

Tomografische Methoden für die Brennstoffzellenforschung

Tobias ARLT*, Roman GROTHAUSMANN*, Ingo MANKE*, Henning MARKÖTTER*, Philipp KRÜGER**, Jan HAUSSMANN**, André HILGER*, Nikolay KARDJILOV*, Christoph HARTNIG****, Andreas KUPSCH***, Axel LANGE***, Manfred P. HENTSCHEL***, Klaus WIPPERMANN*****, John BANHART*

* Helmholtz-Zentrum Berlin GmbH, Hahn-Meitner-Platz 1, 14109 Berlin

** Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung, Helmholtzstraße 8, 89081 Ulm

*** BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, Unter den Eichen 87, 12200 Berlin

**** Chemetall GmbH, Trakehner Str. 3, 60487 Frankfurt a.M.

***** Forschungszentrum Jülich GmbH, 52425 Jülich

Kurzfassung. Auf Grund des hohen Wirkungsgrades und der vielfältigen Einsatzmöglichkeiten stellen Brennstoffzellen sowie Brennstoffzellenverbände eine vielversprechende Energiequelle dar. Daher ist es wichtig, die Prozesse während des Betriebs einer Brennstoffzelle exakt charakterisieren zu können, um diese im nächsten Schritt zu optimieren.

So ist ein ausbalanciertes Wassermanagement in einer mit Wasserstoff betriebenen Zelle ausschlaggebend für ihre Leistungsfähigkeit. Für eine dauerhafte Leistungsfähigkeit muss das entstehende Wasser die Membran feucht halten, um so die Protonenleitfähigkeit aufrecht zu erhalten. Zu viel Wasser kann jedoch die Gaszufuhr durch die porösen Materialien in Richtung Membran verhindern. Alterungsphänomene der einzelnen Komponenten können dieses sensible Wassermanagement stören und so die Leistungsfähigkeit einer Brennstoffzelle herabsetzen. Zum tieferen Verständnis der Wasserverteilung werden zerstörungsfreie Methoden, wie zum Beispiel die ex situ Neutronentomografie oder die in situ Synchrotronradiografie eingesetzt. Letztere Methode kann während des Brennstoffzellenbetriebs in Kombination mit weiteren Messmethoden, wie der ortsaufgelösten Stromdichtemessung, eingesetzt werden. So können einzelne Brennstoffzellenkomponenten, wie die Gasdiffusionsschichten, charakterisiert werden.

Einführung

Die Industrie sowie der Individualverkehr benötigen heutzutage mehr Energie als bis vor wenigen Jahren [1]. Wegen der zunehmenden Knappheit fossiler Brennstoffe ist ein Umdenken zu alternativen Energiequellen nötig. Für eine großflächige Verbreitung müssen diese für diverse Einsatzzwecke angepasst werden können. Auf Grund des hohen Wirkungsgrades [2] und der erwähnten vielfältigen Einsatzmöglichkeiten eignen sich Brennstoffzellen als zukünftige Energiequelle. Bereits verbreitet im Automobilsektor in Demoprojekten erprobt sind die auf Wasserstoff basierenden Brennstoffzellen. Hier gilt es noch wenige Probleme vor der Serienreife zu lösen. Neben einer kostengünstigen Herstellung, insbesondere einer Reduzierung der Belegung des Edelmetallkatalysators, müssen noch die in einer Brennstoffzelle ablaufenden Prozesse besser verstanden werden. Daher ist es wichtig, die Vorgänge während des Betriebs einer Brennstoffzelle, also in situ, exakt beschreiben zu können um diese anschließend optimieren zu können.

So ist das Wassermanagement in einer mit Wasserstoff betriebenen Zelle ausschlaggebend für die Leistungsfähigkeit. Diese muss für industrielle Anwendungen genau definiert und über lange Zeit stabil sein. Das in der Zelle entstehende Wasser muss einerseits die Membran feucht halten um die Protonenleitfähigkeit aufrecht zu erhalten, andererseits kann es die Gaszufuhr durch die porösen Gasdiffusionsmaterialien in Richtung Katalysator behindern und auf diese Weise eine Unterversorgung der katalytischen Prozesse hervorrufen. Alterungsphänomene können diesen Effekt beeinflussen. Zum Verständnis dieser Effekte werden zerstörungsfreie Methoden, wie die ex situ Neutronentomografie oder die in situ Synchrotronradiografie eingesetzt. Letztere Methode kann während des Brennstoffzellenbetriebs eingesetzt werden und erlaubt somit die Auswirkungen auf verschiedene Betriebszustände zeit- und orts aufgelöst zu erfassen. Des Weiteren können einzelne Komponenten, wie die Gasdiffusionsschichten (GDL), deren Eigenschaften und die damit verbundenen Auswirkungen auf das Wassermanagement analysiert werden.

1. Neutronenradiografie und -tomografie

Es gibt viele Methoden, den Betriebszustand einer Brennstoffzelle integral zu bestimmen. Solche Methoden sind z.B. Polarisationskurven, cyclovoltammetrische Messungen und die chemische Analyse der Produktgase bzw. des entstandenen Wassers.

Wegen der hohen Absorption von Neutronen für Wasserstoff eignet sich diese Art der Strahlung gut für die Analyse des Wassermanagements [3, 4], insbesondere für in situ Messungen, also während des Zellbetriebs. Daher ermöglicht es die Neutronentomografie, den Betriebszustand einer Brennstoffzelle dreidimensional zu charakterisieren. Die gezeigten Messungen wurden am Tomografiemessplatz CONRAD [5, 6] an der Neutronenquelle BERII am Helmholtz-Zentrum Berlin durchgeführt. Die Neutronen werden in einer kalten Quelle thermalisiert und durch einen Neutronenleiter zum Experiment geleitet. Die Thermalisierung erhöht die Sensitivität gegenüber Wasserstoff, die Neutronenleiter ermöglichen eine Messung ohne Gammastrahlen-Untergrund.

1.1 Charakterisierung des Einflusses von Alterungseffekten auf Gasdiffusionsschichten mit Hilfe der in situ Neutronenradiografie

Die verwendeten Zellen wurden für diese Messungen mit Endplatten aus Aluminium versehen. Die geringe Abschwächung von Aluminium gegenüber Neutronen führt zu

höheren Transmissionen und somit zu einem besseren Signal-Rausch-Verhältnis. Zusätzlich wurde eine Platine zur Stromdichtemessung in den Zellaufbau integriert. So kann parallel zu den radiografischen Aufnahmen die Stromdichte, ebenfalls örtlich aufgelöst, erfasst werden. Für die radiografischen Aufnahmen wurde ein Lithium-Szintillator jeweils 10 s lang belichtet. Die Pixelauflösung lag bei 50 µm. Anschließend werden die Radiogramme auf das Radiogramm einer trockenen Zelle normiert, so dass nur die Wasserverteilung sichtbar bleibt und die Strahlabschwächungen durch die Zelle herausgerechnet sind. **Abbildung 1** zeigt ein Ergebnis einer solchen kombinierten Messung. Links zu erkennen ist das Wasser (in dunkel dargestellt) in den drei Kanälen der mäanderförmigen Kanalplatte. In der Mitte ist die zeitlich entsprechende Stromdichteverteilung maßstabgleich gezeigt und in der rechten Teilabbildung mit dem Radiogramm überlagert dargestellt. Es ist ein von oben nach unten zunehmender Gradient in der Wasserverteilung und in der Stromdichteverteilung zu erkennen. Im oberen, wasserarmen Bereich ist eine niedrigere Stromdichte messbar als im unteren Teil. Anscheinend ist die Membran dort nicht feucht genug um eine optimale Protonenleitfähigkeit zu gewährleisten. Jedoch scheint ein mit Wasser gefüllter Kanal die Stromdichte ebenfalls zu verringern. Dies kann auf die verminderte Gasversorgung der Membran zurück geführt werden, da die Poren in den Gasdiffusionsmaterialien ebenfalls mit Wasser gefüllt sind.

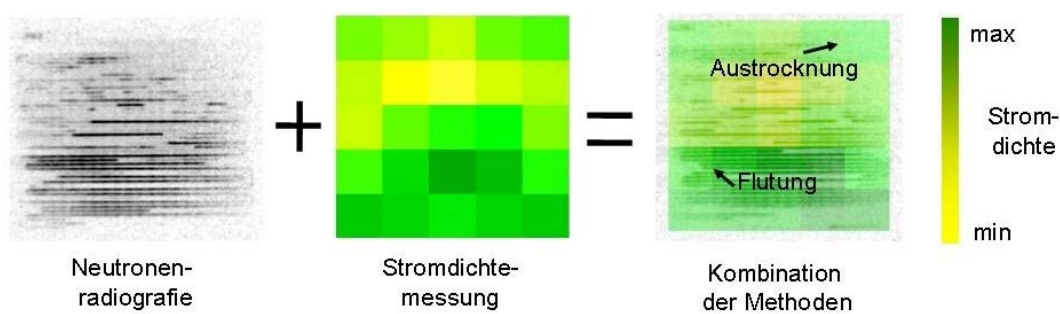


Abbildung 1

Kombination aus einer orts aufgelöster Neutronenradiografie und einer Stromdichtemessung. Wasseransammlungen sind in dunkelgrau dargestellt. [7]

Die Ansammlung von Wasser in Kanälen, die wie in **Abbildung 1** zu Beeinflussungen der Zellperformance führen kann, ist von vielen Faktoren abhängig. So kann beispielsweise der Teflonierungsgrad der Kanalplattenoberfläche und der GDL variiert werden um eine optimal hydrophobe Oberfläche herzustellen. Je höher der Teflongehalt, desto höher ist die Hydrophobizität, desto besser kann das entstandene Wasser abtransportiert werden. Ein erhöhter Teflongehalt kann aber auch zu einer veränderten Porosität der GDL führen. Poren können durch flächiges Teflon abgedeckt und „verstopft“ werden. Dies kann zu Veränderungen von Transportmechanismen führen.

1.2 Komponentenweise Analyse des Wassermanagements mittels zerstörungsfreier Neutronentomografie in einem Brennstoffzellenstack

Bei einer Tomografie wird die Probe unter verschiedenen Winkeln radiografiert. Daher gleicht der Aufbau der Neutronentomografie dem Aufbau der Radiografie, nur dass er mit einem zusätzlichen Drehtisch erweitert wurde, auf dem die Probe gedreht werden kann. Aus den aufgenommenen Projektionen kann mittels verschiedener mathematischer Algorithmen das projizierte Volumen rekonstruiert werden. Im gezeigten Fall wurde die

gefilterte Rückprojektion verwendet. Im so erhaltenen Volumen können Bereiche digital entfernt oder hervorgehoben werden.

Der hier gezeigte Dreizeller wurde bei 200 mA/cm^2 betrieben und anschließend gasdicht verschlossen um Austrocknungseffekte während der etwa fünfstündigen Tomografie zu vermeiden. Die Tomografie erfolgte ex situ da die Eduktgasströme Wasserbewegungen im Stack und folglich Artefakte in der Rekonstruktion verursachen würden. Die Pixelauflösung beträgt $120 \mu\text{m}$, je Projektion wurde der Szintillator 20 s belichtet. Herausgearbeitete Schnittflächen aus dem Volumen des Mehrzellenverbands sind in **Abbildung 2a** gezeigt. Sie zeigen die anoden- und kathodenseitige Wasserverteilung eines Dreizellers mit den im Zellbetrieb gemessenen Zellspannungen (**Abbildung 2b**). Zu erkennen ist eine inhomogene Wasserverteilung, welche in einer Wasserverarmung in der oberen rechten Hälfte der gezeigten Ausschnitte führt, während im mittleren Bereich der Zelle eine gleichmäßigere Wasserverteilung zu beobachten ist.

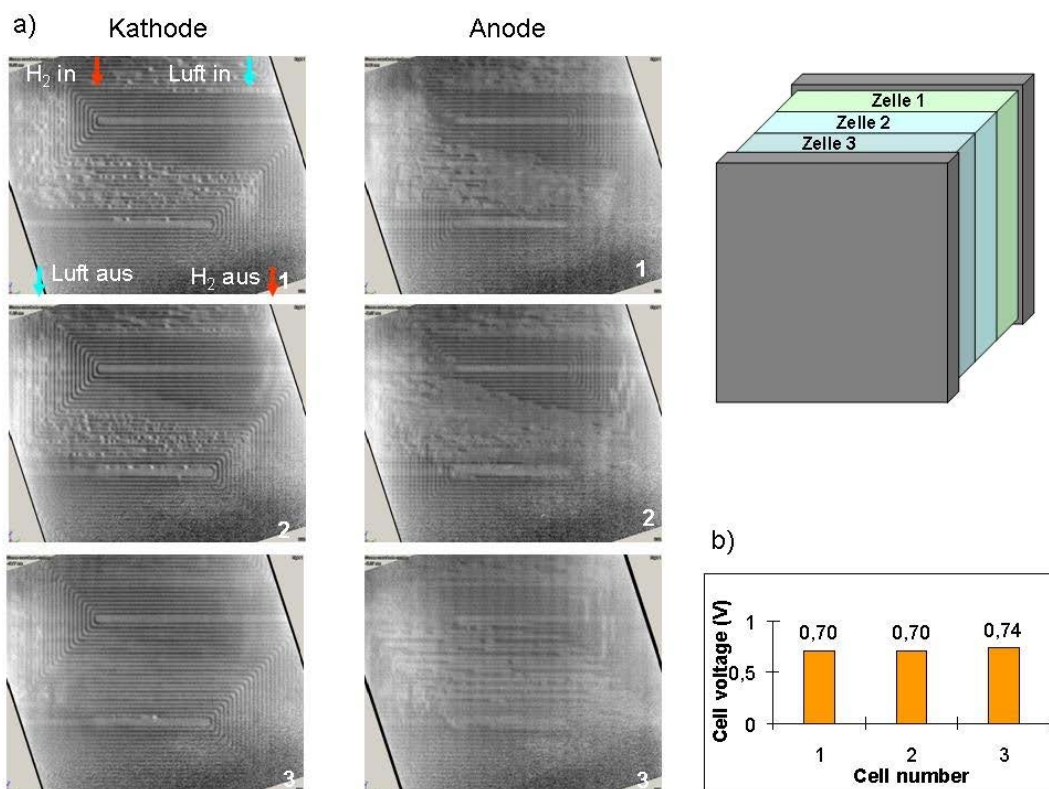


Abbildung 2

a) Wasserverteilung in verschiedenen Schichten eines Dreizellers mit b) dazu gehörigen Zellspannungen. [8]

Im Anschluss an eine Tomografie kann der Zellverbund problemlos weiter betrieben werden. So kann diese Technik für mehrmalige Messungen bei unterschiedlichen Betriebszuständen oder als zeitliche Abfolge verwendet werden, um beispielsweise Einflüsse von Alterungseffekten oder verschiedener Betriebsmodi auf die Wasserverteilung dreidimensional darzustellen. Ebenso können Erkenntnisse für eine Optimierung von Materialeigenschaften oder des Flowfield-Designs gewonnen werden. Des Weiteren kann diese Messtechnik noch verfeinert werden um die bildtechnische Trennung der einzelnen Brennstoffzellenkomponenten nach der Rekonstruktion zu verbessern.

2. Synchrotronradiografie und -tomografie

2.1 Untersuchung von Alterungseffekten in katalytischen Schichten von Direkt-MeOH Brennstoffzellen

Im Vergleich zur Neutronentomografie ermöglicht die Synchrotron-Röntgen-Tomografie ebenfalls vielfältige Anwendungen speziell für die Brennstoffzellenforschung [9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18] mit anderen Kontrastverhältnissen. Ein weiterer markanter Unterschied ist der höhere Fluss (die höhere Intensität) der monochromatisierten Synchrotron-Röntgenstrahlung. Dadurch sind kleinere Pixelgrößen und höhere zeitliche Auflösungen möglich. Daher ergänzen sich neutronenradiografische und synchrotronradiografische Messungen.

Im nächsten Beispiel wird eine Synchrotron-Tomografie-Messung an einem Kohlefaser-Material einer Direkt-Methanol-Brennstoffzelle gezeigt. **Abbildung 3a** zeigt das rekonstruierte Volumen einer gealterten Direkt-Methanol-Brennstoffzelle [19, 20, 21, 22]. In diesem Zelltyp wird Platin (Pt) als Kathodenkatalysator und ein Platin-Ruthenium-Gemisch als Anodenkatalysator eingesetzt. Das Ruthenium (Ru) soll eine Oxidation des Pt verhindern [23, 24, 25, 26]. Eine Oxidation des Pt würde die Leistungsfähigkeit der Zelle herabsetzen weil die effektive katalytische Fläche durch angelagerte Oxide (Hydroxygruppen des Methanols) verringert werden würde. Daher ist es wichtig die Ru-Verteilung zu erfassen, um gegebenenfalls den Herstellungsprozess oder die Katalysatorzusammensetzung entsprechend modifizieren zu können.

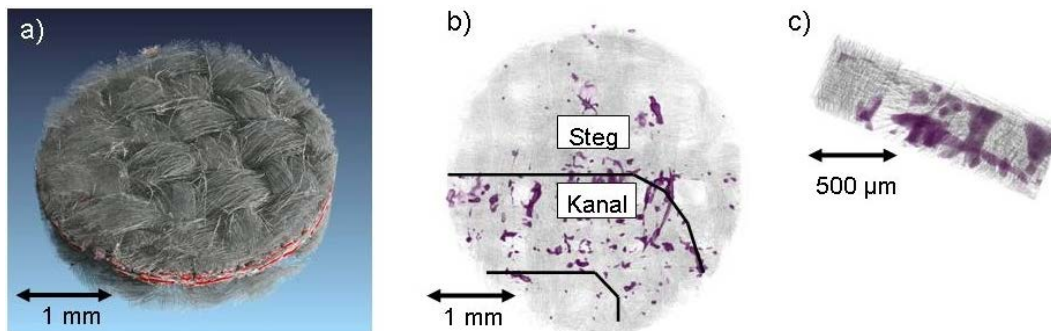


Abbildung 3

a) Rekonstruiertes Synchrotrontomogramm. Der Katalysator ist rot hervorgehoben. b) Mit GDL-Struktur überlagertes Tomogramm, welches die dreidimensionale Ruthenium-Verteilung zeigt. c) zeigt einen Ausschnitt des Tomogramms. [27]

Diese gezeigte Probe wurde aus einer Zelle, welche über 1700 h unter normalen Bedingungen im linearen Spannungsbereich betrieben worden ist, entnommen und ex situ untersucht. Die Kanal- und Endplatten wurden dafür entfernt und ein Teil des Membran-Elektroden-Verbunds (MEA) herausgeschnitten und präpariert. Zu erkennen ist die gewobene Struktur der Gasdiffusionsschichten und der in rot dargestellte Katalysator in **Abbildung 3a**. Für diese Messung wurden 1800 Projektionen über einen Winkelbereich von 180° aufgenommen. Die Belichtungszeit betrug 5 s. Als optisches System kam eine Kamera PCO 4000 mit einem Chip mit 4008×2672 Pixeln in Kombination mit einem CdWO_4 Szintillator zum Einsatz. Das System wurde für eine Pixelauflösung von $2.15 \mu\text{m}$ eingestellt.

Jedoch ist es wegen der hohen Absorption von Ru und Pt nicht möglich beide Elemente voneinander zu unterscheiden. Daher wird die Energieabhängigkeit der Transmission genutzt. Jedes Element besitzt tendenziell eine höhere Transmission bei

höheren Strahlenergien. Diese Tendenz wird durch elementspezifische Röntgenabsorptionskanten unterbrochen. Oberhalb der Kanten findet eine verstärkte Absorption des einfallenden Synchrotronstrahls in den Elektronenschalen der Atome statt, so dass die Transmission dort energetisch geringer ist als unterhalb der Kante. Die Transmission anderer Elemente bleibt nahezu konstant. Der monochromatische Synchrotronstrahl erlaubt die gezielte Verwendung einer Energie mit einer hohen energetischen Auflösung, so dass exakt ober- und unterhalb einer elementspezifischen Kante gemessen werden kann. Der energetische Unterschied zwischen den Messungen beträgt an der BAMline [28] je nach Monochromator ~400 eV bzw. ~20 eV. Werden die Transmissionswerte aus zwei Tomogrammen, einem unterhalb und einem oberhalb der Ru_K -Kante gemessen, durcheinander dividiert, erhält man dort, wo kein Ru vorhanden ist, einen Wert kleiner oder gleich 1 und an Stellen mit höherem Ru-Gehalt einen Wert größer als 1. Mittels der Software VG Studio Max werden Bereiche um den Wert 1 ausgeblendet, sodass nur die Ru-Verteilung dargestellt wird. Diese Verteilung wird mit einem der gemessenen Tomogramme überlagert, um eine örtliche Zuordnung wie in **Abbildung 3b** gezeigt zu erhalten. Zu erkennen ist eine Abhängigkeit der Ru-Verteilung zum ursprünglichen Verlauf der Kanäle. Nach einem Langzeittest unter regulären Betriebsbedingungen lagerte sich das Ru überwiegend in Bereichen, welche sich unter den Kanälen befanden, ab. Ebenso ist eine Abhängigkeit zwischen der Ru-Verteilung und der GDL-Struktur erkennbar wie **Abbildung 3c** zeigt. Das Ru orientiert sich membranseitig entlang der Faserbündelverläufe. Somit ist nicht nur der Einfluss von Transportphänomenen sondern auch die Wahl der Brennstoffzellenkomponenten entscheidend für Ausprägung und Charakteristik von Alterungseffekten in Direkt-Methanol-Brennstoffzellen. Diese Technik kann ebenfalls auf andere Fragestellungen angewendet werden und wurde bereits veröffentlicht [27].

3. Elektronentomografie

Die Elektronentomografie ist eine ex situ Technik, welche auf dem Prinzip der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) beruht. Die Pixelgrößen können bis in den Angströmbereich reichen. Die physikalische Ortsauflösung liegt je nach Justierung des Elektronenstrahls bei etwa 1 nm. Daher ist bei dieser Methode das maximal vermessbare Volumen im Unterschied zu den zuvor dargestellten Techniken nur wenige hundert Nanometer groß. Eine Kippserie von Radiogrammen wird in einem (durch den Aufbau bedingten) reduzierten Winkelbereich von $-75^\circ \dots +75^\circ$ mit einem TEM aufgenommen. Der limitierte Winkelbereich und die signifikanten Probenbewegungen stellen besondere Herausforderungen für die Datenrekonstruktion dar. Eine geeignete Wahl des Rekonstruktionsalgorithmus ist für die Analyse und Segmentierung der Katalysatorpartikeln - wie Ru - daher von entscheidender Bedeutung.

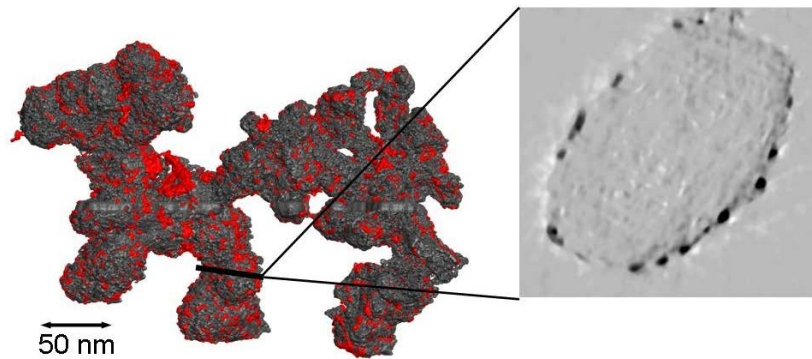


Abbildung 4

Visualisierung eines Elektronentomogramms von einem Ruthenium basierenden Katalysatormaterials. Kohleträger (grau) und Ru (rot) sowie eine Schnittfläche [29].

Abbildung 4 zeigt eine Visualisierung einer segmentierte Rekonstruktion einer Kippserie eines Katalysatorteilchens in Falschfarbendarstellung. Die in roter Farbe dargestellten Ru-Partikel werden von einem Kohlenstoffteilchen (grau) getragen. Die gezeigte Rekonstruktion wurde mit dem DIRECTT-Algorithmus [8] erstellt. Unterschiede in der Verteilung von Rutheniumpartikeln sind erkennbar.

Verschiedene Rekonstruktionsalgorithmen wurden an diesen mit IMOD [30, 31] ausgerichteten Bildern getestet. Im rechten Teil der **Abbildung 4** ist ein Querschnitt des besten Resultats (rekonstruiert mit dem DIRECTT-Algorithmus) gezeigt. Die meisten Ru-Partikel befinden sich auf der äußeren Oberfläche der Kohlenstoffträgers. Die Ausprägung von Rekonstruktionsartefakten wurde durch den DIRECTT-Algorithmus reduziert. Es sind nur blasse Strukturen außerhalb der Probe erkennbar. Allerdings ist der Kontrast zwischen Vakuum (außerhalb der Probe) und Kohlenstoff sehr gering. Anschließend können die Ru-Partikel für weitere Untersuchungen segmentiert und analysiert werden [32].

4. Fazit

Mit den vorgestellten Methoden und eingesetzten Techniken können Alterungsphänomene, welche die Leistungsfähigkeit einer Brennstoffzelle beeinträchtigen, orts aufgelöst untersucht werden. Die Genauigkeit reicht von Subnanometern bei der Elektronentomografie, über wenige Mikrometer bei der Synchrotronradiografie und -tomografie bis zu 20-100 μm bei der Neutronentomografie. Dieses weitreichende Spektrum lässt die Analyse von Katalysatorzusammensetzungen sowie Elementverteilungen als auch die Analyse des entscheidenden Wassermanagements zu. Aufbauend der gewonnenen Ergebnisse können Optimierungen an den eingesetzten Materialien zur Leistungssteigerung vorgenommen werden. Ebenso lassen sich mittels der ex situ und in situ einsetzbaren Methoden Aussagen über die Langzeitstabilität der einzelnen Komponenten zerstörungsfrei gewinnen, so dass diese auf einen ausreichend langen Zellbetrieb ausgelegt werden können.

5. Danksagung

Für die Finanzierung des RuN-PEM Projektes (Fördernummer: 03SF0324) durch das Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) wird gedankt.

6. Referenzen

- [1] H. Eichlseder | M. Klell *Wasserstoff in der Fahrzeugtechnik* (S. 4) Vieweg+Taubner **2008**
- [2] H. Eichlseder | M. Klell *Wasserstoff in der Fahrzeugtechnik* (S. 139) Vieweg+Taubner **2008**
- [3] I. Manke, Ch. Hartnig, N. Kardjilov, M. Messerschmidt, A. Hilger, M. Strobl, W. Lehnert, J. Banhart *Applied Physics Letters* 92, **2008** 244101
- [4] I. Manke, Ch. Hartnig, M. Grünerbel, J. Kaczerowski, W. Lehnert, N. Kardjilov, A. Hilger, J. Banhart, W. Treimer M. Strobl *Applied Physics Letters* 90, **2007** 184101
- [5] A. Hilger, N. Kardjilov, M. Strobl, W. Treimer, J. Banhart *Physica B* 385–386 **2006** 1213–1215
- [6] René Hassanein, Frikkie de Beer, N. Kardjilov, E. Lehmann *Physica B* 385–386 **2006** 1194–1196
- [7] Ch. Hartnig, I. Manke, N. Kardjilov, A. Hilger, M. Grünerbel, J. Kaczerowski, J. Banhart, W. Lehnert *Journal of Power Sources* 176, 2 **2008** (452-459)
- [8] A. Lange, A. Kupsch, M. P. Hentschel, I. Manke, N. Kardjilov, T. Arlt, R. Grothausmann *Journal of Power Sources* 196 (**2011**) 5293–5298
- [9] S. R. Stock *International Materials Reviews* 53 **2008**, 129
- [10] W. Maier, T. Arlt, Ch. Wannek, I. Manke, H. Riesemeier., Ph. Krüger, J. Scholta, W. Lehnert, J. Banhart, D. Stolten *Electrochemistry Communication* 12 (10) **2010**, 436
- [11] C. Hartnig, I. Manke, J. Schloesser, Ph. Krüger, R. Kuhn, H. Riesemeier, K. Wippermann, J. Banhart *Electrochemistry Communications* 11 **2009**, 1559
- [12] I. Manke, Ch. Hartnig, M. Grünerbel, W. Lehnert, N. Kardjilov, A. Haibel, A. Hilger, H. Riesemeier, J. Banhart *Applied Physics Letters* 90 **2007**, 174105
- [13] A. Schröder, K. Wippermann, W. Lehnert, D. Stolten, T. Sanders, T. Baumhöfer, N. Kardjilov, A. Hilger, J. Banhart; I. Manke *Journal of Power Sources* 195 **2010**, 4765
- [14] I. Manke, C. Hartnig, N. Kardjilov, H. Riesemeier, J. Goebbels, R. Kuhn, Ph. Krüger; J. Banhart *Fuel Cells* 10 **2010**, 26
- [15] I. Manke, C. Hartnig, H. Riesemeier, J. Goebbels, N. Kardjilov, J. Banhart *Fuel Cells* 10 (1) **2010**, 26
- [16] Ph. Krüger, H. Markötter, J. Haußmann, M. Klages, T. Arlt, J. Banhart, Ch. Hartnig, I. Manke, J. Scholta *Journal of Power Sources* 196 **2011**, 5250-5255
- [17] P. K. Sinha, P. Halleck, C.-Y. Wang *Electrochemical and Solid-State Letters* 9 **2006**, A344
- [18] J. Becker, R. Flückiger, M. Reum, F. N. Büchi, F. Marone and M. Stampanoni *Journal of The Electrochemical Society* 156 (10) **2009**, B1175-B1181
- [19] L. Carrette, K. A. Friedrich, U. Stimming *Fuel Cells* 1 **2001**, 5
- [20] G. Hoogers, Ed. *Fuel Cell Technology Handbook* CRC Press LLC: Boca Raton, FL **2003**
- [21] B. C. H. Steele, A. Heinzel *Nature* 414 **2001**, 345
- [22] C.-Y. Wang In *Handbook of Fuel Cells 3 – Fundamentals, Technology and Applications*; W. Vielstich, A. Lamm, H. A. Gasteiger, Eds. John Wiley & Sons: Chichester **2003**, 337
- [23] P. Piela, C. Eickes, E. Brosha, F. Garzon and P. Zelenay *Journal of The Electrochemical Society* 151 **2004**, A2053-A2059
- [24] M.K. Jeon, K.R. Lee, K.S. Oh, D.S. Hong, J.Y. Won, S. Li, S.I. Woo *Journal of Power Sources* 158 **2006**, 1344
- [25] L.S. Sarma, C.-H. Chen, G.-R. Wang, K.-L. Hsueh, C.-P. Huang, H.-S. Sheu, D.-G. Liu, J.-F. Lee, B.-J. Hwang *Journal of Power Sources* 167 **2007**, 358-365
- [26] G.-S. Park, C. Pak, Y.-S. Chung, J.-R. Kim, W.S. Jeon, Y.-H. Lee, K. Kim, H. Chang, D. Seung *Journal of Power Sources* 176 **2008**, 484
- [27] T. Arlt, I. Manke, K. Wippermann, Ch. Tötze, H. Markötter, H. Riesemeier, J. Mergel, J. Banhart *Electrochemistry Communications*, <http://dx.doi.org/10.1016/j.elecom.2011.05.013>, **2011**
- [28] W. Görner, M.P. Hentschel, B.R. Müller, H. Riesemeier, M. Krumrey, G. Ulm, W. Diete, U. Klein, R. Frahm, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* 467–468, 703–706 **2001**
- [29] R. Grothausmann, G. Zehl, I. Manke, S. Fiechter, P. Bogdanoff, I. Dorbandt, A. Kupsch, A. Lange, M. Hentschel, G. Schumacher, J. Banhart, *Journal of the American Chemical Society* (submitted, **2011**)
- [30] J.R. Kremer, D.N. Mastrorarde, J.R. McIntosh, *Journal of Structural Biology* 116,1 **1996** (71-76)
- [31] D. N. Mastrorarde, *Journal of Structural Biology* 120 **1997** (343-352)
- [32] M. Otsu, R. Urade, M. Kito, F. Oumra, M. Kikuchi, *Journal of Biological Chemistry* 270, 25 **1995** (14958-14961)