

# In die Tiefen der Brennstoffzelle

Nanoelektrische und nanomechanische Rasterkraftmikroskopie zur Aufklärung der Strukturen und Eigenschaften von Brennstoffzellenkomponenten

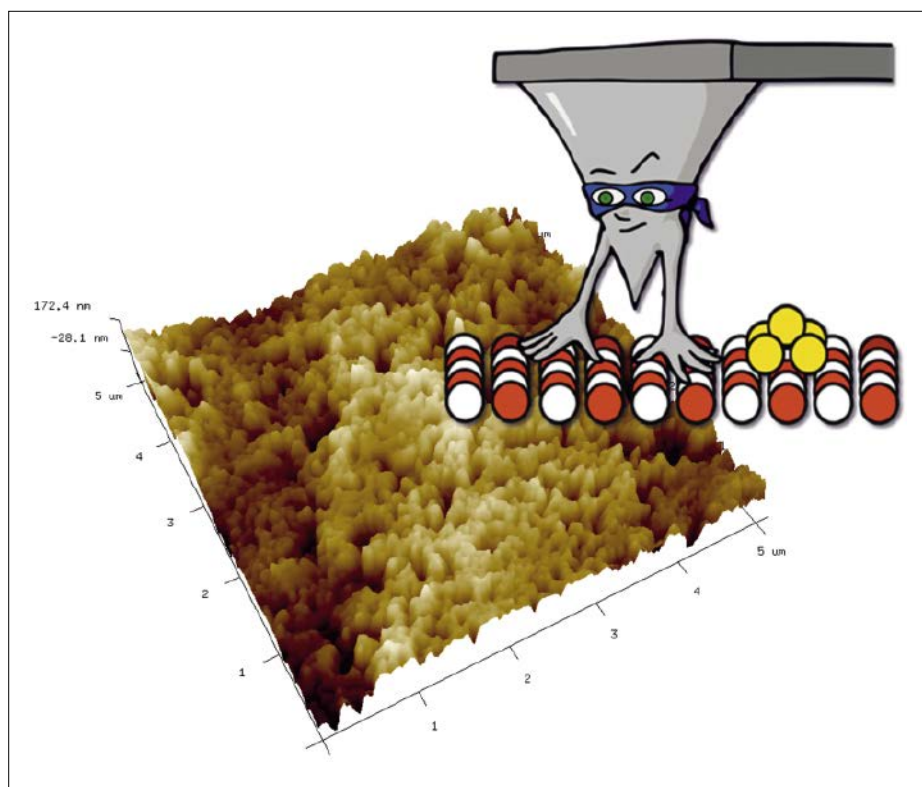
Tobias Morawietz<sup>1,3</sup>, Jan-Frederik Heger<sup>2</sup>, K. Andreas Friedrich<sup>3,4</sup>, Hanno Käß<sup>1</sup>

Neben der aktuell stark im Fokus stehenden Batterietechnologie sind Brennstoffzellen ein weiterer Pfeiler der Energiewende. Auf der Rasterkraftmikroskopie (engl. Atomic Force Microscopy, AFM) basierende Messmethoden bieten die Möglichkeit, nanoelektrische und nanomechanische Eigenschaften zu messen und so zur Aufklärung der Struktur von Brennstoffzellenkomponenten und dadurch zu ihrer Verbesserung beizutragen.

## Polymerelektrolytbrennstoffzelle

In diesem Beitrag wird speziell auf Untersuchungen an Polymerelektrolytbrennstoffzellen (engl. Polymer Electrolyte Fuel Cell, PEMFC) eingegangen, die in Fahrzeugen und in Hausenergieanlagen verwendet werden. Das Herzstück einer PEMFC ist die Membran-Elektroden-Einheit (engl. Membrane Electrode Assembly, MEA), die aus einer protonenleitfähigen Membran und Elektroden besteht. Die daran ablaufenden elektrochemischen Reaktionen liefern die Ladung für den externen Stromkreis durch den Verbraucher. Die Elektroden bestehen aus Katalysator (meistens feindisperse Platin-Nanopartikel auf Kohlenstoff-Substrat (Pt/C)), Ionomer (Ionenleitfähiges Polymer) und sie haben eine Porenstruktur. Das Ionomer besteht typischerweise aus einer hydrophoben Hauptkette  $(C-F)_n$  und Seitenketten mit einer terminalen hydrophilen Sulfonsäureendgruppe. Dadurch bildet das Ionomer zwei verschiedene Phasen aus.

Die Hauptkette mit den stabilen C-F Bindungen bildet kristalline Bereiche mit hoher Stabilität und chemischer Resistenz. Die hydrophilen Sulfonsäureketten lagern sich bei Wasseraufnahme in das Material zusammen und ergeben so ionenleitende Bereiche. Die Strukturen des Ionomers haben Abmessungen im Bereich von Nanometern und sind daher mit konventionellen Methoden nicht analysierbar. Auch elektronenstrahlbasierte Methoden führen nicht zum Ziel, da der Kontrast zwischen Ionomer und Kohlenstoff zu gering ist. Durch Austausch der Protonen mit  $Cs^+$  wurden Messungen des Ionomers an PEMFC-Elektroden mit dem Transmissions-elektronenmikroskop (TEM) ermöglicht [1],



© Renate Hiesgen

die dann allerdings nicht mehr die Originalstruktur abbilden.

## Rasterkraftmikroskop-Messungen

Das Rasterkraftmikroskop (AFM) kann dagegen Bereiche mit Ionomer getrennt von dem umgebenden Material direkt bei Raumbedingungen darstellen. Den Kontrast liefern hier die Unterschiede in den nanomechanischen Eigenschaften sowie in der elektronischen Leitfähigkeit. Das AFM funktioniert ähnlich einem Plattenspieler. Eine extrem feine Spitze wird über die Oberfläche geführt und bildet diese so ab. Es können Strukturen mit wenigen Nanometern aufgelöst und simultan die materialspezifischen Eigenschaften aufgezeichnet werden. Die Messung der nanomechanischen Eigenschaften wird über Kraft-Abstands-Kurven an jedem einzelnen Messpunkt ermöglicht, was typischerweise 1024 Kraft-Abstands-Kurven in einer Messzeile von einem Mikrometer liefert.

In Abbildung 1 ist eine gemessene Kraft-Abstands-Kurve auf einer dünnen Ionomschicht dargestellt. Ein Zyklus lässt sich folgendermaßen beschreiben: Die AFM-Spitze wird in die Nähe der Oberfläche gebracht und durch anziehende Kräfte, wie zum Beispiel Kapillarkräfte, durch einen auf der Oberfläche vorhandenen Wasserfilm, oder durch intermolekulare Kräfte mit der Oberfläche, angezogen (Snap-In, Punkt 1). Danach wird die Kraft bis auf einen vom Operator vorgegebenen Wert („Peak Force“ Punkt 2) erhöht (Angabe in V oder in nm bei Eingabe der Sensitivität in nm/V). Die Kraft wird so gewählt, dass die Spitze ausreichend weit in die Probe eindringt, um die nanomechanischen Eigenschaften auswerten zu können. Der Weg zwischen Punkt 1 und Punkt 2 entspricht der Deformation der Probe. Danach wird die Kraft reduziert, was in einer linearen Abnahme der Kraft resultiert (Punkt 3). Diese Abnahme kann über das DMT-, das Sneddon- oder das Hertz-Modell ausgewertet werden, um den Steifigkeits-Wert der Probe

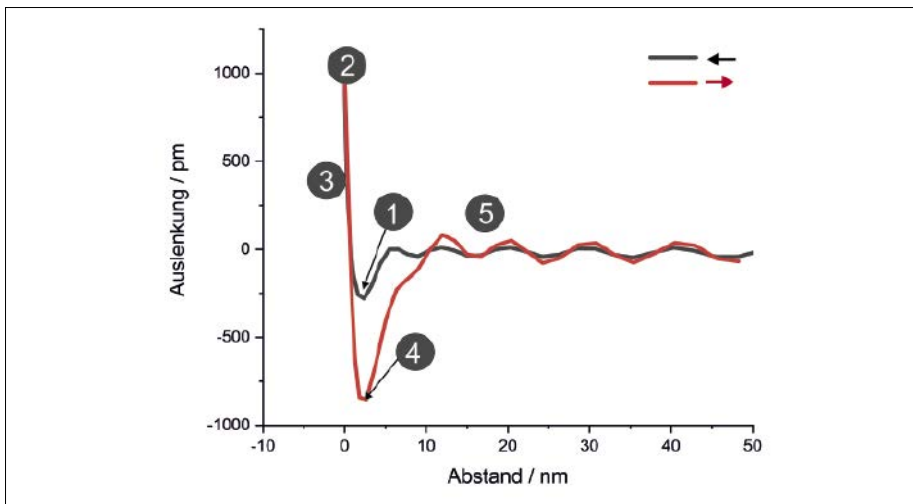


Abb. 1: Kraft-Abstands-Kurve auf einer dünnen Ionomerschicht gemessen mit dem AFM.

zu ermitteln. Vor dem vollständigen Verlassen der Probe wird die Spitze durch Adhäsionskräfte (Punkt 4) zurückgehalten, bis diese abreißen und die Spitze wieder frei schwingt (Punkt 5). Gleichzeitig kann bei einer angelegten Spannung zwischen Probe und AFM-Spitze ein elektronischer Strom gemessen werden. Dafür wird ein schneller Lock-In-Verstärker verwendet, der das Stromsignal über verschiedene Zeitkonstanten integriert. In dieser Kombination ist das AFM in der Lage, auch komplexe Zusammensetzungen – wie in technischen Elektroden vorhanden – aufzuklären.

### Messdaten und Simulationen

Um die Eigenschaften des Ionomers in den Elektroden zu beschreiben, wurde die Nanostruktur des Polymerelektrolyten auf verschiedenen Größenskalen untersucht. Die Abbildung der kleinsten Struktureinheiten des Ionomers wurde durch ein Vereinzeln des Ionomers aus einer stark verdünnten Lösung mit  $5 \cdot 10^{-4}$  Gew. % auf Glimmer erreicht. Damit kann die Struktur der einzelnen Ionomerbündel untersucht werden. In Abbildung 2 sind die Strukturen eines Aquivion Ionomers mit einem Äquivalentgewicht von  $790 \text{ g/SO}_3$

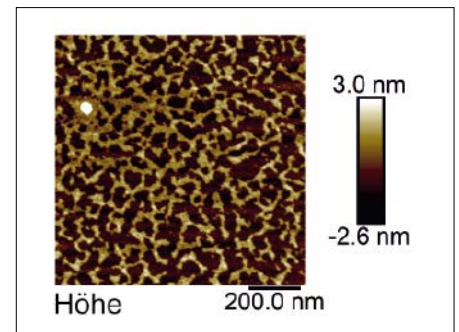


Abb. 2: Ionomerbündel auf Glimmer.

dargestellt. Das Äquivalentgewicht beschreibt die molare Masse pro Sulfonsäuregruppe. Die Höhe der Ionomereinheiten wurde zu  $2,1 \text{ nm}$  bestimmt, sie entspricht damit der minimalen Höhe der Schichten, die in Brennstoffzellen-Elektroden auftreten können. Je nach Substrat kann diese Höhe variieren [2]. Das Verhalten dieser Primäreinheiten auf verschiedenen Substraten ist relevant für die Funktion der Brennstoffzellen. Durch Zusammenlagern entstehen dünne Schichten, deren Existenz in den Elektroden der PEMFC um die Pt/C-Agglomerate mit dem TEM und AFM nachgewiesen wurde [1, 3]. Die Dicke der Ionomerschichten ist relevant für die Sauerstoffdiffusion und die ionische Leitfähigkeit. Die Untersuchung der ultra-dünnen Ionomerschichten in den Elektroden via AFM muss mit Spitzen mit einem Radius von wenigen Nanometern erfolgen, da die Dicke der Io-

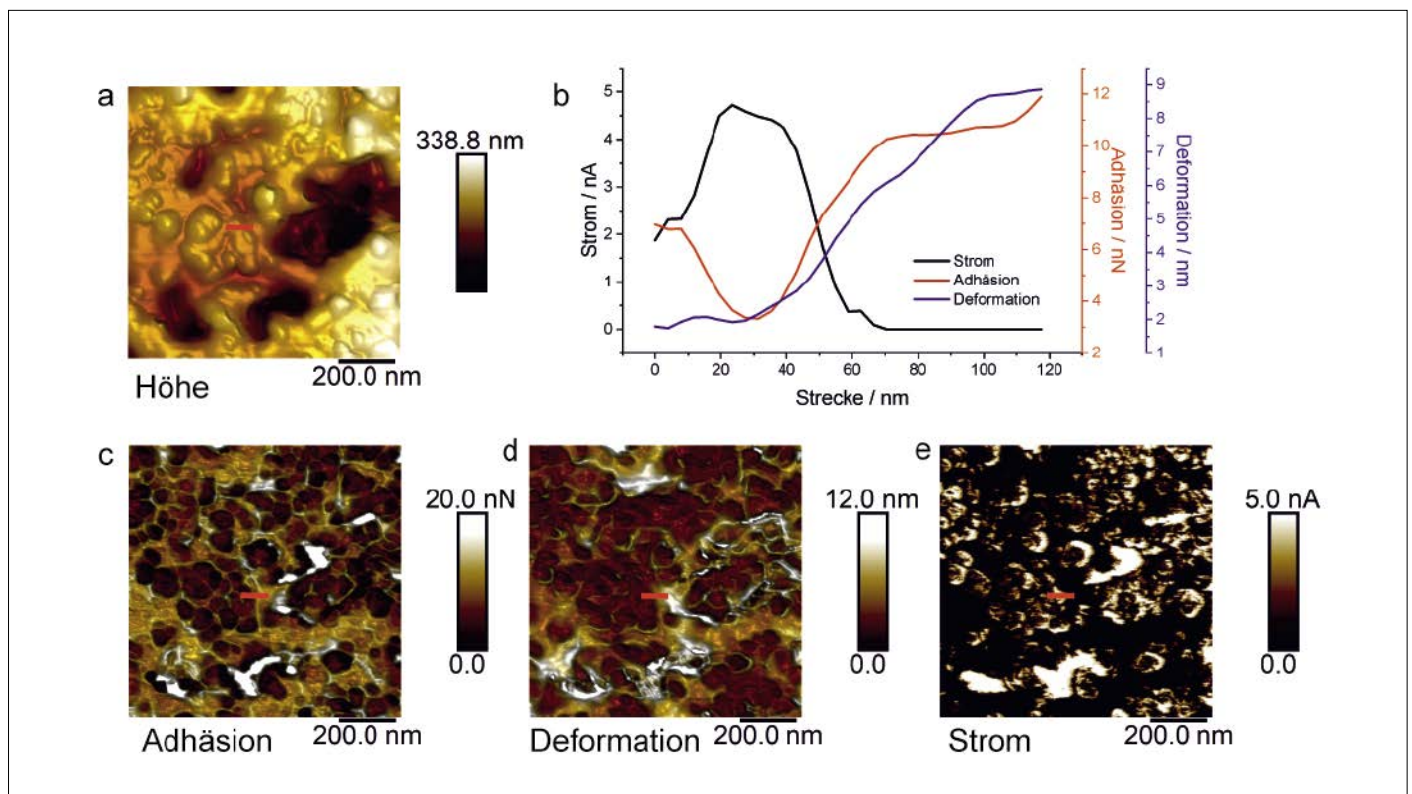


Abb. 3: Messungen der Oberfläche einer PEMFC Elektrode mit a) Höhe, b) Werte von c-e aufgetragen, c) Adhäsion, d) Deformation und e) elektrischer Strom.

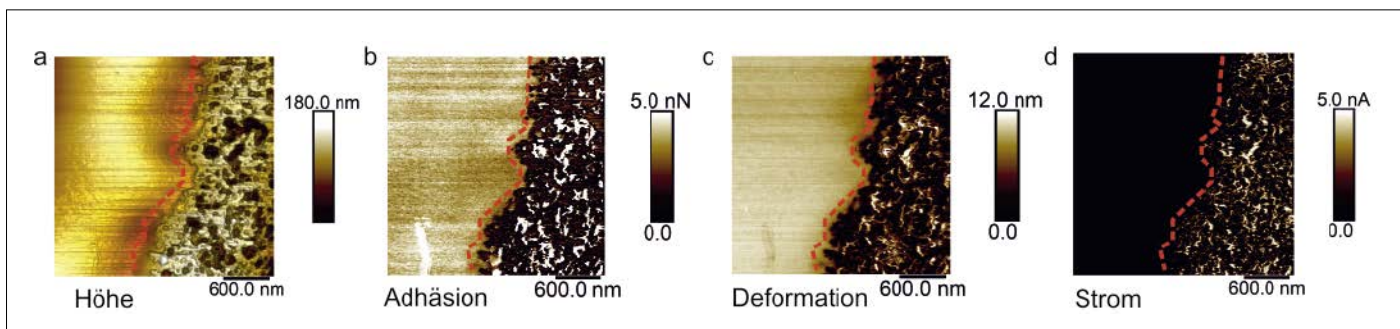


Abb. 4: Grenzfläche zwischen Membran (links) und Elektrode an einem Querschnitt gemessen mit dem AFM: a) Höhe, b) Adhäsion, c) Deformation und d) elektronischer Strom. Verlauf der Grenze rot jeweils markiert.

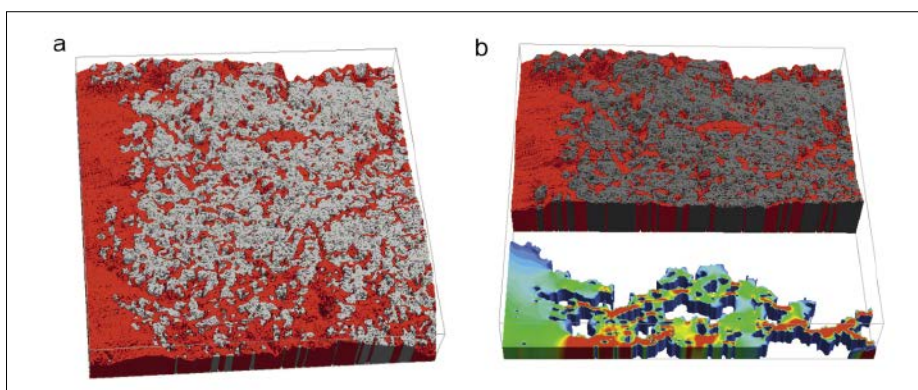


Abb. 5: a) Modell erstellt aus den AFM-Messdaten und b) Simulation der leitfähigen Pfade.

nomerschichten typischerweise unter 20 nm liegt. Neben dem direkten Nachweis der Ionenschichten über die nanomechanischen Eigenschaften kann alternativ die elektronisch leitfähige Elektrodenfläche mit dem AFM vermessen werden. Dabei werden die nicht mit Ionomer bedeckten Partikel erfasst. Dafür wird zwischen der Probe und der mit Platin, Gold oder dotiertem Diamant beschichteten AFM-Spitze eine Spannung angelegt. Der Strom fließt dann lokal in einen Bereich von rund 25 nm Ausdehnung. In Abbildung 3 ist die Oberfläche einer Elektrode mit ihrer Topografie und den orts aufgelösten Werten von Steifigkeit, Deformation, Adhäsion und elektronischer Leitfähigkeit dargestellt. In der Topografie können die Größe der Agglomerate und die Porenstruktur analysiert werden. Mit dem AFM ist auch eine Messung der Tiefe der jeweiligen Pore möglich. Das Ionomer zeigt eine höhere Adhäsion als der Katalysator und kann deswegen den hell dargestellten Bereichen in der Messung zugeordnet werden. In der Messung der Deformation ist das Ionomer wegen der höheren Deformierbarkeit von Polymeren im Vergleich zu Platin und Kohlenstoff als hellere Fläche zu erkennen. Die Messung des elektronischen Stroms zeigt die mit Ionomer bedeckten Flächen auf. Die Messwerte sind außerdem entlang der rot markierten Linie aufgetragen, um die Unterschiede zwischen Katalysator und Ionomer zu verdeutlichen. Neben Messungen der Oberfläche ist auch eine Analyse von Querschnitten mit dem

Rasterkraftmikroskop möglich. In Abbildung 4 ist die Grenzfläche zwischen Membran und Elektrode dargestellt. Die Membran ist durch eine höhere Adhäsion und Deformation klar von der Elektrode zu unterscheiden.

AFM-Aufnahmen mit Messdaten, sowohl der Topografie als auch der mechanischen Eigenschaften, können in Matlab eingelesen und dort weiterverarbeitet werden. Im hier gezeigten Beispiel (Abbildung 5) wurde die Aufnahme auf Grundlage der material-sensitiven Eigenschaften in Katalysator und Ionomer segmentiert. Dazu wurden Schwellwerte der Adhäsion und Deformation genutzt. Das so segmentierte Bild wird basierend auf den Höhenlinien in Schichten zerlegt. Die so gewonnenen Bilder werden in die 3D-Simulationssoftware Geodict eingelesen, um zum Beispiel ionisch leitfähige Pfade zu simulieren.

#### Fazit

Moderne AFM-Methodik kann über die reine Topografie hinaus noch eine Reihe anderer Informationen liefern. Dazu gehören insbesondere mechanische Eigenschaften und die lokale Leitfähigkeit, welche durch AFM mit einer Ortsauflösung von Nanometern

aufgenommen werden können. Diese Daten können dann auch für die Modellierung und Simulation ausgelesen und weiterverarbeitet werden. Hier wurde dies am Beispiel von Brennstoffzellen MEAs gezeigt.

#### Danksagung

Die Autoren danken Renate Hiesgen (+) für ihren wichtigen Beitrag an der Entstehung der hier vorgestellten Arbeiten. Die Autoren möchten sich für die finanzielle Unterstützung im Rahmen des EU-Projektes Further-FC bedanken. Das Projekt hat eine Förderung von „Fuel Cells and Hydrogen 2 Joint Undertaking“ unter der Finanzhilfvereinbarung Nr. 875025 erhalten. „Fuel Cells and Hydrogen 2 Joint Undertaking“ wird durch das Forschungs- und Innovationsprogramm Horizon 2020 der Europäischen Union, Hydrogen Europe und Hydrogen Europe Research unterstützt.

#### Zugehörigkeiten

<sup>1</sup>Fakultät Angewandte Naturwissenschaften, Energie- und Gebäudetechnik, Hochschule Esslingen, Deutschland

<sup>2</sup>Zentrale Wissenschaftliche Einrichtung – Studiengang und Grundstudium, Hochschule Esslingen, Deutschland

<sup>3</sup>Deutsches Zentrum- für Luft- und Raumfahrt, Institut für Technische Thermodynamik, Stuttgart, Deutschland

<sup>4</sup>Universität Stuttgart, Institut für Gebäudeenergetik, Thermotechnik und Energiespeicherung, Stuttgart

#### ● KONTAKT |

Prof. Dr. Hanno Käb

Fakultät für Angewandte Naturwissenschaften  
Energie- und Gebäudetechnik  
Hochschule Esslingen  
Esslingen, Deutschland  
ORCID: 0000-0001-9133-5962  
Hanno.Kaess@hs-esslingen.de



Weitere Beiträge zum Thema:  
<https://bit.ly/WAS-Brennstoffzelle>



Literatur:  
<https://bit.ly/GIT-Morawietz>