

SEBASTIAN KASERER

UNTERSUCHUNG VON ADSORPTIONS- UND  
VERGIFTUNGSPROZESSEN IN  
HT-PEM-BRENNSTOFFZELLEN UNTER REALISTISCHEN  
BETRIEBSBEDINGUNGEN

Zur Erlangung des akademischen Grades des Doktors der  
Ingenieurwissenschaften (Dr.-Ing.) genehmigte Dissertation  
vorgelegt von Dipl.-Ing. Sebastian Kaserer, geboren in Oberstdorf

Erneuerbare Energien  
Fachbereich Material- und Geowissenschaften  
Technische Universität Darmstadt

Referent: Prof. Dr. Christina Roth,  
Freie Universität Berlin

Korreferent: Prof. Dr. Wolfgang Ensinger,  
Technische Universität Darmstadt

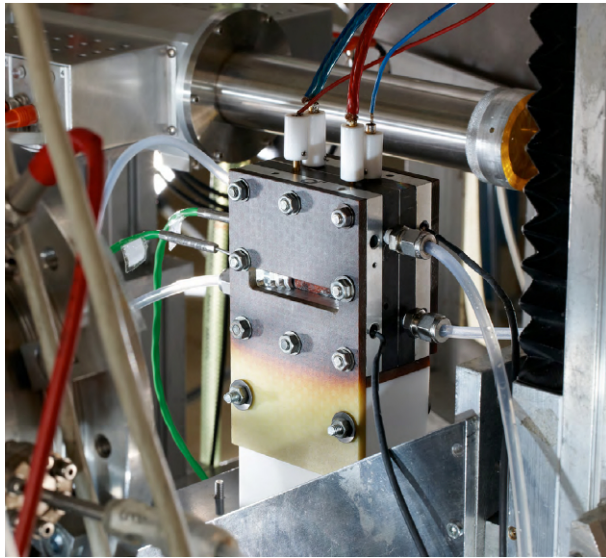
Tag der Einreichung: 16. Januar 2014  
Tag der mündlichen Prüfung: 20. März 2014

Darmstadt 2014  
D 17



UNTERSUCHUNG VON ADSORPTIONS- UND  
VERGIFTUNGSPROZESSEN IN HT-PEM-BRENNSTOFFZELLEN  
UNTER REALISTISCHEN BETRIEBSBEDINGUNGEN

SEBASTIAN KASERER



Dissertation

2014



---

## INHALTSVERZEICHNIS

---

Abbildungsverzeichnis	xi
Tabellenverzeichnis	xi
Abkürzungsverzeichnis	xi
1 EINLEITUNG UND MOTIVATION	1
2 GRUNDLAGEN UND THEORIE	3
2.1 HT-PEM-Brennstoffzelle	3
2.1.1 Entwicklung der HT-PEM-BZ	3
2.1.2 Zellreaktionen und Verlustmechanismen	4
2.1.3 Einfluss der Betriebsparameter auf den Elektrolyten	11
2.1.4 Wechselwirkung zwischen Phosphorsäure und Platin	11
2.1.5 CO-Toleranz und CO-Oxidation in der HT-PEM-BZ	14
2.1.6 Nicht-stetige Reaktionen im Brennstoffzellenbetrieb	16
2.2 Grundlagen zu den verwendeten Analysemethoden	18
2.2.1 Referenzelektrodenmessungen im Zellbetrieb	18
2.2.2 Grundlagen zur Röntgenabsorptionsspektroskopie	20
3 EXPERIMENTELLE DURCHFÜHRUNG	25
3.1 Teststand und Brennstoffzelle	25
3.1.1 Brennstoffzellenteststand	25
3.1.2 Brennstoffzelle und MEAs	26
3.2 Referenzelektrodenanordnung	28
3.2.1 Aufbau	28
3.2.2 Bestimmung der Elektrodenpotentiale	30
3.3 Wasserstoff-Pump-Experimente	33
3.3.1 Aufbau	33
3.3.2 Messung und Auswertung	33
3.4 Impedanzmessung	35
3.5 Röntgenabsorptionmessungen	35
3.5.1 Zelldesign und MEAs	35
3.5.2 $\Delta\mu$ -XANES-Auswertung	37
4 BESTIMMUNG DER BRENNSTOFFZELLENPOTENTIALE	43
4.1 Normaler Betrieb	43
4.1.1 Anodenpotential	43
4.1.2 Kathodenpotential	46
4.1.3 Zusammenfassung der Ergebnisse	53
4.2 CO-Vergiftung	54
4.2.1 Brennstoffzellenmessung	54
4.2.2 Anodenpotential	57

4.2.3	Kathodenpotential . . . . .	67
4.2.4	Zusammenfassung der Ergebnisse . . . . .	71
4.3	Synergetischer Effekt von Wasser auf die HT-PEM-BZ . . . . .	74
4.3.1	Brennstoffzellenmessung . . . . .	74
4.3.2	Elektrodenpotentiale . . . . .	79
4.3.3	Zusammenfassung der Ergebnisse . . . . .	86
5	XAS-UNTERSUCHUNGEN AN DER HT-PEM-BZ-ANODE . . . . .	87
5.1	Reiner H <sub>2</sub> -Betrieb . . . . .	87
5.1.1	Messung einer i-U-Kennlinie . . . . .	87
5.1.2	Interpretation der Messergebnisse . . . . .	90
5.1.3	Zusammenfassung der Ergebnisse . . . . .	95
5.2	Einfluss von CO im Anodengas . . . . .	96
5.2.1	Messung der i-U-Kennlinien . . . . .	96
5.2.2	Messung in Abhängigkeit der CO-Konzentration . . . . .	101
5.2.3	Zusammenfassung der Ergebnisse . . . . .	105
5.3	Einfluss von CO und Wasser im Anodengas . . . . .	106
5.3.1	Messung der i-U-Kennlinien . . . . .	106
5.3.2	Einfluss unterschiedlicher Befeuchtungsgrade . . . . .	109
5.3.3	Zusammenfassung der Ergebnisse . . . . .	115
6	PHOSPHORSÄUREADSORPTION AUF DER HT-PEM-BZ-KATHODE . . . . .	117
6.1	Potentialabhängige H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> -Adsorption . . . . .	117
6.1.1	Ergebnisse und Auswertung der XAS-Messungen . . . . .	117
6.1.2	Interpretation der $\Delta\mu$ -Spektren . . . . .	121
6.1.3	Zusammenfassung der Ergebnisse . . . . .	126
6.2	Einfluss der Elektrolytbeladung und des Trägermaterials . . . . .	127
6.2.1	Ergebnisse der Polarisationskurvenauswertung . . . . .	127
6.2.2	Auswertung und Interpretation der XAS-Messungen . . . . .	128
6.2.3	Zusammenfassung der Ergebnisse . . . . .	132
6.3	Temperaturabhängigkeit der Phosphorsäureadsorption . . . . .	133
6.3.1	Messung der Phosphorsäurebelegung bei unterschiedlichen Temperaturen . . . . .	133
6.3.2	Interpretation der $\Delta\mu$ -Spektren . . . . .	135
6.3.3	Zusammenfassung der Ergebnisse . . . . .	138
7	ZUSAMMENFASSUNG, SCHLUSSFOLGERUNGEN UND AUSBLICK . . . . .	139
7.1	Brennstoffzellenpotentiale und Referenzelektrodenmessung . . . . .	139
7.2	CO-Vergiftung und Anodenbefeuchtung . . . . .	140
7.3	Elektrolyteinfluss auf den Kathodenkatalysator . . . . .	142
A	ANHANG . . . . .	145
A.1	Befeuchtung der Brennstoffzellengase . . . . .	145
A.2	Zusatzinformation zur $\Delta\mu$ -XANES-Auswertung . . . . .	148
	Literatur . . . . .	150
	Danksagung . . . . .	163

---

## ABBILDUNGSVERZEICHNIS

---

Abbildung 2.1	Strukturformel von PBI und ABPBI. . . . .	4
Abbildung 2.2	Darstellung einer HT-PEM-Zelle mit PBI-Membran. . . . .	5
Abbildung 2.3	Bestimmung der Tafelgeraden sowie der Austauschstromdichte $i_0$ durch lineare Extrapolation. . . . .	8
Abbildung 2.4	Reaktionen an der Anodenkatalysatoroberfläche im Normalbetrieb und bei CO-Vergiftung. . . . .	9
Abbildung 2.5	Exemplarische Stromdichte-Spannungskennlinie mit der Ausgangsspannung und den unterschiedlichen Überspannungen bei Stromfluss. . . . .	10
Abbildung 2.6	Phosphorsäurebelegung einer Platinoberfläche in Abhängigkeit des angelegten Potentials. . . . .	13
Abbildung 2.7	Zeitlicher Verlauf des Doppelschichtpotentials ( $\Phi_{DL}$ ), der CO-Konzentration ( $c_{CO}$ ) sowie der Bedeckungsgrade von CO und OH ( $\theta_{CO,OH}$ ) während eines CO-Elektrooxidationszykluses . . . . .	17
Abbildung 2.8	Unterschiedliche Realisierungen einer Referenzelektrodenanordnung an einer PEM-Brennstoffzelle. . . . .	20
Abbildung 2.9	Darstellung des Strahlengangs für ein XAS-Experiment. . . . .	22
Abbildung 2.10	XAS-Diagramm mit den markierten XANES- und EXAFS-Bereichen. . . . .	22
Abbildung 3.1	Abbildung des Teststandes mit Ventilen, Massenflussreglern und Temperatursteuerung. . . . .	26
Abbildung 3.2	Abbildung der verwendeten Brennstoffzelle. . . . .	28
Abbildung 3.3	Schematische Darstellung der Brennstoffzelle mit Referenzelektrode. . . . .	29
Abbildung 3.4	Diagramm zur Bestimmung der Kathodenpotentiale in Abhängigkeit des Referenzpotentials. . . . .	30
Abbildung 3.5	Diagramm zur Veranschaulichung der Bestimmung der Anodenpotentiale bei unterschiedlichen Stromdichten im Bezug auf das Referenzpotential. . . . .	32
Abbildung 3.6	Schematische Darstellung der Zelle im Wasserstoff-Pump-Betrieb. . . . .	34
Abbildung 3.7	Explosionsgraphik der, für die XAS-Messungen verwendeten, Brennstoffzelle . . . . .	36
Abbildung 3.8	Schema der $\Delta\mu$ - und $\delta\Delta\mu$ -Datenauswertung. . . . .	38
Abbildung 3.9	Betrag der negativen und positiven $\Delta\mu$ -Amplituden der Adsorbate sowie deren Adsorptionsgeometrie. . . . .	40

Abbildung 3.10	(a) Entwicklung der Amplituden mit sinkendem $H_{(\text{atop})}$ und steigendem $H_{(3\text{-fold})}$ Anteil auf der Oberfläche. (b) Resultat aus der Überlagerung der Amplituden. (c) Ergebnis der $\Delta\mu$ -Analyse mit dem ersten Datensatz als Referenz. . . . .	42
Abbildung 4.1	H <sub>2</sub> -Pump-Experimente zur Bestimmung der Arbeitselektrodenüberpotentiale durch die HOR. . . . .	45
Abbildung 4.2	i-U-Kennlinie und Kathodenpotential eines Brennstoffzellentests bei 160 °C. . . . .	47
Abbildung 4.3	Halblogarithmische Auftragung des Kathodenpotentials aus Abbildung 4.2. . . . .	48
Abbildung 4.4	Messung des Kathodenpotentials mittels Referenzelektrode. . . . .	49
Abbildung 4.5	Halblogarithmische Auftragung des Kathodenpotentials aus Abbildung 4.4. . . . .	50
Abbildung 4.6	Zeitliche Entwicklung der Brennstoffzellenspannung bei einsetzender CO-Vergiftung und konstanter Stromdichte (0,2 A/cm <sup>2</sup> ) . . . . .	55
Abbildung 4.7	Einfluss der CO-Konzentration im Anodengas auf die Zellspannung. . . . .	56
Abbildung 4.8	Einfluss unterschiedlicher CO-Konzentrationen auf die Überspannung an der Arbeitselektrode. . . . .	59
Abbildung 4.9	Analyse der linearen Steigung von (a) $\eta_{AE,HOR+CO}$ und (b) $\eta_{AE,CO}$ in Abhängigkeit von der CO-Konzentration und der Betriebstemperatur. . . . .	59
Abbildung 4.10	Darstellung der unterschiedlichen Bereiche der CO-Belegung in Abhängigkeit der CO-Konzentration. . . . .	61
Abbildung 4.11	Einfluss unterschiedlicher CO-Konzentrationen auf die Überspannung an der Anode. . . . .	64
Abbildung 4.12	Vergleich der ermittelten Arbeitselektroden-/Anodensteigungen bei 160 °C und variierenden CO-Konzentrationen. . . . .	65
Abbildung 4.13	Entwicklung der Anoden- und Kathodenpotentiale einer i-U-Kennlinie bei unterschiedlichen CO-Konzentrationen. . . . .	67
Abbildung 4.14	Vergleich der genutzten Elektrodenfläche bei konstanter Stromdichte unter Normalbetrieb und bei CO-Vergiftung. . . . .	69
Abbildung 4.15	Einfluss der CO-Adsorbate auf Anode und Kathode. . . . .	70
Abbildung 4.16	Erweiterte Erklärung zum Einfluss der CO-Konzentration im Anodengas auf die Zellspannung. . . . .	73
Abbildung 4.17	(a) i-U-Kennlinie (b) und Leistungsdichte einer HT-PEM-BZ bei unterschiedlichen CO-Konzentrationen und Befeuchtungsgraden. . . . .	74
Abbildung 4.18	Relatives Leistungsmaximum in Abhängigkeit von unterschiedlichen CO-Konzentrationen und bei steigender Anodenbefeuchtung. . . . .	75



Abbildung 4.19	Zellspannung über die Zeit bei unterschiedlichen Stromdichten. . . . .	77
Abbildung 4.20	Analyse der linearen Steigung von $\eta_{AE,CO}$ in Abhängigkeit von der Stromdichte. . . . .	79
Abbildung 4.21	Vergleich der linearen Steigung von $\eta_{AE,CO}$ in Abhängigkeit von der CO-Konzentration bei trockenem und befeuchtetem AE-Gas. . . . .	80
Abbildung 4.22	Wasserstoff-Pump-Untersuchungen zur Arbeitselektrodenüberspannung bei konstanten Stromdichten. . . . .	81
Abbildung 4.23	<b>(a)</b> Analyse des Kathodenpotentials und <b>(b)</b> $\Phi_{A,CO} + iR$ in Abhängigkeit von der Stromdichte. . . . .	84
Abbildung 4.24	Zeitlicher Verlauf der Zellspannung und des Elektrodenpotentials bei 0,32 A/cm <sup>2</sup> sowie konstanter Befeuchtung und CO-Anteil im Anodengas. . . . .	85
Abbildung 5.1	<b>(a)</b> i-U-Kennlinie der Brennstoffzelle. <b>(b)</b> $\Delta\mu$ -Auswertung der XAS-Messungen. <b>(c)</b> Analyse der ausgewerteten POS- und NEG-Amplituden bei unterschiedlichen Stromdichten und Anodenpotentialen. . . . .	89
Abbildung 5.2	Hypothetisches $\Delta\mu$ -Ergebnis bei einer konstant bleibenden Wasserstoffbelegung und zunehmender PO <sub>4</sub> (brd/atop)-Adsorption. . . . .	91
Abbildung 5.3	Hypothetisches $\Delta\mu$ -Ergebnis bei einer Umorientierung der Wasserstoffbelegung von H <sub>(atop)</sub> nach H <sub>(3-fold)</sub> . . . . .	92
Abbildung 5.4	Entwicklung der Wasserstoffbelegung sowie das hypothetische $\Delta\mu$ -Ergebnis bei einer linearen Reduktion der Wasserstoffbelegung von 60% auf 35%. . . . .	93
Abbildung 5.5	Darstellung der Vorgänge auf dem Anodenkatalysator bei steigender Stromdichte. . . . .	94
Abbildung 5.6	<b>(a)</b> i-U-Kennlinien von zwei unterschiedlichen Brennstoffzellenversuchen. <b>(b1 &amp; b2)</b> $\Delta\mu$ -Auswertung der Messungen über die Zellspannung. . . . .	97
Abbildung 5.7	Auswertung der $\Delta\mu$ -Amplituden in Abhängigkeit vom abgeschätzten Anodenüberpotential sowie der Anodenüberspannung. . . . .	98
Abbildung 5.8	Abschätzung von $\theta_{CO}$ über die Stromdichte und das Anodenpotential. . . . .	99
Abbildung 5.9	<b>(a)</b> XAS-Messpunkte bei den entsprechenden $c_{CO}$ und den korrespondierenden Zellspannungen. <b>(b)</b> Auswertung der $\Delta\mu$ -XANES in Abhängigkeit von der CO-Konzentration. <b>(c)</b> POS- und NEG-Auswertung der zwei definierten Regionen über $c_{CO}$ sowie die Anodenüberspannung. . . . .	102
Abbildung 5.10	Abschätzung von $\theta_{CO}$ über CO-Konzentration und Anodenpotential. . . . .	103

Abbildung 5.11	(a) i-U-Kennlinien einer Probe mit trockenem und befeuchtetem Anodengas. (b) $\Delta\mu$ -Auswertung der Messungen mit befeuchtetem Anodengas bei den angelegten Zellspannungen. (c) Auswertung der $\Delta\mu$ -Amplituden über die Stromdichte und das Anodenpotential. . . . .	107
Abbildung 5.12	Abschätzung von $\theta_{CO}$ über die Stromdichte und das Anodenpotential. . . . .	108
Abbildung 5.13	(a) i-U-Kennlinie (b) i-p-Kennlinie einer HT-PEM-BZ bei unterschiedlichen CO-Konzentrationen und Befeuchtungsgraden. . . . .	109
Abbildung 5.14	i-U-Kennlinie bei unterschiedlichen CO-Konzentrationen und unter Überbefeuchtung der Anode. . . . .	111
Abbildung 5.15	$\Delta\mu$ -XANES-Auswertung bei wechselnder Befeuchtung und CO-Vergiftung bei einer konstanten Stromdichte. . . . .	112
Abbildung 5.16	Abgeschätzter CO-Bedeckungsgrad bei unterschiedlichen CO-Konzentrationen und Befeuchtungsgraden. . . . .	114
Abbildung 6.1	Polarisationskurve einer MEA bei welcher XAS-Messungen durchgeführt wurden. . . . .	118
Abbildung 6.2	$\Delta\mu$ -Auswertung der XAS-Messungen bezogen auf die Kennwerte aus Abbildung 6.1. . . . .	119
Abbildung 6.3	POS- und NEG-Amplitudenauswertung über das Kathodenpotential und die Zellspannung. . . . .	120
Abbildung 6.4	Relative Bedeckung des Kathodenkatalysators mit Phosphorsäurespezies und Sauerstoff. . . . .	124
Abbildung 6.5	Bedeckung des Kathodenkatalysators mit Phosphorsäurespezies bei Potentialen kleiner 600 mV. . . . .	125
Abbildung 6.6	Bedeckung des Kathodenkatalysators mit Phosphorsäurespezies bei Potentialen größer 600 mV. . . . .	125
Abbildung 6.7	Polarisationskurven von drei MEAs bei 110 °C. Der Unterschied zwischen den Proben besteht in der Beladung der Kathode mit Phosphorsäure (2g und 6g H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> pro g Pt) sowie im Trägermaterial des Katalysators. . . . .	127
Abbildung 6.8	POS- und NEG-Amplitudenauswertung der Proben mit unterschiedlicher Phosphorsäurebeladung bei ansteigendem Kathodenpotential. . . . .	130
Abbildung 6.9	POS- und NEG-Amplitudenauswertung über das Kathodenpotential. Die einzelnen Proben unterscheiden sich im Trägermaterial des verwendeten Kathodenkatalysators. . . . .	131
Abbildung 6.10	$\Delta\mu$ -Auswertung in Abhängigkeit von der Zelltemperatur. . . . .	134
Abbildung 6.11	POS – NEG -Auswertung der Daten aus Abbildung 6.10. . . . .	135
Abbildung 6.12	Ausschnitt des Potentialbereichs (800 - 650 mV) aus Abbildung 6.4. . . . .	136
Abbildung A.1	Schematische Darstellung eines Befeuchters. . . . .	146

Abbildung A.2	Theoretische Berechnung der transportierten Wassermasse in Abhängigkeit der Befeuchtertemperatur. . . . .	147
Abbildung A.3	Graphische Darstellung der $\Delta\mu$ -Berechnung mit Hilfe des FEFF8.0-Codes und unter Verwendung eines Janin-Pt <sub>6</sub> -Clusters. . . . .	148
Abbildung A.4	Darstellung eines fiktiven $\Delta\mu$ -Spektrums sowie die Auswertung der POS- und NEG-Amplitude in den gekennzeichneten Regionen. . . . .	149
Abbildung A.5	Darstellung von drei fiktiven $\Delta\mu$ -Spektren sowie deren POS- und NEG-Auswertung. Zusätzlich ist die $ POS - NEG $ -Auswertung aufgetragen. . . . .	150

---

## TABELLENVERZEICHNIS

---

Tabelle 3.1	Übersicht der berechneten $\Delta\mu$ -Signaturen. . . . .	39
Tabelle 4.1	Bestimmung der dekadischen Steigung der HOR Reaktionsüberspannung aus Abbildung 4.1. . . . .	45
Tabelle 4.2	Vergleich des Membranwiderstandes und des Kathodenpotentialabfalls zwischen der Brennstoffzellenmessung und der Referenzelektrodenmessung. . . . .	51
Tabelle 4.3	Vergleich der Tafelsteigung sowie der abgeschätzte Beginn der Diffusionsüberspannung zwischen der Brennstoffzellenmessung und der Referenzelektrodenmessung. . . . .	51
Tabelle 4.4	Zunahme der Überspannung im $\theta_{CO,0}$ -Bereich bei Temperaturen von 130 °C bis 180 °C. . . . .	62
Tabelle 4.5	Zunahme der Überspannung im $\theta_{CO,1}$ -Bereich bei Temperaturen zwischen 130 °C und 180 °C. . . . .	62
Tabelle 4.6	Vergleich der ermittelten Steigungen im $\theta_{CO,0}$ - und $\theta_{CO,1}$ -Bereich bei 160 °C. . . . .	66
Tabelle 4.7	Einfluss der CO-Vergiftung auf die Zellspannung sowie das Anoden- und Kathodenpotential bei 0,3 A/cm <sup>2</sup> . . . . .	68
Tabelle 4.8	Wellenparameter der Oszillationen aus Abb.4.19 bei unterschiedlichen Stromdichten. . . . .	77



---

## ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

---

$\alpha$	Durchtrittsfaktor
$\Delta$	Differenz
$\eta$	Überspannung
$\lambda$	Reaktionsgasausnutzung
$\mu$	Absorptionskoeffizient
$\Phi$	Potential
$\theta$	Bedeckungsgrad
A	Anode
ABPBI	Poly(2,5-Benzimidazol)
Ads	Adsorbat
AE	Arbeitselektrode
atop	Einfachgebunden
b	Steigung
brd	Brückengebunden
BZ	Brennstoffzelle
c	Konzentration
d	Probendicke
Diff	Diffusion
E	Energie
$E_0$	Nernstspannung unter Idealbedingungen
$E_N$	Nernstspannung
ECSA	Elektrochemisch aktive Oberfläche (engl. electrochemical active surface area)

EXAFS	Röntgenabsorptionsspektroskopiefinestruktur (engl. extended X-ray absorption fine structure)
F	Faradaykonstante
FT-IR	Fourier-transformierte Infrarotspektroskopie
GDE	Gasdiffusionselektrode
GE	Gegenelektrode
HER	Wasserstoffevolution (engl. hydrogen evolution reaction)
HOR	Wasserstoffoxidation (engl. hydrogen oxidation reaction)
HT	Hochtemperatur
I	Intensität der Röntgenstrahlung
i	Stromdichte
K	Kathode
MEA	Membran-Elektroden-Einheit (engl. membrane electrode assembly)
Mem	Membran
n-fold	Mehrfachgebunden, n steht für die Anzahl an Bindungspartnern
NEG	Negative Amplitudenhöhe
NT	Niedertemperatur
OCV	Offene Klemmspannung (engl. open-circuit voltage)
ORR	Sauerstoffreduktion (engl. oxygen reduction reaction)
p	Leistungsdichte
$p_{H_2, O_2, H_2O}$	Partialdruck
PBI	Poly[2,2-(m-Phenyl)-5,5-Bibenzimidazol]
PEM	Polymerelektrolytmembran
POS	Positive Amplitudenhöhe
PTFE	Polytetrafluorethylen
R	Ohmscher Widerstand

$R^2$	Bestimmtheitsmaß
$R_m$	Ideale Gaskonstante
RE	Referenzelektrode
Ref	Referenz
T	Temperatur
theo	Theoretisch
U	Zellspannung
Vol.	Volumen
XANES	Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie (engl. X-ray absorption near-edge structure spectroscopy)
XAS	Röntgenabsorptionspektroskopie (engl. X-ray absorption spectroscopy)
z	Anzahl der beteiligten Elektronen





---

## EINLEITUNG UND MOTIVATION

---

Der Klimawandel und seine Folgen gehören zu den aktuellsten und tiefgreifendsten Problemen, die zurzeit im Mittelpunkt des öffentlichen Interesses weltweit stehen. Viele Nationen haben daher ambitionierte Klimaschutzziele [1] ausgegeben, deren Umsetzung aber noch nicht erreicht wird. So zeigt die anhaltende Zunahme des Ausstoßes von Treibhausgasen wie z.B. CO<sub>2</sub> [2], dass sich die Gesamtsituation eher verschlimmert als in absehbarer Zeit verbessert. Eine Möglichkeit, um diesen Trend zu brechen, wäre der Schritt zu einer wasserstoffbasierten Energiewirtschaft [3], in der Wasserstoff durch regenerative Energien (Solar, Wind-, Wasserkraft) erzeugt wird. Insgesamt ist aber sowohl die Wirtschaftlichkeit als auch der Gesamtwirkungsgrad dieser Energiekette noch nicht konkurrenzfähig, sodass zuerst eine schrittweise Einführung und Etablierung der Einzelkomponenten stattfinden muss.

Ein wichtiger Baustein dieser Prozesskette ist die Rückwandlung von Wasserstoff zu elektrischer Energie über Brennstoffzellen. Diese unterteilen sich weiter in verschiedene Brennstoffzellentypen mit unterschiedlichen Vorteilen und Einsatzgebieten. Die jahrzehntelange Forschung an Brennstoffzellensystemen ermöglichte ihren Einsatz in Nischengebieten, wie z.B. der Raumfahrt [4], aber inzwischen auch in Schlüsselwirtschaftszweigen, wie z.B. im Automobilssektor. Dort werden Brennstoffzellenfahrzeuge in Kleinserien gebaut [5] und sind bereits auf dem Markt erhältlich. Dennoch sind viele Vorgänge in der Brennstoffzelle noch nicht endgültig geklärt und ihr Effizienzpotential nicht komplett ausgeschöpft, sodass weitere Forschungsarbeiten auf diesem Gebiet notwendig sind.

Diese Arbeit trägt einen Teil zu dieser Forschung bei und knüpft an der Notwendigkeit der Identifizierung von chemischen Vorgängen in der Brennstoffzelle an. Denn erst durch das Verstehen der Reaktionen in einer Brennstoffzelle kann gezielt versucht werden, diese zu unterdrücken, wenn sie nicht gewünscht werden, bzw. sie zu fördern, wenn sie die Leistung der Brennstoffzelle verbessern. Ziel dabei ist es, eine Brücke zwischen dem Laborexperiment und der Brennstoffzelle im Realbetrieb zu schlagen, um zu untersuchen, inwieweit Literaturdaten auf ein reales Brennstoffzellensystem übertragbar sind.

Die vorgestellten Untersuchungen wurden an einer Hochtemperatur-PEM-Brennstoffzelle mit dem Zweck durchgeführt, unterschiedliche Adsorbate auf

dem Brennstoffzellenkatalysator zu identifizieren sowie ihr Verhalten bei unterschiedlichen Betriebsparametern zu beschreiben. Der Hintergrund dieser Experimente ist die Untersuchung einer möglichen Katalysatorvergiftung. Binden sich Fremdmoleküle fest an die Katalysatoroberfläche, wird dieser Bereich inaktiv, was sich negativ auf die Brennstoffzellenleistung auswirkt. Unterschieden wurde bei den Analysen zwischen Anoden- und Kathodenkatalysator, da dort jeweils andere Parameter vorherrschen. Das wichtigste Hilfsmittel bei diesen Untersuchungen war die Anwendung von Röntgenabsorptionsmessungen. Der Vorteil dieser Technik ist, dass sie eine der wenigen Methoden ist, die es erlaubt, die Brennstoffzellenkatalysatoren im Betrieb und somit unter realistischen Bedingungen zu analysieren. Dadurch lassen sich die Ergebnisse direkt mit Betriebsparametern der Brennstoffzelle korrelieren. Vor dieser Arbeit wurde diese Methode noch nie an Hochtemperatur-PEM-Brennstoffzellen angewendet, sodass bisher keine weiteren publizierten Daten dazu vorliegen.

Um eine bessere Vergleichbarkeit der gefundenen Ergebnisse mit Literaturwerten auf diesem Forschungsgebiet zu gewährleisten, musste ein Weg gefunden werden, um die tatsächlichen elektrochemischen Potentiale an Anode und Kathode zu bestimmen. Zu diesem Zweck wurde eine Referenzelektrode in die Hochtemperatur-PEM-Zelle implementiert. Als Vorlage dienten entsprechende Niedertemperatur-PEM-Brennstoffzellenmessungen, welche adaptiert und für die Hochtemperaturanwendung entsprechend modifiziert wurden. Durch diese Bestimmung der Elektrodenpotentiale wurde es möglich, die Resultate der Röntgenabsorptionsmessungen jeweils einem definierten Potential zuzuordnen.

Als Endresultat dieser Arbeit sollte es dann möglich sein, Rückschlüsse aus den Messergebnissen bezüglich optimierter Betriebsbedingungen einer Hochtemperatur-PEM-Brennstoffzelle zu ziehen.

---

## GRUNDLAGEN UND THEORIE

---

### 2.1 HT-PEM-BRENNSTOFFZELLE

Die Hochtemperatur-Polymerelektrolytmembranbrennstoffzelle (HT-PEM-BZ) gehört zu der Gruppe der Membranbrennstoffzellen. Sie unterscheidet sich von anderen Membranbrennstoffzellen (auch Niedertemperatur-PEM-Brennstoffzellen - NT-PEM-BZ) durch eine Betriebstemperatur von über 100 °C. Die Entwicklung dieser Art von Brennstoffzelle sowie ihre Zellreaktionen und Besonderheiten bezüglich der Betriebstemperatur werden im Folgenden kurz erläutert.

#### 2.1.1 Entwicklung der HT-PEM-BZ

Die am häufigsten verwendeten Polymerelektrolytmembranbrennstoffzellen (PEM-BZ) besitzen eine Membran aus einem sulfonierten Tetrafluorethylen-Polymer (PTFE) [6, 7]. Der prominenteste Vertreter dieser Membranart ist Nafion von Dupont. Die Protonenleitfähigkeit dieser Membran wird über in die Membran eingelagertes Wasser sichergestellt. Um eine leistungsfähige Zelle zu erhalten, muss daher immer eine ausreichende Befeuchtung der Membran gewährleistet werden. Weiterhin ist die maximale Betriebstemperatur dieser Brennstoffzellen an den Siedepunkt des Wassers gekoppelt. Bei Atmosphärendruck und Temperaturen oberhalb 100 °C bricht die Protonenleitfähigkeit dieser Membran zusammen und damit auch die Brennstoffzellenleistung.

Betriebstemperaturen über 100 °C sind aber wünschenswert, da sie unterschiedliche Vorteile für ein Brennstoffzellensystem [8–11] mit sich bringen:

- Eine verbesserte Kinetik der Elektrodenreaktionen, besonders der Sauerstoffreduktion.
- Höhere Toleranz gegenüber Katalysatorgiften wie CO und H<sub>2</sub>S.
- Ein einfacheres Wassermanagement der Zelle, da das Produktwasser in der Gasphase vorliegt.
- Eine vereinfachte Kühlung der Zelle bzw. eine mögliche Nutzung der Abwärme, um den Gesamtwirkungsgrad zu steigern.

Auf der Suche nach einem Membran/Elektrolyt-System, mit dem Temperaturen von 130 °C bis 200 °C in der Zelle realisierbar sind, wurde Mitte der 90er Jahre von Litt und Savinell et al. eine mit Phosphorsäure (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) dotierte Polybenzimidazol(PBI)membran [12, 13] als Lösung vorgeschlagen. Die durch die PBI-Matrix stabilisierte Phosphorsäure mit einem Siedepunkt oberhalb 100 °C gewährleistet dabei die Protonenleitfähigkeit dieser Membran-Elektrolyt-Einheit. Und obwohl auch andere Membranarten mit Hochtemperatureigenschaften entwickelt wurden [10], scheinen die säuredotierten PBI-Membranen die erfolgversprechendsten zu sein. Dies zeigt auch die seit 1995 stetig anwachsende Zahl an wissenschaftlichen Publikationen zu diesem Thema [14]. Neben der in Abbildung 2.1 gezeigten Form von PBI und der Modifikation des ABPBI gibt es inzwischen eine Vielzahl von unterschiedlichen Polymermembranen, die auf dem PBI/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-Prinzip aufbauen. Und die Erforschung neuer Membranen ist immer noch nicht abgeschlossen, wie aktuelle Ergebnisse [15] zeigen. Eine Übersicht über die unterschiedlichen Polymere, die in HT-PEM-Anwendungen eingesetzt werden, findet sich bei Asensio et al. [16].

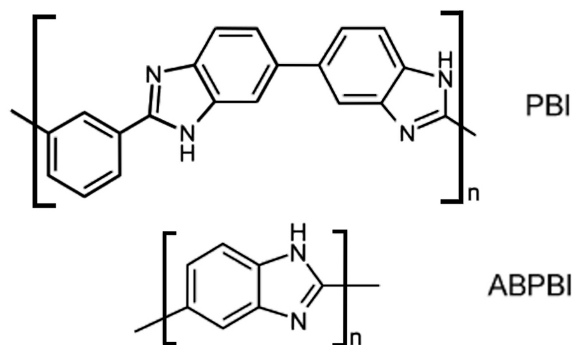
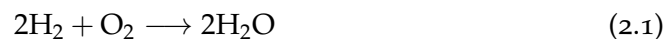


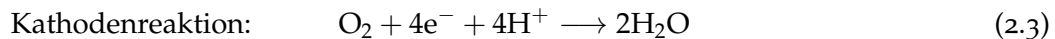
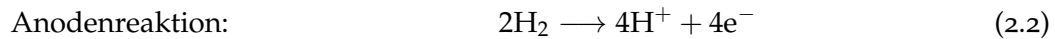
Abbildung 2.1.: Strukturformel von Poly[2,2'-(*m*-Phenylene)-5,5'-Bibenzimidazol] (PBI) und Poly(2,5-Benzimidazol) (ABPBI) aus [16].

### 2.1.2 Zellreaktionen und Verlustmechanismen

Die grundlegenden Reaktionen in einer HT-PEM-Brennstoffzelle sind identisch mit denen einer Nafion basierten Niedertemperatur-PEM-Brennstoffzelle. Die Gesamtreaktion beschreibt die Bildung von Wasser aus den Elementen Wasserstoff und Sauerstoff (2.1).



Die dabei frei werdende Energie kann durch die Trennung der beiden Teilreaktionen direkt genutzt werden. Auf der Anode wird Wasserstoff oxidiert (2.2), während auf der Kathode Sauerstoff mit den Elektronen und Wasserstoffionen (Protonen) der Anode zu Wasser reagiert (2.3).



Unter der Verwendung einer elektrisch isolierenden, aber protonenleitenden Membran als räumliche Barriere zwischen den Teilreaktionen ist es möglich, die Energie dieser Reaktion nutzbar zu machen. Während die Protonen den direkten Weg von der Anode zur Kathode durch die PBI-Membran nehmen, erreichen die Elektronen die gegenüber liegende Elektrode über eine externe Verbindung. Auf diesem Weg können sie Arbeit an einem Verbraucher verrichten. Der schematische Aufbau einer HT-PEM-Zelle ist in Abbildung 2.2 dargestellt.

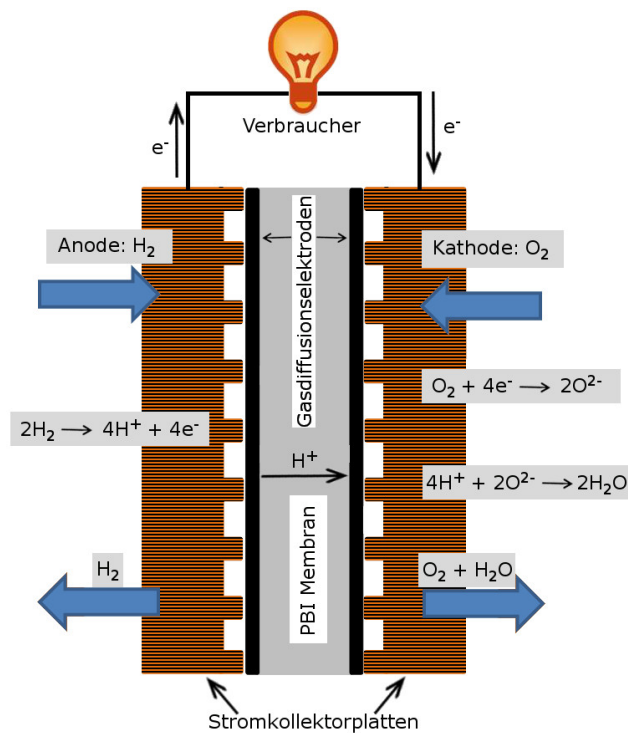


Abbildung 2.2.: Darstellung einer HT-PEM-Zelle mit PBI-Membran. Die Anoden- und Kathodenreaktionen sind der jeweiligen Elektrode zugeordnet.

Die Leistung einer Brennstoffzelle hängt von einer Vielzahl von Parametern ab, die Einfluss auf unterschiedliche Verlustmechanismen haben. Grundsätzlich lässt sich die Zellspannung ( $U_{Zelle}$ ) in Abhängigkeit der Stromdichte über Formel (2.4) beschreiben.

$$U_{Zelle(i)} = U_0 - iR - |\eta_{Anode}| - |\eta_{Kathode}| \quad (2.4)$$

Ausgegangen wird von der chemischen Potentialdifferenz, die die beiden Teilreaktionen besitzen. Beschrieben wird diese über die Nernstgleichung (2.5). Sie zeigt die Veränderung der Potentialdifferenz verglichen mit der unter Standardbedingungen  $E_0$  in Abhängigkeit von der Temperatur ( $T$ ) und dem reduzierten Partialdruck ( $p/p^\circ$ ) der Reaktanten und Produkte.  $R_m$  entspricht dabei der idealen Gaskonstante,  $z$  der Anzahl an umgesetzten Elektronen pro Mol Wasserstoff und  $F$  der Faradaykonstante.

$$E_{N(T,p)} = E_0 - \frac{R_m \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \left[ \frac{\left(\frac{p_{H_2O}}{p^\circ}\right)}{\left(\frac{p_{H_2}}{p^\circ}\right) \cdot \left(\frac{p_{O_2}}{p^\circ}\right)^{0,5}} \right] \quad (2.5)$$

Wird im stromlosen Zustand der Zelle angenommen, dass kein Reaktantendurchtritt durch die Membran (am ehesten gelangt Wasserstoff durch die Membran auf die Kathode) stattfindet, entspricht der gemessene  $U_0$ -Wert der Nernstspannung bei gegebener Temperatur und gegebenem Partialdruck (2.6).

$$U_0 = E_{N(T,p)} \quad \text{bei} \quad i = 0 \quad (2.6)$$

Wird ein Strom aus der Zelle bezogen, entstehen Überspannungen, die die theoretische Potentialdifferenz zwischen Anode und Kathode weiter mindern. Wie in Formel (2.4) aufgeführt, teilen sich die Verluste in den ohmschen Widerstand ( $R$ ) sowie die Überspannungen an der Anode ( $|\eta_{Anode}|$ ) und der Kathode ( $|\eta_{Kathode}|$ ) auf.

Der ohmsche Widerstand setzt sich aus der Hemmung des Ladungstransportes der Elektronen und der Ionen zusammen. Die elektrische Leitfähigkeit der Elektroden und Stromabnehmer übersteigt dabei die Protonenleitfähigkeit der Membran um mehrere Größenordnungen [17, 18]. Die Membranleitfähigkeit ist somit der kritische Faktor dieser Überspannung.

Beeinflusst wird die Leitfähigkeit einer mit Phosphorsäure dotierten PBI-Membran vom Dotierungsgrad, der Betriebstemperatur sowie der relativen Feuchte der Membranumgebung. Auf das Zusammenspiel zwischen Temperatur, Feuchte und Membranleitfähigkeit wird in Abschnitt 2.1.3 näher eingegangen.

Die Überspannungen an Anode und Kathode setzen sich jeweils aus zwei unterschiedlichen Verlustmechanismen zusammen (2.7).

$$\eta_{\text{Anode,Kathode}} = \eta_{D(\text{HOR,ORR})} + \eta_{\text{Diff}_{\text{Anode,Kathode}}} \quad (2.7)$$

Die Durchtritts- oder Aktivierungsüberspannung ( $\eta_D$ ) beschreibt die Hemmung des Ladungsdurchtritts durch die elektrische Doppelschicht. Berechnet wird sie durch die Butler-Volmer-Gleichung (2.8), welche die Nettostromdichte aus Hin- und Rückreaktion in Abhängigkeit der Überspannung sowie der Temperatur beschreibt [19]. Der Durchtrittsfaktor ( $\alpha$ ) gibt die Symmetrie zwischen Hin- und Rückreaktion an.

$$i = i_{\text{Hin}}^+ + i_{\text{Rück}}^- = i_0 \cdot \left\{ \exp \left[ \frac{\alpha z F}{R_m T} \cdot \eta_D \right] - \exp \left[ - \frac{(1 - \alpha) z F}{R_m T} \cdot \eta_D \right] \right\} \quad (2.8)$$

Um Überspannung und Austauschstromdichte zu bestimmen, wird die Tafelnäherung (2.9) angewendet [19]. Hierzu wird die logarithmische Stromdichte über der Überspannung aufgetragen und die Steigung der Kurve im linearen Bereich bestimmt (vgl. Abb. 2.3).

$$\lg i = \lg i_0 + b \cdot \eta_D \quad \text{mit} \quad b = \frac{\alpha z F}{2,3 R_m T} \quad (2.9)$$

Für die Reaktionen in der Brennstoffzelle gilt diese Beschreibung sowohl für die Wasserstoffoxidation (engl. *hydrogen oxidation reaction* - HOR) als auch für die Sauerstoffreduktion (engl. *oxygen reduction reaction* - ORR). Einen großen Einfluss auf die Austauschstromdichte und die Überspannung einer Reaktion hat der Katalysator. Durch die richtige Auswahl des Katalysators wird die Aktivierungsenergie einer Reaktion herabgesetzt und deren Kinetik gesteigert. Im Fall der Brennstoffzelle hat der Katalysator direkten Einfluss auf die Betriebsbedingungen und die Gesamtleistung.

Platin oder Platinlegierungen werden sowohl für die HOR als auch die ORR bevorzugt. Die Austauschstromdichte der Wasserstoffoxidation auf Pt (Anode) übersteigt die der Sauerstoffreduktion auf Pt um mehrere Größenordnungen

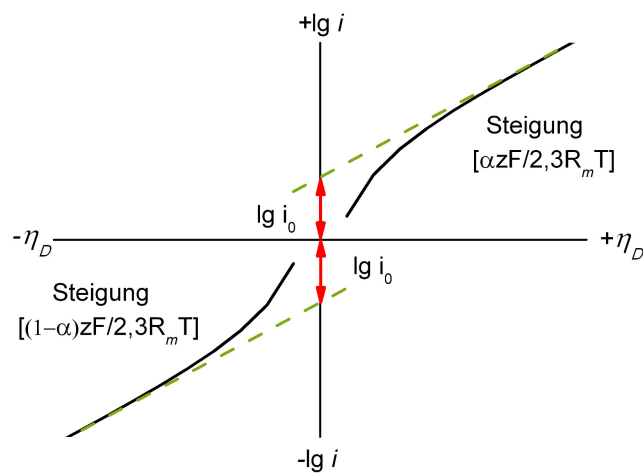


Abbildung 2.3.: Bestimmung der Tafelgeraden sowie der Austauschstromdichte  $i_0$  durch lineare Extrapolation. Adaptiert von [19] ( $\alpha=0,5$ ).

[10, 20]. Eine Aktivitätssteigerung der Kathodenkatalysatoren wäre daher wünschenswert und ist ein wichtiger Teil aktueller Brennstoffzellenforschung.

Aufgrund der Tatsache, dass die Reaktionen auf der Katalysatoroberfläche stattfinden, ist man bestrebt, das Oberflächen-zu-Volumenverhältnis des Edelmetallkatalysators zu verbessern. Durch den Einsatz von auf Kohlenstoff geträgerten Nanopartikeln konnte die eingesetzte Platinmasse verringert und die aktive Oberfläche erhöht werden.

Eine Verschlechterung der Brennstoffzellenleistung hingegen entsteht, wenn die Oberfläche des verwendeten Katalysators verringert wird. Wird bei gleichbleibendem Zellstrom die Fläche, an der die Elektrodenreaktionen ablaufen können, verkleinert, steigt die Stromdichte an. Um eine höhere Stromdichte zu erreichen, wird eine höhere Überspannung benötigt (vgl. Abb. 2.3), was auf Kosten der Zellspannung und somit der Zelleistung geht.

Durch die Adsorption von Fremdatomen/-molekülen auf der Katalysatoroberfläche kann eine solche Verringerung der Katalysatoroberfläche hervorgerufen werden. Allgemein wird dann von einer Vergiftung des Katalysators gesprochen. Die fest mit der Oberfläche verbundenen Atome und Moleküle belegen aktive Platinzentren, an denen die Brennstoffzellenreaktionen nicht mehr ablaufen können. Das prominenteste Beispiel für diesen Leistungsverlust ist die CO-Vergiftung der Anode. Abbildung 2.4 zeigt die Oberflächenreaktionen auf dem Anodenkatalysator einer HT-PEM-Zelle im Normalbetrieb und bei CO-Vergiftung. Kohlenstoffmonoxid ist ein gängiges Nebenprodukt der Wasserstoffherstellung durch Reformierung [21, 22]. In Niedertemperaturbrennstoffzellen reichen Ppm-



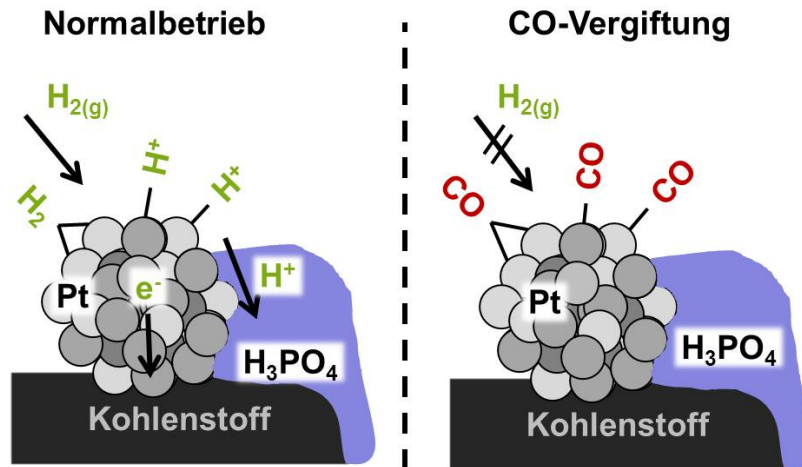


Abbildung 2.4.: Reaktionen an der Anodenkatalysatoroberfläche im Normalbetrieb und bei CO-Vergiftung. Im Normalbetrieb adsorbiert Wasserstoff aus der Gasphase an der Pt-Oberfläche und wird dissoziiert. Die entstehenden Elektronen werden über den elektrisch leitenden Kohlenstoffträger geleitet, während die Protonen den Weg durch den Phosphorsäureelektrolyten nehmen. Bei CO-Vergiftung blockieren fest adsorbierte CO-Moleküle die Katalysatoroberfläche. Die Adsorption des Wasserstoffs wird dadurch verhindert.

Mengen [23, 24] von diesem Gas aus, um die Anode komplett zu vergiften und die Anodenreaktion und damit die Zelleistung zum Erliegen zu bringen. Auf die CO-Vergiftung wird in Kapitel 2.1.5 detaillierter eingegangen. Neben Kohlenstoffmonoxid sind auch andere Moleküle, welche den gleichen Effekt bewirken, denkbar. Oberflächenverluste durch Adsorbate sind sowohl auf der Anode als auch auf der Kathode möglich.

Ein weiterer Verlustmechanismus in der HT-PEM, wie in anderen Brennstoffzellentypen auch, entsteht durch Diffusionsüberspannungen an Anode und Kathode ( $\eta_{Diff,Anode,Kathode}$ ). Durch den Verbrauch der Reaktanten an den Elektroden bei Stromfluss verringert sich deren Konzentration an der Elektrodenoberfläche. Steigt der Stoffumsatz mit steigender Stromdichte weiter an, muss der Transport der Gase zu den Reaktionsplätzen ebenfalls ansteigen. Die Geschwindigkeit dieser Diffusion der Reaktionsteilnehmer zu ihren Reaktionsplätzen hängt von unterschiedlichen Faktoren, wie z.B. dem Diffusionsweg und dem Medium durch das diffundiert wird ab. Aufgrund der Tatsache, dass die Diffusion nicht unbegrenzt schnell ist, wirkt sich diese Überspannung besonders bei hohen Stromdichten auf die Zelleistung aus [25].

Verstärkt wird dieser Verlustmechanismus ebenfalls durch eine Vergiftung des Brennstoffzellenkatalysators. Sind weniger Katalysatorpartikel für die Brenn-

stoffzellenreaktion vorhanden, verlängert sich der mittlere Diffusionsweg der Reaktanten. Die maximal erreichbare Stromdichte wird bei vergifteten Katalysatoren schneller erreicht.

Ebenfalls negativ auf die Gesamtzelleistung wirkt sich eine Verdünnung des Wasserstoffs [26] und Sauerstoffs durch Fremdgase, die nicht den Katalysator vergiften, aus. Als Beispiel dient hier die Verwendung von Luft anstatt reinem Sauerstoff als Kathodengas. Durch den Stickstoffanteil der Luft ist der Sauerstoffpartialdruck abgesenkt und die Diffusion zusätzlich behindert.

Diffusionsüberspannungen treten sowohl auf der Anode als auch auf der Kathode auf. Es ist aber anzumerken, dass die Verluste durch diese Überspannung auf der Kathode stärker sind. Die Diffusion der kleinen Wasserstoffmoleküle ist in der Regel schneller als die von Sauerstoff.

Um die Leistung einer Brennstoffzelle zu bestimmen, wird als Standardtest die Aufnahme einer Polarisationskurve durchgeführt. In Abbildung 2.5 ist eine solche Stromdichte-Spannungskennlinie exemplarisch dargestellt. Bei unterschiedlichen Stromdichten dominieren jeweils andere Überspannungen/Verluste. Der Gesamtverlust entsteht aber immer durch die Summe aller einzelnen Überspannungen. Die Leistungsdichte der Zelle wird durch die Multiplikation der Zellspannung mit der Stromdichte erhalten.

Die in dieser Arbeit gezeigten Polarisationskurven wurden immer ausgehend von der offenen Klemmspannung zur maximalen Stromdichte gemessen.

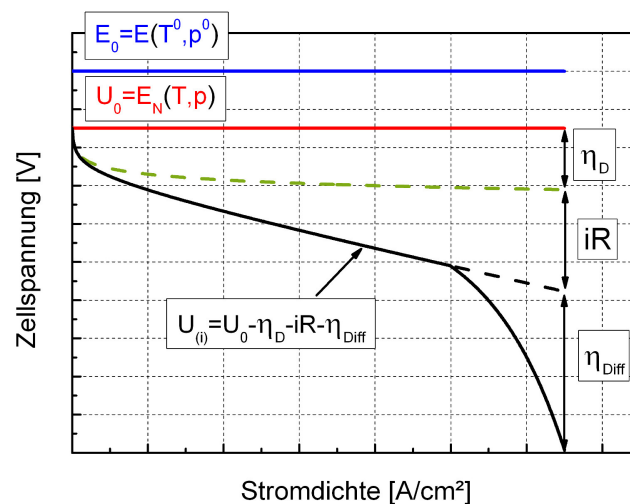
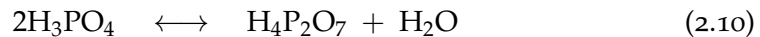


Abbildung 2.5.: Exemplarische Stromdichte-Spannungskennlinie mit der Ausgangsspannung und den unterschiedlichen Überspannungen bei Stromfluss.

### 2.1.3 Einfluss der Betriebsparameter auf den Elektrolyten

In früheren Versuchen an Phosphorsäure wurde gezeigt, dass deren Leitfähigkeit mit steigender Temperatur zunimmt [27]. Wird jedoch das komplette Brennstoffzellensystem betrachtet, gestalten sich die Zusammenhänge komplexer.

Durch die Betriebstemperatur von über 100 °C wird dem Elektrolyten Wasser entzogen, wodurch sich die Phosphorsäure aufkonzentriert. Durch eine weitere Erhöhung der Temperatur beginnt die Dehydratisierung der Orthophosphorsäure (welche zu Beginn vorliegt) und Pyrophosphorsäure entsteht nach Reaktionsgleichung (2.10). Durch weitere Wasserabspaltung können entsprechend höhere Polyphosphorsäuren entstehen. Die Gleichgewichtsbedingung der Reaktion kann durch die Temperatur, die Wasserkonzentration und die Phosphorsäurekonzentration verschoben werden.



Wird die Leitfähigkeit des Elektrolyten in der Brennstoffzelle untersucht, müssen die vorliegenden Betriebsbedingungen beachtet werden. Eine wichtige Größe ist dabei der Zellstrom und das damit verbundene Produktwasser. Wird der Widerstand der HT-PEM-Zelle im stromlosen Zustand mit der Zelle bei Stromfluss verglichen, ist zu erkennen, dass der Stromfluss eine positive Auswirkung auf die Membran hat. Durch das Produktwasser verschiebt sich das Phosphorsäuregleichgewicht in Formel (2.10) auf die Seite der Orthophosphorsäure, wodurch die Leitfähigkeit der Zelle steigt [18, 28]. Weiterhin muss die Dotierung der Zelle beachtet werden. Es hat sich gezeigt, dass sich dieser Effekt der Leitfähigkeitsverbesserung durch Produktwasser nur bei niedrig dotierten Membranen auswirkt [29]. Bei hochdotierten Membranen ist die Verbesserung dagegen nur gering.

Neben dem Produktwasser besteht bei einem HT-PEM-System auch noch die Möglichkeit, befeuchtetes Reformatgas als Reaktionsgas auf der Anode zu verwenden. Das zugeführte Wasser sollte einen vergleichbaren Effekt wie das Produktwasser besitzen.

### 2.1.4 Wechselwirkung zwischen Phosphorsäure und Platin

Um eine gute Protonenleitfähigkeit über die ganze Membran und die Elektroden (engl. *membrane electrode assembly* - MEA) gewährleisten zu können, ist eine gleichmäßige Phosphorsäureverteilung notwendig. Für die bestmögliche Katalysatorausnutzung müssen die Platinpartikel elektrisch kontaktiert und zugänglich für die Reaktionsgase sein als auch mit Phosphorsäure für den Protonentransport in Kontakt stehen. Bezeichnet wird diese Region, bestehend aus, für die Reaktionsgase zugängliche, elektrochemisch aktiver Oberfläche, elektrischer Kontaktierung

und Elektrolyt, als die „Dreiphasengrenze“. Wird deren Fläche auf Anode und Kathode erhöht, steigt die Leistung einer Zelle. Im Umkehrschluss kann dann bei gleicher Leistung die verwendete Platinmenge reduziert und damit Kosten gesenkt werden.

Der Kontakt zwischen  $\text{H}_3\text{PO}_4$  und Platin ist daher zwar notwendig für die Funktionalität der HT-PEM-Brennstoffzelle, es ist jedoch auch möglich, dass Phosphorsäure einen negativen Einfluss auf die aktive Oberfläche der Platinkatalysatoren hat. Über die genauen Wechselwirkungen der Phosphorsäure mit Pt-Oberflächen bei den Betriebsbedingungen der HT-PEM-BZ ist nur wenig bekannt. Der Großteil der Untersuchungen zu dieser Thematik wurde nur unter Laborbedingungen bei Raumtemperatur mit verdünnten Säuren und definierten Edelmetalloberflächen durchgeführt.

So zeigten Zyklovoltammetrie- [30–32] und Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopiemessungen (FT-IR) [31, 33–35], dass Phosphorsäure bzw. Phosphorsäurespezies auf Platin adsorbieren können. Zum gleichen Ergebnis kamen Quarzkristallmikrowaagen- [36] sowie Röntgenabsorptionsspektroskopiemessungen (XAS) [32, 37] in wässrigen Phosphorsäurelösungen. Der Anteil an durch Phosphorsäurespezies belegten Oberflächenplätzen hängt vom Potential, der Temperatur, der Konzentration sowie der Kristalloberfläche ab. Weiterhin haben diese Faktoren ebenfalls Einfluss auf die Adsorptionsgeometrie der Phosphorsäure.

Für den Brennstoffzellenbetrieb sind dabei die Einflussfaktoren Temperatur und Potential interessant. Beide können bis zu einem bestimmten Grad direkt über den Betriebspunkt der Brennstoffzelle verändert werden. In Abbildung 2.6 ist die Phosphorsäurebelegung (am wahrscheinlichsten befinden sich  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ -Ionen auf der Oberfläche) einer Platinelektrode in Abhängigkeit des angelegten Potentials gezeigt. Untersucht wurde diese Adsorption mittels FT-IR- [33] und XAS-Messungen [37]. Durchgeführt wurden die Untersuchungen bei Raumtemperatur und mit stark verdünnter  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

Beide Messungen zeigen einen glockenförmigen Verlauf der Belegung mit dem Potential. Die Adsorptionsmaxima der Messungen liegen aber bei unterschiedlichen Potentialwerten. Während die FT-IR-Messung die höchste Phosphorsäurebelegung bei ca. 800 mV zeigt, wird das Maximum bei den XAS-Messungen schon bei ca. 400 mV erreicht. In der Brennstoffzelle liegt das Kathodenpotential in diesem Potentialbereich. Es sollte daher überprüft werden, ob Phosphorsäureadsorption auf der Kathode auch unter HT-PEM-Betriebsbedingungen stattfindet.

Erste Hinweise auf eine Phosphorsäurevergiftung im BZ-Betrieb liefern die Untersuchungen von Kamat et al. [38]. Ihre Beobachtung eines Brennstoffzellenleistungsabfalls nach einer Abkühl- und Aufheizphase bei konstanter Spannung wird durch eine Phosphorsäurevergiftung der Kathode erklärt. Ihre These bezieht sich dabei auf eine höhere Adsorption von  $\text{H}_3\text{PO}_4$ -Spezies bei niedrigen Temperaturen, welche bei einem erneuten Anstieg der Betriebstemperatur aber erhalten

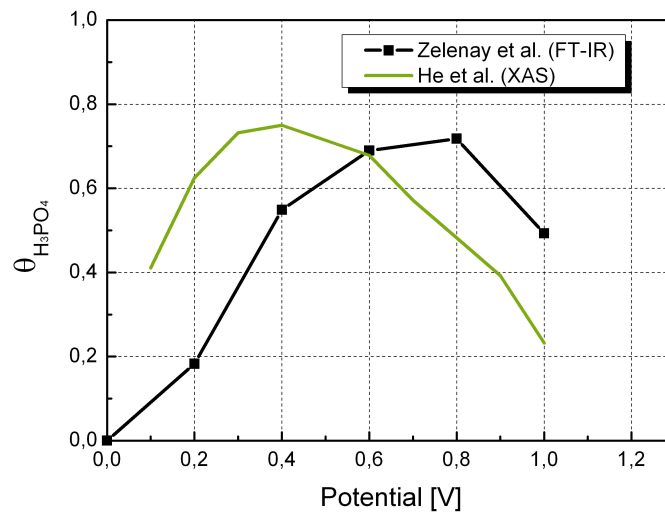


Abbildung 2.6.: Phosphorsäurebelegung einer Platinoberfläche in Abhängigkeit des angelegten Potentials nach Zelenay et al. [33] und He et al. [37]. Um eine Vergleichbarkeit der Messergebnisse zu erlangen, wurde für die XAS-Messungen eine maximale Phosphorsäurebelegung von  $\theta_{H_3PO_4}=0,75$  angenommen.

bleibt. Der resultierende Leistungsverlust konnte erst durch einen Potentialsprung an der Kathode wieder rückgängig gemacht werden. In dieser Arbeit wurden jedoch keine spektroskopischen Methoden verwendet, um unterschiedliche Adsorbatbelegungen auf der Kathode nachzuweisen. Die genauen Vorgänge an der Kathode sind somit nur Spekulation.

Hingegen gesichert sind die Erkenntnisse über den Einfluss der Phosphorsäure auf die ORR bei Raumtemperatur. Der negative Einfluss auf die Kinetik der Sauerstoffreduktion wurde mittels rotierender Scheibenelektrodenmessungen [32, 39, 40] gezeigt. Diese Verschlechterung der ORR-Aktivität auf Platin konnte ebenfalls bei einem Phosphorsäure/PBI-Elektrolyten bei 150 °C über eine „Bandeletrodenanordnung“ [41] als auch mit Hilfe einer Gasdiffusionselektrodenmessung in konzentrierter  $H_3PO_4$  bei der gleichen Temperatur [42] nachgewiesen werden. Insgesamt wird davon ausgegangen, dass ein Konkurrenzverhalten zwischen Sauerstoff und Elektrolytkomponenten um Platin-Adsorptionsplätze herrscht [43].

Es gibt unterschiedliche Ansätze, um diese Adsorption der Phosphorsäure zu verhindern bzw. zu minimieren. Neben der Verwendung eines alternativen Elektrolyten (z.B.  $CF_3SO_3H$ ) wurde ebenfalls eine Erhöhung der Betriebstemperatur vorgeschlagen [33]. Alternativ besteht auch die Möglichkeit selektivere Kata-

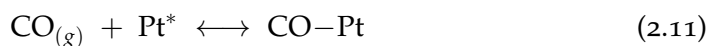
lysatoren zu verwenden, bei denen die Vergiftung durch Phosphorsäure unterdrückt wird. Diesbezüglich wurden zum Beispiel PtNi-Katalysatoren mit reinen Pt-Katalysatoren bezüglich der ORR-Aktivität und der Adsorbatbelegung in Phosphorsäure verglichen [37].

Neben der potentialabhängigen Adsorption von Phosphorsäure, welche besonders die Kathode betrifft, zeigen jüngere Arbeiten [44, 45] auch einen Einfluss der Phosphorsäure auf die Brennstoffzellenanode. Diese Vergiftung ist potentialunabhängig, kann aber durch andere Parameter wie Temperatur, Konzentration und Anodenbefeuchtung beeinflusst werden. Es wird davon ausgegangen, dass aufgrund der erhöhten Temperatur im Brennstoffzellenbetrieb Polyphosphorsäurespezies (vgl. Formel (2.10)) die Katalysatoroberfläche auf der Anode blockieren und damit die Brennstoffzellenleistung reduzieren.

### 2.1.5 CO-Toleranz und CO-Oxidation in der HT-PEM-BZ

Ein wichtiger Vorteil der HT-PEM-Brennstoffzelle ist die erhöhte Toleranz gegenüber Verunreinigungen im Anodengas [46, 47]. Nachdem preisgünstiger Wasserstoff über die Reformierung von Kohlenwasserstoffen (aus Erdgas o.ä. [22, 48, 49]) erzeugt wird, sind unterschiedliche Mengen von Kohlenstoffmonoxid (CO) und Schwefelwasserstoff (H<sub>2</sub>S) im hergestellten Gas enthalten. Die absoluten Mengen sind abhängig von den Betriebsbedingungen der eingesetzten Reformer. Eine CO-Verunreinigung im %-Bereich ist aber möglich.

Für Niedertemperaturbrennstoffzellen reicht ein Anteil von nur 20 ppm CO [23, 24] aus, um die Brennstoffzellenleistung maßgeblich herabzusetzen. Das Prinzip hinter dieser sogenannten Vergiftung liegt in dem Verlust elektrochemisch aktiver Oberfläche (engl. *electrochemical active surface area* - ECSA) durch fest haftende Adsorbate begründet. Im Falle der CO-Vergiftung von Platin beschreibt Formel (2.11) die chemischen Vorgänge. Pt\* repräsentiert dabei ein freies Pt-Atom auf der Katalysatoroberfläche. Blockieren CO-Moleküle die Oberfläche des Platinkatalysators (vgl. Abbildung 2.4), kann an der Anode weniger Wasserstoff umgesetzt werden und das Anodenüberpotential steigt an. Der Bedeckungsgrad ( $\theta$ ) beschreibt dabei den Oberflächenanteil, der von einer Spezies belegt wird. Ist der gesamte Anodenkatalysator mit CO bedeckt ( $\theta_{\text{CO}} = 1$ ), kommt die HOR und damit die gesamte Brennstoffzellenreaktion zum Erliegen.



Dadurch dass die Adsorption von CO auf Platin eine stark negative Entropie hat, wird diese durch niedrige Temperaturen begünstigt. Bei erhöhten Temperaturen dagegen wird die Bindung zwischen Pt und CO geschwächt [26, 46, 50]. Für

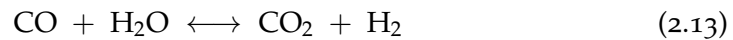
den Brennstoffzellenbetrieb ist somit eine höhere Temperatur mit einer erhöhten Toleranz gegenüber Verunreinigungen verbunden. Wird ein Verlust von 10 mV Zellspannung als akzeptabel definiert, können bei 200 °C und 0,8 A/cm<sup>2</sup> bis zu 3 Vol.-% CO toleriert werden [10, 46].

Elektrochemische Messungen [23] zeigen, dass der Bedeckungsgrad einer Platinelektrode mit CO bei Raumtemperatur nach Formel (2.12) bestimmt werden kann. Es wird davon ausgegangen, dass die gemessene Stromdichte mit und ohne CO direkt proportional zu  $1 - \theta_{\text{CO}}$  ist.

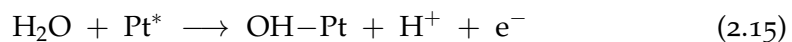
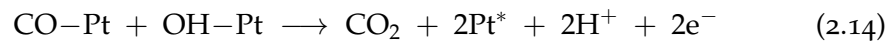
$$i_{(\text{CO}+\text{H}_2)}/i_{(\text{H}_2)} = 1 - \theta_{\text{CO}} \quad (2.12)$$

Li et al. [46] postulierte weiterhin, dass bei HT-PEM-Brennstoffzellen der CO-Bedeckungsgrad ebenfalls mittels Formel (2.12) bestimmt werden kann, wobei die Zellströme mit und ohne CO bei einem konstanten Potential bestimmt wurden. Weiterhin wurde gezeigt, dass bei Temperaturen im Bereich zwischen 125 °C bis 200 °C  $\theta_{\text{CO}}$  linear von der CO-Konzentration im Wasserstoff abhängt. Bei einer konstanten Temperatur und einem steigenden Anteil an CO im Anodengas nimmt der Bedeckungsgrad linear zu. Auf beide Aussagen wird im Kapitel „Bestimmung der Brennstoffzellenpotentiale“ eingegangen.

Um eine bestehende Belegung von CO wieder zu entfernen, ist es möglich dieses zu oxidieren. Das entstehende Kohlenstoffdioxid (CO<sub>2</sub>) adsorbiert nicht auf der Pt-Oberfläche und wird über den Gasauslass aus der Zelle entfernt. Zwei Reaktionspfade können bei den gegebenen Betriebsbedingungen dafür in Frage kommen. In Formel (2.13) ist die Wasser-Gas-Shift-Reaktion dargestellt. Durch die direkte Reaktion von Wasser mit Kohlenstoffmonoxid entstehen CO<sub>2</sub> und Wasserstoff. Aufgrund der kinetischen Hemmung dieser Reaktion bis zu Temperaturen von 200 °C [51] ist sie auf der HT-PEM-Brennstoffzellenanode relativ unwahrscheinlich.



Eine weitere, wahrscheinlichere Reaktion ist die Elektrooxidation des adsorbierten CO (2.14) [52, 53]. Als Grundlage setzt diese Reaktion voraus, dass Hydroxylgruppen neben CO auf dem Pt-Katalysator adsorbiert sind. Solche OH-Gruppen entstehen über die Wasseraktivierung (2.15) an Platin.



Es wurde gezeigt, dass die Elektrooxidation von CO bei Temperaturen von 180 °C und in Abwesenheit der HOR-Reaktion bei Spannungen von ca. 0,4 V beginnt [54]. Als Nachweisgrenze für die ablaufende Reaktion diente dabei eine gemessene Stromdichte von 0,0004 A/cm<sup>2</sup>. Die gemessene Steigung der Tafelgeraden dieser Reaktion lag bei ca. 90 mV/Dekade. Im Umkehrschluss bedeutet dies für die Brennstoffzelle, dass ein Anodenüberpotential von 0,4 V überschritten werden muss, damit Reaktion (2.14) stattfindet. Auf das Zusammenspiel der Reaktionen (2.14) und (2.15) wird in Abschnitt 2.1.6 spezifischer eingegangen.

Für beide Reaktionen ist die Anwesenheit von Wasser auf der Anode Voraussetzung. Dies ist zum einen durch die Rückdiffusion des Produktwassers von der Kathode zur Anode [55] erfüllt. Die Menge an Wasser, welche auf die Anode diffundiert, hängt von der Partialdruckdifferenz zwischen Anode und Kathode ab. Sie ist somit von der Produktwassermenge und damit vom Zellstrom abhängig. Eine weitere Befeuchtung des Anodengases kann durch den Reformierungsprozess des Wasserstoffs entstehen. Wird eine HT-PEM-Brennstoffzelle mit einem vorgeschalteten Dampfreformersystem betrieben, befindet sich unverbrauchtes Wasser im Anodengas.

#### 2.1.6 Nicht-stetige Reaktionen im Brennstoffzellenbetrieb

Neben der Hauptreaktion der Brennstoffzelle kann im Falle einer Vergiftung durch CO dessen Oxidation ebenfalls in der Brennstoffzelle ablaufen. Wie im vorangegangenen Abschnitt beschrieben, läuft die Elektrooxidation von CO an einem Platinkatalysator über einen Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus [53, 56, 57] ab. Hierbei müssen beide Reaktionspartner erst auf dem Katalysator adsorbieren, bevor sie miteinander reagieren können. Im Fall von CO und Wasser auf Platin wurden die beiden Reaktionen in den Formeln (2.14) und (2.15) dargestellt.

Die Tatsache, dass die Adsorption von CO (2.14) vom Potential unabhängig ist, jedoch die Wasseraktivierung (2.15) stark vom vorherrschenden Potential abhängt, kann in einer Brennstoffzelle mit veränderlichen Elektrodenpotentialen zu einer oszillierenden Reaktion führen. Um den Zusammenhang zwischen den vorliegenden Potentialen, der Adsorption der unterschiedlichen Spezies sowie dem fließenden Strom besser darzustellen, sind in Abbildung 2.7 aus [58] die entsprechenden Parameter über die Zeit dargestellt. Es ist dabei festzuhalten, dass hier nur die CO-Oxidation in Abwesenheit der Wasserstoffoxidation betrachtet wird, um das Grundprinzip der oszillierenden Reaktion aufzuzeigen.

Durch die in diesem Beispiel ablaufende CO-Oxidation sinkt die Konzentration des CO ( $c_{CO}$ ) im Bereich der Doppelschicht über die Zeit, während die Belegung des Katalysators mit CO ( $\theta_{CO}$ ) konstant bleibt. Durch diese Verarmung an Reaktanten steigt das Potential ( $\Phi_{DL}$ ) über die Zeit an. Bei Erreichen einer



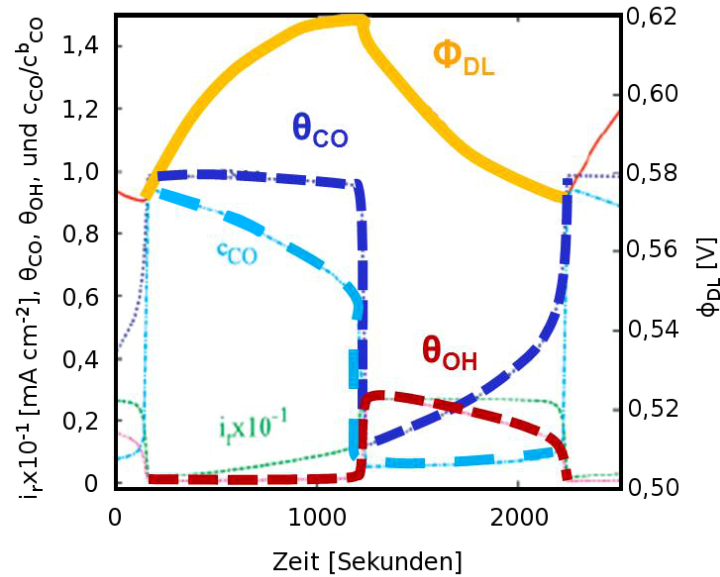


Abbildung 2.7.: Zeitlicher Verlauf des Doppelschichtpotentials ( $\Phi_{DL}$ ), der CO-Konzentration ( $c_{CO}$ ) sowie der Bedeckungsgrade von CO und OH ( $\theta_{CO,OH}$ ) während eines CO-Elektrooxidationszykluses nach [58].

Überspannung von ca. 0,62 V setzt die Wasseraktivierung ein und OH adsorbiert ebenfalls auf der Katalysatoroberfläche. Mit Beginn dieser Adsorption startet die im Vergleich zur normalen Oxidation sehr schnelle Elektrooxidation von CO. Die Oberfläche wird wieder komplett von CO-Adsorbaten befreit ( $\theta_{CO} = 0$ ). Durch die so zurückgewonnene aktive Oberfläche fällt das Potential wieder unter das zur Wasserdissoziation benötigte Potential ab, sodass sich keine weiteren OH-Gruppen mehr auf der Oberfläche befinden. Die schnelle Elektrooxidation von CO stoppt und die Katalysatoroberfläche wird erneut mit CO vergiftet, wodurch der nächste Potentialzyklus beginnt.

Diese Oszillation der CO-Oxidationsreaktion in Abhängigkeit eines angelegten Potentials ist dabei von mehreren weiteren Parametern abhängig. So beschleunigt das Vorliegen von Wasserstoff und der HOR, wie sie auf einer Brennstoffzellenanode vorliegen würde, die Potentialänderungen um das 100-fache [58], wodurch die Wellenlänge der Oszillationen nur noch im Sekundenbereich liegt. Des Weiteren können andere Adsorbate das Oszillationsverhalten beeinflussen. Malkhandi et al. [59, 60] zeigten, dass z.B. auch  $Cl^-$ - und  $Br^-$ -Ionen die gemessenen Oszillationsfrequenzen verändern können.

Untersuchten die bisher genannten Arbeiten diese Reaktion in elektrochemischen Zellen auf einer rotierenden Scheibenelektrode bei Raumtemperatur, so wurden auch Brennstoffzellen ähnelnde Wasserstoff-Pump-Experimente [61–63] durchgeführt. Diese Arbeiten untersuchen anstelle von Platin-Modellelektroden

MEAs mit kommerziellen Brennstoffzellenkatalysatoren und Nafionmembranen. Aufgrund der verwendeten Membran waren aber nur Betriebstemperaturen bis zu 80 °C realisierbar. Die Ergebnisse zeigen, dass unter galvanischem Betrieb die Überspannung auf ca. 600 mV für Pt-Katalysatoren und ca. 400 mV für PtRu-Katalysatoren ansteigen muss, um Spannungszosillationen zu generieren. Die Reduktion des Überpotentials für den bimetallischen PtRu-Katalysator wird über den Bifunktionellen-Mechanismus beschrieben und wurde sowohl an Modellsystemen [52, 57] als auch bei Brennstoffzellenanwendungen [64, 65] ausführlich untersucht und analysiert.

Aus allen Untersuchungen zu diesem Thema geht hervor, dass die Art der auftretenden Oszillation sowie ihre Amplitude, Frequenz und Form von vielen Parametern wie Stromdichte, CO-Konzentration, Katalysator, weitere Adsorbate und parallel ablaufende Reaktionen etc. abhängt. Die genaue Analyse der Schwingungen ist daher sehr komplex und immer noch Bestandteil vieler Untersuchungen und Modellrechnungen.

Oszillationen in PEM-Brennstoffzellentests [66, 67] wurden bisher nur berichtet, wenn auf der Anode ein Platin-Ruthenium-Katalysator verwendet wurde. Grund dafür ist die erwähnte Herabsetzung des Wasseraktivierungspotentials auf Ruthenium durch den Bifunktionellen-Effekt. Die bei diesem Katalysator benötigten Überspannungen bzw. Anodenpotentiale sind auch im Brennstoffzellenbetrieb möglich.

## 2.2 GRUNDLAGEN ZU DEN VERWENDETEN ANALYSEMETHODEN

### 2.2.1 Referenzelektrodenmessungen im Zellbetrieb

Wie im vorangegangenen Kapitel (2.1.2) gezeigt, hängt die Spannung einer Brennstoffzelle von unterschiedlichsten Überspannungen ab. Die resultierende Zellspannung ist immer ein Resultat aus der Summe der unterschiedlichen Überspannungen. Wird nur die  $i$ - $U$ -Kennlinie einer Zelle betrachtet, ist es schwierig, auftretende Verluste exakt einer Überspannung zuzuordnen.

Um dieses Problem zu lösen und die Anoden- und Kathodenpotentiale separat messen zu können, ist es nötig, eine Referenzelektrode in die Zelle zu integrieren. Durch das konstante Potential dieser zusätzlichen Elektrode ist es dann möglich die Elektrodenpotentiale zu bestimmen. In der Literatur finden sich unterschiedliche Versuchsaufbauten für solche Referenzelektrodenmessungen, die unterschiedliche Vor- und Nachteile mit sich bringen.

Eine mögliche Umsetzung besteht darin, einen dünnen Edelmetalldraht in die Mitte der Membran einzulassen (engl. *sandwich-type*, Abb. 2.8 (a)) [68, 69]. Ein Nachteil bei dieser Art von Referenzelektrode ist darin begründet, dass ein einfacher Metalldraht in der Membran nicht immer ein gleiches, konstantes Potential

besitzt. Weiterhin müssen für so einen Versuchsaufbau zwei Membranen oder eine dickere Membran verwendet werden, um das Experiment realisieren zu können. Dies resultiert wiederum in einem erhöhten Membranwiderstand und einem schlechteren Wassertransport durch die Membran. Beides sind wichtige Faktoren, die die Brennstoffzellenperformance beeinflussen können. Ein weiterer Nachteil liegt in der Störung des Ladungstransports durch die Membran durch die zusätzliche Elektrode [70].

Um diese Nachteile zu umgehen, wurde auch eine alternative Anbringung der Referenzelektrode auf einem Stück der Membran außerhalb der Brennstoffzellenelektroden (engl. *edge-type*, Abb. 2.8 (b)) [70–74] durchgeführt. Problematisch bei diesem Aufbau ist jedoch die genaue Positionierung der Referenzelektrode als auch der Brennstoffzellenelektroden. Sind Anode und Kathode nur geringfügig gegeneinander verschoben, wird die gemessene Potentialdifferenz zwischen Referenzelektrode und untersuchter Brennstoffzellenelektrode verfälscht [72, 75, 76]. Eine genaue Zuordnung der Potentiale wird dadurch erschwert.

Eine dritte Möglichkeit, die Brennstoffzellenpotentiale mit Hilfe einer Referenzelektrode zu messen, besteht darin, die Membran durch die Gasverteilerplatte hindurch zu kontaktieren (engl. *through-plate-type*).

Im weiteren Sinne gehören zu dieser Gruppe auch die Messungen, bei denen ein Segment der Gasverteilerplatte und der Anode von der restlichen Elektrode elektrisch isoliert wurde (Abb. 2.8 (c)) [77]. Dieses Anodensegment dient dann als dynamische Wasserstoffelektrode und kann gegen die Brennstoffzellenelektroden gemessen werden. Der Nachteil dieser Segmentierungsmethode besteht in der aufwändigen Probenpräparation. Die Abtrennung der Elektrodenregion, welche als Referenzelektrode dient, erfolgt direkt auf der MEA. Hierzu wird ein Laser verwendet, der auf der Anode und der Kathode die Katalysatorschicht gleichzeitig abträgt. Diese Methode hat zwar den Vorteil, dass die entstehenden Elektrodenflächen exakt symmetrisch sind. Sie lässt sich aber nur bei Proben anwenden, deren Katalysatorschichten direkt auf die Membran aufgebracht wurden. Wird der Katalysator aber, wie bei PBI-HT-PEM-Zellen üblich, auf die Gasdiffusionsschicht und nicht auf die Membran gesprüht (Gasdiffusionselektrode - GDE), ist die exakte Separation einer Region schwierig.

Eine für HT-PEM-Brennstoffzellen realisierbare „through-plate“ Referenzelektrodenanordnung (Abb. 2.8 (d)) kann dagegen von Hinds et al. [78] adaptiert werden. Durch die Verwendung eines dünnen Nafionschlauchs, welcher durch ein Loch in den Gasverteilerplatten geschoben wurde, konnte der ionische Kontakt zwischen der Referenzelektrode und Zellmembran hergestellt werden. Mit Hilfe dieser Anordnung war es möglich, die Elektrodenpotentiale einer NT-PEM-Brennstoffzelle während des Startvorgangs zu bestimmen. Die bei den anderen beiden Referenzelektrodenanordnungen bestehenden Probleme konnten durch diese Lösung umgangen werden. Der einzige Nachteil dieses Aufbaus für die

HT-PEM-Anwendung besteht in der ionischen Kontaktierung durch den Nafion-schlauch. Mit einer maximalen Betriebstemperatur von ca. 90 °C kann er nicht bei den Betriebstemperaturen der HT-PEM verwendet werden. Als Alternative bietet sich an, dasselbe Material für diese Kontaktierung zu verwenden, aus dem auch die HT-PEM-Membran besteht. Die genaue Anordnung sowie die für diese Arbeit verwendeten Komponenten sind im Experimentalteil (3.2.1) beschrieben.

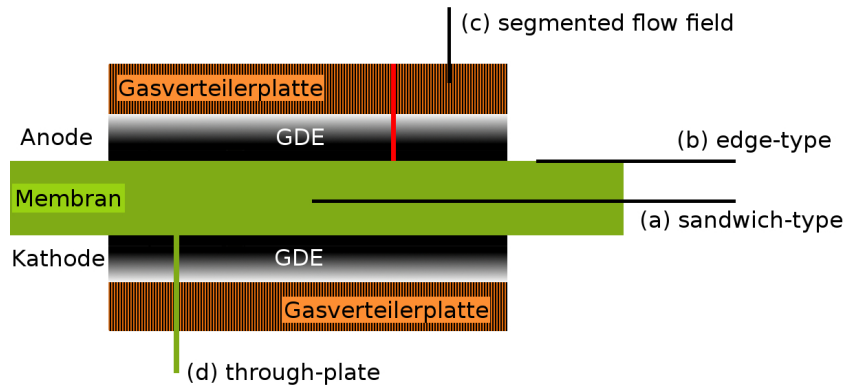


Abbildung 2.8.: Unterschiedliche Realisierungen einer Referenzelektrodenanordnung an einer PEM-Brennstoffzelle.

### 2.2.2 Grundlagen zur Röntgenabsorptionsspektroskopie

Bei Röntgenabsorptionsspektroskopiemessungen (engl. *X-ray absorption spectroscopy* - XAS) wird der spezifische Absorptionskoeffizient ( $\mu_{(E)}$ ) eines Materials in Abhängigkeit der Energie der eingesetzten Röntgenstrahlung bestimmt. Erreicht die Energie dieser Röntgenstrahlung den Bereich, in dem es ihr möglich wird, ein kernnahes Elektron des untersuchten Materials heraus zu schlagen, ist in dem erhaltenen  $E$ - $\mu$ -Diagramm eine steile Flanke (engl. *white line*) zu erkennen. Der für diese Methode interessante Bereich liegt dabei in der Umgebung einer solchen Absorptionskante, da die Wechselwirkung des ausgehenden Photoelektrons materialspezifisch ist. Der große Vorteil dieser Methode für die Untersuchung von Brennstoffzellenkatalysatoren liegt in der Tatsache, dass weder ein Vakuum, noch eine Fernordnung (Kristallinität) der Probe benötigt wird. Mit ihr lassen sich die als Katalysator verwendeten Pt-Nanopartikel sowohl im Ausgangszustand als Pulver (engl. *ex-situ*) als auch während des Brennstoffzellenbetriebs (engl. *in-situ* bzw. *in-operando*) untersuchen. Damit schafft es die XAS, die Lücke zwischen Laborexperimenten und realen Systemen zu schließen.

Beispiele für den Einsatz der Röntgenabsorptionsspektroskopie für In-operando-Untersuchungen an Brennstoffzellenkatalysatoren finden sich in der Literatur besonders im Bereich der Niedertemperatur-PEM- und der Direktmethanol-/ethanolbrennstoffzelle. Ein prominentes Beispiel dafür ist der direkte Nachweis des bifunktionellen-Mechanismus von PtRu Katalysatoren [79–81]. Ein für diese Arbeit wichtiges Beispiel für Ex-situ-Messungen ist die Untersuchung der Phosphorsäureadsorption auf Pt/C Katalysatoren durch He et al. [37]. Durch einen Drei-Elektroden-Aufbau war es ihnen möglich, die Phosphorsäurebelegung in Abhängigkeit einer angelegten Spannung zu untersuchen. Da diese Versuche aber bei Raumtemperatur und in einem wässrigen Elektrolyt durchgeführt wurden, ist eine direkte Übertragung dieser Ergebnisse auf HT-PEM-Brennstoffzellen nicht möglich. Um diese Lücke zu schließen, behandelt ein Teil dieser Arbeit die In-operando- $\text{H}_3\text{PO}_4$ -Adsorption unter realen Brennstoffzellenbedingungen.

Der grundlegende Versuchsaufbau für Röntgenabsorptionsmessungen ist in Abbildung 2.9 veranschaulicht. Die in dieser Arbeit vorgestellten Messungen wurden an den XAS-Einrichtungen der Teilchenbeschleuniger von DESY, Hamburg und ANKA, Karlsruhe durchgeführt. Das Einstellen der Strahlungsenergie erfolgte dabei immer durch die Änderung des Reflexionswinkels an einem Doppelkristallmonochromator, welcher aus Silizium (111) oder (311) Kristallflächen bestand. Der Energiebereich, der für Messungen an der  $\text{Pt}_{L_3}$ -Kante (11564 eV) verwendet wird, liegt zwischen 11300 eV und 12800 eV. Die Intensität des Röntgenstrahls wurde mit Hilfe von drei, in Reihe stehenden, Ionisationskammern bestimmt. Während zwischen den ersten beiden Ionisationskammern die Absorption der untersuchten Probe ermittelt wurde, diente der Vergleich der Intensitäten des Strahls zwischen der zweiten und dritten Kammer zur Bestimmung des Absorptionskoeffizienten einer Referenzprobe. Die Aufgabe der dünnen Metallfolie für die Messauswertung wird im Kapitel der XAS-Datenauswertung (3.5.2) genauer beleuchtet.

Die Berechnung des Absorptionskoeffizienten erfolgt über das Lambert-Beer-Gesetz (2.16), welches die Abnahme der Intensität elektromagnetischer Strahlung durch ein Medium beschreibt. Die Messung der Intensität der Strahlung erfolgt über die mit Gas gefüllten Ionisationskammern.

$$I = I_0 e^{-\mu(E)d} \quad (2.16)$$

Das Grundprinzip der XAS basiert darauf, dass die an der Absorptionskante entstehenden Photoelektronenwellen mit den umliegenden Atomkernen in Wechselwirkung treten und mit sich selber interferieren. Die entstehende Interferenz ist dabei abhängig vom Abstand und der Art der umliegenden Atome und spiegelt sich in unterschiedlichen Wellen im  $E$ - $\mu$ -Diagramm wieder. Grundsätzlich lassen sich zwei Bereiche in einem solchen Diagramm (vgl. Abb. 2.10) unterscheiden.

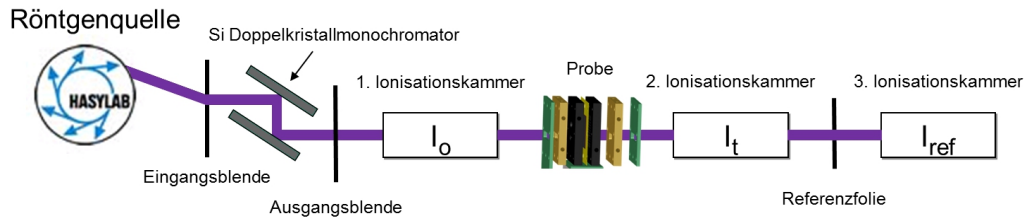


Abbildung 2.9.: Darstellung des Strahlengangs für ein XAS-Experiment: Die Energie der Röntgenstrahlung kann durch die Orientierung des Siliziummonochromators eingestellt werden. Die Eingangsintensität ( $I_0$ ) der Strahlung wird mit der ersten Ionisationskammer bestimmt. Der Verlust der Strahlungsintensität durch die Absorption in der Probe erfolgt an der zweiten Ionisationskammer ( $I_t$ ). Für eine exakte Bestimmung der Energie wird die Absorption einer Referenz mit Hilfe einer dritten Ionisationskammer ( $I_{ref}$ ) ermittelt.

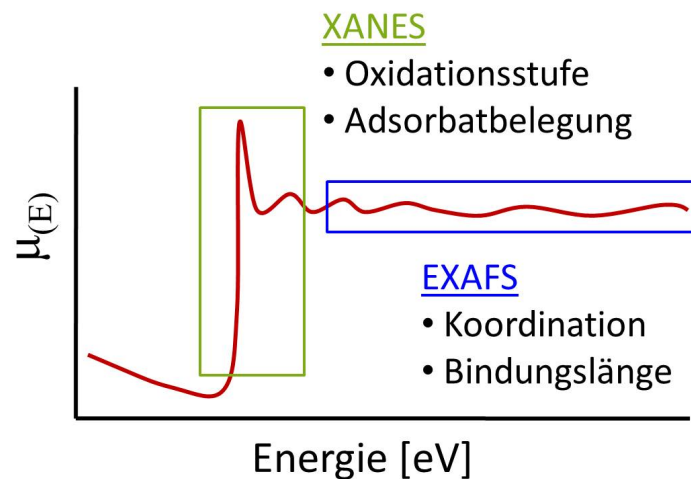


Abbildung 2.10.: XAS-Diagramm mit den markierten XANES- und EXAFS-Bereichen.

1. **Nahkantenbereich** (engl. *X-ray absorption near edge structure - XANES*)

In diesem Bereich herrscht eine Mehrfachstreuung der ausgehenden Elektronenwelle durch umliegende Atome vor, was eine quantitative Auswertung erschwert. Die Sensitivität dieses Bereichs gegenüber Zustandsänderungen von Bindungen ermöglicht in Spezialfällen eine Aussagen über die lokale Geometrie des Absorberatoms [82]. Des Weiteren lassen sich über vergleichende Analysen der XANES-Region qualitative Aussagen über das untersuchte Material treffen. So ist es z.B. möglich den Oxidationsgrad der untersuchten Probe mit Hilfe von Standardproben zu bestimmen [83]. Weiterhin bietet unter bestimmten Voraussetzungen die  $\Delta\mu$ -XANES-Methode [84] die Möglichkeit, verschiedene Adsorbatbelegungen des untersuchten Materials zu bestimmen. Auf die Durchführung dieser Auswertungsmethode wird im Experimenterteil (3.5.2) spezifisch eingegangen.

2. **EXAFS-Bereich** (engl. *extended X-ray absorption fine structure - EXAFS*)

Das Verhalten des Absorptionskoeffizienten nach der Absorptionskante wird durch die Einfachstreuung des ausgehenden Photoelektrons mit seinen umliegenden Atomen bestimmt. Die Auswertung dieses Bereichs liefert die gemittelte Anzahl der umliegenden Atome sowie die durchschnittliche Bindungslänge zu ihnen. Diese Bestimmung erfolgt meist über die Anpassung eines theoretischen Strukturmodells an die Messdaten [85].





---

## EXPERIMENTELLE DURCHFÜHRUNG

---

In den folgenden Kapiteln werden die einzelnen Messaufbauten und die Durchführung der unterschiedlichen Messungen sowie deren Auswertung beschrieben.

### 3.1 TESTSTAND UND BRENNSTOFFZELLE

#### 3.1.1 Brennstoffzellenteststand

Die Brennstoffzellentests erfolgten mit einem in der Arbeitsgruppe gebauten Teststand. Die Hauptkomponente des verwendeten Teststandes ist in Abbildung 3.1 gezeigt. Sie besteht zum einen aus drei Massendurchflussreglern (Alicat Scientific) für Wasserstoff ( $H_2$ ), Sauerstoff ( $O_2$ ) und Stickstoff ( $N_2$ ). Der maximale Volumenstrom für  $H_2$  und  $N_2$  beträgt 500 sccm/min, für  $O_2$  250 sccm/min. Anstatt der Bezeichnung sccm (engl. *standard cubic centimeter*) wird in dieser Arbeit die gängigere Einheit Milliliter (ml) verwendet. Bei den verwendeten Gasen und Betriebsbedingungen kann angenommen werden, dass 1 sscm = 1 ml entspricht.

Über Ventile hinter den Massenflussreglern ist es möglich, Stickstoff sowohl dem Anoden- / als auch dem Kathodengas beizumischen. Bei Versuchen mit synthetischer Luft auf der Kathode wurden so Sauerstoff und Stickstoff im Verhältnis 1:4 gemischt. Die Gasflüsse wurden bei den Untersuchungen so gewählt, dass immer ein Überangebot an Reaktanden in der Zelle vorhanden war. Effekte, die auf Gasverarmung zurück zu führen sind, konnten damit ausgeschlossen werden. Die genauen Gasflüsse sind den entsprechenden Auswertungen der Messungen beigelegt.

Neben der Gasflussregelung wurde über diese Teststandkomponente auch die Temperatur der Brennstoffzelle eingestellt. Hierzu sind zwei Temperaturregler (Jumo iTron32) mit jeweils einer Heizpatrone (200 Watt) und einem Temperaturfühler (Typ K) mit einer Seite der Brennstoffzelle verbunden, wodurch eine gleichmäßige Aufheizung der Brennstoffzelle erreicht wurde. Zur Bestimmung des Strom-/Spannungsverhaltens der untersuchten Brennstoffzellen wurde eine elektrische Last (iTs 7241-Z) verwendet, welche ebenfalls mit der Hauptkomponente des Teststandes verbunden ist.



Abbildung 3.1.: Abbildung des Teststandes mit Ventilen, Massenflussreglern und Temperatursteuerung.

Gesteuert wurde der Teststand über einen angeschlossenen PC, welcher über ein LabView Programm den Gasfluss, die Temperatur und das Strom-/ Spannungsverhalten der Testzelle einstellen bzw. auslesen kann. Bei Versuchen mit Kohlenstoffmonoxid (CO) im Anodengas wurde ein zusätzlicher Massenflussregler (Bronkhorst, max. 5 ml/min) mit dem Wasserstoffausgang des Teststandes verbunden. Die unterschiedlichen CO-Konzentrationen konnten so direkt aus den Verhältnissen der unterschiedlichen Gasflüsse berechnet und eingestellt werden. Die Angaben in der Auswertung bezüglich der CO-Konzentration im Anodengas werden in Volumen-% angegeben.

Ebenfalls war für bestimmte Messungen der Einfluss der Gasfeuchtigkeit auf das Zellverhalten wichtig. Hierzu wurden die Gase durch ein beheizbares Wasserreservoir geleitet. Der Befeuchtungsgrad der Gase wurde dann über die Temperatur des Befeuchters reguliert. Um ein Auskondensieren des Wassers in den Leitungen zwischen Befeuchter und Brennstoffzelle zu verhindern, wurden diese ebenfalls beheizt. Der genaue Aufbau der verwendeten Befeuchter und die Abschätzung der absoluten Feuchte in Abhängigkeit der Temperatur und des Gasflusses sind in Anhang A.1 detailliert ausgeführt.

### 3.1.2 Brennstoffzelle und MEAs

Alle Brennstoffzellenversuche wurden an Einzelzellen durchgeführt. Verwendet wurden MEAs, bestehend aus der protonenleitenden PBI-Membran, zwei Gasdiffusionselektroden und den Teflondichtungen der Firmen Advent (Griechenland) und Fumatech (Deutschland) sowie selbst hergestellte MEAs. Aufgrund der Firmenpolitik beider Hersteller ist eine genauere Beschreibung der Membran, deren Dotierung mit Phosphorsäure und der Katalysatorbeladung der Elektroden nicht möglich. Sicher ist nur, dass sowohl auf der Anode als auch auf der Katho-

de kohlenstoffgeträgerte Platinnanopartikel als Katalysator verwendet wurden. Die Menge an Phosphorsäure in der Elektrode betrug bei den Advent MEAs ca. 2 g  $\text{H}_3\text{PO}_4$  pro 1 g Pt. Abweichende Beladungen sind bei den entsprechenden Messungen separat aufgeführt. Die Fläche der MEAs aller Proben betrug  $25 \text{ cm}^2$ . In der Auswertung angegebene Stromdichten beziehen sich auf diese Brennstoffzellenfläche.

Für die selbst hergestellten MEAs wurde eine PBI-Membran (Fachbereich Maschinenbau, Fachgebiet Thermische Verfahrenstechnik, TU Darmstadt) mit einer Dicke von  $200 \mu\text{m}$  und einer Phosphorsäuredotierung von ca. 35  $\text{H}_3\text{PO}_4$ -Molekülen pro PBI-Wiederholeinheit verwendet. Die Herstellung der Gasdiffusionselektroden erfolgte über einen Sprühprozess, wobei ein beheiztes Vlies (Freudenberg, H2315-I3) mit einer Katalysatordispersion besprüht wurde. Aus der Dispersionszusammensetzung von 200 mg Pt/C 20 Gew.-% (Alfa Aesar, HiSPEC 3000), 1 ml Nafionlösung (DUPONT, D520), 8 ml Reinstwasser und 4 ml Isopropanol kann eine Beladung von ca.  $0,4 \text{ mg Pt pro } 1 \text{ cm}^2$  abgeschätzt werden. Abschließend wurde die Katalysatorschicht mit einer 1:2 Mischung aus  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (Merck 85 %, ultrapure) und Ethanol schachbrettartig benetzt und bei Raumtemperatur getrocknet. Die Beladung der Elektrode mit Phosphorsäure entsprach bei diesen Proben ca.  $10 \text{ g H}_3\text{PO}_4$  pro 1 g Pt.

Zur Untersuchung der einzelnen MEAs wurden diese in eine Testzelle eingebaut. Um den erhöhten Temperaturen von bis zu  $200^\circ\text{C}$  standzuhalten, wurden Gasverteilerplatten aus Graphit verwendet. Die Spannungsbestimmung, die Stromabnahme und die Temperaturbestimmung wurden ebenfalls an diesen Platten realisiert. Um eine möglichst homogene Wärmeverteilung in der Brennstoffzelle zu gewährleisten, wurden die verwendeten Heizpatronen in Aluminiumplatten eingelassen, welche sich in direktem Kontakt mit den Graphitplatten befunden haben. Als Halterung zwischen der Zelle und einem Teflonstandsockel wurde ein hochtemperaturfester Verbundwerkstoff (AGK, DuroBest 260) verwendet. Dieser diente ebenfalls zur thermischen Isolierung der Zelle. Um den Anpressdruck zwischen Gasverteilerplatte und MEA möglichst gleichmäßig zu realisieren, wurde die Zelle mit acht Schrauben (M4) mit einem Drehmoment von 2-4 Nm (probenabhängig) verschraubt. Eine Frontalansicht der Brennstoffzelle ist in Abbildung 3.2 dargestellt.

## EXPERIMENTELLE DURCHFÜHRUNG

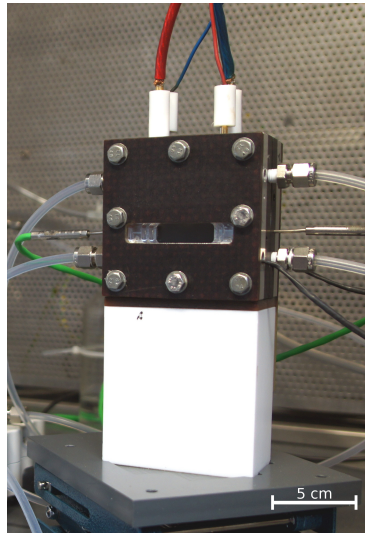


Abbildung 3.2.: Abbildung der verwendeten Brennstoffzelle. Seitlich zu erkennen sind die Gasanschlüsse sowie die Temperaturfühler. Von oben ist die Zelle über jeweils zwei Kabel für die Strom- und Spannungsregulierung mit der elektrischen Last verbunden.

### 3.2 REFERENZELEKTRODENANORDNUNG

#### 3.2.1 *Aufbau*

Zur Messung der unabhängigen Elektrodenpotentiale in der Brennstoffzelle wurde bei ausgewählten Versuchen eine zusätzliche Referenzelektrodenanordnung installiert. Zur Realisierung dieser Referenzelektrodenmessungen musste eine Verbindung zwischen einer Brennstoffzellenelektrode und einer externen Referenzelektrode mit konstantem Potential hergestellt werden.

Bewerkstelligt wurde dies über eine „Ionenbrücke“ als Verbindung zwischen den beiden Elektroden. Um diese in Kontakt mit der Brennstoffzellenmembran zu bringen, wurde ein kleines Loch in die Gasdiffusionselektrode und die Gasverteilerplatten gebohrt. In der Literatur [78] wird ein solcher Aufbau als „through-plate“ Anordnung beschrieben und birgt unterschiedliche Vorteile, wie sie im Grundlagen- und Theoriekapitel (2.2.1) aufgeführt wurden. Die verwendete Ionenbrücke bestand aus einem Phosphorsäure/PBI-Gemisch mit einem Dotierungsgrad von ca. 35  $\text{H}_3\text{PO}_4$ -Molekülen pro PBI-Wiederholeinheit, welches sich in einem dünnen PFA-Schlauch (Innendurchmesser 0,85 mm) befand. Diese Brücke wurde durch das vorhandene Loch in der Gasverteilerplatte geschoben, bis ein Kontakt zwischen der Brennstoffzellenmembran und der „Ionenbrücke“ hergestellt war. Um ein Gasleck an dieser Stelle zu vermeiden, wurde diese mit temperaturbeständigem Silikonkleber (Wekem GmbH, WK-138-200) abgedichtet.

Den Kontakt zwischen der verwendeten Referenzelektrode (Ag/AgCl, Schott Instruments, ScienceLine, B3420+) und der „Ionenbrücke“ gewährleistete eine Lösung aus konzentrierter Phosphorsäure (85 % Orthophosphorsäure zur Analyse, Merck KGaA). Diese bildete die Verbindung zwischen der Referenzelektrode und der „Ionenbrücke“. Eine schematische Darstellung der Brennstoffzelle und des Aufbaus der Referenzelektrode mit „Ionenbrücke“ ist in Abbildung 3.3 dargestellt. Aus Sicherheitsgründen bezüglich der Gasdichte wurde die eingesetzte Referenzelektrode nur mit der Brennstoffzellenkathode kontaktiert. Die Spannung zwischen der Referenzelektrode und den Brennstoffzellenelektroden wurde mit einem digitalen Spannungsmessgerät bestimmt.

Neben den in Kapitel 2.2.1 aufgeführten Vorteilen der „through-plate“ Anordnung gegenüber anderen Referenzelektrodenaufbauten ergeben sich durch die Verwendung von PBI+H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> als Brücke zwischen der Referenzelektrode und der Brennstoffzellenmembran, welche aus einem vergleichbaren Material besteht, zwei weitere Vorteile:

- Die „Ionenbrücke“ hat vergleichbare thermische Eigenschaften wie die Brennstoffzellenmembran und verliert ihre Leitfähigkeit nicht bei Temperaturen über 100 °C.
- Durch die Verwendung von hochdotiertem PBI mit Phosphorsäure kann eine H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-Grenzfläche zwischen „Ionenbrücke“ und Membran angenommen werden. Ein Kontaktwiderstand zwischen beiden und ein damit verbundener Fehler in der Spannungsmessung wird ausgeschlossen.

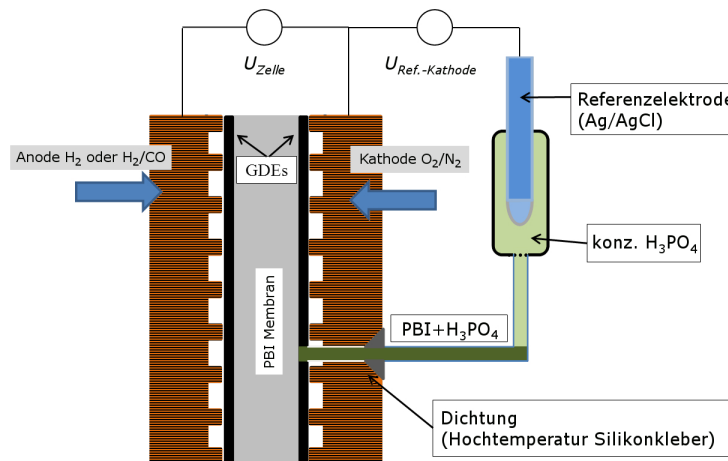


Abbildung 3.3.: Schematische Darstellung der Brennstoffzelle mit Referenzelektrode. Durch das unabhängige, konstante Potential der Referenzelektrode lassen sich die Potentiale der Brennstoffzellenelektroden bestimmen.

## 3.2.2 Bestimmung der Elektrodenpotentiale

Wie in der Gleichung (2.4) beschrieben, hängt die gemessene Zellspannung zwischen Anode und Kathode bei unterschiedlichen Stromdichten von unterschiedlichen Verlusten (Überspannungen) ab. Zur Bestimmung dieser Überspannungen und der echten Elektrodenpotentiale wurde eine Referenzelektrode mit der Brennstoffzellenkathode verbunden. Durch die Bestimmung der Potentialdifferenzen zwischen der Referenzelektrode und der Brennstoffzellenanode bzw. -kathode können die Brennstoffzellenpotentiale sowie die Überspannungen bestimmt werden.

Um die Effekte der Diffusionsüberspannung, welche bei hohen Stromdichten die Verlustmechanismen dominiert, möglichst ausschließen zu können, wurden alle Messungen mit einem Überangebot an Reaktanten durchgeführt. Die genauen Gasflüsse sind bei den jeweiligen Messungen angegeben. Des Weiteren wurde die Analyse der Experimente im Bereich kleiner und mittlerer Stromdichten durchgeführt, um den Fehler durch die Diffusionsüberspannung zu minimieren.

Abbildung 3.4 zeigt eine schematische Darstellung der Potentiale, Potentialdifferenzen und Überspannungen an der Brennstoffzellenkathode. Der Abstand zwischen zwei Potentialen stellt die mit dem verwendeten Experimentaufbau messbare Potentialdifferenz bzw. die elektrische Spannung dar. Es ist zu erkennen, dass sich weder die offene Klemmspannung ( $U_0$ ) noch das Referenzelektrodenpotential ( $\Phi_{Ref}$ ) mit ansteigender Stromdichte ( $i$ ) ändert. Im Gegensatz dazu nimmt das Kathodenpotential ( $\Phi_K$ ) mit der Stromdichte ab, respektive die Aktivierungsüberspannung ( $\eta_K$ ) zu.

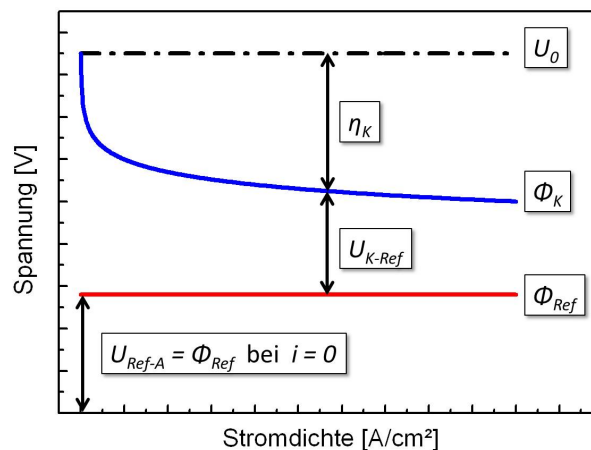


Abbildung 3.4.: Diagramm zur Bestimmung der Kathodenpotentiale in Abhängigkeit des Referenzpotentials.

Zur Bestimmung des Referenzelektrodenpotentials wird die Potentialdifferenz gegenüber der Brennstoffzellenanode im stromlosen Zustand gemessen. Bei  $i=0$  beeinflusst weder das Anodenüberpotential, noch der Verlust über den Widerstand der Membran das Messergebnis. Die mit Wasserstoff gesättigte Anode wirkt in diesem Fall als quasi-reversible Wasserstoffelektrode mit einem Potential von ca. 0 mV. Das Potential der Referenzelektrode entspricht dann der bestimmten Potentialdifferenz zwischen Referenz und Anode (3.1). Die verwendete Ag/AgCl-Elektrode besaß bei den vorherrschenden Bedingungen ein Potential von ca. 270 mV.

$$\Phi_{\text{Ref}} = U_{\text{Ref-A}} \quad (i = 0) \quad (3.1)$$

Durch die Tatsache, dass die Referenzelektrode mit der Kathodenseite in Kontakt gebracht worden ist, kann das Kathodenpotential direkt aus der gemessenen Potentialdifferenz ( $U_{\text{K-Ref}}$ ) zwischen der Kathode und dem Referenzpotential bestimmt werden. Durch Umstellen der Gleichung (3.2) nach  $\Phi_{\text{K}}$  ergibt sich Formel (3.3). Das Kathodenpotential lässt sich dann direkt aus zwei experimentell zugänglichen Größen bestimmen.

$$U_{\text{K-Ref}} = \Phi_{\text{K}} - \Phi_{\text{Ref}} \quad (3.2)$$

$$\Phi_{\text{K}} = U_{\text{K-Ref}} + \Phi_{\text{Ref}} \quad (3.3)$$

Die Überspannung ( $\eta_{\text{K}}$ ) an der Kathode berechnet sich nach Gleichung (3.4) aus  $U_{\text{K-Ref}}$ , der offenen Klemmspannung sowie dem konstanten Referenzpotential.

$$\eta_{\text{K}} = U_0 - \Phi_{\text{K}} = U_0 - (U_{\text{K-Ref}} + \Phi_{\text{Ref}}) \quad (3.4)$$

Die Bestimmung des Anodenpotentials bzw. der Anodenüberspannung (auf der Wasserstoffseite können beide Begriffe synonym verwendet werden) mit Hilfe der Referenzelektrode ist aufgrund des Experimentaufbaus komplizierter. Durch die Tatsache, dass sich die Referenzelektrode in Kontakt mit der Kathode befindet, wird zwischen dieser und der Anode ebenfalls der Spannungsabfall über die Membran mit gemessen. Das Verhältnis zwischen Referenzpotential, Anodenpotential und der Überspannung durch den Membranwiderstand in Abhängigkeit der Stromdichte ist in Abbildung 3.5 vergleichbar mit Abbildung 3.4 schematisch aufgetragen.

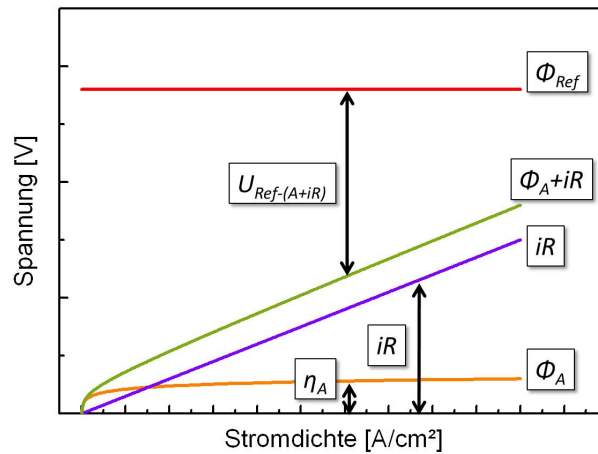


Abbildung 3.5.: Diagramm zur Veranschaulichung der Bestimmung der Anodenpotentiale bei unterschiedlichen Stromdichten im Bezug auf das Referenzpotential. Die Anodenüberspannung wurde für eine bessere Anschaulichkeit überdimensioniert dargestellt.

Formel (3.5) zeigt den Zusammenhang zwischen der gemessenen Potentialdifferenz ( $U_{\text{Ref-(A+iR)}}$ ) und der Überspannung der Wasserstoffseite ( $\eta_A$ ). Um das Anodenpotential nach Formel (3.6) bestimmen zu können, muss der Membranwiderstand ( $R$ ) ermittelt werden.

$$U_{\text{Ref-(A+iR)}} = \Phi_{\text{Ref}} - (\Phi_A + iR) \quad (3.5)$$

$$\Phi_A = \Phi_{\text{Ref}} - U_{\text{Ref-(A+iR)}} - iR = \eta_A \quad (3.6)$$

Für die Auswertung der Referenzelektrodenmessergebnisse wurde der Membranwiderstand über eine lineare Regression von  $U_{\text{Ref-(A+iR)}}$  über die Stromdichte bestimmt. Unter der Annahme, dass sich das Anodenpotential im Bereich kleiner und mittlerer Stromdichte nicht ändert und bei  $\sim 0$  mV bleibt, kann der Membranwiderstand direkt aus der Steigung der ermittelten Gerade abgelesen werden.

Neben der Annahme eines konstanten Anodenpotentials wird bei dieser Ermittlung von  $R$  ebenfalls ein von den Betriebsbedingungen unabhängiger Membranwiderstand angenommen. Jedoch muss davon ausgegangen werden, dass sich  $R$  mit der Befeuchtung der Zelle durch Produktwasser ändern kann (vgl. Abschnitt 2.1.3). Besonders bei niedrigen Strömen muss ein erhöhter Widerstand angenommen werden. Durch diese Unsicherheiten wird ein allgemeiner Fehler von 10% für den ermittelten Membranwiderstand angenommen.

Die Bestimmung von  $R$  in Formel (3.6) durch andere Methoden wie „current-interrupt“ Messungen und Impedanzspektroskopie an der Zelle wurde nicht



durchgeführt, da diese Methoden den Widerstand der gesamten Brennstoffzellenmembran bestimmen. Für die Widerstandskorrektur in (3.6) wird aber nur der Widerstand der Membranfläche benötigt, die mit der „Ionenbrücke“ in Kontakt steht. Die genaue Ermittlung dieser Kontaktfläche war jedoch nicht möglich, da sie auf Grund des verwendeten Materials (PBI+H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) nicht exakt dem Innendurchmesser des verwendeten PFA-Schlauchs entsprach.

### 3.3 WASSERSTOFF-PUMP-EXPERIMENTE

#### 3.3.1 *Aufbau*

Im Gegensatz zu den Brennstoffzellentests wurden bei diesen Versuchen auf beiden Seiten wasserstoffreiche Gase in die Zelle eingeleitet. Die verwendete Zelle war identisch mit der für die Brennstoffzellentests. Der schematische Experimentaufbau ist in Abbildung 3.6 dargestellt. Mit Hilfe eines angeschlossenen Potentiostaten konnte die Wasserstoffoxidation an einer Brennstoffzellenelektrode hervorgerufen und untersucht werden. Durch das Anlegen einer externen Spannung an die Gasverteilerplatten wird Wasserstoff auf der Anode (im weiteren Arbeitselektrode (AE) genannt) oxidiert. Die entstehenden Protonen ( $H^+$ ) gelangen durch die Membran auf die gegenüberliegende Seite und reagieren mit den bereitgestellten Elektronen ( $e^-$ ) wieder zu Wasserstoff. Die Kathode fungiert in diesem Fall als Gegen- und Referenzelektrode (GE/RE) und dient als quasi-reversible Wasserstoffelektrode mit einem konstanten Potential von ca. 0 mV. Der verwendete Potentiostat (Gamry, Reference 3000) wurde durch einen Booster (Gamry, Reference 30k Booster) verstärkt, um Zellströme von bis zu 30 A ( $=1,2 \text{ A/cm}^2$ ) simulieren zu können.

#### 3.3.2 *Messung und Auswertung*

Wasserstoff-Pump-Experimente dienen in erster Linie zur Bestimmung der Anodenüberspannung in Ab- und Anwesenheit von Katalysatorgiften. Diese lassen sich im normalen Brennstoffzellenbetrieb nur schwer von den anderen Verlustmechanismen abgrenzen und messen. Des Weiteren lässt sich der Widerstand der Membran durch diese Versuche abschätzen.

Die Überspannung wird über eine Zwei-Elektroden-Anordnung bestimmt. Hierzu wird das Spannungs-/Stromverhalten zwischen der AE und der GE/RE gemessen. Die erhaltene Spannung setzt sich nach Formel (3.7) zusammen. Die Überspannungen an der Arbeitselektrode entstehen durch die Wasserstoffdissoziation und -oxidation. An der Gegen-/Referenzelektrode findet die Wasserstoffevolution statt.

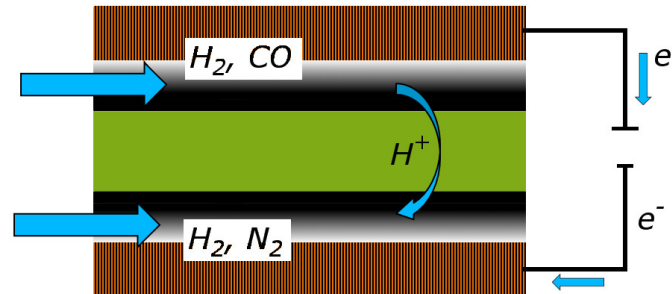


Abbildung 3.6.: Schematische Darstellung der Zelle im Wasserstoff-Pump-Betrieb. Über eine externe Spannungsquelle wird eine Potentialdifferenz zwischen den Gasverteilerplatten (orange) angelegt. Der eingeleitete Wasserstoff (mit oder ohne Zusatz von CO) reagiert an der Katalysatorschicht (schwarz/grau) und entstehende Protonen diffundieren durch die Membran (grün) auf die gegenüberliegende Seite.

$$U_{H_2-pump} = iR + \eta_{AE} + \eta_{GE/RE} \quad (3.7)$$

Als Gegen- und Referenzelektrode wird eine mit befeuchtetem Wasserstoff bzw.  $H_2/N_2$ -Gemisch umspülte Brennstoffzellenelektrode als quasi-reversible Wasserstoffelektrode verwendet. Diese Methode zur Bestimmung des Anodenpotentials ist komplementär zu den im vorangegangenen Kapitel beschriebenen Referenzelektrodenmessungen.

Untersucht wurde in dieser Arbeit das Verhalten des Arbeitselektrodenpotentials (Anodenüberpotential) bei unterschiedlichen Betriebsbedingungen, wobei neben der CO-Konzentration die Betriebstemperatur und die Befeuchtung des AE-Gases variiert wurden. Die verwendeten Gasgemische sowie deren Befeuchtung sind bei den entsprechenden Messungen mit angegeben. Um die Größenordnung des Anodenüberpotentials ohne CO-Vergiftung bestimmen zu können, wurden die Messungen über den mittels Impedanz bestimmten Membranwiderstand korrigiert. Durch den Vergleich von Messungen mit und ohne CO im AE-Gas konnte der CO-Einfluss auf das Überpotential direkt bestimmt werden.

## 3.4 IMPEDANZMESSUNG

Durch die Verwendung eines Potentiostaten (Gamry Ref. 3000 + Booster 30k) zur Bestimmung der Strom- /Spannungscharakteristik bei H<sub>2</sub>-Pump-Experimenten sowie bei normalen Brennstoffzellentests, war es ebenfalls möglich den Widerstand der MEA über Impedanzmessungen zu bestimmen.

Bei diesen Messungen an der Zelle wurde ebenfalls der Zwei-Elektroden-Aufbau verwendet. Die Kontaktierung der Messpunkte unterschied sich dabei für die zwei unterschiedlichen Experimente. Während für die H<sub>2</sub>-Pump-Experimente die Anschlüsse den in Abschnitt 3.3 beschriebenen Elektroden entsprachen, wurde bei den Brennstoffzellentests die Anode als Gegen- und Referenzelektrode und die Kathode als Arbeitselektrode verwendet.

Zur Bestimmung des ohmschen Widerstandes wurde eine hochfrequente Wechselspannung (30 kHz) mit einer Spannungsamplitude von  $\pm 10$  mV angelegt. Bei der gewählten Frequenz trägt nur der reale Anteil zur Gesamtimpedanz des Systems bei, die Phasenverschiebung liegt bei  $0^\circ$ . Der dadurch bestimmte Widerstand setzt sich aus allen Widerständen (Elektrolyt in der Membran, Elektroden, Gasverteilerplatten, Stecker, Kabel) zusammen. Die elektrischen Widerstände der Zelle sind aber im Vergleich zur MEA vernachlässigbar klein [17, 18]. Der gemessene Widerstand wird durch den Membran-/Elektrolytwiderstand dominiert. Die jeweiligen Ergebnisse sind bei den entsprechenden Messungen angegeben.

## 3.5 RÖNTGENABSORPTIONSMESSUNGEN

Das Hauptaugenmerk dieser Arbeit liegt auf der Untersuchung des Adsorptionsverhaltens unterschiedlicher Spezies auf der Katalysatoroberfläche. Aus diesem Grund wurde der XANES-Bereich der XAS-Spektren ausgewertet. Die in Abschnitt 2.2.2 beschriebenen XAS-Messungen wurden alle in Transmissionsgeometrie aufgenommen, was bedeutet, dass der Intensitätsverlust der Röntgenstrahlung nach dem Durchtritt durch die Probe bestimmt wurde. Die verwendeten Proben sowie die genaue Auswerteprozedur werden in den beiden folgenden Abschnitten beschrieben.

3.5.1 *Zelldesign und MEAs*

Für die Untersuchung der bereitgestellten MEAs mittels XAS wurde eine spezielle Zelle angefertigt. Hierzu wurden stufenweise Löcher in die Isolation, Stromabnehmer- und Gasverteilerplatten gefräst. Der innerste Schlitz hatte dabei eine Länge von ca. 13 mm und eine Höhe von ca. 2,5 mm. Dabei wurde darauf geachtet, dass sich dieser in einem Kanal der Gasverteilerplatte befindet, um Effekte durch eine Störung der Stromdichteverteilung möglichst zu verringern. Das entstandene Loch wurde mittels Kaptonfolie und hochtemperaturbeständi-

gem Silikonkleber abgedichtet. Um in Transmissionsgeometrie messen zu können, wurden sowohl Anode als auch Kathode entsprechend präpariert. Vergleichbare Versuchsaufbauten werden in der Literatur [80, 81, 86–89] für In-operando-XAS-Messungen an Niedertemperaturbrennstoffzellen beschrieben. In Abbildung 3.7(a) ist eine Explosionsgraphik der verwendeten Zelle dargestellt.

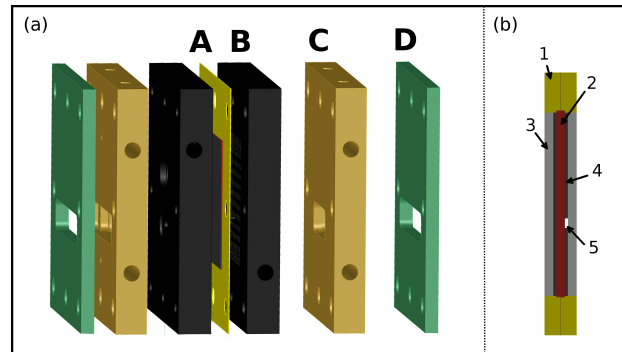


Abbildung 3.7.: (a) Explosionsgraphik der Brennstoffzelle mit den gefrästen Öffnungen für den Röntgenstrahl. **A** MEA, **B** Graphit Gasverteilerplatten, **C** Stromsammelplatten, **D** Temperaturbeständiges Kompositmaterial. (b) Schematische Darstellung der Membran-Elektroden-Einheit mit **1** Teflondichtung, **2** Membran, **3** Gasdiffusionsschicht, **4** Katalysatorschicht, **5** Bereich der Katalysatorschicht ohne Platin.

Die MEAs von Fumatech und Advent wurden ebenfalls speziell für diese Messmethode hergestellt. Um keine Überlagerung von Messergebnissen von der Anode und der Kathode zu bekommen, wurden die Gasdiffusionselektroden im Bereich des auftreffenden Röntgenstrahls nur auf einer Seite (Anode oder Kathode) mit einer kompletten Katalysatorschicht ausgestattet. Ein Bereich von der Fläche der beschriebenen Schlitzgröße wurde auf der nicht untersuchten Seite ausgelassen. Eine schematische Darstellung der verwendeten MEAs ist in Abbildung 3.7 (b) dargestellt. Eine vergleichbare Probenpräparation wurde durch Roth et al. [64, 90] beschrieben.

Die meisten Proben entsprachen, abgesehen von der beschriebenen Modifikation, handelsüblichen Membran-Elektroden-Einheiten. Einzig bei der Untersuchung des Einflusses der Phosphorsäurebeladung der Elektrode und des Pt-Trägermaterials wurde die Probenpräparation variiert. Um den Effekt einer höheren  $\text{H}_3\text{PO}_4$ -Beladung zu untersuchen, wurden anstatt 2 g  $\text{H}_3\text{PO}_4$  pro g Pt Proben mit einer erhöhten Beladung von 4 g und 6 g Phosphorsäure pro 1 g Pt untersucht. Als alternatives Trägermaterial kamen modifizierte Kohlenstoffnanoröhren zum Einsatz. Eine genaue Beschreibung des verwendeten Trägermaterials findet sich bei Orfanidi et al. [91].

3.5.2  $\Delta\mu$ -XANES-Auswertung

Zur Bestimmung der Adsorbatbedeckung der Katalysatoroberfläche wurde die  $\Delta\mu$ -XANES-Methode verwendet. Eingeführt wurde diese differentielle Analyse-methode von der Gruppe um Prof. Ramaker [92–94]. Das Prinzip dieser Auswertung liegt darin, dass die Differenz zwischen zwei XAS-Spektren im XANES-Bereich gebildet wird. Dazu wird eine Referenzmessung, bei welcher sich kein oder ein bestimmtes Adsorbat ( $\mu_{\text{Ref}}$ ) auf der Oberfläche befindet, von den anderen Spektren ( $\mu_{\text{Ads}}$ ) subtrahiert (Formel 3.8). Es resultiert ein  $\Delta\mu$ -Graph mit einer charakteristischen Signatur.

$$\Delta\mu = \mu_{\text{Ads}} - \mu_{\text{Ref}} \quad (3.8)$$

Die Messungen wurden an der  $\text{Pt}_{L_3}$ -Kante (11564 eV) durchgeführt. Die ausgewertete XANES-Region lag im Bereich von -20 - +50 eV relativ zu dieser Platinkante. Um eine solche Analyse durchführen zu können, müssen die aufgenommenen XAS-Daten auf den XANES-Bereich normalisiert werden. Hierzu wurde das Programm IFEFFIT (v. 1.2.11) [95, 96] bzw. die zugehörige graphische Programmoberfläche ATHENA (v. 0.8.061) [97] verwendet. Eine detaillierte Beschreibung dieser Normalisierung findet sich in der Literatur [79, 98, 99]. Die allgemeine Formel zur Berechnung der  $\Delta\mu$  (3.8) ändert sich für die am Katalysator durchgeführten Messungen zu (3.9). Die für die Auswertung verwendeten Referenzmessungen ( $\mu_{(\text{Pt})}$ ) wechselten für unterschiedliche Experimente und sind im jeweiligen Kapitel der Auswertung beigefügt.

$$\Delta\mu_{(\text{Probe})} = \mu_{(\text{Pt,Ads})} - \mu_{(\text{Pt})} \quad (3.9)$$

Aufgrund der erhöhten Temperatur und der relativ kleinen Signaturen der adsorbierten Phosphorsäurespezies wurde für diese Untersuchungen eine zusätzliche Verfeinerung der Methode angewandt. Durch eine minimale Verschiebung der Energie an der Absorptionskante können in den  $\Delta\mu$ -Spektren Artefakte (scharfe Spitzen) auftauchen, die die eigentliche Signatur überlagern. Um diese zu eliminieren wurde neben den Differenzen der Probemessungen (3.9) auch ein  $\Delta\mu$  der Platinreferenzfolie bestimmt (3.10), welche nur dieses Artefakt aufweist.

$$\Delta\mu_{(\text{Pt Folie})} = \mu_{(\text{Pt})} - \mu_{(\text{Pt})} \quad (3.10)$$

Durch eine weitere Subtraktion (3.11) der erhaltenen  $\Delta\mu$ -Spektren (Probe und

Referenzfolie) ist das resultierende  $\delta\Delta\mu$ -Spektrum von dem Artefakt befreit. Eine graphische Darstellung der  $\Delta\mu$ - und der  $\delta\Delta\mu$ -XANES-Auswertung ist in Abbildung 3.8 dargestellt.

$$\delta\Delta\mu = \Delta\mu_{(\text{Probe})} - \Delta\mu_{(\text{Pt Folie})} \quad (3.11)$$

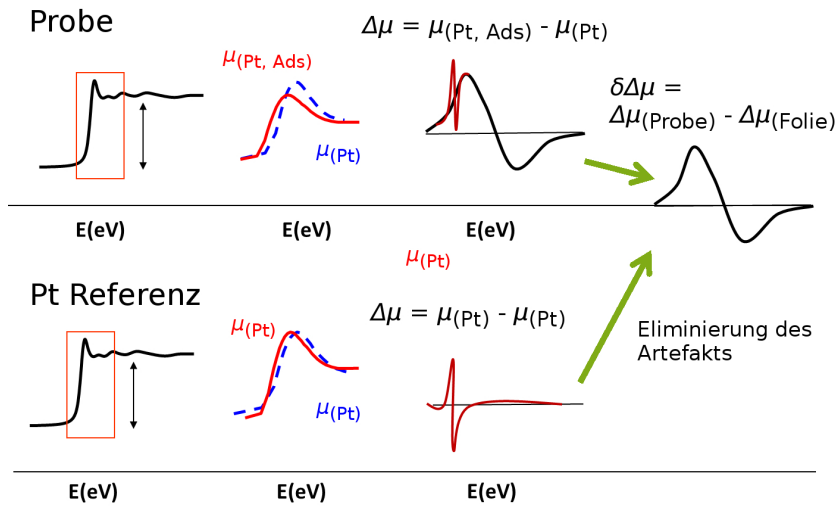


Abbildung 3.8.: Schema der  $\Delta\mu$ - und  $\delta\Delta\mu$ -Datenauswertung.

Die Identifizierung von unterschiedlichen Adsorbaten erfolgt über den Vergleich einer gemessenen  $\Delta\mu$ -Signatur mit einer theoretisch berechneten. Hierzu werden theoretische XAS-Spektren mittels des FEFF 8.0-Codes [95, 96] erstellt. Als Grundstein dieser Berechnungen wird ein Platincluster bestehend aus sechs Atomen (Janin  $\text{Pt}_6$  [100]) herangezogen. Das XAS-Spektrum des adsorbatfreien  $\text{Pt}_6$ -Clusters  $\mu_{(\text{Pt}_6)}$  dient dem berechneten  $\Delta\mu_{(\text{theo})}$  als Referenz. Das Hinzufügen von unterschiedlichen Atomen und Molekülen in unterschiedlichen Adsorptionsgeometrien auf dem  $\text{Pt}_6$ -Cluster führt zu einer Veränderung der Pt-Absorptionskante  $\mu_{(\text{Pt}_6, \text{Ads})}$ .

$$\Delta\mu_{(\text{theo})} = \mu_{(\text{Pt}_6, \text{Ads})} - \mu_{(\text{Pt}_6)} \quad (3.12)$$

Durch eine Analyse der Lage und der relativen Höhe der durch Berechnung erhaltenen Signaturen lässt sich ein Vergleich zu den gemessenen  $\Delta\mu$ -Signaturen anstellen. Zur besseren Anschaulichkeit dieser Auswerteprozedur sind in Anhang A.2 weitere Informationen bezüglich der  $\Delta\mu$ -Auswertung aufgeführt.

Untersucht wurden in dieser Arbeit die Adsorption von Wasserstoff, Sauerstoff, Kohlenstoffmonoxid und Phosphorsäurespezies auf einer reinen Platinoberfläche. Die Werte der theoretischen  $\Delta\mu$ -Signaturen wurden dabei aus der Literatur übernommen. Neben der adsorbierenden Spezies hat ebenfalls die jeweilige Adsorptionsgeometrie einen Einfluss auf das  $\Delta\mu$ -XANES-Ergebnis. Unterschieden wird hierbei die Anzahl der durch Adsorption belegten Oberflächenatome. *atop* beschreibt dabei ein über ein Oberflächenatom gebundenes Adsorbat. *brd* oder brückengebundene Adsorbate besetzen zwei Oberflächenatome, während *3-fold* eine Adsorptionsgeometrie bezeichnet, bei der sich ein Adsorbat in der Mitte von drei Oberflächenatomen befindet. Die ermittelten  $\Delta\mu$ -XANES-Werte für die unterschiedlichen Adsorbate und Adsorptionsgeometrien sowie die entsprechenden Quellen sind in Tabelle 3.1 aufgeführt.

Aufgrund der Tatsache, dass die  $\Delta\mu$ -Analyse unterschiedliche Ladungszustände der Phosphorsäureionen nicht auflösen kann ( $n$  bei  $\text{H}_{3-n}\text{PO}_4^{n-}$ ), werden diese in dieser Arbeit zu  $\text{PO}_4$  zusammengefasst.

Tabelle 3.1.: Übersicht der berechneten  $\Delta\mu$ -Signaturen.

Adsorbat	Geometrie	Region I (-2 - 0 eV)	Region II (2 - 7 eV)	Quelle
H	atop	+0,10	-0,03	[84, 93]
	3-fold	-0,12	+0,06	
O	3-fold	-0,01	+0,20	[84, 94]
	sub	-0,03	+0,17	
PO <sub>4</sub>	3-fold-i	-0,09	+0,20	[37]
	brd/atop	-0,01	+0,20	
CO	atop/n-fold	-0,20	+0,20	[79, 80, 84]

In Abbildung 3.9 sind die Beträge der negativen ( $|\text{NEG}|$ ) und positiven ( $|\text{POS}|$ ) Extrema den jeweiligen Adsorbaten sowie ihrer Adsorptionsgeometrie zugeordnet. In der Auswertung der Messergebnisse werden die Signaturamplituden in einen Bereich der Absorptionskante (Region I: -2 - 0 eV) und in einen Energiebereich oberhalb der Absorptionsenergie (Region II: 2 - 7 eV) aufgeteilt und untereinander verglichen. Besonders auffällig verhält sich die Signatur von atop gebundenem Wasserstoff. Die Amplitude seiner Signatur ist in Region I positiv und Region II negativ, während alle anderen Adsorbate das gegenteilige Verhalten zeigen. Aus diesem Grund lässt sich  $\text{H}_{(\text{atop})}$  relativ einfach von den anderen Adsorbaten unterscheiden.

Die Identifizierung der möglichen CO-Adsorbate auf der Anodenseite erfolgte in Region I & II. Durch die stark ausgeprägten Amplituden der CO-Signatur und

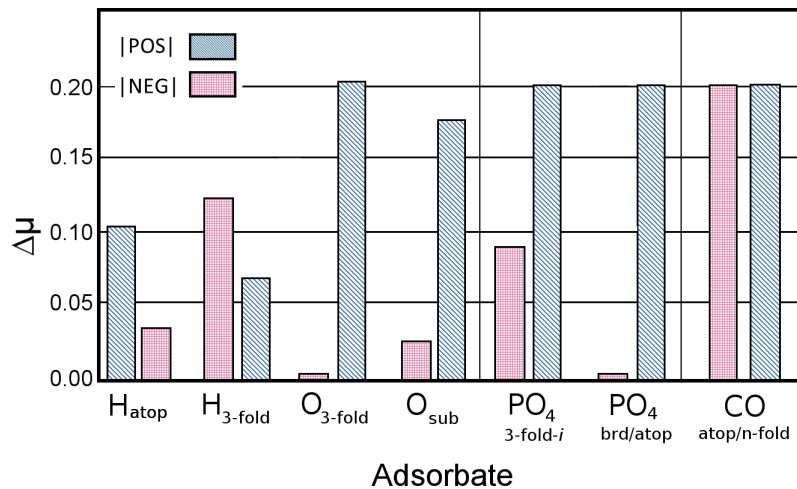


Abbildung 3.9.: Betrag der negativen (rot kariert) und positiven (blau gestreift)  $\Delta\mu$ -Amplituden der angegebenen Adsorbate sowie deren Adsorptionsgeometrie. Der linke Balken entspricht dabei dem Ablesewert bei  $-2 - 0\text{ eV}$ , der rechte der Signaturamplitude bei  $2 - 7\text{ eV}$ .

der inversen Signatur des  $\text{H}_{(\text{atop})}$  Adsorbats war eine Verfolgung der Adsorbatbelegung ohne weiteres möglich.

Die Kathode wurde bezüglich der Phosphorsäureadsorption und dem Wechselspiel zwischen  $\text{PO}_4$  und anderen Adsorbaten (O, H) untersucht. Dabei wurde zwischen hohen und mittleren (kleinen) Kathoden-/ Brennstoffzellenpotentialen unterschieden. Im Bereich hoher Potentiale stand das Wechselspiel von  $\text{PO}_4$  und  $\text{O}_{(3\text{-fold})}$  im Fokus. Dadurch, dass sich die Signaturen von  $\text{PO}_4(\text{brd/atop})$  und  $\text{O}_{(3\text{-fold})}$  nicht unterscheiden, war eine Differenzierung dieser beiden Spezies nicht möglich. Für den Vergleich zwischen  $\text{PO}_4(3\text{-fold-i})$  und  $\text{O}_{(3\text{-fold})}$  wurde Region I betrachtet, da hier ein deutlicher Unterschied in der negativen Amplitude erkennbar ist. Die Verfolgung der Phosphorsäureadsorption erfolgte somit in erster Linie über die Ausprägung dieser Amplitude. Um eine mögliche Koadsorption von Sauerstoff zu identifizieren, wurde die Amplitudenentwicklung von Region II in einem zweiten Schritt betrachtet. Im Bereich niedriger Potentiale wurde die mögliche Adsorption von Wasserstoff neben Phosphorsäure auf dem Katalysator untersucht. Hierbei wurde in der ersten Region die Entwicklung von  $|\text{NEG}|$  der  $\text{PO}_4(3\text{-fold-i})$  Spezies betrachtet. Durch die Überlagerung beider Signaturen zeigt eine Verkleinerung von  $|\text{NEG}|$  in diesem Bereich das Einsetzen der Adsorption von  $\text{H}_{(\text{atop})}$  an.

Neben der qualitativen Zuordnung bestimmter Amplitudenentwicklungen zu entsprechenden Adsorbaten, ist auch eine quantitative Auswertung der Amplituden möglich. Durch den Zusammenhang der Signaturstärke mit der Adsorbatbele-



gung ( $\theta_{Ads}$ ) lässt sich eine relative Bedeckung des Katalysators mit Adsorbaten verfolgen. Steigt eine bestimmte Amplitude mit wechselnden Betriebsbedingungen an, ist dies mit einer höheren Adsorbatbelegung verbunden. Entsprechend verhält es sich mit einer reduzierten Adsorbatbelegung und der sich dadurch verkleinerten Signaturstärke. Voraussetzung für eine solche Auswertung ist die Vermeidung von mehreren unterschiedlichen Adsorbaten auf der Oberfläche, da die Überlappung unterschiedlicher Signaturen eine solche Auswertung erschwert.

Hinsichtlich der quantitativen Auswertung der  $\Delta\mu$ -XANES wurde sowohl die Phosphorsäurebelegung auf der Kathode bei unterschiedlichen Temperaturen als auch die Entwicklung der CO-Adsorption auf der Anode unter unterschiedlichen Betriebsbedingungen untersucht.

Um die Entstehung der untersuchten  $\Delta\mu$ -Ergebnisse besser zu veranschaulichen, sind in Abbildung 3.10 (a)-(c) die einzelnen Schritte dargestellt. In dem aufgeführten Beispiel wird angenommen, dass eine bestehende geringe  $H_{(atop)}$  Adsorption durch eine wachsende  $H_{(3-fold)}$  Adsorption ersetzt wird. Als Ausgangsdaten dienten die in Tabelle 3.1 aufgelisteten Werte, welche einer 100%-Belegung mit dem jeweiligen Adsorbat zugeordnet wurden.

Für das Beispiel wurden folgende Annahmen getroffen:

- Im Ausgangszustand ist die Oberfläche zu 30% mit  $H_{(atop)}$  belegt und nimmt über den Einflussparameter auf 10% linear ab.
- Die Oberflächenbelegung der  $H_{(3-fold)}$  Spezies nimmt von 0% auf 70% zu und folgt dabei einer angenäherten Langmuir-Adsorption. Beschrieben wird dieses Verhalten durch  $\theta = \frac{bx}{1+bx}$ , wobei x den Parameter mit Einfluss auf die Adsorption darstellt.

Die in 3.10 (a) dargestellte Entwicklung der Amplituden ist der hypothetische Verlauf der beiden Spezies, wenn sie sich allein auf der untersuchten Oberfläche befänden. Dadurch, dass aber eine Koadsorption beider stattfindet, überlagern sich die (in diesem Fall) gegenläufigen Amplituden, wobei die Spezies mit dem größeren Anteil an Adsorptionsplätzen die andere dominiert. Dargestellt ist diese Superposition in 3.10 (b). Durch die Tatsache, dass oftmals keine adsorbatfreie Probe als Referenz gemessen werden kann, wird dementsprechend eine Messung mit einer definierten Adsorbatbelegung dafür verwendet. In dem aufgeführten Beispiel dient dabei der erste Datensatz als Referenz. Durch die Differenzbildung mit dieser Referenz wird der  $\Delta\mu$ -Plot 3.10 (c) erhalten, welcher mit einem Messergebnis vergleichbar ist. Die Interpretation von diesem Ergebnis würde eine Umlagerung von  $H_{(atop)}$  zu  $H_{(3-fold)}$  sowie einen Anstieg der  $H_{(3-fold)}$ -Adsorption nahelegen. Die Größe, welche die Ad- und Desorption treibt (x-Achse), kann unterschiedlicher Natur sein. In dieser Arbeit ist jedoch meist das Potential die treibende Kraft für die Adsorption.

EXPERIMENTELLE DURCHFÜHRUNG

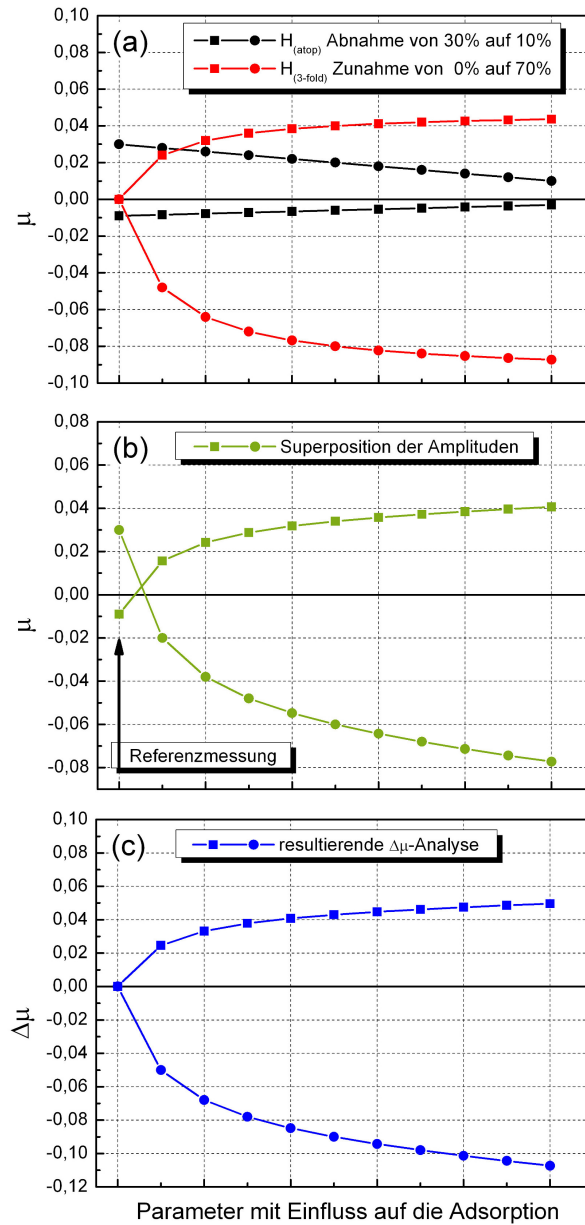


Abbildung 3.10.: (a) Entwicklung der Amplituden in Region I (Kreise) & II (Quadrate) mit sinkendem  $H_{(atop)}$  und steigendem  $H_{(3-fold)}$  Anteil auf der Oberfläche. (b) Resultat aus der Überlagerung der Amplituden. (c) Ergebnis der  $\Delta\mu$ -Analyse mit dem ersten Datensatz als Referenz.

---

## BESTIMMUNG DER BRENNSTOFFZELLENPOTENTIALE

---

Um einen Zusammenhang zwischen den Brennstoffzellenpotentialen und möglichen Adsorbatbelegungen herstellen zu können, müssen diese Potentiale bestimmt werden. Im folgenden Kapitel werden daher die Messungen der Anoden- und Kathodenpotentiale bei unterschiedlichen Betriebsbedingungen ausgeführt. Der Hauptunterschied der Messreihen beruht dabei auf der Zusammensetzung des Anodengases. Während im „Normalbetrieb“ reiner Wasserstoff auf der Anode eingeleitet wurde, wird in einer zweiten Versuchsreihe die Auswirkung von CO im Anodengas untersucht. Abschließende Messungen berücksichtigen einen Effekt der Brennstoffzellenspannung, der auftritt, wenn eine Mischung aus H<sub>2</sub>, CO und H<sub>2</sub>O als Anodengas verwendet wird.

### 4.1 NORMALER BETRIEB

#### 4.1.1 Anodenpotential

Aufgrund der im Vergleich zur ORR sehr schnellen Reaktionskinetik der HOR an Platinoberflächen wird die Anodenüberspannung im normalen Brennstoffzellenbetrieb normalerweise vernachlässigt [10, 20]. Ihr Beitrag ( $\eta_{A,D} = \eta_{A,HOR}$ ) zur Gesamtüberspannung (vgl. Formeln (2.4) und (2.7)) der Brennstoffzelle ist somit nur gering. Ein weiterer Grund für diese oft angenommene Vereinfachung liegt sicherlich auch in der Messung des reinen Anodenpotentials. Diese Messgröße ist bei normalen Brennstoffzellentests nicht zugänglich und kann nur durch Referenzelektrodenmessungen auf der Anode bestimmt werden.

Um aber trotzdem einen Näherungswert für  $\eta_{A,HOR}$  zu bekommen, wurden Wasserstoff-Pump-Experimente mit reinem Wasserstoff auf der Arbeitselektrode durchgeführt. Die gemessene i-U-Charakteristik eines solchen Versuchs ist in Formel (4.1) dargestellt. Die Überspannung der Arbeitselektrodenreaktion entspricht dabei der an der Brennstoffzellenanode ablaufenden Wasserstoffoxidationsreaktion. Der auf der gegenüberliegenden Seite stattfindenden Wasserstoffevolution (engl. *hydrogen evolution reaction* - HER,  $\eta_{HER}$ ) wird ein Potential von 0 mV zugeschrieben.

$$U_{H_2-Pump} = iR + \eta_{HOR} + \eta_{HER} \quad (4.1)$$

In Abbildung 4.1 sind die Ergebnisse von drei Messungen zusammen mit den simulierten Anodenüberpotentialdaten von Jiao et al. [101] aufgetragen. Die Messungen wurden um den über die Impedanz bestimmten Membranwiderstand korrigiert. Die Zelltemperatur betrug bei allen Messungen 160 °C. Um ein Austrocknen der Membran zu verhindern, wurden die eingeleiteten Gase befeuchtet. Die unterschiedlichen Gasflüsse und Befeuchtungsgrade sind in der Beschreibung angegeben. In beiden Fällen ist davon auszugehen, dass ein Überangebot an Wasserstoff auf der Arbeitselektrode vorherrscht und somit Transportüberspannungen durch eine Verarmung an Reaktanten ausgeschlossen werden können.

Ein Vergleich von den Datensätzen II und III zeigt jedoch, dass die Auswertung stark fehlerbehaftet ist. Denn obwohl beide bei identischen Betriebsbedingungen gemessen wurden, weichen sie bei hohen Stromdichten stark voneinander ab. Die Hauptursache dieses Unterschieds liegt in der Bestimmung des Membranwiderstandes. Während die Impedanz für Messung II einen Widerstand von 17 mΩ lieferte, war der Gesamtmembranwiderstand der Messung III 14 mΩ. Durch diese kleine Unsicherheit in der Bestimmung des Widerstands entsteht die Diskrepanz in beiden Messkurven. Insgesamt ist der Kurvenverlauf der H<sub>2</sub>-Pump-Messungen von den Literaturdaten verschieden. Bei niedrigen Stromdichten liegen die Messdaten unterhalb der theoretischen. Die Steigung in diesem Bereich scheint aber vergleichbar zu sein. Bei Stromdichten >0,4 A/cm<sup>2</sup> nimmt die Arbeitselektrodenüberspannung stärker zu, während die simulierte Anodenüberspannung abflacht. Dieses Verhalten kann darauf hindeuten, dass sich ab dieser Stromdichte bei den H<sub>2</sub>-Pump Versuchen ein Einfluss der Diffusionsüberspannung bemerkbar macht.

Dennoch lassen sich aus diesen Messungen Aussagen über die Anodenüberspannung unter reinem Wasserstoff treffen. Hierfür wurden die Steigungen der Tafelgeraden (2.9) in zwei unterschiedlichen Bereichen der Kurven bestimmt. Die Analyse des ersten Bereichs von 0,01 - 0,1 A/cm<sup>2</sup> wurde dazu ausgewählt, um die Reaktionskinetik der HOR bei niedrigen Strömen zu bestimmen. Der zweite Bereich (> 20 mV) wurde von Jiang et al. [20] vorgeschlagen, da bei kleineren Spannungen keine Linearität vorherrscht. Die aus der linearen Regression der Spannung über die dekadische Stromdichte ermittelten Steigungen aller drei Messungen sowie deren Bestimmtheitsmaß (R<sup>2</sup>) sind in Tabelle 4.1 aufgeführt. Aufgrund des kleinen Datenintervalls von Messung I wurde dessen Steigung nur im ersten Bereich ausgewertet.

Der Vergleich des ersten Bereichs zeigt eine Steigung der Spannung von 5 - 11 mV/Dekade, während der zweite Bereich einen Anstieg der Spannung von 104 - 161 mV/Dekade beschreibt. Eine theoretische Berechnung der Überspannung

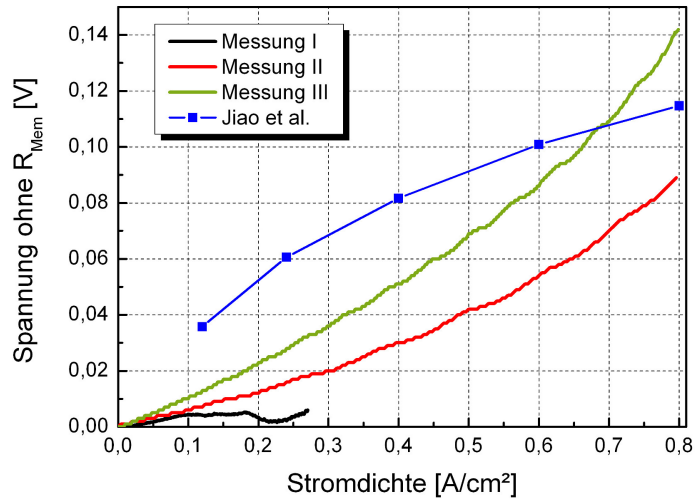


Abbildung 4.1.: H<sub>2</sub>-Pump-Experimente zur Bestimmung der Arbeitselektrodenüberpotentiale durch die HOR. Als Vergleich sind die simulierten Anodenüberspannungen von Jiao et al. [101] aufgetragen. Temperatur 160 °C. Messung I: AE: H<sub>2</sub>: 120 ml/min + 20 mg/min H<sub>2</sub>O ( $i_{max}=0,64$  A/cm<sup>2</sup>), GE/RE: H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>: 50/150 ml/min + 24 mg/min H<sub>2</sub>O. Messung II & III: AE: H<sub>2</sub>: 240 ml/min ( $i_{max}=1,28$  A/cm<sup>2</sup>), GE/RE: H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>: 100/140 ml/min + 43 mg/min H<sub>2</sub>O.

Tabelle 4.1.: Bestimmung der dekadischen Steigung der HOR Reaktionsüberspannung aus Abbildung 4.1 in zwei unterschiedlichen Bereichen der i-U-Kennlinie. 1.) 0,01 - 0,1 A/cm<sup>2</sup>, 2.) > 20 mV. Sowie die bestimmte Überspannung bei 0,5 A/cm<sup>2</sup>.

Messung	1. Bereich		2. Bereich		$\eta_{AE,H_2}$ @ 0,5 A/cm <sup>2</sup> [mV]
	0,01 - 0,1 A/cm <sup>2</sup> [mV/Dekade]	R <sup>2</sup>	> 20 mV [mV/Dekade]	R <sup>2</sup>	
I	5	0,896	-	-	-
II	5	0,929	161	0,94	40
III	11	0,910	104	0,965	70

in Abhängigkeit von der Temperatur ist nach Formel (2.9) möglich. Durch das Umstellen der Gleichung nach der Überspannung, ändert sich die Formel für die Steigung zu  $b = 2,3R_mT/\alpha zF$ . Unter der Annahme, dass der Durchtrittsfaktor ( $\alpha$ ) für die Reaktionen an der Anode und an der Kathode gleich groß ist, finden sich in der Literatur [20, 50, 102] unterschiedliche Werte bei wechselnden Betriebsbedingungen. Wird  $\alpha = 0,5 - 1$  angenommen, liegt die Steigung der Tafel-Geraden bei 160 °C im Bereich von 86 - 172 mV/Dekade, was in der Größenordnung der Messergebnisse des zweiten Bereichs liegt. Eine exaktere Aussage lässt sich bei den vorhandenen Messergebnissen jedoch nicht treffen. Es ist aber festzuhalten, dass bei einem Zellstrom von 0,5 A/cm<sup>2</sup> die Anodenüberspannung im Bereich von 40 - 70 mV liegt.

Unter der Annahme, dass das Anodenpotential unter den untersuchten Betriebsbedingungen 100 mV nicht überschreitet, scheint eine Vergiftung des Anodenkatalysators durch adsorbierte Phosphorsäure nicht wahrscheinlich. Das entstehende Potential ist bei den Betriebstemperaturen zu gering, um einen Großteil des Anodenkatalysators mit H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-Ionen zu belegen und damit die Anodenreaktion zu behindern.

#### 4.1.2 Kathodenpotential

Die Überspannungen an der Kathode unter Normalbedingungen wurden sowohl über Brennstoffzellentests und die Korrektur des Membranwiderstandes, als auch mit Referenzelektrodenmessungen bestimmt.

##### *Brennstoffzellentest*

Die gezeigte Brennstoffzellenmessung wurde bei 160 °C und  $\lambda_{H_2}=1,85$ ,  $\lambda_{O_2}=3$  relativ zur maximalen Stromdichte durchgeführt. Die zur Korrektur des Membranwiderstandes durchgeführte Impedanzmessung lieferte einen Widerstand von 14 mΩ für die gesamte MEA. Die erhaltene i-U-Kennlinie und das daraus bestimmte Kathodenpotential sind in Abbildung 4.2 aufgetragen.

Die Auswertung des Kathodenpotentials zeigt eine Änderung über die ganze i-U-Kennlinie von ca. 500 mV. Alle drei Überspannungsbereiche der Polarisationskurve sind dabei gut zu erkennen. Nach dem starken Abfall der Zellspannung und des Kathodenpotentials mit Einsetzen des Stromflusses (ca. 130 mV), ist bei mittleren Stromdichten (0,1 - 0,6 A/cm<sup>2</sup>) ein annähernd linearer Abfall von  $\Phi_K$  zu beobachten. Die ermittelte Steigung in diesem Bereich beträgt ca. -490 mVcm<sup>2</sup>/A. Ab einer Zellstromdichte von 0,6 A/cm<sup>2</sup> ist ein Abknicken von  $\Phi_K$  zu erkennen, was darauf hindeutet, dass bei höheren Stromdichten die Diffusionsüberspannung die anderen Verlustmechanismen dominiert. Um eine Tafel-Auswertung an dem bestimmten Kathodenpotential durchführen zu können, wurde dieses

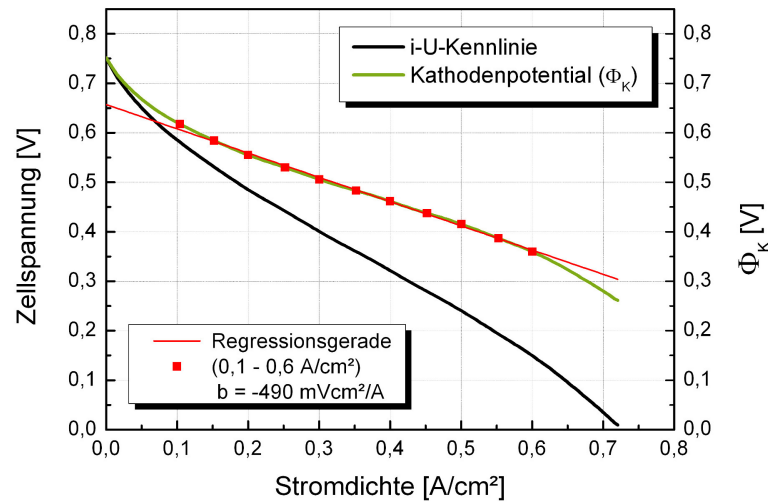


Abbildung 4.2.: i-U-Kennlinie und Kathodenpotential eines Brennstoffzellentests bei 160 °C. Der ermittelte Membranwiderstand lag bei 14 m $\Omega$ . Der lineare Abfall des Kathodenpotentials zwischen 0,1 A/cm<sup>2</sup> und 0,6 A/cm<sup>2</sup> beträgt -490 mVcm<sup>2</sup>/A. Anode: H<sub>2</sub>: 240 ml/min ( $\lambda_{H_2}=1,85$ ); Kathode: O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>: 200/40 ml/min ( $\lambda_{O_2}=3$ ).

halblogarithmisch über die Stromdichte aufgetragen und ein linearer Bereich bei niedrigen Stromdichten bestimmt. Eine Auswertung dieser Tafel-Geraden ist in Abbildung 4.3 aufgeführt. Die Wertebereiche wurden so gewählt, dass ein Einfluss der Diffusionsüberspannung weitestgehend ausgeschlossen werden kann.

Bei der Betrachtung des aufgetragenen Kathodenpotentials ist festzustellen, dass sich die Auswahl eines einzigen linearen Bereichs schwierig gestaltet. Aus diesem Grund wurden zwei unterschiedliche lineare Regressionen an die Kurve gelegt. Die Ergebnisse der bestimmten Tafelgeraden weichen stark voneinander ab. Während die Gerade bei sehr kleinen Stromdichten einen Abfall des Kathodenpotentials von ca. -55 mV/Dekade aufweist, liegt der ermittelte Verlust bei etwas höheren Stromdichten schon doppelt so hoch (ca. -110 mV/Dekade).

Grundsätzlich werden Unterschiede in der Steigung der ORR-Überspannung im Niedrig- und Hochstromdichtebereich über die Existenz einer Oxidschicht auf dem Pt-Katalysator erklärt. Diskutiert werden dabei Temkin- ( $b \sim -60 \text{ mV/Dekade}$ ) und Langmuir- ( $b \sim -120 \text{ mV/Dekade}$ ) Adsorptionsisothermen [103, 104]. Untersuchungen an Pt/PBI-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-Systemen bei erhöhter Temperatur haben aber gezeigt, dass hier die ORR nur eine Tafelsteigung ( $b \sim -95 \text{ mV/Dekade}$ ) besitzt [41, 105]. Insgesamt ist es daher schwierig eine genaue Aussage über den vorliegenden Reaktionsmechanismus zu treffen.

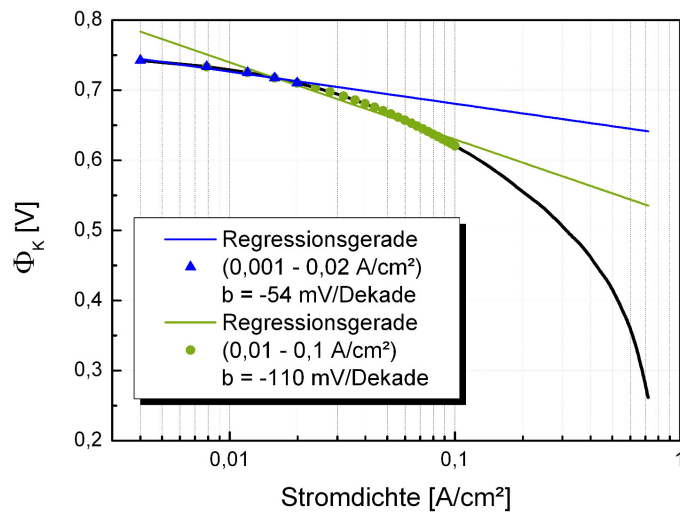


Abbildung 4.3.: Halblogarithmische Auftragung des Kathodenpotentials aus Abbildung 4.2. Die bestimmten Regressionsgeraden sowie deren Wertebereiche sind entsprechend farbig markiert.

Durch die Tafelauftragung ist zu erkennen, dass ab ca.  $0,1 \text{ A/cm}^2$  kein linearer Abfall der Spannung über die logarithmische Stromdichte vorherrscht. Eine lineare Regression bei höheren Stromdichten wurde daher nicht unternommen. In diesem Bereich ist davon auszugehen, dass die Diffusionsüberspannung an der Kathode einsetzt. Daraus muss geschlossen werden, dass die Diffusionsüberspannung schon ab dieser Stromdichte einen starken Einfluss auf das Elektrodenpotential hat und der Abfall nicht allein über die Aktivierungsüberspannung beschrieben werden kann.

#### Referenzelektrodenmessung

Um das Ergebnis der Brennstoffzellenmessung zu bestätigen und zu vergleichen, wurde, wie in Abschnitt 3.2.1 beschrieben, eine Referenzelektrode mit der Brennstoffzellenkathode in Kontakt gebracht. Durch den direkten Kontakt zwischen der Referenzelektrode und der Brennstoffzellenkathode konnte die unabhängige Kathodenüberspannung unmittelbar bestimmt werden. In Abbildung 4.4 ist eine charakteristische  $i$ - $U$ -Kennlinie sowie der Verlauf des gemessenen Kathodenpotentials ( $\Phi_K$ ) einer HT-PEM-BZ bei  $160 \text{ }^\circ\text{C}$  dargestellt.

Der aus dem linearen Bereich der gemessenen Spannung zwischen Referenzelektrode und Anode bestimmte Membranwiderstand lag bei  $16 \text{ m}\Omega$ . Wie schon zuvor bei der widerstandskorrigierten BZ-Messung gezeigt, liegt das Kathodenpo-



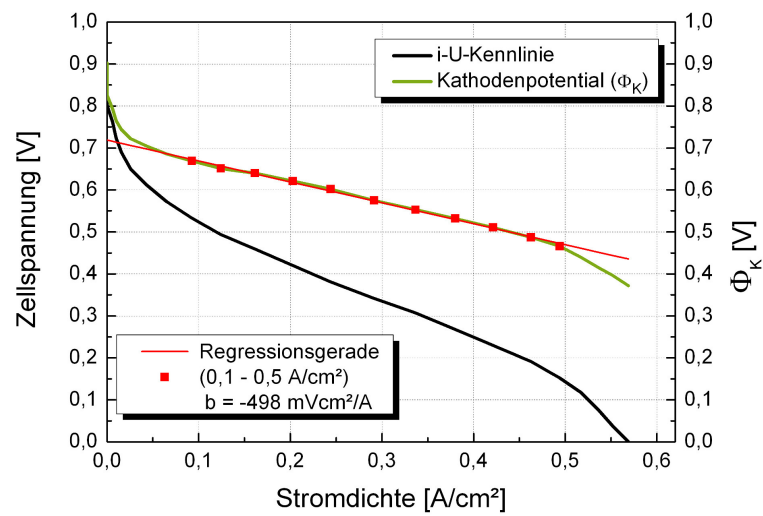


Abbildung 4.4.: Messung des Kathodenpotentials mittels Referenzelektrode. Bei einer Betriebstemperatur von  $160^\circ\text{C}$  lag der über die Ausgleichsgerade der Spannung zwischen Referenzelektrode und Anode ermittelte Membranwiderstand bei  $16 \text{ m}\Omega$ . Die Steigung des Kathodenpotentials bei mittleren Stromdichten beträgt  $-498 \text{ mVcm}^2/\text{A}$ . Anode:  $\text{H}_2$ :  $120 \text{ ml}/\text{min}$  ( $\lambda_{\text{H}_2}=1,1$ ); Kathode:  $\text{O}_2/\text{N}_2$ :  $100/400 \text{ ml}/\text{min}$  ( $\lambda_{\text{O}_2}=1,8$ ).

tential im Bereich zwischen 850 mV und 400 mV über die gesamte i-U-Kennlinie. Der lineare Abfall des Kathodenpotentials im mittleren Stromdichtebereich ist mit ca.  $-498 \text{ mVcm}^2/\text{A}$  ebenfalls mit der Brennstoffzellenmessung vergleichbar. Um einen Eindruck des Anteils der Durchtrittsüberspannung am Kathodenpotential zu bekommen, wurde dieses ebenfalls über die logarithmische Stromdichte aufgetragen (Abb. 4.5). Eine Analyse der Tafel-Steigung im Bereich von  $0,006$  bis  $0,105 \text{ A/cm}^2$  zeigt einen Abfall des Kathodenpotentials von ca.  $-104 \text{ mV/Dekade}$ , wobei ein ausgeprägter linearer Bereich erkennbar ist. Bei höheren Stromdichten ist der Abfall des Kathodenpotentials nicht linear mit der  $\lg$ -Stromdichte, worauf auf ein Ende des Tafel-Verhaltens ab ca.  $0,105 \text{ A/cm}^2$  geschlossen wird.

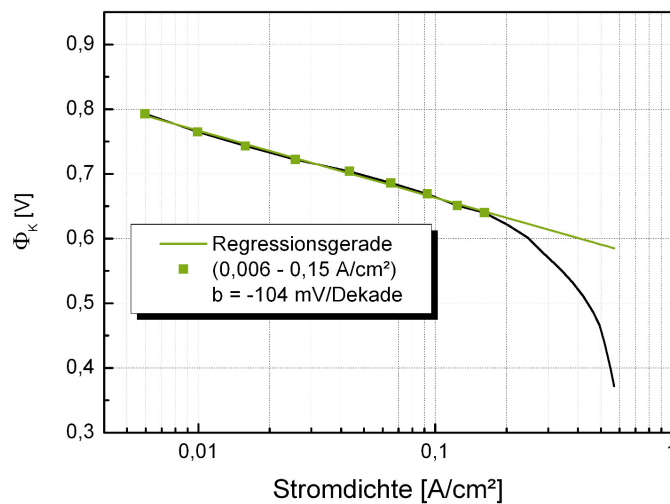


Abbildung 4.5.: Halblogarithmische Auftragung des Kathodenpotentials aus Abbildung 4.4. Die bestimmte Regressionsgerade sowie deren Wertebereich ist entsprechend farbig hervorgehoben.

Nachdem es sich bei der Brennstoffzellen- und Referenzelektrodenmessung um zwei unterschiedliche Proben handelt, sind die Verläufe der i-U-Kennlinien ähnlich, aber nicht identisch. Um einen Vergleich der beiden Methoden zu erlangen, sind in Tabelle 4.2 und 4.3 unterschiedliche Messgrößen der beiden Messungen aufgeführt und werden im Folgenden kurz diskutiert.

Die ermittelten Membranwiderstände aus Impedanzmessung und Referenzelektrodenmessung unterscheiden sich kaum voneinander. Diese Analyse zeigt, dass es möglich ist den MEA-Widerstand mit Hilfe einer eingesetzten Referenzelektrode im BZ-Betrieb abzuschätzen.

Wie in Tabelle 4.2 aufgeführt, wurden beide Messungen bei unterschiedlichen  $\lambda$ -Werten durchgeführt. Ein erweiterter Einfluss auf die Entwicklung des Kathodenpotentials ist aber nicht erkennbar. Sowohl der Abfall des Kathodenpotentials im Bereich mittlerer Stromdichten als auch der aus den Tafelauftragungen abgeschätzte Beginn des Diffusionsüberspannungseinflusses sind bei den verwendeten Gasflüssen vergleichbar.

Tabelle 4.2.: Vergleich des Membranwiderstandes und des Kathodenpotentialabfalls zwischen der Brennstoffzellenmessung und der Referenzelektrodenmessung. Die angegebenen  $\lambda_{\text{H}_2}$ - und  $\lambda_{\text{O}_2}$ -Werte beziehen sich auf die maximal erreichte Stromdichte. Diese Messungen wurden mit konstantem Gasfluss bestimmt, wodurch sich  $\lambda$  bei niedrigeren Stromdichten entsprechend erhöht.

	Membranwiderstand $R_{\text{Mem}}$ [m $\Omega$ ]	Gasangebot $\lambda_{\text{H}_2}/\lambda_{\text{O}_2}$	Abfall von $\Phi_K$ 0,1 - 0,5(0,6) A/cm <sup>2</sup> [mVcm <sup>2</sup> /A]
BZ-Messung	14	1,85/3	-490 $\pm$ 2
Ref.-Elektrode	16 $\pm$ 2	1,1/1,8	-498 $\pm$ 9

Um die Auswertung der Tafelgeraden der beiden Messmethoden miteinander vergleichen zu können, wurde bei beiden Proben eine Regressionsgerade im Bereich von 0,01-0,1 A/cm<sup>2</sup> ermittelt. Die bestimmte Steigung sowie das Bestimmtheitsmaß der Geraden sind in Tabelle 4.3 aufgelistet. Für die BZ-Messung stellt diese Auswertung einen Mittelwert der zwei Bereiche in Abbildung 4.3 dar.

Tabelle 4.3.: Vergleich der Tafelsteigung sowie der abgeschätzte Beginn der Diffusionsüberspannung zwischen der Brennstoffzellenmessung und der Referenzelektrodenmessung.

	Tafelsteigung bei 0,01-0,1 A/cm <sup>2</sup> [mV/Dekade]	Bestimmtheitsmaß der Gerade ( $R^2$ )	Beginn von $\eta_{\text{Diff}}$ [A/cm <sup>2</sup> ]
BZ-Messung	-97	0,933	0,1
Ref.-Elektrode	-100	0,995	0,105

Verglichen mit der nach der Überspannung umgestellten Formel (2.9) berechneten Steigung von  $-86 \text{ mV/Dekade}$  bei  $160 \text{ °C}$  ( $\alpha=0,5$ ), zeigen beide Messungen Werte, welche geringfügig höher sind. Vergleichbare Messungen aus der Literatur zeigen Tafelsteigungen der ORR von  $-90 \text{ mV/Dekade}$  ( $160 \text{ °C}$ ,  $96\% \text{H}_3\text{PO}_4$  [106]),  $-91 - -104 \text{ mV/Dekade}$  ( $150 \text{ °C}$ ,  $\text{PBI-H}_3\text{PO}_4$  [41]) und  $-90 \text{ mV/Dekade}$  ( $160 \text{ °C}$ ,  $\text{PBI-H}_3\text{PO}_4$  [105]), welche gut mit den hier gezeigten Messdaten übereinstimmen. Diese Vergleichbarkeit mit Literaturdaten zeigt, dass beide Methoden verlässliche Ergebnisse für den ORR-Reaktionsmechanismus liefern.

Der Unterschied zu den berechneten Werten, welcher ca. 13% beträgt, kann unterschiedliche Gründe haben. So kann für die Referenzelektrodenmessung eine unregelmäßige Wärmeverteilung im Bereich der eingesetzten Ionenbrücke ein möglicher Grund für diese Abweichung sein. Weiterhin ist der Einfluss des Phosphorsäure-PBI-Elektrolyts auf die katalytische Aktivität der Pt-Nanopartikel eine mögliche Fehlerquelle. Zusammenfassend lässt sich für diese Auswertung sagen, dass es schwierig ist, Ergebnisse einer Brennstoffzellenmessung unter Realbedingungen mit theoretischen Berechnungen und unter Laborbedingungen durchgeführten Halbzellenversuchen zu vergleichen.

#### 4.1.3 Zusammenfassung der Ergebnisse

Um abschließend eine Bewertung beider Methoden bezüglich der Bestimmung des Kathodenpotentials zu geben, soll auf folgende Punkte hingewiesen werden:

- Wird das Bestimmtheitsmaß der Geradengleichung als Maß für die Verlässlichkeit der Messmethode für Durchtrittsüberspannungen herangezogen, so sind die Ergebnisse der Referenzelektrodenmessung die der BZ-Messung vorzuziehen. Während bei der BZ-Messung zwei stark unterschiedliche Bereiche identifiziert wurden, zeigt die Referenzelektrodenmessung über einen weiten Bereich ein lineares Verhalten.
- Ein weiterer Vorteil der Referenzelektrodenmessung ist, dass ausschließlich das Kathodenpotential bestimmt wird. Im Gegensatz dazu wird bei Brennstoffzellentests und der Bestimmung über die Korrektur des Membranwiderstandes der Anteil des Anodenüberpotentials vernachlässigt. In dem so ermittelten Kathodenpotential ist damit auch immer die Anodenüberspannung enthalten.
- Gegen eine routinemäßige Verwendung einer Referenzelektrode im BZ-Betrieb spricht der anspruchsvolle Experimentaufbau. Die Bestimmung des Membranwiderstandes über Impedanz und die daraus erfolgte Korrektur ist dagegen unkompliziert und einfach anwendbar.

## 4.2 CO-VERGIFTUNG

Um den Einfluss des Katalysatorgifts CO auf die Elektrodenpotentiale der Brennstoffzelle zu untersuchen, wurden unterschiedliche Versuche durchgeführt, welche im Folgenden diskutiert werden.

### 4.2.1 Brennstoffzellenmessung

Der Einfluss von CO auf die Leistung einer HT-PEM-Brennstoffzelle wurde durch Modestov et al. [65] und Li et al. [46] ausführlich diskutiert. Aus diesem Grund werden hier nur zwei der selbst durchgeführten Messungen aufgeführt.

Im ersten Beispiel (Abb. 4.6) ist der direkte Einfluss von CO auf die Zellspannung bei einer konstanten Stromdichte über die Zeit dargestellt. Während die Zelle bei einer Stromdichte von  $0,2 \text{ A/cm}^2$  gehalten wurde, wurden die beigemischten  $1,7\% \text{ N}_2$  durch die gleiche Menge an CO ersetzt. Mit Eintreffen von CO in der Zelle ist ein steiler Abfall in der Zellspannung zu erkennen, die sich nach ca. 5 Minuten stabilisiert. Der Leistungsverlust bei den angegebenen Betriebsbedingungen entspricht ca. 22%. Ein Verdünnungseffekt der Gase kann in diesem Fall ausgeschlossen werden, da nur die beigemischte Gasart, aber nicht das Gesamtgasvolumen geändert wurde. Der bestimmte Leistungsverlust sowie die Zeit bis zur Stabilisierung des Potentials sind mit Literaturwerten aus [46] vergleichbar. Bei  $175^\circ\text{C}$ , 3 Vol.-% CO wurde ein Aktivitätsverlust von 10% bestimmt, welcher sich nach ca. 10 Minuten einstellte.

Das zweite Beispiel (Abb. 4.7) zeigt den Einfluss der CO-Konzentration im Anodengas auf die gemessene Zellspannung bei einer konstanten Stromdichte. Die maximale CO-Konzentration lag bei 10 Vol.-% CO. Mit einem steigenden Anteil von CO im Brenngas nimmt die gemessene Zellspannung in der ersten Näherung linear ab. Eine Auswertung der Messpunkte zeigte einen Verlust der Zellspannung von ca. 29 mV pro Vol.-% CO. Bei 10 Vol.-% CO ist keine Zelleistung mehr vorhanden, wobei davon ausgegangen werden kann, dass der gesamte Anodenkatalysator mit Kohlenstoffmonoxid bedeckt ist und die Anodenreaktion zum Erliegen kommt.

Ein direkter, linearer Zusammenhang zwischen der CO-Konzentration im Anodengas und dem Leistungsverlust der Brennstoffzelle wurde ebenfalls von Li et al. [46] berichtet. Deren Auswertung bezog sich aber auf die Änderung des Stromdichteverhältnisses mit und ohne CO ( $i_{\text{CO+H}_2}/i_{\text{H}_2}$ ) bei einer konstanten Spannung (0,5 V) bei  $175^\circ\text{C}$ . Wie in der Veröffentlichung selbst schon angesprochen, entsteht durch diese Auswertung ein unbekannter ohmscher und kathodischer Anteil an der Gesamtüberspannung. Die Anodenüberspannung bleibt demnach ebenfalls unbekannt. Bei der Auswertung des CO-Einflusses bei einer konstanten Stromdichte hingegen bleibt der ohmsche Verlust konstant. Die Entwicklung der

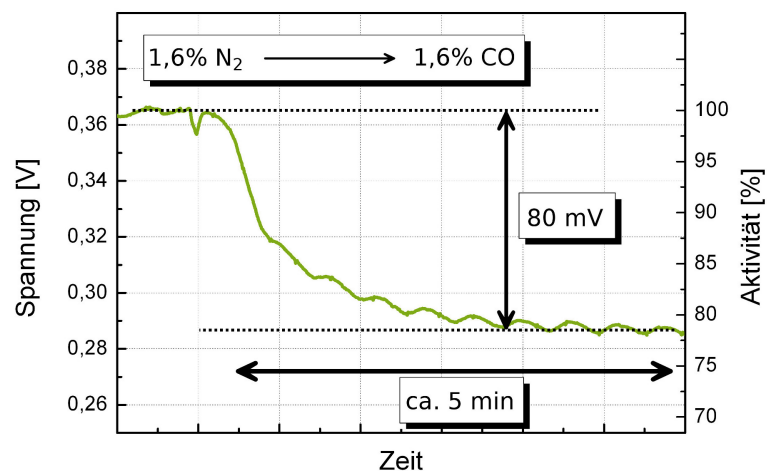


Abbildung 4.6.: Zeitliche Entwicklung der Brennstoffzellenspannung bei konstanter Stromdichte ( $0,2 \text{ A/cm}^2$ ). Der Abfall in der Spannung ist auf den Beginn der CO-Vergiftung zurückzuführen. Die Aktivität des Anodenkatalysators beim Betrieb ohne CO wird als 100% angenommen. Der Leistungsverlust durch die CO-Vergiftung entspricht bei dieser Messung ca. 22%. Temperatur:  $160 \text{ }^\circ\text{C}$ , Anode:  $\text{H}_2/\text{N}_2$ : 120/2 bzw. CO: 2 ml/min ( $\lambda_{\text{H}_2}=3,2$ ), Kathode:  $\text{O}_2/\text{N}_2$ : 100/100 ml/min ( $\lambda_{\text{O}_2}=5,4$ ).

Brennstoffzellenspannung wird dann nur durch die anodischen und kathodischen Überspannungen beeinflusst. Ein direkter Vergleich mit diesen Literaturwerten ist somit nicht möglich. Ein augenscheinlich linearer Zusammenhang zwischen CO-Konzentration und Leistungsverlust wurde aber ebenfalls beobachtet, wobei der Einfluss von  $\eta_A$  und  $\eta_K$  nicht voneinander getrennt werden kann.

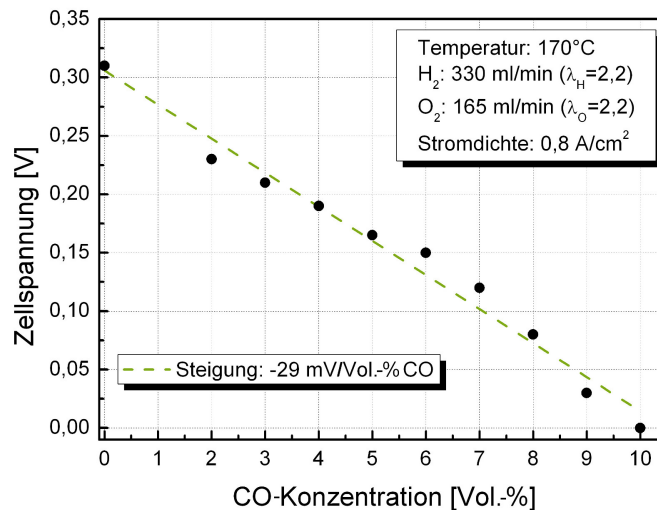


Abbildung 4.7.: Einfluss der CO-Konzentration im Anodengas auf die Zellspannung. Die Messung wurde bei einer konstanten Stromdichte von  $0,8 \text{ A/cm}^2$  durchgeführt. Der ermittelte lineare Verlust der Zellspannung betrug ca.  $29 \text{ mV}$  pro Vol.-% CO. Die Betriebsbedingungen sind im Graphen aufgeführt wobei sich die  $\lambda$ -Werte auf die Stromdichte von  $0,8 \text{ A/cm}^2$  beziehen.

Somit ist ein Nachteil der reinen Brennstoffzellentests, dass aus dem Verlust an Zellspannung nicht direkt auf die Elektrodenpotentiale bzw. die Anoden- und Kathodenüberspannungen geschlossen werden kann. Wird Formel (2.4) unter dem Einfluss von CO betrachtet, können nur bestimmte Faktoren als unabhängig angenommen werden. Während die offene Klemmspannung ( $U_0$ ) und der Membranwiderstand ( $R$ ) von dem Katalysatorgift nicht bzw. nur marginal beeinflusst werden, ist davon auszugehen, dass die Überspannungen an der Anode als auch der Kathode von der CO-Konzentration abhängen (4.2).

$$U_{Zelle,CO} = U_0 - iR - |\eta_{A,CO}| - |\eta_{K,CO}| \quad (4.2)$$



Der Einfluss auf die Anodenüberspannung lässt sich mit dem Verlust der ECSA auf der Anode erklären. Durch den Verlust an Reaktionsplätzen steigt  $\eta_{A,CO}$  an. Weiterhin wird durch die Belegung des Katalysators mit CO der Bereich der Diffusionsüberspannung schneller erreicht. Durch den größeren Anteil an inaktiven Pt-Partikel, verlängert sich der mittlere Diffusionsweg der Gase zu einem Oberflächenatom.

Neben den Verlusten auf der Anode ist aber auch ein Anstieg der Kathodenüberspannung denkbar. Der verminderte Protonenfluss von der Anode durch die Membran auf die Kathodenseite könnte einen Einfluss auf die Kathodenreaktion besitzen. Von einem Anstieg von  $\eta_{K,CO}$  durch CO-Vergiftung der Zelle ist ebenfalls auszugehen.

Um die wahren Überspannungen und Potentiale durch CO-Vergiftung zu erhalten, wurden für die Anodenüberspannungen Wasserstoff-Pump-Experimente durchgeführt. Mittels weiterer Referenzelektrodenmessungen an der Zelle konnte auch der negative CO-Einfluss auf das Kathodenpotential untersucht werden. Die Ergebnisse beider Experimente werden in den folgenden Abschnitten diskutiert.

#### 4.2.2 Anodenpotential

##### *Wasserstoff-Pump-Experimente*

Um den Einfluss von CO auf das Anodenüberpotential der Brennstoffzelle ( $\eta_A$ ) zu bestimmen, wurden unterschiedliche H<sub>2</sub>-Pump-Messungen durchgeführt. Die Arbeitselektrode ist bei diesem Versuch mit der Brennstoffzellenanode vergleichbar. An ihr laufen die entsprechenden Reaktionen ab. Durch Kohlenmonoxid im AE-Gas wird hauptsächlich  $\eta_{AE,CO}$  beeinflusst. Unter diesen Bedingungen ändert sich Formel (4.1) zu (4.3). Ein Einfluss von CO auf der Gegenelektrode wird vernachlässigt. Zwar besteht die Möglichkeit von CO-Diffusion durch die Membran, der Beitrag zum Leistungsverlust wird aber im Vergleich zur Arbeitselektrodenvergiftung nur als sehr gering angenommen.

$$U_{H_2-pump,CO} = iR + \eta_{AE,CO} + \eta_{GE} \quad (4.3)$$

Für die Auswertung der Messungen wurden zwei unterschiedliche Methoden verwendet. Durch die Korrektur der Spannung über den ohmschen Widerstand der Membran konnte das Gesamtpotential an der Anode bei unterschiedlichen CO-Konzentrationen bestimmt werden. Die Auswertung entspricht dabei der gleichen Vorgehensweise wie bei der Bestimmung des HOR-Überpotentials. In einer zweiten Auswertung wurde durch die Differenzbildung (4.4) zwischen Messungen mit und ohne CO im Arbeitselektroden gas das Überpotential durch die CO-Vergiftung isoliert. Dabei wird angenommen, dass der Widerstand (R) und

die Überspannung an der Gegenelektrode ( $\eta_{GE}$ ) nicht von der CO-Konzentration abhängen.

$$\begin{aligned}\Delta U &= U_{H_2} - U_{H_2+CO} \quad (i = konst.) \\ &= \eta_{AE,CO}\end{aligned}\quad (4.4)$$

Untersucht wurde die CO-Überspannung bei variiertem CO-Konzentration (0,0 - 4,0 Vol.-% CO) sowie bei unterschiedlichen Betriebstemperaturen (130 - 180 °C). In Abbildung 4.8 (a) und (b) sind die Ergebnisse der Messung bei 180 °C aufgetragen. Mit Einsetzen der CO-Vergiftung ist ein starker Einfluss auf die bestimmte Überspannung festzustellen. Wird die CO-Konzentration weiter erhöht, nimmt die gemessene Überspannung nur noch in geringerem Maße zu. Die Abhängigkeit zwischen der Stromdichte und  $\eta_{AE,CO}$  ist bis zu ca. 0,4 A/cm<sup>2</sup> linear. Ab diesem Wert ist ein Abknicken zu höheren Überspannungen zu erkennen. Bei einer Stromdichte von 0,3 A/cm<sup>2</sup> liegt die Gesamtüberspannung durch die CO-Vergiftung bei 125 bis 175 mV,  $\eta_{AE,CO}$  aus 4.8 (b) hat dabei einen Anteil zwischen 50 und 90 mV.

Verglichen mit der Messung von Modestov et al. [65] mit 5% CO bei identischer Betriebstemperatur, zeigen die durchgeführten Messungen eine höhere Überspannung bei gleicher Stromdichte und geringeren CO-Konzentrationen. Eine Erklärung für diese Diskrepanz liegt vermutlich in der Pt-Beladung der Elektroden. Die von Modestov verwendete Beladung von 1,2-1,5 mg/cm<sup>2</sup> ist im Vergleich mit den kommerziellen MEAs um ein Vielfaches höher. Der Einfluss durch den Verlust an aktiver Oberfläche ist somit geringer.

In Abbildung 4.9 sind die ermittelten Steigungen der unterschiedlichen CO-Konzentrationen bei unterschiedlichen Betriebstemperaturen dargestellt. Für die lineare Regression wurde ein Stromdichtebereich von 0,0 - 0,3 A/cm<sup>2</sup> ausgewählt. Der Fehler in der ermittelten Steigung lag bei allen Messungen unter 1% und ist deshalb nicht als Fehlerbalken im Diagramm angegeben.

Alle Messungen zeigen einen starken Anstieg der Überspannung mit dem Einsetzen der CO-Vergiftung bei 0,8 - 1,6% CO. Im weiteren Verlauf wird die Zunahme der Steigung mit steigender CO-Konzentration bei allen Messungen geringer. Klammert man die extrem hohen Werte der 170 °C Messungen, welche auf einen Messfehler zurückgeführt werden, aus, bewegen sich die Überspannungen ab 1,6% CO in einem Bereich von 100 - 300 mV pro 1 A/cm<sup>2</sup> Zellstrom. Eine Temperaturabhängigkeit ist bei den ermittelten Steigungen nicht zu erkennen.

Eine mögliche Erklärung für dieses Verhalten ist die Annahme von zwei Beiträgen zur Gesamtbelegung des Anodenkatalysators mit CO, wobei die Adsorptionsgeometrie der CO-Moleküle ebenfalls eine Rolle spielt. Den ersten Beitrag stellt eine gesättigte Gleichgewichtsbelegung dar ( $\theta_{CO,0}$ ), welche von der CO-Konzentration weitestgehend unabhängig ist. Erreicht eine gewisse Menge CO den Anoden-

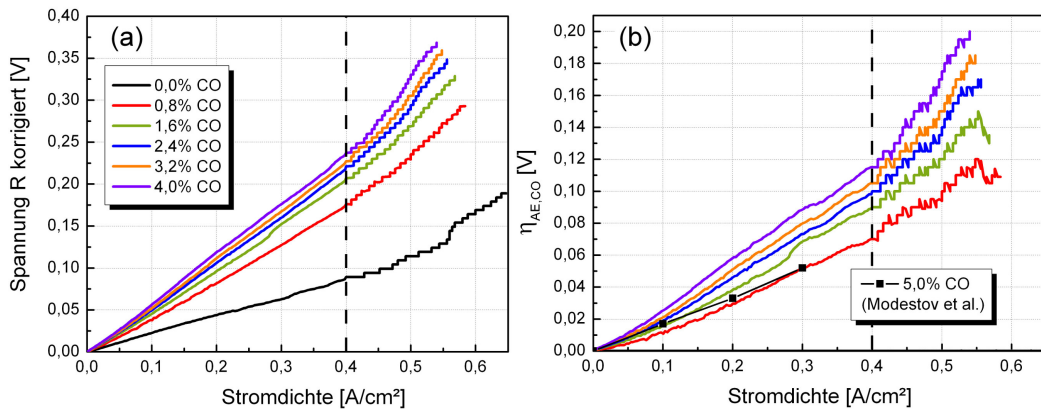


Abbildung 4.8.: Einfluss unterschiedlicher CO-Konzentrationen auf die Überspannung an der Arbeitselektrode. Ab Stromdichten  $> 0,4 \text{ A/cm}^2$  ist die Diffusionsüberspannung zu erkennen. (a) R korrigierte Messung. (b) Über die Differenzmethode ausgewertete Arbeitselektrodenüberspannung. Durch die Auswertung fällt die 0% CO Messung mit der x-Achse zusammen. Mit steigender CO-Konzentration nimmt die gemessene Überspannung weiter zu. Zum Vergleich ist in (b) eine Messung von Modestov et al. [65] mit 5% CO bei gleicher Betriebstemperatur aufgeführt. Temperatur:  $180 \text{ }^\circ\text{C}$ , AE:  $\text{H}_2/\text{CO}: 120/0\text{-}5 \text{ ml/min}$  ( $i_{\text{max}}=0,64 \text{ A/cm}^2$ ), GE/RE:  $\text{H}_2: 120 \text{ ml/min}$ .

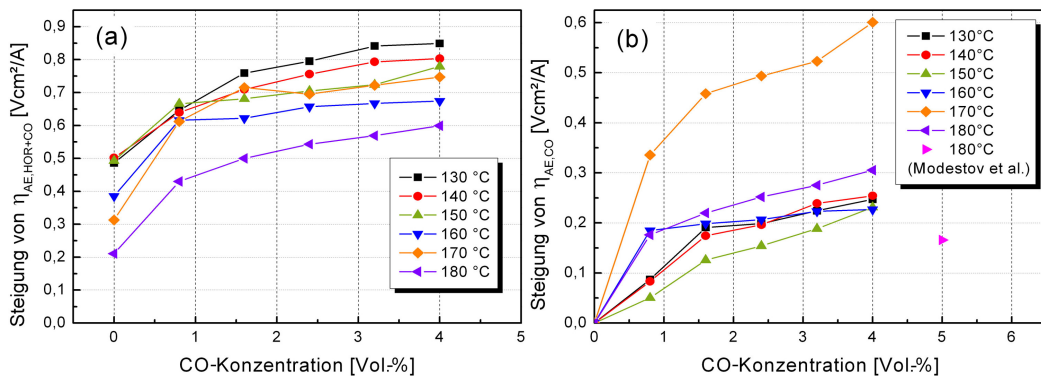


Abbildung 4.9.: Analyse der linearen Steigung von (a)  $\eta_{\text{AE,HOR+CO}}$  und (b)  $\eta_{\text{AE,CO}}$  in Abhängigkeit von der CO-Konzentration und der Betriebstemperatur. Die jeweilige Steigung wurde im Bereich von  $0,0 - 0,3 \text{ A/cm}^2$  bestimmt. Zur besseren Vergleichbarkeit ist bei (b) ebenfalls eine Messung von Modestov et al. [65] dargestellt.

katalysator, bildet dieses feste Adsorbate mit der Platinoberfläche. Durch die relativ geringe Menge an CO-Molekülen adsorbieren diese auf der Pt-Oberfläche brückengebunden. Ein CO-Molekül blockiert somit zwei Platinplätze. Mit steigender CO-Konzentration ( $c_{CO}$ ) wird diese Anfangsbelegung nur noch gering beeinflusst. In einem ersten Schritt verlagert sich die Adsorptionsgeometrie der CO-Moleküle. Auf Grund der geringen Anzahl an Adsorptionsplätzen minimiert sich der Anteil an Brückenbindung und der Anteil an platzsparenden Einfachbindungen steigt an. Der vergiftete Bereich bleibt bei dieser Umorientierung konstant, obwohl die Anzahl an adsorbierten CO-Molekülen steigt. Gezeigt wurde dieses Verhalten auch in bei Raumtemperatur durchgeführten elektrochemischen Messungen [23]. Die Belegung einer Pt-Oberfläche mit CO ist nur von der Zeit abhängig. Die Konzentration des Kohlenstoffmonoxids beeinflusst bei diesen Messungen nur die Zeitkonstante bis zur vollständigen Belegung der Oberfläche. Im Unterschied dazu wird bei den Betriebsbedingungen einer HT-PEM-Brennstoffzelle der Anodenkatalysator nicht vollständig belegt. Aber es findet eine weitere, geringe Zunahme der Anodenbelegung bzw. des Anodenüberpotentials mit zunehmender CO-Konzentration statt.

Hinweise für dieses Verhalten wurden ebenfalls in elektrochemischen Messungen in konzentrierter Phosphorsäure gefunden. Kohlmayr et al. [107] bestimmten dabei die CO-Belegung von Platin bei Temperaturen im Bereich von 105 - 148 °C in Abhängigkeit vom CO-Partialdruck. Ihre Resultate zeigten eine CO-Belegung von ca. 58% der Oberfläche bei 0,01 atm CO, welche sich nach ca. 10 Minuten stabilisierte. Eine Erhöhung auf den 10-fachen CO-Partialdruck resultierte aber nur in einem  $\theta_{CO}$  von 84%, während ein 100-facher CO-Partialdruck eine maximale Oberflächenbelegung von 99% ergab. Ebenfalls beobachtet wurde, dass eine Erhöhung des CO-Anteils das Erreichen der Gleichgewichtsbelegung von 10 Minuten bei 0,01 atm auf 2 Minuten bei 1 atm CO beschleunigte.

Ausgedrückt werden die gefundenen Zusammenhänge zwischen Erhöhung der CO-Konzentration und der Katalysatorbelegung durch CO in Formel (4.5).  $\theta_{CO,0}$  beschreibt dabei die Ausgangsbelegung des Katalysators mit CO. Durch einen zusätzlichen Term ( $+\theta_{CO,1}$ ) wird die Verschiebung des Adsorptionsgleichgewichts zu höheren Werten beschrieben. Während  $\theta_{CO,0}$  von der CO-Konzentration unabhängig ist, wurde gefunden, dass  $\theta_{CO,1}$  direkt proportional zur CO-Konzentration ist.

$$\theta_{CO} = \theta_{CO,0} + \theta_{CO,1} \quad \text{mit} \quad \theta_{CO,1} \sim c_{CO} \quad (4.5)$$

Abbildung 4.10 zeigt die zwei vorgeschlagenen Bereiche anhand der Messungen bei 140 °C und 180 °C aus Abbildung 4.9. Die Steigungen der Überspannung im  $\theta_{CO,0}$ -Bereich bei den unterschiedlichen Temperaturen sind in Tabelle 4.4 aufgelistet. Die lineare Zunahme der Überspannung mit  $c_{CO}$  im  $\theta_{CO,1}$ -Bereich ist für unterschiedliche Temperaturen in Tabelle 4.5 aufgeführt.

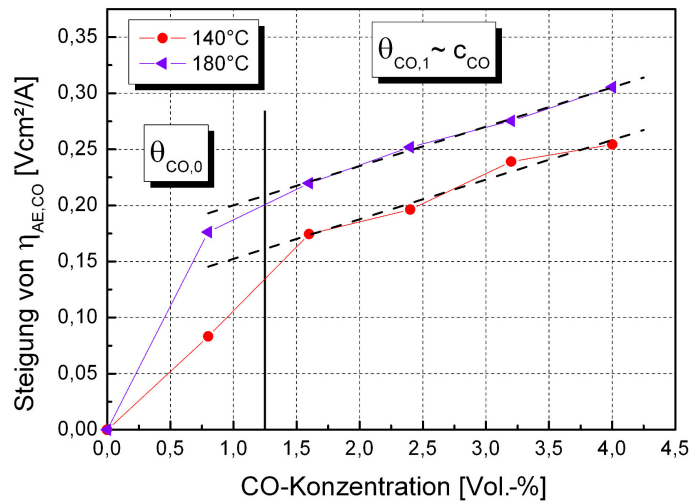


Abbildung 4.10.: Darstellung der unterschiedlichen Bereiche der CO-Belegung in Abhängigkeit der CO-Konzentration. Während die Überspannung schon bei kleinen Mengen CO stark ansteigt, hat die Erhöhung der CO-Konzentration im weiteren Verlauf nur noch einen geringen Einfluss. Die lineare Steigung von  $\theta_{CO,1}$  ist durch die gestrichelten Geraden angedeutet.

Aus Tabelle 4.4 geht hervor, dass die Arbeitselektrodenüberspannung beim Eintreffen von CO stark ansteigt, was durch eine Verringerung der ECSA hervorgerufen wird. Bei Stromdichten von  $0,5 \text{ A/cm}^2$  liegt die rein durch das Katalysatorgift verursachte Überspannung ungefähr zwischen 65 und 95 mV. Eine denkbare Temperaturabhängigkeit von  $\theta_{CO,0}$  ist in dem gewählten Temperaturbereich nicht eindeutig erkennbar. Auch die CO-Konzentration, bei welcher die Gleichgewichtsbelegung erreicht wird, ist aus den Messungen schwer zu definieren. Bei den gewählten Temperaturen scheint aber eine Menge von ca. 1% CO ausreichend zu sein, um die Anfangsbelegung  $\theta_{CO,0}$  in wenigen Minuten zu erreichen.

Tabelle 4.5 zeigt, dass mit ansteigender CO-Konzentration ( $>1\%$ ) die Überspannung der Arbeitselektrode linear zunimmt. Das Bestimmtheitsmaß der Regressionsgeraden liegt dabei bei  $0,92 - 0,99$ . Bei einer Stromdichte von  $0,5 \text{ A/cm}^2$  ist der Anstieg der Überspannung pro Vol.-% CO zwischen 7 und 22 mV. Ebenfalls lässt sich keine eindeutige Abhängigkeit der Werte von der Betriebstemperatur erkennen. Auch die Ausgangsbelegung  $\theta_{CO,0}$  scheint keinen Einfluss auf die weitere CO-Abhängigkeit der Gesamtbelegung zu besitzen. Während die Messungen von  $160^\circ\text{C}$  und  $180^\circ\text{C}$  eine vergleichbare Steigung im  $\theta_{CO,0}$ -Bereich zeigen, ist der Anstieg der Überspannung im  $\theta_{CO,1}$ -Bereich der  $180^\circ\text{C}$ -Messung mehr als doppelt so groß wie der der  $160^\circ\text{C}$ -Messung.

BESTIMMUNG DER BRENNSTOFFZELLENPOTENTIALE

Tabelle 4.4.: Zunahme der Überspannung im  $\theta_{CO,0}$ -Bereich bei Temperaturen von 130 °C bis 180 °C. Die CO-Konzentrationswerte, bei denen  $\theta_{CO,0}$  erreicht wurde, sind in der jeweiligen zweiten Spalte angegeben.

Temperatur	Steigung	$c_{CO}$	Steigung von	$c_{CO}$
	$\eta_{AE,HOR+CO}$		$\eta_{AE,CO}$	
[°C]	[mVcm <sup>2</sup> /A]	[Vol.-%]	[mVcm <sup>2</sup> /A]	[Vol.-%]
130	759	1,6	191	1,6
140	709	1,6	174	1,6
150	666	0,8	126	1,6
160	616	0,8	185	0,8
170	612	0,8	(458)	(1,6)
180	430	0,8	176	0,8

Tabelle 4.5.: Zunahme der Überspannung im  $\theta_{CO,1}$ -Bereich bei Temperaturen zwischen 130 °C und 180 °C. Für die Auswertung des linearen Zusammenhangs zwischen CO-Konzentration und Überspannung wurde der Bereich von 1,6 bis 4,0 Vol.-% CO ausgewählt.

Temperatur	Steigung	Steigung
	$\eta_{AE,HOR+CO}$	$\eta_{AE,CO}$
[°C]	[mVcm <sup>2</sup> /AVol.-%CO]	[mVcm <sup>2</sup> /AVol.-%CO]
130	39,5 ±7,0	24,4 ±3,5
140	39,9 ±7,5	35,3 ±4,5
150	39,1 ±7,1	43,8 ±2,8
160	20,8 ±5,9	12,7 ±2,1
170	34,6 ±12,5	(57,1 ±9,8)
180	40,4 ±3,7	35,1 ±1,4

*Referenzelektrodenmessung*

Um einen direkten Zusammenhang zwischen Brennstoffzellenmessungen und der Anodenüberspannung herstellen zu können, wurden Referenzelektrodenmessungen mit CO im Anodengas durchgeführt. Durch die spezielle Anordnung der Referenzelektrode wurde wie bei den Wasserstoffpumpversuchen eine subtraktive Auswertemethode gewählt. Um  $\eta_{A,CO}$  zu bestimmen, wurden Messungen mit reinem Wasserstoff von Messungen mit CO-Zusatz im Anodengas subtrahiert. Der Vorteil dieser Auswertung besteht darin, dass der in Formel (3.6) beschriebene Anteil des Widerstandes eliminiert und nur der Einfluss von CO auf die Überspannung erhalten wird (4.6).

$$\begin{aligned}\Delta U_{\text{Ref-(A+iR)}} &= U_{H_2+CO} - U_{H_2} & (i = \textit{konst.}) \\ &= \eta_{A,CO}\end{aligned}\tag{4.6}$$

Untersucht wurden zwei MEAs bei 160 °C mit unterschiedlichen Mengen an CO im Anodengas. In Abbildung 4.11 ist die ermittelte Anodenüberspannung einer MEA bei 1,6% und 3,2% CO dargestellt. Der Anstieg der Überspannung mit der Stromdichte ist auch bei diesen Messungen bis zu 0,4 A/cm<sup>2</sup> linear. Bei höheren Strömen ist der Anstieg von  $\eta_{A,CO}$  steiler. Der Start der Messkurve bei negativen Überspannungen ist durch die Auswertemethode bedingt. Die Überspannung der Messung ohne CO scheint in diesem Bereich bis zu 10 mV höher als die der CO-Vergiftung gewesen zu sein. Aus diesem Grund erfolgte eine Auswertung der linearen Steigung von  $\eta_{A,CO}$  für diese Messungen im Bereich von 0,05 - 0,3 A/cm<sup>2</sup>.

Die zweite MEA wurde mit einer CO-Konzentration bis zu 5,6 Vol.-% betrieben. Aufgrund einer schlechten Gesamtpformance dieser Zelle war nur eine Auswertung des Überpotentialanstiegs bis zu 0,1 A/cm<sup>2</sup> möglich. Die genauen Messwerte zu dieser Probe sind bei Kaserer et al. [108] aufgelistet.

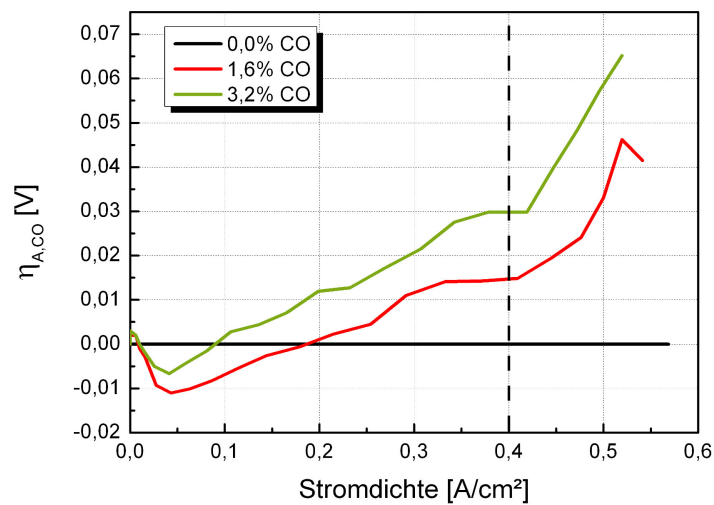


Abbildung 4.11.: Einfluss unterschiedlicher CO-Konzentrationen auf die Überspannung an der Anode. Ab Stromdichten  $>0,4 \text{ A/cm}^2$  ist die Diffusionsüberspannung zu erkennen. Durch die Auswertung ist die Messung mit 0% CO identisch mit  $\eta_{A,CO}=0 \text{ V}$ . Mit steigender CO-Konzentration nimmt die gemessene Überspannung weiter zu. Temperatur:  $160 \text{ }^\circ\text{C}$ , Anode:  $\text{H}_2/\text{CO}$ :  $120/0\text{-}4 \text{ ml/min}$  ( $i_{max}=0,64 \text{ A/cm}^2$ ), Kathode:  $\text{O}_2/\text{N}_2$ :  $100/400 \text{ ml/min}$  ( $i_{max}=1,07 \text{ A/cm}^2$ ).



Ein Vergleich der ermittelten Steigungen aus den Wasserstoff-Pump-Experimenten und den Referenzelektrodenmessungen bei 160 °C (Abb. 4.12) zeigt, dass sich die unterschiedlichen Messungen in den absoluten Werten deutlich voneinander unterscheiden. Der Kurvenverlauf des Referenzelektrodenversuchs 1 ist mit dem H<sub>2</sub>-Pump-Experiment vergleichbar. Nach einem relativ starken Anstieg der Überpotentialsteigung bis 1,6% CO fällt die weitere Zunahme des Überpotentials bis 3,2% CO nur noch geringer aus. Im Gegensatz hierzu liegen die Werte der Referenzelektrodenmessung 2 deutlich höher als bei der ersten Messung mit dieser Methode. Verglichen mit der H<sub>2</sub>-Pump-Messung stimmen der Verlauf sowie die absoluten Werte bis ca. 2% CO überein. Ungewöhnlich bei dieser Probe ist jedoch der steile Anstieg der Überspannung bei CO-Konzentrationen >2%. Eine Verringerung des Überpotentialanstiegs mit steigender CO-Konzentration wie bei den anderen Proben ist nicht oder erst ab CO-Konzentrationen von >3,5% zu erkennen.

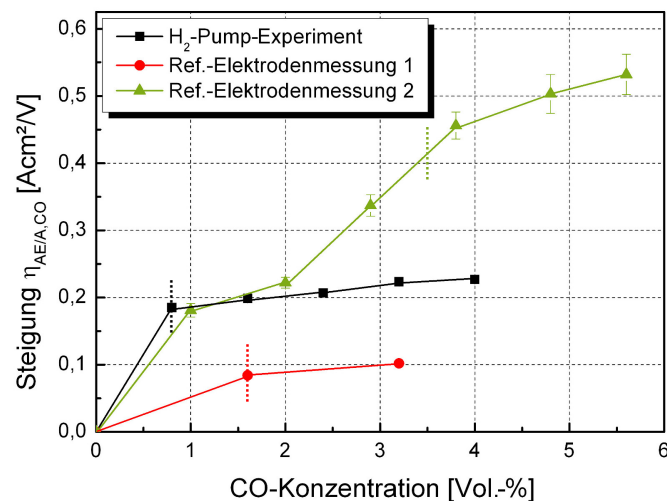


Abbildung 4.12.: Vergleich der ermittelten Arbeitselektroden-/Anodensteigungen bei 160 °C und variierenden CO-Konzentrationen. Die Daten der Referenzelektrodenmessung 2 sind aus [108] übernommen. Die jeweils gewählte Grenze zwischen  $\theta_{CO,0}$  und  $\theta_{CO,1}$  ist bei der entsprechenden Messung durch eine gepunktete Linie angegeben.

Die genauen Werte der ermittelten Steigungen der zwei Bereiche sind in Tabelle 4.6 zusammen mit der entsprechenden H<sub>2</sub>-Pump-Messung bei 160 °C aufgelistet. Für die Referenzelektrodenmessung 2 wurde die Grenze zwischen  $\theta_{CO,0}$  und  $\theta_{CO,1}$  bei 3,5% CO gewählt.

Tabelle 4.6.: Vergleich der ermittelten Steigungen im  $\theta_{CO,0}$ - und  $\theta_{CO,1}$ -Bereich bei 160 °C.

Messung	Steigung, $\theta_{CO,0}$	Steigung, $\theta_{CO,1}$
	$\eta_{AE/A,CO}$	$\eta_{AE/A,CO}$
	[mVcm <sup>2</sup> /A]	[mVcm <sup>2</sup> /AVol.-%CO]
H <sub>2</sub> -Pump	185±7,0	12,7±2,1
Ref.-Elektrodenmessung 1	52	11,3
Ref.-Elektrodenmessung 2	109±19	42,4±3,1

Der Anstieg der CO-Konzentration der Referenzelektrodenmessung 1 im  $\theta_{CO,1}$ -Bereich liegt in der Region des Wasserstoff-Pump-Versuchs. Es muss aber davon ausgegangen werden, dass eine Gerade durch nur zwei Messpunkte stark fehlerbehaftet ist.

## 4.2.3 Kathodenpotential

Wird der Verlust der Brennstoffzellenleistung mit dem Anstieg des Anodenüberpotentials verglichen, ist festzustellen, dass die Leistungseinbußen nicht allein mit der Zunahme der Anodenüberspannung erklärt werden können. Wie in Abbildung 4.13 dargestellt, nimmt mit steigender CO-Konzentration nicht nur das Anodenpotential zu, sondern auch  $\Phi_{K,CO}$  ab (respektive  $\eta_{K,CO}$  zu). Der Leistungsverlust durch CO ist somit eine Kombination aus Verlusten an der Anode und an der Kathode.

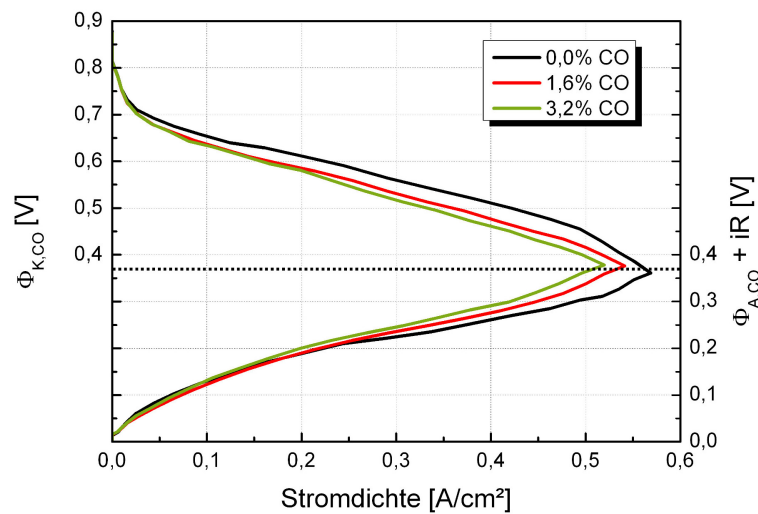


Abbildung 4.13.: Entwicklung der Anoden- und Kathodenpotentiale einer i-U-Kennlinie bei unterschiedlichen CO-Konzentrationen. Das Anodenpotential ist aufgrund der Positionierung der Referenzelektrode mit der resultierenden Überspannung aus dem Zellwiderstand zusammengefasst.

In Tabelle 4.7 sind die einzelnen Spannungen bei einer konstanten Stromdichte von  $0,3 \text{ A/cm}^2$  aufgeführt. Die gebildeten Differenzen beziehen sich dabei auf den Messwert ohne CO. Durch die konstante Stromdichte bleibt der Überspannungsbetrag des Widerstandes ebenfalls konstant. Bei der Subtraktion der  $\Phi_A + iR$  Messungen wird dieser Betrag eliminiert und  $|\Delta\Phi_A|$  kann bestimmt werden. Es ist zu erkennen, dass bei diesen Messungen der Leistungsverlust der Zelle nur zu ca.  $1/3$  aus dem Anodenüberpotential stammt. Der Verlust durch das ansteigende Kathodenüberpotential entspricht dadurch  $2/3$  der Gesamtüberspannung. Weitere Messungen zeigten, dass sich die Gesamtüberspannung auch jeweils zur Hälfte aus Anoden- und Kathodenüberspannung zusammensetzt [108]. Um einen genauen Zusammenhang zwischen der CO-Vergiftung der Zelle und den einzelnen

Potentialen herstellen zu können, wären weitere Referenzelektrodenmessungen notwendig. Es ist jedoch festzuhalten, dass mindestens 50% des Leistungsverlustes durch den Anstieg des Kathodenüberpotentials verursacht werden.

Tabelle 4.7.: Einfluss der CO-Vergiftung auf die Zellspannung sowie das Anoden- und Kathodenpotential bei  $0,3 \text{ A/cm}^2$ . Die gebildeten Differenzen beziehen sich dabei auf die Messung mit  $0,0 \text{ Vol.-% CO}$ .

CO-Konzentration	$U_{\text{Zelle}}$	$\Delta U$	$\Phi_A + iR$	$ \Delta\Phi_A $	$\Phi_K$	$ \Delta\Phi_K $
[Vol.-%]			[mV]			
0,0	342	-	222	-	564	-
1,6	303	-39	233	11	536	28
3,2	265	-77	248	26	513	51

Eine Erklärung für den Einfluss der CO-Vergiftung auf das Kathodenüberpotential ist in Abbildung 4.14 dargestellt. Durch die Verringerung der katalytisch aktiven Oberfläche auf der Anode entstehen Bereiche in der Elektrode, an denen keine Protonen produziert werden. Durch diesen örtlich begrenzten Mangel an  $\text{H}^+$  kann die Brennstoffzellenreaktion auf dem gegenüberliegenden Kathodenkatalysator nicht stattfinden. Die ECSA der Kathode wird somit durch die CO-Vergiftung der Anode indirekt verkleinert. Als Resultat daraus steigt das Kathodenpotential mit steigender Bedeckung des Anodenkatalysators ebenfalls an. Im Falle einer CO-Vergiftung der Brennstoffzelle können beide Elektrodenpotentiale nicht unabhängig voneinander diskutiert werden. Ein ähnlicher Einfluss der Anodenvergiftung auf das Kathodenpotential findet sich in der Literatur [80] wieder. Dort wurde der Einfluss der Anodenvergiftung bei Direktmethanolbrennstoffzellen auf das Kathodenpotential diskutiert.

Gegen diese Erklärung spricht jedoch, dass die CO-Belegung mit größter Wahrscheinlichkeit homogen über den gesamten Anodenkatalysator verteilt ist. Lokale Regionen, in denen keine Protonen produziert werden, erscheinen daher unwahrscheinlich. Weiterhin ist die Protonenleitfähigkeit der Membran so groß, dass der zusätzliche Widerstand durch einen verlängerten Weg durch die MEA nur als gering einzuschätzen ist.

Neben der beschriebenen Erklärung für das sinkende Kathodenpotential wären noch ein „CO-cross-over“ durch die Membran auf die Kathode denkbar. Eine reale Vergiftung des Kathodenkatalysators durch CO wird jedoch ausgeschlossen. Durch die vorherrschenden Potentiale und die Anwesenheit von Sauerstoff sowie Produktwasser auf der Brennstoffzellenkathode kann davon ausgegangen werden, dass CO umgehend weiter oxidiert wird. Doch obwohl das diffundierte CO keine festen Adsorbate mit der Platinoberfläche der Kathode bildet, benötigt die

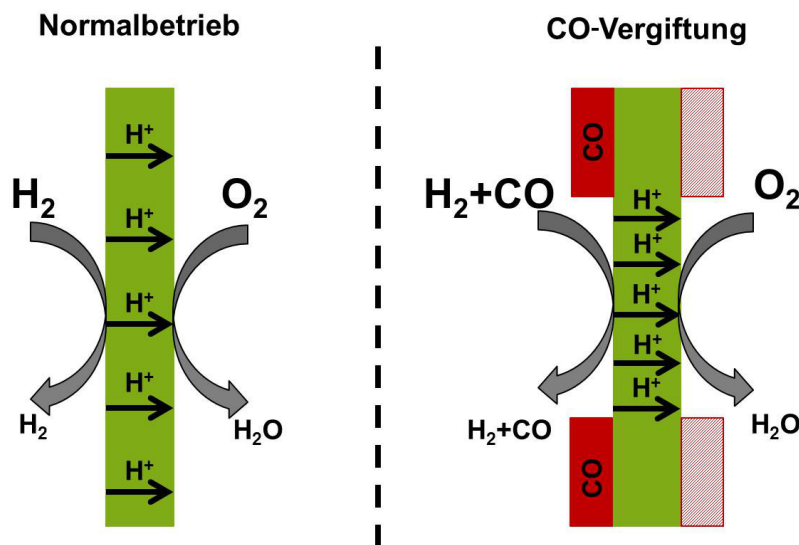


Abbildung 4.14.: Vergleich der genutzten Elektrodenfläche bei konstanter Stromdichte unter Normalbetrieb und bei CO-Vergiftung. Befindet sich CO im Anodengas wird ein Teil der Anode blockiert (roter Bereich), wodurch sich die ECSA verkleinert und das Anodenpotential ansteigt. Durch diese Vergiftung der Anode entstehen auf der Kathode ebenfalls Bereiche (rot schraffierter Bereich), die nicht mehr für die Brennstoffzellenreaktion zur Verfügung stehen. Der Protonenfluss zu ihnen ist unterbrochen. Die aktive Kathodenfläche verkleinert sich somit ebenfalls, obwohl CO nur die Anode aktiv vergiftet. Das Kathodenüberpotential steigt mit der CO-Vergiftung der Anode an.

Elektrooxidation von CO Katalysatorplätze. Diese stehen der Kathodenreaktion dann nicht mehr zur Verfügung. Die effektive Fläche des Kathodenkatalysators sinkt, wodurch das Überpotential auf der Kathode mit CO ansteigt. Dargestellt ist diese Erklärung schematisch in Abbildung 4.15.

Dass dieses Verhalten bislang noch nicht beobachtet bzw. in der Literatur beschrieben wurde, liegt vermutlich daran, dass die meisten BZ-Referenzelektrodenmessungen an Niedertemperatur-PEM-BZ durchgeführt wurden. Bei diesen Systemen reicht jedoch ein sehr geringer Anteil an CO (ca. 50 ppm) aus, um den Anodenkatalysator komplett zu vergiften. Die experimentelle Durchführung ist durch die Regelung der kleinen Gasflüsse erschwert und der Einfluss eines ansteigenden Kathodenpotentials fällt bei einer extrem schnellen Vergiftung nicht so stark ins Gewicht.

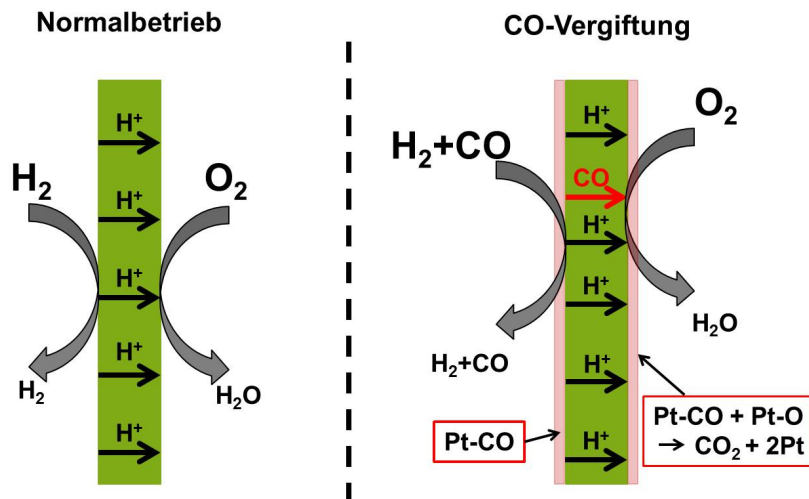


Abbildung 4.15.: Einfluss der CO-Adsorbate auf die Anode und die Kathode. Unter Normalbetrieb ist keine CO-Vergiftung vorhanden. Befindet sich CO im Anodengas wird ein Teil der Anode homogen blockiert (rötlicher Bereich), wodurch sich die ECSA verkleinert und das Anodenpotential ansteigt. Durch die Diffusion von CO auf die Kathode wird CO auf dem Kathodenkatalysator adsorbiert und sofort oxidiert. Die dafür verwendeten Reaktionsplätze stehen nicht mehr für die Brennstoffzellenreaktion zur Verfügung. Die effektive Kathodenkatalysatorfläche verkleinert sich und das Kathodenüberpotential steigt mit der CO-Vergiftung der Anode an.

#### 4.2.4 Zusammenfassung der Ergebnisse

Zum Einfluss der CO-Vergiftung auf die HT-PEM-Brennstoffzellenpotentiale lassen sich folgende Punkte zusammenfassen.

- Die reine Betrachtung der Zelleistung unter CO-Einfluss lässt zwar eine allgemeine Abschätzung der CO-Toleranz eines HT-PEM-Systems zu, die genauen Auswirkungen auf die anodischen und kathodischen Überpotentiale und die damit verbundenen Adsorptionsprozesse lassen sich damit jedoch nicht bestimmen. Weiterhin scheint eine solche Auswertung bei einem konstanten Zellstrom sinnvoller als bei einer konstanten Zellspannung. Der Beitrag durch ohmsche Verluste bleibt bei gleicher Stromdichte ebenfalls konstant und der CO bedingte Zellspannungsverlust ist nur durch das Ansteigen der Elektrodenüberspannungen bedingt. Soll aber der direkte Einfluss zwischen CO-Vergiftung und einzelnen Elektrodenpotentialen gemessen werden, ist eine Referenzelektrode in der Zelle notwendig.
- Mit Hilfe der Wasserstoff-Pump-Messungen konnte eine Formel für die Bedeckung der Arbeitselektrode mit CO aufgestellt werden. Nach Erreichen einer Gleichgewichtsbedeckung, welche sich bei ca. 1 Vol.-% CO rasch eingestellt hat, wurde nur noch eine geringe Zunahme der Vergiftung mit steigendem CO-Anteil festgestellt. Der damit einhergehende Anstieg des Überpotentials ist dann direkt proportional zur CO-Konzentration im Anodengas.
- Durch die Referenzelektrodenmessungen konnte der Einfluss der Kathodenüberspannung auf den Leistungsverlust der Brennstoffzelle durch CO-Vergiftung bestimmt werden. Dabei ist festzuhalten, dass der Verlust der Zellspannung durch das Kathodenüberpotential mindestens genauso groß ist wie durch das Anodenpotential. Erklärt wurde dieses Verhalten durch einen Verlust an Reaktionsplätzen für die Wasserbildung. Dabei wurden zwei denkbare Mechanismen diskutiert.
  1. Bei einer Teilvergiftung der Anode nehmen nur noch diejenigen Bereiche auf der Kathode an der Brennstoffzellenreaktion teil, die von  $H^+$  erreicht werden.
  2. Durch einen Diffusionsprozess gelangt CO durch die Membran auf die Kathode. Die dort ablaufende Elektrooxidation von CO belegt einen Teil der vorhandenen Pt-Oberfläche, welche nicht mehr für die Brennstoffzellenreaktion zur Verfügung steht.

Beide Erklärungen beinhalten eine Verringerung der Reaktionsplätze auf der Kathode, was die Kathodenüberspannung bei konstanter Stromdichte ansteigen lässt.

- Durch die Ergebnisse der separaten Anoden- und Kathodenpotentiale kann die anfänglich gezeigte Brennstoffzellenmessung unter CO-Einfluss neu betrachtet und Abbildung 4.7 kann mit Hilfe der gefundenen Zusammenhänge neu ausgewertet (Abbildung 4.16) werden. Aus dem anfänglich bestimmten linearen Zusammenhang können jetzt drei Bereiche identifiziert werden.
  - I. **0 - 2 Vol.-% CO:** In diesem Bereich ist ein relativ starker Abfall in der Zellspannung von 80 mV bzw. ein Aktivitätsverlust von ca. 26% zu beobachten. Verglichen mit den H<sub>2</sub>-Pump-Experimenten entspricht dieser Bereich der Ausgangsbelegung  $\theta_{CO,0}$ .
  - II. **2 - 7 Vol.-% CO:** Die Auswertung dieses Bereichs zeigt einen linearen Leistungsverlust von ca. 22 mV pro Vol.-% CO, welcher mit der Steigung der  $\theta_{CO,1}$ -Region vergleichbar ist.
  - III. **>7 Vol.-% CO:** Der stärkere Verlust bei hohen CO-Konzentrationen lässt sich auf einen zusätzlichen Verdünnungseffekt des Anodengases durch CO zurückführen. Dadurch wird ein zusätzlicher Einfluss der Diffusionsüberspannung erkennbar. Der Spannungsabfall mit der CO-Konzentration ist in diesem Bereich erneut steiler.

Wie aus den Referenzelektrodenmessungen der Kathode hervorging, muss davon ausgegangen werden, dass der Verlust der Zellspannung durch CO-Vergiftung maximal nur zur Hälfte durch den Anstieg des Anodenpotentials erklärt werden kann. Um  $\eta_{A,CO}$  aus Brennstoffzellentests abschätzen zu können, muss somit der Spannungsverlust bei einer konstanten Stromdichte mindestens halbiert werden.



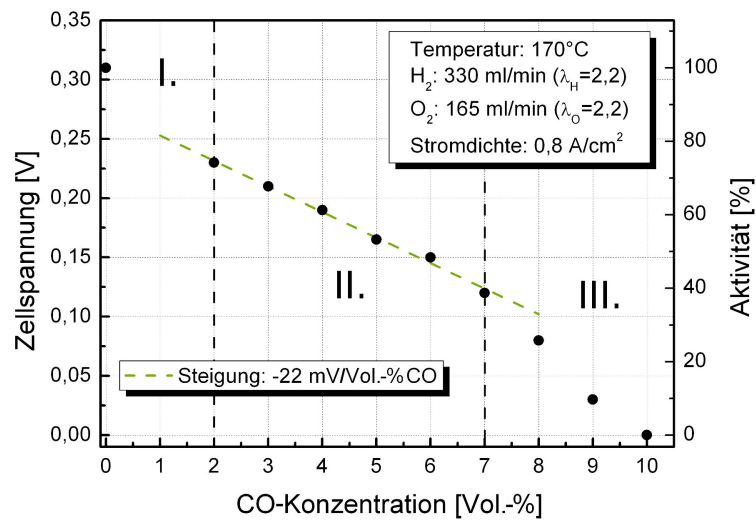


Abbildung 4.16.: Erweiterte Erklärung zum Einfluss der CO-Konzentration im Anodengas auf die Zellspannung. Die Messung wurde bei einer konstanten Stromdichte von 0,8 A/cm<sup>2</sup> durchgeführt. Die drei ermittelten Bereiche zeigen (I.) einen starken Abfall unter dem ersten CO-Einfluss, (II.) einen linearen Zusammenhang zwischen Zellspannung und CO-Konzentration, (III.) eine steilere Abnahme der Zellspannung durch die Anodengasverdünnung.

## 4.3 SYNERGETISCHER EFFEKT VON WASSER AUF DIE HT-PEM-BZ

In diesem Kapitel wird der positive Einfluss von Wasser auf die HT-PEM-BZ-Anode untersucht. Im Fokus steht hierbei eine mögliche Oxidation von CO auf der Anode sowie eine Verbesserung der Membranleitfähigkeit durch die Anodenbefeuchtung.

## 4.3.1 Brennstoffzellenmessung

Wie in Teil 2.1.5 dieser Arbeit beschrieben, kann unter dem Einfluss von Wasser CO oxidiert werden. Das entstehende Kohlenstoffdioxid desorbiert von der Platinoberfläche, wodurch wieder freie Reaktionsplätze entstehen. Die CO-Vergiftung kann somit verhindert oder zumindest reduziert werden. Weiterhin kann eine zusätzliche Befeuchtung den Elektrolyt verändern. Wie in Kapitel 2.1.3 beschrieben, kann die Pyrophosphorsäure durch die Zugabe von Wasser wieder in die leitfähigere Orthophosphorsäure umgewandelt werden. Um den genauen Einfluss von H<sub>2</sub>O im Anodengas auf die Brennstoffzellenleistung der verwendeten Proben zu untersuchen, wurden entsprechende Versuchsreihen durchgeführt.

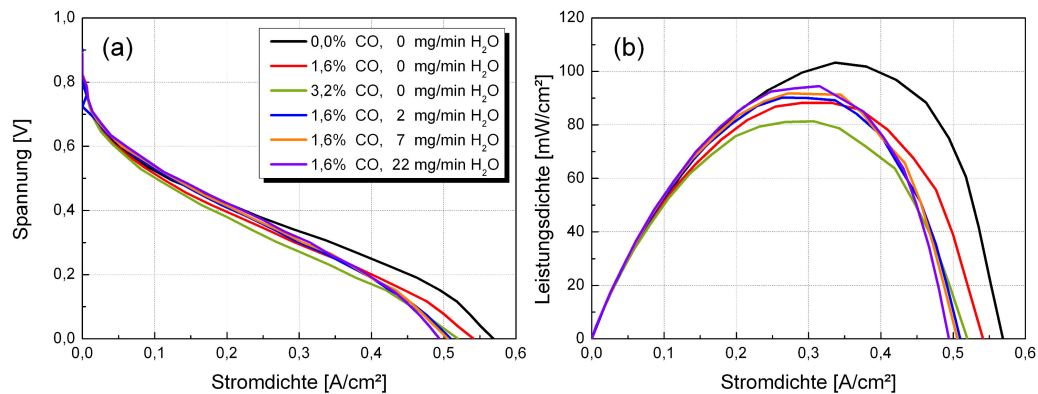


Abbildung 4.17.: (a) i-U-Kennlinie (b) und Leistungsdichte einer HT-PEM-BZ bei unterschiedlichen CO-Konzentrationen und Befeuchtungsgraden. Temperatur: 160 °C, Anode: H<sub>2</sub>/CO: 120/0-4 ml/min + H<sub>2</sub>O: 0-22 mg/min ( $\lambda_{\text{H}_2}=1,6$ ), Kathode: O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>: 100/400 ml/min ( $\lambda_{\text{O}_2}=2,65$ ).

Die in Abbildung 4.17 dargestellten i-U-Kennlinien sowie die zugehörigen Leistungsdichtekurven zeigen neben der CO-Vergiftung ebenfalls eine Abhängigkeit der Zelleistung von der Befeuchtung. Während CO die Brennstoffzellenleistung drückt, scheint die Befeuchtung des Anodengases einen positiven Einfluss auf die Gesamtleistung zu besitzen. Abbildung 4.18 zeigt die Entwicklung des

Leistungsdichtemaximums bei steigender CO-Vergiftung und mit steigendem Befeuchtungsgrad bei 1,6% CO. Es ist zu erkennen, dass mit der zunehmenden Menge an Wasser die Zelleistung wieder ansteigt.

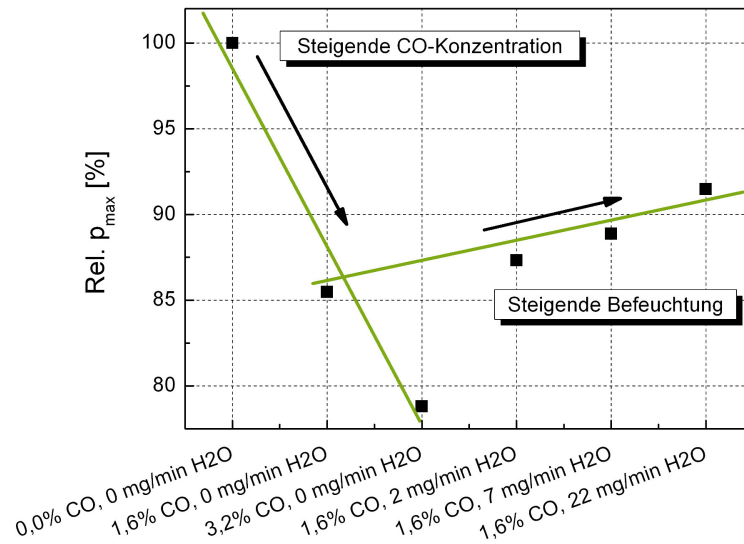


Abbildung 4.18.: Relatives Leistungsmaximum in Abhängigkeit von unterschiedlichen CO-Konzentrationen und bei steigender Anodenbefeuchtung.

Bei diesen Messungen ist ein Einfluss des Membranwiderstandes nicht auszuschließen. Nachdem es bei diesen Untersuchungen nicht möglich war, mittels Impedanzmessung den Zellwiderstand zu bestimmen, kann ein positiver Effekt der Befeuchtung auf die Leitfähigkeit einer niedrig dotierten Membran [29] nicht ausgeschlossen werden. Die Verschlechterung des Membranwiderstands beruht auf einer Dehydrierung der verwendeten Orthophosphorsäure durch die Betriebstemperatur. Die gebildete, schlechter leitende Pyrophosphorsäure bildet ein chemisches Gleichgewicht mit der Orthophosphorsäure (Reaktionsgleichung (2.10)), welches von der Temperatur und der Befeuchtung abhängt [27]. Wird dem Elektrolyt Wasser zugeführt, verschiebt sich das Gleichgewicht zugunsten der Orthophosphorsäure, wodurch die Leitfähigkeit wieder zunimmt. Es ist somit unklar, ob das beigemischte Wasser die Membranleitfähigkeit herabsetzt oder CO oxidiert. Beide Effekte haben einen positiven Einfluss auf die Zelleistung.

Um den Effekt der Leitfähigkeitsverbesserung durch die zusätzliche Zugabe von Wasser zu minimieren, wurden neben der Bestimmung der i-U-Kennlinie, Brennstoffzellentests bei einer vorgegebenen, hohen Stromdichte durchgeführt. Die Leitfähigkeit der Membran ist bei diesen Messungen weitestgehend von der externen Befeuchtung unabhängig. Das Produktwasser diffundiert unter diesen Bedingungen durch die Membran [28, 109] und hydriert die Diphosphorsäure ausreichend. Eine zusätzliche Befeuchtung beeinflusst den Membranwiderstand nur noch marginal.

In Abbildung 4.19 sind die gemessenen Zellspannungen bei den entsprechenden Stromdichten über die Zeit aufgetragen. Die der Anode zugeführte Menge an Wasser betrug ca. 22 mg/min, der Anteil an CO im Anodengas lag bei ca. 3,22 Vol.-%. Es war zu beobachten, dass bei Stromdichten  $< 0,32 \text{ A/cm}^2$  ( $> 300 \text{ mV}$ ) die gemessene Zellspannung über die Zeit konstant blieb. Dieses Verhalten entspricht bei den untersuchten Zeitspannen den Erwartungen, da eine Degradation und eine damit verbundene Abnahme der Zelleistung nur über einen längeren Zeitraum auftritt.

Ab Zellspannungen  $< 300 \text{ mV}$  verlor die Zellspannung ihre Konstanz und begann mit der Zeit zu schwingen. Dabei ist zu erkennen, dass die Amplitude der Schwingungen mit steigender Stromdichte ebenfalls anstieg, während die Schwingungslänge annähernd konstant bei ca. 50 Sekunden blieb. Die Auswertung dieser Wellenparameter ab  $0,28 \text{ A/cm}^2$  ist in Tabelle 4.8 aufgelistet. Wird die  $0,36 \text{ A/cm}^2$  Messung betrachtet, liegt die maximale Spannungsvariation bei ca. 33 mV. Umgerechnet auf die Leistungsdichte bei einer Zellspannung von ca. 100 mV (ungefährer Durchschnittswert) und  $0,36 \text{ A/cm}^2$  entspricht diese Schwankung ca. 33% der Zelleistung. Es ist nicht bekannt, dass in PEM-Brennstoffzellen mit reinen Pt-Katalysatoren schon einmal von vergleichbaren Oszillationen berichtet wurde. Die in [108] gezeigten wären somit die ersten.

#### 4.3 SYNERGETISCHER EFFEKT VON WASSER AUF DIE HT-PEM-BZ

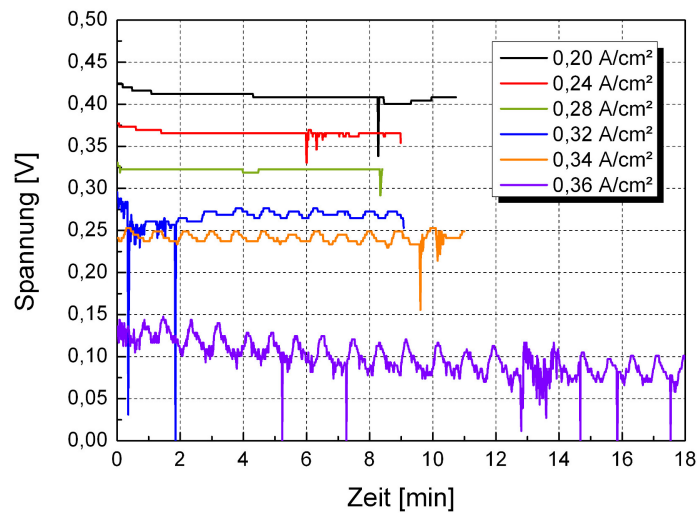


Abbildung 4.19.: Zellspannung über die Zeit bei unterschiedlichen Stromdichten. Temperatur: 160 °C, Anode: H<sub>2</sub>/CO: 120/4 ml/min + H<sub>2</sub>O: 22 mg/min ( $\lambda_{\text{H}_2}=1,6$ ), Kathode: O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>: 100/400 ml/min ( $\lambda_{\text{O}_2}=2,65$ ).

Tabelle 4.8.: Wellenparameter der Oszillationen aus Abb.4.19 bei unterschiedlichen Stromdichten.

Stromdichte [A/cm <sup>2</sup> ]	Schwingungslänge ( $\lambda$ ) [s]	Amplitude ( $A_0$ ) [mV]
0,28	-	0
0,32	50	3,9
0,34	52	6,4
0,36	48	16,7

In zusätzlichen Messreihen, bei denen ausschließlich CO oder Wasser der Anode beigemischt wurden, wurden diese Schwingungen nicht beobachtet. Es ist somit auszuschließen, dass diese Oszillationen vom Massenflussregler des CO, dem Anodenbefeuchter oder der Änderung der Produktwassermenge ausgelöst wurden. Ferner kann auch ein Einfluss der Temperaturregler (periodische Heizintervalle) als Ursache ausgeschlossen werden, da bei niedrigen Stromdichten keine Oszillationen in Erscheinung traten. Somit ist davon auszugehen, dass die

Stromdichte und die damit verbundenen Änderungen der Elektrodenpotentiale Ursache für dieses Phänomen sind.

Die in Abschnitt 2.1.6 aufgeführte Elektrooxidation von CO durch adsorbierte OH-Gruppen beschreibt eine vom Potential abhängige Reaktionsoszillation. Durch das Ausschließen anderer Ursachen für die beobachteten Schwingungen ist das Auftreten dieser Elektrooxidation auf der Brennstoffzellenanode die logische Erklärung. Auch der Anstieg der gemessenen Amplituden mit steigender Stromdichte sowie eine Veränderung der Schwingungsform wurden beobachtet [62]. Diese in einem NT-PEM-H<sub>2</sub>-Pump-Aufbau durchgeführten Messungen zeigten aber auch eine Veränderung der Frequenz mit der Stromdichte, welche bei den in Abbildung 4.19 gezeigten Messungen nicht auftrat.

Gegen diese Erklärung spricht jedoch das nötige Überpotential zur Wasserdissoziation an Pt-Elektroden, welches für die Elektrooxidation von CO notwendig ist. XPS-Messungen [110] und H<sub>2</sub>-Pump-Messungen zur Untersuchung der Ethanoloxidation bei Raumtemperatur [111] zeigten, dass eine Überspannung von ca. 600 mV für die Wasseraktivierungsreaktion notwendig ist. Durch die Messung des Oxidationsstroms von CO bei einer Temperatur von 180 °C in einer vergleichbaren Reaktionsumgebung wurde zwar eine Reduktion dieser Barriere um ca. 200 mV beschrieben [54], es ist jedoch trotzdem unwahrscheinlich, dass im normalen Brennstoffzellenbetrieb  $\eta_A = \Phi_A$  einen Wert von 400 mV erreicht.

Daher müssen weitere Einflussgrößen, welche Auswirkungen auf das Oszillationsverhalten der Brennstoffzelle haben könnten, in Betracht gezogen werden. So beobachten Malkhandi et al. [59, 60] einen Einfluss der Anionenadsorption (Cl<sup>-</sup> und Br<sup>-</sup>) auf das Oszillationsverhalten. Auch wenn sich diese elektrochemischen Messungen bei Raumtemperatur nicht direkt mit den Brennstoffzellenversuchen vergleichen lassen, geben sie doch einen Hinweis auf eine mögliche Phosphorsäureadsorption auf der Anode. Unter den gegebenen Bedingungen könnten adsorbierte H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>-Ionen eine vergleichbare Rolle als Mediator in der CO-Oxidation spielen. Denn obwohl das beschriebene Adsorptionsmaximum von Phosphorsäureionen bei 400 - 800 mV liegt [33, 37], ist der Beginn dieser Adsorption schon bei niedrigeren Potentialen denkbar. Somit könnte auch eine geringe Anzahl an adsorbierten Ionen einen Effekt auf die Reaktionen auf der Katalysatoroberfläche haben.

Um unter diesen Betriebsbedingungen weitere Informationen bezüglich der auftretenden Änderungen der Elektrodenpotentialen zu bekommen, werden im Folgenden die Ergebnisse von Wasserstoff-Pump- und Referenzelektrodenmessungen analysiert und diskutiert.

## 4.3.2 Elektrodenpotentiale

## Wasserstoff-Pump-Experimente

Abbildung 4.20 zeigt die Entwicklung des Arbeitselektrodenüberpotentials in Abhängigkeit der Stromdichte und bei unterschiedlichen CO-Konzentrationen. Die Daten wurden sowohl widerstandskorrigiert (a) als auch mit der Differenzmethode (b) ausgewertet. Der Unterschied zu den Messungen im vorherigen Kapitel besteht darin, dass die Zelle befeuchtet (AE: 10 mg/min, GE: 20 mg/min) wurde. Aufgrund einer relativ schlechten Gesamtperformance der Zelle wurde nur ein Bereich bis ca. 0,1 A/cm<sup>2</sup> bezüglich der Steigung des Überpotentials ausgewertet.

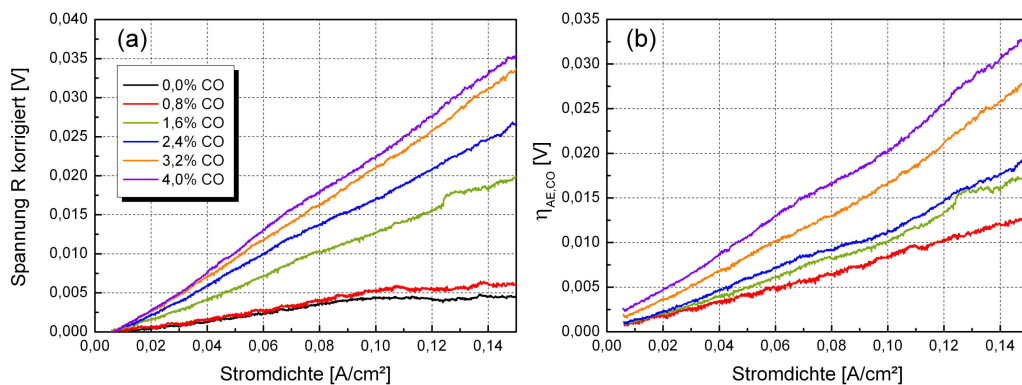


Abbildung 4.20.: Analyse der linearen Steigung von  $\eta_{AE,CO}$  in Abhängigkeit von der Stromdichte. **(a)** Widerstandskorrigiert, **(b)** Differenz zur 0% CO Messung. Temperatur: 160 °C, AE: H<sub>2</sub>/CO: 120/0-5 ml/min + H<sub>2</sub>O: 10 mg/min ( $i_{max}=0,64$  A/cm<sup>2</sup>), GE/RE: H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>: 50/150 ml/min + H<sub>2</sub>O: 20 mg/min.

Die Auswirkung der CO-Vergiftung auf die AE-Überspannung entspricht den Messungen mit trockenen Gasen. Die gemessene Spannung steigt linear mit der Stromdichte an und die Steigung erhöht sich mit steigender CO-Konzentration. Der Unterschied zwischen der 0,8% Messung in Abbildung 4.20 (a) und (b) entsteht durch eine Ungenauigkeit in der Bestimmung des Membranwiderstandes. Im Vergleich zu den anderen Messungen wurde hier ein höherer Widerstand bestimmt, wodurch die Strom-Spannungs-Charakteristik in 4.20 (a) relativ flach ausfällt.

Um den Einfluss der Befeuchtung auf  $\eta_{AE,CO}$  zu untersuchen, wurden die Steigungen bei den unterschiedlichen CO-Vergiftungen bestimmt und mit den unbefeuchteten Messungen aus 4.9 (b) verglichen. Hierzu sind in Abbildung 4.21 die ermittelten Steigungen der 160 °C Messungen aufgetragen.

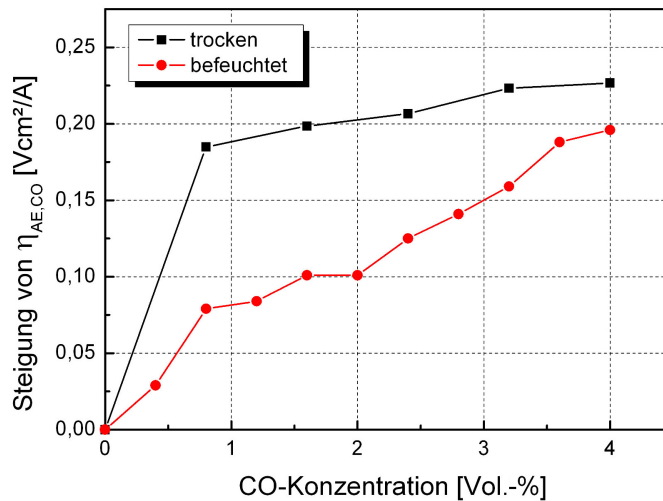


Abbildung 4.21.: Vergleich der linearen Steigung von  $\eta_{AE,CO}$  in Abhängigkeit von der CO-Konzentration bei trockenem und befeuchtetem AE-Gas. Die Zelltemperatur lag bei beiden Messungen bei 160 °C.

Wie bei den Messungen ohne Befeuchtung, ist der Einfluss auf die Strom-Spannungskennlinie bei bis zu 1 Vol.-% CO auch für die befeuchtete Messung am höchsten. Insgesamt ist der Leistungsverlust in diesem Bereich jedoch nicht so groß wie bei den „trockenen“ Messungen. Die weitere Entwicklung mit der CO-Konzentration ist unterschiedlich. Während bei der unbefeuchteten Messreihe nur noch ein geringer Einfluss von  $c_{CO}$  auf die Überspannung zu erkennen ist, nimmt bei der befeuchteten die Überspannung weiter zu. Diese Zunahme ist zwar geringer als der Anfangsverlust, endet aber bei 4 Vol.-% CO in derselben Größenordnung (ca. 200 mVcm<sup>2</sup>/A) wie die trockene Messung. Man kann aus diesen Messungen schließen, dass zumindest bei niedrigen CO-Konzentrationen die Anwesenheit von Wasser einen positiven Einfluss auf die Arbeitselektrodenüberspannung besitzt.

Neben der reinen Bestimmung von  $\eta_{AE,CO}$  bei befeuchteten Gasen wurde versucht, die in den Brennstoffzellenmessungen auftretenden Oszillationen zu reproduzieren. Hierzu wurde ebenfalls ein konstanter Strom vorgegeben und die Überspannung in Abhängigkeit von der Zeit aufgenommen. Als Arbeitselektroden gas wurde dabei eine Mischung aus Wasserstoff mit 3,22 Vol.-% CO verwendet. Der Befeuchtungsgrad des AE-Gases lag bei etwa 22 mg/min H<sub>2</sub>O. Um den Anteil des Membranwiderstandes aus den Messungen zu eliminieren, wurde ebenfalls die



Differenz mit der jeweiligen  $\text{o}\%$ -CO-Messung der entsprechenden Stromdichte gebildet. Die Ergebnisse dieser Messung sind in Abbildung 4.22 dargestellt.

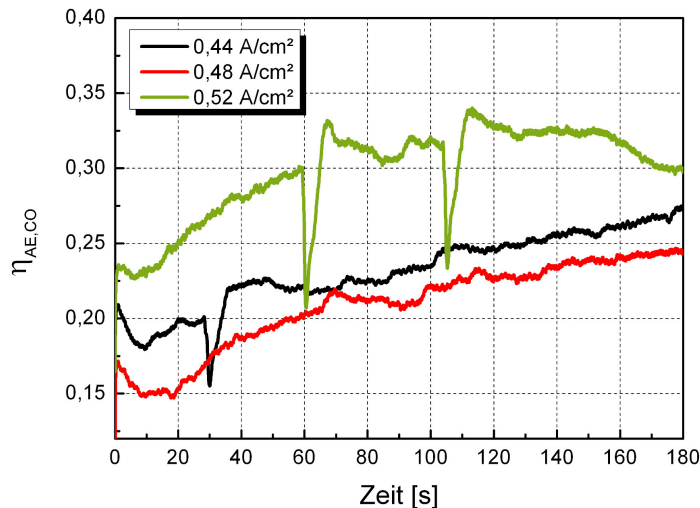


Abbildung 4.22.: Wasserstoff-Pump-Untersuchungen zur Arbeitselektrodenüberspannung bei konstanten Stromdichten. Temperatur:  $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ , AE:  $\text{H}_2/\text{CO}$ :  $120/4\text{ ml/min}$  +  $\text{H}_2\text{O}$ :  $22\text{ mg/min}$  ( $i_{max}=0,64\text{ A/cm}^2$ ), GE/RE:  $\text{H}_2$ :  $120\text{ ml/min}$ .

Bei allen drei gewählten Stromdichten sind keine ausgeprägten Oszillationen zu beobachten. Die scharfen Peaks, welche bei  $0,52\text{ A/cm}^2$  und  $0,44\text{ A/cm}^2$  auftreten, werden einem Effekt des zugeführten Wassers zugesprochen. Verlässt dieses die  $160\text{ }^{\circ}\text{C}$  heiße Zelle, kann es zur Kondensation im Ausgangsschlauch kommen. Der entstehende Wassertropfen verstopft die Rohrleitung und der Gasdruck auf der Arbeitselektrodenseite steigt an. Ein erhöhter Gasdruck in der Zelle führt zu einer Verbesserung der Performance, wodurch  $\eta_{AE,CO}$  abfällt. Erreicht der entstehende Druck den Punkt, an dem der Wassertropfen durch die Leitung zum Auslass befördert wird, wird der Ausgangs-/Atmosphärendruck wieder erreicht und  $\eta_{AE,CO}$  gleicht sich dem Ausgangswert wieder an.

Weiterhin ist bei allen Messungen ein Anstieg von  $\eta_{AE,CO}$  über die Zeit erkennbar. Dieser Anstieg kann durch zwei Vorgänge erklärt werden. Entweder die CO-Vergiftung nimmt bei den durchgeführten Versuchen mit der Zeit zu. Die dadurch entstehende Reduzierung der katalytisch aktiven Oberfläche hätte einen Anstieg des Überpotentials zur Folge. Oder es muss davon ausgegangen werden, dass ein  $\lambda_{\text{H}_2}=1,24$  für  $0,52\text{ A/cm}^2$  nicht ausreicht, um die Diffusionsüberspannung komplett zu unterdrücken. Die beobachtete Zunahme wäre sodann ein Resultat der steigenden Verarmung an Reaktionsgas.

Warum diese Untersuchungen die bei der Brennstoffzelle entstehenden Oszillationen nicht reproduzieren konnten, kann nicht geklärt werden. Der Vergleich der Stromdichten zeigt, dass die im Wasserstoff-Pump-Experiment angelegten Ströme doppelt so hoch sind wie die, die im BZ-Test zu den ersten Oszillationen führten. Die bestimmten Überpotentiale liegen zwischen 150 und 350 mV, wobei die Überspannung durch die HOR (Messung ohne CO) nicht enthalten ist. Für die Messung von  $0,52 \text{ A/cm}^2$  muss in diesem Fall noch eine zusätzliche Überspannung von mindestens 55 mV (vgl. Tabelle 4.1) angenommen werden. Die Gesamtüberspannung liegt dann im Bereich von 400 mV, bei dem eine beginnende CO-Elektrooxidation schon beobachtet wurde [54]. Doch trotz dieser Voraussetzungen waren keine Spannungsozillationen erkennbar.

Es ist also davon auszugehen, dass im Brennstoffzellenbetrieb weitere Parameter einen Einfluss auf die Spannungsozillationen haben, die nicht in einem  $\text{H}_2$ -Pump-Experiment simuliert werden konnten. Einer dieser Parameter ist z.B. die Anwesenheit von Sauerstoff auf der BZ-Kathode.

### Referenzelektrodenmessung

Mit Hilfe von Referenzelektrodenmessungen wurde neben dem positiven Einfluss von Wasser auf die Zellperformance (Abb. 4.17) der Ursprung der Spannungsozillationen bei hohen, konstanten Stromdichten untersucht.

Abbildung 4.23 zeigt das unabhängige Kathodenpotential (a) sowie  $\Phi_{A,CO} + iR$  (b) aus Messung 4.17 bei den unterschiedlichen CO-Konzentration sowie mit steigender Befeuchtung. Bei der Betrachtung von 4.23 (b) ist zu erkennen, dass bei ca.  $0,4 \text{ A/cm}^2$  die gemessenen Potentiale nach oben abknicken. Die Steigung nach dem Knick nimmt mit steigender Wassermenge im Anodengas zu. Dieses Verhalten deutet darauf hin, dass die Wassermenge im Anodengas einen Einfluss auf die Diffusionsüberspannung hat. Je mehr Wasser in die Anode eingebracht wird, desto schneller wird der Grenzstrom erreicht. Zu sehen ist dieses Verhalten auch in Abbildung 4.17 (b), in der die erreichte, maximale Stromdichte mit steigender Anodenbefeuchtung abnimmt.

Die im vorangegangenen Kapitel gestellte Frage, ob der positive Effekt des Wassers durch eine Verbesserung der Membranleitfähigkeit entsteht oder ob CO oxidiert wird, lässt sich anhand der Auftragungen 4.23 (a) und (b) schwer erkennen. Aus diesem Grund wurden in 4.23 (c) die gemessenen Potentiale bei  $0,3 \text{ A/cm}^2$  dargestellt. In dieser Auftragung lässt sich der Einfluss von CO und Wasser auf das Anoden- und Kathodenpotential besser identifizieren.  $0,3 \text{ A/cm}^2$  liegt dabei noch nicht im diffusionskontrollierten Bereich der Messung und entspricht ungefähr dem Leistungsmaximum. Die jeweils ersten drei Punkte zeigen den Einfluss der steigenden CO-Konzentration auf das Anoden- und Kathodenpotential, während die weiteren drei Punkte den Einfluss der Wassermenge darstellen. Mit steigender CO-Konzentration nimmt, wie zuvor diskutiert, das Anoden- als auch das Kathodenüberpotential zu. Mit der erneuten Reduktion der CO-Konzentration (von 3,2% auf 1,6% CO) und der ersten Zugabe von Wasser bleibt  $\Phi_{A,CO} + iR$  konstant, während das Kathodenpotential ansteigt. Dieses Verhalten lässt sich schwer erklären, besonders vor dem Hintergrund, dass bei höheren Wassermengen das Kathodenpotential auf dem Niveau der 1,6% CO Messung verbleibt. Der Betrag von  $\Phi_{A,CO} + iR$  jedoch gleichzeitig abnimmt.

Dieses Ergebnis deutet darauf hin, dass die Vergiftung der Anode ebenfalls konstant bleibt, da bei einer Reduzierung der CO-Vergiftung auch mit einem Anstieg des Kathodenpotentials zu rechnen wäre. Der beobachtete Abfall von  $\Phi_{A,CO} + iR$  ist demzufolge dem  $iR$  Term zuzuschreiben. Mit steigender Befeuchtung nimmt der Widerstand ab und das gemessene Potential sinkt.

Mit diesen Messungen konnte somit nicht eine auftretende CO-Oxidation für die Leistungssteigerung bestätigt werden. Die Verbesserung der Zelleistung beruht in diesem Fall höchstwahrscheinlich auf einer verbesserten Membranleitfähigkeit.

BESTIMMUNG DER BRENNSTOFFZELLENPOTENTIALIALE

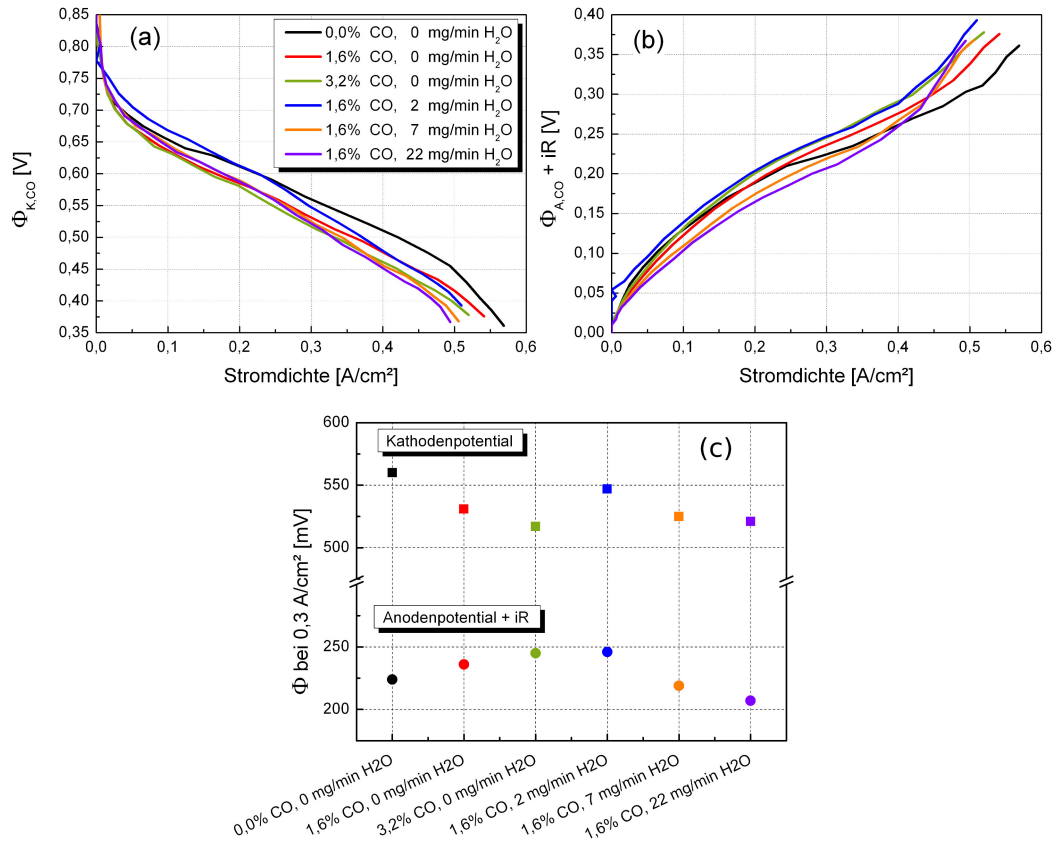


Abbildung 4.23.: (a) Analyse des Kathodenpotentials und (b)  $\Phi_{A,CO} + iR$  in Abhängigkeit von der Stromdichte. Die Messungen entsprechen den i-U-Kennlinien aus Abbildung 4.17 mit den identischen Betriebsbedingungen. Um eine bessere Vergleichbarkeit zu erlangen, sind in (c) die entsprechenden Werte der Potentiale bei 0,3 A/cm<sup>2</sup> aufgetragen.

Neben der Untersuchung der  $i$ - $U$ -Kennlinie unter Einfluss von  $\text{CO}$  und  $\text{H}_2\text{O}$  wurde ebenfalls der Ursprung der auftretenden Oszillationen bei hohen Stromdichten mit Hilfe einer Referenzelektrode bestimmt. In Abbildung 4.24 sind die gemessene Zellspannung, das Kathodenpotential sowie  $\Phi_{A,\text{CO}} + iR$  bei  $0,32 \text{ A/cm}^2$  über die Zeit aufgetragen. Bei diesem Vergleich ist klar zu erkennen, dass die Oszillation der Zellspannung nur vom Anodenpotential abhängt. Das Kathodenpotential bleibt mit Spannungsschwankungen von ca.  $1 \text{ mV}$  praktisch konstant. Das Kathodenpotential liefert somit keinen Beitrag zur Oszillation der Zellspannung und wird durch diese auch nicht bzw. sehr gering beeinflusst. Die der Schwingung zugeordnete ablaufende  $\text{CO}$ -Oxidation findet somit nur an der Brennstoffzellenanode statt.

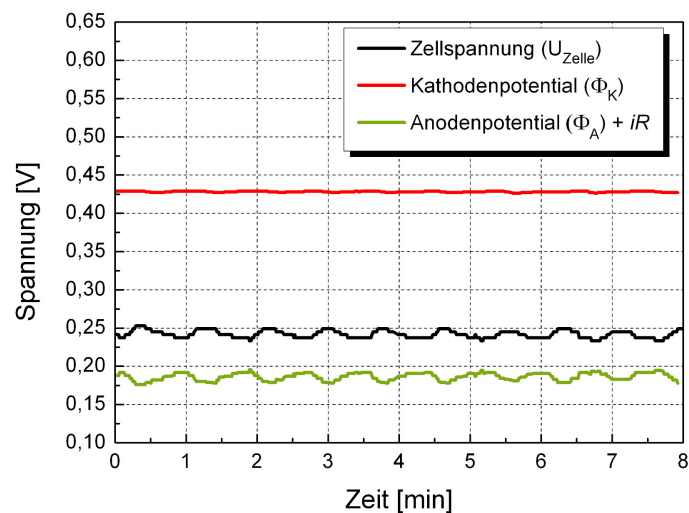


Abbildung 4.24.: Zeitlicher Verlauf der Zellspannung und des Elektrodenpotentials bei  $0,32 \text{ A/cm}^2$ . Die  $\text{CO}$ -Konzentration im Anodengas betrug ca.  $3,2 \text{ Vol.-%}$ . Die Befeuchtung der Anode lag bei  $\text{H}_2\text{O}$ :  $22 \text{ mg/min}$ . Während das Anodenpotential oszilliert, bleibt das Kathodenpotential über die Zeit konstant.

#### 4.3.3 Zusammenfassung der Ergebnisse

- In einem ersten Brennstoffzellenversuch wurde gezeigt, dass Wasser einen positiven Einfluss auf die Zelleistung einer mit CO vergifteten Zelle besitzt. Durch zusätzliche Referenzelektrodenmessungen wurde jedoch gezeigt, dass diese Verbesserung nicht durch die Oxidation von adsorbiertem CO entstanden ist. Vielmehr konnte eine Steigerung der Membranleitfähigkeit durch die zusätzliche Befeuchtung als Hauptursache für die verbesserte Leistung identifiziert werden.
- Weitere Brennstoffzellenmessungen zeigten, dass bei hohen Stromdichten Oszillationen in der gemessenen Zellspannung auftreten. Durch den Ausschluss unterschiedlicher Ursachen für dieses Phänomen wird angenommen, dass die beobachteten Schwingungen durch die Elektrooxidation von CO auf der Anode entstehen. Es war jedoch nicht möglich, vergleichbare Oszillationen mit Hilfe von Wasserstoff-Pump-Experimenten zu generieren. Die Frage nach dem Potential, bei welchem die Oszillation und damit die Elektrooxidation von CO beginnt, konnte nicht abschließend geklärt werden. Mit Hilfe von Referenzelektrodenmessungen konnte aber gezeigt werden, dass die Zellspannungsschwingung nur im Anodenpotential auftritt. Das Kathodenpotential bleibt bei den Schwingungen konstant. Eine grundsätzliche Beobachtung dieser Oszillationen ist, dass diese nur entstehen, wenn das Anodengas zusätzlich befeuchtet wird. Die Wassermenge, welche durch den Produktwasserdurchtritt auf die Anode gelangt, reicht anscheinend nicht für die Oszillationen aus.
- Wasserstoff-Pump-Experimente unter CO- und Wassereinfluss zeigten das gleiche  $i$ - $U$ -Verhalten wie ohne  $H_2O$  im Arbeitselektrodengas. Verglichen mit unbefeuchteten Messungen waren die linearen Steigungen der befeuchteten Messungen jedoch bei kleineren CO-Konzentrationen geringer. Mit steigender CO-Konzentration wurde der gleiche Überspannungsbereich erlangt wie bei den zuvor durchgeführten, trockenen Messungen.
- Diese Ergebnisse zeigen, dass für den HT-PEM-Brennstoffzellenbetrieb eine Anodenbefeuchtung durchaus von Vorteil sein kann. Die Verbesserung der Membranleitfähigkeit sowie die mögliche CO-Elektrooxidation auf der Anode führen jeweils zu einer Verbesserung der Gesamtperformance der Zelle. In dem Fall von CO und  $H_2O$  auf der Anode ist jedoch darauf zu achten, dass die Stromdichte nicht den Bereich erreicht, in der die korrespondierende Zellspannung zu schwingen beginnt. Es ist bekannt, dass wechselnde Potentiale an den Brennstoffzellenelektroden die Degradation der Katalysatorschicht erhöhen und zu einer reduzierten Lebensdauer der Brennstoffzelle führen.

# 5

---

## XAS-UNTERSUCHUNGEN AN DER HT-PEM-BZ-ANODE

---

Mit Hilfe der auf der Anode durchgeführten XAS-Messungen sowie deren  $\Delta\mu$ -XANES-Analyse wird versucht, das Verhalten von unterschiedlichen Adsorbaten auf der Katalysatoroberfläche zu bestimmen. Hauptaugenmerk liegt bei der Brennstoffzellenanode auf Wasserstoff und CO. Unterschieden wird hierbei wieder zwischen wechselnden Betriebsbedingungen der Zelle. Unter Zuhilfenahme der vorangegangenen Bestimmung der Brennstoffzellenpotentiale sowie unter Verwendung von Literaturdaten wird versucht, eine Korrelation zwischen Adsorbatbelegung, Zellspannung/-strom und Elektrodenpotential herzustellen.

### 5.1 REINER H<sub>2</sub>-BETRIEB

#### 5.1.1 *Messung einer i-U-Kennlinie*

Unter Idealbedingungen wird auf der Brennstoffzellenanode nur reiner Wasserstoff ohne Verunreinigungen eingeleitet. Die Umgebung des untersuchten Anodenkatalysators setzt sich somit größtenteils aus Wasserstoff und konzentrierter Phosphorsäure, welche als Elektrolyt dient, zusammen. Weiterhin besteht die Möglichkeit, dass Produktwasser von der Kathode auf die Anode diffundiert, was von der Produktwassermenge, respektive der Zellstromdichte, abhängt. Ein möglicher Einfluss des Wassers auf die Katalysatoradsorbate wird im Folgenden ausgeschlossen, da bei den auftretenden Anodenpotentialen eine Wasserdissoziation und die damit verbundene Adsorption auf Pt nicht stattfindet.

Um ein möglichst realitätsnahes Bild der Vorgänge auf der BZ-Anode zu bekommen, wurden XAS-Spektren an unterschiedlichen Punkten einer i-U-Kennlinie aufgenommen. Hierbei wurde die Zellspannung ausgehend von der offenen Klemmspannung bis zur maximalen Stromdichte in 100 mV Schritten geändert und über die Dauer einer XAS-Messung gehalten. Nach der Aufnahme der  $i_{max}$  Messung wurde direkt auf die offene Klemmspannung umgeschaltet und erneut ein XAS-Spektrum aufgenommen. Die Ergebnisse dieser i-U-Kennlinie sind in Abbildung 5.1 (a) gezeigt. Neben dem Stromdichte-Spannungsverhalten ist in dieser Auftragung das aus Tabelle 4.1 abgeschätzte Anodenpotential ebenfalls

dargestellt. Als Mittelwert wurde ein Anstieg des Anodenpotentials im untersuchten Stromdichtebereich von 132 mV pro 1 A/cm<sup>2</sup> angenommen. Weiterhin sind die von Jiao et al. [101] simulierte Überspannungen bei 160 °C und 190 °C in der Graphik eingetragen.

Die Ergebnisse der  $\Delta\mu$ -XANES-Auswertung sind in Abbildung 5.1 (b) aufgeführt. Als Referenzmessung diente hierfür die Ausgangsmessung bei  $U_0$ . Im stromlosen Zustand der Zelle liegt das Anodenpotential bei 0 mV. Unter diesen Bedingungen ist davon auszugehen, dass nur Wasserstoffadsorption auf der Platinoberfläche stattfindet. Diese Annahme bildet die Grundlage für die Interpretation der bestimmten POS- und NEG-Amplituden der  $\Delta\mu$ -Messungen in Region *I* und *II*.

Das Resultat dieser Auswertung ist in Abbildung 5.1 (c) über die gemessene Stromdichte und  $\eta_A$  aufgetragen. Die verwendete Überspannung entspricht der abgeschätzten Überspannung aus den eigenen Messungen. Diese Auftragung basiert auf der Tatsache, dass die durchgeführten Experimente bei 180 °C gemessen wurden und die abgeschätzten Potentiale zwischen den Überspannungen von [101] bei 160 °C und 190 °C liegen. Die bestimmten Potentiale aus vorangegangenen Messungen bilden somit einen guten Mittelwert. Die Entwicklung der POS-Amplituden in *II* zeigt mit steigender Stromdichte nur einen geringen Anstieg über die Stromdichte. In *I* dagegen ist anfänglich eine starke Zunahme der negativen Amplitude zu erkennen, welche sich ab einer Stromdichte von 0,2 A/cm<sup>2</sup> ( $\eta_A \approx 25$  mV) bei einem  $\Delta\mu$ -Wert von -0,02 einpendelt. Wird die Messung in Abhängigkeit vom Anodenpotential betrachtet ist festzustellen, dass 120 mV selbst bei maximaler Stromdichte nicht überschritten werden. Weiterhin ist zu erkennen, dass die letzte Messung bei  $U_0$  sowohl in Region *I* als auch *II* ein verändertes Ergebnis gegenüber der Ausgangsmessung bei  $U_0$  zeigt.



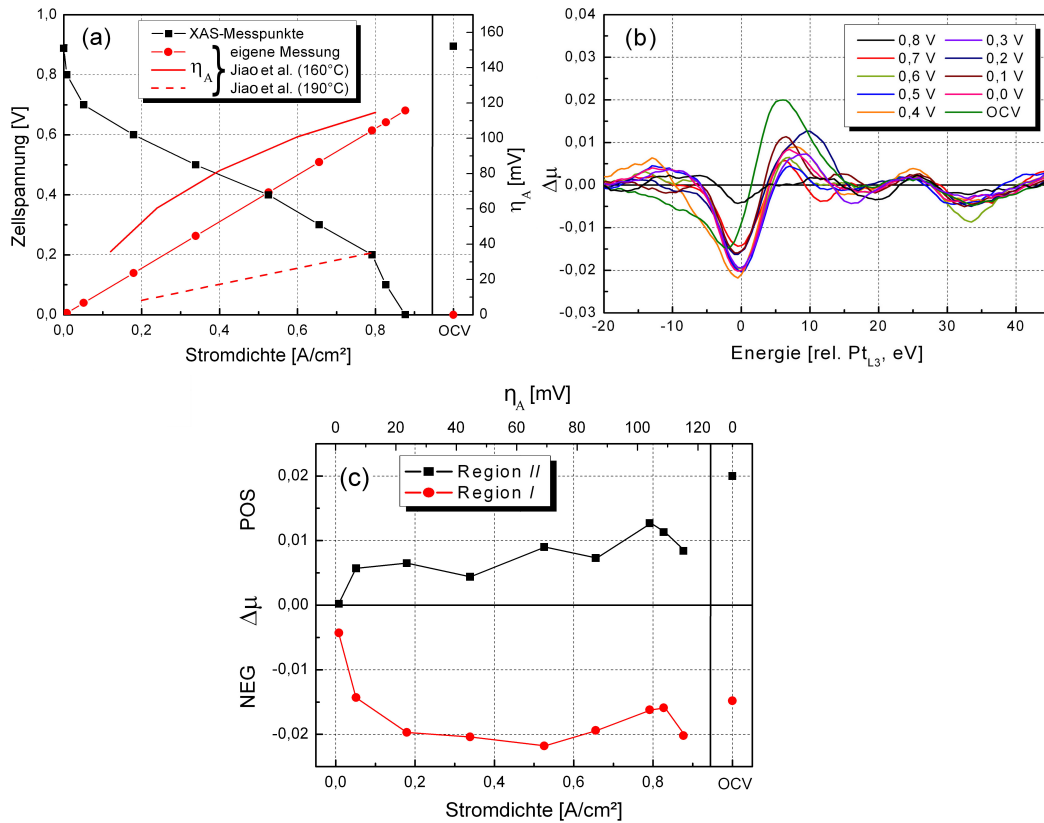


Abbildung 5.1.: **(a)** i-U-Kennlinie der Brennstoffzelle. Bei den aufgeführten Messpunkten (schwarze Quadrate) wurde jeweils ein XAS-Spektrum aufgenommen. Temperatur: 180 °C, Anode: H<sub>2</sub>: 112-300 ml/min ( $\lambda_{H_2} = 1,8$ ), Kathode: O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>: 94-150/180-300 ml/min ( $\lambda_{O_2} = 1,8$ ). Die aufgeführten Anodenpotentiale wurden aus vorangegangenen Messungen (Tabelle 4.1) abgeschätzt sowie von Jiao et al. [101] übernommen. Nach Beendigung der i-U-Kennlinie wurde wieder auf die offene Klemmspannung geschaltet und eine abschließende XAS-Messung durchgeführt. **(b)**  $\Delta\mu$ -Auswertung der XAS-Messungen. Als Referenz diente die erste Messung bei ca. 0,9 V. Die Auswertung der  $\Delta\mu$ -Amplituden erfolgte bei 0 eV (Region I) und bei 2 - 7 eV (Region II). **(c)** Analyse der ausgewerteten POS- und NEG-Amplituden bei unterschiedlichen Stromdichten und Anodenpotentialen (eigene Messung). Die abschließende OCV Messung ist wieder separat aufgeführt.

### 5.1.2 Interpretation der Messergebnisse

Unter Zuhilfenahme der in Abbildung 3.9 gezeigten, theoretischen Signaturamplituden für bestimmte Adsorbate, lässt sich deren Gesamtbelegung bei unterschiedlichen Stromdichten identifizieren. Ausgangspunkt bildet die Referenzmessung, bei welcher von  $H_{(\text{atop})}$ -Adsorbaten auf der Katalysatoroberfläche ausgegangen wird.

#### Phosphorsäureadsorption

Die erste Aussage, die sich aus dieser Analyse treffen lässt, ist, dass über den ganzen untersuchten Bereich keine ausgeprägte  $PO_4$ -Adsorption festgestellt werden kann. Deren ausgeprägtes POS-Signal in *II* (sowohl bei *brd/atop* als auch bei *3-fold-i*, vgl. Abb.3.9) würde einen starken Anstieg in der POS-Amplitude mit steigender  $PO_4$ -Belegung verursachen. Dementgegen dürfte die Entwicklung der NEG-Amplitude in *I* bei steigender  $PO_{4(\text{brd/atop})}$ -Belegung nicht merklich negativ werden. Der in Region *I* abgelesene Amplitudenwert bei diesem Adsorbat ist nur marginal und hätte kaum Einfluss auf die Entwicklung der Amplitude. In Abbildung 5.2 ist eine theoretische Berechnung für unterschiedliche maximale  $PO_4$ -Belegungen dargestellt. Aufgrund der Tatsache, dass die Messung in Abb. 5.1 bei steigender Stromdichte durchgeführt wurde, wird für die theoretische Berechnung eine konstante Wasserstoffbelegung angenommen. Für die  $PO_4$ -Adsorption wurde ein Langmuir ähnliches Verhalten angenommen.

Ein Vergleich zwischen dem berechneten und dem gemessenen  $\Delta\mu$ -Verhalten zeigt keine Übereinstimmung. Während sich der Betrag der Region *I*-Messung mit einsetzendem Stromfluss stark verändert, nimmt der POS-Betrag in *II* nur moderat zu. Die theoretischen  $\Delta\mu$ -Ergebnisse zeigen genau das gegenteilige Verhalten. Während POS in Region *II* stark mit steigender  $PO_{4(\text{brd/atop})}$ -Belegung ansteigt, verbleibt die NEG-Amplitude fast unbeeinflusst. Die Annahme von adsorbierenden  $PO_{4(3\text{-fold-i})}$ -Spezies würde zwar eine starke negative Amplitude in Region *I* erklären können, gleichzeitig müsste jedoch ein doppelt so starker Anstieg der POS-Amplitude in Region *II* entstehen. In der Messung ist dieses Verhalten aber nicht zu sehen.

Dieses Ergebnis lässt sich unter dem Aspekt des abgeschätzten Anodenpotentials, welches 120 mV auch bei  $i_{\text{max}}$  nicht überschreitet, erklären. Die in der Literatur beschriebene Phosphorsäureadsorption auf Platin zeigt eine starke Potentialabhängigkeit neben der Abhängigkeit von der Temperatur und der  $H_3PO_4$ -Konzentration. In den unterschiedlichen Quellen [33, 35, 37] wird ein maximaler Bedeckungsgrad durch Phosphorsäure erst bei Potentialen zwischen 400 und 800 mV bei Raumtemperatur erreicht. Weiterhin ist davon auszugehen, dass eine Erhöhung der Temperatur den Beginn dieser Adsorption zu höheren Potentialen verschiebt bzw. die Gesamtadsorption bei einem bestimmten Potential reduziert [33]. Die an der Brennstoffzellenanode vorherrschenden Potentiale reichen somit

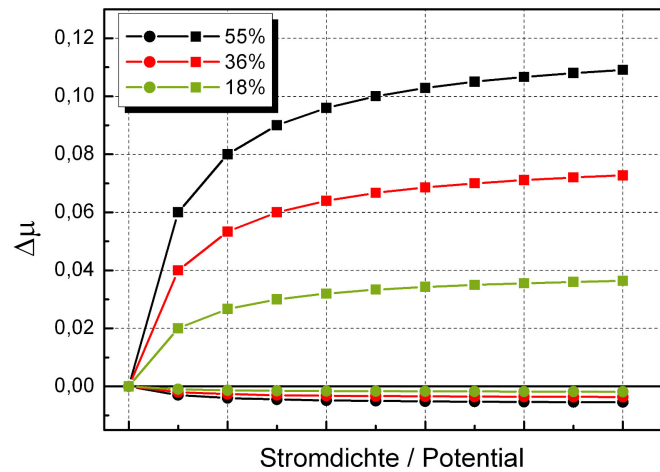


Abbildung 5.2.: Hypothetisches  $\Delta\mu$ -Ergebnis bei einer konstant bleibenden Wasserstoffbelegung und zunehmender  $\text{PO}_4(\text{brd}/\text{atop})$ -Adsorption. Dargestellt sind maximale  $\text{PO}_4$ -Belegungen von 55%, 36% und 18% der Gesamtoberfläche.

nicht aus, um den Katalysator flächendeckend mit Phosphorsäureionen zu belegen und den Anodenkatalysator damit großflächig zu vergiften.

#### Wasserstoffumlagerung

Eine wahrscheinlichere Erklärung der  $\Delta\mu$ -XANES-Resultate aus Abb. 5.1 (c) liegt in einer möglichen Umlagerung von Wasserstoff auf der Katalysatoroberfläche. Abbildung 5.3 zeigt ein berechnetes  $\Delta\mu$ -XANES-Ergebnis, bei welchem die Adsorptionsgeometrie von  $\text{H}_{(\text{atop})}$  zu  $\text{H}_{(3\text{-fold})}$  wechselt. Für die Berechnung wurde angenommen, dass sich 50%, 20% und 10% von *atop* in *3-fold* umwandeln. Die Gesamtbelegung der Oberfläche bleibt bei diesem Gedankenexperiment konstant. Dies bedeutet, dass keine Adsorbate die Oberfläche verlassen oder hinzukommen. Weiterhin wurde angenommen, dass dieser Geometriewechsel zu Beginn schnell erfolgt und mit steigender Stromdichte (Potential) langsamer wird.

Ein Vergleich mit den Messdaten zeigt eine relativ gute Übereinstimmung mit den berechneten  $\Delta\mu$ -Amplituden. Sowohl der starke Anstieg der negativen Amplitude in Region I als auch der schwache Anstieg von POS in II wird von dem hypothetischen  $\Delta\mu$ -Ergebnis gezeigt. Dieses Ergebnis deutet darauf hin, dass mit dem Einsetzen des Stromflusses ( $> 0,02 \text{ A/cm}^2$ ) ein Teil der Wasserstoffatome eine Änderung in der Adsorptionsgeometrie durchmachen. Ein Vergleich der Amplitudenhöhen legt nahe, dass nur ca. 10% der anfänglich *atop* adsorbierten

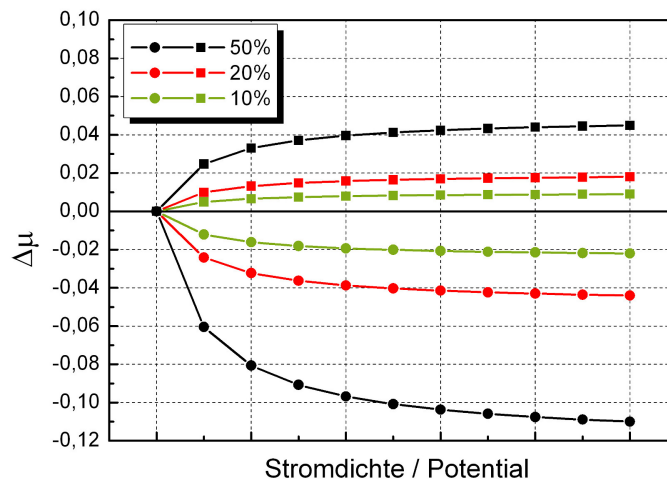


Abbildung 5.3.: Hypothetisches  $\Delta\mu$ -Ergebnis bei einer Umlagerung der Wasserstoffbelegung von  $H_{(\text{atop})}$  nach  $H_{(3\text{-fold})}$ . Die Graphen unterscheiden sich im relativen Anteil der Adsorbate (50%-10%), die umgewandelt werden.

Atome die Umlagerung zu  $H_{(3\text{-fold})}$  vollziehen. Eine solche Umlagerung wurde schon in der Literatur [84] beschrieben, wo ebenfalls bei steigenden Potentialen (zwischen 0,0 V und 0,3 V) ein Wechsel in der Adsorptionsgeometrie der Wasserstoffatome gezeigt wird.

#### *Reduktion der H-Gesamtbelegung bei steigender Stromdichte*

Eine weitere Möglichkeit zur Interpretation der Messergebnisse liefert die Simulation der Wasserstoffbedeckung über die Stromdichte nach Jiao et al. [101]. Unter der Annahme, dass die Wasserstoffadsorption langsamer abläuft als deren Desorption und Oxidation zusammen, nimmt mit steigender Stromdichte die Oberflächenbelegung durch H ab. In Abbildung 5.4 ist der Verlauf von  $\theta_H$  über die Stromdichte nach [101] aufgetragen. Die simulierte Belegung zeigt eine annähernd lineare Abnahme der Wasserstoffbedeckung von 60% auf ca. 35% in der Stromdichteregion von 0,1 A/cm<sup>2</sup> bis 1,0 A/cm<sup>2</sup>. Um dieses Verhalten mit den Messdaten vergleichen zu können, ist der entsprechende hypothetische Verlauf der POS- und NEG-Amplituden bei der gezeigten Abnahme für  $H_{(\text{atop})}$  und  $H_{(3\text{-fold})}$  ebenfalls dargestellt. Es wurde angenommen, dass nur jeweils eine Adsorptionsgeometrie vorhanden ist, die sich nicht ändert.

Aus der in Abbildung 5.4 gezeigten Überlegung ist zu erkennen, dass 3-fold gebundener Wasserstoff nicht die vorherrschende Spezies auf dem Anodenkataly-

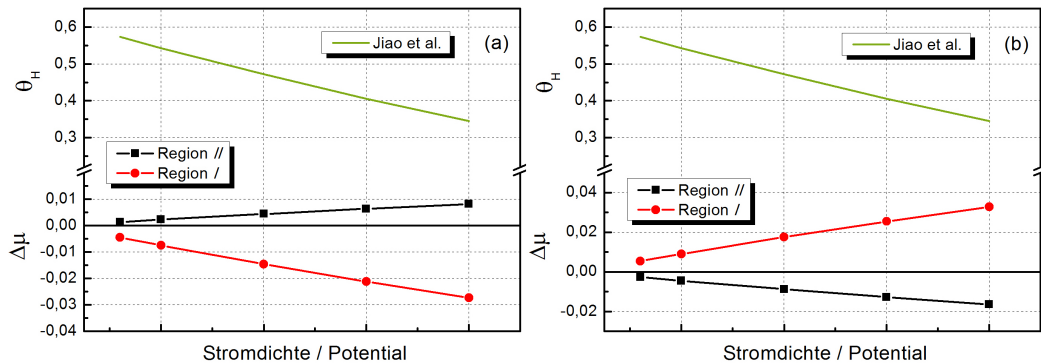


Abbildung 5.4.: Entwicklung der Wasserstoffbelegung nach [101] sowie das hypothetische  $\Delta\mu$ -Ergebnis bei einer linearen Reduktion der Wasserstoffbelegung von 60% auf 35% für (a)  $H_{(atop)}$  und (b)  $H_{(3-fold)}$ .

sator ist. Durch die subtraktive Methode der  $\Delta\mu$ -Analyse würde mit sinkender  $H_{(3-fold)}$ -Bedeckung eine negative Amplitude in Region II entstehen. Respektive in Region I eine positive. Die Auswertung der Messergebnisse zeigte aber das gegenteilige Verhalten.

Die Annahme, dass Wasserstoff im stromlosen Zustand in *atop*-Geometrie adsorbiert und die Bedeckung mit steigender Stromdichte abnimmt, stimmt mit den gezeigten Messergebnissen (Abb. 5.1 (c)) besser überein. Während die Entwicklung in Region II einen ähnlichen Verlauf wie die der Messergebnisse nimmt, unterscheidet sie sich jedoch in Region I von ihnen. Durch die Annahme einer annähernd linearen Abnahme der H-Bedeckung mit der Stromdichte kann der starke Anstieg der negativen Amplitude bei kleinen Stromdichten durch die reine Abnahme von  $\theta_H$  nicht erklärt werden. Insgesamt kann aber nicht ausgeschlossen werden, dass neben einer Änderung der Adsorptionsgeometrie auch eine Reduzierung der Wasserstoffbelegung stattfindet. Beide Entwicklungen lassen sich mit den Messergebnissen erklären.

#### Abschließende $U_0$ -Messung

Ein interessantes Verhalten zeigt die letzte XAS-Messung, welche im Anschluss an die i-U-Kennlinie wieder bei offener Klemmspannung durchgeführt wurde. Dadurch, dass auf die Ausgangssituation der Referenzmessung zurückgegangen wird, ist anzunehmen, dass sich dieselben Adsorbate wie zu Beginn auf der Katalysatoroberfläche befinden. Die zugehörige  $\Delta\mu$ -Auswertung dürfte somit keine Amplituden in den untersuchten Bereichen zeigen. Abbildung 5.1 (c) zeigt jedoch ein mit den bei  $i_{max}$  durchgeführten Analysen vergleichbares NEG- als auch POS-Verhalten in den jeweiligen Bereichen.

Eine mögliche Erklärung für diese Beobachtung ist, dass sich feste Adsorbate auf der Platinoberfläche gebildet haben, die sich nicht durch eine abrupte Reduktion des Anodenpotentials auf 0 mV von der Oberfläche ablösen lassen. Nachdem es unwahrscheinlich erscheint, dass der sehr mobile Wasserstoff auf der Oberfläche verbleibt bzw. sich nicht wieder in *atop* umwandelt, scheinen andere Adsorbate für diese Beobachtung verantwortlich. Aufgrund der vorherrschenden Betriebsbedingungen ist aber nur die zuvor ausgeschlossene Phosphorsäureadsorption plausibel. Ein mögliches Szenario, welches sowohl das Ergebnis der i-U-Kennlinienuntersuchung als auch die Analyse bei  $U_0$  untermauert, ist eine Kombination aus H-Umlagerung/Desorption und Adsorption von  $PO_4$ .

Steigt mit ansteigender Stromdichte der Anteil an adsorbiertem  $H_{(3\text{-fold})}$  in Kombination mit einer sehr geringen Adsorption von  $PO_4$  wäre das  $\Delta\mu$ -Ergebnis entsprechend des Kurvenverlaufs in 5.1 (c). Bei einer Rückkehr zu  $U_0$  ändert sich die Adsorptionsgeometrie des Wasserstoffs wieder und nur die adsorbierte Phosphorsäure bleibt zurück. Durch die  $\Delta\mu$ -Methode wird das anfängliche Wasserstoffsignal eliminiert, wodurch eine Phosphorsäuresignatur erkennbar wird. Die Bedeckung durch Phosphorsäure wäre aber sehr gering, da die POS-Signalstärken nur ca. 1/10 einer Vollbedeckung entsprechen.

Bei dieser Interpretation ist jedoch anzumerken, dass diese Beobachtung nur auf einer einzelnen Messung beruht, bei welcher das  $\Delta\mu$ -Signal gegenüber den anderen sowohl in der Position als auch in der Höhe verschoben ist (vgl. Abb. 5.1 (b)). Dies kann ein Hinweis darauf sein, dass ein Fehler in der XAS-Datenauswertung aufgetreten ist. Die daraus folgende Interpretation sollte daher richtig eingeordnet werden. Zum besseren Verständnis sind die beschriebenen Vorgänge in Abbildung 5.5 als kurzer Comic dargestellt.

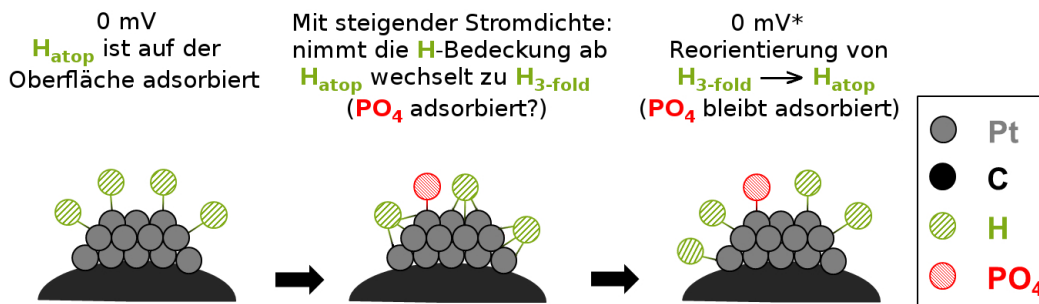


Abbildung 5.5.: Darstellung der Vorgänge auf dem Anodenkatalysator bei steigender Stromdichte. Zu Beginn ist nur  $H_{atop}$  auf der Katalysatoroberfläche. Mit steigender Stromdichte (Potential) wechselt die Adsorptionsgeometrie von  $H_{atop}$  zu  $H_{3\text{-fold}}$ . Es besteht die Möglichkeit, dass ebenfalls eine geringe Menge  $PO_4$  bei hohen Stromdichten adsorbiert. Beim erneuten Wechsel zur offenen Klemmspannung reorientieren sich die Wasserstoffadsorbate wobei die  $PO_4$ -Adsorbate aber auf der Katalysatoroberfläche verbleiben.

## 5.1.3 Zusammenfassung der Ergebnisse

- Die durchgeführten XAS-Messungen und die zugehörige  $\Delta\mu$ -XANES-Auswertung ermöglichten es, die Adsorbatbelegung eines Katalysators einer HT-PEM-Brennstoffzelle im Betrieb zu verfolgen. Durch die Variation der Zellspannung wurden der Zellstrom und das Anodenpotential geändert, wodurch ebenfalls eine Änderung in der Adsorbatbelegung gefunden wurde. Durch die Kombination der XAS-Ergebnisse mit der vorangegangenen Bestimmung des Anodenpotentials konnte ein Vergleich mit elektrochemischen Messungen und Literaturdaten durchgeführt werden.
- Die Messungen zeigten, dass in dem vorliegenden Anodenpotentialbereich keine oder nur eine sehr geringe Phosphorsäureadsorption stattfindet. Der Einfluss des Elektrolyts auf die ECSA der Anode ist somit nur als gering einzuschätzen. Es konnte im gesamten Leistungsbereich der Brennstoffzelle kein Zusammenhang zwischen einer Anodenbelegung mit Phosphorsäure und einer Verschlechterung der Zellperformance festgestellt werden.
- Die Veränderung in den gemessenen  $\Delta\mu$ -XANES-Spektren wurde einer Umorientierung von adsorbiertem Wasserstoff zugeschrieben. Anfänglich in *atop* positioniertes H wechselt mit ansteigendem Anodenpotential (Stromdichte) zu *3-fold*. Eine theoretisch berechnete  $\Delta\mu$ -Analyse für dieses Modell zeigte gute Übereinstimmung mit den Messdaten. Eine parallel dazu ablaufende Verringerung der Wasserstoffbedeckung mit steigender Stromdichte konnte weder bestätigt, noch verworfen werden.

## 5.2 EINFLUSS VON CO IM ANODENGAS

### 5.2.1 Messung der *i*-U-Kennlinien

Um herauszufinden, ob die CO-Vergiftung des Anodenkatalysators durch unterschiedliche Strom-/Spannungswerte beeinflusst wird, wurden entsprechende XAS-Messungen an unterschiedlichen Punkten einer *i*-U-Kennlinie aufgenommen. Untersucht wurden zwei unterschiedliche Proben bei leicht unterschiedlichen Zelltemperaturen. Die eingeleiteten Anodengase waren in beiden Fällen unfeuchtet und die Menge an CO belief sich bei beiden Proben auf 1 Vol.-%. Die Kennlinien für beide Messungen sowie die Punkte, an welchen die XAS-Spektren aufgenommen wurden, sind in Abbildung 5.6 (a) dargestellt. Ebenfalls in dieser Auftragung sind die aus Tabelle 4.4 & 4.5 gemittelten Anodenüberspannungen ( $450 \text{ mVcm}^2/\text{A}$ ) eingetragen. Ab den Bereichen, an denen keine Erhöhung der Stromdichte mehr möglich war ( $0,5$  und  $0,8 \text{ A/cm}^2$ ), wurde ein Anstieg des Anodenpotentials von 10% des Zellspannungsverlustes angenommen. Weiterhin sind Literaturwerte von Jiao et al. [101] bei  $160^\circ\text{C}$  und  $190^\circ\text{C}$  bezüglich des Anodenpotentials dargestellt. Die Literaturwerte unterscheiden sich dabei stark von den eigenen Messungen. Bei einer Stromdichte von ca.  $0,8 \text{ A/cm}^2$  übersteigt das Anodenpotential der Literaturdaten  $150 \text{ mV}$  bei  $160^\circ\text{C}$  nicht. Bei  $190^\circ\text{C}$  liegt es sogar noch unter  $50 \text{ mV}$ .

Um die Entwicklung der  $\Delta\mu$ -Signaturen extrahieren zu können, wurden Referenzspektren ohne CO im Anodengas bei  $U_0$  aufgenommen. Diese Spektren wurden für die jeweilige Probe von den weiteren Messungen subtrahiert. Die Ergebnisse der  $\Delta\mu$ -Auswertung sind in Abbildung 5.6 (b1 & b2) aufgeführt. Die jeweilige Zellspannung, bei welcher eine XAS-Messung durchgeführt wurde, ist einer Farbe im Graph zugeordnet. Für alle Messungen unter CO-Einfluss ist ein ausgeprägtes  $\Delta\mu$ -Signal mit einer negativen Amplitude in Region I und einer positiven in Region II zu sehen. Dadurch, dass sowohl NEG als auch POS vergleichbar stark ausgeprägt sind, ist diese Signatur CO-Adsorbaten zuzuordnen. Die theoretisch berechneten Signaturamplituden für CO aus Abbildung 3.9 zeigen ebenfalls symmetrisch hohe POS- und NEG-Amplituden. Insgesamt sind die Amplituden der Messungen in (b2) intensiver. Da es sich aber um Proben von zwei unterschiedlichen Herstellern handelt, ist ein absoluter Vergleich zwischen den beiden Proben nicht möglich. Der Effekt der erhöhten  $\Delta\mu$ -Amplituden kann durch eine bessere Platinausnutzung der einen Probe hervorgerufen werden. Ein Einfluss der reduzierten Betriebstemperatur, welche eine erhöhte CO-Adsorption begünstigen kann, ist ebenfalls eine mögliche Erklärung. Es scheint jedoch unwahrscheinlich, dass dieser Effekt eine solche Differenz in den  $\Delta\mu$ -Spektren bewirkt.



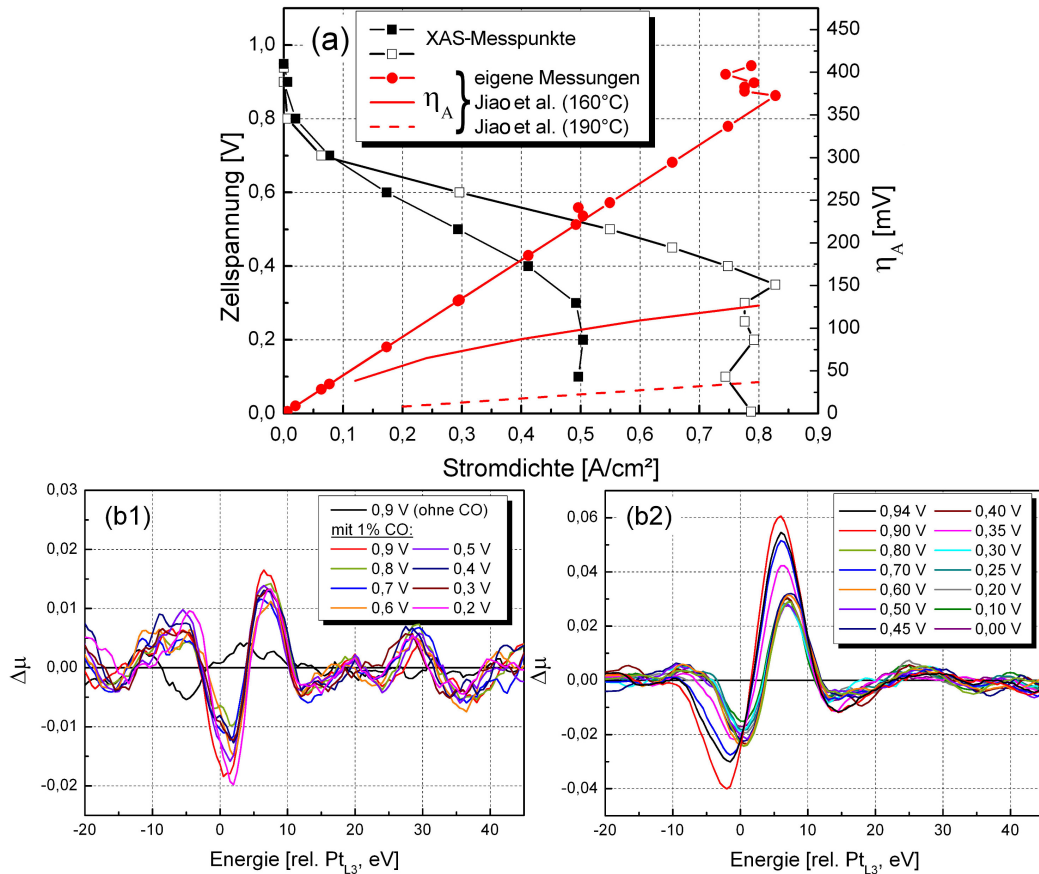


Abbildung 5.6.: **(a)** i-U-Kennlinien von zwei unterschiedlichen Brennstoffzellenversuchen. Bei den aufgeführten Messpunkten (schwarze Quadrate) wurde jeweils ein XAS-Spektrum aufgenommen. Gefüllte Symbole: Temperatur: 180 °C, Anode: H<sub>2</sub>/CO: 150/1,5 ml/min ( $\lambda_{\text{H}_2}$ =1,6), Kathode: O<sub>2</sub>: 120 ml/min ( $\lambda_{\text{O}_2}$ =2,6). Offene Symbole: Temperatur: 170 °C, Anode: H<sub>2</sub>/CO: 190/1,9 ml/min ( $\lambda_{\text{H}_2}$ =1,3), Kathode: O<sub>2</sub>: 190 ml/min ( $\lambda_{\text{O}_2}$ =2,5). Das aufgeführte Anodenpotential wurde aus vorangegangenen Messungen (Abbildung 4.8(a)) abgeschätzt. **(b1 & b2)**  $\Delta\mu$ -Auswertung der Messungen (b1=gefüllte, b2=offene Symbole) über die Zellspannung. Bei beiden Messungen diente eine erste Messung bei offener Klemmspannung ohne CO im Anodengas als Referenz.

Die ausgewerteten Amplitudenmaxima der analysierten Signaturen sind in Abbildung 5.7 über das jeweilige Anodenüberpotential aufgetragen. Die gefüllten und offenen Symbole entsprechen der jeweiligen Messung in Abbildung 5.6 (a). Die Auswertung beider Proben unterscheidet sich zwar im Betrag der Amplitudenhöhe, nicht aber im Verlauf über das Anodenpotential. Nach Einsetzen der CO-Vergiftung ist ein Anstieg von der NEG- als auch der POS-Amplitude zu beobachten. Beide Amplituden sind gleichmäßig stark ausgeprägt. Mit steigendem Anodenpotential (Stromdichte) ist bei beiden Proben keine gravierende Änderung der Signalintensitäten zu erkennen.

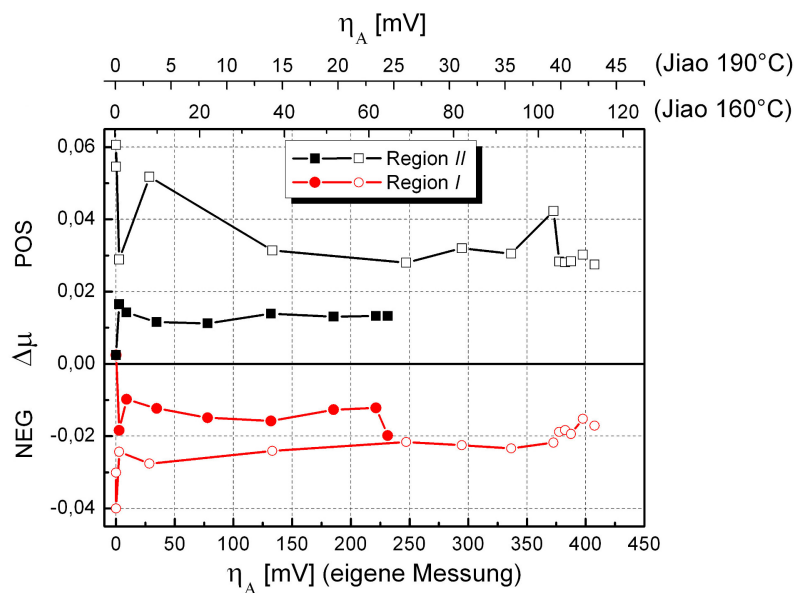


Abbildung 5.7.: Auswertung der  $\Delta\mu$ -Amplituden in Abhängigkeit vom abgeschätzten Anodenüberpotential sowie der Anodenüberspannung von Jiao et al. [101]. Die gefüllten und offenen Symbole entsprechen den zwei Brennstoffzellentests in Abbildung 5.6 (a).

Bei der Interpretation der Messergebnisse wird davon ausgegangen, dass durch die  $\Delta\mu$ -Differenzbildung mit den Referenzmessungen bei 0% CO nur die CO-Signatur bestimmt wird. Die POS- und NEG-Entwicklung kann daher direkt einer CO-Bedeckung des Katalysators zugeordnet werden. Um diese besser auswerten und interpretieren zu können, wird, wie in Formel (5.1) gezeigt, der Betrag der Differenz aus POS- und NEG-Intensität bestimmt. Mögliche Ungenauigkeiten, welche durch die Normierung der XAS-Daten entstanden sind, werden dadurch zusätzlich eliminiert. Weiterhin wird angenommen, dass die theoretisch bestimm-

ten Signaturen einem  $\theta_{CO}$  von 100% entsprechen. Um der Tatsache gerecht zu werden, dass nur ca. 20% des eingesetzten Platins an der Brennstoffzellenreaktion beteiligt sind [112], der Röntgenstrahl der XAS aber die gesamte Menge an Pt erfasst, wird dieser Faktor ebenfalls in die Berechnung mit aufgenommen. Die verwendete Abschätzung von  $\theta_{CO}$  ist in Formel (5.1) ausgeführt.

$$\theta_{CO} = \frac{|POS - NEG|}{|POS - NEG|_{theo} \cdot 20\%} \cdot 100\% \quad (5.1)$$

Unter Zuhilfenahme von Formel (5.1) kann der Zusammenhang zwischen  $\theta_{CO}$  und den ausgewerteten  $\Delta\mu$ -XANES-Signaturen dargestellt werden. Die Auswertung der Messungen aus Abbildung 5.7 ist in 5.8 über die Stromdichte und das Anodenüberpotential aufgetragen. Beginn dieser Auswertung ist die jeweilige erste Messung mit CO-Anteil im Reaktionsgas.

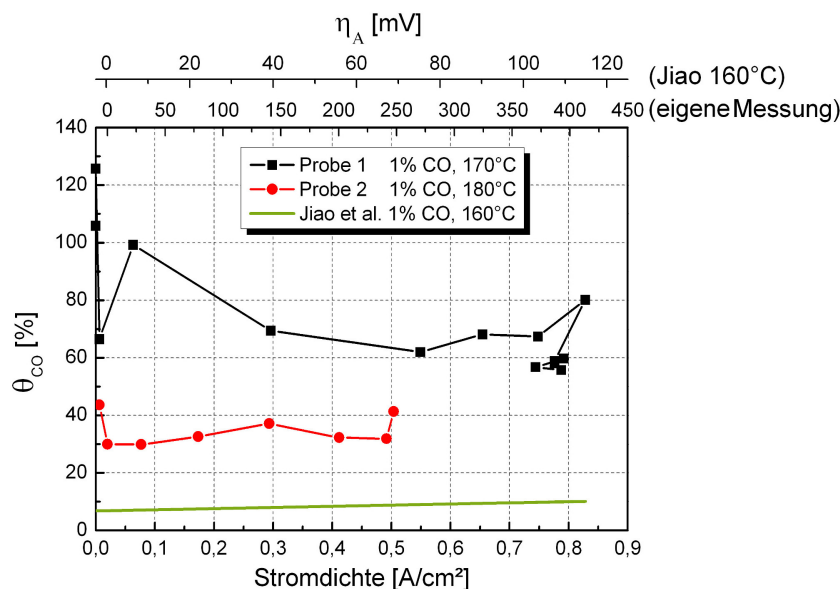


Abbildung 5.8.: Abschätzung von  $\theta_{CO}$  über die Stromdichte und das Anodenpotential.

Beide Proben zeigen nach einer anfänglich hohen Belegung einen Abfall von  $\theta_{CO}$  über die ersten Messungen. Bei weiterer Erhöhung der Stromdichte zeigt die  $\Delta\mu$ -Auswertung eine relativ konstant bleibende CO-Bedeckung der Oberfläche. Der Unterschied der Bedeckungsgrade der beiden Proben (ca. 30% und 50%) wird einer erhöhten Katalysatorausnutzung bei Probe 1 zugeschrieben. Dies erklärt ebenfalls die bestimmte Bedeckung durch CO von über 100% bei kleinen

Stromdichten. Der 20%-Faktor in Formel (5.1) müsste für diese Probe modifiziert werden.

Verglichen mit den Literaturdaten zeigt die Auswertung beider Proben ebenfalls eine konstante Vergiftung der Oberfläche mit steigender Stromdichte. Während bei [101] der Bedeckungsgrad bei 160 °C, bei ca. 10% (bei höheren Temperaturen ist  $\theta_{CO}$  entsprechend geringer) liegt, zeigen die über die  $\Delta\mu$ -XANES-Methode bestimmten Belegungen einen höheren Bedeckungsgrad.

Eine Verringerung der CO-Vergiftung, die sich durch eine Reduzierung der CO-Bedeckung äußern würde, ist bei keiner Messung zu beobachten. In Anbetracht dessen, dass die CO-Elektrooxidation bei diesen Temperaturen erst ab einem Potential von ca. 400 mV [54] stattfindet, ist eine solche Oxidation auch unwahrscheinlich. Zwar erreichen die abgeschätzten Anodenpotentiale bei Probe 1 diese Überspannung, verglichen mit der von Jiao et al. simulierten Anodenüberspannung ist diese jedoch fast viermal so hoch. Wird die Gesamtzellspannung betrachtet, ist eine solche Anodenüberspannung auch unrealistisch, da es bedeuten würde, dass annähernd 50% der Gesamtüberspannung durch die Anode entstehen. Es wird davon ausgegangen, dass unter den vorherrschenden Bedingungen keine Elektrooxidation von CO auf der Pt-Oberfläche stattfindet.

### 5.2.2 Messung in Abhängigkeit der CO-Konzentration

Um den Einfluss der CO-Konzentration im Anodengas auf die Bedeckung durch CO zu untersuchen, wurde einer Zelle bei einer konstanten Stromdichte eine steigende Menge an CO zugeführt. Im CO-freien Zustand sowie nach jeder Erhöhung wurde ein entsprechendes XAS-Spektrum aufgenommen und über die  $\Delta\mu$ -XANES-Methode ausgewertet.

In Abbildung 5.9 (a) sind die gemessenen Zellspannungen über die angelegte CO-Konzentration aufgetragen. Aufgrund von Dosierungsschwierigkeiten des verwendeten Massenflussreglers für CO, beginnen die Untersuchungen erst bei 2 Vol.-% CO. Der maximale Anteil an CO in Wasserstoff betrug 10%. Bei dieser CO-Konzentration war keine Zelleistung mehr vorhanden, die Zellspannung sank auf 0 V ab. Ebenfalls in dieser Graphik aufgetragen ist die aus den Wasserstoffpumpversuchen bestimmte Überspannung sowie deren lineare Extrapolation auf 10% CO. Zusätzlich ist das simulierte Anodenpotential bei 160 °C von Jiao et al. [101] aufgeführt.

Das Ergebnis der  $\Delta\mu$ -XANES-Auswertung bei unterschiedlichen  $c_{CO}$  ist in Abbildung 5.9 (b) dargestellt. Als Referenzmessung dienten drei Ausgangsmessungen bei 0,8 A/cm<sup>2</sup> und einer Zellspannung von 0,31 V ohne CO-Zusatz im Anodengas. Alle drei Messungen wurden gemittelt und das Ergebnis als Referenzmessung verwendet. Durch diese Referenzbestimmung lässt sich die Genauigkeit der Auswertung erhöhen, da mögliche Unstetigkeiten einzelner Messungen ausgemittelt werden. Die unterschiedlichen Farben sind Kohlenstoffmonoxidkonzentrationen zugeordnet. Die bei 0% CO gezeigte Signatur entspricht einer der drei Anfangsmessungen. Wie schon bei den Untersuchungen mit konstanter CO-Konzentration ist für alle Messungen eine charakteristische CO-Signatur zu erkennen. Die negative Amplitude im Bereich von ca. 0 eV hat die gleiche Intensität wie POS im Bereich bei ca. 7 eV relativ zur Pt<sub>L<sub>3</sub></sub>-Absorptionsenergie.

Die Auswertung der Amplitudenhöhen in diesen beiden Bereichen ist in 5.9 (c) sowohl über die CO-Konzentration als auch über das Anodenpotential aufgetragen. Es ist zu erkennen, dass mit Einsetzen der CO-Vergiftung ein Anstieg in POS als auch NEG registriert wird. Der Betrag beider Amplituden steigt auf  $\Delta\mu \approx 0,01$  und ändert sich mit steigender CO-Konzentration und steigendem Anodenpotential nicht maßgeblich.

XAS-UNTERSUCHUNGEN AN DER HT-PEM-BZ-ANODE

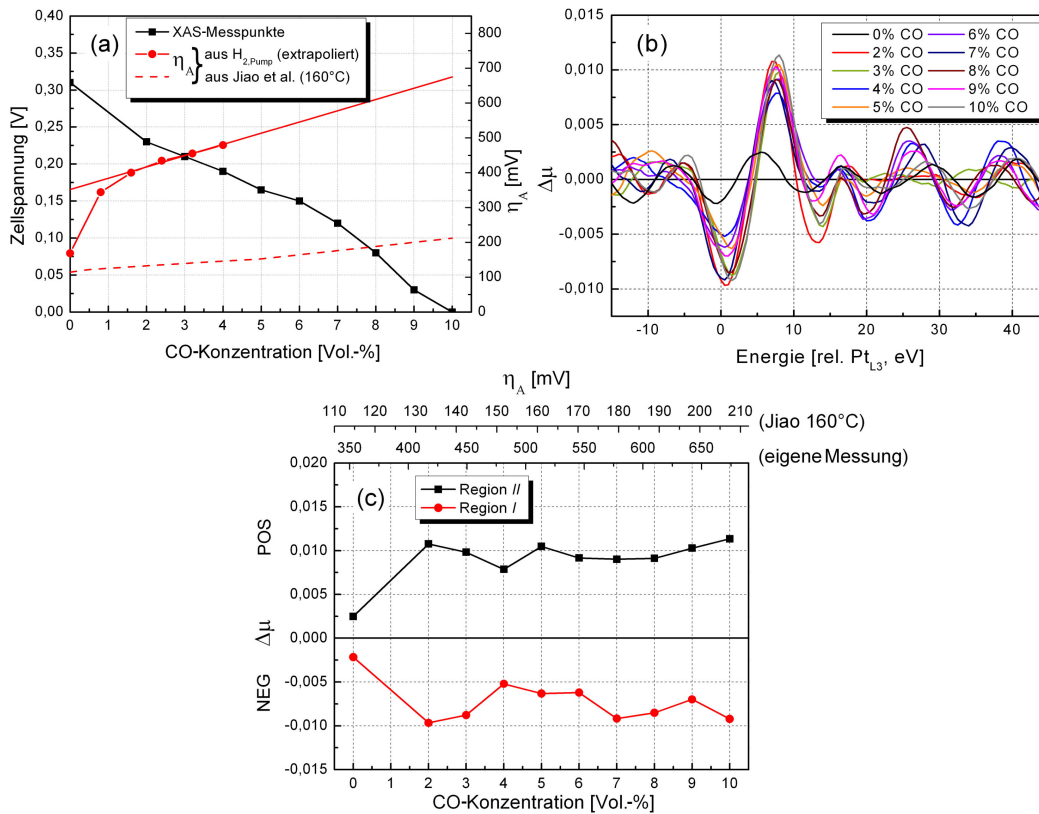


Abbildung 5.9.: (a) XAS-Messpunkte bei den entsprechenden  $c_{CO}$  und den korrespondierenden Zellspannungen. Die Stromdichte betrug  $0,8 \text{ A/cm}^2$ . Temperatur:  $170 \text{ }^\circ\text{C}$ , Anode:  $\text{H}_2$ :  $330 \text{ ml/min}$  ( $\lambda_{\text{H}_2}=2,2$ ), Kathode:  $\text{O}_2$ :  $165 \text{ ml/min}$  ( $\lambda_{\text{O}_2}=2,2$ ). (b) Auswertung der  $\Delta\mu$ -XANES in Abhängigkeit von der CO-Konzentration. (c) POS- und NEG-Auswertung der zwei definierten Regionen über die CO-Konzentration sowie die Anodenüberspannung.

Verglichen mit der 0%-CO-Messung zeigen alle anderen Auswertungen einen starken Anstieg der POS- und NEG-Amplituden in den untersuchten Energieregionen. Unter Zuhilfenahme der theoretischen  $\Delta\mu$ -Signaturen (Abb. 3.9) ist zu schließen, dass sich mit Einsetzen des CO-Flusses entsprechende Adsorbate auf dem Anodenkatalysator bilden. Um abschätzen zu können, wie hoch die Gesamtbedeckung durch CO auf dem Anodenkatalysator ist, wurde erneut Formel (5.1) angewendet. Das Ergebnis dieser Abschätzung ist in Abbildung 5.10 dargestellt und wird mit der Simulation von Jiao et al. [101] verglichen.

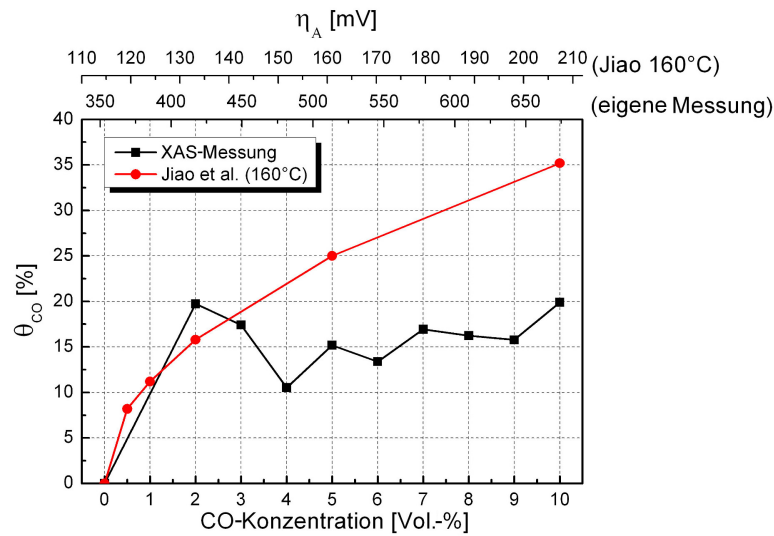


Abbildung 5.10.: Abschätzung von  $\theta_{CO}$  über CO-Konzentration und Anodenpotential.

Während in den Literaturdaten mit steigender CO-Konzentration ein Anstieg in  $\theta_{CO}$  zu beobachten ist, bleibt die ausgewertete CO-Belegung bei der durchgeführten XAS-Analyse weitestgehend konstant. Das Ergebnis dieser Messung würde bedeuten, dass der Anteil an belegter, vergifteter ECSA auch mit steigender CO-Konzentration konstant bleibt. Dieses Resultat steht aber im Gegensatz zu den Beobachtungen, dass mit steigender CO-Konzentration die Zellspannung bei konstanter Stromdichte fällt (vgl. Abb. 5.9). Wird davon ausgegangen, dass die verwendete Menge an CO das Anodengas nicht stark verdünnt, ist anzunehmen, dass der Verlust an Zelleistung durch eine Verkleinerung der Anodenkatalysatorfläche entsteht.

Eine mögliche Interpretation der Messergebnisse ist die zu geringe Auflösung der  $\Delta\mu$ -XANES-Methode. In Abschnitt 4.2.2 wurde der Einfluss der CO-Konzentration auf den Bedeckungsgrad mit Formel (4.5) beschrieben. Hierfür

wurde angenommen, dass ein Anteil von ca. 1% CO im Anodengas eine Gleichgewichtsbelegung  $\theta_{CO,0}$  hervorruft, die einen relativ großen Verlust der ECSA und einen damit verbundenen starken Anstieg des Anodenüberpotentials nach sich zieht. Wird die CO-Konzentration weiter erhöht, ist nur noch ein geringer Anstieg des Überpotentials messbar. Die Zunahme der Bedeckung mit CO ist entsprechend geringer. Es besteht die Möglichkeit, dass die  $\Delta\mu$ -XANES-Auswertung nicht sensitiv genug für diesen geringen Zuwachs an CO-Adsorbaten ist. Während die ausgeprägte Anfangsbelegung ( $\theta_{CO,0}$ ) mit Hilfe der XAS-Auswertung bestätigt werden kann, ist der weitere Anstieg der Adsorbatbelegung zu gering, um die  $\Delta\mu$ -Spektren zu beeinflussen. Eine weitere Verringerung der Oberfläche des aktiven Anodenkatalysators wäre somit der Grund für den Verlust an Zelleistung.

Einen weiteren Ansatz die Messergebnisse zu interpretieren, bietet die Annahme, dass CO durch die Membran diffundiert und Einfluss auf die Kathode nimmt. In diesem Fall besteht die Möglichkeit einer konstanten Vergiftung der Anode mit steigender CO-Konzentration und fallender Zelleistung, entsprechend der Messauswertung. Die Vorgänge in der Brennstoffzelle können dann folgendermaßen beschrieben werden: Während sich nach dem Einstellen der Gleichgewichtsbelegung die Adsorbatbelegung auf der Anode nicht mehr mit  $c_{CO}$  ändert, hat diese einen Einfluss auf die Diffusionsrate von CO durch die Membran. Obwohl CO auf der Kathode aufgrund der herrschenden Bedingungen (hohe Potentiale, Sauerstoffumgebung, Produktwasser) schnell weiter oxidiert wird und keine festen Adsorbate bildet, beansprucht diese Reaktion trotzdem einen Teil des Katalysators. Die für die Kathodenreaktion zur Verfügung stehende Katalysatorfläche wird vermindert, wodurch das Kathodenüberpotential ansteigt. Die Zelleistung nimmt mit steigender CO-Konzentration ab, obwohl die relative Adsorbatbelegung auf der Anode konstant bleibt. Diese Erklärung wurde im Abschnitt zur Messung der Kathodenpotentiale in Abbildung 4.15 schon dargestellt. Die XAS-Ergebnisse stützen diese These. Dennoch sind weitere Untersuchungen an diesem System nötig, um Klarheit über die genauen Vorgänge auf der BZ-Kathode bei CO-Vergiftung zu erlangen. Eine Möglichkeit wäre zum Beispiel, das Gas am Kathodenauslass auf eine steigende CO<sub>2</sub>-Konzentration mit steigender  $c_{CO}$  auf der Anode zu untersuchen. Dies wäre ein eindeutiger Hinweis auf CO-Oxidation auf der Kathode.



## 5.2.3 Zusammenfassung der Ergebnisse

- Die durchgeführten XAS-Messungen und die zugehörige  $\Delta\mu$ -XANES-Auswertung ermöglichten es, die Katalysatorvergiftung mit CO-Adsorbaten auf einer HT-PEM-Anode bei unterschiedlichen Bedingungen zu verfolgen. Durch die Wahl einer entsprechenden Referenzmessung ohne CO im Anodengas war es möglich, nur die CO-Signatur zu isolieren. Untersucht wurde der Einfluss eines angelegten Zellstroms auf die CO-Belegung bei einem konstantem Anteil an CO im Anodengas sowie die Auswirkung auf die Adsorbatbelegung bei einer steigenden CO-Konzentration und einer konstanten Stromdichte.
- Mit Hilfe der theoretisch berechneten  $\Delta\mu$ -Signaturen für CO und einer Abschätzung der Menge an aktivem Katalysator wurde eine Formel zur Berechnung der CO-Belegung vorgeschlagen.
- Die Messungen bei steigender Stromdichte und konstanter CO-Konzentration zeigten, dass sich eine Adsorbatbelegung mit CO ausbildet, die sich durch den Anstieg der Stromdichte und den damit verbundenen Anstieg des Anodenpotentials nicht ändert. Ein Vergleich mit Literaturdaten zeigte ein übereinstimmendes Verhalten, welches sich aber im absoluten Bedeckungsgrad unterschied.
- Die Auswertung der Abhängigkeit zwischen  $\theta_{CO}$  und CO-Konzentration lieferte eine annähernd konstante Adsorbatbelegung des Anodenkatalysators mit CO über den untersuchten Bereich. Dieses Ergebnis stand im Gegensatz zu den aufgeführten Literaturdaten, welche einen Anstieg der CO-Belegung mit steigendem CO-Anteil zeigten. Diese Diskrepanz wurde mit zwei möglichen Erklärungen diskutiert. Neben der Möglichkeit, dass die  $\Delta\mu$ -XANES eine zu geringe Auflösung hat, um den Anstieg der CO-Belegung zu detektieren, wurde eine  $c_{CO}$  abhängige Diffusion von Kohlenstoffmonoxid auf die Kathode vorgeschlagen. Die Oxidation dieser Spezies auf der Kathode verringert die zur Verfügung stehenden Reaktionsplätze und ruft somit eine Absenkung der Zellspannung bei konstanter Stromdichte und steigender CO-Konzentration hervor.

### 5.3 EINFLUSS VON CO UND WASSER IM ANODENGAS

Wird im Brennstoffzellenbetrieb Reformat als Anodengas verwendet, ist neben dem Katalysatorgift CO Wasser ein zusätzlicher Bestandteil des Gases [21]. Um dieser Gegebenheit Rechnung zu tragen, wurden Untersuchungen am Anodenkatalysator mit befeuchtetem Anodengas durchgeführt. Ein positiver Effekt der Anodenbefeuchtung wurde in Abschnitt 4.3.1 auf die Steigerung der Leitfähigkeit der Membran durch das Wasser zurückgeführt. In diesem Kapitel steht dagegen die Adsorbatbelegung des Anodenkatalysators bei zusätzlicher Anodenbefeuchtung im Fokus.

#### 5.3.1 Messung der *i*-U-Kennlinien

In einer ersten Untersuchungsreihe wurde der Einfluss der Anodenüberspannung bei konstanter CO-Konzentration und gleichbleibender Befeuchtung auf die Anodenadsorbate untersucht. Die Menge an CO wurde auf 1 Vol.-% eingestellt, während über die Gasbefeuchtung ca. 25 mg/min H<sub>2</sub>O der Brennstoffzellenanode zugeführt wurden. Durch die Änderung der Zellspannung wurde unterschiedlich viel Strom aus der Zelle bezogen und damit das Anodenpotential entsprechend geändert. In Abbildung 5.11 (a) sind die *i*-U-Messpunkte der XAS-Untersuchungen im Vergleich mit der gleichen Probe ohne Befeuchtung dargestellt. Das Anodenpotential/-überpotential, sowohl der eigenen Abschätzung aus 4.3.2 als auch aus Quelle [101] (ohne Befeuchtung), sind ebenfalls angegeben.

Die  $\Delta\mu$ -Auswertung der Messungen mit Befeuchtung ist in 5.11 (b) bei den unterschiedlichen Zellspannungen dargestellt. Als Referenzmessung für die Analyse diente eine Messung bei  $U_0$  mit reinem Wasserstoff auf der Anode.

Die Auswertung der positiven und negativen Signaturamplituden in den beiden Energieregionen relativ zur Pt<sub>L<sub>3</sub></sub>-Kante ist in Graph 5.11 (c) aufgetragen. Die offenen und gefüllten Symbole entsprechen den Messpunkten aus 5.11 (a) und können darüber der trockenen bzw. befeuchteten Zelle zugeordnet werden.

Der Unterschied im *i*-U-Verhalten der unterschiedlich befeuchteten Zellen zeigt, dass die Zelle mit ca. 25 mg/min Wasser im Anodengas eine etwas schlechtere Gesamtperformance hat. Ihre *i*-U-Kennlinie liegt unterhalb der trockenen Zelle. Die maximale Stromdichte erreichen beide bei einer angelegten Zellspannung von ca. 100 mV. Durch die Verschlechterung der Zelleistung mit der Befeuchtung des Anodengases kann bei dieser Probe eine Steigerung der Membranleitfähigkeit durch das zusätzliche Wasser auf der Anodenseite ausgeschlossen werden.

### 5.3 EINFLUSS VON CO UND WASSER IM ANODENGAS

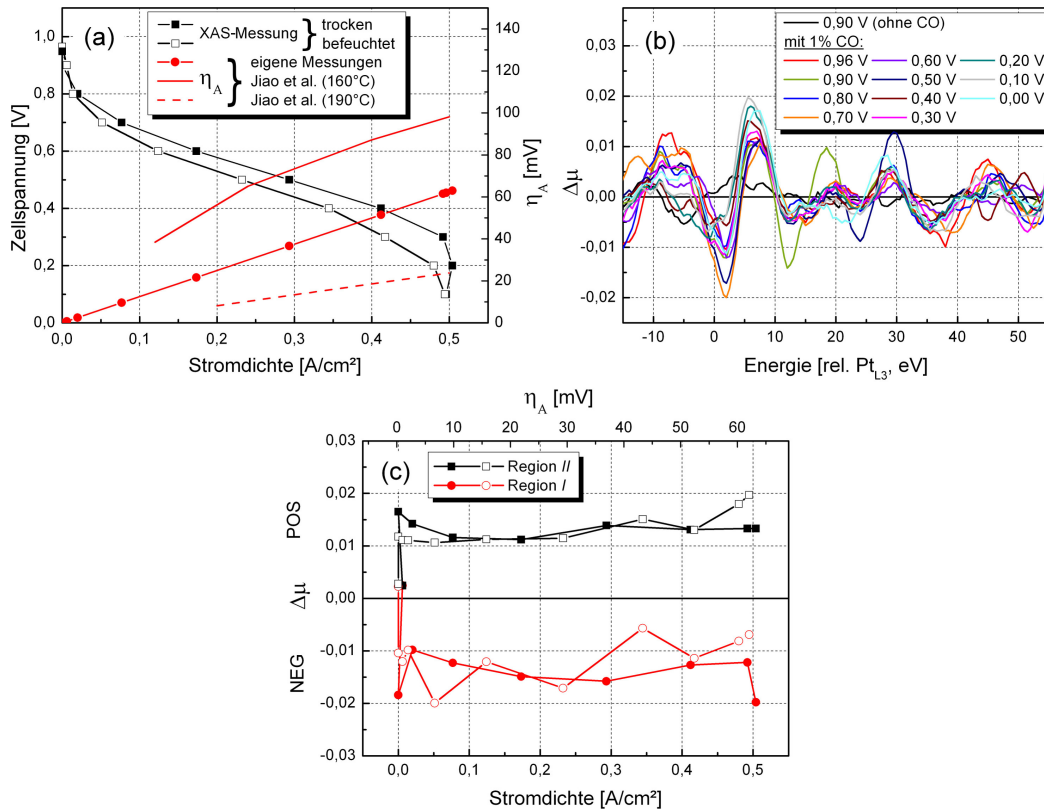


Abbildung 5.11.: **(a)** i-U-Kennlinien einer Probe mit trockenem (gefüllte Symbole) und befeuchtetem (offene Symbole) Anodengas. Bei den aufgeführten Messpunkten (schwarze Quadrate) wurde jeweils ein XAS-Spektrum aufgenommen. Temperatur: 180 °C, Anode: H<sub>2</sub>/CO: 150/1,5 ml/min ( $\lambda_{\text{H}_2}=1,6$ ) + ca. 25 mg/min H<sub>2</sub>O bei der befeuchteten Messung, Kathode: O<sub>2</sub>: 120 ml/min ( $\lambda_{\text{O}_2}=2,6$ ). Das aufgeführte Anodenpotential wurde aus vorangegangenen Messungen (Abbildung 4.8 (a)) abgeschätzt. **(b)**  $\Delta\mu$ -Auswertung der Messungen mit befeuchtetem Anodengas bei den angelegten Zellspannungen. Bei beiden Messungen diente eine erste Messung bei offener Klemmspannung ohne CO im Anodengas als Referenz. **(c)** Auswertung der  $\Delta\mu$ -Amplituden über die Stromdichte und das Anodenpotential aus den selbst durchgeführten Messungen. Aufgeführt sind die Messungen mit befeuchtetem und trockenem Anodengas. Die Symbole entsprechen denen aus (a).

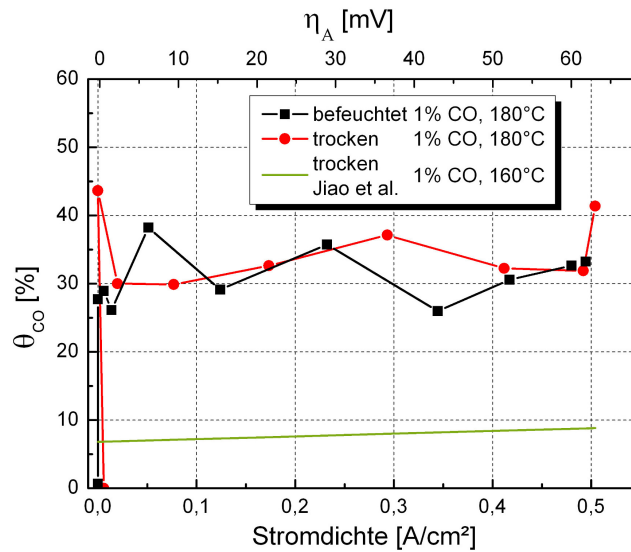


Abbildung 5.12.: Abschätzung von  $\theta_{CO}$  über die Stromdichte und das Anodenpotential.

Um die Anschaulichkeit der  $\Delta\mu$ -XANES-Ergebnisse zu erhöhen, wurde die in Abbildung 5.11 (c) gezeigte Auswertung mit Hilfe von Formel (5.1) in eine Bedeckung mit CO übersetzt. Das Ergebnis beider Messungen (trocken und befeuchtet) ist in Abbildung 5.12 aufgezeigt und wird mit Literaturdaten [101] verglichen.  $\eta_A$  entspricht der in 5.11 (a) gezeigten, eigenen Bestimmung des Anodenpotentials. Diese liegt zwischen den Literaturdaten und dient somit als adäquate Abschätzung für das vorliegende Potential.

Sowohl die Messung mit dem befeuchteten Anodengas als auch die mit dem trockenen zeigen beide keinen Unterschied in der CO-Belegung mit steigender Stromdichte. Nachdem bei der Referenzmessung 0% der Katalysatoroberfläche belegt sind, zeigt die Abschätzung von  $\theta_{CO}$  bei beiden einen Anteil zwischen 30% und 40% von der Gesamtoberfläche. Ein Trend zu höheren oder geringeren CO-Belegungen ist über die Stromdichte nicht auszumachen. Weiterhin ist der Unterschied zwischen den Messungen mit und ohne Befeuchtung nur sehr gering. Daraus kann geschlossen werden, dass unter den vorherrschenden Betriebsbedingungen sowohl bei trockenem als auch befeuchtetem Anodengas CO auf der Anode nicht oxidiert werden kann.

Hauptgrund dafür ist mit Sicherheit das Anodenpotential. Es übersteigt selbst bei der maximal erreichten Stromdichte 100 mV nicht. Die für die Reaktion (2.14) bei 180 °C benötigten 400 mV [54] werden somit nicht erreicht. Eine zusätzliche Bereitstellung von Wasser auf der Anode beeinflusst in diesem Fall die gemessene CO-Belegung nicht.

Ein weiterer Grund für die Abwesenheit der CO-Elektrooxidation kann der spannungskontrollierte Betrieb der Zelle während der Messungen sein. Die in 4.3.2 beschriebene Oszillation der Zellspannung wurde nur bei stromkontrollierten Messungen beobachtet. Die auftretenden Oszillationen, welche auf eine Elektrooxidation der adsorbierten CO-Moleküle hindeuten, wurden bei den in Abbildung 5.11 gezeigten Messungen nicht beobachtet.

### 5.3.2 Einfluss unterschiedlicher Befeuchtungsgrade

Um herauszufinden, ob und wenn ja, welchen Einfluss der Befeuchtungsgrad des Anodengases auf die Brennstoffzelle hat, wurden entsprechende Messungen mit wechselnden Wassermengen auf der Anode durchgeführt. In Abbildung 5.13 sind sowohl i-U- als auch die zugehörigen i-p-Kennlinien einer Zelle aufgezeigt. Die einzelnen Kennlinien unterscheiden sich dabei in der beigemischten CO-Konzentration als auch in der Menge des zugeführten Wassers. Die Zelltests sind mit denen aus Abschnitt 4.3.1 Abbildung 4.17 vergleichbar. Der einzige Unterschied zu den zuvor gezeigten Messungen besteht darin, dass an der hier gezeigten Probe zusätzliche XAS-Messungen durchgeführt wurden. Die Auswertung dieser Messungen soll den Zusammenhang zwischen Befeuchtungsgrad und CO-Adsorbatbelegung aufdecken.

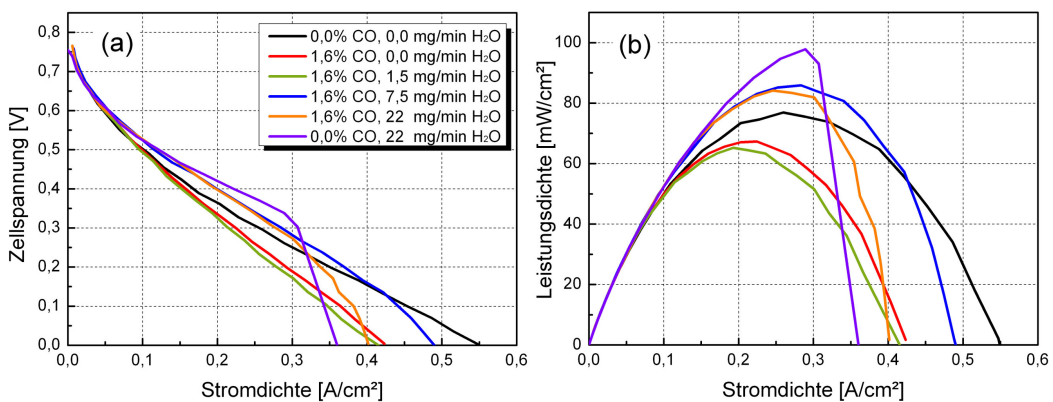


Abbildung 5.13.: (a) i-U-Kennlinie (b) i-p-Kennlinie einer HT-PEM-BZ bei unterschiedlichen CO-Konzentrationen und Befeuchtungsgraden. Zelltemperatur: 160 °C, Anode: H<sub>2</sub>/CO: 103/0-1,65 ml/min ( $\lambda_{\text{H}_2}=1$ ), Kathode: O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>: 100/400 ml/min ( $\lambda_{\text{O}_2}=1,9$ ).

Bevor aber auf die durchgeführten XAS-Messungen eingegangen wird, soll das Spannungs-Strom-Verhalten der untersuchten Zelle (Abb. 5.13) genauer betrachtet werden. Es ist zu erkennen, dass mit der Zugabe von CO (1,6 Vol.-%) die Zelleis-

tung stark einbricht. Wird das mit CO versetzte Anodengas zusätzlich befeuchtet, ist bei der geringsten Wassermenge noch kein Unterschied in der Zelleistung zu erkennen. Mit steigendem Befeuchtungsgrad nimmt jedoch die maximale Zelleistung zu und übersteigt sogar die anfängliche Messung ohne CO-Vergiftung. Wird die CO-Beimischung auf 0% zurückgefahren und die Befeuchtung gleichzeitig beibehalten, steigt die maximale Zelleistung im Vergleich mit dem gleichen Befeuchtungsgrad nochmals an. Das Übersteigen der maximalen Zelleistung durch die Befeuchtung verglichen mit der Messung im trockenen Zustand ist ein wichtiges Indiz dafür, dass die Membranleitfähigkeit vom zusätzlichen Wassereintrag positiv beeinflusst wird. Würde die Befeuchtung nur die CO-Vergiftung aufheben, wäre maximal die Zelleistung zu erreichen, die ohne CO-Vergiftung gemessen wurde.

Neben der Steigerung der Zelleistung mit der Befeuchtung geht aber auch eine Verringerung der maximalen Stromdichte einher. Verglichen mit der Messung ohne CO und ohne Befeuchtung nimmt die maximale Stromdichte von  $0,5 \text{ A/cm}^2$  auf  $0,35 - 0,4 \text{ A/cm}^2$  bei  $22 \text{ mg/min H}_2\text{O}$  ab. Dieser Trend war zwar in Abbildung 4.17 ebenfalls angedeutet, aber nicht so stark ausgeprägt.

Diese Ergebnisse deuten darauf hin, dass die Befeuchtung des Anodengases einen starken Einfluss auf den diffusionskontrollierten Bereich der i-U-Kennlinie besitzt. Die maximale Stromdichte wird bei Anodenbefeuchtung schneller erreicht, obwohl bei den vorliegenden Betriebstemperaturen das zugeführte Wasser in der Gasphase vorliegt und nicht in der Zelle auskondensieren kann. Wird die Befeuchtung der Anode zu intensiv, ist sogar ein kompletter Leistungseinbruch der Zelle möglich. Abbildung 5.14 zeigt i-U-Kennlinien einer Probe ohne Befeuchtung und mit ca.  $55 \text{ mg/min H}_2\text{O}$  im Anodengas. Die überbefeuchtete Zelle zeigt praktisch keine Leistung und übersteigt auch bei sehr kleinen Zellspannungen  $0,1 \text{ A/cm}^2$  nicht mehr.

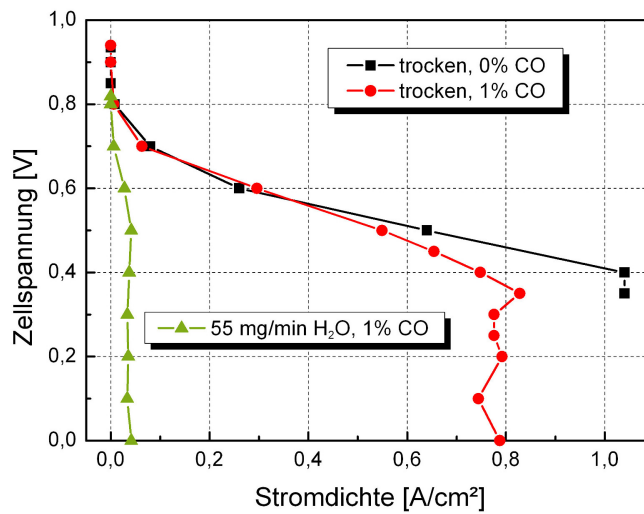


Abbildung 5.14.: i-U-Kennlinie bei unterschiedlichen CO-Konzentrationen und unter Überbefeuchtung der Anode. Zelltemperatur: 170 °C, Anode: H<sub>2</sub>/CO: 190/0-1,9 ml/min ( $\lambda_{\text{H}_2}=1$ ), Kathode: O<sub>2</sub>: 188 ml/min ( $\lambda_{\text{O}_2}=1$ ). Die zugeführten Wassermengen sind in der Graphik angegeben.

Neben dem Einfluss der Befeuchtung auf die Zelleistung lag das Hauptaugenmerk der Untersuchungen bei dieser Probe (Abb. 5.13) auf dem Einfluss der unterschiedlichen Befeuchtung auf die Adsorbatbedeckung des Anodenkatalysators. Die für diese Analyse durchgeführten XAS-Messungen wurden in den unterschiedlichen Betriebsstadien bei konstanter Stromdichte (0,32 und 0,36 A/cm<sup>2</sup>) aufgenommen. Dadurch sind die Randbedingungen für mögliche Zellspannungssoszillationen und die einhergehende Elektrooxidation von CO erfüllt. Abbildungen 5.15 (a) und (b) zeigen die jeweilige Auswertung der  $\Delta\mu$ -XANES bei den unterschiedlichen konstanten Stromdichten und der wechselnden Befeuchtung. Als Referenzmessung diente bei dieser Auswertung eine anfängliche Messung bei der gleichen Betriebstemperatur und mit einer Wasserstoffatmosphäre sowohl auf der Anode als auch auf der Kathode. Damit konnte sichergestellt werden, dass die Zellspannung bei 0 V lag.

Die Auswertung der positiven und negativen Amplituden ist in Abbildung 5.15 (c) gezeigt. Für alle Messungen ist jeweils ein deutlicher Unterschied in der bestimmten Signatur zu erkennen. Während mit Einsetzen der CO-Vergiftung die Ausprägung der Signatur steigt, verkleinert sich die Amplitudenintensität mit steigender Anodenbefeuchtung wieder.

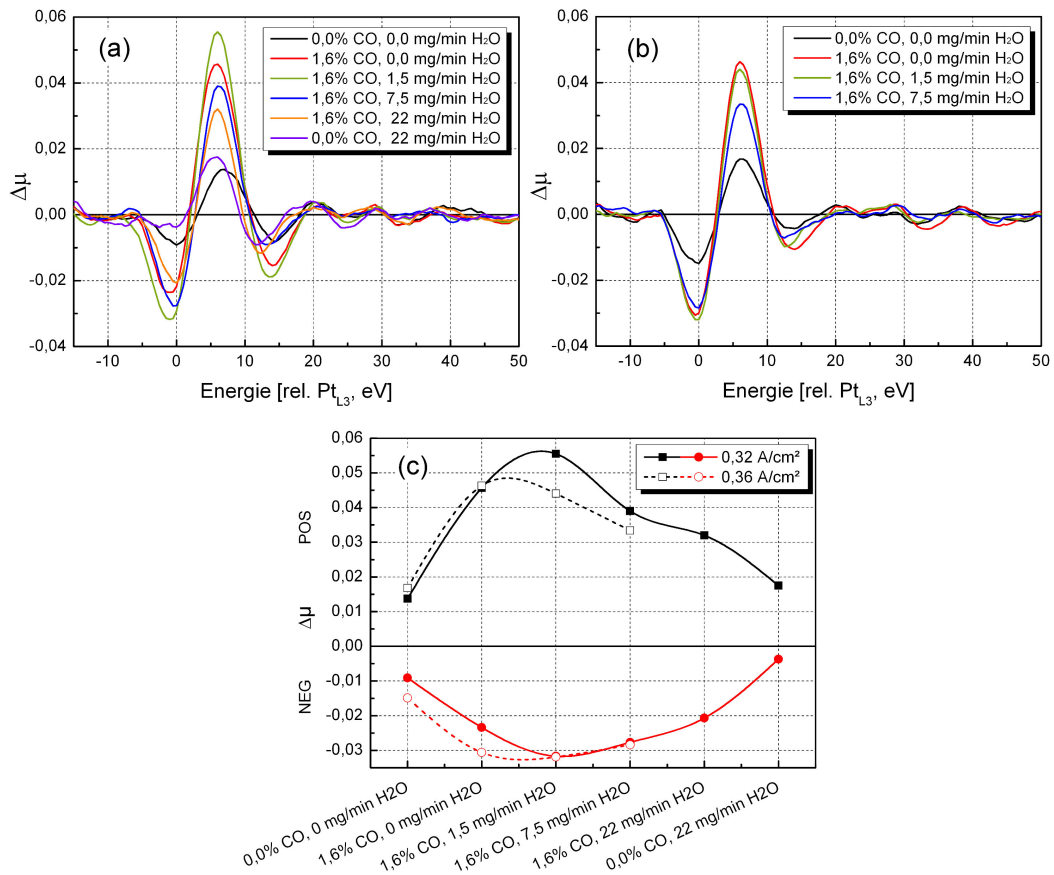


Abbildung 5.15.:  $\Delta\mu$ -XANES-Auswertung bei konstanter Stromdichte. Die Befeuchtung sowie der Anteil von CO im Anodengas sind einer Farbe zugeordnet. **(a)** 0,32 A/cm<sup>2</sup>. **(b)** 0,36 A/cm<sup>2</sup>. **(c)** Auswertung der  $\Delta\mu$ -Amplituden in Abhängigkeit von der CO-Konzentration und der Befeuchtung. Die Betriebsbedingungen entsprechen der Probe in Abbildung 5.13.



Der Grund für das Auftreten einer Signatur bei 0% CO und trockenem Anodengas liegt in der Wahl der Referenzmessung, mit welcher die  $\Delta\mu$ -Signaturen bestimmt worden sind. Verglichen mit der ersten Messung unterscheidet sich die Referenzmessung im Anodenpotential. Während das Anodenpotential durch die Wasserstoffatmosphäre in der gesamten Zelle für die Referenz bei 0 V lag, ist durch die angelegte Stromdichte bei den Messungen das Anodenpotential ebenfalls erhöht. Die entsprechende Interpretation der Signaturen ist identisch mit denen in Kapitel 5.1 und deutet auf eine Umorientierung von adsorbiertem Wasserstoff unter Stromfluss und eine mögliche geringe Adsorption von Phosphorsäure auf dem Anodenkatalysator hin. Für die Auswertung der CO-Bedeckung in Abhängigkeit von der Anodenbefeuchtung wird angenommen, dass diese erste Signatur einem  $\theta_{CO}=0$  entspricht.

Unter dieser Annahme kann die Bedeckung der Anode mit CO ebenfalls mit Formel (5.1) abgeschätzt werden. Die Auswertung für die beiden analysierten Stromdichten ist in Abbildung 5.16 über die CO-Konzentration und die Befeuchtung dargestellt. Mit dem Einsetzen der CO-Vergiftung ist ein starker Anstieg in der CO-Belegung zu erkennen. Wird 1,5 mg/min Wasser dem Anodengas beigemischt, ist bei 0,32 A/cm<sup>2</sup> noch keine Reduktion der CO-Adsorbate zu sehen, sondern ein weiterer Anstieg. Dies wird mit einer Zeitverzögerung in der Befeuchtung der gesamten Zelle erklärt. Durch den Experimentaufbau hatte das Wasser noch nicht den Bereich der Zelle erreicht, bei welchem die XAS-Messung stattfand. Wird nämlich dieser Messpunkt mit dem bei 0,36 A/cm<sup>2</sup>, welcher zu einem späteren Zeitpunkt aufgenommen wurde, verglichen, ist schon ein geringerer Abfall der CO-Adsorbatbelegung zu erkennen. Wird das Anodengas stärker befeuchtet (7,5 und 22 mg/min), nimmt die CO-Belegung ab. Das Verhalten ist bei beiden untersuchten Stromdichten zu erkennen. Wird der CO-Fluss gestoppt, befreit sich die Katalysatoroberfläche wieder von den CO-Adsorbaten und zeigt das gleiche  $\Delta\mu$ -Verhalten wie vor Beginn der CO-Vergiftung.

Diese Auswertung zeigt, dass es in der Gegenwart von Wasser im Anodengas möglich ist, CO-Vergiftungen auf dem Anodenkatalysator zu verringern. Es ist davon auszugehen, dass bereitgestellte Hydroxylgruppen aus der Wasseraktivierung die Elektrooxidation von CO möglich machen. Dabei nimmt die CO-Belegung mit steigendem Befeuchtungsgrad ab. Es wurde zwar gezeigt, dass mit der steigenden Menge an Wasser im Anodengas die maximale Stromdichte der Zelle herabgesetzt wird. Der genaue Einfluss auf das Anodenpotential, welches ein wichtiger Faktor für die Wasseraktivierung ist, bleibt jedoch ungeklärt. Referenzelektrodenmessungen mit unterschiedlichen Befeuchtungen (Vergleich Abbildung 4.23) zeigten, dass sich das Elektrodenpotential (im speziellen die Durchtrittsüberspannung) auch mit steigender Befeuchtung nicht verändert. Daher deutet alles darauf hin, dass die zusätzliche Befeuchtung die Diffusionsüberspannung auf der Anode so beeinflusst, dass die Wasserdissoziation bei hohen Stromdichten stattfindet.

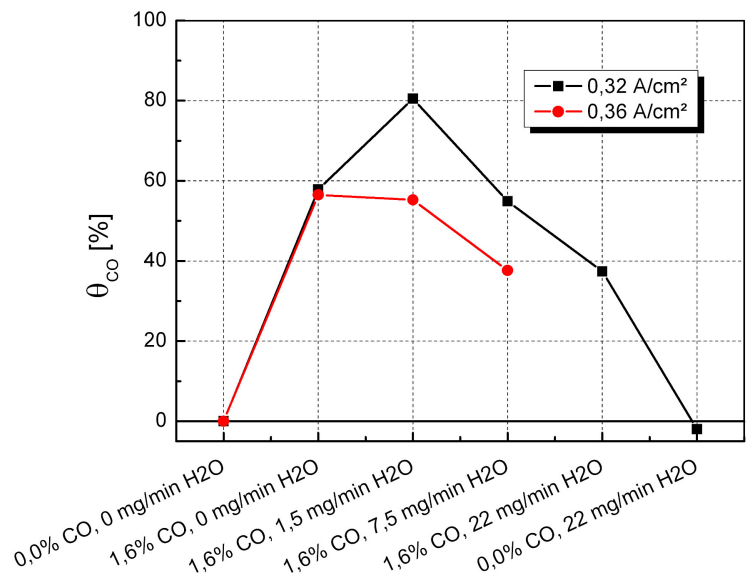


Abbildung 5.16.: Abgeschätzter CO-Bedeckungsgrad ( $\theta_{CO}$ ) bei unterschiedlichen CO-Konzentrationen und Befeuchtungsgraden. Dargestellt sind die Ergebnisse bei zwei unterschiedlichen Stromdichten.

Abschließend muss noch erwähnt werden, dass diese Reduktion der CO-Adsorbate nur bei Messungen mit zusätzlicher Befeuchtung des Anodengases gefunden wurden. Untersuchungen bei hohen konstanten Strömen ohne diese externe Befeuchtung zeigten dieses Verhalten nicht. Das von der Kathodenseite diffundierende Produktwasser reicht somit nicht aus, um einen ähnlichen Effekt hervorzurufen.

## 5.3.3 Zusammenfassung der Ergebnisse

- Mit den durchgeführten Versuchen wurde der Einfluss von auf der Brennstoffzellenanode extern zugeführtem Wasser auf die CO-Vergiftung analysiert. Hintergrund hierfür war die mögliche Elektrooxidation von CO durch zusätzlich bereitgestellte Hydroxidionen. Durch die Oxidation von CO würde „vergiftete“ Katalysatoroberfläche wieder für die Anodenreaktion zugänglich.
- Die Untersuchungen der Katalysatoroberfläche bei konstanter Befeuchtung und einem festen CO-Anteil im Anodengas zeigten, dass bei steigenden Zellspannungen und dem damit verbundenen Anstieg der Stromdichte und des Anodenpotentials kein Einfluss auf die CO-Belegung nachzuweisen war. Obwohl Wasser dem Anodengas beigemischt war, blieb die CO-Belegung im Vergleich zu einer Referenzmessung ohne CO über den untersuchten Zellspannungsbereich konstant. Um dieses Verhalten zu erklären, wurde zum einen die spannungskontrollierte Messung als Parameter sowie das für die Wasserdissoziation zu niedrige Anodenpotential diskutiert.
- Weitere  $\Delta\mu$ -XANES-Analysen zeigten aber auch, dass die CO-Belegung bei hohen konstanten Zellströmen mit steigender Befeuchtung reduziert werden kann. Mit jeder Erhöhung des Befeuchtungsgrades wurde eine Reduktion der  $\Delta\mu$ -Signaturen beobachtet. Bei gleichbleibender Befeuchtung und der Reduktion des CO-Anteils auf 0% konnte keine CO-Signatur mehr gemessen werden, was den Schluss nahelegt, dass die Katalysatoroberfläche wieder von allen CO-Adsorbaten befreit werden konnte.
- Neben den XAS-Untersuchungen wurde gezeigt, dass die Befeuchtung einen großen Einfluss auf  $i_{max}$  der Zelle besitzt. Mit steigendem Anteil von Wasser im Anodengas sinkt die maximal erreichbare Stromdichte. Im „überfluteten“ Zustand kann die Zelle keine Arbeit mehr verrichten. Obwohl das zugeführte Wasser bei der Betriebstemperatur der HT-PEM-BZ in der Gasphase vorliegt, hat es anscheinend Einfluss auf die Diffusionsüberspannung auf der Anode, die zum kompletten Einbruch der Zelleistung führen kann.



---

## PHOSPHORSÄUREADSORPTION AUF DER HT-PEM-BZ-KATHODE

---

Zur Klärung der Frage, ob vom Potential abhängige Phosphorsäureadsorption auf den Pt-Nanopartikeln in einer HT-PEM-Brennstoffzelle stattfindet, wurden XAS-Messungen an der Kathode durchgeführt. Grund dafür ist, dass das Kathodenpotential im Brennstoffzellenbetrieb in dem Bereich liegt, in dem die maximale  $\text{H}_3\text{PO}_4$ -Belegung vermutet wird. Neben der Potentialabhängigkeit der Adsorption wurde ebenfalls der Einfluss der Temperatur und der Elektrolytbeladung der Elektrode untersucht.

### 6.1 POTENTIALABHÄNGIGE $\text{H}_3\text{PO}_4$ -ADSORPTION

#### 6.1.1 *Ergebnisse und Auswertung der XAS-Messungen*

Für die Untersuchung der potentialabhängigen Phosphorsäureadsorption auf einer HT-PEM-Kathode wurden In-operando-XAS-Messungen durchgeführt. Die Aufnahme der einzelnen Röntgenabsorptionsspektren erfolgte bei unterschiedlichen Wertepaaren einer Polarisationskurve. Durch die Änderung des Zellstroms wird das Kathodenpotential aufgrund der auftretenden Überspannungen ebenfalls verändert, wodurch ein Wechsel in der Adsorbatbelegung vermutet wird.

In Abbildung 6.1 ist die entsprechende Stromdichte-/Spannungskennlinie gezeigt. Die Punkte, an denen Röntgenabsorptionsspektren aufgenommen wurden, sind als Quadrate dargestellt. Durchgeführt wurden diese Messungen bei einer Zelltemperatur von  $180^\circ\text{C}$ . Als Anodengas wurde reiner Wasserstoff verwendet, während die Kathode mit einem 1:4 Gasgemisch aus Sauerstoff und Stickstoff betrieben wurde.

Des Weiteren ist in der Abbildung eine Abschätzung des Kathodenpotentials in Abhängigkeit der Stromdichte angegeben. Diese Abschätzung von  $\Phi_K$  beruht auf den Untersuchungen aus Kapitel 4.1.2. Für den Bereich von  $0,01$  bis  $0,1 \text{ A/cm}^2$  wird ein Abfall des Kathodenpotentials von  $-100 \text{ mV/Dekade}$  (vgl. Tabelle 4.3) vorgegeben. Ab  $0,1 \text{ A/cm}^2$  bis  $0,6 \text{ A/cm}^2$  wird eine lineare Reduzierung des Kathodenpotentials von  $-495 \text{ mVcm}^2/\text{A}$  vorgeschlagen, was an die Werte aus Tabelle 4.2 angelehnt ist. Im Bereich der Diffusionsüberspannung ( $>0,6 \text{ A/cm}^2$ ) wird ein

weiterer Abfall des Kathodenpotentials in der Größenordnung der Zellspannungsreduktion in diesem Bereich angenommen. Auch wenn die Betriebstemperatur der gezeigten Messung um 20 °C höher liegt als bei den herangezogenen Messungen zur Abschätzung des Kathodenpotentials, wird davon ausgegangen, dass der Fehler von  $\Phi_K \pm 25$  mV nicht übersteigt.

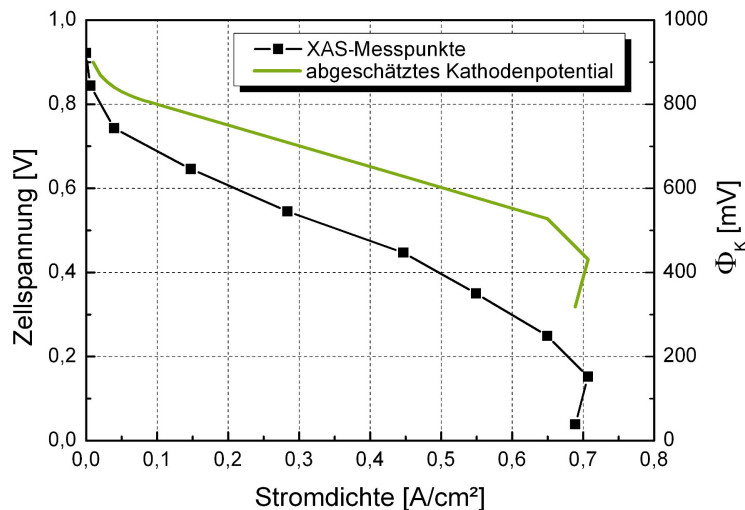


Abbildung 6.1.: Polarisationskurve einer MEA bei 180 °C. Die schwarzen Quadrate zeigen an, bei welchen Werten XAS-Messungen durchgeführt wurden. Anode:  $H_2$ : 150 ml/min ( $\lambda_{H_2}=1,1$ ), Kathode:  $O_2/N_2$ : 115/460 ml/min ( $\lambda_{O_2}=1,8$ ). Das geschätzte Kathodenpotential beruht auf Messergebnissen aus Kapitel 4.1.2.

Abbildung 6.2 zeigt die aus den XAS-Messungen erhaltenen  $\Delta\mu$ -Spektren in Abhängigkeit von der Absorptionsenergie. Als Referenzmessung wurde ein Spektrum bei einer Zellspannung von ca. 0,45 V verwendet. Um die Übersichtlichkeit zu gewährleisten, sind in Abbildung 6.2 (a) die  $\Delta\mu$ -Ergebnisse bei höheren, in 6.2 (b) die  $\Delta\mu$ -Spektren bei niedrigeren Zellspannungen gegenüber der Referenzmessung aufgetragen.

Insgesamt sind die Signaturen deutlich kleiner verglichen mit denen in Kapitel 5. Ein Grund dafür ist die Wahl der Referenzmessung zur Bestimmung der  $\Delta\mu$ -Spektren. Wird davon ausgegangen, dass sich das gesuchte Adsorbat auch bei der Referenzmessung auf der Katalysatoroberfläche befindet, geben die Amplituden der  $\Delta\mu$  nur die Unterschiede der Oberflächenbelegung wieder, welche sehr gering ausfallen können. In Abschnitt 6.1.2 wird detaillierter auf diese Thematik eingegangen.

Eine weitere Auffälligkeit zeigt das Spektrum bei 346 mV in Abbildung 6.2 (b). Es unterscheidet sich im Bereich höherer Energien (10 - 25 eV) deutlich von den anderen Messungen. Ursache hierfür können sowohl eine Ungenauigkeit in der Datennormierung als auch eine fehlerhafte Messung sein. Das Ergebnis der Auswertung dieser Messung wird daher nur unter Vorbehalt verwendet.

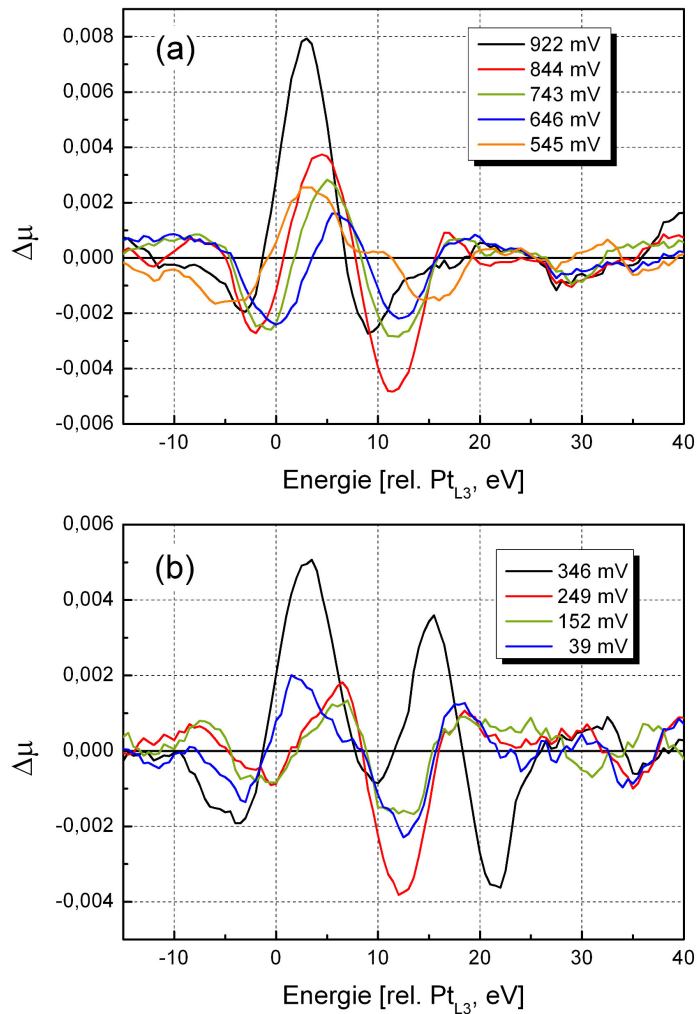


Abbildung 6.2.:  $\Delta\mu$ -Auswertung der XAS-Messungen bezogen auf die Kennwerte aus Abbildung 6.1. Die Spektren sind den jeweiligen Zellspannungen zugeordnet. **(a)** Messungen von 0,922 V bis 0,545 V. **(b)** Messungen von 0,346 V bis 0,039 V.

Um Rückschlüsse auf Adsorbate und Bedeckungsgrade ziehen zu können, wurde die negative maximale Amplitude bei ca. 0 eV und die positive maximale Amplitude bei 2 - 7 eV der  $\Delta\mu$ -Spektren bestimmt. Gezeigt ist diese Auswertung von NEG und POS in Abbildung 6.3 bezogen auf die Zellspannung und das abgeschätzte Kathodenpotential (vgl. Abb. 6.1). Die geschlossenen Symbole in der Abbildung beziehen sich auf das Kathodenpotential, während die offenen Symbole die ausgewerteten Amplituden bezogen auf die Zellspannung repräsentieren. Die einzelnen Messwerte sind aufgrund der Auftragung über zwei unterschiedlich skalierte x-Achsen leicht zueinander verschoben. Der Nulldurchgang der Auftragung bei ca. 625 mV ist der Wahl der Referenzmessung geschuldet. Der Messwert bei ca. 575 mV ist aus den zuvor genannten Gründen ausgeklammert. Insgesamt ist die Änderung der Amplituden (POS und NEG) mit wechselndem Kathodenpotential bis 800 mV gering. Erst bei Potentialen über 800 mV sind größere Änderungen der ermittelten Amplituden festzustellen. Über den Vergleich der Messdaten mit den theoretisch berechneten  $\Delta\mu$ -Spektren wird im folgenden Kapitel versucht, die Adsorbatbelegung des Kathodenkatalysators bei unterschiedlichen Betriebsbedingungen zu identifizieren.

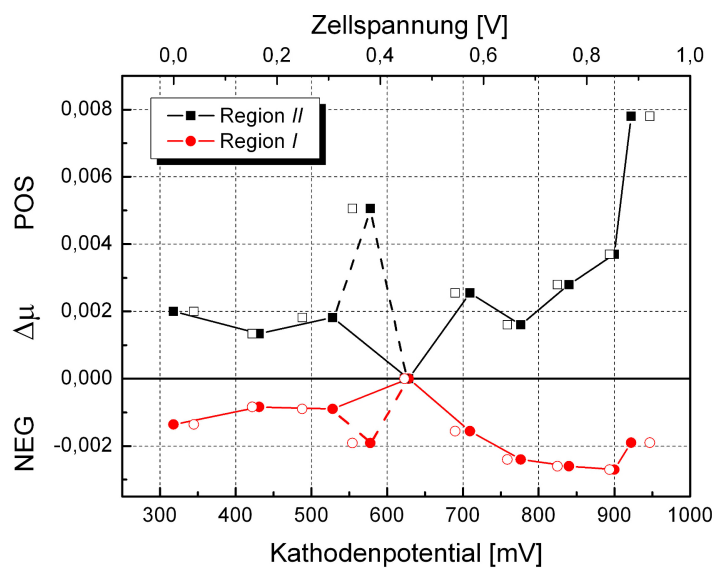


Abbildung 6.3.: POS- und NEG-Amplitudenauswertung über das Kathodenpotential (geschlossene Symbole) und die Zellspannung (offene Symbole). Die Werte bei ca. 575 mV sind aufgrund von Unstetigkeiten in der Auswertung nur über die gestrichelte Linie mit den anderen Messwerten verbunden und der Vollständigkeit halber aufgeführt.



6.1.2 Interpretation der  $\Delta\mu$ -Spektren

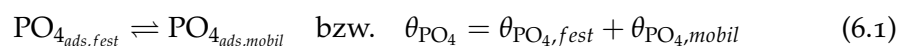
Verglichen mit der  $\Delta\mu$ -Interpretation der Messungen an der Brennstoffzellenanode, ist die gleiche Auswertung für Kathodendaten komplizierter. Ein Grund dafür ist die Ähnlichkeit der Sauerstoff- und Phosphorsäuresignaturen (vgl. Abb. 3.9). So kann zwischen einfach oder brückengebundenen Phosphorsäurespezies und 3-fold gebundenem Sauerstoff nicht unterschieden werden. Einzig die Unterscheidung zwischen O<sub>(3-fold)</sub> und PO<sub>4(3-fold-i)</sub> ist über die negative Amplitude in Region I möglich.

Weiterhin erschwert die Wahl der Referenzmessung für die  $\Delta\mu$  die weitere Auswertung. Nachdem sich das Kathodenpotential im untersuchten Bereich zwischen 300 und 950 mV bewegt, ist davon auszugehen, dass sich bei allen durchgeführten Messungen Phosphorsäureadsorbate auf der Katalysatoroberfläche befinden (vgl. Abb. 2.6). Die  $\Delta\mu$ -Auswertung zeigt daher nur die Änderung der Adsorbatbelegung verglichen mit der, die bei der Referenzmessung vorherrschte. Aus diesem Grund können die beobachteten Amplitudenänderungen klein ausfallen.

*Hohe Potentiale*

Wird in Abbildung 6.2 der Potentialbereich zwischen 600 und 950 mV betrachtet, ist eine Zunahme der positiven und negativen Amplituden gegenüber der Referenzmessung zu erkennen. Durch die Tatsache, dass sich die möglichen Adsorbate nur in der Region I ihrer jeweiligen Signatur unterscheiden, kann der Betrag von NEG als Verlauf der PO<sub>4(3-fold-i)</sub>-Bedeckung ( $\theta_{PO_4}$ ) angesehen werden. Verglichen mit der Referenzmessung nimmt diese bis ca. 900 mV zu, um dann wieder abzunehmen.

Diese Zunahme der Phosphorsäureadsorption mit steigendem Potential ist schwer zu beschreiben. Eine plausible Erklärung für dieses Verhalten kann aber das Wechselspiel zwischen Phosphorsäure und Sauerstoff auf der Platinoberfläche liefern. Hierzu wird angenommen, dass bei 180 °C die Phosphorsäureionen nicht an spezifischen Plätzen adsorbieren, sondern sich auf der Oberfläche bewegen können. Dadurch werden diese für die  $\Delta\mu$ -Technik unsichtbar. Dabei muss festgehalten werden, dass nicht die Gesamtheit der Phosphorsäureadsorbate mobil ist, sondern ein Gleichgewicht zwischen mobiler und fest adsorbierter PO<sub>4</sub> besteht (6.1), welches vom Gesamtbedeckungsgrad der Oberfläche abhängt. Steht viel freie Oberfläche zur Verfügung, liegt das Gleichgewicht auf der Seite der mobilen Adsorbate. Steigt der Bedeckungsgrad an, sind mehr fest adsorbierte Phosphorsäureionen auf der Oberfläche (vgl. Abbildung 6.5 und 6.6).



Mit dem Beginn der Sauerstoffadsorption ab 600 mV wird der freie Platz auf der Katalysatoroberfläche reduziert, so dass die Mobilität der Phosphorsäureadsorbate eingeschränkt wird. Das Gleichgewicht verschiebt sich dabei auf die  $\text{PO}_4^{\text{ads, fest}}$ -Seite, was mit einem Anstieg der  $\Delta\mu$ -Amplituden verbunden ist. Beobachtet wird dieses Verhalten bis ca. 900 mV.

Ab Potentialen >900 mV ist der Anteil der Sauerstoffadsorbate so hoch, dass Phosphorsäureadsorbate von der Pt-Oberfläche verdrängt werden. Folglich nimmt der  $\theta_{\text{PO}_4}$ -Anteil an der  $\Delta\mu$ -Kurve ab. Die einhergehende Zunahme der POS-Amplitude bestätigt diese Interpretation, da die Sauerstoffsignatur nur eine ausgeprägte positive Amplitude in Region II besitzt.

In der Literatur wurde ein ähnliches Verhalten für  $\text{HSO}_4^-$ -Ionen bei Raumtemperatur gezeigt [113]. Die, mit einer elektrochemischen Zelle und 0,1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , durchgeführten XAS-Untersuchungen auf einer Platinelektrode lieferten ein vergleichbares Ergebnis. Mit Hilfe der  $\Delta\mu$ -Methode konnten adsorbierte Säureionen erst nach dem Einsetzen der Sauerstoffadsorption und der damit verbundenen Reduktion an Adsorptionsplätzen auf der Oberfläche detektiert werden.

### *Niedrige Potentiale*

Verglichen mit der Referenzmessung nimmt die Belegung des Katalysators mit  $\text{PO}_4^{\text{(3-fold-i)}}$  bei fallendem Potential zu. Dieses Verhalten ist an der Zunahmen des NEG-Betrags mit kleiner werdendem Potential (Abb. 6.3), welcher bei den gewählten Bedingungen Indikator für diese Phosphorsäurebelegung ist, festzustellen. Erklärt werden kann dieses Verhalten dadurch, dass die Referenzmessung im Bereich der abnehmenden Phosphorsäurebelegung liegt. Die von He et al. [37] bestimmte  $\text{PO}_4$ -Adsorptionskurve zeigt, dass sich die maximale Adsorption bei ca. 400 mV befindet. Die Referenzmessung bei 625 mV wäre dann im Bereich geringerer Phosphorsäureadsorption auf der Oberfläche. Wird das Potential, ausgehend von dieser Referenzmessung, weiter reduziert nimmt die Phosphorsäurebedeckung zu.

Wird die Messung bei ca. 575 mV für eine genauere Interpretation der Messergebnisse bei niedrigen Potentialen herangezogen, muss die starke Amplitudenausprägung dieser Messung gegenüber den anderen Messungen erklärt werden. Hierzu darf nicht vergessen werden, dass auch hier nur der Anteil an  $\text{PO}_4^{\text{ads, fest}}$  durch die  $\Delta\mu$ -XANES erfasst wird. Steigt die Gesamtzahl an  $\text{PO}_4$ -Adsorbaten auf der Oberfläche an, müsste sich das Gleichgewicht in Formel (6.1) auch auf die Seite der fest adsorbierten  $\text{PO}_4$  verschieben, da sich das Angebot an Adsorptionsplätzen verringert. Der Anstieg der  $\Delta\mu$ -Amplituden würde dann durch zwei Effekte begünstigt. Zum einen durch die steigende Anzahl an Phosphorsäureadsorbaten insgesamt. Zum anderen durch die Umwandlung von auf der Oberfläche vorhandenen  $\text{PO}_4^{\text{ads, mobil}}$  in  $\text{PO}_4^{\text{ads, fest}}$ . Die Kombination dieser beiden

Effekte können die starken  $\Delta\mu$ -Amplituden erklären. Der erneute Abfall der gemessenen Amplituden hin zu niedrigeren Potentialen kann durch das Überschreiten des Adsorptionmaximums erklärt werden. Sind weniger Phosphorsäureadsorbate auf der Oberfläche nimmt der Anteil an  $\text{PO}_{4_{ads,mobil}}$  wieder zu, wodurch die  $\Delta\mu$ -Amplituden wieder abnehmen. Aufgrund der ungewöhnlichen Signatur dieser Messung bei 575 mV gegenüber den anderen lässt sich diese genauere Interpretation aber weder bestätigen noch widerlegen.

Neben dieser Interpretation der Messergebnisse bei niedrigen Potentialen gibt es noch weitere Erklärungsversuche für das beobachtete Verhalten. Bei Kaserer et al. [114] wird die Zunahme der  $\text{PO}_4$ -Signatur bei den zur Referenzmessung vergleichsweise niedrigen Potentialen über die Koadsorption von Wasserstoff und Phosphorsäure auf dem Pt-Katalysator beschrieben. Der Mechanismus ist dabei identisch mit der Adsorption von Sauerstoff bei hohen Potentialen. Durch das Auftauchen einer zweiten Spezies auf der Oberfläche wird  $\text{PO}_4$  auf feste Adsorptionsplätze gezwungen, wodurch diese in der  $\Delta\mu$  sichtbar werden. Der Bereich der Wasserstoffadsorption in einem sauren Elektrolyten auf Pt liegt aber zwischen 15 und 300 mV [115, 116]. Dadurch erscheint es unwahrscheinlich, dass in dem untersuchten Potentialbereich, welcher zwischen 300 und 600 mV liegt, überhaupt Wasserstoffadsorption vorliegt. Diese Schlussfolgerung wurde aber erst durch die genauere Potentialbestimmung der Kathode aus H<sub>2</sub>-Pump- und Referenzelektrodenmessungen möglich.

#### *Übersetzung der $\Delta\mu$ -Ergebnisse in ein Bedeckungsdiagramm*

Um die gefundenen Zusammenhänge zwischen  $\Delta\mu$ -Auswertung und Adsorbatebelegung zu veranschaulichen, werden die Bedeckungskurven für Phosphorsäure und Sauerstoff in Abhängigkeit des Potentials von He et al. [37] herangezogen. Die Entwicklung der negativen Amplitude in Region I beschreibt den Anteil an  $\text{PO}_{4_{ads, fest}}$ . Die Differenz aus der gesamten  $\text{PO}_4$ -Adsorption und der fest adsorbierten Phosphorsäure gibt den Anteil an  $\text{PO}_{4_{ads, mobil}}$  an. Ab Potentialen >600 mV setzt die Sauerstoffadsorption ein.

Eine Schwierigkeit dieser „Übersetzung“ von  $\Delta\mu$ -Ergebnissen in ein  $\theta$ -Diagramm ist die Festlegung des  $\theta_{\text{PO}_{4, fest}} / \theta_{\text{PO}_{4, mobil}}$ -Verhältnisses bei der Referenzmessung. Da diese nicht bestimmt werden konnte, wird als Startpunkt eine Verteilung von 1 : 2 zwischen festen und mobilen Adsorbaten angenommen (Abbildung 6.4). Da keine absoluten Bedeckungsgrade bestimmt werden konnten, gibt die Auftragung nur die relative Entwicklung der Adsorbate mit steigendem Kathodenpotential wieder.

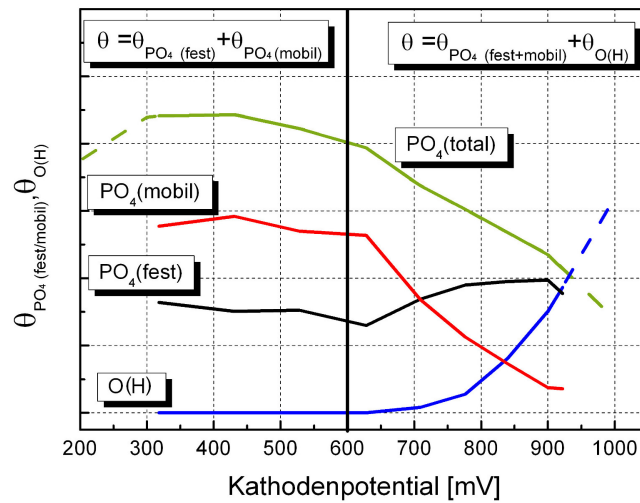


Abbildung 6.4.: Relative Bedeckung des Kathodenkatalysators mit Phosphorsäurespezies und Sauerstoff. Die Belegung durch  $\text{PO}_4$  und  $\text{O(H)}$  sind [37] entnommen. Die Entwicklung der fest adsorbierten  $\text{PO}_4$  entspricht dem Verlauf von  $|\text{NEG}|$ . Die Differenz aus  $\text{PO}_4(\text{total})$  und  $\text{PO}_4(\text{fest})$  gibt den Anteil der mobilen  $\text{PO}_4$ -Adsorbate an.

Bei der Betrachtung von Abbildung 6.4 sind zwei Bereiche festzustellen. Bei Potentialen  $<600$  mV setzt sich die Gesamtbedeckung des Kathodenkatalysators aus mobilen und festen  $\text{PO}_4$ -Adsorbaten zusammen. Es ist aber nicht zu erkennen, dass mit steigender Gesamtbelegung der Anteil an spezifisch adsorbierten  $\text{PO}_4$  ansteigt. Vielmehr bleibt das Verhältnis zwischen  $\text{PO}_{4\text{ads, fest}}$  und  $\text{PO}_{4\text{ads, mobil}}$  bei sinkenden Potentialen konstant. Dieses Verhalten kann darauf hindeuten, dass trotz steigender  $\text{PO}_4$ -Adsorption der Platz auf der Katalysatoroberfläche nicht maßgeblich beeinträchtigt wird. Adsorbierte  $\text{PO}_4$  behindern sich nicht signifikant gegenseitig, wobei der Anteil an  $\text{PO}_{4\text{ads, mobil}}$  konstant bleibt. Veranschaulicht werden diese Vorgänge in Darstellung 6.5.

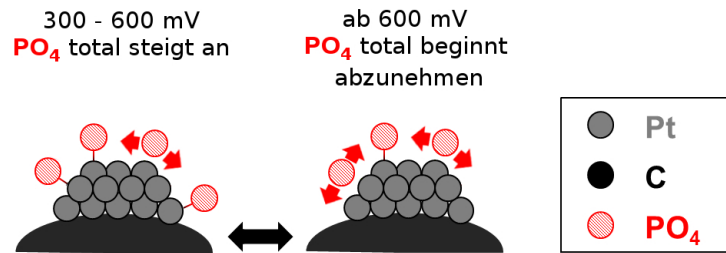


Abbildung 6.5.: Bedeckung des Kathodenkatalysators mit Phosphorsäurespezies bei Potentialen kleiner 600 mV. Die Pfeile an den Adsorbaten sollen ihre Mobilität veranschaulichen.

Wird der Bereich  $>600$  mV betrachtet, muss in die Gesamtbelegung des Katalysators die Sauerstoffadsorption mit einbezogen werden. Mit dem Anbinden von ersten O- bzw. OH-Adsorbaten auf der Oberfläche ist ein Anstieg von  $\text{PO}_{4\text{ads, fest}}$  sowie ein starker Abfall von  $\text{PO}_{4\text{ads, mobil}}$  verbunden. Diese gute Übereinstimmung stützt die These, dass der adsorbierte Sauerstoff Einfluss auf die Mobilität der  $\text{PO}_4$ -Adsorbate besitzt. Ab Potentialen über 900 mV überwiegen Sauerstoffadsorbate auf der Katalysatoroberfläche und der Anteil an  $\text{PO}_{4\text{ads, fest}}$  sinkt ebenfalls ab. Zum besseren Verständnis sind die beschriebenen Vorgänge in Abbildung 6.6 als Comic dargestellt.

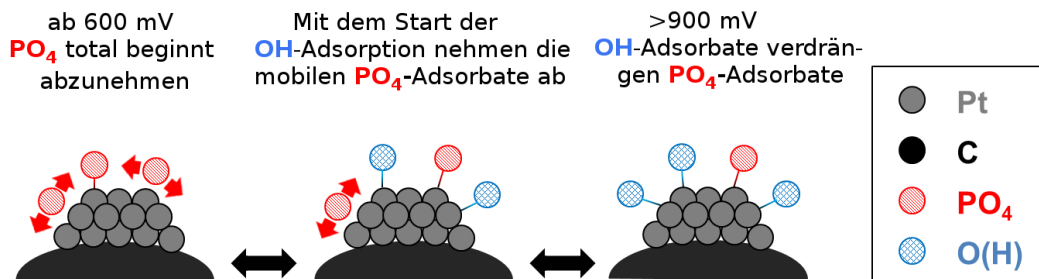


Abbildung 6.6.: Bedeckung des Kathodenkatalysators mit Phosphorsäurespezies bei Potentialen größer 600 mV. Die Pfeile an den Adsorbaten sollen ihre Mobilität veranschaulichen. Mit Auftauchen der Sauerstoffadsorbate wird  $\text{PO}_4$  erst auf spezifische Adsorptionsplätze gezwungen, bei höheren Potentialen verdrängt O(H)  $\text{PO}_4$  von der Oberfläche.

### 6.1.3 Zusammenfassung der Ergebnisse

- Die durchgeführten XAS-Messungen und die zugehörige  $\Delta\mu$ -XANES-Auswertung ermöglichten es, die Adsorbatbelegung eines HT-PEM-BZ-Kathodenkatalysators während des Betriebs zu verfolgen. Durch die Variation der Zellspannung wurden der Zellstrom und das Kathodenpotential geändert, wobei ebenfalls eine Änderung in der Adsorbatbelegung gefunden wurde. Durch die Kombination der XAS-Ergebnisse mit der Abschätzung des Kathodenpotentials konnte ein Vergleich mit elektrochemischen Messungen und Literaturdaten durchgeführt werden.
- Die Messungen zeigten, dass sich in dem untersuchten Potentialbereich die Phosphorsäurebelegung auf der Brennstoffzellenkathode von den elektrochemischen Messungen bei Raumtemperatur und niedriger Konzentration unterscheidet. Es wird vermutet, dass durch die erhöhte Temperatur ein Teil der Phosphorsäureadsorbate nicht auf spezifischen Pt-Plätzen adsorbieren, sondern eine gewisse Mobilität aufweisen. Dadurch wird dieser Anteil an Oberflächenadsorbaten für die  $\Delta\mu$ -Methode unsichtbar. Dieses Ergebnis steht im Gegensatz zu den XAS-Untersuchungen bei Raumtemperatur [37], in denen Phosphorsäureadsorbate über den ganzen Potentialbereich detektiert werden konnten.
- Durch das Einsetzen der Sauerstoffadsorption ab einem Kathodenpotential von 600 mV wird die Mobilität der Phosphorsäureadsorbate eingeschränkt. Ein Vergleich mit Messergebnissen von He et al. [37] zeigte eine gute Übereinstimmung zwischen dem Beginn der Sauerstoffadsorption und der Reduktion des Anteils an mobilen Phosphorsäureadsorbaten. Bei hohen Potentialen konnte ebenfalls die Verdrängung von Phosphorsäure durch Sauerstoff mit Hilfe der  $\Delta\mu$ -Auswertungen gezeigt werden.
- Aus der Sicht der ORR-Aktivität konnte leider nicht bestätigt werden, dass die erhöhte Temperatur die Kathodenkatalysatoroberfläche von Phosphorsäureadsorbaten befreit. Die durchgeführten Messungen und Auswertungen deuten darauf hin, dass das Adsorptionsverhalten von Phosphorsäurespezies vergleichbar mit den Messungen bei Raumtemperatur ist. Es ist also anzunehmen, dass adsorbierte Phosphorsäuremoleküle die ECSA verringern und damit die ORR verschlechtern. Ob die Temperatur einen Einfluss auf die Gesamtbelegung des Katalysators durch Phosphorsäurespezies hat, konnte mit diesen Messungen nicht nachgewiesen werden.

## 6.2 EINFLUSS DER ELEKTROLYTBELOADUNG UND DES TRÄGERMATERIALS

## 6.2.1 Ergebnisse der Polarisationskurvenauswertung

Durch die Variation der Phosphorsäurebeladung und des Trägermaterials auf der HT-PEM-Kathode war es möglich, deren Auswirkung auf die  $i$ - $U$ -Charakteristik der Zelle zu untersuchen. In Abbildung 6.7 sind die  $i$ - $U$ -Kennlinien von drei MEAs gezeigt, die sich in der Phosphorsäurebeladung der Kathode und im Trägermaterial des Katalysators (vgl. Abschnitt 3.5.1) unterscheiden.

Der Vergleich der Proben mit dem Standardkatalysator zeigt, dass mit steigender Phosphorsäurebeladung der Kathode die Zelleistung sinkt. Die Polarisationskurve mit 6g  $H_3PO_4$  pro g Pt liegt bei identischen Betriebsbedingungen deutlich unter der mit 2g  $H_3PO_4$  pro g Pt.

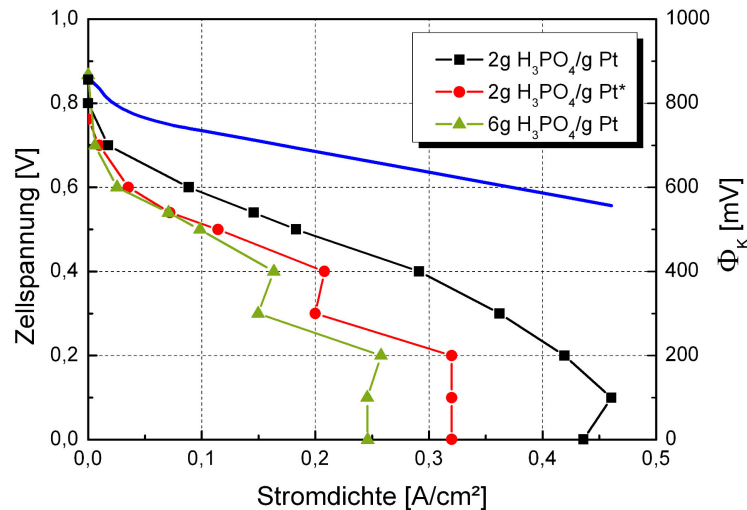


Abbildung 6.7.: Polarisationskurven von drei MEAs bei 110 °C. Der Unterschied zwischen den Proben besteht in der Beladung der Kathode mit Phosphorsäure (2g und 6g  $H_3PO_4$  pro g Pt) sowie im Trägermaterial des Katalysators. Die Kurve mit roten Kreisen repräsentiert eine MEA, bei der modifizierte Kohlenstoffnanoröhren als Trägermaterial [91] verwendet wurden. Die einzelnen Punkte zeigen an, bei welchen Wertepaaren XAS-Messungen durchgeführt wurden. Die Gasflüsse wurden relativ zur erreichten Stromdichte eingestellt:  $\lambda_{H_2}=1,2$ ,  $\lambda_{O_2}=2,0$ . Das abgeschätzte Kathodenpotential (blaue Kurve) beruht auf Ergebnissen aus Kapitel 4.1.2.

Dieses Verhalten lässt sich mit dem Verlust von ECSA durch den zusätzlichen Phosphorsäureelektrolyten beschreiben. Wird zu viel Phosphorsäure in der Elek-

trode verwendet, wird die offene Porosität in der Elektrode minimiert. Der Elektrolyt blockiert Gaskanäle, sodass die Diffusion von Sauerstoff zu den Platinpartikeln erschwert wird. Insgesamt steht dann weniger Katalysator für die ORR zur Verfügung. Als Resultat ist eine Verschlechterung der Zelleistung zu beobachten.

Der Leistungsunterschied der Proben mit gleicher Phosphorsäurebeladung, aber verschiedenen Trägermaterialien kann unterschiedliche Gründe haben. Es besteht die Möglichkeit, dass die Elektrode aus Kohlenstoffnanoröhren einen geringeren Porendurchmesser hat. Dadurch kann der Elektrolyt diese blockieren, wodurch die Gasdiffusion erschwert wird und der transportlimitierte Bereich frühzeitig die Leistung beeinträchtigt. Eine weitere Erklärung für die schlechtere Gesamtperformance bei dieser Probe könnte eine inhomogene Verteilung der Pt-Partikel auf dem Träger sein.

Um herauszufinden, ob Elektrolytbeladung und Trägermaterial eine Auswirkung auf die Phosphorsäureadsorption auf dem Kathodenkatalysator haben, wurden XAS-Messungen an unterschiedlichen Punkten der Polarisationskurve aufgenommen. Die Punkte in Graphik 6.7 zeigen die Wertepaare, an denen  $\Delta\mu$ -Spektren ausgewertet wurden.

### 6.2.2 Auswertung und Interpretation der XAS-Messungen

Um eine bessere Vergleichbarkeit der XAS-Messungen zu erlangen, ist in Abbildung 6.7 ebenfalls das über die Stromdichte abgeschätzte Kathodenpotential aufgetragen. Dessen Bestimmung erfolgte über die gleichen Annahmen wie im vorangegangenen Kapitel, obwohl die Betriebstemperatur nur 110 °C betrug. Es wird angenommen, dass dieser Temperaturunterschied keinen gravierenden Einfluss auf das Kathodenpotential besitzt, so lange Produktwasser in der Gasphase vorliegt. Die reduzierte Zelltemperatur soll dazu dienen, dass der zuvor gefundene Anteil an mobilen Phosphorsäureadsorbaten verkleinert wird, um verbesserte  $\Delta\mu$ -Spektren zu erhalten.

Des Weiteren wird für eine vereinfachte Auswertung vorausgesetzt, dass für alle Proben der Verlauf des Kathodenpotentials identisch mit dem in Abbildung 6.7 aufgetragen ist. Dies berücksichtigt nicht, dass für die beiden MEAs mit einer geringeren Performance das Kathodenpotential eigentlich stärker abfallen müsste. Aus diesem Grund könnte es sein, dass die tatsächlichen Potentiale für die entsprechenden  $\Delta\mu$ -Auswertungen niedriger als die angegebenen sind. Eine genauere Bestimmung des Kathodenpotentials für diese Proben war aber aus versuchstechnischen Gründen unter diesen Bedingungen nicht möglich.

Die Auftragung der  $\Delta\mu$ -Amplituden erfolgte nur bis zu einer Zellspannung von 300 mV. Bei niedrigeren Spannungen behindert der starke Einfluss der Transportüberspannung die Abschätzung des vorliegenden Kathodenpotentials.



*Einfluss der Elektrolytbeladung*

In Abbildung 6.8 ist der Vergleich der  $\Delta\mu$ -Auswertungen zwischen den Proben mit unterschiedlicher Phosphorsäurebeladung aufgetragen. Die jeweilige Referenzmessung, mit der die  $\Delta\mu$ -Spektren bestimmt wurden, ist durch den Nulldurchgang von POS und NEG der einzelnen Proben gezeigt.

Die erste Beobachtung aus diesen Auftragungen ist, dass unabhängig vom Trägermaterial die Beträge der Amplituden der 6g  $\text{H}_3\text{PO}_4$  Probe gegenüber den MEAs mit weniger Phosphorsäure auf der Kathode zu höheren Werten verschoben sind. Der Verlauf von NEG und POS mit dem Potential bleibt aber bei allen Messungen vergleichbar und entspricht weitestgehend den Auswertungen aus Abbildung 6.3.

Die doppelt so stark ausgeprägten Amplituden bei der Probe mit mehr Phosphorsäure auf der Kathode lassen sich dadurch erklären, dass mehr Pt-Partikel unmittelbar mit Phosphorsäure in Kontakt stehen. Wird angenommen, dass bei den jeweiligen Referenzmessungen der gleiche Prozentsatz an detektierbaren Phosphorsäureadsorbaten auf der Katalysatoroberfläche vorliegt, reagiert das  $\Delta\mu$ -Signal der Probe mit der größeren Pt/ $\text{H}_3\text{PO}_4$ -Grenzfläche stärker auf Veränderungen in der Adsorbatbelegung.

Werden die i-U-Kennlinien aus Abbildung 6.7 zu dieser Interpretation hinzugezogen, bedeutet mehr Kontakt zwischen Elektrolyt und aktivem Katalysator nicht unbedingt eine erhöhte Zelleistung. Zwar zeigen die  $\Delta\mu$ -Auswertungen, dass mehr Pt-Partikel der Kathode mit Elektrolyt in Kontakt stehen, was einer höheren Platinausnutzung entspricht. Gleichzeitig wird aber auch die Gasdiffusion in der Elektrode durch die Phosphorsäure limitiert. Für den Brennstoffzelleneinsatz sollte ein Optimum zwischen Platinausnutzung und Gasdiffusionslimitierung durch den Elektrolyten gefunden werden.

Die Tatsache, dass der Verlauf aller  $\text{PO}_4$ - $\Delta\mu$ -Auswertungen vergleichbar ist, zeigt, dass es sich um die gleichen Vorgänge auf der Platinoberfläche handeln muss. Mit Auftreten der Sauerstoffadsorbate verlagert sich das in Formel (6.1) beschriebene Gleichgewicht auf die Seite der spezifisch adsorbierten Phosphorsäurespezies. Damit konnte auch nachgewiesen werden, dass dieses Verhalten der Phosphorsäureadsorbate schon bei einer Betriebstemperatur von 110 °C stattfindet. Das stärker ausgeprägte Amplitudenpaar bei 750 mV könnte auf einen Wechsel in der Adsorptionsgeometrie der  $\text{PO}_4$ -Spezies hinweisen. Nart et al. [34] diskutierten ebenfalls eine Änderung in der  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ -Adsorption von  $\text{C}_{2V}$  (Bindung über zwei Sauerstoffatome,  $\text{PO}_{4(\text{brd})}$ ) nach  $\text{C}_5$  (Bindung über ein Sauerstoffatom,  $\text{PO}_{4(3\text{-fold-i})}$ ) mit dem Auftreten von Pt-OH-Bindungen auf der Katalysatoroberfläche. Gezeigt wurde dieses Verhalten aber nur im wässrigen Elektrolyt bei Potentialen über 900 mV.

Mit den durchgeführten XAS-Messungen kann dieses Verhalten nicht eindeutig bestätigt werden. Die gleichmäßige Zunahme der POS- und NEG-Beträge deutet aber auf eine Änderung der  $\text{PO}_4$ (3-fold-i)-Adsorbatanzahl hin.

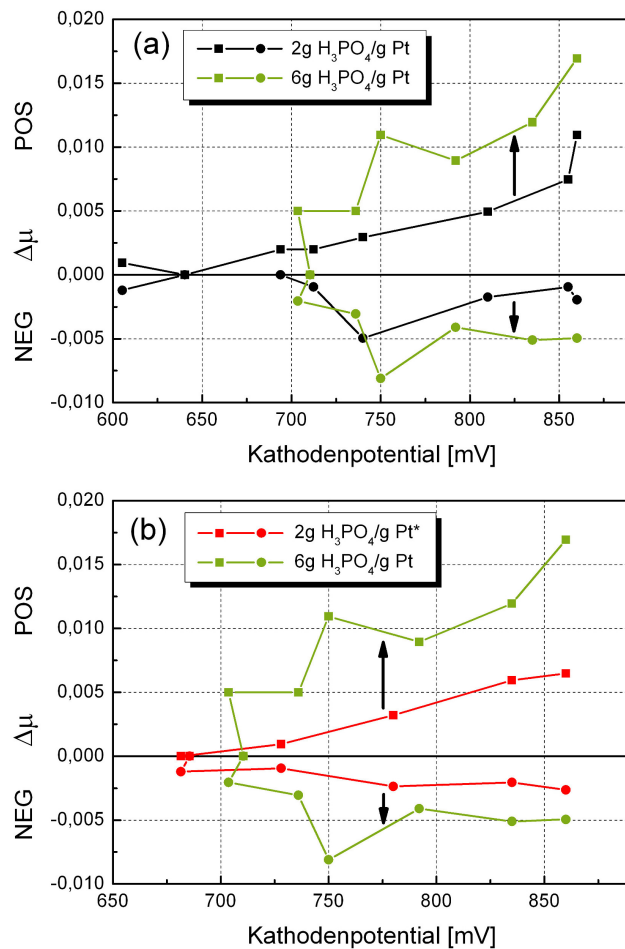


Abbildung 6.8.: POS- und NEG-Amplitudenauswertung der Proben mit unterschiedlicher Phosphorsäurebeladung bei ansteigendem Kathodenpotential. Die jeweiligen Farben entsprechen den Messungen aus Abbildung 6.7. (a) Identisches Trägermaterial. (b) Katalysatorträger aus modifizierten Kohlenstoffnanoröhren.

*Einfluss des Trägermaterials*

Die Auswertung der  $\Delta\mu$ -Amplituden von Proben mit gleicher Phosphorsäurebeladung und unterschiedlichen Trägermaterialien (Abb. 6.9) zeigt keine Unterschiede bei steigendem Kathodenpotential. Daraus kann geschlossen werden, dass zumindest das Verhältnis zwischen Platinoberfläche und adsorbierter Phosphorsäure bei beiden Proben vergleichbar ist. Die schlechtere Performance der Zelle mit dem alternativen Trägermaterial (vgl. Abbildung 6.7) kann nicht über eine „Überflutung“ der Elektrode mit Phosphorsäureelektrolyt erklärt werden. Die XAS-Auswertung gibt keinen Hinweis darauf.

Insgesamt hat das alternative Trägermaterial keinen Einfluss auf den Verlauf der  $\Delta\mu$ -Amplituden bezogen auf das Kathodenpotential. Daraus lassen sich keine positiven oder negativen Schlüsse für dieses Trägermaterial hinsichtlich der Vergiftung des Kathodenkatalysators durch Phosphorsäure ziehen. Die schlechtere Gesamtperformance dieser MEA muss daher durch andere Parameter bedingt sein, die keinen Einfluss auf die  $\Delta\mu$ -XANES-Auswertung besitzen.

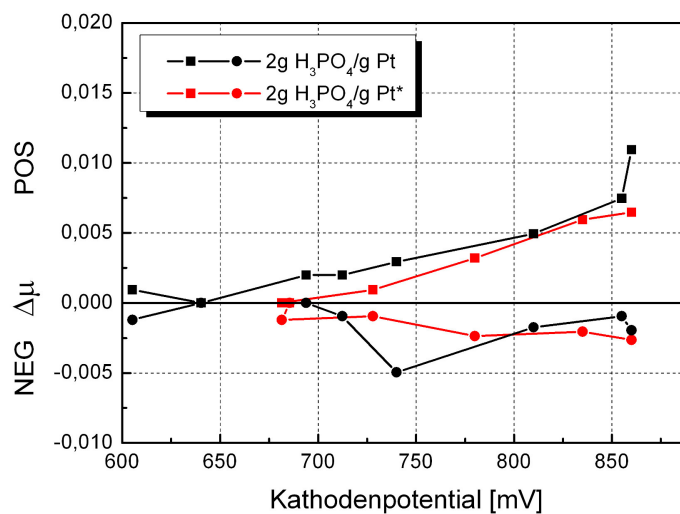


Abbildung 6.9.: POS- und NEG-Amplitudenauswertung über das Kathodenpotential. Die einzelnen Proben unterscheiden sich im Trägermaterial des verwendeten Kathodenkatalysators.

### 6.2.3 Zusammenfassung der Ergebnisse

- Der Vergleich der i-U-Kennlinien der unterschiedlichen Proben legte dar, dass sowohl die MEA mit einer erhöhten Phosphorsäurebelastung auf der Kathode als auch die MEA mit einem alternativen Trägermaterial bei gleichen Betriebsbedingungen eine schlechtere Gesamtperformance zeigten. Erklärt wurde dieses Verhalten durch die Blockierung der Gaskanäle mit Elektrolyt und einer damit verbundenen Erhöhung der Diffusionsüberspannung.
- Die  $\Delta\mu$ -XANES-Auswertung der Probe mit einer erhöhten Phosphorsäurebelastung zeigte ebenfalls höhere  $\Delta\mu$ -Amplituden verglichen mit den anderen Proben. Dieses Ergebnis veranschaulicht die Tatsache, dass mehr Pt-Partikel direkt mit Phosphorsäure in Kontakt stehen. Diese erhöhte Ausnutzung des Platins in der Elektrode birgt aber keinen Vorteil für die Zelleistung, wenn die Phosphorsäure die Gaskanäle durch die Elektrode blockiert und die Diffusion von Reaktanten erschwert.
- Die  $\Delta\mu$ -Ergebnisse der Proben mit unterschiedlichen Trägermaterialien zeigten, dass bei beiden Auswertungen ein vergleichbares Adsorptionsverhalten von Phosphorsäure vorlag. Ein direkter Rückschluss aus den XAS-Messungen auf die Gründe, warum die Kohlenstoffnanoröhrenzelle eine schlechtere Performance zeigt, konnte nicht getroffen werden.
- Alle ausgewerteten  $\Delta\mu$ -Spektren zeigten das gleiche Verhalten mit steigendem Potential wie die in Abschnitt 6.1.1 gezeigte Auswertung. Die Vorgänge auf der Kathode werden somit weder von der niedrigeren Betriebstemperatur, noch vom Trägermaterial und der Phosphorsäurebelastung signifikant beeinflusst.

## 6.3 TEMPERATURABHÄNGIGKEIT DER PHOSPHORSÄUREADSORPTION

6.3.1 *Messung der Phosphorsäurebelegung bei unterschiedlichen Temperaturen*

Um die temperaturabhängige Adsorption von Phosphorsäurespezies auf der Kathode zu untersuchen, wurden XAS-Messungen bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt. Hierzu wurde die Zelle auf einer konstanten Spannung von 0,54 V gehalten, wobei die Zelltemperatur ausgehend von 160 °C in 10 °C Schritten auf 60 °C abgekühlt wurde. Die Aufnahme der XAS-Spektren erfolgte nach jeder Temperaturänderung.

Neben dem Einfluss der Temperatur auf das Adsorptionsverhalten von Phosphorsäure muss bei diesen Messungen auch das Kathodenpotential beachtet werden. Denn obwohl die Zellspannung auf einem konstanten Wert gehalten wurde, ist eine Änderung des Kathodenpotentials vorhanden. Hervorgerufen wird diese durch eine Verschlechterung der Membranleitfähigkeit durch die Herabsetzung der Zelltemperatur. Dadurch wird der Zellstrom bei gleichbleibender Zellspannung mit sinkender Temperatur ebenfalls reduziert. Bei niedrigeren Strömen ist die Überspannung auf der Kathode kleiner, wodurch das effektive Kathodenpotential ansteigt. In der durchgeführten Messung liegt der Zellstrom zwischen 0,12 A/cm<sup>2</sup> (160 °C) und 0,02 A/cm<sup>2</sup> (60 °C). Durch eine Abschätzung des Kathodenpotentials verglichen mit dem in Kapitel 6.1.1 ergibt sich für 160 °C ein Kathodenpotential von ca. 680 mV, welches sich schrittweise auf ca. 770 mV bei 60 °C erhöht. In dieser Abschätzung nicht enthalten ist der Einfluss der Temperatur auf das Butler-Volmer-Verhalten der ORR.

Die Ergebnisse der  $\Delta\mu$ -Auswertung in Abhängigkeit der Temperatur sind in Abbildung 6.10 aufgetragen. Die abgeschätzten Kathodenpotentiale der einzelnen Messungen sind auf der zweiten x-Achse angegeben. Als Referenz für die Auswertung der  $\Delta\mu$  diente die Messung bei 160 °C. Hierbei wurde angenommen, dass bei der höchsten Temperatur die geringste Adsorbatbelegung des Katalysators vorhanden ist.

Der Trend von POS als auch NEG zeigt eine Abnahme der gemessenen Amplitudenbeträge mit steigender Temperatur bzw. fallendem Kathodenpotential. Dieses Verhalten zeigt zum einen, dass die Annahme für die Referenzmessung richtig ist. Des Weiteren ist die gleichmäßige Abnahme des positiven und negativen Amplitudenbetrags ein Hinweis darauf, dass nur die PO<sub>4(3-fold-i)</sub>-Signatur vorherrscht. Für den Fall, dass ein Einfluss von Sauerstoffadsorbaten (bei hohen Potentialen) oder von PO<sub>4(atop/brd)</sub> (am wahrscheinlichsten bei niedrigen Temperaturen) vorhanden wäre, dürfte in diesem Bereich nur eine geschwächte oder keine NEG Amplitude messbar sein. Die Auswertung zeigt aber eine ausgeprägte NEG Amplitude bei niedrigen Temperaturen respektive hohen Potentialen, was dieser Annahme widerspricht.

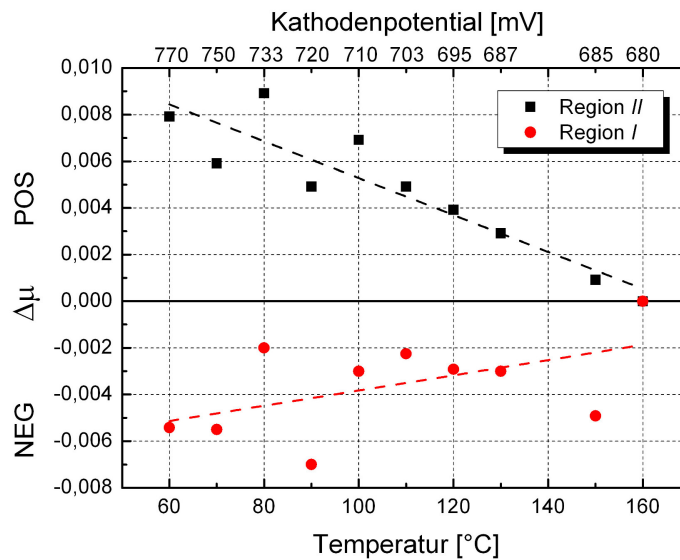


Abbildung 6.10.:  $\Delta\mu$ -Auswertung in Abhängigkeit von der Zelltemperatur. Die Messungen wurden bei einer konstanten Zellspannung von 540 mV und in Temperaturschritten von  $\Delta T=10^\circ\text{C}$  durchgeführt. Aufgrund der Temperaturabhängigkeit des Membranwiderstandes wird mit sinkender Temperatur der Zellstrom ebenfalls geringer. Die entsprechend abgeschätzten Kathodenpotentiale sind für die einzelnen Messungen mit angegeben. Die gestrichelte Linie zeigt den Trend der  $\Delta\mu$ -Amplituden mit der Temperatur. Anode:  $\text{H}_2$ : 54 ml/min ( $\lambda_{\text{H}_2}=2,3$ ), Kathode:  $\text{O}_2/\text{N}_2$ : 27/108 ml/min ( $\lambda_{\text{O}_2}=2,3$ ).

Die Ausreißer in der Auswertung bei 150 °C, 90 °C und 80 °C werden der Normierung der Daten auf eine Basislinie zugeschrieben. Liegen einzelne  $\Delta\mu$ -Spektren nicht auf der gleichen Basis wie die anderen Messungen, kommt es zu einer Verschiebung der  $\Delta\mu$ -Amplituden relativ zur Basis. Wird angenommen, dass sich nur ein spezifisches Adsorbat über eine Messreihe ändert, kann der Betrag der Differenz aus POS- und NEG-Amplitude darauf hindeuten, dass ein solcher Normierungsfehler vorliegt. Eine Veranschaulichung der Basislinienproblematik ist in Anhang A.2 aufgeführt. Diese Differenzbildung für die  $\Delta\mu$ -Werte aus Abbildung 6.10 ist in 6.11 dargestellt. Der gleichmäßige Abfall von  $|\text{POS} - \text{NEG}|$  über die Temperatur zeigt, dass die Ausreißer aus 6.10 nicht mehr so stark ausgeprägt sind. Daraus kann geschlossen werden, dass die Basislinie bei den angesprochenen Auswertungen leicht zugunsten der positiven (80 °C) bzw. negativen (150 °C und 90 °C) Amplitude verschoben war.

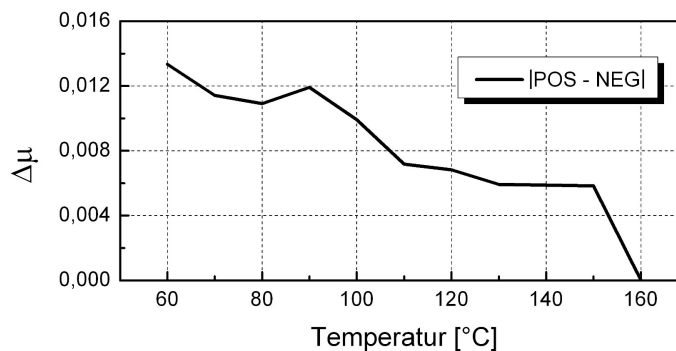


Abbildung 6.11.:  $|\text{POS} - \text{NEG}|$ -Auswertung der Daten aus Abbildung 6.10.

### 6.3.2 Interpretation der $\Delta\mu$ -Spektren

Bei den gewählten Untersuchungsparametern kann die  $\Delta\mu$ -Auswertung aus dem vorangegangenen Abschnitt 6.3.1 sowohl bezüglich des Kathodenpotentials als auch in Abhängigkeit des Temperatureinflusses diskutiert werden. Im Folgenden wird auf beide möglichen Zusammenhänge mit der Phosphorsäureadsorption eingegangen.

#### *Potentialabhängigkeit*

Das Potentialfenster dieser Messreihe ist mit ca. 100 mV relativ klein. Nichtsdestotrotz befindet es sich in einem Potentialbereich, in dem unterschiedliche

Adsorptionsvorgänge auf der Katalysatoroberfläche stattfinden. Abbildung 6.12 zeigt den Ausschnitt zwischen 800 mV und 650 mV aus Abbildung 6.4. Um einen besseren Vergleich mit der durchgeführten Messreihe zu ermöglichen, ist das Kathodenpotential ebenfalls absteigend aufgetragen.

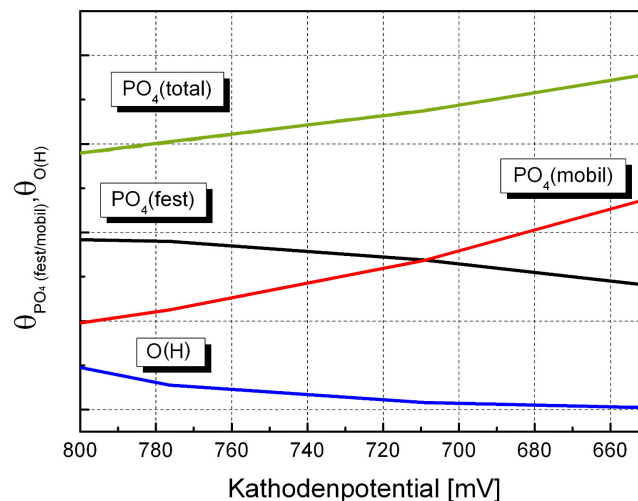


Abbildung 6.12.: Ausschnitt des Potentialbereichs (800 - 650 mV) aus Abbildung 6.4. Die einzelnen Kurven zeigen die gefundenen Adsorbatbelegungen in Abhängigkeit vom Kathodenpotential. Die Gesamtbelegung von  $\text{PO}_4$  sowie die Sauerstoffadsorption sind [37] entnommen. Zelltemperatur  $180^\circ\text{C}$ .

Der untersuchte Potentialbereich zeigt den Anfang der Sauerstoffadsorption mit steigendem Potential. Es hat sich aber gezeigt, dass kein Einfluss von Sauerstoffadsorbaten in der  $\Delta\mu$ -Auswertung zu beobachten war. Daraus wird geschlossen, dass der niedrige Anteil von O(H) an der Gesamtbelegung keinen Einfluss auf die  $\Delta\mu$ -Signaturen hat.

In diesem Bereich zwischen 800 mV und 650 mV und  $180^\circ\text{C}$  findet jedoch die Verschiebung des  $\text{PO}_4$ -Gleichgewichts statt. Mit fallendem Kathodenpotential nimmt der spezifisch adsorbierte und damit der für die  $\Delta\mu$  sichtbare Anteil an  $\text{PO}_4$  ab. Im Gegenzug steigt der Anteil an  $\text{PO}_4$  an. Dieses Verhalten entspricht den Beobachtungen aus Abbildung 6.10. Es ist somit zu klären, ob die gezeigte Reduktion der  $\Delta\mu$ -Signalstärke nur durch die Änderung des Kathodenpotentials hervorgerufen wird.

Vergleicht man die Steigungen der NEG-Amplitude der Messung bei  $180^\circ\text{C}$  mit der Messung bei wechselnder Betriebstemperatur im gleichen Potentialbereich, ergibt sich für die Messung mit steigender Temperatur eine ungefähr dreifach



schnellere Abnahme des  $\Delta\mu$ -Signals als bei konstanter Temperatur. Dies ist ein Hinweis darauf, dass die Temperatur eine wichtige Rolle für das Adsorptionsverhalten von  $\text{PO}_4$  spielt und die hervorgerufenen Potentialänderungen nicht der alleinige Auslöser für das  $\Delta\mu$ -Verhalten in Abbildung 6.10 ist.

#### *Temperaturabhängigkeit*

Unter der Annahme, dass sich nur eine geringe Menge an Sauerstoffadsorbaten auf der Kathode befindet, entspricht sowohl die gefundene POS- als auch die NEG-Amplitude nur der  $\text{PO}_{4(3\text{-fold-i})}$ -Signatur. Die Abnahme der Amplituden mit steigender Temperatur kann dabei über zwei Prozesse erklärt werden.

Mit steigender Temperatur nimmt die Mobilität der Phosphorsäureadsorbate zu. Das in Formel (6.1) beschriebene Gleichgewicht verschiebt sich somit auf die Seite von  $\text{PO}_{4_{ads,mobil}}$ . Mit der wachsenden Beweglichkeit der Adsorbate nimmt der Anteil an  $\text{PO}_{4_{ads,fest}}$  ab, wodurch die  $\Delta\mu$ -Signatur abgeschwächt wird.

Die zweite Möglichkeit die in Abbildung 6.10 gezeigte Entwicklung zu interpretieren, liegt in der Annahme, dass mit steigender Temperatur der Bedeckungsgrad der Phosphorsäure abnimmt. Durch die Verringerung der Anzahl an Adsorbaten wird das spezifische  $\Delta\mu$ -Signal ebenfalls reduziert. Ein solches Verhalten wird von Zelenay et al. [33] beschrieben. Durch die Extrapolation ihrer FT-IR-Daten von niedrigen zu hohen Temperaturen (180 °C) zeigte sich eine Abnahme der Gesamtbedeckung von 100% (bei <70 °C) auf 70% bei ca. 180 °C. Verglichen mit den dargestellten Daten ist diese Abnahme mit der Temperatur ca. 6 mal niedriger. Es muss dabei aber darauf hingewiesen werden, dass sich die Versuchsparameter der verglichenen Messungen stark unterscheiden.

Das Fazit dieser Interpretation ist, dass die Temperaturänderung verglichen mit der Potentialänderung den größeren Einfluss auf die  $\Delta\mu$ -Ergebnisse hat. Die Tatsache, dass sich bei den durchgeführten Messungen neben der Temperatur auch das Kathodenpotential ändert, hat nur einen geringen Einfluss auf die  $\Delta\mu$ -Entwicklung. Des Weiteren ist der Trend der Adsorption, welcher durch die Potentialänderung hervorgerufen wird, identisch mit dem des Temperatureinflusses. Die Abnahme der Signaturamplitude mit der Temperatur entspricht somit der, welche auch durch ein fallendes Kathodenpotential hervorgerufen wird.

Die in der Literatur beschriebene Abnahme der Phosphorsäureadsorbate auf einer Platinoberfläche mit steigender Temperatur konnte mit Hilfe der durchgeführten XAS-Messungen auch für eine HT-PEM-Brennstoffzelle bestätigt werden. Die Messdateninterpretation lieferte aber zwei mögliche Prozesse (Verlagerung des Gleichgewichts zu  $\text{PO}_{4_{ads,mobil}}$  und Reduktion von  $\text{PO}_{4_{ads}}$  mit steigender Temperatur), welche die Messergebnisse beschreiben konnten.

Es ist davon auszugehen, dass beide beschriebenen Prozesse parallel ablaufen. Insgesamt kann aber mit Hilfe der  $\Delta\mu$ -XANES eine Schwächung der  $\text{PO}_4$ -Platin-Bindung durch die Temperaturerhöhung bestätigt werden.

### 6.3.3 Zusammenfassung der Ergebnisse

- Mit Hilfe der durchgeführten XAS-Messungen bei einer konstanten Zellspannung und wechselnden Betriebstemperaturen konnte ein eindeutiger Zusammenhang zwischen Temperatur und  $\Delta\mu$ -Signatur hergestellt werden. Durch die Wahl einer geeigneten Zellspannung wurde der Einfluss von Sauerstoffadsorbaten auf der Pt-Oberfläche minimiert, sodass nur die Signatur von  $\text{PO}_4$  (3-fold-i) vorherrschte. Gefunden wurde eine Abnahme der  $\Delta\mu$ -Amplituden hin zu höheren Temperaturen.
- Aufgrund der verwendeten Betriebsparameter der Brennstoffzelle konnte neben der Temperaturänderung eine Änderung des Kathodenpotentials nicht ausgeschlossen werden. Die Untersuchungen zeigten, dass die abgeschätzte Potentialentwicklung das gleiche Verhalten der  $\Delta\mu$ -Amplituden hervorruft. Durch den Vergleich mit vorangegangenen Messungen bei konstanter Temperatur und wechselnden Potentialen konnte die gemessene Abnahme der Signaturamplituden aber nicht allein auf die Potentialänderung zurückgeführt werden.
- Der Effekt der Temperaturerhöhung auf das  $\Delta\mu$ -Ergebnis wurde über zwei mögliche Prozesse erklärt.
  1. Mit steigender Temperatur verlagert sich das Gleichgewicht der Phosphorsäureadsorbate von  $\text{PO}_{4_{ads,fest}}$  zu  $\text{PO}_{4_{ads,mobil}}$ .
  2. Durch die Temperaturerhöhung steigt die Desorptionsrate von Phosphorsäure und der Bedeckungsgrad sinkt.

Nachdem keine Unterscheidung der einzelnen Prozesse möglich war, ist anzunehmen, dass beide simultan stattfinden. Insgesamt kann aber festgehalten werden, dass durch die Temperaturerhöhung die Bindung zwischen Katalysator und Phosphorsäureadsorbat auf jeden Fall geschwächt wird, wodurch wieder mehr ECSA für die Sauerstoffreduktion zur Verfügung steht.

---

## ZUSAMMENFASSUNG, SCHLUSSFOLGERUNGEN UND AUSBLICK

---

Ziel dieser Arbeit war es, chemische Vorgänge in einer HT-PEM-Brennstoffzelle unter realistischen Betriebsbedingungen zu identifizieren und zu charakterisieren. Dies wurde mit einer Kombination aus Referenzelektrodenmessungen und XAS-Untersuchungen erreicht. Untenstehend sind die wichtigsten Ergebnisse in drei Teilkapiteln zusammengefasst.

### 7.1 BRENNSTOFFZELLENPOTENTIALE UND REFERENZELEKTRODENMESSUNG

Diese Arbeit hat gezeigt, dass es für ein besseres Verständnis der Vorgänge in einer Brennstoffzelle wichtig ist, die Brennstoffzellenpotentiale der Anode sowie die der Kathode bei bestimmten Betriebspunkten zu kennen. Erst dadurch besteht die Möglichkeit eines direkten Vergleichs mit elektrochemischen Messungen, die in einer Drei-Elektroden-Anordnung durchgeführt wurden.

Durch den Einsatz einer Referenzelektrodenanordnung war es in dieser Arbeit zum ersten Mal möglich, die Potentiale einer PBI-HT-PEM-Brennstoffzelle während des normalen Betriebs zu bestimmen. Mit Hilfe dieser Messungen konnte neben der ORR-Aktivität des Kathodenkatalysators auch der Einfluss der CO-Vergiftung der Anode auf das Kathodenüberpotential untersucht werden. Die Erkenntnis, dass eine CO-Vergiftung der Anode die Kathode so stark beeinflussen kann, ist der Betriebstemperatur der HT-PEM-BZ geschuldet. Bei Niedertemperaturbrennstoffzellen, deren Potentiale mit Referenzelektroden gemessen wurden, war dieser Nachweis bisher nicht möglich. Die Sensibilität gegenüber einer CO-Vergiftung ist bei NT-PEM-Brennstoffzellen so hoch, dass schon geringste Mengen an CO ausreichen, um die Brennstoffzellenreaktion zum Erliegen zu bringen. Eine exakte Unterscheidung, von welcher Elektrode die Überspannungen ausgehen, war bei diesen Untersuchungen nicht möglich.

Für zukünftige Referenzelektrodenmessungen an PBI-HT-PEM-Brennstoffzellen wäre es von Vorteil, eine elegantere Lösung für die ionische Verbindung zwischen Referenzelektrode und Zelle zu erarbeiten. Die Handhabung der beschriebenen Anordnung ist entsprechend komplex. Des Weiteren wäre der Einsatz von mehreren Referenzelektroden entlang des Gasflusses denkbar. Mit einem solchen

Versuchsaufbau könnten unterschiedliche Regionen der Zelle z.B. bezüglich der Reaktionsgasverarmung und der Kohlenstoffkorrosion analysiert werden. Diese Ergebnisse wären dann eine große Hilfe beim Design zukünftiger HT-PEM-MEAs.

## 7.2 CO-VERGIFTUNG UND ANODENBEFEUCHTUNG

### *CO-Vergiftung in einer HT-PEM-BZ*

Mit Hilfe von Wasserstoff-Pump- und Referenzelektrodenmessungen konnte gezeigt werden, wie sich die Potentiale einer HT-PEM-Brennstoffzelle bei Betrieb verhalten. Besonders der Einfluss von CO und CO+H<sub>2</sub>O auf die Brennstoffzellenleistung lieferte interessante Ergebnisse.

Die Wasserstoff-Pump-Experimente zeigten, dass im Falle einer CO-Vergiftung die CO-Konzentration im Anodengas nur einen geringen Einfluss auf das Anodenüberpotential hat. Der größte Verlust an Zelleistung entsteht, wenn Kohlenstoffmonoxid die Zelle erreicht. Die sich einstellende Gleichgewichtsbelegung des Anodenkatalysators hängt dabei normalerweise von der Temperatur ab, wobei dies bei den durchgeführten Versuchen nicht eindeutig geklärt werden konnte. Die Konzentration von CO im Anodengas bestimmt die Zeitkonstante, bis sich diese Gleichgewichtsbelegung einstellt. Bei den gewählten Betriebsbedingungen reichten ca. 1 Vol.-% CO, um eine signifikante Verschlechterung der Katalysatoreigenschaften zu verursachen. Eine weitere Erhöhung der CO-Konzentration führte hingegen nur zu einer geringeren Verschlechterung.

Bei der reinen CO-Vergiftung konnte mit Hilfe der Referenzelektrodenmessung festgestellt werden, dass nicht nur das Anodenpotential durch die Vergiftung angehoben wird, sondern dass über 50% des Verlustes an Zellspannung durch den Anstieg des Kathodenüberpotentials bedingt werden. Als Erklärung für dieses Verhalten wurden ein Modell der Protonenflussverteilung bzw. die Möglichkeit der CO-Diffusion auf die Kathode vorgeschlagen. Bei beiden Erklärungsvorschlägen entstehen auf der gegenüberliegenden Kathode Areale, in denen die Brennstoffzellenreaktion nicht ablaufen kann. Somit verringert sich die Kathoden-ECSA effektiv durch die Anodenvergiftung.

Für das Design von HT-PEM-MEAs bedeuten diese Ergebnisse zum einen, dass der Trend zu immer niedriger beladenen Anoden nicht unbedingt von Vorteil ist. Durch eine Verkleinerung der ECSA auf der Anode wird im Fall einer CO-Vergiftung der betroffene Anodenbereich bezogen auf die Zellfläche größer. Der relative Verlust an Kathodenkatalysatoroberfläche wäre dann entsprechend stärker. Durch die steigende Anzahl an Bereichen, in denen keine Protonen die Kathode erreichen, verliert diese ebenfalls effektiv an ECSA, was sich zusätzlich negativ auf die Zelleistung auswirkt. Es ist also zu überdenken, ob eine Kostenreduktion durch die Verringerung des Anodenkatalysators die gewünschten Vorteile erbringt, wenn im Falle von CO im Anodengas eine Verschlechterung der

Zellperformance zu erwarten ist. Des Weiteren sollte die CO-Durchlässigkeit der Membran überprüft werden. Lässt sich die Diffusion von CO auf die Kathode unterbinden, ist der gesamte Leistungsverlust durch den Einfluss von CO auf die Elektroden ebenfalls geringer.

#### *Synergetischer Effekt der Anodenbefeuchtung auf die HT-PEM-BZ*

Ein Vorteil der PBI-basierten HT-PEM gegenüber Brennstoffzellen mit einer Nafionmembran ist, dass die Hochtemperatur-PEM-Brennstoffzelle nicht zusätzlich befeuchtet werden muss. Während eine wasserbasierte Protonenleitung der Nafionmembran sehr anfällig gegen Austrocknen ist, hält die Phosphorsäure die Protonenleitfähigkeit auch bei hohen Temperaturen und trockenen Reaktionsgasen aufrecht.

Die durchgeführten Messungen zeigten jedoch, dass eine Befeuchtung des Anodengases durchaus von Vorteil für die Zelleistung sein kann. Der positive Effekt des zugeführten Wassers kann dabei auf zwei Reaktionen zurückgeführt werden.

Als erstes ist hierbei der Zusammenhang zwischen Befeuchtung und Membranleitfähigkeit zu nennen, gezeigt durch die Referenzelektrodenmessungen. Bei einer Betriebstemperatur von über 140 °C wird Phosphorsäure in der Abwesenheit von Wasser dimerisiert oder bildet sogar komplexere Phosphorsäuremoleküle (Polyphosphorsäure). Verglichen mit der in wässriger Lösung vorliegenden Orthophosphorsäure sind diese Spezies schlechter protonenleitfähig. Durch eine zusätzliche Befeuchtung der Anode lässt sich das Gleichgewicht wieder in Richtung der Orthophosphorsäure verschieben, was eine Steigerung der Membranleitfähigkeit zur Folge hat. Durch die Reduzierung des Membranwiderstandes wird eine Steigerung der Gesamtzelleistung erreicht.

Neben dem positiven Effekt auf die Leitfähigkeit der Zellmembran wurde mit der  $\Delta\mu$ -XANES ebenfalls ein Einfluss von Wasser auf die CO-Vergiftung der Anode gefunden. Die CO-Adsorbatbelegung reduzierte sich mit steigender Anodenbefeuchtung. Als Erklärung kann die zunehmende Elektrooxidation von adsorbiertem CO dienen. Durch die Bereitstellung von Hydroxylgruppen über den eingebrachten Wasserdampf wurde CO oxidiert. Das entstehende CO<sub>2</sub> adsorbiert nicht auf der Platinkatalysatoroberfläche und beeinflusst die Zelleistung daher nicht. Einer auftretenden CO-Vergiftung kann also mit Hilfe einer zusätzlichen Anodenbefeuchtung entgegengewirkt werden.

Dieses Ergebnis ist insofern interessant für den technischen Einsatz der PBI-HT-PEM-BZ, als diese oft in Kombination mit einem vorgeschalteten Reformer betrieben wird. Der vom Reformer produzierte Wasserstoff enthält neben CO<sub>2</sub> sowohl das Katalysatorgift CO als auch Wasser. Durch eine geschickte Wahl der Betriebsbedingungen im Reformer kann die Menge an Wasser im Anodengas eingestellt und eine Leistungssteigerung der Brennstoffzelle erlangt werden.

Der Einfluss einer Anodenbefeuchtung auf die Zellperformance kann aber auch negativ sein. So muss die Möglichkeit der „Flutung“ der Brennstoffzelle ebenfalls thematisiert werden. In dieser Arbeit wurde gezeigt, dass die Menge an Wasser im Anodengas Einfluss auf die Transportlimitierung an der Anode und somit auf  $i_{max}$  haben. Wird zu viel Wasser in die Zelle eingebracht, bricht die Leistung komplett zusammen.

Insgesamt zeigen diese Ergebnisse, dass es durchaus sinnvoll sein kann, die Anode einer PBI-HT-PEM-BZ zusätzlich zu befeuchten. Die Komplexität des Gesamtsystems nimmt dadurch aber zu. Daher ist eine Abwägung zwischen dem zusätzlichen Aufwand (bzw. Kosten/Komplexität) durch eine Befeuchtung und dem daraus gezogenen Nutzen für die jeweiligen Anwendungen nötig.

### 7.3 ELEKTROLYTEINFLUSS AUF DEN KATHODENKATALYSATOR

Die Untersuchungen auf der Brennstoffzellenkathode hatten das Ziel herauszufinden, inwieweit der Phosphorsäureelektrolyt Einfluss auf den Platinkatalysator nimmt und welche Rolle dabei die Betriebsbedingungen der Brennstoffzelle spielen. Mit Hilfe von XAS-Messungen war es möglich, Phosphorsäureadsorbate auf dem Kathodenkatalysator zu identifizieren und ihr Verhalten bei unterschiedlichen Zellspannungen zu studieren. Die Abschätzung des Kathodenpotentials ermöglichte den Vergleich mit Literaturdaten.

Das interessanteste Resultat dieser Untersuchungen ist, dass sich bei den erhöhten Temperaturen im Brennstoffzellenversuch die Phosphorsäureadsorption von der bei Raumtemperatur unterscheidet. In Abhängigkeit von der Gesamtmenge an Adsorbaten auf der Oberfläche können sich adsorbierte Phosphorsäurespezies auf der Katalysatoroberfläche bewegen oder werden bei steigendem Bedeckungsgrad in spezifische Adsorptionsplätze gezwungen. Dieses Verhalten war bei Untersuchungen mit Phosphorsäure auf einer Pt-Elektrode bei Raumtemperatur nicht zu beobachten. Ein vergleichbares Verhalten zeigten aber Messungen mit Schwefelsäureadsorbaten.

Besonders auffällig wurde dieser potentialabhängige Wechsel von mobilen zu festen Adsorbaten auf dem Kathodenkatalysator mit dem Beginn der Sauerstoffadsorption ab Kathodenpotentialen  $>700$  mV. Wurde das Potential weiter erhöht, konnte eine Verdrängung der Phosphorsäureadsorbate durch Sauerstoff beobachtet werden, was auch mit Literaturdaten übereinstimmte.

Die Temperaturabhängigkeit der Phosphorsäurebelegung zeigte, dass mit fallender Zelltemperatur die  $\Delta\mu$ -Signaturstärke der Phosphorsäureadsorbate anstieg. Erklärt wurde dieses Verhalten durch einen Anstieg der Phosphorsäureadsorbate insgesamt bzw. über eine Verschiebung des Adsorptionsgleichgewichts zu Adsorbaten, die mit der  $\Delta\mu$ -XANES erfasst werden konnten. Beide Erklärungen zeigen aber, dass die Temperatur einen großen Einfluss auf die Bindungsstärke zwischen Pt und Phosphorsäureadsorbat hat.

Die Untersuchung des Einflusses der Elektrolytbeladung sowie eines alternativen Trägermaterials zeigte, dass beide Faktoren keine nachweisbare Auswirkungen auf das Adsorptionsverhalten der Phosphorsäure besitzen. Es wurde jedoch gezeigt, dass durch eine erhöhte Elektrolytmenge in der Kathode eine höhere Platinausnutzung erreicht werden kann. Insgesamt wirkte sich eine höhere Elektrolytbeladung auf der Kathode aber negativ auf die Zelleistung aus. Es wird davon ausgegangen, dass die Phosphorsäure die offenen Gaskanäle in der Elektrode blockiert und dadurch die Diffusion der Reaktionsgase behindert.

In vorliegender Arbeit hat sich gezeigt, dass eine erhöhte Zelltemperatur die Anwesenheit von Phosphorsäureadsorbaten auf der Kathodenkatalysatoroberfläche reduzieren kann. Die zurzeit etablierten Betriebstemperaturen scheinen aber immer noch zu niedrig, um die Oberfläche komplett von Adsorbaten zu befreien. Eine Erhöhung der Zelltemperatur erscheint aber nicht sinnvoll, da dadurch andere Degradationsmechanismen der Zelle begünstigt werden. Es gilt zu überlegen, ob ein alternativer Elektrolyt (z.B. protonenleitende ionische Flüssigkeiten) oder ein verändertes Katalysatorsystem für diesen Typ Brennstoffzelle erforscht werden sollten.





# A

---

## ANHANG

---

### A.1 BEFEUCHTUNG DER BRENNSTOFFZELLENGASE

Zur Regulierung der Befeuchtung der untersuchten Brennstoffzellen werden die gewünschten Gase durch beheizbare Wasserreservoirs geleitet. Die Menge des Wassers, welches durch das Gas aufgenommen wird, ist von der Durchflussmenge, der Temperatur des Wassers sowie dem Druck im Befeuchter abhängig. Die Temperatur des Befeuchters wird über einen Temperaturfühler, welcher über eine Regelung mit den verwendeten Heizmatten am Befeuchter verbunden ist, eingestellt. Um einen möglichst geringen Temperaturgradienten zwischen Befeuchter und Umgebung zu bekommen, sind die verwendeten Befeuchter nach außen thermisch isoliert. Des Weiteren muss das einströmende Gas einen Glasfrittenfilter im Inneren des Befeuchters passieren. Damit wird gewährleistet, dass sich möglichst kleine Gasblasen mit einem großen Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis bilden, um eine möglichst hohe Sättigung zu erlangen. Das Fassungsvermögen der verwendeten Befeuchter lag bei ca. 1 L. Verwendet wurde nur destilliertes Wasser, um Verunreinigungen der Gase zu verhindern. Weiterhin wurden die Befeuchter drucklos betrieben, wodurch Atmosphärendruck angenommen werden kann. Ein schematischer Aufbau eines Befeuchters ist in Abbildung A.1 dargestellt.

Um ein Auskondensieren des Wasserdampfs in der Leitung vom Befeuchter zur Brennstoffzelle zu verhindern, wurde dieses Verbindungsrohr ebenfalls beheizt. Die Temperatur des Verbindungsrohres lag dabei höher als die des Befeuchters.

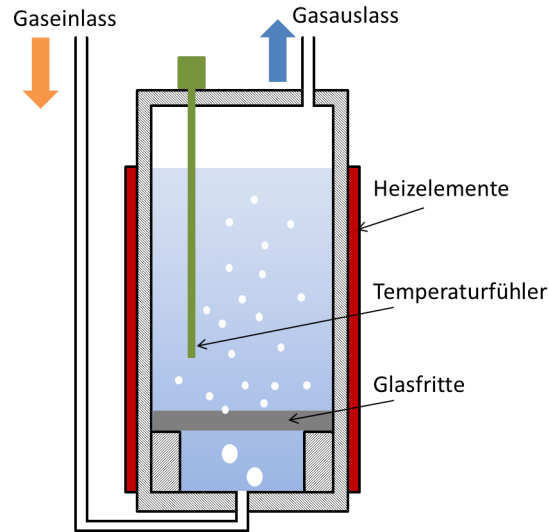


Abbildung A.1.: Schematische Darstellung eines Befeuchters.

Die theoretische Abschätzung der Wassermenge, die über den Befeuchter in die Zelle gebracht wird, kann über Formel A.1 berechnet werden.

$$m^* = \frac{p_{w,s} \cdot V^* \cdot M_w}{R_m \cdot T} \quad (\text{A.1})$$

Die Wassermasse pro Zeit ( $m^*$ ) berechnet sich danach aus dem Sättigungsdampfdruck des Wassers ( $p_{w,s}$ ), dem Volumenstrom des verwendeten Gases ( $V^*$ ), der molaren Masse von Wasser ( $M_w$ ), der Temperatur ( $T$ ) und der allgemeinen Gaskonstante ( $R_m$ ). Zur Berechnung der Sättigungsdampfdrucks wurde die Annäherung von Sonntag (A.2) [117] verwendet.

$$p_{w,s} = \exp\left(-6094,4642 \cdot \frac{1}{T} + 21,1249952 - 2,7245552 \cdot 10^{-2} \cdot T + 1,6853396 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 + 2,4575506 \cdot \ln T\right) \quad (\text{A.2})$$

Um zu überprüfen, ob die theoretisch berechnete Feuchte der Gase mit dem Messaufbau ermöglicht werden kann, wurden Messungen durchgeführt, um die transportierte Wassermasse zu bestimmen. Hierzu wurde bei einem konstanten Gasfluss über einen längeren Zeitraum (ca. 24 Stunden) das Wasser auskondensiert und gewogen. Die theoretisch berechneten Werte sowie die Messergebnisse sind in Abbildung A.2 aufgetragen.

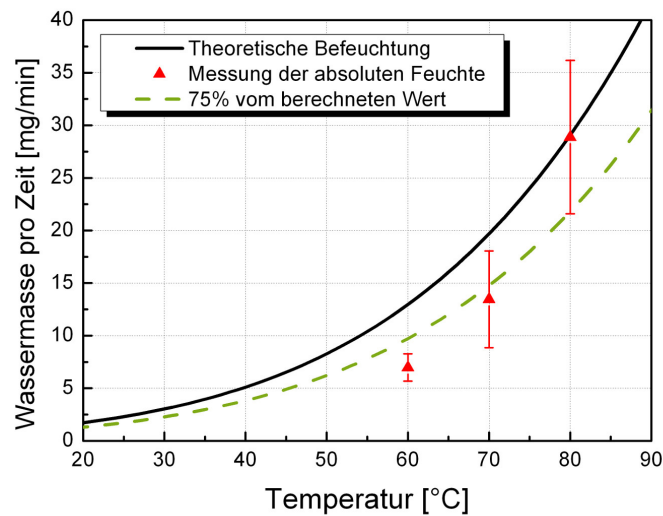


Abbildung A.2.: Theoretische Berechnung der transportierten Wassermasse in Abhängigkeit der Befeuchtertemperatur unter der Annahmen einer 100%igen Befeuchtung sowie die Ergebnisse der Messungen. Die gestrichelte Linie zeigt die absolute Wassermenge pro Zeit bei 75%iger Befeuchtung. Volumenstrom: 100 ml/min.

Aus der Auftragsangabe A.2 ist zu erkennen, dass die experimentell bestimmten Wassermengen unterhalb der theoretisch berechneten liegen. Weiterhin ist auffällig, dass der experimentelle Fehler mit steigender Befeuchtertemperatur ebenfalls zunimmt. Dieser Unterschied zwischen Theorie und Experiment kann auf zwei Hauptursachen zurückgeführt werden:

- Die durch die Glasfritte fein verteilten Gasblasen werden im Befeuchter nicht mit Wasser gesättigt. Die relative Feuchte entspricht dann nicht den erwarteten 100 %.
- Das transportierte Wasser wurde nicht komplett auskondensiert, wodurch eine geringere Menge bestimmt worden ist.

Aus den durchgeführten Experimenten und den bestimmten Fehlern muss angenommen werden, dass die reale Befeuchtung der Gase ca. 25% unter der theoretisch berechneten liegt. Alle Angaben in dieser Arbeit, die die absolute Feuchte betreffen, wurden über die Befeuchtertemperatur und den Gasfluss theoretisch bestimmt und um diesen Faktor korrigiert. Messungen mit Befeuchtertemperaturen  $>70\text{ °C}$  wurden nicht durchgeführt, da der auftretende Fehler in diesem Bereich zu groß ist.

A.2 ZUSATZINFORMATION ZUR  $\Delta\mu$ -XANES-AUSWERTUNG*Theoretische Berechnung von  $\Delta\mu$ -Spektren*

Der Cartoon in Abbildung A.3 stellt die Berechnung von Formel (3.12) graphisch dar. Mit Hilfe der theoretischen Bestimmung von  $\Delta\mu$ -Spektren lassen sich Messergebnisse bestimmten Adsorbaten und Adsorptionsgeometrien zuordnen.

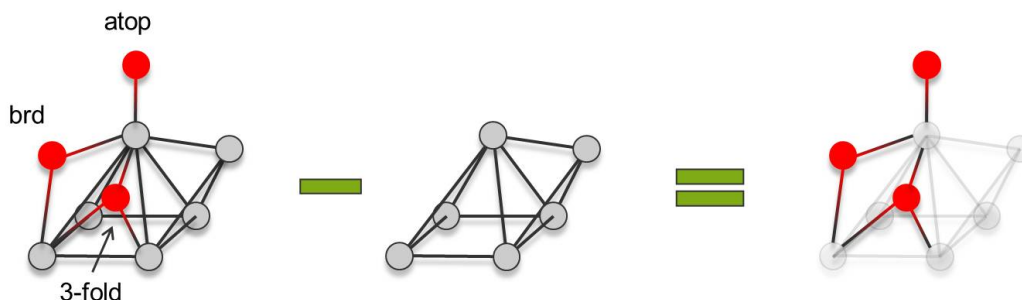


Abbildung A.3.: Graphische Darstellung der  $\Delta\mu$ -Berechnung mit Hilfe des FEFF8.0-Codes und unter Verwendung eines Janin-Pt<sub>6</sub>-Clusters. Durch die Bildung der Differenz eines Platinclusters mit Adsorbaten und dem ohne Adsorbate eliminiert sich die Pt-Clusterinformation. Als Ergebnis bleibt die Information des entsprechenden Adsorbats erhalten.

*Auswertung der  $\Delta\mu$ -Spektren*

Die Auswertung der  $\Delta\mu$ -Spektren erfolgt in erster Linie über die Bestimmung der Amplitudenhöhe der Signatur nahe der Absorptionskante (0 eV relativ zur Pt<sub>L<sub>3</sub></sub>-Absorptionskante), gezeigt in Abbildung A.4. Befindet sich nur eine Spezies auf der untersuchten Oberfläche, korrelieren die absoluten Werte der gefundenen Signaturextrema mit dem Bedeckungsgrad. Steigt die Anzahl an adsorbierten Molekülen, nimmt die Signaturstärke zu.

Befinden sich mehrere Adsorbate gleichzeitig auf der untersuchten Oberfläche, überlagern sich die jeweiligen Signaturen. Eine Aussage über die Entwicklung des Bedeckungsgrades lässt sich nur dann treffen, wenn sich die Signaturen in ihrer Form unterscheiden. Besitzt z.B. nur eine Signatur einen NEG-Betrag in Region I (vgl. Tabelle 3.1), so kann dieser für die Identifizierung der Bedeckungsgradentwicklung dieser Spezies dienen.

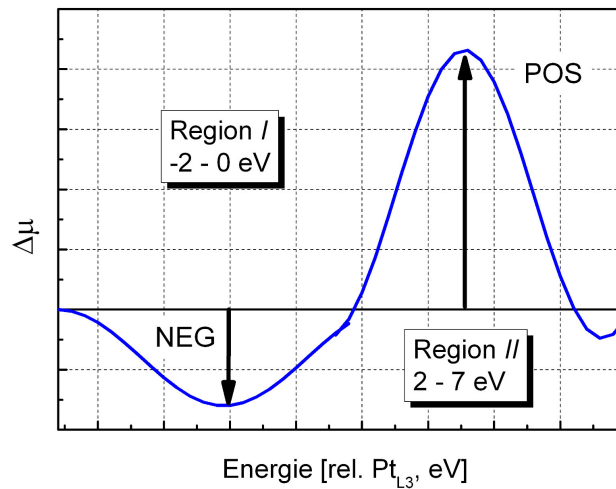


Abbildung A.4.: Darstellung eines fiktiven  $\Delta\mu$ -Spektrums sowie die Auswertung der POS- und NEG-Amplitude in den gekennzeichneten Regionen.

#### Fehlerbehebung in der $\Delta\mu$ -Auswertung

Bei der Normalisierung der  $\Delta\mu$ -Spektren kann es passieren, dass die Basislinie für einzelne  $\Delta\mu$ -Graphen leicht verschoben ist. Dieses fällt bei relativ hohen absoluten Amplituden kaum ins Gewicht. Sind die einzelnen Signaturen jedoch nicht so stark ausgeprägt, wie es z.B. bei PO<sub>4</sub> im HT-PEM-Betrieb der Fall ist, kann eine solche Verschiebung zur Falschinterpretation der Daten führen.

In Abbildung A.5 sind fiktive  $\Delta\mu$ -Signaturen gezeigt, welche eine lineare Zunahme erfahren. Während S<sub>1</sub> und S<sub>2</sub> die identische Basislinie besitzen, ist die Basis für S<sub>3</sub> zu höheren Werten verschoben. Durch die einfache Auswertung der einzelnen Amplituden zeigt der Betrag der negativen Amplitude bei Messung S<sub>3</sub> eine Abnahme, während die positive Amplitude eine stärkere Zunahme erfährt. Werden diese Werte ohne weitere Überprüfung interpretiert, führt es zu einem fehlerhaften Ergebnis.

Um zu überprüfen, ob die abweichende Messung wirklich dem Trend widerspricht oder ob eine Basisverschiebung vorliegt, kann der Betrag aus der Differenz von POS und NEG über die Messungen gebildet und aufgetragen werden. Entspricht jetzt die auffällige Messung ebenfalls dem Trend, kann daraus geschlossen werden, dass die abweichenden Messergebnisse aufgrund von Normierungsschwierigkeiten entstanden sind. Hervorgerufen werden diese meist

durch Unstetigkeiten im Spektrum, welche sich außerhalb des untersuchten Energiebereichs befinden.

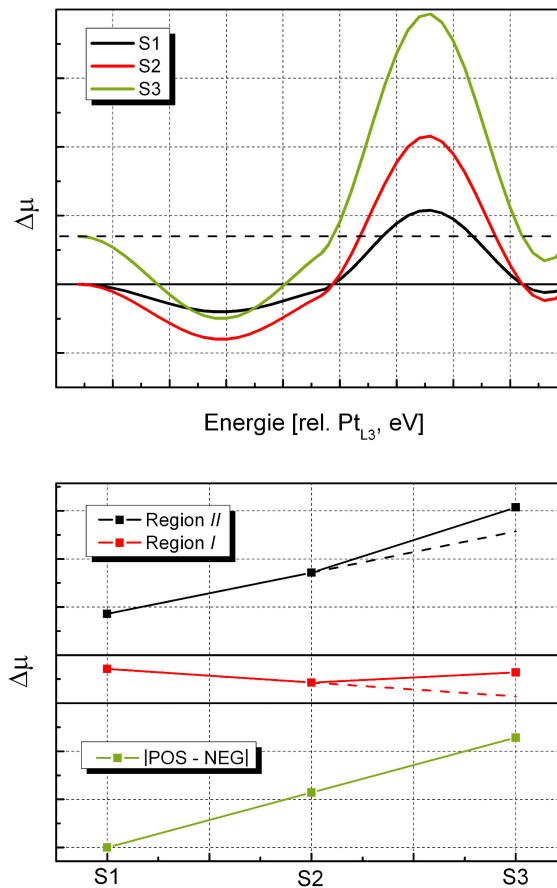


Abbildung A.5.: Darstellung von drei fiktiven  $\Delta\mu$ -Spektren sowie deren POS- und NEG-Auswertung. Zusätzlich ist die  $|POS - NEG|$ -Auswertung aufgetragen. Die Basis der Signatur S3 ist zu höheren Werten verschoben (gestrichelte Linie). Durch die Auswertung der Amplituden bezogen auf die falsche Basis zeigen NEG und POS einen abweichenden Verlauf. Wird dagegen der Betrag der Differenz aus negativer und positiver Amplitude betrachtet ist die dargestellte lineare Zunahme zu erkennen.

---

## LITERATURVERZEICHNIS

---

- [1] S. Randalls, "History of the 2 degrees C climate target," *Wiley Interdisciplinary Reviews: Climate Change*, Vol. 1, Nr. 4, pp. 598–605, 2010.
- [2] C. Le Quéré, R. J. Andres, T. Boden, T. Conway, R. A. Houghton, J. I. House, G. Marland, G. P. Peters, G. R. van der Werf, A. Ahlström, R. M. Andrew, L. Bopp, J. G. Canadell, P. Ciais, S. C. Doney, C. Enright, P. Friedlingstein, C. Huntingford, A. K. Jain, C. Jourdain, E. Kato, R. F. Keeling, K. Klein Goldewijk, S. Levis, P. Levy, M. Lomas, B. Poulter, M. R. Raupach, J. Schwinger, S. Sitch, B. D. Stocker, N. Viovy, S. Zaehle und N. Zeng, "The global carbon budget 1959–2011," *Earth System Science Data*, Vol. 5, Nr. 1, pp. 165–185, 2013.
- [3] J. O. Bockris und E. Justi, *Wasserstoff, Energie für alle Zeiten: Konzept einer Sonnen-Wasserstoff-Wirtschaft*. Augsburg: Augustus-Verlag, Sonderausgabe Ed., 1990.
- [4] K. Burke, "Fuel Cells for Space Science Applications," *1st International Energy Conversion Engineering Conference (IECEC)*, Portsmouth, Virginia, USA, 17 - 21 August 2003.
- [5] R. v. Helmolt und U. Eberle, "Fuel cell vehicles: Status 2007," *Journal of Power Sources*, Vol. 165, Nr. 2, pp. 833–843, 2007.
- [6] P. Costamagna und S. Srinivasan, "Quantum jumps in the PEMFC science and technology from the 1960s to the year 2000," *Journal of Power Sources*, Vol. 102, Nr. 1-2, pp. 242–252, 2001.
- [7] P. Costamagna und S. Srinivasan, "Quantum jumps in the PEMFC science and technology from the 1960s to the year 2000," *Journal of Power Sources*, Vol. 102, Nr. 1-2, pp. 253–269, 2001.
- [8] W. Vielstich, A. Lamm und H. A. Gasteiger, *Handbook of fuel cells*. Chichester (England): Wiley, op. 2003.
- [9] J. Larminie und A. Dicks, *Fuel cell systems explained*. Chichester und West Sussex: J. Wiley, 2 Ed., 2003.
- [10] J. Zhang, Z. Xie, J. Zhang, Y. Tang, C. Song, T. Navessin, Z. Shi, D. Song, H. Wang, D. P. Wilkinson, Z.-S. Liu und S. Holdcroft, "High temperature PEM fuel cells," *Journal of Power Sources*, Vol. 160, Nr. 2, pp. 872–891, 2006.

- [11] A. Chandan, M. Hattenberger, A. El-kharouf, S. Du, A. Dhir, V. Self, B. G. Pollet, A. Ingram und W. Bujalski, "High temperature (HT) polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFC) – A review," *Journal of Power Sources*, Vol. 231, pp. 264–278, 2013.
- [12] J. S. Wainright, J-T. Wang, D. Weng, R. F. Savinell und M. Litt, "Acid-Doped Polybenzimidazoles: A New Polymer Electrolyte," *Journal of The Electrochemical Society*, Nr. 142, pp. L121–L123, 1995.
- [13] M. H. Litt und R. F. Savinell, "Proton Conducting Polymers used as Membranes," *US Patent Nr. 5525436*, 11. Juni 1996.
- [14] Q. Li, J. O. Jensen, R. F. Savinell und N. J. Bjerrum, "High temperature proton exchange membranes based on polybenzimidazoles for fuel cells," *Progress in Polymer Science*, Vol. 34, Nr. 5, pp. 449–477, 2009.
- [15] N. Gourdoupi, J. Kallitsis und S. Neophytides, "New proton conducting polymer blends and their fuel cell performance," *Journal of Power Sources*, Vol. 195, Nr. 1, pp. 170–174, 2010.
- [16] J. A. Asensio, E. M. Sánchez und P. Gómez-Romero, "Proton-conducting membranes based on benzimidazole polymers for high-temperature PEM fuel cells. A chemical quest," *Chemical Society Reviews*, Vol. 39, Nr. 8, p. 3210, 2010.
- [17] K. Wippermann, C. Wannek, H.-F. Oetjen, J. Mergel und W. Lehnert, "Cell resistances of poly(2,5-benzimidazole)-based high temperature polymer membrane fuel cell membrane electrode assemblies: Time dependence and influence of operating parameters," *Journal of Power Sources*, Vol. 195, Nr. 9, pp. 2806–2809, 2010.
- [18] C.-Y. Chen und W.-H. Lai, "Effects of temperature and humidity on the cell performance and resistance of a phosphoric acid doped polybenzimidazole fuel cell," *Journal of Power Sources*, Vol. 195, Nr. 21, pp. 7152–7159, 2010.
- [19] C. H. Hamann und W. Vielstich, *Elektrochemie*. Weinheim und Chichester: Wiley-VCH, 1998.
- [20] J. Jiang und A. Kucernak, "Investigations of fuel cell reactions at the composite microelectrode | solid polymer electrolyte interface. I. Hydrogen oxidation at the nanostructured Pt | Nafion® membrane interface," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Vol. 567, Nr. 1, pp. 123–137, 2004.
- [21] B. Höhle, M. Boe, J. Bøggild-Hansen, P. Bröckerhoff, G. Colman, B. Emonts, R. Menzer und E. Riedel, "Hydrogen from methanol for fuel cells in mobile systems: development of a compact reformer," *Journal of Power Sources*, Vol. 61, Nr. 1-2, pp. 143–147, 1996.



- [22] D. Shekhawat, J. Spivey und D. A. Berry, *Fuel Cells: Technologies for Fuel Processing*. Elsevier professional, 1 Ed., 2011.
- [23] H. Igarashi, T. Fujino und M. Watanabe, "Hydrogen electro-oxidation on platinum catalysts in the presence of trace carbon monoxide," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Vol. 391, Nr. 1-2, pp. 119–123, 1995.
- [24] A. Rodrigues, J. Amphlett, R. Mann, B. Peppley und P. Roberge, "Carbon monoxide poisoning of proton-exchange membrane fuel cells," *Energy Conversion Engineering Conference, 1997. IECEC-97., Proceedings of the 32nd Intersociety*, pp. 768–773, 1997.
- [25] A. Heinzl, G. Bandlamudi und W. Lehnert, "High Temperature PEMFCs," *Fuel Cells*, pp. 951–957, 2009.
- [26] H. P. Dhar, "Performance Study of a Fuel Cell Pt-on-C Anode in Presence of CO and CO<sub>2</sub>, and Calculation of Adsorption Parameters for CO Poisoning," *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 133, Nr. 8, p. 1574, 1986.
- [27] D.-T. Chin und H. H. Chang, "On the conductivity of phosphoric acid electrolyte," *Journal of applied Electrochemistry*, Nr. 19, pp. 95–99, 1989.
- [28] W. Maier, T. Arlt, K. Wippermann, C. Wannek, I. Manke, W. Lehnert und D. Stolten, "Investigation of HT-PEFCs by Means of Synchrotron X-ray Radiography and Electrochemical Impedance Spectroscopy," *ECS Transactions*, Nr. 41, pp. 1413–1422, 2011.
- [29] G. Bandlamudi, *Systematic characterization of HT PEMFCs Containing PBI/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> systems. Thermodynamic analysis and Experimental investigations*. Logos-Verlag, 2011.
- [30] N. Sugishima, "Phosphorous Acid Impurities in Phosphoric Acid Fuel Cell Electrolytes," *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 141, Nr. 12, p. 3325, 1994.
- [31] S. Ye, H. Kita und A. Aramata, "Hydrogen and anion adsorption at platinum single crystal electrodes in phosphate solutions over a wide range of pH," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Vol. 333, Nr. 1-2, pp. 299–312, 1992.
- [32] Q. He, X. Yang, W. Chen, S. Mukerjee, B. Koel und S. Chen, "Influence of phosphate anion adsorption on the kinetics of oxygen electroreduction on low index Pt(hkl) single crystals," *Physical Chemistry Chemical Physics*, Vol. 12, Nr. 39, p. 12544, 2010.
- [33] P. Zelenay, B. Scharifker, Bockris J. OM und D. Gervasio, "A Comparison of the Properties of CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H and H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> in Relation to Fuel Cells," *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 133, Nr. 11, pp. 2262–2267, 1986.

- [34] F. C. Nart und T. Iwasita, "On the Adsorption of  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  and  $\text{H}_3\text{PO}_4$  on Platinum: An in situ FT-IR study," *Electrochimica Acta*, Nr. 37, pp. 385–391, 1992.
- [35] M. Weber, F. C. Nart, I. R. d. Moraes und T. Iwasita, "Adsorption of Phosphate Species on Pt(111) and Pt(100) As Studied by in Situ FTIR Spectroscopy," *The Journal of Physical Chemistry*, Vol. 100, Nr. 51, pp. 19933–19938, 1996.
- [36] M. C. Santos, D. W. Miwa und S. A. Machado, "Study of anion adsorption on polycrystalline Pt by electrochemical quartz crystal microbalance," *Electrochemistry Communications*, Nr. 2, pp. 692–696, 2000.
- [37] Q. He, B. Shyam, M. Nishijima, D. Ramaker und S. Mukerjee, "Mitigating Phosphate Anion Poisoning of Cathodic Pt/C Catalysts in Phosphoric Acid Fuel Cells," *The Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 117, Nr. 10, pp. 4877–4887, 2013.
- [38] A. Kamat, M. Herrmann, D. Ternes, O. Klein, U. Krewer und S. Scholl, "Experimental Investigations into Phosphoric Acid Adsorption on Platinum Catalysts in a High Temperature PEM Fuel Cell," *Fuel Cells*, Vol. 11, Nr. 4, pp. 511–517, 2011.
- [39] K.-L. Hsueh, E. Gonzalez und S. Srinivasan, "Electrolyte effects on oxygen reduction kinetics at platinum: A rotating ring-disc electrode analysis," *Electrochimica Acta*, Vol. 28, Nr. 5, pp. 691–697, 1983.
- [40] A. Tanaka, R. Adzic und B. Nikolic, "Oxygen reduction on single crystal platinum electrodes in phosphoric acid solutions," *Journal of the Serbian Chemical Society*, Nr. 64, pp. 695–705, 1999.
- [41] Z. Liu, J. S. Wainright, M. H. Litt und R. F. Savinell, "Study of the oxygen reduction reaction (ORR) at Pt interfaced with phosphoric acid doped polybenzimidazole at elevated temperature and low relative humidity," *Electrochimica Acta*, Vol. 51, Nr. 19, pp. 3914–3923, 2006.
- [42] L. Qingfeng, "Oxygen Reduction on Gas-Diffusion Electrodes for Phosphoric Acid Fuel Cells by a Potential Decay Method," *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 142, Nr. 10, p. 3250, 1995.
- [43] E. Yeager, M. Razaq, D. Gervasio, A. Razak und A. D. Tryk, "The electrolyte factor in  $\text{O}_2$  reduction electrocatalysis," *The Electrochemical Society*, Nr. 92-11, pp. 440–473, 1992.
- [44] S. J. Buelte, D. Lewis und G. Eisman, "Effects of Phosphoric Acid Concentration on Platinum Catalyst and Phosphoric Acid Hydrogen Pump Performance," *ECS Transactions*, Vol. 41(1), pp. 1955–1966, 2011.

- [45] A. Orfanidi, M. K. Daletou, L. Sygellou und S. G. Neophytides, "The role of phosphoric acid in the anodic electrocatalytic layer in high temperature PEM fuel cells," *Journal of Applied Electrochemistry*, 2013.
- [46] Q. Li, R. He, J.-A. Gao, J. O. Jensen und N. J. Bjerrum, "The CO Poisoning Effect in PEMFCs Operational at Temperatures up to 200 degrees C," *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 150, Nr. 12, pp. A1599 – A1605, 2003.
- [47] R. Jiang, H. R. Kunz und J. M. Fenton, "Electrochemical Oxidation of H<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>/CO Mixtures in Higher Temperature (T<sub>cell</sub>>100 degrees C) Proton Exchange Membrane Fuel Cells: Electrochemical Impedance Spectroscopy," *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 152, Nr. 7, p. A1329, 2005.
- [48] J. Turner, "Sustainable Hydrogen Production," *Science*, Nr. 305, pp. 972–974, 2004.
- [49] X. Cheng, Z. Shi, N. Glass, L. Zhang, J. Zhang, D. Song, Z.-S. Liu, H. Wang und J. Shen, "A review of PEM hydrogen fuel cell contamination: Impacts, mechanisms, and mitigation," *Journal of Power Sources*, Vol. 165, Nr. 2, pp. 739–756, 2007.
- [50] W. Vogel, L. Lundquist, P. Ross und P. Stonehart, "Reaction pathways and poisons—II," *Electrochimica Acta*, Vol. 20, Nr. 1, pp. 79–93, 1975.
- [51] M. L. Di Vona, P. Knauth, G. Alberti, A. Bergmann, D. Gerteisen und T. Kurz, "Modelling of CO Poisoning and its Dynamics in HTPEM Fuel Cells," *Fuel Cells*, Vol. 10, Nr. 2, pp. 278–287, 2010.
- [52] H. A. Gasteiger, N. Markovic, P. N. Ross und E. J. Cairns, "Carbon monoxide electrooxidation on well-characterized platinum-ruthenium alloys," *The Journal of Physical Chemistry*, Vol. 98, Nr. 2, pp. 617–625, 1994.
- [53] N. Markovic, C. A. Lucas, B. Grgur und P. Ross, "Surface Electrochemistry of CO and H<sub>2</sub>/CO Mixtures at Pt(100) Interface: Electrode Kinetics and Interfacial Structures," *The Journal of Physical Chemistry B*, Nr. 103(44), pp. 9616–9623, 1999.
- [54] A. Modestov, M. Tarasevich und A. Leykin, "CO electrooxidation study on Pt and Pt–Ru in H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> using MEA with PBI–H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> membrane," *Journal of Power Sources*, Vol. 196, Nr. 6, pp. 2994–3002, 2011.
- [55] M. K. Daletou, J. K. Kallitsis, G. Voyiatzis und S. G. Neophytides, "The interaction of water vapors with H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> imbibed electrolyte based on PBI/polysulfone copolymer blends," *Journal of Membrane Science*, Vol. 326, Nr. 1, pp. 76–83, 2009.

- [56] H. A. Gasteiger, N. M. Markovic und P. N. Ross, "H<sub>2</sub> and CO Electrooxidation on Well-Characterized Pt, Ru, and Pt-Ru. 2. Rotating Disk Electrode Studies of CO/H<sub>2</sub> Mixtures at 62 degrees C," *The Journal of Physical Chemistry*, Vol. 99, Nr. 45, pp. 16757–16767, 1995.
- [57] H. A. Gasteiger, N. M. Markovic und P. N. Ross, "H<sub>2</sub> and CO Electrooxidation on Well-Characterized Pt, Ru, and Pt-Ru. 1. Rotating Disk Electrode Studies of the Pure Gases Including Temperature Effects," *The Journal of Physical Chemistry*, Vol. 99, Nr. 20, pp. 8290–8301, 1995.
- [58] J. Siegmeier, N. Baba und K. Krischer, "Bistability and Oscillations during Electrooxidation of H<sub>2</sub>-CO Mixtures on Pt: Modeling and Bifurcation Analysis," *Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 111, Nr. 36, pp. 13481–13489, 2007.
- [59] S. Malkhandi, A. Bonnefont und K. Krischer, "Dynamic instabilities during the continuous electro-oxidation of CO on poly- and single crystalline Pt electrodes," *Surface Science*, Vol. 603, Nr. 10-12, pp. 1646–1651, 2009.
- [60] S. Malkhandi, P. Bauer, A. Bonnefont und K. Krischer, "Mechanistic aspects of oscillations during CO electrooxidation on Pt in the presence of anions: Experiments and simulations," *Catalysis Today*, Vol. 202, pp. 144–153, 2013.
- [61] C. Farrell, C. Gardner und M. Ternan, "Experimental and modelling studies of CO poisoning in PEM fuel cells," *Journal of Power Sources*, Vol. 171, Nr. 2, pp. 282–293, 2007.
- [62] T. Kadyk, S. Kirsch, R. Hanke-Rauschenbach und K. Sundmacher, "Autonomous potential oscillations at the Pt anode of a polymer electrolyte membrane fuel cell under CO poisoning," *Electrochimica Acta*, Vol. 56, Nr. 28, pp. 10593–10602, 2011.
- [63] S. Kirsch, R. Hanke-Rauschenbach, B. Stein, R. Kraume und K. Sundmacher, "The Electro-Oxidation of H<sub>2</sub>, CO in a Model PEM Fuel Cell: Oscillations, Chaos, Pulses," *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 160, Nr. 4, pp. F436–F446, 2013.
- [64] C. Roth, N. Benker, T. Buhrmester, M. Mazurek, M. Loster, H. Fuess, D. C. Koningsberger und D. E. Ramaker, "Determination of O[H] and CO Coverage and Adsorption Sites on PtRu Electrodes in an Operating PEM Fuel Cell," *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 127, Nr. 42, pp. 14607–14615, 2005.
- [65] A. Modestov, M. Tarasevich, V. Filimonov und E. Davydova, "CO tolerance and CO oxidation at Pt and Pt-Ru anode catalysts in fuel cell with polybenzimidazole-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> membrane," *Electrochimica Acta*, Vol. 55, Nr. 20, pp. 6073–6080, 2010.

- [66] B. Rohland und V. Plzak, "The PEMFC-integrated CO oxidation — a novel method of simplifying the fuel cell plant," *Journal of Power Sources*, Nr. 84, pp. 183–186, 1999.
- [67] Tom Smolinka, *Untersuchungen an einer mit Reformat betriebenen PEM-Brennstoffzelle*. Dissertation, Universität Ulm, Ulm, 21.06.2005.
- [68] F. N. Büchi und G. G. Scherer, "Investigation of the Transversal Water Profile in Nafion Membranes in Polymer Electrolyte Fuel Cells," *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 148, Nr. 3, p. A183, 2001.
- [69] H. Kuhn, B. Andreaus, A. Wokaun und G. Scherer, "Electrochemical impedance spectroscopy applied to polymer electrolyte fuel cells with a pseudo reference electrode arrangement," *Electrochimica Acta*, Vol. 51, Nr. 8-9, pp. 1622–1628, 2006.
- [70] G. Li und P. G. Pickup, "Measurement of single electrode potentials and impedances in hydrogen and direct methanol PEM fuel cells," *Electrochimica Acta*, Vol. 49, Nr. 24, pp. 4119–4126, 2004.
- [71] K. Mitsuda und T. Murahashi, "Air and fuel starvation of phosphoric acid fuel cells: A study using a single cell with multi-reference electrodes," *Journal of Applied Electrochemistry*, Vol. 21, Nr. 6, pp. 524–530, 1991.
- [72] S. B. Adler, B. T. Henderson, M. A. Wilson, D. M. Taylor und R. E. Richards, "Reference electrode placement and seals in electrochemical oxygen generators," *Solid State Ionics*, Nr. 134, pp. 35–42, 2000.
- [73] Z. Siroma, R. Kakitsubo, N. Fujiwara, T. Ioroi, S.-I. Yamazaki und K. Yasuda, "Compact dynamic hydrogen electrode unit as a reference electrode for PEMFCs," *Journal of Power Sources*, Vol. 156, Nr. 2, pp. 284–287, 2006.
- [74] G. Li und P. G. Pickup, "Analysis of performance losses of direct ethanol fuel cells with the aid of a reference electrode," *Journal of Power Sources*, Vol. 161, Nr. 1, pp. 256–263, 2006.
- [75] Z. Liu, J. Wainright, W. Huang und R. Savinell, "Positioning the reference electrode in proton exchange membrane fuel cells: calculations of primary and secondary current distribution," *Electrochimica Acta*, Vol. 49, Nr. 6, pp. 923–935, 2004.
- [76] W. He und T. van Nguyen, "Edge Effects on Reference Electrode Measurements in PEM Fuel Cells," *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 151, Nr. 2, pp. A185 – A195, 2004.
- [77] D. Gerteisen, "Realising a reference electrode in a polymer electrolyte fuel cell by laser ablation," *Journal of Applied Electrochemistry*, Vol. 37, Nr. 12, pp. 1447–1454, 2007.

- [78] G. Hinds und E. Brightman, "In situ mapping of electrode potential in a PEM fuel cell," *Electrochemistry Communications*, Vol. 17, pp. 26–29, 2012.
- [79] F. Scott, S. Mukerjee und D. E. Ramaker, "CO Coverage/Oxidation Correlated with PtRu Electrocatalyst Particle Morphology in 0.3 M Methanol by In Situ XAS," *Journal of Electrochemical Society*, Nr. 154 (5), pp. A396–A406, 2007.
- [80] D. Dixon, A. Habereeder, M. Farmand, S. Kaserer, C. Roth und D. E. Ramaker, "Space Resolved, in Operando X-ray Absorption Spectroscopy: Investigations on Both the Anode and Cathode in a Direct Methanol Fuel Cell," *The Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 116, Nr. 13, pp. 7587–7595, 2012.
- [81] J. Melke, A. Schoekel, D. Dixon, C. Cremers, D. E. Ramaker und C. Roth, "Ethanol Oxidation on Carbon-Supported Pt, PtRu, and PtSn Catalysts Studied by Operando X-ray Absorption Spectroscopy," *The Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 114, Nr. 13, pp. 5914–5925, 2010.
- [82] S. E. Shadle, J. E. Penner-Hahn, H. J. Schugar, B. Hedman, K. O. Hodgson und E. I. Solomon, "X-ray absorption spectroscopic studies of the blue copper site: metal and ligand K-edge studies to probe the origin of the EPR hyperfine splitting in plastocyanin," *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 115, Nr. 2, pp. 767–776, 1993.
- [83] J. A. Kirby, D. B. Goodin, T. Wydrzynski, A. S. Robertson und M. P. Klein, "State of manganese in the photosynthetic apparatus. 2. X-ray absorption edge studies on manganese in photosynthetic membrane," *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 103, Nr. 18, pp. 5537–5542, 1981.
- [84] D. E. Ramaker und D. C. Koningsberger, "The atomic AXAFS and delta mu XANES techniques as applied to heterogeneous catalysis and electrocatalysis," *Physical Chemistry Chemical Physics*, Vol. 12, Nr. 21, pp. 5514–5534, 2010.
- [85] G. Bunker, *Introduction to XAFS: A practical guide to X-ray absorption fine structure spectroscopy*. Cambridge, UK, New York: Cambridge University Press, 2010.
- [86] R. Viswanathan, R. Liu und E. S. Smotkin, "In situ x-ray absorption fuel cell," *Review of Scientific Instruments*, Vol. 73, Nr. 5, p. 2124, 2002.
- [87] C. Roth, N. Benker, M. Mazurek und F. Scheiba, "Development of an In-Situ Cell for X-ray Absorption Measurements During Fuel Cell Operation," *Advanced Engineering Materials*, Nr. 7, pp. 952–956, 2005.

- [88] E. Principi, A. Di Cicco, A. Witkowska und R. Marassi, "Performance of a fuel cell optimized for in situ X-ray absorption experiments," *Journal of Synchrotron Radiation*, Vol. 14, Nr. 3, pp. 276–281, 2007.
- [89] V. Croze, F. Ettingshausen, J. Melke, M. Soehn, D. Stuermer und C. Roth, "The use of in situ X-ray absorption spectroscopy in applied fuel cell research," *Journal of Applied Electrochemistry*, Vol. 40, Nr. 5, pp. 877–883, 2010.
- [90] C. Roth, N. Martz, T. Buhrmester, J. Scherer und H. Fuess, "In-situ XAFS fuel cell measurements of a carbon-supported Pt–Ru anode electrocatalyst in hydrogen and direct methanol operation," *Physical Chemistry Chemical Physics*, Vol. 4, Nr. 15, pp. 3555–3557, 2002.
- [91] A. Orfanidi, M. Daletou und S. Neophytides, "Preparation and characterization of Pt on modified multi-wall carbon nanotubes to be used as electrocatalysts for high temperature fuel cell applications," *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 106, Nr. 3–4, pp. 379–389, 2011.
- [92] F. Scott, C. Roth und D. Ramaker, "Kinetics of CO Poisoning in Simulated Reformate and Effect of Ru Island Morphology on PtRu Fuel Cell Catalysts As Determined by Operando X-ray Absorption Near Edge Spectroscopy," *Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 111, Nr. 30, pp. 11403–11413, 2007.
- [93] M. Teliska, W. E. O'Grady und D. E. Ramaker, "Determination of H Adsorption Sites on Pt/C Electrodes in HClO<sub>4</sub> from Pt L<sub>23</sub> X-ray Absorption Spectroscopy," *The Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 108, Nr. 7, pp. 2333–2344, 2004.
- [94] M. Teliska, W. E. O'Grady und D. E. Ramaker, "Determination of O and OH Adsorption Sites and Coverage in Situ on Pt Electrodes from Pt L<sub>23</sub> X-ray Absorption Spectroscopy," *The Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 109, Nr. 16, pp. 8076–8084, 2005.
- [95] A. L. Ankudinov, J. J. Rehr und S. D. Conradson, "Real-space multiple-scattering calculation and interpretation of X-ray-absorption near-edge structure," *Physical Review B*, Vol. 58, Nr. 12, pp. 7565–7576, 1998.
- [96] A. Ankudinov, C. Bouldin, J. Rehr, J. Sims und H. Hung, "Parallel calculation of electron multiple scattering using Lanczos algorithms," *Physical Review B*, Vol. 65, Nr. 104107, pp. 1–11, 2002.
- [97] B. Ravel und M. Newville, "ATHENA , ARTEMIS , HEPHAESTUS: Data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT," *Journal of Synchrotron Radiation*, Vol. 12, Nr. 4, pp. 537–541, 2005.

- [98] D. C. Koningsberger, J. d. Graaf, B. L. Mojet, D. E. Ramaker und J. T. Miller, "The metal-support interaction in Pt/Y zeolite: evidence for a shift in energy of metal d-valence orbitals by Pt-H shape resonance and atomic XAFS spectroscopy," *Applied Catalysis A*, Nr. 191, pp. 205–220, 2000.
- [99] B. L. Mojet, J. T. Miller, D. E. Ramaker und D. C. Koningsberger, "A New Model Describing the Metal-Support Interaction in Noble Metal Catalysts," *Journal of Catalysis*, Nr. 186, pp. 373–386, 1999.
- [100] E. Janin, H. v. Schenck, M. Göthelid, U. Karlsson und M. Svensson, "Bridge-bonded atomic oxygen on Pt(110)," *Physical Review B*, Vol. 61, Nr. 19, pp. 13144–13149, 2000.
- [101] K. Jiao, I. E. Alaefour und X. Li, "Three-dimensional non-isothermal modeling of carbon monoxide poisoning in high temperature proton exchange membrane fuel cells with phosphoric acid doped polybenzimidazole membranes," *Fuel*, Vol. 90, Nr. 2, pp. 568–582, 2011.
- [102] K. C. Neyerlin, W. Gu, J. Jorne und H. A. Gasteiger, "Study of the Exchange Current Density for the Hydrogen Oxidation and Evolution Reactions," *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 154, Nr. 7, p. B631, 2007.
- [103] A. Damjanovic und V. Brusic, "Electrode kinetics of oxygen reduction on oxide-free platinum electrodes," *Electrochimica Acta*, Vol. 12, Nr. 6, pp. 615–628, 1967.
- [104] A. Damjanovic und M. Genshaw, "Dependence of the kinetics of O<sub>2</sub> dissolution at Pt on the conditions for adsorption of reaction intermediates," *Electrochimica Acta*, Vol. 15, Nr. 7, pp. 1281–1283, 1970.
- [105] T. J. Schmidt und J. Baurmeister, "Properties of high-temperature PEFC Celtec®-P 1000 MEAs in start/stop operation mode," *Journal of Power Sources*, Vol. 176, Nr. 2, pp. 428–434, 2008.
- [106] H. R. Kunz, "The Catalytic Activity of Platinum Supported on Carbon for Electrochemical Oxygen Reduction in Phosphoric Acid," *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 122, Nr. 10, pp. 1279–1287, 1975.
- [107] G. Kohlmayr und P. Stonehart, "Adsorption kinetics for carbon monoxide on platinum in hot phosphoric acid," *Electrochimica Acta*, Vol. 18, Nr. 2, pp. 211–223, 1973.
- [108] S. Kaserer, C. Rakousky, J. Melke und C. Roth, "Design of a reference electrode for high-temperature PEM fuel cells," *Journal of Applied Electrochemistry*, Vol. 43, Nr. 11, pp. 1069–1078, 2013.



- [109] W. Maier, T. Arlt, C. Wannek, I. Manke, H. Riesemeier, P. Krüger, J. Scholta, W. Lehnert, J. Banhart und D. Stolten, "In-situ synchrotron X-ray radiography on high temperature polymer electrolyte fuel cells," *Electrochemistry Communications*, Vol. 12, Nr. 10, pp. 1436–1438, 2010.
- [110] M. Wakisaka, H. Suzuki, S. Mitsui, H. Uchida und M. Watanabe, "Identification and Quantification of Oxygen Species Adsorbed on Pt(111) Single-Crystal and Polycrystalline Pt Electrodes by Photoelectron Spectroscopy," *Langmuir*, Vol. 25, Nr. 4, pp. 1897–1900, 2009.
- [111] J. Melke, A. Schoekel, D. Gerteisen, D. Dixon, F. Ettingshausen, C. Cremers, C. Roth und D. E. Ramaker, "Electrooxidation of Ethanol on Pt. An in Situ and Time-Resolved XANES Study," *The Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 116, Nr. 4, pp. 2838–2849, 2012.
- [112] Z. N. Farhat, "Modeling of catalyst layer microstructural refinement and catalyst utilization in a PEM fuel cell," *Journal of Power Sources*, Vol. 138, Nr. 1-2, pp. 68–78, 2004.
- [113] M. Teliska, V. Murthi, S. Mukerjee und D. Ramaker, "Site-Specific vs Specific Adsorption of Anions on Pt and Pt-Based Alloys," *Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 111, Nr. 26, pp. 9267–9274, 2007.
- [114] S. Kaserer, K. M. Caldwell, D. E. Ramaker und C. Roth, "Analyzing the Influence of H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> as Catalyst Poison in High Temperature PEM Fuel Cells Using in-operando X-ray Absorption Spectroscopy," *The Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 117, Nr. 12, pp. 6210–6217, 2013.
- [115] F. Gloaguen, J.-M. Léger und C. Lamy, "An electrochemical quartz crystal microbalance study of the hydrogen underpotential deposition at a Pt electrode," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Vol. 467, Nr. 1-2, pp. 186–192, 1999.
- [116] G. Jerkiewicz, "Electrochemical Hydrogen Adsorption and Absorption. Part 1: Under-potential Deposition of Hydrogen," *Electrocatalysis*, Vol. 1, Nr. 4, pp. 179–199, 2010.
- [117] D. Sonntag und D. Heinze, "Sättigungsdampfdruck- und Sättigungsdampfdichtetafeln für Wasser und Eis," *VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie*, Nr. 1. Aufl., 1982.



---

## DANKSAGUNG

---

An erster Stelle gilt mein besonderer Dank Prof. Christina Roth für die Möglichkeit meine Promotion im Fachgebiet „Erneuerbare Energien“ durchführen zu können. Darüber hinaus möchte ich mich bei ihr für ihre freundliche und exzellente Betreuung bedanken, die es mir erlaubte, auch eigene Wege zu verfolgen.

Herrn Prof. Ensinger danke ich für die Übernahme des Korreferats sowie für die fruchtbare Arbeit mit seiner Arbeitsgruppe. Besonders zu erwähnen ist hierbei die Arbeit mit Dr. Falk Münch bezüglich der elektrochemisch aktiven Nanostrukturen.

Weiterhin möchte ich mich bei Herrn Prof. Ramaker sowie Keegan Cladwell für ihre Gastfreundlichkeit während meines USA-Aufenthalts und für die Hilfestellung bei der Auswertung sowie der Interpretation der  $\Delta\mu$ -XANES-Daten bedanken.

Laszlo Fodor, Hans Köbler, Anja Haberer und Christoph Rakousky sowie allen anderen Hilfswissenschaftlern, Vertiefungspraktikanten und Diplomanden des Fachgebiets „Erneuerbare Energien“ möchte ich für ihre Arbeit und Unterstützung bei diversen Experimenten danken. Hierzu gehörte im Besonderen die Bestimmung des Befeuchtungsgrades, Referenzelektrodenmessungen in Abhängigkeit von der Temperatur sowie die Teilnahme an mehreren XAS-Messzeiten.

Bei allen Projektpartnern des DEMMEA-Projekts möchte ich mich für die gute Zusammenarbeit und die produktiven Projekttreffen in den jeweiligen Ländern bedanken. Ein besonderer Dank gilt hierbei Maria Daletou und Thomas Klicpera, die es ermöglicht haben die speziellen Proben für meine Messungen zu präparieren.

Allen jetzigen und ehemaligen Mitgliedern der Fachgebiete „Erneuerbare Energien“ und „Strukturforschung“ gilt mein Dank für ihre Unterstützung, die produktiven Diskussionen und dafür, dass sie sich mit mir durch einige XAS-Messzeiten gekämpft haben.

Zu guter Letzt möchte ich mich bei meiner Familie, meinen Freunden und meiner Freundin für die Unterstützung auf meinem bisherigen Lebensweg bedanken.



# Lebenslauf

---

## Persönliche Daten

Name Sebastian Kaserer  
Adresse Siemensstraße 10  
64289 Darmstadt  
Geburtstag 5. Oktober 1982  
Oberstdorf

## Studium

20/03/2014 Disputation der Doktorarbeit  
01/2010–01/2014 **Promotion:** *“Untersuchung von Adsorptions- und Vergiftungsprozessen in HT-PEM-Brennstoffzellen unter realistischen Betriebsbedingungen”*  
Erneuerbare Energien (Prof. C. Roth),  
Technische Universität Darmstadt  
11/2008–05/2009 **Diplomarbeit:** *“Einfluss verschiedener Abschreckbehandlungen auf die Struktur und katalytische Aktivität eines PtRu-Katalysators”*  
Erneuerbare Energien (Prof. C. Roth),  
Technische Universität Darmstadt  
10/2003–11/2008 **Studium:** Materialwissenschaft,  
Technische Universität Darmstadt

## Wissenschaftliche Tätigkeiten

08/2009–07/2013 **Wissenschaftlicher Mitarbeiter**  
Erneuerbare Energien (Prof. C. Roth),  
Technische Universität Darmstadt  
10/2011 **Workshop,** ( $\Delta\mu$ -XANES Auswertung)  
Department of Chemistry (Prof. D. Ramaker),  
George Washington University, Washington DC, USA  
04/2008–06/2008 **Studentischer Hilfwissenschaftler**  
Erneuerbare Energien (Prof. C. Roth),  
Technische Universität Darmstadt  
09/2007–11/2007 **Industriepraktikum**  
Forschung und Entwicklung (Dr. Eichler),  
ESK Ceramics GmbH&Co.KG, Kempten

## Schule

1993–2002	<b>Gymnasium:</b> Gertrud-von-Le-Fort Gymnasium Oberstdorf
06/2002	<b>Allgemeine Hochschulreife,</b> Gertrud-von-Le-Fort Gymnasium Oberstdorf

## Vorträge auf internationalen Konferenzen

S. Kaserer, K. M. Caldwell, D. E. Ramaker, C. Roth, *Analysing the influence of  $H_3PO_4$  as Catalyst Poison in High Temperature PEM Fuel Cells using in-situ X-ray Absorption Spectroscopy*, 220<sup>th</sup> Electrochemical Society Meeting, Boston, USA, 2011

S. Kaserer, J. Melke, A. Schökel, C. Roth, *Separation of anode and cathode potentials in high temperature PEM fuel cells*, Electromembrane Processes and Materials, Cesky Krumlov, Tschechische Republik, 2012

S. Kaserer, K. M. Caldwell, D. E. Ramaker, C. Roth, *In-operando investigations of Adsorption and Poisoning Processes on Pt Catalyst Surfaces in HT-PEM fuel cells*, 2<sup>nd</sup> International Conference on Materials for Energy, Karlsruhe, Deutschland, 2013

## Posterbeiträge auf internationalen Konferenzen

S. Kaserer, A. Habereder, A. Wolz, S. Zils, J. Arras, P. Claus, C. Roth, *Inspiration from Heterogeneous Catalysis: Application of Ionic Liquids in Fuel Cells*, 43. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, Weimar, Deutschland, 2010

S. Kaserer, M. Söhn, A. Schökel, D. Dixon, A. Wolz, B. Peter, K. M. Caldwell, D. E. Ramaker, C. Roth, *Analysing the adsorption behaviour of  $H_3PO_4$  at different conditions in HT-PEM fuel cells using in operando X-ray Absorption Spectroscopy*, Fuel Cells 2012 Science & Technology, A Grove Fuel Cell Event, Berlin, Deutschland, 2012

F. Münch, S. Bohn, M. Oezaslan, S. Kaserer, C. Roth, P. Strasser, W. Ensinger, *Silver Nanotubes as Sacrificial Templates for the Fabrication of Unsupported Catalysts*, Fundamental and Engineering Needs for Sustainable Development, A Grove Fuel Cell Event, München, Deutschland, 2012

## Erstautoren Veröffentlichungen

- A1 S. Kaserer, K. M. Caldwell, D. E. Ramaker, C. Roth, *Analyzing the Influence of  $H_3PO_4$  as Catalyst Poison in High Temperature PEM Fuel Cells Using in-operando X-ray Absorption Spectroscopy*, J. Phys. Chem. C (2013) DOI: 10.1021/jp311924q.
- A2 S. Kaserer, C. Rakousky, J. Melke, C. Roth, *Design of a reference electrode for high-temperature PEM fuel cells*, J. Appl. Electrochem. (2013) DOI: 10.1007/s10800-013-0567-9.

## Zweitautoren Veröffentlichungen

- A3 G. Sevjiduren, S. Zils, S. Kaserer, A. Wolz, F. Ettingshausen, D. Dixon, A. Schökel, C. Roth, P. Altantsog, D. Sangaa, C. Ganzorig, *Effect of different support morphology and Pt particle sizes in electrocatalysts for fuel cell applications*, Journal of Nanomaterials (2010) DOI: 10.1155/2010/852786.
- A4 F. Münch, S. Kaserer, U. Kunz, I. Svoboda, S. Lauterbach, H.-J. Kleebe, C. Roth, W. Ensinger, *Electroless synthesis of platinum and platinum-ruthenium nanotubes and their application in methanol oxidation*, J. Mater. Chem. (2010) DOI: 10.1039/CoJM03522J.
- A5 F. Ettingshausen, J. Suffner, S. Kaserer, C. Roth, H. Hahn, *Sb-Doped  $SnO_2$  Hollow Spheres Offering Micro- and Nanoporosity in Fuel Cell Electrode Structures*, Advanced Energy Materials (2011) DOI: 10.1002/aenm.201100077.
- A6 F. Münch, C. Neetzel, S. Kaserer, J. Brötz, J. C. Jaud, Z. Zhao-Karger, S. Lauterbach, H. J. Kleebe, C. Roth, W. Ensinger, *Fabrication of porous rhodium nanotube catalysts by electroless plating*, J. Mater. Chem. (2012) DOI: 10.1039/c2jm31110k.
- A7 D. Dixon, A. Habereeder, M. Farmand, S. Kaserer, C. Roth, D. E. Ramaker, *Space-Resolved, in Operando X-Ray Absorption Spectroscopy: Investigations on both the Anode and Cathode in a DMFC*, J. Phys. Chem. C (2012) DOI: 10.1021/jp211321u.
- A8 F. Münch, M. Oezaslan, M. Rauber, S. Kaserer, A. Fuchs, E. Mankel, J. Brötz, P. Strasser, C. Roth, W. Ensinger, *Electroless Synthesis of Nanostructured Nickel and Nickel-Boron Tubes and their Performance as Unsupported Ethanol Electrooxidation Catalysts*, Journal of Power Sources (2012) DOI: 10.1016/j.jpowsour.2012.08.067.