größere Ansätze, niedrigere Mischzeiten und höhere Beschichtungsgeschwindigkeiten zur Herstellung der Elektroden, wie auch die Auswirkungen höherer Prozessgeschwindigkeiten beim Fügen von Elektroden und Membran zu katalysatorbeschichteten Membranen von Interesse. Im Rahmen dieser Arbeit sollen daher der Einfluss der Mischzeiten und der Temperatur beim Trocknen der Beschichtung sowie vor allem die Rolle der Prozessparameter im Transferprozess betrachtet werden. In Kapitel 6 wurde bereits aufgezeigt, dass im Transferprozess ein breites Arbeitsfenster mit den Parametern Zeit, Temperatur und Druck zum Transfer von Elektroden auf die Membran existiert. Nun ist zu untersuchen, inwiefern die Produkteigenschaften von diesen Parametern beeinflusst werden. Aus Sicht einer industriellen Prozessentwicklung sind daneben die Schwankungen der Produkteigenschaften und somit die Robustheit der Prozesse von Bedeutung.

7.1 Ex-situ Charakterisierung der Membran

An dieser Stelle soll mittels der in Abschnitt 5.2.1 beschriebenen ex-situ Methoden untersucht werden, inwiefern die Behandlung mit Temperatur und Druck im Transferprozess zu messbaren Veränderungen im Material führt. Es sollen somit sowohl mögliche Einflüsse der Prozessparameter, als auch die Eignung und Aussagekraft der Methoden bewertet werden.

In Kapitel 6.1 wurde das für den Decal-Prozess kritische Fügen von Membran und Elektrode anhand des Modellsystems Membran / Membran untersucht und in Kapitel 6.4 mit Übertragsversuchen validiert. Wesentliche Erkenntnis ist, dass die Extrema des möglichen Prozessfensters zum einen bei moderaten Temperaturen, niedrigen Drücken und langen Fügezeiten, zum anderen bei hohen Temperaturen, hohen Drücken und kurzen Fügezeiten liegen. Daher wurden in dieser Arbeit die Eigenschaften zweier mit solchen Grenzparametern behandelte Membranen mit den Eigenschaften unbehandelte Membranen (Variante „Unbehandelt“) verglichen. Konkret wurden Membranen zum einen für 48 h einer Ofenbehandlung von 120 °C ausgesetzt (Variante „Ofen“), zum anderen mit einer Geschwindigkeit von 0,5 m/min bei 180 °C und einer Linienkraft von 250 N/cm kalandriert (Variante „Kalander“). Alle drei Varianten wurden nach Entfernung der Schutzfolien und Durchführung der Behandlung für etwa drei Monate bei Laborbedingungen von 21 °C und 45 % RH äquilibriert, was für PFSIs die zur Erzielung eines Gleichgewichts mit Umgebungsbedingungen notwendige Dauer ist [59]. Dies ist sinnvoll, da schließlich eine mögliche dauerhafte Veränderung, nicht der vorübergehende Einfluss durch Feuchteunterschiede beurteilt werden soll. Wiederum wurde die Untersuchung an gegossenen NRE-211[®]-Membranen von DuPont[™] durchgeführt, die Ergebnisse sollten aber qualitativ auf andere Membrantypen übertragbar sein. Da nach Abziehen der Schutzfolien von NRE-211[®]-Membranen ein charakteristischer, intensiver Lösemittelgeruch wahrnehmbar ist, kann davon ausgegangen werden, dass die Membranen im Anlieferzustand nicht

mit ihrer Umgebung äquilibriert sind. Deshalb wurden zum Teil zusätzlich Untersuchungen an nicht äquilibrierten Membranen direkt nach Abzug der beiden Schutzfolien durchgeführt (Variante „Frisch“). Weil im kontinuierlichen Herstellungsprozess die Schutzfolien typischerweise kurz vor dem Fügen von Membran und Elektroden durch Kalandrieren erfolgen, sind die Eigenschaften dieser vierten, nicht äquilibrierten Variante besonders verarbeitungsrelevant.

7.1.1 Einfluss der Prozessparameter im Transferprozess

Da die Membrandicke zum einen die Ohmschen Verluste durch Protonenleitung, zum anderen über Gasdurchlässigkeit und mechanische Stabilität vermutlich auch das Langzeitverhalten der Zelle maßgeblich beeinflusst, muss diese Eigenschaft in jedem Fall betrachtet werden. Neben der Dickenänderung können gerade Zugversuche zur Bewertung von Auswirkungen auf Weiterverarbeitbarkeit und mechanische Langzeitstabilität beitragen und zudem wie auch Weiterreißverhalten und Dichte das Vorhandensein möglicher Veränderungen der Mikrostruktur der Membranen aufzeigen. Per Dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC) können die beim Fügen von Membran und Elektrode relevanten Glasktemperaturen, per Röntgenbeugung (XRD) die mögliche Veränderung der Kristallinität, welche mit einer Reihe weiterer Eigenschaften wie Zugverhalten, Dichte und Wasseraufnahme zusammenhängen sollte, ermittelt werden. Die Protonenleitfähigkeit als zentrale Funktion der Membran kann wie in Abschnitt 4.1.3.2 dargestellt ex-situ nur schwer beurteilt werden, sollte aber stark mit der per Dynamic Vapour Sorption (DVS) vergleichsweise einfach zu bestimmenden Wasseraufnahme korrelieren.

7.1.1.1 Dicke der Membranen

Die per Messtaster, nach Schliff im Lichtmikroskop und nach Kryobruch im Rasterelektronenmikroskop (REM) gemessenen Dicken der drei über drei Monate äquilibrierten Varianten sind in Tabelle 7.1 aufgelistet. Aufgrund der wie folgend diskutiert, nur schwer zu quantifizierenden Unsicherheiten ist dabei jeweils nur oberer und unterer Bereich der Messwerte aufgeführt. Klar zu erkennen ist, dass die Ofenbehandlung keine deutliche Dickenänderung bewirkt, während durch die Kalandrierung eine signifikante Reduzierung der Dicke induziert wird. Die genaue Quantifizierung der Dicken ist allerdings nur bedingt möglich, so ergeben sich systematische Unterschiede zwischen den Methoden, Schwankungen zwischen verschiedenen Proben bei gleicher Variante und gleicher Methode sowie Schwankungen innerhalb einer Probe. Wie auch in Abbildung 7.1 zu sehen, treten letztere an der kalandrierten Variante über alle Methoden hinweg in erheblichem Maße auf. Die unbehandelte und ofenbehandelte Variante dagegen weisen nur sehr geringe Schwankungen innerhalb einer Probe auf, wie an den repräsentativ ausgewählten Aufnahmen einer unbehandelten Probe in Abbildung 7.1 zu sehen. Insbesondere bei Messungen im Rasterelektronenmikroskop sind innerhalb der Proben nur sehr geringe Schwankungen von deutlich unter einem Mikrometer zu erkennen, allerdings ergeben sich zwischen den Proben erhebliche Unterschiede im mittleren einstelligen Mikrometerbereich. Die nach Schliff im Lichtmikroskop, wie auch die per Messtaster aufgenommenen Werte dagegen scheinen auch zwischen verschiedenen Proben gleichen Typs sehr ähnlich. Dieses deutet somit auf Ungenauigkeiten bei der halbautomatischen Dickenmessung im Rasterelektronenmikroskop hin. Die gemessenen Dicken der unbehandelten Proben nach Schliff im Lichtmikroskop liegen im Mittel über der Herstellerangabe von 25,4 μm , was auf ein Quellen der Membran durch Einbettmittel im Schliff hindeutet. Die per Messtaster gemessenen Dicken liegen dagegen im Schnitt um mehr als 1 μm unter dieser Angabe, was auf mögliche Kompression bei der Messung hindeutet. Auch die Mehrzahl der im Rasterelektronenmikroskop gemessenen Dicken liegen bei knapp unter 25 μm , was auf eine Dimensionsänderung durch Austrocknen im Vakuum hindeutet. Im Folgenden werden für unbehandelte und ofenbehandelte Membranen, wie auch für die

nicht genauer gemessenen, frisch den Schutzfolien entnommenen Membranen die nominelle Dicke von 25,4 μm , für kalandrierte Membranen eine durchschnittliche Dicke von 18 μm verwendet.

Variante	Kryobruch + REM	Schliff + LM	Messtaster	Fazit Dicke
Unbehandelt	25-29 μm	25-27 μm	24 μm	25,4 μm
Ofen	23-31 μm	25-26 μm	24-25 μm	25,4 μm
Kalander	17-23 μm	16-20 μm	16-18 μm	18 μm

Tabelle 7.1: Dicke der Membranvarianten nach Behandlung und Messmethode

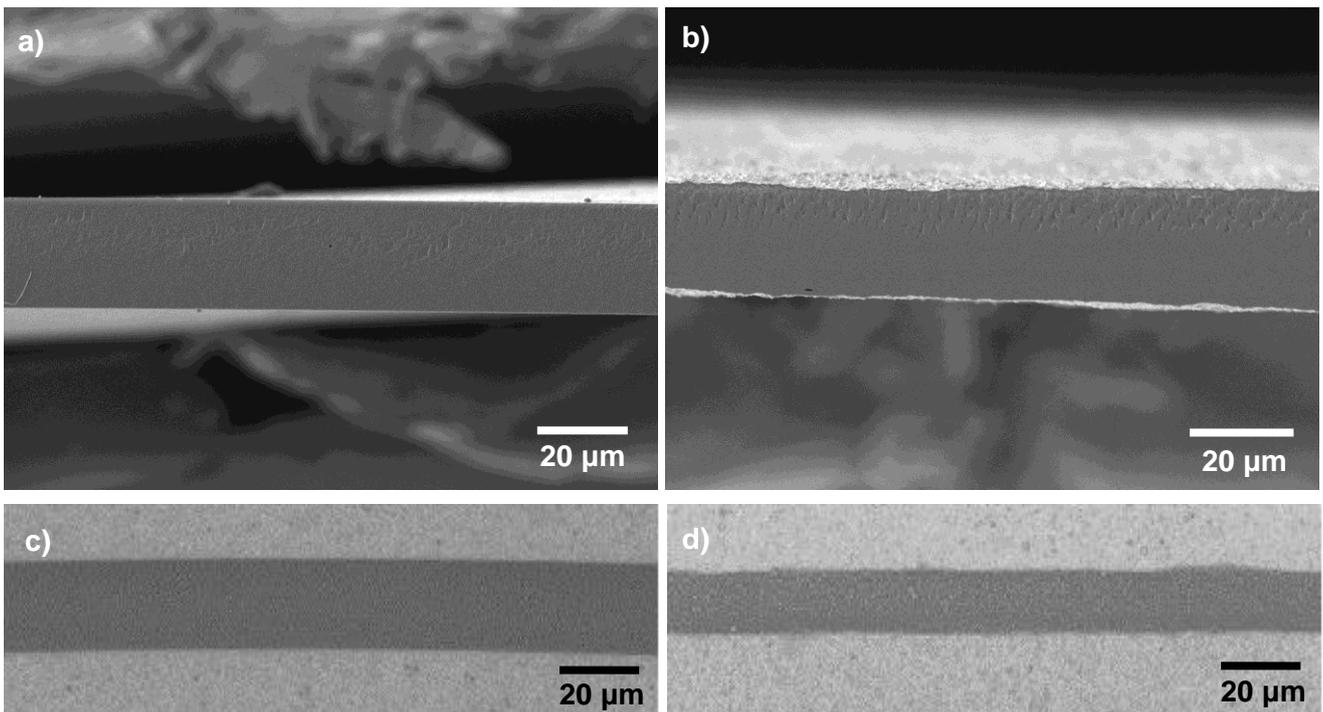


Abbildung 7.1: Repräsentative Aufnahmen zur Dickenmessung von Membranen: a) unbehandelte Probe im Rasterelektronenmikroskop (REM) nach Kryobruch; b) kalandrierte Probe im REM; c) unbehandelte Probe im Lichtmikroskop nach Schliff (LM); d) kalandrierte Probe im LM

7.1.1.2 Zug- und Weiterreißverhalten der Membranen

Das Zugverhalten der vier Membranvarianten nach dreimonatiger Äquilibration ist in Abbildung 7.2 a) mit jeweils fünf Proben im Spannungs-Dehnungs-Diagramm dargestellt. Der Abbildung können folgende Aussagen entnommen werden (vgl. [278]): Alle Varianten weisen ein duktils Deformationsverhalten mit hohen Bruchdehnungen zwischen 160 % und 260 % auf. An keiner der Proben ist ein deutliches Einschnüren oder Fließen zu beobachten, vielmehr kann der Kurvenverlauf gut durch zwei annähernd lineare Sektionen mit kleinem Übergangsbereich angenähert werden. Neben E-Modul und Bruchdehnung kann somit auch eine Fließgrenze als Schnittpunkt der extrapolierten linearen Segmente zur Quantifizierung verwendet werden (vgl. [279]). Wie zu erkennen, unterscheiden sich alle vier Varianten charakteristisch und signifikant, während die Variation innerhalb der Proben gleichen Typs sehr gering ist. Lediglich hinsichtlich der Bruchdehnung, welche eher mit Fehlern als mit der grundlegenden Materialstruktur zusammenhängt, ergibt sich auch innerhalb der Proben gleichen Typs die zu erwartende größere Streuung.

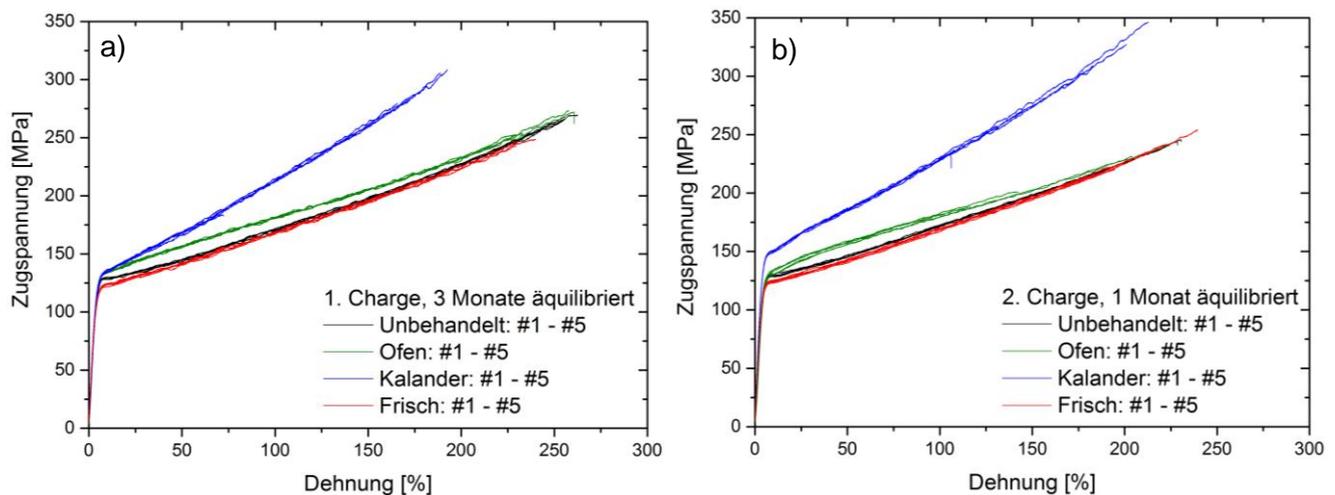


Abbildung 7.2: Zugkurven der Membranvarianten: a) 1. Bearbeitungscharge mit 3-monatiger Äquilibrierung; b) später bearbeitete und gemessene Kontrollcharge mit 1-monatiger Äquilibrierung

Während im Rahmen der bei behandelten Folienproben gegebenen Messunsicherheit kein Unterschied im viskoelastischen Bereich zu erkennen ist, ergeben sich beim Übergang zum und im Bereich plastischer Verformung messbare Unterschiede. Insbesondere die Kalandrierung scheint das Zugverhalten deutlich zu beeinflussen. Während die höhere Fließgrenze auch auf die gegebene Unsicherheit der Dickenmessung zurückzuführen sein könnte, sind die ausgeprägtere Verfestigung wie auch die deutlich niedrigere Bruchdehnung unzweifelhaft. Die Ofenbehandlung dagegen scheint deutlich geringere Auswirkungen zu haben. So weisen die Proben gegenüber unbehandelten Proben etwas höhere Spannungsverläufe bei leicht geringerer Verfestigung auf. Die unbehandelten, äquilibrierten Membranen unterscheiden sich zwar wie erwartet messbar von unbehandelten, nicht äquilibrierten Membranen, allerdings sind die Unterschiede nur äußerst gering. Um die Signifikanz dieser Unterschiede weitergehend zu bewerten, wurden erneut Proben behandelt, für etwa einen Monat an Laborbedingungen äquilibriert und geprüft. Wie anhand der in Abbildung 7.2 b) dargestellten Verläufe von wiederum fünf Proben je Variante zu erkennen, sind die grundlegenden Charakteristika weiter vorhanden, wenngleich sich im Detail Abweichungen ergeben. Insbesondere liegt die Fließgrenze der kalandrierten Variante nun merklich höher, was eine geringere Dickenänderung bei Kalandrierung der zweiten Bearbeitungscharge vermuten lässt, alternativ aber auch durch eine noch nicht abgeschlossene Äquilibrierung erklärt werden könnte. Auch die durchgängig höheren Bruchdehnungen aller Varianten sind auffällig, was bei der bekannten Sensitivität von PFSIs gegenüber Temperatur und Luftfeuchtigkeit vermutlich auf mögliche, geringe Schwankungen der Laborbedingungen zurückzuführen ist. Insgesamt lässt das Zugverhalten also auf gewisse Unterschiede der Mikrostruktur der vier Varianten schließen. Beim Übertrag auf den realen Herstellungsprozess und die mechanische Langzeitstabilität ist weiter zu beachten, dass aufgrund der in der Zugspannung berücksichtigten Materialdicke die kalandrierte Membran trotz höherer Fließgrenze nur mit geringeren absoluten Kräften belastet werden kann.

Ähnlich zum Zugverhalten sind auch bei Weiterreißversuchen die Betrachtung der Weiterreißkräfte wie auch der auf die Dicke normierten kritischen Energiefreisetzungsraten interessant. Diese sind in Abbildung 7.3 a), beziehungsweise b) dargestellt, wobei wiederum auch die zweite, kürzer äquilibrierte Bearbeitungscharge geprüft wurde. Wiederum liegen die Werte von unbehaltener und frischer wie auch der ofenbehandelten Variante sehr nahe beieinander, während bei der kalandrierten Variante etwa 50 % niedrigere Weiterreißkräfte gemessen wurden. Auch nach Dickenkorrektur bleibt der Unterschied bestehen, was durch veränderte Mikrostruktur, aber auch

durch veränderte Spannungsverteilung bei Rissausbreitung in der dünneren Folie erklärt werden könnte. Insgesamt wird beim Rissfortschritt kalandrierter Membranen weniger Energie dissipiert, was auf ein spröderes Materialverhalten hindeutet und zu den niedrigeren gemessenen Bruchdehnungen im Zugversuch konsistent ist. Weiter ist zu erkennen, dass die Variation innerhalb der Proben gleicher Variante und Herstellungscharge sehr gering ist, sich jedoch bei der kalandrierten Variante erhebliche Unterschiede zwischen erster und zweiter Bearbeitungscharge ergeben. Letzteres stützt die Vermutung einer unterschiedlichen Dickenänderung oder noch nicht abgeschlossener Äquilibration. Die generell geringeren Werte der zweiten Bearbeitungscharge könnten analog zum Zugversuch durch geringe Schwankungen der Umgebungsbedingungen bedingt sein. Insgesamt erscheinen die Ergebnisse konsistent zum Fazit der Zugversuche, welche eine deutliche Veränderung durch Kalandrierung, aber eine eher geringe Veränderung durch Ofenbehandlung und Äquilibrierdauer der unbehandelten Membranen nahelegen.

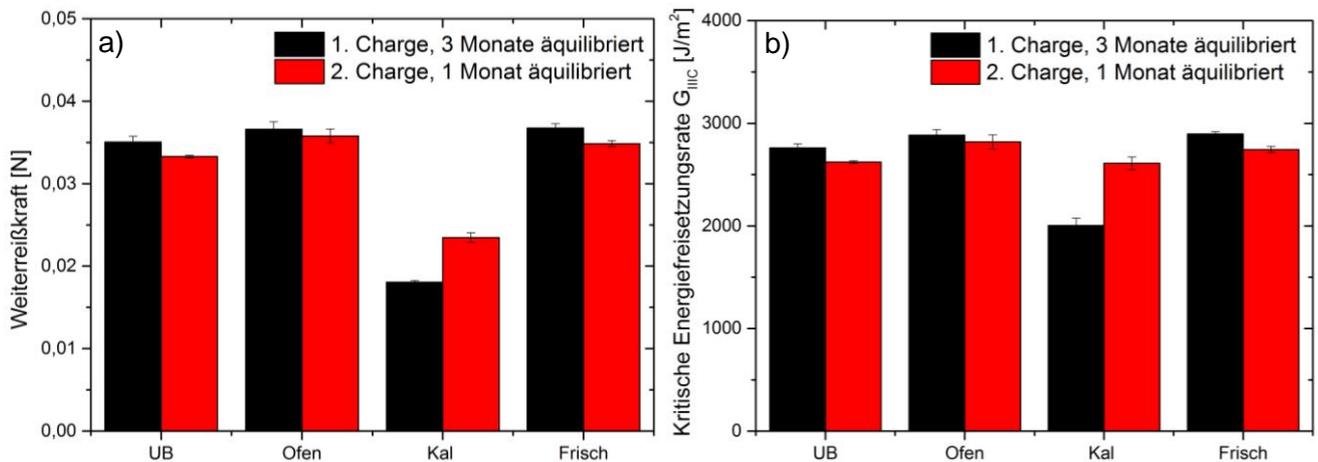


Abbildung 7.3: Weiterreißverhalten der Membranvarianten: a) Weiterreißkraft; b) Kritische Energiefreisetzungsrates

7.1.1.3 Dichte der Membranen

Die bei der Dichtemessung der Membranen per Helium-Pyknometrie erhaltenen Werte sind aus Tabelle 7.2 zu entnehmen, wobei die Messunsicherheit nicht vertiefend untersucht wurde:

Variante	Probe #1	Probe #2	Mittelwert
Unbehandelt	2,055 g/cm ³	2,069 g/cm ³	2,062 g/cm ³
Ofenbehandelt	2,066 g/cm ³	2,058 g/cm ³	2,062 g/cm ³
Kalandriert	2,077 g/cm ³	2,080 g/cm ³	2,079 g/cm ³

Tabelle 7.2: Dichte der Membranvarianten

Wiederum ist kein Unterschied zwischen unbehandelten und ofenbehandelten Membranen zu erkennen, während die gemessenen Dichten der kalandrierten Varianten merklich nach oben abweichen. Dies deutet auf eine höhere Kristallinität der kalandrierten Variante hin, was zu dem im Zugversuch identifizierten spröderen Materialverhalten mit höherer Verfestigung und geringeren Bruchdehnungen stimmig erscheint. Eine höhere Kristallinität sollte zugleich mit einer geringeren Wasseraufnahme einhergehen und könnte zudem per Dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC) oder per Röntgenbeugung (XRD) direkt nachzuweisen sein, was im Folgenden untersucht werden soll.

7.1.1.4 Dynamische Differenzkalorimetrie

Wie in Abschnitt 5.2.1.4 beschrieben, wurden die thermischen Übergänge der Varianten per Differenzkalorimetrie (Differential Scanning Calorimetry, DSC) untersucht. Je Variante wurden mindestens drei gültige Messungen aufgenommen. Die tatsächliche Anzahl lag zum Teil jedoch deutlich darüber, was auf die praktischen Schwierigkeiten der Messung dünner Folien in versiegelten Tiegel zurückzuführen ist.

Die Differential Scanning Calorimetry (DSC)-Messungen der Membranvarianten weisen die bereits in Abschnitt 5.2.1.4 erwähnten typischen Charakteristika auf: Neben einem Glasübergang zwischen 150 °C und 175 °C treten ab etwa 200 °C starke spitze endotherme Peaks auf, welche dem schlagartigen Verdampfen von Lösemittel beim Aufbeulen der versiegelten Messtiegel zugeordnet wurden und entsprechend stark streuen, wie in Abbildung 7.4 a) zu sehen. Da aufgrund dessen die Werte über 200 °C nicht aussagekräftig interpretiert werden können und diese zugleich die Skalierung stark beeinflussen, ist eine isolierte Betrachtung über den verarbeitungsrelevanten Bereich bis etwa 200 °C sinnvoll, wie in Abbildung 7.4 b) erfolgt.

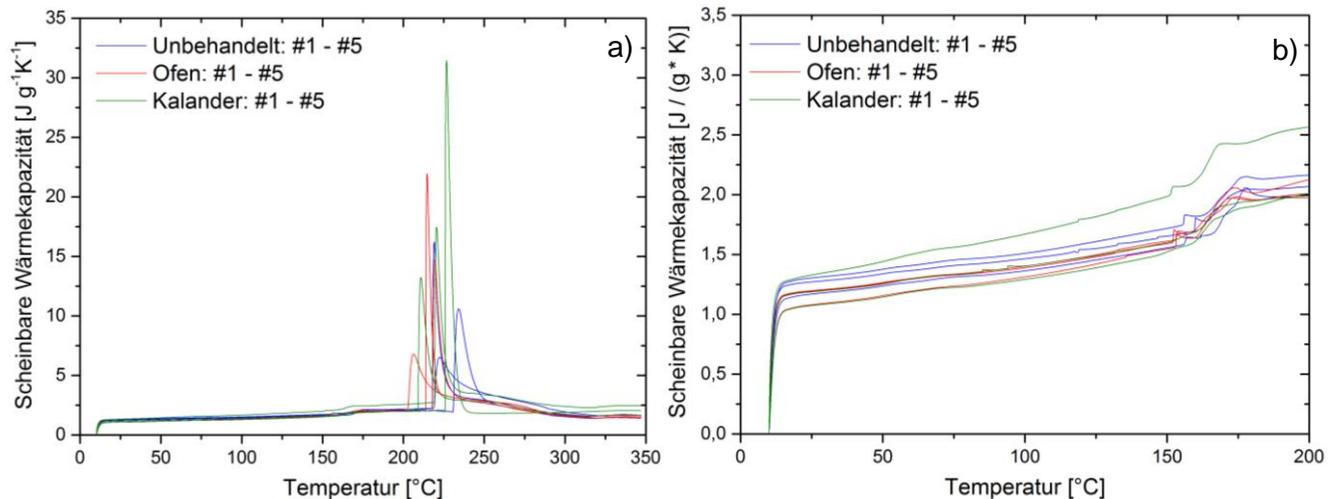


Abbildung 7.4: Differential Scanning Calorimetry (DSC)-Messungen der Membranvarianten: a) gesamter Messbereich; b) prozessrelevanter Messbereich

Auch in dieser neu skalierten Darstellung ist kein signifikanter Unterschied zwischen den Varianten zu erkennen, vielmehr ergibt sich ein relativ einheitlicher Kurvenverlauf mit allerdings deutlicher Streuung zwischen den Proben. Die einzelne, etwas steiler verlaufende Kurve könnte dabei auf eine fehlerhafte Gewichtsmessung zurückzuführen sein. Des Weiteren ist die genaue Kurvenform beim Glasübergang zwischen 150 $^{\circ}\text{C}$ und 175 $^{\circ}\text{C}$ zwischen den einzelnen Proben unterschiedlich, was wie auch die vermehrt zu beobachtenden kleinen Ausschläge auf eine Bewegung der Folienstapel beim Erhitzen zurückzuführen sein könnte. Bei semiautomatischer Bestimmung der Glasübergangstemperatur ergaben sich dagegen relativ stabile und unterschiedliche Werte. So liegt diese bei allen drei unbehandelten Proben bei 169 $^{\circ}\text{C}$, bei den ofenbehandelten Proben zwischen 164 $^{\circ}\text{C}$ und 166 $^{\circ}\text{C}$, sowie zwischen 163 $^{\circ}\text{C}$ und 169 $^{\circ}\text{C}$ bei den kalandrierten Proben. Aufgrund der diskutierten Unregelmäßigkeiten im Kurvenverlauf sollten diese Unterschiede aber nicht überinterpretiert werden. In der Darstellung nicht enthalten sind die im Rahmen der Arbeit durchgeführten Messungen an frischen Proben, deren semiautomatisch bestimmte Glasübergangstemperaturen zwischen etwa 153 $^{\circ}\text{C}$ und 160 $^{\circ}\text{C}$ lagen, wobei die Schwankungen zwischen verschiedenen, unabhängig durchgeführten Messreihen deutlich höher als zwischen innerhalb eines Tages durchgeführten Messungen lag. Insgesamt könnte dies somit auf eine Veränderung der Proben bei der

Äquilibrierung mit Umgebungsbedingung hindeuten, wobei aber auch dieses aufgrund der erheblichen proben- oder messbedingten Schwankungen nicht abschließend beurteilt werden kann.

Es kann somit festgehalten werden, dass weder Ofenbehandlung noch Kalandrierung die Glasübergangstemperatur deutlich beeinflussen und anhand der Differential Scanning Calorimetry keine signifikante Probenveränderung festgestellt werden kann.

Während in der Literatur keine DSC-Daten zu NRE-211[®]-Membranen aufzufinden sind, decken sich die Daten und gefolgerten Interpretationen grundsätzlich mit den in Abschnitt 4.1.2.1 erwähnten Ergebnissen von Zawodzinski et al. [108] an chemisch mindestens sehr ähnlichen, vermutlich sogar identischen Nafion[®]-112-Membranen: Das in beiden Fällen zugrunde liegende 1100 EW-Nafion[®] scheint eine Glasübergangstemperatur zwischen etwa 150 °C und 170 °C aufzuweisen. Diese Feststellung ist insbesondere dahingehend interessant, dass beim im vorangehenden Kapitel beschriebenen Fügen von NRE-211[®]-Membranen im Bereich zwischen 140 °C und 190 °C kein thermischer Übergang ausgemacht werden konnte, sondern das Verhalten vielmehr durchgängig über eine Arrhenius-Temperaturabhängigkeit beschrieben werden konnte. Dennoch bedeutet dies nicht zwangsläufig einen Widerspruch. So konnte in den vergangenen 15 Jahren gesichert aufgezeigt werden, dass Polymere aufgrund unterschiedlicher Konformation, Energiezustand und Kettenbeweglichkeit eine zumeist niedrigere Oberflächenglastemperatur besitzen [45,280,281]. Somit wird aus diesen Untersuchungen gefolgert, dass 1100 EW-Nafion[®] eine Glasübergangstemperatur zwischen etwa 150 °C und 170 °C, sowie eine Oberflächenglastemperatur von 140 °C oder weniger besitzt. Diese These kann jedoch nicht durch Fügeversuche bei niedrigeren Temperaturen verifiziert werden, da bei entsprechenden Temperaturen und langen Fügezeiten gleichzeitig eine Veränderung der Kristallinität induziert werden könnte.

Die laut Literatur vorhandenen kristallinen Bereiche spiegeln sich dagegen nicht in charakteristischen Schmelzpeaks wieder. Dies könnte auf ein Schmelzen der Bereiche über einen großen Temperaturbereich hindeuten, wie schon von Gierke et al. vor über 30 Jahren vermutet [74].

7.1.1.5 Röntgenbeugungsmessung

Die Mikrostruktur der Membranen wurde, wie in Abschnitt 5.2.1.5 beschrieben, per Röntgenbeugungsmessung näher untersucht. Dabei wurden alle Varianten jeweils in Produktions- und quer dazu in Maschinenrichtung untersucht, um auch eine mögliche, herstellungsbedingte Anisotropie feststellen zu können. Repräsentative Diffraktogramme sind in Abbildung 7.5 dargestellt, wobei in Teil a) das gesamte gemessene Diffraktogramm über $3^\circ < 2\Theta < 125^\circ$ der in Produktionsrichtung untersuchten Membranen und in Teil b) der zur Beurteilung der Kristallinität typischerweise herangezogene Bereich von $10^\circ < 2\Theta < 24^\circ$ vergrößert dargestellt ist.

Wie zu erkennen, ist anhand der Röntgendiffraktogramme keine signifikant messbare Veränderung der Mikrostruktur der Membranen durch die Behandlung zu identifizieren. Auch zwischen Produktions- und Maschinenrichtung kann kein signifikanter Unterschied ausgemacht werden. Somit erscheint die Mikrostruktur der Membran sowohl im Anlieferungszustand wie auch nach Kalandrierung weitgehend isotrop. Weiterhin können im zur Beurteilung der Kristallinität herangezogenen Bereich amorpher und kristalliner Streubeitrag nicht seriös getrennt werden, weshalb an dieser Stelle auf die in der Literatur zu findende Quantifizierung der Kristallinität verzichtet wird.

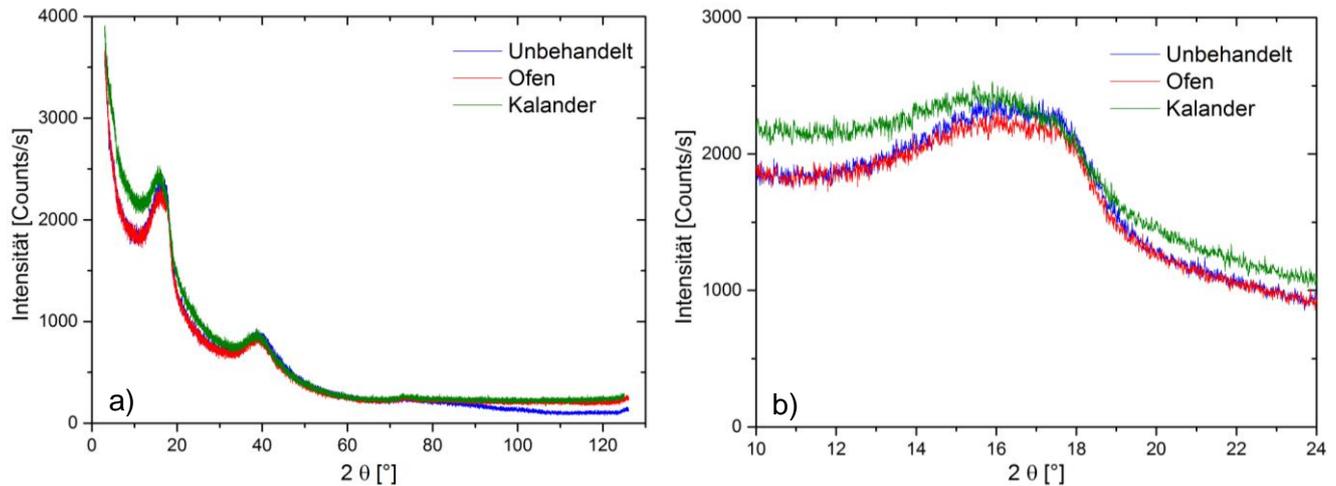


Abbildung 7.5: Röntgenbeugungsmessung der Membranvarianten in Produktionsrichtung: a) gesamtes Diffraktogramm; b) zur Beurteilung der Kristallinität herangezogener Ausschnitt

7.1.1.6 Feuchteabhängige Wasseraufnahme mittels Dynamic Vapour Sorption

Während auf Basis der Ergebnisse der vorangegangenen Untersuchungen zwar eine gewisse Veränderung der Mikrostruktureigenschaften durch Ofenbehandlung und Kalandrierung als wahrscheinlich erscheint, kann damit noch keinerlei Abschätzung der Funktionsrelevanz dieser Veränderungen getroffen werden. Aufgrund des Zusammenhangs von Wassergehalt und Protonenleitfähigkeit kann der Vergleich der Varianten nach in Abschnitt 5.2.1.6 beschriebener Methodik daher als erste Bewertung der Funktionsrelevanz möglicher mikrostruktureller Veränderungen dienen.

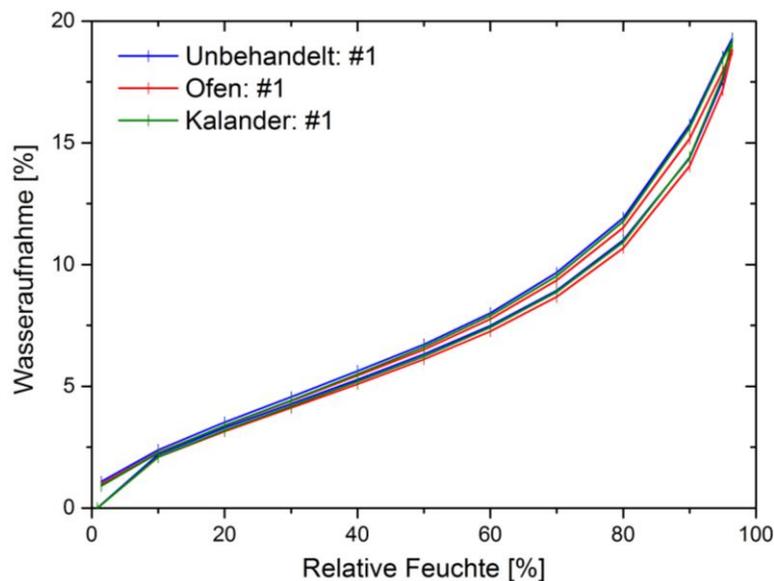


Abbildung 7.6: Wasseraufnahme der Membranvarianten als Funktion der relativen Feuchte bei 25 °C

Die Adsorptions- und Desorptionsisothermen je einer Probe je Variante sind in Abbildung 7.6 dargestellt. Die Isothermen von Wiederholmessungen der Membranvarianten weisen nahezu identische Verläufe auf und sind daher in der Abbildung nicht enthalten. Alle Varianten weisen eine erwartungsgemäß hohe maximale Gewichtszunahme von knapp 20 % und geringe Hysterese auf. Absolutwerte und Verläufe liegen darüber hinaus nahezu identisch zu den von Peron et al. [65] veröffentlichten Wassersorptionsisothermen von unbehandelten NRE-211[®]-Membranen, was auf

eine geringe Messunsicherheit hindeutet. Weiterhin decken sich die Verläufe exakt mit etwa ein Jahr zuvor durchgeführten Messungen frischer NRE-211[®]-Membranen, was auf über die Lagerdauer stabile Produkteigenschaften hindeutet. Dabei scheint die Wasseraufnahme der offenbehandelten Variante tendenziell geringfügig niedriger zu liegen, während anhand der vorherigen Untersuchungen eher ein messbarer Unterschied seitens der kalandrierten Variante erwartet worden wäre. Insgesamt ist somit zu vermuten, dass die vorangehend identifizierte Mikrostrukturveränderung durch Kalandrierung keine Funktionsrelevanz besitzt, während sich die Mikrostrukturveränderung durch Offenbehandlung durch die tendenziell geringere Wasseraufnahme möglicherweise geringfügig auf die Funktion der Membran auswirken könnte.

7.1.2 Abschließende Bewertung der Prozesseinflüsse und Methoden

An dieser Stelle sollen die Auswirkung der Prozesseinflüsse auf Membraneigenschaften wie auch die verwendeten ex-situ Methoden zur Analyse und Beurteilung dieser Veränderungen abschließend bewertet werden.

Wie aufgezeigt, kann gerade die Membrandicke als kritische Eigenschaft mit Auswirkungen auf Weiterverarbeitbarkeit, Leistung und Lebensdauer von Catalyst Coated Membranes durch das Zusammenspiel von Druck und Temperatur im Kalandrierprozess erheblich verringert werden. Im betrachteten Fall wurde diese Änderung auf etwa 30 % der ursprünglichen Dicke abgeschätzt. Eine reine Offenbehandlung führte dagegen zu keiner messbaren Veränderung. Wie im Vergleich der verwendeten Methoden Kryobruch mit Beurteilung im Rasterelektronenmikroskop, Schliff mit Beurteilung im Lichtmikroskop und Messtaster aufgezeigt, stellt die genaue Quantifizierung aufgrund der geringen Dicke von etwa 25 µm eine Herausforderung dar. Neben möglicher Streuung sind dabei insbesondere auch systematische Einflüsse durch Aufquellen der Membran im Einbettmittel, durch Austrocknen im Vakuum oder Kompression durch den Messtaster problematisch. Zukünftig sollten daher weitere, möglichst in den kontinuierlichen Prozess integrierbare Methoden untersucht werden. Dies wird vermutlich jedoch materialspezifische Kalibrierung erfordern und auch durch den Dreischichtaufbau mit intransparenten Additiven der in der Praxis verwendeten Membranen erschwert.

Sehr sensitiv dagegen können Unterschiede wie beispielsweise eine veränderte Dicke per Zuguntersuchung aufgezeigt werden. Während der Anfangs-, insbesondere der zur Messung des E-Moduls verwendete Bereich der Kurven signifikante messbedingte Streuung beinhaltet, können vor allem anhand von Kraftniveau und Verfestigungsverhalten bei höheren Dehnungen wie auch anhand der Bruchdehnung deutliche Unterschiede zwischen unbehandelter, offenbehandelter und kalandrierter Variante ausgemacht werden. Auch das Weiterreißverhalten eröffnet eine weitere Möglichkeit zur Quantifizierung dieser Unterschiede, wobei aufgrund der zeitabhängigen, plastischen Deformation die ermittelte kritische Energiefreisetzungsrate nicht als echte Materialeigenschaft verstanden werden kann. Die in beiden Methoden erkannten erheblichen Unterschiede zwischen erster und zweiter kalandrierter Charge legen eine unzureichende Reproduzierbarkeit des Versuchskalandriers nahe. Beide Methoden weisen aufgrund der Sensitivität von PFSIs gegenüber Temperatur und Feuchtigkeit eine hohe Abhängigkeit gegenüber den Umgebungsbedingungen auf, was durch die typische ePTFE-Verstärkung heutiger Membranen jedoch gemindert wird. Die Methode bietet sich daher für schnelle und kostengünstige Wareneingangskontrollen sowie zur Prozessüberwachung an.

Das mit geringeren Bruchdehnungen etwas sprödere Materialverhalten deutet wie die per Helium-Pyknometrie ermittelte leicht höhere Dichte auf eine erhöhte Kristallinität der kalandrierten Variante hin. Die in der Literatur wiederholt verwendete Analyse der Kristallinität durch Vergleich des

amorphen und kristallinen Reflexes im Röntgendiffraktogramm scheint bei hier untersuchten Prozessvarianten jedoch spekulativer Natur. Im verallgemeinerten Fall wird eine quantitative Untersuchung von Röntgendiffraktogrammen wiederum durch Mehrschichtaufbau und Additive von in der Praxis verwendeten Membranen erschwert; jedoch könnte bei entsprechend konstantem Messaufbau ein qualitativer Vergleich erfolgen. Nicht zuletzt können auch per Dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC) keine Rückschlüsse auf die Kristallinität des Materials gezogen werden, da kein Schmelzpeak erkennbar ist. Dieses erhärtet die jahrzehntealte These von Gierke et al. [74], dass die kristallinen Bereiche langsam über einen sehr großen Temperaturbereich schmelzen. Nach Kenntnis des Autors wird diese Beobachtung noch in keinem der gängigen Mikrostrukturmodelle berücksichtigt.

Durch Durchführung der Dynamischen Differenzkalorimetrie in versiegelten Tiegeln konnte im Rahmen dieser Arbeit der störende Einfluss von Lösemittelverdampfung im verarbeitungsrelevanten Bereich bis etwa 200 °C beseitigt und somit ein durch Ofenbehandlung und Kalandrierung nicht deutlich beeinflusster Glasübergang zwischen etwa 150 und 170 °C klar identifiziert werden. Dieser Glasübergang steht scheinbar im Gegensatz zu der beim Fügen der Membranen (vgl. Kapitel 6.1) erkannten Arrhenius-Temperaturabhängigkeit zwischen 140 und 200 °C, was mit einer niedrigeren Oberflächenglastemperatur erklärt werden konnte. Da die Glastemperatur wie auch die Kristallinität die Kettenbeweglichkeit von Polymeren erheblich beeinflusst, sollte im Hinblick auf die Ergebnisse von Kapitel 6.1 die Möglichkeit der Quantifizierung wie auch der Zusammenhang mit dem Fügeverhalten weiter verfolgt werden. Auch die mögliche Rolle von Lösemitteln sollte weiter untersucht werden.

Da die Wasseraufnahme bei verschiedenen relativen Feuchten durch Ofenbehandlung und Kalandrierung nicht deutlich messbar verändert wird, kann abschließend gefolgert werden, dass die möglichen, insbesondere per Zuguntersuchungen aufgezeigten Mikrostrukturänderungen vermutlich keine oder nur sehr geringe Funktionsrelevanz besitzen.

Insgesamt konnte also gezeigt werden, dass anhand von ex-situ Methoden, insbesondere per Zugprüfung, signifikant messbare Unterschiede zwischen verschiedenen Prozessvarianten aufgezeigt werden können. Mit dieser Arbeit wurde dabei erstmalig eine systematische Untersuchung der Auswirkungen einer Kalandrierung auf Membraneigenschaften vorgelegt. Es konnte gezeigt werden, dass der Kalandrierprozess sich dabei maßgeblich durch eine Dickenänderung, nicht aber durch eine Mikrostrukturveränderung der Membranen auf Weiterverarbeitbarkeit, Leistung und Langzeitstabilität von Catalyst Coated Membranes auswirken sollte. Abschließend könnte diese These jedoch nur über in-situ Messungen zu Leistung und Langzeitverhalten überprüft werden. Weiter konnte aufgezeigt werden, dass entgegen der in der Literatur vorherrschenden Meinung eine Ofenbehandlung von Nafion® NRE-211®-Membranen bei 120 °C nicht zu einer deutlichen dauerhaften Veränderung der Eigenschaften führt. Dies unterstreicht die Bedeutung einer ausreichenden Äquilibration an die herrschenden Messbedingungen, was im Rahmen dieser Arbeit aktuellen Erkenntnissen folgend in Form einer dreimonatigen Äquilibration umgesetzt wurde.

7.2 Ex-situ Charakterisierung von Katalysator und Elektrode

Im Folgenden soll die Rolle von Rohmaterial, Tinten- und Transferprozess auf die anhand von ex-situ Methoden messbaren Eigenschaften von Elektroden untersucht werden. Daneben soll bewertet werden, wie stark die Elektrodeneigenschaften innerhalb einer aus einem Tintenansatz hergestellten Rolle und zwischen aus verschiedenen Tintenansätzen hergestellten Rollen schwanken. Nicht zuletzt soll gleichzeitig auch die Eignung der betrachteten Methoden beurteilt werden.

Alle in diesem Abschnitt untersuchten Elektroden wurden aus dem gleichen herkömmlichen Platin-Kohlenstoff-Katalysator mit Platinmassenanteil von 50 % und einer Dispersion aus 1100 EW-Nafion® der Firma DuPont™ mit gleichbleibender, durch das I/C-Verhältnis (vgl. Kapitel 4.2) von 1,0 definierter Zusammensetzung ohne Zusatz von Additiven als Rolle mit einer Platinbeladung von $0,4 \text{ mg/cm}^2$ auf einer typischen Decal-Folie beschichtet. Zur Untersuchung des Einflusses des Tintenprozesses wurden gezielt die Mischdauer der Tinte um den Faktor 8 sowie die Trocknungstemperatur nach Beschichtung um 30 °C variiert. Damit ergaben sich vier verschiedene Herstellungsvarianten. Zur Untersuchung der Reproduzierbarkeit des Tintenprozesses wurde eine zweite Rolle einer der Varianten als Basisvariante hergestellt. Alle fünf Varianten wurden bei 120 °C für 48 h offenbehandelt. Zur Untersuchung des Einflusses des Transferprozesses wurden analog zur Untersuchung von Membranen unbehandelte, also nicht offenbehandelte Elektroden, bei 120 °C für 48 h offenbehandelte Elektroden, sowie bei 180 °C mit einer Geschwindigkeit von $0,5 \text{ m/min}$ und einer Linienkraft von 250 N/cm kalandrierte Elektroden verglichen. Als vierte Variante wurde zusätzlich eine bereits offenbehandelte Elektrode kalandriert. Alle Elektroden wurden auf der Decal-Folie geträgert behandelt, die kalandrierten Elektroden wurden also ohne Membran zwischen zwei $50 \text{ }\mu\text{m}$ dicken PTFE-Transportbändern durch einen Versuchskalender geführt, und untersucht. Tabelle 7.3 stellt eine Übersicht über die Prozessparameter der insgesamt acht Varianten dar, wobei die Varianten „Basis 1“ und „Basis 2“ identisch hergestellt wurden. Das zur Bezeichnung verwendete Kürzel weist dabei auf den gegenüber der Basisvariante abweichenden Prozessschritt hin: Die Bezeichnung „Ofen“ bei zwei Varianten bedeutet somit, dass sich diese durch die nicht erfolgte Offenbehandlung von der Basisvariante unterscheiden.

Bezeichnung Variante	Mischdauer Tintenansatz (Kürzel „Misch“) $t_B // (t_B / 8)$	Temperatur Ofensegment (Kürzel „Temp“) $T_B // T_B + 30^\circ\text{C}$	Ofenbehandlung (120 °C , 48 h) (Kürzel „Ofen“) Ja // Nein	Kalandrierung (180 °C , $0,5 \text{ m/min}$, 250 N/cm) (Kürzel „Kal“) Ja // Nein
Basis 1	t_B	T_B	Ja	Nein
Temp	t_B	$T_B + 30 \text{ °C}$	Ja	Nein
Misch	$t_B / 8$	T_B	Ja	Nein
Misch+Temp	$t_B / 8$	$T_B + 30 \text{ °C}$	Ja	Nein
Ofen	t_B	T_B	Nein	Nein
Basis 2	t_B	T_B	Ja	Nein
Ofen+Kal	t_B	T_B	Nein	Ja
Kal	t_B	T_B	Ja	Ja

Tabelle 7.3: Mit ex-situ Methoden untersuchte Prozessvarianten - Elektrodenherstellung und Transfer

Im Detail wurden die acht Varianten wie folgt hergestellt: Es wurden insgesamt drei Tintenansätze angesetzt, wovon vor Beschichtung zwei Ansätze mit Basismischdauer t_B und ein Ansatz um den Faktor 8 kürzer gemischt wurden. Eine lange gemischte Tinte und die deutlich kürzer gemischte Tinte wurden anschließend halbiert und per kontinuierlichem Auftrag zu insgesamt vier Rollen Elektrode auf Decal-Folie beschichtet, wobei die Temperatur im Ofensegment der

Beschichtungsanlage jeweils bei der ersten Hälfte des Tintenansatzes bei niedriger Temperatur T_B , bei der zweiten Hälfte um 30 °C höher lag. Statistisch betrachtet sind somit der Einfluss der Trocknungstemperatur und der Einfluss längerer Standzeit der Tinte vor Beschichtung nicht eindeutig zu trennen, was aus praktischen Gründen in Kauf genommen wurde: So würde das Abkühlen des Ofensegments auf Raumtemperatur die Stand- oder Mischzeit einer Hälfte der Tinte deutlich erhöhen, was zum einen die statistische Aussagekraft ebenfalls beeinflussen würde und zum anderen unter Berücksichtigung von Einricht- und Reinigungszeiten die Durchführung der Beschichtungen am selben Arbeitstag verhindern würde. Der zweite lange gemischte Tintenansatz wurde unter gleichen Bedingungen bei Basistemperatur T_B beschichtet. Insgesamt wurden aus den drei Tinten also fünf beschichtete Rollen produziert, wobei zwei Rollen identische Prozessparameter mit langer Mischdauer t_B und Beschichtung bei Temperatur T_B erfahren haben. Eine der beiden identischen Rollen wurde anschließend in vier Segmente aufgeteilt. Zwei der Segmente wurden der genannten Ofenbehandlung bei 120 °C für 48 h unterzogen, bevor jeweils Teile der unbehandelten und ofenbehandelten Segmente als Einzelproben mit Transportbändern kalandriert wurden. Die übrigen vier, nicht zerteilten Rollen wurden ebenfalls der Ofenbehandlung unterzogen.

7.2.1 Einfluss von Material, Prozessparametern und Reproduzierbarkeit im Tintenprozess

An dieser Stelle sollen zuerst Struktureigenschaften per Rasterelektronenmikroskopie (REM), 3D-Mikroskopie und elektrischer in-plane Leitfähigkeit bewertet werden, bevor dann die Poreneigenschaften anhand von Stickstoff- und Wassersorption (DVS) und zuletzt die zugängliche Oberfläche der Platinpartikel des Katalysators per Chemisorption näher charakterisiert werden.

7.2.1.1 Oberflächenstruktur per Rasterelektronen- und 3D-Mikroskopie

Die Struktur der Probenoberfläche aller fünf den Tintenprozess betreffenden Varianten wurde im Rasterelektronenmikroskop (REM) per Sekundärelektroden-(SE-)Detektor in 50-, 500-, 5000- und 50000-facher Vergrößerung betrachtet. Weiterhin wurde die Probenoberfläche in 500-facher Vergrößerung per Rückstreuelektroden-(BSE-)Detektor auf Inhomogenitäten der Zusammensetzung untersucht. Typische Aufnahmen von Variante „Basis 2“ sind in Abbildung 7.7 sehen, welche grundlegende, bei allen Proben auftretende Charakteristika aufweist. Dazu gehört das auch aus der Literatur bekannte Auftreten von aus der Trocknung resultierenden Spannungsrissen mit Längen zwischen etwa 10 µm und 1000 µm. Während in Abbildung 7.7 b) eine deutliche Vorzugsrichtung der Risse erkennbar scheint, erweist sich diese bei geringerer Vergrößerung in Abbildung 7.7 a) als lokal zufällig. Weiter sind in Abbildung 7.7 a) Fehlstellen von etwa 100 µm zu erkennen, welche ebenfalls bei allen untersuchten Varianten auftreten. Bei in Abbildung 7.7 c) dargestellter maximaler Vergrößerung ist die für alle Elektroden typische hochporöse Mikrostruktur mit Partikelgrößen im Bereich von 100 nm und weniger zu erkennen, was in derselben Größenordnung wie einzelne Katalysatorpartikel liegt. Wie in Abbildung 7.7 b) zu sehen, treten aber ebenfalls die aus der Literatur bekannten Partikelagglomerate auf, welche teilweise über 10 µm groß sind. Wie in Abbildung 7.7 d), in welcher der in Abbildung 7.7 b) dargestellte Probenausschnitt im BSE-Detektor zu sehen ist, zu erkennen, scheint die Zusammensetzung der Elektrode zumindest lokal sehr homogen.

Im Vergleich der fünf Varianten sind über alle Aufnahmen hinweg optisch keine deutlichen Unterschiede zu erkennen, tendenziell scheint lediglich eine verstärkte Agglomeratbildung bei Varianten „Misch“ und „Misch+Temp“, welche beide kurz gemischt wurden, erkennbar. Auch innerhalb der Varianten sind keine deutlichen Inhomogenitäten erkennbar, lediglich bei höherer Vergrößerung ergeben sich wie bereits angedeutet lokale Unterschiede in Anzahl und Vorzugsrichtung der Risse.

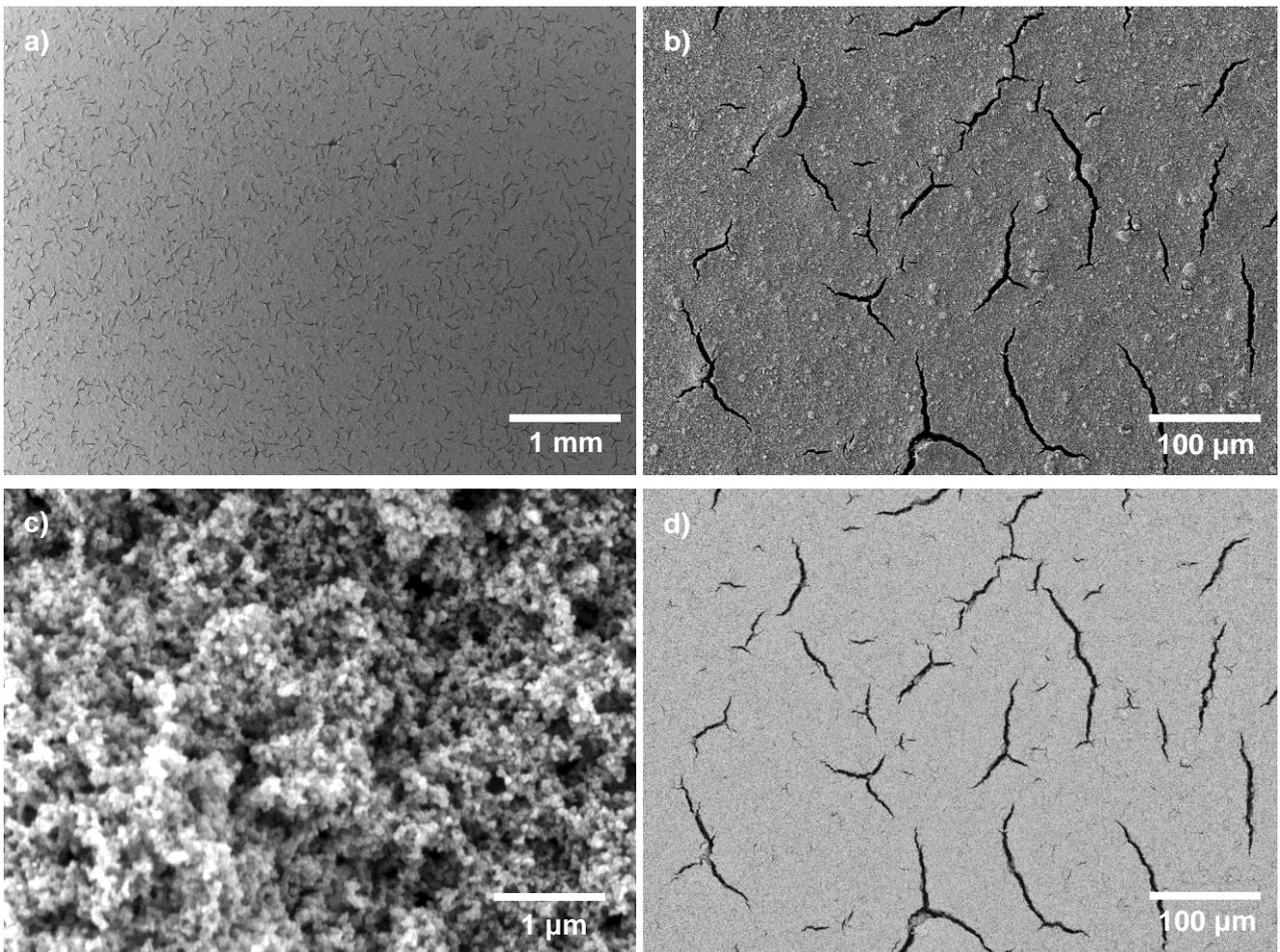


Abbildung 7.7: Oberflächenstruktur von Variante „Basis 2“ im Rasterelektronenmikroskop a) SE-Detektor, 50x; b) SE-Detektor, 500x; c) SE-Detektor, 50000x; d) BSE-Detektor, 500x

Anhand der in Abschnitt 5.2.2.1 vorgestellten Quantifizierung der Oberflächentopografie per 3D-Mikroskopie mit anschließender Auswertung in MATLAB können die Varianten aussagekräftiger verglichen werden. Je Variante wurden daher auf einem Ausschnitt von 15 cm * 10 cm in drei Reihen im Abstand von 3 cm je sieben Positionen im Abstand von 2 cm, also 21 Positionen, mit einem Messbereich von je 0,533 mm * 0,569 mm analysiert. Die resultierenden Kennwerte zu Rissen und Agglomeraten der fünf Varianten sind in Abbildung 7.8 a) beziehungsweise b) zu sehen, wobei zur besseren Darstellbarkeit die Kennwerte unterschiedlich stark skaliert wurden, wie in der Legende zu erkennen.

Auf den ersten Blick liegen die fünf Varianten hinsichtlich aller Risskennwerte in derselben Größenordnung, insbesondere durchschnittliche und maximale Risstiefe, beziehungsweise Agglomerathöhe unterscheiden sich nur geringfügig. Auffällig ist, dass auf allen Varianten auf einer zu Abbildung 7.7 b) ähnlichen Fläche über 50 Risse erkannt wurden. Damit werden nicht nur die auf den ersten Blick zu erkennenden makroskopischen Risse, sondern auch erst bei genauerem Hinsehen sichtbare Mikrorisse bei der Quantifizierung berücksichtigt. Aufgrund der möglichen unterschiedlichen Auswirkungen auf die Bauteilfunktion könnte in Weiterentwicklungen des Algorithmus eine entsprechend getrennte Quantifizierung erfolgen. In allen Fällen liegen durchschnittliche und maximale Risstiefe zwischen 12 μm und 15 μm, was in etwa der erwarteten Schichtdicke der Elektrode entspricht. Dies bedeutet, dass die meisten Risse bis zur Decal-Folie durchgängig sind. Im Einzelnen können aufgrund der hohen Anzahl an Messpunkten dennoch

statistisch signifikante Unterschiede ausgemacht werden, wie anhand der Fehlerbalken, die das 95 %-Konfidenzintervall des Kennwertmittels unter Annahme einer Normalverteilung darstellen, zu sehen. So weisen beispielsweise die Varianten „Misch“ und „Misch-Temp“ bereits eine signifikant geringere Anzahl an Rissen auf, was auf einen möglichen Einfluss der Mischdauer hindeutet. Vor allem aber auch die gleich hergestellten Varianten „Basis 1“ und „Basis 2“ weisen eine statistisch signifikante Abweichung in Rissanzahl und durchschnittlicher Tiefe auf, was auf Schwankungen im Herstellprozess hindeutet. Die deutlichsten Unterschiede zwischen den Varianten zeigen sich jedoch im Anteil der Risse an der Gesamtfläche und im kumulierten Rissvolumen, bei denen die Varianten „Temp“ und „Misch+Temp“ deutlich kleinere Kennwerte aufweisen. Dies kann auf den Einfluss der Temperatur im Ofensegment oder, wie bereits diskutiert damit zwangsläufig einhergehend, auf die längere Standzeit der beiden Varianten vor Beschichtung zurückzuführen sein.

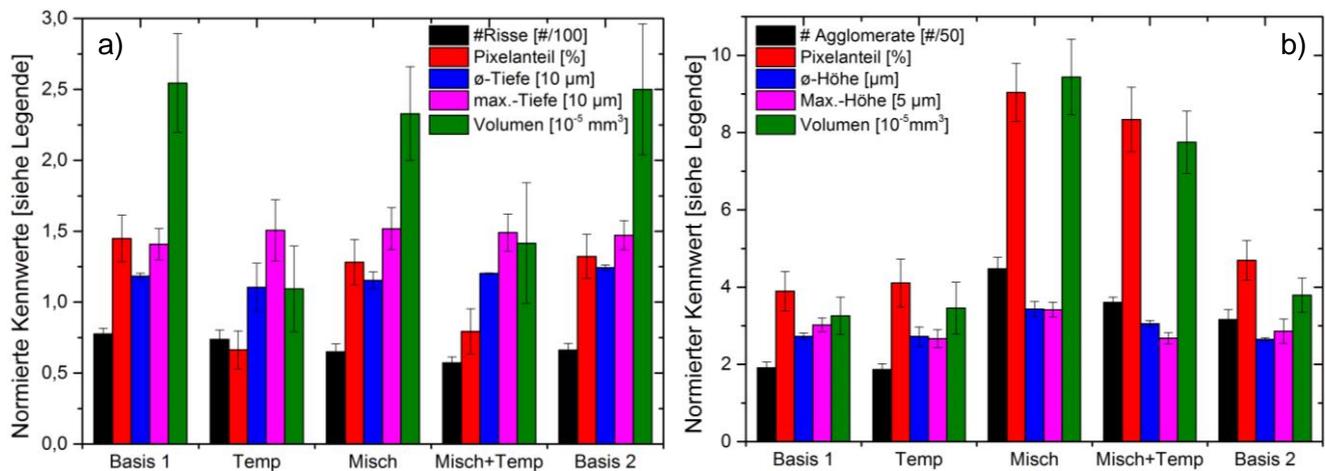


Abbildung 7.8: Normierte Kennwerte zu a) Rissen und b) Agglomeraten der fünf Varianten

Noch deutlichere Unterschiede weisen die Kennwerte zu Agglomeraten auf, wo wiederum eine eindeutige Differenzierung anhand Anzahl, Fläche und Volumen möglich ist. Bereits die baugleichen Varianten „Basis 1“ und „Basis 2“ unterscheiden sich in allen drei genannten Kennwerten deutlich, in der Agglomeratanzahl auch sehr signifikant. Vor allem jedoch scheint eine Reduzierung der Mischdauer zu einer starken Zunahme in Anzahl, Fläche und Volumen der Agglomerate zu bewirken, wie an Varianten „Misch“ und „Misch+Temp“ zu erkennen. Ein möglicher Einfluss der Temperatur des Ofensegments beim Beschichten ist dagegen nicht eindeutig auszumachen. Wie an durchschnittlicher und maximaler Höhe, welche aufgrund der Darstellbarkeit unterschiedlich skaliert sind, zu erkennen, scheinen Agglomerate im Gegensatz zu Rissen keine plateauartige Form zu haben. Die durchschnittliche Höhe liegt etwa um den Faktor 5 niedriger als die maximale Höhe. Letztere liegt im Durchschnitt bei etwa 15 µm, was der erwarteten Größenordnung der Schichtdicke wie auch der Größenordnung der Dicke von Membranen entspricht. Dies könnte sich auf Gasdurchtritt und somit Degradation der Zelle negativ auswirken. Wie auch im Fall der Risse wäre in zukünftigen Erweiterungen des Algorithmus eine Klassifizierung nach Agglomeratgröße sinnvoll.

Insgesamt ermöglicht die Auswertung anhand des entwickelten Algorithmus somit eine eindeutige Unterscheidbarkeit verschiedener Prozessvarianten, aber auch von Schwankungen zwischen verschiedenen Tintenansätzen und Rollen gleichen Typs. Hinsichtlich des Einflusses der Prozessparameter kann folgendes Fazit getroffen werden: Eine Erhöhung der Temperatur des Ofensegments beziehungsweise eine längere Standzeit vor Beschichtung scheint Anzahl, Fläche und Volumen von Rissen zu erniedrigen, aber keinen großen Einfluss auf Agglomerate zu haben.

Eine niedrigere Mischdauer dagegen scheint vor allem die Anzahl und Größe der Agglomerate zu erhöhen.

Die weiterhin denkbare Bewertung der Homogenität innerhalb einer Probe mit 21 Messpunkten ist dagegen nur eingeschränkt möglich: So weisen maximale Tiefe der Risse und maximale Höhe der Agglomerate beispielsweise bei Variante „Basis 2“ einen Korrelationskoeffizienten von 0,95 auf. Dies weist stark auf mögliche Ungenauigkeiten bei der Bestimmung der Nullebene hin, was wiederum die Definitionsgrenzen für Risse und Agglomerate verschiebt. Logisch konsistent weisen Riss- und Agglomeratfläche der Messpunkte einer Probe einen negativen Korrelationskoeffizienten auf.

7.2.1.2 Schichtdicke und -struktur per Rasterelektronen- und Lichtmikroskopie

Während die Platinbeladung von Elektroden aufgrund von Kosten- und Funktionszielen im Entwicklungsprozess typischerweise konstant gehalten wird, ergibt sich die Dicke nachrangig als Ergebnis von Material, Zusammensetzung und Prozessen. Zwar ist zu erwarten, dass die Dicke maßgeblich von Art und Menge des verwendeten Katalysators abhängig ist [139]. Da die Dicke jedoch indirekt in weitere im Rahmen dieser Arbeit bestimmte Kenngrößen wie Porosität und elektrische Leitfähigkeit einfließt, wurde diese dennoch für alle Varianten bestimmt. Konkret wurden mit in Abschnitt 5.2.2.2 beschriebenen Verfahren je Variante je zwei Stücke nach Kryobruch im Rasterelektronenmikroskop und nach Schliff im Lichtmikroskop über eine Länge von 2 cm analysiert.

Wie auch bezüglich der Oberflächentopografie sind grundlegende Charakteristika über alle fünf Varianten ähnlich. So kann über größere Bereiche eine repräsentative, relativ homogene Dicke ausgemacht werden, welche der Nullebene der 3D-Mikroskopie entspricht. Per Rasterelektronenmikroskop nach Kryobruch konnte diese repräsentative Dicke für alle Proben mit etwa 12 - 13 μm quantifiziert werden. Per Lichtmikroskop nach Präparation durch Schliff dagegen erschien diese typische Dicke mit etwa 13 - 14 μm bei allen Proben etwas größer. Wie auch bei der Dickenmessung von Membranen ist somit zu vermuten, dass Präparation und Messbedingungen die Dicke der Elektrode in gewissem Maße beeinflussen: So führt die Messung im Hochvakuum des Rasterelektronenmikroskops zu einem Austrocknen der Probe und damit einer tendenziellen Unterschätzung der Dicke, während die Elektrode durch das Einbettmittel bei Präparation im Schliff aufzuquellen scheint. Letztere Einschätzung wird insbesondere durch die im Rahmen dieser Arbeit aufgetretene Beobachtung bestärkt, dass die gemessene Dicke vom verwendeten Einbettmittel abhängig ist. Typische Queransichten im Rasterelektronen- und Lichtmikroskop sind in Abbildung 7.9 zu sehen, wobei jeweils oben die Elektrode und unten die Decal-Folie zu sehen ist. In Abbildung 7.9 b) ist ein vermutlich durch den Kryobruch bedingtes teilweises Ablösen der Elektrode zu erkennen und in Abbildung 7.9 c) und d) sind Elektrode und Decal-Folie durch Einbettmittel begrenzt.

Neben den Bereichen relativ homogener Dicke sind in allen Varianten wiederum Risse zu erkennen, welche die komplette Schicht bis zur Decal-Folie unterbrechen, wie schon anhand der über die 3D-Mikroskopie bestimmten Tiefen vermutet. Lokal gibt es zudem viele deutlich dickere Bereiche, welche in der 3D-Mikroskopie als Agglomerate interpretiert wurden und bei allen fünf Varianten über den gemessenen Bereich bis zu 7 μm aus der Normalebene herausragen. Dies scheint jedoch die maximale Höhe der Agglomerate zu unterschätzen, wie der Vergleich zu den per 3D-Mikroskopie gemessenen Maximalhöhen von etwa 15 μm zeigt. Dennoch kann die der Auswertung der 3D-Messungen zugrunde liegende Interpretation der Erhebungen als Agglomerate durch die Probenqueransicht validiert werden: Sowohl im Rasterelektronenmikroskop, als auch im Lichtmikroskop ist klar erkennbar, dass die lokalen Erhebungen mit Agglomeraten zusammenhängen, wie in Abbildung 7.9 b) und d) zu sehen. Allerdings kann aus der per 3D-Mikroskopie bestimmten Fläche der einzelnen Agglomerate nicht auf die Größe der Agglomerate

geschlossen werden, da zumindest teilweise die Dicke der Elektrode auch um die Agglomerate herum erhöht wird, wie in Abbildung 7.9 b) ebenfalls zu erkennen. Insgesamt ist ersichtlich, dass eine Quantifizierung der Elektrodendicke im Submikrometerbereich mit gegebenen Methoden nicht sinnvoll ist. Im Folgenden soll daher für alle Varianten eine Dicke von 13 μm angenommen werden.

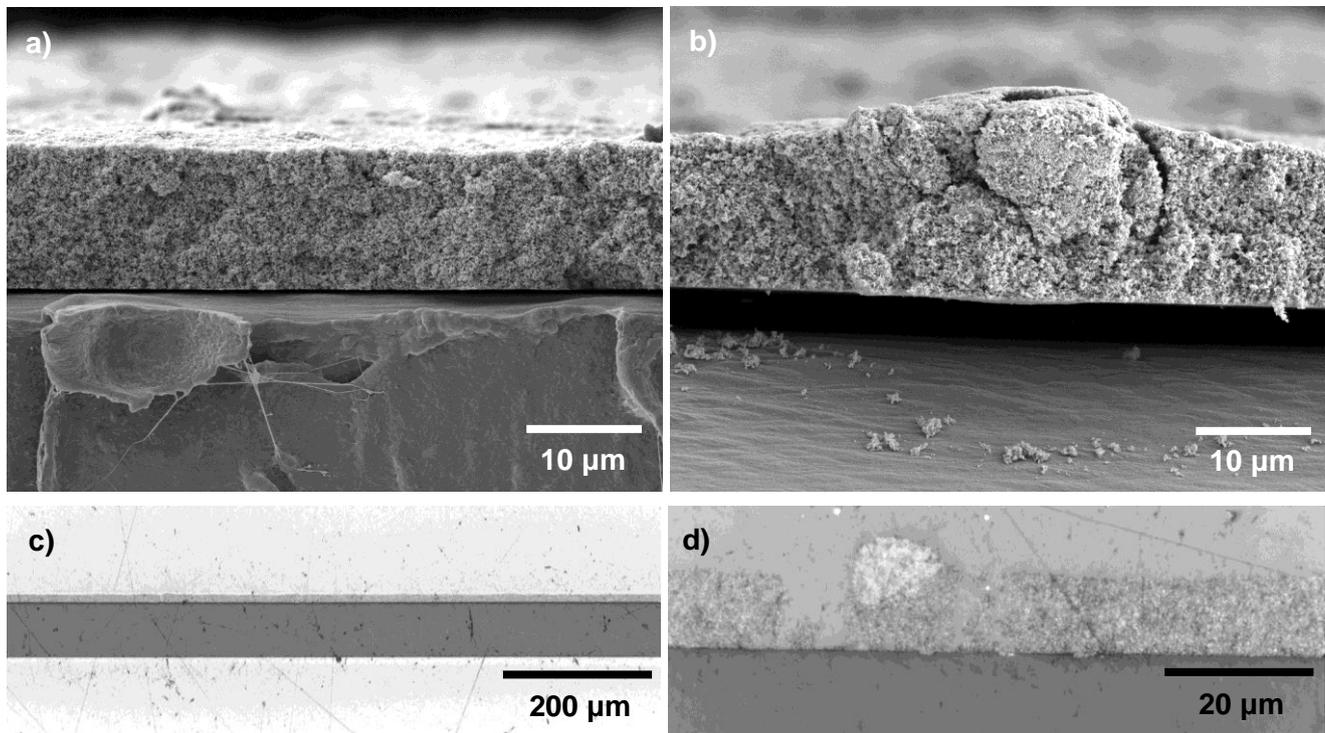


Abbildung 7.9: Typische Queransicht einer Elektrode auf Decal-Folie im Rasterelektronen- und Lichtmikroskop (REM, LM): a) Repräsentative Dicke einer Elektrode im REM; b) Lokal dickerer Bereich mit Agglomerat im REM; c) Repräsentative Ansicht einer Elektrode im LM; d) Lokal dickerer Bereich mit Agglomerat und angrenzendem Riss im LM

7.2.1.3 Elektrische in-plane Leitfähigkeit

Je Variante wurden in einem Abstand von 30 mm in Produktionsrichtung jeweils drei Proben mit Dimensionen von 52 mm * 20 mm quer zur Produktionsrichtung ausgestanzt, wobei die jeweils mittlere Probe der drei Proben um 20 mm versetzt entnommen wurde. Die anhand der in Abschnitt 5.2.2.3 vorgestellten 4-Leiterbahnmethode erhobenen Schichtwiderstände R_s der insgesamt 30 Proben sind in Abbildung 7.10 dargestellt.

Zwar ergeben sich, wie anhand der in den vorherigen Abschnitten vorgestellten Ergebnisse zu erwarten, keine drastischen Unterschiede zwischen den Varianten, dennoch können im Einzelnen interessante Details ausgemacht werden. So erweist sich insbesondere der Schichtwiderstand von Varianten „Basis 1“ und „Temp“ im Mittel etwa 20 Ω und somit etwa 15 % höher als die auf ähnlichem Niveau liegenden übrigen Varianten. Somit ist ein deutlicher Unterschied zwischen den gleich hergestellten Varianten „Basis 1“ und „Basis 2“ auszumachen, was erneut auf gewisse Reproduzierbarkeitsprobleme bei Tintenherstellung oder Beschichtung hinweist. Weiterhin scheint der Schichtwiderstand der mit um 30 °C erhöhter Temperatur im Ofensegment der Beschichtungsanlage hergestellten Varianten „Temp“ und „Misch+Temp“ tendenziell etwas niedriger als die bei Raumtemperatur getrockneten Referenzvarianten „Basis 1“, beziehungsweise „Misch“ zu liegen. Dies ist konsistent mit dem in Abschnitt 7.2.1.1 diskutierten niedrigeren Anteil und Volumen von Rissen in Varianten „Temp“ und „Misch+Temp“, was logisch stimmig scheint: Weniger und kleinere Risse führen zu geringeren elektrischen Widerständen in der Ebene.

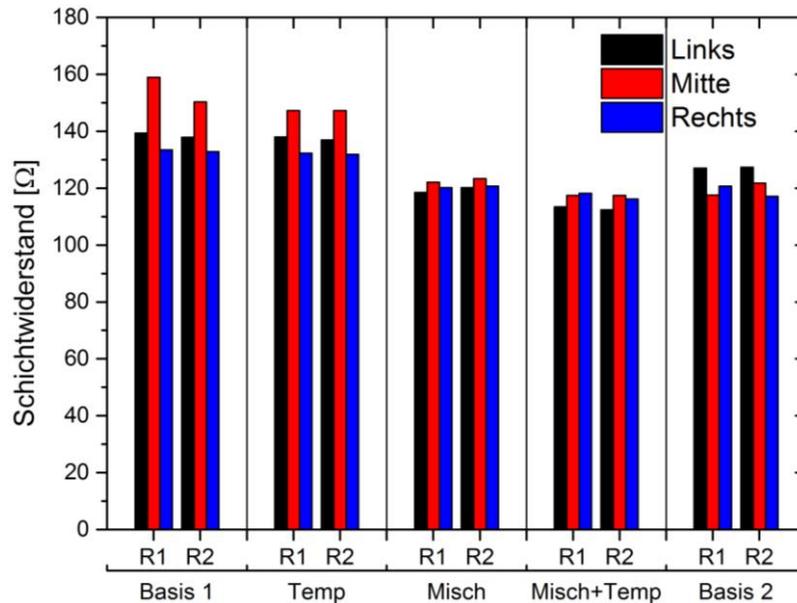


Abbildung 7.10: Elektrische in-plane Leitfähigkeit im 4-Leiterbahn-Verfahren nach Variante, Reihe und Position

Auffällig in Abbildung 7.10 ist allerdings auch ein zum Teil erheblicher Unterschied zwischen den einzelnen Proben innerhalb einer Variante, so weist bei Variante „Basis 1“ die Probe „Reihe 1 - Mitte“ zur direkt angrenzend entnommenen Probe „Reihe 1 - Rechts“ einen um über 25 Ω und somit nahezu 20 % höheren Schichtwiderstand auf. Ebenfalls auffällig ist, dass die Rangfolgen der Leitfähigkeiten der im Abstand von 30 mm in Produktionsrichtung links, mittig und rechts entnommenen Proben weitestgehend konsistent ist. Auch die Rangfolgen von links, mittig und rechts der am gleichen Tag mit oder ohne Temperatur im Ofensegment beschichteten Varianten „Basis 1“ und „Temp“, beziehungsweise „Misch“ und „Misch-Temp“ scheinen zu korrelieren. All dies deutet klar darauf hin, dass die gemessenen Unterschiede zwischen verschiedenen Proben einer Variante nicht auf Messstreuung zurückgehen, sondern vielmehr anhand der Methode sehr sensitiv Produktunterschiede identifiziert werden können.

Um dieses genauer beurteilen zu können, wurde der Schichtwiderstand der drei bereits per 4-Leiterbahnverfahren vermessenen Proben aus Reihe 1 je Variante zusätzlich mit dem ebenfalls in Abschnitt 5.2.2.3 beschriebenen 4-Spitzenverfahren bestimmt. Der direkte Vergleich der Ergebnisse der beiden Methoden je Probe ist in Abbildung 7.11 dargestellt. Zwar liegen die Ergebnisse der 4-Spitzenmessung im Vergleich durchschnittlich etwa 10 Ω höher, dennoch scheinen die Werte klar zu korrelieren, was durch den sehr hohen Korrelationskoeffizienten von 0,994 bestätigt wird.

Da dieser Korrelationskoeffizient aber auch durch die zum Teil deutlichen Unterschiede zwischen den Varianten beeinflusst wird, ist damit noch keine eindeutige Aussage möglich. Um lediglich den Einfluss von Streuung innerhalb der Proben ohne Beeinflussung durch Unterschiede der Varianten beurteilen zu können, wurde die Abweichung der einzelnen Proben vom Durchschnitt der drei Proben je Reihe verglichen. In Abbildung 7.12 sind diese Abweichungen zum Reihenmittelwert der per 4-Leiterbahnverfahren ermittelten gegen die per 4-Spitzenverfahren an gleicher Probe ermittelten Abweichungen aufgetragen. Wie aus der Abbildung zu entnehmen, sind die Abweichungen innerhalb der Varianten mit beiden Messverfahren weitestgehend konsistent, was sich im noch immer sehr hohen Korrelationskoeffizienten von 0,980 widerspiegelt. Lediglich bei kleinen Abweichungen in der Größenordnung von 5 Ω und weniger verliert sich der eindeutige Zusammenhang. Dies ist jedoch nicht verwunderlich, da in diesen Vergleich sowohl die Streuung der 4-Leiterbahn-, als auch die der

4-Spitzenmethode einfließt, wobei letztere aufgrund der Auslegung zur Messung von metallischen Werkstoffen mit höheren Strömen vermutlich ungenauer ist.

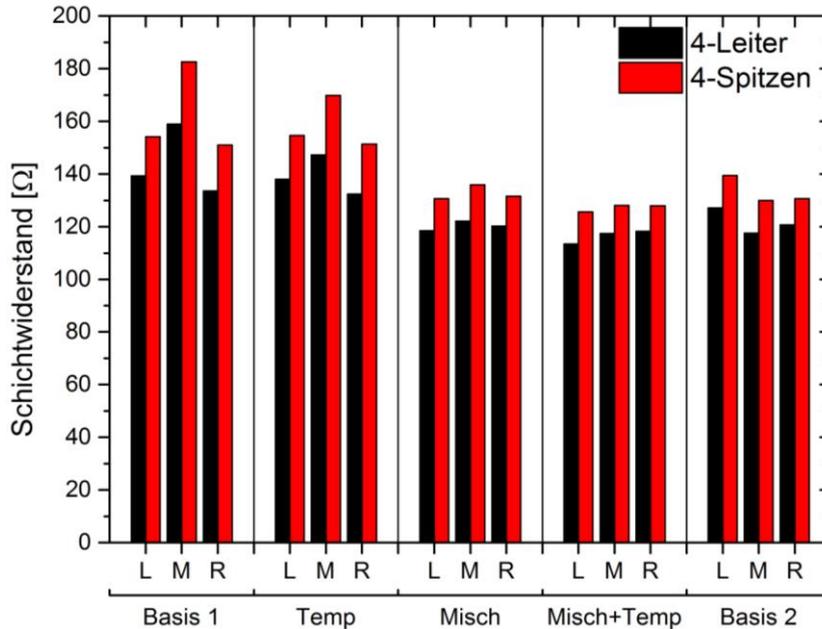


Abbildung 7.11: Vergleich 4-Leiterbahn- und 4-Spitzenmessung je Variante an gleichen Proben

Ebenfalls in Abbildung 7.12 enthalten ist der Vergleich der Abweichungen zum Reihenmittelwert der jeweils drei in 30 mm Entfernung entnommenen und per 4-Leiterverfahren vermessenen Proben. Die bereits erwähnte, aus der Interpretation von Abbildung 7.10 vermutete Korrelation bestätigt sich visuell und mit einem Korrelationskoeffizienten von 0,938 auch quantitativ sehr klar. Daraus kann der Schluss gezogen werden, dass die gemessenen Inhomogenitäten der Proben nicht völlig zufällig angeordnet sind, sondern sich zumindest über einen Bereich von 30 mm in Produktionsrichtung erstrecken. Dies deutet stark auf einen systematischen Zusammenhang zu Tinteneigenschaften oder Einstellungen der Beschichtungsanlage hin.

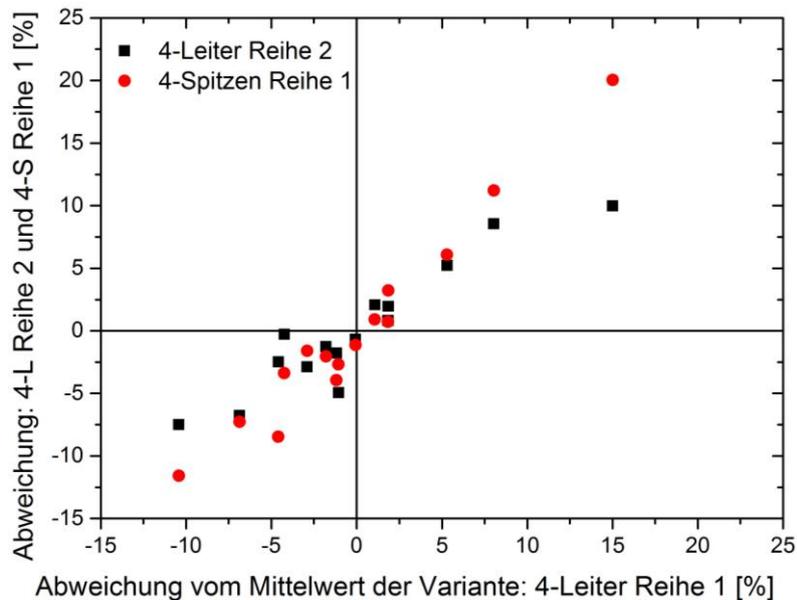


Abbildung 7.12: Abweichung Schichtwiderstand Probe vom Mittelwert der Variante: Vergleich 4-Leiterbahn- und 4-Spitzenmessung an gleichen Proben, Vergleich 4-Leiterbahnmethode der jeweils 30 mm in Produktionsrichtung entfernten Proben

Insgesamt kann also das Fazit gezogen werden, dass sowohl anhand des 4-Leiterbahnverfahrens als auch anhand des 4-Spitzenverfahrens sehr sensitiv verschiedene Varianten wie auch die Inhomogenitäten innerhalb von Varianten unterschieden werden können. Durch die einfache, schnelle und kostengünstige Durchführung bietet sich das Verfahren somit zum weiteren Einsatz in Prozessentwicklung und -überwachung an.

7.2.1.4 Platinbeladung per Röntgenfluoreszenzanalyse

Alle vorangehend betrachteten Varianten wurden mit gleicher Zielbeladung von $0,4 \text{ mg/cm}^2$ hergestellt. Da sich die beiden vermeintlich gleich hergestellten Varianten „Basis 1“ und „Basis 2“ wie auch die Proben innerhalb gleicher Varianten aber signifikant unterscheiden, wurde die Platinbeladung der vorangehend per 4-Leiterbahn- und 4-Spitzenverfahren gemessenen Proben wie in Abschnitt 5.2.2.4 beschrieben per Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) untersucht. Dabei wurden für jede Probe drei Reihen mit je sieben Messpunkten im Abstand von je 5 mm aufgenommen.

So liegen zwar alle Proben im Schnitt um etwa $20 - 30 \mu\text{g/cm}^2$ über der Zielbeladung, es konnte jedoch kein deutlicher Unterschied zwischen den verschiedenen Varianten und insbesondere kein Zusammenhang zur elektrischen Leitfähigkeit ausgemacht werden. Aufgrund der zur Messung so kleiner Proben nicht ausgelegten Probenhalterung, der teilweise vorhandenen Welligkeit der Proben und der aus beiden Aspekten resultierenden möglichen probenspezifischen systematischen Defokussierung wurde auf eine weitere quantitative Auswertung an dieser Stelle verzichtet.

7.2.1.5 Aus Stickstoffisothermen abgeleitete Mikrostruktureigenschaften

Wie in Abschnitt 5.2.2.5 beschrieben, wurden anhand von Stickstoffisothermen Mikrostruktureigenschaften wie BET-Oberfläche, Mikroporenoberfläche, Porenvolumen und -verteilung der Varianten bestimmt. Je Variante wurden zwei Proben je zweimal vermessen sowie gleiches am verwendeten Katalysatorpulver als Ausgangsrohstoff durchgeführt.

Die vier Messungen des Katalysatorpulvers ergaben erwartungsgemäß mit hohen Korrelationskoeffizienten von mindestens 0,99998 stabile BET-Oberflächen zwischen $89,9 \text{ m}^2/\text{g}$ und $92,3 \text{ m}^2/\text{g}$ und lagen mit einem Durchschnitt von $91,0 \text{ m}^2/\text{g}$ sehr nahe an der Herstellerangabe zur Charge von $91,8 \text{ m}^2/\text{g}$. Die BET-Oberflächen aller Elektrodenproben als Ergebnis des Tintenprozesses sind in Abbildung 7.13 dargestellt. Dabei sind die Oberflächen in der Darstellung zum einen auf das Sollgewicht der Elektrode, zum anderen auf das real gemessene Gewicht von Elektrode und Decal-Folie, jedoch anhand von Probe „Basis 1: #1“ vergleichbar skaliert, bezogen. Bei verwendeter Probenfläche von 150 cm^2 , einem entsprechenden Sollgewicht der Elektrode von 180 mg und gemessenen Probengewichten von 3,09 - 3,26 g könnten die beobachteten Unterschiede sowohl auf vom Sollgewicht abweichende Beladungen, als auch auf Gewichtsschwankungen der Decal-Folie zurückzuführen sein. Aufgrund der vernachlässigbaren Oberfläche der Decal-Folie ist erstere Darstellung hauptsächlich nur von abweichenden Beladungen betroffen, während letztere Darstellung durch beide Probleme beeinflusst wird. Deshalb werden folgend alle Oberflächen und Volumina immer auf das Sollgewicht der Elektrode bezogen. Bei einigen Proben war ein leicht ansteigender Trend der BET-Geraden zu erkennen, was teilweise zu für die Methode niedrigen Korrelationskoeffizienten von 0,9985 führte und auf die niedrige absolute Oberfläche der Proben von etwa 5 m^2 zurückzuführen ist.

Während der in der Elektrode enthaltene Katalysator bei gegebenem Gewichtsanteil von zwei Dritteln theoretisch eine BET-Oberfläche von etwa $60 \text{ m}^2/(\text{g Elektrode})$ aufweisen müsste, liegen alle gemessenen Oberflächen der Elektroden mit zwischen 23 und $31 \text{ m}^2/\text{g}$ deutlich darunter. Dies bedeutet, dass erhebliche Anteile der Oberfläche des Katalysators vom PFSI bedeckt sind oder das

PFSI Poren (vgl. Abschnitt 4.2.1.2) innerhalb oder zwischen Katalysatoragglomeraten verschließt. Dennoch scheinen die untersuchten Prozessparameter dies nur gering zu beeinflussen, lediglich eine Reduzierung der Mischdauer scheint zu signifikant geringeren Oberflächen zu führen. Wie in Abschnitt 7.2.1.1 nachgewiesen, geht dies mit einer höheren Anzahl an Agglomeraten einher, was die These des Verschließens von Poren durch das PFSI stützt. In diesem Fall wären erhöhte Massentransportverluste bei hohen Stromdichten zu erwarten. Diese Interpretation deckt sich auch mit der Veröffentlichung von Soboleva et al. [158], die ein Bedecken von Katalysatoragglomeraten durch das PFSI postulieren. Da der verwendete Katalysator lediglich sehr geringe Mikroporenoberflächen von wenigen m^2/g aufwies, konnten an den Elektrodenproben keine reproduzierbaren Mikroporenoberflächen gemessen werden, weshalb an dieser Stelle auf eine Darstellung verzichtet werden soll.

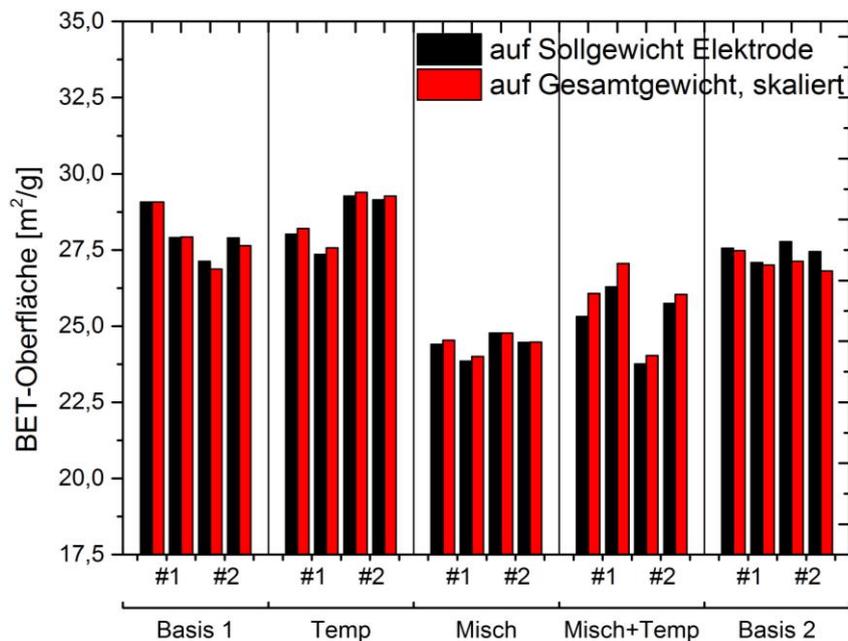


Abbildung 7.13: BET-Oberflächen der Varianten: normiert auf Sollgewicht der Elektrode und normiert auf gemessenes Gewicht von Elektrode und Decal-Folie

Alle gemessenen Elektrodenproben wiesen Isothermen des Typs IV nach IUPAC auf, was auf ein nahezu vollständiges Füllen aller Poren der Elektrode bei den erreichten maximalen Partialdrücken von $0,999 p/p_0$ und entsprechenden Porenradien von etwa 600 nm schließen lässt. Somit können Porenvolumenverteilung sowie Gesamtporenvolumen und Porosität der Elektroden aussagekräftig bestimmt werden. Die Proben aller fünf Varianten wiesen zudem Hystereseverläufe des Typs H2 nach IUPAC auf, was auf das Vorhandensein von Flaschenhalsporen oder Netzwerkstrukturen hindeutet [154]. Da, wie in Abschnitt 4.2.1.2 diskutiert, somit die Bestimmung der Porenvolumenverteilungen per BJH-Methode aus Adsorptions- wie auch aus Desorptionsisotherme mit möglichen Ungenauigkeiten physikalischer Art behaftet ist, wurden im Rahmen dieser Arbeit beide Ansätze gleichwertig verfolgt. In beiden Fällen ergab sich eine für alle Elektroden sehr ähnliche, breite Verteilung mit Modalwerten bei Porenradien zwischen 40 nm und 50 nm. Unterhalb von 3 nm Radius wiesen die aus der Desorption bestimmten Verteilungen zudem eine kleine zweite Erhöhung auf, die jedoch stark von Messung zu Messung streute und daher nicht überinterpretiert werden sollte. Die Adsorptionsverteilung wies dabei einen deutlich breiteren Verlauf mit Porenradien zwischen 3 nm und 250 nm und Halbwertsradien von etwa 15 nm und 100 nm auf, während die Desorptionsverteilung hauptsächlich Radien zwischen 4 nm und 100 nm aufwies. Auch diese Beobachtung stützt die These

einer ungeordneten Porenverteilung und -struktur. Interessant ist auch die Beobachtung, dass das (Adsorptions-)Porenvolumen zwischen 3 nm und 20 nm für Proben mit kurzer Mischdauer („Misch“ und „Misch+Temp“) signifikant niedriger liegt, was die anhand der BET-Oberflächen aufgestellte These einer größeren Anzahl an vom PFSI bedeckten Agglomeraten mit entsprechend verschlossener Oberfläche und Volumen stützt.

Die per Interpolation der Messdaten auf einen einheitlichen Porenradius von 600 nm bestimmten Porenvolumina pro Gramm Elektrode sind in Abbildung 7.14 dargestellt. Wie zu erkennen, können die Porenvolumina der Elektrodenproben sehr wiederholgenau bestimmt werden, sodass im Gegensatz zu den BET-Oberflächen auch einzelne Proben unterschieden werden können. Dies ist insofern nachvollziehbar, da das Verhältnis von auf der Probe adsorbierten zu in der Gasphase der Messzelle vorhandenen Stickstoffmolekülen deutlich höher liegt und somit Ungenauigkeiten bei der Bestimmung von Warm- und Kaltvolumen der Messzelle weniger ins Gewicht fallen. Durch den geringeren Differenzdruck zur Umgebung gilt gleiches auch für die immer messbar vorhandenen Undichtigkeiten des Systems.

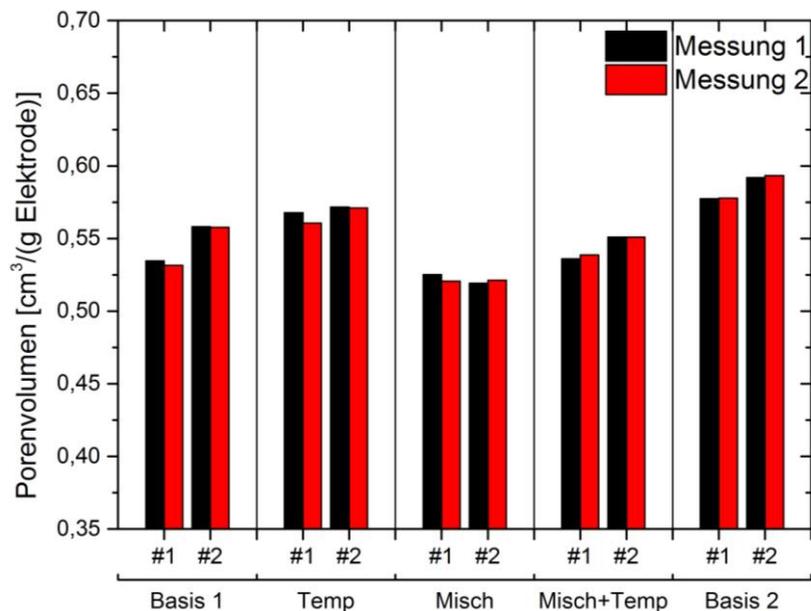


Abbildung 7.14: Porenvolumina der Varianten: normiert auf Sollgewicht der Elektrode

Auffällig ist insbesondere, dass das Porenvolumen von Variante „Basis 2“ durchschnittlich knapp 8% höher als jenes der gleich hergestellten Variante „Basis 1“ und somit höher als der Unterschied zwischen den untersuchten Prozessvarianten liegt. Dieses höhere Porenvolumen geht maßgeblich auf große Poren im Bereich von Radien zwischen 100 nm und 250 nm zurück. Weiter kann ein leicht höheres Volumen der bei um 30 °C höherer Temperatur getrockneten Varianten („Temp“ und „Misch+Temp“) ausgemacht werden. Ebenfalls auffällig ist, dass bei vier von fünf Varianten das Porenvolumen der zeitlich später beschichteten zweiten Probe merklich über dem der ersten Probe liegt. Beide Beobachtungen zusammen deuten darauf hin, dass eine erhöhte Standzeit der Tinte vor Beschichtung in einem leicht erhöhten Porenvolumen resultiert.

Anhand der ermittelten Porenvolumina kann in Verbindung mit der in Abschnitt 7.2.1.2 ermittelten einheitlichen Schichtdicke von 13 µm sowie alternativ über Zusammensetzung und Dichte der Ausgangsmaterialien die Porosität der Elektroden bestimmt werden. Für ersteres wurden die ermittelten Porenvolumina auf die gemessene Fläche von 150 cm² anstelle des Sollgewichts bezogen, wodurch sich bei gegebenen Proben eine effektive theoretische Porendicke zwischen

6,2 μm und 7,1 μm ergibt. Mit der Schichtdicke von 13 μm ergeben sich somit hohe Porositäten zwischen 47,9 % und 54,8 %. Bei der alternativen Berechnung über Zusammensetzung und Dichte der Ausgangsmaterialien konnte die theoretische Festmaterialdicke analog über das Materialvolumen pro Fläche bestimmt werden. Dafür wurde die Dichte des Katalysators, wie in Abschnitt 5.2.2.6 beschrieben, per Helium-Pyknometrie dreier Proben bestimmt. Im Mittel ergab sich bei geringer Streuung eine Dichte von 2,76 g/cm^3 . Die Dichte des PFSIs der Elektrode wurde anhand der in Abschnitt 7.1.1.1 bestimmten Dichte von unbehandelten Membranen des gleichen PFSI-Typs zu 2,062 g/cm^3 abgeschätzt. Über die Platinbeladung von 0,4 mg/cm^2 , einen Gewichtsanteil des Platins am Pt/C-Katalysatorpulver von 50 % und einem I/C-Verhältnis von 1 ergibt sich somit eine effektive theoretische Festmaterialdicke von 4,8 μm . Mit der vorangehend anhand der gemessenen Porenvolumina bestimmten effektiven Porendicke ergäbe sich eine theoretische Gesamtdicke der Elektrode zwischen 11 μm und 11,9 μm und Porositäten zwischen 56,2 % und 59,5 %. Mögliche Gründe für diese Abweichung gegenüber der in Abschnitt 7.2.1.2 ermittelten realen Schichtdicke von 13 μm könnten vor allem etwaige Ungenauigkeiten der Schichtdickenmessung und die, wie in Abschnitt 7.2.1.4 nachgewiesen, gegenüber der Sollbeladung durchgängig höheren Platin-Beladungen sein. Weitere Fehlerquellen könnten die nur geschätzte Dichte des PFSIs sowie dem Stickstoff unzugängliche Porenbereiche innerhalb von PFSI-bedeckten Agglomeraten sein. Insgesamt zeigt diese Betrachtung aber, dass die bestimmten Porenvolumina sehr plausibel sind.

7.2.1.6 Feuchteabhängige Wasseraufnahme per Dynamic Vapour Sorption

Aufgrund der hohen Bedeutung für Protonenleitfähigkeit und Gastransport ist der feuchteabhängige Wassergehalt von Elektroden sehr funktionsrelevant. Der hohen Messdauer von über einer Woche je Probe geschuldet, wurde im Rahmen dieser Arbeit der Einfluss des Tintenprozesses nicht genauer beleuchtet, sondern die ungleich größere Rolle der Eingangsmaterialien Katalysator und PFSI auf die Wassersorption der Elektrode untersucht. Daher wurden zur Beurteilung der Wasseraufnahme des Katalysators Proben aus zwei Lieferchargen gemessen, zur Beurteilung der Wasseraufnahme der Elektrode eine typische Probe, konkret Variante „Basis 2“, zweifach vermessen. Die Wasseraufnahme des PFSIs der Elektrode kann anhand der in Abschnitt 7.1.1.6 dargelegten Wasseraufnahme von Membranen des gleichen PFSI-Typs lediglich abgeschätzt werden, da, wie in Abschnitt 4.1.4 diskutiert, PFSI-Dünnschichten gegenüber Membranen mit mehreren Mikrometern Dicke abweichende Eigenschaften aufweisen. Die Wasseraufnahme der Elektrode, sowie die entsprechend der Zusammensetzung der Elektrode gewichtete Wasseraufnahme von Katalysator und PFSI-Membran sowie die bei gewichteter Addition der Komponenten zu erwartende Wasseraufnahme sind in Abbildung 7.15 dargestellt. Dabei wurde der Übersichtlichkeit halber lediglich je ein repräsentativer Verlauf verwendet, was angesichts der vernachlässigbaren Streuung zwischen den Proben gerechtfertigt ist. Offensichtlich liegt die Wasseraufnahme der Elektrode deutlich niedriger als anhand der Zusammensetzung zu erwarten. Interessanterweise entspricht die Wasseraufnahme der Elektrode in Höhe und Verlauf nahezu der zu erwartenden Aufnahme durch das PFSI der Elektrode. Dies stützt die vorangehend aufgestellte These, dass das PFSI einen Großteil des Katalysatorpulvers bedeckt. Im Detail liegt die Adsorptionsisotherme der Elektrode gar bis zu einer Umgebungsfeuchte von 95 % unter der anteiligen Aufnahme des PFSIs, was wie schon in Kapitel 6.2 aus der Kohäsion der Elektrode gefolgert, auf eine Wechselwirkung des PFSIs mit der Katalysatoroberfläche hindeutet. Weiterhin ist ein etwas ausgeprägteres Hystereseverhalten zu beobachten, was vermutlich wie auch die Hystereseform der Stickstoffisothermen auf Porenstruktureffekte zurückzuführen ist und im Hinblick auf das Wassermanagement der Elektroden weiter untersucht werden kann.

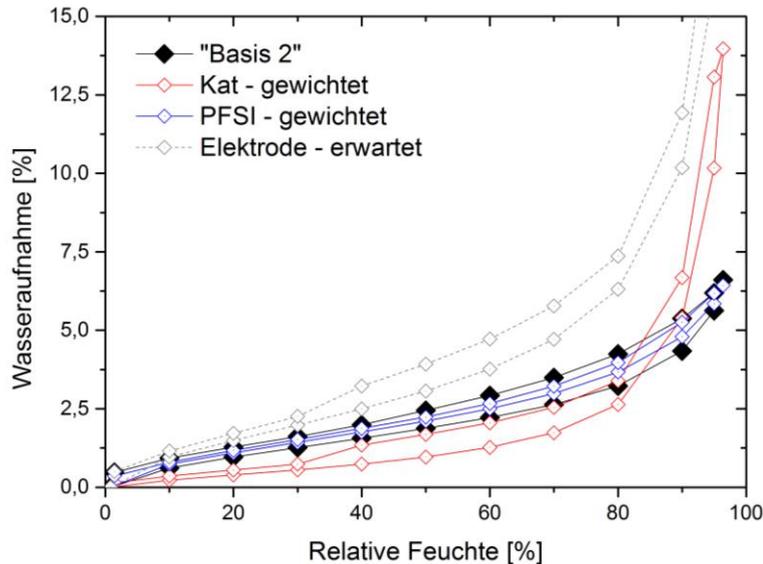


Abbildung 7.15: Wasseraufnahme der Elektrode und anteilig gewichtete Aufnahme der Komponenten

7.2.1.7 Zugängliche aktive Platinoberfläche aus Chemisorptionsmessungen

Die zugängliche aktive Platinoberfläche der Elektroden wurde wie in Abschnitt 5.2.2.8 beschrieben über die Adsorption von Kohlenstoffmonoxid bestimmt. Dabei könnte das Messergebnis verschiedene Prozesseinflüsse widerspiegeln: Die mögliche Vergrößerung der Platinpartikel durch den Energieeintrag bei Herstellung der Tinte, Trocknung der Beschichtung und Temperaturbehandlung der Elektrode sollte in einer geringeren gemessenen Oberfläche resultieren. Gleiches sollte auch für eine reversible oder irreversible Vergiftung der Platinoberfläche durch Lösemittel oder entsprechende Zersetzungsprodukte gelten. Zuletzt könnte auch eine Bedeckung der Platinoberfläche durch das PFSI zu einer Reduzierung der gemessenen Oberfläche führen.

Da, wie in Abschnitt 5.2.2.8 diskutiert, aufgrund der starken, weitestgehend irreversiblen Adsorption des Kohlenstoffmonoxids Wiederholmessungen nicht möglich sind, wurden je Variante zwei Proben einfach vermessen. Die entsprechenden, auf das Gewicht der Elektrode normierten Ergebnisse sind in Abbildung 7.16 dargestellt. Dabei wurde die gemessene Oberfläche zum einen auf das per Differenzmessung von Folie mit Beschichtung und Folie nach Abwaschen der Beschichtung bestimmte, zum anderen auf das aus Zielbeladung und Zusammensetzung resultierende Sollgewicht der Elektrode bezogen. Durch den Vergleich der beiden Kennwerte kann somit der kumulierte Einfluss von Wägefehlern, vom Zielwert abweichender Beladung und etwaigen Ungenauigkeiten beim Probenzuschnitt beurteilt werden. Dabei ist zu erkennen, dass mit lediglich einer Ausnahme alle auf das Sollgewicht bezogenen Platinoberflächen die auf das real gemessene Gewicht bezogenen Oberflächen um durchschnittlich knapp 5 % übertreffen, was auf eine leicht über dem Sollwert liegende Platinbeladung aller Elektroden hindeutet. Diese Beobachtung deckt sich mit den in Abschnitt 7.2.1.4 bestimmten Platinbeladungen der Elektroden wie auch mit der in Abschnitt 7.2.1.5 bestimmten theoretischen, gegenüber der aus Rasterelektronenmikroskopie und Lichtmikroskopie real gemessenen zu geringen Dicke. Insgesamt scheinen diese Unsicherheiten jedoch nur einen kleinen Teil der gemessenen Unterschiede zu erklären, wie der hohe Korrelationskoeffizient der beiden Werte von 0,95 nahelegt. Somit sind die Unterschiede also maßgeblich in der Mikrostruktur des Materials oder einer fehlerhaften Bestimmung der adsorbierten Gasmenge begründet. Der hohe Korrelationskoeffizient von 0,87 zwischen erster und zweiter Probe je Variante legt aber nahe, dass die gemessenen Unterschiede maßgeblich durch die Mikrostruktur bedingt sind.

Während die zugänglichen aktiven Platinoberflächen von Varianten „Misch“ und „Misch+Temp“ tendenziell etwas höher liegen, ist wiederum ein Unterschied zwischen den gleich hergestellten Varianten „Basis 1“ und „Basis 2“ in mindestens ähnlicher Größenordnung zu erkennen. Ebenfalls in Abbildung 7.16 dargestellt ist die aus aktiver Platinoberfläche des Katalysatorpulvers von $50,2 \text{ m}^2/\text{g}$, Zielbeladung von $0,4 \text{ mg}/\text{cm}^2$ und Zusammensetzung resultierende theoretisch in der Elektrode enthaltene Platinoberfläche von $33,4 \text{ m}^2/\text{g}$. Wie zu erkennen, liegt dieser Referenzwert in ähnlicher Größenordnung wie die gemessenen Werte, was zumindest deutliche Agglomeration oder Vergiftung der Platinpartikel ausschließt. Wie vorangehend diskutiert, wäre vordergründig aufgrund der möglichen Prozesseinflüsse zu erwarten, dass die gemessenen Platinoberflächen kleiner oder im vorliegenden Fall leicht erhöhter Platinbeladung nur einige Prozent höher als der theoretische Referenzwert sind. Stattdessen liegt der maximal gemessene Wert nahezu 50 % darüber, was alternative Erklärungsansätze erfordert: Zum einen könnte die tatsächlich vorhandene Platinoberfläche bei der Messung des reinen Katalysatorpulvers unterschätzt worden sein, was beispielsweise durch das denkbare Vorliegen eines relevanten Anteils der Platinoberfläche in oxidierter Form erklärt werden könnte. Der in Abschnitt 5.2.2.8 diskutierte erhebliche Einfluss der Probenpräparation stützt die Plausibilität dieser These. Zum anderen könnte prozessbedingt die Platinoberfläche dahingehend verändert worden sein, dass die Bindungsstöchiometrie zwischen Platin und Kohlenstoffmonoxid in Richtung linearer Bindung erniedrigt wurde und somit je Platinatom an der Oberfläche durchschnittlich mehr Kohlenstoffmonoxid adsorbiert werden kann. Diese Thesen könnten gegebenenfalls durch XPS- oder IR-Messungen falsifiziert werden. Eine theoretisch ebenfalls denkbare, signifikante Absorption des Kohlenstoffmonoxids im PFSI der Elektrode oder der Decal-Folie kann dagegen aufgrund der in Abschnitt 5.2.2.8 erwähnten Vorversuche an platinfreien Elektroden aus Ruß und PFSI ausgeschlossen werden. An dieser Stelle festgehalten werden kann die Erkenntnis, dass auch anhand von Chemisorptionsmessungen Unterschiede zwischen den Prozessvarianten ausgemacht werden können, die vorangehend aufgeworfenen Fragen aber weiter untersucht werden sollten.

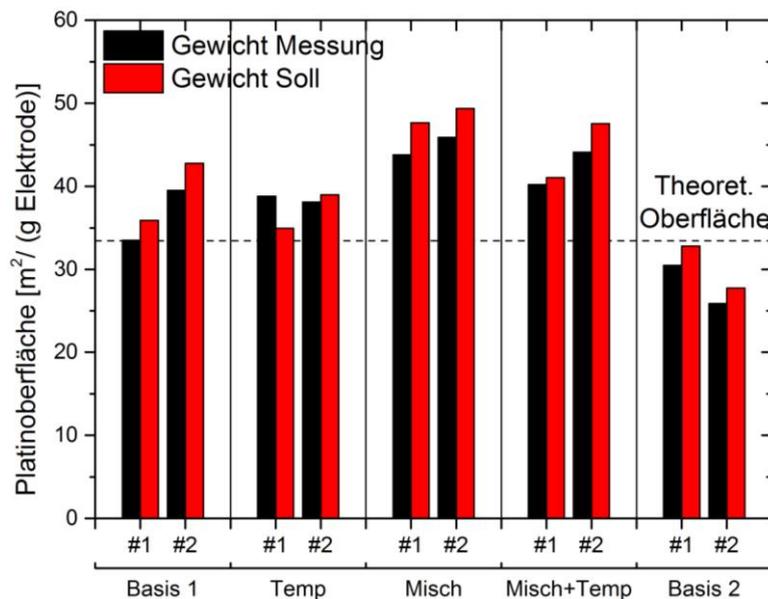


Abbildung 7.16: Zugängliche aktive Platinoberfläche der Elektrode je Variante und Probe: Vergleich von Normierung auf gemessenes Elektrodengewicht und Normierung auf Elektrodensollgewicht

7.2.2 Einfluss der Prozessparameter im Transferprozess

Analog zum Vorangegangenen soll nun der Einfluss der Transferparameter auf die Eigenschaften der Elektroden bewertet werden. Die vier verglichenen Varianten wurden wie zuvor beschrieben aus demselben Tintenansatz ohne Unterbrechung auf einer Rolle beschichtet, was den möglichen Einfluss der Vorprozesse weitestgehend minimiert. Lediglich die verschiedenen langen Standzeit der Tinte vor Beschichtung entlang der Rolle könnte die zu untersuchenden Einflüsse der Rollensegmente überlagern. Prozessunterschiede gegenüber der Grundvariante „Basis 2“ ergaben sich wie in Tabelle 7.3 beschrieben durch das Weglassen der Ofenbehandlung bei 120 °C für 48 h und der Kalandrierung mit 180 °C, 250 N/cm und 0,5 m/min.

7.2.2.1 Oberflächenstruktur per Rasterelektronen- und 3D-Mikroskopie

Wiederum wurde die Oberflächenstruktur der Proben im Rasterelektronenmikroskop im SE-Detektor in 50-, 500-, 5000- und 50000-facher Vergrößerung, sowie im BSE-Detektor in 500-facher Vergrößerung betrachtet.

Wie zu erwarten, ist zwischen Varianten „Ofen“ und „Basis 2“, welche sich lediglich durch die nicht erfolgte Ofenbehandlung von Variante „Ofen“ unterscheiden, kein signifikanter Unterschied zu erkennen. Die Kalandrierung der nicht vorbehandelten Variante „Ofen+Kal“ wie auch der ofenbehandelten Basisvariante „Kal“ führt dagegen zu einer sichtbaren Veränderung der Probenstruktur, wie aus dem Vergleich von „Basis 2“ in Abbildung 7.7 und „Kal“ in Abbildung 7.17 deutlich wird.

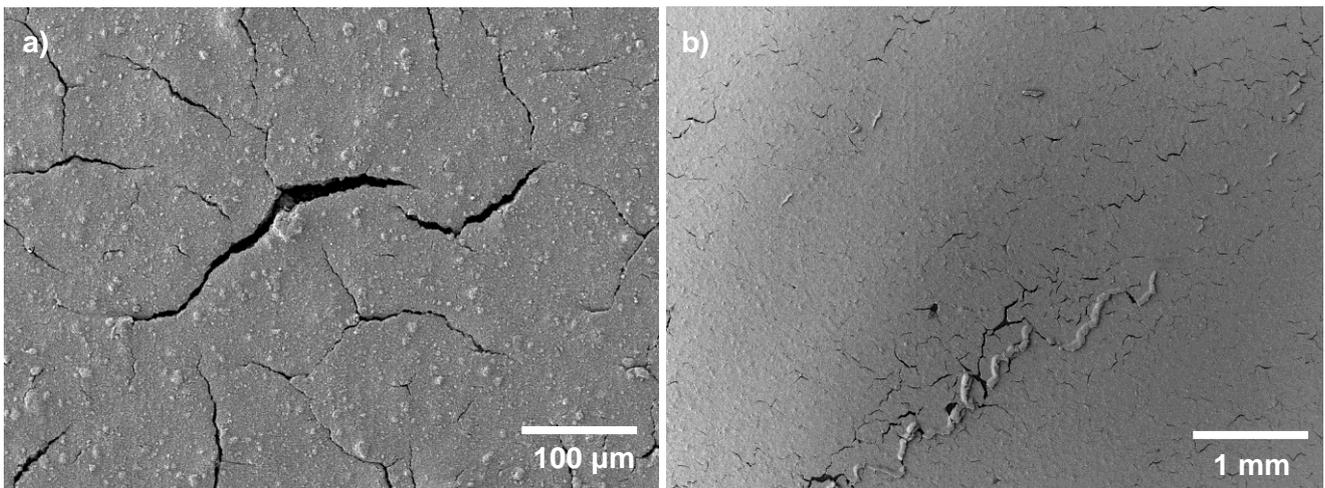


Abbildung 7.17: Oberflächenstruktur von Variante „Kal“ a) SE-Detektor, 500x; b) SE-Detektor, 50x

Während zwar nach wie vor Risse und Agglomerate vorhanden sind, scheint die Kalandrierung zu Bewegung von Elektrodenmaterial in der Ebene zu führen. So ist in Abbildung 7.17 a) bei 500-facher Vergrößerung zu erkennen, dass die Breite der meisten Risse deutlich kleiner wird und im Extremfall sogar im direkten Kontakt der gegenüberliegenden Risswände resultiert. Einige der Risse dagegen scheinen erkennbar breiter zu werden. Die Betrachtung unter geringerer Vergrößerung in Abbildung 7.17 b) deckt sich mit dieser Beobachtung: Über größere Bereiche der Probe sind fast keine Risse mehr zu erkennen, während an anderen Stellen große, breite Risse entstanden sind. Teilweise ist sogar ein Auftürmen von Elektrodenmaterial zu erkennen, was auf sehr hohe in der Ebene wirkende Kräfte hindeutet. Diese in der Ebene wirkenden Kräfte und ihre deutlich sichtbaren Auswirkungen sind ein bisher unbekanntes, vermutlich nur im kontinuierlichen Herstellungsprozess von Catalyst Coated Membranes auftretendes Phänomen.

Wie zu vermuten, spiegeln sich diese Veränderungen durch Kalandrierung auch in den durchgeführten 3D-Mikroskopie-Messungen wider. In Abbildung 7.18 zu sehen sind repräsentative, per Algorithmus klassifizierte Elektrodenoberflächen von „Basis 2“ und „Kal“. Während „Basis 2“ die gewohnte Struktur mit länglichen, dünnen Rissen und flächigen Agglomeraten aufweist, ist „Kal“ maßgeblich durch einen weitestgehend parallelen Wechsel von Erhebungen und Tiefen über den kompletten Bildausschnitt charakterisiert. Damit verliert die ursprüngliche Zuordnung von Tiefen zu Rissen und Erhebungen zu Agglomeraten ihren Sinn, weshalb auch der quantitative Vergleich anhand der Kennwerte des Algorithmus nicht aussagekräftig ist. Zwar sind noch immer typische kleinere Risse zu erkennen, der flächenmäßig größte Anteil der als Riss oder Agglomerat klassifizierten Bereiche ist allerdings auf die veränderte Rauigkeit der Probe zurückzuführen. Ebenfalls bemerkenswert ist, dass der erwähnte weitestgehend parallele Wechsel von Erhebungen und Tiefen weder in Produktionsrichtung noch quer dazu verläuft und an den verschiedenen Messpunkten eine unterschiedliche Orientierung aufweist, was auf eine komplexe Druckverteilung innerhalb der Probe beim Kalandrieren hindeutet, wie auch in Abschnitt 6.4 makroskopisch beobachtet.

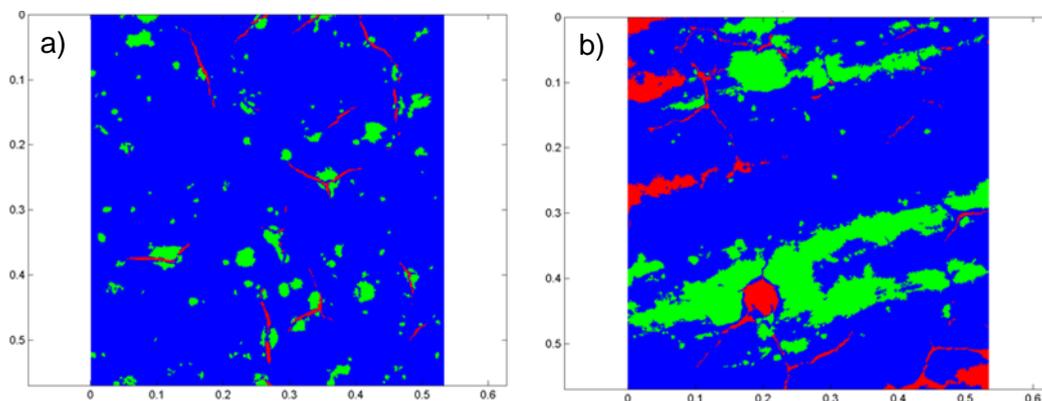


Abbildung 7.18: Repräsentative, per Algorithmus klassifizierte Darstellung der Elektrodenoberflächen: Einfluss der Kalandrierung: a) Variante „Basis 2“; b) Variante „Kal“

7.2.2.2 Schichtdicke und -struktur mittels Rasterelektronen- und Lichtmikroskopie

Bei derart sichtbaren Auswirkungen der Kalandrierung ist auch eine deutliche Reduzierung der Elektrodendicke und damit der funktionsrelevanten Porosität zu erwarten, weshalb die Schichtdicke der vier Varianten wiederum per Rasterelektronenmikroskop (REM) nach Kryobruch und per Lichtmikroskop (LM) nach Schliff gemessen wurde. Während im REM für die beiden nicht kalandrierten Varianten Dicken von etwa 12 - 13 μm mit Erhebungen bis zu 5 μm aus der Ebene zu messen waren, scheint die Dicke der kalandrierten Proben auf etwa 11 - 12 μm mit gleichzeitig etwas geringer ausgeprägten Erhebungen reduziert worden zu sein. Im LM dagegen konnte keine signifikante Veränderung von Dicke oder Erhebungen ausgemacht werden. Verallgemeinert betrachtet scheint die Dicke der Elektrode im Gegensatz zur Dicke von Membranen zumindest nicht drastisch von Kalandrierparametern beeinflusst zu werden, was sich mit weiteren, im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Versuchen mit anderen Materialien deckt. Im konkreten Fall wird als Konsens aus Dickenmessung per REM und per LM von einer Dicke von 12,5 μm und somit trotz der aggressiven Kalandrierparameter von einer Dickenreduzierung um lediglich 0,5 μm ausgegangen.

7.2.2.3 Elektrische in-plane Leitfähigkeit

In Abschnitt 7.2.1.3 wurde bereits festgestellt, dass per 4-Leitermessung Unterschiede zwischen verschiedenen Prozessvarianten, Rollen von Elektroden gleicher Herstellung, wie auch innerhalb von

Rollen zwischen nur wenige Zentimeter auseinanderliegenden Proben ausgemacht werden können. Analog wurde der Einfluss der Transferparameter mit in Abschnitt 5.2.2.3 beschriebener Methodik per 4-Leiterverfahren bestimmt, die erhaltenen Schichtwiderstände sind in Abbildung 7.19 dargestellt. Wie offensichtlich zu sehen, ist der Einfluss der Ofenbehandlung auf die elektrische in-plane Leitfähigkeit der Elektroden zu vernachlässigen. Dagegen wurde durch Kalandrierung eine erhebliche Erhöhung des Schichtwiderstandes um durchschnittlich 64 % bewirkt, was nicht durch die geringfügige Dickenreduzierung zu erklären ist. Wahrscheinliche Ursache ist vielmehr die diskutierte Veränderung der makroskopischen Topografie mit dem vermehrten Auftreten großer, bis zur Decal-Folie durchgängiger Rissstrukturen, die die in-plane Leitfähigkeit offenbar maßgeblich limitieren. Gleichzeitig bedeutet dies, dass die ermittelten Leitfähigkeiten in der Ebene vermutlich nur bedingt mit Leitfähigkeiten durch die Ebene korrelieren, weshalb die Werte beispielsweise nicht zur Auswertung der Elektrochemischen Impedanzspektroskopie (EIS) herangezogen werden können. Interessant ist ebenfalls die Beobachtung, dass im Vergleich der Varianten „Basis 2“ und „Kal“ sowie „Ofen“ und „Ofen+Kal“ die Rangfolge der Schichtwiderstände der links, mittig und rechts entnommenen Proben nahezu identisch ist, was auf eine weitestgehend proportionale Veränderung durch Kalandrierung hindeutet.

Weiterhin aus Abbildung 7.19 ersichtlich, scheinen die Schichtwiderstände der im Abstand von 30 mm aufgenommenen Reihen wieder zu korrelieren, wie an der fast durchgängigen Rangfolge der links, mittig und rechts entnommenen Proben der beiden Reihen zu erkennen. Diese Abhängigkeiten erhalten sich scheinbar sogar über größere Beschichtungslängen: Obwohl die Proben der vier Varianten aus Rollensegmenten über etwa 4 m Beschichtungsstrecke hinweg entnommen wurden, ist in allen Fällen der Widerstand der linken Probe höher als der der mittig entnommenen Probe.

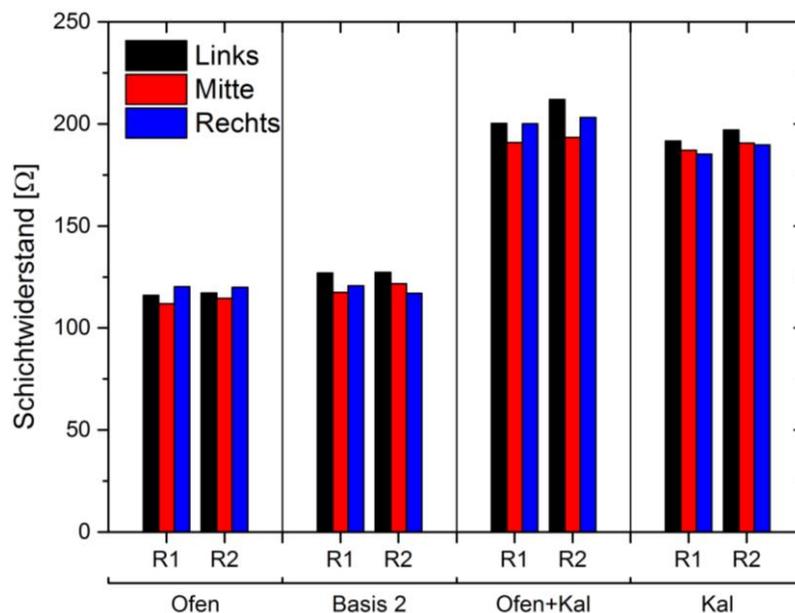


Abbildung 7.19: In-plane Leitfähigkeit im 4-Leiterverfahren nach Variante und Position: Einfluss von Transferparametern

7.2.2.4 Aus Stickstoffisothermen abgeleitete Mikrostruktureigenschaften

Während Ofenbehandlung und Kalandrierung die gemessenen BET-Oberflächen nicht signifikant verändern, konkret könnte man lediglich tendenziell eine minimale Reduzierung der Oberfläche durch das Kalandrieren mutmaßen, sind bei Porenvolumen und Porenvolumenverteilung wiederum signifikante Unterschiede zwischen den Varianten zu erkennen. Das auf das Elektrodensollgewicht normierte Porenvolumen der Varianten ist in Abbildung 7.20 dargestellt. Überraschend ist

insbesondere die merkliche Erhöhung des Porenvolumens durch die Ofenbehandlung, welches aufgrund der Entnahme der Proben aus vier Rollensegmenten mit je zwei ofenbehandelten und zwei nicht ofenbehandelten Segmenten nicht auf eine längere Standzeit vor Beschichtung zurückgeführt werden kann. Somit kann die Zunahme bei gegebener Temperatur nur durch Veränderungen am PFSI der Elektrode erklärt werden, so könnte das PFSI beispielsweise durch den Temperatureintrag die Zugänge zu Poren innerhalb von Agglomeraten freigeben. Zwar ist tatsächlich in Adsorption und Desorption ein merklich höheres Porenvolumen der ofenbehandelten Proben bei kleinen Porenradien zu erkennen, allerdings ist die Auswirkung auf das Gesamtporenvolumen deutlich zu gering, um den Effekt zu erklären. Logisch unmittelbar nachvollziehbar ist dagegen die klar erkennbare Reduzierung des Porenvolumens durch Kalandrierung, welche bei vorliegenden Proben im Schnitt 6,5 % beträgt. Bei einer durchschnittlichen Porosität der nicht kalandrierten Proben von 51,6 % wäre somit rechnerisch eine Reduzierung der Elektrodendicke von 13 μm um 0,44 μm zu erwarten, was gut mit der in Abschnitt 7.2.2.2 abgeschätzten Reduzierung um 0,5 μm übereinstimmt. Das zuvor ausgemachte höhere Porenvolumen der ofenbehandelten Probe ist nach Kalandrieren jedoch nicht mehr zu beobachten. Insgesamt liegt der Unterschied zwischen kalandrierten und nicht kalandrierten Varianten in derselben Größenordnung wie der in Abschnitt 7.2.1.5 identifizierte Unterschied zwischen Varianten gleicher Herstellung.

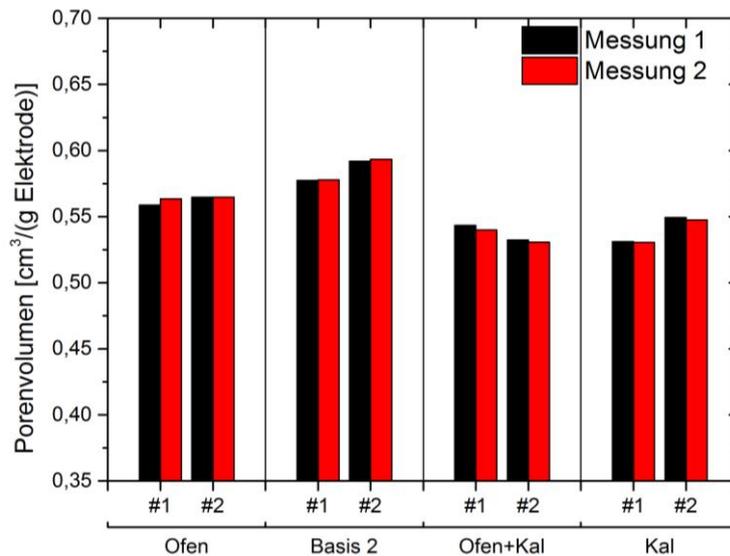


Abbildung 7.20: Porenvolumen der Varianten: Einfluss von Ausheizen und Kalandrierung

Noch deutlicher wird die Veränderung durch Kalandrieren im Vergleich der Isothermen, wie in Abbildung 7.21, welche einen Ausschnitt der Isothermen nahe $p/p_0 = 1$ zeigt, zu erkennen. Neben dem bereits diskutierten niedrigeren Gesamtporenvolumen ist bei den kalandrierten Proben ein deutlich ausgeprägteres Hystereseverhalten zu erkennen. Auch die in Abbildung 7.22 dargestellten Porenvolumenverteilungen aus Adsorption und Desorption zeigen die deutlich messbare Veränderung der Proben auf. In beiden Verteilungen ist zu erkennen, dass der Volumenanteil von großen Poren durch Kalandrierung deutlich reduziert wird und stattdessen der Volumenanteil an mittelgroßen Poren deutlich zunimmt. Während der Modalwert der Adsorptionsverteilung jedoch nahezu unverändert ist, liegt der Modalwert der Desorptionsverteilung bei kalandrierten Proben bei etwa 10 nm kleineren Radien. In Verbindung mit Abbildung 7.21 kann somit vermutet werden, dass eine Veränderung der Form des Porennetzwerks erfolgt ist. Ebenfalls auffällig ist, dass nach dem Kalandrieren keine Poren mit Radien kleiner als 4 nm mehr vorhanden sind, was sich mit den

tendenziell niedrigeren BET-Oberflächen deckt und auf ein verändertes Zusammenspiel von PFSI und Katalysatoragglomeraten hindeutet.

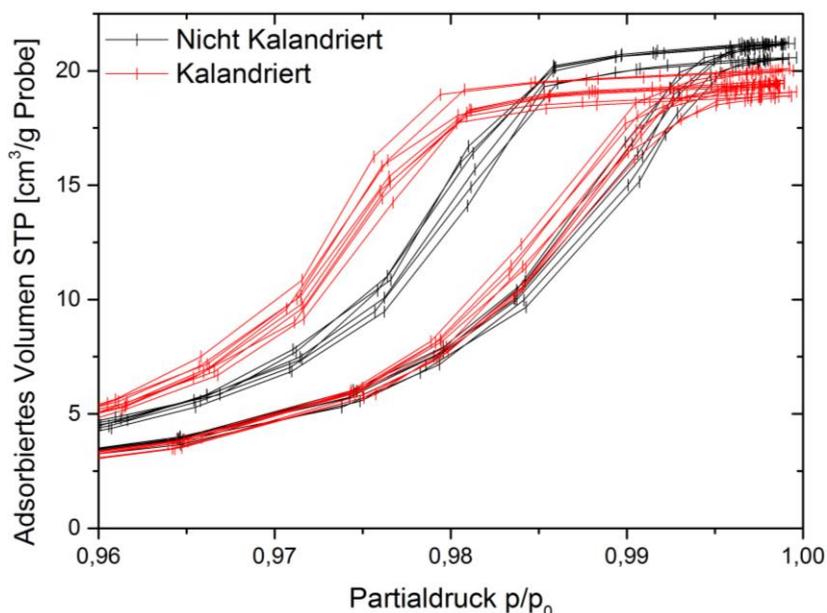


Abbildung 7.21: Adsorptions- und Desorptionsisotherme nahe $p/p_0 = 1$: Einfluss von Kalandrierung

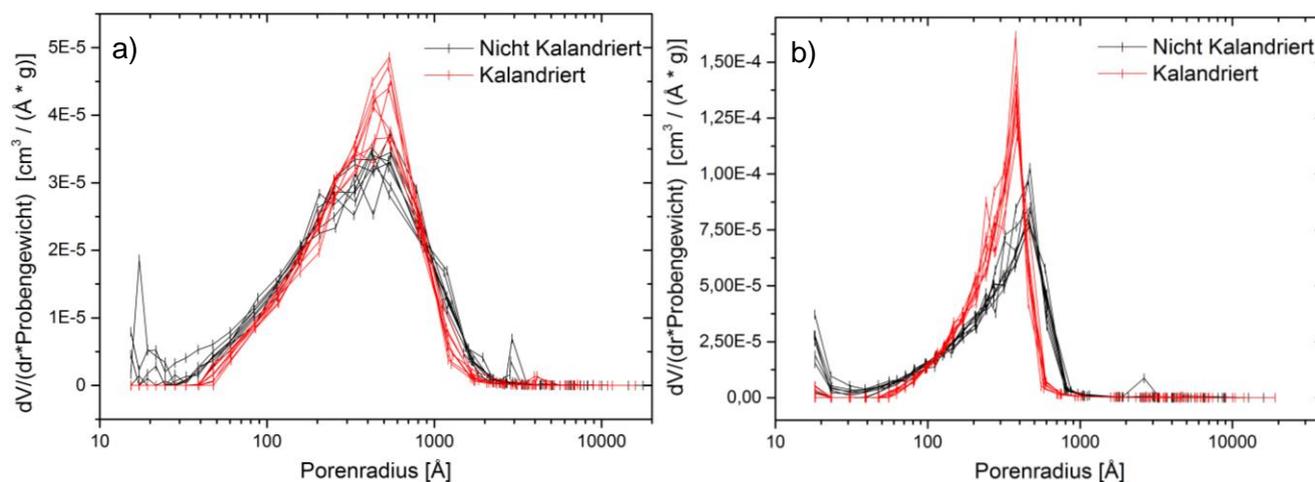


Abbildung 7.22: Porenvolumenverteilung aus a) Adsorption und b) Desorption: Einfluss von Kalandrierung

7.2.2.5 Feuchteabhängige Wasseraufnahme mittels Dynamic Vapour Sorption

Zur Abschätzung des Einflusses von Temperaturbehandlung und Kalandrierung auf die Wasseraufnahme der Elektrode wurden für je zwei Proben der bei Raumtemperatur getrockneten, nicht weiter behandelten Variante „Ofen“, der für 48 h bei 120 °C ofenbehandelten Variante „Basis 2“ sowie der lediglich kalandrierten Variante „Ofen+Kal“ zwei Messungen durchgeführt. Die erhaltene absolute Wasseraufnahme von Elektrode und Decal-Folie wurde wiederum auf das Sollgewicht der Elektrode bezogen, was mit der nachweislich sehr geringen Wasseraufnahme der hydrophoben Decal-Folie zu rechtfertigen ist.

Diese auf das Sollgewicht der Elektrode bezogene relative Wasseraufnahme der Proben ist in Abbildung 7.23 dargestellt, wobei jeweils nur die erste der beiden Messungen je Probe enthalten ist. Zwar konnte bei den Wiederholmessungen eine im Vergleich zu Wiederholmessungen an Membranen oder Katalysatoren hohe Streuung beobachtet werden, dennoch ist diese deutlich

geringer als die abgebildete Variation zwischen Proben und Varianten. Sowohl Kurvenverlauf, als auch insbesondere die maximale Wasseraufnahme bei hoher relativer Feuchte von 97 % der Proben unterscheiden sich. Durch den unterschiedlichen Kurvenverlauf kann dabei eine fehlerhafte Wägung, durch das simultane Messen jeweils zweier verschiedener Proben kann im Vergleich der vorliegenden Messungen ein Einfluss der Messbedingungen als unwahrscheinlich identifiziert werden. Letzteres wird durch die reproduzierbaren Messungen an Membranen und Katalysatoren gestützt. Es ist somit zu vermuten, dass die gemessenen Unterschiede maßgeblich auf die Mikrostruktureigenschaften der Proben und somit auf Inhomogenitäten der hergestellten Beschichtungen zurückzuführen sind. Trotz der signifikanten Proben-zu-Proben-Variation scheint erkennbar, dass die nicht wärmebehandelte Variante „Ofen“ eine tendenziell höhere maximale Wasseraufnahmefähigkeit besitzt, was mit der nach Abschnitt 4.4.2.2 zu erwartenden Veränderung von gegossenen PFSIs durch Temperaturbehandlung logisch stimmig erscheint. Die kalandrierte Variante „Ofen+Kal“ dagegen weist eine geringere maximale Wasseraufnahmefähigkeit und wie schon im Vergleich der Stickstoffisothermen eine tendenziell ausgeprägtere Hysterese auf, was zu verändertem Wassermanagement und somit veränderten Ohmschen Widerständen und Massentransportverlusten führen könnte.

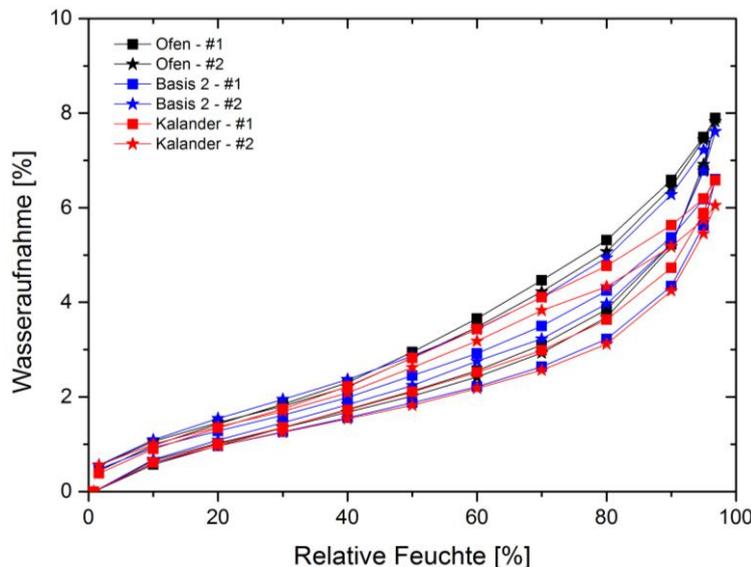


Abbildung 7.23: Wassersorption je Variante und Probe: Darstellung der jeweils ersten Messung

7.2.2.6 Aus Chemisorptionsmessungen bestimmte zugängliche aktive Platinoberfläche

Wie in Abschnitt 7.2.1.7 zur Untersuchung der Tintenherstellung wurde auch der Einfluss der Transferparameter auf die gaszugängliche aktive Platinoberfläche an zwei Proben je Variante per Chemisorptionsmessung untersucht. Die auf das Sollgewicht der Elektrode bezogenen Oberflächen sind in Abbildung 7.24 dargestellt. Es kann festgestellt werden, dass die Messwerte der beiden Proben je Variante erheblich streuen, wobei wie schon bei der Messung von BET-Oberflächen die kalandrierten Proben eine tendenziell größere Streuung aufweisen. Aus diesem Grund erscheinen lediglich die im Durchschnitt über 60 % geringeren Werte der nicht ofenbehandelten, nicht kalandrierten Variante „Ofen+Kal“ als signifikant. Diese Variante hat als einzige der insgesamt acht Varianten (vgl. Tabelle 7.3) keine Temperaturbehandlung über Ausheiztemperatur von 80 °C erfahren. Dies kann dahingehend interpretiert werden, dass nach dem Beschichtungsprozess Lösemittelreste oder Zersetzungsprodukte auf der Platinoberfläche adsorbiert sind, die durch Temperaturbehandlung im Ofen oder Kalandrier verdunsten. Vor vertiefter Interpretation sollte jedoch die Messstreuung von Chemisorptionsmessungen weiter untersucht werden.

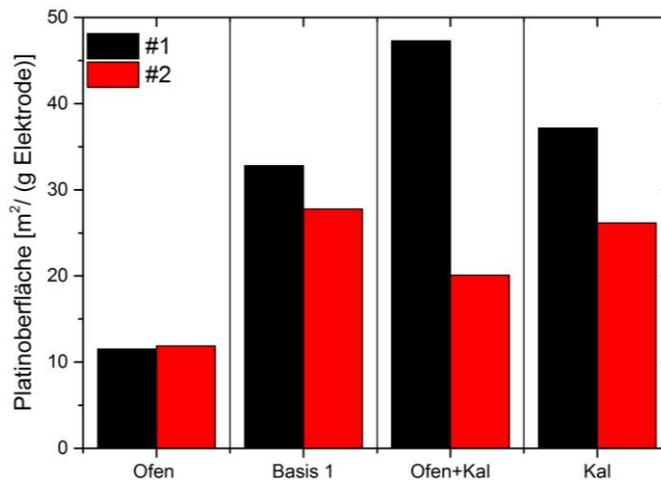


Abbildung 7.24: Zugängliche aktive Platinoberfläche pro Gramm Elektrode der Varianten: Einfluss von Ofenbehandlung und Kalandrierung

7.2.2.7 Platinkristallitgrößen aus Röntgenbeugungsmessungen

Wie diskutiert, sind aufgrund des unbekanntenen Zustands der Oberfläche der Platinpartikel Chemisorptionsmessungen nicht eindeutig zu interpretieren. Deshalb wurde, wie in Abschnitt 5.2.2.9 beschrieben, die per Rietveldanalyse aus Röntgendiffraktogrammen bestimmte, durchschnittliche Kristallitgröße als weiteres Maß zur Abschätzung der Auswirkung von Ofenbehandlung und Kalandrierung herangezogen. Die Diffraktogramme des zur Herstellung der Elektroden verwendeten Platin-Kohlenstoff-Katalysators mit und ohne Ofenbehandlung bei 120 °C für 48 h sind in Abbildung 7.25 a), die Diffraktogramme der drei betrachteten Elektrodenvarianten in Abbildung 7.25 b) dargestellt. Die daraus bestimmten Kristallitgrößen sind in Tabelle 7.4 aufgelistet.

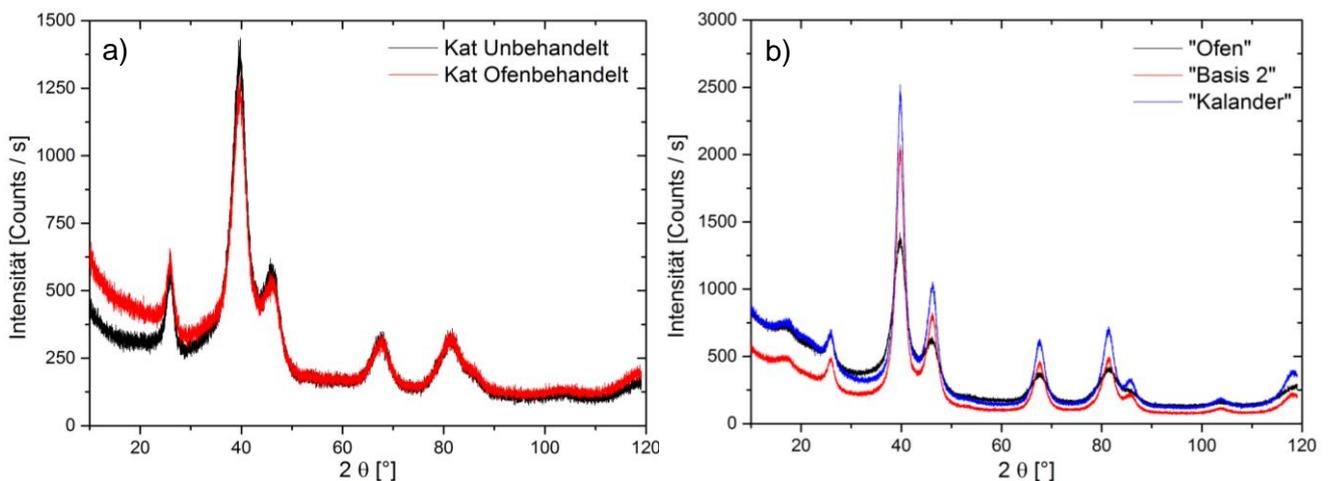


Abbildung 7.25: Röntgendiffraktogramme von Katalysator und Elektrode: a) unbehandelter und ofenbehandelter Katalysator; b) unbehandelte („Ofen“), ofenbehandelte („Basis 2“) und kalandrierte („Kalander“) Elektrode

Die im Mischprozess der Tinte zur Herstellung eingetragene Energie scheint die durchschnittliche Kristallitgröße der Platinpartikel nicht verändert zu haben, wie aus dem Vergleich von unbehandeltem Katalysator und Variante „Ofen“ ersichtlich. Während die Ofenbehandlung des reinen Katalysatorpulvers ebenfalls keine klare Veränderung induziert hat, weist die mit gleichen, geringen Parametern von 120 °C für 48 h ofenbehandelte Elektrodenprobe eine in Diffraktogramm und Kristallitgröße erkennbare moderate Veränderung auf. Die Kristallitgröße der ofenbehandelten und

bei 180 °C mit 0,5 m/min kalandrierten Elektrode liegt ebenfalls um etwa 1 nm über der des Ausgangskatalysators. Die moderate Ofenbehandlung von Elektroden könnte somit, im Gegensatz zur Ofenbehandlung reiner Katalysatoren, zu einer geringfügigen Erhöhung der Kristallitgröße führen, was die mögliche, auch für Degradationsvorgänge relevante Rolle des PFSIs als Ligand unterstreicht.

Variante	Katalysator unbehandelt	Katalysator ofenbehandelt	Elektrode unbehandelt („Ofen“)	Elektrode ofenbehandelt („Basis 2“)	Elektrode ofenbehandelt + kalandriert („Kal“)
Kristallitgröße [nm]	2,0	1,8	1,9	2,9	3,0

Tabelle 7.4: Per Rietveldanalyse aus Röntgendiffraktogrammen bestimmte Platin-Kristallitgröße von Katalysator und Elektroden: Einfluss von Ofenbehandlung und Kalandrierung

7.2.3 Abschließende Bewertung der Prozesseinflüsse und Methoden

An dieser Stelle sollen vorangehende Untersuchungen zum Einfluss von Material, Tinten- und Transferprozess abschließend diskutiert werden. Dabei sollen Rückschlüsse auf die Auswirkung der untersuchten Prozessparameter, wie auch auf die Reproduzierbarkeit der Herstellung gezogen werden. Gleichzeitig soll wiederum die Eignung der Methoden bewertet werden.

Bei Betrachtung im Rasterelektronen- oder 3D-Mikroskop wiesen alle im Rahmen dieser Ausarbeitung mit gleichem Katalysator, Ionomer, gleichen Lösemitteln und gleicher Zusammensetzung hergestellten Elektroden eine grundlegend ähnliche Oberflächenstruktur mit Agglomeraten und Rissen auf. Während die unter Variation der Mischdauer und Trocknungstemperatur hergestellten Varianten im Rasterelektronenmikroskop nicht unterscheidbar waren, konnten per 3D-Mikroskopie mit anschließender Auswertung per speziell entwickeltem Algorithmus statistisch signifikante Unterschiede aufgezeigt werden: Insbesondere führte die Reduzierung der Mischdauer zu deutlich mehr und größeren Agglomeraten. Die Trocknung bei um 30 °C erhöhter Temperatur oder die statistisch nicht zu trennende längere Standzeit der Tinten vor Beschichtung führte dagegen zu weniger Rissen im Material. Die beiden aus zwei Tintenansätzen identisch hergestellten Basisvarianten konnten in der Anzahl der Risse und Agglomerate signifikant unterschieden werden. Die Auswirkung der Kalandrierung wurde dagegen sowohl im Rasterelektronenmikroskop wie auch per 3D-Mikroskopie deutlich: Die komplexe dreidimensionale Spannungsverteilung führte zu Materialverschiebungen in der Ebene, so dass viele Risse kleiner, einige Risse aber deutlich größer wurden. Auch in der Oberfläche sind größere längliche Vertiefungen zu sehen, die die Klassifizierung der Oberfläche per Algorithmus in Risse, Normalebene und Agglomerate überlagern. Insgesamt erscheint also die Verbindung aus Rasterelektronen- und 3D-Mikroskopie mit Quantifizierung per Algorithmus als sinnvolle Verbindung zur Untersuchung von Herstellungsvarianten und Reproduzierbarkeit.

Die Messung der für Widerstand und Massentransport wichtigen Dicke der Elektrode durch Betrachtung des Querschnitts im Rasterelektronen- oder Lichtmikroskop unterliegt dagegen aufgrund der geringen Größenordnung von wenigen Mikrometern den gleichen Schwierigkeiten wie die Messung der Membrandicke. Auch hier konnte ein Aufquellen durch Einbettmittel im Schliff beobachtet werden. Im Rahmen der Arbeit konnte lediglich eine gewisse Dickenreduzierung von einigen Prozent durch Kalandrierung nahegelegt werden. Zur Beurteilung verschiedener Prozessvarianten ist die Bestimmung der Dicke somit nur begrenzt einsetzbar. Darüber hinaus stellt

sich aufgrund der agglomeratartigen Struktur und somit rauen Oberfläche die Frage, bis wann die Verwendung des Kennwerts der durchschnittlichen Dicke überhaupt aussagekräftig ist.

Als gut geeignet erwies sich die Messung der elektrischen in-plane Leitfähigkeit per 4-Leiterbahn- und 4-Spitzenverfahren. Zwar ist der Zusammenhang zur Mikrostruktur unbekannt und zur Funktion vermutlich gering; es konnte jedoch eine höhere Leitfähigkeit bei geringerer Mischdauer sowie ein Unterschied der herstellungsgleichen Varianten in gleicher Größenordnung aufgezeigt werden. Vor allem jedoch konnten mit beiden Methoden Inhomogenitäten zwischen nur wenigen Zentimetern entfernten Elektrodenbereichen und anhand der Fortsetzung dieser in Produktionsrichtung ein Zusammenhang mit dem kontinuierlichen Beschichtungsprozess aufgezeigt werden. Auch der Effekt der Kalandrierung ließ sich durch eine stark verringerte Leitfähigkeit sehr deutlich quantifizieren, was auf einen Zusammenhang mit den Rissstrukturen hindeutet. Insgesamt eignet sich die Methode somit zur schnellen und kostengünstigen Beurteilung der Homogenität von Elektroden.

Bei Messung der Platinbeladung per Röntgenfluoreszenzanalyse konnte durchgängig eine leicht über dem Ziel von $0,4 \text{ mg/cm}^2$ liegende Beladung, jedoch kein Zusammenhang zur elektrischen Leitfähigkeit festgestellt werden. Dennoch muss diese Methode natürlich gerade zur Beurteilung von Konstanz und Reproduzierbarkeit des Auftragsverfahrens weiter herangezogen werden.

Neben diesen eher auf makroskopische Eigenschaften abzielenden Verfahren ist auch die Betrachtung von Mikrostruktureigenschaften sinnvoll. Während nach Vorversuchen die alternativen Methoden der Quecksilber- und Thermoporosimetrie nicht weiter verfolgt wurden, kann gerade die Interpretation von Stickstoffisothermen relevante Informationen zu Oberfläche, Porenvolumen und -verteilung und Porenstruktur liefern. So konnte eine durch geringere Mischdauer reduzierte BET-Oberfläche wie auch ein Unterschied zwischen den herstellungsgleichen Elektroden aus zwei Tintenansätzen aufgezeigt werden. Durch Auswertung per t-Methode konnte nachgewiesen werden, dass, wie aufgrund des verwendeten Katalysators erwartet, die Elektroden nur geringe Mikroporosität aufweisen. Grundsätzlich muss an dieser Stelle aber auf mögliche Messunsicherheiten bei der Bestimmung von Oberflächen aus Stickstoffisothermen hingewiesen werden: Während durch Feinheiten an Messaufbau und -durchführung zwar bei gegebener Platinbeladung von $0,4 \text{ mg/cm}^2$ reproduzierbare Bestimmungen möglich waren, muss diese Fragestellung bei weiterer Reduzierung der Beladung und somit der absoluten Oberfläche in der Messzelle verstärkt berücksichtigt werden. Ansätze wären beispielsweise eine Erhöhung der gemessenen Elektrodenfläche durch angepasste Messzellen oder die Verwendung alternativer Messgase. Die Messung von Porenvolumen und -verteilung dagegen gestaltet sich aufgrund des höheren Verhältnisses von adsorbierter zu in der Messzelle vorhandener Gasmenge reproduzierbarer. Konkret konnte in vorliegender Untersuchung ein Einfluss der Standzeit der Tinte und auch der Ofenbehandlung auf das Porenvolumen der Elektrode nahegelegt werden. Insbesondere aber lässt sich gerade der Einfluss der Kalandrierung auf das Porensystem der Elektrode sehr aussagekräftig beschreiben: So führt die Kalandrierung eindeutig zu einer Verringerung des Porenvolumens, in vorliegendem Fall um durchschnittlich 6,5 %, was bei gegebener, über Porenvolumen und Dicke bestimmter Porosität von etwa 50 % einer Reduzierung der Dicke um etwa $0,4 \text{ }\mu\text{m}$ entspricht. Dabei scheint die Kalandrierung eine Abnahme des Anteils sehr großer Poren bei gleichzeitiger Zunahme des Anteils mittelgroßer Poren zu bewirken. Wie die erhöhte Hysterese zwischen Adsorption und Desorption nahe legt, wird die Porenstruktur dabei hin zu kleineren Porenöffnungen verändert. Beides könnte Gas- und Wassertransport beeinflussen.

Der Vergleich von Wassersorptionsmessungen von Elektrode, Katalysator und Membran lässt vermuten, dass das PFSI den Katalysator nahezu vollständig bedeckt. Die Wasseraufnahme legt weiterhin einen vergleichsweise geringen Prozesseinfluss bei erheblicher Variation zwischen den

Proben einer Variante nahe. Aufgrund der sehr langen Messzeit von über einer Woche ist die Methode jedoch nur bedingt in größerem Rahmen einsetzbar.

Die Bestimmung der zugänglichen aktiven Oberfläche des Katalysators durch Chemisorptionsmessungen erweist sich als nur bedingt aussagekräftig. Zwar konnte nach Vorversuchen CO als geeignetes Messgas identifiziert werden, welches weder im Kohlenstoffträger noch im PFSI in nennenswertem Umfang löslich ist. Der große Unterschied zwischen erster und zweiter der zur Untersuchung des Transferprozesses gemessenen Probe würde jedoch auf drastische, durch den Prozess hervorgerufene Inhomogenitäten hindeuten, was in dieser Größenordnung unwahrscheinlich ist. Ebenfalls liegt die gemessene zugängliche Platinoberfläche der Elektroden fast durchgängig deutlich über der aus Zusammensetzung und verwendetem Katalysator erwarteten vorhandenen Oberfläche. Aufgrund der wahrscheinlichen Veränderung der Mikrostruktur der Elektrode durch die somit erforderliche Präparation bei höheren Temperaturen ist die Möglichkeit einer korrekten Bestimmung über Chemisorptionsmessungen fraglich. Naheliegender zur Untersuchung der Platinpartikel ist daher die Aufzeichnung von Röntgendiffraktogrammen mit Bestimmung der durchschnittlichen Kristallitgröße per Rietveldanalyse. So konnte nachgewiesen werden, dass durch Tintenprozess wie auch durch Ofenbehandlung des Katalysators und Kalandrierung der Elektrode keine nennenswerte Veränderung der Platinpartikel induziert wird. Lediglich die Ofenbehandlung der Elektrode könnte durch die chemische Wechselwirkung von Katalysator und PFSI eine gewisse Veränderung selbst bei geringer Temperatur von 120 °C induzieren.

Insgesamt konnte gezeigt werden, dass mit verschiedenen Methoden selbst geringfügige Unterschiede zwischen Prozessvarianten, Tintenansätzen gleicher Herstellung und innerhalb naheliegender Bereiche einer Elektrode quantifiziert werden können. Dabei erweisen sich verschiedene Methoden als für verschiedene Fragestellungen geeignet. So können aus der Tintenherstellung und Beschichtung resultierende Unterschiede insbesondere per 3D-Mikroskopie mit Auswertalgorithmus, per Messung der elektrischen in-plane Leitfähigkeit sowie durch Auswertung von Stickstoffisothermen sensitiv aufgezeigt werden. Dabei wurde deutlich, dass es messbare Abweichungen zwischen gleich hergestellten Elektroden und zwischen verschiedenen Bereichen einer Elektrodenschicht gibt, die durchgängig in der Größenordnung der Auswirkung der untersuchten Prozessparameter liegen. Diese Arbeit zeigt somit auf, dass die Reproduzierbarkeit der Elektrodenherstellung verstärkt betrachtet werden sollte. Dies gilt sowohl hinsichtlich gleichbleibender Qualität des Endprodukts, als auch hinsichtlich zukünftiger Untersuchungen der Prozesseinflüsse. Ein gewisser Einfluss der Ofenbehandlung der Elektroden konnte anhand des aus Stickstoffisothermen bestimmten Porenvolumens, durch eine tendenziell geringere Wasseraufnahme in Wassersorptionsmessungen sowie durch eine in Röntgenbeugungsmessungen identifizierte Vergrößerung der Platinkristallitgröße erkannt werden und könnte sich somit in Kinetik, Ohmschen Verlusten und Massentransportbereich im Betrieb widerspiegeln. Die Strukturveränderung durch Kalandrierung dagegen wird bereits per Rasterelektronen- und 3D-Mikroskopie wie auch per Messung der elektrischen in-plane Leitfähigkeit sehr deutlich, was vor allem durch makroskopische Materialverschiebungen in der Ebene zu veränderten Rissstrukturen zu erklären ist. Per Stickstoffisothermenmessungen kann gleichzeitig aber auch eindeutig aufgezeigt werden, dass sich auch das Porensystem hin zu geringerem Porenvolumen, weniger großen, dafür mehr mittelgroßen Poren mit stärkeren Flaschenhalseffekten stark verändert. Somit ist eine Veränderung des Massentransportverhaltens zu erwarten.

7.3 In-situ Charakterisierung der katalysatorbeschichteten Membran

Nachdem vorangehend der Einfluss von Prozessparametern auf Membran und Elektrode mit ex-situ Methoden bewertet wurde, soll an dieser Stelle der Einfluss mit in-situ Methoden untersucht werden. Ebenso soll auch hier die Eignung der verwendeten Methoden bewertet werden.

Analog zur in Kapitel 7.2 dargestellten Untersuchung sollen die Einflüsse von Mischdauer, Temperatur im Ofensegment, Ofenbehandlung nach Trocknung sowie Kalandrierung untersucht werden, wofür die bereits in Kapitel 7.2 beschriebenen Elektrodenvarianten verwendet wurden. Wesentlicher Unterschied bestand in der notwendigen Weiterverarbeitung aller Varianten zu vollständigen katalysatorbeschichteten Membranen. Dabei wurden anstelle der in Kapitel 7.1 untersuchten NRE-211[®]-Membranen eine andere kommerziell erhältliche Membran mit 18 µm Dicke und eine zu den untersuchten Kathodenelektroden gleiche Anodenelektrode mit lediglich geringerer Platinbeladung von 0,1 mg/cm² und somit geringerer Dicke verwendet. Zwar kann durch die gegenüber den ex-situ Untersuchungen veränderte Membran kein eindeutiger Vergleich von ex-situ und in-situ ermittelten Eigenschaften gezogen werden; aufgrund des dadurch größeren Übertragungsfensters sowie der bei kontinuierlichem Verpressen von NRE-211[®]-Membranen auftretenden Inhomogenitäten durch schlagartiges Verdampfen von Lösemitteln mit entsprechenden blasenartigen Mustern in der hergestellten katalysatorbeschichteten Membran ist dieses Vorgehen dennoch sinnvoll. Der Transfer erfolgte analog zwischen zwei PTFE-Transportbändern mit Einzelproben im Versuchskalender. Die vier Varianten zur Untersuchung von Mischdauer und Trocknung wurden einheitlich mit moderaten Parametern von 140 °C, 50 N/cm Linienkraft und 0,5 m/min transferiert, weshalb die Bezeichnung „Basis 1“, „Temp“, „Misch“ und „Misch+Temp“ (vgl. Tabelle 7.3) unverändert verwendet werden soll. Zur Untersuchung des Einflusses von Ofenbehandlung und Transfer wurden ofenbehandelte und nicht ofenbehandelte Elektroden mit erwähnten moderaten Transferparametern, beziehungsweise aggressiveren Parametern von 180 °C, 250 N/cm und 0,5 m/min übertragen, was somit zu den in Tabelle 7.5 beschriebenen vier Varianten führte. Die Herstellvarianten sind zu den in Kapitel 7.2 untersuchten Varianten gleicher Bezeichnung identisch, nur Varianten „Ofen“ und „Basis 2“ wurden zusätzlich mit moderaten Transferparametern auf Membranen übertragen. Je Variante wurden drei Proben hergestellt, zu Membran-Elektroden-Einheiten weiterverarbeitet und diese, wie in Abschnitt 5.2.3 beschrieben, nach Konditionierung über Strom-Spannungs-Kennlinien an drei Betriebspunkten, Zyklovoltammetrie und Elektrochemische Impedanzspektroskopie charakterisiert.

Bezeichnung Variante	Mischdauer Tintenansatz $t_B // (t_B/8)$	Temperatur Ofensegment $T_B // T_B+30^\circ\text{C}$	Ofenbehandlung (120°C,48h) (Kürzel „Ofen“) Ja / Nein	Kalandrierung (0,5 m/min) (Kürzel „Kal“) [T in °C; p in N/cm]
Ofen	t_B	T_B	Nein	140; 50
Kal	t_B	T_B	Ja	180; 250
Ofen+Kal	t_B	T_B	Nein	180; 250
Basis 2	t_B	T_B	Ja	140; 50

Tabelle 7.5: Mit in-situ Methoden untersuchte Prozessvarianten – Transfer

7.3.1 Einfluss der Prozessparameter im Tintenprozess

Wie in Abschnitt 7.2.1 aufgezeigt, unterscheiden sich die hergestellten Elektrodenvarianten ex-situ messbar in ihren Eigenschaften. Ein möglicher Unterschied in U/I-Kennlinien, Zyklovoltammetrie oder

Elektrischer Impedanzspektroskopie könnte zum einen durch eine veränderte Mikrostruktur, zum anderen durch die veränderte Oberflächentopografie und somit durch eine veränderte Grenzschicht zur Membran bedingt sein. Die identifizierten Agglomerate mit Höhen in der Größenordnung der Dicke der Membran könnten dabei auch eigentlich der Membran zugeordnete Eigenschaften wie Gaspermeabilität und elektrischen Widerstand maßgeblich beeinflussen.

7.3.1.1 Strom-Spannungs-Kennlinien bei verschiedenen Betriebspunkten

Die an verschiedenen Betriebspunkten aufgenommenen Strom-Spannungs-Kennlinien weisen durchgängig die in Abbildung 7.26 dargestellten charakteristischen Verläufe auf. Während sich die Kurvenverläufe von „Normal“ und „Feucht“ nur bei niedrigen Strömen deutlich unterscheiden, liegen Strom-Spannungs-Kennlinie und Leistung von „Heiß“ bis zu Strömen von etwa 500 mA/cm² ähnlich zu „Normal“ und fallen mit zunehmenden Strömen im Vergleich deutlich ab. Dies kann aufgrund des Kurvenverlaufs vermutlich maßgeblich auf höhere Ohmsche Widerstände zurückgeführt werden. Die anfänglich geringere Spannung von „Normal“ gegenüber „Feucht“ könnte dagegen durch eine bei niedrigen Feuchten geringere elektrochemisch aktive Oberfläche oder Protonenleitfähigkeit bedingt werden, welche sich mit zunehmenden Strömen und somit vermehrt produziertem Wasser durch lokal steigende Feuchte auf das Niveau von „Feucht“ angleichen.

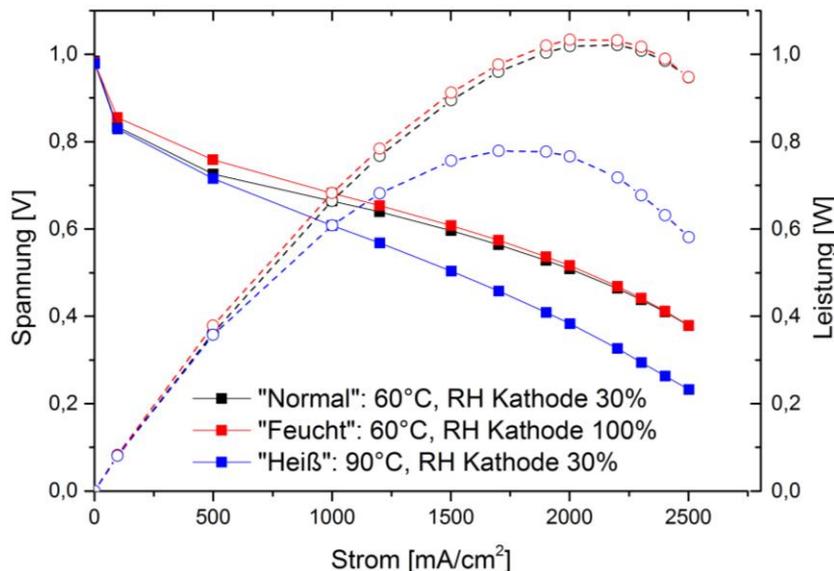


Abbildung 7.26: Repräsentative Strom-Spannungs- und Leistungs-Kennlinien an den Betriebspunkten „Normal“, „Feucht“ und „Heiß“

Die gemessenen Strom-Spannungs-Kennlinien der Einzelproben der vier Varianten zur Untersuchung des Tintenprozesses sind für den Betriebspunkt „Normal“ in Abbildung 7.27, für den Betriebspunkt „Heiß“ in Abbildung 7.28 dargestellt. Die vier Prozessvarianten können dabei farblich, die drei Proben je Variante anhand des Markiertyps unterschieden werden. Wie in Abbildung 7.27 zu erkennen, besteht am Betriebspunkt „Normal“ kein klarer Unterschied zwischen den einzelnen Varianten. Dagegen ist ein erheblicher Unterschied zwischen den einzelnen Proben je Variante zu erkennen. Während alle Proben eine Leerlaufspannung von nahe 1 V aufweisen, scheint die Spannungsdifferenz zwischen den Varianten proportional mit dem Strom zuzunehmen, was auf maßgeblich unterschiedliche Ohmsche Widerstände hindeutet. Am Betriebspunkt „Feucht“ ist das Verhalten der Proben relativ zueinander weitestgehend analog dazu, weshalb auf eine Darstellung verzichtet wurde. Wie in Abbildung 7.28 zu sehen, ergibt sich am Betriebspunkt „Heiß“ zwar ein ähnliches Gesamtbild; tendenziell kann aber ein leicht besseres Verhalten der Varianten mit kurzer

Mischdauer („Misch“ und „Misch+Temp“) erkannt werden, so können fünf der sechs schlechtesten Kennlinien der längeren Mischdauer zugeordnet werden. Anhand des Kurvenverlaufs scheint dies auf geringere Ohmsche Widerstände zurückführbar zu sein, die strukturellen Ursachen können an dieser Stelle jedoch nur spekulativ erörtert werden.

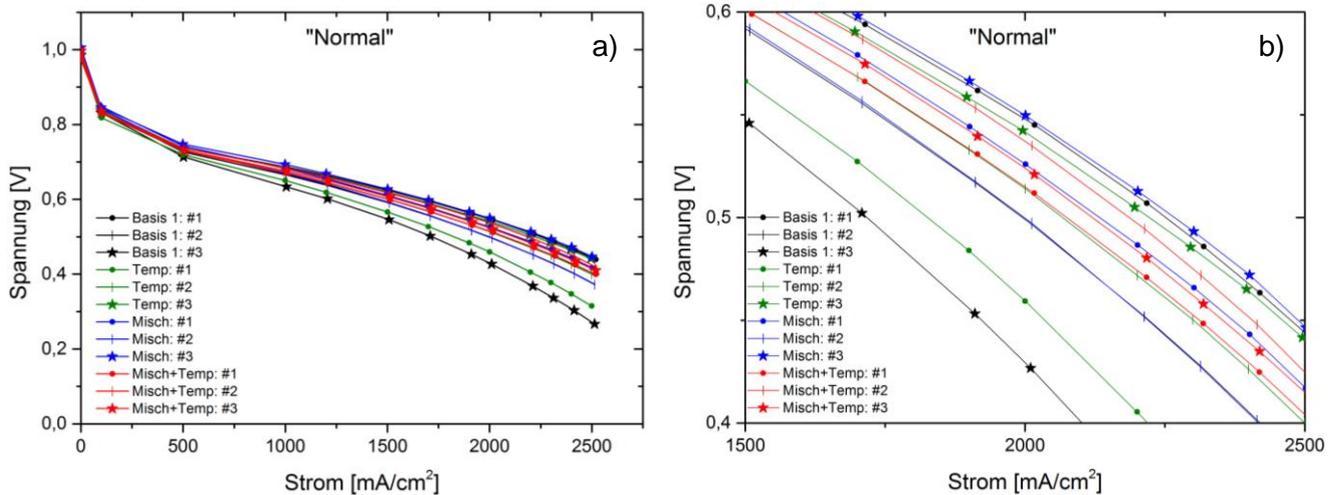


Abbildung 7.27: Einfluss des Tintenprozesses: Strom-Spannungs-Kennlinien je Variante und Probe am Betriebspunkt „Normal“: a) Gesamte Kennlinie; b) Vergrößerter Ausschnitt im Bereich des Leistungsmaximums

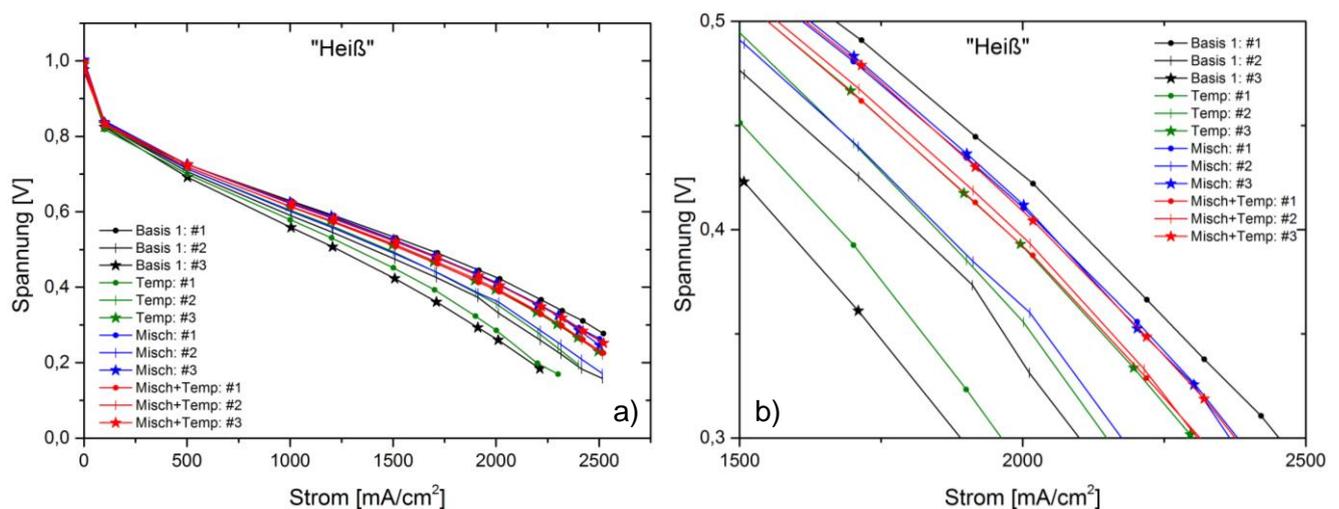


Abbildung 7.28: Einfluss des Tintenprozesses: Strom-Spannungs-Kennlinien je Variante und Probe am Betriebspunkt „Heiß“: a) Gesamte Kennlinie; b) Vergrößerter Ausschnitt im Bereich des Leistungsmaximums

7.3.1.2 Ergebnisse der Zyklovoltammetrie

Wie in Abschnitt 5.2.3.2 beschrieben, wurden per Zyklovoltammetrie Wasserstoffdurchtritt und elektrischer Widerstand der Membran wie auch Doppelschichtkapazität und elektrochemisch aktive Oberfläche (ECSA) der Kathodenelektroden bestimmt. Die Untersuchungen wurden bei 60 °C und relativen Feuchten von jeweils 30 % und 100 % durchgeführt.

Wie in Abbildung 7.29 a) zu erkennen, liegt der Wasserstoffdurchtritt von Anode zu Kathode bei allen Proben auf sehr ähnlichem Niveau, wobei bei relativer Feuchte von 100 % der Durchtritt gegenüber dem bei 30 % relativer Feuchte wie erwartet erhöht ist (vgl. [186]), hier um durchschnittlich 40 %. Bei unverändertem Wasserstoffpartialdruck deutet dies auf bei höherer Feuchte gesteigerte Löslichkeit

oder Diffusionsgeschwindigkeit von Wasserstoff in der Membran hin. Allerdings liegen die Durchtrittsraten bei beiden Feuchten der Einzelproben nicht proportional zueinander, sondern weisen lediglich einen Korrelationskoeffizienten von 0,50 auf, was auf eine gewisse Messunsicherheit oder den Einfluss von lokalen Inhomogenitäten wie beispielsweise der Membrandicke hindeutet. Weiter kann tendenziell ein geringerer Wasserstoffdurchtritt bei Variante „Temp“ ausgemacht werden, der Einfluss auf die Strom-Spannungs-Kurven ist in dieser Größenordnung jedoch vernachlässigbar.

Der elektrische Widerstand der Membran, in Abbildung 7.29 b) durch Multiplikation des gemessenen Widerstands mit der aktiven Fläche von $45,14 \text{ cm}^2$ flächennormiert dargestellt, weist dagegen eine sehr starke Streuung von Probe zu Probe mit Minimal- und Maximalwert von $7 \text{ } \Omega$, beziehungsweise $24 \text{ } \Omega$ auf. Mit Spannungen von etwa $0,6 \text{ V}$ im Bereich des Leistungsmaximums bei Normalbetrieb lässt dies vernachlässigbare Verlustströme von bis zu etwa 85 mA pro Zelle, beziehungsweise 2 mA/cm^2 aktiver Fläche erwarten. Auch der elektrische Widerstand der Membran nimmt mit der Feuchte um durchschnittlich 18% zu, wobei die Werte bei beiden Feuchten einen recht hohen Korrelationskoeffizienten von $0,79$ aufweisen. Die logisch naheliegende negative Korrelation des Widerstands mit dem Wasserstoffdurchtritt ist dagegen nicht zu erkennen.

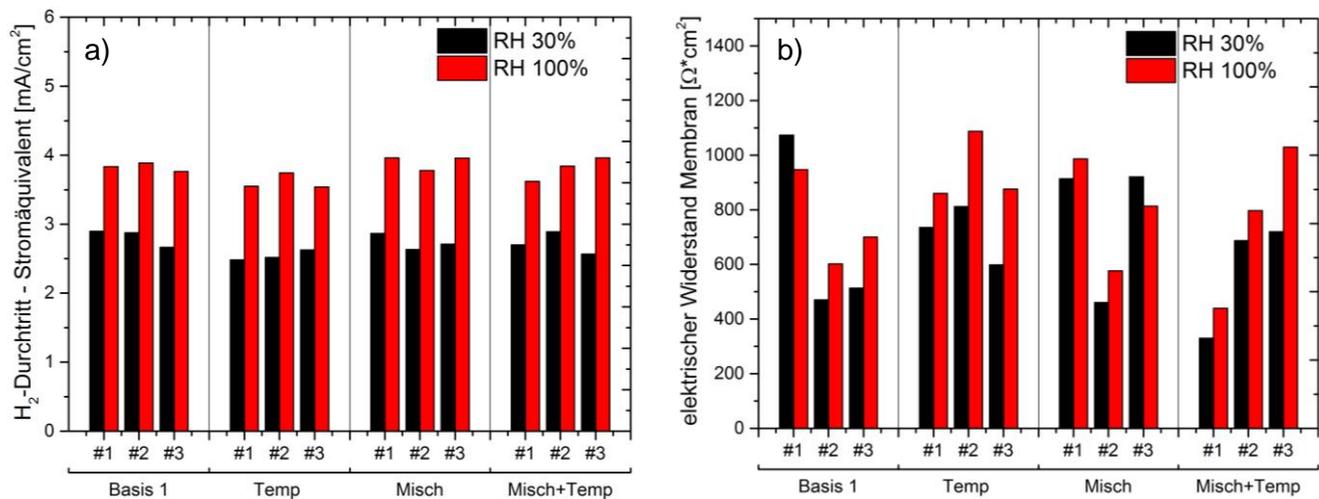


Abbildung 7.29: Einfluss des Tintenprozesses bei 30 und 100 % relativer Feuchte je Variante und Probe: a) Wasserstoffdurchtritt; b) elektrischer Widerstand der Membran

Auch hinsichtlich Doppelschichtkapazität und elektrochemisch aktiver Oberfläche (ECSA) liegen alle Varianten auf einem einheitlichen Niveau, sodass kein klarer Prozesseinfluss ausgemacht werden kann. Sowohl Doppelschichtkapazität, als auch ECSA-Wert weisen eine klare Feuchteabhängigkeit auf, so liegt bei 100 % relativer Feuchte erstere im Mittel um etwa 55% , letztere im Mittel um etwa 19% höher als bei 30 % relativer Feuchte. Diese grundlegende Abhängigkeit kann durch die zunehmende Bedeckung des Kohlenstoffs mit Wasser (vgl. [187,189]) und damit einer Erhöhung der über Protonenleitung zugänglichen Platinoberfläche erklärt werden. Dabei sind diese Mittelwerte auch für die Einzelproben aussagekräftig, was die hohen Korrelationskoeffizienten von $0,89$ für die Doppelschichtkapazitäten und von $0,9$ für die ECSA-Werte unterstreichen. Auch Doppelschichtkapazität und ECSA-Wert korrelieren bei beiden Feuchten mit einem Koeffizienten von $0,73$ und $0,81$, was angesichts des sehr hohen Beitrags von Platinoberflächen an der Doppelschichtkapazität [181] nachvollziehbar erscheint. Lediglich Probe „Temp: #1“ weist merklich niedrigere Doppelschichtkapazitäts- und ECSA-Werte auf, was sich mit der an allen drei Betriebspunkten geringsten Spannung dieser Probe bei Stromdichte von 100 mA/cm^2 deckt.

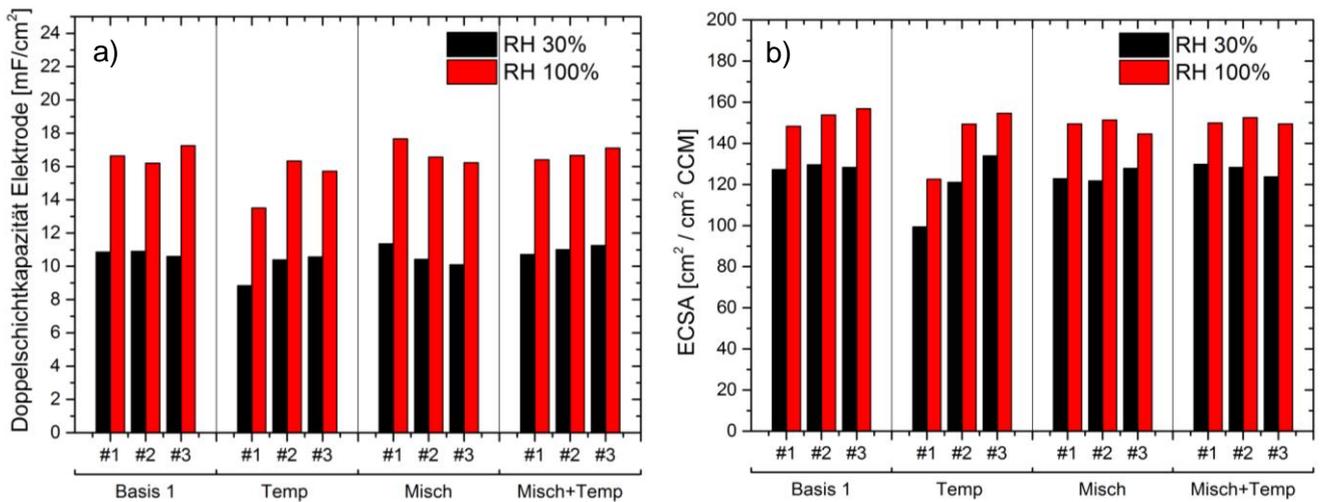


Abbildung 7.30: Einfluss des Tintenprozesses bei 30 und 100 % relativer Feuchte je Variante und Probe: a) Doppelschichtkapazität; b) elektrochemisch aktive Oberfläche (ECSA)

7.3.1.3 Ergebnisse der Elektrochemischen Impedanzspektroskopie

Die Elektrochemische Impedanzspektroskopie wurde wie in Abschnitt 5.2.3.3 beschrieben bei einer Zelltemperatur von 60 °C und relativen Feuchten von 30 und 100 % durchgeführt. Bestimmt wurden der Ohmsche Hochfrequenzwiderstand, welcher den Protonenleitungswiderstand durch die Membran und die elektrischen Widerstände der Zelle beinhaltet, sowie die Doppelschichtkapazität und der Protonenleitungswiderstand der Kathodenelektrode. Die Kennwerte je Probe der Varianten zur Untersuchung des Tintenprozesses sind in Abbildung 7.31 und Abbildung 7.32 dargestellt. Wie bei den vorangehend beschriebenen Zyklovoltammetriemessungen kann kein signifikanter Unterschied zwischen den Herstellungsvarianten ausgemacht werden, jedoch ergeben sich zum Teil erhebliche Unterschiede zwischen den Einzelproben.

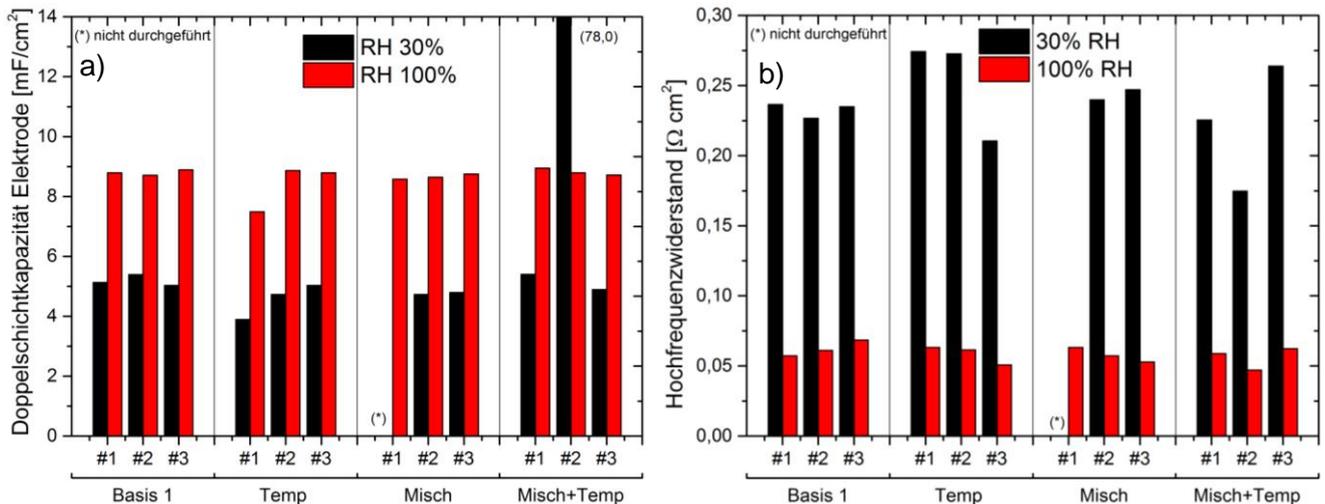


Abbildung 7.31: Einfluss des Tintenprozesses bei 30 und 100 % relativer Feuchte je Variante und Probe: a) Doppelschichtkapazität; b) Hochfrequenzwiderstand

Vergleicht man die per EIS bestimmten und in Abbildung 7.31 a) dargestellten Doppelschichtkapazitäten mit den per Zyklovoltammetrie bestimmten und in Abbildung 7.30 a) dargestellten Doppelschichtkapazitäten der Elektroden, ergeben sich zwei Auffälligkeiten: Zum einen kann festgestellt werden, dass wiederum die Doppelschichtkapazität von Probe „Temp: #1“ bei beiden Feuchten merklich nach unten abweicht. Zum anderen liegen die per EIS bestimmten

Doppelschichtkapazitäten auf einem um etwa 50 % geringeren Niveau, wobei tendenziell eine größere Feuchteabhängigkeit zu erkennen ist. Dieser Unterschied kann zu diesem Zeitpunkt nicht erklärt werden, könnte aber im Zusammenhang mit der in Abschnitt 5.2.3.3 aufgezeigten Abweichung von Mess- und Modelldaten der EIS zu einem besseren Methodenverständnis beitragen. Weiterhin zu erwähnen ist die bei relativer Feuchte von 30 % mit einem Wert von $78,0 \text{ mF/cm}^2$ auffällige Probe „Misch+Temp: #2“. Auch im Nyquist-Diagramm zeigt sich die Probe äußerst auffällig, so dass von einer fehlerhaften Messung auszugehen ist.

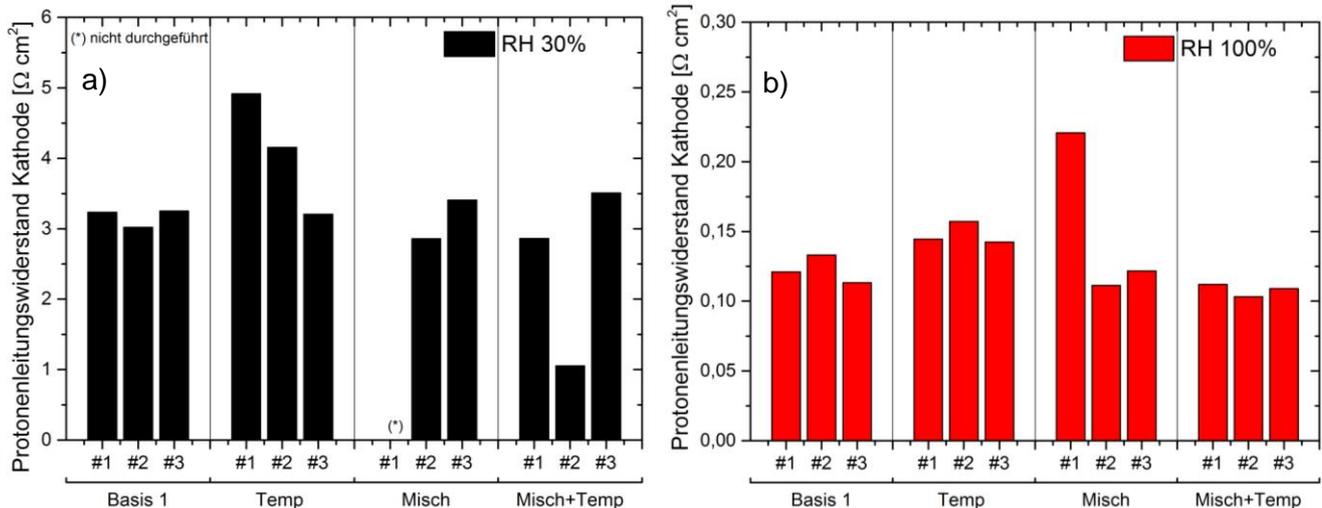


Abbildung 7.32: Einfluss des Tintenprozesses: Protonenleitungs-widerstand der Kathodenelektrode je Variante und Probe: a) bei 30 % relativer Feuchte; b) bei 100 % relativer Feuchte

Abbildung 7.31 b) zeigt die Ohmschen Hochfrequenzwiderstände und Abbildung 7.32 stellt die Protonenleitungs-widerstände der Kathode dar. Wie zu erwarten (vgl. Kapitel 4.1), sind die Widerstände stark feuchteabhängig, so erhöht sich bei Absenken der relativen Feuchte von 100 % auf 30 % der Hochfrequenzwiderstand um einen Faktor von etwa 4, der Widerstand der Kathode gar um einen Faktor von etwa 24. Die relativ gesehen erheblich höhere Zunahme der Protonenleitungs-widerstände der Kathode kann durch den nicht feuchteabhängigen rein elektrischen Anteil des Hochfrequenzwiderstands oder die Erhöhung der Tortuosität der protonenleitenden Kanäle der Elektrode (vgl. [181]) erklärt werden. Bei dieser durchschnittlich gesehen hohen Zunahme ergibt sich auf Einzelprobenebene allerdings nur ein Korrelationskoeffizient von 0,67 zwischen Hochfrequenzwiderständen, beziehungsweise von 0,69 zwischen Protonenleitungs-widerständen der Kathode bei 30 und 100 % relativer Feuchte, was auf Probeninhomogenitäten oder Messungenauigkeiten hindeutet. Weiterhin auffällig ist der sehr hohe Korrelationskoeffizient von 0,91 zwischen Hochfrequenz- und Protonenleitungs-widerständen der Elektrode bei relativer Feuchte von 30 %, der auf Messungenauigkeiten oder etwaige Unzulänglichkeiten des „Transmission Line Models“ hindeutet. Betrachtet man zur näheren Untersuchung dieses Sachverhalts die Rohdaten im Nyquist-Diagramm, so ist weiterhin auffällig, dass bei den drei Proben mit größtem Hochfrequenz- und auch Protonenleitungs-widerstand die Steigung der Rohdaten mit abnehmender Frequenz geringer als die aus dem „Transmission Line Model“ resultierende Steigung mit Winkel von 45° liegt. Letztere Beobachtung ist auch aus der neueren Literatur bekannt, kann aber noch nicht schlüssig erklärt werden (vgl. [275]). Ebenfalls kritisch zu sehen ist der potentielle Einfluss der Induktivität L , deren Fit gerade bei hohen Feuchten und entsprechend geringen Widerständen Hochfrequenz- und Protonenleitungs-widerstand der Elektrode beeinflusst und daher zukünftig durch Leermessung vor der eigentlichen Messung bestimmt werden sollte. Insbesondere könnten auch Inhomogenitäten der

Elektrode oder auch der Elektroden-Membran-Grenzfläche zu ähnlichen Verläufen im Nyquist-Diagramm führen (vgl. [272]).

7.3.2 Einfluss der Prozessparameter im Transferprozess

Wie in den Abschnitten 7.1.1 und 7.2.2 aufgezeigt, kann mit ex-situ Methoden ein Einfluss der Transferparameter auf Membran und Elektrode aufgezeigt werden. Während bei der Membran gerade eine mögliche Dickenreduzierung durch Temperatur und Druck zu erwarten ist, kann der Einfluss auf die Elektrode insbesondere durch veränderte in-plane Leitfähigkeiten und Poreneigenschaften detektiert werden. Nun soll untersucht werden, ob diese Veränderungen auch mit in-situ Methoden nachgewiesen werden können.

7.3.2.1 Strom-Spannungs-Kennlinien bei verschiedenen Betriebspunkten

Die aufgenommenen Strom-Spannungs-Kennlinien der vier untersuchten Varianten sind in Abbildung 7.33 für Betriebspunkt „Normal“ gezeigt, wobei a) die gesamte Kennlinie und b) einen vergrößerten Ausschnitt im Bereich des Leistungsmaximums enthält. Die Kennlinien an den Betriebspunkten „Feucht“ und „Heiß“ sind in Abbildung 7.34 dargestellt.

Wie bei der Untersuchung des Einflusses der Tintenparameter ergibt sich auch bei diesen nur anhand der folgenden Ofenbehandlung und Transferparameter unterschiedlichen Proben eine erhebliche Streuung mit einem deutlichen Ausreißer nach unten. Dennoch scheint in der vergrößerten Darstellung in Abbildung 7.33 b) eine durchgängig höhere Leistung der mit moderateren Basisparametern von 140 °C und 50 N/cm transferierten Varianten „Ofen“ und „Basis 2“ auszumachen, was anhand des Kurvenverlaufs auf geringere Ohmsche Widerstände oder besseren Massentransport zurückgeführt, an dieser Stelle jedoch nur spekulativ diskutiert werden kann.

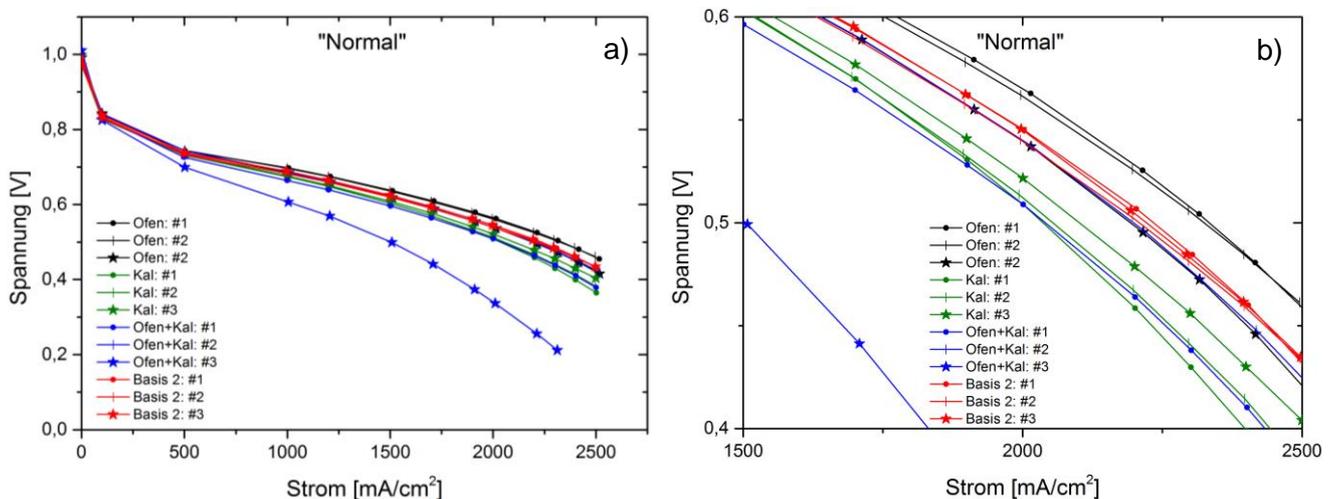


Abbildung 7.33: Einfluss von Transferparametern: Strom-Spannungs-Kennlinien je Variante und Probe am Betriebspunkt „Normal“: a) Gesamte Kennlinie; b) Vergrößerter Ausschnitt im Bereich des Leistungsmaximums

Bei feuchtem Betrieb bleiben, wie in Abbildung 7.34 a) zu erkennen, die Reihenfolge und Abstände zwischen den Kurven nahezu unverändert. Während dies auf den ersten Blick gegen Massentransportverluste als Ursache der Funktionsänderung durch Kalandrierung spricht, relativiert die in Abbildung 7.26 aufgezeigte Rolle der Selbstbefeuchtung diese Interpretation. Bei heißem Betrieb dagegen (Abbildung 7.34 b)), verschieben sich die Kurven in gewissem Maße relativ zueinander, wobei die mit 180 °C und 250 N/cm aggressiver kalandrierten Proben der Varianten „Kal“ und „Ofen+Kal“ tendenziell in der Reihenfolge aufsteigen. Zum einen könnte dies durch den

generell besseren Massentransport bei höheren Temperaturen erklärt werden. Zum anderen könnte diese Verbesserung auf die in den Abschnitten 7.2.2.2 und 7.2.2.4 identifizierte verringerte Dicke der Elektrode mit entsprechend, gerade bei heißem Betrieb an Bedeutung gewinnenden geringeren Ohmschen Verlusten in der Elektrode zurückzuführen sein. Beide Interpretationen deuten aber auf einen schlechteren Massentransport der aggressiver kalandrierten Proben an Betriebspunkten „Normal“ und „Feucht“ hin.

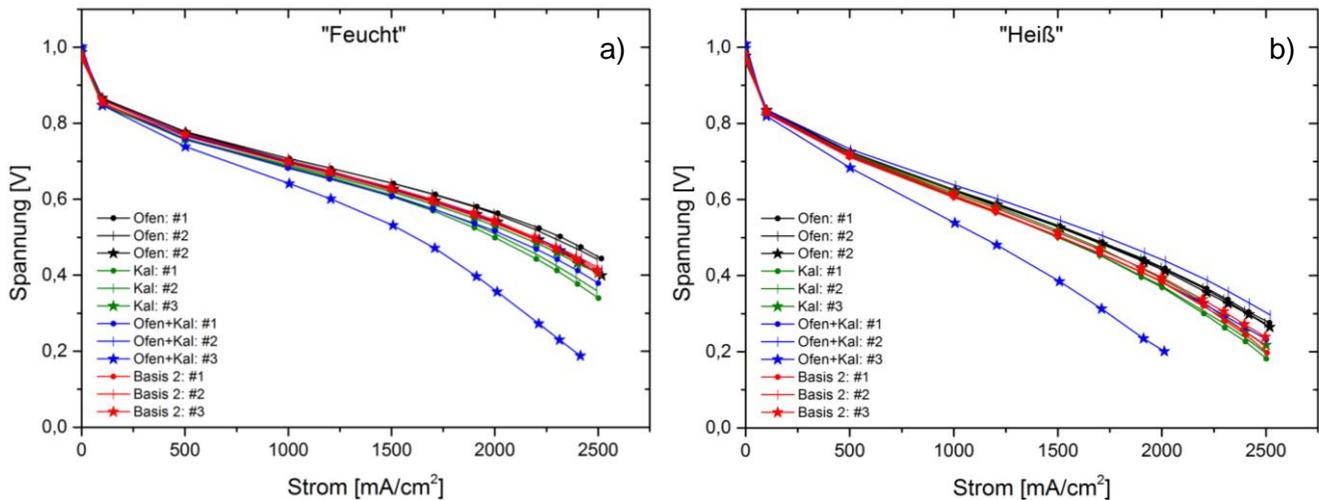


Abbildung 7.34: Einfluss von Transferparametern: Strom-Spannungs-Kennlinien je Variante und Probe: a) Betriebspunkt „Feucht“; b) Betriebspunkt „Heiß“

7.3.2.2 Ergebnisse der Zyklovoltammetrie

Die Ergebnisse der Zyklovoltammetriemessungen zur Untersuchung des Einflusses von Ofenbehandlung und Kalandrierung auf Wasserstoffpermeabilität und elektrischen Widerstand der Membran sind in Abbildung 7.35, auf Doppelschichtkapazität und elektrochemisch aktive Oberfläche (ECSA) in Abbildung 7.36 dargestellt. Wie in der Darstellung angedeutet, wurde bei Probe „Basis 2: #1“ die Messung bei relativer Feuchte von 30 % aus praktischen Gründen nicht durchgeführt, während beide Messungen bei Probe „Basis 2: #3“ Rohdaten mit ungewöhnlichem Verlauf lieferten und daher nicht ausgewertet wurden.

Neben dem bereits diskutierten, auch hier um durchschnittlich über 40 % höheren Wasserstoffdurchtritt bei einer relativen Feuchte von 100 % sind in Abbildung 7.35 a) folgende Punkte auffällig: Zum einen scheint bei Probe „Kal: #1“ der Wasserstoffdurchtritt nahezu feuchteunabhängig. Bei genauerer Betrachtung der Rohdaten konnte jedoch festgestellt werden, dass der Kurvenverlauf wie auch Doppelschichtkapazität und ECSA-Wert der Elektrode (siehe Abbildung 7.36) dem einer typischen Messung bei 30 % relativer Feuchte entsprechen, weshalb eine fehlerhafte Messeinstellung wahrscheinlich erscheint. Zum anderen liegt unter Vernachlässigung der fehlerhaften Messung von „Kal: #1“ der Wasserstoffdurchtritt der aggressiv kalandrierten Varianten „Kal“ und „Ofen+Kal“ gerade bei relativer Feuchte von 100 % tendenziell leicht höher, was auf eine gewisse nach Abschnitt 7.1.1 zu erwartende Dickenreduzierung der Membran oder ein tieferes Eindringen der Agglomerate der Elektrode in die Membran hinweist. Die in Abbildung 7.35 b) dargestellten elektrischen Widerstände der Membran weisen dagegen wiederum eine sehr starke Probenabhängigkeit auf, was unter Reproduzierbarkeitsaspekten weiter untersucht werden sollte. Die nach oben ausreißende Probe „Kal: #3“ zeigt dabei das mögliche Verbesserungspotenzial auf.

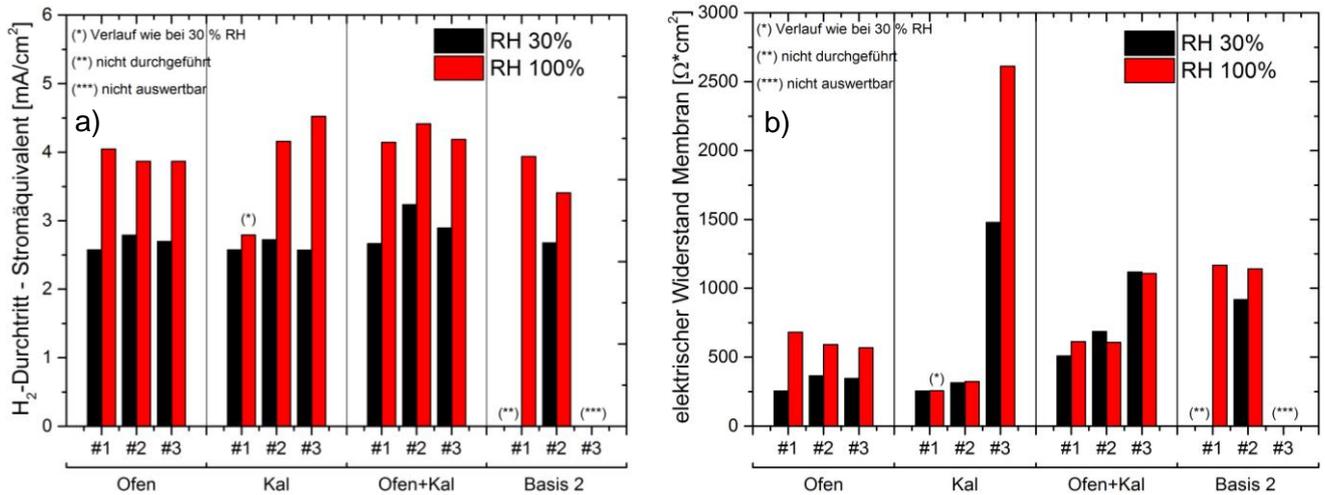


Abbildung 7.35: Einfluss des Transferprozesses bei 30 und 100 % relativer Feuchte je Variante und Probe: a) Wasserstoffdurchtritt; b) elektrischer Widerstand der Membran

Auch bei Doppelschichtkapazität und elektrochemisch aktiver Oberfläche in Abbildung 7.36 sind keine deutlichen Prozesseinflüsse zu erkennen. Lediglich die Werte von Variante „Basis 2“ liegen tendenziell leicht niedriger, was jedoch nicht anhand der ex-situ Messungen erklärt werden kann und scheinbar keine messbar negative Auswirkung auf die Strom-Spannungs-Kennlinien hat.

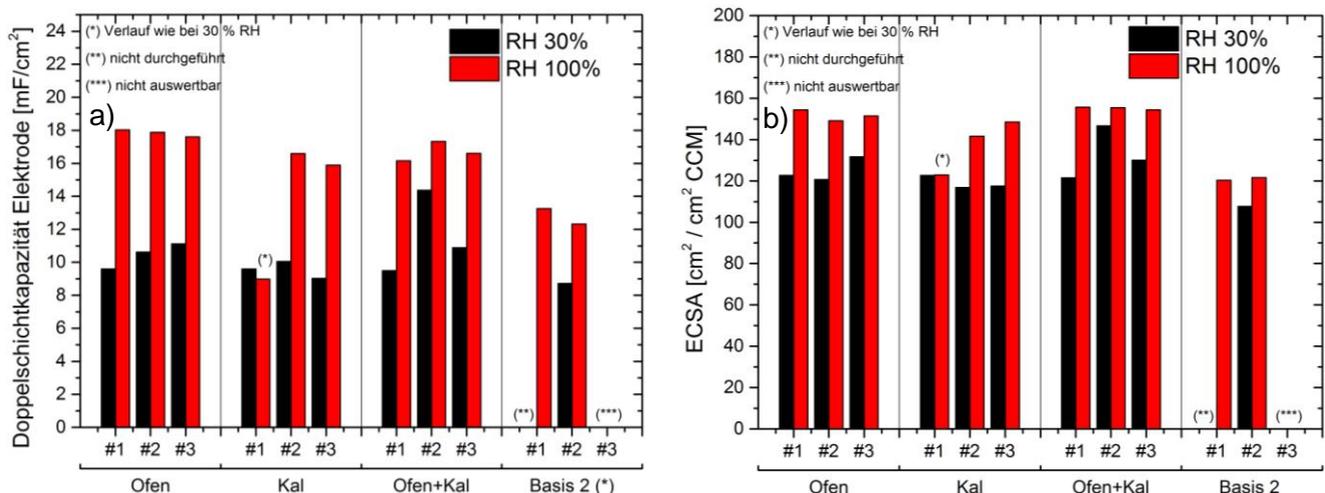


Abbildung 7.36: Einfluss des Transferprozesses bei 30 und 100 % relativer Feuchte je Variante und Probe: a) Doppelschichtkapazität; b) elektrochemisch aktive Fläche (ECSA)

7.3.2.3 Ergebnisse der Elektrochemischen Impedanzspektroskopie

Die per Elektrochemischer Impedanzspektroskopie (EIS) zur Untersuchung des Einflusses des Transferprozesses ermittelten Kennwerte sind in Abbildung 7.37 und Abbildung 7.38 dargestellt. Wie bei vorangehenden Zyklovoltammetriemessungen kann kein signifikanter Prozesseinfluss ausgemacht werden, vielmehr ergibt sich eine erhebliche Streuung von Probe zu Probe.

Neben den bereits in Abschnitt 7.3.1.3 diskutierten allgemeinen Charakteristika im Vergleich der Doppelschichtkapazitäten aus Zyklovoltammetrie und Impedanzspektroskopie sowie des Feuchteinflusses auf die verschiedenen Kennwerte ergeben sich folgende Auffälligkeiten: Zum einen muss festgestellt werden, dass die Kurvenverläufe im Nyquist-Diagramm mehrerer Proben signifikant von der in Abschnitt 5.2.3.3 diskutierten repräsentativen Form abweichen, was sich in zum Teil deutlichen Ausreißern gerade bei den ermittelten Doppelschichtkapazitäten äußert. Die Proben

„Ofen: #1“ und „Ofen+Kal: #1“ weisen bei 30 % relativer Feuchte eine um eine Größenordnung höhere Doppelschichtkapazität auf, weshalb bei gegebener Minimalfrequenz von 10 Hz der charakteristische steile Anstieg noch nicht erfolgt ist und somit auch die Protonenleitfähigkeit der Elektrode nicht gesichert bestimmt werden kann. Ähnlich weist Probe „Kal: #2“ bei relativer Feuchte von 100 % eine deutlich erhöhte Doppelschichtkapazität auf, wobei aufgrund der besseren Leitfähigkeit letztere dennoch stabil zu ermitteln ist. Alle Proben zeigen keine Auffälligkeiten im Strom-Spannungs-Diagramm, weshalb ein bei diesen Proben gleicher Messfehler ursächlich scheint. Probe „Ofen: #2“ dagegen weist bei 30 % relativer Feuchte einen erheblich erhöhten Hochfrequenz- und Protonenleitungswiderstand der Elektrode auf, was beispielsweise durch eine zu geringe reale relative Feuchte im System während der Messung oder eine bei geringer Feuchte spürbar werdende mangelnde Anbindung der am unteren Ende des Transferfensters übertragenen Elektrode erklärt werden könnte. Auch Probe „Basis 2: #3“ zeigt wie schon bei den Zyklovoltammetriemessungen ein ungewöhnliches Verhalten auf, was ebenfalls messtechnische Probleme nahe legt. In Übereinstimmung mit den per Zyklovoltammetrie ermittelten Daten liegt die Doppelschichtkapazität der Proben „Basis 2: #1“ und „Basis 2: #2“ auf vergleichsweise geringem Niveau.

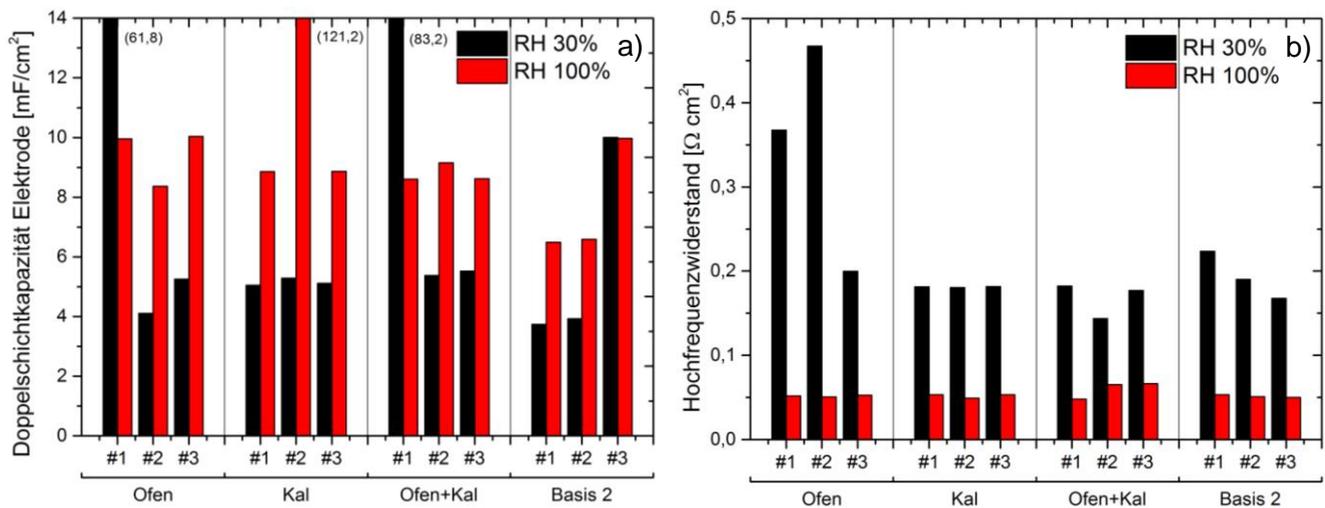


Abbildung 7.37: Einfluss des Transferprozesses bei 30 und 100 % relativer Feuchte je Variante und Probe: a) Doppelschichtkapazität; b) Hochfrequenzwiderstand

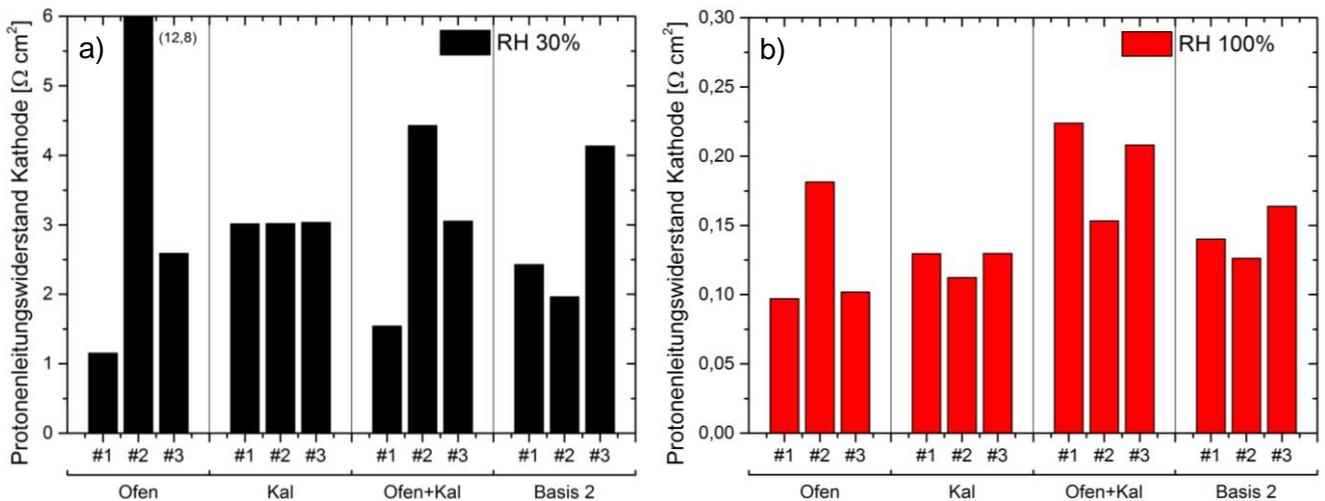


Abbildung 7.38: Einfluss des Transferprozesses: Protonenleitungswiderstand der Kathodenelektrode je Variante und Probe: a) bei 30 % relativer Feuchte; b) bei 100 % relativer Feuchte

7.3.3 Abschließende Bewertung der Prozesseinflüsse und Methoden

An dieser Stelle soll wiederum eine Bewertung der vorangehend vorgestellten Untersuchungsergebnisse hinsichtlich möglicher Einflüsse der Prozesse wie auch der Eignung der Methoden erfolgen.

Ein wichtiges Kriterium zur Bewertung der Leistungsfähigkeit von katalysatorbeschichteten Membranen sind Strom-Spannungs-Kennlinien bei verschiedenen im Betrieb relevanten Temperaturen, Feuchten, Drücken und Flüssen. Die im Rahmen dieser Arbeit aufgenommenen Strom-Spannungs-Kennlinien weisen dabei unabhängig vom Betriebspunkt eine sehr große Leistungsstreuung innerhalb der Proben der einzelnen Varianten auf. So wurden im Bereich des Leistungsmaximums bei etwa 2 A/cm^2 Spannungsunterschiede in der Größenordnung von 200 mV und damit etwa 30 % der Leistung gemessen. Es ist somit von großer Bedeutung, ob diese erheblichen Unterschiede in den untersuchten Proben oder den verwendeten Testaufbauten und Betriebsbedingungen begründet sind. Kinetische, das heißt aus der Aktivität des Katalysators sowie der Elektrochemisch Aktiven Oberfläche (ECSA) resultierende Überspannungen können dabei ausgeschlossen werden: Alle Proben weisen eine sehr ähnliche Spannung bei Strom von $0,1 \text{ A/cm}^2$ auf. Wie den Zyklovoltammetriemessungen zu entnehmen ist, zeigen alle untersuchten Proben weiterhin einen grundsätzlich ähnlichen ECSA-Wert, was zusammen auf eine einheitliche Katalysatoraktivität schließen lässt. Da alle Einzelproben der jeweiligen Varianten aus einem Tintenansatz hergestellt wurden, erscheint dies nur logisch schlüssig. Die anhand der Strom-Spannungs-Kurven plausibel erscheinenden Ohmschen Widerstände der Proben als Ursache der Streuung können anhand der Messungen der Elektrochemischen Impedanzspektroskopie (EIS) ebenfalls ausgeschlossen werden. Zwar ergaben sich auch in der EIS erhebliche Ausreißer, dennoch ist kein Zusammenhang mit der Streuung der Strom-Spannungs-Kennlinien ersichtlich. Somit blieben nur noch die im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter betrachteten Massentransportunterschiede als mögliche probenbedingte Erklärung. Da massentransportbedingte Überspannungen jedoch eine annähernd logarithmische Abhängigkeit zur Stromdichte aufweisen, kann auch diese Begründung nahezu ausgeschlossen werden. Es kann also gefolgert werden, dass die gemessene Leistungsstreuung der Proben maßgeblich auf aus dem Testaufbau oder Betriebsparametern resultierende Messunsicherheiten zurückgeführt werden kann.

Trotz dieser Streuungen können den Strom-Spannungs-Kennlinien folgende Trends entnommen werden: Die Reduzierung der Mischdauer scheint zu einer leichten Verbesserung der Leistung bei heißem Betrieb durch geringere Ohmsche Widerstände zu führen. In Verbindung mit der mit verkürzter Mischdauer einhergehenden stärkeren Agglomeratbildung deutet dies auf mögliche Vorteile einer inhomogenen Elektrodenstruktur hin. Aus Industrialisierungsperspektive kann festgehalten werden, dass die Mischdauer um den Faktor 8 reduziert werden kann und auch die Veränderung der Ofentemperatur um $30 \text{ }^\circ\text{C}$ keinen deutlichen Einfluss hat. Noch klarer ist ein signifikanter Einfluss der Transferparameter ersichtlich, so war für die aggressiver kalandrierten Varianten eine geringere Leistung bei normalem und feuchtem Betrieb erkennbar. Dabei konnte eine veränderte Kinetik als ursächlich ausgeschlossen und anhand des Vergleichs der Strom-Spannungs-Kennlinien an den drei Betriebspunkten ein veränderter Massentransport als wahrscheinliche Ursache erkannt werden. Per Elektrochemischer Impedanzspektroskopie konnte keine Veränderung der Ohmschen Widerstände erkannt werden, was diese Vermutung weiter erhärtet. Insbesondere aber wird diese These auch durch die in Abschnitt 7.2.2.4 aufgezeigte deutliche Veränderung der Porenstruktur hin zu kleineren Poren und stärkeren Flaschenhalseffekten durch Kalandrierung gestützt. Dieser Zusammenhang zwischen ex-situ nachgewiesener Veränderung der Porenstruktur und in-situ nachgewiesener Veränderung der Massentransportverluste könnte mit dem Ansatz von

Baker und Folgearbeiten (vgl. Abschnitt 4.3.1.4) vertiefend betrachtet werden. Aus Industrialisierungsperspektive bedeutet dies, dass die Transferparameter innerhalb des in Kapitel 6 aufgezeigten, großen Prozessfensters nicht rein kostenminimierend gewählt werden können, sondern vielmehr auch die Auswirkung auf die Funktion der katalysatorbeschichteten Membran berücksichtigt werden muss.

Per Zyklovoltammetriemessungen konnte nachgewiesen werden, dass die untersuchten Parameter im Tintenprozess Wasserstoffdurchtritt und elektrischen Kurzschlusswiderstand der Membran wie auch elektrochemisch aktive Oberfläche (ECSA) und Doppelschichtkapazität der Elektrode höchstens geringfügig beeinflussen. Dies überrascht angesichts der aus kürzerer Mischdauer resultierenden Erhöhung von Anzahl und Höhe der Agglomerate, die durch den Transferprozess in die Membran gepresst werden. Seitens der Transferparameter bewirkt dagegen eine aggressivere Kalandrierung einen tendentiell höheren Wasserstoffdurchtritt durch die Membran. Angesichts der ex-situ nachgewiesenen drastischen Auswirkung der Kalandrierung auf die Dicke der Membran erscheint diese Veränderung jedoch vergleichsweise gering. Es kann also gefolgert werden, dass entweder die Dicke der für die in-situ Messungen verwendeten kommerziellen, 18 μm dicken Membran robuster gegenüber einer Kalandrierung ist oder der Wasserstoffdurchtritt nur gering dickenabhängig, also nicht diffusions-, sondern löslichkeitslimitiert ist. Während weiterhin Wasserstoffdurchtritt, ECSA-Wert und Doppelschichtkapazität bei allen Proben auf ähnlichem Niveau liegen, könnte gerade der Kurzschlusswiderstand aufgrund der starken Streuung um bis zu eine Größenordnung ein für die Prozessentwicklung interessanter Kennwert sein. So sollten mögliche Beschädigungen der Membran durch große Erhebungen der Elektrode wie durch eine unzureichende Größenselektionierung des Katalysatorpulvers, als auch durch Fasern der Gasdiffusionslagen in diesem Kennwert ersichtlich sein. Aufgrund des Zusammenhangs von Wasserstoffdurchtritt und Kurzschlusswiderstand und dem kinetischen Bereich der Strom-Spannungs-Kurve sollte die Zyklovoltammetrie auch der Analyse von Katalysatoraktivitäten zugehen. Zur vollständigen Charakterisierung des Katalysators über Austauschstromdichte i_0 , thermische Aktivierungsenergie der Austauschstromdichte $E_{a,i0}$, kinetische Reaktionsordnung in Bezug auf den Sauerstoff γ und Symmetriefaktor α (vgl. [194]) müssten diese Kennwerte streng genommen bei allen verschiedenen Drücken und Temperaturen erhoben werden. Während aus messtechnischer Perspektive gerade Wasserstoffdurchtritt und Doppelschichtkapazität sicher ermittelt werden können, ist die Bestimmung des ECSA-Werts sensitiv gegenüber der Wahl der unteren Integrationsgrenze. Während sich dies im Vergleich verschiedener ähnlicher Proben nur gering auswirkt, könnte der absolute Wert möglicherweise durch „CO-Stripping“ genauer bestimmt werden (vgl. Abschnitt 5.2.3.2).

Per Elektrochemischer Impedanzspektroskopie (EIS) im H_2/N_2 -Modus konnte kein Einfluss der Prozessparameter auf Hochfrequenzwiderstand sowie Protonenleitungswiderstand der Elektrode erkannt werden. Einem weiteren Einsatz der EIS sollte jedoch ebenfalls unbedingt eine vertiefte messtechnische Betrachtung vorangehen. Auch auf theoretischer Seite existiert weiteres Optimierungspotential. So können die auch in der Literatur identifizierten Abweichungen zwischen Modell und Messdaten bei geringen Frequenzen noch nicht zufriedenstellend erklärt werden (vgl. [275]). Insbesondere die gegenüber der Bestimmung per Zyklovoltammetrie nur etwa halb so großen Doppelschichtkapazitäten könnten hierbei ein Ansatzpunkt sein. Auch eine genauere Betrachtung der Induktivitäten könnte verfolgt werden. Diese sind im verwendeten Modell dem Teststand zugeordnet, könnten aber ebenso Information über Inhomogenitäten oder die Grenzfläche zwischen Elektrode und Membran beinhalten (vgl. [272]). Ein denkbarer, im in dieser Arbeit und in der Literatur verwendeten Modell noch nicht enthaltener Aspekt könnten gerade die aus den Agglomeraten

resultierenden Dickeninhomogenitäten der Elektrode und die Rauheit der Grenzfläche von Membran und Elektrode sein. Weiterführend können anhand der per Elektrochemischer Impedanzspektroskopie ermittelten Kennwerte um Ohmsche Verluste bereinigte, sogenannte IR-freie Strom-Spannungs-Kennlinien konstruiert werden. Diese sind ebenfalls zur Bestimmung genannter Katalysatorkennwerte notwendig. Insbesondere ist die reine Berücksichtigung des Hochfrequenzwiderstandes unzureichend, vertiefend kann darüber hinaus die Stromabhängigkeit des effektiven Widerstands und der Katalysatorausnutzung der Elektrode beachtet werden [194,195]. In eigenen Prinzipversuchen konnten so bei hohen relativen Feuchten Verlustleistungen gut erklärt werden; die bei niedrigen Feuchten bestimmten Widerstände dagegen sind nicht zur Konstruktion IR-freier Spannungen verwendbar, was wiederum durch die Rolle der Selbstbefeuchtung durch Produktion von Wasser im Betrieb erklärt werden kann. Die ermittelten Widerstände bei niedrigen Feuchten sind daher als Materialkennwert zu sehen, der durch Modellierung des Wasserhaushalts ergänzt werden müsste.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass anhand der Strom-Spannungs-Kennlinien ein Einfluss der Mischdauer und insbesondere der Kalandrierung auf die Leistung der Zellen identifiziert werden konnte. Während ersterer über veränderte Ohmsche Widerstände mit einer verstärkten Agglomeratbildung einhergeht, ist letzterer über veränderte Massentransportverluste eindeutig mit der ex-situ nachgewiesenen, veränderten Porenstruktur erklärbar. Per Zyklovoltammetrie und EIS konnten in vorliegender Untersuchung zwar keine deutlichen Prozesseinflüsse identifiziert werden; da beide Methoden dennoch mehrere relevante Kennwerte zu Struktur und Funktion liefern und dazu beitragen, die Verlustleistungen den jeweiligen Komponenten und Prozessen zuzuordnen, sollten beide weiter verfolgt werden. Insbesondere muss aber die Genauigkeit der in-situ Teststände verbessert werden, bevor eine vertiefte Korrelation mit Strukturkennwerten erfolgen kann. Abschließend kann gefolgert werden, dass Mischdauer und Temperatur im Ofensegment bei Beschichtung hinsichtlich einer Hochskalierung des Tintenprozesses ohne erkennbar negative Auswirkungen auf die Funktion der katalysatorbeschichteten Membran angepasst werden können; die Transferparameter dagegen können nicht lediglich prozessseitig kostenminimierend gewählt werden, vielmehr muss die Wechselwirkung zur Funktion berücksichtigt werden.

8 Zusammenfassung und Ausblick

Bis zu einem Durchbruch im Massenmarkt müssen Brennstoffzellenantriebe noch erhebliche Herausforderungen hinsichtlich Infrastruktur, Technologie und Kosten meistern. Aus Prozesssicht können insbesondere effizientere Herstellungsverfahren beitragen. Dies gilt gerade für zentrale Komponenten wie die katalysatorbeschichtete Membran oder Catalyst Coated Membrane (CCM), welche üblicherweise über den sogenannten Decal-Prozess hergestellt wird.

Ziel dieser Arbeit war daher eine ganzheitliche Untersuchung dieses Prozesses: Sowohl das Prozessfenster zum Transfer der Elektrode von Decal-Folie auf Membran, als auch der Einfluss von Tinten- und Transferprozess auf Struktur und Funktion wie auch die Reproduzierbarkeit sollten betrachtet werden. Maßgeblicher Bestandteil der Arbeit war dabei die Auswahl, Implementation und Bewertung geeigneter Charakterisierungsmethoden.

Zur Untersuchung des Prozessfensters wurden die Adhäsion von Elektrode und Membran, die Kohäsion der Elektrode und die Adhäsion von Elektrode und Decal-Folie separat betrachtet. Eine direkte Bewertung der Adhäsion von Elektrode und Membran ist nur unzureichend möglich. Daher wurde auf Basis theoretischer Überlegungen das Modellsystem Membran / Membran verwendet, wobei ein T-Peel-Test angewandt wurde. Wesentliche Erkenntnis ist, dass das Fügen von PFSI-Membranen trotz ihrer komplexen teilkristallinen Struktur mit hydrophilen Clustern durch das Reptationsmodell für lineare, amorphe Polymere beschrieben werden kann. Nach anfänglich langsamer Zunahme ergibt sich nach einer temperaturabhängigen Schwellzeit eine mit der Wurzel der Zeit lineare, schnelle Zunahme der Haftung der Grenzflächen. Über den untersuchten Bereich zwischen 140 °C und 200 °C ergab sich eine Arrhenius-Temperaturabhängigkeit mit hohem thermischem Aktivierungskoeffizient von etwa 270 kJ/mol. Konsistent zur Theorie kann sich Druck bei sehr kurzen Fügezeiten von unter einer Sekunde deutlich positiv, bei längeren Fügezeiten deutlich negativ auswirken. Durch Interpretation des Schwellwerts als Zustand kritischer Vernetzung konnten Fügezeit und Kohäsion nach Heilung der Grenzfläche theoretisch vorhergesagt werden. Die Bewertung der Kohäsion der Elektrode erfolgte anhand eines Double Cantilever Beam-Tests, wobei erstmalig ein geeignetes Verfahren zur Prüfung reiner Elektrodenschichten erarbeitet wurde. Es wurde eine deutliche, jedoch keiner einfachen Gesetzmäßigkeit folgende Zunahme der Kohäsion mit Zeit und Temperatur identifiziert. Es wurde gefolgert, dass die Kohäsion der Elektrode durch die PFSI-Matrix wie auch durch die Wechselwirkung von PFSI und Katalysator bedingt ist. Die Kohäsion der Elektrode liegt durchgängig bei sehr niedrigen Werten, was für den Decal-Prozess problematisch ist. Zur Untersuchung der Haftung von Elektrode und Decal-Folie wurde ein Zugscher-Test erarbeitet und angewandt. Eine Arrhenius-Temperaturabhängigkeit mit Aktivierungskoeffizient von etwa 26 kJ/mol und ein durchgängig positiver Druckeinfluss auf die Haftung wurden nachgewiesen. Anhand dessen, wie auch anhand der mit zunehmender Fügezeit abflachenden Zunahme der Haftung, wurde gefolgert, dass mechanische Prozesse wie ein Eindringen der Decal-Folie in die Poren der Elektrode maßgeblich sind. Diese Grundlagenuntersuchungen der Subprozesse wurden durch Transferversuche an einem Versuchskalender validiert. Bei höheren Geschwindigkeiten ist eine unzureichende Haftung von Elektrode und Membran limitierend, bei niedrigeren Geschwindigkeiten eine zu hohe Haftung von Elektrode und Decal-Folie. Entsprechend der höheren thermischen Aktivierung der Haftung von Membran und Elektrode gegenüber der Haftung von Elektrode und Decal-Folie ermöglicht eine höhere Temperatur eine höhere Übertragungsgeschwindigkeit. Je nach limitierender Grenzfläche wirkt sich eine Erhöhung des Drucks positiv oder negativ auf den Übertrag aus. Insgesamt kann der Übertrag durch die vorgestellten Grundlagenuntersuchungen sehr gut erklärt und vorhergesagt werden.

Zur Untersuchung der Auswirkung der Transferparameter auf Membraneigenschaften wurden die beiden Grenzfälle von langem, drucklosem Fügen bei niedriger Temperatur durch Ofenbehandlung und kurzem Fügen mit hoher Temperatur und Druck durch Kalandrierung im Vergleich zur unbehandelten Membran betrachtet. Entgegen der vorherrschenden Meinung verändert eine Ofenbehandlung bei 120 °C die Eigenschaften von PFSI-Membranen des Typs NRE-211[®] nur geringfügig, was die Bedeutung einer ausreichenden Äquilibration vor Messung unterstreicht. In dieser Arbeit wurde weiterhin erstmalig detailliert die Auswirkung einer Kalandrierung auf PFSI-Membranen betrachtet. So konnten signifikant messbare, geringfügige Mikrostrukturveränderungen identifiziert werden, insgesamt wirkt sich der Kalandrierprozess aber maßgeblich durch eine Dickenänderung der Membran aus.

Aus Tintenherstellung und Beschichtung resultierende Unterschiede in Elektroden konnten insbesondere per 3D-Mikroskopie mit Auswertalgorithmus, per Messung der elektrischen in-plane Leitfähigkeit sowie durch Stickstoffsorptionsmessungen sensitiv nachgewiesen werden. Eine Reduzierung der Mischdauer bewirkt dabei eine Zunahme von Fläche und Volumen von Agglomeraten. Dieses geht mit einer reduzierten inneren Oberfläche einher, was durch die Bedeckung der Agglomerate mit dem PFSI erklärbar ist. Letzterer bedeckt die Katalysatoroberfläche nahezu vollständig, wie Stickstoff- und Wassersorption nahelegen. Unterschiede durch die gewählte, deutliche Veränderung von Mischdauer und Trocknungstemperatur liegen in gleicher Größenordnung wie zwischen Tintenansätzen gleicher Herstellung. Per elektrischer in-plane Leitfähigkeit konnten gar signifikante Unterschiede zwischen naheliegenden Bereichen innerhalb einer Elektrode und ein Zusammenhang zum kontinuierlichen Auftragsverfahren gezeigt werden. Die Auswirkung der Transferparameter wurde wiederum mit genannten Grenzfällen von Ofenbehandlung und Kalandrierung betrachtet. Ein Einfluss der Ofenbehandlung bei 120 °C konnte über Stickstoff- und Wassersorption wie auch per Röntgenpulverdiffraktometrie gezeigt werden und könnte Auswirkungen auf alle drei Bereiche der Strom-Spannungs-Kennlinien haben. Die Strukturveränderung durch Kalandrierung wird bereits per Mikroskopie und Leitfähigkeitsmessung sehr deutlich, wobei beides veränderte Rissstrukturen durch Verschiebungen in der Ebene nahelegt. Das per Stickstoffsorption bestimmte Porenvolumen nimmt durch Kalandrierung nur geringfügig ab, was konsistent zur vergleichsweise ungenauen Dickenbestimmung durch Betrachtung des Querschnitts in Rasterelektronen- oder Lichtmikroskop ist. Wie ebenfalls per Stickstoffsorption nachgewiesen, wird dagegen die Struktur der Poren durch Kalandrierung deutlich verändert. Gerade das Volumen großer Poren wird reduziert. Gleichzeitig treten stärkere Netzwerkeffekte durch kleinere Porenöffnungen auf. Beides legt eine Veränderung des Massentransportverhaltens im Betrieb nahe.

Per Strom-Spannungs-Kennlinien konnte der vermutete Zusammenhang von Kalandrierung, veränderter Porenstruktur und Massentransportverhalten erhärtet werden. Ebenso konnte eine verbesserte Leistung bei heißem Betrieb durch kürzere Mischdauer identifiziert werden. Daneben wurden erhebliche Unterschiede zwischen Proben gleicher Herstellung erkannt, die nach vertiefter Analyse und unter Berücksichtigung der Ergebnisse aus Zyklovoltammetrie und Elektrochemischer Impedanzspektroskopie im H₂/N₂-Modus als mess- und nicht probenbedingt erklärt werden konnten.

Insgesamt stellt diese Arbeit die geplante, äußerst ganzheitliche Betrachtung des Prozesses dar. Durch separate Untersuchung der drei Subaspekte des Elektrodentransfers konnten erstmalig die jeweils zugrunde liegenden Mechanismen und Stellhebel aufgedeckt und somit der Übertrag erklärt und vorhergesagt werden. Auch die Auswirkung der Prozessparameter auf die Eigenschaften von Membran und Elektrode konnte klar charakterisiert werden, wobei sich verschiedene ex-situ Methoden für verschiedene Fragestellungen geeignet erwiesen. Insbesondere wurde dem Aspekt der Reproduzierbarkeit der Elektrodenherstellung sowie der Auswirkung einer Kalandrierung in noch

nicht dagewesenem Umfang Rechnung getragen. In der abschließenden in-situ Charakterisierung von katalysatorbeschichteten Membranen konnte gezeigt werden, dass ex-situ nachgewiesene Strukturunterschiede in-situ nur bedingt bewertet werden können.

Zukünftige Untersuchungen sollten sich somit auf die in-situ Charakterisierung und damit die Bewertung von katalysatorbeschichteten Membranen konzentrieren, wobei auch Degradationsvorgänge berücksichtigt werden sollten. Zur Überwachung der Herstellung sollte verstärkt an inline-Methoden gearbeitet werden. Weiterhin können die Erkenntnisse und Methoden zur Untersuchung des Übertrags gezielt zur Kostensenkung wie durch Steigerung der Prozessgeschwindigkeit, veränderte Anlagenauslegung oder günstigere Decal-Folien verwendet werden. Dabei muss jedoch die identifizierte Wechselwirkung zwischen Prozessparametern und Funktion berücksichtigt werden.

Am Schluss dieser Arbeit steht die Erkenntnis, dass noch erhebliches Potential zur Optimierung von Produkt und Prozessen und somit zur Kostensenkung besteht, was im Hinblick auf die Zukunft der Technologie optimistisch stimmt.

Literaturverzeichnis

- [1] R. O'Hayre, S.-W. Cha, W. Colella, F.B. Prinz, Fuel Cell Fundamentals, 2. Auflage, John Wiley & Sons, Hoboken 2009, ISBN 978-0-470-25843-9.
- [2] K.D. Kreuer, On the development of proton conducting polymer membranes for hydrogen and methanol fuel cells, Journal of Membrane Science 185 (2001) 29-39.
- [3] J. Kleemann, F. Finsterwalder, W. Tillmetz, Characterization of mechanical behavior and coupled electrical properties of polymer electrolyte membrane fuel cell gas diffusion layers, Journal of Power Sources 190 (2009) 92-102.
- [4] J. Kleemann, Einflüsse der Gasdiffusionslage auf Leistungsdichte und Kosten der PEM-Brennstoffzelle, Dissertation, Universität Ulm (2011).
- [5] T.V. Nguyen, G. Lin, H. Ohn, D. Hussey, D. Jacobson, M. Arif, Measurement of Two-Phase Flow Properties of the Porous Media Used in PEM Fuel Cells, ECS Transactions 3 (2006) 415-423.
- [6] J.T. Gostick, M.A. Ioannidis, M.W. Fowler, M.D. Pritzker, Direct measurement of the capillary pressure characteristics of water-air-gas diffusion layer systems for PEM fuel cells, Electrochemistry Communications 10 (2008) 1520-1523.
- [7] D. Baker, C. Wieser, K.C. Neyerlin, M.W. Murphy, The Use of Limiting Current to Determine Transport Resistance in PEM Fuel Cells, ECS Transactions 3 (2006) 989-999.
- [8] M. Mathias, J. Roth, J. Fleming, W. Lehnert, Diffusion media materials and characterisation, in: W. Vielstich, A. Lamm, H.A. Gasteiger, Handbook of Fuel Cells – Volume 3: Fuel Cell Technology and Applications, 1. Auflage, John Wiley & Sons, Bognor Regis 2003, ISBN 978-0-471-49926-8.
- [9] A.J. Stone, The Theory of Intermolecular Forces, 1. Auflage, Oxford University Press, Oxford 1996, ISBN 0-19-855884-8.
- [10] J. Frank, Grenzflächenuntersuchungen an modifizierten Polypropylenen zur Beschreibung des Haftmechanismus von Wasserlacken auf polymeren Substraten, Dissertation, Technische Universität Dresden (2001).
- [11] G. Habenicht, Kleben – Grundlagen, Technologien, Anwendungen, 6., aktualisierte Auflage, Springer-Verlag, Berlin 2009, ISBN 978-3-540-85264-3.
- [12] B.W. Cherry, Polymer Surfaces, 1. Auflage, Cambridge University Press, Cambridge 1981, ISBN 0-521-23082-9.
- [13] G. Fourche, An Overview of the Basic Aspects of Polymer Adhesion. Part I: Fundamentals, Polymer Engineering and Science 35 (1995) 957-967.
- [14] F. Awaja, M. Gilbert, G. Kelly, B. Fox, P.J. Pigram, Adhesion of polymers, Progress in Polymer Science 34 (2009) 948-968.
- [15] S.S. Voyutskii, Autohesion and Adhesion of High Polymers, 1. Auflage, Interscience Publishers, New York 1963, ISBN 978-0470911945.
- [16] R.P. Wool, Polymer Interfaces: Structure and Strength, 1. Auflage, Carl Hanser Verlag, München 1995, ISBN 3-446-16140-6.
- [17] J.W. McBain, D.G. Hopkins, On Adhesives and Adhesive Action, The Journal of Physical Chemistry 29 (1925) 188-204.

- [18] T. Späth, Grenzflächenmorphologie und Adhäsionsverhalten von Verbunden aus Polyethylen und Polypropylen, Dissertation, Universität Dortmund (1999).
- [19] J.J. Bikerman, Causes Of Poor Adhesion: Weak Boundary Layers, *Industrial & Engineering Chemistry* 59 (1967) 40-44.
- [20] T.L. Anderson, *Fracture Mechanics: Fundamentals and Applications*, 3. Auflage, Taylor & Francis Group, Boca Raton 2005, ISBN 978-0-8493-1656-2.
- [21] D. Gross, T. Seelig, *Bruchmechanik: Mit einer Einführung in die Mikromechanik*, 5. Auflage, Springer-Verlag, Berlin 2011, ISBN 978-3-64210195-3.
- [22] C.T. Sun, Z.-H. Jin, *Fracture Mechanics*, 1. Auflage, Elsevier Inc., Oxford 2012, ISBN 978-0-12-385001-0.
- [23] H.R. Brown, The Adhesion Between Polymers, *Annual Review of Materials Science* 21 (1991) 463-489.
- [24] G. Fourche, An Overview of the Basic Aspects of Polymer Adhesion. Part II: Application to Surface Treatments, *Polymer Engineering and Science* 35 (1995) 968-975.
- [25] R. Schnell, M. Stamm, C. Creton, Direct Correlation between Interfacial Width and Adhesion in Glassy Polymers, *Macromolecules* 31 (1998) 2284-2292.
- [26] R. Schnell, M. Stamm, Mechanical Properties of Homopolymer Interfaces: Transition from Simple Pullout To Crazeing with Increasing Interfacial Width, *Macromolecules* 32 (1999) 3420-3425.
- [27] R.P. Wool, B.-L. Yuan, O.J. McGarel, Welding of Polymer Interfaces, *Polymer Engineering and Science* 29 (1989) 1340-1367.
- [28] T.P. Russell, V.R. Deline, W.D. Dozier, G.P. Felcher, G. Agrawal, R.P. Wool, J.W. Mays, Direct observation of reptation at polymer interfaces, *Letters to Nature* 365 (1993) 235-237.
- [29] V.K. Stokes, Joining Methods for Plastics and Plastic Composites: An Overview, *Polymer Engineering and Science* 29 (1989) 1310-1324.
- [30] P.-G. de Gennes, Reptation of a Polymer Chain in the Presence of Fixed Obstacles, *The Journal of Chemical Physics* 55 (1971) 572-579.
- [31] M. Doi, S.F. Edwards, Dynamics of Concentrated Polymer Systems, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics* 74 (1978) 1789-1801.
- [32] R.P. Wool, M.K. O'Connor, Craze Healing in Polymer Glasses, *Polymer Engineering and Science* 21 (1981) 970-977.
- [33] R.P. Wool, K.M. O'Connor, Time Dependence of Crack Healing, *Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition* 20 (1982) 7-16.
- [34] B.N.J. Persson, O. Albohr, C. Creton, V. Peveri, Contact area between a viscoelastic solid and a hard, randomly rough, surface, *Journal of Chemical Physics* 120 (2004) 8779-8793.
- [35] K. Jud, H.H. Kausch, J.G. Williams, Fracture mechanics studies of crack healing and welding of polymers, *Journal of Materials Science* 16 (1981) 204-210.
- [36] M. Bousmina, H. Qiu, M. Grmela, J.E. Klemberg-Sapieha, Diffusion at Polymer/Polymer Interfaces Probed by Rheological Tools, *Macromolecules* 31 (1998) 8273-8280.
- [37] E. Helfand, Y. Tagami, Theory of the Interface between Immiscible Polymers. II, *The Journal of Chemical Physics* 56 (1972) 3592-3601.

- [38] C. Creton, E.J. Kramer, H.R. Brown, C.-Y. Hui, Adhesion and Fracture of Interfaces Between Immiscible Polymers: from the Molecular to the Continuum Scale, *Advances in Polymer Science* 156 (2001) 53-136.
- [39] C. Creton, E.J. Kramer, C.-Y. Hui, H.R. Brown, Failure Mechanisms of Polymer Interfaces Reinforced with Block Copolymers, *Macromolecules* 25 (1992) 3075-3088.
- [40] E. Boucher, J.P. Folkers, H. Hervet, L. Léger, C. Creton, Effects of the Formation of Copolymer on the Interfacial Adhesion between Semicrystalline Polymers, *Macromolecules* 29 (1996), 774-782.
- [41] J. Washiyama, C. Creton, E.J. Kramer, TEM Fracture Studies of Polymer Interfaces, *Macromolecules* 25 (1992) 4751-4758.
- [42] J. Washiyama, E.J. Kramer, C.-Y. Hui, Fracture Mechanisms of Polymer Interfaces Reinforced with Block Copolymers: Transition from Pullout to Crazing, *Macromolecules* 26 (1993) 2928-2934.
- [43] J. Washiyama, E.J. Kramer, C.F. Creton, C.-Y. Hui, Chain Pullout Fracture of Polymer Interfaces, *Macromolecules* 27 (1994) 2019-2024.
- [44] C.T. Lo, B. Narasimhan, A new kinetic model for interdiffusion at semicrystalline polymer interfaces, *Polymer* 46 (2005) 2266-2275.
- [45] Y.M. Boiko, G. Guérin, V.A. Marikhin, R.E. Prud'homme, Healing of interfaces of amorphous and semi-crystalline poly(ethyleneterephthalate) in the vicinity of the glass transition temperature, *Polymer* 42 (2001) 8695-8702.
- [46] C. Laurens, R. Ober, C. Creton, L. Léger, Role of the Interfacial Orientation in Adhesion between Semicrystalline Polymers, *Macromolecules* 34 (2001) 2932-2936.
- [47] R.E. Gorga, B. Narasimhan, Relating Fracture Energy to Entanglements at Partially Miscible Polymer Interfaces, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics* 40 (2002) 2292-2302.
- [48] S. Michielsen, B. Pourdeyhimi, P. Desai, Review of Thermally Point-Bonded Nonwovens: Materials, Processes, and Properties, *Journal of Applied Polymer Science* 99 (2006) 2489-2496.
- [49] S.B. Warner, Thermal Bonding of Polypropylene Fibers, *Textile Research Journal* 59 (1989) 151-159.
- [50] R.v. Haag, Über die Druckspannungsverteilung und die Papierkompression im Walzenspalt eines Kalenders, Dissertation, Technische Universität Darmstadt (1994).
- [51] U. Gruber, Berechnen der Temperatur-, Geschwindigkeits- und Druckprofile von Polymeren im Kalenderspalt, Dissertation, Universität Hannover (1989).
- [52] X. Wang, S. Michielsen, Morphology Gradients in Thermally Point-Bonded Polypropylene Nonwovens, *Textile Research Journal* 71 (2001) 475-480.
- [53] S. Michielsen, S. Jain, Thermal Bonding of Nonwovens a Simulated by Polypropylene Films: Effect of Time, Temperature, and Molecular Weight, *Journal of Applied Polymer Science* 117 (2010) 3322-3330.
- [54] A.A. Volinsky, N.R. Moody, W.W. Gerberich, Interfacial toughness measurements for thin films on substrates, *Acta Materialia* 50 (2002) 441-446.
- [55] P.A. Steinmann, H.E. Hintermann, A review of the mechanical tests for assessment of thin-film adhesion, *Vacuum Science & Technology* 7 (1989) 2267-2272.

- [56] D.J. Conolly, W.F. Gresham, Fluorocarbon vinyl ether polymers, US Patent 3282875 (1966).
- [57] D. Curtin, R. Lousenberg, T. Henry, P. Tangemann, M. Tisack, Advanced Materials for Improved PEMFC performance and life, *Journal of Power Sources* 131 (2004) 41-48.
- [58] K. Mauritz, R. Moore, State of Understanding of Nafion, *Chemical Reviews* 104 (2004) 4535-4585.
- [59] J.B. Benzinger, A.B. Bocarsley, M.J. Cheah, P.W. Majsztzik, M.B. Satterfield, Q. Zhao, Mechanical and Transport Properties of Nafion: Effects of Temperature and Water Activity, in: A. Bocarsley, D.M. Mingos, *Fuel Cells and Hydrogen Storage, Structure and Bonding* 141 (2011) 85-113.
- [60] W.Y. Hsu, T.D. Gierke, Ion transport and clustering in nafion perfluorinated membranes, *Journal of Membrane Science* 13 (1983) 307-326.
- [61] H.L. Yeager, A. Steck, Cation and Water Diffusion in Nafion Ion Exchange Membranes: Influence of Polymer Structure, *Journal of The Electrochemical Society* 128 (1981) 1880-1884.
- [62] M. Fujimura, T. Hashimoto, H. Kawai, Small-Angle X-ray Scattering Study of Perfluorinated Ionomer Membranes. 1. Origin of Two Scattering Maxima, *Macromolecules* 14 (1981) 1309-1315.
- [63] G. Gebel, Structural evolution of water swollen perfluorosulfonate ionomers from dry membrane to solution, *Polymer* 41 (2000) 5829-5838.
- [64] M. Eikerling, A.A. Kornyshev, E. Spohr, Proton-Conducting Polymer Electrolyte Membranes: Water and Structure in Charge, *Advances in Polymer Science* 215 (2008) 15-54.
- [65] J. Peron, A. Mani, X. Zhao, D. Edwards, M. Adachi, T. Soboleva, Z. Shi, Z. Xie, T. Navessin, S. Holdcroft, Properties of Nafion[®] NR-211 membranes for PEMFCs, *Journal of Membrane Science* 356 (2010) 44-51.
- [66] C. Yang, S. Srinivasan, A.B. Bocarsley, S. Tulyani, J.B. Benzinger, A comparison of physical properties and fuel cell performance of Nafion and zirconium phosphate/Nafion composite membranes, *Journal of Membrane Science* 237 (2004) 145-161.
- [67] R.F. Silva, M. De Francesco, A. Pozio, Solution-cast Nafion[®] ionomer membranes: preparation and characterization, *Electrochimica Acta* 49 (2004) 3211-3219.
- [68] J. Li, X. Yang, H. Tang, M. Pan, Durable and high Performance Nafion membrane prepared through high-temperature annealing methodology, *Journal of Membrane Science* 361 (2010) 38-42.
- [69] K.D. Kreuer, M. Schuster, B. Obliers, O. Diat, U. Traub, A. Fuchs, U. Klock, S.J. Paddison, J. Maier, Short-side-chain proton conducting perfluorosulfonic acid ionomers: Why they perform better in PEM fuel cells, *Journal of Power Sources* 178 (2008) 499-509.
- [70] R.D. Lousenberg, Molar Mass Distributions and Viscosity Behavior of Perfluorinated Sulfonic Acid Polyelectrolyte Aqueous Dispersions, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics* 43 (2005) 421-428.
- [71] W.-H. Liu, T.-Y. Yu, T.L. Yu, H.-L. Li, Static light scattering and transmission microscopy study of dilute Nafion solutions, *e-Polymers* 109 (2007) 1-8.
- [72] T.H. Mourey, L.A. Slater, R.C. Galipo, R.J. Koestner, Size-exclusion chromatography of perfluorosulfonated ionomers, *Journal of Chromatography A* 1218 (2011) 5801-5809.

- [73] D. Wu, S.J. Paddinson, J.A. Elliott, Effect of Molecular Weight on Hydrated Morphologies of the Short-Side-Chain Perfluorosulfonic Acid Membrane, *Macromolecules* 42 (2009) 3358-3367.
- [74] T.D. Gierke, G.E. Munn, F.C. Wilson, The Morphology in Nafion[®] Perfluorinated Membrane Products, as Determined by Wide- and Small-Angle X-Ray Studies, *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition* 19 (1981) 1687-1704.
- [75] G. Gebel, P. Aldebert, M. Pineri, Structure and Related Properties of Solution-Cast Perfluorosulfonated Ionomer Films, *Macromolecules* 20 (1987) 1425-1428.
- [76] R.B. Moore, C.R. Martin, Chemical and Morphological Properties of Solution-Cast Perfluorosulfonate Ionomers, *Macromolecules* 21 (1988) 1334-1339.
- [77] R.B. Moore, C.R. Martin, Morphology and Chemical Properties of the Dow Perfluorosulfonate Ionomers, *Macromolecules* 22 (1989) 3594-3599.
- [78] I.D. Stefanithis, K.A. Mauritz, Microstructural Evolution of a Silicon Oxide Phase in a Perfluorosulfonic Acid Ionomer by an in Situ Sol-Gel Reaction. 3. Thermal Analysis Studies, *Macromolecules* 23 (1990) 2397-2402.
- [79] R.B. Moore, K.M. Cable, T.L. Croley, Barriers to flow in semicrystalline ionomers. A procedure for preparing melt-processed perfluorosulfonate ionomer films and membranes, *Journal of Membrane Science* 75 (1992) 7-14.
- [80] G. Gebel, P. Aldebert, M. Pineri, Swelling study of perfluorosulphonated ionomer membranes, *Polymer* 34 (1993) 333-339.
- [81] S. Su, K.A. Mauritz, Dielectric Relaxation Studies of Annealed Short Side Chain Perfluorosulfonate Ionomers, *Macromolecules* 27 (1994) 2079-2086.
- [82] P.C. van der Heijden, L. Rubatat, O. Diat, Orientation of Drawn Nafion at Molecular and Mesoscopic Scales, *Macromolecules* 37 (2004) 5327-5336.
- [83] G. Gebel, O. Diat, Neutron and X-ray Scattering: Suitable Tools for Studying Ionomer Membranes, *Fuel Cells* 5 (2005) 261-276.
- [84] K.A. Page, K.M. Cable, R.B. Moore, Molecular Origins of the Thermal Transitions and Dynamic Mechanical Relaxations in Perfluorosulfonate Ionomers, *Macromolecules* 38 (2005) 6472-6484.
- [85] K.A. Page, F.A. Landis, A.K. Phillips, R.B. Moore, SAXS Analysis of the Thermal Relaxation of Anisotropic Morphologies in Oriented Nafion Membranes, *Macromolecules* 39 (2006) 3939-3946.
- [86] S.J. Osborn, M.K. Hassan, G.M. Divoux, D.W. Rhoades, K.A. Mauritz, R.B. Moore, Glass Transition Temperature of Perfluorosulfonic Acid Ionomers, *Macromolecules* 40 (2007) 3886-3890.
- [87] L.E. Alexander, *X-ray diffraction methods in polymer science*, 1. Auflage, Wiley-Interscience, New York 1969, SBN 471-02183-0.
- [88] K.M. Cable, K.A. Mauritz, R.B. Moore, Effects of Hydrophilic and Hydrophobic Counterions on the Coulombic Interactions in Perfluorosulfate Ionomers, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics* 33 (1995) 1065-1072.
- [89] C.-E. Tsai, B.-J. Hwang, Intermolecular Interactions Between Methanol/Water Molecules and Nafion[™] Membrane: An Infrared Spectroscopy Study, *Fuel Cells* 7 (2007) 408-416.

- [90] Z. Liang, W. Chen, J. Liu, S. Wang, Z. Zhou, W. Li, G. Sun, Q. Xin, FT-IR study of the microstructure of Nafion[®] membrane, *Journal of Membrane Science* 233 (2004) 39-44.
- [91] M. Bass, A. Berman, A. Singh, O. Konovalov, V. Freger, Surface Structure of Nafion in Vapour and Liquid, *Journal of Physical Chemistry B* 114 (2010) 3784-3790.
- [92] R. Hiesgen, S. Helmy, I. Galm, T. Morawietz, M. Handl, K.A. Friedrich, Microscopic Analysis of Current and Mechanical Properties of Nafion[®] Studied by Atomic Force Microscopy, *Membranes* 2 (2012) 783-803.
- [93] F. Scheiba, Electrode Structures of Polymer-Electrolyte Fuel Cells (PEFC) – An electron microscopy approach to the characterization of the electrode structure of polymer electrolyte fuel cells, Dissertation, Technische Universität Darmstadt (2009).
- [94] M. Iijima, Y. Sasaki, T. Osada, K. Miyamoto, M. Nagai, Nanostructure of Clusters in Nafion Studied by DSC, *International Journal of Thermophysics* 27 (2006) 1792-1802.
- [95] S.C. Yeo, A. Eisenberg, Physical Properties and Supermolecular Structure of Perfluorinated Ion-Containing (Nafion) Polymers, *Journal of Applied Polymer Science* 21 (1977) 875-898.
- [96] F. Bauer, S. Denneler, M. Willert-Porada, Influence of Temperature and Humidity on the Mechanical Properties of Nafion[®] 117 Polymer Electrolyte Membrane, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics* 43 (2005) 786-795.
- [97] M.B. Satterfield, J.B. Benzinger, Viscoelastic Properties of Nafion at Elevated Temperature and Humidity, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics* 47 (2009) 11-24.
- [98] M.B. Satterfield, Mechanical and Water Sorption Properties of Nafion and Composite Nafion/Titanium Dioxide Membranes for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells, Dissertation, Princeton University (2007).
- [99] P.W. Majsztik, A.B. Bocarsley, J.B. Benzinger, Viscoelastic Response of Nafion. Effects of Temperature and Hydration on Tensile Creep, *Macromolecules* 41 (2008) 9849-9862.
- [100] P.W. Majsztik, Mechanical and Transport Properties of Nafion[®] for PEM Fuel Cells; Temperature and Hydration Effects, Dissertation, Princeton University (2008).
- [101] K.A. Patankar, D.A. Dillard, S.W. Case, M.W. Ellis, Y.H. Lai, C.S. Gittleman, Linear Hygrothermal Viscoelastic Characterization of Nafion NRE 211 Proton Exchange Membrane, *Fuel Cells* 12 (2012) 787-799.
- [102] J. Li, J.K. Quincy, S.W. Case, M.W. Ellis, D.A. Dillard, Y.-H. Lai, M.K. Budinski, C.S. Gittleman, Characterizing the fracture resistance of proton exchange membranes, *Journal of Power Sources* 185 (2008) 374-380.
- [103] K.A. Patankar, D.A. Dillard, S.W. Case, M.W. Ellis, Y. Li, Y.-H. Lai, M.K. Budinski, C.S. Gittleman, Characterizing Fracture Energy of Proton Exchange Membranes Using a Knife Slit Test, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 48 (2010) 333-343.
- [104] A. Kusoglu, S. Savagatrup, K.T. Clark, A.Z. Weber, Role of Mechanical Factors in Controlling the Structure-Function Relationship of PFSA Ionomers, *Macromolecules* 45 (2012) 7467-7476.
- [105] R. Jia, B. Han, K. Levi, T. Hasegawa, J. Ye, R.H. Dauskhardt, Effect of Cation contamination and hydrated pressure loading on the mechanical properties of proton exchange membranes, *Journal of Power Sources* 196 (2011) 3803-3809.
- [106] R. Jia, B. Han, K. Levi, T. Hasegawa, J. Ye, R.H. Dauskardt, Mechanical durability of proton exchange membranes with catalyst platinum dispersion, *Journal of Power Sources* 196 (2011) 8234-8240.

- [107] S.H. de Almeida, Y. Kawano, Thermal Behavior of Nafion Membranes, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 58 (1999) 569-577.
- [108] C.N. Sun, K.L. Moore, T.A. Zawodzinski, Investigation of Transport Properties, Microstructure, and Thermal Behavior of PEFC Catalyst Layers, *ECS Transactions* 33 (2010) 1207-1215.
- [109] A. Ghielmi, P. Vaccarono, C. Troglia, V. Arcella, Proton Exchange Membranes based on short-side-chain perfluorinated ionomer, *Journal of Power Sources* 145 (2005) 108-115.
- [110] H.-Y. Jung, J.W. Kim, Role of the glass transition temperature of Nafion 117 membrane in the preparation of the membrane electrode assembly in a direct methanol fuel cell (DMFC), *International Journal of Hydrogen Energy* 37 (2012) 12580-12585.
- [111] Q. Zhao, P. Majsztrik, J. Benzinger, Diffusion and Interfacial Transport of Water in Nafion, *The Journal of Physical Chemistry B*, 115 (2011) 2717-2727.
- [112] L.A. Zook, J. Leddy, Density and Solubility of Nafion: Recast, Annealed, and Commercial Films, *Analytical Chemistry* 68 (1996) 3793-3796.
- [113] P.W. Majsztrik, M.B. Satterfield, A.B. Bocarsley, J.B. Benzinger, Water sorption, desorption and transport in Nafion membranes, *Journal of Membrane Science* 301 (2007) 93-106.
- [114] P. Majsztrik, A. Bocarsley, J. Benzinger, Water Permeation through Nafion Membranes: The Role of Water Activity, *The Journal of Physical Chemistry B* 112 (2008) 16280-16289.
- [115] Q. Duan, H. Wang, J. Benzinger, Transport of liquid water through Nafion membranes, *Journal of Membrane Science* 392-393 (2012) 88-94.
- [116] M.Adachi, T. Navessin, Z. Xie, B. Frisken, S. Holdcroft, Correlation of In Situ and Ex Situ Measurements of Water Permeation Through Nafion NRE211 Proton Exchange Membranes, *Journal of the Electrochemical Society* 156 (2009) B782-B790.
- [117] D.T. Hallinan Jr., Y.A. Elabd, Diffusion of Water in Nafion Using Time-Resolved Fourier Transform Infrared-Attenuated Total Reflectance Spectroscopy, *The Journal of Physical Chemistry B* 113 (2009) 4257-4266.
- [118] P. Scharfer, Zum Stofftransport in Brennstoffzellenmembranen – Untersuchungen mit Hilfe der konfokalen Mikro-Raman-Spektroskopie, Dissertation, Universität Karlsruhe (TH) (2009).
- [119] G.S. Hwang, D.Y. Parkinson, A. Kusoglu, A.A. MacDowell, A.Z. Weber, Understanding Water Uptake and Transport in Nafion Using X-ray Microtomography, *ACS Macro Letters* 2 (2013) 288-291.
- [120] C.H. Lee, H.B. Park, Y.M. Lee, R.D. Lee, Importance of Proton Conductivity Measurement in Polymer Electrolyte Membrane for Fuel Cell Application, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 44 (2005) 7617-7626.
- [121] S. Slade, S.A. Campbell, T.R. Ralph, F.C. Walsh, Ionic Conductivity of an Extruded Nafion 1100 EW Series of Membranes, *Journal of The Electrochemical Society* 149 (2002) A1556-A1564.
- [122] M. Casciola, G. Alberti, M. Sganappa, R. Narducci, On the decay of Nafion proton conductivity at high temperature and relative humidity, *Journal of Power Sources* 162 (2006) 141-145.
- [123] S. Ma, Z. Siroma, H. Tanaka, Anisotropic Conductivity Over In-Plane and Thickness Directions in Nafion-117, *Journal of The Electrochemical Society* 153 (2006) A2274-A2281.

- [124] T.A. Zawodzinski, C. Derouin, S. Radzinski, R.J. Sherman, V.T. Smith, T.E. Springer, S. Gottesfeld, Water Uptake by and Transport Through Nafion[®] 117 Membranes, *Journal of The Electrochemical Society* 140 (1993) 1041-1047.
- [125] S. Sone, P. Ekdunge, D. Simonsson, Proton Conductivity of Nafion 117 as Measured by a Four-Electrode AC Impedance Method, *Journal of The Electrochemical Society* 143 (1996) 1254-1259.
- [126] T. Soboleva, Z. Xie, Z. Shi, E. Tsang, T. Navessin, S. Holdcroft, Investigation of the through-plane impedance technique for evaluation of anisotropy of proton conducting polymer membranes, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 622 (2008) 145-152.
- [127] X. Luo, S. Holdcroft, A. Mani, Y. Zhang, Z. Shi, Water, proton, and oxygen transport in high IEC, short side chain PFSA ionomer membranes: consequences of a frustrated network, *Physical Chemistry Chemical Physics* 13 (2011) 18055-18062.
- [128] M.A. Modestino, A. Kusoglu, A. Hexemer, A.Z. Weber, R.A. Segalman, Controlling Nafion Structure and Properties via Wetting Interactions, *Macromolecules* 45 (2012) 4681-4688.
- [129] Z. Siroma, R. Kakitsubo, N. Fujiwara, T. Ioroi, S. Yamazaki, K. Yasuda, Depression of proton-conductivity in recast Nafion[®] film measured on flat substrate, *Journal of Power Sources* 189 (2004) 994-998.
- [130] D.K. Paul, A. Fraser, K. Karan, Towards the understanding of proton conduction mechanism in PEMFC catalyst layer: Conductivity of adsorbed Nafion films, *Electrochemistry Communications* 13 (2011) 774-777.
- [131] A. Sundaramoorthi, Fundamental Understanding Of Physicochemical Properties Of Ultra-Thin Polymer Films, Dissertation, Georgia Institute of Technology (2011).
- [132] M.A. Modestino, D.K. Paul, S. Dishari, S.A. Petrina, F.I. Allen, M.A. Hickner, K. Karan, R.A. Segalman, A.Z. Weber, Self-Assembly and Transport Limitations in Confined Nafion Films, *Macromolecules* 46 (2013) 867-873.
- [133] G.C. Abuin, M.C. Fuertes, H.R. Corti, Substrate effect on the swelling and water sorption of Nafion nanomembranes, *Journal of Membrane Science* 428 (2013) 507-515.
- [134] S. Kim, J.A. Dura, K.A. Page, B.W. Rowe, K.G. Yager, H.-J. Lee, C.L. Soles, Surface-Induced Nanostructure and Water Transport of Thin Proton-Conducting Polymer Films, *Macromolecules* 46 (2013) 5630-5637.
- [135] S. Liao, B. Li, Y. Li, Physical Characterization of Electrocatalysts, in: J. Zhang, PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers – Fundamentals and Applications, 1. Auflage, Springer-Verlag, London 2008, ISBN 978-1-84800-935-6.
- [136] S. Zils, M. Timpel, T. Arlt, A. Wolz, I. Manke, C. Roth, 3D Visualisation of PEMFC Electrode Structures Using FIB Nanotomography, *Fuel Cells* 10 (2010) 966-972.
- [137] S. Thiele, R. Zengerle, C. Ziegler, Nano-Morphology of a Polymer Electrolyte Fuel Cell Catalyst Layer – Imaging, Reconstruction and Analysis, *Nano Research* 4 (2011) 849-860.
- [138] F. Scheiba, U. Kunz, H. Butsch, S. Zils, H. Fuess, C. Roth, Imaging the Electrode-GDL Interface by a modified Wood's Intrusion Process, *ECS Transactions* 28 (2010) 85-92.
- [139] T. Suzuki, S. Tsushima, S. Hirai, Effects of Nafion[®] ionomer and carbon particles on structure formation in a proton-exchange membrane fuel cell catalyst layer fabricated by the decal-transfer method, *International Journal of Hydrogen Energy* 36 (2011) 12361-12369.

- [140] J. Xie, F. Garzon, T. Zawodzinski, W. Smith, Ionomer Segregation in Composite MEAs and Its Effect on Polymer Electrolyte Fuel Cell Performance, *Journal of The Electrochemical Society* 151 (2004) A1084-A1093.
- [141] H.M. Yu, J.O. Schumacher, M. Zobel, C. Hebling, Analysis of membrane electrode assembly (MEA) by environmental scanning electron microscopy (ESEM), *Journal of Power Sources* 145 (2005) 216-222.
- [142] S. Zils, Elektronenmikroskopische Untersuchungen der Elektrodenstrukturen von Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzellen – 3D und in-situ, Dissertation, Technische Universität Darmstadt (2012).
- [143] H. Schulenberg, C. Roth, F. Scheiba, Advanced microscopy techniques for the characterization of polymer electrolyte membrane fuel cell components, in: C. Hartnig, C. Roth, *Polymer Electrolyte Membrane and Direct Methanol Fuel Cell Technology – In Situ Characterization Techniques for Low Temperature Fuel Cells*, 1. Auflage, Woodhead Publishing, Sawston 2012, ISBN 978-1-84569-774-7.
- [144] R. Grothausmann, G. Zehl, I. Manke, S. Fiechter, P. Bogdanoff, I. Dorbandt, A. Kupsch, A. Lange, M. Hentschel, G. Schumacher, J. Banhart, Quantitative structural assessment of heterogeneous catalysts by electron tomography, *Journal of the American Chemical Society* 133 (2011) 18161-18171.
- [145] S. Kohjiya, A. Katoh, T. Suda, J. Shimanuki, Y. Ikeda, Visualisation of carbon black networks in rubbery matrix by skeletonisation of 3D-TEM image, *Polymer* 47 (2006) 3298-3301.
- [146] F.-Y. Zhang, S.G. Advani, A.K. Prasad, M.E. Boggs, S.P. Sullivan, T.P. Beebe Jr., Quantitative characterization of catalyst layer degradation in PEM fuel cells by X-ray photoelectron spectroscopy, *Electrochimica Acta* 54 (2009) 4025-4030.
- [147] V. Parry, G. Berthomé, J.-C. Joud, O. Lemaire, A.A. Franco, XPS investigations of the proton exchange membrane fuel cell active layers aging: Characterization of the mitigating role of an anodic CO contamination on cathode degradation, *Journal of Power Sources* 196 (2011) 2530-2538.
- [148] M. Schulze, M. Lorenz, T. Kaz, XPS study of electrodes formed from a mixture of carbon black and PTFE powder, *Surface And Interface Analysis* 34 (2002) 646-651.
- [149] D. Susac, V. Berejnov, A.P. Hitchcock, J. Stumper, STXM Study of the Ionomer Distribution in PEM Fuel Cell Catalyst Layers, *ECS Transactions* 41 (2011) 629-635.
- [150] Y. Chung, C. Pak, G.-S. Park, W.S. Jeon, J.-R. Kim, Y. Lee, H. Chang, D. Seung, Understanding a Degradation Mechanism of Direct Methanol Fuel Cell Using TOF-SIMS and XPS, *The Journal of Physical Chemistry C* 112 (2008) 313-318.
- [151] L. Zhang, K. Lee, J. Zhang, The effect of heat treatment on nanoparticle size and ORR activity for carbon-supported Pd-Co alloy electrocatalysts, *Electrochimica Acta* 52 (2007) 3088-3094.
- [152] I. Esparbé, E. Brillas, F. Centellas, J.A. Garrido, R.M. Rodriguez, C. Arias, P.-L. Cabot, Structure and electrocatalytic performance of carbon-supported platinum nanoparticles, *Journal of Power Sources* 190 (2009) 201-209.
- [153] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, Adsorption of Gases in Multimolecular Layers, *Journal of the American Chemical Society* 60 (1938) 309-319.

- [154] S. Lowell, J.E. Shields, M.A. Thomas, M. Thommes, *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density*, 1. Auflage, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht 2004, ISBN 1-4020-2302-2.
- [155] E.P. Barrett, L.G. Joyner, P.P. Halenda, The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms, *Journal of the American Chemical Society* 73 (1951) 373-380.
- [156] B.C. Lippens, J.H. de Boer, Studies on pore systems in catalysts: V. The t method, *Journal of Catalysis* 4 (1965) 319-323.
- [157] M. Uchida, Y. Aoyama, N. Eda, A. Ohta, Investigation of the Microstructure in Catalyst Layer and Effects of Perfluorosulfonate Ionomer and PTFE-Loaded Carbon on the Catalyst Layer of Polymer Electrolyte Fuel Cells, *Journal of The Electrochemical Society* 142 (1995) 4143-4149.
- [158] T. Soboleva, X. Zhao, K. Malek, Z. Xie, T. Navessin, S. Holdcroft, On the Micro-, Meso-, and Macroporous Structures of Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell Catalyst Layers, *ACS Applied Materials & Interfaces* 2 (2010) 375-384.
- [159] ASTM International, *Standard Test Method for Hydrogen Chemisorption on Supported Platinum Catalysts by Volumetric Vacuum Method*, Beuth Verlag GmbH (2008), ASTM D3908 – 03 (2008).
- [160] DIN Deutsches Institut für Normung e.V., *Bestimmung des Dispersionsgrades von Metallen durch Chemisorption – Teil 1: Grundlagen*, Beuth Verlag GmbH (2004), 160-1:2004-03.
- [161] T. Soboleva, K. Malek, Z. Xie, T. Navessin, S. Holdcroft, PEMFC Catalyst Layers: The Role of Micropores and Mesopores on Water Sorption and Fuel Cell Activity, *ACS Applied Materials & Interfaces* 3 (2011) 1827-1837.
- [162] D.D. Do, H.D. Do, A model for water adsorption in activated carbon, *Carbon* 38 (2000) 767-773.
- [163] S. Furmaniak, P.A. Gauden, A.P. Terzyk, G. Rychlicki, R.P. Wesolowski, P. Kowalczyk, Heterogeneous Do-Do model of water adsorption on carbons, *Journal of Colloid and Interface Science* 290 (2005) 1-13.
- [164] A. Kusoglu, A. Kwong, K.T. Clark, H.P. Gunterman, A.Z. Weber, Water Uptake of Fuel-Cell Catalyst Layers, *Journal of The Electrochemical Society* 159 (2012) F530-F535.
- [165] Y.M. Volfkovich, V.E. Sosenkin, V.S. Bagotsky, Structural and wetting properties of fuel cell components, *Journal of Power Sources* 195 (2010) 5429-5441.
- [166] J.T. Gostick, M.A. Ioannidis, M.W. Fowler, M.D. Pritzker, On the role of the microporous layer in PEMFC operation, *Electrochemistry Communications* 11 (2009) 576-579.
- [167] J. Zhang, J. Zhang, *Catalyst Layer/MEA Performance Evaluation*, in: J. Zhang, *PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers – Fundamentals and Applications*, 1. Auflage, Springer-Verlag, London 2008, ISBN 978-1-84800-935-6.
- [168] R. Subbaraman, D. Strmcnik, A. Paulikas, V. Stamenkovic, N. Markovic, Oxygen Reduction Reaction at Three-Phase Interfaces, *ChemPhysChem* 11 (2010) 2825-2833.
- [169] C. Boyer, S. Gamburgzev, O. Velez, S. Srinivasan, A.J. Appleby, Measurement of proton conductivity in the active layer of PEM fuel cell gas diffusion electrodes, *Electrochimica Acta* 43 (1998) 3703-3709.

- [170] C.Y. Du, P.F. Shi, X.Q. Cheng, G.P. Yin, Effective protonic and electronic conductivity of the catalyst layers in proton exchange membrane fuel cells, *Electrochemistry Communications* 6 (2004) 435-440.
- [171] D. Pantea, H. Darmstadt, S. Kaliaguine, L. Summchen, C. Roy, Electrical conductivity of thermal carbon blacks: Influence of surface chemistry, *Carbon* 39 (2001) 1147-1158.
- [172] P. Gode, F. Jaouen, G. Lindbergh, A. Lundblad, G. Sundholm, Influence of the composition on the structure and electrochemical characteristics of the PEFC cathode, *Electrochimica Acta* 48 (2003) 4175-4187.
- [173] T. Kaz, Herstellung und Charakterisierung von Membran-Elektroden-Einheiten fur Niedertemperatur Brennstoffzellen, Dissertation, Universitat Stuttgart (2008).
- [174] S.G. Kandlikar, Z. Lu, Thermal management issues in a PEMFC stack – A brief review of current status, *Applied Thermal Engineering* 29 (2009) 1276-1280.
- [175] M. Khandelwal, M.M. Mench, Direct measurement of trough-plane thermal conductivity and contact resistance in fuel cell materials, *Journal of Power Sources* 161 (2006) 1106-1115.
- [176] M. Miller, A. Bazylak, A review of polymer electrolyte membrane fuel cell stack testing, *Journal of Power Sources* 196 (2011) 601-613.
- [177] J. Durst, A. Lamibrac, F. Charlot, J. Dillet, L.F. Castanheira, G. Maranzana, L. Dubau, F. Maillard, M. Chatenet, O. Lottin, Degradation heterogeneities induced by repetitive start/stop events in proton exchange membrane fuel cell: Inlet vs. outlet and channel vs. land, *Applied Catalysis B: Environmental* 138-139 (2013) 416-426.
- [178] Z. Qi, Electrochemical Methods for Catalyst Activity Evaluation, in: J. Zhang, PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers – Fundamentals and Applications, 1. Auflage, Springer-Verlag, London 2008, ISBN 978-1-84800-935-6.
- [179] N. Wagner, Characterization of membrane electrode assemblies in polymer electrolyte fuel cells using a.c. impedance spectroscopy, *Journal of Applied Electrochemistry* 32 (2002) 859-863.
- [180] N. Wagner, T. Kaz, K.A. Friedrich, Investigation of electrode composition of polymer fuel cells by electrochemical impedance spectroscopy, *Electrochimica Acta* 53 (2008) 7475-7482.
- [181] Y. Liu, M.W. Murphy, D.R. Baker, W. Gu, C. Ji, J. Jorne, H.A. Gasteiger, Proton Conduction and Oxygen Reduction Kinetics in PEM Fuel Cell Cathodes: Effects of Ionomer-to-Carbon Ratio and Relative Humidity, *Journal of The Electrochemical Society* 156 (2009) B970-B980.
- [182] C. Roth, Strukturelle und elektrochemische Charakterisierung rugetragerter Pt-Ru und Pt-Ru-W Katalysatoren fur die Anwendung in Membran-Brennstoffzellen, Dissertation, Technische Universitat Darmstadt (2002).
- [183] A.M. Chaparro, A.J. Martin, M.A. Folgado, B. Gallardo, L. Daza, Comparative analysis of the electroactive area of Pt/C PEMFC electrodes in liquid and solid polymer contact by underpotential hydrogen adsorption/desorption, *International Journal of Hydrogen Energy* 34 (2009) 4838-4846.
- [184] H. Iden, A. Ohma, An in situ technique for analyzing ionomer coverage in catalyst layers, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 693 (2013) 34-41.
- [185] M. Inaba, T. Kinumoto, M. Kiriake, R. Umebayashi, A. Tasaka, Z. Ogumi, Gas crossover and membrane degradation in polymer electrolyte fuel cells, *Electrochimica Acta* 51 (2006) 5746-5753.

- [186] S.S. Kocha, J.D. Yang, J.S. Yi, Characterization of Gas Crossover and Its Implications in PEM Fuel Cells, *American Institute of Chemical Engineers Journal* 52 (2006) 1916-1925.
- [187] H. Iden, A. Ohma, K. Shinohara, Analysis of Proton Transport in Pseudo Catalyst Layers, *Journal of The Electrochemical Society* 156 (2009) B1078-B1084.
- [188] A. Ohma, T. Mashio, K. Sato, H. Iden, Y. Ono, K. Sakai, K. Akizuki, S. Takaichi, K. Shinohara, Analysis of proton exchange membrane fuel cell catalyst layers for reduction of platinum loading at Nissan, *Electrochimica Acta* 56 (2011) 10832-10841.
- [189] H. Iden, K. Sato, A. Ohma, K. Shinohara, Relationship among Microstructure, Ionomer Property and Proton Transport in Pseudo Catalyst Layers, *Journal of The Electrochemical Society* 158 (2011) B987-B994.
- [190] X. Yuan, H. Wang, J.C. Sun, J. Zhang, AC impedance technique in PEM fuel cell diagnosis – A review, *International Journal of Hydrogen Energy* 32 (2007) 4365-4380.
- [191] H. Göhr, M. Mirnik, C.A. Schiller, Distortions of High Frequency Electrode Impedance: Their Causes and How to Avoid Them, *Journal of electroanalytical chemistry* 180 (1984) 273-285.
- [192] I.A. Schneider, D. Kramer, A. Wokaun, G.G. Scherer, Oscillations in Gas Channels: Unraveling the Characteristics of the Low Frequency Loop in Air-Fed PEFC Impedance Spectra, *Journal of The Electrochemical Society* 154 (2007) B770-B782.
- [193] Y. Liu, C. Ji, W. Gu, J. Jorne, H.A. Gasteiger, Effects of Catalyst Carbon Support on Proton Conduction and Cathode Performance in PEM Fuel Cells, *Journal of The Electrochemical Society* 158 (2011) B614-B621.
- [194] K.C. Neyerlin, W. Gu, J. Jorne, H.A. Gasteiger, Determination of Catalyst Unique Parameters for the Oxygen Reduction Reaction in a PEMFC, *Journal of The Electrochemical Society* 153 (2006) A1955-A1963.
- [195] K.C. Neyerlin, W. Gu, J. Jorne, A. Clark Jr., H.A. Gasteiger, Cathode Catalyst Utilization for the ORR in a PEMFC, *Journal of The Electrochemical Society* 154 (2007) B279-B287.
- [196] M.J. Cheah, I.G. Kevrekidis, J. Benzinger, Effect of Interfacial Water Transport Resistance on Coupled Proton and Water Transport Across Nafion, *The Journal of Physical Chemistry B* 115 (2011) 10239-10250.
- [197] K. Sato, A. Ohma, K. Yamaguchi, K. Shinohara, Analysis of Water Transport in Catalyst Layers, *ECS Transactions* 19 (2009) 39-50.
- [198] K. Sato, A. Ohma, K. Yamaguchi, K. Shinohara, Analysis of Water Transport in Catalyst Layers: The Effect of Carbon Supports, *ECS Transactions* 25 (2009) 273-283.
- [199] B.S. Pivovar, Y.S. Kim, The Membrane-Electrode Interface in PEFCs: I. A Method for Quantifying Membrane-Electrode Interfacial Resistance, *Journal of The Electrochemical Society* 154 (2007) B739-B744.
- [200] Y.S. Kim, M. Einsla, J.E. McGrath, B.S. Pivovar, The Membrane-Electrode Interface in PEFCs: II. Impact on Fuel Cell Durability, *Journal of The Electrochemical Society* 157 (2010) B1602-B1607.
- [201] Y.S. Kim, B.S. Pivovar, The Membrane-Electrode Interface in PEFCs: IV. The origin and implications of interfacial resistance, *Journal of The Electrochemical Society* 157 (2010) B1616-B1623.
- [202] T. Mashio, A. Ohma, S. Yamamoto, K. Shinohara, Analysis of Reactant Gas Transport in a Catalyst Layer, *ECS Transactions* 11 (2007) 529-540.

- [203] K. Sakai, K. Sato, T. Mashio, A. Ohma, K. Yamaguchi, K. Shinohara, Analysis of Reactant Gas Transport in Catalyst Layers; Effects of Pt-loadings, ECS Transactions 25 (2009) 1193-1201.
- [204] N. Nonoyama, S. Okazaki, A.Z. Weber, Y. Ikogi, T. Yoshida, Analysis of Oxygen-Transport, Diffusion Resistance in Proton-Exchange-Membrane Fuel Cells, Journal of The Electrochemical Society 158 (2011) B416-B423.
- [205] M.M. Mench, E.C. Kumbur, T.N. Veziroglu, Polymer Electrolyte Fuel Cell Degradation, 1. Auflage, Elsevier, Waltham 2012, ISBN 978-0-12-386936-4.
- [206] S. Ye, Reversal-tolerant Catalyst Layers, in: J. Zhang, PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers – Fundamentals and Applications, 1. Auflage, Springer-Verlag, London 2008, ISBN 978-1-84800-935-6.
- [207] J. Li, Catalyst Layer Degradation, Diagnosis and Failure Mitigation, in: J. Zhang, PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers – Fundamentals and Applications, 1. Auflage, Springer-Verlag, London 2008, ISBN 978-1-84800-935-6.
- [208] H. Li, C. Song, J. Zhang, J. Zhang, Catalyst Contamination in PEM Fuel Cells, in: J. Zhang, PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers – Fundamentals and Applications, 1. Auflage, Springer-Verlag, London 2008, ISBN 978-1-84800-935-6.
- [209] S. Maaß, Langzeitstabilität der Kathoden-Katalysatorschicht in Polymerelektrolyt-Brennstoffzellen, Dissertation, Universität Stuttgart (2007).
- [210] I.D. Raistrick, Electrode Assembly for Use in a Solid Polymer Electrolyte Fuel Cell, US Patent 4876115 (1989).
- [211] M.S. Wilson, S. Gottesfeld, Thin-film catalyst layers for polymer electrolyte fuel cell electrodes, Journal of Applied Electrochemistry 22 (1992) 1-7.
- [212] D. Bevers, N. Wagner, M. von Bradke, Innovative Production Procedure for Low Cost PEFC Electrodes and Electrode/Membrane Structures, International Journal of Hydrogen Energy 23 (1998) 57-63.
- [213] R. Maric, Spray-based and CVD Processes for Synthesis of Fuel Cell Catalyst and Thin Catalyst Layers, in: J. Zhang, PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers – Fundamentals and Applications, 1. Auflage, Springer-Verlag, London 2008, ISBN 978-1-84800-935-6.
- [214] H. Zhang, X. Wang, J. Zhang, J. Zhang, Conventional Catalyst Ink Layer and MEA Preparation, in: J. Zhang, PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers – Fundamentals and Applications, 1. Auflage, Springer-Verlag, London 2008, ISBN 978-1-84800-935-6.
- [215] A. Mehmood, H.Y. Ha, An efficient decal transfer method using a roll-press to fabricate membrane electrode assemblies for direct methanol fuel cells, International Journal of Hydrogen Energy 37 (2012) 18463-18470.
- [216] A. Mehmood, H.Y. Ha, Parametric investigation of a high-yield decal technique to fabricate membrane electrode assemblies for direct methanol fuel cells, International Journal of Hydrogen Energy 38 (2013) 12427-12437.
- [217] H. Tang, S. Wang, S.P. Jiang, M. Pan, A comparative study of CCM and hot-pressed MEAs for PEM fuel cells, Journal of Power Sources 170 (2007) 140-144.
- [218] S. Jeon, J. Lee, G.M. Rios, H.-J. Kim, S.-Y. Lee, E. Cho, T.-H. Lim, J.H. Jang, Effect of ionomer content and relative humidity on polymer electrolyte membrane fuel cell (PEMFC)

- performance of membrane-electrode assemblies (MEAs) prepared by decal transfer method, *International Journal of Hydrogen Energy* 35 (2010) 9678-9686.
- [219] G. Bender, T.A. Zawodzinski, A.P. Saab, Fabrication of high precision PEFC membrane electrode assemblies, *Journal of Power Sources* 124 (2003) 114-117.
- [220] D. You, Y. Lee, H. Cho, J.-H. Kim, C. Pak, G. Lee, K.-Y. Park, J.Y. Park, High performance membrane electrode assemblies by optimization of coating process and catalyst layer structure in direct methanol fuel cells, *International Journal of Hydrogen Energy* 26 (2011) 5096-5103.
- [221] S. Thanasilp, M. Hunsom, Effect of MEA fabrication techniques on the cell performance of Pt-Pd/C electrocatalyst for oxygen reduction in PEM fuel cell, *Fuel* 89 (2010) 3847-3852.
- [222] D. Wheeler, G. Sverdrup, 2007 Status of Manufacturing: Polymer Electrolyte Membrane (PEM) Fuel Cells, NREL National Renewable Energy Laboratory, Golden 2008, Technical Report NREL/TP-560-41655.
- [223] J.H. Cho, J.M. Kim, J. Prabhuram, S.Y. Hwang, D.J. Ahn, H.Y. Ha, S.-K. Kim, Fabrication and evaluation of membrane electrode assemblies by low-temperature decal methods for direct methanol fuel cells, *Journal of Power Sources* 187 (2009) 378-386.
- [224] H.-S. Park, Y.-H. Cho, Y.H. Cho, I.-S. Park, N. Jung, M. Ahn, Y.-E. Sung, Modified Decal Method and Its Related Study of Microporous Layer in PEM Fuel Cells, *Journal of The Electrochemical Society* 155 (2008) B455-B460.
- [225] N.N. Krishnan, J. Prabhuram, Y.T. Hong, H.-J. Kim, K. Yoon, H.-Y. Ha, T.-H. Lim, S.-K. Kim, Fabrication of MEA with hydrocarbon based membranes using low temperature decal method for DMFC, *International Journal of Hydrogen Energy* 35 (2010) 5647-5655.
- [226] H.J. Cho, H. Jang, S. Lim, E. Cho, T.-H. Lim, I.-H. Oh, H.-J. Kim, J.H. Jang, Development of a novel decal transfer process for fabrication of high-performance and reliable membrane electrode assemblies for PEMFCs, *International Journal of Hydrogen Energy* 36 (2011) 12465-12473.
- [227] M.S. Saha, D.K. Paul, B.A. Peppley, K. Karan, Fabrication of catalyst-coated membrane by modified decal transfer technique, *Electrochemistry Communications* 12 (2010) 410-413.
- [228] M. Uchida, Y. Aoyama, N. Eda, A. Ohta, New Preparation Method for Polymer-Electrolyte Fuel Cells, *Journal of The Electrochemical Society* 142 (1995) 463-468.
- [229] D.-C. Huang, P.-Y. Yu, F.-J. Liu, S.-L. Huang, K.-L. Hsueh, Y.-C. Chen, C.-H. Wu, W.-C. Chang, F.-H. Tsau, Effects of Dispersion Solvent in Catalyst Ink on Proton Exchange Membrane Fuel Cell Performance, *International Journal of Electrochemical Science* 6 (2011) 2551-2565.
- [230] A. Therdthianwong, P. Ekdharmasuit, S. Therdthianwong, Fabrication and Performance of Membrane Electrode Assembly Prepared by a Catalyst-Coated Membrane Method: Effects of Solvents Used in a Catalyst Ink Mixture, *Energy Fuels* 24 (2010) 1191-1196.
- [231] H.-S. Park, Y.-H. Cho, Y.H. Cho, C.R. Jung, J.H. Jang, Y.-E. Sung, Performance Enhancement of PEMFC through temperature control in catalyst layer fabrication, *Electrochimica Acta* 53 (2007) 763-767.
- [232] T.-H. Yang, Y.-G. Yoon, G.-G. Park, W.-Y. Lee, C.-S. Kim, Fabrication of a thin catalyst layer using organic solvents, *Journal of Power Sources* 127 (2004) 230-233.

- [233] Z. Xie, X. Zhao, M. Adachi, Z. Shi, T. Mashio, A. Ohma, K. Shinohara, S. Holdcroft, T. Navessin, Fuel cell cathode catalyst layers from “green” catalyst inks, *Energy & Environmental Science* 1 (2008) 184-193.
- [234] M. Laporta, M. Pegoraro, L. Zanderighi, Recast Nafion-117 thin film from water solution, *Macromolecular Materials and Engineering* 282 (2000) 22-29.
- [235] H.-Y. Jung, K.-Y. Cho, Y.M. Lee, J.-K. Park, J.-H. Choi, Y.-E. Sung, Influence of annealing of membrane electrode assembly (MEA) on performance of direct methanol fuel cell (DMFC), *Journal of Power Sources* 163 (2007) 952-956.
- [236] J. Li, X. Yang, H. Tang, M. Pan, Durable and high performance Nafion membrane prepared through high-temperature annealing methodology, *Journal of Membrane Science* 361 (2010) 38-42.
- [237] J.E. Hensley, J.D. Way, S.F. Dec, K.D. Abney, The effects of thermal annealing on commercial Nafion[®] membranes, *Journal of Membrane Science* 298 (2007) 190-201.
- [238] S.Q. Song, Z.X. Liang, W.J. Zhou, G.Q. Sun, Q. Xin, V. Stergiopoulos, P. Tsiakaras, Direct methanol fuel cells: The effect of electrode fabrication procedure on MEAs structural properties and cell performance, *Journal of Power Sources* 145 (2005) 495-501.
- [239] P. Liu, G.-P. Yin, E.-D. Wang, J. Zhang, Z.-B. Wang, Influence of hot-pressing temperature on physical and electrochemical performance of catalyst coated membranes for direct methanol fuel cells, *Journal of Applied Electrochemistry* 39 (2009) 859-866.
- [240] C.Y. Chen, C.S. Tsao, Characterization of electrode structures and the related performance of direct methanol fuel cells, *International Journal of Hydrogen Energy* 31 (2006) 391-398.
- [241] Y.C. Park, S. Kang, S.-K. Kim, S. Lim, D.-H. Jung, D.-Y. Lee, Y.-G. Shul, D.-H. Peck, Effects of porous and dense electrode structures of membrane electrode assembly on durability of direct methanol fuel cells, *International Journal of Hydrogen Energy* 36 (2011) 15313-15322.
- [242] Y. Zhang, C. Wang, N. Wan, Z. Liu, Z. Mao, Study on a novel manufacturing process of membrane electrode assemblies for solid polymer electrolyte water electrolysis, *Electrochemistry Communications* 9 (2007) 667-670.
- [243] Z.X. Liang, T.S. Zhao, J. Prabhuram, A glue method for fabricating membrane electrode assemblies for direct methanol fuel cells, *Electrochimica Acta* 51 (2006) 6412-6418.
- [244] T. Sakai, Y. Kawami, H. Takenaka, E. Torikai, Effects of Surface Roughening of Nafion[®] on Electrode Plating, Mechanical Strength, and Cell Performances for SPE Water Electrolysis, *Journal of The Electrochemical Society* 137 (1990) 3777-3783.
- [245] J.H. Kim, J. Sohn, J.H. Cho, M.Y. Choi, I.G. Koo, W.M. Lee, Surface Modification of Nafion Membranes Using Atmospheric-Pressure Low-Temperature Plasmas for Electrochemical Applications, *Plasma Processes and Polymers* 5 (2008) 377-385.
- [246] J. Feichtinger, J. Kerres, A. Schulz, M. Walker, U. Schumacher, Plasma modifications of membranes for PEM fuel cells, *Journal of New Materials for Electrochemical Systems* 5 (2002) 155-162.
- [247] S.A. Cho, E.A. Cho, I.-H. Oh, H.-J. Kim, H.Y. Ha, S.-A. Hong, J.B. Ju, Surface modified Nafion[®] membrane by ion beam bombardment for fuel cell applications, *Journal of Power Sources* 155 (2006) 286-290.
- [248] A. Omosebi, R.S. Besser, Patterning the Cathode Catalyst Layer – Membrane Interface of a PEMFC for Elevated Power Density, *ECS Transactions* 41 (2011) 883-889.

- [249] J.F. Whitacre, R.D. Murphy, A. Marrie, S.M. Yalisove, Enhanced catalyst utilization in PEM fuel cells via ultrafast laser modification of the polymer exchange membrane surface, *Electrochemistry Communications* 11 (2009) 655-659.
- [250] B. Nakrumpai, K. Pruksathorn, P. Piumsomboon, Optimum condition of membrane electrode assembly fabrication for PEM fuel cells, *Korean Journal of Chemical Engineering* 23 (2006) 570-575.
- [251] Z.X. Liang, T.S. Zhao, C. Xu, J.B. Xu, Microscopic characterizations of membrane electrode assemblies prepared under different hot-pressing conditions, *Electrochimica Acta* 53 (2007) 894-902.
- [252] S. Kundu, M.W. Fowler, L.C. Simon, S. Grot, Morphological features (defects) in fuel cell membrane electrode assemblies, *Journal of Power Sources* 157 (2006) 650-656.
- [253] S. Kim, B.K. Ahn, M.M. Mench, Physical degradation of membrane electrode assemblies undergoing freeze/thaw cycling: Diffusion media effects, *Journal of Power Sources* 179 (2008) 140-146.
- [254] S. Kim, M.M. Mench, Physical degradation of membrane electrode assemblies undergoing freeze/thaw cycling: micro-structure effects, *Journal of Power Sources* 174 (2007) 206-220.
- [255] S. Kim, M. Khandelwal, C. Chacko, M.M. Mench, Investigation of the Impact of Interfacial Delamination on Polymer Electrolyte Fuel Cell Performance, *Journal of The Electrochemical Society* 156 (2009) B99-B108.
- [256] A.S. Danerol, C. Bas, L. Flandin, E. Claude, N.D. Alberola, Influence of ageing in fuel cell on membrane/electrodes interfaces, *Journal of Power Sources* 196 (2011) 3479-3484.
- [257] G. Lee, H. Lee, D. Kwon, Interfacial characterization of catalyst coating on electrolyte polymer through microscratch analysis in DMFC, *Electrochimica Acta* 52 (2007) 4215-4221.
- [258] R. Jia, S. Dong, T. Hasegawa, J. Ye, R.H. Dauskardt, Contamination and moisture absorption effects on the mechanical properties of catalyst coated membranes in PEM fuel cells, *International Journal of Hydrogen Energy* 37 (2012) 6790-6797.
- [259] DuPont™, Nafion® PFSA Membranes, NRE-211 and NRE-212, Datasheet.
- [260] J.W. Gillespie, L.A. Carlsson, A.J. Smiley, Rate-Dependent Mode I Interlaminar Crack Growth Mechanisms in Graphite/Epoxy and Graphite/PEEK, *Composite Science and Technology* 28 (1987) 1-15.
- [261] M. Nase, B. Langer, W. Grellmann, Fracture mechanics on polyethylene/polybutylene-1 peel films, *Polymer Testing* 27 (2008) 1017-1025.
- [262] B. Blackman, J.P. Dear, A.J. Kinloch, S. Osiyemi, The calculation of adhesive fracture energies from double-cantilever beam test specimens, *Journal of Materials Science Letters* 10 (1991) 253-256.
- [263] J.D. Gunderson, J.F. Brueck, A.J. Paris, Alternative test method for interlaminar fracture toughness of composites, *International Journal of Fracture* 143 (2007) 273-276.
- [264] DIN Deutsches Institut für Normung e.V., Kunststoffe – Bestimmung der Zugeigenschaften – Teil 3: Prüfbedingungen für Folien und Tafeln, Beuth Verlag GmbH (2010), EN ISO 527-3:1995 + AC:1998 + AC:2002 (D).
- [265] DIN Deutsches Institut für Normung e.V., Kunststoffe – Bestimmung der Zugeigenschaften – Teil 1: Allgemeine Grundsätze, Beuth Verlag GmbH (2010), E 264:2010-05.

- [266] D.R. Morris, J.T. Gostick, Determination of the in-plane components of the electrical conductivity tensor in PEM fuel cell gas diffusion layers, *Electrochimica Acta* 85 (2012) 665-673.
- [267] C.-Y. Ting, C.Y. Chen, A Study Of The Contacts Of A Diffused Resistor, *Solid-State Electronics* 14 (1971) 433-438.
- [268] D.K. Schroder, *Semiconductor Material and Device Characterization*, 3. Auflage, John Wiley & Sons, Hoboken 2006, ISBN 978-0-471-73906-7.
- [269] R.A. Weller, An algorithm for computing linear four-point probe thickness correction factors, *Review Of Scientific Instruments* 72 (2001) 3580-3586.
- [270] D.S. Perloff, Four-Point Sheet Resistance Correction Factors For Thin Rectangular Samples, *Solid-State Electronics* 20 (1977) 681-687.
- [271] DIN Deutsches Institut für Normung e.V., Bestimmung der spezifischen Oberfläche von Festkörpern mittels Gasadsorption – BET-Verfahren, Beuth Verlag GmbH (2014), DIN ISO 9277:2014-10.
- [272] M.C. Lefebvre, R.B. Martin, P.G. Pickup, Characterization of Ionic Conductivity Profiles within Proton Exchange Membrane Fuel Cell Gas Diffusion Electrodes by Impedance Spectroscopy, *Electrochemical and Solid-State Letters* 2 (1999) 259-261.
- [273] Y. Liu, M.W. Murphy, D.R. Baker, W. Gu, C. Ji, J. Jorne, H.A. Gasteiger, Determination of Electrode Sheet Resistance in Cathode Catalyst Layer by AC Impedance, *ECS Transactions* 11 (2007) 473-484.
- [274] M. Cimenti, D. Bessarabov, M. Tam, J. Stumper, Investigation of Proton Transport in the Catalyst Layer of PEM Fuel Cells by Electrochemical Impedance Spectroscopy, *ECS Transactions* 28 (2010) 147-157.
- [275] D. Malevich, J.G. Pharoah, B.A. Peppley, K. Karan, On the determination of PEM fuel cell catalyst layer resistance from impedance measurement in H₂/N₂ cells, *ECS Transactions* 41 (2011) 721-732.
- [276] J.T. Wescott, Y. Qi, L. Subramanian, T.W. Capehart, Mesoscale simulation of morphology in hydrated perfluorosulfonic acid membranes, *The Journal of Chemical Physics* 124 (2006) 134702:1-134702:14.
- [277] S. Yang, Y.-W. Zhang, Analysis of nanoindentation creep for polymeric materials, *Journal of Applied Physics* 95 (2004) 3655-3666.
- [278] W. Grellmann, S. Seidler, *Kunststoffprüfung*, 2. Auflage, Carl Hanser Verlag, München 2011, ISBN 978-3-446-42722-8.
- [279] Y. Tang, A. Kusoglu, A.M. Karlsson, M.H. Santare, S. Cleghorn, W.B. Johnson, Mechanical properties of a reinforced composite polymer electrolyte membrane and its simulated performance in PEM fuel cells, *Journal of Power Sources* 175 (2008) 817-825.
- [280] Y.M. Boiko, R.E. Prud'homme, Interdiffusion and Adhesion at the Interface of a Polystyrene-Poly(2,6-Dimethyl-1,4-Phenyleneoxide) Blend Below the Glass Transition Temperature, *Mechanics of Composite Materials* 35 (1999) 441-446.
- [281] Y.M. Boiko, New Simple Method of Measuring the Surface Glass Transition Temperature of Polymers, *Journal of Polymer Physics: Part B: Polymer Physics* 48 (2010) 2012-2021.

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2.1:	Vereinfachter schematischer Aufbau einer PEMFC-Zelleinheit	4
Abbildung 2.2:	Struktur der Nafion [®] -Membran [2;S.32]	5
Abbildung 2.3:	a) Charakteristische Mikrostruktur einer Catalyst Coated Membrane (SE-Detektor); b) Queransicht einer Catalyst Coated Membrane mit deutlich erkennbarer Agglomeration in den Elektroden (BSE-Detektor)	7
Abbildung 2.4:	Typische Kohlefaserstrukturen von Gasdiffusionslagen: a) papierartig; b) gewebeartig; c) vliesartig [8;S.4ff.]	8
Abbildung 2.5:	Strom-Spannungs-Kennlinien einer Membran-Elektroden-Einheit mit klassischer Unterteilung der Verlustbereiche und Einfluss von relativer Feuchte bei Zelltemperatur von 60 °C	9
Abbildung 3.1:	Intermolekulare Potentialenergie als Funktion des Teilchenabstands nach [9]	11
Abbildung 3.2:	Molekulare Bindungskräfte nach [11;S.317]	12
Abbildung 3.3:	Die drei Rissöffnungsarten oder Belastungsmodi [21;S.66]	14
Abbildung 3.4:	Die K _r -dominierte Zone [21;S.75]	15
Abbildung 3.5:	Verschlaufungen und kritisches Molekulargewicht [27;S.1350]	18
Abbildung 3.6:	Veränderung der Kettenkonfiguration laut Reptationsmodell nach [27;S.1341]	19
Abbildung 4.1:	Die drei Herstellungsalternativen der Membran-Elektroden-Einheit: (a) GDL-basierter Ansatz; (b) CCM-basierter direkter Ansatz; (c) CCM-basierter indirekter Ansatz über Decal-Prozess	44
Abbildung 5.1:	Probenkonfiguration und Datenauswertung im T-Peel-Test	52
Abbildung 5.2:	REM-Aufnahmen typischer Bruchflächen je Herstellungsvariante des Double Cantilever Beam-Tests: a) Haftklebevariante; b) und c) Varianten mit einfacher und zweifacher Verklebung mit Reaktivklebstoff; a) und c) per SE-Detektor, b) per InBeam-Detektor	53
Abbildung 5.3:	a) Schematischer Aufbau Double Cantilever Beam (DCB)-Prüfling; b) Typische Kraft-Weg-Diagramme beim DCB-Test an Elektroden gleichen Typs	55
Abbildung 5.4:	DCB-Test an Elektroden a) Auswertung per Balkenmethode; b) Auswertung per Öffnungswinkelmethode	56
Abbildung 5.5:	DCB-Test an Elektroden: Vergleich der Auswertemethoden zur Ermittlung der kritischen Energiefreisetzungsrate	57
Abbildung 5.6:	a) Oberflächentopografie in Rohdatenform; b) Höheninformation in Histogrammform; c) Zuordnung der Oberflächentopografie zu Rissen, Normalebene und Agglomeraten	62
Abbildung 5.7:	Grundidee und Dimensionen der verwendeten Aufbauten zur Widerstandsmessung: a) 4-Leiterbahnverfahren; b) 4-Spitzenverfahren	64
Abbildung 5.8:	Typische Stickstoffisothermen: a) Kat-Pulver; b) Elektrode auf Decal-Folie	67
Abbildung 5.9:	Repräsentative Rohdaten von Zyklovoltammetriemessungen mit Spannungs-änderungsraten von 100 mV/s und 2 mV/s: a) 30 % relative Feuchte; b) 100 % relative Feuchte	71
Abbildung 5.10:	a) Ansatz zur Bestimmung von elektrochemisch aktiver Oberfläche (ECSA) und Doppelschichtkapazität aus Differenz der Zyklen mit Spannungsveränderungsrate von 100 mV/s und 2 mV/s; b) Ansatz zur	

	<i>Bestimmung von Wasserstoffpermeation und elektrischem Widerstand der Membran über Messungen mit Spannungsveränderungsrate 2 mV/s</i>	72
Abbildung 5.11:	<i>Ersatzschaltbild zur H₂/N₂-Impedanzspektroskopie von Membran-Elektroden-Einheiten: a) Theoretisches „Transmission Line Model“ mit Darstellung der Elektrode durch unendlich viele Widerstand-Kondensator-Paare; b) Praktisch verwendetes Modell mit Warburg-Impedanz W als äquivalenter Elektrodendarstellung</i>	73
Abbildung 5.12:	<i>Repräsentative Rohdaten und Fit nach Abbildung 5.11 b) im Frequenzbereich von 10 bis 10000 Hz: Jeweils gute Übereinstimmung bei höheren, erhebliche Abweichungen bei niederen Frequenzen: a) relative Feuchte 30 %; b) relative Feuchte 100 %</i>	74
Abbildung 6.1:	<i>a) Adhäsion als Funktion von Zeit und Temperatur bei 0,4 MPa, b) Steigung der linearen Sektionen: Modell versus Messdaten</i>	76
Abbildung 6.2:	<i>Zeit-Temperatur-Masterkurve für 140 °C und 0,4 MPa</i>	77
Abbildung 6.3:	<i>a) Adhäsion als Funktion von Zeit und Temperatur bei 12 MPa; b) Zeit-Temperatur-Masterkurve für 140 °C und 12 MPa</i>	78
Abbildung 6.4:	<i>a) Verhältnis der Peel-Kräfte bei Fügen mit 12 MPa und 0,4 MPa bei verschiedenen Zeiten und Temperaturen; b) Zeit-Temperatur-Masterkurven für verschiedene Drücke</i>	79
Abbildung 6.5:	<i>Einfluss von Temperatur und Zeit auf die Kohäsion der Elektrode</i>	83
Abbildung 6.6:	<i>Einfluss von Temperatur und Zeit auf Adhäsion Elektrode / Decal bei 0,4 und 2,4 MPa</i>	85
Abbildung 6.7:	<i>Zeit-Temperatur-Masterkurven für Referenztemperatur 170 °C bei 0,4 und 2,4 MPa</i>	86
Abbildung 6.8:	<i>Verhältnis der Zunahme der Adhäsion durch Fügen bei 2,4 und 0,4 MPa für verschiedene Zeiten und Temperaturen</i>	87
Abbildung 6.9:	<i>Prozentualer Übertrag im Transferprozess: a) Abhängigkeit von Geschwindigkeit und Temperatur; b) Abhängigkeit von Druck</i>	89
Abbildung 7.1:	<i>Repräsentative Aufnahmen zur Dickenmessung von Membranen: a) unbehandelte Probe im Rasterelektronenmikroskop (REM) nach Kryobruch; b) kalandrierte Probe im REM; c) unbehandelte Probe im Lichtmikroskop nach Schliff (LM); d) kalandrierte Probe im LM</i>	93
Abbildung 7.2:	<i>Zugkurven der Membranvarianten: a) 1. Bearbeitungscharge mit 3-monatiger Äquilibration; b) später bearbeitete und gemessene Kontrollcharge mit 1-monatiger Äquilibration</i>	94
Abbildung 7.3:	<i>Weiterreißverhalten der Membranvarianten: a) Weiterreißkraft; b) Kritische Energiefreisetzungsrate</i>	95
Abbildung 7.4:	<i>Differential Scanning Calorimetry (DSC)-Messungen der Membranvarianten: a) gesamter Messbereich; b) prozessrelevanter Messbereich</i>	96
Abbildung 7.5:	<i>Röntgenbeugungsmessung der Membranvarianten in Produktionsrichtung: a) gesamtes Diffraktogramm; b) zur Beurteilung der Kristallinität herangezogener Ausschnitt</i>	98
Abbildung 7.6:	<i>Wasseraufnahme der Membranvarianten als Funktion der relativen Feuchte bei 25 °C</i>	98
Abbildung 7.7:	<i>Oberflächenstruktur von Variante „Basis 2“ im Rasterelektronenmikroskop a) SE-Detektor, 50x; b) SE-Detektor, 500x; c) SE-Detektor, 50000x; d) BSE-Detektor, 500x</i>	103

Abbildung 7.8: Normierte Kennwerte zu a) Rissen und b) Agglomeraten der fünf Varianten	104
Abbildung 7.9: Typische Queransicht einer Elektrode auf Decal-Folie im Rasterelektronen- und Lichtmikroskop (REM, LM): a) Repräsentative Dicke einer Elektrode im REM; b) Lokal dickerer Bereich mit Agglomerat im REM; c) Repräsentative Ansicht einer Elektrode im LM; d) Lokal dickerer Bereich mit Agglomerat und angrenzendem Riss im LM	106
Abbildung 7.10: Elektrische in-plane Leitfähigkeit im 4-Leiterbahn-Verfahren nach Variante, Reihe und Position	107
Abbildung 7.11: Vergleich 4-Leiterbahn- und 4-Spitzenmessung je Variante an gleichen Proben	108
Abbildung 7.12: Abweichung Schichtwiderstand Probe vom Mittelwert der Variante: Vergleich 4-Leiterbahn- und 4-Spitzenmessung an gleichen Proben, Vergleich 4-Leiterbahnmethode der jeweils 30 mm in Produktionsrichtung entfernten Proben	108
Abbildung 7.13: BET-Oberflächen der Varianten: normiert auf Sollgewicht der Elektrode und normiert auf gemessenes Gewicht von Elektrode und Decal-Folie	110
Abbildung 7.14: Porenvolumina der Varianten: normiert auf Sollgewicht der Elektrode	111
Abbildung 7.15: Wasseraufnahme der Elektrode und anteilig gewichtete Aufnahme der Komponenten	113
Abbildung 7.16: Zugängliche aktive Platinoberfläche der Elektrode je Variante und Probe: Vergleich von Normierung auf gemessenes Elektrodengewicht und Normierung auf Elektrodensollgewicht	114
Abbildung 7.17: Oberflächenstruktur von Variante „Kal“ a) SE-Detektor, 500x; b) SE-Detektor, 50x	115
Abbildung 7.18: Repräsentative, per Algorithmus klassifizierte Darstellung der Elektrodenoberflächen: Einfluss der Kalandrierung: a) Variante „Basis 2“; b) Variante „Kal“	116
Abbildung 7.19: In-plane Leitfähigkeit im 4-Leiterverfahren nach Variante und Position: Einfluss von Transferparametern	117
Abbildung 7.20: Porenvolumen der Varianten: Einfluss von Ausheizen und Kalandrierung	118
Abbildung 7.21: Adsorptions- und Desorptionsisotherme nahe $p/p_0 = 1$: Einfluss von Kalandrierung	119
Abbildung 7.22: Porenvolumenverteilung aus a) Adsorption und b) Desorption: Einfluss von Kalandrierung	119
Abbildung 7.23: Wassersorption je Variante und Probe: Darstellung der jeweils ersten Messung	120
Abbildung 7.24: Zugängliche aktive Platinoberfläche pro Gramm Elektrode der Varianten: Einfluss von Ofenbehandlung und Kalandrierung	121
Abbildung 7.25: Röntgendiffraktogramme von Katalysator und Elektrode: a) unbehandelter und ofenbehandelter Katalysator; b) unbehandelte („Ofen“), ofenbehandelte („Basis 2“) und kalandrierte („Kalandrier“) Elektrode	121
Abbildung 7.26: Repräsentative Strom-Spannungs- und Leistungs-Kennlinien an den Betriebspunkten „Normal“, „Feucht“ und „Heiß“	126

<i>Abbildung 7.27: Einfluss des Tintenprozesses: Strom-Spannungs-Kennlinien je Variante und Probe am Betriebspunkt „Normal“: a) Gesamte Kennlinie; b) Vergrößerter Ausschnitt im Bereich des Leistungsmaximums</i>	127
<i>Abbildung 7.28: Einfluss des Tintenprozesses: Strom-Spannungs-Kennlinien je Variante und Probe am Betriebspunkt „Heiß“: a) Gesamte Kennlinie; b) Vergrößerter Ausschnitt im Bereich des Leistungsmaximums</i>	127
<i>Abbildung 7.29: Einfluss des Tintenprozesses bei 30 und 100 % relativer Feuchte je Variante und Probe: a) Wasserstoffdurchtritt; b) elektrischer Widerstand der Membran</i>	128
<i>Abbildung 7.30: Einfluss des Tintenprozesses bei 30 und 100 % relativer Feuchte je Variante und Probe: a) Doppelschichtkapazität; b) elektrochemisch aktive Oberfläche (ECSA)</i>	129
<i>Abbildung 7.31: Einfluss des Tintenprozesses bei 30 und 100 % relativer Feuchte je Variante und Probe: a) Doppelschichtkapazität; b) Hochfrequenzwiderstand</i>	129
<i>Abbildung 7.32: Einfluss des Tintenprozesses: Protonenleitungswiderstand der Kathodenelektrode je Variante und Probe: a) bei 30 % relativer Feuchte; b) bei 100 % relativer Feuchte</i>	130
<i>Abbildung 7.33: Einfluss von Transferparametern: Strom-Spannungs-Kennlinien je Variante und Probe am Betriebspunkt „Normal“: a) Gesamte Kennlinie; b) Vergrößerter Ausschnitt im Bereich des Leistungsmaximums</i>	131
<i>Abbildung 7.34: Einfluss von Transferparametern: Strom-Spannungs-Kennlinien je Variante und Probe: a) Betriebspunkt „Feucht“; b) Betriebspunkt „Heiß“</i>	132
<i>Abbildung 7.35: Einfluss des Transferprozesses bei 30 und 100 % relativer Feuchte je Variante und Probe: a) Wasserstoffdurchtritt; b) elektrischer Widerstand der Membran</i>	133
<i>Abbildung 7.36: Einfluss des Transferprozesses bei 30 und 100 % relativer Feuchte je Variante und Probe: a) Doppelschichtkapazität; b) elektrochemisch aktive Fläche (ECSA)</i>	133
<i>Abbildung 7.37: Einfluss des Transferprozesses bei 30 und 100 % relativer Feuchte je Variante und Probe: a) Doppelschichtkapazität; b) Hochfrequenzwiderstand</i>	134
<i>Abbildung 7.38: Einfluss des Transferprozesses: Protonenleitungswiderstand der Kathodenelektrode je Variante und Probe: a) bei 30 % relativer Feuchte; b) bei 100 % relativer Feuchte</i>	134

Tabellenverzeichnis

<i>Tabelle 5.1:</i>	<i>Relative Feuchte und jeweilige Äquilibrierdauer der Wassersorptionsmessungen</i>	61
<i>Tabelle 5.2:</i>	<i>Kennwerte zu Rissen und Agglomeraten der Beispiellektrode aus Abbildung 5.6</i>	63
<i>Tabelle 7.1:</i>	<i>Dicke der Membranvarianten nach Behandlung und Messmethode</i>	93
<i>Tabelle 7.2:</i>	<i>Dichte der Membranvarianten</i>	95
<i>Tabelle 7.3:</i>	<i>Mit ex-situ Methoden untersuchte Prozessvarianten - Elektrodenherstellung und Transfer</i>	101
<i>Tabelle 7.4:</i>	<i>Per Rietveldanalyse aus Röntgendiffraktogrammen bestimmte Platin-Kristallitgröße von Katalysator und Elektroden: Einfluss von Ofenbehandlung und Kalandrierung</i>	122
<i>Tabelle 7.5:</i>	<i>Mit in-situ Methoden untersuchte Prozessvarianten – Transfer</i>	125

Wesentliche Formelzeichen und Abkürzungen

Formelzeichen	Einheit	Bedeutung
a	m	(Riss-)Länge
b	m	Breite
C	F	Kapazität
C_∞	-	Charakteristisches Verhältnis, beschreibt Polymermoleküle
d	m	Dicke
E	N/m ²	E-Modul
E_a	J/mol	Thermische Aktivierungsenergie
F	N	Kraft
F_P	-	Korrekturfaktor nach Perloff bei Widerstandsmessung im 4-Spitzenverfahren
G_{IC}	J/m ²	Kritische Energiefreisetzungsrate in Mode I-Belastung
G_{IIIc}	J/m ²	Kritische Energiefreisetzungsrate in Mode III-Belastung
h	m	Höhe
i	A	Strom
i_{DLC}	A	Strom bei Ladung oder Entladung der Doppelschichtkapazität bei Zyklovoltammetrie
i_{h2-x}	A	Stromäquivalent des Wasserstoffdurchtritts bei Zyklovoltammetrie
i_0	A/m ²	Austauschstromdichte, bezogen auf elektrochemisch aktive Oberfläche (ECSA)
j	j	Imaginäre Einheit: $j = (-1)^{0,5}$
$l(t)$	m	Zeitabhängige Länge der <i>minor chains</i> im Reptationsmodell
M	Da	Molekulargewicht
M_c	Da	Kritisches Molekulargewicht
M_0	Da	Molekulargewicht des Monomers
$n(t)$	-	Zeitabhängige Anzahl der Molekülketten über Grenzfläche im Reptationsmodell
n_∞	-	Anzahl der Molekülketten über geheilte Grenzfläche im Reptationsmodell
$p(t)$	-	Zeitabhängige Anzahl der Kettenübertritte über Grenzfläche im Reptationsmodell
p_∞	-	Anzahl der Kettenübertritte über geheilte Grenzfläche im Reptationsmodell
p	N/m ²	Druck
p/p_0	-	Partialdruck
Q_{H-ads}, Q_{H-des}	C	Ladungsmenge für Adsorption, Desorption von H ₂ auf ECSA bei Zyklovoltammetrie
R	J/(mol K)	Universelle Gaskonstante: 8,314 J/(mol K)
R_{H+}	Ω	Protonenleitungs-widerstand der Elektrode
R_{hfr}	Ω	Ohmscher Hochfrequenzwiderstand

R_{Kurz}	Ω	Ohmscher Kurzschlusswiderstand der Membran
R_s	Ω	Schichtwiderstand, Quotient aus spezifischem Widerstand ρ und Dicke d
S	m	Spitzenabstand bei Widerstandsmessung im 4-Spitzenverfahren
T	K	Temperatur
t	s	Zeit
t_{crit}	s	Fügezeit, nach der kritische Vernetzung der Polymerketten erfolgt
T_r	s	Reptationszeit
U	J	Gespeicherte elastische Formänderungsenergie
U	V	Spannung
U_{rev}^0	V	Reversible Zellspannung bei Standardbedingungen
W_{ad}	J/m^2	Adhäsionsarbeit
$\gamma_{\text{ab, ac, bc}}$	N/m	Grenzflächenspannung zwischen Oberflächen A und B, A und C, sowie B und C
$Z(\omega)$	$(\Omega, j \Omega)$	Frequenzabhängige, komplexe Impedanz mit realem und imaginärem Anteil
Θ, θ	°	Winkel
ρ	$\Omega \text{ m}$	Spezifischer (elektrischer) Widerstand
ω	1/s	Kreisfrequenz
ΔF	J	Reaktionsenthalpie, extrinsisch
ΔG	J	Freie Reaktionsenthalpie, extrinsisch
Δg^0	J/mol	Freie Reaktionsenthalpie bei Standardbedingungen, intrinsisch
ΔS	J	Reaktionsentropie, extrinsisch

Abkürzung Bedeutung

AC	Wechselstrom („Alternating Current“)
AFC	Alkalische Brennstoffzelle („Alkaline Fuel Cell“)
AFM	Rasterkraftmikroskopie („Atomic Force Microscopy“)
ATR-IR	ATR-Infrarotspektroskopie („Attenuated Total Reflection Infrared Spectroscopy“)
BET	Brunauer-Emmett-Teller, Auswertemethode von Stickstoffisothermen: Oberfläche
BJH	Barrett-Joyner-Halenda, Auswertemethode von Stickstoffisothermen: Porenvolumenverteilung
(bo)PET	(Biaxial orientiertes) Polyethylenterephthalat
BSE	Rückstreuungselektron („Backscattered Electron“)
CCM	Katalysatorbeschichtete Membran („Catalyst Coated Membrane“)
CI	Kurzschlussanalyse („Current Interrupt Methode“), Methode zur Bestimmung des Widerstands
CO	Kohlenstoffmonoxid
COA	Rissöffnungswinkel („Crack Opening Angle“)
CTOA	Rissspitzenöffnungswinkel („Crack Tip Opening Angle“)
CTOD	Rissspitzenöffnung („Crack Tip Opening Displacement“)

CHP	Kraft-Wärme-Kopplung ("Combined Heat and Power")
CV	Zyklovoltammetrie ("Cyclic Voltammetry")
DC	Gleichstrom ("Direct Current")
DI	Deionisiertes Wasser
DMA	Dynamisch-mechanische Analyse („Dynamic Mechanical Analysis“)
DMF	Dimethylformamid
DMFC	Direktmethanol-Brennstoffzelle ("Direct Methanol Fuel Cell")
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie ("Differential Scanning Calormetry")
DVS	Dynamische Wasseraufnahme („Dynamic Vapour Sorption“)
ECSA	Elektrochemisch Aktive Oberfläche („Electrochemical Active Surface Area“)
EDS	Energiedispersive Röntgenspektroskopie („Energy Dispersive X-ray Spectroscopy“)
EELS	Elektronenenergieverlustspektroskopie („Electron Energy Loss Spectroscopy“)
EFTEM	Energiegefilterte Transmissionselektronenmikroskopie
EIS	Elektrochemische Impedanzspektroskopie
ePTFE	Expandiertes Polytetrafluorethylen
ESEM	Spezielles Rasterelektronenmikroskop ("Environmental Scanning Electron Microscopy")
ESMA	Elektronenstrahlmikroanalyse
ESZ	Ebener Spannungszustand
ETFE	Ethylentetrafluorethylen
EVZ	Ebener Verzerrungszustand
EW	Äquivalentgewicht des PFSIs („Equivalent Weight“)
FIB	Fokussierter Ionenstrahl („Focused Ion Beam“)
GDL	Gasdiffusionslage
GDE	Gasdiffusionselektroden
GISAXS	Röntgenkleinwinkelstreuung mit streifendem Einfall („Gracing-incidence Small-angle Scattering“)
HER	Wasserstoffentwicklungsreaktion („Hydrogen Evolution Reaction“)
HOR	Wasserstoffoxidaionsreaktion („Hydrogen Oxidation Reaction“)
HT-PEMFC	Hochtemperatur-PEMFC
I/C	Ionomer-Kohlenstoff-Verhältnis („Ionomer-Carbon Ratio“)
IUPAC	Internationale Union für reine und angewandte Chemie ("International Union of Pure and Applied Chemistry")
LEFM	Linearelastische Bruchmechanik („Linear Elastic Fracture Mechanics“)
MEA	Membran-Elektroden-Einheit („Membrane Electrode Assembly“)
MCFC	Schmelzcarbonat-Brennstoffzelle („Molten Carbonate Fuel Cell“)
MDSC	Modulierte DSC
MPL	Mikroporöse Schicht („Microporous Layer“)

NMR	Kernspinresonanzspektroskopie („Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy“)
NSTF	Nanostrukturierter Dünnsfilm („Nanostructured Thin Film“)
NT-PEMFC	Niedertemperatur-PEMFC
OER	Sauerstoffentwicklungsreaktion („Oxygen Evolution Reaction“)
ORR	Sauerstoffreduktionsreaktion („Oxygen Reduction Reaction“)
OWRK	Owens-Wendt-Rabel-Kaelble, Auswertemethode von Kontaktwinkelmessungen
PAFC	Phosphorsäure-Brennstoffzelle („Phosphoric Acid Fuel Cell“)
PDMS	Polydimethylsiloxan
PE	Polyethylen
PEM	Polymerelektrolytmembran
PEMFC	Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzellen
PET	Polyethylenterephthalat
PFSI	Perfluorosulfoniertes Ionomer
PGSE-NMR	Feldgradienten-Spin-Echo-NMR („Pulsed field Gradient Spin Echo NMR“)
PP	Polypropylen
PTFE	Polytetrafluorethylen
PVDF	Polyvinylidenfluorid
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RFA	Röntgenfluoreszenzanalyse, siehe XRF
RH	Relative Feuchte („Relative Humidity“)
RTEM	Rastertransmissionselektronenmikroskopie
SANS	Neutronenkleinwinkelstreuung („Small-angle Neutron Scattering“)
SAXS	Röntgenkleinwinkelstreuung („Small-angle X-ray Scattering“)
SE	Sekundärelektron
SIMS	Sekundärionenmassenspektrometrie
SOFC	Oxidkeramische Brennstoffzelle („Solid Oxide Fuel Cell“)
STP	Standardbedingungen („Standard conditions for Temperature and Tressure“)
STXM	Rastertransmissionsröntgenmikroskopie („Scanning Transmission X-ray Microscopy“)
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TFE	Tetrafluorethylen
TGA	Thermo-gravimetrische Analyse
U/I-Kennlinie	Strom-Spannungs-Kennlinie
UV-VIS	UV/VIS-Spektroskopie („Ultraviolet-Visible Spectroscopy“)
WDS	Wellenlängendispersive Röntgenspektroskopie („Wavelength Dispersive X-ray spectroscopy“)
XANES	Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie („X-ray Absorption Near-Edge Structure Spectroscopy“)

XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie („X-ray Photoelectron Spectroscopy“)
XRD	Röntgenbeugung („X-ray Diffraction“)
XRF	Röntgenfluoreszenzanalyse („X-ray Fluorescence Spectroscopy“)

Anhang

Eidesstattliche Erklärung

Veröffentlichungen

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig angefertigt und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt sowie die wörtlich und inhaltlich übernommenen Stellen als solche kenntlich gemacht und die Satzung der Universität Karlsruhe (TH) zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis in der jeweils gültigen Fassung beachtet habe.

Hiermit erkläre ich weiterhin, dass für mich Promotionsverfahren außerhalb der Fakultät für Maschinenbau des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT) weder anhängig sind noch erfolglos abgeschlossen wurden.

Stuttgart, 12. August 2014

Konstantin Frölich

Veröffentlichungen

Veröffentlichung in Fachzeitschrift:

K. Froelich, H. Rauner, F. Scheiba, C. Roth, H. Ehrenberg, Welding of Nafion[®] - The influence of time, temperature and pressure, Journal of Power Sources 267 (2014) 260-268.

Konferenzbeitrag:

K. Froelich, F. Scheiba, C. Roth, H. Ehrenberg, The welding behavior of Nafion[®] analyzed by the reptation model from polymer dynamics, Poster, Fuel Cells 2014 Science & Technology – A Grove Fuel Cell Event, 3.-4. April 2014, Amsterdam.