

Teilbericht der TU Darmstadt

Kanadisch-Deutsche Brennstoffzellenkooperation

Christina Roth, Alexander Schökel

30.08.2013

Vorhabensbezeichnung: Kanadisch-Deutsche Brennstoffzellenkooperation – Verbesserung der Leistung und Alterungsstabilität von Direktmethanol-Brennstoffzellen der kW-Klasse	Förderkennzeichen: 0327853C
Laufzeit des Vorhabens: 01.10.2009 – 30.09.2012 - kostenneutral verlängert bis 31.03.2013	
Berichtszeitraum: 01.10.2009 – 31.03.2013	

Gefördert vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages.

Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autoren.

Inhalt

1. Aufgaben und Teilziel der TU Darmstadt im Verbund	2
Gesamtprojekt.....	2
Aufgaben und Teilziel der TUD.....	3
1.1. Ortsaufgelöste post mortem - Analyse von Stack-MEAs (AP 2.3).....	5
Röntgenbeugung (XRD)	5
Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS).....	7
Transmissionselektronenmikroskopie (TEM).....	8
1.2. Einstellung der Mikrostruktur von Katalysatorschichten (AP 4.2)	9
1.3. Systematische Untersuchung ortsabhängiger Alterungseffekte (AP 5.1).....	10
1.4. Studien zur Ru-Auflösung unter Verwendung von Modellsystemen (AP 5.2)	12
Ruthenium-Transfer: Nachweis des löslichen Ru-Anteils.....	13
1.5. Charakterisierung kompletter MEAs hinsichtlich Porosität und Ionomerverteilung (AP 5.3)	15
1.6. Erweiterte Untersuchungen bzgl. Ruthenium-Auflösung und Migration	15
Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS).....	15
Röntgendiffraktion (XRD)	17
Röntgenfluoreszenzanalyse (XRF)	18
Referenzen	22
2. Aus dem Projekt hervorgegangene Arbeiten	23
2.1 Publikationen.....	23
2.2 Tagungsteilnahmen, Workshops und Messzeiten	24
Konferenzbeiträge.....	24
Workshops.....	24
Messzeiten.....	25
Forschungsaufenthalte.....	25
2.3 Qualifikationsarbeiten.....	25
3. Fazit/Schlusswort	26

1. Aufgaben und Teilziel der TU Darmstadt im Verbund

Gesamtprojekt

Die Kanadisch-Deutsche Brennstoffzellenkooperation hat es sich innerhalb der Projektlaufzeit zum Ziel gesetzt, Leistung und Alterungsstabilität von Direktmethanol-Brennstoffzellen (DMFC) der kW-Klasse signifikant zu verbessern. Direktmethanol-Brennstoffzellen sind insofern vorteilhaft, als sie von Natur aus eine einfache Systemtechnologie mit einer hohen Energiespeicherdichte des Brennstoffes Methanol verbinden. Daher sind DMFCs nicht nur für niedrige Leistungsbereiche geeignet, wie zum Beispiel für eine Vielzahl von Elektrokleingeräten, sondern beispielsweise auch für Kleintraktionsanwendungen.

Für einen wirtschaftlichen Einsatz solcher Systeme gibt es derzeit zwei Hauptprobleme: Die geringe Langzeitstabilität, hervorgerufen durch eine relativ schnelle Alterung, und die unzureichende Performance der Membran-Elektroden-Einheiten (MEAs). Beide sind für den noch geringen Gesamtwirkungsgrad von DMFC-Energiesystemen mit verantwortlich. Als Projektziel wurde ein Durchbruch in beiden Problembereichen formuliert, dadurch dass bei Projektende leistungsstarke und alterungsstabile Membran-Elektroden-Einheiten mit Betriebszeiten von 5.000 h bei einem Gesamtwirkungsgrad von $\geq 30\%$ zur Verfügung stehen.

Erste Untersuchungen haben gezeigt, dass eine Ursache für die Alterung von DMFC-Stacks in der Korrosion von Ruthenium liegt. Vor Projektbeginn wurde im Rahmen einer umfangreichen Schadensanalyse des gesamten DMFC-Stacks die Degradation der Stackleistung mit der Rutheniumkorrosion in der Anodenkatalysatorschicht korreliert. Nach dem Stackbetrieb beträgt der Rutheniumverlust in den Anoden etwa 15 Gew.% des ursprünglichen Rutheniumanteils. Der Großteil dieses korrodierten Rutheniums wandert durch die Membran und scheidet sich in der Kathode ab. Die Rutheniumkorrosion führt daher zu einem signifikanten Aktivitätsverlust beider Elektroden. Folglich sind a) das Verständnis des Mechanismus der Rutheniumauflösung und b) die Evaluierung von Betriebsbedingungen, bei denen die Korrosionseffekte minimal sind, von besonderer Bedeutung. Aber auch die Entwicklung von Membran-Elektroden-Einheiten, welche neuartige Membranen mit stark reduziertem Methanoltransport nutzen, sollte zusammen mit den kanadischen Partnern betrachtet werden. Bei gleicher Leistung der DMFC führt eine Erhöhung des Methanolnutzungsgrades von derzeit etwa 80 auf über 90 % zu einer signifikanten Verbesserung des Gesamtwirkungsgrades. Die Anbindung von kompatiblen Katalysatorschichten, die an die Eigenschaften des Membranmaterials adaptiert sind, stellt hierbei eine große Herausforderung dar.

Aufgaben und Teilziel der TUD

Im Teilprojekt der TUD wurden zwei Strategien verfolgt, wobei die Hauptziele der geplanten Arbeiten die Untersuchung und das Verständnis der Ruthenium-Auflösung im DMFC-Betrieb waren. Ruthenium geht aus dem Anodenkatalysator in Lösung, wandert durch die Membran und deponiert sich auf dem Kathodenkatalysator, wo es zu dessen Leistungsverlechterung führt (Abb. 1). Weiterhin arbeitete die TUD gemeinsam mit dem FZJ und dem NRC daran, kritische Betriebsbedingungen zu identifizieren und neue stabilere Materialien zu entwickeln und zu untersuchen. In einem kleineren Unterprojekt sollte die Weiterentwicklung der Charakterisierungsmethoden verfolgt werden.

Zu den Kerngebieten des Fachgebiets Erneuerbare Energien an der TUD gehört die Forschung im Bereich der Niedertemperaturbrennstoffzellen und der Elektrokatalyse. Besonders ausgewiesen ist die Gruppe an der TU Darmstadt in der strukturellen Charakterisierung von nanoskaligen Katalysatoren, wobei der Zusammenhang zwischen Struktur und Aktivität von Katalysator und ganzer Elektrode im Mittelpunkt der TUD Forschungsaktivitäten steht. Einen besonderen Stellenwert innerhalb unserer aktuellen Aktivitäten nimmt die in-situ und operando Charakterisierung verschiedener Katalysatormaterialien mit Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS) und Röntgenbeugung (XRD) ein. Aber auch die Weiterentwicklung elektronenmikroskopischer Methoden für die Analyse kompletter Membran-Elektroden-Einheiten (MEA) zählt zu den Schwerpunkten unserer Arbeiten. Dabei werden Ultradünnschnitte über Ultramikrotomie erhalten und mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) untersucht. TEM-Untersuchungen an ausgewählten Bereichen wurden dazu herangezogen, die orts aufgelösten operando XAS-Messungen zu verifizieren und um zusätzliche Informationen zu ergänzen.

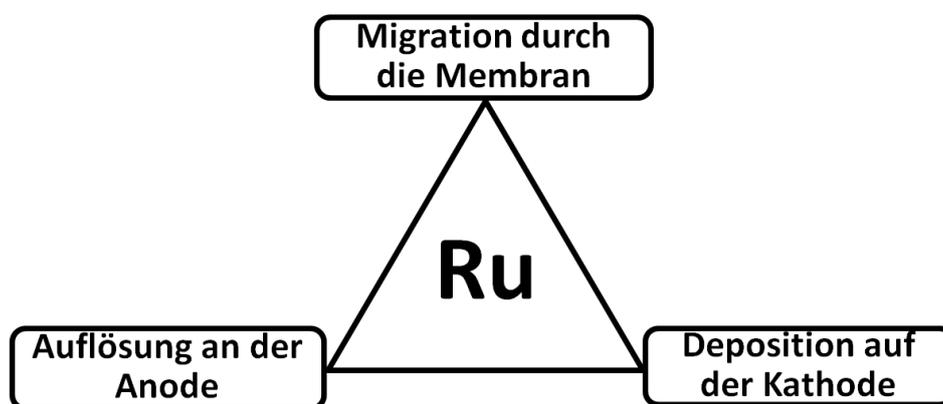


Abbildung 1: Illustration rund um die Fragestellungen der Rutheniumauflösung in DMFCs.

In den Partnernverbund hat die TUD ihre Expertise in der Charakterisierung von Nanomaterialien eingebracht und vor allem mit den Partnern vom Forschungszentrum in

Jülich (FZJ) eng zusammengearbeitet. Mit verschiedenen Methoden sollte zum Verständnis der Rutheniumauflösung im Betrieb an Einzelzellen als Modell beigetragen werden [1]. Eine besondere Herausforderung solcher Untersuchungen ist der Nachweis von Ruthenium im ppm-Bereich. Nur wenige Methoden können eine solch hohe Empfindlichkeit bieten. Abbildung 2 zeigt die bearbeiteten Themen und die verwendeten Methoden.

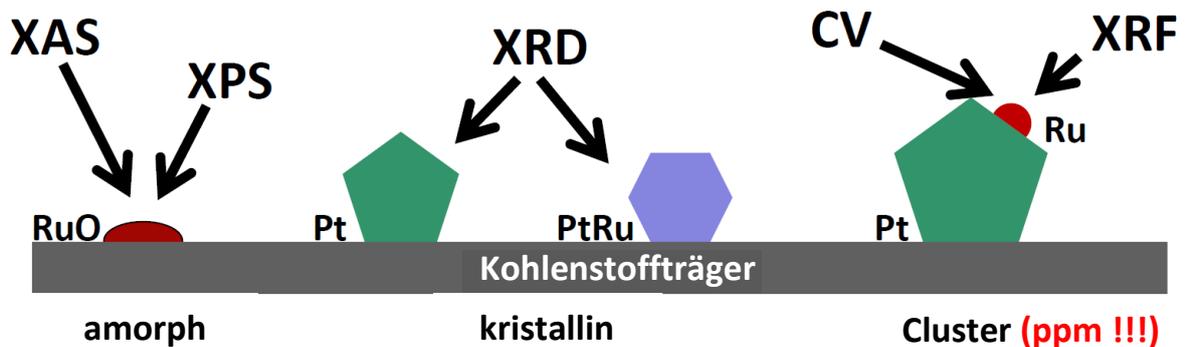


Abbildung 2: Schematische Darstellung der verwendeten Methoden und der durch sie zugänglichen Informationen: Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS), Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS), Röntgenbeugung (XRD), zyklische Voltammetrie (CV) und Röntgenfluoreszenzspektroskopie (XRF).

Der folgende Text gliedert sich entsprechend der einzelnen zu bearbeitenden Arbeitspakete in:

1. Arbeitspakete

- 1.1. Ortsaufgelöste post mortem - Analyse von Stack-MEAs (AP 2.3)
- 1.2. Einstellung der Mikrostruktur von Katalysatorschichten (AP 4.2)
- 1.3. Systematische Untersuchung ortsabhängiger Alterungseffekte (AP 5.1)
- 1.4. Studien zur Ru-Auflösung unter Verwendung von Modellsystemen (AP 5.2)
- 1.5. Charakterisierung kompletter MEAs hinsichtlich Porosität und Ionomerverteilung (AP 5.3).
- 1.6. Erweiterte Untersuchungen bzgl. Ruthenium-Auflösung und Migration

2. Aus dem Projekt hervorgegangene Arbeiten

- 2.1 Publikationen
- 2.2 Tagungsteilnahmen, Workshops und Messzeiten
- 2.3 Qualifikationsarbeiten

3. Fazit/Schlusswort

1.1. Ortsaufgelöste post mortem - Analyse von Stack-MEAs (AP 2.3)

In AP 2.3 werden die in AP 2.1-2.2 untersuchten MEAs post mortem untersucht. Der Fokus ist hier auf Änderungen in der Katalysatorkonzentration, Fremdionenkonzentration und der Morphologie der porösen Schichten gerichtet. Unterschiede sind vor allem im Bereich der Medienein- und auslässe zu erwarten.

Das Arbeitspaket 2, „Ortsaufgelöste Messungen“, wurde vom IEF-3/FZ Jülich (K. Wippermann) geleitet. Ziel war es die örtliche und zeitliche Änderung von Alterungseffekten zu verfolgen und kritische Betriebsbedingungen zu identifizieren.

Hierfür wurden MEAs am IEF-3/FZ Jülich gefertigt und verschiedenen, belastenden Betriebsbedingungen (z.B. Methanol- oder Luftverarmung) unterworfen (AP 2.1). Des Weiteren wurden MEAs mit gezielt eingebrachten Defekten (inaktive Stellen) hergestellt und untersucht (AP 2.2). Die Analyse der MEAs mittels „Impedanzmessung mit Referenzelektroden“ oblag dem ISE/Freiburg, während die TUD an ausgewählten Proben weitergehende Untersuchungen des Katalysators vornehmen sollte. Hierfür waren hauptsächlich zwei Methoden vorgesehen: XRD und TEM. Zum Einsatz kam außerdem XAS als Charakterisierungsmethode.

Röntgenbeugung (XRD)

In Einzelzelltest durch Methanolverarmung gealterte Katalysatorproben des IEF-3/FZ Jülich wurden an der TUD mittels XRD untersucht. XRD ist geeignet, um kristalline Phasen zu identifizieren. So lassen sich an der Reflexlage reines Pt und eine PtRu-Legierung unterscheiden. Dabei waren, wie in Abbildung 3 zu sehen, keine Unterschiede zwischen den beiden unterschiedlich gealterten Kathoden-Proben selbst (blau und grün) oder zum Ausgangskatalysator (rot) festzustellen.

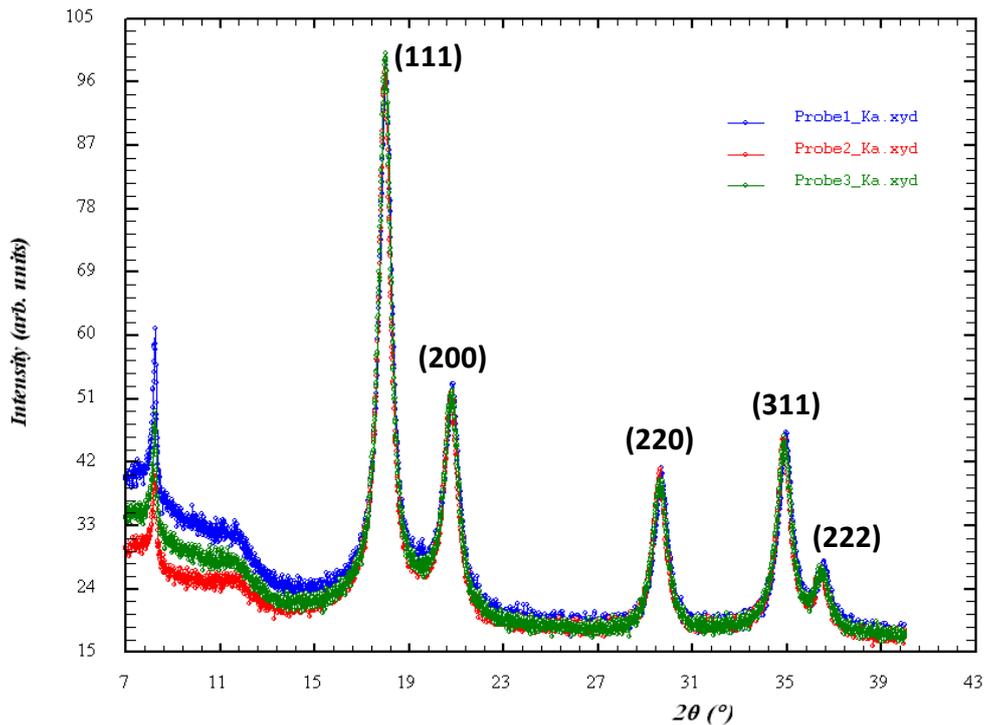


Abbildung 3: Diffraktogramme von Kathoden-Katalysatorproben; eine unbehandelte Referenzprobe (Probe 2, rot) und zwei mittels Methanolverarmung gealterte Proben (Probe 1, blau und Probe 3, grün).

Die unterschiedlichen Verläufe des Untergrundsignals in den Diffraktogrammen in Abbildung 3 (zwischen 7 ° und ca. 15 ° 2 θ) sind auf die leicht unterschiedliche Dicke der einzelnen Pulverproben zurückzuführen und bedeuten keine strukturellen Unterschiede.

In Abbildung 3 gezeigte Ergebnisse entsprechen nicht den Resultaten einer ortsaufgelösten Analyse von Katalysatorproben aus einer MEA, die 5000 h Betrieb in einem DMFC Stack (Belastungsprofil Ameise) absolviert hat. In diesen konnte ein deutliches Wachstum der Katalysatorpartikel beobachtet werden (Tabelle 1).

Tabelle 1: Ortsaufgelöste Messung der Partikelgröße vor und nach DMFC Betrieb (XRD Ergebnisse).

	Kristallitgröße / nm	
	Anodenseite	Kathodenseite
Ausgangskatalysator	1,8	2,0
MeOH-Eingang nach 5000 h	2,3	5,2
MEA-Mitte nach 5000 h	2,3	5,0
MeOH-Ausgang nach 5000 h	2,4	5,0

Weiterhin kann festgehalten werden, dass auch bei Belastung durch künstlich herbeigeführte Methanolverarmung, wie sie am IEF-3/FZ Jülich in Einzelzellen durch Andreas Löhmer durchgeführt wurde, keine signifikanten Änderungen der kristallinen Katalysatorphase zu beobachten waren, während ein wechselndes Belastungsprofil über eine lange Laufzeit ein sehr deutliches Wachstum der Kristallite bewirkte.

Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS)

Mittels Röntgenbeugung sind nur die kristallinen Bestandteile einer Probe zugänglich. Die Analyse nicht-kristalliner, d.h. röntgen-amorpher Materialien ist nicht möglich. Aus der Literatur ist bekannt, dass ein kommerzieller Anodenkatalysator jedoch meist auch amorphe Ruthenium- bzw. Rutheniumoxidanteile enthält. Findet aus diesen Rutheniumauflösung statt, so würde diese mit XRD nicht erfasst werden. Um dennoch Informationen über die amorphen oxidischen Spezies zu erhalten, wurden XAS-Messungen an der Ru K-Kante durchgeführt (Tabelle 2).

Tabelle 2: Auswertung von XAS Spektren der Anodenkatalysatoren aus verschiedenen Bereichen der MEA; Anzahl der nächsten Nachbarn (N) und Atomabstand (R).

	N_{Ru-Pt}	N_{Ru-Ru}	N_{Ru-O}	R_{Ru-O}
Ausgangskatalysator	1,7	1,6	2,2	1,98
nach MEA Präparation	1,7	1,5	2,1	1,98
Einzelzell-DMFC bei OCV	1,7	2,4	0,8	2,03
MeOH-Eingang nach 5000 h	2,8	2,5	1,4	1,99
MEA-Mitte nach 5000 h	2,8	2,2	1,4	1,97
MeOH-Ausgang nach 5000 h	2,5	2,2	1,4	1,95

Der Ausgangskatalysator ist stark oxidiert und nicht komplett legiert. Klar zu sehen ist die signifikante Abnahme der oxidischen Beiträge (N_{Ru-O}) während des Leerlaufbetriebs (OCV) im Vergleich zum unbehandelten Katalysator. Hier zeigt sich deutlich der Vorteil von XAS gegenüber der XRD; auch amorphes Rutheniumoxid kann unter in-situ Bedingungen untersucht werden. Aus dem Ru-O Abstand lassen sich weitere Informationen zur Natur des Rutheniumoxids (*hydrous* oder *anhydrous*) gewinnen [2]. Ein verringerter Abstand, wie er für den Methanolauslass bestimmt wurde, deutet auf *anhydrous* Ru hin. Dies lässt sich möglicherweise auf Methanolverarmung am Auslass zurückführen und dadurch bedingten cell reversal. Die Analyse der TEM-Dünnschnitte unterstützt diese These (s. u.). Es wird weiterhin vermutet, dass Ruthenium leichter aus amorphen Bestandteilen in Lösung geht.

Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Ultradünnschnitte wurden aus verschiedenen Bereichen einer gealterten stack-MEA präpariert und mittels TEM analysiert. Die Ergebnisse waren in guter Übereinstimmung mit den XRD- und XAS-Messungen. Typisch für die Alterung an der Kathode ist eine „würmchenförmige“ Partikelaggregation. Nach 5000 h Stack-Betrieb wachsen die Partikel in der Kathode von durchschnittlich 4,5 nm auf eine Größe von 6 nm, in der Anode von durchschnittlich 2,5 nm auf 5 nm (siehe Tabelle 6). Ortsaufgelöste TEM-Analysen zeigten weiterhin amorphe Ausscheidungen vorrangig am Methanolauslass. Leider konnten entsprechende Messungen nicht an neuentwickelten MEAs unter Verwendung der weniger methanoldurchlässigen Membranen der kanadischen Partner durchgeführt werden, da diese nur in kleinen Mengen und erst zu Projektende zur Verfügung standen.

Tabelle 3: Partikelgröße des Kathoden-/Anodenkatalysators in einer MEA vor dem Betrieb und nach 5000 h im stack-Betrieb.

	Partikelgröße	unbehandelt	Gealtert (5000 h)
Kathode	von...	2	3
	bis...	6	8
	Durchschnitt	4,5	6
Anode	von...	1	3
	bis...	5	7
	Durchschnitt	2,5	5

EDX-Analysen von stack-gealterten MEAs nach 5000 Betriebsstunden zeigen einen deutlichen Transfer von Ruthenium aus dem PtRu Anodenkatalysator auf den vormals reinen Pt Kathodenkatalysator (Abbildung 4).

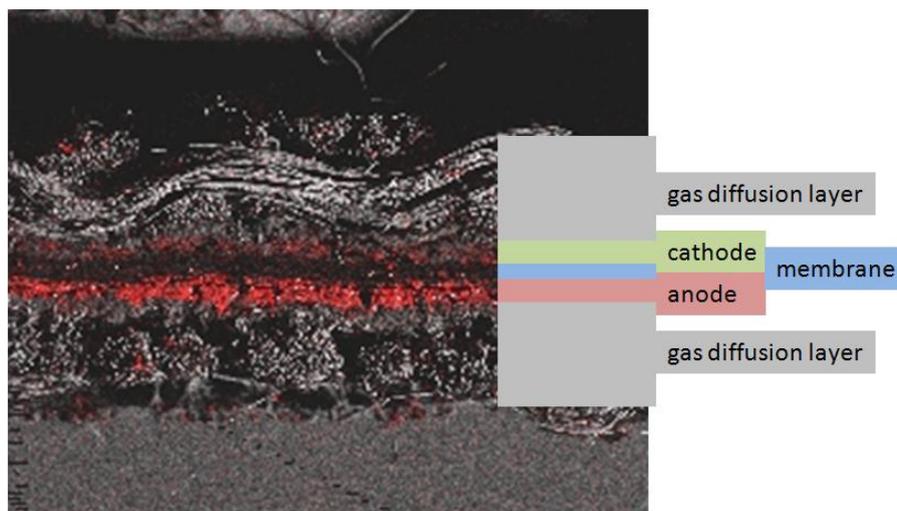


Abbildung 4: EDX-Analyse eines Querschnitts durch MEA und GDLs. Das Schema rechts illustriert die verschiedenen Schichten. In rot ist die Elementverteilung von Ruthenium überlagert.

1.2. Einstellung der Mikrostruktur von Katalysatorschichten (AP 4.2)

Wesentliche für den Brennstoffzellenbetrieb wichtige Eigenschaften von Brennstoffzellenelektroden werden nicht allein über ihre Zusammensetzung (AP 4.1), sondern auch oder vor allem über ihre Mikrostruktur bestimmt. Hierzu zählt vor allem ihre Fähigkeit, auch bei niedrigen Volumenströmen der Reaktanden (Antransport von Methanol und Luft, Abführung von Kohlendioxid und Wasser) mit hoher Leistung dauerhaft einen stabilen DMFC-Betrieb zu ermöglichen.

Im dieses Arbeitspaket 4.2 sollte die Verteilung und Anbindung der SPAEEN-Ionomerphase an den Katalysator innerhalb der Elektrodenschicht erfasst werden. Hierfür sollte energiegefiltertes TEM (EFTEM) zum Einsatz kommen, wie dies von der TUD bereits für Nafion®-haltige MEAs etabliert wurde (Abbildung 5).

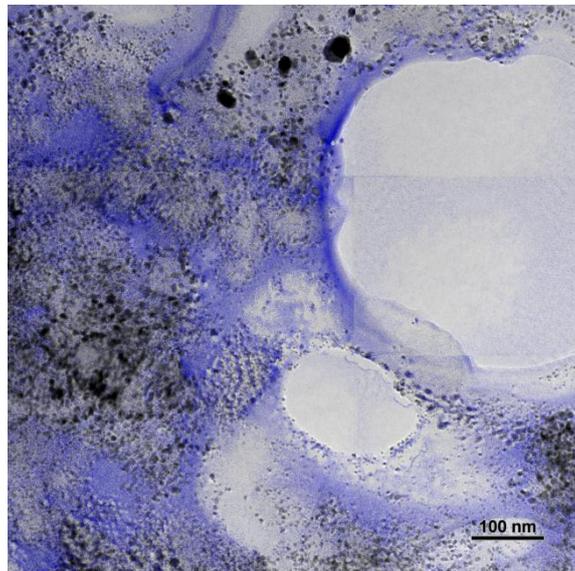


Abbildung 5: EFTEM Aufnahme der Elektrodenstruktur einer MEA mit bereits etablierten Materialien. In blau ist das Ionomer Nafion® hervorgehoben.

Dieses AP konnte innerhalb der Projektlaufzeit nicht bearbeitet werden. Bis zum Projektende wurde durch das NRC-ICPET kein SPAEEN-Ionomer zur Verfügung gestellt. Somit entfiel die Möglichkeit einer vergleichenden Untersuchung der Ionomerphase durch die TUD.

Ein Aufenthalt (28.06. - 02.07.2010) von Herrn Dipl.-Phys. Alexander Schökel am IEF-3/FZ Jülich u.a. in Vorbereitung auf dieses Arbeitspaket erbrachte jedoch in enger Zusammenarbeit mit Herrn Dipl.-Ing. Stefan Hürter wichtige Ergebnisse für die Herstellung von Sperrschicht-Modellsystemen (siehe 1.4.).

1.3. Systematische Untersuchung ortsabhängiger Alterungseffekte (AP 5.1)

Es ist geplant, in enger Kooperation mit dem FZJ (segmentierte Zellen) besonders stark degradierte Regionen innerhalb einer Stack-MEA zu identifizieren und in ex-situ Messungen mittels TEM und XRD zu analysieren. Anschließend sollen extrem belastende Szenarien in Modelluntersuchungen nachgestellt werden, um die einzelnen Mechanismen möglichst voneinander separieren zu können. Diese Untersuchungen dienen dazu, besonders kritische Betriebsbedingungen zu identifizieren, um sie im regulären Zellbetrieb nachher möglichst ausschließen zu können. Weiterhin soll versucht werden, in orts aufgelösten in-situ XRD- und XAS-Messungen tieferen Einblick in die im Betrieb ablaufenden Prozesse zu erhalten.

In einer DMFC wurde als extremes Szenario Methanolverarmung herbeigeführt und mittels in-situ XAS verfolgt (Abbildung 7). Dabei konnte besonders am Brennstoffeinlass die Bildung von oxidischen Pt- und Ru-Spezies nachgewiesen werden [3]. Wird der Methanolzufluss komplett gestoppt, sammelt sich das Methanol am Einlass. Dadurch wird die elektrochemisch aktive Region auf einen sehr kleinen Bereich eingeschränkt. Bei extremer Verarmung findet als „Ausgleichsprozess“ Wasserelektrolyse statt (sog. *cell reversal*), die zu einer signifikanten lokalisierten Degradation des Katalysators führt (Tabelle 4).

Tabelle 4: EXAFS Analyse der Ru K-Kante unter extremen Betriebsbedingungen während Methanolverarmung.

	$N_{\text{Ru-Pt}}$	$N_{\text{Ru-Ru}}$	$N_{\text{Ru-O}}$	$r_{\text{Ru-O}}$
Ausgangskatalysator	1,7	1,6	2,2	1,98
MeOH-Eingang	↓ 1,9	1,5	↑ 2,0	2,05
MEA-Mitte	↓ 2,3	1,4	↑ 1,8	2,05
MeOH-Ausgang	↓ 2,7	1,9	↑ 1,5	2,05

Tabelle 5: EXAFS Analyse der Ru K-Kante unter normalen Betriebsbedingungen der DMFC.

	$N_{\text{Ru-Pt}}$	$N_{\text{Ru-Ru}}$	$N_{\text{Ru-O}}$	$r_{\text{Ru-O}}$
MeOH-Eingang	2,8	2,5	1,4	1,99
MEA-Mitte	2,8	2,2	1,4	1,97
MeOH-Ausgang	2,5	2,2	1,4	1,95

Im Vergleich zu den XAS-Messungen unter Normalbedingungen (Tabelle 5) zeigt sich ein viel höherer Gehalt an oxidierten Spezies im Katalysator. Auch werden die ortsabhängigen Unterschiede wesentlich deutlicher. Hierbei gilt es allerdings zu beachten, dass die Tabelle 4 und 5 zugrunde liegenden Messungen auch an unterschiedlichen MEAs in unterschiedlichen Messkampagnen gemessen wurden und deshalb nicht unmittelbar vergleichbar sind.

Aufnahme und Auswertung von EXAFS Spektren sind sehr zeitaufwändig. Einen schnelleren Zugang zu Informationen über die grundlegende, chemische Natur des Rutheniums (eher metallisch oder eher oxidisch) bietet das „Fingerprinting“ mittels XANES- Spektren, d.h. im

Nahkantenbereich des Spektrums, der sehr sensitiv auf Oxidationszustand und Adsorbate reagiert.

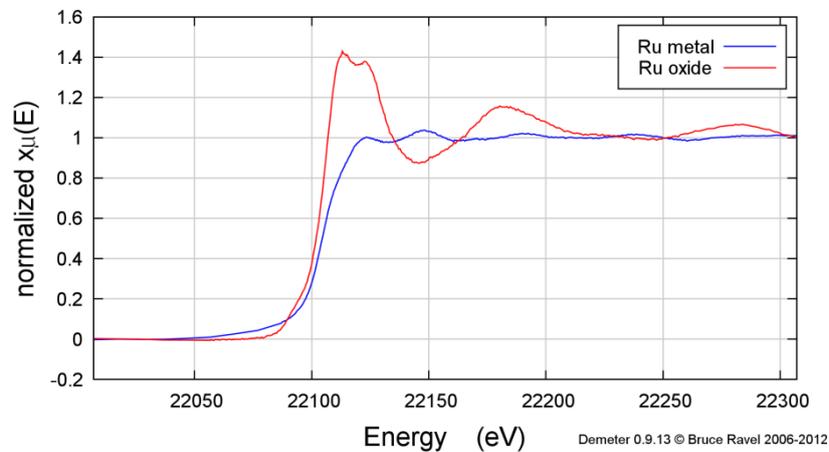


Abbildung 6: XANES-Spektren einer Ruthenium-Metallfolie und eines Rutheniumoxidstandards.

Wie in Abbildung 6 zu sehen, unterscheidet sich vor allem die sogenannte „white line“ (Höhe der Absorptionskante) von metallischem (blau) und oxidischem (rot) Ruthenium.

Betrachtet man nun die an verschiedenen Positionen der MEA aufgenommenen XANES-Spektren der Anodenseite (Abbildung 7), so zeigt sich eindeutig eine Rutheniumoxid-Charakteristik an Methanoleingang und in der Mitte, während am Methanolauslass eher metallische Charakteristika vorherrschen.

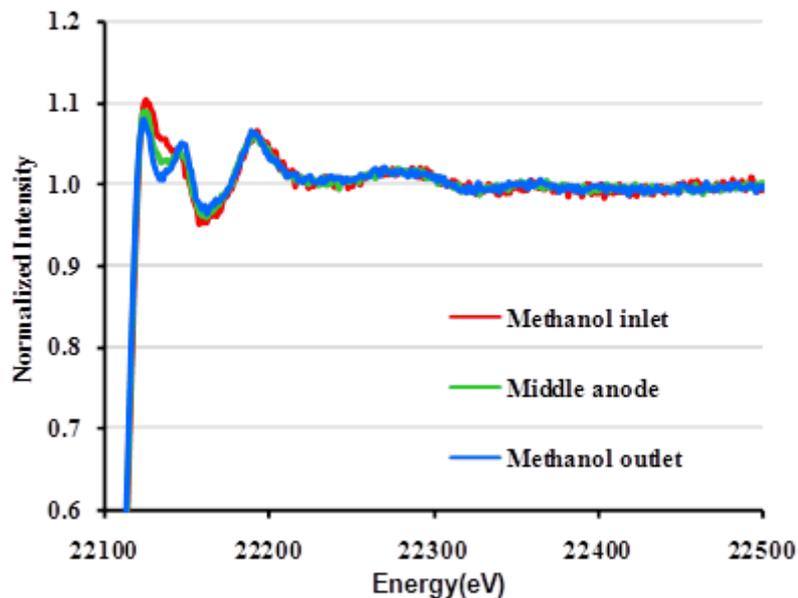


Abbildung 7: Vergleich der Ru XANES-Spektren des Anodenkatalysators in verschiedenen Zellbereichen nach Brennstoffverarmung.

Eine detaillierte Charakterisierung der Kathodenkatalysatoren in extremen Betriebsbedingungen war für Einzelzellen nicht möglich, da die transferierten Mengen an Ruthenium zu gering für die Auflösungsgrenze der Methode waren.

1.4. Studien zur Ru-Auflösung unter Verwendung von Modellsystemen (AP 5.2)

Trotz einiger Untersuchungen in der Vergangenheit ist die Ru-Auflösung im Zellbetrieb noch nicht hinreichend verstanden. Aufgrund des fehlenden Verständnisses ist folglich auch die gezielte Entwicklung beständigerer Katalysatoren nur bedingt möglich. In enger Zusammenarbeit mit dem NRC soll deshalb die Ru-Auflösung unter Verwendung von Modellsystemen systematisch untersucht werden.

Ziel dieses Arbeitspakets war es, mittels verschiedener Modellsysteme vor allem die Rutheniummigration genauer zu beleuchten. Bereits im Projektantrag wurde hierzu die Fabrikation mehrlagiger MEAs mit den Standardmaterialien sowie mit am NRC neuentwickelten stabileren Elektrokatalysatoren vorgeschlagen. Die neuen NRC-Materialien lagen uns allerdings bis zum Projektende nicht in so ausreichender Menge vor, dass Messungen im Systemmaßstab möglich gewesen wären.



Abbildung 8: Schematische Darstellung einer mehrlagigen Modell-MEA.

Dabei sollte wie in Abbildung 8 zu sehen, zwischen den Anodenkatalysator und die Nafion-Membran eine Sperrschicht aus reinem Kohlenstoff eingebracht werden. Diese Sperrschicht könnte zum einen dafür sorgen, dass aus dem Anodenkatalysator herausgelöstes Ruthenium wieder abgeschieden wird und somit nicht die Kathode erreicht. Zum anderen ließen sich in Querschnitten einer solchen MEA im TEM mittels EDX oder durch einen „line scan“ mittels TOF-SIMS die Rutheniumwanderung durch die Sperrschicht nachvollziehen.

Erste Versuche an der TUD, diese mehrlagigen MEAs mit Hilfe der am Institut standardmäßig eingesetzten Airbrush® Technik herzustellen, schlugen fehl. Das Übersprühen einer bereits

auf die Membran aufgetragene Kohlenstoffschicht mit der Anodentinte führte zu einem Anlösen und Vermischen der beiden Schichten (Abbildung 9).

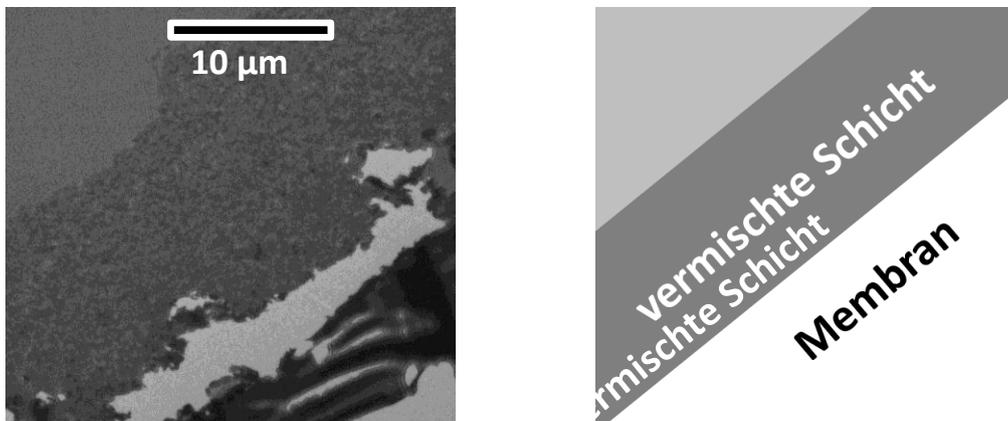


Abbildung 9: TEM Übersichtsaufnahme des Dünnschnitts einer Sperrschicht-MEA. Die beiden Schichten sind vollständig vermischt, wie in der Prinzipskizze rechts illustriert.

Bei dem Aufenthalt von Herrn Dipl.-Phys. Alexander Schökel am IEF-3/FZ Jülich konnte in enger Zusammenarbeit mit Herrn Dipl.-Ing. Stefan Hürter eine Herstellung von Sperrschicht-MEAs über das Siebdruckverfahren realisiert werden (siehe auch 1.2.). Dieses Verfahren eignet sich prinzipiell auch zum Aufbau komplizierterer MEAs mit weiteren Lagen.

In den anschließenden Untersuchungen von Einzelzell-MEAs (siehe 1.6.) wurde ersichtlich, dass die Mengen an transferiertem Ruthenium überaus gering sind (ppm Bereich). Eine Analyse mit EDX scheidet für so niedrige Konzentrationen aus. Eine Analyse über TOF-SIMS dieser Rutheniumspuren ist prinzipiell möglich, jedoch ist es wiederum kaum möglich einen Quer- bzw. Dünnschnitt einer solchen MEA anzufertigen, ohne die Probe durch den Schnitt mit Ruthenium aus der Anodenschicht zu kontaminieren. Dadurch würden alle gefundenen Rutheniumspuren zwangsläufig dem Verdacht der Verunreinigung unterliegen und stark an Aussagekraft verlieren. Es wurde deshalb entschieden die mehrlagigen MEAs als Modellsystem nicht weiter zu verfolgen.

Ruthenium-Transfer: Nachweis des löslichen Ru-Anteils

Da sich die unter 1.6. beschriebenen, erweiterten Untersuchungen auf die Redeposition des Rutheniums auf den Kathodenkatalysator konzentrieren, wurde als weiteres Modellsystem ein Auflösungsversuch gewählt. Hierbei sollte (siehe auch Abbildung 10) untersucht werden, wie viel Ruthenium allein durch die Anwesenheit von Lösungsmitteln, wie sie auch in der Brennstoffzelle vorliegen, in Lösung geht und somit prinzipiell transferiert werden kann. Auch hier stellen die sehr geringen nachzuweisenden Ru-Konzentrationen wieder eine Herausforderung dar.

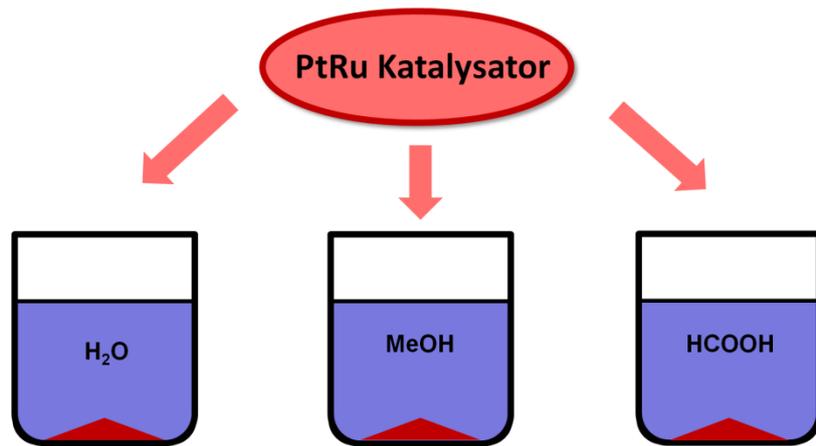


Abbildung 10: Versuchsdarstellung zur Bestimmung des löslichen Rutheniumanteils in verschiedenen Medien.

Hierfür wurden jeweils 15 mg des PtRu Anodenkatalysators in 15 ml reines Wasser, 1 M Methanol oder 1 M Ameisensäure für 1 h bei Raumtemperatur unter Rühren gegeben. Anschließend wurde der Feststoffanteil durch Filtration und Zentrifugation abgetrennt und der Überstand mittels ICP-MS untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6 aufgeführt.

Tabelle 6: ICP-MS Ergebnisse des Platin- und Rutheniumgehalts der Proben aus den Auflösungsversuchen.

	Pt in ppb	Ru in ppb
H₂O	-	0,170
1 M MeOH	-	0,185
1 M HCOOH	0,461	19,260

Es zeigte sich, dass Ruthenium in allen für die Brennstoffzelle relevanten Medien gelöst wurde. Wobei zu beachten bleibt, dass Wasser und 1 M Methanol in dieser Form auch in der Brennstoffzelle vorkommen, während Ameisensäure als Nebenprodukt einer nicht vollständigen Methanoloxidation nur in wesentlich geringeren Mengen vorkommt [4]. Trotzdem ist die etwa 100-fach stärkere Auflösung von Ruthenium in Ameisensäure ein wichtiges Indiz, dass bei der Entwicklung neuer Brennstoffzellenkatalysatoren die Selektivität für die vollständige Oxidation des Methanols von großer Bedeutung ist und mehr Beachtung erfahren sollte.

Weitergehend wurden die festen Rückstände dieses Experiments nach dem Trocknen nochmals mit XRD und XPS analysiert. Hierbei konnten keinerlei Veränderungen der kristallinen PtRu Phase (XRD) oder der Zusammensetzung der Rutheniumspezies (XPS) festgestellt werden. Das deutet darauf hin, dass die der Auflösung in diesen Medien hauptsächlich unterliegende Rutheniumspezies wohl als separate, röntgenamorphe Spezies in geringen Konzentrationen vorliegt.

1.5. Charakterisierung kompletter MEAs hinsichtlich Porosität und Ionomerverteilung (AP 5.3)

Porosität und Ionomerverteilung innerhalb der Elektroden, aber auch Elektrodendicke und Haftung an der Membran sind sehr stark von den Herstellparametern abhängig. Unter anderem beeinflussen die Tintenzusammensetzung, die für die Elektrodenpräparation gewählte Methode, aber auch schon die Temperaturen einzelner Prozessschritte die erzeugte Membran-Elektroden-Einheit signifikant. Demnach ist gerade bei Verwendung neuer Materialien, wie der den Methanoltransport reduzierenden SPAEEN Membranen, die genaue Charakterisierung und Beschreibung der Elektrodenstruktur von entscheidender Bedeutung für die spätere Auswahl eines geeigneten Herstellprozesses. A.P. 5.3 ist deshalb sehr eng mit A.P. 4 verzahnt, um durch die detaillierte strukturelle Untersuchung Herstellungs-Struktur-Wirkungsbeziehungen abzuleiten, die eine schnelle und gezielte Elektrodenoptimierung ermöglichen.

Dieses Projekt konnte nicht bearbeitet werden, da der TUD weder SPAEEN-Ionomer, noch nennenswerte Mengen Membranmaterial der kanadischen Partner bis zum Ende des Projekts vorlagen. Die daraus freiwerdenden Arbeitsstunden wurden mit Einverständnis des Projektträgers und der anderen Partner zur detaillierten Untersuchung der Rutheniumauflösung umgewidmet (s. nachfolgender Abschnitt).

1.6. Erweiterte Untersuchungen bzgl. Ruthenium-Auflösung und Migration

Ein systematisches Verständnis der Ruthenium-Auflösung erfordert die Verwendung von Einzelzellen, um einzelne Prozesse in Abhängigkeit von den Betriebsbedingungen gezielt verfolgen zu können. Allerdings sind die transferierten Ruthenium-Mengen im ppm-Bereich, so dass zusätzlich zu XAS und XRD eine weitere Methode zum Einsatz kam. Röntgenfluoreszenzmessungen (XRF) am Synchrotron waren zum Zeitpunkt der Antragstellung nicht vorgesehen, erwiesen sich jedoch als extrem nützlich (s. u.).

Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS)

Erste Untersuchungen mittels XAS in Fluoreszenz wiesen einen Transfer von Ruthenium auf den Kathodenkatalysator nach (Abbildung 11). Die erhaltenen XAS Spektren an der Ru K-Kante eigneten sich jedoch nicht, um eine quantitative Aussage über die migrierten Ru Mengen zu treffen. Hierfür ist die Sensibilität der Methode nicht ausreichend. Das Signal-zu-

Rausch-Verhältnis der Messungen ist im ppm-Bereich der nachzuweisenden Spezies extrem schlecht. Aufgrund der komplementären Untersuchungen (auch im stack) kann jedoch vermutet werden, dass Ruthenium an der Kathode in oxidischer Form vorliegt.

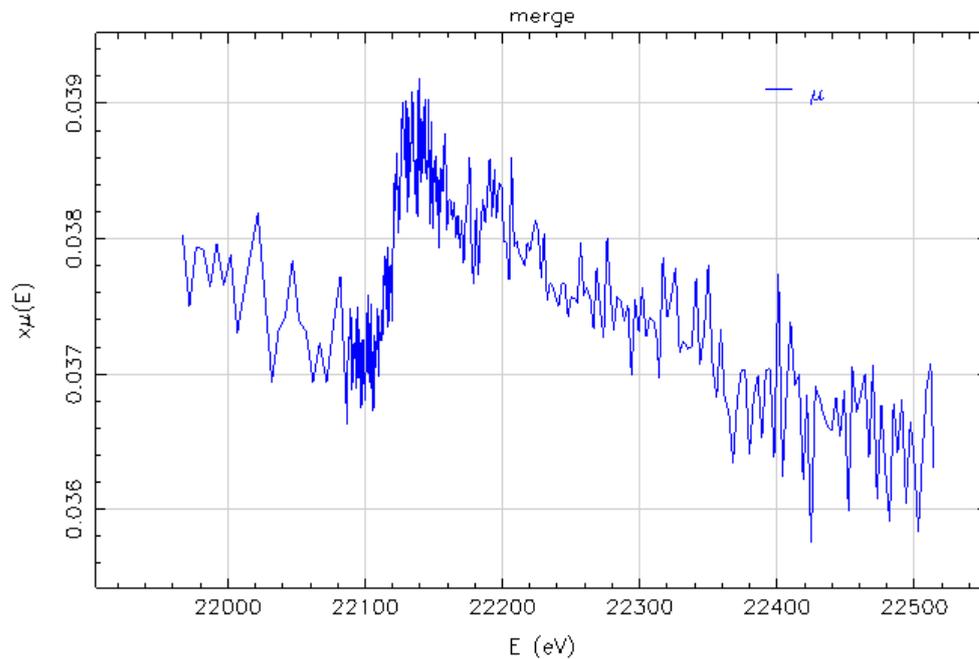


Abbildung 11: XAS Spektrum der Ru K Kante einer Kathodenprobe mit Ru Verunreinigungen im ppm-Bereich.

Untenstehende Belastungsprofile wurden entwickelt, um auch geringste Ru Mengen quantitativ erfassen und mit ausgewählten Parametern korrelieren zu können. Hierfür wurden MEAs am IEF-3/FZ Jülich mittels DECAL-Verfahren hergestellt sowie an der TUD durch die bereits erwähnte Airbrush® Technik. Ein Vergleich beider Verfahren sollte der Vermutung nachgehen, dass durch die in der Katalysatorfarbe eingesetzten Lösemittel (siehe auch 1.4.) ein Rutheniumtransfer bereits während der MEA-Produktion stattfindet.

Beide MEA-Typen wurden wiederum an der TUD in Einzelzell-DMFC-Tests über verschiedene Zeiträume (0.5 h, 10.5 h und 100.5 h) bei offener Klemmspannung (OCV) oder jeweils für 1 h bei unterschiedlichem Potential (600 mV, 400 mV und 200 mV) gealtert (Abbildung 12). Hierbei wurden im Gegensatz zu den vom IEF-3/FZ Jülich betriebenen Experimenten extreme Betriebsbedingungen wie Methanol- oder Sauerstoffverarmung vermieden (vgl. 1.1.).

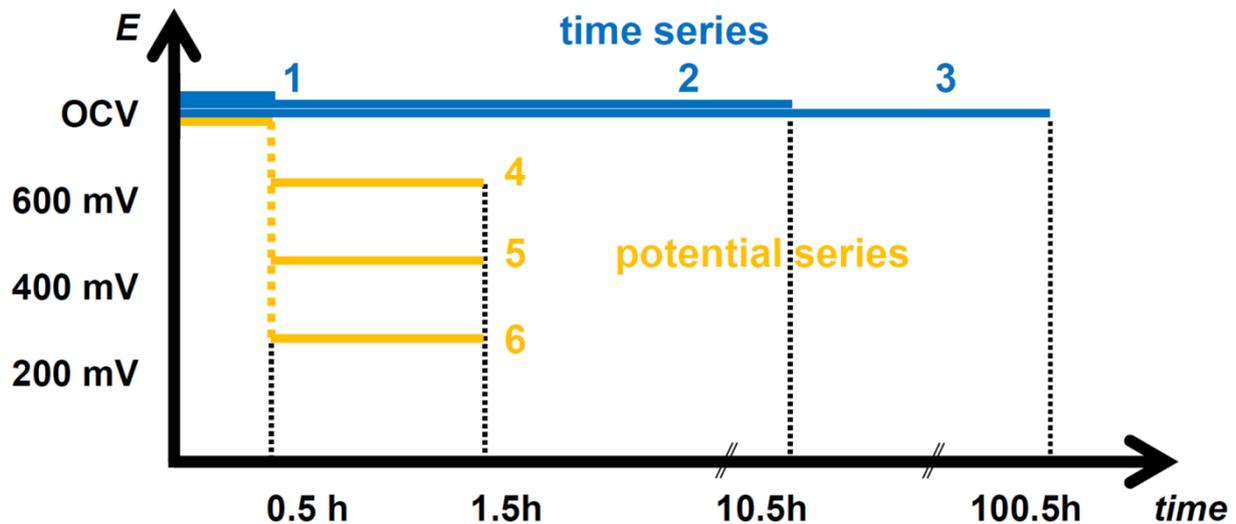


Abbildung 12: Schematische Darstellung der Belastungsprofile der einzelnen Proben.

Röntgendiffraktion (XRD)

Wie auch unter 1.1. für das AP 2.3 beschrieben, zeigten sich keine signifikanten Auswirkungen auf den kristallinen Anteil sowohl des Anoden- als auch des Kathodenkatalysators in den gewählten Belastungsszenarien. Folglich zeigen die XRD Messungen verschiedener Proben keine signifikanten Unterschiede (Tabelle 7).

Tabelle 7: XRD Auswertung von Anoden- und Kathodenkatalysatoren unterschiedlich belasteter Proben aus Einzelzelltests.

Probe	Bemerkung	ξ_{Kathode}	ξ_{Anode}	d_{Kathode}	d_{Anode}
CCM-1	Referenz	3,916	3,859	33,28	16,75
CCM-2	Referenz	3,916	3,866	34,57	15,94
CCM-6	0.5 h OCV	3,918	3,870	35,29	17,57
CCM-7	10.5h OCV	3,914	3,856	33,94	16,85
CCM-5	100.5h OCV	3,917	3,873	36,90	17,82
CCM-3	1h 600 mV	3,917	3,865	33,79	16,68
CCM-4	1h 400 mV	3,917	3,869	35,83	17,49
CCM-8	1h 200 mV	3,916	3,867	33,40	16,79

g steht hierbei für den Gitterparameter in Ångström. Für reines Platin (bulk) lautet der Literaturwert 3,92 Å. An der Kathode liegt also, wie zu erwarten, ein reiner Platinkatalysator vor. An der Anode hingegen ist der Gitterparameter kleiner, da hier eine Platin-Ruthenium-Legierung vorliegt. Da Ruthenium einen kleineren Atomdurchmesser als das Platin besitzt, wird durch das Vorhandensein von Ru im Platingitter der Gitterparameter verringert.

d wiederum gibt den mittleren Durchmesser der Kristallite ebenfalls in Ångström an. Die Platinpartikel auf der Kathode sind also im Mittel ca. 3,4 nm groß. Die PtRu Partikel auf der Anode sind mit ca. 1,65 nm hingegen deutlich kleiner.

Beide Parameter erfahren keine signifikanten Veränderungen während des Betriebs unter den gewählten Bedingungen und Betriebszeiten. Es ist jedoch zu beachten, dass XRD nur die kristallinen Anteile der Probe untersucht. Veränderungen an den röntgenamorphen Anteilen der Katalysatoren sind sehr wohl möglich und auf Grund der nachgewiesenen Rutheniummigration auch sehr wahrscheinlich.

Röntgenfluoreszenzanalyse (XRF)

Für die Spurenanalyse des transferierten Rutheniums wurde Synchrotron Röntgenfluoreszenzspektroskopie (synXRF) eingesetzt. Die Röntgenfluoreszenzanalyse ist eine äußerst empfindliche Methode, welche auch ppm (und teils ppb) Spuren von Elementen detektieren und quantifizieren kann. Durch einen intensiven, monochromatischen Röntgenstrahl werden die Elemente in einer Probe zur Aussendung charakteristischer Fluoreszenzstrahlung angeregt. Diese Strahlung wird mittels eines energiedispersiven Detektors aufgenommen. Die so erhaltenen Spektren lassen sowohl eine Bestimmung der Zusammensetzung der Probe als auch einer Quantifizierung der einzelnen Bestandteile zu. Um die benötigte hohe Anregungsintensität für den Nachweis von Spuren im ppm Bereich zur Verfügung zu stellen, war für die hier betrachteten Proben die Nutzung einer Synchrotronstrahlungsquelle unumgänglich.

Der Kathodenkatalysator der oben beschriebenen MEAs wurde hierzu in 1.3 cm durchmessende Pellets verpresst und an der FLUO beamline des ANKA Synchrotrons am Karlsruher Institut für Technologie untersucht. Um eine quantitative Analyse der Ru-Mengen zu ermöglichen, wurden Referenzproben mit bekanntem Rutheniumgehalt (0.1 ppm, 1 ppm, 10 ppm, 100 ppm und 1000 ppm) hergestellt und ebenfalls mittels synXRF gemessen (Abbildung 13).

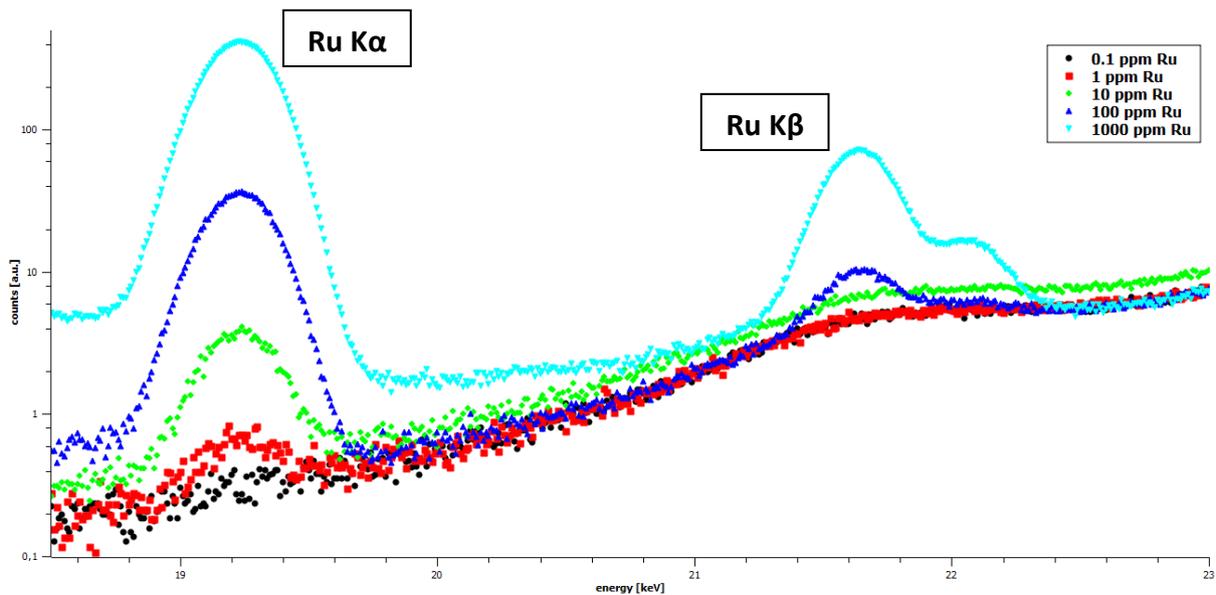


Abbildung 13: synXRF Spektren der Rutheniumreferenzproben.

Im Gegensatz zu diesen auf einer Zellulosematrix basierenden Referenzproben enthielten die realen Proben des Kathodenkatalysators jedoch zusätzlich einen hohen Anteil an Platin, welcher die Analyse weiter erschwerte. Durch die für den Rutheniumnachweis notwendige intensive Anregung der Probe wurde ebenfalls eine große Anzahl Platinfluoreszenzphotonen erzeugt. Dies führte zu einem als „pile-up“ Artefakt bekannten Phänomen. Der Detektor registrierte anstatt jedes einzelnen Photons einer Energie (Abbildung 14 links), zwei Photonen derselben Energie als ein Photon der doppelten Energie (Abbildung 14 rechts).

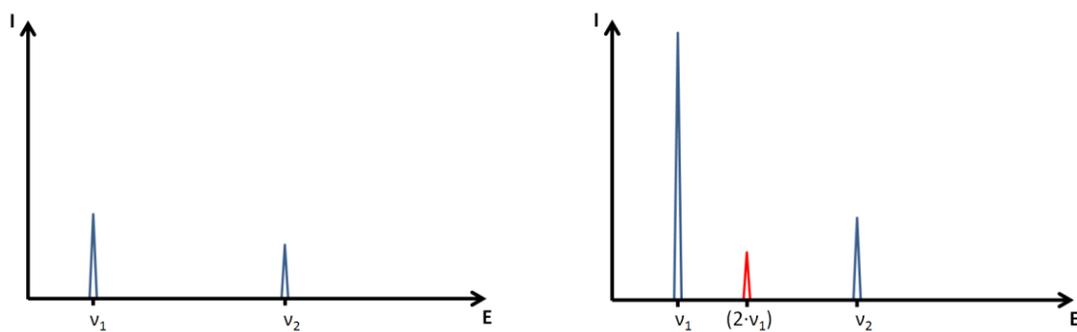


Abbildung 14: Vereinfachte Darstellung eines XRF Spektrums, links ohne Artefakte, rechts mit einem pile-up Artefakt.

Dieses Artefakt tritt nur bei sehr hohen Photonenflüssen einer Energie auf, jedoch war der Platinanteil der Proben hoch genug eben diese Art von Messfehler zu generieren. Die eingesetzte Analysesoftware (PyMca) kann isolierte pile-up Artefakte korrigieren, jedoch überlappte das pile-up Signal des Platins mit dem eigentlich zu messenden Fluoreszenzsignal des Rutheniums. Es wurde daher durch eine geeignete Wahl an Filtern (Kobalt-, Titan- und Kupferfolien) versucht die Fluoreszenzstrahlung des Platins möglichst stark zu dämpfen.

Dieses Vorgehen war in großen Teilen erfolgreich, jedoch blieb ein Restbeitrag des pile-up Artefakts erhalten, welcher die Messungen von Rutheniummengen unter 10 ppm mit einem großen Fehler belegt.

Tabelle 8: Zusammenfassung der synXRF Ergebnisse.

	Menge an Ru auf der Kathode
nach MEA Herstellung	ca. 50 - 80 ppm
nach 1 h in der DMFC unter Potential	ca. 500 - 600 ppm
nach 10 h in der DMFC unter OCV	ca. 700 ppm
nach 100 h in der DMFC unter OCV	ca. 850 ppm

Aus der in Tabelle 8 aufgeführten Übersicht sind direkt zwei wichtige Erkenntnisse zu ersehen:

1. schon während der MEA Herstellung findet ein Transfer von Ruthenium statt
2. nach einem ersten schnellen Auflösungsprozess innerhalb der ersten Betriebsstunden, läuft der weitere Migrationsprozess vergleichsweise langsam ab.

Zum Transfer von Ru während der Herstellung ist zu beachten, dass dieser unabhängig von den beiden untersuchten MEA Fabrikationsprozessen (Airbrush® und DECAL-Verfahren) stattfindet. Zwar scheint der Anteil an migriertem Ruthenium während des nassen Sprühens etwas größer, aber auch beim trockenen Heißverpressen der Elektroden mit der Membran im DECAL-Prozess findet ein Transfer statt. Selbstverständlich wurde durch ICP-MS Messungen am IEF-3/FZ Jülich sichergestellt, dass der Ausgangskatalysator für die Kathode keine nachweisbaren Spuren von Ruthenium enthält.

Wie in Abbildung 15 zu sehen, sind die Unterschiede in der transferierten Mengen an Ruthenium zwischen den einzelnen Proben mit unterschiedlichen Zellpotentialen sehr gering.

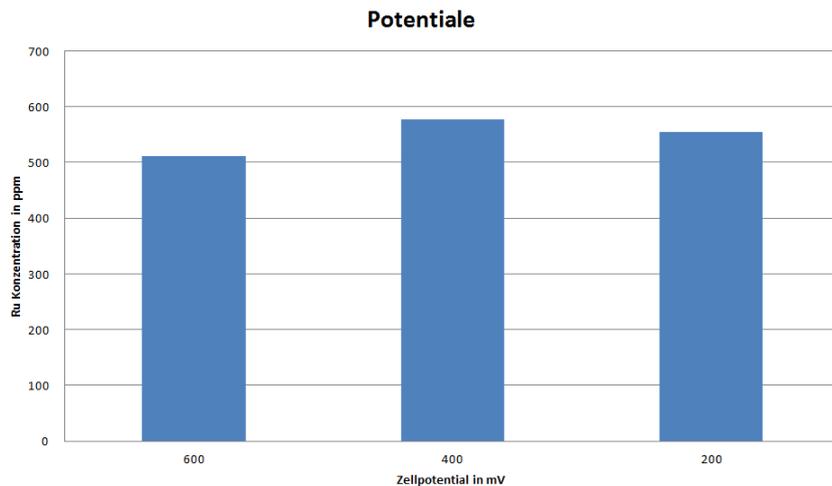


Abbildung 15: Auswertung der synXRF Daten von DECAL-Kathodenproben belastet für 1 h mit verschiedenen Potentialen in der DMFC.

Einen wesentlichen Einfluss hatte hingegen die Betriebsdauer (Abbildung 16). Hier zeigte sich, dass bereits nach einer halben Stunde Betrieb in der DMFC unter OCV etwa 300 ppm Ruthenium auf der Kathode nachweisbar waren. Nach 10 h waren es etwa 750 ppm und nach 1000 h etwas mehr als 800 ppm Ru. Es scheint als wären zwei Auflösungsprozesse beteiligt. Der erste verläuft im Vergleich sehr schnell und transferiert innerhalb der ersten Stunden eine signifikante Menge Ruthenium auf die Kathode. Dieser Prozess könnte aus leicht löslichen Rutheniumspezies auf der Anode gespeist sein, also zum Beispiel Rutheniumhydroxide, die bei der Synthese entstanden sind. Sind diese leicht löslichen Spezies vollständig migriert, tritt der langsamere Prozess hervor. Hierbei könnte es sich um das Auflösen von schwer löslichen Spezies (Rutheniumoxide) oder gar aus der PtRu-Legierung herausgelöstes Ruthenium handeln.

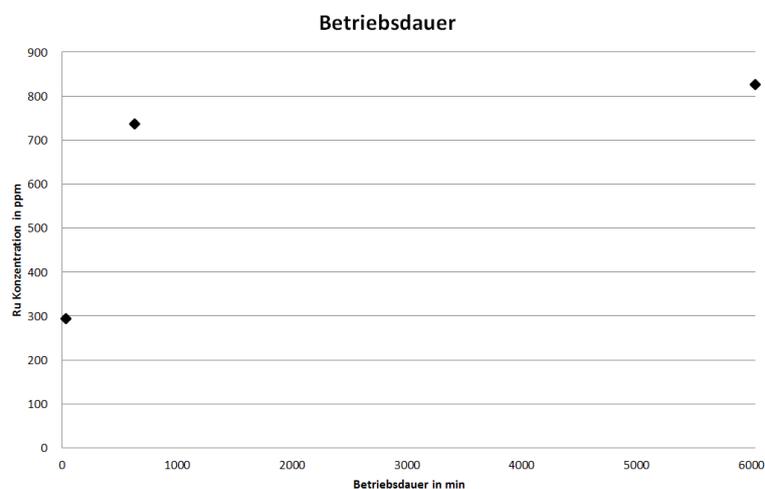


Abbildung 16: Auswertung der synXRF Daten von DECAL-Kathodenproben belastet unter OCV für verschiedene Betriebsdauern in der DMFC.

Betrachtet man nun die Ergebnisse für MEAs, die mit 1 M Methanol, 1 M Ethanol und zum Vergleich reinem Wasser unter OCV Bedingungen betrieben wurde (Abbildung 17), so scheint das Methanol einen besonderen Einfluss auf die Rutheniummigration zu haben.

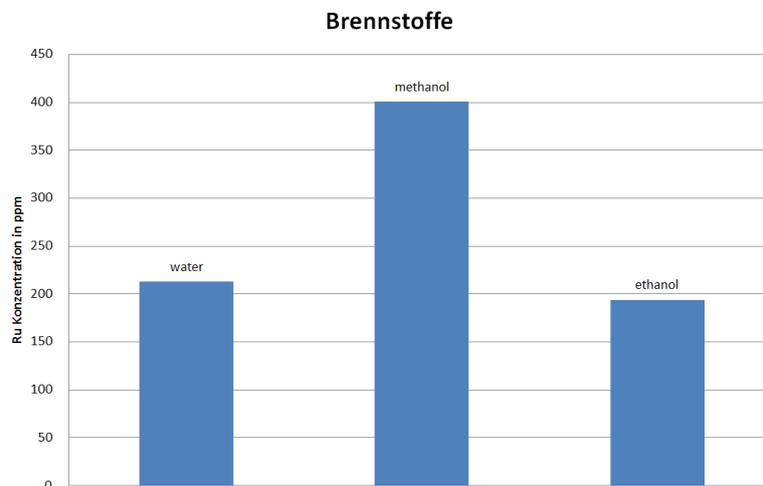


Abbildung 17: Auswertung der synXRF Daten von DECAL-Kathodenproben belastet für 30 min unter OCV mit verschiedenen "Brennstoffen" in der DMFC.

Wodurch die unterschiedliche Auswirkung auf die Ru-Auflösung zwischen den beiden Alkoholen (Methanol und Ethanol) begründet ist, konnte aufgrund der bisherigen Daten nicht bestimmt werden. Insgesamt lässt sich ableiten, dass vor der Fabrikation einer MEA ein Verfahrensschritt zur Entfernung der leicht löslichen Rutheniumspezies sinnvoll erscheint. Hierfür könnte eine niedrig konzentrierte Lösung von Ameisensäure und Methanol dienen, wie die Experimente gezeigt haben.

Referenzen

- [1] E. Antolini, J. Solid State Electrochem. (2011) 15, 455–472.
- [2] A. Rose, E. M. Crabb, Y. Qian, M. K. Ravikumar, P. P. Wells, R. J. K. Wiltshire, J. Yao, R. Bilsborrow, F. Mosselmans and A. E. Russell, Electrochim. Acta (2007) 52, 5556.
- [3] A. Taniguchi, T. Akita, K. Yasuda, and Y. Miyazaki, J. Power Sources (2004) 130, 42.
- [4] K. Totsuka, S. Watanabe, T. Haraguchi, J. Soc. Powder Technol. (2006), Japan, 43, 92-97.

2. Aus dem Projekt hervorgegangene Arbeiten

2.1 Publikationen

Die Autoren waren an mehreren Veröffentlichungen beteiligt, u. a. über die systematische Analyse der Degradationsmechanismen und die Entwicklung einer in-situ Probenumgebung für die XAS. Folgende Artikel sind in Erst- und Koautorenschaft kürzlich erschienen, eine weitere Veröffentlichung ist in Vorbereitung:

- 1) J. Melke, A. Schoekel, D. Dixon, C. Cremers, D. E. Ramaker, C. Roth,
'Ethanol oxidation on carbon-supported Pt, PtRu and PtSn catalysts studied by operando x-ray absorption spectroscopy',
J. Phys. Chem. C 114 (2010) 5914-5925.
- 2) D. Dixon, A. Schröder, A. Schökel, M. Söhn, I. Manke, N. Kardjilov, T. Sanders, V. Loos, G. Hoogers, K. Wippermann, D. Stolten, C. Roth,
'Design of in-situ experimentation for the study of fuel cells with X-rays and neutrons',
MP Materials Testing 10 (2010) 725-735.
- 3) G. Sevjidsuren, S. Zils, S. Kaserer, A. Wolz, F. Ettingshausen, D. Dixon, A. Schoekel, 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.
- 4) D. Dixon, K. Wippermann, J. Mergel, A. Schoekel, S. Zils, C. Roth,
'Degradation effects at the methanol inlet, outlet and center region of a stack MEA operated in DMFC',
J. Power Sources (2011) , Volume 196, Issue 13, 5538-5545.
- 5) A. Schoekel, K. Wippermann, M. Müller, S. Hürter, D. Gerteisen, C. Roth,
'Systematic analysis of Ru dissolution and re-deposition at the cathode side of DMFC',
in Vorbereitung

2.2 Tagungsteilnahmen, Workshops und Messzeiten

Konferenzbeiträge

- 1) *'Studying the Ruthenium Dissolution in Direct Methanol Fuel Cells'* (Poster)
A. Schoekel, D. Dixon, R. Kothandaraman, C. Bock, C. Roth
219th ECS Meeting, 01.-06.05.2011, Montreal, Kanada
- 2) *'In operando fuel cell and experimental design for XAS'* (Vortrag)
A. Schoekel, D. Dixon, J. Melke, D. E. Ramaker, C. Roth
ACS 241th National Meeting, 27.-31.03.2011, Anaheim (CA), USA
- 3) *'Ruthenium dissolution in DMFCs'* (Vortrag)
A. Schoekel, C. Brieger, C. Roth
Chemener 2013, 27.-30.01.2013, Berlin

Workshops

- 1) *'Performance Degradation in Direct Methanol Fuel Cells by Ru Dissolution and CO Poisoning'* (Poster)
A. Schoekel, C. Roth
energy dispersive XAS workshop, 02.02. – 05.02.2009, ESRF Grenoble, Frankreich
- 2) *'Time-resolved measurement of ruthenium dissolution in direct methanol fuel cells'* (Poster)
A. Schoekel, C. Roth
Diagnostics Tools for Fuel Cell Technologies workshop, 23. – 24.06.2009, Trondheim, Norwegen
- 3) *'In-situ Fuel Cell Designs'* (Vortrag)
A. Schoekel
EXAFS workshop, 16.02.2009, TU Darmstadt
- 4) *'Direct methanol fuel cells'* (Vortrag)
A. Schoekel
Spoločný seminár projektov VVCE-0004-07, 20. – 22.11.2009, Častej-Papierničke, Slowakische Republik

Messzeiten

Dedizierte Messzeiten für dieses Projekt:

Nov. 2012	2 Tage	ANKA Synchrotron, Karlsruhe (XRF)
Okt. 2011	2 Tage	DESY Synchrotron, Hamburg (XAS)

Anteilige Messzeiten:

Aug. 2011	1 Tag	DESY Synchrotron, Hamburg (XAS)
Mai 2011	1 Tag	DESY Synchrotron, Hamburg (XAS)
Nov. 2010	1 Tag	DESY Synchrotron, Hamburg (XAS)
Mai 2010	0,5 Tage	DESY Synchrotron, Hamburg (XAS)
Nov. 2009	0,5 Tage	DESY Synchrotron, Hamburg (XAS)

Weitere erfolgreiche Messzeitanträge

2012	4 Tage	KNMF, Karlsruhe (TOF-SIMS, XPS)
------	--------	---------------------------------

Forschungsaufenthalte

28.06. - 02.07.2010	IEF-3/FZ Jülich
05.09. - 27.10.2010	ICPET NRC Ottawa

2.3 Qualifikationsarbeiten

Die wissenschaftlichen Ergebnisse, gerade der Entwicklungen im methodischen Bereich, sind in eine Doktorarbeit, eine Bachelorarbeit und ein Forschungspraktikum eingeflossen:

Dipl.-Phys. Alexander Schökel (Dissertation, Verteidigung geplant 2013)

B.Sc. Christian Lohaus (Bachelorarbeit)

B.Sc. Anja Habereeder (Forschungspraktikum).

3. Fazit/Schlusswort

Der kommerzielle Durchbruch der Brennstoffzellentechnologie krankt noch immer an der unzureichenden Langzeitbeständigkeit der verwendeten Materialien. Deshalb ist die Entwicklung nicht nur aktiverer, aber auch beständigerer Katalysatoren und Membranen von immenser Bedeutung für die wirtschaftliche Verwertung.

Die TUD hat innerhalb dieses vom BMWi geförderten Projekts detaillierte Untersuchungen zu Rutheniumauflösung an der Anode, Rutheniumtransfer durch die Membran und Rutheniumdeposition auf der Kathode beigetragen. Dabei wurden bereits teilweise vorhandene Stackuntersuchungen um Einzelzellmessungen unter Normalbedingungen und in extremen Belastungssituationen ergänzt. Beim Betrieb von Einzelzellen ist die transferierte Ruthenium-Menge im ppm-Bereich, so dass die meisten Untersuchungsmethoden an ihre Grenzen stoßen. Die im Projekt geplanten XRD, XPS und TEM Untersuchungen wurden deshalb um XRF am Synchrotron ergänzt.

Es wurde nachgewiesen, dass der erste Rutheniumtransfer auf die Kathodenseite bereits bei der MEA-Herstellung erfolgt, und zwar unabhängig vom verwendeten Herstellungsverfahren (DECAL oder Airbrush). In Potential- und Zeitserien konnte weiterhin gezeigt werden, dass nach einer ersten Degradationswelle innerhalb der ersten Betriebsstunde der weitere Auflösungsprozess eher langsam verläuft. Dies könnte auch auf unterschiedliche involvierte Spezies hindeuten.

In zukünftigen Untersuchungen sollten die Belastungsreihen mit stabileren Katalysatoren und weniger methanoldurchlässigen Membranen wiederholt werden.