



Schweizerische Eidgenossenschaft
Confédération suisse
Confederazione Svizzera
Confederaziun svizra

Eidgenössisches Departement für
Umwelt, Verkehr, Energie und Kommunikation UVEK
Bundesamt für Energie BFE

Polymerelektrolyt Brennstoffzellen mit H₂ oder Methanol als Brennstoff – Teil II

Schlussbericht

Ausgearbeitet durch

Günther G. Scherer, Paul Scherrer Institut

Labor für Elektrochemie, Paul Scherrer Institut, CH.5232 Villigen,

guenther.scherer@psi.ch, ecl.web.psi.ch

Impressum

Datum: 13. März 2006

Im Auftrag des Bundesamt für Energie, Forschungsprogramm XY

Mühlestrasse 4, CH-3063 Ittigen

Postadresse: CH-3003 Bern

Tel. +41 31 322 56 11, Fax +41 31 323 25 00

www.bfe.admin.ch

BFE-Projektleiter: Bereichsleiter, bereichsleiter@bfe.admin.ch

Projektnummer: 38468

Bezugsort der Publikation: www.energieforschung.ch

Für den Inhalt und die Schlussfolgerungen ist ausschliesslich der Autor dieses Berichts verantwortlich.

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	1
Abstract	1
1. Ausgangslage	2
2. Ziel der Arbeit	2
3. Ergebnisse	4
4. Diskussion	14
5. Schlussfolgerungen	15
Referenzen	15
Anhang	17

Zusammenfassung

Dieses Projekt beschäftigte sich mit zwei Schwerpunkten zur Weiterentwicklung von Polymerelektrolyt Brennstoffzellen.

Im ersten Teil werden spezifische materialwissenschaftliche Aspekte dieser Technologie und deren erzielte Fortschritte innerhalb dieses Projekts behandelt, nämlich (i) der grundlegenden Elektrochemie von Platin in Kontakt zu einem Festelektrolyten, mit den Aspekten der Platinabreicherung zur kostengünstigeren Gestaltung von Membran-Elektroden-Einheiten und deren Charakterisierung im Hinblick auf deren Alterung, und (ii) der Entwicklung von Platin freien oder Platin armen Katalysatoren für die Sauerstoffreduktion auf der Basis von Oxiden. (iii) Die Entwicklung von kostengünstigen protonenleitenden Polymermembranen auf der Basis strahlengepropfter Filme und deren anschliessender Sulfonierung zur Einführung von Protonenleitfähigkeit.

Der zweite Teil beschäftigt sich mit den Fortschritten bei der Entwicklung von *in situ* diagnostischen Methoden für Polymerelektrolyt Brennstoffzellen. Die Methode der Neutronenradiographie zur Visualisierung und Quantifizierung von flüssigem Wasser in Polymerelektrolyt Brennstoffzellen wurde weiter entwickelt. In Kombination mit orts aufgelösten Impedanzmessungen konnten erstmalig Ergebnisse dieser beiden kombinierten Methoden vorgestellt werden.

Weiterhin konnte ebenfalls erstmalig eine pseudo-Referenzelektrode in eine Polymerelektrolyt Brennstoffzelle eingeführt werden, die die Bestimmung von Einzelektroden Impedanzen der Anode und Kathode erlauben und damit auch die Ermittlung kinetischer Daten sowohl für die Wasserstoff Oxidations als auch der Sauerstoff Reduktions Reaktion.

Abstract

This report describes two topics related to the development of polymer electrolyte fuel cells.

The first part deals with specific materials science oriented aspects of this technology and progress achieved within this project, namely (i) the fundamental electrochemistry of platinum in contact to a solid electrolyte, including the aspect of reducing the platinum content to allow a low cost solution for membrane-electrode-assemblies and the characterization of ageing processes, and (II) the development of platinum-free or platinum-low catalysts on the basis of oxides for the oxygen reduction reaction. (iii) The development of low cost proton-conducting polymer membranes on the basis of the radiation grafting process, followed by sulfonation to introduce proton conductivity.

The second part describes the progress of the development of *in situ* characterization methods for polymer electrolyte fuel cells. Neutron radiography as method to visualize and quantify liquid water in polymer electrolyte fuel cells was further improved. For the first time, results of a combination of neutron radiography and locally resolved impedance measurements could be achieved and are presented.

Further, for the first time a pseudo-reference electrode is introduced into a polymer electrolyte fuel cell, which allows single electrode impedances of anode and cathode. Kinetic data for the hydrogen oxidation and oxygen reduction reaction could be evaluated, respectively.

1. Ausgangslage

Die Technologie der Brennstoffzelle wird als eine zukünftige Schlüsseltechnologie der Energiekonversion betrachtet. Unter den verschiedenen Brennstoffzellentypen eignet sich die Polymerelektrolyt Brennstoffzelle, deren Betriebstemperatur zwischen 60 und 100 °C liegt, für mobile, stationäre und tragbare Anwendungen. Brennstoffzellen haben den Vorteil eines hohen Wirkungsgrades (nicht limitiert durch den Carnot-Prozess), besonders bei Teillastverhalten. Mit Wasserstoff als Treibstoff können Nullemissionswandler realisiert werden.

Die grundlegende Idee der Polymerelektrolyt Brennstoffzelle (PEBZ), nämlich die Verwendung einer protonenleitenden Polymermembran (Ionenaustauschermembran in H^+ -Form) als Festelektrolyt (d.h. Elektrolyt und Separator), entstand im Jahr 1959 in den Laboratorien der Fa. General Electric.¹ Weiterentwicklungen, vorwiegend für Militär- und Raumfahrtanwendungen, erfolgten später bei den Firmen United Technologies, USA, und Siemens, Deutschland. Seit dem Einstieg namhafter Automobilfirmen (Daimler Chrysler, GM, Toyota und andere) in die Entwicklung Brennstoffzellen-getriebener Automobile mit diesem Typ von Brennstoffzelle vor ungefähr 10 Jahren ist das Interesse sowohl im universitären als auch im industriellen Bereich weltweit stark gewachsen. In den letzten Jahren wurden von den grossen Automobilherstellern verschiedene Demonstrationsfahrzeuge vorgestellt und heute laufen weltweit Flottenversuche mit Personenkraftwagen (Fuel Cell Alliance, Kalifornien; CEP-Berlin (clean energy project), Tokyo) und Omnibussen (CUTE, Clean Urban Transport in Europe). (Siehe auch 1.2, Stand der eigenen Forschung).

Die Technologie der PEBZ wird heute auch für stationäre Anwendungen (z.B. Fa. Vaillant, Fa. Buderus, im kW-Massstab für die Ko-Generation von Strom und Wärme im Hausbereich) als auch für tragbare Anwendungen als Batterieersatz (höhere Energiedichte, längere Betriebszeit) entwickelt. Als Brennstoff kommen dafür sowohl Wasserstoff als auch Methanol (Direkt Methanol Brennstoffzelle) in Frage. Bei portablen Anwendungen steht auch die direkte Integration von Mikrobrennstoffzellen (mW bis W) und Elektronik zur Diskussion (*power on the chip*).

Allen diesen Entwicklungen gemeinsam ist die Herausforderung, die Kosten deutlich zu senken, um gegenüber bestehenden Technologien konkurrenzfähig zu werden.

Viele der grundlegenden physiko-chemischen Probleme sind heute immer noch nicht vollständig verstanden. Unter dem Eindruck der weltweit dynamischen Entwicklung auf dem Gebiet der Brennstoffzellen, besonders der Polymerelektrolyt Brennstoffzelle, wurde in verschiedenen Ländern begonnen, eigene Forschungsprogramme zu starten, um die *wissenschaftlichen Grundlagen* dieser Technologie zu erarbeiten, als Basis für deren zukünftige technologisch-wirtschaftliche Entwicklung. Beispiele dafür sind u.a. die Forschungsprogramme in den USA (z.B. Department of Energy), in Deutschland (z.B. Deutsche Forschungsgemeinschaft, Max-Planck-Gesellschaft, Bundesministerium für Bildung und Forschung), in Schweden (z.B. Mistra, Schwedische Stiftung für Umweltforschung), in Frankreich (CEA), in der Europäischen Union und *vor allem* in Japan und Korea.

2. Ziel der Arbeit

Als effiziente Energiewandler sind Brennstoffzellen geeignet, einen Beitrag zur Reduzierung der CO_2 -Emissionen und damit zur nachhaltigen Entwicklung, vor allem im mobilen Sektor, zu leisten. Ein wesentlicher Hinderungsgrund für den breiten Einsatz dieser Technologie stellen die Kosten dar. Mit der Entwicklung verbesserter und kostengünstiger **Materialien** für die Polymerelektrolyt Brennstoffzelle, z.B. von Elektroden, Membranen, u.a., leistet das PSI einen Beitrag zur verbesserten Effizienz und zur Senkung der Kosten dieser Technologie. Ein weiterer Schwerpunkt dieses Grundlagenforschungsprojekts ist die Entwicklung von *in situ* **Diagnosemethoden**, als auch die Adaptierung bestehender Methoden für Brennstoffzellen technischer Grösse.

Materialien: Brennstoffzellenelektroden werden in Kontakt zu dem polymeren Festelektrolyten durch H_{ad} -Unterpotentialabscheidung charakterisiert, um die Ankopplung des Elektrokatalysators Platin an den Festelektrolyten (Ausnutzung) zu proben. Dazu ist es nötig, die Grundlagen der Pt-Elektrochemie an dieser Grenzfläche, insbesondere im Potentialbereich der $Pt-H_{ad}$ Bildung zu verstehen. Aussagen

¹ W.T. Grubb, USP 2,913,511.

darüber erlauben eine Optimierung der Aktivschicht im Hinblick auf optimale Ausnutzung des Platins (Überspannung, Kosten).

Für die H₂/Luft Polymerelektrolyt Brennstoffzelle werden Elektrokatalysatoren für die Sauerstoffreduktionsreaktion gesucht, die durch eine eventuelle „Verdünnung“ der Edelmetallkomponente bei gleich bleibender Aktivität eine geringere Belegung (mg/cm²) erlauben. Oxidische O₂-Reduktionskatalysatoren sind dafür mögliche Kandidaten, die, u.a. auch im Hinblick auf die Methanoltoleranz in Direkt Methanol Brennstoffzellen von Interesse sind, so z.B. die Substanzklasse Bi₂Pt_xIr_yO₇. Ziel dieser Untersuchungen ist die Optimierung der Vorbehandlung (Aktivierung) für die Elektrokatalyse in Kontakt mit dem polymeren Festelektrolyten.

Protonenleitende Polymermembranen, präpariert durch die Methode der Strahlungspfpfropfung, sind als kostengünstige Alternative zu kommerziellen Membranen interessant. Ziel der Arbeiten ist eine Erhöhung der Standzeiten der Membran in Brennstoffzellen bei erhöhten Temperaturen, wünschenswert bei ca. 80 °C, unter zyklischen Bedingungen. Weiterhin soll die neue Pfpfkomponente g-(AMS/MAN) (AMS: α -Methylstyrol, MAN: Methacrylnitril) eingeführt und optimiert werden.

In einem zweiten Teil des Projekts werden Grundlagen für ***in situ* diagnostische Charakterisierungsmethoden** von Brennstoffzellen erarbeitet werden.

Basierend auf den bisher erarbeiteten Ergebnissen der Charakterisierung von Zellen mit Wechselstromimpedanz soll diese als synchrone Methode an segmentierten Zellen angewandt werden. Dies erlaubt dann Aussagen über die Ursachen heterogener Stromverteilung in technisch relevanten Zellen. Zusätzlich wird die Einführung einer Pseudoreferenzelektrode in den Festelektrolyten die Bestimmung einzelner Elektrodenimpedanzen erlauben. Dies ermöglicht die getrennte Optimierung von Anode und Kathode an der Grenzfläche zum Festelektrolyten. Langfristig soll Kombination von Referenzelektrode und lokal aufgelöster Impedanz einen verbesserten Einblick in die Vorgänge der Brennstoffzelle ermöglichen.

Die Charakterisierung des 2-Phasen Massentransports (Gas/Flüssigkeit) in Polymerelektrolyt Brennstoffzellen soll weiter entwickelt werden. Mit Hilfe der Neutronenradiographie kann dieser Massentransport in mit H₂/O₂ und H₂/Luft betriebenen Brennstoffzellen visualisiert und quantifiziert werden. Ziel ist die Optimierung der Flussfelder und Gasdiffusionsschichten bei entsprechend spezifizierten Betriebsparametern. Die Kombination von Neutronenradiographie und lokal aufgelöster Impedanzspektroskopie soll *weltweit erstmalig* etabliert werden.

3. Ergebnisse

3.1 Materialien für Polymerelektrolyt Brennstoffzellen

3.1.1 Grundlagen der Elektrokatalyse

3.1.1.1 Effizienz der Edelmetallbelegung

Weitergehendes Ziel dieser Arbeiten ist die Optimierung der Platinbelegung an der Grenzfläche Elektrode/polymerer Festelektrolyt [1,2,3]. Es hat sich auch gezeigt, dass zum grundlegenden Verständnis der Elektrochemie von Platinnanopartikeln, geträgert auf Kohlenstoff, und insbesondere daraus aufgebauter Aktivschichten von Gasdiffusionselektroden, ein besseres Verständnis der grundlegenden Pt-Elektrochemie nötig ist. Die kinetischen Prozesse der H-Adsorption an Platin (Pt_{upd} , upd = under potential deposition) im Unterpotentialbereich, besonders zur Charakterisierung der elektrochemisch aktiven Fläche in Brennstoffzellenelektroden, wurden weiter untersucht.

Wegen der mangelnden zeitlichen Stabilität solcher H-Adsorbatschichten (ev. durch Ko-Adsorption von Verunreinigungen) konnte bisher die Impedanzspektroskopie nicht eingesetzt werden, da die Aufnahme solcher Spektren mehrere Minuten dauert. Durch elektrochemisches Aufräumen (Zyklisieren) konnten nun Pt-Elektroden hergestellt werden, deren PtH_{ad} -Schichten bis zu 10^3 s stabil sind. In **Abb. 1** ist in Abhängigkeit von der Zyklenzahl die relative Zunahme der Rauigkeit (gemessen als H_{upd} im CV zwischen 0 und 1,2 V NHE) und dazu, im Vergleich nach jedem Aufräumungsschritt, der Anteil der elektrochemisch (H_{upd} im CV 0 bis ca. 450 mV, nach 5 Min.) erfassbare Anteil der Oberflächenfraktion dargestellt. Es zeigt sich, dass bis zu einem Rauigkeitsfaktor von ca. 12 ein direkter Zusammenhang zwischen Rauigkeit und aktiver Oberflächenfraktion besteht. Bei einem Rauigkeitsfaktor von 12 und grösser pendelt sich der Wert für die elektrochemisch nachweisbare Oberflächenanteil bei einem Wert von 1 ein [4,5].

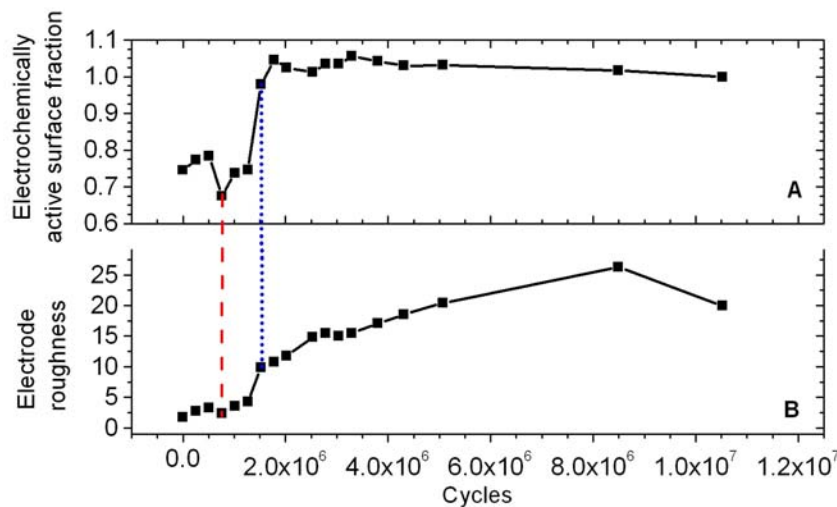


Abb. 1: Verlauf der Rauigkeit und der elektrochemisch durch H_{upd} nachweisbaren Oberflächenfraktion von aktivierten Pt-Elektroden in Abhängigkeit der Zyklenzahl.

Diese neue Struktur wurde bisher und wird weiterhin durch umfangreiche Arbeiten mit Hilfe der Elektronen- und der Transmissionselektronenmikroskopie (**Abb. 2**) charakterisiert (in Zusammenarbeit mit Frau Dr. Elisabeth Müller, ETHZ). Eine grosse Herausforderung stellte die Präparation von Proben für die transmissionselektronischen Aufnahmen dar, da für diesen Zweck einzelne Kristalle von der (elektrochemisch präparierten) Elektrode auf spezielle Objektträger transferiert werden mussten (**Abb. 2, rechts**). Eine detaillierte kristallographische Zuordnung konnte noch nicht vorgenommen werden [6].

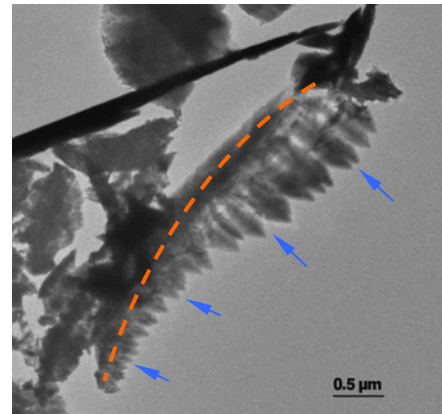
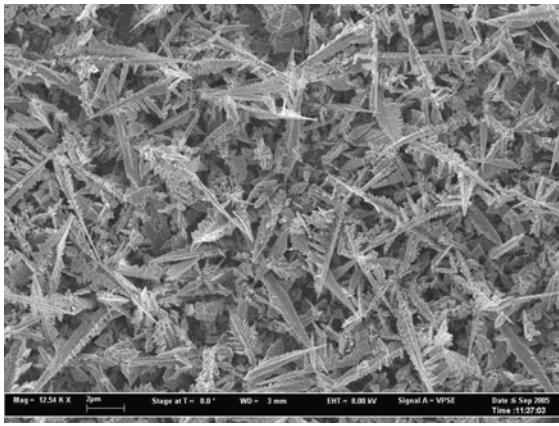


Abb. 2: Rasterelektronische (links) und transmissionselektronische (rechts) Aufnahme der bisher unbekannten Federstruktur von Platin.

Diese neuartige Präparationsmethode erlaubt nun die Aufnahme von Impedanzspektren bei verschiedenen Haltepotentialen im CV (**Abb. 3**), die charakteristisch für das Doppelschichtverhalten (keine H-Adsorption, z.B. mV 355 mV) bzw. H-Adsorption (114 mV, 249 mV) sind [7,8].

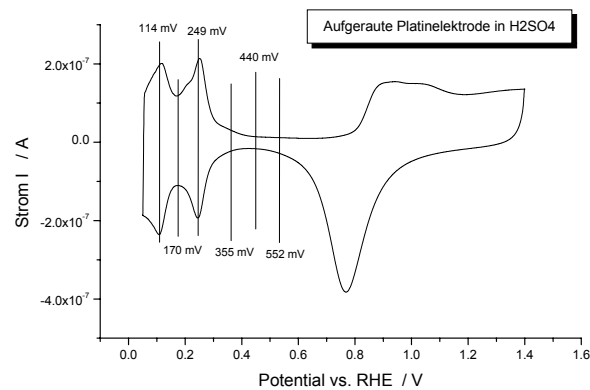


Abb. 3: Zyklisches Voltammogramm einer Platinelektrode, typische Haltepotentiale für Impedanzmessungen (RT, 0,5 N H_2SO_4 , N_2 gespült).

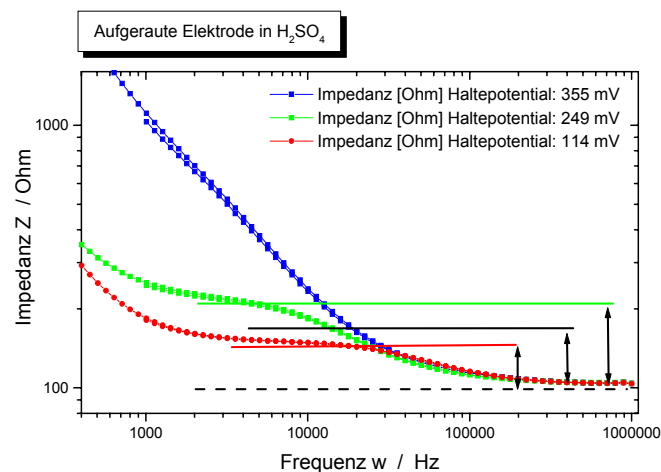


Abb. 4: Impedanzmessungen aufgerauter Elektroden aufgenommen bei 114, 249 und 355 mV gegen NWE, Bedingungen wie in **Abb. 3**.

Diese Impedanzspektren sind in **Abb. 4** in Vor- (10^6 Hz – 0,1 mHz) und Rücklauf in einer Bode-Auftragung dargestellt. Im Gegensatz zu vergleichbaren Impedanzspektren glatter Elektroden ergibt sich **keine** Hysterese durch Alterung der Elektrode. Die im H_{upd} -Bereich aufgenommenen Spektren (114 bzw. 249 mV) zeigen deutlich eine zusätzliche Impedanz im Bereich ca. 2 bis 10 kHz, die dem Adsorptionsprozess von H auf Pt entspricht, während diese Impedanz im Spektrum, das bei 355 mV aufgenommen wurde, nicht vorhanden ist. Diese Impedanzkurven wurden modelliert und kinetische Parameter der H-Adsorption konnten erhalten werden [7,8], die für das Verständnis der Interpretation der Grenzfläche Platinnanopartikel / polymerer Festelektrolyt von Bedeutung sind.

3.1.1.2 Oxidische Materialien als Sauerstoff Reduktionskatalysatoren

Elektrokatalysatoren für die Sauerstoffreduktion auf der Basis oxidischer Materialien sind von Interesse, da sie möglicherweise die Abreicherung oder den vollständigen Ersatz des Edelmetalls erlauben. Pulverproben der Substanzklasse $\text{Bi}_2\text{Pt}_x\text{Ir}_y\text{O}_7$ wurden durch eine Hochtemperatursynthese präpariert und zu massiven Proben für Messungen an der rotierenden Ring-Scheiben-Elektrode gepresst.

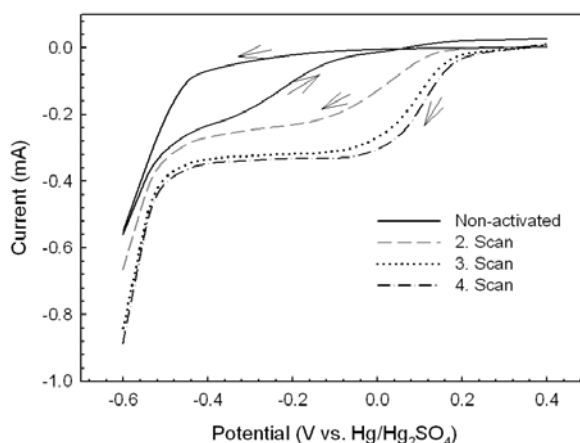


Abb. 5: Strom-Spannungs-Kurven für die O_2 -Reduktion an einem $\text{Bi}_2\text{PtIrO}_7$ -Presslings, rotierende Ring-Scheiben-Elektroden (0,5 m H_2SO_4 , 20 °C, O_2 -gesättigt).

Es hat sich gezeigt, dass die Aktivität gegenüber der O_2 -Reduktion von einem Aktivierungszyklus abhängt, wie in **Abb. 5** dargestellt [9]. Photoelektronen-spektroskopische Untersuchungen ergeben, dass bei diesen Aktivierungszyklen sowohl Bi als auch Pt reduziert werden und anschliessend als Metall vorliegen, im Gegensatz zu Ir. [10].

Es konnte nun ein *semi-quantitativer* Zusammenhang [11] zwischen der durch gezielte Aktivierungszyklen (negatives Umkehrpotential des Zyklus im CV) elektrochemisch reduzierten Menge Pt und der durch photoelektronen-spektroskopischen Analyse bestimmten Menge erhalten werden (**Abb. 6**). Interessanter Weise wird Ir(IV) nicht reduziert. Die elektrochemische Aktivität wird also eindeutig durch Pt(0) auf der Oberfläche hervorgerufen. Dies konnte auch durch CO-Oxidation an aktivierten Elektroden gezeigt werden.

Der Zusammenhang zwischen vorhandener O_2 -Reduktionsaktivität und abwesender MeOH-Oxidationsaktivität ist noch unverstanden. Grundsätzlich kann festgestellt werden, dass die bei weniger negativem Potential erzeugten Pt-Spezies schon Sauerstoffreduktionsaktivität zeigen (mit Peroxidbildung), ebenso wie Oxidationsaktivität gegenüber HCOOH (wie auch bei O_2 -Reduktion ein 2-Elektronenschritt), jedoch noch keine Aktivität für die Methanoloxidation zeigen (6-elektronenschritt). Es muss sich also um Platinspezies handeln, die von ihrer Grösse her nur Adsorptionsplätze für eine 2er Koordination von Spezies erlauben.

Um dies besser zu verstehen, müssen zukünftig Strukturuntersuchungen über die Anordnung des Platins auf diesen Oberflächen durchgeführt werden. Dazu müssen im Gegensatz zu den hier untersuchten Pulverproben Proben mit planarer Oberfläche präpariert werden. Erste Versuche zur Präpara-

tion von dünnen Filmen dieser Materialien mittels PLD (Pulsed Laser Deposition) wurden nach Ablauf dieses Projekts bereits begonnen.

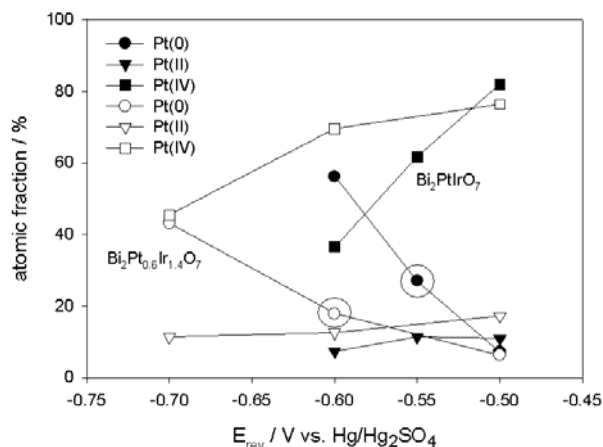


Abb. 6: Abhängigkeit der durch Reduktion (E_{rev} = Umkehrpotential des Aktivierungszyklus) erhaltenen Anteils Pt(0), Pt(II) und Pt(IV) von E_{rev} für die beiden Verbindungen $\text{Bi}_2\text{PtIrO}_7$ und $\text{Bi}_2\text{Pt}_{0.6}\text{Ir}_{1.4}\text{O}_7$. Die beiden umrundeten Symbole bezeichnen Elektroden, die bereits O_2 -Reduktionsaktivität, aber noch keine MeOH-Oxidationsaktivität zeigen.

3.1.2 Protonenleitende Membranen als Festelektrolyte

3.1.2.1 Membranen auf der Basis von sulfoniertem FEP-g-(Polystyrol/DVB)

Die Arbeiten zur Verbesserung strahlengefropfter Membranen mit poly(tetrafluorethylenehexafluoropropylene) (FEP) Filmen als Ausgangsmaterial wurden im Rahmen dieses Projekts weitergeführt [12,13,14].

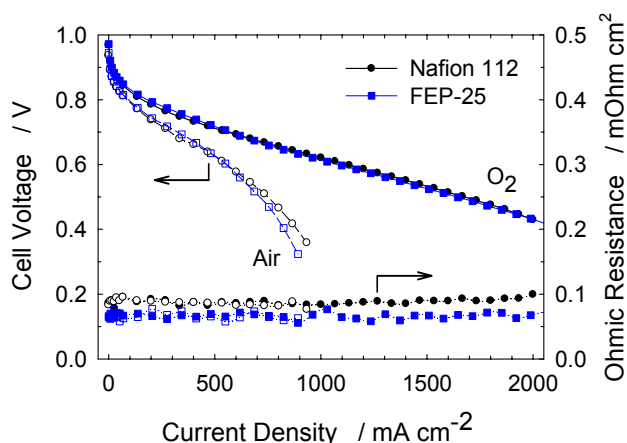


Abb. 7: Leistungsabgabe (Strom-Spannungskurven) von Membranen-Elektroden-Einheiten in 30 cm^2 Zellen auf der Basis von FEP-Filmen, $25 \mu\text{m}$, und Nafion 112 Membranen. 80°C , H_2/O_2 und H_2/Luft .

Dabei wurden neben umfangreichen Untersuchungen zur Optimierung der Membranzusammensetzung, z.B. des Verhältnisses von Styrol zu Divenylbenzol (DVB), im Hinblick auf die Leistungsabgabe und die Lebensdauer von Brennstoffzellen auch umfangreiche *ex situ* und *in situ* Charakterisierungsmethoden angewandt [15,16,17,18,19]. Diese Ergebnisse werden hier nicht im Einzelnen aufgeführt.

Weiterhin hat sich gezeigt, dass der Optimierung der Grenzfläche Membran/Gasdiffusionselektrode eine wichtige Rolle zukommt. Mit verbesserten, kommerziellen Elektroden konnte mit FEP-p-Styrol/DVB-basierenden PSI-Membranen das gleiche Leistungsverhalten wie mit der kommerziellen Standardmembran Nafion 112 (Du Pont) gezeigt werden (siehe **Abb. 7**).

Mit diesem Membrantyp konnte in Langzeittests unter konstanten Bedingungen bei 80°C sowohl in 30 cm² als auch in 100 cm² H₂/O₂ Zellen eine Lebensdauer von mehreren tausend Stunden nachgewiesen werden (**Abb. 8**).

Weiterhin konnten auch unter Bedingungen wechselnder Last jetzt Standzeiten von nahezu 3000 h in 30 cm² (**Abb. 8**) und mehr als 1000 h in 100 cm² Zellen (nicht abgebildet) nachgewiesen werden.

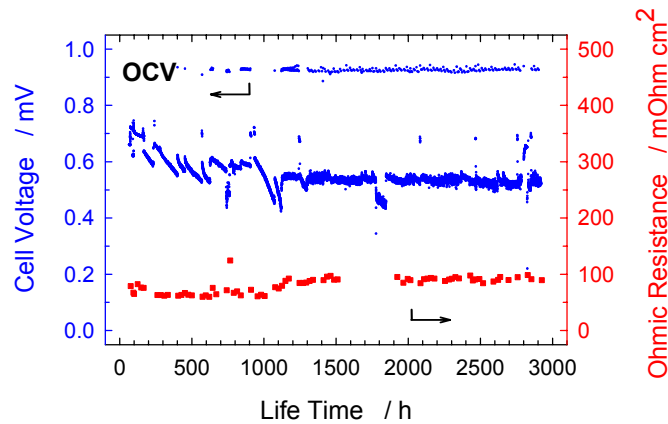


Abb. 8: Stabilität (Zeitverhalten) von Membranen-Elektroden-Einheiten auf der Basis von FEP-Filmen, Zyklus ab 1000 h (4 h bei 500 mA/cm², 10 min. bei OCV) (80°C, H₂/O₂).

Ausserhalb dieses Projektrahmens wurde im Labormassstab ein up-scaling der Membranpräparation auf eine Membranfläche von ca. 300 cm² vorgenommen, so dass diese Membranen nun auch in technisch relevanten Zellen getestet werden können.

3.1.2.2 Membranen auf der Basis von sulfoniertem ETFE-g-(Polystyrol/DVB)

Innerhalb dieses Projekts wurden neu Arbeiten mit dem Grundpolymer ETFE (Poly(ethylen-tetrafluoroethylen)) begonnen.

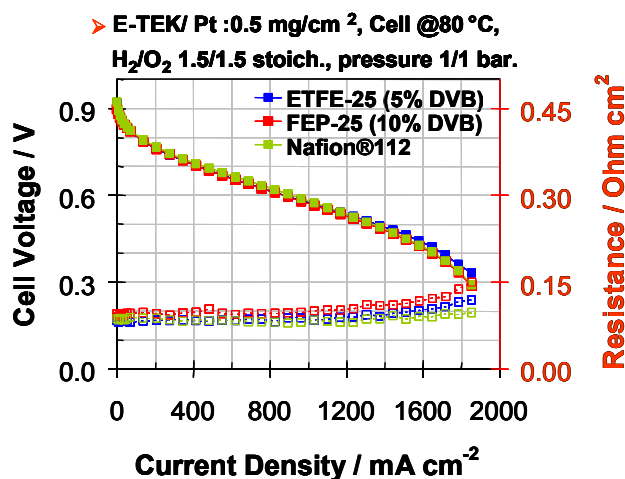


Abb. 9: Strom-Spannungskurven von Membranen-Elektroden-Einheiten auf der Basis von ETFE-Filmen, 25 µm Dicke, 80 °C, H₂/O₂. (Vergleichswerte von Nafion 112 und FEP-basierte Membranen sind ebenfalls gezeigt.) (Die Bedingungen der Brennstoffzellentests sind nicht identisch mit jenen, deren Ergebnisse in Abb. 7 dargestellt sind.)

Dieses Grundpolymer sollte aufgrund des höheren Molekulargewichts bessere mechanische Eigenschaften der Membranen erwarten lassen.

Die Präparation dieser Membranen wurde in Abhängigkeit verschiedener Parameter, wie z.B. Dosis, Temperatur, Monomerkonzentrationen, inkl. Vernetzter, in der Lösung, chemische Natur der Lö-

sungsmittel, usw. untersucht [20]. Ergebnisse von ersten Brennstoffzellentests dieser Membranen sind in **Abb. 9** gezeigt. Allerdings ist bisher der Vernetzergehalt noch nicht optimiert worden. Weiterhin zeigen Impedanzmessungen, dass in der Optimierung der Grenzfläche ein grosses Verbesserungspotential steckt.

Mit diesen Membran-Elektroden-Einheiten konnten bisher in Brennstoffzellen (80 °C) Standzeiten von ca. 2000 h erreicht werden

3.1.2.3 Membranen auf der Basis von sulfoniertem FEP-g-(α -Methylstyrol/Methacrylnitril/DVB)

Als neue Pfropfkomponente wurden die Monomerkombinationen α -Methylstyrol/Methacrylnitril (AMS/MAN) und α -Methylstyrol/Methacrylnitril/DVB (AMS/MAN/DVB) untersucht. Im Monomer α -Methylstyrol ist das α -H Atom durch eine Methylgruppe ersetzt, dadurch sollte sich im p-AMS eine verbesserte Stabilität im Vergleich zu p-Styrol ergeben [21]. Wiederum wurden Arbeiten zur Optimierung der Synthesebedingungen durchgeführt und dabei auch eine Methode der quantitativen Analyse des AMS/MAN Verhältnisses entwickelt [22]. Der bisherige Stand dieser Arbeiten kann an Hand der Brennstoffzellentest (H_2/O_2 , 80°C) beschrieben werden, wobei die höhere Stabilität im Vergleich zu p-Styrol eindeutig nachgewiesen werden konnte [23].

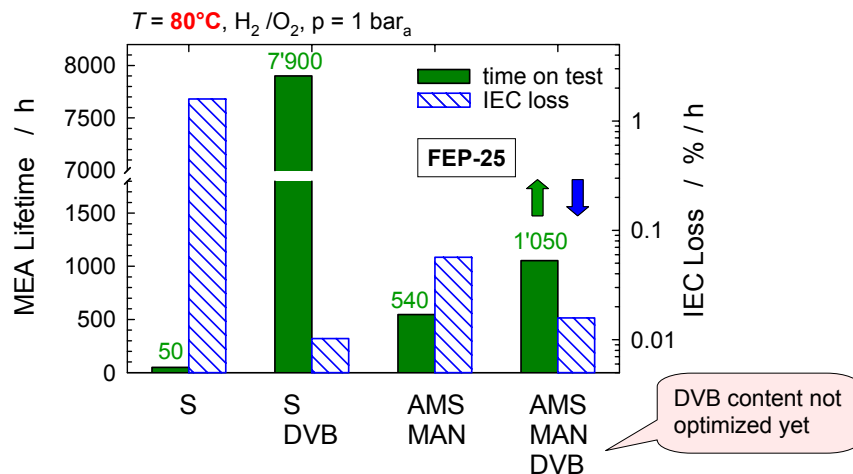


Abb. 10. Vergleich der Lebensdauer (MEA Lifetime in h) bzw. des Verlustes der Ionenaustauscherkapazität (IEC Loss in %) von Membran-Elektroden-Einheiten (MEA) mit gepfropftem Styrol (g-S), gepfropftem g-(AMS/MAN), bzw. deren mit DVB vernetzten Versionen in Brennstoffzellen.

Aus **Abb. 10** geht eindeutig hervor, dass eine Membran auf der Basis von gepfropftem aber nicht vernetztem α -Methylstyrol im Vergleich zu der analogen Membran auf der Basis von Styrol eine mindestens um den Faktor 10 höhere Stabilität aufweist. Die zukünftige Herausforderung besteht nun darin, den Pfropfgrad der aus zwei Monomeren bestehenden Pfropfkomponente (AMS/MAN) und den Grad der Vernetzung (DVB oder Alternative) so zu optimieren, dass Lebensdauern vergleichbar und natürlich als jene mit der p-Styrol/DVB-Pfropfkomponente erreicht werden können.

3.2. In situ Diagnostik von Brennstoffzellen

3.2.1 Neutronenradiographie von Brennstoffzellen

Die erfolgreichen Arbeiten zur Visualisierung von Wasser in Brennstoffzellen durch Neutronenradiographie wurden in diesem Projekt weitergeführt und die Entwicklung der Grundlagen dieser Methode bzw. die Quantifizierung in verschiedenen wissenschaftlichen Veröffentlichungen beschrieben [24,25,26,27]. Nachdem im letzten Jahr eine Quantifizierung des Wasseranteils in der Gasdiffusionsschicht (GDL) der Kathodenseite erzielt werden konnte, wurde nun in diesem Jahr in segmentierten Zellen eine Zuordnung der entsprechenden Wassermenge zu dem im jeweiligen Segment generierten Strom erreicht. Dieser Zusammenhang ist in **Abb. 11** dargestellt.

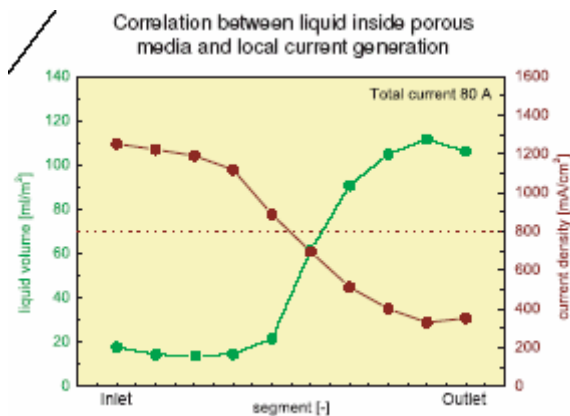


Abb. 11 Bestimmung der Wassermenge in der Gasdiffusionsschicht eines Segments durch Neutronenradiographie und der in dem Segment generierten Stromdichte. H₂/Luft, 80 °C.

Weiterhin wurden erste Messungen zur Bestimmung des Gehalts an flüssigem Wasser in der x-Ebene der Membran-Elektroden-Einheit. (in plane) durchgeführt (**Abb. 12**). Da die Ortsauflösung der Neutronenradiographie zurzeit bei ca. 20 µm liegt, können über der Membran nur wenige (2-3) Datenpunkte ermittelt werden. Innerhalb der Membran-Elektroden-Einheit zeigt sich jedoch eindeutig, dass sich das Produktwasser hauptsächlich auf der Kathodenseite akkumuliert [28]. Diese Methode soll in Zukunft weiter verfeinert werden, u.a. durch die Möglichkeit der neuen Strahllinie mit kalten Neutronen an der Spallationsquelle des PSI.

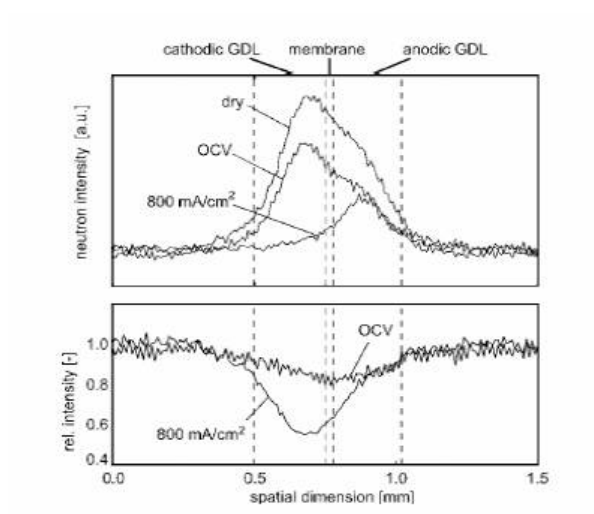


Abb. 12: Beispiel einer Bestimmung des Gehalts von flüssigem Wasser in der Membran-Elektroden-Einheit (x-Ebene) (in plane). Der untere Teil der Abb. zeigt den Effekt der Wasserakkumulation auf der Kathodenseite bei einer Stromdichte von 800 mA/cm² im Vergleich zu den Bedingungen bei der Leerlaufspannung (OCV) [28].

3.2.2 Ortsaufgelöste Elektrochemische Impedanzmessungen und Kombination davon mit Neutronenradiographie

Die erfolgreichen Arbeiten zu ortsaufgelösten elektrochemischen Impedanzmessungen zur Bestimmung von Verlusten durch Massentransport und elektrochemischen Prozessen in der Brennstoffzelle sind in verschiedenen Veröffentlichungen dargestellt [29,30]. Aus diesem Grund wird hier nur noch einmal auf die Kombination beider Methoden, nämlich der ortsaufgelösten elektrochemischen Impedanzspektroskopie und der Neutronenradiographie eingegangen.

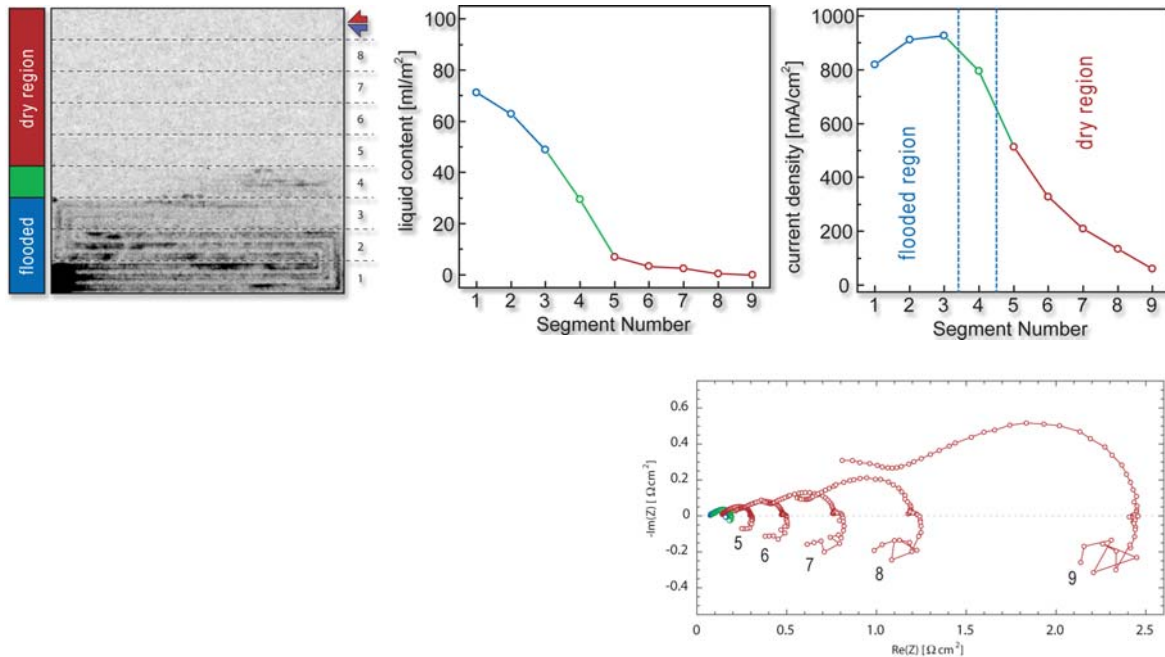


Abb. 13: Neutronenradiographische Abbildung des flüssigen Wassers in einer 2-dimensionalen segmentierten Brennstoffzelle (links), die dazugehörige Quantifizierung von flüssigem Wasser pro Segment (Mitte) und die dazugehörige Stromdichte (rechts). Unten: Impedanzspektren der verschiedenen Segmente (Impedanz von Anode zu Kathode gemessen) (Nummerierung der Segmente wie in Abbildung linker Teil), (2-dimensional = erste Dimension Stromflussrichtung, zweite Dimension Flussfeld).

Erstmalig konnte *weltweit gleichzeitig* die quantitative Visualisierung von flüssigem Wasser in einer segmentierten 2-dimensionalen Brennstoffzelle und die dazugehörigen elektrochemischen Impedanzen registriert werden [31,32]. In **Abb. 13** ist dieser Zusammenhang für eine 29 cm² grosse, 9-fach segmentierte Zelle dargestellt. Die Zelle wurde im Gleichfluss (Gaseinlass rechts oben) betrieben. Von Segment 1 bis 4 tritt kein flüssiges Wasser auf. Entsprechend ist die Stromdichte niedrig, was sich auch in den entsprechenden Impedanzwerten (unten) ausdrückt. Mit zunehmender Bildung von Wasser ab Segment 5 Mitte erhöht sich die lokale Stromdichte pro Segment, bis diese am Ausgang durch Flutung wieder leicht abnimmt. Entsprechend verhält sich die Impedanz der Zelle (unten). Unter Verwendung der aus den Einzelimpedanzen gewonnenen Erkenntnisse (siehe unten) können diese Impedanzspektren qualitativ verstanden und in Zusammenhang mit dem in den Aktivschichten vorhandenen Wasser gebracht werden. Beim Übergang der Gase von Gleichfluss zu Gegenfluss wird eine deutlich homogenere Verteilung des Wassers und entsprechend auch der Stromdichte beobachtet [31].

3.2.3 Elektrochemische Impedanzmessungen an Einzelelektroden

Die oben dargestellten Impedanzspektren wurden jeweils über die gesamte Zelle, also von Anode zu Kathode aufgenommen. Daher kann eigentlich nicht direkt zwischen den Einzelimpedanzen der Elektroden unterschieden werden, sondern nur indirekt über Veränderungen der Gesamtimpedanz in Abhängigkeit der Variation eines Versuchsparameters an einer Elektrode, z.B. der Stöchiometrie, der Befeuchtung, des Massenflusses, usw. Die Einführung einer Referenz- (definiertes Potential) oder

pseudo-Referenzelektrode erlaubt die Aufnahme von Einzelimpedanzen. Dies konnte innerhalb dieses Projektes für *1-dimensionale* Polymerelektrolyt Brennstoffzellen (kein Flussfeld) zum ersten Mal durchgeführt werden und ist deswegen auf grosses Interesse in der Brennstoffzellengemeinschaft gestossen [33,34,35].

Beispielhaft sind in **Abb. 14** die Einzelelektrodenimpedanzen von Anode und Kathode dargestellt, und zwar für eine Zelle mit einer Membran-Elektroden-Einheit ohne Imprägnierung der Aktivschichten (niedrige Stromdichten). Zusätzlich sind im unteren Teil die Summe der Einzelimpedanzen (gestrichelt) und die über die gesamte Zelle (Anode vs. Kathode) gemessene Impedanz gezeigt.

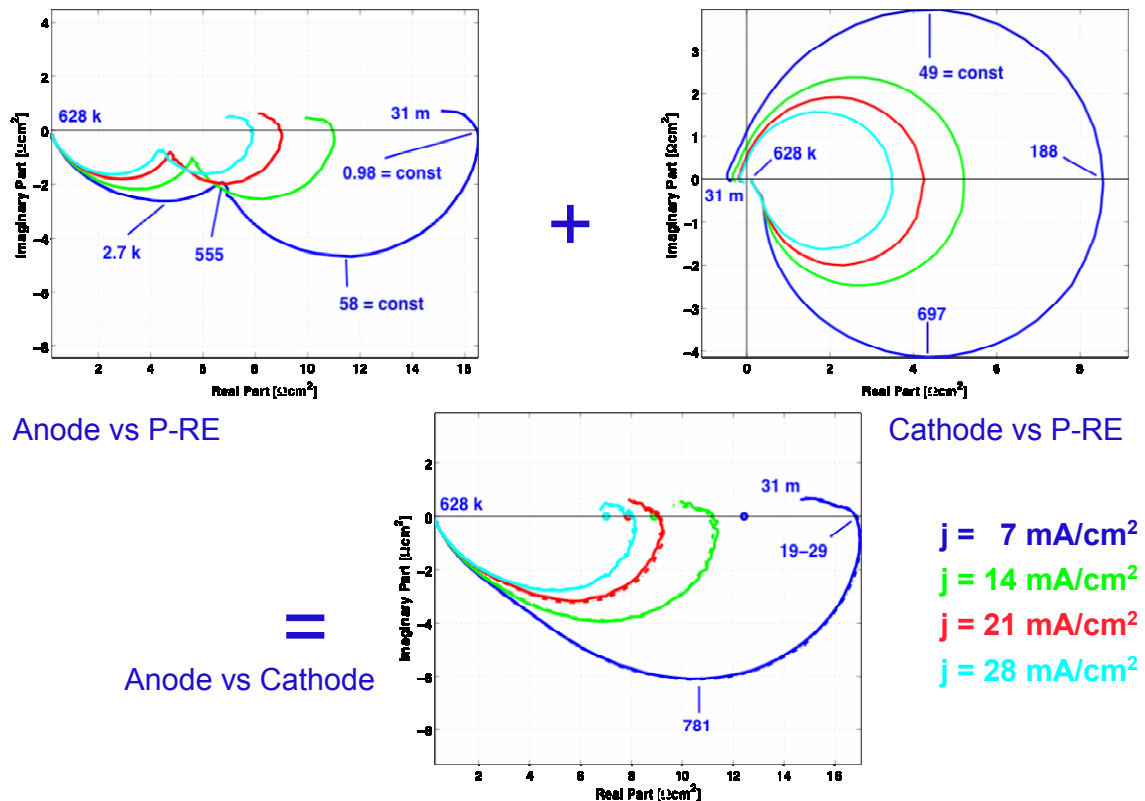


Abb. 14: Anodenimpedanz einer PE-Brennstoffzelle, gemessen gegen eine pseudo-Referenzelektrode.

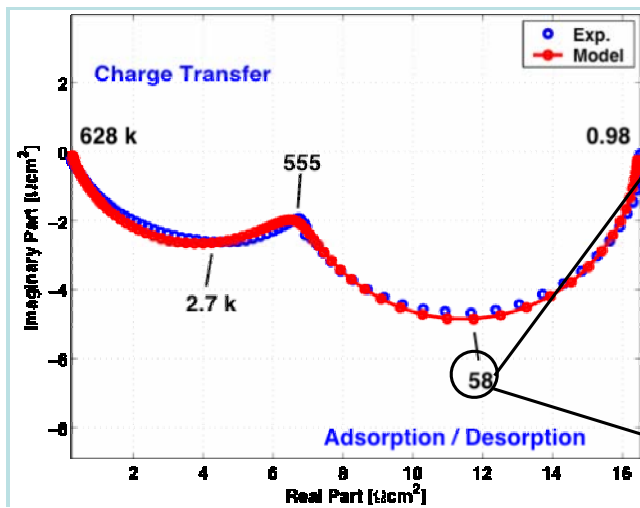
Folgende Beurteilung kann vorgenommen werden:

Die Summe der Einzelimpedanzen stimmt mit der Gesamtimpedanz der Zelle sehr gut überein (**Abb. 14** unten, durchgezogene und gestrichelte Linie).

Die Einzelimpedanzen zeigen Struktur, die durch die Gesamtimpedanz verdeckt werden. So können in der Anodenimpedanz eindeutig zwei Halbkreise identifiziert werden (s.u.), während im Kathodenspektrum ein induktiver Halbkreis bei niedrigen Frequenzen auftritt.

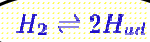
Diese Spektren wurden mit Hilfe eines *State Space Model* modelliert [34,35] und diese Ergebnisse sind in **Abb. 15** für die Anode und in **Abb. 16** für die Kathode wieder gegeben.

Electrode **without** ionomer impregnation of active layer

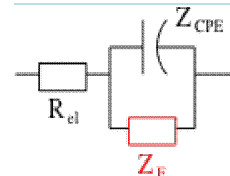


$$j = 7 \text{ mA/cm}^2$$

Kinetics



$$\Rightarrow Z_F = f(k_i, \theta, E)$$



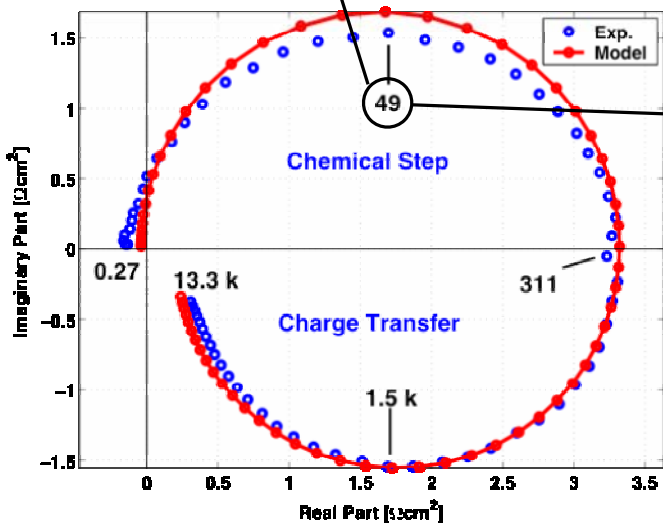
Constant throughout all measurements

□ potential independent step

Abb. 15: Vergleich der experimentellen und Modellierungsdaten der Anodenimpedanz, basierend auf den beiden im Bild oben rechts formulierten Reaktionen. Der chemische Adsorptionsschritt (gelb gekennzeichnet) wird durch den niederfrequenten kapazitiven Halbkreis beschrieben, der immer die gleiche Scheitelfrequenz (58 Hz) aufweist. Der hochfrequente Halbkreis beschreibt den Ladungsdurchtritt der Wasserstoffoxidationsreaktion.

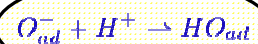
Constant throughout all measurements

□ potential independent step



$$j = 32 \text{ mA/cm}^2$$

Kinetics



$$\Rightarrow Z_F = f(k_i, \theta_i, E)$$

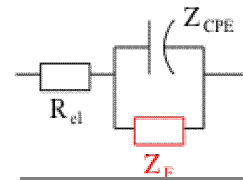


Abb. 16: Vergleich der experimentellen und Modellierungsdaten der Kathodenimpedanz, basierend auf den vier im Bild oben rechts formulierten Reaktionen. Der chemische Adsorptionsschritt (gelb gekennzeichnet) wird durch den niederfrequenten induktiven Halbkreis beschrieben, der immer die gleiche Scheitelfrequenz (49 Hz) aufweist. Der hochfrequente kapazitive Halbkreis beschreibt den ersten Ladungsdurchtritt der Sauerstoffreduktionsreaktion.

Für Elektroden mit Imprägnierung, wie sie in Brennstoffzellen zum Einsatz kommen (höhere Stromdichten), treten zusätzliche Transportprozesse durch die Ionomerschicht auf. Diese rufen ein komplexeres Bild der Einzelimpedanz hervor. Für die Anodenimpedanz tritt ein zusätzlicher Transportprozess im Ionomer auf, der sich in einem zusätzlichen niederfrequenten kapazitiven Halbkreis äussert und durch Modellierung mit dem selbem Modell gut erfasst werden kann [33]. Die Interpretation der Kathodenimpedanz solcher Elektroden ist noch nicht verstanden [35].

4. Diskussion

Alle die in diesem Projektteil II bearbeiteten Themen haben einen Zeithorizont, der über denjenigen einer typischen Projektfinanzierung hinausgeht. Insofern ist der Abschluss dieses Projektes der Abschluss einer Etappe, die einzelnen Themen müssen und werden weiter bearbeitet werden, um die formulierten Ziele, nämlich die Einführung verbesserter, vor allem aber kostengünstigerer Materialien für die Brennstoffzellentechnologie längerfristig zu gewährleisten. Dies ist ein typisches Kennzeichen von Materialentwicklungsprojekten. (Als Beispiel sei in direktem Zusammenhang die Entwicklung der Membran des Typs Nafion (Du Pont) genannt, die inzwischen einen Zeitraum von einigen Jahrzehnten umfasst, natürlich auch als Produktweiterentwicklung in industrieller Forschungs- und Entwicklungsumgebung.)

Allgemein kann festgestellt werden, dass auf allen bearbeiteten Themen gute Fortschritte erzielt werden konnten. Dies wird u.a. auch durch die grosse Zahl wissenschaftlich referierter Veröffentlichungen belegt [1-35], zusätzlich noch durch die Zahl der beendeten Dissertationen (F. Hajbolouri (ETHZ 2004), N.K. Beck (ETHZ 2006), H. Kuhn (ETHZ 2006), M. Slaski (ETHZ 2006) A. Reiner (ETHZ März 2007), D. Kramer (Bergakademie TU Freiberg März 2007)).

Die im Folgenden ausgeführte Diskussion ist allgemein gehalten, da die wissenschaftliche Diskussion im Wesentlichen in den verschiedenen Veröffentlichungen erfolgte und auf diese dazu verwiesen wird.

Elektrokatalyse

Die Darstellung einer neuen Modifikation von Platin ist wissenschaftlich höchst interessant [36]. Insbesondere deren Eigenschaft, dass diese Oberflächen weit weniger anfällig gegenüber „Verunreinigungen“ sind als „normale“ Oberflächen. So erlauben diese neuen Oberflächen nun die kinetischen Prozesse der H_{upd} Abscheidung im Einzelnen zu charakterisieren und die H-Adsorption besser verstehen zu lernen. Dies hat vor allem Auswirkungen auf die Anwendung der Methode zur Bestimmung der aktiven Elektrodenfläche des Platins und der Interpretation von Alterungseffekten in Brennstoffzellen.

Als Herausforderung stellt sich die Frage, inwieweit diese Erkenntnisse auch zur Optimierung der Elektrodenrenzfläche im Kontakt mit dem Festelektrolyten dienen können, z.B. präpariert durch Kosputtern, einer Methode, die die Abscheidung von geringen Mengen Platin ermöglicht.

Die Arbeiten zur Elektrokatalyse von oxidischen Systemen sind sehr Grundlagen orientiert. Interessant ist die Tatsache, dass durch elektrochemische Reduktion Platinspezies erzeugt werden können, die eine 2-Elektronenübertragung (O_2 -Reduktion) erlauben, jedoch keine 6-Elektronenübertragung (Methanoloxidation). Dies kann u.a. auch etwas mit der Verfügbarkeit von Adsorptionsplätzen zur Dehydrogenierung von MeOH zu tun haben. Grundsätzlich muss hier der Schritt zu planaren Proben gegangen werden, um mehr strukturelle Information über diese erzeugten Platinspezies zu erhalten. Erste Präparationsversuche mit Hilfe der PLD-Technik sind begonnen worden. Weiterhin haben erste Versuche zur Oxidation von Ameisensäure ($HCOOH$) gezeigt, dass Pt-Spezies, erzeugt durch eine Reduktion bei positiven Potentialen, auch diese 2-Elektronenreaktion katalysieren.

Protonenleitende Membranen

Im Themengebiet der Präparation und Charakterisierung strahlengepfropfter Membranen konnten wesentliche Fortschritte erzielt werden, dies durch die enge Kopplung der Präparation und *ex situ* Charakterisierung einerseits und der *in situ* Charakterisierung in Brennstoffzellen andererseits. Die erreichten Lebensdauern von mehreren 1000 Stunden von FEP-basierten Membranen und die Hochskalierung der Präparation auf eine Fläche von ca. 300 cm² eröffnen die Möglichkeit, diese nun auch in Zellen von technischer Grösse zu testen und damit Erfahrung zu sammeln.

Mit der Einführung eines alternativen Basisfilms, ETFE, konnten Membranen präpariert werden, mit denen in Brennstoffzellen ein ähnliches Leistungsverhalten wie mit FEP-basierten Membranen erhalten wurde. Diese ETFE-basierten Membranen müssen noch bezüglich ihres Vernetzergehalts optimiert werden. Insofern besitzen sie noch ein Verbesserungspotential im Hinblick auf die Leistungsabgabe und die Lebensdauer.

Die neue Pfropfkomponente AMS/MAN, in Kombination mit einem Vernetzter, eröffnet die Möglichkeit, die Betriebstemperaturen für Brennstoffzellen in einem Bereich über 80 °C hinaus auszudehnen. Es zeichnet sich dadurch die Möglichkeit ab, zu einer kostengünstigen Alternative zu den heute kommerziell verfügbaren Membranen des Typs Nafion, Flemion, etc zu kommen. Die weiterführenden Arbeiten werden sich mit der Optimierung des AMS/MAN Verhältnisses, dem Grad und der chemischen Natur des Vernetzers, und vor allem der *ex situ* und *in situ* Charakterisierung beschäftigen.

***In situ* Diagnostik**

Die im Bereich *in situ* Diagnostik erhaltenen Ergebnisse sind weltweit einzigartig. Dies betrifft zum einen die Kombination der beiden Methoden Neutronradiographie und lokal aufgelöste Impedanz Spektroskopie, zum anderen die Methode der Einführung einer Referenzelektrode in eine Polymerelektrolyt Brennstoffzelle. Beide Methoden haben in der wissenschaftlichen Gemeinschaft grosses Interesse hervorgerufen und die damit erzielten Ergebnisse sind u.a. mit der Verleihung der

„Christian Friedrich Schönbein Contribution to Science Medal for the Understanding of the Fundamentals of the Spatially Resolved Characterization of Polymer Electrolyte Fuel Cells“

des European Fuel Cell Forums im Jahr 2005 gewürdigt worden. Ausserdem konnten diese Ergebnisse inzwischen auf zahlreichen anderen internationalen Tagungen mit eingeladenen Vorträgen präsentiert werden.

Als grosses, weiterführendes Ziel ist die Einführung von Referenzelektroden in 2-dimensionale Zellen geplant, die dann die Bestimmung orts aufgelöster Einzelektrodenimpedanzen erlauben soll.

5. Schlussfolgerungen

Das abgeschlossene Projekt reiht sich ein in die nun schon über mehrere Jahre erstreckende Unterstützung unserer Arbeiten durch das Bundesamt für Energie. Dies hat dem PSI erlaubt, sich als führende Forschungsorganisation auf dem Gebiet der Polymerelektrolyt Brennstoffzelle in der Schweiz zu etablieren. Seit mehreren Jahren findet nun auch aus dem PSI heraus ein Technologietransfer und eine Zusammenarbeit in Richtung Hochschulen (ETH Zürich), Fachhochschulen (Biel, Muttens, Winterthur) und nun auch Industrie (Fa. Ceka) statt. Dies betrifft sowohl die Ausbildung, den Transfer von Know how, als auch den Übertritt von Mitarbeitern.

Die durch das BFE mitfinanzierten Projekte erlaubten dem PSI auch sich international an vorderster Front der Forschung auf diesem Gebiet zu profilieren. Als Konsequenz daraus ergeben sich für mehr und mehr Möglichkeiten der internationalen Zusammenarbeit, entweder in bilateralen oder multilateralen Projektkonstellationen. Es zeigt sich aber immer wieder, dass vor allem die Industrie Vorleistungen erwartet, z.B. die Ausarbeitung einer Methode (Neutronenradiographie), und erst beim Vorhandensein eines gewissen Wissens oder einer gewissen Erfahrung zur Zusammenarbeit bereit ist. Dabei muss es sich auch um Spezialwissen (Nischen) handeln, dass nicht anderswo (günstiger) verfügbar ist. Wir sind überzeugt, dass sich das PSI mit den o.g. Forschungsthemen gut platziert hat.

Unsere Arbeitsgruppe profitiert natürlich auch von verschiedensten Möglichkeiten der Zusammenarbeit, die sich am PSI als multidisziplinäres Forschungsinstitut ergeben. Die Entwicklung der Neutronenradiographie an Polymerelektrolyt Brennstoffzellen zur Visualisierung von flüssigem Wasser wäre ohne das Vorhandensein der entsprechenden Strahllinie und die Zusammenarbeit mit den entsprechenden Kollegen nicht möglich gewesen. Die gleichen Argumente treffen auch für Methoden, wie z.B. der Kleinwinkelstreuung an Polymeren, zu.

6. Referenzen

- [1] U.A. Paulus, Z. Veziridis, B. Schnyder, M. Kuhnke, G.G. Scherer, A. Wokaun, **Fundamental Investigation of Catalyst Utilization at the Electrode/Solid Polymer Electrolyte Interface Part I: Development of a Model System**, J. Electroanal. Chem., **541**, 77-91 (2003)
- [2] M. Kuhnke, T. Lippert, G.G. Scherer, A. Wokaun, **MicroFabrication of Flow Field Channels in Glassy Carbon by a Combined Laser and Reactive Ion Etching Process**, Surface & Coatings Techn., **200**, 730 (2005)
- [3] M. Kuhnke, G. Dumitru, T. Lippert, E. Ortelli, G.G. Scherer, A. Wokaun, **Micromachining of Carbon Materials and Laser Micropatterning of Metal Films used as Masks for Reactive Ion Etching**, JLMN, **1**, 67-73 (2006)
- [4] A. Reiner, B. Steiger, G.G. Scherer, A. Wokaun, **Influence of the Morphology on the Platinum Electrode Surface Activity**, Proc 2nd France-Deutschland Fuel Cell Workshop, Belfort, Nov. 29-Dec. 2, 2004, p. 257, ISBN Nr. 2914279-16-7
- [5] A. Reiner, B. Steiger, G.G. Scherer, A. Wokaun, **Influence of the Morphology on the Platinum Electrode Surface Activity**, J. Power Sources, **156**, 28-32 (2006)
- [6] X. Wei, A. Reiner, E. Müller, A. Wokaun, G.G. Scherer, **Electrochemical surface reshaping of polycrystalline Pt: morphology and crystallography**, Paul Scherrer Institut, Annual Report 2007 Electrochemistry Laboratory, im Druck
- [7] A. Reiner, H. Kuhn, T. Pajkossy, A. Wokaun, G.G. Scherer, **H_{upd} Kinetics on platinum electrodes with different morphologies**, wird eingereicht, Manuskript (Englisch) verfügbar
- [8] A. Reiner, Dissertation Nr. xx xxx, ETH Zürich, März 2007
- [9] N. Beck, B. Steiger, G.G. Scherer, A. Wokaun, **Methanol Tolerant Oxygen Reduction Catalysts Derived from Electrochemically Pre-treated $\text{Bi}_2\text{Pt}_{2-y}\text{Ir}_y\text{O}_7$** , Fuel Cells, **6**, 26 (2006)
- [10] A. Foelske, B. Steiger, N.K. Beck, R. Kötz, G.G. Scherer, A. Wokaun, **Electrochemically Pretreated $\text{Bi}_2\text{Pt}_{2-y}\text{Ir}_y\text{O}_7$ Pyrochlores – an X-Ray Photoelectron Spectroscopy Study**, Surf. Interface Anal., **38**, 210 (2006)
- [11] N.K. Beck, A. Foelske, R. Kötz, A. Wokaun, G.G. Scherer, **$\text{Bi}_2\text{Pt}_{2-y}\text{Ir}_y\text{O}_7$ as an Electrode Material: On the Competition between Oxygen Reduction and Methanol Tolerance**, Electrochim. Acta, eingereicht (2006)
- [12] L. Gubler, S.A. Gürsel, G.G. Scherer, **Radiation Grafted Membranes for Fuel Cells**, Fuel Cells, **5**, 317 (2005)
- [13] T.J. Schmidt, K. Simbeck, G.G. Scherer, **Influence of Cross-linking on Performance of Radiation-Grafted and Sulfonated Membranes in H_2/O_2 PEFC**, J. Electrochem. Soc. **152**, A93 (2005)
- [14] L. Gubler, H. Kuhn, T.J. Schmidt, G.G. Scherer, H.P. Brack, K. Simbeck, **Performance and Durability of Membrane Electrode Assemblies based on Radiation-Grafted FEP-g-Polystyrene Membranes**, Fuel Cells, **4**, 196 (2004)
- [15] S. Mitlov, G. Hübner, HP Brack, G.G. Scherer, E. Roduner, **In situ Electron Spin Resonance Study of Styrene Grafting of Electron Irradiated Fluoropolymer Films for Fuel Cell Membranes**, J. Polym. Sci., **44**, 3323 (2006)
- [16] H.P. Brack, M. Slaski, L. Gubler, G.G. Scherer, S. Alkan, A. Wokaun, **Characterization of Fuel Cell Membranes as a Function of Drying by means of Contact Angle Measurements**, Fuel Cells **4**, 141 (2004)
- [17] H.P. Brack, D. Fischer, G. Peter, M. Slaski, G.G. Scherer, **An Infrared and Raman Spectroscopic Investigation of Crosslinked Polystyrenes and Crosslinked Radiation-Grafted Films**, J. Polymer Science, Part A: Polym. Chem. **42**, 59-75 (2003)
- [18] H.P. Brack, M. Wyler, G. Peter, G.G. Scherer, **A Contact Angle Investigation of the Surface Properties of Selected Proton-Conducting Radiation-Grafted Membranes**, J. Membr. Sci., **5429**, 1-19 (2003)
- [19] K. Mortenson, U. Gasser, S. Alkan-Gürsel, G.G. Scherer, **SANS Characterization of Radiation Grafted Films**, wird veröffentlicht
- [20] S. Alkan-Gürsel, H. Ben youcef, A. Wokaun, G.G. Scherer, **Influence of Synthesis Parameters on Grafting of Styrene into Poly(ethylene-alt-tetrafluoroethylene) Films**, NIMPR B, submitted (2006)
- [21] L. Gubler, M. Slaski, G.G. Scherer, Europäisches Patent Nr. 05002875
- [22] M. Slaski, Dissertation ETH Zürich Nr. 16995 (2006)
- [23] L. Gubler, M. Slaski, A. Wokaun, G.G. Scherer, **Advanced Monomer Combinations for Radiation Grafted Fuel Cell Membranes**, Electrochem. Commun. **8**, 1215 (2006)

- [24] D. Kramer, J. Zhang, R. Shimoi, E. Lehmann, A. Wokaun, K. Shinohara, G.G. Scherer, ***In Situ diagnostic of two-phase flow phenomena in polymer electrolyte fuel cells by neutron imaging Part A: Experimental, data treatment, and quantification***, Electrochim. Acta, **50**, 2603 (2005)
- [25] D. Kramer, E. Lehmann, G. Frei, P. Vontobel, A. Wokaun, G.G. Scherer, ***An on-line study of fuel cell behavior by thermal neutrons Nuc. Instr. & Methods in Phys. Res. A***, **542**, 52 (2005)
- [26] J. Zhang, D. Kramer, R. Shimoi, Y. Ono, E. Lehmann, A. Wokaun, K. Shinohara, G.G. Scherer, ***In situ diagnostic of two-phase flow phenomena in polymer electrolyte fuel cells by neutron imaging: Part B. Material variations***, Electrochim. Acta, **51**, 2715 (2006)
- [27] D. Kramer, Dissertation Technische Universität Bergakademie Freiberg/D (2007)
- [28] D. Kramer, J. Zhang, Y. Ono, E. Lehmann, A. Wokaun, K. Shinohara, G.G. Scherer, ***Towards in Plane Investigations of Liquid Water Accumulation in Polymer Electrolyte Fuel Cells by High Resolution Neutron Imaging***, Paul Scherrer Institut, Annual Report 2004 Electrochemistry Laboratory, p. 111
- [29] I. Schneider, H. Kuhn, A. Wokaun, G.G. Scherer, ***Fast Locally Resolved Impedance Spectroscopy in Polymer Electrolyte Fuel Cells***, J. Electrochem. Soc., **152**, A2092 (2005)
- [30] I. Schneider, H. Kuhn, A. Wokaun, G.G. Scherer, ***Study of Water Balance in a Polymer Electrolyte Fuel Cell by Locally Resolved impedance Spectroscopy***, J. Electrochem. Soc. **152**, A2383 (2005)
- [31] I. Schneider, D. Kramer, A. Wokaun, G.G. Scherer, ***Spatially Resolved Characterization of PEFCs Using Simultaneous Neutron Radiography and Locally Resolved Impedance Spectroscopy***, Electrochem. Comm. **7**, 1393 (2005)
- [32] I.A. Schneider, D. Kramer, A. Wokaun, G.G. Scherer, ***Oscillations in the Gas Channels – The forgotten player in Impedance Spectroscopy in PEFCs. Part A: Exploring the Wave***, J. Electrochem. Soc. im Druck (2007)
- [33] H. Kuhn, B. Andreaus, A. Wokaun, G.G. Scherer, ***Electrochemical Impedance Spectroscopy Applied to Polymer Electrolyte Fuel Cells with a Pseudo Reference Electrode Arrangement***, Electrochim. Acta, **51**, 1622 (2006)
- [34] H. Kuhn, A. Wokaun, G.G. Scherer, ***Exploring Single Electrode Reactions in Polymer Electrolyte Fuel Cells***, Electrochim. Acta, im Druck (2007), available online
- [35] H. Kuhn, Dissertation ETH Zürich Nr. 16 929 (2006)
- [36] Prof. Dr. D.M. Kolb, Univ. Ulm, persönliche Mitteilung

7. Anhang

entfällt