

**Gasdiffusionselektroden für
Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzellen
mittels elektrochemischer Abscheidungsverfahren**

**Dissertation
zur Erlangung des Grades
des Doktors der Naturwissenschaften
der Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät III
Chemie, Pharmazie, Bio- und Werkstoffwissenschaften
der Universität des Saarlandes**

von

Diplom-Chemiker

Jens Mitzel

Saarbrücken

2012

Tag des Kolloquiums: 19.10.2012

Dekan: Prof. Dr. Volkhard Helms

Berichterstatter: Prof. Dr. Rolf Hempelmann

Prof. Dr. Wilhelm F. Maier

Vorsitz: Prof. Dr. Rolf Clasen

Akad. Mitarbeiter: Dr. Andreas Rammo

Kurzfassung

In den heutigen Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzellen (PEMFC) werden überwiegend teure, platinbasierte Edelmetallkatalysatoren verwendet. Von diesem Katalysatormaterial trägt aber ein Großteil nicht zur katalytischen Umsetzung der Reaktanten bei, da es sich nicht in der 3-Phasen-Zone zwischen ionenleitender, elektronenleitender und Reaktantphase befindet.

In der Arbeit wurde die elektrochemische Abscheidung solcher Katalysatoren systematisch untersucht um diesen Kontakt zu verbessern. Durch die Erfindung einer potentiostatischen Abscheidung mit Wasserstoffverzehr-anode (WVA) kann dies gewährleistet werden, indem die Nebenreaktionen an der Arbeitselektrode vermieden und die Reaktionsbedingungen trocken gehalten werden. Hiermit ist es gelungen GDEs für die NT- und MT-PEMFC herzustellen, die bei gleicher Beladung abhängig von der Elektrodenseite einem kommerziellen Katalysator um bis zu 20% überlegen sind.

Um die elektrochemische Abscheidung auch auf die höher beladenen GDEs in der HT-PEMFC und der DMFC übertragen zu können, wurde des Weiteren die galvanostatische Gelabscheidung hervorgebracht. Mit ihr ist es gelungen, Kathoden für die DMFC herzustellen, die bei vergleichbarer Performance eine Verringerung der Platinbeladung um 25% ermöglicht. Auch hier wurden sehr trockene Reaktionsbedingungen realisiert und die Nebenreaktionen deutlich verringert. Eine vollständige Vermeidung ist im Gegensatz zur potentiostatischen Abscheidung aber nicht möglich.

Abstract

Nowadays, expensive and platinum based noble metal catalysts are used in polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFC). However, a major part of this material is not used for the catalytic reaction due to the loss of contact to the 3-phase-zone between ion conducting, electron conducting and reactant phase.

In the present work, the electrodeposition of these catalysts is reviewed systematically to improve this contact. The invention of a potentiostatic electrodeposition with a hydrogen depolarized anode (HDA) can assure this by avoiding of any side reaction on the working electrode and dry working conditions. Addicted to the electrode side, GDEs for NT- and MT-PEMFC could be produced with a rise in performance up to 20% compared to a commercial catalyst with a comparable loading.

To assign the electrodeposition to the higher loaded GDEs in HT-PEMFC and DMFC a galvanostatic electrodeposition with a gel-type electrolyte was also established. So, a comparable DMFC performance could be achieved with a lowering of the platinum loading of 25%. This could be realized by dry working conditions and a decrease of the side reaction. A total prevention of this reaction is not possible in contrast to the potentiostatic electrodeposition.

Verwendete Abkürzungen

Abkürzung	Bedeutung
[dema][TfO]	Diethylmethylammonium Trifluormethansulfonsäure
AE	Arbeitselektrode
AFC	alkaline fuel cell
BSE	backscattered electrons
CCD	charge-coupled device
CCM	catalyst coated membrane
CCS	catalyst coated substrate
CMRFC	compact mixed-reactant fuel cell
CV	Cyclovoltammetrie
DHE	dynamic hydrogen electrode
DMAc	<i>N,N</i> -Dimethylacetamid
DMFC	direct methanol fuel cell
ECA	electrochemical active surface area
ECC	electrochemical catalysation
EIS	electrochemical impedance spectroscopy
EMK	Elektromotorische Kraft
FWHM	full width at half maximum
GDE	gas diffusion electrode
GDL	gas diffusion layer
GE	Gegenelektrode
GEIS	galvanostatische EIS
HDA	hydrogen depolarized anode (vgl. WVA)
HPLC	High-performance liquid chromatography
HT-H ₂ -PEMFC	Hochtemperatur-H ₂ -PEMFC
ICP-OES	inductively coupled plasma optical emission spectrometry
IPA	Isopropylalkohol (Isopropanol)
IR	Infrarot
IR-Drop	Spannungsabfall durch ohm'schen Widerstand
MCFC	molten carbonate fuel cell
MEA	membrane electrode assembly
MFC	mass flow controller
MPL	micro-porous layer
MT-H ₂ -PEMFC	Mitteltemperatur-H ₂ -PEMFC
NHE	normal hydrogen electrode
NT-H ₂ -PEMFC	Niedertemperatur-H ₂ -PEMFC
OCV	open circuit voltage
PAFC	phosphoric acid fuel cell
PAN	Polyacrylnitril
PBI	Polybenzimidazol
PED	pulsed electrodeposition
PED (Detektor)	Plasma-Emissions-Detektor
PEEK	Polyetheretherketon
PEFC	polymer electrolyte fuel cell
PEIS	potentiostatische EIS
PEM	polymer electrolyte membrane
PEMFC	polymer electrolyte membrane fuel cell
PFSA	perfluorated sulfonic acid
PSI	Paul Scherrer Institut
PTFE	Polytetrafluorethylen
PVDF	Polyvinylidendifluorid
RE	Referenzelektrode
REM	Raster-Elektronenmikroskopie
RH	relative humidity
RHE	reversible hydrogen electrode
SAXS	small angle X-ray scattering
SCFC	single chamber fuel cell
SDS	Sodiumdodecylsulfat
SE	Sekundärelektronen
SEA	strong electrostatic adsorption
SFC	smart fuel cell (Firmenname)
SHE	standard hydrogen electrode
SOFC	solid oxide fuel cell
SPEEK	sulfoniertes Polyetheretherketon
SPFC	solid polymer fuel cell
SSK	Strom-Spannungs-Kennlinie
TEM	Transmissions-Elektronenmikroskopie
TGA	Thermogravimetrische Analyse
WVA	Wasserstoff-Verzehr-Anode (vgl. HDA)
XRD	X-ray diffraction
YSZ	Yttrium-stabilisiertes Zirkonoxid

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Zielsetzung	1
2	Arten und Funktionsweisen von Brennstoffzellen	4
2.1	Generelle Funktionsweise einer Brennstoffzelle	4
2.2	Historische Brennstoffzellen-Entwicklung	7
2.3	Arten von Brennstoffzellen	12
2.3.1	Allgemeine Einteilung nach Betriebstemperatur und Elektrolyt	12
2.3.2	Verschiedene Arten der PEM-Brennstoffzelle	15
3	Herstellung von PEM-Brennstoffzellenkatalysatoren	34
3.1	PEMFC Katalysatoren allgemein	34
3.2	Chemische Abscheidung	34
3.3	Elektrochemische Abscheidung	35
3.3.1	Abscheidungen aus dem galvanischen Bad	36
3.3.2	Methode des Ionenaustausch	37
3.3.3	Verwendung von Precursorschichten	38
3.4	Grundlagen der elektrochemischen Abscheidung	39
3.4.1	Galvanostatische Abscheidungsmethoden	40
3.4.2	Potentiostatische Abscheidemethoden	45
3.4.3	Oberflächendiffusion abgeschiedener Metallatome	47
3.4.4	Elektrokristallisation	49
3.4.5	Zellenpotentiale und Überspannungen	51
3.5	Herstellung von Gasdiffusionselektroden	56
3.5.1	Gasdiffusionsschichten	56
3.5.2	Gasdiffusionselektroden	58
3.5.3	Idee der Abscheidung für PEMFC-Katalysatoren	60
3.6	Herstellung von Membran-Elektroden-Einheiten	63
3.7	Verwendung von Legierungskatalysatoren	64
4	Charakterisierungsmethoden	65
4.1	Cyclovoltammetrie	65
4.1.1	Methode der Cyclovoltammetrie	65
4.1.2	Charakterisierungsmöglichkeiten	68
4.1.3	Aufbau der Messung	73
4.2	Impedanzspektroskopie	81
4.3	Strom-Spannungs-Kennlinien	83
4.3.1	Durchtrittsreaktionen	83
4.3.2	Mischpotentialbildung und interne Ströme	84
4.3.3	Konzentrationsüberspannung und IR-Drop	85
4.3.4	Gesamtzellspannung einer PEMFC	85
4.3.5	Leistungsfähigkeit verschiedener Brennstoffzellen	86
4.4	Röntgenbeugung	88
4.4.1	Methode der Röntgenbeugung	88
4.4.2	Durchgeführte Untersuchungen	92
4.5	Elektronenmikroskopie	95
4.5.1	Transmissions-Elektronenmikroskopie	96

4.5.2	Raster-Elektronenmikroskopie	97
4.6	Optische Emissionsspektrometrie	100
4.6.1	Messmethode	100
4.6.2	Durchgeführte Messungen.....	101
4.6.3	Probenvorbereitung	102
4.7	Verwendete Geräte	104
4.7.1	Auflistung verwendeter Geräte	104
4.7.2	Verwendete Brennstoffzellenteststände.....	104
5	Herstellung von Precursorschichten.....	106
5.1	Anforderungen an Precursorschicht.....	107
5.2	Auswahl der Beschichtungstechnik.....	108
5.2.1	Schichtherstellung über Siebdruck	108
5.2.2	Schichtherstellung über Rakeln	112
6	Einbringen der Precursorsalze	122
6.1	Verwendung der Schalenimprägnierung	122
6.2	Verwendung der Microdropimprägnierung	124
6.3	Fazit	126
7	Herstellung von MEAs	127
8	Elektrochemische Abscheidung mit flüssigem Elektrolyten	129
8.1	Aufbau und Prinzip der Abscheidung	129
8.2	Optimierung der Abscheidung.....	130
8.2.1	Zu Grunde liegendes Setup und bereits optimierte Parameter	130
8.2.2	Durchgeführte Untersuchungen.....	133
8.3	Genauere Betrachtung des Abscheidvorganges.....	140
8.4	Fazit der Abscheidung mit einem flüssigen Elektrolyten	142
9	Elektrochemische Abscheidung mit flüssigem Elektrolyten sowie einer Ionomer-Membran.....	144
9.1	Prinzip der Abscheidung	144
9.2	Durchgeführte Optimierungen der Abscheidung	145
9.2.1	Optimierung der Abscheideparameter	145
9.2.2	Verwendung von n-Hexan	147
9.2.3	Verwendung eines alternativen Precursors und Additiven.....	148
9.2.4	Verwendung eines gelförmigen Elektrolyten über der Membran	151
9.3	Ergebnisse der Abscheidung	152
9.3.1	Einfluss der Katalysatorbeladung	153
9.3.2	Betrachtung der Katalysatorstruktur.....	154
9.3.3	Teststandmessungen.....	156
9.4	Genauere Betrachtung des Abscheidvorganges.....	157
9.5	Fazit der Abscheidung mit flüssigem Elektrolyten sowie Ionomer-Membran.....	159

10 Elektrochemische Abscheidung mit einer Wasserstoff-Verzehr-Anode	161
10.1 Aufbau und Prinzip der Abscheidung	161
10.2 Optimierung der Abscheidung	165
10.2.1 Optimierung der galvanostatischen Abscheidung	165
10.2.2 Optimierung der potentiostatischen Abscheidung	170
10.3 Vergleich zwischen galvanostatischer und potentiostatischer Abscheidung ...	176
10.4 Qualifizierung von potentiostatisch abgeschiedenen GDEs im Teststand..	180
10.4.1 Interne Qualifizierung	180
10.4.2 Externe Qualifizierung	184
10.5 Übertragung der Abscheidung auf die MT-H ₂ -PEMFC	185
10.6 Genauere Betrachtung des Abscheidvorganges	187
10.6.1 Impedanzmessungen	187
10.6.2 Test auf Nebenreaktion und Coulomb-Effizienz	189
10.6.3 Reduktion des Precursors durch permeierenden Wasserstoff	192
10.7 Fazit der Abscheidung mit einer Wasserstoff-Verzehr-Anode	193
11 Elektrochemische Abscheidung mit einem Gelelektrolyten	195
11.1 Aufbau und Prinzip der Abscheidung	195
11.2 Optimierung der Abscheidung	197
11.3 GDE-Abscheidung für DMFC-Systeme	205
11.3.1 Untersuchung von DMFC-Kathoden	205
11.3.2 Untersuchung von DMFC-Anoden	208
11.4 GDE-Abscheidung für HT-H ₂ -PEMFC-Systeme	212
11.4.1 Untersuchung rein platinbasierter Systeme	212
11.4.2 Untersuchung cobalthaltiger Systeme	216
11.5 Genauere Betrachtung der Abscheidprozesse	222
11.6 Fazit der Abscheidung mit einem gelförmigen Elektrolyten	224
12 Zusammenfassung und Ausblick	226
12.1 Zusammenfassung	226
12.2 Ausblick	231
13 Anhang	233
13.1 Literaturverzeichnis	233
13.2 Veröffentlichungen	242
13.3 Danksagung	245
13.4 Eidesstattliche Versicherung	246

1 Einleitung und Zielsetzung

Durch die in den letzten Jahren geführten Diskussionen zur Klimaerwärmung, CO₂-Emissionen und Atomausstieg spielt das Thema des Energiewandels, also des Wechsels der Stromerzeugung von fossilen Energieträgern wie Erdöl, Erdgas und den verschiedenen Kohlesorten hin zu erneuerbaren Energiequellen, eine immer wichtigere Rolle in der Gesellschaft sowie der Politik. Da der Energiebedarf der Weltbevölkerung durch zunehmende Industrialisierung von Schwellenländern jedoch weiter wächst, wird neben diesem Umstieg auch die Verwendung möglichst effizienter Energiewandler und -speicher eine große Rolle spielen. Hierbei wird den Brennstoffzellen seit Jahren eine wichtige Rolle zugesprochen, um eine Energiewirtschaft basierend auf regenerativen Energiequellen aufzubauen. Die Brennstoffzellen sind vor allem durch ihre hohe Effizienz, die Emissionsarmut, keine Schallemissionen, ihren modularen Aufbau, ein gutes Teillastverhalten, eine schnelle Reaktion auf Lastwechsel und ihre gute Eignung zur Kraft-Wärme-Kopplung von Interesse. Außerdem zeigt eine Brennstoffzelle im Betrieb keinen mechanischen Verschleiß durch bewegliche Teile.

Brennstoffzellen besitzen den Vorteil, dass sie im Gegensatz zu anderen Energiewandlern die chemische Energie, die in einem Brennstoff steckt, in einem Schritt in elektrische Energie umwandeln können, ohne den Umweg über thermische oder kinetische Energie gehen zu müssen. Aus diesem Grund besitzen sie vor allem bei niedrigen Temperaturen einen deutlich höheren Wirkungsgrad als herkömmliche Wärmekraftmaschinen, die dem Carnot'schen Wirkungsgrad unterliegen (Abb. 1.1). Der thermodynamische Wirkungsgrad einer solchen Maschine (Glg. 1.1) nimmt mit zunehmender Differenz zwischen unterer (T_1) und oberer Arbeitstemperatur (T_2) zu.

$$\eta_{\text{th}} = \frac{\text{abgegebene Arbeit}}{\text{eingebrachte Wärmemenge}} = \frac{T_2 - T_1}{T_2} \quad \text{Glg. 1.1}$$

Hingegen ist der thermodynamische Wirkungsgrad von Brennstoffzellen (Glg. 1.2) über die Reaktionsenthalpie sowie die freie Enthalpie und die Entropie definiert und nimmt mit zunehmender Temperatur linear ab.

$$\eta_{\text{th}} = \frac{\Delta G}{\Delta H} = \frac{\Delta H - T\Delta S}{\Delta H} = 1 - \frac{T\Delta S}{\Delta H} \quad \text{Glg. 1.2}$$

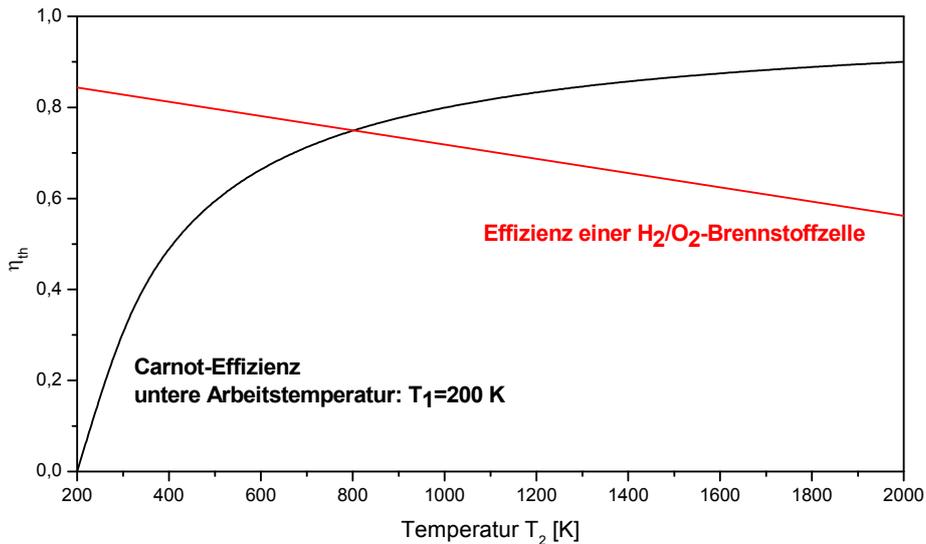


Abb. 1.1: Vergleich der Effizienzen einer Wärmekraftmaschine und einer Brennstoffzelle

Um diesen Vorteil der Brennstoffzellen zu nutzen, wurden in den letzten Jahrzehnten bereits intensive Anstrengungen unternommen, um diese Technologie zur Marktreife zu führen und zu etablieren. Bei den Niedertemperatur-Brennstoffzellen hat sich hier gezeigt, dass vor allem die Polymer-Elektrolyt-Membran-Brennstoffzelle (polymer electrolyte membrane fuel cell, PEMFC) für stationäre, automotive wie auch portable Anwendungen kurz vor dem Durchbruch zu stehen scheint. So gibt es bereits heute verschiedene Systeme (Abb. 1.2), die in der Lage sind, ein Handy oder einen Laptop aufzuladen (Toshiba) genauso wie die Batterien beispielsweise in Wohnmobilen (SFC).



Abb. 1.2: kommerziell erhältliche Akku-Ladegeräte auf Basis von Methanol-Brennstoffzellen

Allerdings ist keines der aktuellen Systeme so erfolgreich, dass es sich auch ohne Subventionen am Markt behaupten könnte. Da es sich oft noch um Forschungsprodukte oder Kleinserien handelt, sind die Herstellungskosten dieser Produkte noch deutlich zu hoch, um die geforderten Marktpreise zu erreichen. Durch den Übergang zur Serienfertigung können die Kosten zwar drastisch gesenkt werden, aber auch an den Brennstoffzellensystemen selbst werden noch Weiterentwicklungen benötigt.

So wird in den PEMFCs ein Elektrokatalysator benötigt, da die Oxidation des Brennstoffes sowie die Reduktion des Oxidanz bei den niedrigen Betriebstemperaturen unter 200°C kinetisch gehemmt sind. Für diese Katalysatoren

werden bis heute vor allem Edelmetalle verwendet, die als Hauptkomponente noch immer das sehr teure Platin enthalten. Zwar wurden schon viele Anstrengungen unternommen, die teuren Edelmetalle durch kostengünstigere Katalysatoren zu ersetzen, aber dies konnte bislang in noch keinem der kommerziell erhältlichen Produkte umgesetzt werden. Daher liegt nun das Hauptaugenmerk auf der Verringerung der benötigten Menge an Edelmetallkatalysator in den Brennstoffzellen. Durch die Verwendung von Nanopartikeln, die auf einem inerten, kostengünstigen Träger aufgebracht werden, konnte bereits eine deutliche Reduzierung bewirkt werden, aber vor allem der Platin-Preis stellt noch immer einen wesentlichen Anteil am Gesamtpreis eines Brennstoffzellensystems dar. Daher verwundert es, dass in den kommerziell hergestellten PEMFC-Elektroden lediglich 30-70% dieses teuren Katalysators für die Umsetzung der Reaktanten und so zur Erzeugung von Strom genutzt werden.

Ein Ansatz um die Ausnutzung des verwendeten Katalysatormaterials zu erhöhen, ist die elektrochemische Abscheidung der Katalysatoren. Dieser soll nur an Stellen abgeschieden werden, an denen er im späteren Brennstoffzellenbetrieb auch zur Umsetzung der Reaktanten genutzt werden kann. Auch hierzu gab es bereits mehrere Arbeiten, die jedoch alle Nachteile und Schwierigkeiten aufweisen.

Ziel dieser Arbeit ist die Herstellung von Gasdiffusionselektroden durch Elektrodeposition. Hierzu gehören sowohl die Herstellung einer Gasdiffusionsschicht bzw. -elektrode mit geeigneter Schichtstruktur sowie das Einbringen von Precursoren in diese Schicht und Abscheiden dieser zu Katalysatorpartikeln. Hierzu sollen die bereits bestehenden elektrochemischen Abscheidungsverfahren optimiert oder variiert werden, um dafür zu sorgen, dass möglichst viele der in der Abscheidung gebildeten Katalysatorpartikel auch an der Reaktantumsetzung in der Brennstoffzelle teilnehmen. Des Weiteren soll ein oder mehrere Abscheidungsverfahren entwickelt werden, um Gasdiffusionselektroden für möglichst viele Arten der Niedertemperatur-Brennstoffzellen herzustellen.

2 Arten und Funktionsweisen von Brennstoffzellen

2.1 Generelle Funktionsweise einer Brennstoffzelle

Bei einer Brennstoffzelle handelt es sich um einen Energiewandler, der die chemische Energie eines Brennstoffes in elektrische Energie umwandelt. Diese galvanischen Elemente ähneln somit einer Primärbatterie, mit dem Unterschied, dass bei einer Brennstoffzelle die Reaktanten von außen zugeführt werden. Die Kapazität einer Batterie ist hingegen durch die Menge der enthaltenen Reaktanten beschränkt. Bei den Reaktanten einer Brennstoffzelle handelt es sich um einen Brennstoff und ein Oxidationsmittel. Als Oxidationsmittel wird heute fast ausschließlich Sauerstoff, direkt oder in Form von Luft, verwendet. Zwar sind prinzipiell auch andere Oxidanzien, wie Stickoxide oder Chlorgas, möglich, aber diese besitzen keinen ausreichenden Vorteil, um die zusätzliche Bereitstellung des Oxidanz im Gegensatz zur meist vorhandenen Luft zu rechtfertigen. Außerdem müssten bei den Stickoxiden die Giftigkeit des Oxidanz und bei Chlor die des entstehenden Oxidationsproduktes berücksichtigt werden.

Bei der Wahl des Brennstoffes stehen hingegen verschiedene Stoffe zur Verfügung. Der am meisten genutzte Brennstoff ist Wasserstoff, aber auch verschiedene organische Verbindungen, wie niederkettige Alkohole und Aldehyde sowie Alkane, in Form von Erdgas, werden verwendet. Bei der Verwendung dieser organischen Brennstoffe wird der enthaltene Kohlenstoff zu CO_2 oxidiert. Somit handelt es sich bei diesen Brennstoffzellen nicht mehr um abgasfreie Energiewandler, wobei diese jedoch durch ihre verbesserte Effizienz im Vergleich zu kommerziellen Verbrennungsmotoren immer noch helfen können, beispielsweise den CO_2 -Ausstoß zu vermindern.

Eine Brennstoffzelle besteht heute immer aus getrennten Anoden- und Kathodenräumen und einem Separator, der eine ionische Leitfähigkeit aufweist und somit auch als Elektrolyt dient. An der Anode der Brennstoffzelle wird der Brennstoff elektrochemisch oxidiert, während das Oxidanz an der Kathode reduziert wird. Die bei der Oxidation frei werdenden Elektronen fließen über einen äußeren Stromkreis zur Kathode, wo sie das Oxidationsmittel reduzieren. Dieser Elektronenfluss über einen äußeren Stromkreis kann somit als Strom für einen externen Verbraucher genutzt werden.

Der Separator soll die Durchmischung von Brennstoff und Oxidanz und somit die Bildung von Mischpotentialen und eventuell explosionsgefährlichen Gemischen beider Stoffe verhindern. Die Ausbildung von Mischpotentialen senkt die Effizienz der Brennstoffzelle, da die Gesamtspannung der Brennstoffzelle entsprechend abnehmen würde. Außerdem wird durch ihn entweder ein Oxidations- oder ein Reduktionsprodukt in Form von Ionen zur Gegenseite transportiert. Je nachdem, welche Ionenform durch den Elektrolyten transportiert wird, unterscheidet man zwischen kationen- und anionenleitenden Elektrolyten (Abb. 2.1).

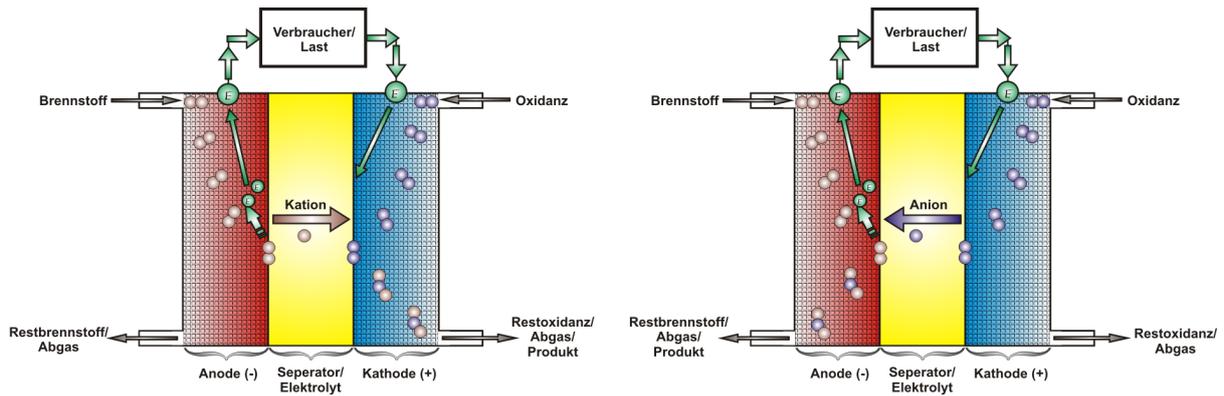
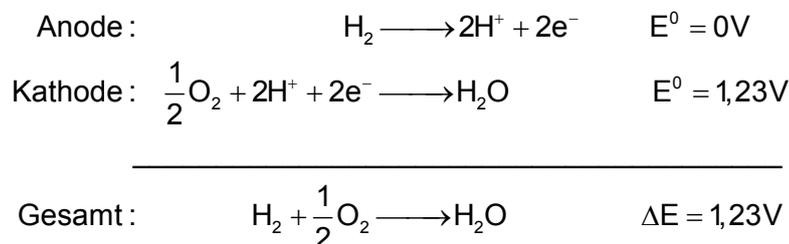


Abb. 2.1: Prinzip einer Brennstoffzelle mit a) kationen- und b) anionenleitendem Elektrolyten

Zwar wäre es bei geeigneter Bauform generell möglich, auf diesen Separator zu verzichten, wenn man an beiden Elektroden Katalysatoren verwenden würde, die sehr selektiv nur die Umsetzung eines der beiden Stoffe ermöglicht, jedoch ist die Umsetzung einer solchen Brennstoffzelle aus mehreren Gründen schwierig. Zum einen könnten sich bei den üblichen Brennstoffzellen explosive Gemische in der Zelle bilden und zum anderen wurde bislang kein ausreichend selektiver Katalysator entdeckt. Um den Kurzschluss zwischen Anode und Kathode zu vermeiden und die ionische Leitfähigkeit dennoch zu gewährleisten, müsste man erneut flüssige Elektrolyte verwenden, von denen man wegen erschwerten Konstruktionen der Zellen abgekommen ist. Die einzige Anwendung die hierfür bislang denkbar erscheint, wären implantierbare Bio-Brennstoffzellen zur Stromversorgung von Herzschrittmachern und Ähnlichem. Mit Hilfe von Enzymen ist es durchaus möglich, beispielsweise einen Zucker selektiv als Brennstoff an der Anode zu oxidieren und an der Kathode Hämoglobin zum Methämoglobin zu reduzieren. Somit könnte das Blut Brennstoff sowie Oxidanz transportieren und gleichzeitig die Rolle des Elektrolyten übernehmen. Allerdings konnte diese Idee bis heute noch nicht mit erwünschter Selektivität und Lebensdauer verwirklicht werden.

Wenn man die für Brennstoffzellen zugrunde liegenden Reaktionsgleichungen (Glg. 2.1) für den einfachsten Fall einer Wasserstoff-Sauerstoff-Brennstoffzelle betrachtet, wird klar, dass diese Umsetzung die gleiche ist wie bei einer Verbrennung des Wasserstoffes in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre oder einer Knallgasreaktion.



Glg. 2.1

Im Gegensatz zur Verbrennung oder gar der Explosion wird der Brennstoff in der Brennstoffzelle ohne übermäßige Hitzeentwicklung oxidiert. Zwar entsteht bei hohen Umsätzen auch eine geringe Abwärme, die abgeführt werden muss, dies steht aber in keinem Verhältnis zur Verbrennung. Daher spricht man bei einer Umsetzung in einer Brennstoffzelle auch von der „kalten, elektrochemischen Verbrennung“.

Diese direkte Umsetzung der chemisch im Brennstoff gespeicherten Energie weist eine deutlich höhere Effizienz auf, als dies bei der üblichen Stromerzeugung in beispielsweise einem Kohlekraftwerk der Fall ist (Abb. 2.2). Dort wird die chemisch gespeicherte Energie des Brennstoffes nicht in einem Schritt, sondern in drei aufeinander folgenden Schritten in elektrische Energie umgewandelt. Der Brennstoff wird zunächst verbrannt, wodurch dessen chemische Energie in thermische umgewandelt wird. Diese wird zum Erhitzen von Wasser und zur Erzeugung von aufsteigendem Wasserdampf genutzt, wodurch wieder eine Umwandlung in kinetische Energie vollzogen wird. Der letzte Schritt der Stromerzeugung ist dann die Verwendung einer Turbine, die vom Wasserdampf angetrieben wird und somit den Strom erzeugt.

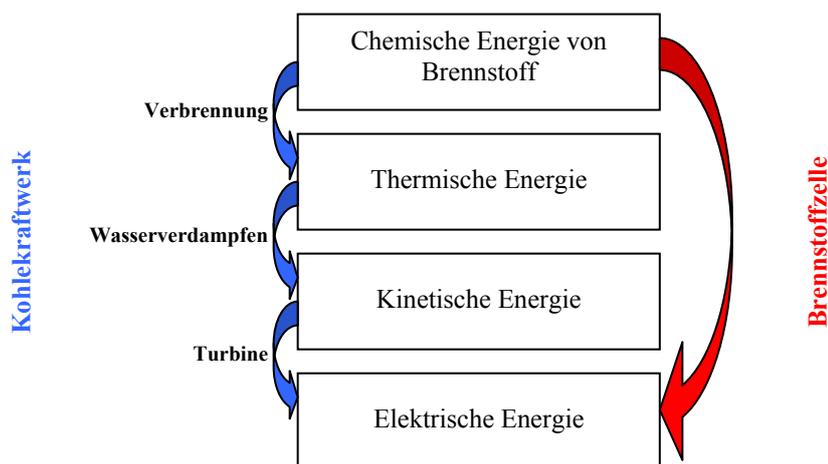


Abb. 2.2: Vergleich der Energieerzeugung in Kohlekraftwerken und über Brennstoffzellen

Alle drei Schritte sind mit Verlusten wie Abwärme, Dampfkondensation oder Reibungswärme verbunden, wodurch der Wirkungsgrad eines jeden Schrittes sinkt (Glg. 2.2). Der Anlagenwirkungsgrad des gesamten Systems kann hierdurch drastisch sinken, da sich der Gesamtwirkungsgrad des Systems aus dem Produkt aller Teilwirkungsgrade ergibt (Glg. 2.3).

gespeicherten Energie in Elektrizität zu einem der wichtigsten Grundelemente von Wirtschaft und Industrialisierung ⁵.

Hierin lag auch eine der Triebkräfte, die zur Geburt einer neuen interdisziplinären Ausrichtung der Chemie, der physikalischen Chemie, führte. Der Begriff „Physikalische Chemie“ wurde bereits 1741 vom russischen Wissenschaftler Mikhail Vasilyevich Lomonossow eingeführt ⁶ und hat sich bis heute gehalten. Bevor es zur Entwicklung der eigentlichen Brennstoffzelle kommen konnte, lieferten viele Physiker und Chemiker die Grundlagen, die für deren Entwicklung nötig waren. So wurde an der generellen Entwicklung von galvanischen Zellen, der Katalyse und der Synthese des benötigten Wasserstoffes und Sauerstoffes parallel gearbeitet und, wie Abb. 2.3 zeigt, waren hierbei viele namhafte Wissenschaftler beteiligt.



Abb. 2.3: Grundlegende Wissenschaftsfelder zur Entwicklung der Brennstoffzelle

Die zunächst rein chemische Darstellung von Sauerstoff und Wasserstoff wurde von verschiedenen Wissenschaftlern erforscht und weiterentwickelt, aber das Potential des Wasserstoffs als Brennstoff und des Sauerstoffs als Oxidanz, so wie diese auch später in der Brennstoffzelle genutzt werden, wurde erst von Antoine-Laurent Lavoisier zwischen 1775 und 1780 erkannt ⁵.

Der deutsche Chemiker Johann Wolfgang Döbereiner entdeckte 1823 die katalytische Zersetzung von Wasserstoff an Platinpulver bei Raumtemperatur ⁷. Aufbauend auf dieser Arbeit erforschte der schwedische Chemiker Jöns Jacob Berzelius viele verschiedene katalytische Reaktionen und definierte den Begriff der „Katalyse“ 1835 wie folgt: „Die katalytische Kraft scheint eigentlich darin zu bestehen, dass Körper durch ihre bloße Gegenwart, und nicht durch ihre Verwandtschaft, die bei dieser Temperatur schlummernden Verwandtschaften zu erwecken vermögen, so dass zufolge derselben in einen zusammengesetzten Körper die Elemente sich in solche andere Verhältnisse ändern, durch welche eine größere elektrisch-chemische Neutralisierung hervorgebracht wird ⁸.“ Eine moderne Definition dieses Begriffes entwickelte Wilhelm Ostwald erst 1894: „Ein Katalysator ist ein Stoff, der die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion erhöht, ohne selbst dabei verbraucht zu

*werden und ohne die endgültige Lage des thermodynamischen Gleichgewichts dieser Reaktion zu verändern*⁹.“

Ein weiterer Grundstein zur Entwicklung der Brennstoffzelle stellte die sich schnell entwickelnde Elektrochemie dar, ein Wissenschaftszweig, der mit dem berühmten Froschschenkel-Experiment von Luigi Galvani zufällig begründet wurde. Der Mediziner untersuchte die Muskelkontraktion der Froschschenkel bei deren Kontakt mit Kupfer und Eisen und erstellte so eine elektrochemische Zelle aus den beiden Metallelektroden und dem Froschschenkel als Elektrolyten. In weiteren Untersuchungen des italienischen Physikers Alessandro Volta und des deutschen Physikers Johann Wilhelm Ritter wurden elektrochemische Zellen näher untersucht und so entstand im Jahre 1800 unter anderem auch die bekannte Volta-Säule, ein einfaches Zink-Silber-Element und eine der ersten Batterien. 1834 stellte Michael Faraday seine bekannten Faraday'schen Gesetze auf und trug damit wesentlich zum Verständnis der ablaufenden Prozesse bei.

Aufgrund dieser vielen Vorarbeiten konnten sowohl verschiedene Batterien, wie beispielsweise 1836 das Daniell-Element mit Kupfer- und Zink-Elektroden, aber auch die ersten Arbeiten zu Brennstoffzellen realisiert werden. Im Jahre 1839 wurde dieses Konzept mehr oder minder gleichzeitig sowohl von dem britischen Physiker Sir William Robert Grove als auch von dem Schweizer Physiker und Chemiker Christian Friedrich Schoenbein publiziert. Obwohl Grove bis heute als Erfinder der Brennstoffzelle gilt, veröffentlichte Schoenbein seine Ergebnisse zum Brennstoffzellen-Effekt einen Monat früher als Grove im Philosophical Magazine in seinem Artikel „On the Voltaic Polarization of certain solid and fluid substances“¹⁰. Hier beschreibt er die Messung von Klemmspannung und Strom beim Umspülen zweier Platinelektroden mit Wasserstoff und Sauerstoff in einem schwefelsauren Elektrolyten. Grove publizierte in seinen Artikeln „On A New Voltaic Combination“¹¹ und „On a Gaseous Voltaic Battery“¹² die reversible Reaktion von Wasserelektrolyse und Brennstoffzellenreaktion. Hierbei fing er die sich bei der Elektrolyse entwickelnden Gase in Reagenzgläsern mit eingeschmolzenen Platin-Drähten auf und beobachtete ebenfalls die Ausbildung eines Zellpotentials und das Fließen eines Stromes. Somit entdeckten beide Wissenschaftler gemeinsam und unter regem Austausch die erste Brennstoffzelle, die sie allerdings noch Gasbatterie nannten, und die räumlich getrennte, kalte Verbrennung von Wasserstoff und Sauerstoff. Schon hier erkannte Grove die Notwendigkeit der 3-Phasen-Grenze für die ablaufende katalytische Reaktion.

Grove entwickelte diese erste Brennstoffzelle in den folgenden Jahren weiter und konnte durch die Serienschaltung (Abb. 2.4) von bis zu 50 Einzelzellen die Leistung dieser ersten Zelle steigern, was heute als Beginn der Brennstoffzellentechnologie bezeichnet wird¹³⁻¹⁵. Außerdem stellte er auch die Verwendung anderer Brennstoffe, wie Alkohole und Kohlenwasserstoffe, sowie anderer Oxidationsmittel, wie Peroxide und Stickoxide, vor¹⁵.

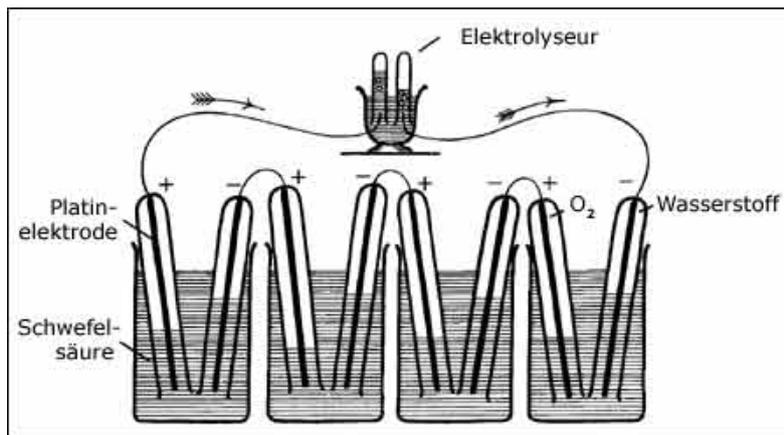


Abb. 2.4: Gas-Batterie nach Sir William Robert Grove ¹³⁻¹⁵

Das Prinzip der Brennstoffzelle wurde allerdings erst im Jahre 1860 von Vergnes patentiert ¹⁶ und in den folgenden Jahren wurden vor allem verschiedene Brennstoffe und Oxidationsmittel untersucht, wozu nicht nur Gase sondern auch Flüssigkeiten und sogar Feststoffe herangezogen wurden. Durch Weiterentwicklungen wie die Verwendung von porösen Elektroden aus Platin-Fasern und -Pulvern und erste Multizellen-Aufbauten, die den heutigen Brennstoffzellen-Stacks schon sehr ähnelten, konnte die Leistung und Effizienz solcher Systeme durch Wissenschaftler wie Westphal und Scharf weiter verbessert werden ^{17,18}.

Des Weiteren prägten Ludwig Mond und Charles Langer im Jahre 1889 erstmals den Begriff „Brennstoffzelle“ und erkannten die Notwendigkeit, die 3-Phasen-Zone zwischen Katalysator, Elektrolyt und Reaktanten zu erhöhen um die Leistung dieser Systeme signifikant zu verbessern ¹⁹. Um den Multizellen-Aufbau zu vereinfachen, führten sie außerdem die Verwendung von porösen Materialien ein, die sich mit dem Elektrolyt füllen, aber eine Durchmischung von Brennstoff und Oxidationsmittel bis zu einem gewissen Maß verhindern. Somit gelang ihnen im Wesentlichen der Aufbau, den man noch heute von modernen Niedertemperatur-Brennstoffzellen kennt. Allerdings waren die erzielten Leistungen für eine kommerzielle Nutzung noch viel zu niedrig. So erzielte eine ihrer Sauerstoff-Wasserstoff-Zellen mit einem phosphorsauren Elektrolyten bei einer Zellspannung von 0,73 V lediglich eine Stromdichte von 6,5 mA/cm² ⁵.

Zu dieser Zeit beschäftigten sich nur wenige Wissenschaftler mit dem Prinzip der Brennstoffzelle. Erst der deutsche Physikochemiker Wilhelm Ostwald erkannte das wahre Potential der Brennstoffzelle ^{20,21}. Er zeigte die mangelnde Effizienz der bis dahin entwickelten Dampfmaschinen und Effizienzverluste bei der Umwandlung der chemisch gespeicherten Energie beispielsweise durch Abwärme auf. Durch die Nutzung einer kalten, elektrochemischen Verbrennung in der Brennstoffzelle können diese Verluste minimiert werden, was dazu führte, dass sich die Wissenschaftswelt am Ende des 19. Jahrhunderts mehr und mehr auf dieses Gebiet einließ.

In den folgenden Jahren konzentrierten sich die Wissenschaftler vor allem auf die Entwicklung von Hochtemperatur-Brennstoffzellen und der Erforschung von Ionenleitung in festen, keramischen Elektrolyten sowie flüssigen Elektrolyten aus geschmolzenen Feststoffen, was an dieser Stelle nicht weiter dargestellt werden soll.

Die Wichtigkeit der Hydrophobizität der in PEMFCs verwendeten Elektroden wurde erst zu Beginn des 20. Jahrhunderts entdeckt. Die Verwendung von porösen, aber hydrophilen Elektroden, konnte die nutzbare 3-Phasen-Grenze nicht ausreichend erhöhen, da sich diese Elektroden zwar mit dem Elektrolyten füllen, aber so der Zugang der Reaktanten erschwert wird. Der Kontakt zu den gasförmigen Reaktanten konnte erst durch hydrophobe Elektroden verbessert werden. Um 1920 entdeckte Jungner²² die Möglichkeit und die Wichtigkeit, die Brennstoffzellen-Elektroden zu hydrophobisieren, woraus 1923 die ersten Gasdiffusionselektroden durch Alfred Schmid entwickelt wurden, welche die Reaktantgase besser an den verwendeten Katalysator heranführen^{23,24}. Hierzu verwendete er verschiedene Kohlenstoffmaterialien, auf die er Platin aufbrachte und mit Parafin hydrophobisierte. Allerdings handelte es sich bei diesen Elektroden nicht um planare Elektroden, wie man sie heute kennt, sondern um zylindrische Elektroden, die in einen flüssigen Elektrolyten eintauchten. Durch diese Entwicklung erreichte er bei einer Wasserstoff-Chlor-Brennstoffzelle bereits Stromdichten von bis zu 50 mA/cm²⁵.

Während des 2. Weltkrieges konzentrierten sich die Wissenschaftler bevorzugt auf militärische Projekte und so dauerte es bis in die 60er Jahre des 20. Jahrhunderts bis die Entwicklung der Brennstoffzellen vor allem durch die ehrgeizigen Weltraumprojekte wieder voran getrieben wurde. So entwickelte Francis Thomas Bacon 1963 die ersten planaren Doppelschichtelektroden mit definierter Katalysatorschicht und einer gasverteilenden Schicht dahinter²⁵. Zusammen mit der porösen Matrix, in welcher der Elektrolyt aufgenommen wird, und der Möglichkeit, die Gase unter erhöhtem Druck einzuleiten, konnten so planare Stacks mit kontinuierlicher Gaszufuhr realisiert werden. Hierbei handelte es sich um eine alkalische Brennstoffzelle mit KOH als Elektrolyten, wie sie auch 1965 im Gemini-Programm der USA eingesetzt wurden²⁶. Die Problematik der Katalysatorvergiftung in den alkalischen Niedertemperatur-Brennstoffzellen und die daher benötigte hohe Reinheit der Gase führte jedoch zur weiteren Entwicklung von Brennstoffzellen mit sauren Elektrolyten und einer verbesserten Elektrodenraum-Trennung.

Durch die dargestellten Erfindungen und Weiterentwicklungen konnten nun Niedertemperatur-Brennstoffzellen hergestellt werden, die allerdings noch immer auf flüssigen Elektrolyten basierten. Auch wenn diese in porösen Materialien aufgenommen wurden, um den Kurzschluss zwischen Anode und Kathode zu verhindern, stellte die Löslichkeit der verwendeten Gase in diesem Elektrolyten vor allem bei erhöhtem Druck noch immer ein Problem dar. Auch wenn sich die Gase wegen des Elektrolyten nicht direkt durchmischen konnten, konnten die gelösten Gase dennoch von einer Elektrode zur anderen gelangen. Aus diesem Grund wurden Polymere entwickelt, die eine effektivere Trennung der Gase ermöglichten ohne die ionische Leitfähigkeit des Elektrolyten zu stark einzuschränken. Somit wurden Festelektrolyte auch für die Verwendung in Niedertemperatur-Brennstoffzellen entwickelt.

Die erste Entwicklung von annähernd gasdichten Polymeren mit ionischer Leitfähigkeit gelang Willard T. Grupp 1957^{27,28}. Diese Polymere wurden in Form von dünnen Membranen als Separatoren und Ionenleiter in den ersten PEM-

Brennstoffzellen verwendet²⁹. Es dauerte jedoch weitere 13 Jahre bis die Probleme mit niedriger ionischer Leitfähigkeit sowie thermischer und chemischer Instabilität gelöst wurde. 1970 stellte DuPont die bis heute am häufigsten verwendete Polymer-Elektrolyt-Membran mit dem Handelsnamen „Nafion“ vor, die die bestehenden Probleme weitestgehend löste³⁰. Hierbei handelt es sich um ein sulfoniertes Polytetrafluorethylen, das ursprünglich für die Chloralkali-Elektrolyse entwickelt und in die Brennstoffzellen-Technologie übertragen wurde. Durch die Entwicklung dieser polymeren Festelektrolyte und durch die Verwendung hydrophober Gasdiffusionselektroden musste der Kontakt zwischen Elektroden und Polymerelektrolyt gewährleistet werden. Aus diesem Grund wurde in den 80er Jahren die Membran-Elektroden-Einheit (membrane electrode assembly, MEA) entwickelt, in der die Elektroden durch eine Heißpressung in die Membran eingedrückt werden³¹.

Seit der Entwicklung der PEM-Brennstoffzelle mit der MEA als Kernstück ist diese die meist genutzte Niedertemperatur-Brennstoffzelle. Aber trotz zahlreicher Weiterentwicklungen an Polymermaterial, Membrandicke, Elektrodenstruktur, Katalysatoren und dem gesamten Brennstoffzellensystem ist sie bis heute ein Nischenprodukt. Eine kommerzielle Übertragung dieses Typs der Brennstoffzellen auf einen breiteren Markt ist bislang nicht gelungen, da die Kosten noch immer die der etablierten Systeme deutlich übersteigen. Daher werden in der heutigen Zeit noch immer viele Anstrengungen unternommen, um die Kosten zu senken sowie die Leistung und die Langzeitstabilität zu verbessern.

2.3 Arten von Brennstoffzellen

2.3.1 Allgemeine Einteilung nach Betriebstemperatur und Elektrolyt

Während der Entwicklung der Brennstoffzellentechnik entstanden verschiedene Arten von Brennstoffzellen, die zunächst nach der Art des verwendeten Elektrolyten und der Betriebstemperatur unterteilt werden. Wie Tab. 2.1 zeigt, unterscheidet man nach Betriebstemperatur zwischen Nieder- (< 100°C), Mittel- (100-200°C) und Hochtemperaturbrennstoffzellen (> 200°C). Bei den angegebenen Wirkungsgraden handelt es sich um die thermodynamischen Wirkungsgrade bei der jeweiligen, mittleren Betriebstemperatur. Diese wurden aus den thermodynamischen Daten der an der Umsetzung beteiligten Produkte und Edukte berechnet. Eine mögliche Kraft-Wärme-Kopplung, Materiallimitierungen und Brennstoff- sowie Oxidanzverdünnungen werden hierbei nicht berücksichtigt.

	Typ	Betriebs-temp.	Brennstoff/Oxidanz	Elektrolyt	Wirkungs-grad	Flächen-leistung	Anwendung
NT	AFC	60-90°C	H ₂ /O ₂ (reinst)	KOH	80%	0,3 W/cm ²	Militär, Raumfahrt
	PEMFC	60-90°C	H ₂ /Luft CH ₃ OH/Luft	PEM-Membran	80% 96%	0,7 W/cm ² 0,3 W/cm ²	Mobile Anwendungen
MT	PAFC	140-200°C	H ₂ (aus CH ₃ OH)/Luft	H ₃ PO ₄	63%	0,2 W/cm ²	Kraftwärmekopplung
HT	MCFC	650-700°C	Erdgas/Luft Kohlegas/Luft	geschmolzene Carbonate	74%	0,1 W/cm ²	Kraftwärmekopplung
	SOFC	800-1000°C	Erdgas/Luft Kohlegas/Luft	O ²⁻ -leitende Oxidkeramik	68%	0,4 W/cm ²	Kraftwärmekopplung

Tab. 2.1: Unterteilung von Brennstoffzellen nach Betriebstemperatur und Elektrolyt

Die verwendeten Elektrolyte in den Brennstoffzellen sind maßgebend, für die Bezeichnung der verschiedenen Arten der Brennstoffzellen und die Art der Ionenleitung im Brennstoffzellenbetrieb (Abb. 2.5). Bei den Niedertemperatur-Brennstoffzellen unterscheidet man zwischen alkalischer Brennstoffzelle (alkaline fuel cell, AFC) und PEMFC. In der AFC verwendet man in der Regel eine Kaliumhydroxid-Lösung als Elektrolyt, der meist in einer porösen Matrix aufgenommen wird und als Hydroxidionen-Leiter fungiert. Bei der PEMFC hingegen verwendet man eine Polymermembran, die mit ionenleitenden, funktionellen Gruppen modifiziert ist. Hierbei gibt es heute sowohl protonen- wie auch hydroxidionen-leitende Membranen, die im Betrieb Wasser aufnehmen, wodurch die Ionenleitung im Wesentlichen über den Grotthuß-Mechanismus erfolgt. Allerdings sind die hydroxidionen-leitenden Membranen deutlich weniger leistungsfähig als die protonen-leitenden und daher sind Letztere die Standard-Membranen in der PEMFC. Die phosphorsaure Brennstoffzelle (phosphoric acid fuel cell, PAFC) stellt die einzige Mitteltemperaturbrennstoffzelle dar. Die Entwicklung der PAFC führte von Flüssigelektrolyten mit oder ohne poröse Matrix zu Polymermembranen, die mit Phosphorsäure dotiert werden. Diese Säure übernimmt die Rolle des Protonenleiters im Brennstoffzellenbetrieb. Aufgrund der verwendeten Polymermembran wird sie daher heute zu den PEMFCs gezählt und als Hochtemperatur-PEMFC (HT-PEMFC) bezeichnet.

Bei den Hochtemperatur-Brennstoffzellen unterscheidet man zwischen der Carbonatschmelze-Brennstoffzelle (molten carbonate fuel cell, MCFC) und der Festoxid-Brennstoffzelle (solid oxide fuel cell, SOFC). Durch die hohen Temperaturen in der MOFC liegen die verschiedenen Carbonat-Elektrolyte in geschmolzener Form vor, wodurch die Ionenleitung in Form von Carbonat-Anionen erfolgen kann. Meist verwendet man hier eine Alkalicarbonat-Mischschmelze aus Lithium- und Kaliumcarbonat. In der SOFC hingegen liegt der keramische Elektrolyt in fester Form vor. Hierbei handelt es sich meist um Yttrium-stabilisiertes Zirkoniumdioxid (YSZ), das die Ionenleitung in Form von Sauerstoff-Anionen übernimmt.

sondern mit der Herstellung und Untersuchung von PEMFC-Katalysatoren. Daher soll hier für die genauere Betrachtung der CMRFC lediglich auf die Literatur verwiesen werden³²⁻³⁹.

Im Folgenden werden die verschiedenen Arten und wesentliche Bauteile des Brennstoffzellentyps der PEMFC vorgestellt.

2.3.2 Verschiedene Arten der PEM-Brennstoffzelle

Die Bezeichnung PEMFC wird in der Literatur für verschiedene Begriffe verwendet, die allerdings alle den gleichen Brennstoffzellentyp beschreiben. So findet man für das Kürzel PEM sowohl die Bezeichnung „proton exchange membrane“⁴⁰ wie auch „polymer electrolyte membrane“⁵. Da heute jedoch auch hydroxidionen-leitende Membranen verwendet werden können, erscheint letzterer Begriff sinnvoller. Des Weiteren findet man die veralteten Abkürzungen PEFC für „polymer electrolyte fuel cell“⁴¹ und SPFC für „solid polymer fuel cell“²⁶.

Die übliche Betriebstemperatur von PEMFCs lag ursprünglich zwischen 60 und 90°C, jedoch wurden in den letzten Jahren auch PEMFCs entwickelt, die bei höheren Temperaturen bis maximal 200°C arbeiten. Von diesen PEMFC-Typen verspricht man sich verschiedene Vorteile wie eine erhöhte CO-Toleranz der Platin-Katalysatoren an der Anode, eine verbesserte Sauerstoff-Reduktions-Kinetik, eine Vereinfachung des Wassermanagements im Betrieb und nicht zuletzt eine Kraft-Wärme-Kopplung⁴². Durch Letzteres wird die entstehende Abwärme bei hoher Brennstoffzellen-Leistung thermisch genutzt.

Auch hier unterscheiden sich die verschiedenen Typen in der Verwendung der Polymerelektrolyte, den sogenannten Ionomeren, sowie der Betriebstemperatur und dem verwendeten Brennstoff sowie Katalysator.

2.3.2.1 Niedertemperatur-Wasserstoff-PEM-Brennstoffzellen

Verwendete Ionomer-Membrane

Als Ionomere in den Niedertemperatur-Wasserstoff-PEM-Brennstoffzellen (NT-H₂-PEMFC) haben sich perfluorierte, sulfonsäurefunktionalisierte Polymerelektrolytmembranen (perfluorated sulfonic acid membrane, PFSA-Membran) als Standard-Material bewährt⁴³. Diese Art der Membran wurde ursprünglich von der Firma DuPont unter dem Namen Nafion für die Chlor-Alkali-Elektrolyse mit Natrium-Kationen als Gegenionen entwickelt. Mittlerweile sind sie auch in protonierter Form für die Anwendung in PEMFCs erhältlich. Wie Tab. 2.2 zeigt, wird dieses Material heute in verschiedenen Varianten von mehreren Firmen hergestellt und unter verschiedenen Handelsnamen vertrieben⁴³.

Hersteller	Handelsname
DuPont	Nafion [®]
Asahi Glass	Flemion [®]
Asahi Chemical	Aciplex [®]
Dow Chemical	Dow-XOS [®]
FumaTech	Fumapem [®] F

Tab. 2.2: Hersteller und Handelsnamen von PFSA-Membranen

Bei diesen PFSA-Membranen handelt es sich um protonenleitende Polymere mit einer üblichen Dicke zwischen 10 und 50 μm , deren makromolekularer Aufbau je nach Hersteller leicht variiert. Allgemein besteht die Primärstruktur solcher Materialien aus einer perfluorierten Hauptkette, dem sogenannten „Backbone“, an die Seitenketten mit endständigen Sulfonsäuregruppen über eine Etherbindung kovalent gebunden sind (Abb. 2.6). Es handelt sich also um eine Kationentauscher-Membran. Je nach Hersteller unterscheiden sich die Länge der Seitenkette, die Konzentration der Sulfonsäuregruppen und das Molekulargewicht der verwendeten Polymerketten^{44,45}.

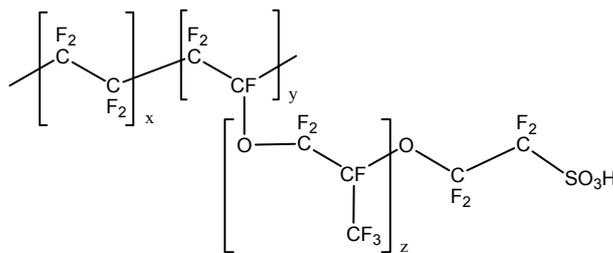


Abb. 2.6: Primärstruktur von PFSA-Materialien

Im Brennstoffzellenbetrieb nehmen die PFSA-Membranen Wasser auf und es kommt zu einer Mikrophasenseparation zwischen dem hydrophoben Backbone und den hydrophilen Seitenketten. Durch diese Separation kommt es zur Ausbildung einer Sekundärstruktur abhängig vom Wassergehalt der Membran. Bei einem üblichen Wassergehalt von etwa 20 bis 35 Volumenprozent bilden sich wassergefüllte Kanäle mit Durchmessern zwischen 1 und 4 nm mit den Sulfonsäuregruppen an der Oberfläche (Abb. 2.7) aus⁴⁶. Diesen Vorgang bezeichnet man als Quellung der Membran und ist mit einer Volumenzunahme der Membran verbunden⁴³. Durch die Ausbildung dieser Kanäle wird die Protonenleitung durch die Membran gewährleistet, die im Wesentlichen über den Grotthuß-Mechanismus verläuft.

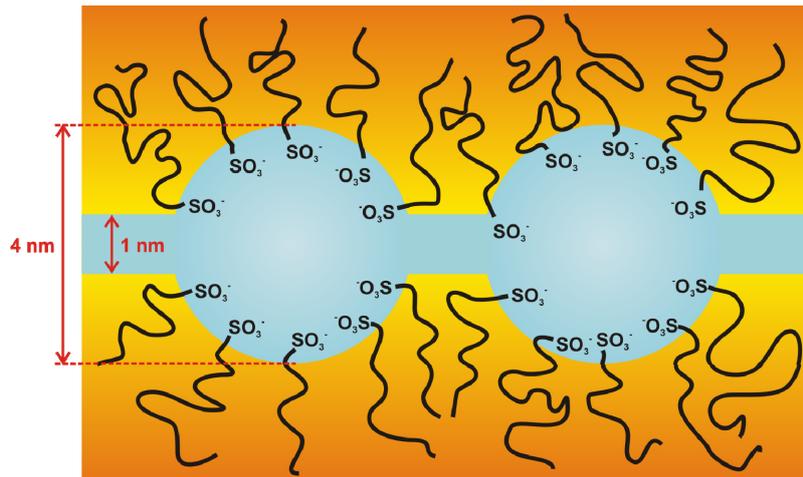


Abb. 2.7: Sekundärstruktur von PFSA-Membranen

Dies erklärt auch die Einschränkung der Betriebstemperatur auf ungefähr 90°C. Über dieser Temperatur verliert die Membran Wasser und die ionische Leitfähigkeit sinkt stark ab. Dem könnte man durch einen Druckanstieg im System theoretisch entgegen wirken und so den benötigten Wassergehalt in der Membran gewährleisten. Allerdings kommt es bei Verwendung einer PFSA-Membran bei hohen Temperaturen und relativen Feuchten (Abb. 2.8 a) nach weniger als 100 Stunden zu einem starken Abfall der Leitfähigkeit durch die Membran (through-plane), während sich die Leitfähigkeit entlang der Membran (in-plane) nicht ändert⁴⁷. Gebel et al.⁴⁶ erklären dieses Verhalten durch eine Struktur-Inversion von der in Abb. 2.7 dargestellten Sekundärstruktur bis hin zur Lösungsbildung (Abb. 2.8 b).

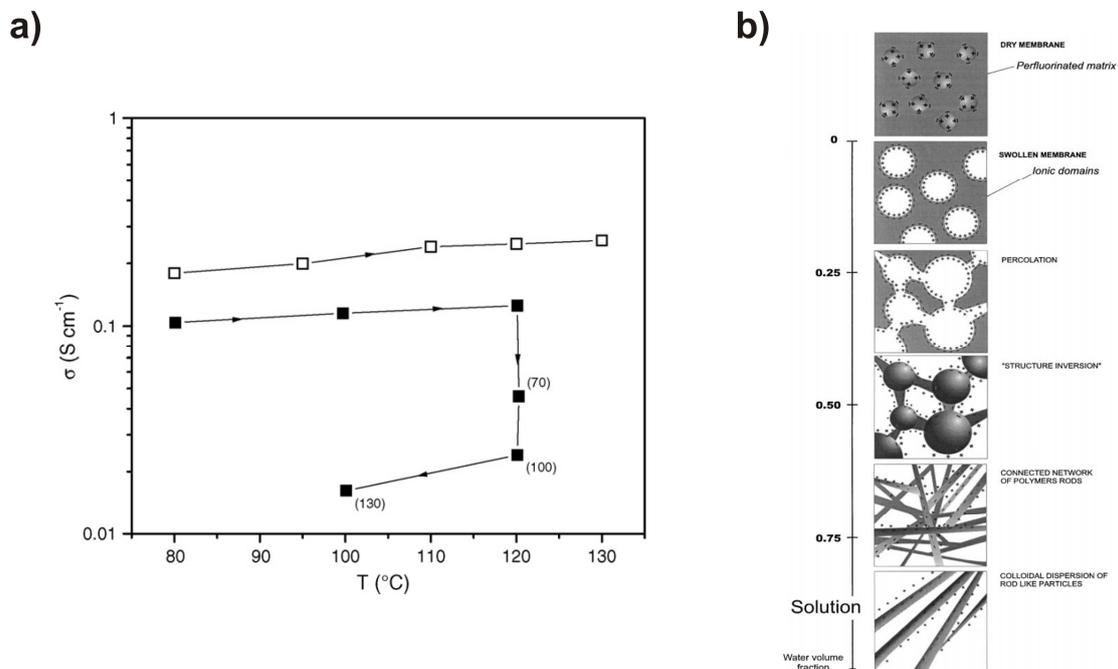


Abb. 2.8: (a) Leitfähigkeit einer PFSA-Membran bei Zunahme der Temperatur⁴⁷ und (b) Sekundärstruktur von PFSA abhängig vom Wassergehalt⁴⁶

Aufgrund dieser Erklärung erstellten Alberti et al. ⁴⁸ eine sog. „stability map“, die anzeigt, ab wann diese Struktur-Inversion auftritt (Abb. 2.9). Unterhalb der eingezogenen Linie ist die Membran stabil und kann verwendet werden. Der Bereich der Stabilität von PFSA-Membranen kann zwar durch die Zugabe von Zirkoniumphosphid-Partikeln verbessert werden, was das grundsätzliche Problem der PFSA-Membranen bei hoher Temperatur und relativer Feuchte jedoch nicht löst.

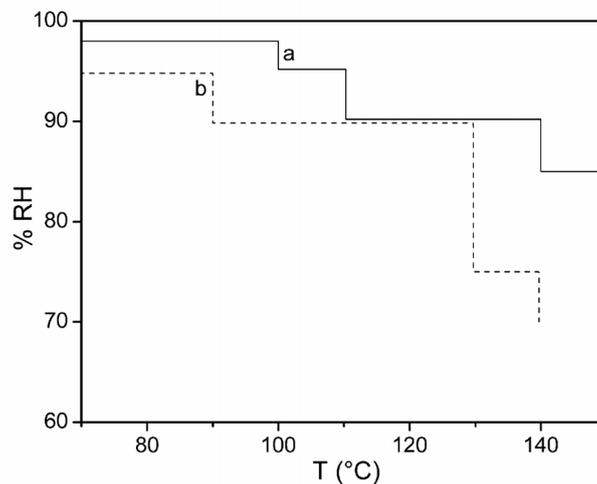


Abb. 2.9: Stability map von (a) PFSA mit ZrP-Partikeln und (b) reinem PFSA ⁴⁸

Ein weiteres Problem stellt die relativ niedrige Glasübergangstemperatur des PFSA-Materials von ungefähr 140°C dar. Bei höheren Temperaturen verringert sich die mechanische Stabilität der verwendeten Membran signifikant, was zu Beschädigungen führen kann.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden ausschließlich Nafion-Membranen von DuPont als PFSA-Membranen verwendet, die ihre eigene Nomenklatur besitzen ^{49,50}. Diese soll kurz am Beispiel einer Nafion 212-Membran erklärt werden, wozu Abb. 2.10 dient.

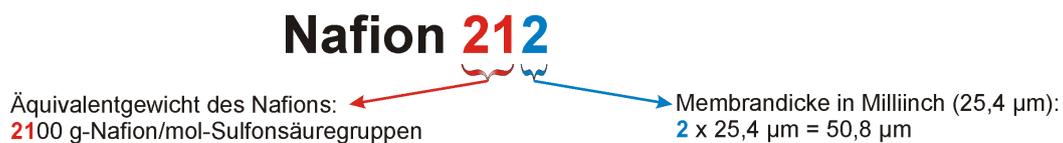


Abb. 2.10: Erklärung der Nomenklatur von Nafion-Membranen

Verwendete Katalysatoren

Durch die niedrige Betriebstemperatur und die damit verbundene, langsame Reaktionskinetik der Umsetzung, benötigen diese Brennstoffzellen sowohl auf der Anoden- als auch auf der Kathodenseite einen elektrochemischen Katalysator zur Senkung der Aktivierungsenergie. Als Katalysatoren werden in den sauren PEMFC-Systemen fast ausschließlich Platin- und Platinlegierungskatalysatoren verwendet, da deren Aktivität bislang von keinem anderen System erreicht wird ⁵¹. In kommerziell erhältlichen NT-H₂-PEMFC-Systemen handelt es sich meist auf beiden Elektrodenseiten um ruß-geträgerte Platin-Katalysatoren, so genannte „high-surface

area platinum catalysts“ mit nanoskaligen Platin-Partikeln. Die große Platin-Oberfläche dieser Katalysatoren gewährleistet eine hohe Aktivität für Wasserstoff-Oxidation sowie Sauerstoff-Reduktion bei guter thermischer und elektrochemischer Stabilität unter den gegebenen Bedingungen sowie guter elektrischer Leitfähigkeit. Zwar zeigen Platin-Cobalt-Legierungen bessere Aktivitäten bezüglich der Sauerstoff-Reduktion auf, aber die Langzeitstabilität unter den sauren Bedingungen dieses Brennstoffzellentyps ist bei diesen Katalysatoren nicht gegeben, da sich das Cobalt mit der Zeit aus der Legierung heraus löst.

Ablaufende Reaktionen

Die NT-H₂-PEMFC wird in der Regel mit gespeichertem Wasserstoff und Luftsauerstoff aus der Umgebung betrieben (Glg. 2.4). Der Wasserstoff wird anodisch am Katalysator zu Protonen oxidiert, die dann durch die PFSA-Membran zur Kathode transportiert werden. Dort wird der Sauerstoff kathodisch am Katalysator reduziert und bildet mit den ankommenden Protonen Wasser, welches anschließend abtransportiert werden muss (Abb. 2.11).

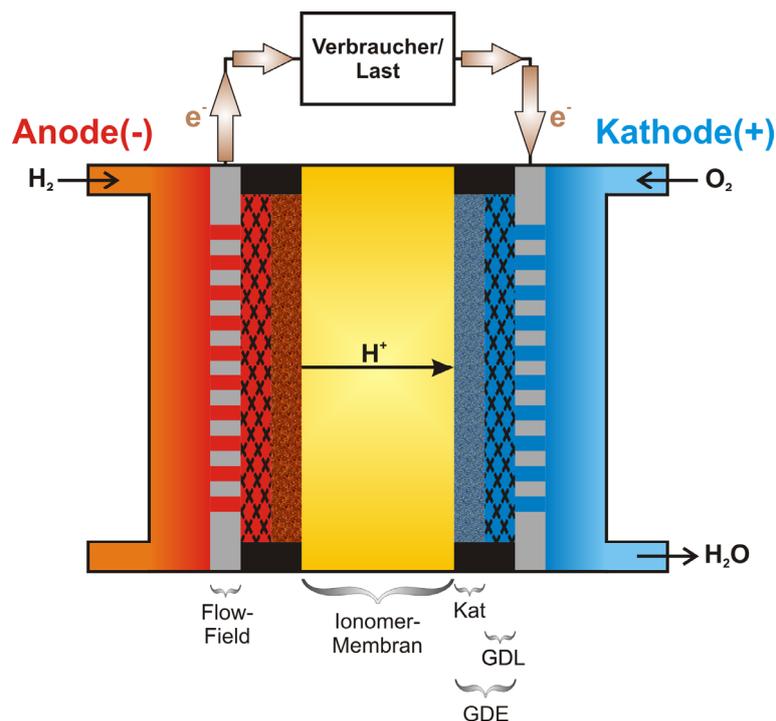
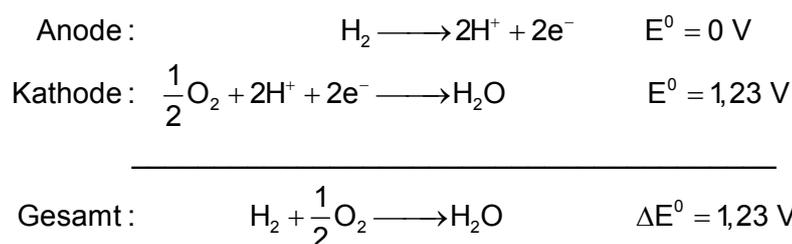
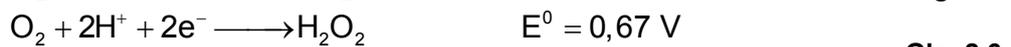
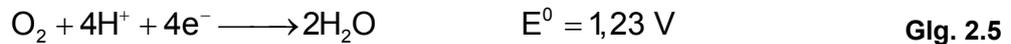


Abb. 2.11: Prinzip der NT-H₂-PEMFC



Glg. 2.4

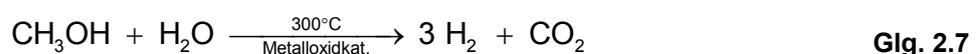
Bei der Reduktion des Sauerstoffs am Kathodenkatalysator sind in einer sauren Umgebung zwei Reaktionswege möglich⁵¹. Eine Möglichkeit stellt der so genannte 4-Elektronen-Mechanismus dar, in dem der Sauerstoff in einem Schritt zu Wasser oxidiert wird (Glg. 2.5). Beim 2-Elektronen-Mechanismus (Glg. 2.6) entsteht hingegen zunächst Wasserstoffperoxid. Dieses kann dann in einem zweiten Schritt zu Wasser weiter reduziert werden.



Neben der Verringerung des Kathodenpotentials und somit der Gesamtzellspannung durch die Bildung von Wasserstoffperoxid, wirkt dieses Peroxid in der Brennstoffzelle sehr aggressiv. Es greift vor allem die Ionomer-Membran an und kann so zu einer verringerten Lebensdauer der Zelle führen. Bei Verwendung von den in dieser Arbeit genutzten, platinhaltigen Katalysatoren erfolgt die Sauerstoffreduktion über den 4-Elektronen-Mechanismus⁵¹.

Somit entstehen bei diesem Brennstoffzellentyp keine weiteren Produkte außer dem gebildeten Wasser. Daher spricht man auch von einem emissionsfreien Energiewandler. Allerdings muss der umgesetzte Wasserstoff zunächst produziert werden. Dieser wird heute überwiegend aus Erdöl als Abfallprodukt bei der Herstellung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen und ähnlichen Produkten hergestellt. Eine emissionsfreie und vom Erdöl unabhängige Energiequelle wäre dieser Wasserstoff nur bei der Herstellung durch Wasserelektrolyse mit Strom aus regenerativen Energiequellen. Ein weiteres Problem stellt die Speicherung des verwendeten Wasserstoffs dar, welche bei mobilen Anwendungen noch bedeutender ist als bei stationären.

Um das Problem der Speicherung zu umgehen, kann der Wasserstoff auch vor Ort durch ein vorgeschaltetes Wasserdampf-Reforming, beispielsweise aus Methanol, erzeugt werden (Glg. 2.7). Hierbei wird Methanol vor der Brennstoffzelle in das sogenannte Synthesegas, bestehend aus Wasserstoff und Kohlenstoffdioxid, umgewandelt und dann in die Brennstoffzelle eingeleitet. Aufgrund des Wassergasgleichgewichts bei einer Betriebstemperatur von 80°C (Glg. 2.8) befindet sich allerdings ungefähr 1% Kohlenstoffmonoxid in diesem Gasgemisch, das als Katalysatorgift wirkt und durch anodische Überspannungen die Leistungsfähigkeit der Brennstoffzelle drastisch reduziert. Aus diesen Gründen wird heute bei den NT-H₂-PEMFCs nur noch selten mit einem Reformier gearbeitet.



2.3.2 Mitteltemperatur-Wasserstoff-PEM-Brennstoffzelle

Verwendete Ionomer-Membrane

Eine MT-H₂-PEMFC wird bei Temperaturen zwischen 100 und 120 °C betrieben. Die Verwendung einer PFSA-Membran ist hier nicht mehr möglich, da deren Leitfähigkeit über 100°C nicht mehr ausreicht. Für diesen Temperaturbereich sind sogenannte „Hydrocarbon“-Membrane von besonderem Interesse. Bei ihnen handelt es sich um Polymere ohne perfluoriertes Backbone, aber einer dennoch hohen chemischen Stabilität gegen oxidative sowie reduktive Angriffe auch bei erhöhten Temperaturen⁵². Um dies zu erreichen, bestehen diese Materialien aus Polyarylen, enthalten also sehr stabile, aromatische Ringstrukturen. Diese Materialien sind aber nicht nur für den MT-PEM-Bereich von Interesse, sondern werden aufgrund ihrer geringeren Permeabilität für Wasserstoff, Sauerstoff sowie Methanol auch bei niedrigen Temperaturen als Alternative zu PFSA-Membranen untersucht. Ein vielversprechendes Material für diesen Temperaturbereich ist sulfoniertes Polyetheretherketon (SPEEK), da es sich hierbei um ein chemisch inertes Material mit hoher protonischer Leitfähigkeit handelt (Abb. 2.12).

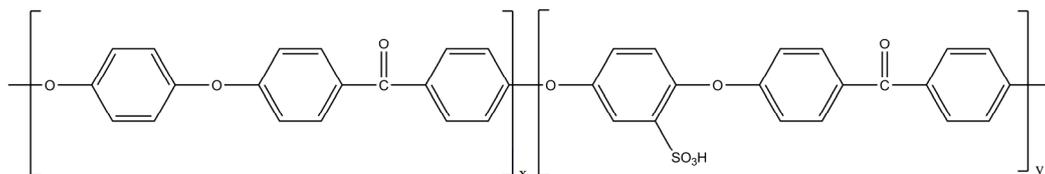


Abb. 2.12: Primärstruktur von SPEEK

Wie die Literatur zeigt, bleibt diese Leitfähigkeit von SPEEK- anders als bei PFSA-Membranen unter einem Druck von 2-5 bar auch über 100°C erhalten (Abb. 2.13). So zeigt die temperaturabhängige Messung der protonischen Leitfähigkeit bei hoher und konstanter relativer Feuchte keine Abnahme bis zu einer Temperatur von 120°C^{53,54}, was zunächst verwundert. Da die protonische Leitfähigkeit auch hier im Wesentlichen über den Grotthuß-Mechanismus erfolgt und die Membran bei hohen Temperaturen genau wie bei den PFSA-Membranen austrocknen, sollte die Leitfähigkeit mit zunehmender Temperatur sinken. Aber die bessere Leitfähigkeit bei erhöhter Temperatur im Vergleich zu den PFSA-Membranen erklärt sich aus den unterschiedlichen Primär- sowie Sekundärstrukturen beider Materialien.

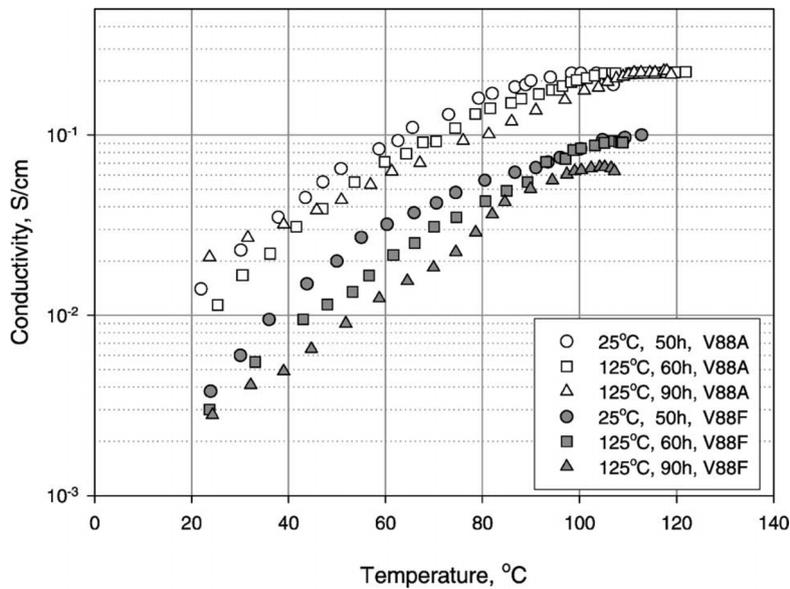


Abb. 2.13: Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Temperatur⁵³

Auch beim SPEEK gibt es sowohl einen hydrophoben Teil in Form des nicht sulfonierten Teils des Polymers als auch einen hydrophilen Teil mit enthaltenen Sulfonsäuregruppen. Daher kommt es auch hier wie bei den PFSA-Membranen bei der Aufnahme von Wasser zu einer Mikrophasenseparation beider Bereiche. Allerdings ist das Backbone im SPEEK weniger hydrophob als ein perfluoriertes. Durch die fehlenden, stark elektronegativen Fluoratome in der Nähe der Sulfonsäuregruppe besitzt diese außerdem eine geringere Säurestärke und dieser Bereich ist im Vergleich weniger hydrophil. Da somit im SPEEK der Unterschied zwischen hydrophobem und hydrophilem Teil deutlich geringer ist als in PFSA-Materialien, ist die Mikrophasentrennung in Ersterem nicht so stark ausgeprägt (Abb. 2.14), was über SAXS-Messungen (small angle X-ray scattering) nachgewiesen werden konnte⁵⁵.

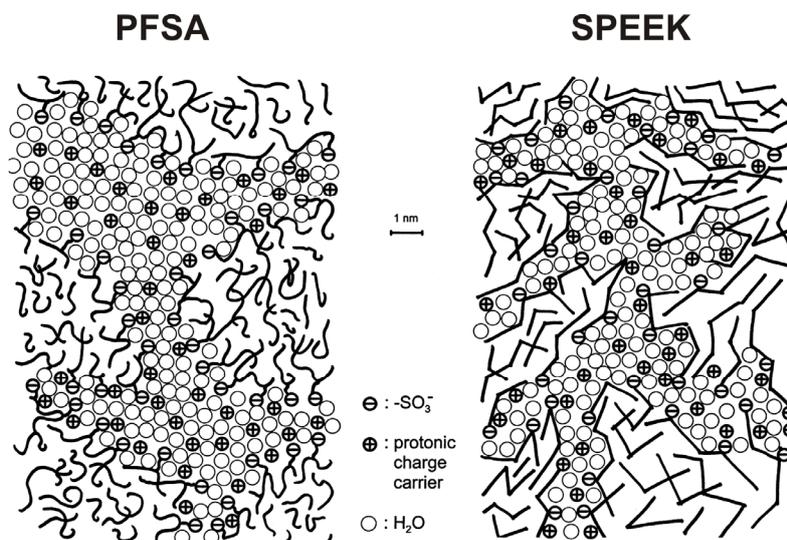


Abb. 2.14: Vergleich der Mikrophasentrennung in PFSA- und SPEEK-Membranen⁵⁵

Hieraus resultieren engere, wassergefüllte Kanäle mit einer größeren inneren Oberfläche, die stärker miteinander verbunden und stärker verzweigt sind. So entstehen im Vergleich zu PFSA-Materialien allerdings auch mehr „Dead-End“-Kanäle. Außerdem nimmt beispielsweise Nafion, als typisches PFSA-Material mit 14 Wassermolekülen pro Sulfonsäuregruppe deutlich mehr Wasser auf als SPEEK mit 11 Molekülen ⁴³.

Aufgrund dieser engeren Kanäle ist der „electroosmotic water drag“, also die mit den Protonen als Hydrathülle zusammen transportierte Wassermenge, bei SPEEK deutlich niedriger als bei PFSA-Membranen ⁵⁶. Dies bedeutet, dass im Brennstoffzellenbetrieb weniger Wasser von der Anoden- zur Kathodenseite gelangt und dort abtransportiert werden muss. Somit muss auch weniger Wasser auf der Anodenseite durch befeuchteten Wasserstoff nachgeliefert werden, um die Leitfähigkeit der Membran aufrecht zu erhalten, was die gute Leitfähigkeit dieser Membranen bei erhöhten Temperaturen erklärt. Allerdings sollte auch bei SPEEK-Membranen bei Temperaturen über 100°C unter einem gewissen Druck gearbeitet werden um zu verhindern, dass in der Membran enthaltenes Wasser verdampft. Bei SPEEK- ist es im Gegensatz zu PFSA-Membranen nicht bekannt, dass es zu Strukturveränderungen und damit verbundener Verringerung der Leitfähigkeit kommt. Durch die höhere Glasstemperatur des SPEEK-Materials von 150-160°C ist des Weiteren eine Beschädigung der Membran durch eine Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften nicht zu befürchten.

Im Gegensatz zu PFSA- sind SPEEK-Membranen bisher noch in der Forschungsphase und daher sind nur wenige Membranen kommerziell erhältlich. Die verschiedenen Forschungsgruppen sulfonieren erhältliches PEEK-Material und stellen die jeweiligen Membranen selbst her. Eine Ausnahme stellt die Membran Fumapem[®] E von FumaTech dar, die sich in der Literatur allerdings noch nicht als Standardmaterial etabliert hat.

Verwendete Katalysatoren und ablaufende Reaktion

Auch bei diesem PEMFC-Typ werden rußgeträgerte Platinkatalysatoren verwendet, um Wasserstoff und Sauerstoff umzusetzen. Somit unterscheiden sich die verwendeten Katalysatoren und ablaufenden Reaktionen nicht von den NT-H₂-PEM-Brennstoffzelle aus Kapitel 2.3.2.1. Aufgrund der erhöhten Reaktionstemperatur sind diese Brennstoffzellen allerdings weniger empfindlich für CO-Verunreinigungen im Wasserstoff. Daher ist die Verwendung von Reformatgas hier vorstellbar, wird aber bislang praktisch nicht verwendet.

2.3.2.3 Hochtemperatur-Wasserstoff-PEM-Brennstoffzelle

Verwendete Ionomer-Membrane

Die Betriebstemperaturen von HT-H₂-PEM-Brennstoffzellen liegen zwischen 140 und 200°C. Bei diesen Temperaturen ist die Verwendung von Ionomer-Membranen, deren protonische Leitfähigkeit auf dem Grotthuß-Mechanismus über Wassermoleküle basieren, nicht mehr möglich, da diese Membranen austrocknen würden. Aus diesem Grund werden hier Membrane aus Polybenzimidazol (PBI) verwendet (Abb. 2.15).

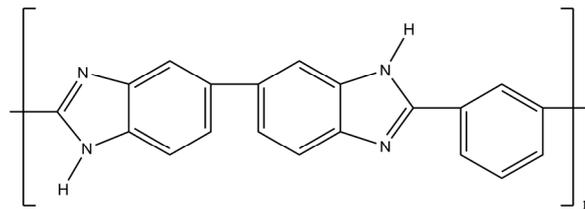


Abb. 2.15: Primärstruktur von PBI

Diese Membrane werden mit anorganischen Säuren wie beispielsweise Ortho-Phosphorsäure (H₃PO₄) dotiert (Abb. 2.16 a). Ihre Leitfähigkeit basiert im Gegensatz zu den bisher vorgestellten Membrantypen sowohl auf Strukturdiffusion über das PBI-Membranmaterial als auch dem Grotthuß-Mechanismus nach verschiedenen Mechanismen ⁴², sowohl über die eingebrachte Säure als auch über enthaltene Wassermoleküle (Abb. 2.16 b-d).

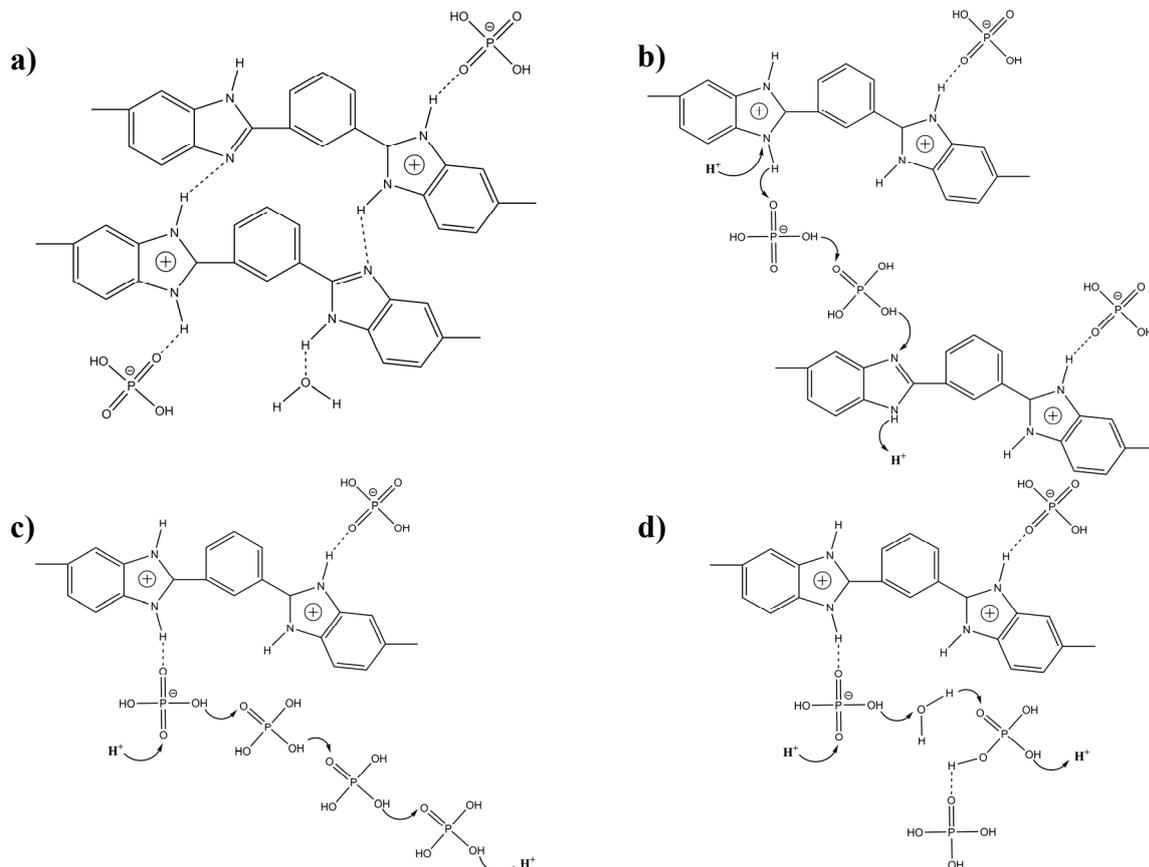


Abb. 2.16: Phosphorsäure-dotiertes PBI (a) sowie Mechanismen der Leitfähigkeit über PBI und H_3PO_4 (b), nur über H_3PO_4 (c) sowie über H_3PO_4 und H_2O (d)

Für H_3PO_4 -dotierte PBI-Membranen konnten gute protonische Leitfähigkeit^{42,57}, eine geringe Gaspermeabilität⁵², nahezu kein elektroosmotischer Water-Drag⁵², eine sehr gute oxidative und thermische Stabilität⁵⁸ sowie gute mechanische Eigenschaften unter den Betriebsbedingungen nachgewiesen werden⁵⁹. Zwar wurden auch andere Dotierungssäuren⁵⁷ wie H_2SO_4 , HClO_4 , HNO_3 und HCl sowie Basen⁶⁰ wie KOH , NaOH und LiOH getestet, die jedoch in einem oder mehreren der oben genannten Punkte deutliche Nachteile aufwiesen. Daher ist das H_3PO_4 -basierte System aktuell das am besten untersuchte und meist genutzte HTPEM-System.

Für die Herstellung dieser dotierten PBI-Membranen gibt es grundsätzlich zwei verschiedene Verfahren⁶¹. Entweder man zieht eine PBI-Membran aus einem geeignetem Lösemittel wie beispielsweise *N,N*-Dimethylacetamid (DMAc) und dotiert die fertige Membran durch Einlegen in Phosphorsäure oder die Phosphorsäure wird direkt der Polymerlösung zugesetzt und erst dann wird die Membran gezogen. Bei letzterer Methode verwendet man als zusätzliches Lösemittel Trifluoressigsäure. Da es sich bei Phosphorsäure um eine sehr hygroskopische Säure handelt, werden bei der Herstellung bzw. Dotierung nicht nur die Phosphorsäure sondern auch Wassermoleküle im PBI aufgenommen. Wie TGA-Messungen (Thermogravimetrische Analyse, Abb. 2.17) an dotierten Membranen ohne Befeuchtung gezeigt haben⁶², verlässt dieses freie Wasser bei Temperaturen zwischen 40 und 100°C die Membran, wobei die Menge des Wassers stark vom Dotierungsgrad der Membran abhängig ist. Bei weiterer Zunahme der Temperatur auf 130 bis 200°C

verliert die Membran weiteres Wasser, das durch die Dimerisierung (Glg. 2.9) oder gar Trimerisierung (Glg. 2.10) der Phosphorsäure freigesetzt wird. Dieser Prozess ist reversibel und kann durch die Zugabe von Wasser entsprechend unterdrückt werden.

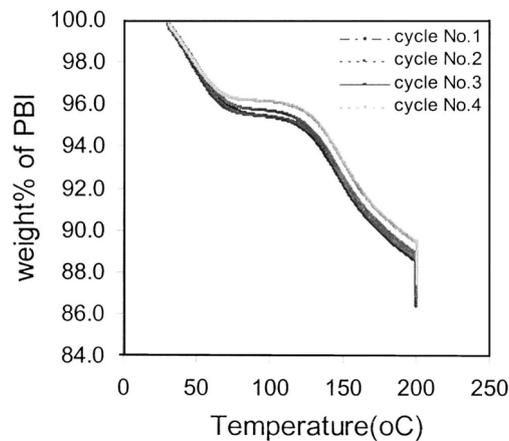
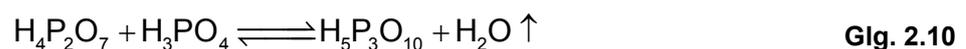
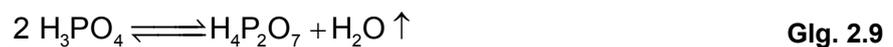


Abb. 2.17: TGA-Messung an H_3PO_4 dotierter PBI-Membran ohne Anwesenheit von Feuchte ⁴²



Für die Bestimmung des Dotierungsgrades einer PBI-Membran berechnet man das Verhältnis x zwischen eingebrachter H_3PO_4 -Menge und den vorhandenen Imidazol-Ringen im PBI (Glg. 2.11). Wobei es in der Literatur auch üblich ist, den Grad der Dotierung in prozentualen Werten X anzugeben (Glg. 2.12).

$$x = \frac{n(\text{Imidazol})}{n(\text{H}_3\text{PO}_4)} \quad \text{Glg. 2.11}$$

$$X = x \cdot 100\% \quad \text{Glg. 2.12}$$

Der Dotierungsgrad beeinflusst sowohl den Mechanismus der Protonenleitung innerhalb der PBI-Membran wie auch deren mechanische Stabilität. Li et al. ⁶³ haben hierbei gezeigt, dass bei Dotierungsgraden unter 300% die Leitfähigkeit der Membran nicht für eine Brennstoffzellen-Anwendung ausreicht und bei über 750% die mechanische Stabilität der Membran nicht mehr gegeben ist, was den Dotierungsgrad einschränkt. Glipta ⁶⁴ und Bouchet ⁶⁵ konnten durch IR-Messungen nachweisen, dass die Phosphorsäure bis zu einem Dotierungsgrad von 200% lediglich das PBI protonieren und daher die Protonen über Wechselwirkungen zwischen protonierten und nicht-protonierten Imidazol-Ringen nur langsam wandern (Abb. 2.16 a). Bei einem Dotierungsgrad zwischen 200 und 300% erfolgt die Protonenleitung über Wechselwirkungen zwischen dem protonierten PBI und freier H_3PO_4 (Abb. 2.16 b), was auch hier noch eine zu geringe Leitfähigkeit bedingt. Erst bei Dotierungsgraden über 300% wird das Proton im Wesentlichen über einen Grotthuß-Mechanismus der H_3PO_4 transportiert (Abb. 2.16 c), was die benötigte Leitfähigkeit gewährleistet. In wie fern Wasser daran beteiligt ist, hängt von der

relativen Feuchte ab, der die Membran ausgesetzt ist. Ohne die Anwesenheit von Feuchte kommt es zur Di- und Trimerisierung der Phosphorsäure und somit zur Verringerung der Leitfähigkeit. Um dies zu verhindern, werden PBI-Membranen im Brennstoffzellenbetrieb bei einer relativen Feuchte zwischen 5 und 30% betrieben, was diesen Verlust der Leitfähigkeit verhindert. Außerdem trägt das Wasser selbst noch zum Transport der Protonen bei (Abb. 2.16 d).

Unter Beachtung des richtigen Dotierungsgrades und einer ausreichenden Feuchte nimmt die Leitfähigkeit dieser Membranen mit der Temperatur zu (Abb. 2.18) und diese können im gesamten Bereich zwischen 140 und 200°C eingesetzt werden.

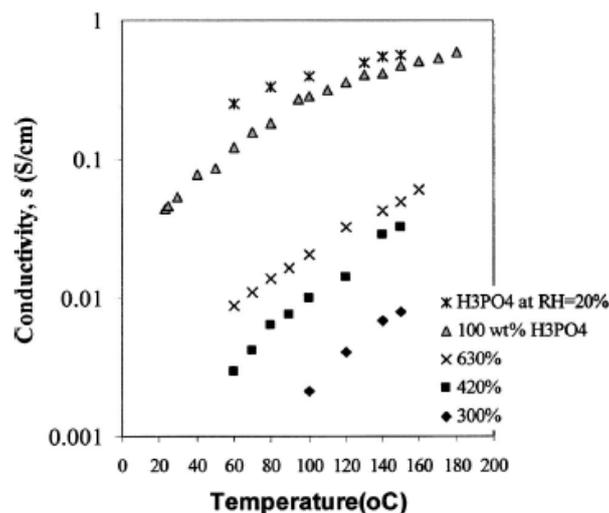


Abb. 2.18: Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit von H_3PO_4 dotiertem PBI und reiner H_3PO_4 ⁴²

Hier sei noch kurz die neueste Membran-Entwicklung für die Anwendung in diesen Systemen erwähnt. Als Elektrolyt für diesen Temperaturbereich, der für die Protonenleitung gar nicht an Feuchte gebunden ist, werden seit einigen Jahren ionische Flüssigkeiten diskutiert. Hierbei handelt es sich um organisch-anorganische Mischsalze mit sehr niedrigen Schmelztemperaturen, die schon bei Raumtemperatur im flüssigen Zustand vorliegen. Aufgrund des geringen Dampfdrucks, der hohen chemischen und elektrochemischen Stabilität und guten, ionischen Leitfähigkeiten scheinen sie auch vielversprechende Kandidaten für die Anwendung in HT- H_2 -PEMFC-Systemen zu sein. Um eine ausreichende, protonische Leitfähigkeit zu erreichen, werden hier vor allem protische, ionische Flüssigkeiten untersucht. Diese Idee wurde erstmals von Watanabe et al. im Jahre 2003 veröffentlicht ⁶⁶ und wird seitdem von ihm und anderen Gruppen systematisch bearbeitet ⁶⁷⁻⁷¹. Die besten Ergebnisse konnten bislang durch die Verwendung von der ionischen Flüssigkeit [dema][TfO] (Diethylmethylammonium Trifluormethansulfonat) aus Abb. 2.19 erzielt werden ⁷⁰.

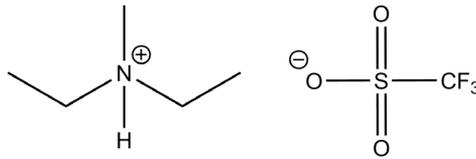


Abb. 2.19: Struktur der ionischen Flüssigkeit [dema][TfO]

Dieses [dema][TfO] wird ähnlich wie H_3PO_4 in eine Polymermembran eingebracht und so immobilisiert. Als Polymer dient dazu sulfoniertes Polyimid und das Ammoniumion übernimmt die Aufgabe des Protonenleiters in dieser Membran. Die so hergestellten Brennstoffzellen bleiben zwar zurzeit bezüglich der Leistung noch deutlich hinter den H_3PO_4 /PBI-basierten Systemen zurück, sind aber vielversprechende Materialien für eine zukünftige HT- H_2 -PEMFC-Anwendung.

Verwendete Katalysatoren und ablaufende Reaktion

Wie bei allen PEM-Brennstoffzellen mit Wasserstoff als Brennstoff werden auch hier rußgeträgerte Platin-Katalysatoren zur anodischen Wasserstoff-Oxidation sowie kathodischen Sauerstoff-Reduktion eingesetzt. Die ablaufende Reaktion und die Katalysatoren unterscheiden sich also nicht von denen, die in Kap. 2.3.2.1 vorgestellt wurden. Allerdings wird hier im praktischen Betrieb der Wasserstoff meist über einen vorgeschalteten Reforming-Schritt (Glg. 2.7) gewonnen, da bei den herrschenden Temperaturen das Platin nicht mehr vom Kohlenstoffmonoxid vergiftet wird. Hierbei werden Wasser-Alkohol-Gemische als Ausgangslösung verwendet⁴³. Das enthaltene Wasser drängt zum einen das Wassergasgleichgewicht (Glg. 2.8) auf die Seite des Wasserstoffs und gewährleistet gleichzeitig die benötigte relative Feuchte des Gases für die dotierte PBI-Membran.

2.3.2.4 Direkt-Methanol-Brennstoffzelle

Bei der Direkt-Methanol-Brennstoffzelle (direct methanol fuel cell, DMFC) handelt es sich ebenfalls um eine NT-PEMFC, in der jedoch Methanol und nicht Wasserstoff als Brennstoff dient. Dieses Methanol wird auch nicht zuerst in Wasserstoff umgesetzt, sondern direkt am Elektrokatalysator auf der Anodenseite oxidiert. Die üblichen Betriebstemperaturen liegen zwischen 60 und 90°C.

Verwendete Ionomer-Membrane

Als Ionomer-Membranen werden auch hier standardmäßig PFSA-Membranen wie Nafion verwendet. Allerdings hat in der DMFC das so genannte Cross-Over von Reaktanten eine stärkere Auswirkung auf die Performance einer Zelle als dies bei wasserstoffbasierten Systemen der Fall ist. Dieses Cross-Over kann hierbei durch eine Permeation des Stoffes durch die Polymermembran, einer Diffusion im Wasser innerhalb der Membran sowie durch ein Mitreißen im Water-Drag hervorgerufen

werden. Aus diesem Grund sind die verwendeten Membranen in der DMFC deutlich dicker. Während bei der NT-H₂-PEMFC PFSA-Membranen mit Dicken zwischen 10 und 50 µm verwendet werden, sind in der DMFC Dicken von 125 µm, wie im Nafion 115, bis hin zu 175 µm, wie im Nafion 117, üblich ⁷². Auch SPEEK-Membranen mit Dicken um 50 µm werden als alternatives Material aufgrund der geringeren Methanol-Permeabilität bei annähernd gleicher protonischer Leitfähigkeit (Tab. 2.3) untersucht, aber noch nicht kommerziell genutzt ⁷³.

Membran-material	Dicke [µm]	MeOH-Permeabilität [cm ² /s]	H ⁺ -Leitfähigkeit [S/cm]
Nafion 115	125	$1,09 \cdot 10^{-6}$	$10,50 \cdot 10^{-3}$
SPEEK	50	$2,35 \cdot 10^{-7}$	$10,34 \cdot 10^{-3}$

Tab. 2.3: Vergleich der Daten von SPEEK und Nafion zur Anwendung in der DMFC

Verwendete Katalysatoren und ablaufende Reaktionen

In der DMFC wird Methanol am Anodenkatalysator bis zu Kohlenstoffdioxid oxidiert und die entstehenden Protonen wandern durch die Ionomer-Membran zur Kathode. Dort wird der Luftsauerstoff am Kathodenkatalysator reduziert und bildet zusammen mit den ankommenden Protonen Wasser. Hierbei wird das Methanol nicht in reiner Form, sondern üblicherweise in 0,5 bis 3 molarer, wässriger Lösung verwendet (Abb. 2.20). Bei Betrachtung der Gesamtreaktion (Glg. 2.13) fällt auf, dass sich die thermodynamische Potentialdifferenz beider Reaktionen mit 1,18 V nur geringfügig von den Brennstoffzellen mit Wasserstoffoxidation (1,23 V) unterscheidet ⁷⁴. Jedoch ist die Verwendung des flüssigen Brennstoffes Methanol mit einer vereinfachten Lagerung im Vergleich zum Wasserstoff und einer deutlich höheren Energiedichte verbunden.

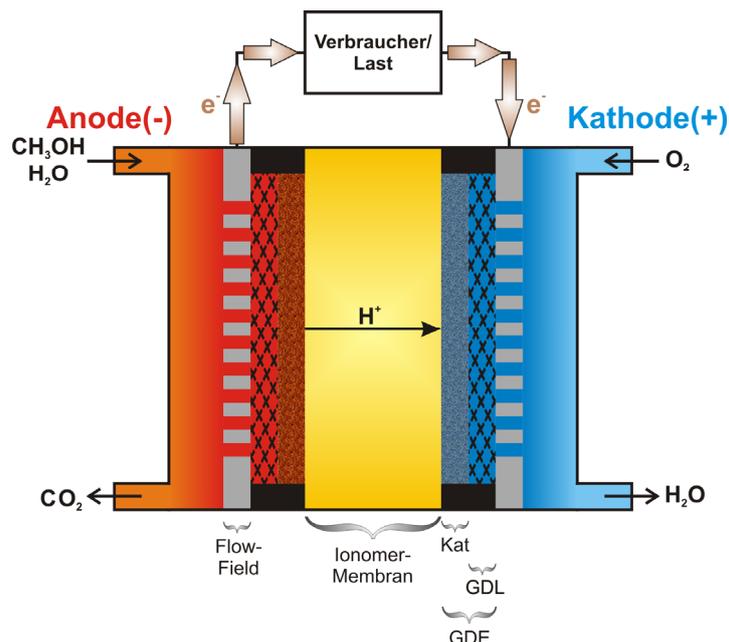
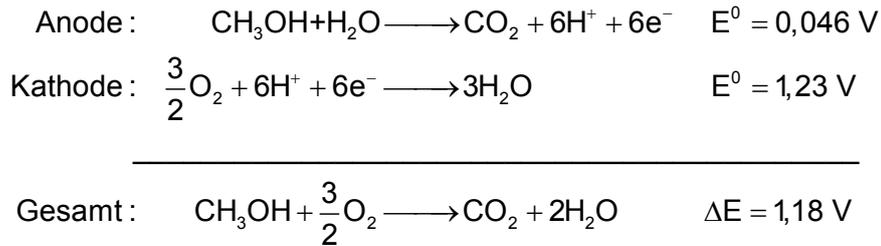


Abb. 2.20: Prinzip der DMFC



Glg. 2.13

Während sich die Sauerstoffoxidation an der Kathode nicht von der Kathodenreaktion der anderen PEMFC-Typen unterscheidet, stellt die anodische Methanoloxidation eine größere Herausforderung dar. Betrachtet man die ablaufende Reaktion an einem Platin-Katalysator schrittweise (Abb. 2.21), erkennt man das grundlegende Problem. Methanol wird zunächst an der Platin-Oberfläche adsorbiert. Bei der Oxidation gibt das Methanol unter schrittweiser Dehydrierung⁵¹ in vier Schritten jeweils ein Proton und ein Elektron ab und bildet verschiedene Intermediate (a-d). Problematisch ist hierbei das zuletzt gebildete, chemisorbierte CO-Molekül am Platin (d). Dieses ist so fest am Platin gebunden, dass es nicht ohne Weiteres desorbiert und somit weitere Adsorptionsplätze für die Methanoloxidation blockiert. Aus diesem Grund bezeichnet man CO auch als Katalysatorgift, welches im Falle der DMFC bei der Methanol-Oxidation insitu erzeugt wird. Um die Oberfläche von CO zu befreien, muss dieses zu CO₂ weiteroxidiert werden, das wiederum leicht desorbiert. Dieser Schritt ist an der DMFC-Anode geschwindigkeitsbestimmend⁷⁵ und stellt die größte Herausforderung an die verwendeten Katalysatoren dar. Die CO-Oxidation an der Katalysatoroberfläche erfolgt nämlich durch ebenfalls adsorbierte OH-Gruppen, die sich allerdings erst ab bestimmten Anodenpotentialen auf den Katalysatoren bilden, welche abhängig von der Zusammensetzung des Katalysators sind. Demzufolge ist die Dissoziation des Wassers am Katalysator der entscheidende Schritt für die Entfernung dieses Katalysatorgiftes⁷⁶.

Durch die Anwesenheit solcher adsorbierter OH-Gruppen können allerdings auch die Intermediate a-c oxidiert werden, wodurch Nebenprodukte wie Formaldehyd und Ameisensäure entstehen können. Für eine möglichst effektive Nutzung des Brennstoffes sollte der Mechanismus der stufenweisen Dehydrierung jedoch vollständig durchlaufen werden und erst dann die Oxidation des CO-Moleküls erfolgen, was ebenfalls vom verwendeten Elektrokatalysator abhängig ist. Somit ist auch der Weg des Mechanismus zur Methanol-Oxidation entscheidend für die Güte eines Katalysators⁷⁵.

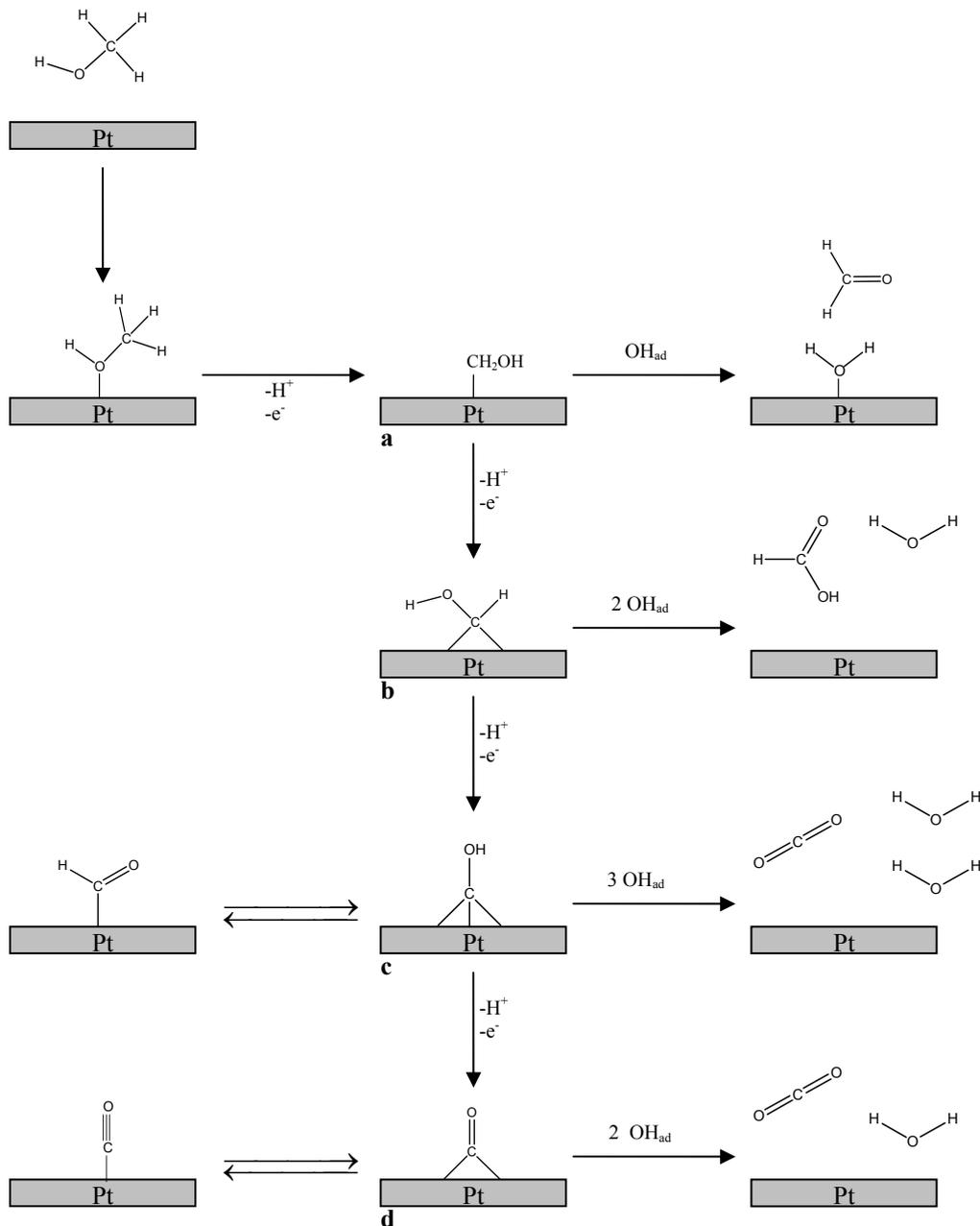
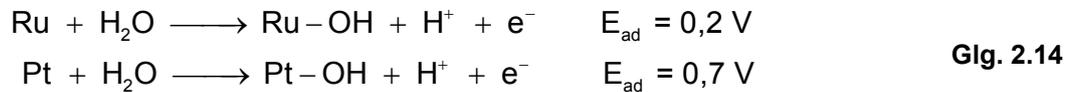


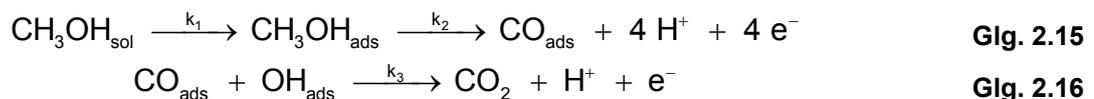
Abb. 2.21: Oxidationsmechanismus von Methanol an Platin

Aufgrund des Problems der CO-Vergiftung ist die Verwendung von platinhaltigen Legierungskatalysatoren für die DMFC-Anode üblich. Als Legierungselemente verwendet man hierzu oxophile Elemente, welche die Dissoziation von Wasser begünstigen und so bei niedrigeren Potentialen OH-Gruppen an ihrer Oberfläche bilden. Ruthenium ist hier das Element der Wahl, da es diese Gruppen bereits bei sehr niedrigen Potentialen von 0,2 V bildet (Glg. 2.14) und im Gegensatz zu vielen andere oxophilen Metallen wie beispielsweise Osmium und Rhenium unter den sauren DMFC-Bedingungen und dem oxidativen Potential stabil sind ⁷⁶. Bei Legierungskatalysatoren mit Osmium und Rhenium nimmt die katalytische Aktivität ab einer gewissen Säurestärke oder Potentialhöhe deutlich ab, da sich die zulegierten Metalle aus dem Platingitter heraus lösen ⁷⁷. Dies verhindert eine kommerzielle Verwendung als DMFC-Katalysator. Durch diese Katalysatoren wird

die CO-Oxidation auf der Oberfläche verbessert und die Vergiftung des Katalysators auch bei der niedrigen Betriebstemperatur der DMFC verhindert. Aus diesem Grund spricht man bei diesen Legierungskatalysatoren auch von CO-toleranten Katalysatoren.



Der Mechanismus, der die Methanol-Oxidation an Platin-Ruthenium-Katalysatoren beschreibt, nennt sich bifunktionaler Effekt ⁷⁸, in dem beide Metalle unterschiedliche Aufgaben übernehmen. Das zu oxidierende Methanol wird am Platin adsorbiert und genau wie bei reinen Platin-Katalysatoren bis zum chemisorbierten CO stufenweise dehydriert (Glg. 2.15). Die Rutheniumatome bleiben hingegen frei und bilden mit dem Wasser adsorbierte OH-Gruppen, die dann zur Weiteroxidation des CO herangezogen werden (Glg. 2.16). Somit sind beide Atomsorten in direkter Nachbarschaft notwendig, um die Aktivität des Katalysators für die Methanoloxidation zu erhöhen. Aufgrund dieser getrennten Aufgaben, formulierten Gasteiger et al. einen Mechanismus, indem die Methanoloxidation als Folgereaktion dieser beiden Teilschritte erklärt wird ⁷⁶.



Hierbei wurde gezeigt, dass durch das Zulegieren des Rutheniums zu einem Platin-Katalysator die Geschwindigkeitskonstante k_3 mit steigendem Ru-Gehalt zunimmt, während k_1 und k_2 leicht abnehmen. Da es sich bei k_3 aber um die kleinste Geschwindigkeitskonstante und damit bei der CO-Oxidation um den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt handelt, wird die Gesamtreaktion beschleunigt und die Aktivität des Katalysators nimmt deutlich zu. Außerdem geht aus dieser Arbeit hervor, dass für die Adsorption des Methanols drei benachbarte Platin-Atome benötigt werden, in deren Nachbarschaft ein Rutheniumatom mit adsorbierter OH-Gruppe sitzen muss, um die beste Aktivität zu erreichen. Ausgehend von diesem Modell wurde der ideale Rutheniumgehalt eines DMFC-Anodenkatalysators mit 10 Atomprozent berechnet.

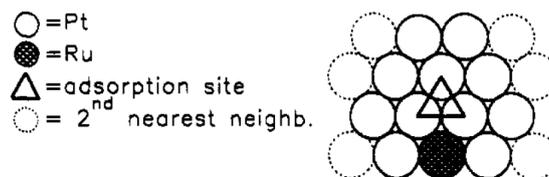


Abb. 2.22: Adsorption von MeOH an Platin und OH an Ruthenium im hexagonalen PtRu-Gitter ⁷⁶

Elektrochemische Messungen zeigten jedoch schnell, dass dieses vereinfachte Modell nicht der Realität entsprechen kann, da sich bei Legierungskatalysatoren mit 10 at.-% Ru kein Aktivitätsmaximum zeigte. Vielmehr zeigten Katalysatoren mit

einem Atomverhältnis von 50:50 zwischen Platin und Ruthenium ($\text{Pt}_{50}\text{Ru}_{50}$) die höchste Aktivität. Wie Gasteiger zeigen konnte, war die Annahme, dass das Methanol nur am Platin adsorbiert, in seinem ersten Modell falsch. Vielmehr kann das Methanol auch am Ruthenium adsorbieren und dort oxidiert werden, was dazu führt, dass die stufenweise Dehydrierung des Methanols und nicht mehr die CO-Oxidation der geschwindigkeitsbestimmende Schritt bei $\text{Pt}_{50}\text{Ru}_{50}$ -Katalysatoren ist ⁷⁹. Bei der Betrachtung der Legierungsbildung zwischen Platin und Ruthenium und dem Phasendiagramm beider Metalle (Abb. 2.23) fällt außerdem auf, dass sich die Ruthenium-Atome bis zu einem Ruthenium-Gehalt von ungefähr 60 at.-% statistisch in das kubische Platin-Gitter einbauen. Zwischen 60 und 85 at.-% bilden sich Mischphasen aus und über 85 at.-% bauen sich die Platin-Atome ins hexagonale Ruthenium-Gitter ein. Eine räumliche Trennung durch eine Bildung von Mischphasen widerspricht dem Mechanismus des bifunktionalen Effekts und bei Ruthenium-Gehalten über 85 at.-% ist der Platin-Gehalt zu gering, um eine ausreichende Adsorption und stufenweise Dehydrierung des Methanols zu gewährleisten. Somit sollten hoch aktive PtRu-Katalysatoren einen maximalen Ru-Gehalt von 60 at.-% besitzen. Anders als Gasteiger in seinem ersten Modell ⁷⁶ beschrieb, liegen die Atome hier allerdings in einem kubischen und nicht hexagonalen Gitter vor, was er ebenfalls in seinem neuen Modell beachtete ⁷⁹. Somit konnte experimentell sowie theoretisch die maximale Aktivität von $\text{Pt}_{50}\text{Ru}_{50}$ -Katalysatoren für die DMFC-Anode nachgewiesen und erklärt werden. Diese Zusammensetzung ist bis heute die Standardzusammensetzung für solche CO-toleranten Katalysatoren in der DMFC.

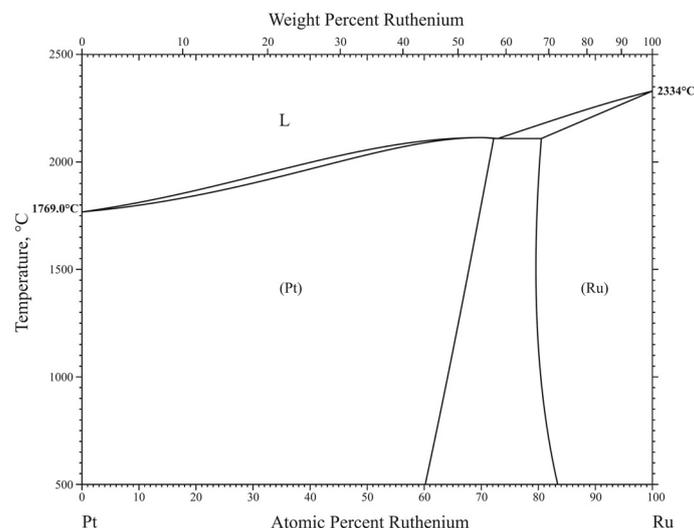


Abb. 2.23: binäres Phasendiagramm von Platin und Ruthenium ⁸⁰

3 Herstellung von PEM-Brennstoffzellenkatalysatoren

3.1 PEMFC Katalysatoren allgemein

Noch in den 70er Jahren des vergangenen Jahrhunderts wurden vor allem ungeträgerte „Platinum black“ Elektroden als Gasdiffusionselektroden für PEMFCs genutzt. Diese Katalysatoren besaßen mit einer Platin-Partikelgröße von ungefähr 10 nm und starker Agglomeratbildung elektrochemisch aktive Oberflächen von etwa 250 cm²/mg-Pt, weshalb eine Katalysatorbeladung der Elektroden von bis zu 4 mg-Pt/cm² nicht unüblich war, um geforderte Leistungsdichten zu erreichen .

Erst gegen Ende der 70er Jahre setzten sich geträgerte Katalysatorsysteme bei den Niedertemperaturbrennstoffzellen durch. Diese wurden zunächst durch chemische Abscheidungen von Edelmetallen wie Platin auf hochoberflächigen, elektrisch leitenden Materialien wie Rußen hergestellt. Durch die Einführung dieser Katalysatoren mit Oberflächen von 600 bis 800 cm²/mg-Pt und Katalysatorpartikeln mit einer Größe von 2 bis 3 nm konnten die benötigten Beladungen der Elektroden auf ungefähr 0,5 mg-Pt/cm² für H₂-PEMFC verringert werden ⁸¹. Um die geforderten Leistungsdichten in DMFC-Systemen zu erreichen sind Beladungen von 1-2 mg-Pt/cm² kathodisch respektive 2-4 mg-PtRu/cm² anodisch üblich ^{82,83}.

3.2 Chemische Abscheidung

Bei der Herstellung von geträgerten Katalysatorsystemen für die Anwendung im Brennstoffzellenbereich werden diese Katalysatoren üblicherweise zuerst hergestellt und in einem weiteren Schritt zu einer GDE verarbeitet. Hierzu werden sie zusammen mit einem Ionomer auf ein GDL aufgetragen, wobei der Katalysator in der entstehenden Katalysatorschicht statistisch verteilt und der Kontakt zur 3-Phasen-Zone nicht für alle Partikel gewährleistet ist ⁸⁴ (siehe Kap. 3.5.2). Aufgrund dieses mangelnden Kontaktes geht man heute davon aus, dass in den kommerziell erhältlichen Brennstoffzellen-Elektroden bis zu 30% des meist teuren Katalysatormaterials nicht genutzt werden ⁸⁴⁻⁸⁶.

Bei der eigentlichen Synthese der Katalysatoren werden Precursorlösungen hergestellt, die mit dem Trägermaterial versetzt werden. Nach der physikalischen Adsorption der Precursorionen auf der Trägeroberfläche werden diese dann mit Hilfe von chemischen Reduktionsmitteln reduziert. Diese Herstellungsmethode wird als „strong electrostatic adsorption method“ (SEA-Methode) bezeichnet ⁸⁷. Als Reduktionsmittel kommen neben Wasserstoff ⁸⁸ auch Alkohole ⁸⁹⁻⁹¹ und Hydride ^{92,93} zum Einsatz. Auch die Verwendung einer erhöhten Pyrolysetemperatur ^{94,95} kann hier zum Einsatz kommen.

Des Weiteren sind Verfahren unter Verwendung von Plasmen⁹⁶ oder Sputtertechniken⁹⁷ zur Herstellung von geträgerten Katalysatoren untersucht worden, ohne jedoch bisher zu einer kommerziellen Anwendung zu führen.

3.3 Elektrochemische Abscheidung

Die elektrochemische Abscheidung von Brennstoffzellen-Katalysatoren wurde bereits von verschiedenen Forschungsgruppen aus den verschiedensten Blickwinkeln untersucht. Die grundsätzliche Zielsetzung dieser Verfahren war die Verbesserung der Katalysatornutzung, indem sich ein höherer Anteil der Katalysatorpartikel in der 3-Phasen-Zone abscheidet. Viele der in der Literatur bekannten Arbeiten beschäftigen sich mit elektrochemischen Abscheidungen auf Modellelektroden aus Glaskohlenstoff, Gold, leitfähigen Polymeren oder Rußen mit wenigen Quadratzentimetern Elektrodenfläche⁹⁸⁻¹⁰⁴. Diese Art der Herstellung von Katalysatorpartikeln ist zwar gut geeignet zur Grundlagenforschung wie der Aufklärung von Reaktionsmechanismen, ist aber kaum für die Herstellung von GDEs für den Brennstoffzellenbetrieb geeignet. Da aber gerade diese praxisnahe Herstellung ein Ziel dieser Arbeit ist, soll nur am Rande auf diese Arbeiten verwiesen werden, wobei die Literaturliste hier nur einige ausgewählte Arbeiten aufzeigt.

Die interessanteste Arbeit aus diesem Bereich sind die Arbeiten von Bindra und Light, die schon im Jahre 1983 ein Verfahren zur elektrochemischen Herstellung von Katalysatoren patentierten⁹⁸. Neben der Abscheidung von katalytischen Metallen auf oben genannten Modellelektroden, werden auch Partikel auf GDLs abgeschieden, die jedoch nur Größen zwischen 0,2 und 2 cm² besitzen. Diese Arbeit ist vor allem von Interesse, da sie potentiostatische Doppelpulse mit einer Keimbildungs- und Keimwachstumsphase verwendet. Um das Potential der Arbeitselektrode konstant zu halten, wurde eine gesättigte Kalomel-Referenzelektrode verwendet und die Abscheidung erfolgt aus einem galvanischen Bad. Das Setup unter Verwendung einer Referenzelektrode ist jedoch nicht auf Abscheidungen auf größeren Flächen übertragbar.

Eine weitere Schwierigkeit der elektrochemischen Abscheidung von nanoskaligen Edelmetallpartikeln auf beispielsweise Rußträgern stellt das Erreichen geringer Partikelgrößen und die Vermeidung von Agglomeratbildung der Partikel bei der Abscheidung dar. Da die Überspannung für die Bildung neuer Wachstumskeime des Metalls auf dem Substrat deutlich höher ist als für die Metallabscheidung auf bereits bestehenden Metallkeimen, ist das Partikelwachstum deutlich gegenüber der Neubildung von Keimen bevorzugt. Dies führt ohne eine geeignete Reaktionsführung zur Bildung von relativ großen Katalysatorpartikeln und Agglomeration. Die Bildung von Wachstumskeimen bei der reinen elektrochemischen Abscheidung wird beschrieben durch Glg. 3.1 und zeigt, dass die Anzahl der gebildeten Keime direkt proportional zur Stromdichte und zur Frequenz bzw. umgekehrt proportional zur Zeit ist⁸¹.

$$N = \frac{j}{k \cdot t^3}$$

Glg. 3.1

N: Anzahl gebildeter Wachstumskeime
 j: Stromdichte / A cm⁻²
 k: Nukleationskonstante
 t: Zeit / s

Dementsprechend sollten bei der Abscheidung möglichst kurze On-Zeiten der Pulse, eine hohe Frequenz und hohe Stromdichten die Bildung von Keimen fördern und so zu kleinen Partikeln mit geringer Agglomeratbildung führen. Unbeachtet bleiben hier jedoch mögliche Nebenreaktionen aufgrund des für hohe Stromdichten benötigten, niedrigen Abscheidepotentials.

3.3.1 Abscheidungen aus dem galvanischen Bad

Zur Herstellung anwendbarer GDEs wurde, wie aus anderen galvanischen Verfahren bekannt, die Abscheidung aus galvanischen Bädern untersucht¹⁰⁵⁻¹¹², wobei hier eine Gasdiffusionsschicht als kathodische Arbeitselektrode genutzt wird. Diese besteht aus einer Ruß/Ionomer-Schicht aufgebracht auf ein Kohlenstoffgewebe. Als galvanische Bäder dienen verdünnte Platinsalz-Lösungen in Schwefel- bzw. Salzsäure und die Abscheidung erfolgte galvanostatisch mit sowie ohne Verwendung von Pulstechniken. Diese Technik wird erstmals 1992 von Taylor et al. unter dem Namen „Electrochemical Catalysation (ECC) Technique“ vorgestellt^{105,106}. Um den Kontakt zur ionenleitenden Phase zu gewährleisten, wird die verwendete Rußschicht mit einer kationenleitenden Ionomer-Schicht überzogen, durch welche die Precursorionen aus dem galvanischen Bad zum Kohlenstoffsubstrat gelangen müssen. Laut dem aus diesen Arbeiten resultierenden Patent¹⁰⁵ entstehen auf diese Weise Katalysatorpartikel mit Größen unter 10 nm bei einer Katalysatorbeladung zwischen 0,05 und 4,0 mg/cm². Bei der geringsten Beladungen zeigen TEM-Aufnahmen sogar Partikelgrößen unter 5 nm auf¹⁰⁶.

Um die nutzbare Beladung bei der ECC-Technik zu erhöhen führten Taylor et al. im Jahre 2000 die Verwendung von galvanostatischen Umkehrpuls ein⁸¹. Hierdurch konnten die Beladungen auf 0,1-0,2 mg-Pt/cm² bei Partikelgrößen zwischen 3 und 8 nm erhöht werden. Bei höheren Beladungen kommt es jedoch auch hier sehr schnell zu einer Abnahme der massenbezogenen Aktivität aufgrund von Partikel- und Agglomeratwachstum.

Später publizierte Arbeiten beschäftigen sich ebenfalls mit der galvanostatischen Abscheidung aus dem galvanischen Bad. Bei der Abscheidung von Pt- und PtCo-Partikeln nach der ECC-Technik¹⁰⁸ wird hier von abgeschiedenen Katalysatorpartikel zwischen 20 und 40 nm berichtet, die starke Agglomeratbildung an den Oberflächen der entstehenden GDEs im µm-Maßstab bei Katalysatorbeladungen zwischen 0,3 und 1,4 mg/cm² zeigen. Auch die Variation der verwendeten Platinsalze im galvanischen Bad wurde näher untersucht¹¹¹. Bei einer ähnlichen Technik ohne Verwendung einer abschließend Ionomer-Schicht^{107,109} entstehen Partikel zwischen

5 und 10 nm unter ebenfalls starker Agglomeratbildung bei Beladungen zwischen 0,15 und 0,7 mg/cm². Neben der Abscheidung von reinen Platinkatalysatoren werden in der Literatur auch die Abscheidung von platinhaltigen Legierungen wie PtCo¹⁰⁸ und PtRu¹¹⁰ beschrieben.

Ein weiteres Patent aus dem Jahre 2000 von Biegert et al.¹¹² beschreibt die Verwendung verschiedener, teilweise überlagerter Wechsel- und Gleichspannungen unter Verwendung einer Ionomer-Membran durch die die Precursorionen zunächst zur Elektrodenoberfläche diffundieren müssen. Hierbei wird bei Beladungen von 0,005-0,15 mg/cm² von Partikelgröße unter 10 nm berichtet.

Diese Abscheidung scheint somit bei sehr geringen Katalysatorbeladungen von 0,05 mg/cm² für die Herstellung fein verteilter, geträgerter Katalysatoren direkt auf GDEs geeignet zu sein, aber schon bei gering zunehmender Beladung bilden sich größere Partikel und vor allem sehr große Katalysatoragglomerate an der GDE-Oberfläche. Dies ist auch leicht verständlich, wenn man sich verdeutlicht, dass die zu reduzierenden Ionen zunächst aus dem galvanischen Bad zu der Elektrode diffundieren müssen und sich auf dieser abscheiden, sobald sie an der Oberfläche angelangen, ohne weiter in die Elektrodenstruktur einzudringen. Da außerdem das Aufwachsen von Metall auf bereits bestehenden Metallpartikeln deutlich gegenüber der Bildung neuer Keime favorisiert ist, kommt es zu Partikel- sowie Agglomeratwachstum⁸¹.

Auch die Verwendung von großen Mengen an edelmetallhaltigen und meist toxischen Bädern sowie eine aufwendige und teure Entsorgung bzw. Aufarbeitung sind bei diesen Verfahren nachteilig. Zudem werden nur geringe Mengen des im Bad verwendeten Edelmetalls für die Abscheidung genutzt.

3.3.2 Methode des Ionenaustausch

Im Jahre 2001 beschreiben Thompson et al.¹¹³ eine Möglichkeit der Abscheidung, die sich aus der ECC-Technik entwickelt hat, aber ohne ein galvanisches Bad zur Abscheidung auskommt. Ausgangspunkt ist ebenfalls eine Ruß/Ionomer-Schicht die durch die Verwendung einer hochkonzentrierten Pt(NH₃)₄Cl₂-Lösung zunächst imprägniert wird. Darunter verstehen die Autoren den Ionenaustausch der Protonen an den Sulfonsäuregruppen im verwendeten Ionomer gegen Pt(NH₃)₄²⁺-Ionen. Nach der Entfernung der überschüssigen Ionen wird hier der verwendete Platinprecursor potentiostatisch reduziert. Allerdings wird hier ein stark negatives Potential von ungefähr -750 mV vs. NHE verwendet ohne evtl. Nebenreaktionen zu beachten. Es entstehen Platinpartikel zwischen 5 und 15 nm die sich zu Agglomeraten mit mehreren Hundert Nanometern zusammenlagern. Neben dieser Agglomeratbildung ist vor allem die geringe Katalysatorbeladung, die durch diese Methode erreicht wird, problematisch. Nach 20-facher Wiederholung von Ionenaustausch und elektrochemischer Reduktion konnte lediglich eine GDE-Beladung von 0,05 mg-Pt/cm² erreicht werden. Dieser Prozess ist daher für eine kommerzielle Vermarktung deutlich zu aufwendig.

3.3.3 Verwendung von Precursorschichten

Um die Nachteile der Abscheidung aus galvanischen Bädern zu vermeiden und die Menge der verwendeten Edelmetallsalze zu minimieren, wurde im Jahre 1997 von Divisek et al. die Verwendung von Precursorschichten bei der elektrochemischen Abscheidung von Brennstoffzellenkatalysatoren vorgestellt ¹¹⁴. Hierzu wird der Precursor, in der Regel ein Edelmetallsalz, in wässrigen Säuren gelöst und vor der Abscheidung schichtförmig zwischen Elektrode und Festelektrolyt eingebracht. Die so entstandene Precursorschicht kann entweder auf der Elektrode oder dem Festelektrolyt aufgebracht werden und wird vor der Abscheidung nicht getrocknet. Zusätzlich kann die Precursorschicht gelöstes Ionomer enthalten und auch die Abscheidung von Legierungen durch Precursormischungen wird beschrieben. Die Abscheidung erfolgt galvanostatisch unter der Verwendung von Gleichstrom- sowie Pulstechniken bei Beladungen zwischen 0,1 und 1 mg/cm². Die verwendeten Stromdichten wurden zwischen 0,1-10 mA/cm² variiert. Bei der Abscheidung werden Festelektrolyt und Elektrode mit dazwischen liegender Precursorschicht zusammengedrückt und die Elektrode elektrisch kontaktiert. Über dem Festelektrolyt wird eine Gegenelektrode in einer wässrigen Lösung installiert. Diese Lösung gewährleistet während der Abscheidung auch die Leitfähigkeit der Ionomer-Membran. In diesem 2-Elektroden-Setup mit der Wasseroxidation als Gegenreaktion liegen die verwendeten Abscheidenspannungen im Bereich zwischen 1,3 und 2 V. Aufgrund der wässrigen Lösung an der Gegenelektrode und der wasserhaltigen Precursorschicht herrschen auch an der Arbeitselektrode feuchte Bedingungen, die zum Ausspülen der Precursoren aus der Schicht führen können.

Aus diesem Grund stellten Divisek et al. in Zusammenarbeit mit Hempelmann et al. 2001 eine Weiterentwicklung dieser Technik vor, in der die wässrige Lösung an der Gegenelektrode vermieden wird ^{85,115-118}. Hierbei wird eine Ionomer-Membran einseitig mit einer Precursorschicht beschichtet und die Membran im Anschluss zwischen 2 GDLs positioniert. Die Precursorschicht kann zusätzlich ein leitfähiges Trägermaterial enthalten. Den Abschluss eines solchen Aufbaus stellen 2 Glasfritten dar, die zur Verbesserung der Kontaktierung den Aufbau zusammen drücken. Der gesamte Aufbau wird in einer befeuchteten Atmosphäre installiert, welche die Leitfähigkeit der Membran gewährleistet. Die elektrochemische Reduktion des Precursors wird laut Erfindung aus gerätetechnischen Gründen bevorzugt im galvanostatischen Modus durchgeführt. Es kann jedoch auch im potentiostatischen Betrieb gearbeitet werden. Die Abscheidung erfolgt hier ebenfalls im 2-Elektroden-Setup auf Elektrodengrößen bis 20 cm². Durch die Verwendung der wasserdampfhaltigen Atmosphäre, die auch die Arbeitselektrode erreicht, ist das Auswaschen und Migrieren des Precursors durch Aufnahme von Wasser nicht vollständig zu verhindern.

Im Jahre 2007 stellten Keller et al. eine elektrochemische Abscheidung vor, in der auf die Verwendung einer Ionomer-Membran verzichtet wurde ^{119,120}. Hierbei wird eine GDL wiederum mit einer Precursorschicht aus Precursor, Ruß, einer Ionomerlösung und Isopropanol beschichtet und die so gebildete Precursorschicht wird vor der

Abscheidung getrocknet. Die so beschichtete GDL wird in einer elektrochemischen Zelle kontaktiert und eine Gegenelektrode darüber positioniert. Arbeits- und Gegenelektrode werden mit dem Galvanostat verbunden und dieser wird eingeschaltet bevor eine wässrige Säure in die Zelle gegeben wird. Hierdurch wird der elektrische Kreis geschlossen und die Precursorionen werden so schnell wie möglich abgeschieden. Die Abscheidung erfolgt im Pulsverfahren und wird aus gerätetechnischen Gründen bevorzugt im galvanostatischen Modus durchgeführt. Es kann jedoch auch im potentiostatischen Betrieb betrieben werden. Da es sich auch bei diesem Aufbau um ein 2-Elektroden-Setup mit der Wasseroxidation als Gegenreaktion handelt, liegen die verwendeten Spannungen im Bereich von 0,1 bis 20 V, vorzugsweise im Bereich von 5 bis 20 V. Mögliche Nebenreaktionen an der Arbeitselektrode werden auch hier nicht beachtet. Durch dieses Verfahren können Elektroden mit bis zu 50 cm² und einer Beladung zwischen 0,01 und 5 mg/cm² abgeschieden werden. Allerdings ist die möglichst schnelle Reduktion des Precursors unter Vermeidung von Diffusionsprozessen bei hohen Beladungen schwierig und führt zu Partikel- sowie Agglomeratwachstum durch Auswaschen der Salze und Abscheidungen an der GDE-Oberfläche.

Eine Weiterentwicklung dieser Methode durch Keller et al. beschreibt ebenfalls im Jahre 2007 die elektrochemische Abscheidung der Katalysatoren auf ultrahydrophoben Substraten^{120,121}. Durch die Verwendung dieser Substrate wird das Eindringen der Precursurlösung in die GDL und eine Precursor-Diffusion bei der Abscheidung vermieden. Somit erfolgt die elektrochemische Reduktion an der GDE-Oberfläche auf den Kohlenstoffspitzen des Substrates mit hoher Feldliniendichte. Bei dieser Technik werden bevorzugt Precursurlösungen ohne zusätzliche leitfähige Substrate verwendet. Durch die Verwendung des flüssigen Elektrolyten bei der Abscheidung ergeben sich allerdings auch hier Schwierigkeiten bei hohen Beladungen durch Wachstumsprozesse.

Aufbauend auf diesen elektrochemischen Methoden wurde im Rahmen dieser Arbeit die Abscheidung von PEMFC-Katalysatoren in Bezug auf die Vermeidung möglicher Nebenreaktionen sowie des Partikel- und Agglomeratwachstums infolge von Precursor-Diffusion näher untersucht und weiterentwickelt.

3.4 Grundlagen der elektrochemischen Abscheidung

Elektrochemische Abscheidungen sind schon seit Jahrhunderten bekannt und man geht davon aus, dass schon in der Antike die Vergoldung von Gegenständen mithilfe von Galvanotechniken bekannt war¹²². In der Neuzeit geht sie auf den Physiker Luigi Galvani zurück, nachdem diese Methode auch als Galvanotechnik benannt wurde. Prinzipiell wird hierbei ein Metallsalz in einem Elektrolyten gelöst und die Metall-Kationen durch einen fließenden elektrischen Strom an der Kathode zu Metallen reduziert. An der Anode wird entweder ein Metall aufgelöst oder ein im Elektrolyt enthaltener Stoff, im einfachsten Fall Wasser, oxidiert. In Laufe der Zeit entwickelten

sich verschiedene Durchführungen dieser Technik. Da diese Techniken für die vorliegende Arbeit grundlegend sind werden sie im Folgenden ausführlich diskutiert.

3.4.1 Galvanostatische Abscheidungsmethoden

Bei den galvanostatischen Methoden wird der bei der Abscheidung fließende Strom kontrolliert und eingestellt. Das Potential, welches sich bei der Abscheidung an der Kathode einstellt, wird gemessen und gegebenenfalls limitiert. Aus diesem Grund bezeichnet man sie auch als chronopotentiometrische Abscheidungen. Üblicherweise arbeitet man bei dieser Art der Abscheidung in einem 2-Elektroden-Setup, also ohne Verwendung einer Referenzelektrode. Abhängig von der Art des angelegten Stromes unterscheidet man zwischen Gleichstromabscheidungen und galvanostatisch gepulsten Abscheidungen.

Gleichstromabscheidungen

Bei der Gleichstromabscheidung oder Gleichstromelektrolyse wird mit Hilfe eines Galvanostaten ein zeitlich konstanter Strom zwischen Anode und Kathode angelegt, wodurch die Metallionen an der Kathode abgeschieden werden. Beim Einschalten dieses Stromes entspricht die Konzentration der Metallionen in Elektrodennähe der Konzentration im verwendeten Elektrolyten. Mit zunehmender Abscheidung nimmt diese Konzentration an der Elektrode allerdings schnell ab und die Ionen müssen aus dem Lösungsinnen, dem sogenannten „Bulk“, in Richtung der Elektrode nachgeliefert werden¹²³. Hierdurch bildet sich ein Konzentrationsprofil mit nahezu linearem Abfall in Richtung der Elektrode aus (Abb. 3.1). Die Dicke der so ausgebildeten Nernstschen Diffusionsschicht δ nimmt mit fortschreitender Abscheidung zu und das Konzentrationsgefälle ist abhängig vom angelegten Strom, der Konzentration des Metallions im Bulk sowie dem Diffusionskoeffizienten des Metallions (Glg. 3.2).

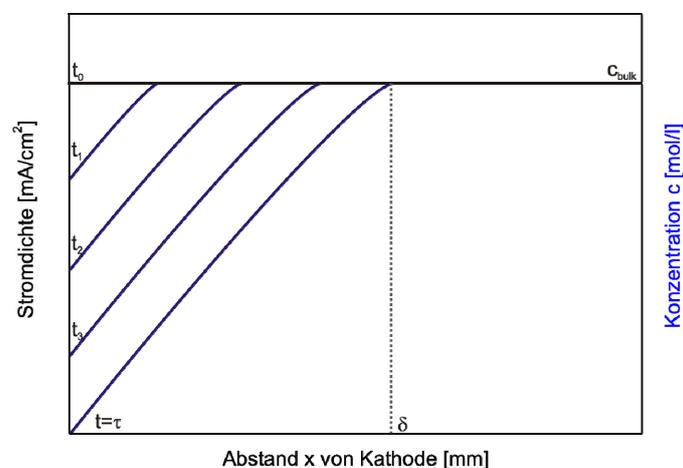


Abb. 3.1: Konzentrationsprofil bei der Gleichstromabscheidung

$$\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_{x=0} = \frac{j}{nFD}$$

Glg. 3.2

- c: Konzentration vom Metallion / mol L⁻¹
- x: Abstand von Kathode / mm
- j: Stromdichte / A cm⁻²
- n: Anzahl übertragener Elektronen
- F: Faraday-Konstante / C mol⁻¹
- D: Diffusionskoeffizient vom Metallion / cm s⁻¹

Dieses Konzentrationsgefälle führt dazu, dass der geforderte Strom nach der sogenannten Translationszeit τ nicht mehr durch die Metallabscheidung alleine aufrecht erhalten werden kann. Da aber nur dieser bei der Abscheidung kontrolliert wird, sinkt das Potential an der Kathode ab bis ein Potential erreicht ist, an dem eine andere elektrochemische Reaktion einsetzt und so der geforderte Strom dennoch erreicht wird (Abb. 3.2). Hierbei handelt es sich in den meisten Fällen um die reduktive Spaltung von Wasser zu Wasserstoff, die dann parallel zur weiteren Metallabscheidung abläuft.

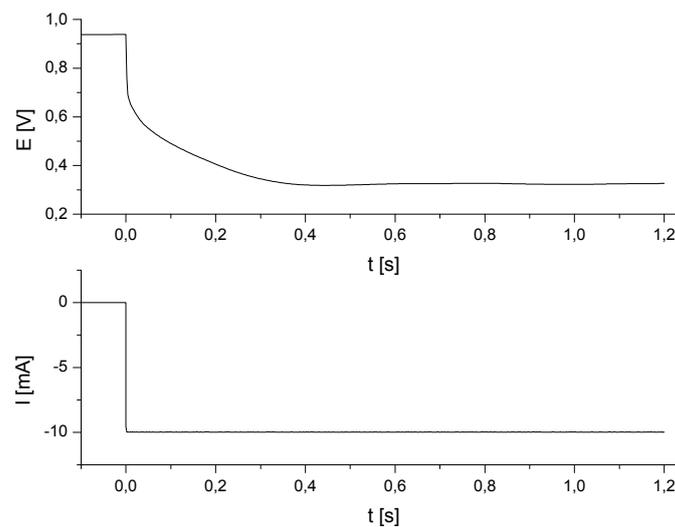


Abb. 3.2: Potential- und Stromverlauf bei einer galvanostatischen Abscheidung

Die Berechnung der abgeschiedenen Metallmenge kann über die Faraday-Gleichung (Glg. 3.3) erfolgen, wobei hierzu davon ausgegangen wird, dass die gesamte Ladung zur Reduktion der Metallionen genutzt wird.

$$m = \frac{M \cdot I \cdot t}{n \cdot F}$$

Glg. 3.3

- m: abgeschiedene Metallmasse / g
- M: Molmasse von Metall / g mol⁻¹
- I: fließender Strom / A
- t: Zeit / s
- n: Ladungszahl / -
- F: Faraday-Konstante / C mol⁻¹

Galvanostatisch gepulste Abscheidungen

Im Gegensatz zur Gleichstromabscheidung wird der Strom bei galvanostatisch gepulsten Abscheidungen (pulsed electrodeposition, PED) nicht zeitlich konstant gehalten, sondern variiert. Durch die Verwendung eines Funktionsgenerators zusätzlich zum Galvanostaten wird der Strom während der Abscheidung periodisch verändert, was in Form von Rechtecken, Dreiecken, Sinusformen sowie verschiedenen Überlagerungen solcher Signale geschehen kann.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden überwiegend rechteckförmige Stromprofile verwendet, bei denen der Strom periodisch ein- und ausgeschaltet wird (Abb. 3.3). Hierbei können der Pulsstrom I_p , die Pulsdauer t_{on} sowie die Pulspause t_{off} nahezu beliebig variiert werden. Die Länge der Pulse und der Pulspause liegen dabei üblicherweise im Millisekunden-Bereich.

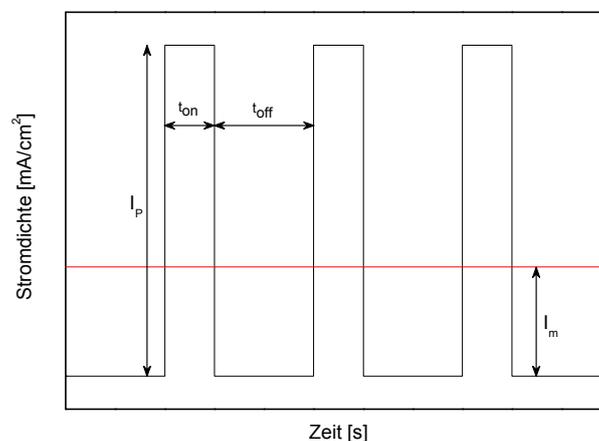


Abb. 3.3: zeitlicher Stromverlauf bei der galvanostatischen PED

Für die Berechnung der während der Abscheidung geflossenen Ladung sowie einem möglichen Vergleich mit Gleichstromabscheidungen berechnet man häufig aus den PED-Parametern den mittleren Abscheidestrom I_m (Glg. 3.4). Hierbei handelt es sich um den Strom, der über die Zeit gemittelt während der Abscheidung geflossen ist und entspricht somit dem Gleichstrom, der nötig wäre, um in der gleichen Zeit die gleiche Menge an Metall abzuscheiden¹²³. Bei der PED ist außerdem üblich den so genannten Tastgrad t_g anzugeben, bei dem es sich um das Verhältnis zwischen Pulsdauer und Pulspause handelt (Glg. 3.5).

$$I_m = I_p \cdot \frac{t_{on}}{t_{on} + t_{off}} \quad \text{Glg. 3.4}$$

$$t_g = \frac{t_{on}}{t_{on} + t_{off}} \quad \text{Glg. 3.5}$$

Durch die Verwendung von Pulspausen können während dieser Pausen die Metallionen aus dem Bulk an die Kathodenoberfläche nachdiffundieren, ohne direkt wieder abgeschieden zu werden. Die Konzentration in direkter Elektrodennähe

nähert sich daher wieder der Bulkkonzentration an (Abb. 3.4). Hierdurch ist es möglich, den Strom zu einem größeren Teil durch die Metallabscheidung zu gewährleisten und das Absinken des Kathodenpotentials und das damit verbundene Einsetzen der Nebenreaktion, wie der Wasserstoffentwicklung, einzuschränken¹²⁴. Somit verbessert sich zwar die Stromausbeute bei der Abscheidung, aber die Nebenreaktion kann in der Regel nicht vollständig verhindert werden. Gerade bei hohen Stromdichten und den damit verbundenen hohen Abscheideraten müssten die Pulspausen hierzu so lange gewählt werden, dass die Gesamtabscheidezeit unverhältnismäßig stark ansteigen würde. Dies würde gerade bei der elektrochemischen Abscheidung von PEMFC-Katalysatoren aus Precursorschichten allerdings zu einer verstärkten Precursor-Diffusion und somit zu Partikel- und Agglomeratwachstum führen.

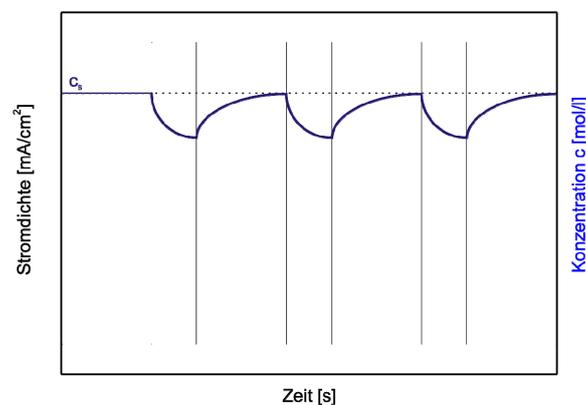


Abb. 3.4: zeitlicher Konzentrationsverlauf bei der galvanostatischen PED

Durch die periodische Änderung der Metallionen-Konzentration in der Nähe der Kathode bilden sich bei der galvanostatischen PED im Unterschied zur Gleichstrom-Abscheidung zwei Grenzdiffusionsschichten aus. In direkter Elektrodennähe bildet sich eine Pulsdiffusionsschicht aus, in der ein ähnliches Konzentrationsprofil wie bei der Gleichstrom-Abscheidung entsteht. Mit zunehmender Abscheidung innerhalb eines Pulses nimmt die Konzentration stark ab. Aufgrund der kurzen Pulsdauer ist die Dicke dieser Diffusionsschicht jedoch deutlich geringer und die Konzentration steigt in den Pulspausen wieder an. In weiterer Entfernung von der Elektrode bildet sich eine zweite stationäre Diffusionsschicht, aus der die Metallionen in die Pulsdiffusionsschicht wandern. Daher ist hier die Konzentration etwas geringer als im Lösungsinnern.

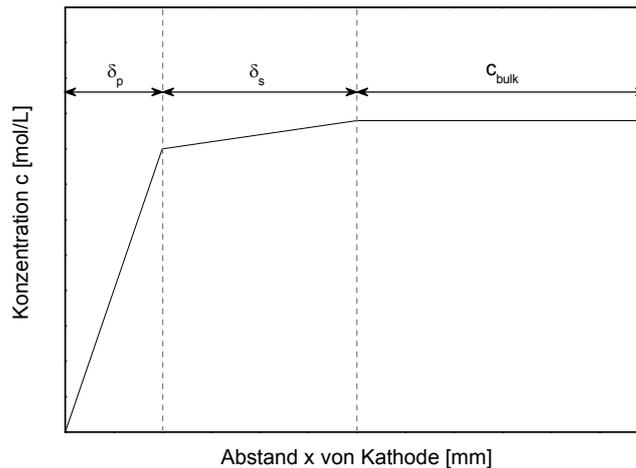


Abb. 3.5: Konzentrationsprofil bei der galvanostatischen PED gegen Pulsende

Wie bereits in Glg. 3.1 dargelegt ist die Anzahl der gebildeten Metallkeime bei einer elektrochemischen Abscheidung direkt proportional zur Stromdichte und umgekehrt proportional zur Abscheidezeit respektive Pulsdauer. Da die Stromdichten bei einer gepulsten Abscheidung höher sind als bei der Gleichstromabscheidung, bilden sich beim Pulsverfahren mehr Keime als bei der Gleichstrom-Abscheidung. Somit ist hier das Verhältnis zwischen Keimbildung und Keimwachstum höher und begünstigt die Bildung kleinerer Kristallite sowie Partikel¹²⁵, was bei der Abscheidung von PEMFC-Katalysatoren ein sehr wichtiger Aspekt ist.

Eine spezielle Form der PED stellt die Verwendung von Umkehrpulsen (reverse pulse plating) dar¹²⁶. Hierbei werden neben den reduktiven auch oxidative Ströme im Pulsprofil verwendet und somit die Stromrichtung während der Abscheidung periodisch verändert (Abb. 3.6). Sowohl nach dem reduktiven, kathodischen wie auch dem oxidativen, anodischen Puls können Pulspausen verwendet werden. Die Idee dieser Abscheidung ist die Erhöhung der Metallionen-Konzentration in Elektrodennähe durch anodische Metallauflösung und die direkte kathodische Abscheidung dieses Metalls. Hierdurch kann bei unedlen Metallen das Problem der sinkenden Metallionen-Konzentration während des Abscheidepulses verringert werden. Da Edelmetalle wie beispielsweise Platin jedoch in wässrigen Elektrolyten nicht anodisch aufgelöst werden können, bleibt hier die Konzentration unverändert. Allerdings ist es möglich, die Oberfläche bereits abgeschiedener Metalle teilweise zu oxidieren und so das Wachstum von abgeschiedenen Kristalliten zu verringern.

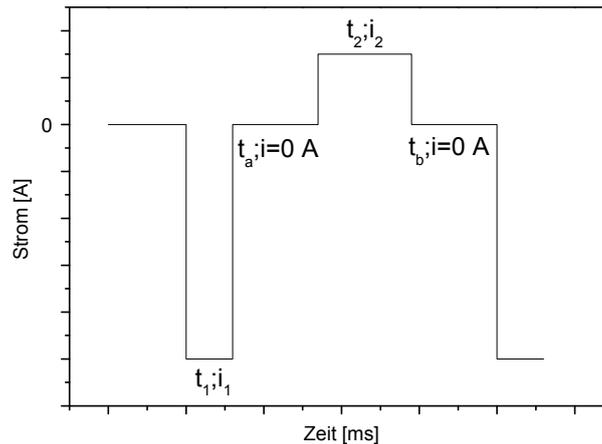


Abb. 3.6: zeitlicher Stromverlauf beim reverse pulse plating

3.4.2 Potentiostatische Abscheidemethoden

Bei der potentiostatischen Abscheidung wird üblicherweise das Potential zwischen der als Kathode geschalteten Arbeitselektrode und einer Referenzelektrode vorgegeben und kontrolliert. Alternativ kann das Arbeitselektrodenpotential allerdings auch gegenüber der Gegenelektrode gemessen und kontrolliert werden. Hierzu ist allerdings eine sehr genaue Kenntnis der an dieser Elektrode ablaufenden Reaktion und vor allem des eingestellten Potentials sowie auftretender Überspannungen von Nöten. Je nach angelegtem Potential und möglichen Elektrodenreaktionen resultiert bei dieser Art der Abscheidung ein Strom, der gemessen und aufgezeichnet wird. Aus diesem Grund bezeichnet man diese Methode auch als chronoamperometrische Abscheidung. Man unterscheidet auch hier je nach verwendetem Profil zwischen Gleichspannungsabscheidung und potentiostatischer Pulsabscheidung

Gleichspannungsabscheidung

Bei Kathodenpotentialen, welche die Abscheidung einer bestimmten Spezies an Metallionen ermöglicht, bildet sich an der Kathode ein ähnliches Konzentrationsprofil wie bei Gleichstromabscheidungen. Die Lösung in der Nähe der Elektrode verarmt an diesen Ionen und es bildet sich eine Nernst'sche Diffusionsschicht aus. Allerdings wird das Elektrodenpotential konstant gehalten und sinkt nicht wie bei den galvanostatischen Abscheidungen ab. Bei geschickter Potentialwahl kann hierdurch verhindert werden, dass Nebenreaktionen wie beispielsweise die Wasseroxidation überhaupt einsetzen. Somit wird der Strom ausschließlich durch die gewünschte Metallabscheidung hervorgerufen. Da die Metallkonzentration in Elektrodennähe absinkt, nimmt der Strom im Laufe der Abscheidung ab bis ein Strom erreicht wird, der nur noch aus der Abscheidung der Metallionen resultiert, die aus dem Lösungsinnen durch die ausgebildete Diffusionsschicht zur Elektrode nachdiffundieren. Diesen Strom bezeichnet man als Diffusionsgrenzstrom (Abb. 3.7) und kann über Glg. 3.6 berechnet werden.

$$j_{lim} = nFD \cdot \frac{c_{bulk}}{\delta_N}$$

Glg. 3.6

j_{lim} : Diffusionsgrenzstromdichte / A cm⁻²

D: Diffusionskoeffizient / cm² s⁻¹

c_{bulk} : Bulkkonzentration / mol L⁻¹

δ_N : Dicke der Nernst'schen Diffusionsschicht / nm

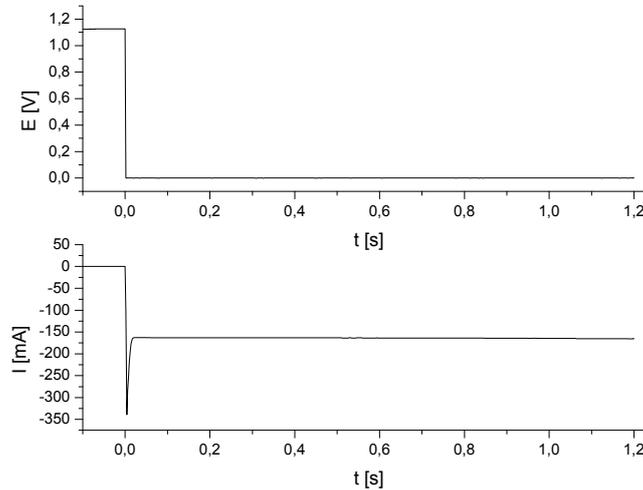


Abb. 3.7: Potential- und Stromverlauf bei einer Gleichspannungsabscheidung

Potentiostatisch gepulsten Abscheidungen

Um eine Erhöhung der Metallionen-Konzentration in Elektrodennähe zu erreichen, können auch bei potentiostatischen Abscheidungen Pulsprofile verwendet werden¹²⁷. Als Pulspausen dienen Phasen ohne Stromfluss in denen sich das so genannte „open circuit“-Potential (open circuit voltage, OCV) einstellt (Abb. 3.8).

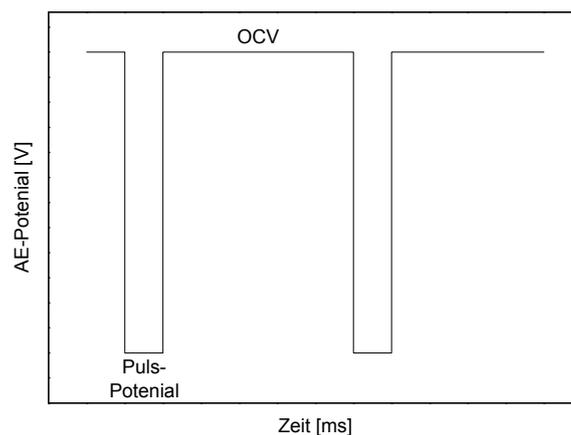


Abb. 3.8: zeitlicher Verlauf des AE-Potential bei potentiostatischer Pulsabscheidung

Da die verwendeten Stromdichten bei den potentiostatischen Abscheidungen meist deutlich geringer sind als bei galvanostatischen Verfahren, ist hier die Anzahl der gebildeten Wachstumskeime auch deutlich geringer. Daraus resultiert ein verstärktes

Keimwachstum und die Abscheidung größerer Kristallite. Um dem entgegen zu wirken, werden häufig potentiostatische Doppelpulse verwendet (Abb. 3.9). In einem ersten Puls mit stark negativem Potential, dem Nukleationspuls, werden durch erhöhte Abscheidungsraten eine hohe Anzahl an Keimen gebildet, die dann im folgenden Wachstumspuls bei weniger negativem Potential wachsen. Die Pulspausen werden wiederum durch die Einstellung des OCV realisiert. Durch die Variation der beiden Pulslängen kann somit das Verhältnis zwischen Keimbildung und -wachstum beeinflusst werden^{98,128}. Dies ermöglicht die potentiostatische Abscheidung mit ähnlichen Kristallitgrößen wie bei galvanostatischen Verfahren.

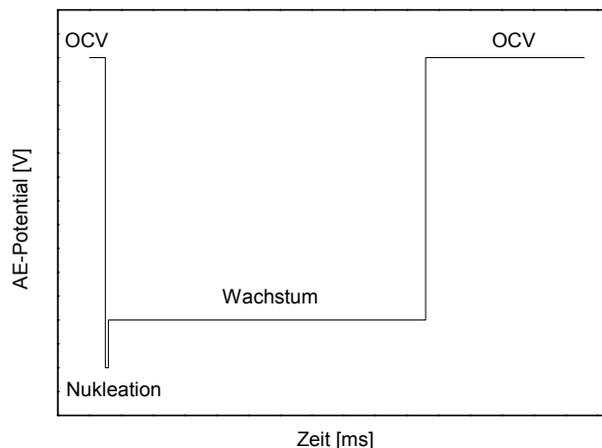


Abb. 3.9: Beispiel eines potentiostatischen Doppelpulses

3.4.3 Oberflächendiffusion abgeschiedener Metallatome

Bei der elektrochemischen Abscheidung von Metallen gelangen solvatisierte, in der Regel hydratisierte, Metall-Kationen durch Diffusion oder Migration an die Kathode und werden auf dem Kathodensubstrat zu Metallatomen reduziert. Hierzu müssen diese Kationen zunächst zur so genannten Helmholtz-Schicht diffundieren und dann diese durchdringen, um reduziert zu werden. Diese Helmholtz-Schicht ist eine elektrochemische Doppelschicht, die sich an der Grenzfläche zwischen einer elektrisch geladenen Elektrode und dem Elektrolyten ausbildet (Abb. 3.10). So bildet sich in direkter Nähe einer negativ geladenen Kathode, wie bei einer Abscheidung üblich, eine starre Doppelschicht aus positiven Ladungsträgern im Elektrolyten, den Kationen, aus. Die örtliche Trennung der negativen Ladungsträger in der Elektrode und der positiven Ladungsträger im Elektrolyten entspricht hierbei dem Aufbau eines Kondensators mit einer üblichen Dicke von 0,1 bis 10 nm. In welcher Form die abzuscheidenden Metall-Kationen diese Schicht durchdringen ist hierbei abhängig vom Mechanismus der Abscheidung.

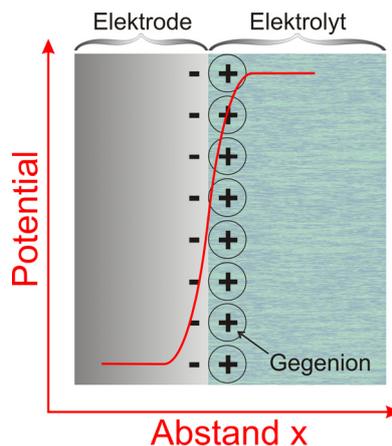


Abb. 3.10: Darstellung der Helmholtzschicht an einer Kathode

Direkte Abscheidung mit simultaner Desolvatisierung

Bei der direkten Entladung wird ein zu reduzierendes Metallkation direkt an seinem Platz im Metallgitter elektrochemisch reduziert. Das so gebildete Metallatom wird direkt am Reduktionsort in das metallische Gitter eingebaut, ohne zuvor auf der Oberfläche der Elektrode zu diffundieren. Bei dieser Art der Abscheidung wird die Solvathülle des Metallkations simultan zur Abscheidung innerhalb der Helmholtz-Schicht vollständig abgestreift. Hierzu wird eine sehr hohe Aktivierungsenergie benötigt, was diesen Prozess thermodynamisch hemmt¹²⁹ und daher tritt diese Art der Abscheidung nur in seltenen Fällen ein.

Abscheidung mit Oberflächendiffusion

Im Gegensatz zur direkten Abscheidung wird hier das solvatisierte Metallkation (Abb. 3.11 (1)) an der Elektrodenoberfläche reduziert, ohne hierbei die Solvathülle vollständig abzubauen. Nur einige der Solvatmoleküle werden hierbei abgestreift und so kann das gebildete Metallatom auf der Elektrodenoberfläche adsorbieren und ein so genanntes Ad-Atom bilden (Abb. 3.11 (2)). Diese Atome sind noch nicht fest in das Metallgitter eingebaut, sondern können sich auf der Elektrodenoberfläche bewegen, wobei die Oberflächendiffusion der Ad-Atome als „random walk“ bezeichnet wird²⁶.

Stößt das Ad-Atom in Folge seiner Oberflächendiffusion auf eine Wachstumskante, so streift es weitere Solvatmoleküle ab, um zusätzliche Koordinationsstellen zum Substrat auszubilden (Abb. 3.11 (3)). Hierdurch ist die Beweglichkeit des Ad-Atoms auf der Elektrodenoberfläche eingeschränkt. Es kann sich nicht mehr auf der gesamten Fläche, sondern nur noch entlang der Wachstumskante bewegen. Wenn das Ad-Atom bei dieser Diffusion entlang der Wachstumskante auf eine Ecke (Abb. 3.11 (4)) oder einen Hohlraum (Abb. 3.11 (5)) trifft, werden weitere Solvatmoleküle abgegeben und das Ad-Atom koordiniert fest an die Substratoberfläche. Die Beweglichkeit des Ad-Atoms geht hierbei verloren und das Ad-Atom wird fest in das Metallgitter eingebaut. Im Laufe der weiteren Abscheidung lagern sich auch andere Atome an das ursprüngliche Ad-Atom an, wobei auch die letzten Solvatmoleküle

abgegeben werden (Abb. 3.11 (6)). Bei dem gesamten Vorgang handelt es sich somit um das Wachstum eines bereits bestehenden Keims oder Kristalliten.

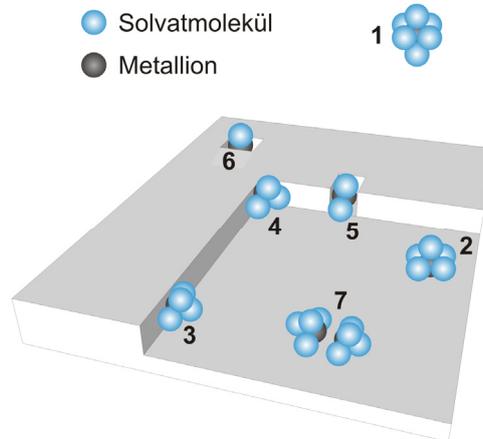


Abb. 3.11: hydratisiertes Metallkation (1) und Adsorption von Ad-Atom an Fläche (2), Stufe (3), Ecke (4), Hohlraum (5) sowie Einbau in Schicht (6) und Clusterbildung (7)

Wenn ein noch frei auf der Elektrodenoberfläche bewegliches Ad-Atom statt auf eine Wachstumskante auf ein anderes bewegliches Ad-Atom trifft, kann sich auf der Oberfläche auch ein Metallcluster unter Abgabe von je einem Solvatmolekül bilden (Abb. 3.11 (7)). An diesen gebildeten Cluster können sich weitere Ad-Atome anlagern, wodurch die Beweglichkeit des Clusters immer weiter abnimmt bis sich ein neuer, stabiler Wachstumskeim bildet, der fest an die Elektrodenoberfläche gebunden ist. Die Wahrscheinlichkeit eines Zusammenstoßes von Ad-Atomen und somit der Bildung neuer Wachstumskeime nimmt mit der Anzahl der frei beweglichen Ad-Atome auf der Elektrodenoberfläche zu. Mit zunehmender Abscheidungsrate nimmt also auch die Keimbildung im Vergleich zum Keimwachstum zu und es bilden sich kleinere Kristallite. Hierdurch erklärt sich die Tatsache, dass die Anzahl der gebildeten Wachstumskeime direkt proportional zur Stromdichte bei der Abscheidung ist, was bereits in Glg. 3.1 dargestellt wurde.

3.4.4 Elektrokristallisation

Bei allen Methoden der elektrochemischen Abscheidung werden Metallionen an der Kathode entladen und auf dem Kathodenmaterial abgeschieden. Hierbei kristallisieren die entstehenden Metallatome gegebenenfalls nach ihrer Oberflächendiffusion im entsprechenden Metallgitter. Je nach vorhandenem Substrat und abzuscheidendem Metall kommt er hierbei zur Ausbildung von Schichten oder so genannten Inseln, was sich durch unterschiedliche Mechanismen bei der Elektrokristallisation erklärt ¹³⁰.

Frank-van-der-Merve-Mechanismus

Bei der Elektrokristallisation nach dem Frank-van-der-Merve-Mechanismus (Abb. 3.12 (a)) kommt es zur Abscheidung von Metallen in Form eines pseudomorphen Schichtwachstums. Zu diesem Schichtwachstum kommt es, wenn die Bindung der abgeschiedenen Metallatome zum Substrat stärker ausfällt, als die an bereits abgeschiedenen Metallatomen. Dies ist bei geringen Grenzflächenenthalpien zwischen Substrat und gebildetem Metallfilm der Fall. Daher kommt es zur Ausbildung zweidimensionaler Keime, die sich ausdehnen und somit eine vollständig benetzende Schicht auf dem Substrat ausbilden, bevor sich eine weitere Schicht auf der ersten ausbildet. Mit zunehmender Anzahl abgeschiedener Schichten nimmt der Einfluss des Substrates allerdings ab, bis sich die Schichtatome nicht mehr von den abgeschiedenen Atomen unterscheiden. Das benetzende Schichtwachstum geht somit ab einer gewissen Schichtanzahl, üblicherweise mehr als 3 Schichten, in ein dreidimensionales Wachstum über.

Volmer-Weber-Mechanismus

Wenn sich bei der elektrochemischen Abscheidung das Substrat und das abgeschiedene Metall stark unterscheiden, sind die Wechselwirkung zwischen dem abgeschiedenen Metallatom und dem bereits abgeschiedenen Metall stärker als die mit dem Substrat und die Enthalpie an den Grenzflächen beider Materialien dominieren. Aus diesem Grund bilden sich metallische Inseln mit einem möglichst geringen Kontakt zum Substrat aus. Bei dieser Elektrokristallisation nach dem Volmer-Weber-Mechanismus (Abb. 3.12 (b)) wachsen diese Inseln zunächst unabhängig von einander auf dem Substrat auf und wachsen bei steigender Beladung zu einem geschlossenen Metallfilm zusammen. Es handelt sich somit um ein dreidimensionales Wachstum mit einer möglichst geringen Benetzung des Substrates.

Bei der elektrochemischen Abscheidung von hydrophilen Edelmetall-Katalysatoren für die PEMFC auf hydrophoben Kohlenstoffmaterialien wie Rußen ist die Grenzflächenenthalpie zwischen beiden Materialien so groß, dass es hier zu einer Elektrokristallisation nach diesem Mechanismus kommt.

Stranski-Krastanow-Mechanismus

Bei der Elektrokristallisation nach dem Stranski-Krastanow-Mechanismus (Abb. 3.12 (c)) kommt es aufgrund der geringen Grenzflächenenthalpie zwischen Substrat und abgeschiedenem Metall zur Ausbildung von benetzenden Metallfilmen durch zweidimensionales Wachstum analog dem Frank-van-der-Merve-Mechanismus. Allerdings steigt hier diese Grenzflächenenthalpie mit der Anzahl der abgeschiedenen Schichten schnell an, so dass es typischerweise nach der Abscheidung von 1-3 Schichten zu einem dreidimensionalen Wachstum und der Abscheidung von Inseln auf den gebildeten Schichten kommt.

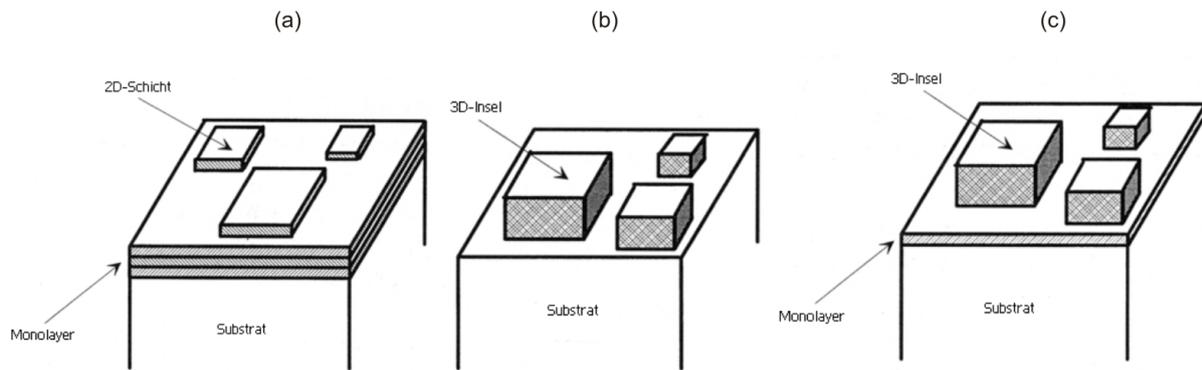


Abb. 3.12: Elektrokristallisation nach Mechanismus von (a) Frank-van-der-Merve, (b) Volmer-Weber, (c) Stranski-Krastanow ¹³⁰

3.4.5 Zellenpotentiale und Überspannungen

Gleichgewichtspotentiale

Betrachtet man das Halbzellen-Potential einer inerten Elektrode in einem Elektrolyten mit vorhandenem Redoxpaar, so kann man dieses Potential bei Kenntnis von Konzentration und Redoxpaar berechnen ²⁶. Hierzu benötigt man zunächst die Redoxgleichung (Glg. 3.7) und das Standardpotential der Redoxreaktion, das in naturwissenschaftlichen Tabellenwerken zu finden ist ¹³¹. Die Berechnung des Gleichgewichts-Potentials kann dann mit Hilfe der Nernstschen Gleichung durchgeführt werden (Glg. 3.8).



$$E_{\text{Ox/Red}} = E_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}} \right) \quad \text{Glg. 3.8}$$

$E_{\text{Ox/Red}}$: Gleichgewichts-Potential der Redoxreaktion / V

$E_{\text{Ox/Red}}^0$: Standardpotential der Redoxreaktion / V

R: Gaskonstante / $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

T: Temperatur / K

n: Wertigkeit der Elektrodenreaktion

F: Faraday-Konstante / 96485 C mol^{-1}

a_{Ox} : Aktivität der oxidierten Spezies / -

a_{Red} : Aktivität der reduzierten Spezies / -

Bei elektrochemischen Abscheidungen sowie der Betrachtung von Metallionen-Elektroden kann die Nernstsche Gleichung noch vereinfacht werden (Glg. 3.9). Da es sich hier bei der reduzierten Spezies um das feste Metall handelt und die Aktivität von reinen Flüssigkeiten und Feststoffen gleich Eins ist, entfällt diese bei der Rechnung ¹³².

$$E_{\text{Ox/Red}} = E_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln(a_{\text{Ox}}) \quad \text{Glg. 3.9}$$

Um die Gesamtspannung eines galvanischen Elementes zu berechnen, bestimmt man die Differenz aus den Gleichgewichts-Potentialen beider Halbzellen (Glg. 3.10). Diese Gesamtspannung der Zelle wird auch häufig als elektromotorische Kraft (EMK) bezeichnet und hängt direkt mit der freien Reaktionsenthalpie der Reaktion zusammen (Glg. 3.11). Bei positiver EMK und somit negativer Reaktionsenthalpie läuft die Reaktion freiwillig ab und bei negativer EMK sowie positiver Reaktionsenthalpie muss durch das Aufbringen der anfallenden Elektrolysespannung nachgeholfen werden.

$$\Delta E = E_{\text{Kathode}} - E_{\text{Anode}} \quad \text{Glg. 3.10}$$

$$\Delta G = -nF \cdot \Delta E \quad \text{Glg. 3.11}$$

Überspannungen

Die berechneten Gleichgewichtspotentiale sind die Potentiale, die sich einstellen wenn keine stoffliche Umsetzung an der Elektrode erfolgt und somit kein Strom fließt. Die Überspannung hingegen ist definiert als die Abweichung eines Elektrodenpotentials vom Gleichgewichtspotential, die benötigt wird, um einen gewünschten Stromfluss durch eine Elektrode zu gewährleisten¹³³. Diese Veränderung des Elektrodenpotentials ist kinetisch bedingt. Das Vorzeichen der Überspannung und damit die Richtung der Potentialänderung an der Elektrode sind abhängig von der ablaufenden Reaktion. Während Oxidationen immer eine positive Überspannung besitzen, sind diese bei Reduktionen negativ. An einem vereinfachten Beispiel der Reaktionen von Wasserstoff und Chlor (Abb. 3.13) ist ersichtlich, dass bei der freiwillig ablaufenden Knallgasreaktion wie in einer Wasserstoff/Chlor-Brennstoffzelle die Zellenspannung mit zunehmendem Stromfluss absinkt. Im Falle einer erzwungenen Elektrolyse von Salzsäure steigt die Zellenspannung hingegen mit zunehmendem Stromfluss an²⁶. In der gezeigten, schematischen Abbildung sind diese Überspannung zunächst vereinfacht linear dargestellt.

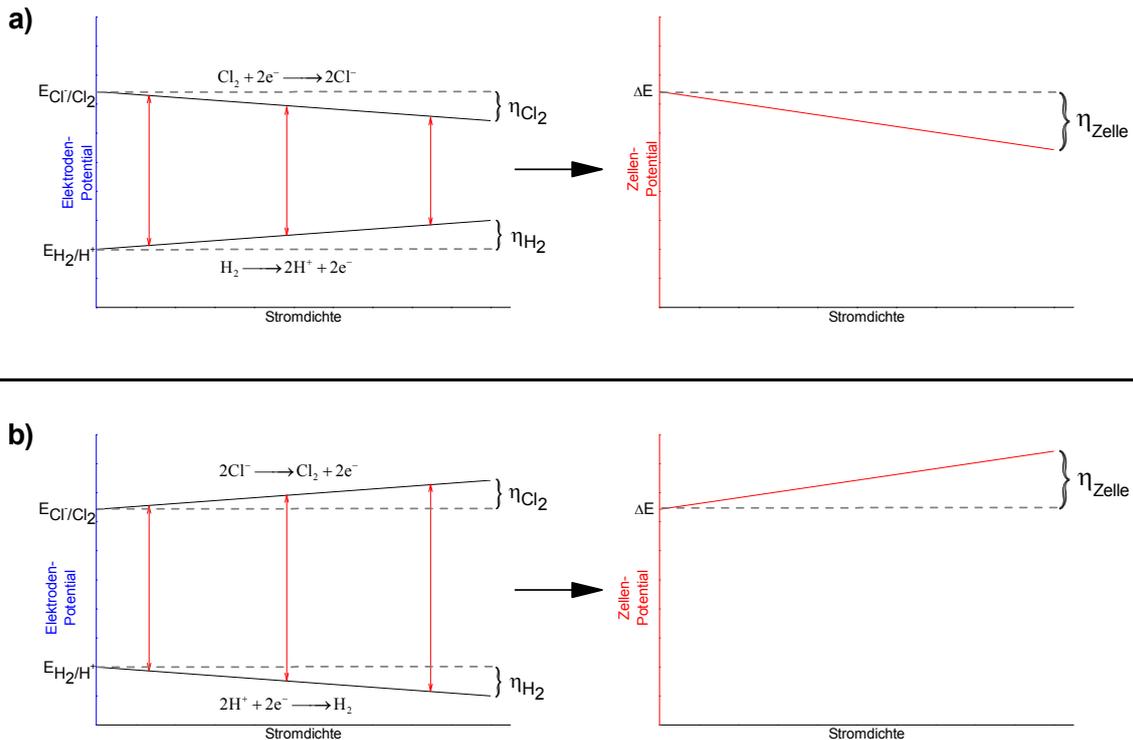


Abb. 3.13: schematische Darstellung der Überspannung von (a) Knallgasreaktion und (b) Salzsäureelektrolyse

Der Verlauf der Überspannung ist jedoch in der Realität nicht linear, sondern zeigt einen gekrümmten Verlauf auf, da sich je nach Größe des fließenden Stromes die verschiedenen Arten von Überspannungen unterschiedlich stark auswirken (Abb. 3.14). Die an den Elektroden ausgebildeten Überspannungen werden von so genannten Elektrodenwiderständen verursacht. Hierbei handelt es sich um nicht-ohmsche Widerstände, deren Größe sich in Abhängigkeit vom Stromfluss verändern.

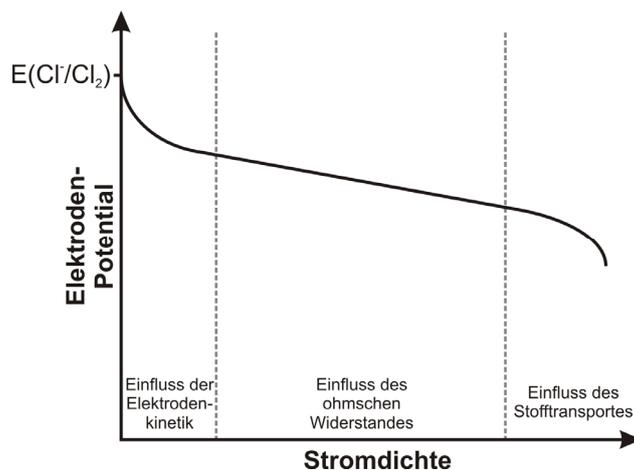


Abb. 3.14: schematischer Verlauf des realen Elektrodenpotentials bei der Reduktion von Chlor

Bei niedrigen Stromdichten dominiert die Durchtritts- oder Aktivierungs-Überspannung und sorgt zu Beginn für eine nicht lineare, deutliche Zu- oder Abnahme des Elektrodenpotentials aufgrund der Elektrodenkinetik, die durch verwendete Katalysatoren beeinflusst wird^{26,134}. Da der Ladungsdurchtritt durch die

Phasengrenze zwischen Elektrode und Elektrolyt eine endliche Geschwindigkeit besitzt, kommt es zu einer kinetischen Hemmung dieser Durchtrittsreaktion von in der Lösung befindlichen Ionen zu Metallatomen auf der Elektrodenoberfläche und umgekehrt. Bei dieser Durchtrittsreaktion müssen sowohl die Aktivierungsenergie für das Abstreifen der Solvathülle innerhalb der Helmholtz-Schicht wie auch die Aktivierungsenergien zur Oberflächendiffusion bei der Kristallisation eines abzuscheidenden Metalls überwunden werden (siehe Kap. 3.4.3). Die Größe des dabei auftretenden Durchtrittswiderstandes ist abhängig von der Elektrodenstruktur, dem Reaktanten, der Elektrolytzusammensetzung sowie dem anliegenden, elektrischen Feld. Aufgrund dieser Durchtrittsüberspannung laufen Reaktionen häufig nicht bei Einstellung des Gleichgewichtspotentials ab, sondern erst bei deutlich höheren bzw. niedrigeren Werten. Dieses Phänomen bezeichnet man als Aktivierungspolarisation der verwendeten Elektrode. Der Einfluss der Durchtrittsüberspannung auf den Stromverlauf wird durch die Butler-Volmer-Gleichung (Glg. 3.12) beschrieben (Abb. 3.15).

$$j_D = j_D^+ + j_D^- = j_0 \cdot \left\{ \exp \left[\frac{\alpha n F}{RT} \eta_D \right] - \exp \left[- \frac{(1-\alpha) n F}{RT} \eta_D \right] \right\} \quad \text{Glg. 3.12}$$

j_D : Gesamtstromdichte / A cm⁻²

j_D^+ , j_D^- : anodische bzw. kathodische Teilstromdichte / A cm⁻²

j_0 : Austauschstromdichte / A cm⁻²

α : Durchtrittsfaktor / 0-1

η_D : Durchtrittsüberspannung / V

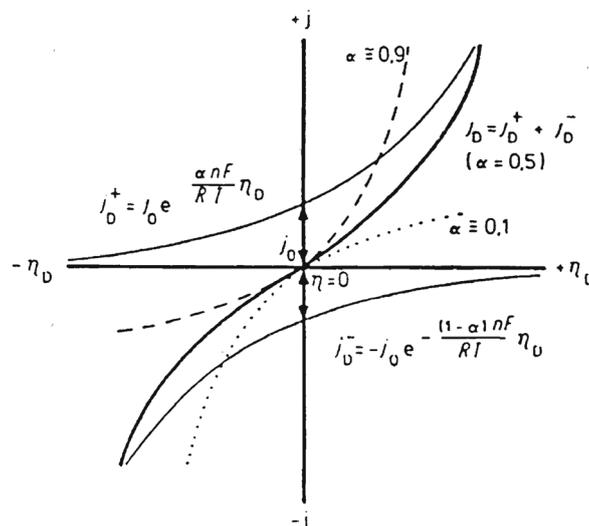


Abb. 3.15: Schematische Darstellung der Butler-Volmer-Gleichung²⁶

Diese Gleichung kann durch die Vernachlässigung der Rückreaktion des Ladungsdurchtritts bei großen Überspannungen vereinfacht werden. Hierdurch erhält man die sogenannte Tafel-Gleichung (Glg. 3.13), mit deren Hilfe der Zusammenhang zwischen fließendem Strom und auftretender Überspannung einfach beschrieben werden kann.

$$j_D = j_0 \cdot \exp\left[\frac{\alpha n F}{RT} \eta_D\right] \quad \text{Glg. 3.13}$$

Bei hohen Stromdichten dominiert hingegen die Stofftransportlimitierung und es kommt zu einer Dominanz der Konzentrationsüberspannung^{26,134}. Aufgrund eines zu langsamen An- oder Abtransportes der elektrochemischen Spezies aus oder in den Bulk nimmt die Konzentration dieser Spezies in Elektrodennähe ab und es bildet sich eine Nernst'sche Diffusionsschicht aus, durch welche die Ionen zunächst zur Elektrodenoberfläche diffundieren müssen (siehe Kap. 3.4.1). Zur Aufrechterhaltung des geforderten Stromflusses ändert sich daher das Elektrodenpotential. Um diese Potentialänderung zu minimieren, kann der verwendete Elektrolyt gerührt werden, wodurch sich die Dicke der Diffusionsschicht verringert.

Je nach ablaufender Reaktion kann außerdem die Geschwindigkeit von gekoppelten Reaktionsschritten den Stromfluss limitieren und zur Ausbildung von Reaktionsüberspannungen führen²⁶. So können beispielsweise Adsorptions- und Desorptionsschritte oder die Rekombination von Gasatomen die Reaktionsgeschwindigkeit beeinflussen.

Ohmscher Spannungsabfall

Neben den bereits diskutierten Überspannungen in Folge der nicht-ohmschen Elektrodenwiderstände, werden die Elektrodenpotentiale weiterhin vom Elektrolytwiderstand beeinflusst. Hierbei handelt es sich um einen ohmschen Widerstand, der somit unabhängig vom fließenden Strom ist. Dieser Widerstand verursacht einen ohmschen Spannungsabfall, den so genannten IR-Drop, durch die Umwandlung von elektrischer Energie in thermische²⁶. Im Falle einer galvanischen Zelle, wie einer Brennstoffzelle, verringert sich aufgrund des IR-Drops die Zellenspannung (Glg. 3.14), während bei einer Elektrolyse die benötigte Zersetzungsspannung linear zunimmt (Glg. 3.15). Auch wenn man in diesem Zusammenhang üblicherweise vom Elektrolytwiderstand spricht, handelt es sich hierbei nicht ausschließlich um den Widerstand des Elektrolyten sondern um die Summe aller ohmschen Widerstände im elektrischen Schaltkreis. Hierzu zählen beispielsweise auch die Widerstände der verwendeten Kabel und Kontakte.

$$\Delta E_{\text{galv.Element}} = \Delta E - I \cdot R_E \quad \text{Glg. 3.14}$$

$$\Delta E_{\text{Elektrolyse}} = \Delta E + I \cdot R_E \quad \text{Glg. 3.15}$$

ΔE : Elektromotorische Kraft / V

$\Delta E_{\text{galv.Element}}$: Potentialdifferenz des galvanischen Elements / V

$\Delta E_{\text{Elektrolyse}}$: Elektrolysespannung / V

I: Stromstärke / A

R_E : Elektrolytwiderstand / Ω

Alle vorgestellten Widerstände überlagern sich und beeinflussen gemeinsam die Größe der Elektrodenpotentiale bei einem geforderten Strom. Werden diese

Potentiale kontrolliert oder eingestellt, ist es bei den heutigen Potentiostaten möglich den ohmschen Spannungsabfall einzurechnen, um die korrigierten Potentiale der Elektroden zu messen oder einzustellen.

3.5 Herstellung von Gasdiffusionselektroden

In allen dargestellten PEMFCs werden an Anode sowie Kathode so genannte Gasdiffusionselektroden (gas diffusion electrode, GDE) verwendet, in denen die verwendeten Katalysatoren auf der Oberfläche einer Gasdiffusionsschicht (gas diffusion layer, GDL) aufgebracht werden. Diese Art von Elektroden ermöglicht die Zufuhr von gasförmigen sowie flüssigen Reaktanten, den Abtransport von Produkten und die elektronische Kontaktierung der Katalysatoren. Die verschiedenen Elemente einer solchen GDE sowie deren Herstellung sind daher für diese Arbeit von wesentlichem Interesse.

3.5.1 Gasdiffusionsschichten

Die Verwendung und Struktur der GDLs in PEMFCs ist bedingt durch eine Vielzahl von Anforderungen, die diese Art der Brennstoffzelle an seine Elektroden stellt. So müssen diese Schichten durchgängig für alle Edukte und Produkte einer Brennstoffzelle sein und gleichzeitig eine gute elektronische und thermische Leitfähigkeit innerhalb sowie durch die Schicht selbst aufweisen. Außerdem müssen sie eine hohe chemische, elektrochemische, thermische und mechanische Stabilität unter den Betriebsbedingungen innerhalb der Zelle aufweisen⁵.

Die am häufigsten verwendeten GDLs, die alle aufgeführten Bedingungen erfüllen, basieren auf Kohlenstofffasern. Hierbei unterscheidet man zunächst zwischen gewebten und nicht-gewebten Schichten (Abb. 3.16), die jedoch beide aus ähnlichen Kohlenstofffasern bestehen. Diese Fasern werden hergestellt indem Polymerfäden aus beispielsweise Polyacrylnitril (PAN) mit Dicken von 10-15 μm bei 1200 bis 1350°C unter Luftausschluss verkohlt werden^{5,135}. Die resultierenden Kohlenstofffasern besitzen Dicken zwischen 5 und 10 μm und Längen von 3 bis 12 mm.

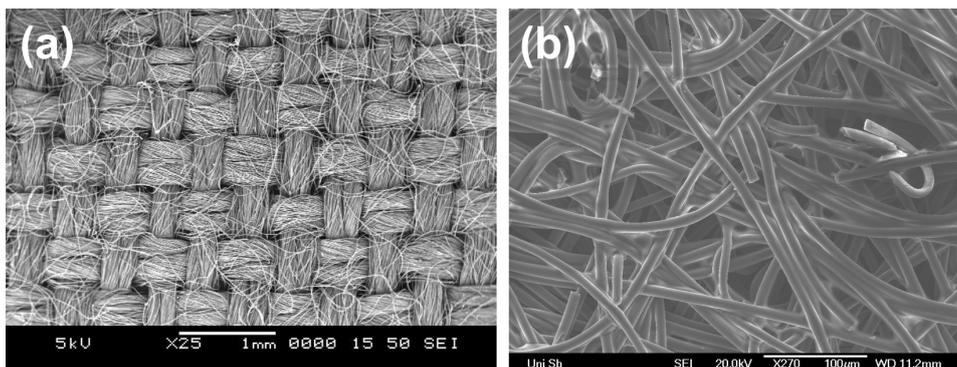


Abb. 3.16: Vergleich zwischen (a) gewebter¹³⁶ und (b) nicht gewebter Gasdiffusionsschicht

Nicht-gewebte Gasdiffusionsschichten

Nicht-gewebte Gasdiffusionsschichten aus Kohlenstofffasern bezeichnet man auch als „carbon papers“, da deren Herstellungsprozess Parallelen zur Papierherstellung aufweist. Hierbei werden die fertigen Kohlenstofffasern zusammen mit einem Binder wie einem Polyvinylalkohol in Wasser dispergiert und das Papier über ein feines Sieb oder über Siebtrommeln in Form gebracht. Nach dem Trocknen enthalten diese Papiere üblicherweise 5 bis 15 Gewichtsprozent des Binders und werden zur Verbesserung der mechanischen und elektrischen Eigenschaften des Endproduktes meist noch mit einem Phenol-Harz imprägniert. Die so entstandene Kompositschicht aus Kohlenstofffasern und Polymeren wird anschließend bei 175°C und ungefähr 500 kPa zusammengepresst, um die gewünschte Dicke und Porosität zu erreichen. Im letzten Schritt werden die in der Schicht enthaltenen Polymere ebenfalls verkohlt. Durch die Verwendung von Temperaturen von 2200 bis 2400°C werden in diesem Schritt außerdem die bis dahin amorphen Kohlenstofffasern graphitisiert, wodurch sich die elektrische und thermische Leitfähigkeit sowie die chemische und mechanische Stabilität der gesamten Schicht verbessert. Die fertigen Carbon Papers sind in Dicken zwischen 150 und 300 µm erhältlich ⁵.

Gewebte Gasdiffusionsschichten

Gewebte Gasdiffusionsschichten werden hingegen auch als Kohlenstoffgewebe bezeichnet. Sie werden hergestellt indem man PAN-Fäden mit Längen zwischen 1 und 5 cm zunächst zu einer Art Garn verspinn. Dieses PAN-Garn wird dann zur GDL-Struktur verwoben, wobei Techniken verwendet werden, die auch in der Textil-Herstellung zum Einsatz kommen. In einem abschließenden Schritt wird das fertige PAN-Gewebe dann bei Temperaturen von 1600 bis 1700°C verkohlt, wobei das endgültige Kohlenstoffgewebe entsteht. Somit wird hier sowohl auf die Verwendung eines polymeren Binders wie auch eine abschließende Graphitisierung verzichtet ⁵.

Imprägnierungen von Gasdiffusionsschichten

Innerhalb von PEMFCs ist das Wassermanagement in der GDE ein wichtiger Faktor für die Leistungsfähigkeit einer solchen Brennstoffzelle. Vor allem der Abtransport des Produktwassers an der Kathode spielt hier eine große Rolle. Wenn dieses Wasser nicht in ausreichendem Maße abtransportiert wird, bildet sich in der Nähe des Katalysators ein Wasserfilm, der verhindert, dass genügend Sauerstoff zur Umsetzung zum Katalysator gelangen kann. Um diese Leistungslimitierung beim Reaktantgas-Transport zu verhindern, werden vor allem die Gasdiffusionsschichten für die Kathoden zusätzlich hydrophobisiert. Hierzu werden die an sich schon hydrophoben Kohlenstoffschichten noch mit Polytetrafluorethylen (PTFE) behandelt. Dabei werden diese in eine wässrige PTFE-Suspension eingetaucht, getrocknet und das PTFE bei 350°C gesintert. Über die Konzentration der verwendeten PTFE-

Suspension wird hierbei der PTFE-Gehalt in der resultierenden GDL eingestellt. Üblicherweise beträgt dieser zwischen 5 und 30 Gewichtsprozent⁵.

Mikroporöse Schicht

Zur weiteren Verbesserung des Wassermanagements sowie zur Begradigung der Elektrodenoberfläche werden bei einigen GDLs Schichten aus Kohlenstoffpartikeln und einem hydrophoben, polymeren Binder auf die Kohlenstoff-Gewebe aufgetragen. Diese so genannten mikroporösen Schichten (microporous layer, MPL) erlauben den effektiven Abtransport des Wassers vom Katalysator ins Innere der GDL und reduzieren außerdem den Kontaktwiderstand zwischen dem GDL und dem später aufgetragenen Katalysator. Als polymerer Binder wird hierbei in den meisten Fällen PTFE verwendet¹³⁷, wobei jedoch auch die Verwendung von Polyvinylidendifluorid (PVDF) bekannt ist¹³⁸. Aus diesem Binder und beispielsweise Rußpartikeln wird eine Paste hergestellt und diese auf die GDL aufgerakelt. Das hierbei verwendete Lösungsmittel wird anschließend langsam entfernt, um eine so genannte mud cracked Struktur sowie eine definierte Porenstruktur zu erhalten (Abb. 3.17), was den Reaktantgas-Transport zum Katalysator erleichtert. Durch einen abschließenden Sinterschritt für den Binder entsteht dann eine MPL mit einer üblichen Schichtdicke zwischen 5 und 50 µm auf der GDL⁵. Diese MPL wird auf der Seite des GDL in Richtung des Katalysators verwendet.

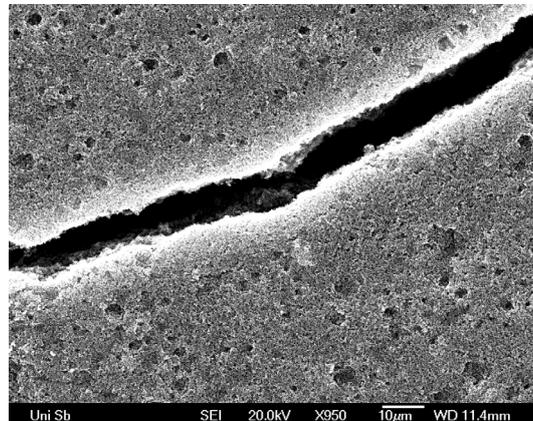


Abb. 3.17: Oberfläche einer GDL mit MPL

3.5.2 Gasdiffusionselektroden

Gasdiffusionselektroden bestehen aus einer GDL mit oder ohne MPL und einer aufgetragenen Katalysatorschicht (catalyst layer). Letztere besteht heute in der Regel aus einem rußgeträgerten Edelmetallkatalysator und einem Ionomer. Das Ionomer übernimmt hierbei sowohl die Rolle des polymeren Binders für die mechanische Stabilität der Schicht wie auch die Ionenleitung innerhalb dieser Katalysatorschicht. Bei der kommerziellen Herstellung von GDEs kommen zwei grundsätzlich verschiedene Techniken zum Einsatz. In beiden wird zunächst eine Katalysatorfarbe

oder -paste hergestellt. Diese besteht aus dem zuvor hergestellten, pulverförmigen Katalysator, einer Ionomer-Dispersion und verschiedenen Lösemitteln. Durch die Verwendung der Ionomer-Dispersion ist es möglich, den ionischen Kontakt des Katalysators innerhalb der Katalysatorschicht zu verbessern und so die elektrochemische Nutzung dieses Katalysators deutlich zu verbessern¹³⁹. Das für die Schicht verwendete Ionomer entspricht dabei in der Regel dem Ionomer der verwendeten Membran in der PEMFC.

Die Dicke der entstehenden Katalysatorschicht ist hierbei vor allem durch die benötigte Katalysatorbeladung der Elektrode bestimmt und nimmt mit steigender Beladung zu. Sie liegt üblicherweise je nach Anwendung zwischen 4 und 50 μm ^{140,141}.

Katalysatorbeschichtete Substrate

Bei der Herstellung von so genannten katalysatorbeschichteten Substraten (catalyst coated substrate, CCS) werden diese Tinten oder Dispersionen dann mit einer geeigneten Beschichtungsmethode wie Rakeln, Druck- sowie Sprühtechniken auf das Substrat, die GDL, aufgebracht (Abb. 3.18)¹⁴². Je nach verwendeter Methode unterscheiden sich der Lösemittelanteil sowie die Viskosität der Pasten. Zusätzlich kann die Verwendung von Hilfsstoffen wie Dispergierhilfen und Benetzungsmitteln notwendig sein. Nach dieser Beschichtung wird die GDE getrocknet und üblicherweise auf Temperaturen in der Nähe der Glasübergangstemperatur des Ionomers erhitzt, um durch dessen Kristallisation die Stabilität der entstehenden GDE zu verbessern¹⁴³. Bei PFSA-basierten GDEs werden diese hierfür für ungefähr 30 Minuten auf 130 bis 140°C erhitzt. Analog zur Herstellung von MPLs wird auch hier die Katalysatorschicht langsam getrocknet, um eine mud cracked Struktur zu erhalten und so den Stofftransport zu erleichtern.

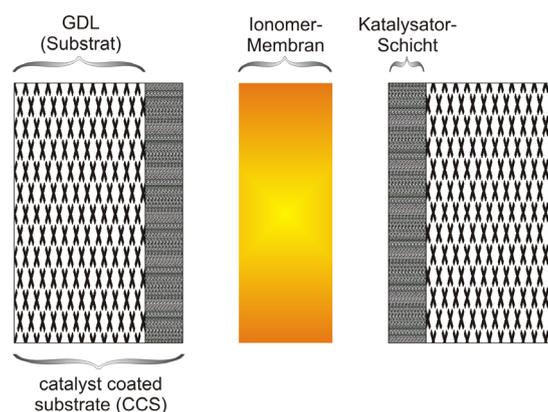


Abb. 3.18: Elektrodenaufbau nach CCS-Technik

Katalysatorbeschichtete Membranen

Im Gegensatz zur CCS-Technik kann die Katalysatorschicht auch direkt auf die verwendete Ionomer-Membran aufgebracht werden. Diese katalysatorbeschichteten Membranen (catalyst coated membrane, CCM) werden in der Regel über einen

Decal-Prozess hergestellt¹⁴⁴. Hierbei wird die hergestellte Katalysatorfarbe analog zur CCS-Technik zunächst auf eine dünne PTFE-Folie aufgebracht, getrocknet und gesintert. Die entstehende Katalysatorschicht wird anschließend durch einen Laminierungsprozess auf die Membran übertragen und die PTFE-Folien entfernt. Die Zusammenführung von GDL und Katalysatorschicht erfolgt bei dieser Technik erst bei der Herstellung der Membran-Elektroden-Einheit im Heißpressschritt (Abb. 3.19).

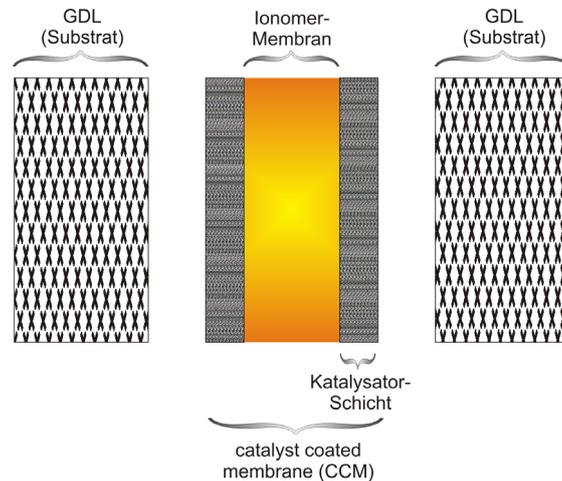


Abb. 3.19: Elektrodenaufbau nach CCM-Technik

3.5.3 Idee der Abscheidung für PEMFC-Katalysatoren

Generell ist die stoffliche Umsetzung der Reaktanten an einem Katalysator in der PEMFC nur in der 3-Phasen-Zone möglich. Der Katalysatorpartikel innerhalb einer GDE benötigt also gleichzeitigen Kontakt zur ionenleitenden Phase, der elektronenleitenden Phase und der Reaktantphase, um den Reaktanten elektrochemisch umzusetzen⁸⁴. Im einfachsten Fall muss der umzusetzende Wasserstoff hierzu zu einem Platin-Partikel gelangen, der sowohl Kontakt zum Ionomer hat wie auch über den Kohlenstoffträger und das GDL elektrisch kontaktiert ist (Abb. 3.20).

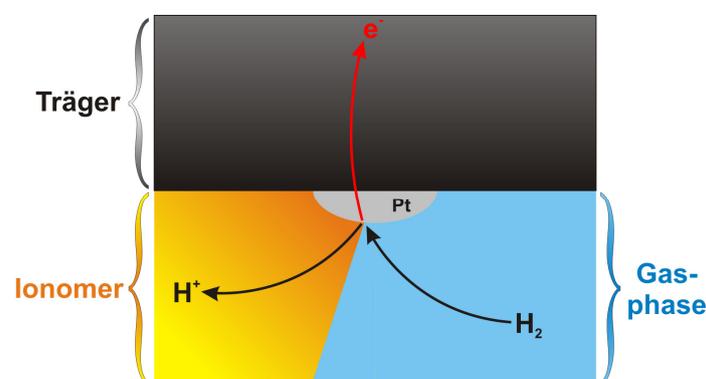


Abb. 3.20: 3-Phasen-Zone innerhalb einer GDE

Bei der konventionellen Herstellung von GDEs über die Auftragung einer Katalysatorpaste ist die Positionierung der Katalysatorpartikel in dieser 3-Phasen-Zone jedoch nicht immer gewährleistet (Abb. 3.21). Bei der Trocknung der Katalysatorschicht werden die geträgerten Katalysatoren sowie das enthaltene Ionomer statistisch in der Schicht verteilt. Daher kann es durch Agglomeration der Kohlenstoffträger zu eingekapselten Platinpartikeln kommen, die von weiteren Trägerpartikeln umgeben sind und so nicht in Kontakt mit dem Ionomer stehen. Solche Partikel können genau so wenig elektrochemisch genutzt werden wie Partikel auf einem Kohlenstoffträger, der sich im Inneren des Ionomer-Netzwerks befindet und keinen Kontakt zu weiteren, leitfähigen Partikeln besitzt. Die Elektronenableitung im Brennstoffzellenbetrieb ist hier nicht gewährleistet. Auch der Kontakt zur Eduktphase muss nicht gewährleistet sein. Wenn der Katalysatorpartikel beispielsweise vollständig im Ionomer eingeschlossen ist, gelangt der Reaktant erst gar nicht zu einem solchen Partikel. Dieser Kontakt kann aber nachträglich erreicht werden indem durch Gasentwicklung an den Partikeln Kanäle geschaffen werden^{145,146}. Insgesamt geht man daher davon aus, dass abhängig von der Herstellungsmethode bis zu 30% des meist teuren Katalysatormaterials in der GDE überhaupt nicht elektrochemisch genutzt werden⁸⁴⁻⁸⁶.

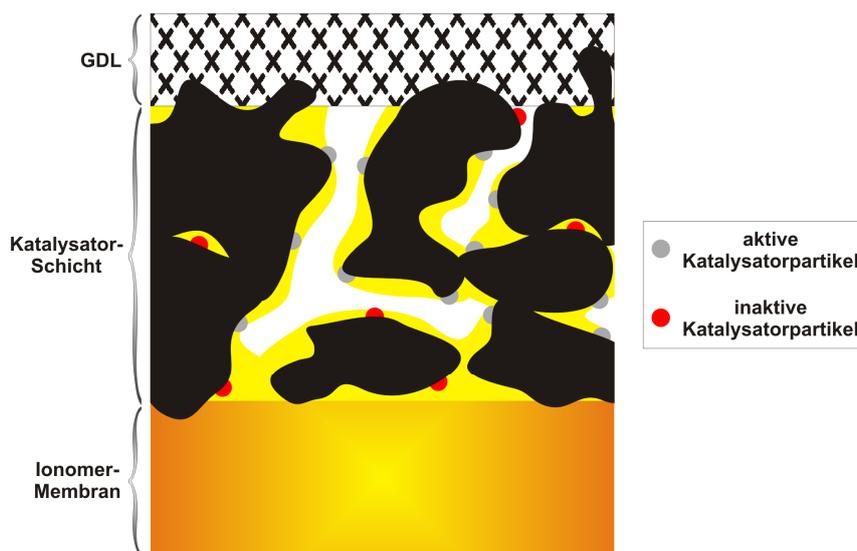


Abb. 3.21: Katalysatorpartikel bei konventioneller GDE-Herstellung

Durch die Verwendung einer elektrochemischen Abscheidungsmethode sollte es möglich sein, diese Katalysatorausnutzung zu verbessern. Bei der Verwendung von Precursorschichten werden die Katalysatorpartikel direkt in einer bereits bestehenden Struktur abgeschieden und nicht statistisch über die Schicht verteilt. Grundsätzlich sollten diese Katalysatorpartikel auf Teilen des Trägermaterials abgeschieden werden, die elektrisch kontaktiert sind, da sonst die elektrochemische Abscheidung nicht möglich wäre. Hierbei ist allerdings zu bedenken, dass die verwendete Precursorschicht bei der Abscheidung als Kathode geschaltet ist und sich so in wässrigen Elektrolyten auch Wasserstoff als Nebenreaktion bilden kann. Diese Wasserreduktion mit verbundener Gasentwicklung kann bei galvanostatischen

Methoden mit hoher Stromdichte mit dem bloßen Auge beobachtet werden. Der entstehende Wasserstoff kann innerhalb der Precursorschicht den Precursor auch chemisch reduzieren und die dabei gebildeten Katalysatorpartikel können sich in diesem Fall ebenfalls an Stellen ohne eine elektrische Kontaktierung befinden. Um somit den elektrischen Kontakt der Katalysatorpartikel zu gewährleisten, ist die Vermeidung möglicher Nebenreaktionen an der Kathode von großer Bedeutung.

Auch der Kontakt zur ionenleitenden Phase innerhalb der Struktur ist nötig, um eine elektrochemische Abscheidung von Katalysatoren überhaupt durchführen zu können. Somit sollte auch der Kontakt zu dieser Phase durch eine Abscheidung innerhalb einer fertigen Struktur verbessert werden. Allerdings werden bei den meisten Abscheidungsverfahren, die in Kapitel 3.3 vorgestellt wurden, flüssige Elektrolyte innerhalb der Abscheidelizelle verwendet, um die Precursorschicht ionisch zu kontaktieren. Auch bei der Verwendung von Ionomer-Membranen wird bei den bestehenden Techniken das Eindringen von Feuchtigkeit in die Precursorschicht nicht kontrolliert oder vermieden. Daher können sich in der Precursorschicht neben dem Ionomer auch flüssige Phasen bilden, die ebenfalls die Ionenleitung innerhalb der Precursorschicht übernehmen können. Aufgrund dieser Flüssigphasen ist dann die elektrochemische Abscheidung auch an Orten möglich, die keinen Kontakt zum Ionomer haben und so im späteren Brennstoffzellen-Betrieb nicht an der Reaktantumsetzung teilnehmen. Durch eine geeignete Reaktionsführung und die Vermeidung von flüssigen Phasen innerhalb der Precursorschicht sollte es also möglich sein, den Kontakt zur ionenleitenden Phase in der entstehenden GDE weiter zu verbessern.

Durch die Beachtung dieser Aspekte können die entstehenden Katalysatorpartikel idealerweise so abgeschieden werden, dass sie sich alle sowohl in Kontakt mit der Ionen- wie auch der elektronenleitenden Phase befinden (Abb. 3.22). Die Katalysatorausnutzung und somit die Leistungsfähigkeit der Brennstoffzelle kann somit erhöht werden.

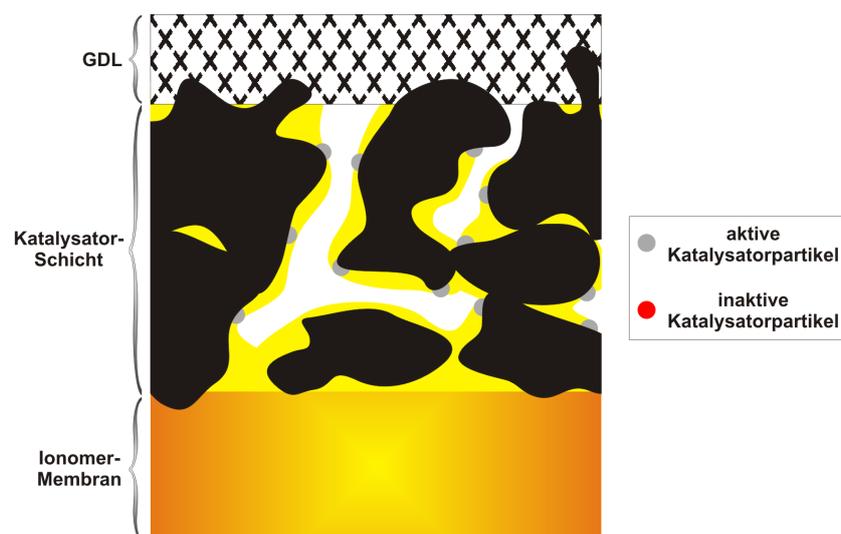


Abb. 3.22: Katalysatorpartikel bei idealer, elektrochemischer GDE-Herstellung

3.6 Herstellung von Membran-Elektroden-Einheiten

Das zentrale Bauteil innerhalb einer PEMFC ist die Membran-Elektroden-Einheit (membrane electrode assembly, MEA), bestehend aus zwei GDEs und einer Ionomer-Membran. Bei Verwendung der CCS-Technik werden bei der MEA-Herstellung zwei CCSs mit einer solchen Membran heiß verpresst, während bei der CCM-Technik eine CCM mit zwei GDLs verpresst wird. In diesem Heißpress-Schritt werden die Komponenten in einer Presse unter Druck erhitzt, um einen guten Kontakt zwischen GDL, Katalysatorschicht und Membran zu gewährleisten und so die auftretenden Kontaktwiderstände zu minimieren. Der kritischste Aspekt ist hierbei der Kontakt zwischen der Membran und Katalysatorschicht, während der Kontakt zwischen dieser Schicht und dem GDL weniger problematisch ist. Die verwendeten Temperaturen sind abhängig vom verwendeten Ionomer und werden knapp unterhalb der Glasübergangstemperatur gewählt. Bei diesen Temperaturen verringert sich die Festigkeit der Membranen, aber das Ionomermaterial beginnt noch nicht zu fließen. Daher ist es möglich, die Komponenten zu verbinden ohne die Dimensionen der Membran signifikant zu verändern oder gar einen Kurzschluss beider Elektroden zu verursachen. Bei den vorgestellten Ionomeren variieren die Press-Temperaturen zwischen 120 und 160°C und sind stets limitiert durch die Zersetzungstemperatur einer der beteiligten Elemente. Die verwendeten Drücke müssen in Bereichen liegen, in denen die Struktur der einzelnen Schichten nicht irreversibel komprimiert wird und liegen üblicherweise zwischen 0,5 und 1,5 kN/cm². Der Pressvorgang dauert je nach Temperatur und Druck zwischen 1 und 10 Minuten^{5,147}.

Die resultierenden MEAs werden unabhängig von CCS- und CCM-Technik nach der Anzahl der enthaltenen Schichten unterschieden. Bei Verwendung von GDLs mit einer zusätzlichen MPL entstehen 7-Schicht MEAs, während man ohne verwendete MPLs von 5-Schicht-MEAs spricht (Abb. 3.23).

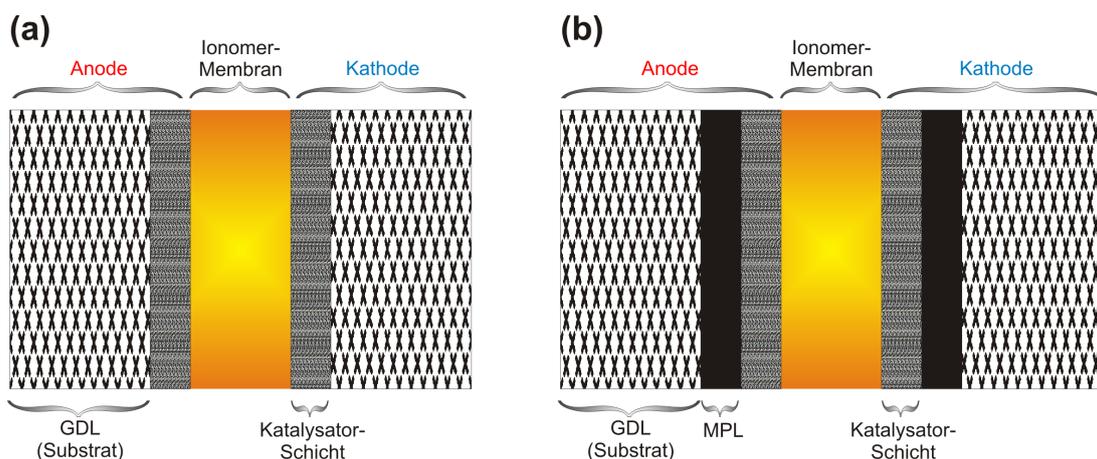


Abb. 3.23: Vergleich zwischen 5-Schicht-MEA (a) und 7-Schicht-MEA (b)

3.7 Verwendung von Legierungskatalysatoren

Bei der Suche nach neuen Katalysatormaterialien für die Anwendung in PEMFC-Systemen gibt es eine Vielzahl von Veröffentlichungen, die platinhaltige und platinfreie Legierungen untersuchen¹⁴⁸. Hierbei findet man rein elektrochemische Untersuchungen^{120,149,150}, kombinatorische Materialscreenings^{151,152} und die genaue Untersuchung einzelner Verbindungen^{153,154}, wobei die hier angegebenen Literaturstellen nur einen kleinen Teil der vorhandenen Literatur darstellen.

Die Untersuchung neuer Katalysatorlegierungen war jedoch nicht Teil der vorliegenden Arbeit und so wurde die Legierungsabscheidung auf die wohlbekanntesten Systeme PtRu für DMFC-Anoden und PtCo für Sauerstoff-Kathoden beschränkt.

4 Charakterisierungsmethoden

Die hergestellten Precursorschichten sowie die abgeschiedenen Katalysatorpartikel können durch verschiedene Methoden in Hinsicht auf ihre Struktur und Reaktivität für den Einsatz in der PEMFC untersucht werden. Durch jede der verwendeten Methoden sowie der Kombination verschiedener Methoden ist eine Diagnose von Schwachstellen der elektrochemischen Abscheidung von PEMFC-Katalysatoren möglich.

4.1 Cyclovoltammetrie

4.1.1 Methode der Cyclovoltammetrie

Generell handelt es sich bei der Cyclovoltammetrie (cyclic voltammetry, CV) um eine quasistationäre, elektrochemische Analysenmethode zur Beobachtung von Redox-Reaktionen, die an einer Elektrode ablaufen, und von Veränderungen an der Elektrode selbst²⁶. Die Elektrode, an der die Redoxreaktion verfolgt werden soll, wird als Arbeitselektrode (AE) geschaltet und eine weitere inerte Elektrode als Gegenelektrode (GE). In den meisten Fällen wird bei CV-Messungen eine 3-Elektroden-Schaltung verwendet. Hierzu befindet sich eine zusätzliche Referenzelektrode (RE) in der elektrochemischen Messzelle, die dazu dient, das eingestellte Arbeitselektrodenpotential genau zu kontrollieren. Bei diesen Referenzelektroden handelt es sich in der Regel um Elektroden zweiter Art, deren Potential sich während der Abscheidung nicht verändert. Aufgrund sich bildender Überspannungen ist es daher wichtig, dass kein Strom durch diese Elektrode fließt. Am häufigsten werden Silber/Silberchlorid- (Ag/AgCl) und Quecksilber/Quecksilbersulfat-Elektroden ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$) verwendet. Der generelle Aufbau und die Funktionsweise einer solchen Referenzelektrode kann am besten an einer Ag/AgCl-Elektrode erklärt werden (Abb. 4.1).

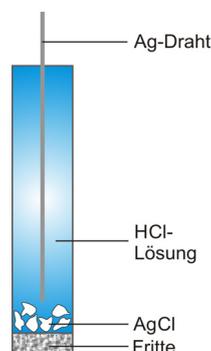


Abb. 4.1: Aufbau einer Ag/AgCl-Referenzelektrode

Hierbei handelt es sich um eine Elektrode erster Art, also eine Metallelektrode (Ag) in Kontakt mit einer Lösung mit gleichen Metallionen (Ag^+), bei denen die Metallionen der Lösung im Gleichgewicht mit einem schwerlöslichen Salz des Metalls (AgCl) stehen. Da die freie Ag^+ -Konzentration in der Lösung das Elektrodenpotential bestimmt und über das Löslichkeitsprodukt begrenzt ist, kann durch eine einfache Rechnung gezeigt werden, dass bei solchen Elektroden das Potential nur durch die Konzentration der Gegenionen (Cl^-) bestimmt wird (Glg. 4.1). Solange diese bekannt ist und sich bei den Messungen nicht verändert, besitzt die Referenzelektrode ein bekanntes Potential.

$$\begin{aligned}
 \text{Ag} &\rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{e}^- & \text{AgCl} &\rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \\
 E &= E^0 + \frac{RT}{zF} \cdot \ln \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} & L_{\text{AgCl}} &= [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] \\
 &= E^0 + \frac{RT}{zF} \cdot \ln \frac{[\text{Ag}^+]}{[\text{Ag}]} & [\text{Ag}^+] &= \frac{L_{\text{AgCl}}}{[\text{Cl}^-]} \\
 &= E^0 + \frac{RT}{zF} \cdot \ln [\text{Ag}^+] & & \\
 &= E^0 + \frac{RT}{zF} \cdot \ln \frac{L_{\text{AgCl}}}{[\text{Cl}^-]} & &
 \end{aligned}
 \tag{Glg. 4.1}$$

Da das absolute Potential der Arbeitselektrode nicht experimentell bestimmt werden kann, wird die Potentialdifferenz zwischen ihr und der Referenzelektrode gemessen und das AE-Potential berechnet. In der vorliegenden Arbeit werden die AE-Potentiale immer auf Werte gegen eine reversible Wasserstoffelektrode (reversible hydrogen electrode, RHE) umgerechnet. Im Unterschied zur bekannten Standard-Wasserstoffelektrode (standard hydrogen electrode, SHE) werden hierbei nicht die Standardbedingungen, wie eine Temperatur von 25°C und 1 bar Wasserstoffdruck, eingehalten, was unter Laborbedingungen sehr aufwendig ist. Diese Umrechnung wird auf Seite 79 genauer erklärt.

Bei einer CV-Messung wird dieses AE-Potential periodisch variiert, wobei es linear zwischen einer oberen und einer unteren Potentialgrenze verändert wird (Abb. 4.2). Die Phasen der Zunahme des AE-Potentials (blau) bezeichnet man als Upscan und die Phasen der Abnahme (rot) als Downscan.

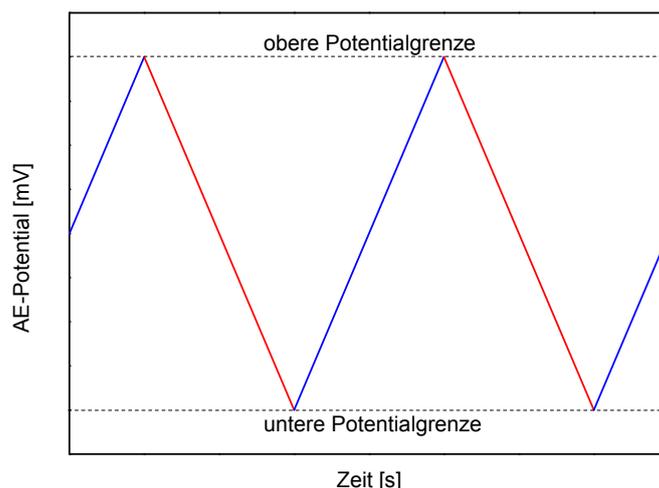


Abb. 4.2: Verlauf des AE-Potentials bei einer CV-Messung

Die beiden Potentialgrenzen werden hierbei meist so gewählt, dass sich das AE-Potential zwischen der Wasseroxidation und -reduktion verändert ²⁶. Die Geschwindigkeit der Potentialänderung wird als Scangeschwindigkeit v bezeichnet (Glg. 4.2) und darf nicht zu groß gewählt werden, um den quasistationären Zustand der Messung aufrecht zu erhalten. Somit steht dem System ausreichend Zeit zur Verfügung, um sich auf die veränderten Bedingungen einzustellen ¹⁵⁵.

$$v = \frac{\Delta E}{\Delta t} \quad \text{Glg. 4.2}$$

Je nach eingestelltem AE-Potential setzen an der Elektrode Redox-Reaktionen ein, deren Strom als Antwortsignal zwischen Arbeits- und Gegenelektrode gemessen wird.

Durch die Auftragung dieses Stroms gegen das jeweils anliegende AE-Potential erhält man das resultierende Cyclovoltammogramm, aus dem je nach System und durchgeführter Messung Rückschlüsse auf ablaufende Reaktionen, Elektrodengröße, Diffusionskoeffizienten und Reaktionsmechanismus gezogen werden können. Bei der elektrochemischen Umsetzung von Reaktanten an der Elektrode, wie beispielsweise der Redoxreaktion des Hexacyanoferrat-Systems, kommt es zur Ausbildung von oxidativen Peaks im Upscan und reduktiven Peaks im Downscan. Daher bezeichnet man diese Bereiche auch als anodischen (blau) respektive kathodischen Sweep (rot). Am Beispiel einer Hexacyanoferrat-Lösung wird im anodischen Sweep das Fe(II) zu Fe(III) oxidiert und im kathodischen Sweep Fe(III) zu Fe(II) reduziert (Abb. 4.3).

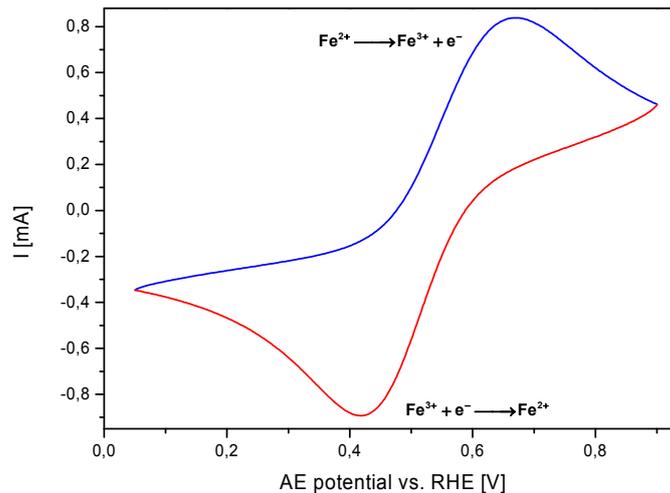


Abb. 4.3: CV von 0,5 M Hexacyanoferrat-Lösung in 1 M NaCl

4.1.2 Charakterisierungsmöglichkeiten

Durch die Verwendung verschiedener Elektrolyte sowie die Anwesenheit verschiedener, redoxaktiver Stoffe ist es bei den CV-Messungen möglich, die Umsetzung dieser Stoffe sowie die Ausbildung von Adsorptionsschichten an der Elektrode zu beobachten. Bei der Charakterisierung von PEMFC-Katalysatoren sind hierbei die Bestimmung der Platinoberfläche sowie die Reaktivität der Katalysatoren von besonderem Interesse. Diese Informationen können aus verschiedenen Messungen gewonnen werden.

Deckschichtdiagramme

Bei der Durchführung einer CV-Messung in einem wässrigen Elektrolyten, der kein redoxaktives System enthält, ergibt sich ein so genanntes Deckschichtdiagramm der Arbeitselektrode. Als Elektrolyte werden hier verdünnte, wässrige Säuren oder Basen verwendet. Die Verwendung von verdünnter Schwefelsäure führt bei solchen Messungen allerdings zu einer unerwünschten Co-Adsorption von Sulfationen und kann daher die Messung stören^{156,157}. Auch die Verwendung von chloridhaltigen Elektrolyten ist nicht geeignet, da dieses als Katalysatorgift für Platinoberflächen wirken kann und so die nötigen Adsorptionsplätze blockiert¹⁵⁸. Daher wird häufig eine verdünnte Perchlorsäure als Elektrolyt verwendet. Neben der Wasseroxidation und -reduktion kommt es an der Elektrode zur Ausbildung und zum Abbau von chemisorbierten Wasserstoff- und Sauerstoffspezies unter Abgabe oder Aufnahme von Elektronen. Durch den resultierenden Strom entstehen im CV charakteristische Peaks, die gerade an Platin-Katalysatoren sehr gut untersucht sind (Abb. 4.4).

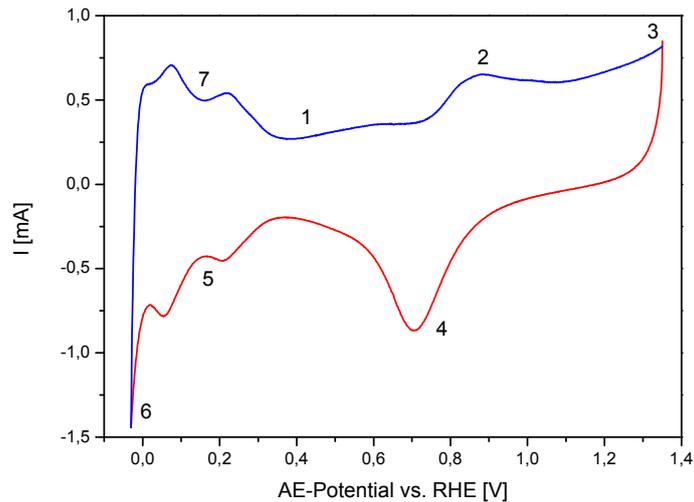
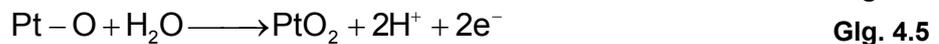
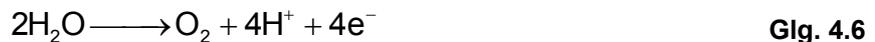


Abb. 4.4: Deckschichtdiagramm von polykristallinem Platin mit 20 mV/s in 0,1 M HClO₄

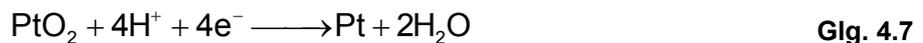
Im Doppelschicht-Bereich (1) kommt es nicht zu einer stofflichen Umsetzung an der Elektrode und es fließen lediglich kapazitive Ströme durch die Umladung der elektrochemischen Doppelschicht. Bei weiterer Potentialzunahme im anodischen Sweep (blau) kommt es zur Oxidation der Platinoberfläche und zur Ausbildung von chemisorbierten Sauerstoffschichten (2). Hierbei bildet sich an der Elektrodenoberfläche zunächst Platinhydroxid (Glg. 4.3), welches dann zu Platinoxid weiteroxidiert wird (Glg. 4.4 und Glg. 4.5).



Ab Potentialen von ungefähr 1,3 V vs. RHE setzt die Wasseroxidation ein und es kommt zur Entwicklung von gasförmigem Sauerstoff, der sich in Form von Gasblasen an der Arbeitselektrode bemerkbar macht (Glg. 4.6).



Nach dem Erreichen der oberen Potentialgrenze wird das AE-Potential wieder verringert und im kathodischen Sweep (rot) kommt es zunächst zur Reduktion der aufgebauten Sauerstoffschichten (4). Hierdurch entstehen wieder reine Platin-Oberflächen an der Arbeitselektrode (Glg. 4.7).



Bei weiterer Verringerung des AE-Potentials bilden sich Wasserstoff-Adsorptionsschichten an der Platinoberfläche (5). Hierbei spricht man auch von einer Unterpotentialabscheidung des Wasserstoffs, da sich der Wasserstoff aufgrund der katalytischen Wirkung des Platins oberhalb des thermodynamisch benötigten Potentials abscheidet (Glg. 4.8).



In der Nähe der unteren Potentialgrenze wird der wässrige Elektrolyt reduziert (6) und es kommt wieder zu einer Gasentwicklung an der Arbeitselektrode durch den entstehenden Wasserstoff (Glg. 4.9).



Nach der Umkehr der Scanrichtung (7) werden die gebildeten Wasserstoff-Adsorptionsschichten an der Platinoberfläche wieder oxidativ desorbiert (Glg. 4.10) und man gelangt wiederum in den Doppelschicht-Bereich mit einer reinen Platin-Oberfläche.



Bei der elektrochemischen Charakterisierung von platinhaltigen Katalysatoren sind vor allem die Adsorption und Desorption der Wasserstoffschichten an der Platinoberfläche von Interesse, da man hier die elektrochemisch aktive Oberfläche dieser Katalysatoren bestimmen kann. Bei der genauen Betrachtung dieses Bereiches fällt auf, dass sich hier sowohl bei der Adsorption wie auch bei der Desorption mehrere Peaks ausbilden. Die Form und Position dieser Peaks wird bestimmt durch die Art der vorliegenden Adsorptionsplätze und somit durch die kristallographische Struktur der untersuchten Platin-Oberfläche¹⁵⁶. Durch Messungen an verschiedenen Platin-Einkristallen konnte gezeigt werden, dass diese Peaks der Wasserstoffadsorption bzw. -desorption verschiedenen Kristallitflächen des Platins zugeordnet werden können^{159,160}. Während die Pt(100)- und Pt(111)-Oberflächen je einen charakteristischen Peak aufweisen, ist dies bei den Pt(110)-Oberflächen nicht der Fall. Vielmehr ist der dritte Peak in der Wasserstoff-Desorption auf die Oxidation von zuvor entwickeltem, gasförmigen Wasserstoff zurück zu führen (Abb. 4.5).

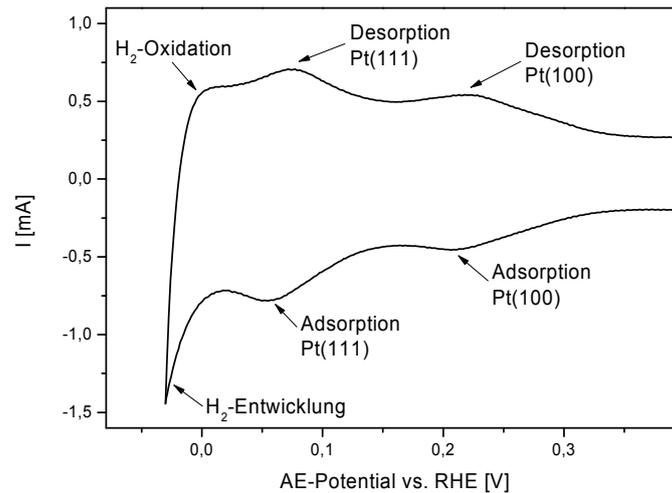


Abb. 4.5: Peak-Zuordnung im H-Bereich eines Pt-Deckschichtdiagrammes

Um die elektrochemisch aktive Oberfläche eines untersuchten Katalysators zu bestimmen wird üblicherweise der Wasserstoffdesorptionspeak integriert und so die Ladung bestimmt, die nötig ist, um die adsorbierte Wasserstoff-Monolage zu oxidieren ¹⁶¹. Aus diesem Grund wird diese Methode auch als Coulometrie bezeichnet. Es konnte nachgewiesen werden, dass jedes Platinatom an der Katalysatoroberfläche je ein Wasserstoffatom chemisorbiert, wodurch es möglich ist, aus der Ladung der Wasserstoffdesorption direkt auf die Größe der Platinoberfläche zu schließen ¹⁶². Hierbei variiert die resultierende Ladung an den vorhandenen Adsorptionsplätzen (Tab. 4.1).

Adsorptionsfläche	Oberflächenladung [$\mu\text{C}/\text{cm}^2$]	Literatur
Pt(100)	208	163
Pt(111)	241	163
poly Pt	210	164

Tab. 4.1: Oberflächenladung in Abhängigkeit der Adsorptionsflächen

Um die Oberfläche von Platin-Nanopartikeln zu berechnen, konnte gezeigt werden, dass die statistische Verteilung der Adsorptionsplätze an der Oberfläche dieser Partikel der Verteilung im polykristallinen Platin entspricht ^{165,166}. Somit kann für die Bestimmung der Platin-Oberfläche der Faktor von $210 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ verwendet werden (Glg. 4.11).

$$A_{\text{Kat}} = \frac{q_{\text{H}}}{210 \frac{\mu\text{C}}{\text{cm}^2}}$$

Glg. 4.11

A_{Kat} : Größe der Katalysatoroberfläche / cm^2
 q_{H} : Oberflächenladung aus H-Desorption / μC

Die Bestimmung der Oberflächenladung der H-Desorption erfolgt durch eine Integration der entsprechenden Reaktionspeaks unter Beachtung der Scangeschwindigkeit (Glg. 4.12).

$$q_H = \frac{\int I dE}{v} \quad \text{Glg. 4.12}$$

Für zuverlässige Ergebnisse der Pt-Oberfläche muss bei der Integration des Wasserstoff-Desorptionspeaks einiges beachtet werden (Abb. 4.6). So führt die Oxidation von gasförmigem Wasserstoff zu einem zusätzlichen Peak, der in die Integration mit einbezogen wird. Somit erhält man in diesem Fall einen Überbefund, den es zu vermeiden gilt. Dies kann erreicht werden indem man das untere Umkehrpotential so wählt, dass sich kein gasförmiger Wasserstoff entwickelt, sondern nur die Unterpotentialabscheidung des Wasserstoffs an der Platinoberfläche stattfindet.

Außerdem muss der kapazitive Untergrund bei der Messung beachtet werden, was durch die Wahl der Integrationsgrenzen möglich ist. Um diese zu bestimmen, kann eine analoge Messung durchgeführt werden, bei der die Adsorptionsplätze beispielsweise mit einer Monolage Kohlenmonoxid blockiert sind¹⁶⁷. Im ersten Zyklus tritt aufgrund der blockierten Adsorptionsplätze nur der kapazitive Strom auf, während im zweiten zusätzlich der faradaysche Strom der oxidativen H-Desorption fließt. Verwendet man den Schnittpunkt beider Zyklen als Integrationsgrenzen erhält man die reine Ladung für die oxidative Desorption der adsorbierten Wasserstoffschicht.

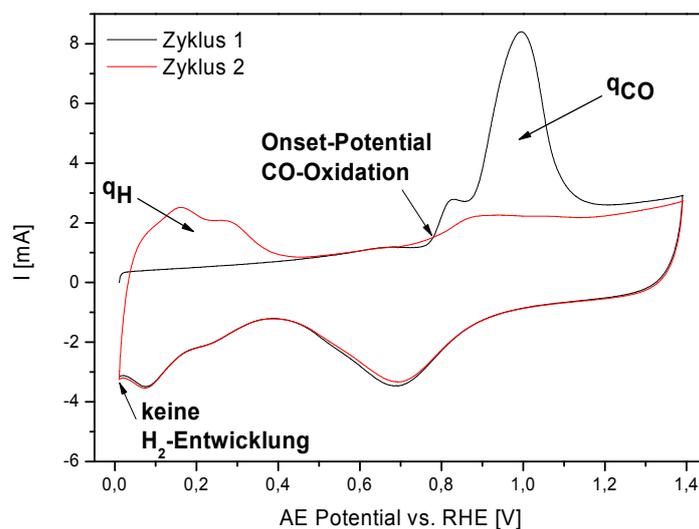


Abb. 4.6: CO-Stripping Messung an einem geträgerten Pt-Katalysator

CO-Stripping-Messungen

Eine weitere Möglichkeit der Oberflächenbestimmung der zu charakterisierenden Katalysatoren stellen CO-Stripping-Messungen dar. Bei einer solchen Messung wird zunächst eine Monolage Kohlenmonoxid auf der Katalysatoroberfläche adsorbiert. Hierzu wird die Probe in einen CO-gesättigten Elektrolyten eingetaucht und bei einem AE-Potential von 0,05 bis 0,3 V vs. RHE das Kohlenmonoxid adsorbiert. Anschließend wird das Kohlenmonoxid mit Hilfe eines Inertgases aus dem Elektrolyt entfernt und im CO-freien Elektrolyten ein CV aufgenommen. Im ersten Zyklus wird die CO-Monolage oxidiert, woraus ein CO-Oxidationspeak resultiert. Um die Integrationsgrenzen bei diesem Peak zu ermitteln, wird der Verlauf des zweiten Zyklus verwendet, in dem kein CO mehr zur Oxidation vorhanden ist (Abb. 4.6). Die Schnittpunkte beider Kurven legen dann die Integrationsgrenzen fest ¹⁶⁸. Als Elektrolyt wird aus den gleichen Gründen wie bei der Messung von Deckschichtdiagrammen verdünnte Perchlorsäure verwendet.

Durch Untersuchungen mit Hilfe der Infrarot-Spektroskopie ist bekannt, dass bei der Adsorption von Kohlenmonoxid analog zur H-Adsorption an jedem Oberflächenatom des Katalysators genau ein CO-Molekül linear gebunden wird ¹⁶⁹. Allerdings handelt es sich bei der CO-Oxidation (Glg. 4.13) um einen 2-Elektronen-Prozess, während die H-Desorption ein 1-Elektronen-Prozess ist. Aus diesem Grund muss der Faktor zur Bestimmung der Oberfläche verdoppelt werden (Glg. 4.14).



$$A_{\text{Kat}} = \frac{q_{\text{CO}}}{420 \frac{\mu\text{C}}{\text{cm}^2}} \quad \text{Glg. 4.14}$$

q_{CO} : Oberflächenladung aus CO-Stripping / μC

CO-Stripping-Messungen werden vor allem bei der Untersuchung von Legierungskatalysatoren verwendet. Neben der Oberflächenbestimmung ist es auch möglich, die CO-Toleranz eines Katalysators zu untersuchen, was beispielsweise bei der Untersuchung von DMFC-Anodenkatalysatoren von Interesse ist (Kap. 2.3.2.4). Hierzu wird das Onset-Potential der CO-Oxidation bestimmt. Katalysatoren mit niedrigen Onset-Potentialen sind gut geeignet für die Oxidation CO-haltiger Brennstoffe wie Reformatgas oder Methanol.

4.1.3 Aufbau der Messung

Die vorgestellten cyclovoltammetrischen Messungen können zur standardmäßigen Charakterisierung von PEMFC-Katalysatoren verwendet werden. Die Vermessung der Katalysatoren kann sowohl in elektrochemischen Zellen mit wässrigen Elektrolyten wie auch innerhalb einer PEMFC erfolgen. Hierbei variieren lediglich der Aufbau und die verwendeten Geräte.

4.1.3.1 ExSitu-Cyclovoltammetrie

Bei den ExSitu-Messungen werden die zu charakterisierenden Proben außerhalb der Brennstoffzelle in einer 3-Elektroden-Schaltung untersucht. Die hergestellten Katalysatoren werden hierbei als Arbeitselektrode kontaktiert und in einer Zelle mit Gegen- und Referenzelektrode positioniert. Als Elektrolyt wurde in dieser Arbeit standardmäßig 0,1 M Perchlorsäure verwendet. Da es sich bei der Cyclovoltammetrie um eine sehr empfindliche Methode handelt, wurde der Elektrolyt aus hochreiner Perchlorsäure und MilliQ-Wasser angesetzt. Dies ist nötig, da beispielsweise Chlorid-Ionen die Messung beeinflussen.

Als Referenzelektrode wurde im Sauren standardmäßig eine Hg/Hg₂SO₄-Elektrode (in 0,5 M H₂SO₄) verwendet. Bei Messungen im Basischen war hingegen die Verwendung einer Hg/HgO-Elektrode (in 0,5 M KOH) sinnvoller.

Cyclovoltammetrie an vollständigen Gasdiffusionselektroden

Bei der Vermessung ganzer GDEs ist der Kontaktwiderstand zwischen der hydrophoben GDE und dem wässrigen Elektrolyten ein kritischer Faktor. Um diesen zu minimieren, wurde ein Verfahren entwickelt¹²⁰, in dem eine Nafion-Membran über eine Fritte auf die GDE aufgedrückt wird (Abb. 4.7). Der Elektrolyt befindet sich hier oberhalb und innerhalb der Fritte. Eine Möglichkeit zur Gaseinfuhr ist in diesen Zellen nicht vorgesehen.

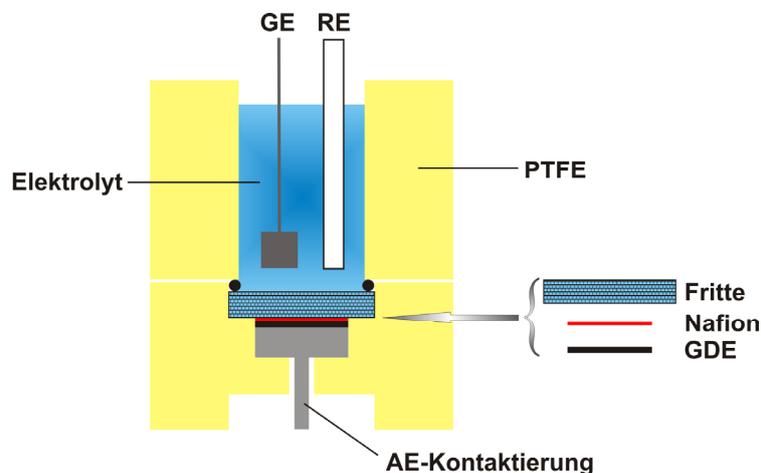


Abb. 4.7: CV-Setup zur Charakterisierung von Gasdiffusionselektroden

Dennoch sind dieser Kontaktwiderstand sowie der ohmsche Widerstand innerhalb der GDE dafür verantwortlich, dass die Peakstruktur der H-Adsorption nicht mehr deutlich zu erkennen ist und sich die einzelnen Peaks zu einem breiten überlagern (Abb. 4.8). Hierdurch ist es schwierig, die Entwicklung von gasförmigem Wasserstoff zu vermeiden. Durch die regelmäßige Kalibrierung (siehe S. 79) der verwendeten Referenzelektrode ist es zwar möglich, die untere Potentialgrenze konstant zu halten, aber Elektrolyt- und Kontaktwiderstandes verändern sich von Messung zu Messung.

Durch den damit verbundenen IR-Drop verändert sich die reale untere Potentialgrenze dennoch und vergleichende Messungen sind schwierig.

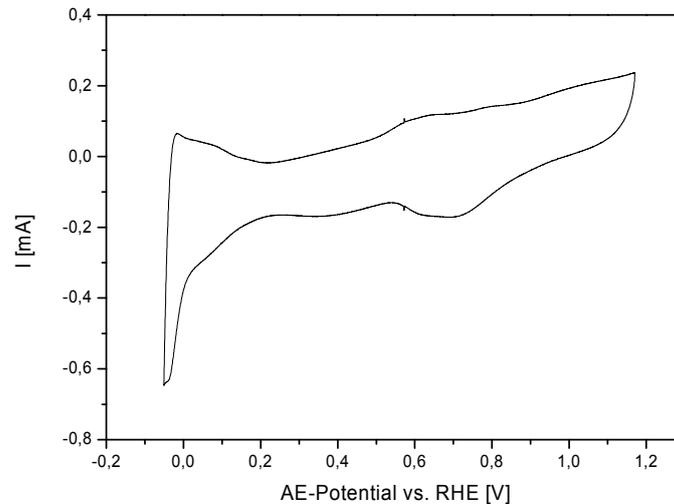


Abb. 4.8: ExSitu-Cyclovoltammogramm einer Gasdiffusionselektrode

Problematisch in diesem Setup ist auch die mangelnde Möglichkeit der Gaseinleitung in den Elektrolyten. Eine Entgasung des Elektrolyten muss vor dem Einfüllen erfolgen und kann im Laufe der Messung nicht aufrecht erhalten werden. Durch die verwendete Nafion-Membran ergeben sich weitere Probleme. In der Gasdiffusionselektrode unterhalb der Membran befindet sich beim Einbau Luft, die während der Messung dazu führt, dass der enthaltene Sauerstoff oxidiert werden kann. Hierdurch wird das CV durch einen reduktiven Strom überlagert und es resultieren schräg liegende CVs, wie in Abb. 4.8 erkennbar ist. Zum anderen sind CO-Stripping-Messungen in diesem Setup nicht möglich, da das Kohlenmonoxid im Elektrolyten nicht durch die Nafion-Membran zum Katalysator gelangen kann. Um diese Probleme zu umgehen, wurde im Rahmen dieser Arbeit eine alternative, elektrochemische Messzelle entwickelt.

Cyclovoltammetrie an Dünnschichten

Die Verwendung von CVs an Dünnschichten zur Charakterisierung geträgerter Katalysatoren ist schon seit längerem als zuverlässige Methode zur Oberflächenbestimmung bekannt^{170,171}. Hierzu wird eine Dispersion des Katalysators in Wasser oder Alkoholen hergestellt und eine bekannte Menge der Dispersion auf eine polierte Glaskohlenstoffelektrode aufgetropft und eingetrocknet. Die entstehende Dünnschicht wird dann durch das Auftropfen einer sehr geringen Menge einer Nafion-Dispersion auf der Elektrodenoberfläche stabilisiert. Zur Vermessung des Katalysators wird diese Glaskohlenstoffelektrode als Arbeitselektrode in einer elektrochemischen Messzelle mit 3-Elektroden-Schaltung positioniert. Innerhalb der vorliegenden Arbeit wurde hierzu das in Abb. 4.9 dargestellte Setup verwendet.

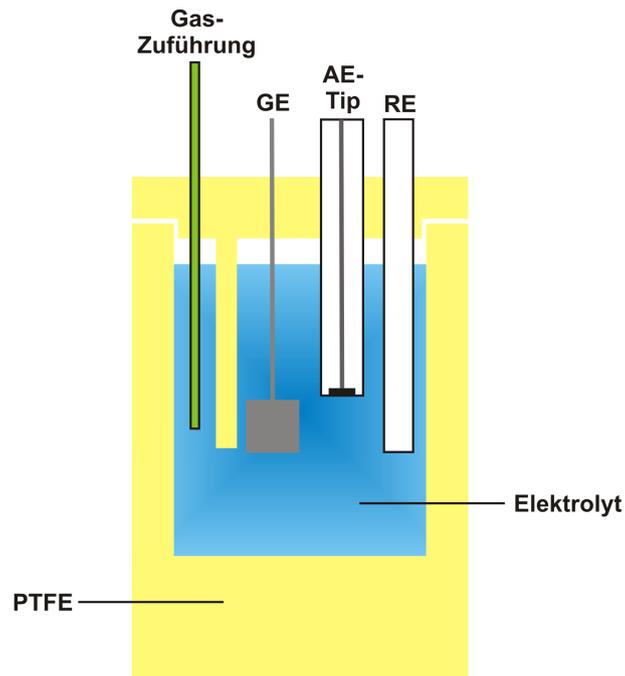


Abb. 4.9: CV-Setup zur Charakterisierung von Dünnschichten

Die Glaskohlenstoffelektrode wird in diesem Setup in Form eines Arbeitselektroden-Tips eingesetzt. Dabei handelt es sich um einen hohlen PTFE-Stab, an dessen Ende ein rundes Glaskohlenstoff-Blättchen mit einem Durchmesser von 15 mm und einer Dicke von 2 mm eingefasst ist. Auf die Rückseite des Glaskohlenstoff-Blättchens wird im Innern des PTFE-Stabes eine federnde Kontaktspitze aufgedrückt, wodurch die Kontaktierung zum Potentiostaten gewährleistet wird. Auf die Vorderseite des Glaskohlenstoffes wird die Katalysator-Dispersion aufgebracht. Die Gaszufuhr in die Zelle erfolgt über einen dünnen PTFE-Schlauch mit ausgezogener Spitze. Innerhalb des Elektrolytraumes ist dieser durch ein mit der Zelle verbundenes PTFE-Schild von den Elektroden abgetrennt, um eine Gasblasenanlagerung an den Elektroden zu vermeiden.

Durch die Verwendung dieses Setups ist es möglich, die Oberfläche von untersuchten Katalysatoren zuverlässig zu bestimmen. Es kommt nicht zur Überlagerung der CV-Messung mit der Sauerstoffreduktion und man erhält einen gut aufgelösten H-Desorptionsbereich mit den einzelnen Peaks der Adsorptionsflächen (Abb. 4.10). Die Entwicklung von gasförmigem Wasserstoff und die damit verbundene Messungenauigkeit kann somit vermieden werden. In dem abgebildeten CV ist ein typisches Verhalten eines rußgeträgerten Katalysators zu erkennen. Bei ungefähr 0,6 V vs. RHE ist sowohl im oxidativen wie auch im reduktiven Sweep ein kleiner Peak zu erkennen, der auf die Oxidation bzw. Reduktion der Kohlenstoff-Oberfläche zurück zu führen ist¹⁷². Da dies jedoch außerhalb des Bereiches der H-Desorption geschieht, wird die Messung dadurch nicht beeinflusst.

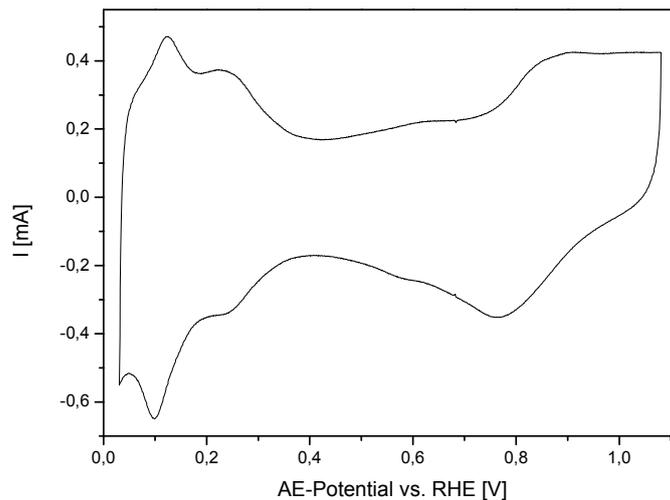


Abb. 4.10: ExSitu-Cyclovoltammogramm einer Katalysator-Dünnschicht

Die Herstellung der Katalysator-Dispersion ist bei dieser Art der ExSitu-Messung ein entscheidender Faktor, da sich die einzelnen geträgerten Partikel möglichst ohne die Bildung von Agglomerat dispergieren sollen. Der Ausgangspunkt für die Dispersionsherstellung ist in dieser Arbeit die elektrochemisch abgeschiedene GDE, was die Dispergierung des Katalysators aufwendiger macht. Folgende Schritte wurden hierbei standardmäßig verwendet:

- Ausstanzen einer runden GDE-Probe mit einem Durchmesser von 16 mm und einer Fläche von 2,01 cm²
- Zugabe von 5,5 mL Isopropanol und 0,5 mL Ethylenglykol in HPLC-Reinheit
- Ablösen der Katalysatorschicht im Ultraschallbad
- Entnehmen der GDL und Spülen mit 4 mL Isopropanol in HPLC-Reinheit
- Abschließende Dispergierung im Ultraschallbad

Durch die Zugabe des Ethylenglykols konnte die Homogenität der entstehenden Dispersion dabei entscheidend verbessert werden, da die bestehende Katalysatorschicht sehr gut abgelöst und fein verteilt wird.

Da die Beladung der verwendeten GDE ungefähr bekannt ist, kann auch eine ungefähre Konzentration an Katalysatormetall in der Dispersion berechnet werden. Bei der Vorbereitung der Arbeitselektrode wird der Glaskohlenstoff vor jeder Messung mit einer Aluminiumoxid-Dispersion (50 nm Al₂O₃-Partikel) poliert und mit MilliQ-Wasser sowie konzentrierter Perchlorsäure gereinigt. Anschließend wird die hergestellte Dispersion direkt aus dem Ultraschallbad auf das Glaskohlenstoffblättchen aufpipettiert, wobei das Volumen so gewählt wird, dass jede Arbeitselektrode zwischen 10 und 15 µg des Katalysatormetalls enthält. Die aufgebrauchte Dispersion wird im Vakuum getrocknet und 40 µL einer 0,1-prozentigen Nafion-Dispersion in Isopropanol aufgetropft sowie getrocknet.

Durch diese CV-Charakterisierung wird die Katalysatoroberfläche bestimmt, die dann auf die Masse des verwendeten Katalysators normiert wird. Daher muss diese Katalysatormasse auf jeder Arbeitselektrode bekannt sein. Um diese berechnen zu

können, wird die genaue Konzentration des Katalysatormetalls in der hergestellten Dispersion über eine ICP-OES-Messung bestimmt (siehe Kap. 4.6). Die auf die Katalysatormenge normierte, elektrochemisch aktive Oberfläche (electrochemical active surface area, ECA) kann somit über Glg. 4.15 und Glg. 4.16 bestimmt werden.

$$m_{\text{Kat}} = w_{\text{Dispersion}} \cdot V_{\text{Dispersion}} \quad \text{Glg. 4.15}$$

$$\text{ECA} = \frac{A_{\text{Kat}}}{m_{\text{Kat}}} \quad \text{Glg. 4.16}$$

m_{Kat} : Katalysatormenge auf AE-Tip / μg

$w_{\text{Dispersion}}$: Katalysatorgehalt in Dispersion / $\mu\text{g } \mu\text{L}^{-1}$

$V_{\text{Dispersion}}$: aufgebrachtes Dispersionsvolumen / μL

ECA: elektrochemisch aktive Oberfläche / $\text{cm}^2 \text{mg}^{-1}$

A_{Kat} : Katalysatoroberfläche aus CV-Messung / cm^2

Da die Dünnschicht-Messungen sehr empfindlich sind, ist es notwendig, eine Reinigung der Katalysatoroberfläche vor der eigentlichen CV-Messung vorzunehmen. Hierdurch werden zuvor adsorbierte organische und anorganische Verunreinigungen desorbiert und die freien Adsorptionsplätze können für die CV-Messung genutzt werden. Aus diesem Grund wurde die folgende Messroutine für die untersuchten Dünnschichten mit Platinkatalysatoren erstellt:

- Entgasen des verwendeten Elektrolyten mit Stickstoff
- Reinigung der Oberfläche durch Messung von CV-Zyklen mit 500 mV/s zwischen 0,0 V und 1,3 V vs. RHE, bis die CV-Messung stabil ist
- Wechsel des verunreinigten Elektrolyten und Entgasen
- Reinigung der Oberfläche durch Messung von 50 CV-Zyklen mit 50 mV/s zwischen 0,05 V und 1,1 V vs. RHE
- Aufzeichnung von 4 Zyklen des auszuwertenden CVs der Probe mit 50 mV/s zwischen 0,05 V und 1,1 V vs. RHE
- Wenn benötigt, Messung von CO-Stripping:
 - Entgasen von Elektrolyten mit Stickstoff und Einleitung von CO
 - Adsorption von CO bei 0,05 V vs. RHE für 3 Minuten
 - Entgasen des Elektrolyten für 20 Minuten bei 0,05 V vs. RHE
 - CO-Stripping-Messung mit 3 Zyklen bei 50 mV/s zwischen 0,05 V und 1,1 V vs. RHE

Bei der Charakterisierung von oxidationsempfindlichen Katalysatoren, wie PtRu und PtCo, muss die obere Potentialgrenze bei allen Schritten auf 0,9 V vs. RHE beschränkt werden. Alle anderen Parameter bleiben unverändert.

Kalibrierung des Potentials der verwendeten Referenzelektroden

Da bei den EX-Situ-CV-Messungen eine 3-Elektroden-Schaltung verwendet wird, in der das AE-Potential auf das Potential der RE bezogen wird, ist die genaue Kenntnis des RE-Potentials von hoher Wichtigkeit. Hierzu wird dieses Potential zum einen gegen eine RHE gemessen und zum anderen wird dieses über eine weitere CV-Messung bestimmt. Bei der CV-Messung werden neben der Referenzelektrode zwei polierte Platinelektroden als Arbeits- und Gegenelektrode geschaltet und eine CV-Messung in H₂-gesättigter Lösung bei Scangeschwindigkeiten von 2, 5 und 10 mV/s durchgeführt. Der verwendete Elektrolyt hat dabei die gleiche Zusammensetzung wie bei den späteren Charakterisierungen. Aus dem Betrag des Potential-Wertes vom Schnittpunkt der Messung im Backscan mit dem Strom-Ursprung kann das RE-Potential bestimmt werden. Am Beispiel der Kalibrierung einer verwendeten Hg/Hg₂SO₄-RE ist der Verlauf dieser CV-Messung in Abb. 4.11 dargestellt. Zur endgültigen Bestimmung des RE-Potentials werden die so bestimmten Werte gemittelt, was in diesem Fall zu einem Potential von 695 mV führt.

Scangeschwindigkeit [mV/s]	Eigenpotential [mV]
2	694
5	695
10	697
vs.RHE	694
Mittelwert	695 ± 1

Tab. 4.2: Bestimmung vom Potential einer Hg/Hg₂SO₄-RE

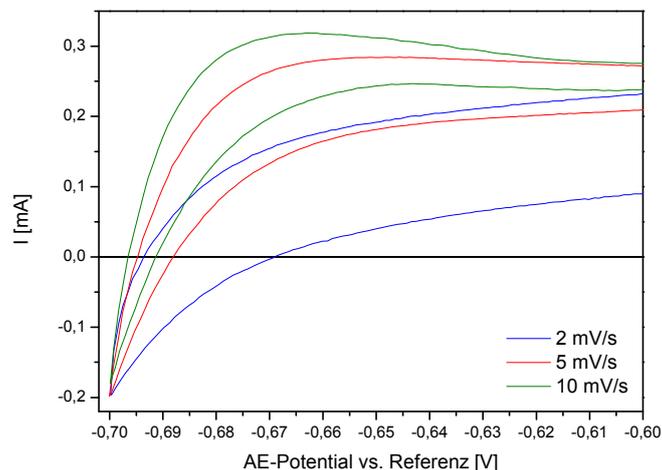


Abb. 4.11: Kalibrierung der Referenzelektrode über Cyclovoltammetrie

Das in der CV-Messung gegen die RE gemessene AE-Potential wird dann in Potentiale gegen die RHE umgerechnet, wie es Glg. 4.17 beispielhaft zeigt.

$$E(\text{vs. RHE}) = E(\text{vs. Hg/Hg}_2\text{SO}_4) + 695\text{mV}$$

Glg. 4.17

4.1.3.2 InSitu-Cyclovoltammetrie

Die hergestellten Gasdiffusionselektroden können auch direkt innerhalb einer Brennstoffzelle charakterisiert werden ^{173,174}. Hierbei wird eine 2-Elektroden-Schaltung verwendet, um den Messaufbau der Brennstoffzelle nicht zu verändern. Die zu charakterisierende GDE wird als Arbeitselektrode geschaltet und mit befeuchtetem Stickstoff gespült. Die andere GDE dient gleichzeitig als Gegen- und Referenzelektrode, indem sie mit befeuchtetem Wasserstoff gespült wird. Da diese Elektrode vom angelegten Strom durchflossen wird, ändert sich allerdings ihr Potential aufgrund der auftretenden Überspannungen. Bei der Verwendung von Platin-Katalysatoren fällt diese jedoch sehr gering aus (siehe Kap. 4.3.1), so dass die Messung zuverlässig durchgeführt werden kann. Aufgrund des Stromflusses spricht man hier allerdings nicht mehr von einer reversiblen Wasserstoffelektrode (reversible hydrogen electrode, RHE), sondern von einer dynamischen Wasserstoffelektrode (dynamic hydrogen electrode, DHE). Durch die große Elektrodenfläche von 50 cm² und den daraus resultierenden höheren Strom in der InSitu-Cyclovoltammetrie könnte man außerdem erwarten, dass sich der IR-Drop hier störend bemerkbar macht. Allerdings führen die Höhe der Ströme von maximal 200 mA und der Elektrolytwiderstand in der Brennstoffzelle von ungefähr 30 mΩ bei dieser Messung zu einem maximalen Spannungsabfall von 6 mV und kann daher vernachlässigt werden.

Die CV-Messung im Inneren der Brennstoffzelle führt zu einer Bestimmung der elektrochemisch aktiven Oberfläche unter betriebsnahen Bedingungen, wie Temperatur, Feuchte und Durchflussraten. Die stellt eine zuverlässige Charakterisierungsmöglichkeit der Katalysatoren innerhalb vollständiger GDEs unter eben diesen Bedingungen dar und sind aufgrund des gleichen Setups leicht mit Messungen an Brennstoffzellentestständen zu kombinieren. Wegen den höheren, auftretenden Strömen werden diese Messungen im Gegensatz zu den exSitu-Messungen widerstandskorrigiert durchgeführt. Die genaue Durchführung der Messung wurde nach Angaben aus der Literatur durchgeführt ¹⁷²:

- Einlaufen der Brennstoffzelle am Teststand
- Spülen der Elektroden mit Wasserstoff und Sauerstoff für mindestens 2 h, um alle Restgase aus der Brennstoffzelle zu entfernen. Der Stickstoff-Fluss wurde auf 130 mL/min und der Wasserstoff-Fluss auf 105 mL/min eingestellt.
- Reinigung der Arbeitselektrode durch CV-Messungen mit 20 mV/s zwischen 0,05 V und 1,3 V, bis sich ein stabiles CV ergibt (etwa 20 Zyklen).
- Aufnahme des auszuwertenden CVs bei gleichen Parametern

Der höhere Stickstofffluss an der Arbeitselektrode dient zum Entfernen des permeierenden Wasserstoffs, der die Messung beeinflussen könnte.

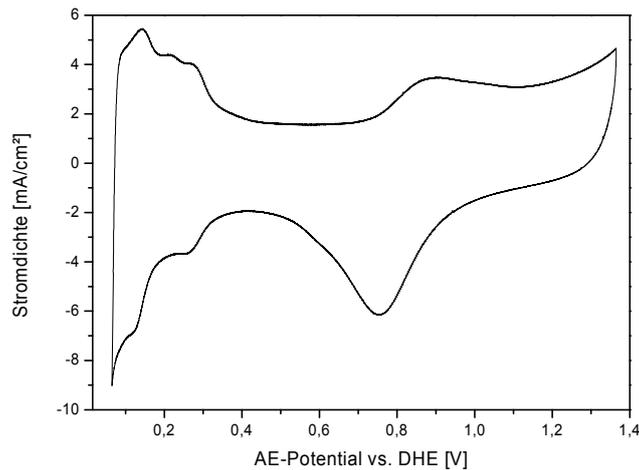


Abb. 4.12: InSitu-Cyclovoltammogramm einer GDE

4.2 Impedanzspektroskopie

Prinzip der Messung und Auswertung

Bei der elektrochemischen Impedanzspektroskopie (Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS) handelt es sich um ein zerstörungsfreies InSitu-Verfahren zur Untersuchung von auftretenden Widerständen und Durchtrittsreaktionen in einem elektrochemischen System ^{175,176}. Dieses System wird mit Hilfe von frequenzabhängiger Wechselfeldspannung oder -strom aus seinem Gleichgewicht gebracht und die entsprechende Strom- oder Spannungsantwort gemessen. Man überlagert somit eine gewisse Spannung oder einen Strom mit einem sinusförmigen Signal kleiner Amplitude, dessen Frequenz während der Messung verändert wird. In der vorliegenden Arbeit wurden die Frequenzen zwischen 100 kHz und 10 mHz variiert. Aus dieser Messung ergibt sich dann die frequenzabhängige Reaktionsimpedanz Z , indem über einen Frequenzanalysator die Amplitude $|Z|$ und die Phasenverschiebung φ des Antwortsignals gegenüber dem Eingangssignal bestimmt wird ¹⁷⁷.

Da es sich bei der so bestimmten Impedanz um einen komplexen Widerstand handelt, kann er in die Vektordarstellung der komplexen Ebene übertragen werden. Diese wird beschrieben durch Glg. 4.18 und ist in Abb. 4.13 dargestellt.

$$Z = Z_{\text{Re}} - i \cdot Z_{\text{Im}} \quad |Z| = \sqrt{Z_{\text{Re}}^2 + Z_{\text{Im}}^2} \quad \text{Glg. 4.18}$$

Z : frequenzabhängige Reaktionsimpedanz / Ohm

Z_{Re} : Realteil der Impedanz / Ohm

Z_{Im} : Imaginärteil der Impedanz / Ohm

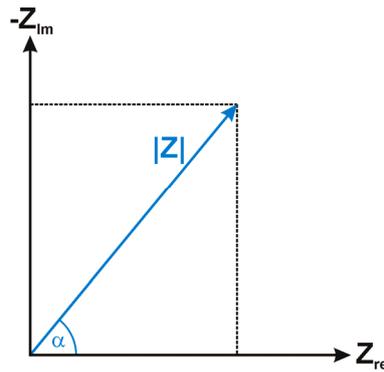


Abb. 4.13: Vektordarstellung der Impedanz in der komplexen Ebene

Mit der somit bekannten Amplitude $|Z|$ und der Phasenverschiebung α ist es nun möglich den Real- und Imaginärteil über Glg. 4.19 und Glg. 4.20 zu bestimmen.

$$Z_{\text{Re}} = |Z| \cdot \cos(\alpha) \quad \text{Glg. 4.19}$$

$$Z_{\text{Im}} = |Z| \cdot \sin(\alpha) \quad \text{Glg. 4.20}$$

Im Rahmen dieser Arbeit wurde zur Betrachtung und Auswertung der Impedanzspektren ausschließlich der so genannte Nyquist-Plot verwendet, in dem Imaginär- und Realteil gegeneinander aufgetragen werden (Abb. 4.14). Hieraus kann der Elektrolytwiderstand R_E aus dem ersten Schnittpunkt mit der x-Achse bestimmt werden. Für jede ablaufende Durchtrittsreaktion des Systems ergibt sich außerdem in dieser Darstellung ein Halbkreis, aus dessen Größe der jeweilige Durchtrittswiderstand R_D bestimmt werden kann¹³⁴.

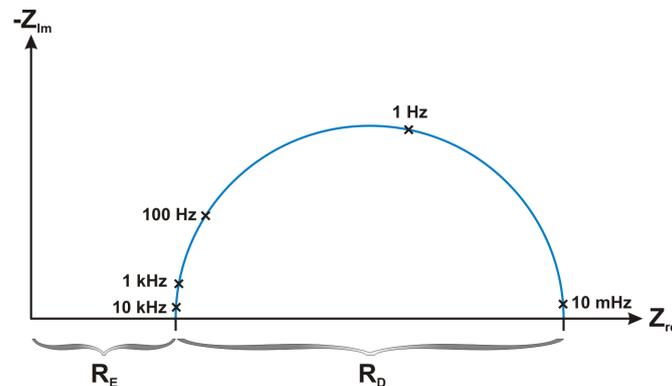


Abb. 4.14: beispielhafte Darstellung eines Nyquist-Plots

Durchgeführte Messungen

Mit Hilfe dieser Untersuchungen und den so bestimmten Daten ist es relativ einfach möglich die auftretenden Reaktionen im Verlauf einer Abscheidung zu bestimmen. Da im Laufe dieser Arbeit verschiedene Arten der elektrochemischen Abscheidung mit den jeweiligen Abscheidzellen entwickelt und untersucht wurden, diente die EIS zum einen zur Bestimmung des Elektrolytwiderstandes in der Zelle. Um diesen zu bestimmen sind Ein-Punkt-Messungen bei hohen Frequenzen von 10 kHz

ausreichend. Zum anderen wurden die Durchtrittsreaktionen der Precursor-Reduktion und der konkurrierender Wasserstoffentwicklung an der Arbeitselektrode untersucht, wozu vollständige Messungen unter Variation der Frequenz benötigt werden.

4.3 Strom-Spannungs-Kennlinien

Um die Leistungsfähigkeiten des abgeschiedenen GDEs und hergestellten MEAs im Brennstoffzellenbetrieb zu untersuchen, werden so genannte Strom-Spannungs-Kennlinien (SSK) aufgezeichnet. Diese Messungen erfolgen an Testständen, die über eine elektronische Last Strom aus der Brennstoffzelle ziehen und die resultierende Zellenspannung aufzeichnen. Die Auftragung der Zellspannungen in Abhängigkeit vom fließenden Strom bezeichnet man dann als SSK.

4.3.1 Durchtrittsreaktionen

Wie in Kap. 3.4.5 bereits beschrieben, ändern sich Elektrodenpotentiale bei einem fließenden Strom durch die Ausbildung von Überspannungen, die durch die Tafel-Gleichung recht gut beschrieben werden kann (Glg. 4.21). Da sich die Zellspannung einer Brennstoffzelle aus der Differenz von Kathoden- und Anodenpotential ergibt, summieren sich hier die Überspannungen an beiden Elektroden und senken die Zellspannung, wobei sich der Anteil der anodischen und kathodischen Überspannung deutlich unterscheidet.

$$j_D = j_0 \cdot \exp\left[\frac{\alpha n F}{RT} \eta_D\right] \quad \text{bzw.} \quad \eta_D = \frac{RT}{\alpha n F} \cdot \ln\left(\frac{j}{j_0}\right) \quad \text{Glg. 4.21}$$

Für eine einfache Abschätzung der realen Elektrodenpotentiale in einer H_2/O_2 -Brennstoffzelle kann die Tafel-Gleichung unter Verwendung von Literaturwerten verwendet werden¹⁷⁸. Bei der Messung an einer MEA mit Platin-Katalysatoren wurden hierbei der Durchtrittsfaktor der Wasserstoffoxidation α_{Anode} mit einem Wert von 0,5 und der Sauerstoffreduktion α_{Kathode} von 0,3 bestimmt. Die Austauschstromdichten betragen laut Literatur 20 mA/cm² an der Anode und 0,1 mA/cm² an der Kathode. An diesen Werten erkennt man bereits, dass Platin die Wasserstoffoxidation deutlich besser katalysiert als die Sauerstoffreduktion. Aus den Werten kann man mit Glg. 4.21 die Elektrodenpotentiale in der Brennstoffzelle wie in Abb. 4.15 dargestellt bei 80°C berechnen.

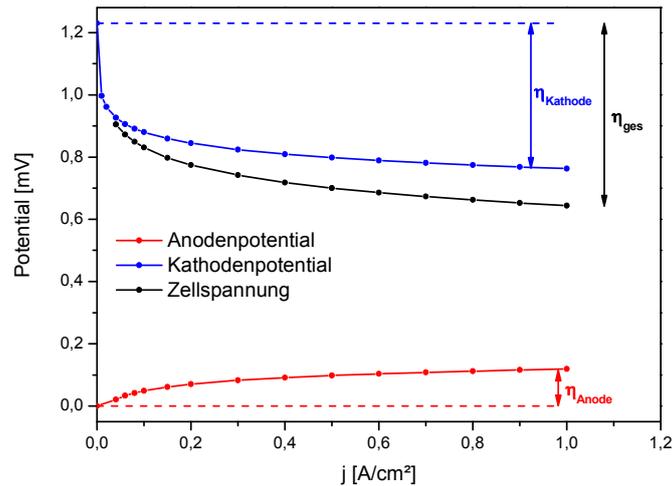


Abb. 4.15: theoretische Berechnung der Elektrodenpotentiale und Zellspannung in einer PEMFC

Man erkennt, dass die Überspannungen der Wasserstoff-Oxidation deutlich geringer sind als die der Sauerstoff-Reduktion. Somit ist die Aktivierungspolarisation in einer PEMFC vor allem auf die Kathode zurück zu führen.

4.3.2 Mischpotentialbildung und interne Ströme

Neben den betrachteten Überspannungen hat auch die Ausbildung von Mischpotentialen an Anode und Kathode einen Einfluss auf die Zellspannung in einer Brennstoffzelle ¹⁷². Am deutlichsten erkennt man dies an der stromlosen Klemmenspannung der Zelle, die meist deutlich unterhalb der thermodynamischen Zellspannung von 1,23 V liegt. Dies wird durch die Permeation der Gase durch die Ionomer-Membran verursacht, die man als Cross-Over bezeichnet. So kann molekularer Wasserstoff (H_2) zur Kathode sowie molekularer Sauerstoff (O_2) zur Anode gelangen und dort direkt reagieren. Aufgrund der geringen Größe des Wasserstoffmoleküls ist der Einfluss des permeierenden Wasserstoffs dabei deutlich größer. Bei dieser direkten Umsetzung der Gase fließen keine Elektronen über den äußeren Stromkreis und man spricht von einer internen Stromdichte.

Einen weiteren Beitrag zur internen Stromdichte stellen Ströme durch die Ionomer-Membran dar. Da diese nicht ideal elektrisch isolierend wirkt, sondern endlichen elektrischen Widerstand besitzt, fließen sehr geringe elektrische Ströme direkt durch die Membran. Die auftretenden internen Ströme addieren sich hierbei, wie Glg. 4.22 zeigt.

$$i_{\text{int}} = i_{\text{int,H}_2} + i_{\text{int,O}_2} + i_{\text{int,e}^-}$$

Glg. 4.22

i_{int} : interner Gesamtstrom / mA

$i_{\text{int,H}_2}$: interner Strom durch H₂-Cross Over / mA

$i_{\text{int,O}_2}$: interner Strom durch O₂-Cross Over / mA

$i_{\text{int,e}^-}$: interner Strom durch Membran / mA

Diese internen Ströme verursachen analog zum „normalen“ Strom Überspannungen an beiden Elektroden und wurden an verschiedenen Membranen experimentell bestimmt ¹⁷⁹.

4.3.3 Konzentrationsüberspannung und IR-Drop

Bei hohen Stromdichten spielt wie bei allen galvanischen Zellen auch in der Brennstoffzelle die Stofftransportlimitierung eine Rolle. Dies wirkt sich vor allem an der Kathode aus, da die Diffusion von Sauerstoff zum Katalysator deutlich langsamer ist als die von Wasserstoff. Außerdem kann es durch mangelnden Abtransport von Produktwasser bei hohen Strömen zur Bildung von flüssigen Phasen in Form von Tropfenbildung innerhalb der GDE-Struktur kommen, was den Sauerstoff-Transport zusätzlich behindert.

Außerdem führt der Membranwiderstand zu einem linearen, ohmschen Spannungsabfall, dem so genannten IR-Drop, der bereits in Kap. 3.4.5 besprochen wurde.

4.3.4 Gesamtzellspannung einer PEMFC

Die reale Zellspannung einer Brennstoffzelle ergibt sich aus der Kombination aller auftretenden Spannungsverluste und Überspannungen beider Elektroden, die sich addieren (Glg. 4.23).

$$U_{\text{real}} = U_{\text{thd}} - \eta_{\text{D}} - \eta_{\text{int}} - \eta_{\text{K}} - I \cdot R_{\text{Membran}}$$

Glg. 4.23

U_{real} : reale Zellspannung / V

U_{thd} : thermodynamische Potentialdifferenz / V

η_{D} : Summe aller Durchtrittsüberspannungen / V

η_{int} : Summe aller Überspannungen durch interne Ströme / V

η_{K} : Summe der Konzentrationsüberspannungen / V

I : fließender Strom / A

R_{Membran} : Membranwiderstand / Ohm

Die gesamte Differenz zwischen der thermodynamischen Potentialdifferenz der Brennstoffzelle von 1,23 V und der realen Zellspannung wird in Form von Wärme an die Umgebung abgegeben und kann als eine thermische Arbeit w_{therm} aufgefasst werden. Die aus der Brennstoffzelle gewonnene Leistung entspricht hingegen einer

elektrischen Arbeit $w_{\text{elektr.}}$. Betrachtet man eine SSK, kann man beide Arbeitsformen als Flächen darstellen, wie es in Abb. 4.16 schematisch getan wurde.

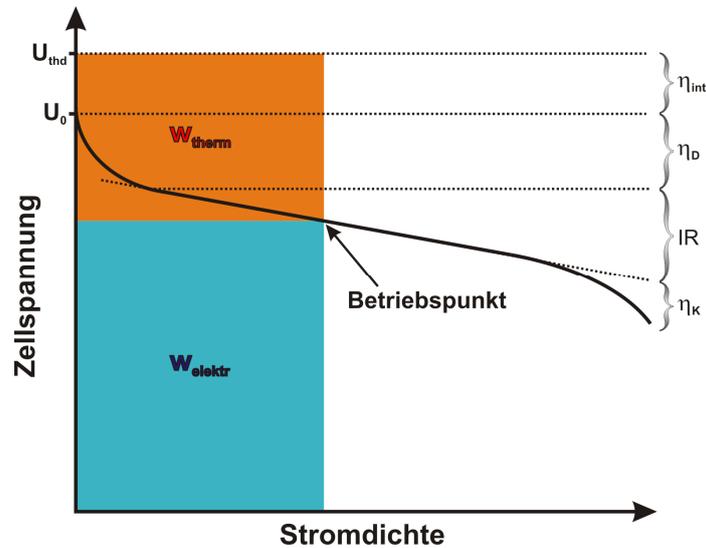


Abb. 4.16: Spannungsverluste in der PEMFC

Bei der Wahl des Betriebspunktes für eine PEMFC ist zu beachten, dass man einen Bereich wählt, der vom ohmschen Spannungsabfall dominiert wird, also dem linearen Teil der SSK. Außerdem soll der thermische Verlust möglichst gering gehalten werden und dennoch akzeptable Leistungsdichten erzielt werden. Nur so können hohe, elektrische Wirkungsgrade erzielt werden. Je nach Art der PEMFC ergeben sich hierdurch verschiedene Betriebspunkte.

4.3.5 Leistungsfähigkeit verschiedener Brennstoffzellen

Die gemessenen Strom-Spannungs-Kennlinien an einem bestimmten Teststand sind sehr schwer mit Messungen an anderen Testständen zu vergleichen, da zahlreiche Parameter wie beispielsweise Befeuchtung, Zellgeometrie und verwendete Flow-Fields die Messungen stark beeinflussen. Aus diesem Grund werden die Messungen immer mit kommerziell erhältlichen Standardmaterialien verglichen, die an dem gleichen Teststand mit gleichen Parametern vermessen werden.

Dennoch kann man eine generelle Aussage über die Leistungsfähigkeit der verschiedenen PEMFC-Typen und deren üblichen Betriebspunkte treffen.

NT- und MT-H₂-PEMFC

Der Einfluss der anodischen und kathodischen Überspannung auf die Leistungsfähigkeit einer Wasserstoff/Sauerstoff-Brennstoffzelle wurde bereits in Kap. 4.3.1 beschrieben. Bei diesen Brennstoffzellen-Typen werden die höchsten Leistungsdichten mit bis zu $0,7 \text{ W/cm}^2$ erreicht. Dies ermöglicht die Wahl eines Betriebspunktes bei relativ hohen Spannungswerten, um Verluste in Form von

thermischer Energie zu vermeiden sowie hohe Laufzeiten zu gewährleisten. Ein typischer Betriebspunkt solcher Brennstoffzellen liegt bei 650 mV Zellspannung. Die Leistungsfähigkeit der HT-PEMFC liegt dabei üblicherweise etwas unterhalb der NT-PEMFC, da die Leitfähigkeiten der SPEEK-Membranen durch den geringeren Wassergehalt meist geringer ist als die der PFSA-Membranen¹⁸⁰.

HT-H₂-PEMFC

Da in diesem PEMFC-Typ häufig Reformatgas als Brennstoff genutzt wird, das einen gewissen CO-Anteil enthält, sind die anodischen Überspannungen deutlich höher als im reinen Wasserstoff-Betrieb¹⁷². Das CO vergiftet den Katalysator und blockiert dessen Absorptionsplätze für die Umsetzung von Wasserstoff. Dies führt zu einer Verringerung der gesamten Zellspannung und der Leistungsfähigkeit dieses Brennstoffzellen-Typs, wie Abb. 4.17 zeigt¹⁸¹.

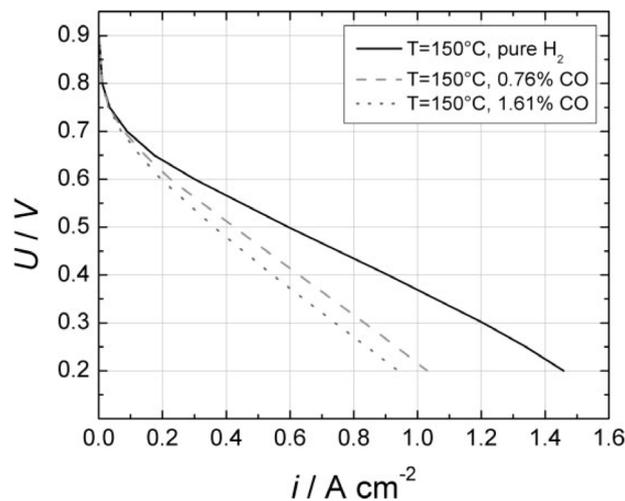


Abb. 4.17: Einfluss vom CO-Gehalt auf die Leistungsfähigkeit einer HT-H₂-PEMFC¹⁸¹

Aus diesem Grund werden üblicherweise Betriebspunkte bei 500 mV Zellspannung gewählt, bei denen sich Leistungsdichten von 0,2 bis 0,4 W/cm² erzielen lassen.

DMFC

Bei der DMFC sind die anodischen Überspannungen durch die Methanoloxidation noch deutlich größer als die kathodischen, wie Abb. 4.18 zeigt. Aufgrund des in Kap. 2.3.2.4 dargestellten Oxidationsmechanismus von Methanol aus mehreren Teilschritten und dem flüssigen Reaktant ist dies auch verständlich.

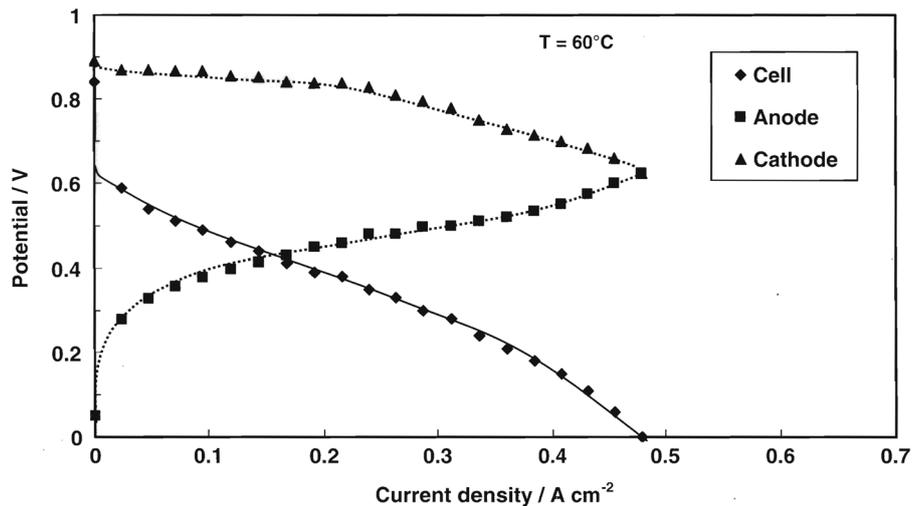


Abb. 4.18: Halbzellenpotentiale sowie Zellspannung in einer DMFC ¹⁸²

Durch die resultierende geringere Leistungsfähigkeit einer DMFC wählt man auch hier den Betriebspunkt üblicherweise bei 500 mV. In diesem Brennstoffzellentyp können so Leistungsdichten von bis zu 0,3 W/cm² erreicht werden.

4.4 Röntgenbeugung

4.4.1 Methode der Röntgenbeugung

Bei der Röntgenbeugung (x-ray diffraction, XRD) handelt es sich um eine Charakterisierungsmethode zur Untersuchung von Materialstrukturen. Nach der Entdeckung der Röntgenstrahlung durch Wilhelm Conrad Röntgen im Jahre 1895 wurde die Methode der Röntgenbeugung zur Charakterisierung von Kristallstrukturen bereits 1912 von M. von Laue, W. Friedrich und P. Knipping entdeckt und ständig weiterentwickelt ¹⁸³. Wie bei allen Beugungsmethoden werden die verwendeten elektromagnetischen Wellen an einem Objekt gebeugt, wenn der Abstand der Gitterlinien des Beugungsgitters in der Größenordnung der Wellenlänge der auftreffenden Wellen liegt. Die Röntgenstrahlung besitzt eine Wellenlänge von 10 bis 1000 pm und liegt somit im Bereich von Atomabständen in einem Kristallgitter. Aus diesem Grund können sie mit dem Kristall oder besser mit den Elektronen im Kristall wechselwirken. Nach dem Huygens'schen Prinzip führt das Auftreffen einer ebenen Welle auf ein streuendes Punktzentrum zur Ausbildung von kugelsymmetrischen Teilwellen, ausgehend vom Streuzentrum ¹³². Da so jedes Atom eine kugelförmige Welle emittiert, interferieren die verschiedenen Wellen miteinander. Ob es zu einer konstruktiven oder destruktiven Interferenz kommt, ist abhängig vom Abstand der Atome zueinander. Somit kommt es zur Ausbildung eines charakteristischen Beugungsmuster in Abhängigkeit von der atomaren Struktur der bestrahlten Probe, durch selektiven Beugung der Röntgenstrahlung an den Netzebenen innerhalb eines Kristalls ¹⁸⁴.

Reflexlage und Mischkristallbildung

Die Bedingung für eine konstruktive Interferenz der emittierten Röntgenstrahlung wird durch die Bragg-Gleichung beschrieben (Glg. 4.24) ^{132,185}.

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin(\theta)$$

Glg. 4.24

n: Ordnungszahl des gebeugten Strahls / -

λ : Wellenlänge der Röntgenstrahlung / pm

d_{hkl} : Netzebenenabstand / pm

θ : Ein- bzw. Ausfallwinkel der Röntgenstrahlung / °

Ist diese Bedingung für eine Schar an parallelen Netzebenen erfüllt, wird die emittierte Röntgenstrahlung verstärkt, was nur bei einem ganz bestimmten Einfallswinkel der auftreffenden Röntgenstrahlung der Fall ist. Dieser Winkel ist charakteristisch für die untersuchte Kristallstruktur und wird als Bragg'scher Winkel bezeichnet. Durch die Variation des Einfallswinkels und der Messung der Intensität der emittierten Röntgenstrahlung kann ein vollständiges Diffraktogramm einer Probe aufgezeichnet werden, indem es durch die konstruktive und destruktive Interferenz zur Ausbildung so genannter Röntgenreflexe kommt. Anhand des auftretenden Reflexmusters ist es möglich, die Kristallstruktur der Probe zu bestimmen und mit Hilfe eines Vergleiches mit röntgenographischen Datenbanken kann die Zusammensetzung der Probe bestimmt werden (Abb. 4.19).

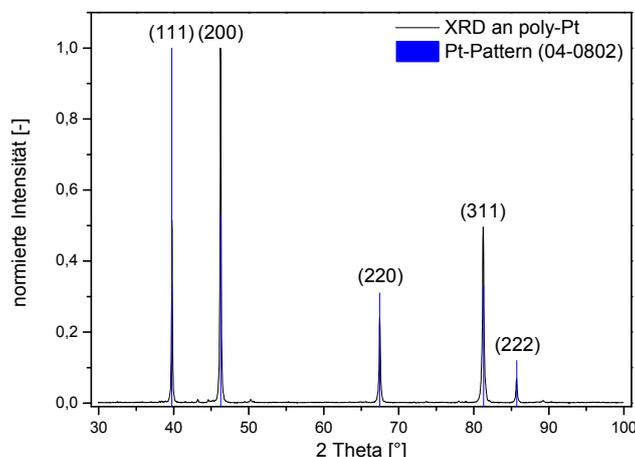


Abb. 4.19: Diffraktogramm von polykristallinem Platin mit Zuordnung der Netzebenenschar

Aus der Lage der auftretenden Reflexe können außerdem die Gitterkonstanten der untersuchten Kristalle bestimmt werden. Hierzu müssen zunächst die auftretenden Reflexe den jeweiligen Millerschen Indizes h, k und l der Netzebenen zugeordnet werden, an denen die konstruktive Interferenz stattfindet ¹⁸⁴. In den meisten Fällen kann dies durch einen Abgleich mit Datenbanken erfolgen.

Bei Messungen an hochsymmetrischen Kristallen ergibt sich eine überschaubare Anzahl an Reflexen, was die Untersuchung erleichtert. Im Rahmen der Arbeit wurden Platin und Platinlegierungen untersucht, die alle ein kubisch-flächenzentriertes Kristallgitter aufweisen (Abb. 4.20). Diese Strukturen besitzen kubische

Elementarzellen mit 8 Atomen an den Ecken sowie 6 Atomen in den jeweiligen Flächenmitten. Alle Kantenlängen in einer solchen Elementarzelle sind gleich und werden durch die Gitterkonstante a beschrieben, die den Abstand der Atome zueinander definiert.

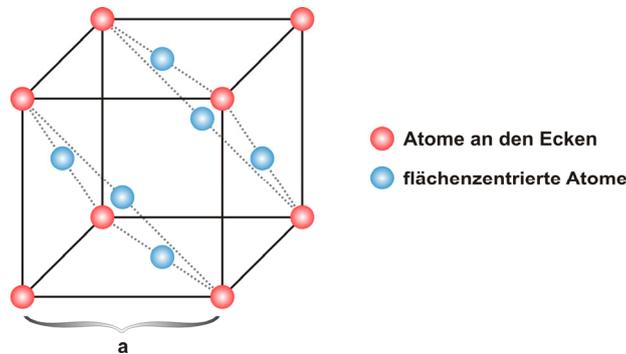


Abb. 4.20: Elementarzelle einer kubisch-flächenzentrierten Kristallstruktur

Aus den Winkelwerten für die konstruktive Interferenz der jeweiligen Netzebenen kann dann über die Bragg-Gleichung (Glg. 4.24) der entsprechende Netzebenenabstand d_{hkl} bestimmt werden. Dieser ist abhängig von der Größe der im Kristall befindlichen Atome. Bei den untersuchten Platinlegierungen bauen sich die Legierungsmetalle in das Plattingitter ein, ohne die Kristallstruktur zu verändern und es kommt zur vollständigen Mischkristallbildung. Da die Atome dieser Metalle jedoch größer oder kleiner sind als die Platinatome, nehmen die Netzebenenabstände bei der Legierungsbildung entweder zu oder ab. Es ist möglich, aus der Änderung der Netzebenenabstände die Konzentration des Legierungsmetalls im Mischkristall zu bestimmen¹⁸⁴. Das Debye-Scherrer-Verfahren¹⁸⁶ ermöglicht die Bestimmung dieser Gitterkonstante bei kubischen Systemen aus den Werten eines Diffraktogrammes, wozu hier auf Literatur verwiesen werden soll. Da diese Berechnung der Gitterkonstante aus dem Diffraktogramm mit einigem rechnerischen Aufwand verbunden ist, wird sie heute durch Computerprogramme wie beispielsweise Topas vorgenommen.

Bei der vollständigen Mischkristallbildung in kubischen Kristallen besteht ein linearer Zusammenhang zwischen der Konzentration des Legierungsmetalls und der bestimmten Gitterkonstante. Dieser Zusammenhang wird als Vegard'sche Regel bezeichnet und ermöglicht die Bestimmung der Legierungszusammensetzung (Glg. 4.25).

$$a_{AB} = a_A \cdot (1 - x_B) + a_B \cdot x_B$$

Glg. 4.25

a_{AB} : Gitterkonstante des Mischkristalls / Å

a_A, a_B : Gitterkonstante der reinen Kristalle A bzw. B / Å

x_B : Molenbruch der Komponente B im Mischkristall / -

Reflexintensität und Orientierungsindices

Aus den auftretenden Intensitäten der verschiedenen Reflexe ist es des Weiteren möglich die Facettenverteilung der abgeschiedenen Materialien, wie beispielsweise Katalysatoren, zu bestimmen. Um diese Verteilung zu beschreiben, werden die bestimmten Intensitäten mit denen des Bulkmaterials aus kristallographischen Datenbanken verglichen und daraus so genannte Orientierungsindices $M(hkl)$ berechnet¹⁸⁷⁻¹⁸⁹. Die Berechnung dieser Indices erfolgt gemäß Glg. 4.26.

$$M(hkl) = \frac{\frac{I(hkl)}{\sum I(h'k'l')}}{I_0(hkl)} \cdot \frac{\sum I_0(h'k'l')}{\sum I_0(h'k'l')} \quad \text{Glg. 4.26}$$

$I(hkl)$: normierte Intensität aus durchgeführter Messung / -
 $I_0(hkl)$: normierte Intensität aus Datenbank / -

Die Berechnung kann hierbei nur an unabhängigen Reflexen erfolgen. Ergeben sich so für die verschiedenen Reflexe Indices von 1, liegt ein Material ohne Vorzugsorientierung vor. Weichen die Werte davon ab, ergibt sich eine so genannte Textur, eine Vorzugsorientierung in Richtung der Kristallitflächen mit Orientierungsindices größer als 1.

Reflexform und Kristallitgröße

Neben der Lage und Intensität der Reflexe im Diffraktogramm enthält auch die Form der Reflexe Informationen über die Eigenschaften des untersuchten Materials. Dieses Linienprofil wird beeinflusst von den Korngrenzen, den Mikroeigenstressungen und Gitterdefekten der Probe. Hierdurch kommt es zu partiellen, kleinen Änderungen der Netzebenenabstände, was zu einer Verbreiterung der Reflexe im Diffraktogramm führt¹⁸⁴. Der Zusammenhang zwischen der Kristallitgröße der Probe und der Breite eines Röntgenreflexes wird durch die Scherrer-Gleichung beschrieben (Glg. 4.27)¹⁹⁰.

$$\text{FWHM} = \frac{K_{\text{Scherrer}} \cdot \lambda}{L_{\text{volume}} \cdot \cos(\theta_{hkl})} \quad \text{Glg. 4.27}$$

K_{Scherrer} : Scherrer-Konstante / 0,9394 (bei kubischen Systemen)

L_{volume} : volumengewichtete Säulenlänge / nm

θ_{hkl} : Reflexmaximum von Netzebenen mit Indizes hkl / °

Unter der Annahme von kugelförmigen Kristalliten kann aus der bestimmten Säulenlänge der volumengewichtete Kristallitdurchmesser D_{volume} berechnet werden (Glg. 4.28).

$$D_{\text{volume}} = \frac{4}{3} \cdot L_{\text{volume}}$$

Glg. 4.28

Die Bestimmung der Halbwertsbreite (full width at half maximum, FWHM) erfolgt über das Anfitten des Reflexprofils mit Hilfe der Lorentz-Funktion.

Für die Anwendung der Gleichung auf reale Messungen sind die Bedingungen der Messung von großer Bedeutung. Eine zu große Schrittweite sowie eine zu kurze Messzeit können zu schlechten Messstatistiken führen und eine nicht exakt positionierte Probe kann die Messung verfälschen¹⁸⁴. Daher sind diese Parameter bei der Probenpräparation und der Wahl der Messparameter zu beachten. Auch das verwendete Geräte-Setup führt zu einer gewissen apparativen Breite der Reflexe. Durch eine Messung an einer Pulverprobe aus Lanthanhexaborid (LaB₆) kann die so genannte Gerätebreite jedoch bestimmt werden. Die bestimmte Halbwertsbreite des Reflexes wird dann um diese Gerätebreite korrigiert.

Aufgrund von rauen Probenoberflächen, einer breiten Kristallitgrößenverteilung sowie den vorhandenen Mikrospannungen und Gitterfehlern kann es jedoch dennoch zu einer Abhängigkeit der bestimmten Kristallitgröße vom Intensitätsmaximum des betrachteten Reflexes kommen. Daher wurde die Auswertung des Reflexprofils durch die Verwendung der Fundamentalparameteranalyse weiter verbessert¹⁸⁴. Diese Methoden sollen hier allerdings nicht näher betrachtet werden.

In der Literatur zur Untersuchung von geträgerten PEMFC-Katalysatoren wird standardmäßig die Anwendung der Scherrer-Gleichung für die Auswertung des Linienprofils vom Pt(220)-Reflex zur Bestimmung der Kristallitgröße verwendet¹⁹¹⁻¹⁹⁶. Der Pt(220)-Reflex wird gewählt, da es hier auch bei geringen Kristallitgrößen nicht zur Überlagerung mit anderen Reflexen des Katalysators kommt und der Kohlenstoffträger in dem betrachteten Winkelbereich keinerlei Reflexe aufweist. Die bestimmten Kristallitgrößen zeigen eine gute Übereinstimmung mit den Größen der Primärpartikel, die durch abbildende Verfahren wie TEM-Messungen bestimmt werden. Aus diesem Grund wird auch in der vorliegenden Arbeit standardmäßig dieses Verfahren verwendet.

4.4.2 Durchgeführte Untersuchungen

Verwendetes Setup

Bei den Messungen im Rahmen dieser Arbeit wurde als Strahlungsquelle eine Kupfer-Röntgenröhre verwendet, bei der die Wellenlänge der Röntgenstrahlung (Abb. 4.21) mit Hilfe eines Nickel-Filters auf das charakteristische Spektrum der K_{α1}-Strahlung reduziert wurde. Diese besitzt eine Emissionsenergie von ungefähr 8,05 eV und wird zur Wechselwirkung mit der Probe genutzt. Der Strahl wurde mit Hilfe einer Bragg-Brentano-Anordnung auf die Probe fokussiert, wobei eine bestrahlte Probenfläche von 6x6 mm untersucht wurde. Die Röntgenröhre und der Detektor wurden in einer θ/θ -Geometrie entlang des Goniometerkreises bewegt.

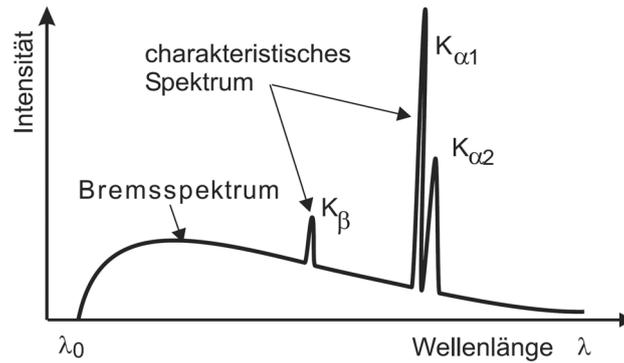


Abb. 4.21: Wellenlängenspektrum einer Röntgenquelle ¹⁸⁴

Die Detektion der gebeugten Röntgenstrahlung erfolgte mit einem PixCel-Detektor von der Firma PANalytical. Hierbei handelt es sich um einen Halbleiterdetektor (complementary metal oxide semiconductor) mit 255 aktiven Kanälen in 1-dimensionalem Modus als Liniendetektor. Bei einem solchen Halbleiterdetektor werden durch die auftreffenden Röntgenquanten Elektronen-Loch-Paare im Halbleiter erzeugt, wozu deutlich geringere Anregungsenergien von ungefähr 3 eV benötigt werden als bei Gasionisationsdetektoren. Hieraus resultiert eine größere Anzahl an erzeugten Ladungsträgern und somit eine verbesserte Quanteneffizienz. Durch eine angelegte Hochspannung wandern die Elektronen zur Anode und die erzeugten Löcher zur Kathode und bewirken so einen Endladestrom der proportional zur auftreffenden Strahlungsenergie ist. Mit diesem Detektor ist die Detektion von bis zu 25 Millionen Counts pro Sekunde möglich, wodurch auf die Abschwächung der eintreffenden Strahlung, wie bei anderen Detektoren nötig, verzichtet werden kann. Dies ermöglicht eine schnelle Aufnahme von Diffraktogrammen mit guten Messstatistiken, die für die Auswertung mittels Scherrer-Gleichung notwendig sind. Die 255 parallelen Kanäle ermöglichen die gleichzeitige Vermessung von einem Winkelbereich von $3,2^\circ$ mit einer eindimensionalen Ortsauflösung von $0,0128^\circ$ (Abb. 4.22). Somit können bei akkuraten Messzeiten hohe Countraten erzielt werden, was ebenfalls die Messstatistik verbessert.

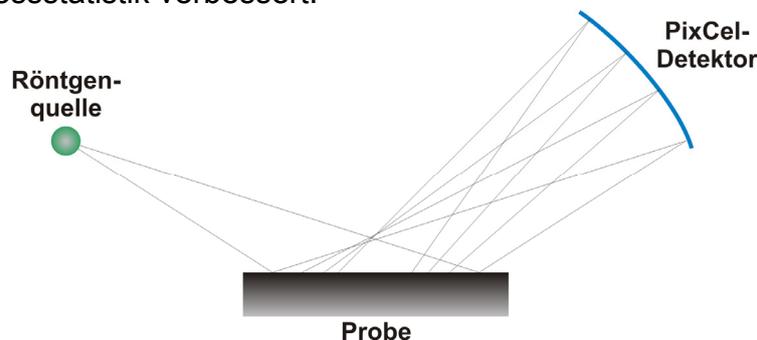


Abb. 4.22: Prinzip des PixCel-Detektors als Liniendetektor

Probenvorbereitung

Zur Untersuchung der in dieser Arbeit abgeschiedenen Katalysatoren ist die Vermessung von kompletten GDEs nicht vorteilhaft. Wie in Kapitel 3.5.1 gezeigt wurde, besitzen die Kohlenstoffasern in den GDLs meist eine Graphitstruktur, deren Reflexe die des Katalysators überlagern können und die Messung erschweren (Abb. 4.23).

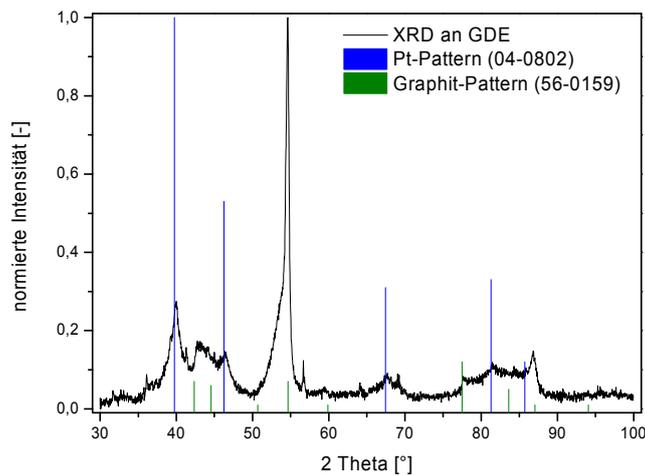


Abb. 4.23: Diffraktogramm einer Gasdiffusionselektrode

Aus diesem Grund wird die Katalysatorschicht vom GDL gelöst indem man eine Dispersion in Isopropanol anfertigt. Hierzu werden GDEs mit ungefähr 2 mg des zu untersuchenden Metallkatalysators in Isopropanol im Ultraschallbad behandelt, wobei sich die Katalysatorschicht ablöst und im Isopropanol dispergiert. Die entstehende Dispersion wird dann auf einen amorphen Glasträger mit einer Abmessung von 15x15 mm aufgetropft und eingetrocknet (Abb. 4.24 b). Auf dem Träger bildet sich eine dünne Schicht des Katalysators, die dann untersucht wird. Im Grunde handelt es sich also um ein Pulverdiffraktogramm ohne störende Reflexe aus dem GDL (Abb. 4.24 a).

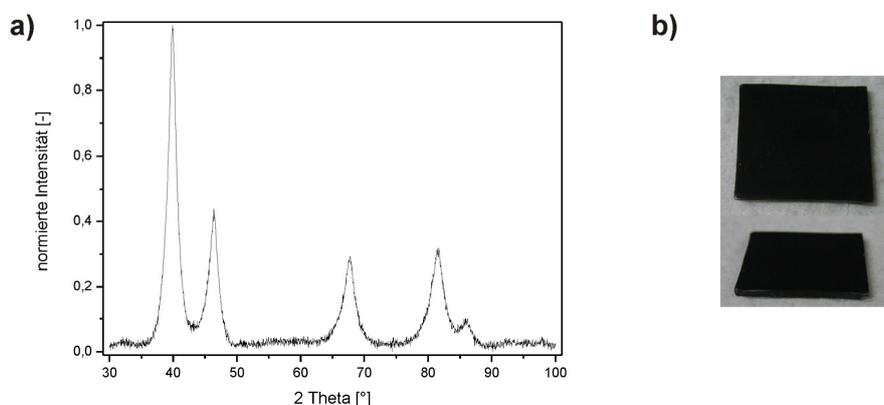


Abb. 4.24: Diffraktogramm einer Katalysatordünnschicht (a) und der verwendete Probenträger mit der Dünnschicht (b)

Die Reflexlage ist bei der Bestimmung von Gitterkonstanten sehr entscheidend, was bei der Untersuchung von Legierungskatalysatoren von Bedeutung ist (siehe Kap. 4.4.1). Um Fehler durch die Positionierung der Probe im XRD zu vermeiden, wird diesen Katalysatoren ein interner Röntgenstandard zugesetzt. Dieser sollte schmale Reflexe aufweisen, um die Auswertung nicht zu stark zu beeinflussen. Bei der Untersuchung dieser Proben wird nach der Herstellung der Katalysatordünnschicht noch 150 μL einer 1 gewichtsprozentigen NaCl-Lösung in Wasser-Isopropanol (1:1) aufgetropft und getrocknet. Die Verwendung der Wasser-Isopropanol-Mischung ist notwendig, da sich in reinem Isopropanol nur sehr geringe Mengen von NaCl lösen. Bei der Verwendung einer rein wässrigen Lösung benetzt diese hingegen nicht die Schicht und der interne Standard verteilt sich nicht homogen in dieser. Die Reflexe des internen Standards in der Messung werden an den bekannten Reflexlagen aus Datenbanken ausgerichtet und so wird ein Fehler in der Reflexlage der untersuchten Probe korrigiert (Abb. 4.25).

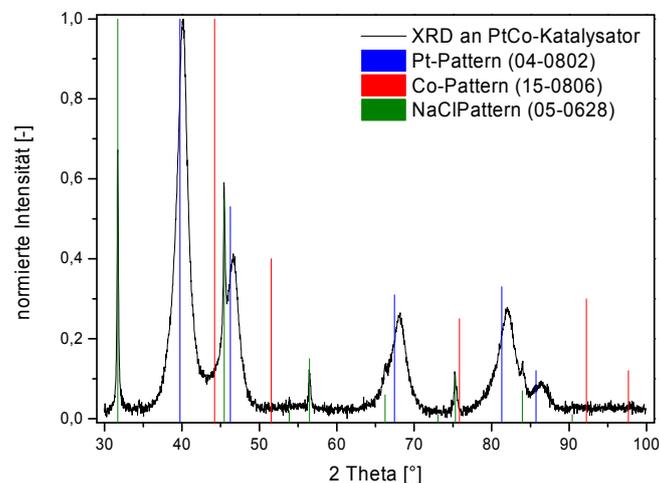


Abb. 4.25: Diffraktogramm eines PtCo-Katalysators mit NaCl als internem Standard

4.5 Elektronenmikroskopie

Generell ist das Auflösungsvermögen eines Mikroskops begrenzt durch die Wellenlänge der verwendeten elektromagnetischen Wellen. Da beschleunigte Elektronen sehr energiereich sind und eine sehr kleine Wellenlänge besitzen, können durch ihre Verwendung Auflösungen von etwa 0,1 nm erreicht werden. Bei der Elektronenmikroskopie handelt es sich somit um ein direkt abbildendes Verfahren mit hoher Auflösung, welches die optische Abbildung von untersuchten Proben im Nanometer-Bereich ermöglicht ¹⁹⁷. Bei der Untersuchung von PEMFC-Katalysatoren ist es somit möglich, die nanoskaligen Katalysatorpartikel auf der Trägeroberfläche nachzuweisen, wie auch die Struktur ganzer GDEs genauer zu betrachten.

Der Elektronenstrahl wird dabei erzeugt indem Elektronen durch Glühemission aus einem Wolframdraht emittiert und durch eine Hochspannung zwischen einer Anode und einer ringförmigen Kathode beschleunigt werden. Dieser Strahl wird dann über magnetische Linsen fokussiert sowie gleichgerichtet und trifft dann auf die

untersuchte Probe. Um die Wechselwirkung des Elektronenstrahls mit Luftmolekülen zu vermeiden, wird die gesamte Apparatur unter einem Hochvakuum zwischen 10^{-5} und 10^{-8} mbar gehalten. Aufgrund der auftretenden, hochenergetischen Strahlung muss die Oberfläche der untersuchten Proben leitfähig sein, um die Aufladung der Proben zu vermeiden, die den Elektronenstrahl beeinflussen würde. Bei der Untersuchung von nicht-leitfähigen Materialien werden aus diesem Grund dünne Filme aus Gold oder Platin in einer Sputteranlage auf die Oberflächen aufgedampft. Da die in dieser Arbeit untersuchten Proben Platin als Katalysatormetall enthalten, wurden die Proben wenn nötig mit Gold besputtert.

Man unterscheidet bei der Elektronenmikroskopie zwischen Transmissions-Elektronenmikroskopie (TEM) und Raster-Elektronenmikroskopie (REM), die sich beide im apparativen Aufbau und der Messmethode unterscheiden.

4.5.1 Transmissions-Elektronenmikroskopie

Messmethode

Bei TEM-Messungen trifft der fokussierte Elektronenstrahl auf eine dünne Probe mit einer maximalen Dicke von 100 nm, die vom Strahl durchdrungen wird (Abb. 4.26 a). Die so genannten Primärelektronen können beim Durchtritt elastisch, inelastisch oder überhaupt nicht gestreut werden^{197,198}. Bei der stärkeren elastischen Streuung wechselwirken die Elektronen mit dem positiven Atomkern der Probenatome, während sie bei der inelastischen Streuung mit deren Atomhüllen in Wechselwirkung treten (Abb. 4.26 b). Durch die Stöße kommt es durch Impulsübertragungen zu einer elementspezifischen Energie- und Geschwindigkeitsverringern sowie einer Ablenkung der Primärelektronen. Für eine so genannte Hellfeld-Aufnahme werden diese gestreuten Elektronen durch einen nachgeschalteten elektromagnetischen Filter abgefangen und nur die nicht gestreuten Primärelektronen gelangen zum Detektor, der meist aus einer CCD-Kamera (charge-coupled device) besteht. Hierbei handelt es sich um einen lichtempfindlichen Sensor zur Erfassung eines 2-dimensionalen Bildes. Durch die Abhängigkeit der Streustärke des Primärstrahls vom Element in der Probe kommt es zu einer Kontrastbildung bei der orts aufgelösten Darstellung. Der Kontrast verschiedener Elemente nimmt dabei mit dem Unterschied ihrer Atommassen und so der Streuintensität zu.

Bei den so genannten Dunkelfeld-Aufnahmen werden die gestreuten Elektronen und nicht der durchdringende Strahl untersucht. Allerdings wurde diese Art der TEM-Messung innerhalb der vorliegenden Arbeit nicht angewendet und findet vor allem bei der Untersuchung von Einkristallen Anwendung.

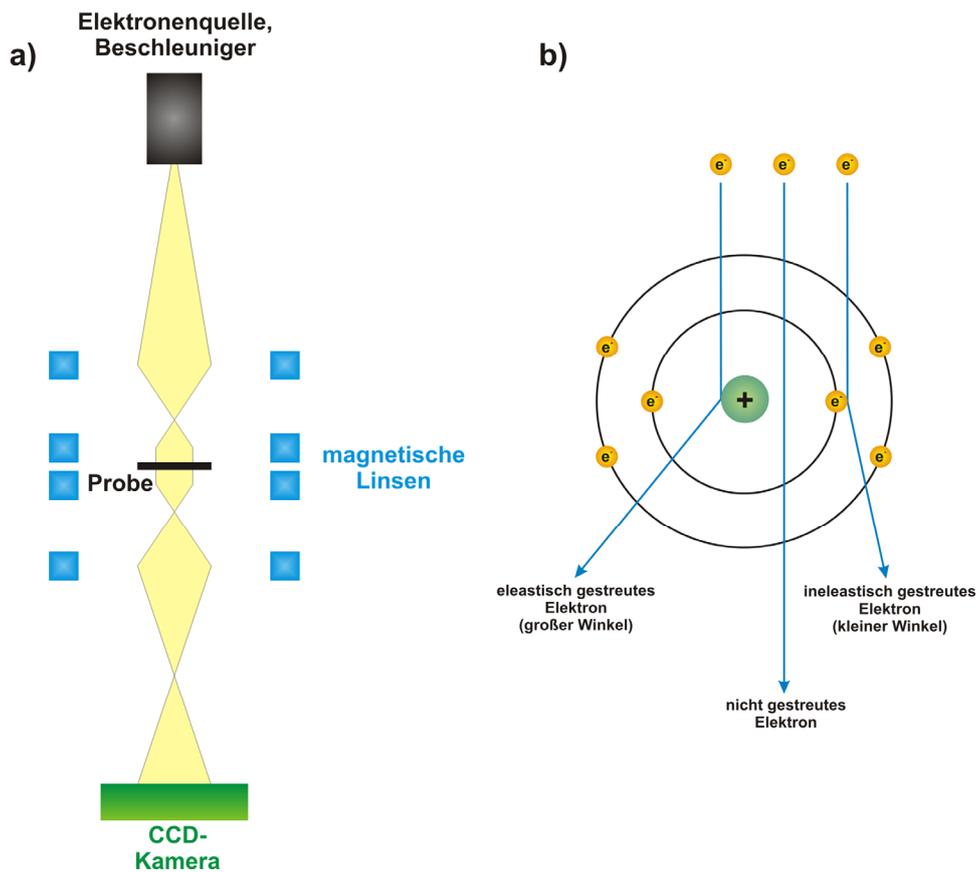


Abb. 4.26: (a) prinzipieller Aufbau eines TEM und (b) Streuung der Primärelektronen an einem Probenatom

Probenpräparation

Zur Vorbereitung der abgeschiedenen GDEs für TEM-Messungen wird die Katalysatorschicht vom GDL getrennt und in Isopropanol dispergiert. Hierzu werden in einem Ultraschallbad ungefähr 1 mg des Katalysators in 2 mL Isopropanol dispergiert. Als Träger für die Messungen dient ein Kupfernetz mit aufgesputterter Kohlenstoff-Schicht. Dieser Träger wird durch die Dispersion gezogen, getrocknet und in einem geeigneten Probenhalter ins Elektronenmikroskop eingeschleust. Auf der Kohlenstoffschicht des Trägers sammeln sich dabei die einzelnen Katalysatorpartikel und können so untersucht werden.

4.5.2 Raster-Elektronenmikroskopie

Messmethode

Die Erzeugung des Elektronenstrahls und dessen Fokussierung werden beim REM genau wie bei der TEM realisiert, allerdings sind die auftreffenden Primärelektronen hier deutlich langsamer als im TEM und der Energieeintrag in die Probe ist daher niedriger. Bei der REM handelt es sich um eine Charakterisierungsmethode für Probenoberflächen. Hierzu wird der Elektronenstrahl punktförmig fokussiert und mit

diesem die gesamte Probenoberfläche durch eine xy-Ablenkeinheit Punkt für Punkt abgerastert^{197,199} (Abb. 4.27 a).

Beim Auftreffen des Primärelektronenstrahls auf die Probe wechselwirken die Elektronen mit der Probenoberfläche und emittieren eine Vielzahl verschiedener elektromagnetischer Wellen und Elektronen aus unterschiedlichen Eindringtiefen (Abb. 4.27 b). Jede davon kann detektiert und zur Untersuchung genutzt werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden jedoch nur die Detektion von Sekundärelektronen und rückgestreuten Elektronen bei den REM-Messungen genutzt.

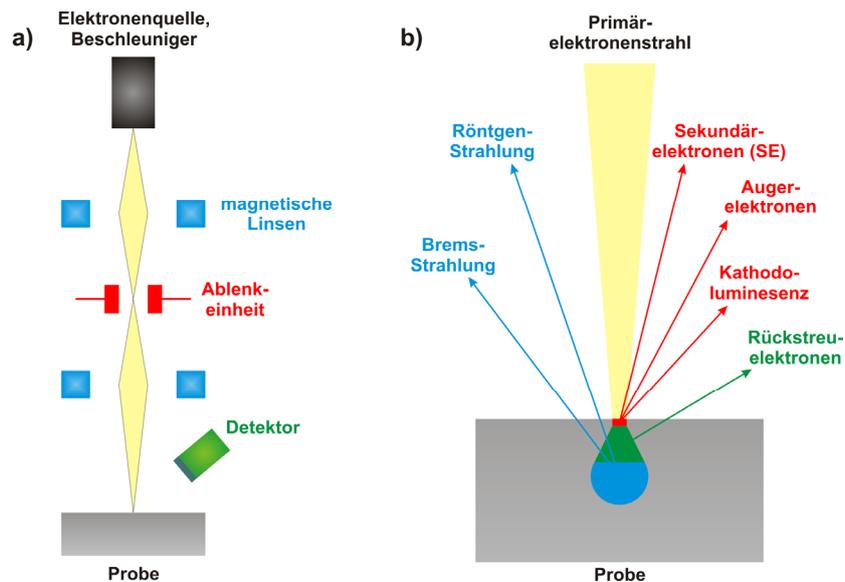


Abb. 4.27: (a) prinzipieller Aufbau und (b) Detektionsmöglichkeiten eines REM

Die am häufigsten angewendete Detektionsmethode ist die Detektion der Sekundärelektronen (SE). Durch die auftreffende Strahlungsenergie werden Probenatome angeregt und emittieren selbst Elektronen aus ihren äußeren Elektronenhüllen, die Sekundärelektronen. Diese besitzen nur eine geringe Energie, was dazu führt, dass nur SE aus Atomen in Oberflächennähe aus der Probe gelangen, während die aus tiefer gelegenen Atomen stammenden SE innerhalb der Probe absorbiert werden. Die Charakterisierungsmethode besitzt somit eine geringe Eindringtiefe von wenigen nm und ist vor allem zur topographischen Abbildung der Oberfläche geeignet. Bei der Detektion der SE werden Szintillatoren verwendet, die seitlich, schräg über der Probe installiert sind. In ihnen erzeugen die eintreffenden SE Photonen, die von einem Photomultiplier verstärkt und in ein elektrisches Signal umgewandelt werden. Um die Detektion zu verbessern werden an den Detektoren Spannungen zwischen 10 und 100 V angelegt, wodurch sich die energiearmen SE auf den Detektor zu bewegen. Das elektrische Signal in Abhängigkeit von der xy-Position des Primärelektronenstrahls ermöglicht so die orts aufgelöste Kontrast-Abbildung. Zur Ausbildung des Kontrastes kommt es, da die Intensität der detektierten SE vom Neigungswinkel der Probenoberfläche abhängig ist. Flächen in Richtung des Detektors erscheinen in der REM-Aufnahme heller als abgewandte Flächen, da bei ersteren mehr SE zum Detektor gelangen können. Aus diesem Grund erhält man bei REM-Aufnahmen mit einem SE-Detektor den Eindruck als

würde man eine Oberfläche von oben betrachten, die aus der Richtung des Detektors beleuchtet wird.

Im Gegensatz zu SE handelt es sich bei rückgestreuten Elektronen (backscattered electrons, BSE) um Elektronen aus dem Primärstrahl, die an der Probe mit Winkeln größer als 90° elastisch gestreut werden. Da schwere Elemente eine stärkere Rückstreuung der Primärelektronen verursachen, ist die Intensität des Signals maßgeblich von der mittleren Ordnungszahl der Probenatome abhängig. Dies führt dazu, dass schwere Elemente in den REM-Aufnahmen deutlich heller abgebildet werden als leichte, was die Aufnahme eines Materialkontrastbildes ermöglicht. Die rückgestreuten Elektronen aus dem Primärstrahl besitzen deutlich höhere Energien als die SE, wodurch die Eindringtiefe bei dieser Methode im Bereich weniger μm liegt. Dieser hohe Energiegehalt der BSE erschwert allerdings ihre Detektion. Es werden weniger BSE erzeugt als SE und diese können aufgrund der hohen Energie nicht mittels Spannung zum Detektor bewegt werden. Daher verwendet man ringförmige Detektoren mit dem Primärelektronenstrahl im Zentrum, um einen weiteren Winkelbereich abzudecken. Bei diesen Detektoren handelt es sich in der Regel um Halbleiterdetektoren, da diese leicht in der Kreisform realisiert werden können.

Probenpräparation

Die REM wurde in dieser Arbeit zur Untersuchung ganzer GDEs und MEAs genutzt. Dabei wurden sowohl die Oberflächen als auch die Querschnitte dieser Proben untersucht. Für die Charakterisierung von GDE- oder Precursorschicht-Oberflächen werden die Proben mit einem leitfähigen Klebeband auf einem Aluminiumträger fixiert und dann unter Verwendung eines Sekundärelektronen-Detektors vermessen. Ein Besputtern der Probe mit Gold ist hierbei aufgrund der guten Leitfähigkeit der Proben nicht notwendig.

Die Probenvorbereitung für die Vermessung von Querschnitten ist hingegen deutlich aufwendiger. Da hierbei im Wesentlichen der Schichtaufbau der Proben untersucht wird, ist es wichtig, einen glatten Schnitt durch diese zu untersuchen. So kann man die Schichten ohne störende Einflüsse an Bruchkanten betrachten. Im Rahmen der Arbeit wurde hierzu eine Methode entwickelt, die dies ermöglicht.

- Die Probe wird in einer Kunststoff-Gießform aufrecht stehend fixiert.
- EpoFix-Harz von Struers wird nach Gebrauchsanweisung angerührt und in die Gießform gefüllt.
- Die Gießform mit der Probe und dem Harz wird in einem Vakuum von 150 mbar für 30 Minuten entgast.
- Die Aushärtung des Harzes erfolgt im Anschluss in einer Stickstoff-Atmosphäre bei 6 bis 8 bar für 12 Stunden.

- Die ausgehärtete Probe wird aus der Gießform genommen und die zu untersuchende Querschnittskante durch grobes Schleifen freigelegt (Körnung: 220).
- Die Kante wird im Anschluss immer feiner geschliffen um Bruchkanten und Schleifspuren in der Probe immer weiter zu verringern (Körnung: 800, 1200, 2400, 4000).
- Abschließend wird die Probe mit Hilfe einer Aluminiumoxid-Dispersion stufenweise poliert um eine möglichst glatte Oberfläche zu erhalten (Partikelgrößen: 500, 300 und 50 nm).
- Diese Oberfläche wird für 120 s mit Gold besputtert und elektrisch kontaktiert im REM positioniert.

Bei der eigentlichen REM-Messung werden dann sowohl SE- als auch BSE-Detektoren verwendet, um die Struktur und Materialverteilung der Querschnittsproben zu untersuchen.

4.6 Optische Emissionsspektrometrie

Zur exakten Bestimmung von Edelmetallgehalten in untersuchten Proben wurde die optische Emissionsspektrometrie mittels eines induktiv gekoppelten Plasma verwendet (inductively coupled plasma optical emission spectrometry, ICP-OES).

4.6.1 Messmethode

Bei der ICP-OES handelt es sich um eine Atomemissionsspektroskopie, die die Energie eines Plasmas zur Anregung der Atome nutzt. Durch die Rückreaktion dieser Anregung werden elektromagnetische Wellen emittiert, deren Wellenlängen charakteristisch für das wechselwirkende Element sind. Die Verwendung des Plasmas ist vor allem bei der Untersuchung schwerer Elemente wie der Edelmetalle notwendig, da diese eine sehr hohe Anregungsenergie benötigen, die andere Anregungsquellen wie beispielsweise eine Flamme nicht aufbringen können. Das Plasma stellt also eine energiereiche spektrale Anregungsquelle dar²⁰⁰. Hierbei handelt es sich um ein Gas, dessen physikalische und chemische Eigenschaften durch das Vorhandensein geladener Teilchen bestimmt werden. Bei den geladenen Teilchen handelt es sich um Ionen und freie Elektronen, wodurch das Gas im Plasmazustand ein elektrischer Leiter ist. Die Zündung eines Plasmas erfolgt durch die Zufuhr von Elektronen aus einem glühenden Draht oder piezoelektrischen Elementen. Diese Elektronen werden in einem starken elektromagnetischen Wechselfeld beschleunigt und es kommt zur so genannten Stoßionisation des verwendeten Trägergases. Durch diese entstehen weitere Ladungsträger, die selbst wieder beschleunigt werden und weitere Stöße verursachen. Es kommt zu einer starken Zunahme an Ladungsträgern und zur Einstellung eines dynamischen

Ionisationsgleichgewichtes zwischen Ionisation und Rekombination. Durch die Stoßprozesse kommt es hierbei zur Aussendung einer Kontinuumsstrahlung, die sich als Untergrund in der späteren Messung bemerkbar machen. Bei der Verwendung einer ICP-OES wird das benötigte elektromagnetische Feld durch Induktionsspulen erzeugt.

Gelangt ein Analyt über den Trägergasstrom in das Plasma, sorgt die hohe thermische Energie zunächst für die Atomisierung der Proben. Im Anschluss werden die Atome durch Stoßprozesse ionisiert oder zumindest in den angeregten Zustand überführt. Bei der Rekombination der ionisierten Atome mit Elektronen oder der Rückkehr eines angeregten Atoms in seinen Grundzustand wird eine elementspezifische Strahlung emittiert, deren Intensität proportional zur Analytkonzentration ist. Dies ermöglicht eine qualitative Auswertung aus der Wellenlänge der emittierten Strahlung und eine quantitative über deren Intensität.

Als Detektor dient in der ICP-OES ein sogenannter Plasma-Emissions-Detektor (PED). Hierbei handelt es sich um einen Photomultiplier mit einem eingebauten Interferenz-Filter, der eine wellenlängen-abhängige Messung ermöglicht. Die emittierten Photonen werden über Linsen und Lichtleiter zu dem Detektor geführt, verstärkt und in ein elektrisches Signal umgewandelt (Abb. 4.28).

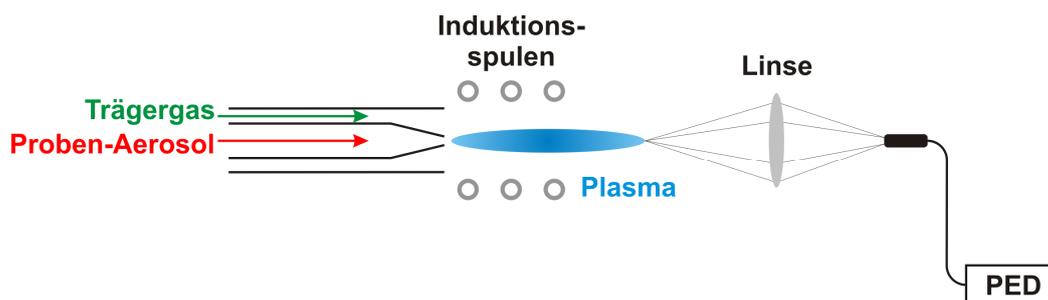


Abb. 4.28: Prinzipieller Aufbau einer ICP-OES-Apparatur

Bei den detektierten Emissionsspektren handelt es sich um eine Ansammlung von Spektrallinien, die nicht monochromatisch sind, sondern eine Intensitätsverteilung über einen schmalen Wellenlängenbereich aufgrund der Energieunschärfe der beteiligten Energieniveaus aufweisen. Daher muss für die quantitative Analyse eine integrale Auswertung der Strahlungsintensität erfolgen. Die Quantifizierung der Proben erfolgt dann über den Abgleich mit Kalibriergeraden, wobei der Matrixeffekt zu beachten ist. Unter der Matrix des Analyten versteht man die Zusammensetzung der eingespritzten Analytlösung. Diese sollte bei den verwendeten Kalibrierlösungen genau die gleiche Zusammensetzung wie beim Analyten besitzen.

4.6.2 Durchgeführte Messungen

Den zu untersuchenden Lösungen sowie den Standards wurden jeweils 10 ppm eines Zn-Standards zugesetzt, wodurch Einflussfaktoren wie schwankender Gas- und Analytstrom kompensiert werden²⁰¹. Alle eingesetzten Chemikalien wurden in Analysenreinheit verwendet.

Bei den ICP-OES-Messungen im Rahmen dieser Arbeit wurde Argon als Träger- und Plasmagas verwendet. Die quantitative Auswertung für jedes Element erfolgte an drei Spektrallinien (Tab. 4.3) mit je drei Einzelmessungen. Die bestimmten Metallkonzentrationen in den untersuchten Lösungen wurden dann aus der Mittelung der erhaltenen Werte berechnet.

Element	Wellenlängen [nm]		
	1	2	3
Pt	177,6	203,6	214,4
Co	231,2	237,9	238,9
Ru	240,3	245,7	266,2

Tab. 4.3: verwendete Spektrallinien in den ICP-OES-Messungen

4.6.3 Probenvorbereitung

Die ICP-OES-Messungen wurden innerhalb der Arbeit genutzt, um zum einen die Katalysatorbeladung von GDEs zu bestimmen und zum anderen, um die Katalysatorkonzentration in CV-Dispersionen zu bestimmen. Die Probenvorbereitung bei beiden Bestimmungen ist gleich, nur werden bei den GDEs Proben mit einer Fläche von 2 cm² verwendet und bei den Dispersionen 5 mL der Dispersion eingetrocknet. Zur Untersuchung der Katalysatoren müssen die enthaltenen Edelmetalle in eine Lösung überführt werden. Da dies im Falle von rutheniumhaltigen Katalysatoren eine andere Vorgangsweise erfordert, wird im Folgenden zwischen Ru-haltigen und Ru-freien Katalysatoren unterschieden.

Rutheniumfreie Katalysatoren

Um den enthaltenen Kohlenstoff und Polymere zu entfernen, werden die Proben zunächst in einen Keramiktiegel überführt und in einem Ofen mit definiertem Temperaturprogramm verascht (Abb. 4.29). Hierbei wird die Temperatur zunächst auf 180°C erhöht, um eventuell noch vorhandenes Ethylenglykol aus den CV-Dispersionen zu vertreiben. Die Veraschung selbst erfolgt dann bei 800°C.

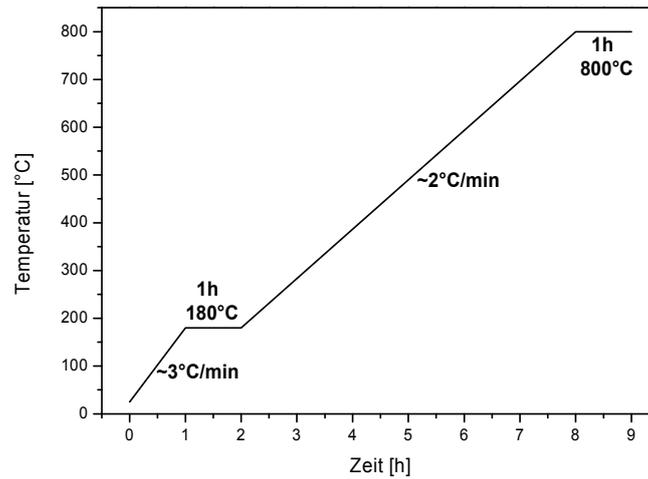


Abb. 4.29: Temperaturprofil bei der Veraschung von Ru-freien Katalysatoren

Nach der Veraschung werden die Tiegel in Glaskolben überführt und mit 28 mL Königswasser versetzt. Der Aufschluss der Katalysatormetalle erfolgt dann bei 120°C innerhalb von 4 Stunden in einer Aufschlussapparatur (Abb. 4.30).

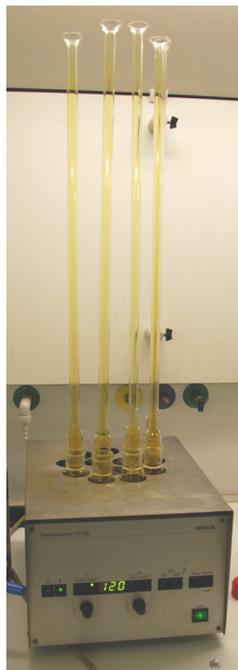


Abb. 4.30: verwendete Aufschlussapparatur

Es entsteht eine klare Lösung, die quantitativ in Messkolben (100 mL) überführt und mit 1-prozentiger Salpetersäure aufgefüllt wird. Nach Zugabe des internen Standards werden die Proben dann im ICP-OES quantifiziert.

Rutheniumhaltige Katalysatoren

Bei Ru-haltigen Katalysatoren bildet sich bei den hohen Temperaturen während der Veraschung Rutheniumdioxid, das so stabil ist, dass es mit Königswasser nicht aufgeschlossen werden kann. Daher wird anstelle der Veraschung ein Peroxid-Aufschluss verwendet, wobei 0,6 g Natriumcarbonat und 0,3 g Natriumperoxid mit der Probe in einen Tiegel gegeben und eine Stunde in einem Ofen auf 550°C erhitzt werden. Im Anschluss folgt ein Königswasseraufschluss analog zur Vorbereitung der Ru-freien Katalysatoren.

4.7 Verwendete Geräte

4.7.1 Auflistung verwendeter Geräte

Für die vorgestellten Charakterisierungsmethoden sowie die elektrochemischen Abscheidungen und Schichtherstellung wurden im Rahmen der Arbeit die in Tab. 4.4 aufgeführten Geräte verwendet.

Methode	Geräteart	Hersteller	Gerätetyp
Ex-Situ-CV	Multi-Potentiostat	Princeton Applied Research	VMP 2
In-Situ-CV	Potentiostat	BioLogic	SP 150
	Amplifier	BioLogic	VMP3B-10
XRD	Diffraktometer	PANalytical	X'Pert Pro
TEM	TEM	Jeol	JEM2010
REM	REM	Jeol	JxA-840A
	Sputteranlage	Jeol	JFC-1300
ICP-OES	ICP-OES-Gerät	Varian	720-ES
	Aufschlussapparatur	Merk	Thermoreactor TR105
Potentiostatische Abscheidung	Potentiostat	BioLogic	SP 150
	Amplifier	BioLogic	VMP3B-10
Galvanostatische Abscheidung	Funktionsgenerator	Tabor Electronics	WW5061
	Galvanostat	Kepco	BOP 20-20M
Rakeln	Filmziehgerät	Ericksen	Coatmaster 509MC
Lichtmikroskopie	Mikroskop	Nikon	SMZ800
	Kamera	Nikon	Digital Sight DS-2Mv

Tab. 4.4: Verwendete Geräte

4.7.2 Verwendete Brennstoffzellenteststände

Zur Charakterisierung der Leistungsfähigkeit kompletter MEAs innerhalb einer Brennstoffzelle wurden für die verschiedenen PEMFC-Arten unterschiedliche Teststände verwendet.

NT- und MT-H₂-PEMFC-Teststand

Zur Charakterisierung von NT- und MT-H₂-PEMFCs wurde ein modularer Teststand mit einer stromgeführten, elektronischen Last (Electrochem, ECL-450) und einer Mess- und Kontrolleinheit für Gasflüsse und Temperatur (Electrochem, MTS-A-150) verwendet. Die Messungen wurden mit Hilfe eines Lab-View-Programmes durchgeführt, welches im Rahmen einer weiteren Dissertation an der Universität des Saarlandes erstellt wurde ²⁰². Es ermöglicht die Aufnahme von stromgeführten Strom-Spannungs-Kennlinien bei konstanter Temperatur, konstanten Reaktant-Lambdas und definierter Befeuchtung.

Als Reaktanten dienten hier Wasserstoff und Sauerstoff der Qualität 5.0 von Praxair.

HT-H₂-PEMFC-Teststand

Die Messung von Strom-Spannungskennlinien an HT-H₂-PEM-MEAs wurde bei der Firma Elcomax an einem modularen Teststand durchgeführt. Dieser ermöglicht über eine elektronische Last (EA, EL9080-200) die Aufzeichnung von strom-, spannungs- sowie leistungsgeführten Kennlinien, wobei in dieser Arbeit lediglich die stromgeführte Variante verwendet wurde. Der Teststand arbeitet mit konstanter Temperatur (Invensys Eurotherm 3216 mit HotSet Heizkartuschen) sowie konstanten Reaktantlambdas, die über Mass-Flow-Controller (MFC SLA5850) gesteuert werden. Kathodisch wurde bei allen Messungen mit synthetischer Luft (Westphalen AG) gearbeitet. Auf der Anodenseite wurden Messungen mit reinem Wasserstoff sowie Reformatgas durchgeführt, die ebenfalls von der Westphalen AG bezogen wurden. Dabei besitzt dieses Reformatgas die in Tab. 4.5 angegebene Zusammensetzung.

Art des Gases	Gehalt [vol-%]
H ₂	76,0
CO	1,2
CO ₂	22,8

Tab. 4.5: Zusammensetzung des Reformatgases

DMFC-Teststand

Genau wie die HT-H₂-PEMFC- wurden auch die DMFC-Messungen bei der Firma Elcomax durchgeführt. Mit der verwendeten Last (ITS, 7141-Z) wurden stromgeführte Strom-Spannungskennlinien bei konstanter Temperatur (Invensys Eurotherm 3216 mit HotSet Heizkartuschen) und konstanten Reaktantlambdas durchgeführt.

Während dieser Messungen wurde die Kathode über einen Mass-Flow-Controller (MFC 5850TR) mit Luft (Westphalen AG) versorgt. Auf der Anodenseite diente 0,5-molare Methanollösung als Brennstoff, der mit Hilfe von Schlauchpumpen (Ismatec, Reglo Analog) dosiert wurde.

5 Herstellung von Precursorschichten

Alle Abscheidungen innerhalb dieser Arbeit wurden als InSitu-Abscheidungen aus Precursorschichten heraus durchgeführt. Hierbei ist es generell auf zwei Arten möglich diese Schicht herzustellen. Entweder man bringt den Precursor direkt bei der Schichtherstellung zusammen mit dem Träger und dem Ionomer ein (Abb. 5.1 a) oder man stellt zunächst eine Schicht aus Träger und Ionomer her und bringt dann den Precursor im Anschluss in diese Schicht ein (Abb. 5.1 b).

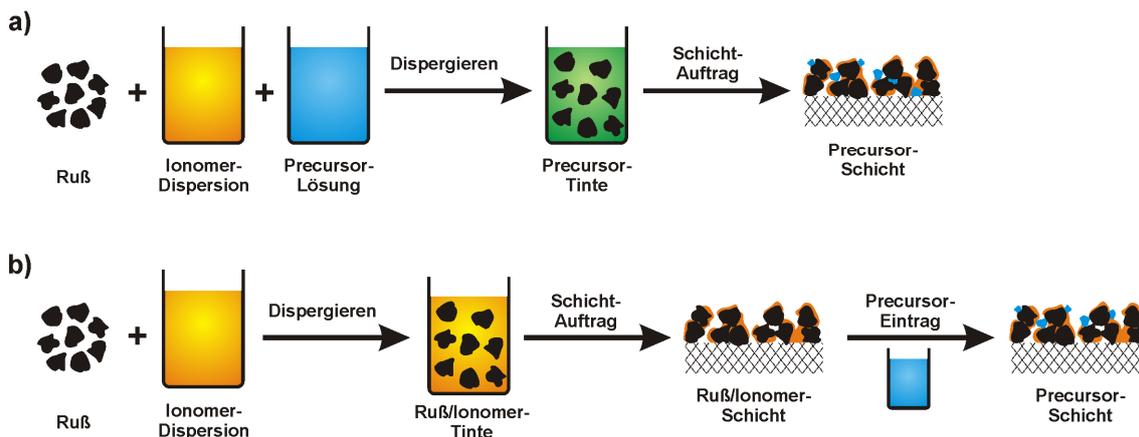


Abb. 5.1: Prinzipielle Herstellung einer Precursorschicht

In vorherigen Arbeiten wurde der Precursor direkt mit der Schicht aufgebracht^{85,120}. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Herstellung der Träger/Ionomer-Schicht und das Einbringen des Precursors hingegen voneinander getrennt. Hierdurch ergeben sich einige Vorteile:

- Die Schichtoptimierung unter Verwendung eines teuren Precursorsalzes ist kostenintensiv. Da der Precursor das Verhalten von Precursor-Tinte und -schicht beeinflusst, kann während der Optimierung auch nicht auf das Salz verzichtet werden. Die reine Herstellung einer Träger/Ionomer-Schicht ist hingegen kostengünstig.
- Die Herstellung der Träger/Ionomer-Schicht muss nicht an den verwendeten Precursor und die Beladung angepasst werden. Da der Precursor und dessen Konzentration beispielsweise die Viskosität der aufzubringenden Tinte beeinflusst, müsste bei einem gleichzeitigen Auftrag die Rezeptur jeweils neu optimiert werden. Außerdem ist die Struktur der entstehenden Schicht so unabhängig vom Precursor und vergleichende Teststandmessungen werden nicht durch eine Änderung der Stofftransporteigenschaften der Schicht beeinflusst.
- Die als Precursoren verwendeten Edelmetallsalze wirken in den meisten Fällen sehr korrosiv. Bei den verschiedenen Schichtherstellungsmethoden muss daher sehr auf die verwendeten Materialien geachtet werden. Selbst Edelstähle werden von einigen Precursoren angegriffen und sich bildende

- Eisenionen können die Abscheidung beeinflussen. Ohne diese Salze sind diese Materialeinschränkungen bei der Schichtherstellung nicht zu beachten.
- Durch das nachträgliche Einbringen des Precursors kann die Träger/Ionomer-Schicht getrennt optimiert werden, ohne Rücksicht auf den Precursor nehmen zu müssen. So können die Schichten unter dem Einfluss von Temperatur und Dispergierhilfen hergestellt werden, die anderenfalls den Precursor beeinflussen würden.
 - Wird der Precursor erst in eine bestehende Schicht eingebracht und nicht schon in die Auftragstinte, ist es nicht möglich, dass sich das Salz beispielsweise im Innern eines Träger-Agglomerates festsetzt, wo es im späteren Brennstoffzellenbetrieb als abgeschiedener Katalysator nicht aktiv sein kann. Dies ist im Unterschied der gebildeten Precursorschichten in Abb. 5.1 a und b schematisch dargestellt.
 - Die Kosten für die Precursorschicht können deutlich verringert werden, da es nicht zu Edelmetallverlusten durch den Schichtzuschnitt und Abfälle der Beschichtungstinte kommt.
 - Der Umgang mit den meist giftigen oder allergieauslösenden Precursorsalzen kann auf ein Minimum reduziert werden.

5.1 Anforderungen an Precursorschicht

Die hergestellten Precursorschichten müssen einige Anforderungen erfüllen, um gut handhabbar zu sein und vor allem im späteren Brennstoffzellenbetrieb eine gute Performance zu ermöglichen. Die Schicht muss zunächst natürlich stabil sein und nicht bei einer leichten Berührung beschädigt werden. Hierzu gehört auch, dass die Anbindung der Schicht an das GDL gut ist und es nicht zu einer leichten Delamination kommt.

Als Trägermaterial diente bei der Herstellung der Schichten ausschließlich der Ruß Vulcan XC72 von der Firma Cabot. Die Menge des bei der Schichtherstellung aufgetragenen Rußes richtet sich nach der späteren Beladung. Ein erstes Ziel dieser Arbeit war die Herstellung einer DMFC-Kathode mit einer Katalysatorbeladung von 1,0 bis 1,5 mg/cm² mit einem Ruß:Katalysator-Verhältnis von 1:1. Daher sollten die aufgetragenen Schichten ebenfalls 1,0 bis 1,5 mg-Ruß/cm² enthalten. Die Schichtdicke der Precursor- bzw. späteren Katalysatorschicht ist im Wesentlichen bestimmt durch die Menge an aufgetragtem Ruß. Da diese schon festgelegt ist, gab es zunächst keine weitere Beschränkung der Schichtdicke. Jedoch sollte sie ungefähr 50 µm nicht überschreiten.

Als Ionomer in dieser Schicht wurde Nafion verwendet, dessen idealer Gehalt in der Literatur mit einem Wert von 30-35 Gewichtsprozent der gesamten Katalysatorschicht angegeben ist^{203,204}. Jedoch bezieht sich dieser Wert auf die Verwendung eines geträgerten Katalysators mit 40 Gewichtsprozent Platin. Berechnet man hieraus das Ruß:Nafion-Verhältnis kommt man ungefähr auf einen

Wert von 1:1. Mit diesem Verhältnis wurden daher alle untersuchten Precursorschichten hergestellt.

Die letzte Anforderung an die herzustellende Precursorschicht stellt die Struktur der Schicht dar. Ziel war es eine Schicht mit einer mud cracked Struktur herzustellen, da diese, laut verschiedener Literaturstellen, deutliche Vorteile im Brennstoffzellenbetrieb mit sich bringt. Vor allem bei hohen Stromdichten ist es durch die auftretenden Kanäle möglich, das Produktwasser an der Kathode leichter aus der Katalysatorschicht zu entfernen^{205,206}, weshalb diese Kanäle in der Literatur auch als Wasser-Transport-Kanäle bezeichnet werden^{207,208}. Auch die Reaktant-Zuführung zum Katalysator wird durch die Kanäle leicht verbessert²⁰⁸, was jedoch keinen großen Einfluss auf die Brennstoffzellenperformance hat²⁰⁹. Das verbesserte Wassermanagement in der Kathode scheint den größeren Einfluss zu haben. Diese mud cracked Struktur sollte möglichst große Schollen ausbilden, um zwar den Wassertransport zu verbessern, ohne jedoch den Kontakt der Katalysatorschicht zur Ionomer-Membran zu stark zu verringern²¹⁰.

5.2 Auswahl der Beschichtungstechnik

Zur Herstellung der Ruß/Nafion-Schicht stehen verschiedene Verfahren zur Verfügung, die einen Schichtauftrag auf eine GDL ermöglichen. Jedoch sollte auf eine händische Auftragung, wie beispielsweise bei vorher genutzten Airbrush-Methoden¹²⁰, verzichtet werden um die Reproduzierbarkeit der hergestellten Schicht zu verbessern. Methoden, die auf der Verwendung eines xyz-Tisches basieren, wie Mikrodrops oder Inkjet, wurden aufgrund der damit verbundenen hohen Kosten nicht untersucht und daher konnte die Wahl der Auftragungsmethode auf die beiden Möglichkeiten des Siebdruckes und des Rakelverfahrens eingeschränkt werden.

Für die im Folgenden vorgestellten Versuche der Schichtherstellung wurden verschiedene Tinten angesetzt und diese mit den jeweiligen Techniken auf das GDL aufgebracht. Diese Tinten wurden hergestellt indem Ruß, eine Ionomer-Dispersion und ein Lösemittel gemischt und dann homogenisiert wurden. Hierzu wurden die Tinten für ungefähr 30 Minuten sowohl im Ultraschallbad platziert wie auch mechanisch gerührt.

5.2.1 Schichtherstellung über Siebdruck

Das Prinzip des Siebdrucks ist in Abb. 5.2 dargestellt. Hierbei wird eine Tinte mit der Hilfe einer Rakel durch ein Siebdruck-Gewebe mit definierter Maschenweite gedrückt, wobei die Gewebedicke die Dicke der aufgetragenen Schicht definiert. Die verwendete Tinte muss eine geeignete Viskosität besitzen, um durch das Gewebe gedrückt zu werden ohne in den Maschen zu verbleiben. Außerdem soll die Tinte nach dem Abnehmen des Gewebes ineinander verlaufen, sodass kein Abdruck des Gewebes in der entstehenden Schicht verbleibt.

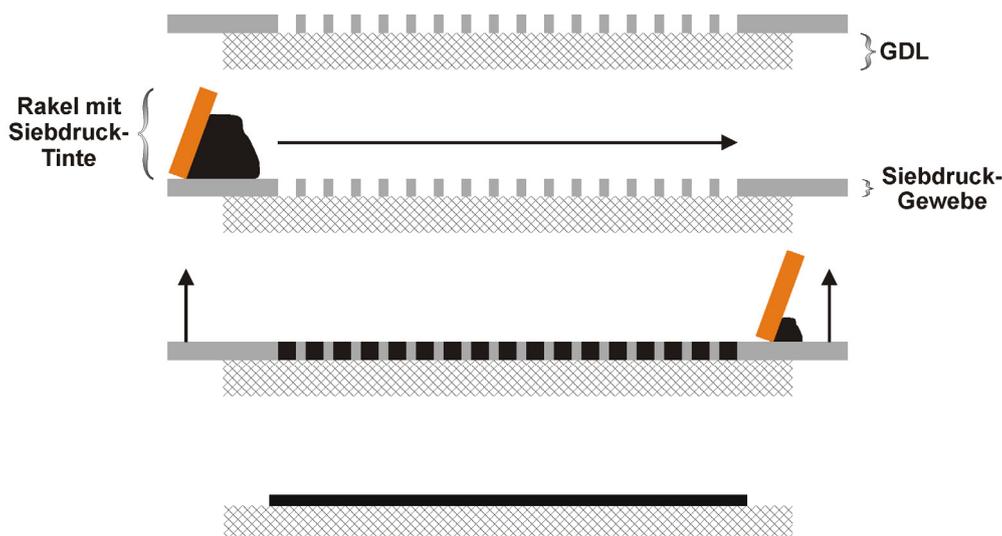


Abb. 5.2: Prinzip des Siebdruck-Verfahrens

Da das Siebdruckverfahren bereits in verschiedenen Patenten zur Auftragung von Katalysatorschichten auf GDLs beschrieben ist ^{211,212}, wurde dieses Verfahren als erstes untersucht, um die geforderte Precursorschicht herzustellen. Nachdem verschiedene Siebdrucknetze auf ihre Beständigkeit gegen die saure Ionomer-Dispersion getestet wurden, hat sich gezeigt, dass auch die üblichen Edelstahlsiebe für die Herstellung von Precursorschichten geeignet sind. Für einen Test dieser Beschichtungstechnik wird ein Siebdruckgewebe gewählt, das möglichst weite Maschen sowie eine große Gewebedicke aufweist. Aufgrund dieser Anforderungen fiel die Wahl auf das Gewebe „SD 67/25“ der Firma Spörl, welches nach Herstellerangaben die in Tab. 5.1 dargestellten Eigenschaften besitzt.

lichte Maschenweite	67 µm
Drahtstärke	25 µm
Anzahl an Maschen	110 pro cm
offene Siebfläche	53%
Gewebedicke	53 µm
theoretischer Farbauftrag	28 cm ³ /m ²

Tab. 5.1: Eigenschaften des Siebdruckgewebes „SD 67/25“ von Spörl

Dieses Gewebe wurde von Spörl auf einem Rahmen aus Aluminiumprofilen (15 x 15 mm) mit den Außenmaßen 180 x 270 mm gespannt und mit Hilfe von Silikon wurden die Maschen bis auf ein zentriertes Rechteck von 71 x 94 mm verschlossen. Zur exakten Positionierung der Probe wurde der so hergestellte Siebdruckrahmen auf einem Drucktisch mit Hilfe von zwei Zentrierstiften fixiert, der eine Vertiefung von einem Zehntel Millimeter für das zu beschichtende GDL aufweist. Der so resultierende Aufbau ist in Abb. 5.3 gezeigt.



Abb. 5.3: Aufbau für die Durchführung von Versuchen mit dem Siebdruck-Verfahren

Die hergestellten Ruß/Nafion-Tinten müssen mit Hilfe einer so genannten Rakel durch das Sieb gedrückt werden. Dieser Vorgang wird für die ersten Versuche von Hand durchgeführt, so dass der Anpressdruck sowie die Ziehgeschwindigkeit nicht exakt definiert sind. Hierbei wurde eine Handrakel vom Typ „Serilor HR1 mittelhart“ mit einer Breite von 140 mm verwendet, welche laut Hersteller für das verwendete Gewebe gut geeignet ist.

Bei der Untersuchung des Rakelverfahrens wurden verschiedene Rakeltinten unter Variation des Feststoffgehaltes angesetzt und deren Verhalten beim Rakelprozess untersucht. Die verwendeten Materialien bei diesem Test sind in Tab. 5.2 dargestellt, wobei anzumerken ist, dass hier ein GDL mit MPL verwendet wurde.

	Bezeichnung	Hersteller
Ruß	Vulcan XC72	Cabot
Nafionlösung	D1021	DuPont
Isopropanol	HPLC-Reinheit	Sigma-Aldrich
GDL	H2315 I3 C1	Freudenberg

Tab. 5.2: Verwendete Materialien bei den Siebdruck-Versuchen

Die Tinten wurden mit einem Ruß:Nafion-Verhältnis von 1:1 angesetzt und die zugegebene Menge an Isopropanol erhöht um so der Feststoffgehalt zu verringern. Die durchgeführten Versuche sowie ihre Ergebnisse sind in Tab. 5.3 zusammengefasst.

	Tinte 1	Tinte 2	Tinte 3	Tinte 4	Tinte 5	Tinte 6
Ruß	100 mg					
Nafion D1021	1 g	1 g	1 g	1 g	1 g	1 g
Isopropanol	150 mg	200 mg	250 mg	300 mg	350 mg	400 mg
Feststoffgehalt	16,0%	15,4%	14,8%	14,2%	13,8%	13,3%
Auftrag	0,07 mg/cm ²	0,21 mg/cm ²	0,41 mg/cm ²	0,31 mg/cm ²	0,28 mg/cm ²	-
Ruß-Beladung	0,03 mg/cm ²	0,10 mg/cm ²	0,20 mg/cm ²	0,16 mg/cm ²	0,14 mg/cm ²	-
Tinte	viel zu hohe Viskosität	zu hohe Viskosität	gute Viskosität	gute Viskosität	gute Viskosität	viel zu niedrige Viskosität
Schicht	sehr inhomogen	inhomogen	homogen	homogen	homogen	verläuft sehr stark

Tab. 5.3: Zusammensetzung und Ergebnisse der verschiedenen Siebdruck-Tinten

Wie man erkennt, ist das Fenster, in dem der Feststoffgehalt der Tinte variiert werden kann, sehr schmal. Nur zwischen 13,8% und 14,8% besitzt diese eine

Viskosität, die es erlaubt, im Siebdruck-Verfahren verarbeitet zu werden. Bei einem höheren Feststoffgehalt ist die Viskosität zu hoch, was dazu führt, dass ein Teil der Tinte im verwendeten Siebdruck-Gewebe verbleibt und nicht auf das GDL übertragen wird. Dies führt zu einem inhomogenen Schichtauftrag und einer geringen Rußbelastung der entstehenden Ruß/Nafion-Schicht. Bei einem geringeren Feststoffanteil fließt die Tinte durch das Sieb ohne dass hierzu der eigentliche Rakelprozess nötig ist. Außerdem fließt die gebildete Schicht nach dem Abnehmen der Siebdruckvorrichtung auseinander, was dazu führt, dass der Schichtauftrag und somit die Rußbelastung nicht zuverlässig bestimmt werden kann.

Bei der Betrachtung der Rußbelastung (Abb. 5.4) erkennt man, dass die maximale Beladung bei einem Feststoffgehalt von 14,8% erreicht wird. Diese liegt jedoch mit einem Wert von 0,20 mg/cm² weit entfernt von dem geforderten Wert von 1,0 bis 1,5 mg/cm².

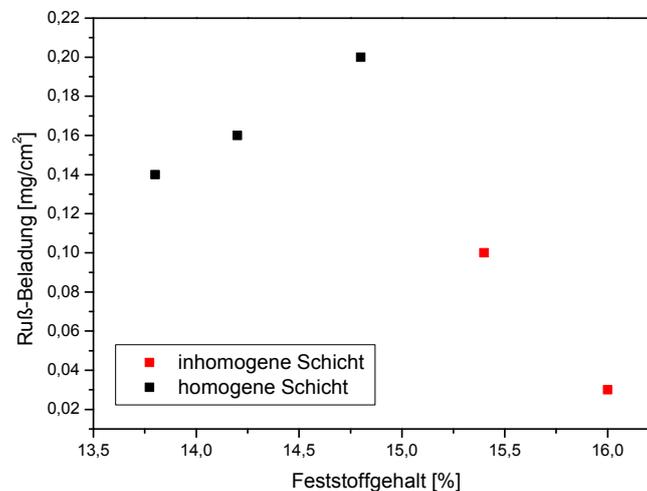


Abb. 5.4: Zusammenhang zwischen Rußbelastung und dem variierten Feststoffgehalt

Das verwendete Siebdruckgewebe besitzt bereits die größte Maschenweite und Gewebedicke, die von Spörl angeboten werden. Die geforderte Rußbelastung kann somit nicht in einem einzelnen Schritt erreicht werden, sondern müsste durch mehrere Druckschritte erzielt werden. Dies würde die Herstellung der Precursorschicht jedoch extrem zeitaufwendig machen.

Bei der Betrachtung der gebildeten Ruß/Nafion-Schicht fällt des Weiteren auf, dass sich auf dem GDL eine geschlossene Schicht mit nur sehr wenigen Rissen ausbildet (Abb. 5.5). Somit erfüllt die erstellte Schicht auch die Anforderung einer mud cracked Struktur nicht, was den Stofftransportwiderstand der Schicht erhöht.

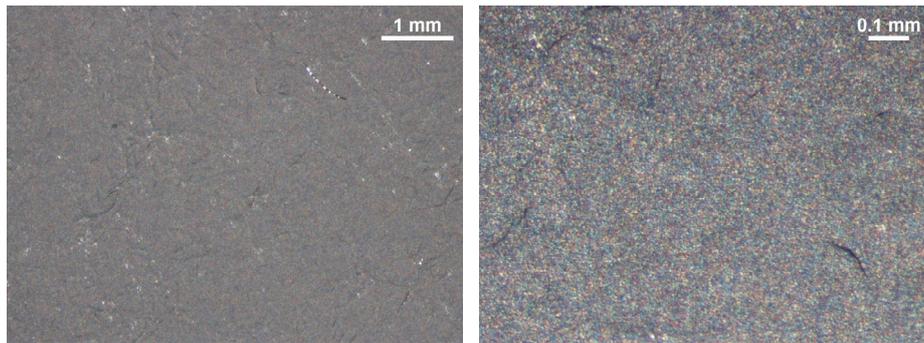


Abb. 5.5: Oberflächenstruktur der Ruß/Nafion-Schicht resultierend aus Siebdruck-Tinte 3

Das Siebdruckverfahren besitzt bei der Herstellung der Precursorschicht somit mehrere Nachteile:

- Zum Erreichen der geforderten Rußbeladung ist es notwendig, mehrere Schichten nacheinander aufzutragen.
- Die Variation der Zusammensetzung der verwendeten Siebdrucktinte ist durch das Siebdruckgewebe sehr stark eingeschränkt und so kann hierüber kein Einfluss auf die Schichtstruktur genommen werden. Die gewünschte, rissige Struktur kann so nicht erreicht werden.
- Eine Veränderung des Siebdruckgewebes bedingt immer ein neues Bespannen des Aluminiumrahmens, was mehrere Wochen dauern würde und kostenintensiv wäre. Dies macht das Verfahren wenig flexibel und erschwert eine schnelle Optimierung.
- Die Maschen des Siebdruckgewebes verstopfen auch bei gründlicher Reinigung schnell und sind schwer von Rückständen zu befreien.
- Bei der Optimierung des Verfahrens müssen neben der Tintenoptimierung viele verschiedene Parameter von Seiten des Siebdruckgewebes (Drahtdicke, Maschenweite, Gewebedicke und Material) sowie des Verfahrens (Anpressdruck und Geschwindigkeit bei Rakelprozess) beachtet werden, was wiederum die Optimierung erschwert.

Aufgrund dieser Nachteile erweist sich das Siebdruck-Verfahren als nicht geeignet für die Herstellung einer Precursorschicht.

5.2.2 Schichtherstellung über Rakeln

Eine weitere Möglichkeit der Schichtherstellung stellt das Rakelverfahren dar, welches viele der Nachteile des Siebdruckverfahrens umgeht. Hierbei wird, wie in Abb. 5.6 dargestellt, eine Schicht aufgebracht indem eine Rakel über ein GDL gezogen wird.

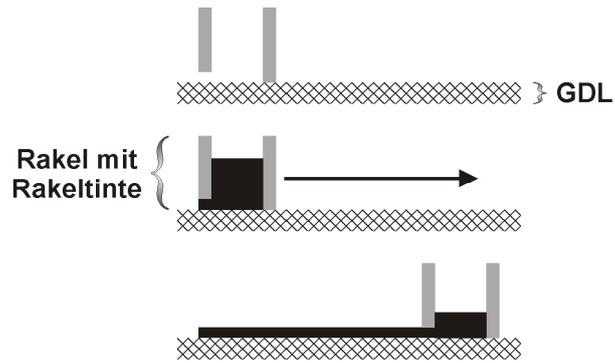


Abb. 5.6: Prinzip des Rakel-Verfahrens

Grundsätzlich unterscheidet man bei den verwendeten Rakeln zwischen einer so genannten Kastenrakel (Abb. 5.7 a), die den Schichtauftrag über einen definierten Rakelspalt gewährleistet, und einer so genannten Spiralarakel (Abb. 5.7 b). Bei Letzterer handelt es sich um einen Metalldraht definierter Dicke, der um einen Metallstab gewickelt wird. Der Schichtauftrag erfolgt hier über die Zwischenräume des gewickelten Metalldrahtes.



Abb. 5.7: Schichtauftrag mit Hilfe von (a) einer Kastenrakel und (b) einer Spiralarakel

Bei der Verwendung von beiden Rakeln wurde das Filmziehgerät „Coatmaster 509MC“ von Erichsen verwendet (Abb. 5.8), wodurch die Ziehgeschwindigkeit exakt gesteuert werden kann. Diese wurde im Rahmen der Arbeit nicht variiert, sondern immer konstant bei 5 mm/s gehalten. Der Anpressdruck ist beim Rakel-Prozess ebenfalls definiert. Bei der Kastenrakel ist dieser bestimmt durch dessen Gewicht und bei der Spiralarakel über zwei angebrachte Schrauben. Zwar kann in beiden Fällen kein Wert für den Anpressdruck angegeben werden, aber dieser ist bei allen durchgeführten Versuchen gleich und wird im Rahmen dieser Arbeit auch nicht variiert.



Abb. 5.8: Filmziehgerät von Erichsen mit aufgesetzter Spiralarakel

5.2.2.1 Verwendung einer Kastenrakel

Zur Optimierung der Schichtherstellung mit Hilfe einer Kastenrakel wurde analog zu den Versuchen beim Siebdruck-Verfahren zunächst die Zusammensetzung der verwendeten Tinte variiert. Zur Herstellung der Tinten wurden die gleichen Materialien verwendet wie bei den Siebdruck-Versuchen (Tab. 5.2). Auch hier wurde somit mit einem GDL mit MPL gearbeitet.

Mit diesen Materialien wurden Tinten unter Variation des Feststoffgehaltes angesetzt und zunächst untersucht wie sich diese Tinten bei verschiedenen Größen des Rakelspaltes verhalten (Tab. 5.4).

	Tinte 1	Tinte 2	Tinte 3	Tinte 4	Tinte 5
Ruß	300 mg	300 mg	300 mg	300 mg	300 mg
Nafion DE1021	3 g	3 g	3 g	3 g	3 g
Isopropanol	450 mg	600 mg	900 mg	1200 mg	1500 mg
Feststoffgehalt	16,0%	15,4%	14,3%	13,3%	12,5%
30 µm	keine Risse / viele Fehlstellen	keine Risse / viele Fehlstellen	keine Risse / wenige Fehlstellen	keine Risse / wenige Fehlstellen	zu niedrige Viskosität
60 µm	wenig Risse an den Rändern	wenig Risse an den Rändern	keine Risse	keine Risse	
90 µm	starke Risse an den Rändern	wenig Risse an den Rändern	wenig Risse an den Rändern	keine Risse	
120 µm	Abplatzen von Schicht an den Rändern	starke Risse an den Rändern	starke Risse an den Rändern	wenig Risse an den Rändern	

Tab. 5.4: Zusammensetzung und Ergebnisse der Schichtauftragung mit einer Kasten-Rakel

Auch hier ergibt sich ein recht enger Bereich des Feststoffgehaltes der verwendeten Rakel-Tinte, in dem es möglich ist einen Schichtauftrag zu realisieren. Beim Rakeln tritt jedoch nicht das Problem auf, dass ein Teil der Apparatur verstopft, sondern die Haftung der gebildeten Schicht auf dem GDL ist problematisch. Bei Schichtdicken von 30 µm ist es nicht möglich eine deckende Schicht aufzutragen, sondern es entstehen immer Fehlstellen an denen keine Tinte auf das GDL übertragen wird, was schon auf eine Inhomogenität der aufgetragenen Schicht hinweist, die mindestens im Bereich von 30 µm liegt. Ansonsten ist der Trend zu beobachten, dass mit zunehmender Schichtdicke sowie zunehmendem Feststoffgehalt die Tendenz zur Rissbildung zunimmt, was ja generell erwünscht ist. Jedoch tritt diese sehr unregelmäßig und auf die Ränder beschränkt auf und führt sehr schnell zu einem Abplatzen der Schicht von der GDL. Hieraus kann man ebenfalls vermuten, dass der Schichtauftrag wohl nicht homogen erfolgt, sondern an den Rändern eine größere Schichtdicke auf das GDL übertragen wird als in der Mitte, was noch näher untersucht wurde.

Eine Tinte mit einem Feststoffgehalt von weniger als 13% besitzt für dieses Verfahren eine zu niedrige Viskosität und führt zu einem Verlaufen der Schicht nach dem Rakelprozess. Eine solche Tinte ist daher nicht sinnvoll für die Verarbeitung in diesem Prozess. Bei Feststoffgehalten über 15% kommt es an den Rändern der Beschichtung zur Ausbildung von Rissen und Schollen, die sich abhängig von der applizierten Schichtdicke vom GDL lösen. Daher scheint der Feststoffgehalt bei der

Verwendung einer Kastenrakel auf einen Bereich zwischen 13% und 15% beschränkt zu sein.

Um zu überprüfen, ob die hergestellten Schichten im Hinblick auf die Rußbeladungen die Anforderungen an die Precursorschicht erfüllen, wurden die Masse des Schichtauftrags sowie die Rußbeladung bestimmt (Tab. 5.5).

Tinte 3: Feststoffgehalt 14,3%

Tinte 4: Feststoffgehalt 13,3%

Rakelspalt	90 µm	120 µm	Rakelspalt	90 µm	120 µm
Auftrag	0,45 mg/cm ²	0,63 mg/cm ²	Auftrag	0,39 mg/cm ²	0,55 mg/cm ²
Ruß-Beladung	0,22 mg/cm ²	0,32 mg/cm ²	Ruß-Beladung	0,20 mg/cm ²	0,28 mg/cm ²

Tab. 5.5: Schichtauftrag und Rußbeladung bei Verwendung eines Kastenrakels

Wie zu erwarten, nimmt die Rußbeladung mit zunehmendem Rakelspalt und zunehmendem Feststoffgehalt zu. Allerdings kann hier auch nur ein maximaler Wert von 0,32 mg/cm² erreicht werden. Auf eine Bestimmung bei niedrigeren Schichtdicken wurde verzichtet, da schon diese Ergebnisse die Anforderungen nicht erfüllen. Die Erhöhung des Feststoffgehaltes sowie die Verwendung eines größeren Rakelspaltes sind allerdings nicht möglich, da es sonst zum Abplatzen der Schicht von der MPL der GDL kommt. Dies zeigt Abb. 5.9, in der eine Schicht gezeigt wird, die mit einem Rakelspalt von 180 µm und einem Feststoffgehalt der Tinte von 14,3% hergestellt wurde.



Abb. 5.9: Abplatzen der Ruß/Nafion-Schicht von GDL mit MPL

Hierbei kommt es nicht nur an den Rändern, sondern über die gesamte Fläche zu einem Ablösen der Schicht vom GDL in Form von kleinen Schollen. Es scheint ein grundlegendes Problem der Haftung der aufgetragenen Schicht zu dem MPL der GDL vorzuliegen. Aus diesem Grund wurde bei allen späteren Versuchen ein GDL verwendet, das keine MPL besitzt.

Um die Homogenität der aufgetragenen Schicht zu untersuchen, wurde eine Schicht hergestellt indem ein Rakelspalt von 90 µm sowie eine Tinte mit einem Feststoffgehalt von 13,3% verwendet wurden. Aus dieser Schicht wurden runde Proben mit einem Durchmesser von 16 mm (2,01 cm²) über die gesamte Fläche entnommen und untersucht. Hierzu wurde zunächst das Gewicht der Proben mit Hilfe einer Präzisionswaage bestimmt und dann die aufgetragene Schicht mit Isopropanol im Ultraschallbad entfernt. Anschließend wurde das reine GDL gewogen und aus der

Differenz das Gewicht der Schicht an den jeweiligen Stellen bestimmt. Hieraus ergibt sich die Verteilung des Schichtauftrages sowie der Rußbeladung über die berakelte Fläche. In Abb. 5.10 ist die so bestimmte Homogenität der Rußbeladung dargestellt.

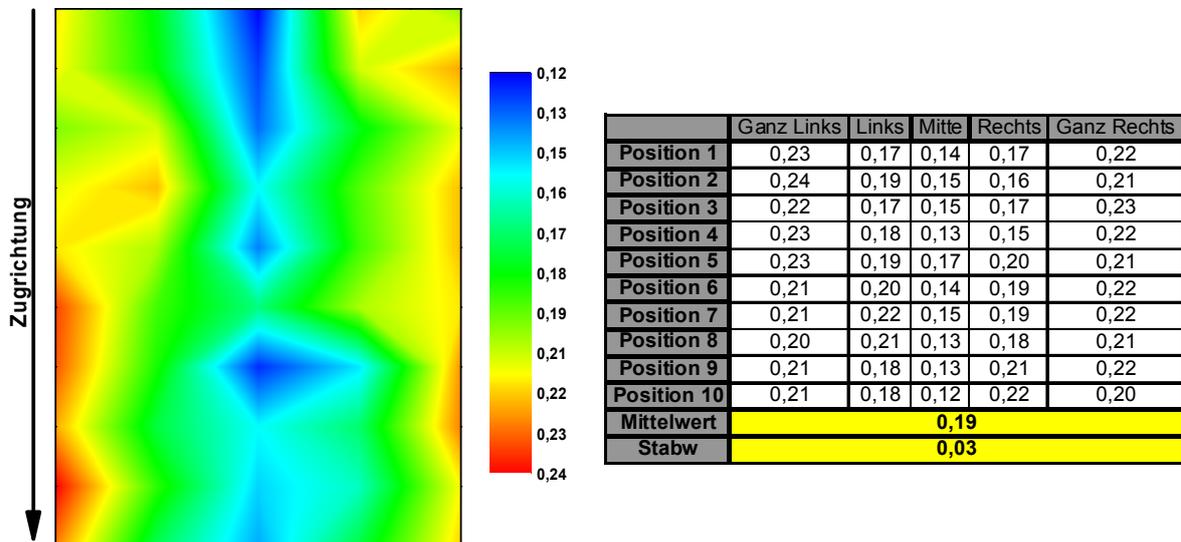


Abb. 5.10: Homogenität der Rußbeladung mit einer Kastenrakel

Man erkennt deutlich, dass die Rußbeladung entlang der Zugrichtung relativ homogen ist, während diese sich entlang der Kastenrakel stark ändert. An den Rändern der berakelten Fläche ist sie höher als in der Mitte der Fläche. Dies wird wohl durch den unregelmäßigen Anpressdruck der Kastenrakel verursacht. Diese liegt nur an den äußeren Rändern auf, so dass dort auch der maximale Rakelspalt genutzt wird. In der Mitte des Rakelspaltes hingegen wird das GDL nicht angedrückt. Dort kann sich das GDL leicht wölben. Ebenso wirken sich Unebenheiten in der GDL-Oberfläche stark auf die Homogenität der Beschichtung aus (vgl. Abb. 5.7 a). Durch die Verwendung der Kastenrakel ergibt sich so eine Standardabweichung der Beschichtung von etwa 17%, mit einem deutlichen Profil entlang der Rakel.

Somit kann durch die Verwendung einer Kastenrakel und einem GDL mit MPL weder die gewünschte Rußbeladung noch eine homogene Beschichtung erreicht werden. Um die mögliche Beladung zu erhöhen, wird daher ein GDL ohne MPL verwendet und um die Homogenität der Beschichtung zu verbessern, wird die Verwendung einer Spiralarakel getestet.

5.2.2.2 Verwendung einer Spiralarakel

Außer dem verwendeten GDL wurden bei der Schichtherstellung mit einer Spiralarakel die gleichen Materialien verwendet, wie dies bei den bisherigen Versuchen zur Schichtherstellung der Fall war. Der Vollständigkeit halber sind dennoch alle Materialien in Tab. 5.6 angegeben.

	Bezeichnung	Hersteller
Ruß	Vulcan XC72	Cabot
Nafionlösung	D1021	DuPont
Isopropanol	HPLC-Reinheit	Sigma-Aldrich
GDL	H2315 T20A	Freudenberg

Tab. 5.6: Verwendete Materialien bei den Versuchen mit einer Spiralraketel

Wie bei den bisherigen Versuchen wurden auch hier der Feststoffgehalt der Tinten sowie die Größen des Rakelspaltes variiert. Da sich bei der Verwendung des Kastenrakels schon gezeigt hat, dass wohl relativ große Rakelspalte benötigt werden um die geforderte Beladung zu erreichen, wurde Spalte mit 100, 120, 150 und 200 μm verwendet. Hierbei hat sich schon in ersten Versuchen gezeigt, dass hierfür Tinten mit deutlich geringerem Feststoffgehalt benötigt werden. Bei Viskositäten im Bereich der bisherigen Versuche verbleibt die Rakeltinte nicht am GDL, sondern wird mehr oder minder nur über dessen Oberfläche gezogen. Für dieses Verhalten scheint das Fehlen der MPL verantwortlich zu sein. Die Ergebnisse der erzielten Rußbeladung und Zusammensetzungen der verwendeten Tinten sind in Tab. 5.7 zusammengefasst.

	Tinte 1	Tinte 2	Tinte 3	Tinte 4	Tinte 5	Tinte 6	Tinte 7
Ruß	300 mg	300 mg	300 mg	300 mg	300 mg	300 mg	300 mg
Nafion DE1021	3 g	3 g	3 g	3 g	3 g	3 g	3 g
Isopropanol	4 g	5 g	5,5 g	6 g	6,5 g	7 g	7,5 g
Feststoffgehalt	8,2%	7,2%	6,8%	6,5%	6,1%	5,8%	5,5%
100 μm	zu hohe Viskosität	0,96 mg/cm ²	0,93 mg/cm ²	0,93 mg/cm ²	0,89 mg/cm ²	0,88 mg/cm ²	0,89 mg/cm ²
120 μm		1,23 mg/cm ²	1,11 mg/cm ²	1,11 mg/cm ²	1,05 mg/cm ²	1,07 mg/cm ²	0,99 mg/cm ²
150 μm		1,35 mg/cm ²	1,35 mg/cm ²	1,32 mg/cm ²	1,30 mg/cm ²	1,29 mg/cm ²	1,29 mg/cm ²
200 μm		1,75 mg/cm ²	1,70 mg/cm ²	1,68 mg/cm ²	1,61 mg/cm ²	1,60 mg/cm ²	1,55 mg/cm ²

Tab. 5.7: Zusammensetzung und Ergebnisse der Rußbeladung mit einer Spiral-Raketel

Bei der Verwendung der Spiralraketel werden Tinten mit Feststoffgehalten unter 7% benötigt um eine gute Verarbeitbarkeit zu gewährleisten. Während bei der Tinte mit 8,2% das oben beschriebene Problem auftritt, verläuft die Tinte mit 7,2% nicht ausreichend nach dem eigentlichen Rakel-Prozess. Ohne diese Möglichkeit wird die getrocknete Schicht streifig und die Struktur des Spiralrakels (vgl. Abb. 5.7) verbleibt in der Schicht, womit diese nicht homogen wird. Unterhalb von 7% sind alle Tinten gut verarbeitbar und bilden eine homogene Schicht, aber die Viskosität bei einem Feststoffgehalt von 5,5% erscheint schon etwas zu gering, so dass die gerakelte Schicht stark in die Breite läuft. Somit ergibt sich ein nutzbares Fenster für den Feststoffgehalt zwischen 6,8% und 5,8%. Des Weiteren tritt bei keiner der hergestellten Schichten unter Verwendung des GDLs ohne MPL das Problem von abplatzenden Schichten auf.

Bei der Betrachtung der erreichten Rußbeladungen ergibt sich auch hier, wie erwartet, eine Zunahme der Beladung mit steigendem Feststoffgehalt und größer werdendem Rakelspalt. Da hier, im Gegensatz zu den anderen vorgestellten Verfahren, keine Einflüsse durch ein Verstopfen des Siebes, Rissbildung oder Fehlstellen auftreten, erkennt man gut einen annähernd linearen Verlauf der beiden Parameter (Abb. 5.11).

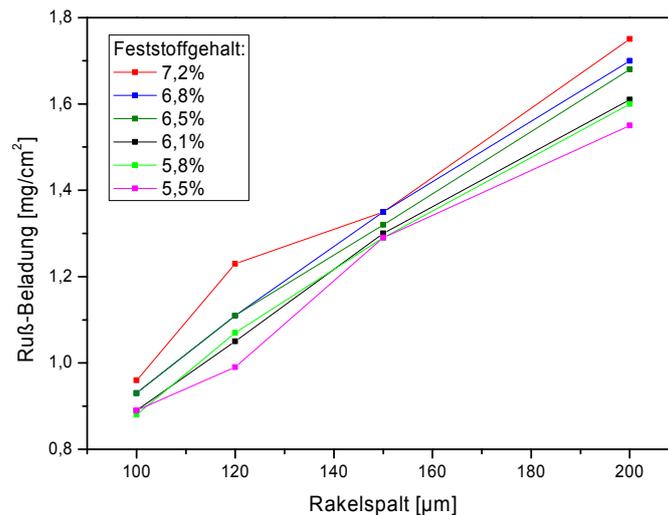


Abb. 5.11: Abhängigkeit der Rußbeladung von Feststoffgehalt und Größe des Rakelspalt

Durch die Verwendung von einem Rakelspalt mit 150 µm kann die geforderte Rußbeladung zwischen 1,0 und 1,5 mg/cm² somit erreicht werden und es stehen vier verschiedene Tinten zur Verfügung, die bei diesem Rakelspalt genutzt werden können. Um zu entscheiden welche am besten geeignet ist, wurden lichtmikroskopische Aufnahmen der gerakelten Schichten betrachten und so die Struktur der gebildeten Schicht untersucht (Abb. 5.12).

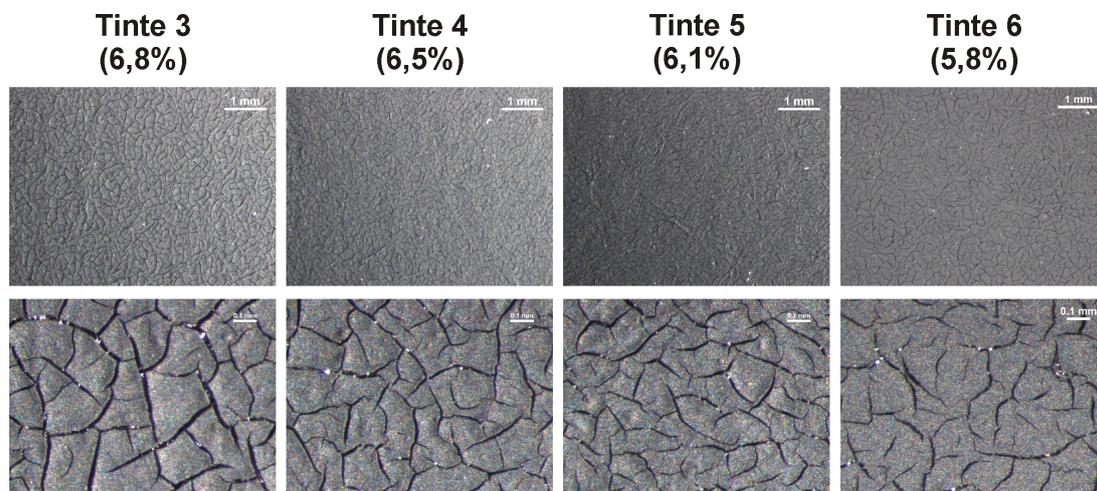


Abb. 5.12: Oberflächenstruktur der gerakelten Schichten

Bei den Aufnahmen erkennt man, dass bei allen gerakelten Schichten die gewünschte mud cracked Struktur vorhanden ist. Diese ist jedoch unterschiedlich stark ausgeprägt. Vor allem bei den Bildern mit der größtmöglichen Vergrößerung erkennt man, dass diese Struktur der entstehenden Schichten umso ausgeprägter ist, je höher der Feststoffgehalt der verwendeten Tinte ist. Mit abnehmendem Feststoffgehalt werden die Risse schmaler und weniger. Somit erscheint die Tinte 3 mit einem Feststoffgehalt von 6,8% am besten geeignet für die Herstellung der Precursorschichten, da sich hier außerdem die größten Schollen bilden. Mit dieser Tinte sowie einem Rakelspalt von 150 µm wurde des Weiteren untersucht, wie

homogen die Rußbeladung der hergestellten Schicht ist. Dazu wurde das gleiche Verfahren wie bei der Verwendung der Kastenrakel genutzt und die Ergebnisse finden sich in Abb. 5.13.

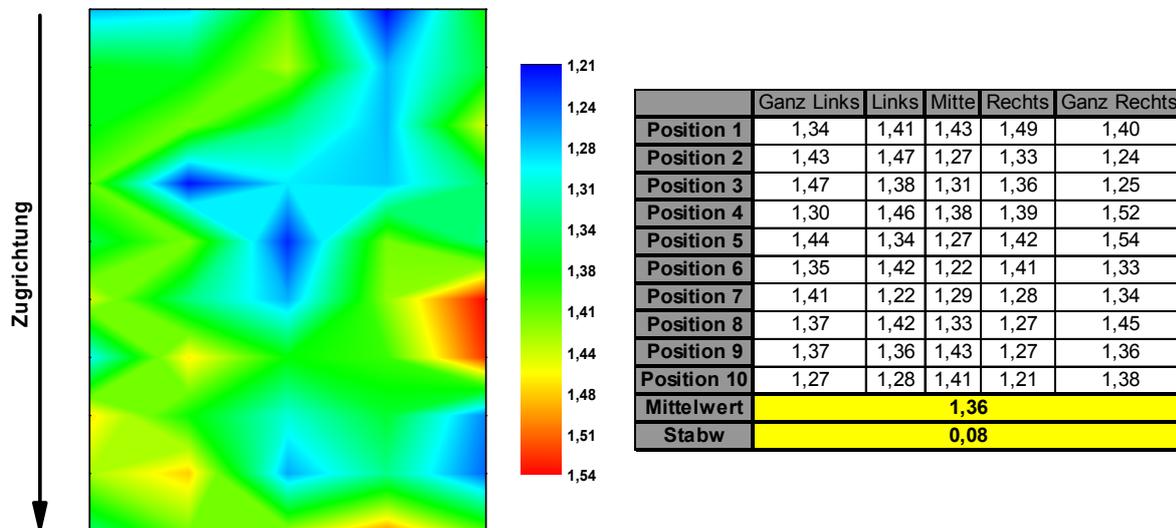


Abb. 5.13: Homogenität der Rußbeladung mit einer Spiralarakel

Im Gegensatz zu den Schichten, die mit einer Kastenrakel hergestellt wurden, ist bei der Verwendung der Spiralarakel kein klarer Verlauf der Rußbeladung entlang der Rakel zu erkennen, sondern die Beladung schwankt zufällig über die gesamte Fläche. Mit einer Standardabweichung von knapp 6% ist die Schicht auch deutlich homogener als bei Verwendung der Kastenrakel, bei der eine Standardabweichung von ungefähr 17% erreicht wurde. Diese verbesserte Homogenität ist wohl auf den gleichmäßigeren Anpressdruck der Spiralarakel zurückzuführen. Da diese Rakel gleichmäßig über die gesamte Fläche auf das GDL aufdrückt, kann sich das GDL nicht wölben und Unebenheiten in der GDL-Oberfläche werden besser ausgeglichen (vgl. Abb. 5.7 b).

Abschließend ist noch die Dicke der hergestellten Precursorschicht bei verschiedenen dicken Rakelspalten von Interesse. Dies wurde mit Hilfe von REM-Messungen an Querschnitten der beschichteten GDLs ermittelt, die in Abb. 5.14 dargestellt sind.

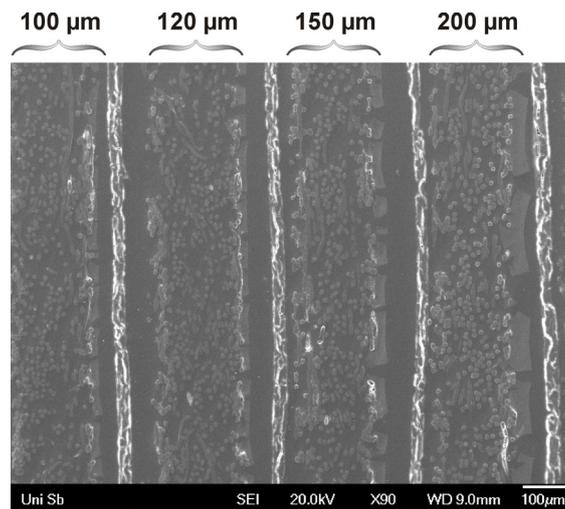


Abb. 5.14: Querschnitts-REM von GDLs beschichtet mit Spiralarakeln verschiedener Dicke zur Bestimmung der Schichtdicke

Die dazugehörigen Ergebnisse der Schichtdicken sind in Tab. 5.8 zusammengefasst, wobei sich, wie Abb. 5.15 zeigt, auch hier ein zu erwartender linearer Zusammenhang ergibt.

	Rakelspalt			
	100 µm	120 µm	150 µm	200 µm
Mittelwert [µm]	19,5	23,1	33,4	44,9
Standardabw. [µm]	1,8	2,5	3,4	2,4
	9,4%	10,9%	10,2%	5,3%

Tab. 5.8: Bestimmte Schichtdicken bei verschiedenen Größen des Rakelspaltes

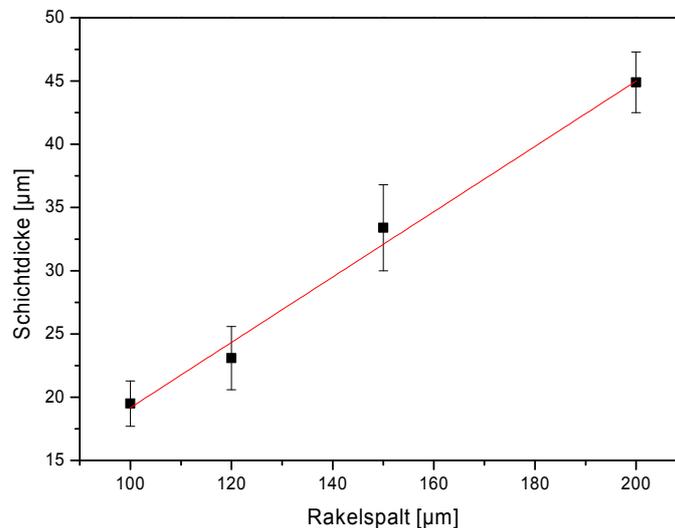


Abb. 5.15: Zusammenhang zwischen Rakelspalt und aufgebrachtener Schichtdicke

Somit konnte durch die aufgezeigte Optimierung von Beschichtungsverfahren, Tintenzusammensetzung und verwendetem GDL eine homogene Precursorschicht mit der gewünschten mud cracked Struktur, Rußbeladung und Schichtdicke hergestellt werden, die im Weiteren für die Versuche der elektrochemischen Abscheidung genutzt wird. Zusammenfassend sind in Tab. 5.9 noch einmal alle

Parameter dieser Schichtherstellung aufgeführt. Da ein GDL ohne MPL verwendet wurde, handelt es sich nach den Abscheidungen um eine 2-Schicht-GDE, die nach der CCS-Technik zu MEAs verarbeitet werden kann.

	Eigenschaft	Hersteller
GDL	H2315 T20A (ohne MPL)	Freudenberg
Beschichtungsverfahren	Rakeln	-
Rakeltyp	Spiralrakel	Erichsen
Rakelspalt	150 μm	-
Ziehgeschwindigkeit	10 mm/s	-
Ruß	Vulcan XC72	Cabot
Nafionlösung	D1021	DuPont
Isopropanol	HPLC-Reinheit	Sigma-Aldrich
Ruß-Beladung	$(1,36 \pm 0,08) \text{ mg/cm}^2$	-
Schichtdicke	$(33 \pm 3) \mu\text{m}$	-

Tab. 5.9: Materialien und Eigenschaften der verwendeten Ruß/Nafion-Schicht

Allerdings wurde diese Schicht im Rahmen einer weiteren Dissertation im Arbeitskreis noch in Bezug auf den Ionomergehalt, das GDL, den verwendeten Ruß sowie die Stabilität der hergestellten Schicht optimiert. Die hieraus resultierenden Schichten wurden auch in der vorliegenden Arbeit genutzt, ohne die Veränderungen an der Schicht näher anzugeben. Hierzu sei auf die Dissertation von Herrn Martin Batzer verwiesen ²¹³. Aber selbstverständlich wurden die verwendeten Schichten nicht innerhalb von durchgeführten Messreihen verändert.

6 Einbringen der Precursorsalze

Nach der Herstellung von homogenen Precursorschichten mit der gewünschten Rußbeladung und Morphologie muss das Precursor Salz in diese bestehende Ruß/Nafion-Schicht eingebracht werden, was in dieser Arbeit als Imprägnierung bezeichnet wird. Dies ist möglich indem eine Lösung des Precursors hergestellt und auf die Schicht aufgetragen wird. Hierbei muss diese Precursorlösung die Precursor Schicht benetzen und in diese eindringen um sich homogen zu verteilen. Daher wird als Lösemittel Isopropanol verwendet, welches diese Forderungen erfüllt. Nach dem Verdampfen des Lösemittels ergibt sich eine Precursor Schicht, in der sich der Precursor gleichmäßig verteilt hat. Dieser Precursor kann dann über eine elektrochemische Abscheidung in das jeweilige Katalysatormetall überführt werden. Für das Aufbringen der Precursorlösung standen die Möglichkeiten der Microdrop- sowie der Schalenimprägnierung zur Verfügung. Um die Homogenität dieser Methoden zu untersuchen, wurden die Precursor Schichten zunächst mit der Lösung imprägniert und getrocknet. Da die Untersuchung dieser imprägnierten Schichten aufgrund der Korrosivität des Precursors schwierig ist, wurden die Schichten nach der Abscheidung auf die Homogenität der Katalysatorbeladung über die Schichtfläche untersucht. Diese Untersuchung erfolgte durch die Verwendung eines Platinkatalysators, der aus dem Precursor Hexachloroplatinsäure (H_2PtCl_6) abgeschieden wurde.

6.1 Verwendung der Schalenimprägnierung

Für die Imprägnierung der Ruß/Nafion-Schicht über die Verwendung einer Schale wurden Imprägnierschalen aus PVDF hergestellt indem eine 5 mm Vertiefung der gewünschten GDE-Abmessung in eine PVDF-Platte eingefräst wurde. Diese Schale wurde dann waagrecht ausgerichtet, um die Imprägnierlösung darin gleichmäßig verteilen zu können. Das verwendete GDL mit aufgebrachter Ruß/Nafion-Schicht wird dann mit dieser Schicht nach unten in die Schale mit der Precursorlösung eingelegt (Abb. 6.1). Die Schicht wird dann im Exsikkator getrocknet und anschließend elektrochemisch reduziert.

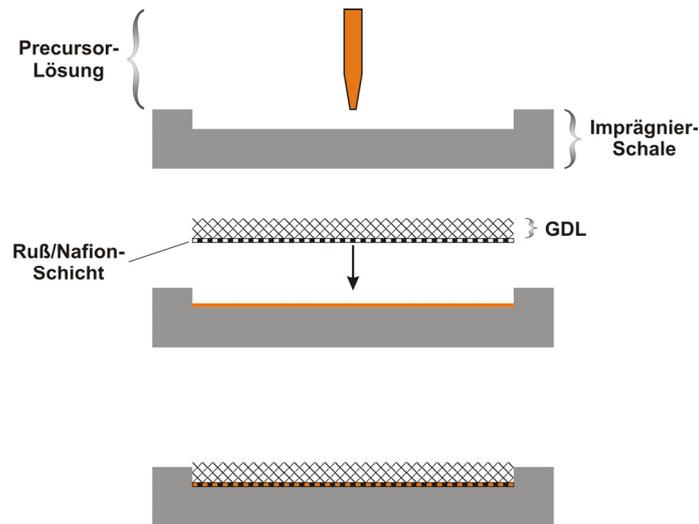


Abb. 6.1: Precursor-Eintrag über eine Imprägnierschale

Zur Bestimmung der Homogenität der Katalysatorbeladung wurden Proben mit einem Durchmesser von 16 mm ($2,01 \text{ cm}^2$) gleichmäßig über die Fläche aus der fertigen GDE entnommen. Diese Proben wurden dann verascht, aufgeschossen und im ICP-OES auf den Platingehalt untersucht (siehe Kap. 4.6). Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind in Abb. 6.2 dargestellt.

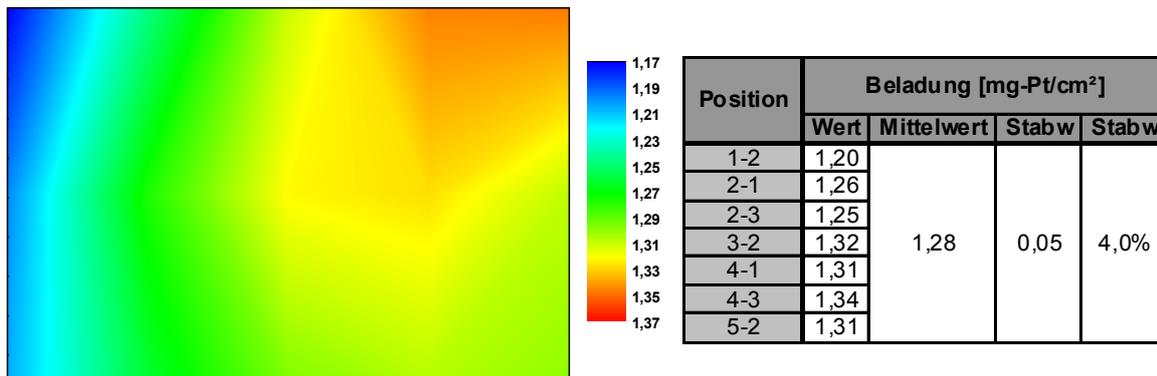


Abb. 6.2: Homogenität der Beladung bei Verwendung einer Imprägnierschale

Betrachtet man die Verteilung der Platinbeladung über eine Fläche von 50 cm^2 , erkennt man einen deutlichen Verlauf der Höhe der Beladung. In der vorliegenden Abbildung ist die Beladung in der rechten, oberen Ecke höher als dies auf der linken Seite der Fall ist. Dennoch ist die Standardabweichung mit 4,0% in einem akzeptablen Rahmen. Allerdings führen diese Ergebnisse dazu, dass die Katalysatorbeladungen bei jeder Probe genau betrachtet werden muss, wenn diese eine Auswirkung auf die jeweilige Auswertung hat. Daher werden bei den CV-Messungen die genauen Platin-Konzentrationen in jeder hergestellten Dispersion bestimmt und bei der Bestimmung der Gesamtbeladung einer GDE wird der Mittelwert aus 5 Proben an unterschiedlichen Stellen verwendet.

Des Weiteren ist bei der Schalenimprägnierung von Interesse, wie sich das Platin innerhalb der GDE auf Katalysatorschicht und GDL verteilt und wie groß die Verluste an Precursor beim Imprägnieren sind. Hierzu wurde die Katalysatorschicht im

Ultraschallbad abgelöst und getrennt die Beladung in Katalysatorschicht und GDL bestimmt. Aus der Differenz zwischen der so bestimmten Platinmengen und der eingebrachten Platinmenge in Form des Precursors ergibt sich dann der Verlust des Precursors. Diese Untersuchung erfolgte an drei Proben mit einer Zielbeladung von 1 mg-Pt/cm² (Abb. 6.3).

	Beladung [mg-Pt/cm ²]	Anteil
Eingebracht	1,00	-
gesamte GDE	0,85 - 0,90	85-90%
GDL	0,10 - 0,15	10-15%
Katalysator- Schicht	0,75 - 0,80	75-80%
Verlust	0,10 - 0,15	10-15%

Abb. 6.3: Platin-Verteilung bei Verwendung einer Imprägnierschale

Bei der Verwendung der Imprägnierschale gehen 10-15% des verwendeten Precursors verloren und verbleiben nach der Imprägnierung in der Schale. Aus dem Standpunkt einer effizienten Precursorausnutzung ist dies sicherlich nicht ideal, kann aber bei der Versuchsplanung berücksichtigt werden, indem man die verwendeten Schichten von Beginn an überimprägniert um die gewünschte Beladung zu erreichen. 75-80% des eingesetzten Precursors werden innerhalb der Katalysatorschicht und 10-15% im GDL abgeschieden. Hier ist jedoch zu beachten, dass die Katalysatorschicht nicht vollständig von der GDL abgelöst werden kann. Gerade bei der Verwendung einer GDL ohne MPL verbleibt ein kleiner Teil der Katalysatorschicht im Gewebe der GDL, so dass dieser Wert nicht zwingend bedeutet, dass sich Platinpartikel auf den Kohlenstoff-Fasern der GDL abgeschieden haben.

6.2 Verwendung der Microdropimprägnierung

Bei einem Microdrop-Verfahren wird die verwendete Precursorlösung von oben auf die Ruß/Nafion-Schicht aufgetropft. Dabei werden Mikrotropfen mit einem Volumen von wenigen Mikrolitern verwendet, die mit Hilfe einer xy-Positionierung gleichmäßig auf die Schicht aufgebracht werden (Abb. 6.4). Die dazu verwendete Apparatur wurde bei unserem Industriepartner Elcomax GmbH genutzt und besteht aus dem Dosiersystem P-Jet von Liquidyn, der Feinwaage AW423 von Sartorius und dem xyz-Tisch ICP4030 von Imesicore. Zum genauen Aufbau und der Funktionsweise dieser Anlage sei auch hier auf die Dissertation von Herrn Martin Batzer verwiesen ²¹³.

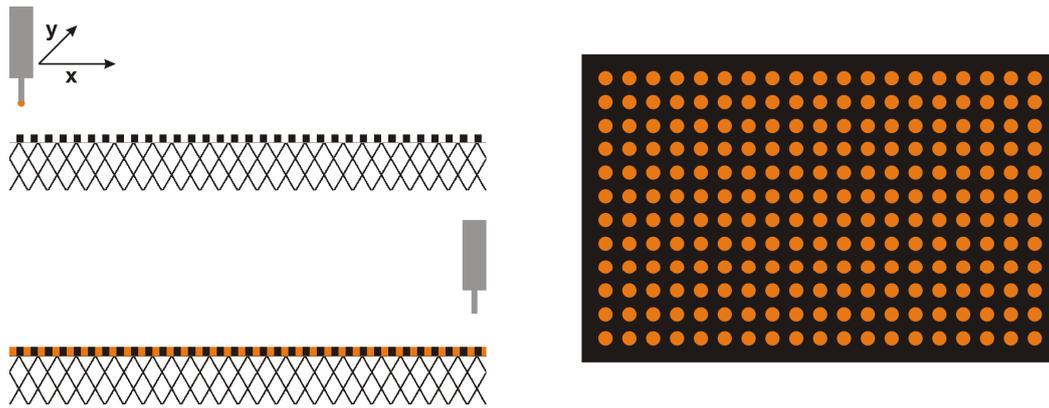


Abb. 6.4: Precursor-Eintrag über das Microdrop-Verfahren

Für die Bestimmung der Homogenität dieser Imprägnierungsmethode wurde eine Probe imprägniert und analog zu den Untersuchungen der Schalenimprägnierung untersucht. Die hierzu gehörigen Ergebnisse sind in Abb. 6.5 dargestellt. Um eine bessere Vergleichbarkeit zu ermöglichen sind die gezeigten Abbildungen beider Methoden gleich skaliert.

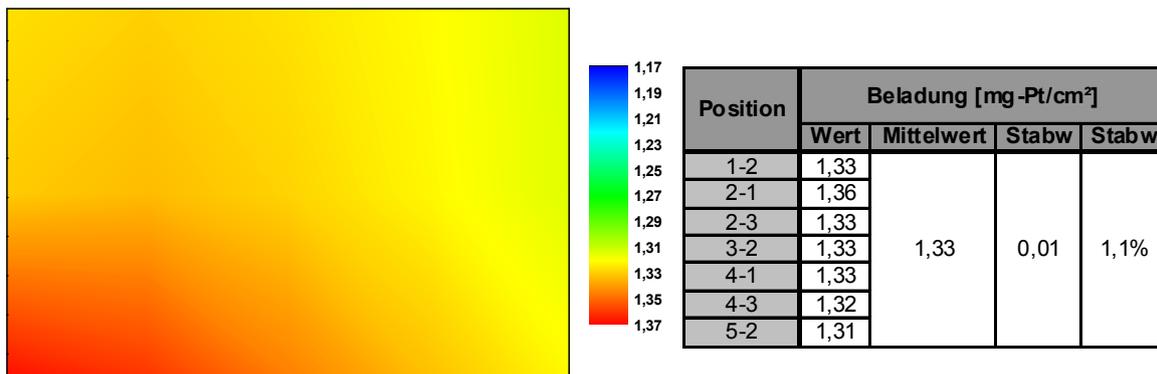


Abb. 6.5: Homogenität der Beladung bei Verwendung der Microdropimprägnierung

Die Homogenität der Imprägnierung nach dem Microdrop-Verfahren ist deutlich gleichmäßiger als bei Verwendung einer Imprägnierschale. Die Standardabweichung der Beladung ist mit 1,1% geringer. Zwar ist auch hier eine Zunahme der Beladung in Richtung der unteren, linken Ecke zu erkennen, diese ist aber weniger stark ausgeprägt als dies bei der Imprägnierschale der Fall war. Der Verlauf ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass die Schicht beim Trocknen nicht zu 100% waagrecht ausgerichtet war.

Auch hier wurde, analog zur Schalen-Imprägnierung, untersucht, wo sich das Platin nach der Abscheidung innerhalb der GDE befindet und wie groß der Verlust an Precursorlösung ausgeprägt ist. Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind in Abb. 6.6 dargestellt.

	Beladung [mg-Pt/cm ²]	Anteil
Eingebracht	1,00	-
gesamte GDE	0,95 - 1,00	95-100%
GDL	0,10 - 0,15	10-15%
Katalysator- Schicht	0,85 - 0,90	85-90%
Verlust	0,00 - 0,05	0-5%

Abb. 6.6: Platin-Verteilung bei Verwendung des Microdrop-Verfahrens

Hierbei sind in der Verteilung innerhalb der GDE keine deutlichen Unterschiede zwischen beiden Imprägnierungsmethoden zu erkennen. Allerdings fällt bei der Verwendung des Microdrop-Verfahrens der Verlust an Precursorlösung mit 0-5% deutlich geringer aus. Somit bietet ein solches Verfahren deutliche Vorteile bei der Precursorausnutzung und auch sicher bei der Handhabbarkeit der Imprägnierung, vor allem wenn es darauf ankommt viele Proben in kurzer Zeit gleichmäßig zu imprägnieren.

6.3 Fazit

Die Verwendung eines Microdrop-Verfahrens bietet sicherlich Vorteile bei der Imprägnierung, jedoch sind die finanzielle Investition in die Anschaffung und zeitliche Investition in die zuverlässige Inbetriebnahme erheblich. Betrachtet man nur die Standardabweichung der beiden Methoden mit 4,0% bei der Imprägnierschale und 1,1% beim Microdrop-Verfahren, sind diese Investitionen nicht unbedingt gerechtfertigt. Außerdem kann die Inhomogenität der Beladung über die Probenfläche über eine geeignete Beachtung bei den jeweiligen Analysen berücksichtigt werden.

Aus diesen Gründen wurde im Rahmen dieser Arbeit standardmäßig eine Imprägnierschale verwendet um den Precursor in die Ruß/Nafion-Schicht einzubringen. Bei ausgewählten Proben wurden Vergleiche zwischen beiden Methoden durchgeführt, ohne dazu ein solches System innerhalb des Arbeitskreises etablieren zu müssen.

7 Herstellung von MEAs

Bevor die genaue Optimierung der elektrochemischen Abscheidung beschrieben wird, ist es für Teststandmessungen der hergestellten GDEs noch wichtig, die Herstellung von MEAs zu betrachten. Da im Rahmen dieser Arbeit ausschließlich GDLs ohne MPL verwendet wurden, handelt es sich hierbei um 5-Schicht-MEAs die aus je 2 GDEs (CCS) und einer Ionomer-Membran hergestellt werden. Zum Laminieren dieser 3 Teile wurde eine Heißpresse mit Wasserkühlung verwendet, die sich aus den in Tab. 7.1 beschriebenen Bauteilen zusammensetzt (Abb. 7.1 a).

Bauteil	Hersteller	Modell
Presse	Enerpac	VLP256PAT1
Thermoregler	Eurotherm	3216
Heizkartuschen	Hotset	H07M

Tab. 7.1: Bauteile der verwendeten Heißpresse

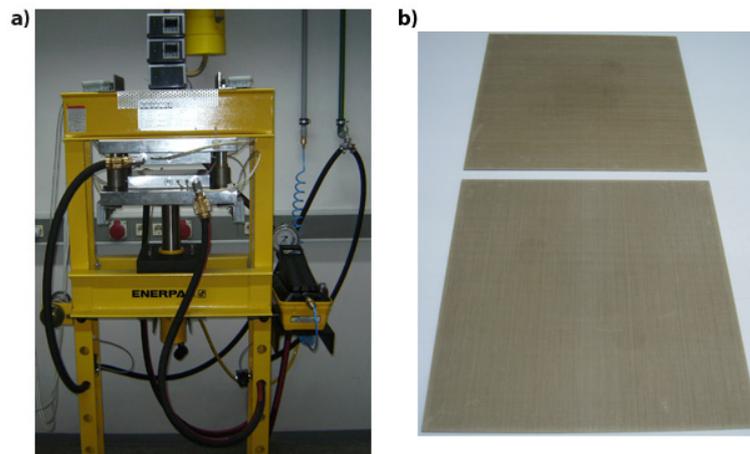


Abb. 7.1: Verwendete Heißpresse (a) und Plattenaufbau (b)

Um die exakte Positionierung der einzelnen Teile zu ermöglichen und vor allem ein Verschieben der GDEs gegeneinander zu verhindern, wurden außerdem zwei Edelstahlplatten mit Abmessungen von 250 x 250 x 2 mm verwendet (Abb. 7.1 b). Diese sind mit faserverstärkter Teflonfolie beklebt und zwischen ihnen erfolgt der Aufbau der drei Komponenten zur späteren MEA. Die Heißpresse wird ohne diese beiden Platten auf die gewünschte Temperatur aufgeheizt und erst dann wird der Plattenaufbau eingelegt, die Presse geschlossen und der gewünschte Druck aufgegeben.

Laut Literatur⁴³ sind der Druck, die Temperatur sowie die Dauer des Heißpressens abhängig von den verwendeten Materialien und variieren zwischen den in Tab. 7.2 angegebenen Parametern.

Temperatur	120-160 °C
Druck	0,5-1,5 kN/cm ²
Dauer	1-5 min

Tab. 7.2: Heißpress-Parameter laut Literatur⁴³

Hierbei ist jedoch zu beachten, dass durch den verwendeten Aufbau zuerst die beiden Stahlplatten aufgeheizt werden müssen bevor das eigentliche Heißpressen der MEA-Komponenten einsetzt. Aus diesem Grund wurde ein Thermoelement zwischen den Platten platziert und der Temperaturverlauf im Innern des Plattenaufbaus bei verschiedenen Temperaturen der Presse aufgezeichnet (Abb. 7.2 a). Des Weiteren wurde der Temperaturverlauf bei eingeschalteter Wasserkühlung der Presse verfolgt um zu bestimmen, wie lange das Abkühlen der Presse und somit der MEA benötigt (Abb. 7.2 b). Die fertig laminierten MEAs dürfen erst aus der Presse entnommen werden, wenn diese wieder auf unter 20°C heruntergekühlt sind, da sonst die Gefahr des Delaminierens des gesamten Aufbaus besteht.

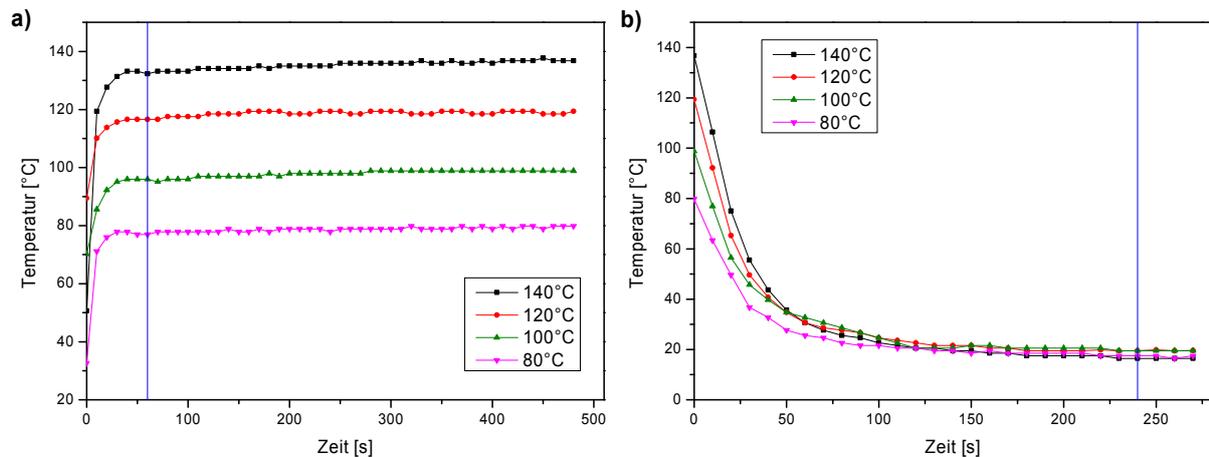


Abb. 7.2: Temperatur-Verlauf im Plattenaufbau beim (a) Einlegen der Platten und (b) Abkühlen der Presse

Der eingelegte Plattenaufbau benötigt selbst fast 60 Sekunden, um die Temperatur der Heißpresse anzunehmen und so muss diese Zeit zu der eigentlichen Pressdauer hinzu addiert werden. Zum Abkühlen der Presse werden mindestens 4 Minuten benötigt. Eine längere Abkühldauer ist unproblematisch, aber unterschritten werden sollte diese Zeit nicht.

Unter Berücksichtigung dieser Daten wurden die Pressparameter mit Hilfe von Teststandmessungen im Rahmen der Diplomarbeit ²¹⁴ von Herrn Alexander Kasperowitsch bei der Firma Elcomax optimiert. Dieser optimierte Parametersatz wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit für die Herstellung aller Nafion-basierter MEAs sowie Halb-MEAs verwendet, unabhängig von der Dicke der Membran und der späteren Anwendung.

Temperatur	125 °C
Druck	0,5 kN/cm ²
Heizdauer	6 min
Abkühldauer	5 min

Tab. 7.3: Verwendete Parameter des Heißpressens

8 Elektrochemische Abscheidung mit flüssigem Elektrolyten

In dem Projekt, das dieser Arbeit zu Grunde liegt, wurde zunächst eine Methode der elektrochemischen Abscheidung mit einem flüssigen Elektrolyten verwendet. Diese Art der Abscheidung wurde bereits im Vorfeld sowohl patentrechtlich geschützt ¹¹⁹, als auch im Rahmen einer Dissertation ¹²⁰ ausführlich untersucht. Jedoch wurde erst innerhalb dieses Projektes die Abscheidung auf größere Flächen und Beladungen übertragen sowie die Anwendbarkeit in verschiedenen Typen der PEM-Brennstoffzelle untersucht.

8.1 Aufbau und Prinzip der Abscheidung

Für das Upscaling wurden zwei verschieden große Setups (Abb. 8.1) verwendet, eines für die Abscheidung auf 10 cm² und eines auf 50 cm².

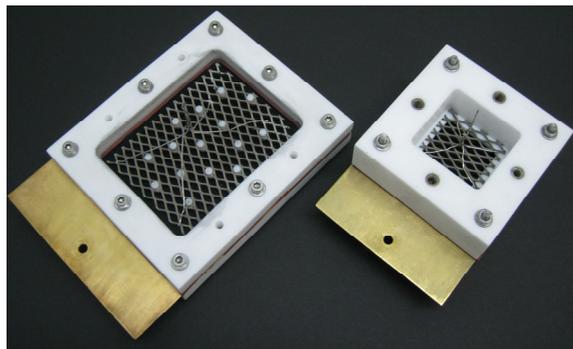


Abb. 8.1: Setup für die elektrochemische Abscheidung mit flüssigem Elektrolyten

Die Idee dieser Abscheidemethode ist eine möglichst schnelle Abscheidung der Precursorsalze beim Zugeben des flüssigen Elektrolyten (Abb. 8.2). Hierzu wird eine imprägnierte Precursorschicht in die verwendete Abscheidenzelle eingebaut und die Gegenelektrode darüber positioniert. Das beschichtete GDL ist hierbei als kathodische Arbeitselektrode über ein vergoldetes Kupferblech kontaktiert und als Gegenelektrode dient ein platinisiertes Titannetz. Beide Elektroden werden mit dem Galvanostaten verbunden und dieser wird gestartet bevor der Elektrolyt in die Zelle gegeben wird. Erst beim Eingießen des Elektrolyten wird der elektronische Stromkreis geschlossen und das Precursorsalz soll so abgeschieden werden, bevor es die Möglichkeit hat, innerhalb der Precursorschicht oder dem verwendeten Elektrolyten zu diffundieren.

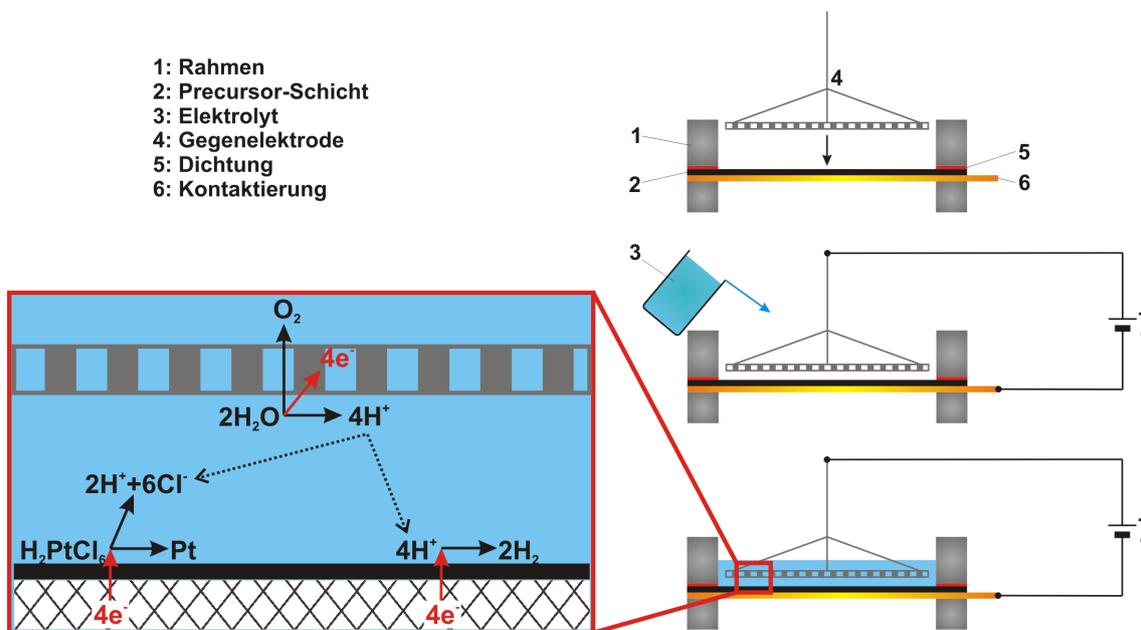


Abb. 8.2: Prinzip der elektrochemischen Abscheidung mit flüssigem Elektrolyten

Die Abscheidung erfolgt hier somit in einer 2-Elektroden-Schaltung ohne Verwendung einer Referenzelektrode. Als Gegenreaktion wird das Wasser des Elektrolyten an der anodischen Gegenelektrode zu Sauerstoff oxidiert, wobei als Elektrolyt eine verdünnte Schwefelsäure (1 Molar) dient. Da diese Reaktion, selbst an der platinieren Titanelektrode, eine hohe Überspannung aufweist, ändert sich das Potential der Gegenelektrode stark mit der verwendeten Stromstärke. Somit steht in diesem Setup kein Bezugspunkt für das Arbeitselektroden-Potential zur Verfügung, weshalb hier auch ausschließlich galvanostatisch abgeschieden wurde, ohne das Arbeitselektrodenpotential zu beachten.

An dem kathodisch geschalteten GDL sind zwei Reaktionen möglich, die gegeneinander konkurrieren. Zum einen ist dies die erwünschte Precursor-Reduktion und zum anderen die Reduktion des Wassers oder viel mehr der Protonen der verdünnten Säure zu Wasserstoff.

8.2 Optimierung der Abscheidung

Diese Art der Abscheidung wurde bereits in verschiedenen Diplomarbeiten und Dissertationen verwendet, um entweder die eigentliche, elektrochemische Abscheidung oder die entstehenden GDEs näher zu untersuchen^{120,215-217}. Daher ist diese bereits gut untersucht und zum Teil optimiert.

8.2.1 Zu Grunde liegendes Setup und bereits optimierte Parameter

Die Abscheidparameter dieser galvanostatischen Abscheidung wurden schon im Vorfeld der vorliegenden Arbeit für einen Rechteckpuls optimiert und sind in Tab. 8.1 angegeben.

Pulsstrom I_p	1,0 A/cm ²
Pulszeit t_{on}	0,5 ms
Pulspause t_{off}	0,5 ms

Tab. 8.1: bereits optimierte Parameter der Abscheidung

Um den Stand der Abscheidung darzulegen, wurden die ECA- und Teststand-Ergebnisse im Folgenden kurz zusammengefasst. Der wesentliche Teil der Optimierung der elektrochemischen Abscheidung erfolgte in der Diplomarbeit²¹⁵ und Dissertation¹²⁰ von Frau Dr. Vivien Keller, wobei sich die Diplomarbeit vor allem mit den Abscheidparametern für unter anderem Platin-Katalysatoren beschäftigte. Die Untersuchungen erfolgten auf einer Abscheidefläche von 1 cm² und einer Platin-Beladung von 0,2 mg-Pt/cm², wofür die Ergebnisse in Abb. 8.3 dargestellt sind. Diese führten zur Verwendung der oben angegebenen Parameter im Rahmen der vorliegenden Arbeit.

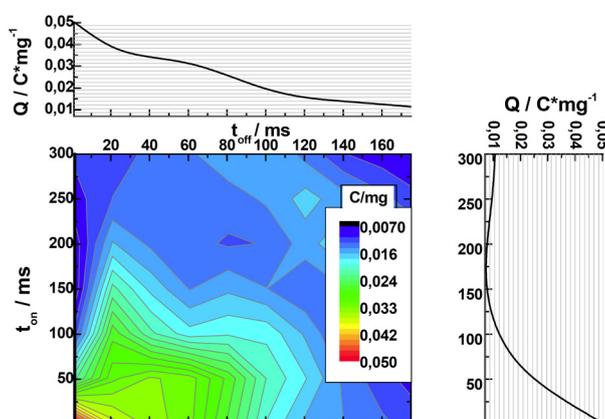


Abb. 8.3: Optimierung der Abscheidparameter für Platin-Katalysatoren²¹⁵

Die erreichte ECA wurde in der zu Grunde liegenden Arbeit in C/mg angegeben, wobei eine Angabe in cm²/mg-Pt allerdings in der Literatur üblich ist. Daher wurden die Ergebnisse in diese Einheit umgerechnet und sind in Tab. 8.2 sowohl für Platin- wie auch verschiedene Legierungskatalysatoren zusammengefasst. Zum Vergleich soll hier noch einmal erwähnt werden, dass kommerziell erhältliche Katalysatoren ECA-Werte zwischen 600 und 800 cm²/mg-Pt besitzen.

Katalysator	ECA [cm ² /mg-Pt]	Kristallitgröße nach XRD [nm]
Pt	200	7-8
Pt ₇₀ Ru ₃₀	60	4-5
Pt ₅₀ Ru ₅₀	120	4-5
Pt ₉₃ Co ₇	640	6-7
Pt ₈₀ Co ₂₀	320	6-8
Pt ₉₇ Ir ₃	240	4-5

Tab. 8.2: ECA-Ergebnisse für Abscheidung aus Precursorschichten

Die anschließende Dissertation ¹²⁰ befasste sich im Wesentlichen weiter mit der Herstellung von Legierungskatalysatoren, wobei diese hier aus galvanischen Bädern auf GDLs mit einer Fläche von 10 cm² abgeschieden wurden. Die Beladung variierte bei den einzelnen Abscheidungen und ist leider nicht in der Arbeit angegeben. Die ECA-Werte sind in Tab. 8.3 zusammengefasst.

Katalysator	ECA [cm ² /mg]	Phasen	Kristallite (XRD) [nm]
Pt	68	Reinphase	6
Pt ₆₀ Ru ₄₀	91	Reinphase	12
Pt ₇₅ Co ₂₅	236	Reinphase	8
Pt _x Ni _{100-x}	399	Mischphasen	-
Pt ₉₆ Fe ₄	144	Reinphase	10
Pt _x Cr _{100-x}	31	Mischphasen	-
Pt _x Sn _{100-x}	154	Mischphasen	-

Tab. 8.3: ECA-Ergebnisse für Abscheidung aus galvanischen Bädern

Die Untersuchung von Katalysatoren, die aus Precursorschichten abgeschieden wurden, beschränkte sich in dieser Arbeit auf reine Platin-Katalysatoren und diese wurden durch ECA- sowie Teststandmessungen charakterisiert. Hierbei wurden Beladungen von 0,1 mg-Pt/cm² und GDE-Größen von 50 cm² verwendet. Die Teststandmessungen (Abb. 8.4) erfolgten im H₂/O₂-Betrieb bei 60°C unter Verwendung einer Nafion 115 Membran und beidseitiger Befeuchtung mit einem Taupunkt von 25°C. Hierbei überlappen die Ergebnisse dieser Dissertation ¹²⁰ mit der Diplomarbeit von Frau Silvia Lauria ²¹⁶.

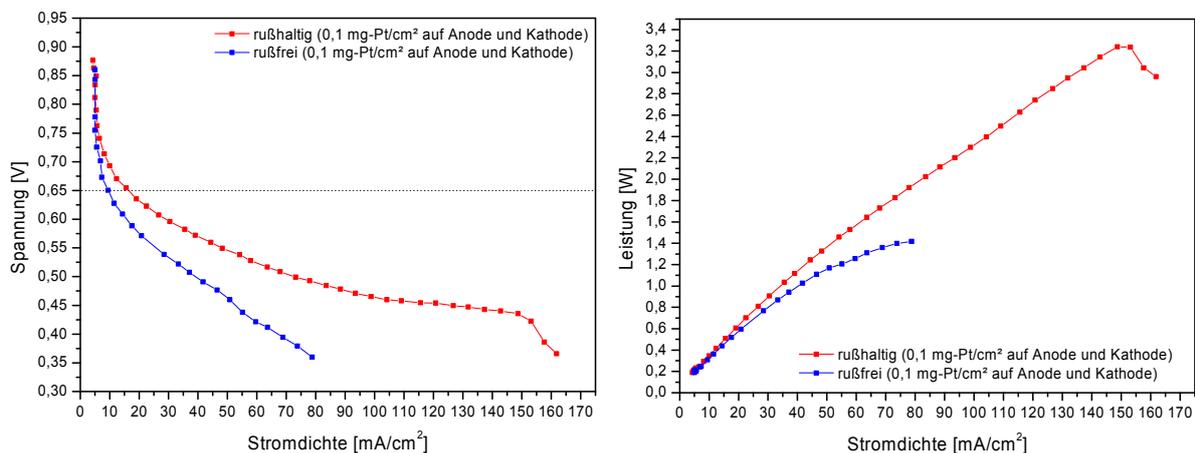


Abb. 8.4: Teststandmessungen der abgeschiedenen GDEs ²¹⁶

Zur besseren Vergleichbarkeit mit den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit wurde bei diesen Messungen die Leistungsfähigkeit der MEA bei dem üblichen Betriebspunkt von 650 mV sowie die Leistungsdichten bestimmt und in Tab. 8.4 zusammengefasst.

Abscheidung	@ 650 mV			
	Stromdichte [A/cm ²]	Gesamtbeladung [mg-Pt/cm ²]	Stromeffizienz [A/mg-Pt]	Leistungseffizienz [mW/mg-Pt]
rußhaltig	0,016	0,2	0,080	52
rußfrei	0,009	0,2	0,045	29

Abscheidung	ECA [cm ² /mg]	Kristallite [nm]	Leistungsdichte [W/cm ²]	
			@ 650 mV	maximal
rußhaltig	283,3	8-16	0,010	0,065
rußfrei	230,5	12-13	0,006	0,028

Tab. 8.4: Ergebnisse von ECA- und Teststandmessungen der abgeschiedenen GDEs

Die Ergebnisse dieser Messungen zeigen, dass die gesetzten Ziele weder für die ECAs noch für die wesentlich wichtigeren Leistungsdichten erreicht wurden. Bei den ECAs wurde bereits in Kap. 4.3.5 angegeben, dass bei den heute verwendeten geträgerten Katalysatorsystemen Oberflächen zwischen 600 und 800 cm²/mg-Pt erreicht werden. Die Oberflächen der elektrochemisch abgeschiedenen Katalysatoren sollten eigentlich nicht wesentlich darunter liegen. Aber wichtiger als diese Forderung ist die zu erreichende Leistungsdichte der MEA. Für die NT-H₂-PEMFC, wie sie hier vermessen wurde, wird eine Leistungsdichte von 0,7 W/cm² bei 650 mV Zellspannung erwartet, was bereits in Kap. 3.1 angesprochen wurde. Die hier erreichten Werte liegen um den Faktor 70 niedriger. Auch die bestimmten Kristallitgrößen und damit die verbundene Größe der Primärpartikel von über 10 nm erscheinen sehr hoch.

8.2.2 Durchgeführte Untersuchungen

Zum Teil ist die niedrige Leistungsfähigkeit der obigen Messungen auch auf die zu dicke Nafion-Membran, die geringe Platin-Beladung und die geringe Befeuchtung während der Messung zurückzuführen. Aber wie sich gezeigt hat, mussten auch die Elektrodenstruktur und die elektrochemische Abscheidung selbst modifiziert werden, um sich den geforderten Leistungszielen zu nähern. Ein erster Schritt war eine leichte Variation der Abscheidenzelle. Rein optisch konnte man während des Zusammenbaus der Zelle und der Abscheidung erkennen, dass sich das beschichtete GDL bei einer Abscheidefläche von 50 cm² leicht wölbt und somit den Kontakt zur Arbeitselektroden-Kontaktierung verliert (Abb. 8.5 a). Um diesen Kontakt zu verbessern und außerdem den Abstand zwischen Arbeits- und Gegenelektrode konstant und reproduzierbar zu halten, wurden an der Gegenelektrode Abstandshalter aus Teflon angebracht (Abb. 8.5 b), die das beschichtete GDL während der Abscheidung an die Kontaktierung andrücken.

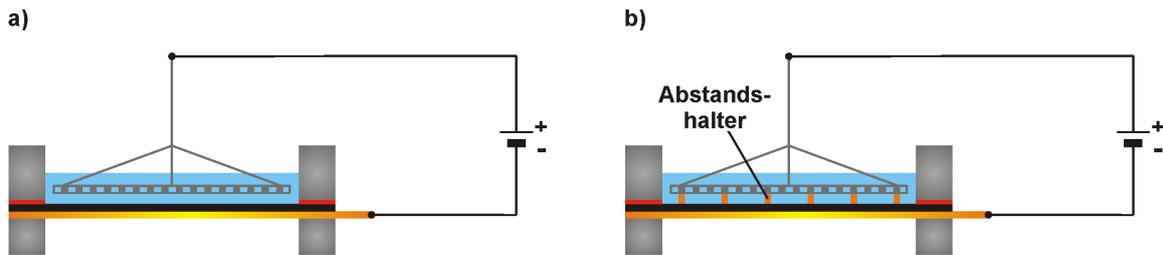


Abb. 8.5: Optimierung des Setups für die Abscheidung mit flüssigem Elektrolyten

Außerdem wurden die in Kap. 8.2.1 gezeigten Ergebnisse mit anderen Ruß/Nafion-Schichten durchgeführt als dies in Kap. 5 dargestellt wurde. Die Schichten wurden hier noch zusammen mit dem Precursor (H_2PtCl_6) hergestellt, ohne ihre eigentliche Schichtstruktur genauer zu betrachten. Aus diesem Grund wurde die Abscheidung im Rahmen der vorliegenden Arbeit mit den neuen, optimierten Schichten wiederholt ohne die Parameter der Abscheidung zu verändern. Allerdings wurde die Beladung auf etwa $0,4 \text{ mg-Pt/cm}^2$ erhöht, was einer üblichen Beladung bei dieser Form der PEMFC entspricht. Die restlichen Parameter, wie eine GDE-Fläche von 50 cm^2 , eine Zelltemperatur von 60°C , Nafion 115 als Membran und die Befeuchtung von Wasserstoff und Sauerstoff bei einem Taupunkt von 25°C wurden ebenfalls nicht verändert. Der Unterschied zwischen den beiden Messungen mit rußgeträgerten Katalysatoren sowie einem Industriestandard sind in Abb. 8.6 gezeigt. Als Industriestandard diente eine selbst hergestellte GDE aus dem geträgerten Katalysator HiSpec 9100 von der Firma Johnson Matthey. Diese GDE wurde mit Ausnahme des Katalysators mit den gleichen Materialien und Techniken hergestellt wie die Ruß/Ionomer-Schichten. Die elektrochemisch hergestellten GDEs dienten hierbei als Anoden, als Kathode wurde die kommerzielle GDE „ELE162“, ebenfalls von Johnson Matthey, mit einer nominellen Beladung von $0,4 \text{ mg-Pt/cm}^2$ verwendet. Beim Vergleich mit der Abscheidung im alten Setup ist noch zu erwähnen, dass hier Messungen mit unterschiedlichen Reaktantlambdas verglichen werden, was generell etwas schwierig ist. Bei den neu durchgeführten Messungen werden die Reaktantlambdas konstant bei $\lambda=1,5$ auf der Sauerstoff- und $\lambda=1,1$ auf der Wasserstoffseite gehalten, während bei den Messungen aus vorangehenden Arbeiten bei einem konstanten Reaktantfluss von 150 mL/min auf beiden Seiten gearbeitet wurde. Bei einem maximalen Strom von 8 A (160 mA/cm^2) entspricht dies minimalen Reaktantlambdas von 5 für die Sauerstoff- und 2,5 für die Wasserstoffseite. Eine zu geringe Versorgung der Elektroden mit den Reaktanten kann somit kein Grund für den auftretenden Unterschied sein. Als kommerzieller Standard wurde hier der rußgeträgerte Katalysator HiSpec9100 von Johnson Matthey genutzt.

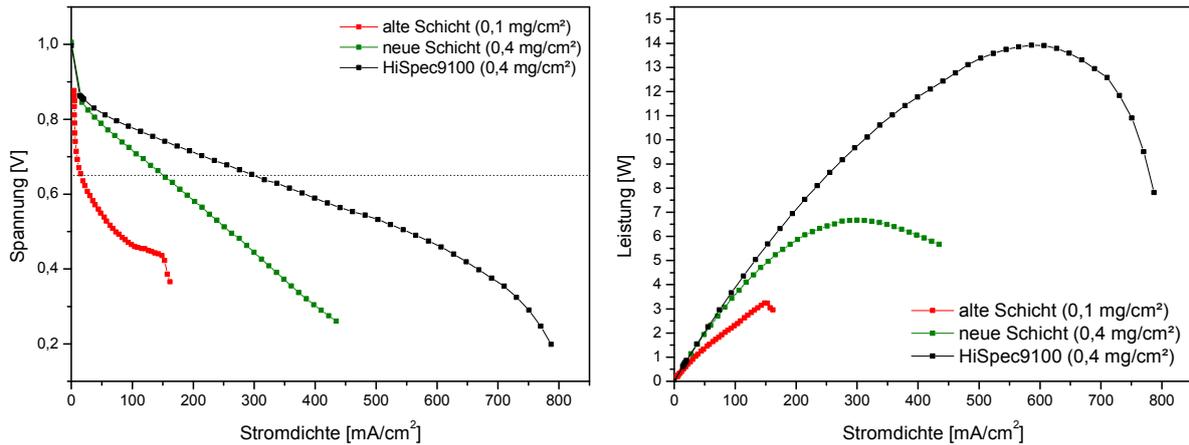


Abb. 8.6: Vergleich der Abscheidung bezüglich Setup und Schicht

Rein optisch sind beide Messungen aufgrund der unterschiedlichen Beladung nur schwer zu beurteilen. Daher wurde in Tab. 8.5 wiederum ECA, Leistungsdichten und die verschiedenen Effizienzen berechnet und gegen einander verglichen.

Setup und Schicht	@ 650 mV			
	Stromdichte [A/cm²]	Gesamtbeladung [mg-Pt/cm²]	Stromeffizienz [A/mg-Pt]	Leistungseffizienz [mW/mg-Pt]
alte Abscheidung	0,016	0,2	0,080	52
neue Abscheidung	0,151	0,8	0,189	123
HiSpec 9100	0,300	0,8	0,375	244

Setup und Schicht	ECA [cm²/mg]	Kristallite [nm]	Leistungsdichte [W/cm²]	
			@ 650 mV	maximal
alte Abscheidung	283	8-16	0,010	0,065
neue Abscheidung	126	10-12	0,098	0,133
HiSpec 9100	516	3-4	0,195	0,278

Tab. 8.5: Ergebnisse der vergleichenden Abscheidung

Die Beladung der GDEs und somit der gesamten MEA wurden bei der neuen Abscheidung vervierfacht, was jedoch annähernd eine Verzehnfachung der Leistungsdichte bei 650 mV bedingt. Die Leistungsdichte im Maximum wird zwar nur etwa verdoppelt, aber diese entspricht Spannungswerten, bei denen gerade die Kathode ein so stark oxidatives Potential besitzt, dass auch der Kohlenstoffträger oxidiert wird. Daher und aus dem bereits genannten Grund der besseren Gesamteffizienz beim gewählten Betriebspunkt, ist der Vergleich der Werte bei 650 mV wesentlich aussagekräftiger. Betrachtet man die geforderte Leistungsdichte von 0,7 W/cm² ist diese noch immer um den Faktor 7 zu niedrig, wurde aber immerhin bereits um den Faktor 10 verbessert. Allerdings erreicht auch der kommerzielle Katalysator mit knapp 0,2 W/cm² dieses Ziel nicht. Dies ist vor allem auf die verwendete Nafion 115 Membran sowie eine mangelnde Gasbefeuchtung zurückzuführen. Dennoch bleibt die bei der elektrochemischen Abscheidung erreichte Leistungsdichte etwa um den Faktor 2 hinter der des kommerziellen Katalysators zurück.

Bei dieser Betrachtung bleibt die Beladung der verwendeten GDEs jedoch außer Acht. Daher sollte man auch die Leistungseffizienz bei 650 mV betrachten, die auf die eingesetzte Katalysatormasse normiert ist. Diese Effizienz verbessert sich durch die Optimierung von Setup und Schicht um den Faktor 2,5 und zeigt somit ebenfalls die Effektivität der Optimierung. Aber auch hier liegt ein Faktor 2 zwischen dem abgeschiedenen und dem kommerziellen Katalysator.

Allerdings fällt bei der Betrachtung der ECA auch auf, dass sich diese bei der neuen Abscheidung von 280 auf 125 cm²/mg-Pt verschlechtert hat, während die Kristallitgröße ungefähr gleich bleibt. Beide sind im Vergleich zu den etwa 500 cm²/mg-Pt des kommerziellen Katalysators deutlich zu niedrig. Natürlich ist hier von Interesse, was der Grund für diese Verschlechterung ist. Sowohl das Setup, die Schicht als auch die Beladung könnten hierfür verantwortlich sein. Aus diesem Grund wurden Proben mit unterschiedlicher Beladung auf der neuen Schicht hergestellt und auf ihre katalytisch aktive Oberfläche im CV untersucht, wozu jeweils 3 CV-Proben aus jeder 50 cm² Probe entnommen wurden. Abb. 8.7 zeigt hierbei wie reproduzierbar die verwendete Charakterisierungsmethode ist. Bei den Proben ergeben sich Standardabweichungen von ungefähr 3%, wie an der Probe mit einer Beladung von 0,1 mg-Pt/cm² gezeigt ist.

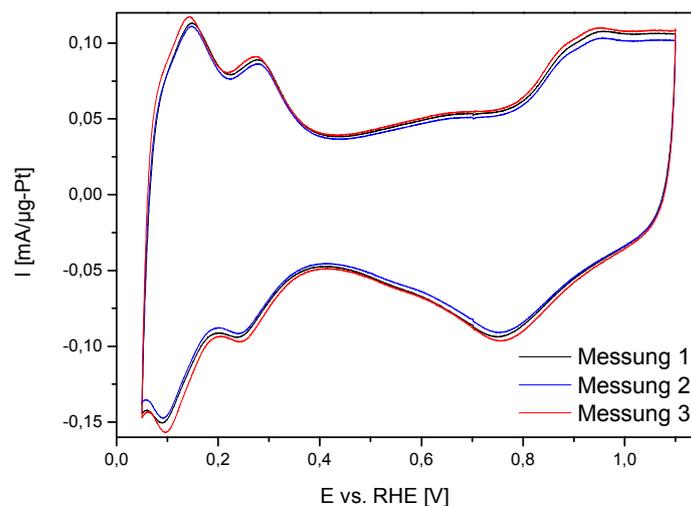


Abb. 8.7: Reproduzierbarkeit der CV-Messungen bei einer GDE-Beladung von 0,1 mg-Pt/cm²

Betrachtet man die CV-Messungen bei verschiedenen Pt-Beladungen (Abb. 8.8), die zu diesem Zweck auf die untersuchte Platinmenge normiert wurden, erkennt man eine deutliche Abnahme des Wasserstoff-Desorptionspeaks mit zunehmender Beladung. Die gleichzeitig abnehmende Doppelschichtkapazität ist hierbei vor allem auf die Abnahme der Menge an Rußträger mit zunehmender Beladung zurückzuführen.

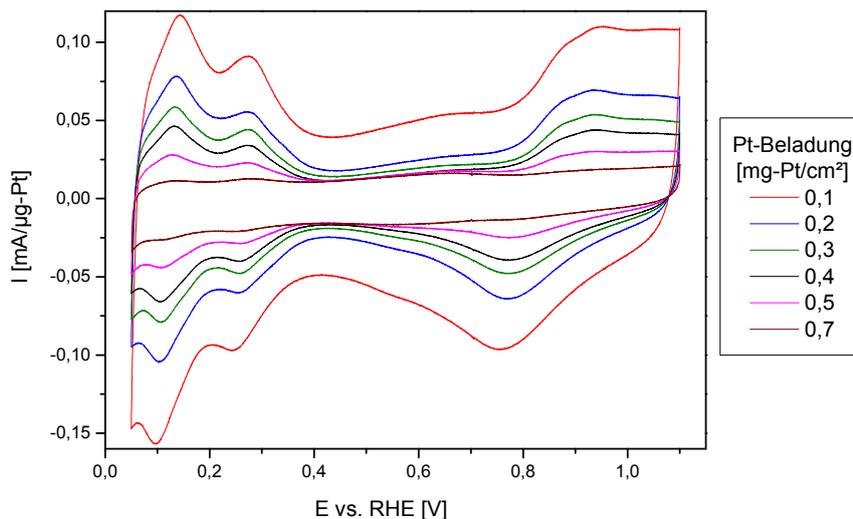


Abb. 8.8: CV-Messungen bei Variation der GDE-Beladung

Bei der Auswertung der jeweiligen CV-Messungen wird der Mittelwert sowie die Standardabweichung bei den verschiedenen Beladungen bestimmt und aufgetragen, um den Einfluss der Beladung auf die gebildete Platinoberfläche zu bestimmen (Abb. 8.9).

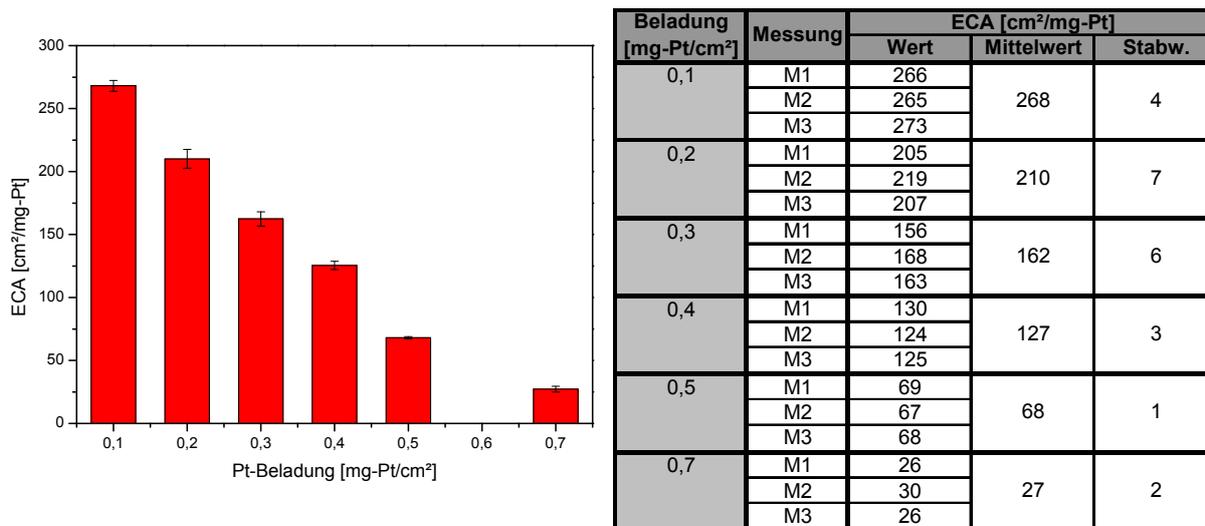


Abb. 8.9: ECA-Werte in Abhängigkeit der GDE-Beladung

Man erkennt deutlich wie schnell die spezifische Platinoberfläche mit zunehmender Beladung abnimmt. Die ECA bei einer Beladung von 0,1 mg-Pt/cm² ist vergleichbar mit der ursprünglich bestimmten ECA von 280 cm²/mg-Pt in der Dissertation von Frau Dr. Vivien Keller¹²⁰. Aber schon bei einer üblichen Beladung von 0,4 mg-Pt/cm² sinkt sie auf einen Wert von etwa 130 cm²/mg-Pt und bei 0,7 mg-Pt/cm² sogar auf gerade einmal etwa 30 cm²/mg-Pt. Grund hierfür ist vor allem die starke Agglomeratbildung an der GDE-Oberfläche mit zunehmender Beladung. Wie Abb. 8.10 am Beispiel einer Beladung von 0,7 mg-Pt/cm² zeigt, sind diese Agglomerate schon mit bloßem Auge am silbrigen Metallganz der GDE zu erkennen. Somit liegen sie im Bereich der Wellenlänge von sichtbarem Licht von mehreren Hundert

Nanometern, was die aktive Oberfläche natürlich deutlich verringert. Diese Agglomerate sind auch im abgebildeten TEM gut zu erkennen. Außerdem erkennt man gut die Inhomogenität zwischen den Bereichen, in denen die Abstandshalter der Gegenelektrode aufgedrückt wurden, und den freien Bereichen.

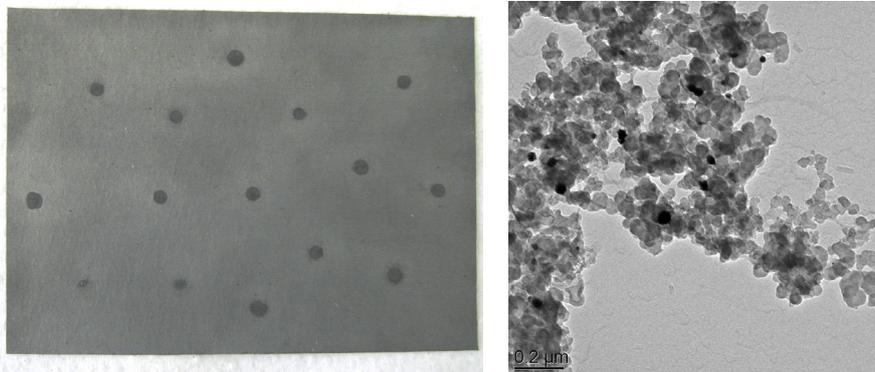


Abb. 8.10: Oberfläche (links) und TEM (rechts) einer abgeschiedenen GDE mit einer Beladung von $0,7 \text{ mg-Pt/cm}^2$

Betrachtet man bei dieser Probe die resultierende XRD-Messung (Abb. 8.11) ergibt sich aus der Reflexverbreiterung eine Kristallitgröße von 14 nm . Dies entspricht der Größe der Primärpartikel, die sich dann zu über 100 nm großen Agglomeraten zusammenlagern. Am XRD und den berechneten Orientierungsindices erkennt man außerdem, dass keine signifikante Vorzugsorientierung der Kristallite vorliegt.

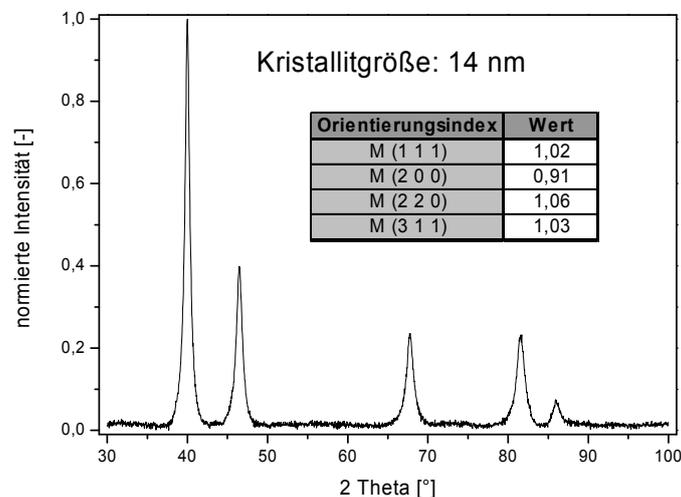


Abb. 8.11: XRD und Orientierungsindices eines abgeschiedenen Katalysators

Dennoch nimmt die Performance der MEA in der Brennstoffzelle durch die durchgeführten Optimierungen deutlich zu, was wohl im Wesentlichen auf die verbesserte Morphologie der verwendeten Katalysatorschicht zurückzuführen ist. Des Weiteren wurden die Performance des Katalysators innerhalb einer DMFC-Zelle sowie die dazugehörigen ECAs bestimmt. Hierzu wurden die abgeschiedenen Platin-Kathoden mit einer Beladung von $1,5 \text{ mg-Pt/cm}^2$ mit einer kommerziellen Johnson Matthey Kathode gleicher Beladung verglichen. Die Teststand-Messungen wurden hierbei mit den in Tab. 8.6 angegebenen Parametern durchgeführt.

Zelltemperatur	80°C
MeOH-Konzentration	0,5 M
MeOH-Lambda	6,0
Luft-Lambda	2,5
Anode	JM ELE170
Kathoden-Standard	JM ELE171
Ionomermembran	Nafion 115

Tab. 8.6: Parameter der DMFC-Messung

Bei der DMFC-Performance (Abb. 8.12) zeigt sich ein sehr starker Unterschied, was aufgrund der Problematik dieser Art der elektrochemischen Abscheidung bei hohen Beladungen auch zu erwarten war.

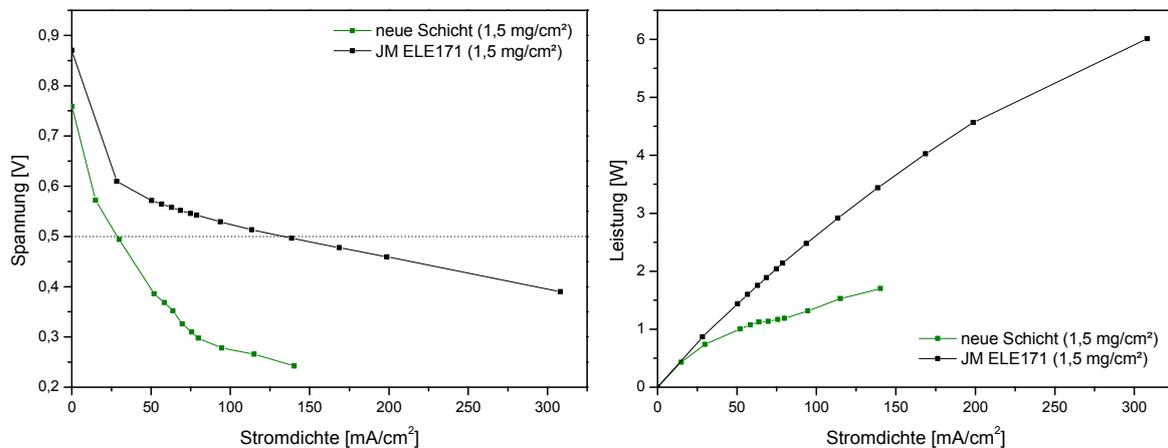


Abb. 8.12: Vergleichende DMFC-Messung mit kommerzieller Kathode

Analog zu den Messungen in der Wasserstoff-Sauerstoff-Zelle wurden auch hier die entsprechenden Leistungsdaten (Tab. 8.7) bestimmt, allerdings bei dem DMFC-typischen Betriebspunkt von 500 mV.

Setup und Schicht	@ 500 mV			
	Stromdichte [A/cm²]	Kathodenbeladung [mg-Pt/cm²]	Stromeffizienz [A/mg-Pt]	Leistungseffizienz [mW/mg-Pt]
Abscheidung	0,029	1,5	0,019	13
ELE171	0,133	1,5	0,089	58

Setup und Schicht	ECA [cm²/mg]	Kristallite [nm]	Leistungsdichte [W/cm²]	
			@ 500 mV	maximal
Abscheidung	34	14	0,015	0,034
ELE171	683	4-5	0,066	0,120

Tab. 8.7: Ergebnisse der DMFC-Messungen

Beim Vergleich aller Leistungsdaten liegen die Werte der elektrochemisch hergestellten GDEs um den Faktor 4-5 niedriger als die der kommerziellen GDE. Grund hierfür ist die sehr niedrige ECA aufgrund der starken Agglomeratbildung an der GDE-Oberfläche, die bei den für die DMFC-Anwendung nötigen Beladungen fast schon in eine geschlossene Platin-Oberfläche übergehen. Die ECA sinkt mit etwa 30 cm²/mg-Pt zwar im Vergleich zur Abscheidung mit 0,7 mg-Pt/cm² nicht weiter ab, ist aber dennoch für eine kommerzielle Umsetzung nicht akzeptabel. Die Kristallitgröße

und damit die Größe der Primärpartikel ist mit 14 nm geringfügig höher als dies bei den niedrigen Beladungen der Fall war.

Es wurde zwar noch versucht, die Platinoberfläche durch die Variation von verwendetem Precursor und den Abscheidparametern zu erhöhen, ohne jedoch zu einer wesentlichen Verbesserung zu führen. Aus diesem Grund werden diese Variationen hier nicht genauer beschreiben.

8.3 Genauere Betrachtung des Abscheidvorganges

Um die Vorgänge sowie die auftretenden Widerstände im Verlauf dieser Abscheidung genauer zu untersuchen, wurde die elektrochemische Impedanzspektroskopie eingesetzt. Da es sich bei der Abscheidung um ein galvanostatisches Verfahren handelt, wurde hierzu die galvanostatische Impedanzspektroskopie (Galvanostatic Electrochemical Impedance Spectroscopy, GEIS) verwendet, wobei die Stromdichte variiert wurde und die Amplitude des überlagerten, sinusförmigen Stromes immer bei 10% der Gesamtstromdichte lag. Untersucht wurden die Precursor-Reduktion respektive die Wasserstoffentwicklung an einer Ruß/Ionomer-Schicht, einer fertigen GDE sowie die Reaktion während einer Abscheidung (Abb. 8.13).

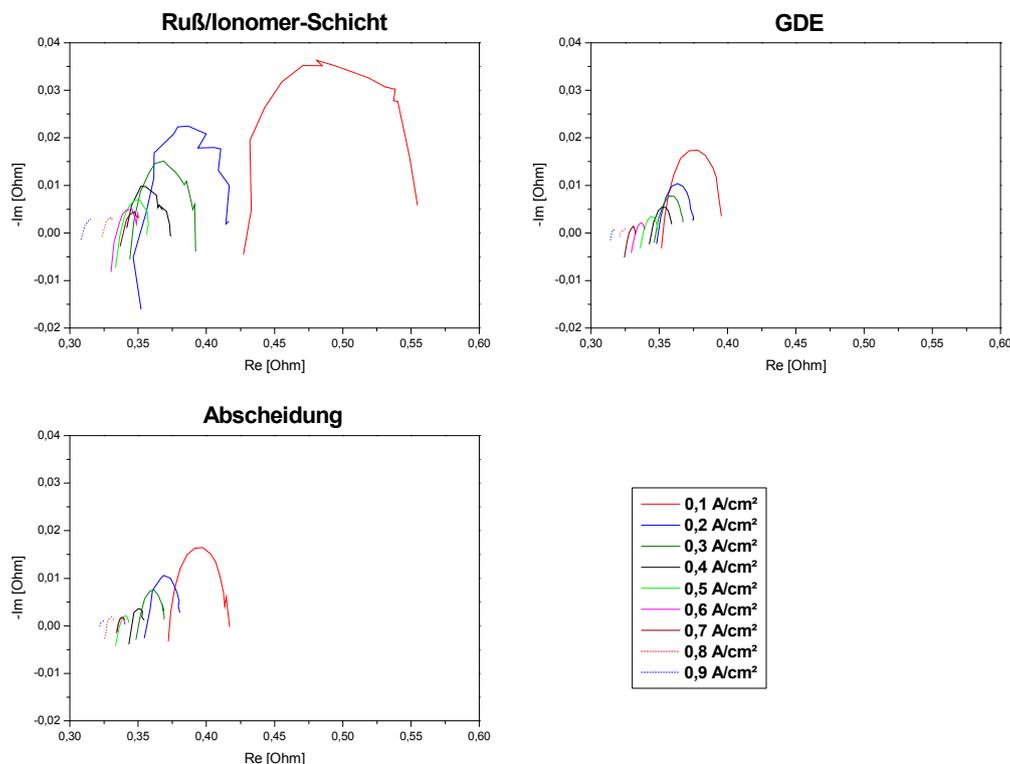


Abb. 8.13: Impedanzmessungen bezüglich der Abscheidung mit einem flüssigen Elektrolyten

Zur besseren Vergleichbarkeit wurden die drei Messungen gleich skaliert und man erkennt einen deutlichen Unterschied bei der Messung an der Ruß/Ionomer-Schicht,

während sich die Messung an der GDE und der abzuscheidenden Probe kaum unterscheiden. Die Ergebnisse der 3 Messungen sind in Tab. 8.8 zusammengefasst.

j [A/cm ²]	Ruß/Ionomer-Schicht		GDE		Abscheidung	
	R _E [mOhm]	R _D [mOhm]	R _E [mOhm]	R _D [mOhm]	R _E [mOhm]	R _D [mOhm]
0,1	426,3	132,1	352,9	43,8	374,2	39,6
0,2	350,7	55,3	349,3	25,0	356,2	25,7
0,3	345,6	44,6	348,4	19,9	349,8	22,0
0,4	341,2	28,6	345,8	12,7	346,3	10,3
0,5	337,7	19,5	339,4	8,1	336,5	8,5
0,6	333,7	20,1	332,3	8,5	335,5	8,7
0,7	338,3	12,9	328,0	6,8	335,5	8,6
0,8	324,1	11,0	321,8	6,3	327,1	8,7
0,9	309,3	8,8	315,2	5,9	322,1	6,1

Tab. 8.8: Zusammenfassung der Ergebnisse der Impedanzmessungen

Der Elektrolytwiderstand liegt bei allen Messungen zwischen 300 und 400 Milliohm und nimmt mit zunehmender Stromdichte ab, wobei zwischen den drei Messungen keine signifikanten Unterschiede zu beobachten sind. Dieser recht hohe Widerstand bei der Abscheidung ist wohl zum einen auf den schlechten Kontakt zwischen der hydrophoben Schicht und dem hydrophilen Elektrolyten und zum anderen auf den geringen Anpressdruck der Probe auf die Arbeitselektrodenkontaktierung zurückzuführen. Betrachtet man die auftretenden Reaktionen, ist bei allen drei Messungen nur eine Durchtrittsreaktion zu erkennen. Bei den Messungen an der Ruß/Ionomer-Schicht sowie der GDE ist dies auch nicht anders zu erwarten, da dort lediglich die Wasserstoffentwicklung auftreten kann. Während der Abscheidung wäre allerdings zu erwarten, dass man zusätzlich die Precursor-Reduktion beobachten kann, was aber nicht der Fall ist. Bei dieser Art der Abscheidung scheint die Wasserstoffentwicklung so dominant zu sein, dass die Precursor-Reduktion nicht beobachtet werden kann und somit kann in allen Impedanzmessungen lediglich die Wasserstoffentwicklung an der Arbeitselektrode verfolgt werden. Der Durchtrittswiderstand dieser Reaktion liegt bei der fertigen GDE sowie der abzuscheidenden Probe im gleichen Bereich zwischen 40 und 6 Milliohm und nimmt ebenfalls mit zunehmender Stromdichte ab. Bei der Wasserstoffentwicklung an der Ruß/Ionomer-Schicht ist dieser hingegen etwa doppelt so hoch und liegt in einem Bereich zwischen 130 und 9 Milliohm. Die höheren Werte sind hierbei auf die Abwesenheit des Platins in der Schicht zurückzuführen, da dieses auf die Wasserstoffentwicklung eine katalytische Wirkung besitzt.

Die erwähnte Dominanz der Wasserstoffentwicklung während dieser Art der Abscheidung ist leicht verständlich, wenn man die Coulomb-Effizienz der Abscheidung berechnet. Hierzu wird der Anteil der Ladung berechnet, der während der Abscheidung zur Precursor-Reduktion genutzt wird. Bei den in Tab. 8.1 angegebenen, optimierten Parametern und einer üblichen Beladung von 0,4 mg-Pt/cm² ergibt sich dabei die in Glg. 8.1 bis Glg. 8.3 aufgezeigte Berechnung.

$$Q_{\text{benötigt}} = \frac{m \cdot z \cdot F}{M} = \frac{B \cdot A \cdot z \cdot F}{M \cdot 1000} = 39,6 \text{ C} \quad \text{Glg. 8.1}$$

B: GDE-Beladung / mg-Pt/cm²

A: GDE-Größe / cm²

$$Q_{\text{geflossen}} = I \cdot t_{\text{eff}} = j \cdot A \cdot t_{\text{ges}} \cdot t_g = 15000 \text{ C} \quad \text{Glg. 8.2}$$

t_{eff} : effektive Abscheidezeit / s

t_{ges} : Gesamtabscheidezeit / s

t_g : Tastgrad / -

$$\text{Coulomb - Effizienz} = \frac{Q_{\text{benötigt}}}{Q_{\text{geflossen}}} = \frac{39,6 \text{ C}}{15000 \text{ C}} = 0,3\% \quad \text{Glg. 8.3}$$

Somit wird bei dieser Art der Abscheidung gerade einmal 0,3% der Ladung dazu genutzt, den Precursor zu reduzieren, während über 99% in die Wasserstoffentwicklung fließen. Neben der grundsätzlich nicht erwünschten, ineffektiven Abscheidung kann die große Menge an entwickeltem Wasserstoff (~170 mL/min) zu einer chemischen Reduktion des Precursors führen.

8.4 Fazit der Abscheidung mit einem flüssigen Elektrolyten

Wie sich gezeigt hat, ist diese Art der Abscheidung nur für die elektrochemische Abscheidung von GDEs mit sehr geringen Beladungen und kleinen GDE-Flächen geeignet. Allerdings sind selbst hier die Platinoberflächen deutlich kleiner als bei der Herstellung über eine chemische Reduktion. Auch die Performance in der Brennstoffzelle ist noch weit entfernt von den geforderten Leistungsdichten.

Somit erscheint diese Abscheidung nicht geeignet, um größere GDEs für die Verwendung in der NT-H₂-PEMFC herzustellen. Eine Übertragung auf andere PEMFC-Typen wie beispielsweise der DMFC, die eine deutlich höhere Katalysator-Beladung benötigen, erscheint ebenfalls nicht erfolgversprechend. Die ECA der hergestellten Katalysatoren nimmt mit zunehmender Beladung extrem schnell ab und schon bei Beladungen von 0,7 mg-Pt/cm² bilden sich an der GDE-Oberfläche Agglomerate mit einer Größe von mehreren Hundert Nanometern. Hierfür ist wohl vor allem die Verwendung des flüssigen Elektrolyten während der elektrochemischen Abscheidung verantwortlich. Mit zunehmender Beladung benötigt die Abscheidung des Precursors immer mehr Zeit und so ist es möglich, dass dieser flüssige Elektrolyt in die Precursorschicht eindringt und den enthaltenen Precursor aus der Schicht heraus löst. Somit können die Precursorionen während der Abscheidung zur GDE-Oberfläche und sogar in den Elektrolyten selbst diffundieren, was zu einer verstärkten Agglomeratbildung an der GDE-Oberfläche führt.

Außerdem erfolgt diese Abscheidung galvanostatisch, was dazu führt, dass während der Abscheidung als Nebenreaktion eine große Menge Wasserstoff innerhalb der Precursorschicht entsteht, wozu mehr als 99% der fließenden Ladung genutzt wird.

Dieser ist wiederum in der Lage, den Precursor chemisch zu reduzieren, was der Idee der elektrochemischen Abscheidung widerspricht.

Auch der auftretende ohmsche Widerstand von 300-400 Milliohm ist nicht ideal, da er einen Spannungsabfall über die Zelle von 300-400 mV bei nur 1 A Strom bedingt. Bei der optimierten Stromdichte von 1 A/cm² führt dies schnell zu einem Spannungsabfall von mehreren Volt.

Diese negativen Aspekte der elektrochemischen Abscheidung unter Verwendung eines flüssigen Elektrolyten machen es notwendig, sich über das grundsätzliche Setup der Abscheidung Gedanken zu machen. In einem ersten Schritt wurde eine andere Art der Abscheidung getestet, um während der Abscheidung ein möglichst trockenes Milieu an der Arbeitselektrode zu gewährleisten. Diese wird im folgenden Kapitel 9 genauer beschrieben.

Für eine bessere Vergleichbarkeit der verschiedenen Arten der elektrochemischen Abscheidung sind in Tab. 8.9 noch einmal die besten Ergebnisse zusammengefasst, die durch die verschiedenen Optimierungen mit der Abscheidung mit einem flüssigen Elektrolyten erreicht werden konnten.

ECA	@ 0,1 mg-Pt/cm ²	270 cm ² /mg-Pt
	@ 0,4 mg-Pt/cm ²	130 cm ² /mg-Pt
	@ 1,5 mg-Pt/cm ²	30 cm ² /mg-Pt
Kristallite	@ 0,1 mg-Pt/cm ²	8-16 nm
	@ 0,4 mg-Pt/cm ²	10-12 nm
	@ 1,5 mg-Pt/cm ²	14 nm
NT-H₂-PEMFC	Leistungseffizienz @ 650 mV	123 mW/mg-Pt
	Leistungsdichte @ 650 mV	98 mW/cm ²
DMFC	Leistungseffizienz @ 500 mV	12,6 mW/mg-Pt
	Leistungsdichte @ 500 mV	15 mW/cm ²
Abscheidung	Elektrolytwiderstand	300-400 mOhm
	Durchtrittswiderstand (H ₂ -Entwicklung)	6-130 mOhm
	Coulomb-Effizienz	0,3%

Tab. 8.9: Zusammenfassung der Ergebnisse der Abscheidung mit einem flüssigen Elektrolyten

möglich, bevor die abzuscheidende Probe eingelegt und die Abscheidung gestartet wird. Als Gegenreaktion zur Abscheidung wird hier an der Gegenelektrode Wasser zu Sauerstoff oxidiert.

Der Arbeitselektrodenenteil besteht aus einem PVDF-Block, auf den eine Gold-Kontaktierung aufgeklebt ist. Auf dieser Kontaktierung wird die beschichtete und imprägnierte GDL platziert und Arbeits- sowie Gegenelektrode mit dem Galvanostaten verbunden. Genau wie bei der Abscheidung aus Kapitel 8 wird der Galvanostat gestartet bevor die eigentliche elektrochemische Reduktion beginnt. Hier wird der elektronische Stromkreis jedoch durch das Aufsetzen des Gegenelektrodenanteils auf den Arbeitselektrodenenteil geschlossen und nicht durch das Einfüllen des Elektrolyten. Auch die beiden möglichen Reaktionen an der Arbeitselektrode, Precursor-Reduktion und Wasserstoffentwicklung, sowie die galvanostatische Arbeitsweise sind identisch.

Um den Anpressdruck zwischen der Ionomer-Membran, der imprägnierten Probe und der Arbeitselektroden-Kontaktierung zu verbessern, werden Gewichte verwendet, die auf dem Gegenelektrodenenteil aufliegen. Zur Optimierung und dem Upscaling wurden Setups auf 10 cm² und 50 cm² verwendet, die in Abb. 9.2 gezeigt sind.

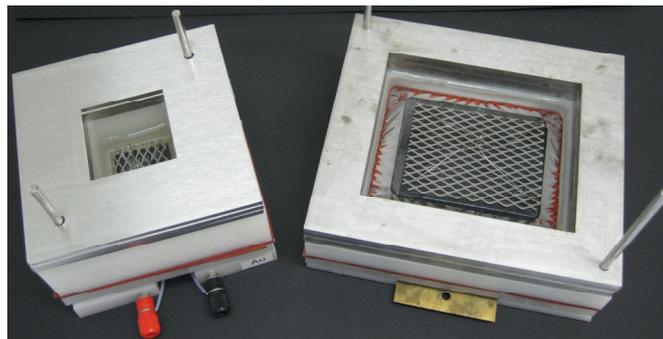


Abb. 9.2: Setup für die elektrochemische Abscheidung mit flüssigem Elektrolyten und Ionomer-Membran

9.2 Durchgeführte Optimierungen der Abscheidung

Aufgrund der Vielzahl an durchgeführten Optimierungen wird hier nur eine Auswahl an Optimierungen vorgestellt, welche entweder halfen, die elektrochemische Abscheidung deutlich zu verbessern oder die Ideen aufwarfen, die zu einer systematischen Weiterentwicklung des gesamten Abscheidvorganges beitragen.

9.2.1 Optimierung der Abscheideparameter

Wie Vorversuche gezeigt haben, sind nur durch die Verwendung von Rechteckpulsen annehmbare ECAs zu erreichen. Aus diesem Grund wurden sämtliche Optimierungen auf diese Art des Abscheidungsprofils beschränkt.

Zunächst wurden die Pulsdauer sowie die Länge der Pulspause untersucht. Diese Untersuchungen erfolgten bei einer Katalysator-Beladung von $0,3 \text{ mg-Pt/cm}^2$ auf einer Fläche von 50 cm^2 . Die Stromdichte von $0,2 \text{ A/cm}^2$ sowie die geflossene Ladung bei der Abscheidung von 9000 C wurden hierbei konstant gehalten. Hierbei zeigten sich Einflüsse der variierten Pulsparameter auf die resultierende ECA sowie die Kristallitgröße der Katalysatoren, wie es in Abb. 9.3 dargestellt ist.

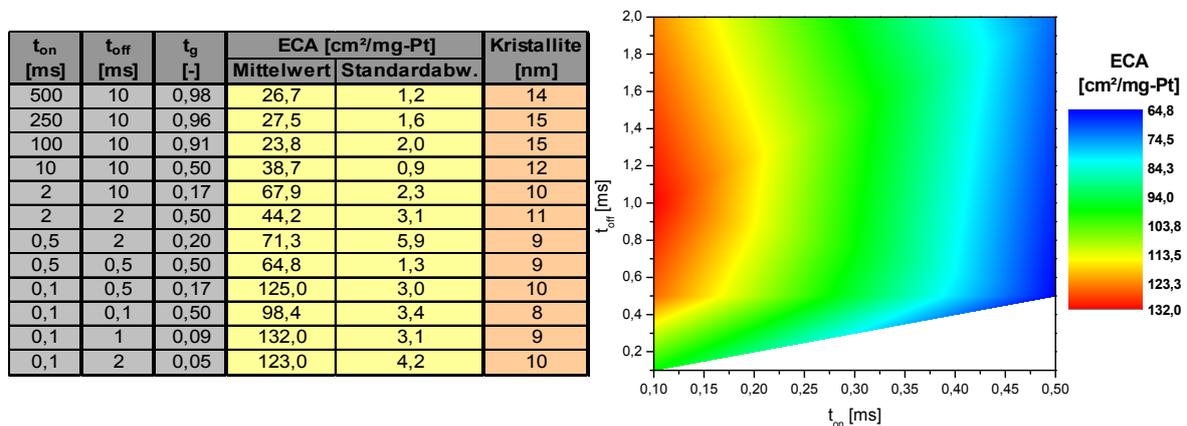


Abb. 9.3: Einfluss der Pulsparameter auf ECA und Kristallitgröße

Die Größe der Kristallite ist bei Pulsdauern über 10 ms mit 15 nm deutlich größer als bei kürzeren Pulsdauern, wo sich Werte von etwa 10 nm ergeben. Außerdem erkennt man, dass die Verwendung von sehr kurzen Pulsen mit einer Dauer von $0,1 \text{ ms}$ die besten Ergebnisse bewirken, während die Pulspause zwischen $0,5$ und 2 ms variieren kann, ohne einen starken Einfluss auf die Abscheidung zu haben. Zu kurze Pulspausen wirken sich hingegen negativ auf die ECA aus, was auf die zunehmende Wasserstoffentwicklung während der Abscheidung zurückzuführen ist. Da mit zunehmender Dauer der Pulspause jedoch der Tastgrad sinkt und so die Gesamtabscheidezeit stark zunimmt, wurde im Folgenden mit einer Pulsdauer von $0,1 \text{ ms}$ und einer Pulspause von $0,5 \text{ ms}$ gearbeitet. Bei der niedrigen Stromdichte von $0,2 \text{ A/cm}^2$ resultiert aus diesen Parametern jedoch schon eine Gesamtabscheidezeit von 90 Minuten . Aus diesem Grund wurde im nächsten Schritt der Einfluss der Stromdichte untersucht, wie es in Tab. 9.1 angeführt ist.

Stromdichte [A/cm^2]	ECA [$\text{cm}^2/\text{mg-Pt}$]		Kristallite [nm]
	Mittelwert	Standardabw.	
0,2	125,0	3,0	10
0,4	118,8	4,6	11
0,6	122,7	3,0	10
0,8	128,4	2,1	10

Tab. 9.1: Einfluss der Stromdichte auf ECA und Kristallitgröße

Die Stromdichte scheint keinen großen Einfluss auf die Güte der abgeschiedenen Probe zu besitzen. Aber durch die Erhöhung der Stromdichte auf $0,8 \text{ A/cm}^2$ kann die Gesamtabscheidezeit auf $22,5 \text{ Minuten}$ verringert werden, muss jedoch noch an die verwendete Beladung angepasst werden. Somit ergeben sich die in Tab. 9.2

aufgezeigten, optimierten Abscheideparameter, die bei den weiteren Untersuchungen genutzt wurden.

Pulsdauer t_{on}	0,1 ms
Pulspause t_{off}	0,5 ms
Stromdichte I_p	0,8 A/cm ²

Tab. 9.2: Optimierte Abscheideparameter

Bei diesen Optimierungsschritten zeigten sich allerdings auch schon Schwierigkeiten bei der Verwendung dieser Abscheideseitups. Zum einen wird die verwendete Ionomer-Membran zwar durch das Gewicht des Gegenelektrodenanteils inklusive der verwendeten Gewichte an die Probe angedrückt, aber der entstehende Anpressdruck ist inhomogen über die Probenfläche verteilt. An den Rändern der Probe wird die Membran fest aufgedrückt, aber in der Mitte ist dies nicht der Fall. So kann sich die Membran durch das aufgenommene Wasser und den an der Arbeitselektrode bildenden Wasserstoff wölben und so den Kontakt zu der Probe verlieren. Somit erscheint es schwierig, den Kontakt zwischen Probe und Elektrolyt durch diese Art der Abscheidung deutlich zu verbessern.

Zum anderen wird durch den starken Water-Drag während der Abscheidung Wasser vom Gegenelektroden- in den Arbeitselektrodenraum transportiert und so bildet sich dort zwischen Membran und Probe eine weitere flüssige Phase aus. Diese gewährleistet zwar den ionischen Kontakt der Probe, widerspricht aber der Idee der Verringerung der Feuchte an der Arbeitselektrode. Hierdurch erklärt sich wohl auch die noch immer stark ausgeprägte Agglomeratbildung an der GDE-Oberfläche, die Abb. 9.4 zeigt. Somit ist ein Hauptziel der weiteren Optimierung die Verringerung der Agglomeratbildung durch andere geeignete Maßnahmen, um so die ECA zu erhöhen.



Abb. 9.4: GDE-Oberfläche einer abgeschiedenen Probe

9.2.2 Verwendung von n-Hexan

Da bei den Abscheidungen Hexachloroplatinsäure als Precursor verwendet wurde und diese sehr hygroskopisch ist, wurde des Weiteren die Verwendung von n-Hexan getestet. Die imprägnierten Proben werden vor der eigentlichen, elektrochemischen Abscheidung mit n-Hexan überschichtet, um zu verhindern, dass die Precursorschicht vor der Abscheidung große Mengen an Wasser aus der Umgebungsluft oder dem Elektrolyten aufnimmt. So soll eine mögliche Diffusion der

Precursorionen und somit das Wachsen großer Partikel und Agglomerate während der Abscheidung verringert werden. Den Einfluss dieser Methode zeigt Tab. 9.3.

Abscheidung	ECA [mg-Pt/cm ²]		Kristallite [nm]
	Mittelwert	Standardabw.	
ohne n-Hexan	125	3	10
mit n-Hexan	162	7	7

Tab. 9.3: Einfluss vom n-Hexan auf ECA und Kristallitgröße

Durch die Überschichtung der abzuscheidenden Probe mit n-Hexan kann die ECA deutlich verbessert werden. Verantwortlich hierfür ist zum einen eine geringere Kristallitgröße und zum anderen eine verringerte Agglomeratbildung an der GDE-Oberfläche, wie Abb. 9.5 zeigt.

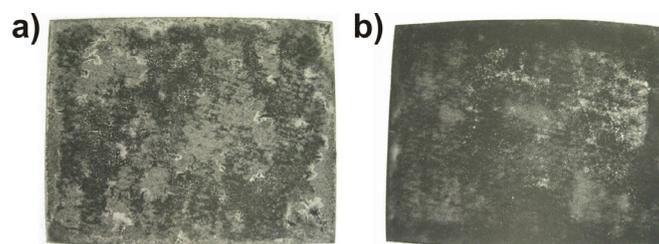


Abb. 9.5: GDE-Oberfläche abgeschiedener Proben ohne (a) und mit (b) Verwendung von n-Hexan

Diese Verbesserung in der Probenvorbereitung kann auf alle möglichen Abscheidemethoden übertragen werden und wurde auch bei den noch folgenden Abscheidemethoden (Kapitel 10 und 11) genutzt, um eine zu starke Wasseraufnahme der Precursorschicht zu verhindern.

9.2.3 Verwendung eines alternativen Precursors und Additiven

Aufgrund des hygroskopischen Verhaltens der Hexachloroplatinsäure (H_2PtCl_6) wurde Kaliumtetrachloroplatinat (K_2PtCl_4) als alternativer Platinprecursor getestet. Dieses Salz ist nicht hygroskopisch und es handelt sich um einen Pt(II)-Precursor, während das H_2PtCl_6 ein Pt(IV)-Precursor ist. Somit sind beim K_2PtCl_4 nur 2 Elektronen nötig um diesen Precursor elektrochemisch zu reduzieren, was bei gleicher Stromdichte die Abscheiderate verdoppelt und sich so positiv auf die Kristallitgröße der abgeschiedenen Platin-Katalysatoren auswirken sollte. Eine vergleichende Abscheidung unter den optimierten Abscheideparametern und einer Beladung von $0,3 \text{ mg-Pt/cm}^2$ mit beiden Precursoren zeigte allerdings zunächst keinen deutlichen Einfluss auf die ECA der gebildeten Katalysatoren (Tab. 9.4).

Precursor	ECA [mg-Pt/cm ²]		Kristallite [nm]
	Mittelwert	Standardabw.	
H_2PtCl_6	162	7	7
K_2PtCl_4	157	2	11

Tab. 9.4: Einfluss des Precursors auf die elektrochemische Abscheidung

Des Weiteren nimmt die Kristallitgröße der Katalysatoren bei der Verwendung von K_2PtCl_4 nicht wie erwartet ab sondern zu, ohne jedoch die ECA zu verringern. Um die Kristallitgröße zu verringern, wurden im Anschluss verschiedene Additive untersucht, die zum Teil bereits aus der Katalysatorherstellung oder der klassischen Galvanik anderer Metalle bekannt sind (Tab. 9.5).

Additiv	Wirkung	Literatur
Salzsäure (HCl)	Verringerung des pH-Wertes bei der Precursorimprägnierung um Pt-Ionen an der Rußoberfläche zu adsorbieren	87
Sodiumdodecylsulfat (SDS)	Blockieren abgeschiedener Pt-Oberflächen für die weitere Abscheidung um Agglomeratbildung zu verringern	218-220
Saccharin	Kornverfeinerer zur Verringerung der Kristallitgröße	218,219

Tab. 9.5: Verwendete Additive und deren erwartete Wirkung

Die Auswirkungen der vorgestellten Additive auf die elektrochemische Abscheidung bei Verwendung beider Precursoren sind in Tab. 9.6 zusammengefasst.

Precursor	Additiv	ECA [mg-Pt/cm ²]		Kristallite [nm]
		Mittelwert	Standardabw.	
H_2PtCl_6	keine	162	7	7
	HCl	98	4	11
	SDS	43	2	6
	SDS + Saccharin	40	1	6
K_2PtCl_4	keine	157	2	11
	HCl	105	3	16
	SDS	336	5	5
	SDS + Saccharin	344	6	4

Tab. 9.6: Einfluss der Additive auf die elektrochemische Abscheidung

Durch die Verwendung von HCl erhöht sich die Kristallitgröße der Katalysatoren und hieraus resultieren deutlich geringere ECA-Werte. Die Auswirkung der beiden anderen Additive ist abhängig vom verwendeten Precursor. Bei der Verwendung von H_2PtCl_6 bleibt die Kristallitgröße der Katalysatoren praktisch unbeeinflusst, während sich die ECA jedoch um den Faktor 4 verschlechtert. Hier ist somit eine Verwendung von Additiven nicht dazu geeignet, die Abscheidung zu verbessern.

Hingegen wirken sich die Additive bei der Verwendung von K_2PtCl_4 als Precursor sehr positiv auf die Abscheidung aus. Durch das SDS sinkt die Kristallitgröße auf 5 nm und die ECA wird mehr als verdoppelt. Bei einer weiteren Zugabe von Saccharin werden diese Parameter noch einmal geringfügig verbessert.

Neben der Verringerung der Kristallitgröße durch die Verwendung von K_2PtCl_4 , SDS und Saccharin bedingt vor allem die deutliche Reduktion der Agglomeratbildung an der GDE-Oberfläche diese Verbesserung der ECA-Werte. Der Unterschied zu den bisher durchgeführten Abscheidungen mit H_2PtCl_6 ist in Abb. 9.6 gut zu erkennen.

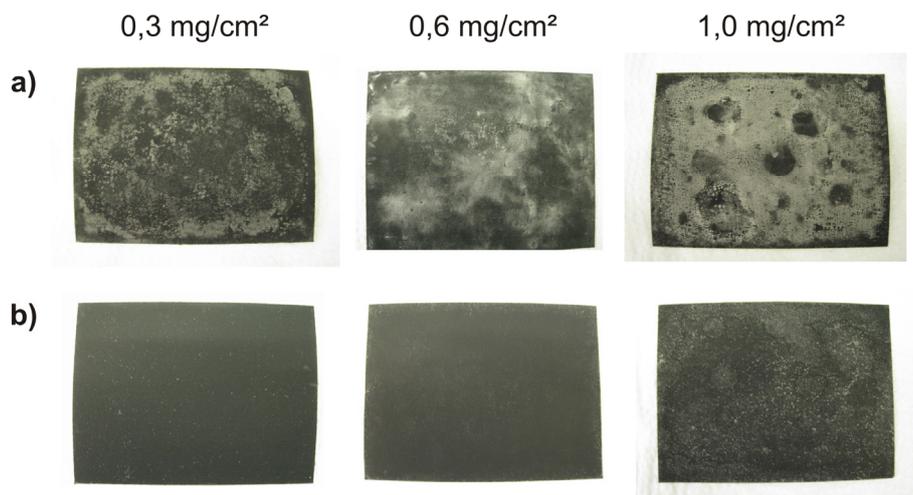


Abb. 9.6: GDE-Oberflächen unter Verwendung von H₂PtCl₆ (a) und K₂PtCl₄ (b) als Precursor bei unterschiedlicher GDE-Beladung

Grund hierfür ist im Wesentlichen die Tatsache, dass es sich beim K₂PtCl₄ um einen nicht hygroskopischen Precursor handelt. Somit verbleibt dieser während der Vorbereitung und der Abscheidung innerhalb der Precursorschicht und die Katalysatoren scheiden sich homogen verteilt innerhalb dieser Schicht ab. Erst bei höheren Beladungen sind hier Agglomerate zu erkennen. Im Gegensatz dazu wandert der hygroskopische H₂PtCl₆-Precursor bei den feuchten Arbeitselektrodenbedingungen im Rahmen dieser Art der elektrochemischen Abscheidung zur GDE-Oberfläche. Somit scheiden sich die Katalysatoren bevorzugt an dieser Oberfläche ab und bilden dort schon bei geringen Beladungen gut sichtbare Agglomerate. Dieses Verhalten konnte durch REM-Aufnahmen mit einem Rückstreudetektor an den Querschnitten der abgeschiedenen GDEs nachgewiesen werden (Abb. 9.7).

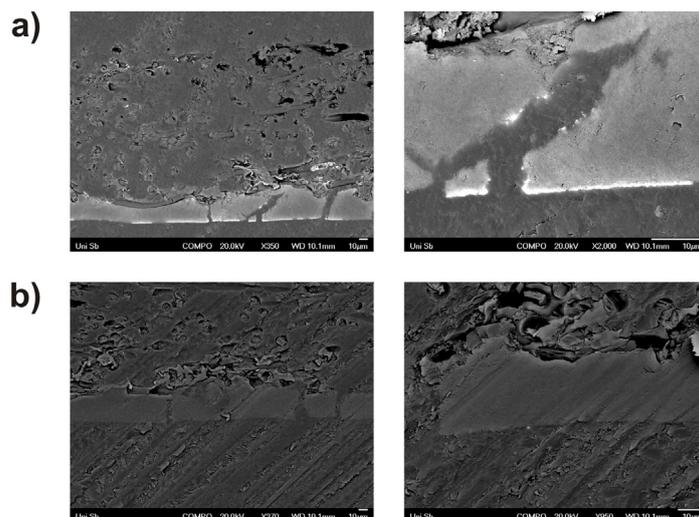


Abb. 9.7: REM-Aufnahmen von GDE-Querschnitten mit H₂PtCl₆ (a) und K₂PtCl₄ (b) als Precursor

Während man das kontrastreiche Platin bei Verwendung von H₂PtCl₆ in einer fast geschlossenen Schicht an der Oberfläche der Precursorschicht abscheidet, ist dieses beim K₂PtCl₄ so fein verteilt, dass man fast keine Agglomerate beobachten kann.

9.2.4 Verwendung eines gelförmigen Elektrolyten über der Membran

Wie bereits in Kap. 9.2.1 dargelegt wurde, ist der Water-Drag durch die Membran und die damit verbundene Bildung einer wässrigen Phase an der abzuschheidenden Probe hier problematisch. Um diesen zu verringern wurde im Folgenden untersucht, ob es möglich ist, den flüssigen Elektrolyten im Gegenelektrodenbereich durch einen gelförmigen zu ersetzen. Hierdurch sollte der Wassertransport zur Probe deutlich verringert werden.

Um einen gelförmigen Elektrolyten herzustellen, wurde der Superabsorber Luquasorb 1280 von der Firma BASF verwendet. Dieses vernetzte Polymer auf Polyacrylsäurebasis ist in der Lage, in einer wässrigen Lösung aufzuquellen und die Lösung im Inneren des Polymernetzwerkes einzuschließen, was zum Gelieren der Lösung führt.

Allerdings wird durch dieses Gelieren wohl auch die ionische Leitfähigkeit des Elektrolyten beeinflusst und es stellt sich die Frage, ob diese Leitfähigkeit überhaupt noch für eine elektrochemische Abscheidung ausreichend ist. Aus diesem Grund wurden die Leitfähigkeiten verschieden stark verdünnter Schwefelsäuren vor und nach dem Gelieren mit Hilfe des Superabsorbers bestimmt (Tab. 9.7). Da die Möglichkeit der Gelbildung von der Ionenstärke der zu bindenden Lösung abhängig ist, waren hierbei unterschiedlich große Mengen des Absorbers notwendig.

Lösung	Menge an Superabsorber [mg/mL]	Leitfähigkeit Lösung [mS/cm]	Leitfähigkeit Gel [mS/cm]
1 M H ₂ SO ₄	200	92,4	-
0,1 M H ₂ SO ₄	45	11,35	3,65
0,01 M H ₂ SO ₄	15	1,43	1,05
MilliQ-Wasser	7	0,7·10 ⁻³	0,31

Tab. 9.7: Leitfähigkeiten der verschiedenen Elektrolyte

Die Herstellung eines Gels unter Verwendung von 1-molarer Säure war nicht möglich, da der verwendete Absorber aufgrund der hohen Ionenstärke diese Säure nicht in ausreichendem Maße aufnehmen kann. Daher scheint die 0,1-molare Säure für die Herstellung eines ausreichend leitfähigen Gels am geeignetsten zu sein. Allerdings nimmt die Leitfähigkeit im Vergleich zum ursprünglich verwendeten Elektrolyten (1-molare H₂SO₄) etwa um den Faktor 25 ab. Aus diesem Grund wurde in einem Vorversuch getestet, ob die elektrochemische Abscheidung noch mit einer 0,01-molarer Säure ohne Zugabe eines Absorbers möglich ist. Wenn dies der Fall ist, sollte aus dem Blickwinkel der ionischen Leitfähigkeit auch der Verwendung des Gels nichts im Wege stehen. Die Ergebnisse der Charakterisierung der so abgeschiedenen Proben sind in Tab. 9.8 zusammen gefasst.

Elektrolyt	ECA [mg-Pt/cm ²]		Kristallite [nm]
	Mittelwert	Standardabw.	
1M H ₂ SO ₄	162	7	7
0,01M H ₂ SO ₄	180	6	7
0,1M H ₂ SO ₄ + Absorber	179	4	6

Tab. 9.8: vergleichende Ergebnisse der Abscheidung mit einem Gelelektrolyten

Die ECA der beiden Abscheidungen mit 0,01-molarer Säure ohne Absorber und 0,1-molarer Säure mit Absorber zeigen etwa die gleichen Ergebnisse und sind geringfügig besser als die ursprüngliche Abscheidung, ohne dabei die Kristallitgröße zu beeinflussen. Diese Verbesserung muss also auf eine verringerte Agglomeration der gebildeten Katalysatoren zurückzuführen sein. Betrachtet man die GDE-Oberfläche mit und ohne Verwendung des Gels (Abb. 9.8), fällt auf, dass sich die Agglomerat-Bildung bei Verwendung des Gels zwar nicht mehr über die gesamte GDE verteilt, aber an einigen Stellen in deutlich stärkerem Maß auftritt.

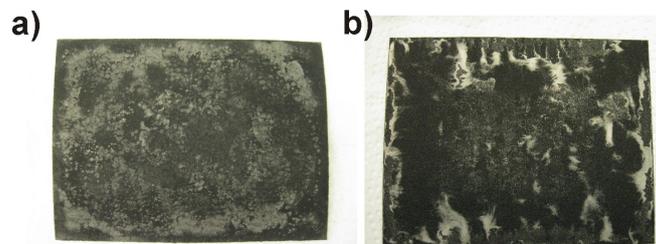


Abb. 9.8: GDE-Oberflächen bei Verwendung von flüssigem (a) und gelförmigem Elektrolyten (b)

Hierfür ist vermutlich der mangelnde Kontakt zwischen Ionomer-Membran und der Probe verantwortlich. Ohne zusätzliche, flüssige Phase auf der Arbeitselektrodenseite ist somit die ionische Kontaktierung der Probe nicht über die gesamte Probenfläche gewährleistet.

Somit bedingt die Verwendung eines gelförmigen Elektrolyten zwar geringfügige Verbesserungen, bringt aber neue Probleme mit sich. Aus diesem Grund wurde dieser Optimierungsschritt bei der vorliegenden Methode der elektrochemischen Abscheidung nicht weiter genutzt. Allerdings wurde sie hier angeführt, da sie der wesentliche Schritt war, der zur Entwicklung einer anderen Methode führte, die in Kapitel 11 dargestellt werden wird.

9.3 Ergebnisse der Abscheidung

Für die Darstellung der Ergebnisse der Abscheidung mit einem flüssigen Elektrolyten sowie einer Ionomer-Membran werden die Ergebnisse der Abscheidungen unter den in Kap. 9.2 optimierten Parametern eingesetzt, ohne jedoch einen gelförmigen Elektrolyten zu verwenden, wie es in Kap. 9.2.4 beschrieben ist. Um Unklarheiten zu vermeiden sind die verwendeten Parameter noch einmal in Tab. 9.9 zusammengefasst.

Pulsdauer t_{on}	0,1 ms
Pulspause t_{off}	0,5 ms
Tastgrad t_g	0,17
Stromdichte	0,8 A/cm ²
Ionomermembran	Nafion 115
Flüssiger Elektrolyt	1M H ₂ SO ₄
Precursor	K ₂ PtCl ₄
Additive	SDS und Saccharin
Proben-Vorbereitung	Überschichten mit n-Hexan

Tab. 9.9: optimierte Parameter für die Abscheidung mit flüssigem Elektrolyten und Membran

9.3.1 Einfluss der Katalysatorbeladung

Ähnlich wie bei der Untersuchung der elektrochemischen Abscheidung mit dem flüssigen Elektrolyten wurde auch bei der Verwendung von flüssigem Elektrolyten sowie Ionomer-Membran betrachtet, wie sich die Beladung der abgeschiedenen GDE auf die ECA der gebildeten Platin-Katalysatoren auswirkt. Die Werte sind in Abb. 9.9 zusammengefasst und aufgetragen.

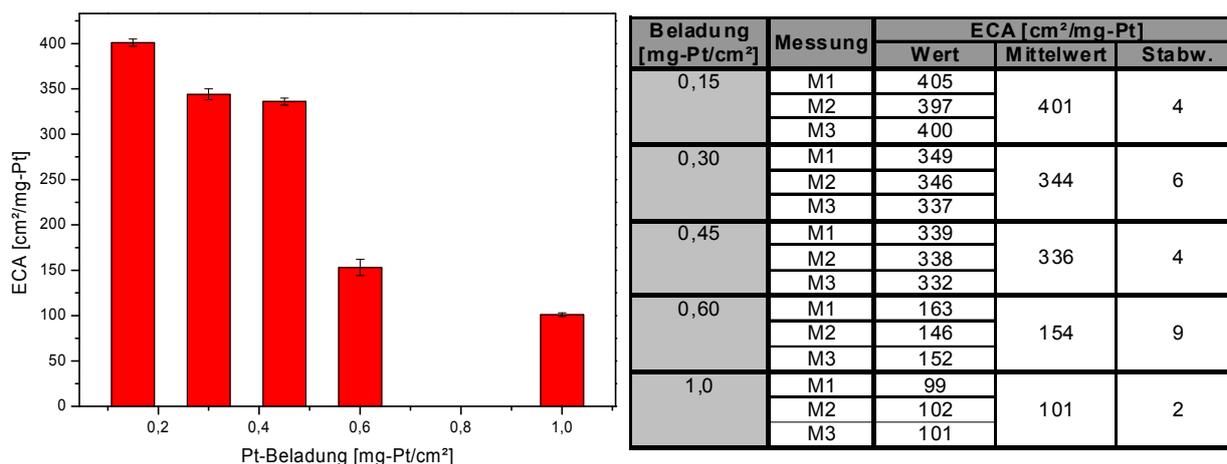


Abb. 9.9: ECA-Werte in Abhängigkeit der GDE-Beladung

Bis zu einer GDE-Beladung von 0,45 mg-Pt/cm² bilden sich bei der optimierten Abscheidung Katalysatoren mit Oberflächen zwischen 330 und 400 cm²/mg-Pt, die nur geringfügig mit zunehmender Beladung abnehmen. Aber bei der weiteren Erhöhung der Beladung sinkt die ECA sehr schnell auf Werte zwischen 100 und 150 cm²/mg-Pt. Um die erhaltenen Werte mit denen der Abscheidung mit dem flüssigen Elektrolyten zu vergleichen, sind die Ergebnisse aus beiden Abscheidemethoden in Abb. 9.10 vergleichend aufgetragen.

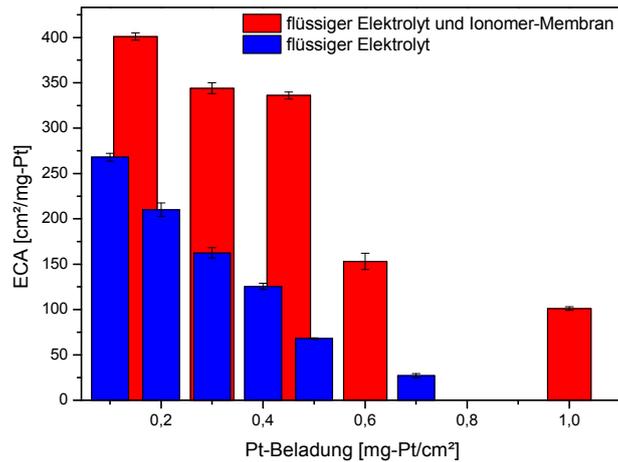


Abb. 9.10: Vergleich der ECA-Werte bei Abscheidungen nach verschiedenen Methoden

Man erkennt deutlich die Verbesserung der abgeschiedenen Katalysatoren durch die optimierte Abscheidung mit flüssigem Elektrolyten sowie einer Ionomer-Membran. Die ECA-Werte liegen hier bei allen Beladungen 100 bis 250 $\text{cm}^2/\text{mg-Pt}$ höher als die vorher erreichten Werte und konnten so bei den mittleren Beladungen mehr als verdoppelt werden.

9.3.2 Betrachtung der Katalysatorstruktur

Betrachtet man die Kristallitgrößen, so sind ebenfalls Unterschiede zu erkennen. Verwendet man ausschließlich einen flüssigen Elektrolyten schwanken die Kristallitgrößen zwischen 8 und 16 nm, ohne klar von der Beladung abhängig zu sein. Bei der zusätzlichen Verwendung der Ionomer-Membran liegen die Werte hingegen zwischen 4 und 11 nm. Die deutlich geringere Kristallitgröße zeigt sich in den XRD-Messungen (Abb. 9.11) der GDEs mit der höchsten Beladung am deutlichsten durch eine stärkere Reflexverbreiterung.

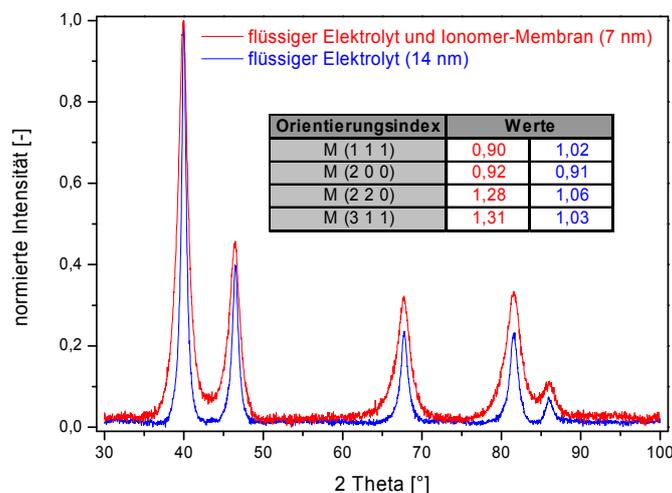


Abb. 9.11: Vergleich der XRD-Messungen der beiden Abscheidemethoden

Außerdem fallen die deutlichen Unterschiede in den Intensitäten der einzelnen Reflexe auf. Im Gegensatz zur Verwendung des flüssigen Elektrolyten, kommt es hier bei den abgeschiedenen Kristalliten zu einer deutlichen Vorzugsorientierung in Richtung der höher indizierten Kristallitflächen 220 und 311.

Neben der Kristallitgröße ist die deutlich verringerte Agglomeratbildung an der GDE-Oberfläche für die Zunahme der spezifischen Platin-Oberflächen verantwortlich. Um dies noch einmal zu verdeutlichen, werden in Abb. 9.12 zwei GDEs aus den beiden verschiedenen Methoden der Abscheidung verglichen. Hierbei zeigt Abb. 9.12 a eine GDE mit einer Beladung von $0,7 \text{ mg-Pt/cm}^2$ aus der Abscheidung mit einem flüssigen Elektrolyten und Abb. 9.12 b eine GDE mit $1,0 \text{ mg-Pt/cm}^2$ aus der Abscheidung mit flüssigem Elektrolyten und Ionomer-Membran.

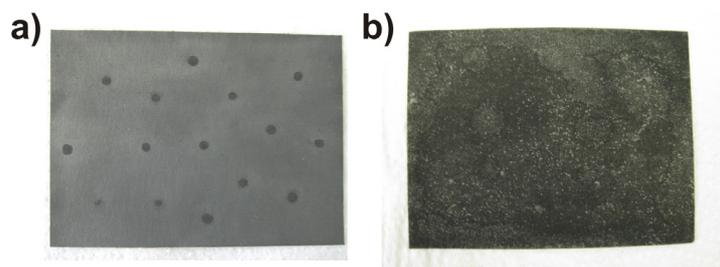


Abb. 9.12: GDE-Oberfläche mit flüssigem Elektrolyten (a) und flüssigem Elektrolyt sowie Membran (b)

Trotz der deutlich höheren Beladung bei der zweiten GDE erkennt man schon mit bloßem Auge die geringere Agglomeration der gebildeten Platin-Partikel. Bei der Betrachtung von TEM-Aufnahmen beider Katalysatoren (Abb. 9.13) ist dieser Sachverhalt ebenfalls zu erkennen.

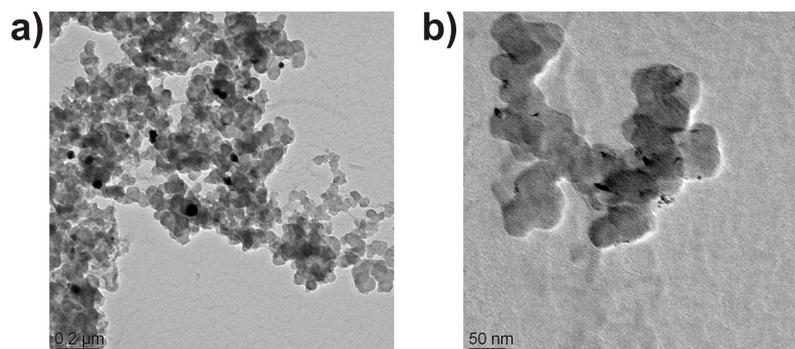


Abb. 9.13: TEM-Aufnahmen mit flüssigem Elektrolyten (a) und flüssigem Elektrolyt sowie Membran (b)

Während die gebildeten Agglomerate bei der Verwendung eines flüssigen Elektrolyten im Bereich von etwa 100 nm liegen, zeigen sich bei der Abscheidung mit flüssigem Elektrolyten sowie Ionomer-Membran lediglich Agglomerate zwischen 10 und 20 nm .

9.3.3 Teststandmessungen

Die abgeschiedenen Proben wurden ausschließlich im DMFC-Teststand charakterisiert, da die Abscheidung für diese Art der Brennstoffzelle das Hauptziel des Projekt war, welches der vorliegenden Arbeit zu Grunde liegt. Des Weiteren wurde fast zeitgleich eine Abscheidemethode entwickelt, die für die niedrigen Beladungen in der NT-H₂-PEMFC besser geeignet ist. Diese Methode wird allerdings erst in Kapitel 10 dargestellt.

In Abb. 9.14 ist das Ergebnis der DMFC-Teststand-Messung im Vergleich mit einer Probe der Abscheidung mit einem flüssigen Elektrolyten sowie einer kommerzielle DMFC-Kathode aufgeführt. Der verwendete kommerzielle Standard ist bereits in Kap. 8 genauer beschrieben. Hierbei wurden nur die Kathoden verglichen, deren Beladung bei allen 3 Proben 1,5 mg-Pt/cm² betrug.

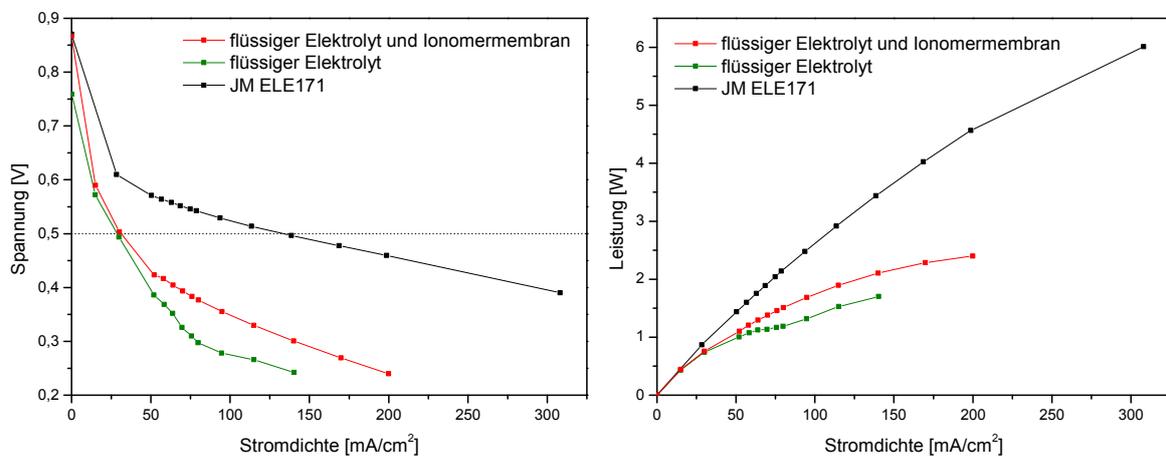


Abb. 9.14: Vergleichende DMFC-Messung der Abscheidemethoden

Durch die Verwendung der in diesem Kapitel vorgestellten und optimierten Abscheidung sind deutliche Verbesserungen der DMFC-Performance zu erkennen. Allerdings wirken sich diese vor allem bei höheren Stromdichten aus, während sich bei geringen Strömen nur geringe Veränderungen zeigen. Lediglich die Klemmenspannung der Zelle liegt hier im Bereich des kommerziellen Standards. Auch hier wurden die Leistungskenndaten der Kathoden im üblichen Betriebspunkt von 500 mV und im Leistungsmaximum bestimmt und in Tab. 9.10 zusammengefasst.

Kathode	@ 500 mV			
	Stromdichte [A/cm ²]	Kathodenbeladung [mg-Pt/cm ²]	Stromeffizienz [A/mg-Pt]	Leistungseffizienz [mW/mg-Pt]
flüssiger Elektrolyt	0,029	1,5	0,019	12,6
flüssiger Elektrolyt und Membran	0,031	1,5	0,021	13,4
ELE171	0,133	1,5	0,089	57,6

Kathode	ECA [cm ² /mg]	Kristallite [nm]	Leistungsdichte [W/cm ²]	
			@ 500 mV	maximal
flüssiger Elektrolyt	34	14	0,019	0,034
flüssiger Elektrolyt und Membran	86	9	0,020	0,048
ELE171	683	4-5	0,066	0,120

Tab. 9.10: Leistungsdaten der DMFC-Messungen im Vergleich

Betrachtet man die Zunahme der Leistungsfähigkeit der GDE beim Betriebspunkt, kann diese durch die beschriebene Methode der Abscheidung um etwa 6% verbessert werden, während sie im Leistungsmaximum gar um etwa 40% zunimmt. Während die ECA-Werte um den Faktor 2,5 zunehmen, verringert sich hier die Kristallitgröße nur um 35%. Die Zunahme der ECA ist also, wie bereits erwähnt, auch auf die verringerte Agglomeratbildung zurückzuführen. Dennoch liegt noch etwa der Faktor 4 zwischen der Leistungsfähigkeit der abgeschiedenen Probe und dem kommerziellen Standard, betrachtet man die ECA, sogar der Faktor 8.

Somit erscheint auch diese Abscheidungsmethode nicht geeignet zu sein, um DMFC-GDEs mit hohen Beladungen abzuscheiden. Neben der hohen Kristallitgröße kommt es auch hier noch zu Agglomeratbildung, auch wenn diese im Vergleich zur Abscheidung mit dem flüssigen Elektrolyten deutlich verringert wurde. Die schnelle Abnahme der ECA mit zunehmender Beladung verhindert somit die Anwendbarkeit für DMFC-GDEs.

9.4 Genauere Betrachtung des Abscheidvorganges

In Analogie zu den Untersuchungen in Kapitel 8.3 wurden auch hier GEIS-Messungen verwendet um den Abscheidvorgang sowie die auftretenden Widerstände in der Abscheidzelle zu untersuchen. Hierzu wurden Messungen an einer Ruß/Ionomer-Schicht, einer fertig abgeschiedenen GDE sowie imprägnierten Abscheidungsproben durchgeführt, die in Abb. 9.15 dargestellt sind.

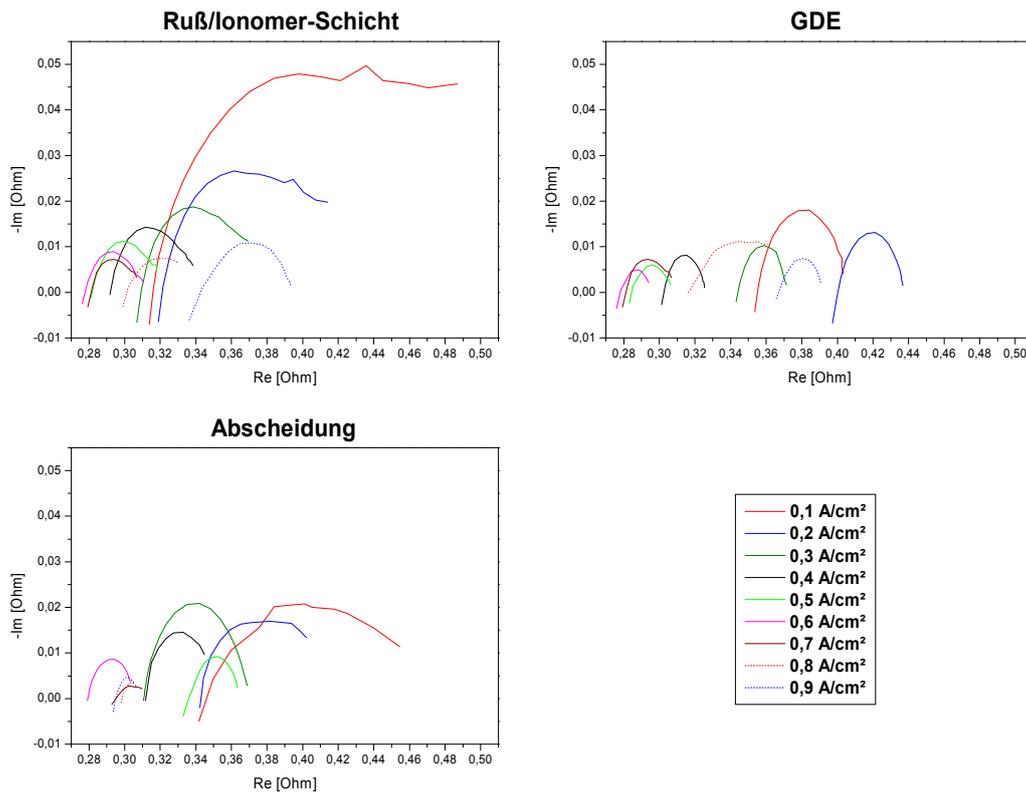


Abb. 9.15: GEIS-Messungen bei der Abscheidung mit flüssigem Elektrolyten und Ionomer-Membran

Generell ist hier zu beobachten, dass sich der Verlauf von Elektrolytwiderstand sowie Durchtrittsreaktion nicht so klar zeigt, wie dies bei der Abscheidung mit dem flüssigen Elektrolyten der Fall war. Allerdings sind auch Ähnlichkeiten zwischen den beiden Abscheidungen zu erkennen. Denn auch hier unterscheiden sich die Messungen an der Ruß/Ionomer-Schicht deutlich von den beiden anderen Messungen. Um die Ergebnisse der verschiedenen Messungen besser vergleichen zu können, sind diese in Tab. 9.11 zusammen gefasst.

j [A/cm ²]	Ruß/Ionomer-Schicht		GDE		Abscheidung	
	R _E [mOhm]	R _D [mOhm]	R _E [mOhm]	R _D [mOhm]	R _E [mOhm]	R _D [mOhm]
0,1	315,4	160,5	355,1	50,4	345,9	122,7
0,2	321,0	86,8	400,4	37,0	342,9	68,1
0,3	308,9	59,6	344,2	28,6	310,8	58,9
0,4	291,7	44,9	302,6	23,0	311,8	40,7
0,5	281,3	37,8	284,6	23,6	335,9	27,9
0,6	277,4	31,7	277,9	16,7	279,4	25,4
0,7	280,8	25,8	281,3	24,6	395,5	19,0
0,8	301,4	37,8	316,6	49,3	398,4	12,3
0,9	342,2	54,3	367,0	23,9	395,1	14,2

Tab. 9.11: Zusammenfassung der Ergebnisse aus den GEIS-Messungen

Die auftretenden Elektrolytwiderstände liegen bei den 3 Messungen zwischen 270 und 400 Milliohm und nehmen tendenziell mit zunehmender Stromdichte ab. Allerdings tritt hier das Phänomen auf, dass dieser Widerstand bei Stromdichten über 0,6 A/cm² wieder zunimmt. Dies ist darauf zurückzuführen, dass bei den sehr hohen

Stromdichten so viel Wasserstoff an der Arbeitselektrode entwickelt wird und sich so unter der Ionomer-Membran Gasblasen bilden, die den Kontakt zwischen der Membran und der Probe erschweren. Generell liegt der Elektrolytwiderstand im gleichen Bereich, in dem er auch bei der Abscheidung mit dem flüssigen Elektrolyten lag. Somit ist es durch den zusätzlichen Einsatz der Membran nicht gelungen, diesen Widerstand so deutlich zu senken, wie es erhofft wurde.

Bei allen drei Messungen ist jeweils nur eine Durchtrittsreaktion zu erkennen, die der Wasserstoffentwicklung an der Arbeitselektrode entspricht. Bei allen Stromdichten ist der auftretende Durchtrittswiderstand dieser Reaktion bei der Ruß/Ionomer-Schicht deutlich höher als an der GDE und im Verlauf der Abscheidung, was auf die katalytische Wirkung des vorhandenen oder gebildeten Platins zurückzuführen ist. Auch dieser Widerstand nimmt tendenziell mit zunehmender Stromdichte ab. Allerdings wird auch diese Tendenz durch die Problematik der ionischen Kontaktierung über die gesamte Probenfläche beeinflusst.

Gemäß der bereits dargelegten Gleichungen Glg. 8.1 bis Glg. 8.3, wurde auch bei dieser Art der elektrochemischen Abscheidung die Coulomb-Effizienz berechnet und in Tab. 9.12 zusammen gefasst.

$Q_{\text{benötigt}}$	14,8 C
$Q_{\text{geflossen}}$	9180 C
Coulomb-Effizienz	0,2%

Tab. 9.12: Coulomb-Effizienz bei der Abscheidung mit flüssigem Elektrolyten und Ionomer-Membran

Somit werden auch bei dieser Abscheidung deutlich weniger als 1% der geflossenen Ladung dazu genutzt, den Precursor elektrochemisch zu reduzieren. Die restliche Ladung führt zur Entwicklung von Wasserstoff an der Arbeitselektrode, der so den vorliegenden Precursor wiederum chemisch reduzieren kann.

9.5 Fazit der Abscheidung mit flüssigem Elektrolyten sowie Ionomer-Membran

Wie in diesem Kapitel gezeigt wurde, ist die Abscheidung unter Verwendung eines flüssigen Elektrolyten sowie einer Ionomer-Membran nicht dazu geeignet, GDEs mit Beladungen über 0,5 mg-Pt/cm² herzustellen, wie sie für die DMFC und die HT-H₂-PEMFC benötigt werden. Bei geringeren Beladungen ist es jedoch gelungen, die ECA-Werte und somit der katalytischen Aktivität signifikant zu erhöhen, ohne jedoch die Leistungsfähigkeit der kommerziellen Katalysatoren zu erreichen. Diese Verbesserung ist im Wesentlichen auf die Verwendung eines nicht-hygroscopischen Precursors und der Additive SDS und Saccharin zurückzuführen. Durch die Optimierung konnte auch die Problematik der elektrochemischen Abscheidung auf großen Elektrodenflächen im Bereich von 50 cm² verringert werden.

Auch bei dieser Art der Abscheidung ist es allerdings nicht gelungen, die in 3.3 dargelegten Anforderungen an die elektrochemische Abscheidung von Katalysatoren in der 3-Phasen-Zone zu erfüllen. Es herrschen noch immer sehr feuchte

Bedingungen an der Arbeitselektrode und somit kann die ionische Leitfähigkeit während der Abscheidung nicht nur über das Ionomer in der Precursorschicht, sondern auch über eine flüssige Phase erfolgen. Des Weiteren überwiegt hier die Nebenreaktion der Wasserstoffentwicklung deutlich die Precursor-Reduktion, wie an der berechneten Coulomb-Effizienz ersichtlich ist.

Aus dem Blickwinkel der auftretenden Kontaktwiderstände sind diese mit Werten von 270 bis 400 Milliohm auch hier noch sehr hoch und führen zu starken Spannungsabfällen über die Abscheidzelle.

Alle hier aufgezeigten, negativen Aspekte der Abscheidung mit flüssigem Elektrolyten und einer Ionomer-Membran genauso wie bei der ausschließlichen Verwendung eines flüssigen Elektrolyten führten zur Entwicklung der Abscheidmethode die in Kapitel 10 vorgestellt wird.

Die wesentlichen Ergebnisse der in diesem Kapitel vorgestellten und optimierten Abscheidung sind noch einmal in Tab. 9.13 zusammengefasst, um die Übersichtlichkeit im Rahmen der vorliegenden Arbeit zu verbessern.

ECA	@ 0,15 mg-Pt/cm ²	401 cm ² /mg-Pt
	@ 0,45 mg-Pt/cm ²	336 cm ² /mg-Pt
	@ 1,5 mg-Pt/cm ²	86 cm ² /mg-Pt
Kristallite	@ 0,15 mg-Pt/cm ²	5 nm
	@ 0,45 mg-Pt/cm ²	10 nm
	@ 1,5 mg-Pt/cm ²	9 nm
NT-H₂-PEMFC	Leistungseffizienz @ 650 mV	-
	Leistungsdichte @ 650 mV	-
DMFC	Leistungseffizienz @ 500 mV	13,4 mW/mg-Pt
	Leistungsdichte @ 500 mV	20 mW/cm ²
Abscheidung	Elektrolytwiderstand	270-400 mOhm
	Durchtrittswiderstand (H ₂ -Entwicklung)	17-160 mOhm
	Coulomb-Effizienz	0,2%

Tab. 9.13: Zusammenfassung der Ergebnisse bei der Abscheidung mit einem flüssigen Elektrolyten sowie einer Ionomer-Membran

10 Elektrochemische Abscheidung mit einer Wasserstoff-Verzehr-Anode

Im Folgenden wird nun das vollständig neue Verfahren der Abscheidung mit einer Wasserstoff-Verzehr-Anode (WVA) vorgestellt. Für die Erfindung dieser Art der Abscheidung waren zunächst zwei Gedankengänge grundlegend, die zu einer Verbesserung der elektrochemischen Abscheidung führen sollten. Zum einen ist es zwingend notwendig, eine flüssige Phase an der Arbeitselektrode zu vermeiden, um die Katalysatoren an Stellen mit Kontakt zum Ionomer in der Katalysatorschicht abzuscheiden. Aus diesem Grund sollte auf die Verwendung eines flüssigen Elektrolyten vollständig verzichtet werden. Zum anderen sollte die chemische Energie, die im Wasserstoff gespeichert ist, dazu genutzt werden, die für die Precursor-Reduktion benötigte Spannung zu verringern. Diese Energie muss allerdings elektrochemisch und nicht chemisch genutzt werden, um den Kontakt der abgeschiedenen Katalysatoren zur elektronenleitenden Phase zu gewährleisten.

10.1 Aufbau und Prinzip der Abscheidung

Da auf den Einsatz eines flüssigen Elektrolyten verzichtet werden soll, wird auch hier eine Ionomer-Membran verwendet, um den ionischen Kontakt zwischen Gegenelektrode und Probe zu gewährleisten. Diese Membran benötigt eine gewisse Feuchte um ionisch leitfähig zu sein. Ohne die Verwendung eines wässrigen Elektrolyten ist es somit notwendig, ein befeuchtetes Gas zu verwenden, wie es bereits in einer früher im Arbeitskreis entwickelten Abscheidemethode^{85,116-118} eingesetzt wurde. Allerdings wurde bei dieser Methode der gesamte Aufbau in einer wasserdampfgesättigten Atmosphäre platziert und so wurde auch die Arbeitselektrode und damit die Precursorschicht befeuchtet. Dies kann zur Bildung einer flüssigen Phase innerhalb dieser Schicht führen und so zum einen das Precursorsalz mobilisieren und zum anderen eine alternative, ionenleitende Phase darstellen. Da dies verhindert werden sollte, wird an der Arbeitselektrode ein zweites, trockenes und inertes Gas verwendet, das die sich eventuell bildende Flüssigphase entfernen soll. Somit wird im angestrebten Aufbau eine Ionomer-Membran verwendet, auf deren Seiten zwei unterschiedliche Gase fließen, die sich nicht durchmischen sollen. Dies entspricht vom Aufbau her einer PEMFC und daher wurde die Abscheidenzelle auch dementsprechend aufgebaut. Das Prinzip und der Aufbau der so entwickelten Abscheidung sind in Abb. 10.1 dargestellt.

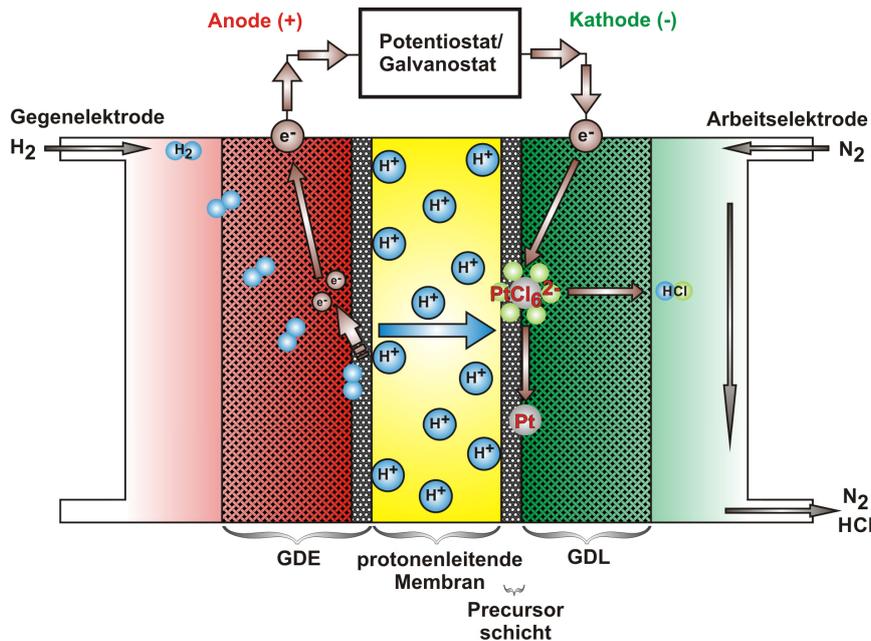


Abb. 10.1: Prinzip der Abscheidung mit einer Wasserstoffverzehr-anode

Auf der Gegenelektroden­seite muss eine Oxidation als Gegenreaktion zur Precursor-Reduktion an der Arbeitselektrode ablaufen. Da nur geringe Wassermengen in diesem Aufbau verwendet wurden, wurde hierzu Wasserstoff verwendet, der zu Protonen reduziert wird. Dieser Wasserstoff wird im Verlauf der Abscheidung verbraucht und somit handelt es sich bei der Gegenelektrode um eine Wasserstoff-Verzehr-Anode (WVA). Um die Überspannung dieser Reaktion so gering wie möglich zu halten, wurde hierfür eine platinhaltige GDE als Elektrode verwendet. Die entstehenden Protonen wandern durch die Ionomer-Membran zur kathodischen Arbeitselektrode, während die Elektronen über einen äußeren Stromkreis mit einem Galvanostaten oder Potentiostaten zur Arbeitselektrode gelangen und dort den Precursor reduzieren. Die entstehenden Nebenprodukte sowie auftretende Feuchtigkeit werden mit Hilfe des trockenen Inertgasstroms von der Arbeitselektrode abgeführt.

Generell sind hier an der Arbeitselektrode wieder zwei Reaktionen möglich, die gegeneinander konkurrieren. Zum einen ist dies die erwünschte Precursor-Reduktion und zum anderen die Wasserstoffentwicklung durch die Reduktion der vorhandenen Protonen als Nebenreaktion.

Der Aufbau im Inneren der Abscheidenzelle ist einer MEA sehr ähnlich, nur dass an der Arbeitselektrode keine GDE, sondern die abzuscheidende Probe platziert wird. Um die auftretenden Kontaktwiderstände zu minimieren, wurde die Gegenelektrode mit der Ionomer-Membran zu einer Halb-MEA heißverpresst. Die Probe selbst wird nicht mit der Membran verpresst, sondern lediglich auf die Membran aufgelegt. Dieser Aufbau wird in einem Brennstoffzellegehäuse platziert und dieses mit einem definierten Anpressdruck verschraubt. Somit wird die Probe im Inneren fest auf die Membran aufgedrückt. Der verwendete Anpressdruck ist nicht bekannt, aber konstant, da die acht verwendeten Schrauben beim Schließen der Zelle mit einem definierten Drehmoment von 200 N·cm angezogen werden.

Die Optimierung der Abscheidung erfolgte auf einer Probengröße von 50 cm² und der Aufbau der gesamten Abscheidung ist in Abb. 10.2 dargestellt.

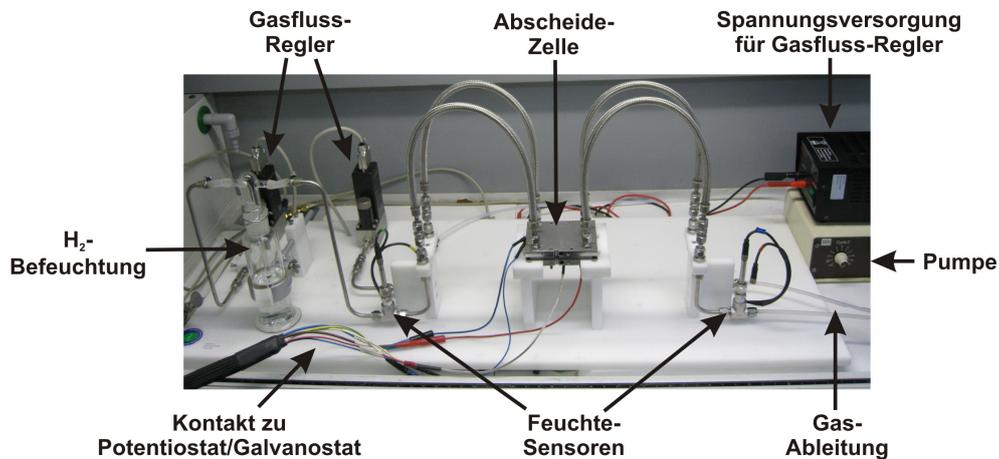


Abb. 10.2: Aufbau der Abscheidung mit einer Wasserstoffverzehranode

Die Verwendung der Wasserstoff-Oxidation als Gegenreaktion eröffnet bei dieser Art der elektrochemischen Abscheidung eine Möglichkeit, die bei keiner der bisher bekannten Methoden vorhanden ist. Da diese Reaktion am Platin der Gegenelektroden-GDE eine sehr geringe Überspannung besitzt, ändert sich das Gegenelektroden-Potential nur geringfügig bei einer Zunahme der Stromdichte. So ist es möglich, diese Elektrode zusätzlich als Referenzelektrode zu verwenden. Da dennoch geringe Potentialänderungen auftreten, bezeichnet man eine solche Referenzelektrode als dynamische Wasserstoffelektrode (dynamic hydrogen electrode, DHE). Somit ist es möglich das Arbeitselektroden-Potential auf diese DHE zu beziehen und so auch auf großen Flächen, wie den verwendeten 50 cm², gut zu kontrollieren. In dem hier vorgestellten Setup kann also sowohl eine galvanostatische wie auch eine potentiostatische Abscheidung im 2-Elektroden-Setup verwirklicht werden.

Neben den geforderten, trockenen Bedingungen an der Arbeitselektrode sollte es durch die potentiostatische Arbeitsweise mit der WVA auch möglich sein, die unerwünschte Nebenreaktion der Wasserstoffentwicklung zu vermeiden, die zu einer chemischen Reduktion des Precursors führen kann. Dies ist leicht zu verstehen, wenn man den schematischen Verlauf der Überspannungen betrachtet, die bei den Reaktionen mit der Wasserstoff- und der Wasseroxidation als Gegenreaktion auftreten (Abb. 10.3).

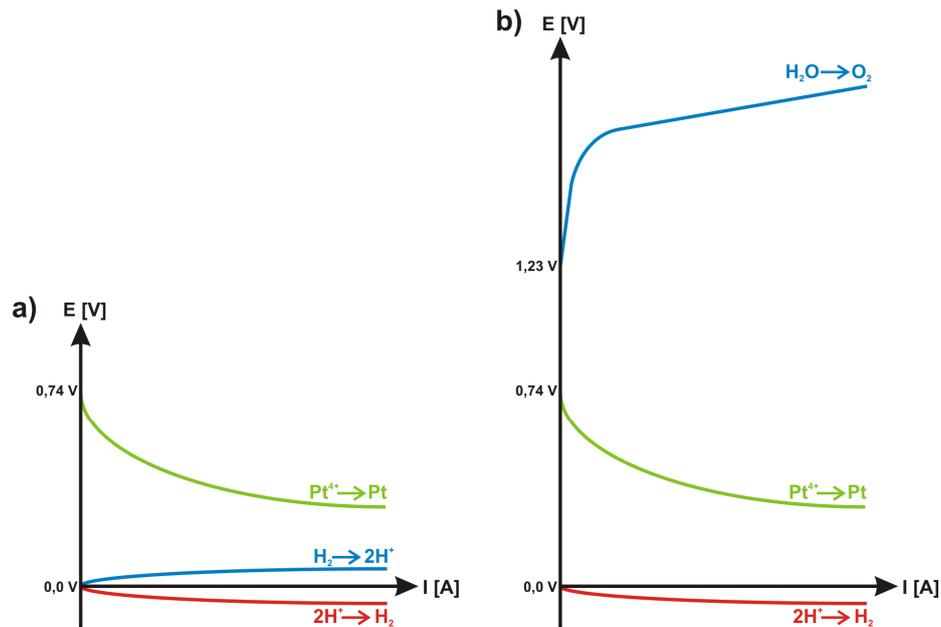


Abb. 10.3: Schema der Überspannungen bei Abscheidung mit Wasserstoff- (a) und Wasseroxidation (b) als Gegenreaktion

Bei der erwünschten Precursorabscheidung (grün) sowie der unerwünschten Nebenreaktion der Wasserstoffentwicklung (rot) an der Arbeitselektrode handelt es sich um Reduktionen, die eine negative Überspannung besitzen. Die Reaktionen an der Gegenelektrode, die Wasserstoff- bzw. Wasseroxidation, besitzen hingegen positive Überspannungen. Diese Reaktionen stellen im Falle einer potentiostatischen Abscheidung im 2-Elektroden-Setup den Bezugspunkt dar, auf den das Arbeitselektroden-Potential bezogen wird und sind jeweils blau dargestellt.

Bei der Abscheidung mit einer WVA (Abb. 10.3 a) ist die Wasserstoffentwicklung an der Arbeitselektrode nur bei negativen Potentialen gegen die DHE als Bezugspunkt möglich, während die gewünschte Abscheidung auch schon bei positiven Werten stattfinden kann. Solange also das angelegte Potential positiv bleibt, ist die unerwünschte Nebenreaktion nicht möglich und der Precursor sollte rein elektrochemisch abgeschieden werden. Außerdem ist hier zu beobachten, dass mit abnehmender Potentialdifferenz zwischen beiden Elektroden die Stromdichte der Abscheidung zunimmt. Dies entspricht dem Verhalten einer galvanischen Zelle unter Nutzung der chemischen Energie des Wasserstoffs.

Im Gegensatz dazu ist bei der Abscheidung mit der Wasseroxidation als Gegenreaktion (Abb. 10.3 b) generell ein negatives Potential nötig, um den Precursor zu reduzieren, aber auch um Wasserstoff an der Arbeitselektrode zu entwickeln. Da die Überspannung der Wasseroxidation um ein Vielfaches größer ist als die der Wasserstoffentwicklung ist es praktisch unmöglich, die Wasserstoffentwicklung während der Abscheidung zu vermeiden. Somit kann es vor allem bei hohen Stromdichten neben der elektrochemischen auch zu einer chemischen Reduktion des Precursors kommen. Hier nimmt des Weiteren die Potentialdifferenz zwischen den Elektroden mit zunehmender Stromdichte zu, was dem Verhalten einer Elektrolysezelle entspricht.

Neben der angestrebten Vermeidung der Nebenreaktion kann durch die Verwendung einer WVA also auch die benötigte Spannung bei der Abscheidung drastisch verringert werden. Während bei Zellen mit Wasseroxidation Spannungen von mindestens 2 V nicht unüblich sind, kann hier mit sehr geringen Spannungen von wenigen Millivolt gearbeitet werden. Sogar die Abscheidung durch eine Kurzschluss-Schaltung ohne Spannungsdifferenz ist möglich, wie später noch aufgezeigt wird. Somit kann die für die Abscheidung benötigte, elektrische Leistung stark reduziert werden. Der elektrische Energiebedarf bei der Abscheidung nimmt also stark ab, was durch die Nutzung der chemisch im Wasserstoff gespeicherten Energie ermöglicht wird.

10.2 Optimierung der Abscheidung

Da bei der Abscheidung unter Verwendung einer WVA sowohl im galvanostatischen wie auch im potentiostatischen Modus gearbeitet werden kann, wird im Folgenden die Optimierung der beiden Modi zunächst getrennt voneinander beschrieben. Auch hier stellen die vorgestellten Optimierungen nur einen Teil der durchgeführten Arbeiten dar.

10.2.1 Optimierung der galvanostatischen Abscheidung

Zur Verbesserung der galvanostatischen Abscheidung wurden verschiedene Versuchsreihen an imprägnierten Proben mit einer konstanten Katalysatorbeladung von 1,0 mg-Pt/cm² und standardmäßig mit H₂PtCl₆ als Precursor durchgeführt.

Verwendetes Abscheideprofil und Tastgrad

Es wurden drei verschiedene Profile für die galvanostatische Abscheidung unter Verwendung einer WVA getestet, die in Abb. 10.4 dargestellt sind. Die Stromdichte mit 0,3 A/cm² sowie die Gesamtpulsdauer mit 15 Minuten wurden hierbei konstant gehalten. Auch die verwendeten Gasflüsse wurden mit 150 mL/min auf der Wasserstoffseite und 300 mL/min auf der Stickstoffseite nicht verändert.

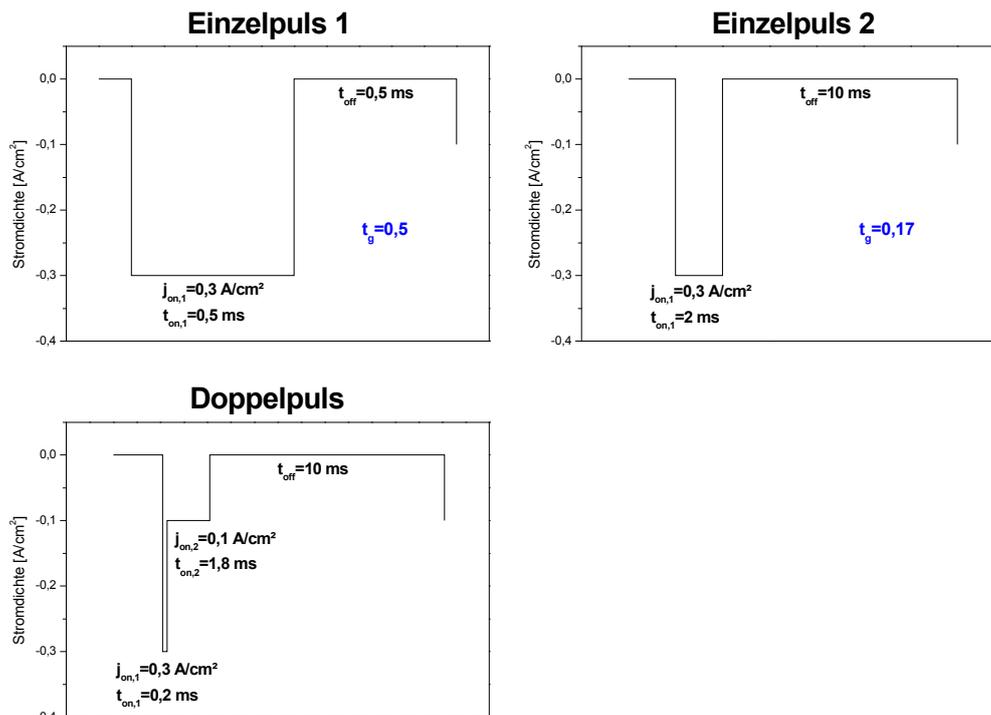


Abb. 10.4: Verwendete Pulsprofile bei der galvanostatischen WVA-Abscheidung

Die abgeschiedenen Proben wurden im Rahmen des Screenings auf die resultierende ECA und die Kristallitgröße untersucht. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Tab. 10.1 zusammengefasst.

Pulsprofile	$t_{on,1}$ [ms]	$j_{on,1}$ [A/cm ²]	$t_{on,2}$ [ms]	$j_{on,2}$ [A/cm ²]	t_{off} [ms]	t_g [-]	ECA [cm ² /mg-Pt]	Kristallite [nm]
Einzelpuls 1	0,5	0,3	-	-	0,5	0,5	22,1	14
Einzelpuls 2	2	0,3	-	-	10	0,17	71,2	7
Doppelpuls	0,2	0,3	1,8	0,1	10	-	53,7	11

Tab. 10.1: Ergebnisse der galvanostatischen WVA-Abscheidung mit verschiedenen Pulsprofilen

Man erkennt deutlich, dass die Verwendung vom Einfachpuls 2 mit geringem Tastgrad die besten Ergebnisse zeigt, wie dies auch schon bei der Abscheidung mit einem flüssigen Elektrolyten sowie einer Ionomer-Membran der Fall war. Durch die längere Pulspause kann sich die Konzentration der Precursorionen in der Diffusionsgrenzschicht wieder erhöhen, wodurch die Precursor-Reduktion während des Pulses vereinfacht wird. Hierdurch werden Katalysatoren mit der geringsten Kristallitgröße sowie der höchsten ECA abgeschieden. Allerdings ist Letztere noch auf einem sehr geringen Niveau.

Einfluss der Gasflüsse

Mit dem optimierten Einzelpuls 2 wurde im Anschluss untersucht, inwiefern die verwendeten Gasflüsse auf der Arbeits- und Gegenelektroden-seite einen Einfluss auf die Abscheidung haben (Tab. 10.2).

H ₂ -Fluss [mL/min]	N ₂ -Fluss [mL/min]	ECA [cm ² /mg-Pt]	Kristallite [nm]
50	300	68,6	8
100	300	73,6	7
150	300	71,2	7
150	200	70,1	8
150	100	67,3	10
150	0	21,2	12

Tab. 10.2: Ergebnisse der Untersuchung der Gasflüsse bei der galvanostatischen WVA-Abscheidung

Der Wasserstofffluss an der Gegenelektrode besitzt keine merkliche Auswirkung. Allerdings ist es zunächst verwunderlich, dass selbst bei einem Fluss von 50 mL/min keine deutlichen Veränderungen auftreten. Denn hier reicht der Wasserstofffluss nicht aus, um den Strom von 15 A durch die reine Wasserstoffoxidation zu gewährleisten. Somit wird in diesem Fall auch ein Teil des Wassers oxidiert und es kommt an der Gegenelektrode zu einer Mischpotential-Bildung. Bei der galvanostatischen Reaktionsführung ist dies jedoch nicht gravierend und die Wasserstoff-Entwicklung an der Arbeitselektrode kann ohnehin nicht verhindert werden.

Bei der Betrachtung des Stickstoffflusses fällt auf, dass die Kristallitgröße mit abnehmendem Fluss zunimmt und die ECA tendenziell abnimmt. Letzteres wird allerdings erst beim Abschalten des Stickstoffstroms richtig deutlich. Zurückzuführen ist dieses Verhalten auf ein zunehmend feuchtes Milieu an der Arbeitselektrode, da dort die Feuchte nicht mehr ausreichend abtransportiert wird.

Aus diesen Gründen wird bei den folgenden Abscheidungen mit einem Wasserstofffluss von 150 mL/min und einem Stickstofffluss von 300 mL/min gearbeitet.

Pulsdauer und Pulspause

In dieser Versuchsreihe wurde neben der Stromdichte, der Gesamtpulsdauer und den Gasflüssen auch der Tastgrad konstant gehalten. Nur die Dauer des Pulses und der Pulspause wurden in einem gleichbleibenden Verhältnis variiert. Die durchgeführten Variationen sowie deren Auswirkungen sind in Tab. 10.3 aufgeführt.

t _{on} [ms]	t _{off} [ms]	GDE-Beladung [mg-Pt/cm ²]	ECA [cm ² /mg-Pt]	Kristallite [nm]
5	25	0,77	64,1	13
2	10	0,74	71,2	7
1	5	0,80	77,0	9
0,5	2,5	0,76	121,5	7
0,1	0,5	0,36	135,1	8

Tab. 10.3: Einfluss von Pulsdauer und Pulspause auf ECA und Kristallitgröße bei der galvanostatischen WVA-Abscheidung

Man erkennt eine deutliche Zunahme der ECA mit abnehmender Länge von Puls und Pulspause. Bei sehr langen Pulsen fällt außerdem auf, dass sich die Kristallitgröße

annähernd verdoppelt, während bei den anderen Abscheidungen kein deutlicher Einfluss auf diesen Parameter auftritt. Hier kommt es während des langen Pulses zu einem deutlichen Kristallitwachstum.

Eine Abscheidung mit der Pulsdauer von 0,1 ms erscheint jedoch auch nicht sinnvoll, da sich hier deutlich weniger Platin abscheidet als bei den anderen Abscheidungen. Da die GDE-Beladung einen starken Einfluss auf die ECA der gebildeten Katalysatoren besitzt, ist somit der Einfluss der Pulsdauer hier nicht genau zu bestimmen und eine weitere Erhöhung der Gesamtabscheidezeit erscheint auch nicht sinnvoll. Somit ist die Verwendung eines Pulses von 0,5 ms und einer Pulspause von 2,5 ms für diese Art der Abscheidung am besten geeignet.

Einfluss der Stromdichte

Um den verwendeten Abscheidepuls abschließend zu optimieren, wurde die Stromdichte variiert, da diese neben dem Einfluss auf die abgeschiedenen Katalysatoren einen direkten Einfluss auf die Gesamtabscheidezeit hat, wie in Tab. 10.4 deutlich zu erkennen ist.

j_{on} [A/cm ²]	Abscheidedauer [min]	GDE-Beladung [mg-Pt/cm ²]	ECA [cm ² /mg-Pt]	Kristallite [nm]
0,8	34	0,71	94,7	9
0,5	54	0,77	118,4	6
0,3	90	0,76	121,5	7
0,2	135	0,69	115,5	7
0,1	270	0,39	131,7	6

Tab. 10.4: Auswirkungen der Stromdichte auf die Abscheidung bei der galvanostatischen WVA-Abscheidung

Bei der Verwendung der hohen Stromdichten von 0,5 und 0,8 A/cm² erwärmt sich die Abscheidenzelle deutlich, was den Vergleich dieser Abscheidungen mit den anderen erschwert und sich scheinbar auch negativ auf die Güte der gebildeten Katalysatoren auswirkt. Die Variation der Stromdichte zwischen 0,1 und 0,3 A/cm² besitzt keinen deutlichen Einfluss auf die Abscheidung. Allerdings scheidet sich bei 0,1 A/cm² deutlich weniger Platin ab als dies bei den anderen Proben der Fall ist. Um die Gesamtabscheidedauer nicht unnötig zu erhöhen, wird bei der galvanostatischen Abscheidung somit eine Stromdichte von 0,3 A/cm² verwendet.

Precursor und Additive

In Kap. 9.2.3 konnte gezeigt werden, dass sich die Abscheidung dort deutlich verbessert, wenn man anstelle des H₂PtCl₆ den zweiwertigen Precursor K₂PtCl₄ und die Additive SDS und Saccharin verwendet. Allerdings scheiden sich bei der Übertragung auf die Abscheidung mit einer WVA keine merklichen Mengen an Platin in der Precursorschicht ab. Grund hierfür ist die deutlich geringere Löslichkeit des K₂PtCl₄ und die trockenen Bedingungen bei dieser Art der Abscheidung. Die verwendeten Precursoren müssen sich zuerst etwas lösen und Ionen bilden um

abscheidbar zu sein. Dies scheint hier nicht möglich und so wird weiterhin H_2PtCl_6 als Precursor verwendet. Bei der in Kap. 10.2.2 dargestellten, potentiostatischen Abscheidung besteht das gleiche Problem, weshalb diese Methode dort nicht mehr aufgeführt wird.

Einfluss der Katalysatorbeladung

Nach den bisher aufgezeigten Optimierungen der galvanostatischen Abscheidung unter Verwendung einer WVA soll nun noch dargelegt werden, wie sich die GDE-Beladung auf die Ergebnisse der elektrochemischen Abscheidung auswirkt. Daher wurden, analog zu den bisher vorgestellten Abscheidemethoden, GDEs mit unterschiedlicher Beladung abgeschieden und charakterisiert (Abb. 10.5).

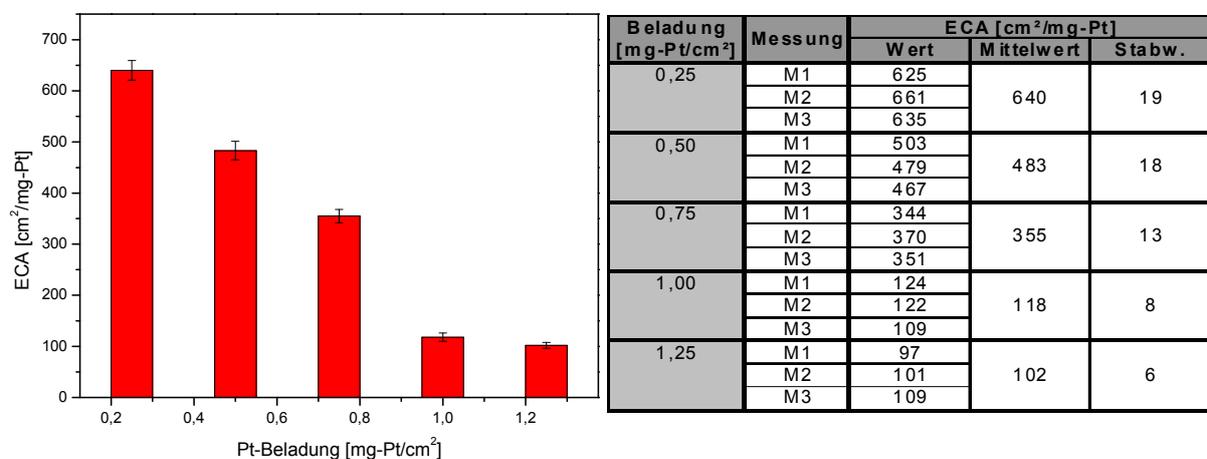


Abb. 10.5: Einfluss der GDE-Beladung auf die ECA-Werte bei der galvanostatischen WVA-Abscheidung

Auch hier nimmt die ECA deutlich mit zunehmender GDE-Beladung ab. Sie erreicht aber bei der niedrigsten, untersuchten Beladung von 0,25 mg-Pt/cm² einen Wert von knapp 650 cm²/mg-Pt und erreicht somit erstmals einen Bereich, in dem auch die kommerziell erhältlichen Katalysatoren liegen. Bei den für die NT-H₂-PEMFC typischen Beladungen von 0,4 bis 0,5 mg-Pt/cm² ergeben sich Werte von etwa 400 bis 500 cm²/mg-Pt. Dies ist der PEMFC-Typ, für den die mit dieser Methode abgeschiedenen Katalysatoren am geeignetsten erscheinen. Bei PEMFC-Typen, wie DMFC und HT-H₂-PEMFC, die eine Beladung von 1,0 bis 1,5 mg-Pt/cm² benötigen, ist die Anwendung dieser Methode nur schwer denkbar, da die ECA-Werte lediglich Werte um 100 cm²/mg-Pt erreichen.

Um die hier erreichten ECA-Werte mit den bisher vorgestellten Methoden der elektrochemischen Abscheidung zu vergleichen, wurden die Ergebnisse in Abb. 10.6 zusammengefasst.

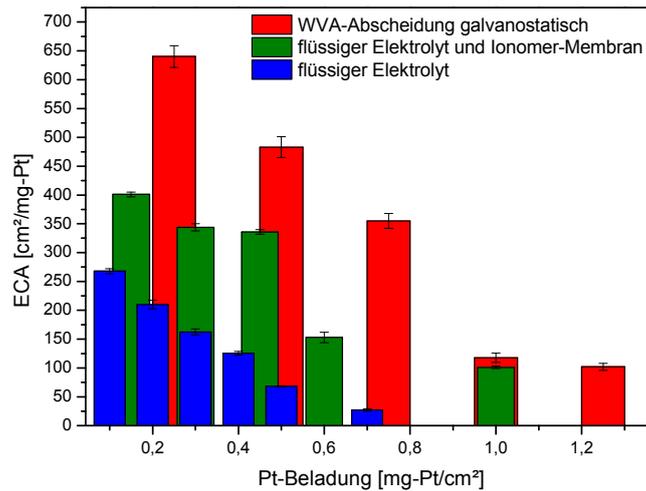


Abb. 10.6: Vergleich der ECA-Werte mit den verschiedenen Methoden der Abscheidung

Vergleicht man die drei bisher vorgestellten, galvanostatischen Abscheidemethoden, zeigt die Verwendung einer WVA vor allem bei niedrigen Beladungen die deutlich besseren ECA-Werte. Im Vergleich zur Abscheidung mit einem flüssigen Elektrolyten sowie einer Ionomer-Membran verbessern sich die Werte hier noch einmal um etwa 50%, während diese beim Vergleich zur Verwendung eines flüssigen Elektrolyten sogar um mehr als 100% verbessert werden. Auch bei hohen und mittleren Beladungen sind Vorteile zu erkennen, aber hier gibt es noch deutlichen Optimierungsbedarf.

10.2.2 Optimierung der potentiostatischen Abscheidung

Auch hier erfolgt die Optimierung der Abscheidung an Proben mit einer Beladung von 1,0 mg-Pt/cm² und standardmäßig mit H₂PtCl₆ als Precursor. Wie bereits beschrieben, ist es im Setup mit einer WVA möglich die Potentiale der Arbeitselektrode auf die DHE-Potentiale der Gegenelektrode zu beziehen. Alle in diesem Kapitel aufgeführten Potentialwerte sind somit gegen dieses DHE-Potential angegeben.

Verwendetes Abscheideprofil

Bei der potentiostatischen Abscheidung mit einer WVA sind generell verschiedene Pulsformen denkbar, die jedoch auf die Verwendung von Rechteckpulsen und Gleichspannungen beschränkt wurden. Die untersuchten Abscheideprofile sind aus Abb. 10.7 erkennbar.

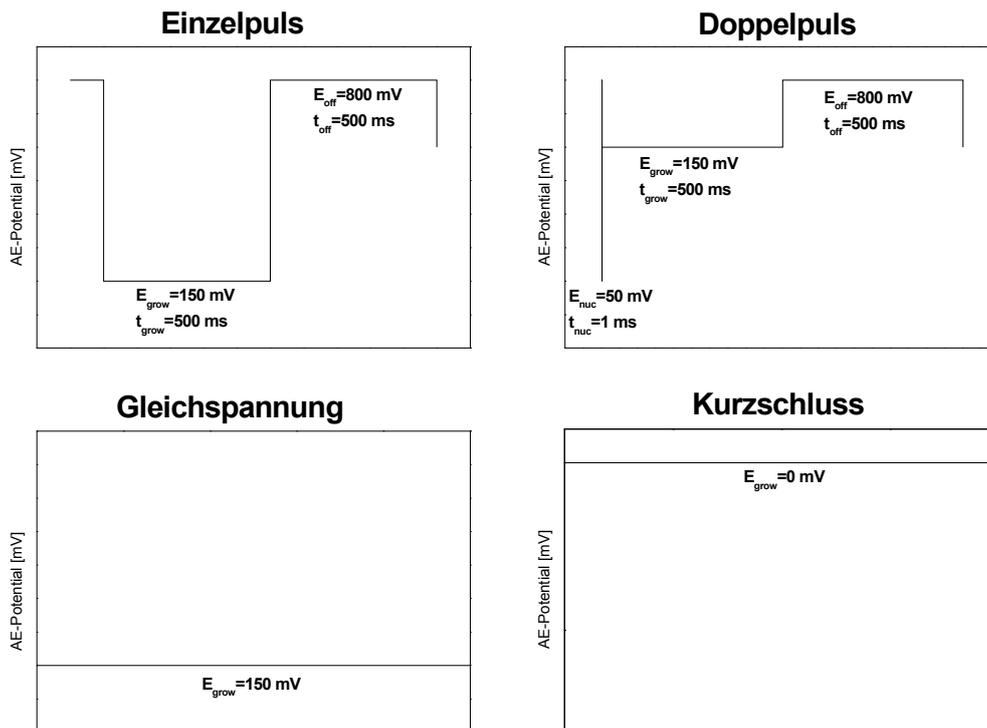


Abb. 10.7: mögliche Abscheideprofile bei der potentiostatischen WVA-Abscheidung

Bei der Untersuchung dieser verschiedenen Abscheideprofile ergaben sich deutliche Unterschiede wie aus Tab. 10.5 ersichtlich ist.

Abscheideprofil	E_{nuc} [mV]	t_{nuc} [ms]	E_{grow} [mV]	t_{grow} [ms]	E_{off} [mV]	t_{off} [ms]	ECA [cm ² /mg-Pt]	Kristallite [nm]
Doppelpuls	50	1	150	500	800	500	81,0	11
Einzelpuls	-	-	150	500	800	500	31,9	10
Gleichspannung	-	-	150	-	-	-	19,5	15
Kurzschluss	-	-	0	-	-	-	22,3	16

Tab. 10.5: Einfluss der Pulsform auf die potentiostatische Abscheidung mit einer WVA

Bei den Abscheidungen mit Gleichspannung sowie Kurzschluss bilden sich Katalysatoren mit deutlich größeren Kristalliten und sehr geringer ECA, was auf das Fehlen der Pulspausen zurückzuführen ist. Hierdurch kommt es zum Wachstum der Partikel und verstärkter Ausbildung von Agglomeraten an der GDE-Oberfläche. Interessant ist hierbei jedoch, dass die Abscheidung durch eine Kurzschluss-Schaltung überhaupt möglich ist. Somit handelt es sich hier um eine freiwillig ablaufende Reaktion, die auch ohne Anlegen einer äußeren Spannung stattfindet. Auch hieran erkennt man, dass sich die Abscheidung mit einer WVA wie eine galvanische Zelle verhält.

Die Kristallitgröße bei der Verwendung von Einzel- und Doppelpuls zeigt keinen deutlichen Unterschied, aber die ECA ist bei Verwendung des Doppelpulses mehr als doppelt so hoch. Dies ist durch die Verwendung der getrennten Nukleationsphase zu erklären. In dieser Phase bilden sich neue Keime auf dem Kohlenstoffträger und so wird die Agglomeratbildung unterdrückt. Somit ist die Verwendung des potentiostatischen Doppelpulses hier am besten geeignet.

Pulsdauer

Nachdem die grundsätzliche Pulsform festgelegt wurde, folgte die Untersuchung des Einflusses der Dauer von Nukleations- und Wachstumspuls sowie der Pulspause (Tab. 10.6).

E_{nuc} [mV]	t_{nuc} [ms]	E_{grow} [mV]	t_{grow} [ms]	E_{off} [mV]	t_{off} [ms]	GDE-Beladung [mg-Pt/cm ²]	ECA [cm ² /mg-Pt]	Kristallite [nm]
50	1	150	500	OCV	500	0,84	81,0	11
50	0,1	150	500	OCV	500	0,63	45,3	11
50	5	150	500	OCV	500	0,83	68,7	15
50	1	150	150	OCV	500	0,79	119,5	9
50	1	150	100	OCV	500	0,84	124,0	10
50	1	150	10	OCV	500	0,57	120,5	8
50	1	150	100	OCV	250	0,79	148,5	9
50	1	150	100	OCV	50	0,80	203,9	9
50	1	150	100	OCV	10	0,79	184,3	12

Tab. 10.6: Einfluss der verschiedenen Pulsdauern bei der potentiostatischen WVA-Abscheidung

Bei der Betrachtung der Dauer der Nukleationsphase kann die Abscheidung weder durch eine Verkürzung noch durch eine Verlängerung verbessert werden. Bei zu langem Nukleationspuls kann es neben der Bildung von neuen Abscheidungskeimen auch schon zum Wachstum dieser Keime kommen, was zu größeren Kristalliten führt und sich so negativ auf die Größe der gebildeten Platin-Oberflächen auswirkt. Bei einem zu kurzen Nukleationspuls verringert sich neben der ECA auch die Menge der abgeschiedenen Platin-Menge. Hier erscheint also eine Dauer von 1 ms ideal für diese Art der Abscheidung.

Hingegen zeigt sich bei der Dauer der Wachstumsphase ein deutlicher Trend der Zunahme der ECA mit kürzerer Pulsdauer, ohne die Kristallitgröße zu beeinflussen. Diese Pulsdauer scheint sich somit vor allem auf die Bildung von Agglomeraten auszuwirken. Bei einer Verringerung unter 100 ms nimmt aber auch hier die abgeschiedene Platinmenge stark ab, weshalb die Wachstumsphase nicht kürzer zu wählen ist.

Ein ähnliches Verhalten zeigt sich bei der Betrachtung der Pulspause. Hier erscheint ein Wert von 50 ms am besten geeignet. Bei einer zu langen Pulspause können die Precursorionen während der Pause zu stark innerhalb der Schicht diffundieren, während zu kurze Pulsdauern nicht ausreichen, um den Ionenmangel in den auftretenden Diffusionsgrenzschichten wieder auszugleichen.

Gewählte Abscheidepotentiale

Um das verwendete Abscheideprofil endgültig festzulegen, wurde abschließend der Einfluss der verschiedenen Potentialwerte auf die Abscheidung untersucht und in Tab. 10.7 zusammengefasst.

E_{nuc} [mV]	t_{nuc} [ms]	E_{grow} [mV]	t_{grow} [ms]	E_{off} [mV]	t_{off} [ms]	GDE-Beladung [mg-Pt/cm ²]	ECA [cm ² /mg-Pt]	Kristallite [nm]
50	1	150	100	800	50	0,8	203,9	9
50	1	150	100	OCV	50	0,78	205,1	9
50	1	300	100	OCV	50	0,81	187,1	11
50	1	400	100	OCV	50	0,09	-	-
-1000	1	150	100	OCV	50	0,75	205,8	9
-1000	1	50	100	OCV	50	0,81	211,0	10

Tab. 10.7: Einfluss der Potentialwerte der verschiedenen Pulsphasen bei der potentiostatischen WVA-Abscheidung

Innerhalb der Pulspause wurde zunächst ein Potentialwert von 800 mV gewählt. Dieser Wert liegt oberhalb des Nernst-Potentials der Precursorabscheidung von 740 mV und so ist hier keine Abscheidung möglich. Dabei wurde allerdings nicht beachtet, dass es bei zu positiven Werten eventuell zu einer Oxidation des Kohlenstoff-Trägers kommen kann. Daher erscheint die Verwendung des so genannten „Open Circuit“-Potentials (open circuit voltage, OCV) sinnvoller. Hierbei handelt es sich um das Potential, welches sich zwischen den beiden Elektroden einstellt, wenn kein Strom fließt, der Stromkreis also geöffnet ist. Diese Veränderung des Potentials in der Pulspause hat zwar keinen merklichen Einfluss auf die Abscheidung, aber um einer Trägeroxidation vorzubeugen, erscheint die Verwendung des OCV hier besser geeignet.

Durch die Erhöhung des Potentials in der Wachstumsphase verringert sich in dieser Phase die Abscheiderate, was sich negativ auf die Kristallitgröße und die ECA der gebildeten Katalysatoren auswirkt. Bei einem Wert von 400 mV scheidet sich praktisch kein Platin mehr in der Precursorschicht ab. Auf eine Verringerung des Wertes auf 50 mV wurde zunächst verzichtet, da der Doppelpuls hierbei in einen Einzelpuls übergehen würde. Daher wird das Wachstumspotential auf 150 mV festgelegt, solange man mit einem Nukleationspotential von 50 mV arbeitet.

Das Potential in der Nukleationsphase sollte einen direkten Einfluss auf die Anzahl der gebildeten Wachstumskeime haben. Aus diesem Grund wurde untersucht, ob sich ein sehr negatives Nukleationspotential von -1 V positiv auf die Abscheidung auswirkt. Jedoch ist hierbei keine deutliche Abnahme der Kristallitgröße oder Zunahme der ECA festzustellen. Auch eine weitere Verringerung des Wachstumspotentials auf 50 mV hat keinen starken Einfluss.

Generell wurden somit bei dieser potentiostatischen Abscheidung mit einer WVA zwei Abscheideprofile erarbeitet, die dazu geeignet sind, den Precursor zu reduzieren. Die Parameter dieser Profile sind in Tab. 10.8 zusammengefasst.

Parameter	Abscheidepuls 1	Abscheidepuls 2
E_{nuc} [mV]	50	-1000
t_{nuc} [ms]	1	1
E_{grow} [mV]	150	50
t_{grow} [ms]	100	100
E_{off} [mV]	50	50
t_{off} [ms]	OCV	OCV

Tab. 10.8: optimierte Abscheideprofile für die potentiostatische Abscheidung mit einer WVA

Hierbei ist zu beachten, dass es beim Abscheidepuls 2 in der Nukleationsphase zu einer Wasserstoffentwicklung an der Arbeitselektrode kommen kann, während dies beim Abscheidepuls 1 ausgeschlossen ist. Allerdings ist diese Wasserstoffentwicklung aufgrund der kurzen Nukleationsphase nur in knapp einem Prozent der Abscheidezeit möglich. Wie sich dies auf die Abscheidung und vor allem auf die Coulomb-Effizienz auswirkt, wird in Kapitel 10.6.2 noch näher untersucht. Im Folgenden wird im Wesentlichen mit dem beschriebenen Abscheidepuls 1 gearbeitet, solange dies nicht anders erwähnt wird.

n-Hexan in Zelle

In Kap. 9.2.2 wurde bereits beschrieben, dass sich das Übersichten einer abzuschneidenden Probe mit n-Hexan vor der Abscheidung positiv auf die Güte der resultierenden GDE auswirkt. In dem Setup unter Verwendung einer WVA ist es nun möglich, an der Arbeitselektrode n-Hexan während der Abscheidung umzupumpen und hierdurch den Stickstoffstrom zu ersetzen. Die Auswirkung dieser Variation ist in Tab. 10.9 aufgezeigt.

E_{nuc} [mV]	t_{nuc} [ms]	E_{grow} [mV]	t_{grow} [ms]	E_{off} [mV]	t_{off} [ms]	n-Hexan in Zelle	ECA [cm ² /mg-Pt]	Kristallite [nm]
50	1	150	100	OCV	50	nein	205,1	9
50	1	150	100	OCV	50	ja	289,4	8
-1000	1	50	100	OCV	50	nein	211,0	10
-1000	1	50	100	OCV	50	ja	293,7	8

Tab. 10.9: Auswirkung von n-Hexan auf der Arbeitselektrodenseite bei der potentiostatischen WVA-Abscheidung

Bei beiden Abscheidepulsen nehmen die ECA-Werte durch die Verwendung von n-Hexan noch einmal um 50% zu und erreichen so Werte von 300 cm²/mg-Pt. Grund hierfür ist ein effektiveres Verhindern einer flüssigen Phase auf der Arbeitselektrodenseite durch das n-Hexan. Dieses kann die Kanalstruktur in der Precursorschicht für Wasser blockieren und so gewährleisten, dass die ionische Leitfähigkeit während der Abscheidung ausschließlich über das Ionomer erfolgt, das in der Precursorschicht enthalten ist.

Eine solche Variation des Setups bei der galvanostatischen Abscheidung zeigte dort keine positiven Auswirkungen und wurde deshalb auch nicht in Kap. 10.2.1 diskutiert. Dort führt die Wasserstoffentwicklung an der Arbeitselektrode während der Abscheidung zu einer Bildung von H₂-Blasen im Flow-Field und so zur Verdrängung des n-Hexans. Dies verhindert das Blockieren der Kanäle innerhalb der Precursorschicht.

Einfluss der Beladung

Da sich die ECA der abgeschiedenen Katalysatoren stark von der GDE-Beladung abhängig zeigte, wurde dieser Zusammenhang auch bei der potentiostatischen WVA-Abscheidung untersucht. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Abb. 10.8 zusammengefasst.

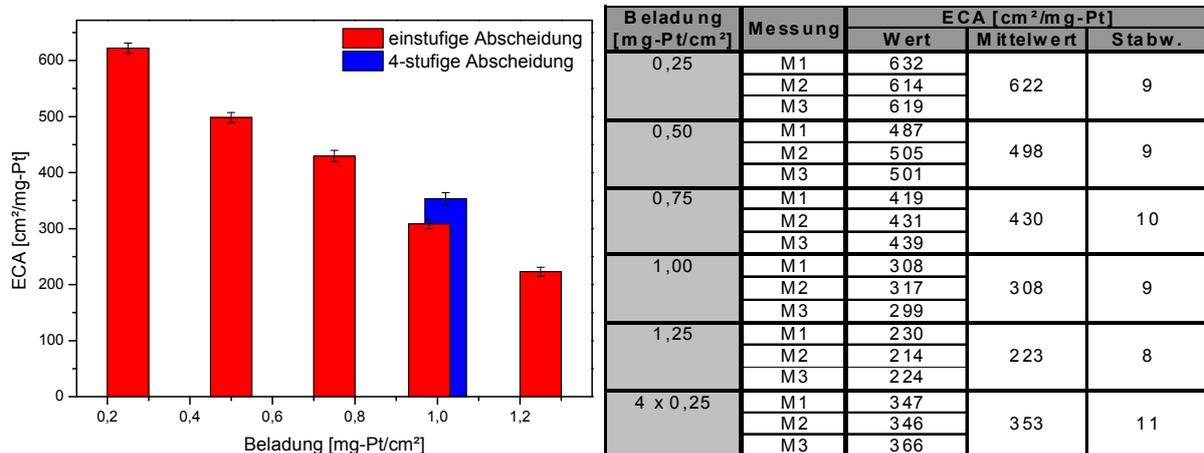


Abb. 10.8: ECA-Werte in Abhängigkeit der GDE-Beladung bei der potentiostatischen WVA-Abscheidung

Wie bei allen Abscheidungen zeigt sich auch hier eine Abnahme der ECA mit zunehmender Beladung. Um dem bei hohen Beladungen entgegenzuwirken, wurde noch untersucht, ob eine stufenweise Abscheidung hier eine Verbesserung herbeiführen kann. Hierzu wurde eine Probe mit einer Gesamteladung von 1,0 mg-Pt/cm² abgeschieden, indem die Probe viermal aufeinanderfolgend imprägniert und abgeschieden wurde. Durch diese Maßnahme erhöht sich die ECA zwar noch einmal um etwa 40 cm²/mg-Pt, aber diese Verbesserung liegt fast im Bereich der Standardabweichung.

In Abb. 10.9 sind die erzielten Ergebnisse noch einmal im Vergleich zu denen aus den anderen elektrochemischen Abscheidemethoden dargestellt.

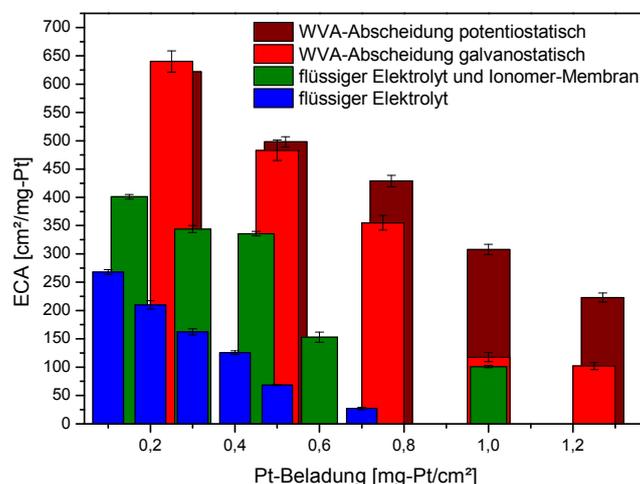


Abb. 10.9: Vergleich der ECA-Ergebnisse aus den verschiedenen Abscheidungen

Beide WVA-Abscheidung besitzen bei Betrachtung der ECA-Werte einen deutlichen Vorteil gegenüber den anderen Abscheidungen, was im Wesentlichen auf die trockenen Arbeitselektrodenbedingungen bei dieser Art der Abscheidung zurückzuführen ist.

Vergleicht man die beiden verschiedenen WVA-Abscheidungen, ergeben sich bei niedrigen Beladungen vergleichbare Werte. Bei Verwendung der potentiostatischen Abscheideart ist die Abnahme der ECA mit zunehmender GDE-Beladung jedoch deutlich weniger stark ausgeprägt als dies bei der galvanostatischen Arbeitsweise der Fall ist. Hier scheint sich die Verwendung von n-Hexan in der Abscheidezelle und die Vermeidung der Wasserstoffentwicklung an der Arbeitselektrode am deutlichsten auf die ECA auszuwirken.

10.3 Vergleich zwischen galvanostatischer und potentiostatischer Abscheidung

Um die beiden Abscheidemethoden unter Verwendung einer WVA aber abschließend bewerten zu können, müssen die resultierenden Leistungsfähigkeiten in einer Brennstoffzelle verglichen werden, wozu Messungen in der NT-H₂-PEMFC herangezogen werden. Hierzu werden je eine GDE unter den vorgestellten, optimierten Bedingungen mit einer üblichen GDE-Beladung von etwa 0,4 mg-Pt/cm² abgeschieden und mit einer kommerziellen Kathode zu einer MEA verpresst. Für den Vergleich mit einem kommerziellen Katalysator wurde eine GDE aus dem Katalysator HiSpec 9100 von Johnson Matthey hergestellt. Die Struktur der drei so untersuchten GDEs ist hierbei vergleichbar, da die Herstellung der GDE mit dem kommerziellen Katalysator unter den gleichen Parametern erfolgte wie die Herstellung der Ruß/Ionomer-Schicht für die elektrochemische Abscheidung. Die allgemeinen Parameter der durchgeführten Teststand-Charakterisierungen sind in Tab. 10.10 zusammengefasst.

Anode	zu charakterisierende GDE
Kathode	JM ELE162 (0,4 mg-Pt/cm ²)
Membran	Nafion 115
Zelltemperatur	60°C
Elektrodenfläche	50 cm ²
Taupunkt Anode	25°C
Taupunkt Kathode	-
O₂-Lambda	1,5
H₂-Lambda	1,1

Tab. 10.10: Parameter der durchgeführten Teststand-Charakterisierung

Die Stromdichte-Spannungs- sowie die Stromdichte-Leistungs-Charakteristik der so durchgeführten Messungen sind in Abb. 10.10 dargestellt. Um zusätzlich einen Vergleich zur Abscheidung mit dem flüssigen Elektrolyten aus Kap. 8 ziehen zu können, wurde die dort, unter den gleichen Bedingungen, bestimmte Charakteristik ebenfalls in die Abbildung aufgenommen.

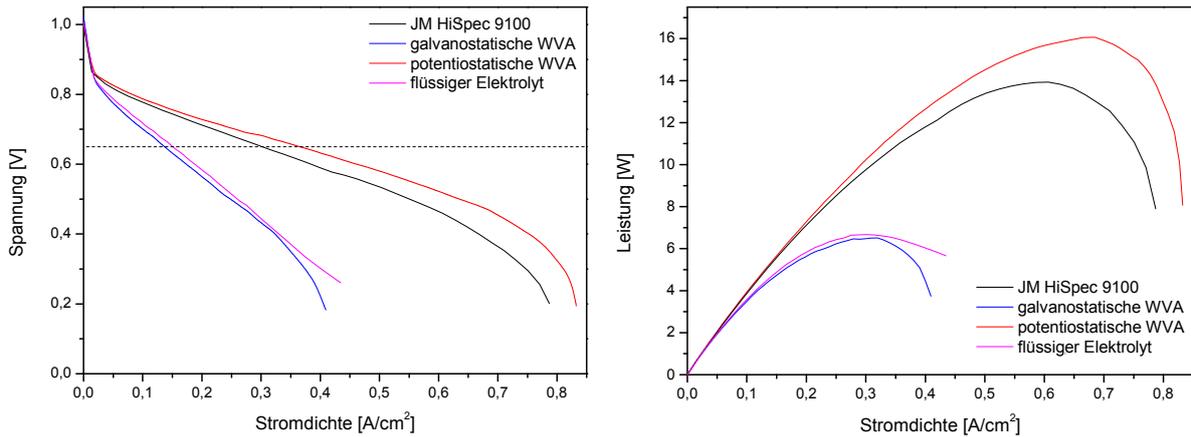


Abb. 10.10: vergleichende NT-H₂-PEMFC-Teststandmessungen

Schon in der optischen Darstellung der Messungen erkennt man, dass sich die Performance der beiden galvanostatischen Abscheidemethoden kaum unterscheiden, egal ob eine WVA oder ein flüssiger Elektrolyt verwendet wurde. Die Performance der GDE, die mit der WVA abgeschieden wurde, ist sogar etwas niedrig. Im Gegensatz dazu ist die Leistungsfähigkeit der GDE aus der potentiostatischen WVA-Abscheidung deutlich höher und zeigt sogar Vorteile gegenüber der verwendeten, kommerziellen GDE.

Die gebildeten Platinoberflächen bei den beiden Arten der WVA-Abscheidung wurden mit Hilfe von Wasserstoff-Desorptionsmessungen in InSitu-CV-Messungen untersucht, die in Abb. 10.11 aufgezeigt sind.

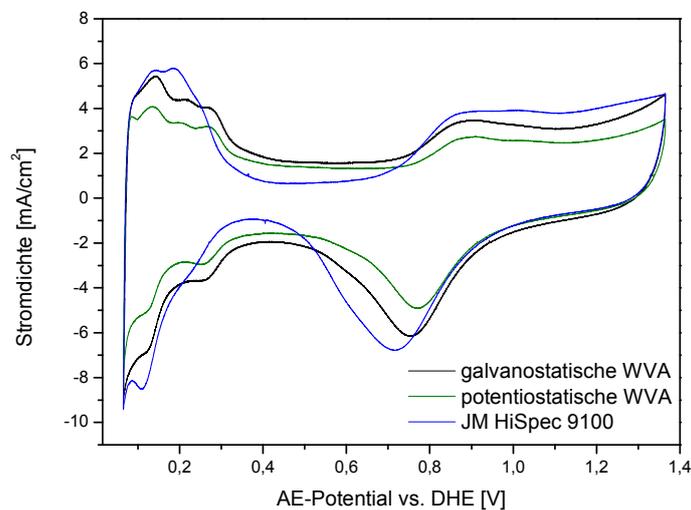


Abb. 10.11: InSitu-CV-Messungen der verschiedenen GDEs

Nach Integration des Wasserstoff-Desorptionspeaks und Normierung auf die verwendet Platinmenge ergeben sich dann die ECA-Werte aus Tab. 10.11.

Abscheidung	Ladung H-Desorption [μC]	GDE-Beladung [$\text{mg-Pt}/\text{cm}^2$]	ECA [$\text{cm}^2/\text{mg-Pt}$]
galvanostatische WVA	1833	0,43	402
potentiostatische WVA	1455	0,37	377
JM HiSpec 9100	2440	0,45	516

Tab. 10.11: Berechnung der ECA-Werte

Man erkennt nur einen geringen Unterschied zwischen der galvanostatischen und der potentiostatischen WVA-Abscheidung, während die ECA des kommerziellen Katalysators um etwa 20% höher liegt.

Die strukturelle Untersuchung der beiden abgeschiedenen Katalysatoren erfolgte an XRD- (Abb. 10.12) sowie TEM-Messungen (Abb. 10.13).

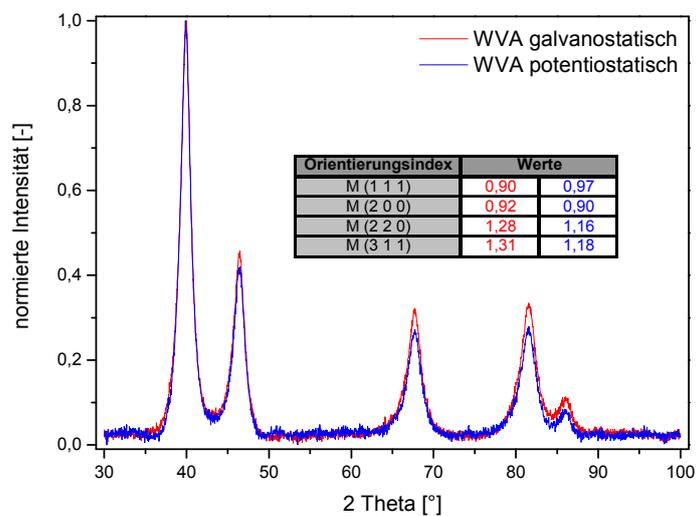


Abb. 10.12: XRD-Messung der Katalysatoren aus der WVA-Abscheidung

Aus den XRD-Messungen ergibt sich bei beiden Katalysatoren eine Kristallitgröße von 7 nm, was dem Mittelwert der Größe der Primärpartikel entspricht. Aufgrund der unterschiedlichen Intensitäten der auftretenden Reflexe ergeben sich hier verschiedene Orientierungsindizes der abgeschiedenen Katalysatoren. Bei beiden Abscheidungen ist eine Vorzugsorientierung in Richtung der höher indizierten Kristallitflächen 220 und 311 zu erkennen, aber diese ist bei der galvanostatischen Arbeitsweise stärker ausgeprägt.

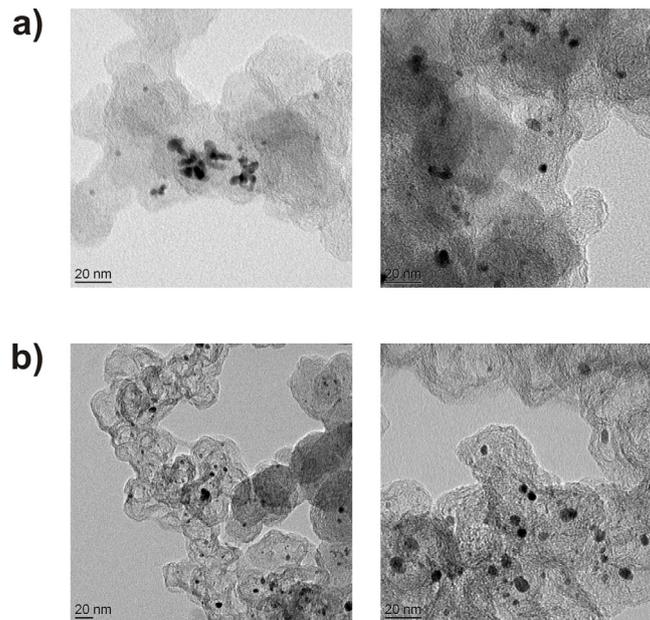


Abb. 10.13: TEM-Bilder der Katalysatoren aus der galvanostatischen (a) und potentiostatischen (b) WVA-Abscheidung

Die entsprechenden TEM-Bilder der beiden Abscheidungen bestätigen die über XRD bestimmten Größen der Primärpartikel von ungefähr 7 nm. Außerdem ist bei beiden GDEs eine geringe Tendenz zur Bildung von Partikelagglomeraten mit einer Größe von etwa 20 nm zu erkennen.

Um das Verhalten der verschiedenen GDEs in Zahlen ausdrücken zu können, wurden die Leistungsdaten im Betriebspunkt von 650 mV sowie im Leistungsmaximum von allen untersuchten MEAs bestimmt und in Tab. 10.12 mit den Daten der strukturellen Untersuchungen zusammengefasst.

Abscheidung	@ 650 mV			
	Stromdichte [A/cm ²]	Gesamtbeladung [mg-Pt/cm ²]	Stromeffizienz [A/mg-Pt]	Leistungseffizienz [mW/mg-Pt]
HiSpec 9100	0,301	0,88	0,34	222
galvanostat. WVA	0,137	0,86	0,16	104
potentiostat. WVA	0,361	0,80	0,45	293
flüssiger Elektrolyt	0,151	0,80	0,19	123

Abscheidung	ECA [cm ² /mg]	Kristallite [nm]	Leistungsdichte [W/cm ²]	
			@ 650 mV	maximal
HiSpec 9100	516	3-4	0,195	0,278
galvanostat. WVA	402	7	0,089	0,130
potentiostat. WVA	377	7	0,235	0,321
flüssiger Elektrolyt	126	10-12	0,098	0,133

Tab. 10.12: Leistungsdaten der untersuchten MEAs

Betrachtet man nur die Abscheidung unter Verwendung einer WVA, sind zwischen den beiden GDEs aus der potentiostatischen und der galvanostatischen Abscheidung strukturell weder in der Kristallitgröße noch in der ECA deutliche Unterschiede zu erkennen. Aber die Performance in der Brennstoffzelle unterscheidet sich drastisch. Sowohl die Leistungsdichte im Betriebspunkt und im

Maximum sowie die auftretende Leistungseffizienz liegen bei der potentiostatischen Abscheidung etwa um den Faktor 2,5 höher als dies bei der galvanostatischen Abscheidung der Fall ist. Dies ist auf den besseren Kontakt der Katalysatoren zur 3-Phasen-Zone bei der potentiostatischen Abscheidung zurückzuführen. Durch die Vermeidung der Wasserstoffentwicklung wurden die Precursoren hier rein elektrochemisch reduziert und so ist der Kontakt der Katalysatoren zur elektronenleitenden Phase gewährleistet. Die trockenen Bedingungen an der Arbeitselektrode verhindern außerdem die Ausbildung einer flüssigen Phase an der Arbeitselektrode. Hierdurch kann die Ionenleitung während der Abscheidung nur über das Ionomer in der Precursorschicht erfolgen. Da dieses Ionomer auch die Aufgabe der Ionenleitung im Brennstoffzellenbetrieb übernimmt, ist auch der Kontakt zur ionenleitenden Phase gewährleistet. Der Kontakt zum Ionomer sollte auch bei der galvanostatischen Abscheidung im Wesentlichen gegeben sein, allerdings kann es hier durch den entstehenden Wasserstoff zu einer chemischen Reduktion des Precursors kommen. Dies kann zur Bildung von Katalysatorpartikeln führen, die nicht im Kontakt zur elektronenleitenden Phase stehen. Somit ist hier die potentiostatische Arbeitsweise der galvanostatischen bei Weitem überlegen.

Vergleicht man die Leistungsfähigkeit der potentiostatisch abgeschiedenen GDE mit dem kommerziellen Standard, ist diese etwa um 20% überlegen, obwohl hier deutlich größere Primärpartikel und eine geringere Platinoberfläche vorliegen. Dies ist ebenfalls durch den verbesserten Kontakt zur 3-Phasen-Zone zu erklären.

10.4 Qualifizierung von potentiostatisch abgeschiedenen GDEs im Teststand

Bisher konnte gezeigt werden, dass die potentiostatisch abgeschiedenen Katalysatoren den kommerziellen um etwa 20% überlegen sind, solange man GDEs mit einer vergleichbaren Morphologie vergleicht. Im Folgenden sollten diese elektrochemisch hergestellten GDEs noch mit kommerziellen GDEs verglichen werden, da diese auf die Anwendung in der NT-H₂-PEMFC optimiert sind. Hier spielt neben dem eigentlichen Katalysator die Struktur der Katalysatorschicht und das verwendete GDL eine wichtige Rolle.

10.4.1 Interne Qualifizierung

Bei den vergleichenden Teststandmessungen aus Kap. 10.3 ist auffällig, dass die Performance der GDE mit dem potentiostatisch abgeschiedenen sowie dem kommerziellen Katalysator im Vergleich mit literaturbekannten Messungen⁸³ noch deutlich zurück bleibt. So wird dort die geforderte Leistungsdichte von 0,7 W/cm² nicht erreicht. Dies ist auf die Verwendung einer Nafion 115 Membran, mit einer Dicke von etwa 125 µm, und einer mangelnden Befeuchtung während der Messung zurückzuführen. Die durchgeführten Messungen wurden im Rahmen der Dissertation

von Herrn Francesco Arena ²⁰² weiter optimiert. Unter anderem werden aufgrund dieser Optimierungen die folgenden Messungen mit einer Nafion 212 Membran, mit einer Dicke von etwa 50 μm , durchgeführt. Außerdem wurde die Befeuchtung wesentlich erhöht. Durch diese beiden Optimierungen sinkt der Membranwiderstand der untersuchten MEAs deutlich, was sich stark auf die Performance in der Brennstoffzelle auswirkt. Die Parameter der im Folgenden durchgeführten, internen Messungen an der Universität des Saarlandes sind in Tab. 10.13 zusammengefasst.

kommerzielle Elektrode	JM ELE162 (0,43 mg-Pt/cm ²)
Membran	Nafion 212
Zelltemperatur	80°C
Elektrodenfläche	50 cm ²
Taupunkt Anode	80°C
Taupunkt Kathode	80°C
O₂-Lambda	2,0
H₂-Lambda	1,2

Tab. 10.13: optimierte Parameter für die NT-H₂-PEMFC-Teststandmessungen

Die durchgeführten NT-H₂-PEMFC-Teststandmessungen unter Verwendung der kommerziellen (ELE162) sowie potentiostatisch abgeschiedenen GDEs (ED-GDE) sind in Abb. 10.14 aufgeführt.

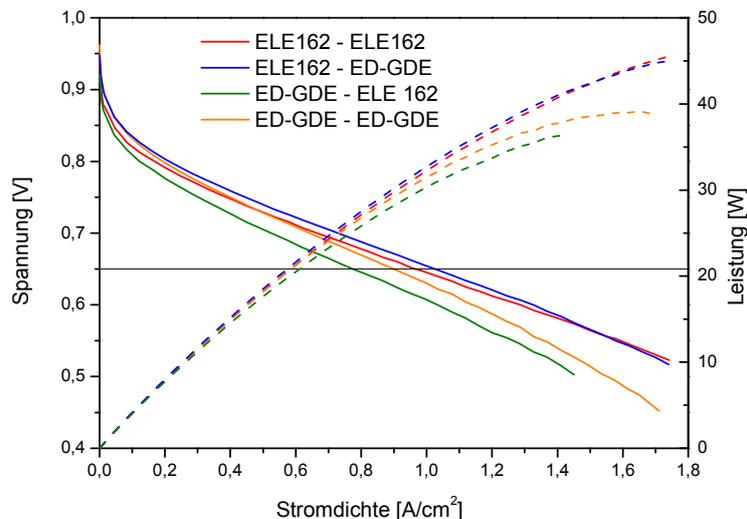


Abb. 10.14: Vergleich der abgeschiedenen mit kommerziellen GDEs im Teststand

Um die Übersichtlichkeit und Vergleichbarkeit der verschiedenen Messungen zu verbessern, wurden auch hier die entsprechenden Leistungsdaten berechnet und in Tab. 10.14 dargestellt.

Anode	Kathode	@ 650 mV			
		Stromdichte [A/cm ²]	Gesamtbeladung [mg-Pt/cm ²]	Stromeffizienz [A/mg-Pt]	Leistungseffizienz [mW/mg-Pt]
ELE162	ELE162	0,96	0,86	1,12	726
ELE162	ED-GDE	1,04	0,88	1,18	768
ED-GDE	ELE162	0,78	0,88	0,89	576
ED-GDE	ED-GDE	0,91	0,90	1,01	657

Anode	Kathode	Leistungsdichte [W/cm ²]	
		@ 650 mV	maximal
ELE162	ELE162	0,624	0,909
ELE162	ED-GDE	0,676	0,899
ED-GDE	ELE162	0,507	0,729
ED-GDE	ED-GDE	0,592	0,776

Tab. 10.14: Leistungsdaten der untersuchten MEAs

Verwendet man die elektrochemisch hergestellte GDE als Kathode, zeigt sich in der Brennstoffzelle eine deutlich geringere Aktivierungsüberspannung sowie höhere Leistungsfähigkeit bei niedrigen Stromdichten, und somit im typischen Betriebspunkt von 650 mV, im Vergleich zur kommerziellen Kathode. Allerdings zeigt die GDE auch einen geringfügig größeren ohmschen Spannungsabfall und so ist die Performance bei hohen Stromdichten ungefähr gleich. Der höhere Spannungsabfall kann vermutlich auf die Dicke der Katalysatorschicht und die verwendete GDL zurückgeführt werden. Betrachtet man nur die Performance im Betriebspunkt, so ergibt sich durch die Verwendung der abgeschiedenen GDE eine Verbesserung von 5 bis 10%.

Wird die hergestellte GDE hingegen als Anode verwendet, kann man eine deutlich höhere Aktivierungsüberspannung beobachten und der Spannungsabfall entspricht etwa dem wie er bei der Verwendung als Kathode auftritt. So ergibt sich im Betriebspunkt eine Verringerung der Performance um etwa 20%. Da es sich hierbei um den gleichen Katalysator wie auf der Kathodenseite handelt, kann hierfür nur die Anodenstruktur verantwortlich sein. Vermutlich sind auf der Anodenseite die Verwendung einer anderen GDL, eventuell mit MPL, und eine Optimierung der Morphologie der Katalysatorschicht notwendig. Allerdings konnte dies im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht mehr realisiert werden. Diese Optimierung soll innerhalb des Arbeitskreises im Rahmen des BMBF-geförderten Projektes LiBZ durchgeführt werden, in dem neben der Strukturoptimierung die Verwendung von Graphenen als alternative Trägermaterialien untersucht wird.

Verwendet man die elektrochemisch abgeschiedene GDE auf Anoden- und Kathodenseite, überlagern sich der positive Effekt der Kathode und der negative Effekt der Anode. Hieraus resultiert eine Verringerung der Performance gegenüber einer rein kommerziellen MEA um 5 bis 10%.

Somit kann die geforderte Leistungsdichte von 0,7 W/cm² bei Verwendung einer GDE aus der potentiostatischen WVA-Abscheidung als Kathode annähernd erreicht werden und liegt 5-10% über der kommerziellen Kathode. Hier ist noch zu erwähnen, dass alle durchgeführten Messungen drucklos erfolgten, während in der Literatur häufig Messungen unter einem Gasdruck von 2-5 bar durchgeführt werden. Dieser Druck hat einen deutlichen Einfluss auf die Performance und das

Wassermanagement der Brennstoffzelle und dürfte so die Gesamt-Leistungsfähigkeit noch einmal erhöhen. Allerdings war eine solche Druckerhöhung mit dem verwendeten Befeuchtungssystem nicht möglich, da in ihm Glasteile enthalten sind. Hier liegt noch eine Möglichkeit der Optimierung der Teststandmessungen innerhalb des Arbeitskreises.

Die Reproduzierbarkeit der verschiedenen Abscheidungen wurde in den vorangehenden Kapiteln bereits an den auftretenden Standardabweichungen gezeigt. Abschließend soll hier noch die Reproduzierbarkeit der gesamten GDE- und MEA-Herstellung im vorgestellten Prozess sowie der Teststandmessungen aufgezeigt werden. Hierzu werden zwei MEAs mit elektrochemisch hergestellten GDEs auf beiden Seiten (ED-MEA) verglichen (Abb. 10.15).

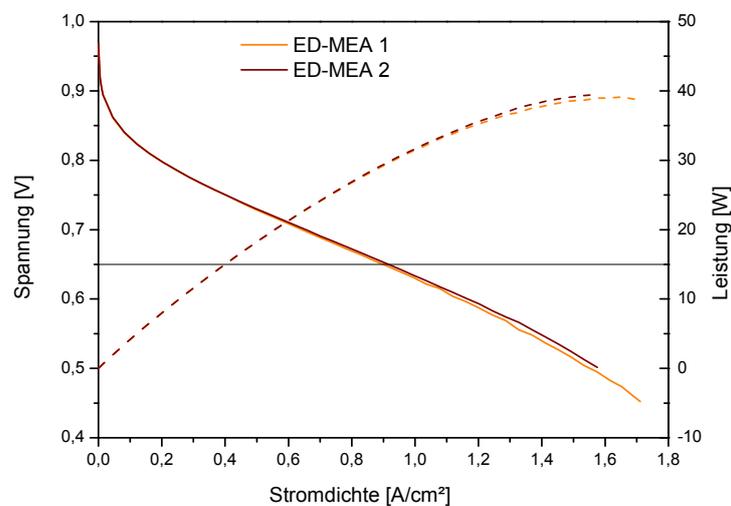


Abb. 10.15: Test auf Reproduzierbarkeit im Teststand

Bei der Betrachtung dieser beiden Messungen sowie der berechneten Leistungsdaten aus Tab. 10.15 erkennt man deutlich, dass die elektrochemische Abscheidung, die MEA-Herstellung sowie die Teststandmessung sehr reproduzierbar sind. Die beiden Messungen unterscheiden sich lediglich um 1-2%.

MEA	@ 650 mV			
	Stromdichte [A/cm ²]	Gesamtbladung [mg-Pt/cm ²]	Stromeffizienz [A/mg-Pt]	Leistungseffizienz [mW/mg-Pt]
ED-MEA 1	0,898	0,90	1,00	649
ED-MEA 2	0,914	0,90	1,02	660

MEA	Leistungsdichte [W/cm ²]	
	@ 650 mV	maximal
ED-MEA 1	0,584	0,783
ED-MEA 2	0,594	0,790

Tab. 10.15: Leistungsdaten der beiden hergestellten MEAs

Auf eine Vermessung der GDEs in der DMFC musste aufgrund geringer Messzeiten leider verzichtet werden. Allerdings wurde für diesen Brennstoffzellen-Typ in Kapitel 11 auch eine Abscheidemethode entwickelt, die für die benötigten hohen GDE-Beladungen bessere Ergebnisse zeigte.

10.4.2 Externe Qualifizierung

Um die Teststandmessungen innerhalb des Arbeitskreises zu bestätigen, wurde eine MEA aus der potentiostatischen WVA-Abscheidung zusätzlich am Paul Scherrer Institut in der Schweiz vermessen. Dort wurde diese MEA mit einer kommerziellen Johnson Matthey MEA verglichen. Die allgemeinen Parameter dieser Messungen sind in Tab. 10.16 dargestellt.

GDE-Größe	30 cm ²
Zelltemperatur	80°C
Druck in der Zelle	2,5 bar
Taupunkt der Befeuchtung	85°C

Tab. 10.16: Parameter der Teststandmessung bei der externen Qualifikation

Die Zusammensetzung der beiden untersuchten MEAs ist in Tab. 10.17 gezeigt, wobei die Beladungen der verwendeten GDEs jeweils durch ICP-OES-Messungen an gleichartigen GDEs bestimmt wurden.

MEA	Membran		Elektroden		Gesamt-Beladung
	Bezeichnung	Dicke	Bezeichnung	Beladung	
N212 / JM	Nafion 212	50 µm	ED-MEA	0,43	0,86
Saarbrueck MEA	Nafion 115	125 µm	JM ELE 162	0,47	0,94

Tab. 10.17: Zusammensetzung der untersuchten MEAs

Da sich die beiden MEAs in der eingesetzten Nafion-Membran unterscheiden, ist der direkte Vergleich der beiden Messungen schwierig. Der Unterschied im Membranwiderstand und so im ohmschen Spannungsabfall ist hierfür zu groß. Aus diesem Grund wurde neben der Teststandmessung auch der Membranwiderstand bestimmt (Abb. 10.16 a) und die Messung um diesen Widerstand korrigiert (Abb. 10.16 b).

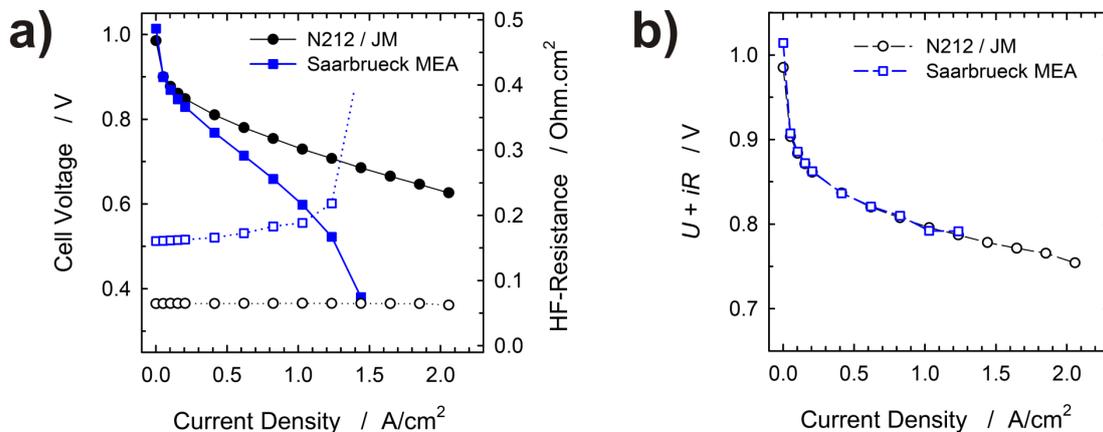


Abb. 10.16: Teststand- sowie Widerstandsmessung (a) und widerstandskorrigierte Messung (b) der beiden MEAs

An dieser Messung ist ersichtlich, wie stark die Auswirkung des Membranwiderstandes auf die durchgeführte Teststandmessung ist. Der Widerstand

liegt nicht nur im stromlosen Zustand bei der Nafion 115 Membran doppelt so hoch, sondern er verhält sich bei Zunahme der Stromdichte auch unterschiedlich. Beim Nafion 212 bleibt der Widerstand unverändert, während er beim Nafion 115 mit steigender Stromdichte stark zunimmt. Dies erklärt sich durch den zunehmenden Water-Drag bei ansteigender Stromdichte. Bei zu dicken Membranen verarmt die Anode hierdurch an Wasser und die Membran trocknet anodenseitig aus, was die Widerstandszunahme erklärt.

Aufgrund der verschiedenen Membranen ist hier die Berechnung von Leistungsdaten nicht sinnvoll. Allerdings erkennt man an den widerstandskorrigierten Teststandmessungen keinen Unterschied zwischen den beiden Messungen. Die Leistungsfähigkeit beider MEAs ist somit gleich. Jedoch liegt bei der elektrochemisch hergestellten MEA die Gesamtbeladung mit $0,94 \text{ mg-Pt/cm}^2$ um 8% höher als bei der kommerziellen MEA mit $0,86 \text{ mg-Pt/cm}^2$. Normiert man die Leistungsfähigkeit also auf die Beladung, nimmt die Performance der MEA bei Verwendung der potentiostatischen WVA-Abscheidung um 8% ab. Dies liegt im Bereich der internen Qualifizierung von 5 bis 10% und ist auf die nicht optimierte Anodenstruktur zurückzuführen. Somit zeigen diese Messungen die Zuverlässigkeit der internen Qualifizierung.

10.5 Übertragung der Abscheidung auf die MT-H₂-PEMFC

Wie bereits gezeigt wurde, besitzt die potentiostatische WVA-Abscheidung den Vorteil, dass sich die abgeschiedenen Katalysatoren an Stellen mit einem besseren Kontakt zur 3-Phasen-Zone bilden. Allerdings hat sich auch gezeigt, dass die entstehenden ECA-Werte mit zunehmender GDE-Beladung deutlich abnehmen und diese Art der Abscheidung so nicht besonders gut für PEMFC-Typen wie die DMFC und die HT-H₂-PEMFC geeignet sind, in denen Katalysatorbeladungen von $1,0 \text{ mg/cm}^2$ und mehr benötigt werden.

Jedoch kann diese potentiostatische Abscheidung auf die MT-H₂-PEMFC übertragen werden, da dort mit ähnlichen Beladungen wie in der NT-H₂-PEMFC gearbeitet wird. Dort wird, wie in Kapitel 2.3.2.2 bereits angeführt, anstelle des Nafions SPEEK als Ionomer verwendet. Dieses besitzt eine geringere Permeabilität für die verwendeten Reaktantgase, was sich durch einen geringeren Reaktant Cross Over als Membranmaterial positiv auf die Zellperformance auswirken kann. Verwendet man eine solche Membran sollte auch das Ionomer in der GDE durch SPEEK ersetzt werden, da sich die Verwendung von unterschiedlichen Ionomermaterialien negativ auf die Anbindung zwischen GDE und Membran und so auf die mechanische Stabilität der MEA auswirkt. Innerhalb der GDE stellt die geringere Permeabilität jedoch ein Problem dar, da schon dünne SPEEK-Filme über dem Katalysator den Zugang der Reaktantgase blockiert, was bei der konventionellen GDE-Herstellung mit fertigen, geträgerten Katalysatoren leicht vorkommt. Mit der potentiostatischen WVA-Abscheidung sollte es hingegen möglich sein, die Katalysatoren an Stellen mit Kontakt zum Ionomer zu platzieren, ohne diese mit dem Ionomer zu bedecken. Hier

zeigt sich der Vorteil, wenn man zunächst die Ruß/Ionomer-Schicht herstellt und erst anschließend den Katalysator innerhalb dieser Schicht abscheidet.

Die Übertragung der Abscheidung auf die MT-H₂-PEMFC und die dafür benötigte Optimierung der Elektrodenstruktur wurde im Rahmen des EU-geförderten Projektes LOLI-PEM von Herrn Francesco Arena vorgenommen. Für die genaue Beschreibung der Optimierungsschritte sei daher auf die Dissertation von Herrn Arena verwiesen²⁰². Hier soll lediglich gezeigt werden, dass die beschriebene Übertragung möglich ist und so die entwickelte Methode der Abscheidung nicht nur innerhalb der NT-H₂-PEMFC anwendbar ist.

Die Abscheidung einer SPEEK-haltigen Anode und die Herstellung der MEA erfolgten unter den gleichen optimierten Parametern, wie sie in dieser Arbeit beschrieben wurden. Die entsprechende Teststandmessung wurde unter den in Tab. 10.18 beschriebenen Parametern durchgeführt.

kommerzielle Kathode	JM ELE162 (0,43 mg-Pt/cm ²)
SPEEK-haltige Anode	ED-MEA (0,42 mg-Pt/cm ²)
Membran	Nafion 212
Elektrodenfläche	50 cm ²
Taupunkt Anode	80°C
Taupunkt Kathode	80°C
O₂-Lambda	2,0
H₂-Lambda	1,2

Tab. 10.18: Parameter der Teststandmessung

An dieser MEA wurde der Einfluss der Temperatur auf die Performance der Brennstoffzelle untersucht, wie es in Abb. 10.17 dargestellt ist.

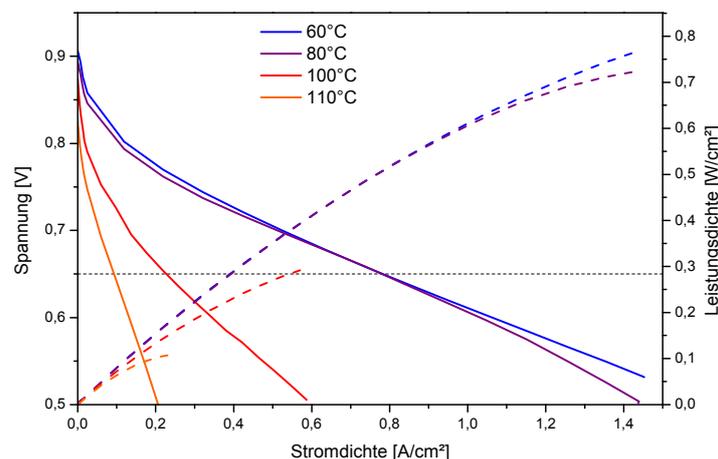


Abb. 10.17: Teststandmessung mit SPEEK-haltiger Anode

Ein Ziel dieses Projektes ist das Erreichen einer Stromdichte von 0,7 A/cm² im üblichen Betriebspunkt von 650 mV bei einer GDE-Beladung von 0,5 mg-Pt/cm². Bei der resultierenden Gesamtbeladung der MEA von 1,0 mg-Pt/cm² ergibt dies eine Leistungseffizienz von 0,455 W/mg-Pt und eine Leistungsdichte von 0,455 W/cm². Die Leistungsdaten der untersuchten MEA sind zum Vergleich in Tab. 10.19 zusammengefasst.

Temperatur [°C]	@ 650 mV			
	Stromdichte [A/cm ²]	Gesamtbeladung [mg-Pt/cm ²]	Stromeffizienz [A/mg-Pt]	Leistungseffizienz [mW/mg-Pt]
60	0,782	0,85	0,92	598
80	0,780	0,85	0,92	596
100	0,227	0,85	0,27	174
110	0,093	0,85	0,11	71

Temperatur [°C]	Leistungsdichte [W/cm ²]	
	@ 650 mV	maximal
60	0,508	0,772
80	0,507	0,724
100	0,148	0,296
110	0,06	0,111

Tab. 10.19: Leistungsdaten der MEA mit SPEEK-haltiger GDE

Man erkennt, dass das geforderte Leistungsziel bei Temperaturen von 60 und 80°C bereits erreicht wurde, aber die Performance der Zelle bei Temperaturen von 100°C und höher stark einbricht. Dies ist auf die Verwendung von Nafion als Ionomer in der Membran und der Kathode zurückzuführen. Um die geforderten Ziele auch hier zu erreichen, müssen somit noch die Membran und die Kathode optimiert werden. Diese Optimierungen waren allerdings bei der Anfertigung dieser Arbeit, genau wie das LOLI-PEM-Projekt, noch nicht beendet. Aber die generelle Übertragbarkeit der Abscheidung konnte bereits gezeigt werden.

10.6 Genauere Betrachtung des Abscheidvorganges

In Kap. 10.1 wurde bereits die Annahme aufgezeigt, dass bei einer potentiostatischen WVA-Abscheidung eine Wasserstoff-Entwicklung an der Arbeitselektrode vermieden werden kann, solange das Arbeitselektroden-Potential nur positive Werte gegenüber dem DHE-Potential der Gegenelektrode annimmt. Diese Annahme soll im Folgenden unter anderem bestätigt werden.

10.6.1 Impedanzmessungen

Um die Annahme der Vermeidung einer simultanen Wasserstoffentwicklung zu bestätigen, wurden potentiostatische Impedanzmessungen (Potentiostatic Electrochemical Impedance Spectroscopy, PEIS) durchgeführt. Wie bei den bislang vorgestellten Abscheidungen wurden hierfür Messungen an einer Ruß/Ionomer-Schicht, einer abgeschiedenen GDE sowie imprägnierten Abscheideproben durchgeführt (Abb. 10.18).

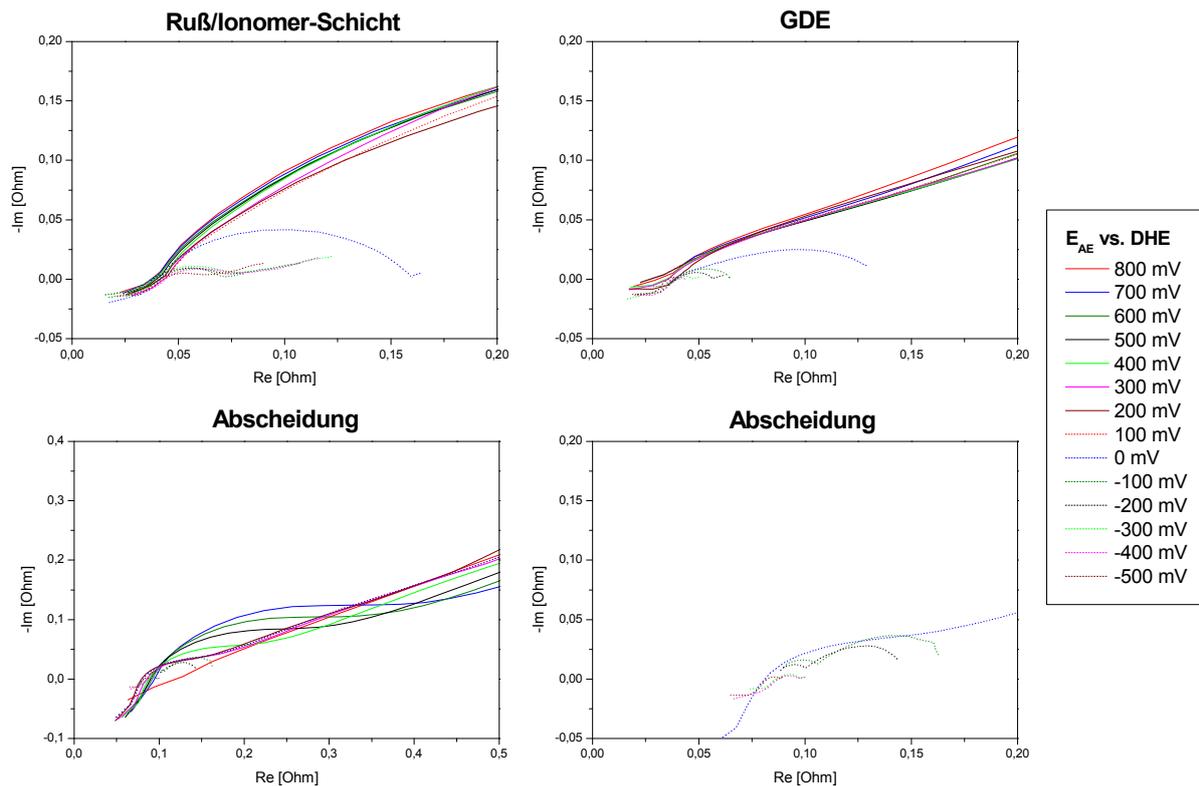


Abb. 10.18: PEIS-Messungen bezüglich der potentiostatischen Abscheidung mit einer WVA

Bei den Messungen an der Ruß/Ionomer-Schicht sowie der GDE ist bei positiven Potentialwerten keine Durchtrittsreaktion zu beobachten. Bei negativen Potentialen sowie bei 0 mV tritt dann die Durchtrittsreaktion der Wasserstoffentwicklung an der Arbeitselektrode auf. Im Gegensatz dazu ist an den imprägnierten Proben nur bei 800 mV keine Durchtrittsreaktion sichtbar. Zwischen 700 und 0 mV ergibt sich ein Halbkreis für die Durchtrittsreaktion der Precursorabscheidung und bei negativen Potentialen überlagert sich dieser mit der einsetzenden Wasserstoffentwicklung. Somit zeigt sich, dass eine Abscheidung des Precursors ohne gleichzeitige Wasserstoffentwicklung tatsächlich möglich ist, solange das Arbeitselektroden-Potential positiv gegenüber der Gegenelektrode gehalten wird. Die Annahme aus Kap. 10.1 konnte also bestätigt werden.

Die sich aus den Messungen ergebenden Elektrolyt- und Durchtrittswiderstände sind in Tab. 10.20 zusammengefasst.

E_{AE} vs. DHE [mV]	Ruß/Ionomer-Schicht		GDE		Abscheidung		
	R_E [mOhm]	R_D (H ₂) [mOhm]	R_E [mOhm]	R_D (H ₂) [mOhm]	R_E [mOhm]	R_D (H ₂) [mOhm]	R_D (Precursor) [mOhm]
800	37,3	-	30,8	-	100,7	-	-
700	37,2	-	29,8	-	88,8	-	318,7
600	38,5	-	34,3	-	85,3	-	293,4
500	39,7	-	27,6	-	81,9	-	221,6
400	41,4	-	35,0	-	80,3	-	105,0
300	43,2	-	35,7	-	79,9	-	101,9
200	41,5	-	38,6	-	78,9	-	100,3
100	43,2	-	27,7	-	78,6	-	100,5
0	49,8	117,9	39,1	94,9	81,2	-	100,2
-100	53,8	30,7	39,4	25,0	87,6	19,6	63,4
-200	56,0	35,6	40,0	16,9	88,4	12,5	45,0
-300	55,0	39,6	37,7	9,5	86,4	10,2	-
-400	52,2	36,7	37,1	6,4	87,6	9,2	-
-500	49,6	26,0	35,3	6,3	82,1	6,0	-

Tab. 10.20: Zusammenfassung der auftretenden Widerstände in den PEIS-Messungen

Die auftretenden Elektrolytwiderstände bei der Wasserstoffentwicklung an der Ruß/Ionomer-Schicht und der GDE liegen im gleichen Bereich zwischen 30 und 50 Milliohm, was zeigt, dass das Problem des schlechten Kontaktes zwischen hydrophober Precursorschicht und dem Elektrolyten durch das Aufpressen der Ionomer-Membran bei der Abscheidung mit der WVA umgangen wird. Außerdem ist dieser im Wesentlichen unabhängig vom angelegten Arbeitselektroden-Potential. Bei der eigentlichen Abscheidung ist der Widerstand zwar etwa doppelt so groß, liegt aber dennoch um den Faktor 5 niedriger als bei den bisher vorgestellten Abscheidungen. Gerade bei einer potentiostatischen Abscheideweise ist dies wichtig, um das an der Zelle anliegende Potential kontrollieren zu können. Bei dem auftretenden Widerstand von 80 Milliohm und einem maximalen Strom von etwa 500 mA während der Abscheidung kommt es so zu einem maximalen Spannungsabfall von 40 mV, was außerdem ein Aufheizen der Zelle verhindert.

Der Durchtrittswiderstand der Wasserstoffentwicklung liegt zwischen 100 und 6 Milliohm und sinkt mit abnehmendem Potential. Bei der Precursor-Reduktion liegt der Wert zwischen 300 und 45 Milliohm und zeigt das gleiche Verhalten. Im Bereich des Arbeitselektrodenpotentials zwischen 400 und 0 mV, das für die potentiostatische WVA-Abscheidung genutzt wird, ist der Durchtrittswiderstand konstant bei einem Wert von etwa 100 Milliohm.

10.6.2 Test auf Nebenreaktion und Coulomb-Effizienz

Um die Nebenreaktion der Wasserstoffentwicklung quantifizieren zu können, wurde die Coulomb-Effizienz der Abscheidung berechnet. Im Falle der potentiostatischen Abscheideweise ist es hier aber nicht möglich, die geflossene Ladungsmenge einfach aus den Parametern der Abscheidung zu berechnen. Hier muss die Stromantwort auf das angelegte Spannungsprofil während der Abscheidung betrachtet werden, die in Abb. 10.19 dargestellt ist. Durch eine Integration des fließenden Stromes über die Zeit kann so die geflossene Ladung bestimmt werden.

Hier soll noch einmal der Unterschied zwischen dem beiden möglichen Abscheideprofilen aus Kap. 10.2.2 aufgegriffen werden. Während beim Abscheideprofil 1 nur positive Arbeitselektroden-Potentiale verwendet werden, wird beim Abscheideprofil 2 ein stark negatives Nukleationspotential verwendet, um die Bildung von neuen Kristallisationskeimen zu fördern.

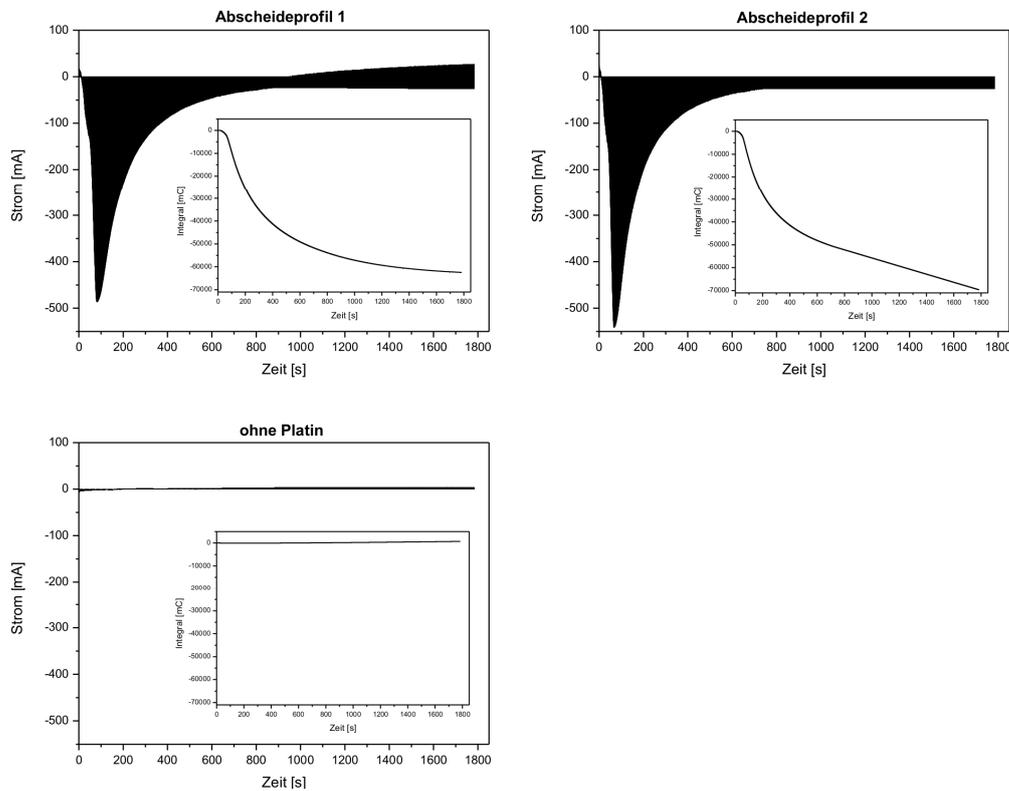


Abb. 10.19: Stromverläufe bei der potentiostatischen WVA-Abscheidung

Betrachtet man die auftretenden Stromverläufe während der Abscheidung, fällt als erstes sein typischer Verlauf auf. Der negative Abscheidestrom nimmt zunächst schnell zu und durchläuft dann ein Maximum. Sobald die Menge an zu reduzierendem Precursor sinkt, nimmt auch dieser Strom ab. Somit kann der Fortschritt der Abscheidung direkt am fließenden Strom verfolgt werden. Beim Vergleich der beiden Stromverläufe der unterschiedlichen Abscheidungsprofile fällt auf, dass es bei der Verwendung eines negativen Nukleationspotentials zu einer beschleunigten Abscheidung des Precursors kommt. Der maximal fließende Strom steigt hier von 480 mA auf 540 mA und die Abscheidung ist bereits nach 12 Minuten beendet. Im Falle rein positiver Potentiale benötigt die Abscheidung hingegen etwa 15 Minuten. Die Zeit für eine mögliche Precursor-Reduktion kann somit durch die Verwendung des Abscheideprofils 2 verringert werden. Betrachtet man allerdings die Integrationskurven erkennt man auch, dass es hier zu einer geringen Wasserstoff-Entwicklung an der Arbeitselektrode kommt. Beim Abscheidungsprofil 2 erkennt man nach Beendigung der Abscheidung einer lineare Zunahme der Ladung mit der Zeit durch diese Nebenreaktion, was beim Abscheidungsprofil 1 nicht der Fall ist.

Untersucht man des Weiteren die Stromantwort vom Abscheidungsprofil 1 an einer Probe, in die kein Platinprecursor eingebracht wird, fließen keine merklichen Ströme. Somit kommt es hier nicht zu einer Nebenreaktion wie der Wasserstoffentwicklung am Ruß in der Precursorschicht.

Durch die Integration der auftretenden Ströme ergeben sich bei den beiden Abscheidungsprofilen die in Tab. 10.21 aufgeführten, geflossenen Ladungsmengen.

	Abscheidungsprofil 1	Abscheidungsprofil 2
E_{nuc}	50 mV	-1 V
t_{nuc}	1 ms	1 ms
E_{grow}	150 mV	50mV
t_{grow}	100 ms	100 ms
E_{off}	OCV	OCV
t_{off}	50 ms	50 ms
$Q_{\text{geflossen}}$	62,4 C	69,6 C

Tab. 10.21: geflossene Ladungsmengen bei den verschiedenen Abscheidungsprofilen

Die vorgestellten Untersuchungen erfolgten jeweils an Proben mit einer Platin-Beladung von 0,7 mg-Pt/cm² auf einer Fläche von 50 cm². Zusammen mit den Gleichungen Glg. 8.2 und Glg. 8.3 können somit die Coulomb-Effizienzen berechnet werden, die in Tab. 10.22 aufgezeigt sind.

	Abscheidungsprofil 1	Abscheidungsprofil 2
$Q_{\text{geflossen}}$	62,4 C	69,6 C
$Q_{\text{benötigt}}$	66,2 C	66,2 C
Coulomb-Effizienz	106%	95%

Tab. 10.22: Coulomb-Effizienzen bei den verschiedenen Abscheidungsprofilen

Bei Verwendung vom Abscheidungsprofil 1 mit durchgehenden positiven Potentialen ergibt sich hier eine Coulomb-Effizienz von 106%, was so natürlich nicht möglich ist. Die Abweichung von 6% kann hier durch eine geringe Schwankung der GDE-Beladung durch eine nicht vollständige Reproduzierbarkeit des Imprägnierungsschrittes erklärt werden. Die Coulomb-Effizienz beim Abscheidungsprofil 2 verringert sich durch die Wasserstoffentwicklung in der Nukleationsphase auf 95%, wobei auch hier zu beachten ist, dass die GDE-Beladung leicht variieren kann. Zeitlich betrachtet ist die Wasserstoffentwicklung somit in weniger als 1% der Gesamtabscheidezeit möglich.

Unter Beachtung der Variation der GDE-Beladung ergeben sich bei der potentiostatischen WVA-Abscheidung somit Coulomb-Effizienzen zwischen 90 und 100%.

Für eine analoge Berechnung der Coulomb-Effizienz der galvanostatischen WVA-Abscheidung muss zusätzlich Glg. 8.1 herangezogen werden. Damit ergibt sich hier die in Tab. 10.23 dargestellte Coulomb-Effizienz.

$Q_{\text{benötigt}}$	66,2 C
$Q_{\text{geflossen}}$	2250 C
Coulomb-Effizienz	2,9%

Tab. 10.23: Coulomb-Effizienz bei der galvanostatischen WVA-Abscheidung

Durch die galvanostatische WVA-Abscheidung kann die Coulomb-Effizienz im Vergleich zu den anderen, bisher vorgestellten Abscheidungsverfahren zwar von unter 1% auf etwa 3% verbessert werden, bleibt aber dennoch weit hinter der potentiostatischen Abscheidung zurück.

Diese Untersuchung zeigt deutlich wie effizient die elektrochemische Abscheidung durchgeführt werden kann, solange man das Arbeitselektroden-Potential während der Abscheidung kontrolliert. Diese Potential-Kontrolle kann nur durch die Verwendung der potentiostatischen WVA-Abscheidung ermöglicht werden und garantiert den Kontakt der abgeschiedenen Katalysatoren zur elektronenleitenden Phase in der resultierenden GDE, was auch die deutlich verbesserte Performance in der Brennstoffzelle im Vergleich zur galvanostatischen Abscheidung erklärt.

10.6.3 Reduktion des Precursors durch permeierenden Wasserstoff

Beim Setup der WVA-Abscheidung ist im Gegensatz zu den bereits vorgestellten Abscheidungsverfahren allerdings eine weitere Nebenreaktion denkbar. Da an der Gegenelektrode eine H_2 -haltige Atmosphäre herrscht und dieser zu einem geringen Maß durch die Membran permeieren kann, wäre es denkbar dass dieser Wasserstoff an der Arbeitselektrode den Precursor reduziert.

Um dies zu untersuchen wurde eine imprägnierte Probe in der Abscheidenzelle platziert und die Gasflüsse gestartet ohne eine Abscheidenspannung an der Zelle anzulegen. Im Anschluss wurde diese Blindprobe aus der Zelle entnommen, der noch vorhandene Precursor in Wasser ausgewaschen und dann die Probe im XRD und im ICP-OES auf den Platin-Gehalt untersucht (Abb. 10.20).

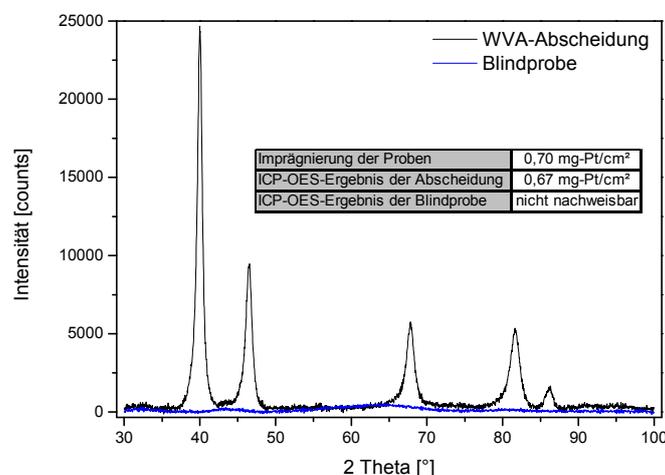


Abb. 10.20: XRD- und ICP-OES-Messung an Abscheidung und Blindprobe

Hierbei war es in beiden Charakterisierungsmethoden nicht möglich Platin nachzuweisen. Somit kann die Precursor-Reduktion durch den permeierenden Wasserstoff ausgeschlossen werden.

10.7 Fazit der Abscheidung mit einer Wasserstoff-Verzehr-Anode

Durch die Erfindung und Optimierung der elektrochemischen Abscheidung mit einer WVA ist es gelungen Katalysatoren herzustellen, die den kommerziellen Katalysatoren für die NT-H₂-PEMFC deutlich überlegen sind. Bei den hier üblichen Beladungen bis maximal 0,5 mg-Pt/cm² konnte die Leistungsfähigkeit im Vergleich zum kommerziellen Katalysator HiSpec 9100 um etwa 20 Prozent verbessert werden. Vergleicht man die so hergestellten GDEs mit der kommerziellen Kathode ELE162 ergeben sich Verbesserungen von 5-10%, was zeigt, dass in der Morphologie der hergestellten GDE und so der Ruß/Ionomer-Schicht noch Möglichkeiten zur Optimierung vorliegen. Noch deutlicher wird dies beim Vergleich als Anode, wo sich die Leistungsfähigkeit um 20% verschlechtert. Diese notwendige Optimierung konnte im Rahmen dieser Arbeit allerdings nicht mehr durchgeführt werden und ist daher Teil des Nachfolgeprojektes LiBZ.

Im Rahmen des Projektes LOLI-PEM konnte des Weiteren gezeigt werden, dass diese Art der Abscheidung auch auf die MT-H₂-PEMFC übertragen werden kann. Hier besteht neben den vorgestellten Vorteilen die berechtigte Annahme, dass die Stofftransport-Problematik durch das hier verwendete Ionomer SPEEK durch die WVA-Abscheidung reduziert werden kann.

Die deutliche Verbesserung der Performance in der Brennstoffzelle wurde hierbei durch eine gezielte Abscheidung der Katalysatoren in der 3-Phasen-Zone erreicht. Der Kontakt zur ionenleitenden Phase wurde durch die Abscheidung unter trockenen Arbeitselektroden-Bedingungen ermöglicht. Durch die Vermeidung einer flüssigen Phase im verwendeten Setup wird die Leitung der Ionen während der Abscheidung nur durch das Ionomer der Katalysatorschicht übernommen und so ist auch im Brennstoffzellen-Betrieb der Kontakt zur ionenleitenden Phase gewährleistet. Der Kontakt zur elektronenleitenden Phase konnte durch eine potentiostatische Arbeitsweise erreicht werden. Diese ist nur im WVA-Setup durchführbar und erlaubt die genaue Kontrolle des Abscheidopotentials an der Arbeitselektrode. Hierdurch ist es möglich, den Katalysator bevorzugt elektrochemisch abzuscheiden und eine chemische Reduktion des verwendeten Precursors durch an der Arbeitselektrode entstehenden Wasserstoff zu vermeiden. Somit konnte des Weiteren die Coulomb-Effizienz der Abscheidung von etwa 3% in der galvanostatischen auf 90-100% in der potentiostatischen Abscheidung drastisch erhöht werden.

Durch den MEA-ähnlichen Aufbau bei dieser Art der Abscheidung konnte außerdem der Kontaktwiderstand um den Faktor 5 auf etwa 80 Milliohm verringert werden, was für die Anwendung einer potentiostatischen Abscheidung deutliche Vorteile zeigt.

Die hier hergestellten GDEs zeigen also Vorteile bei der Leistungsfähigkeit in der Brennstoffzelle, obwohl die entstehenden Katalysatorpartikel deutlich größer sind als

dies bei kommerziell erhältlichen Katalysatoren der Fall ist. Somit sollten diese eine geringere Tendenz zum Partikelwachstum zeigen. Dieses Partikelwachstum und die damit verbundene Abnahme der katalytischen Oberfläche ist einer der Hauptgründe für die Abnahme der Brennstoffzellenleistung mit zunehmender Betriebsdauer. Dies legt die Vermutung nahe, dass diese so genannte Katalysatordegradation bei den hier vorgestellten Katalysatoren geringer ausfällt. Diese Annahme konnte aufgrund geringer Teststand-Kapazitäten allerdings leider nicht bewiesen werden.

Allerdings tritt auch bei dieser Methode der elektrochemischen Abscheidung eine deutliche Verringerung der katalytisch aktiven Oberfläche mit zunehmender GDE-Beladung auf. Daher erscheint die Übertragung der Abscheidung auf DMFC- und HT-H₂-PEMFC-Systeme nicht erfolgversprechend. Grund hierfür ist vermutlich die deutlich langsamere Reduktion bei der potentiostatischen Arbeitsweise. Abschließend sollte aus diesem Grund noch eine Methode der Abscheidung für diese Systeme entwickelt werden. Mit dieser Entwicklung befasst sich das letzte Kapitel 11 der vorliegenden Arbeit.

Genau wie bei den bisher vorgestellten Methoden der Abscheidung werden auch in diesem Kapitel noch einmal die Ergebnisse der optimierten, potentiostatischen Abscheidung mit einer WVA in Tab. 10.24 zusammengefasst. Wegen der Vergleichbarkeit zu den vorangehenden Abscheidungen werden hierzu bei den Leistungsdaten der NT-H₂-PEMFC die Daten unter Verwendung einer Nafion 115 Membran und Messungen bei einem Taupunkt von 25°C verwendet.

ECA	@ 0,25 mg-Pt/cm ²	622 cm ² /mg-Pt
	@ 0,50 mg-Pt/cm ²	498 cm ² /mg-Pt
	@ 1,25 mg-Pt/cm ²	223 cm ² /mg-Pt
Kristallite	@ 0,25 mg-Pt/cm ²	8 nm
	@ 0,50 mg-Pt/cm ²	7 nm
	@ 1,25 mg-Pt/cm ²	8 nm
NT-H₂-PEMFC	Leistungseffizienz @ 650 mV	293 mW/mg-Pt
	Leistungsdichte @ 650 mV	235 mW/cm ²
DMFC	Leistungseffizienz @ 500 mV	-
	Leistungsdichte @ 500 mV	-
Abscheidung	Elektrolytwiderstand	80 mOhm
	Durchtrittswiderstand (H ₂ -Entwicklung)	6-100 mOhm
	Durchtrittswiderstand (Precursor)	100 mOhm
	Coulomb-Effizienz	90-100%

Tab. 10.24: Zusammenfassung der Ergebnisse der potentiostatischen Abscheidung mit einer WVA

11 Elektrochemische Abscheidung mit einem Gelelektrolyten

Da sich bei den bisher vorgestellten Abscheidemethoden das Problem ergab, dass die erhaltenen ECA-Werte mit zunehmender GDE-Beladung stark abnehmen, sind die dort hergestellten Elektroden nicht für PEMFC-Systeme mit hohen, benötigten Beladungen anwendbar. Daher soll nun noch eine völlig neue Methode vorgestellt werden mit der die Herstellung von GDE für solche Systeme, wie DMFC und HT-H₂-PEMFC möglich ist. Zwar hat sich eine potentiostatische Abscheideweise positiv auf die Performance von niedrig beladenen GDEs ausgewirkt, aber diese Abscheidung ist relativ langsam und so kann es bei der Abscheidung großer Precursormengen zu einem Wachstum von Partikeln und Agglomeraten während der Abscheidung kommen. Aus diesem Grund ist hier die Verwendung einer galvanostatischen Methode wohl unumgänglich. Die Coulomb-Effizienz einer solchen Abscheidung sollte aber dennoch möglichst groß sein, auch wenn sie den Wert einer potentiostatischen Abscheidung nicht erreichen kann. Außerdem sollen die trockenen Bedingungen an der Arbeitselektrode möglichst aufrechterhalten bleiben. Als vielversprechend hat sich hierfür bereits in Kapitel 9.2.4 die Verwendung eines gelförmigen Elektrolyten erwiesen. Daher wurde abschließend eine Abscheidemethode auf der Grundlage eines solchen Elektrolyten entwickelt. Außerdem wurde sich bei dieser Abscheidung mit dem Thema der Legierungsabscheidung beschäftigt. Diese ist für die Herstellung von DMFC-Anoden zwingend nötig und auch für die Entwicklung von verbesserten Kathoden von Interesse.

11.1 Aufbau und Prinzip der Abscheidung

Prinzipiell vereint diese Art der Abscheidung das Setup bei der Verwendung eines flüssigen Elektrolyten mit Vorteilen der Verwendung eines festen Elektrolyten. Als Elektrolyt wird hierbei ein Gel, bestehend aus einer verdünnten Säure und dem Superabsorber Luquasorb, verwendet um so die Verwendung einer flüssigen Phase mit den bereits vorgestellten Nachteilen zu vermeiden. Das Prinzip einer solchen Gelabscheidung ist in Abb. 11.1 dargestellt.

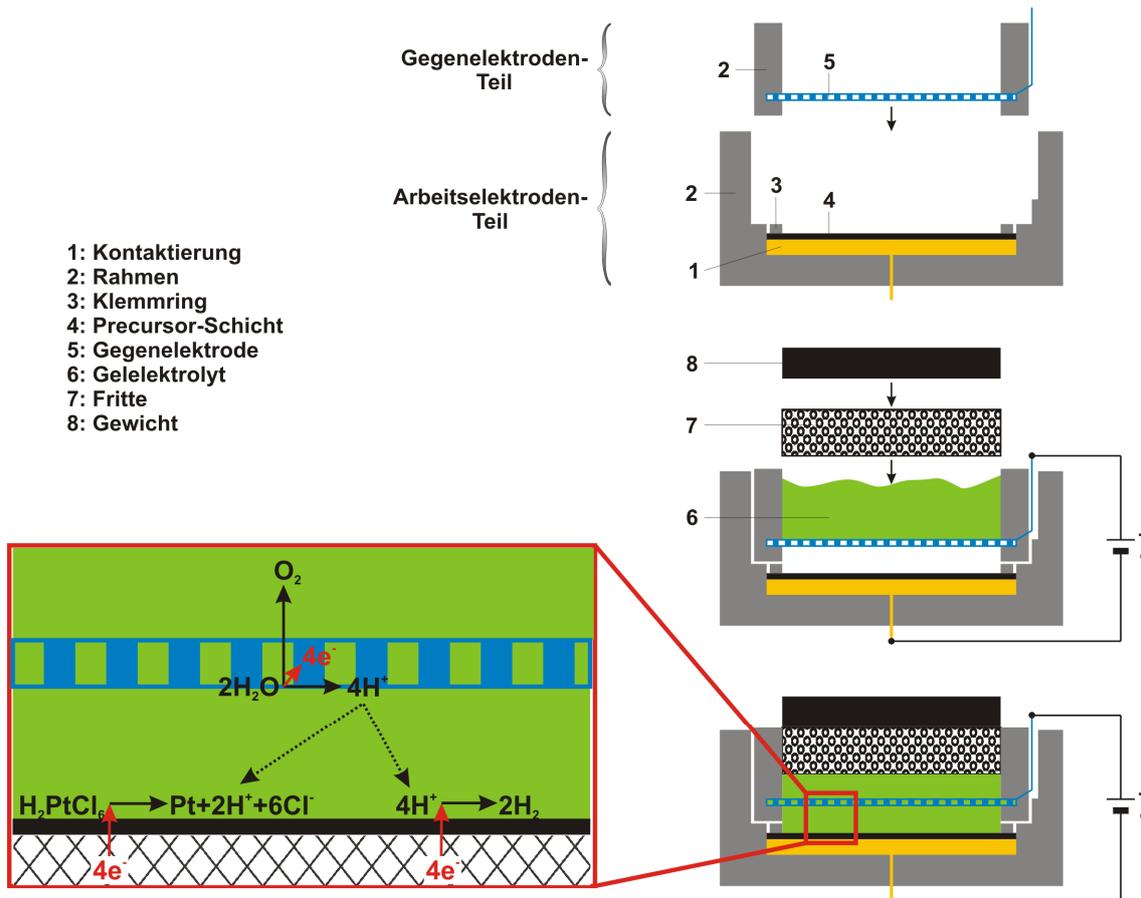


Abb. 11.1: Prinzip der Gelabscheidung

Die mit dem Precursor imprägnierte Probe wird hierbei in den Arbeitselektroden teil eingelegt und mit Hilfe eines Klemmrings aus PTFE fixiert. Dieser Arbeitselektroden teil besteht aus einem PTFE-Block, in den eine Vertiefung für den Gegenelektroden teil eingefräst ist und der eine Kontaktierung für die Arbeitselektrode, bestehend aus einer vergoldeten Kupferplatte, enthält. Der Gegenelektroden teil besteht aus einem PTFE-Rahmen mit einer fest eingebauten Gegenelektrode in Form eines platinieren Titannetzes und seitlichen Stromführungen. Dieser wird nach dem Einbau der Probe im Arbeitselektroden teil platziert, wodurch der Abstand zwischen der Gegenelektrode und der Probe homogen und reproduzierbar gehalten wird. Anschließend werden beide Elektroden mit dem Galvanostaten verbunden und dieser gestartet.

Beim Einfüllen des Gelelektrolyts wird hier der elektronische Stromkreis allerdings noch nicht sofort geschlossen, da dieser Elektrolyt eine so feste Struktur besitzt, dass er nicht von selbst durch die netzartige Gegenelektrode fließt. Vielmehr werden auf den Gelelektrolyten eine Vyon-Fritte und ein Edelmetallgewicht aufgesetzt. Erst hierdurch wird der Elektrolyt durch die Gegenelektrode gedrückt, so der Stromkreis geschlossen und die Abscheidung gestartet. Die verwendete Fritte ermöglicht somit die homogene Übertragung eines Drucks auf das Gel, ist aber gleichzeitig durchlässig für eventuell entstehende Gase, die so abgeleitet werden können. Hierdurch wird das Gel fest auf die Probe und auch die Probe auf die Arbeitselektroden-Kontaktierung aufgedrückt. So sollen die Kontakte zwischen

diesen 3 Bauteilen gewährleistet werden, was sowohl bei der Abscheidung mit einem flüssigen Elektrolyten wie auch einem flüssigen Elektrolyten sowie einer Ionomer-Membran zu Problemen führte.

An der kathodisch geschalteten Abscheidungsprobe sind auch hier die beiden konkurrierenden Reaktionen von Precursor-Reduktion und Wasserstoffentwicklung möglich, während an der Gegenelektrode das Wasser aus dem Gelelektrolyten oxidiert wird. Es handelt sich also auch hier um eine 2-Elektroden-Schaltung, in der weder Gegen- noch Arbeitselektrodenpotential exakt kontrolliert werden können. Dies ist bei einer galvanostatischen Abscheidemethode allerdings auch nicht zwingend notwendig.

Die Optimierung der Abscheidung wurde im Wesentlichen in einem Setup für die Herstellung von Proben mit einer Fläche von 50 cm² durchgeführt, das in Abb. 11.2 aufgezeigt ist. Da ein Teil der Probe unter dem beschriebenen Klemmring fixiert ist und in der Nähe dieses Ringes Randeffekte zu erwarten sind, ist hier die tatsächliche Elektrodengröße mit 90 cm² deutlich größer als die später genutzte Probe.

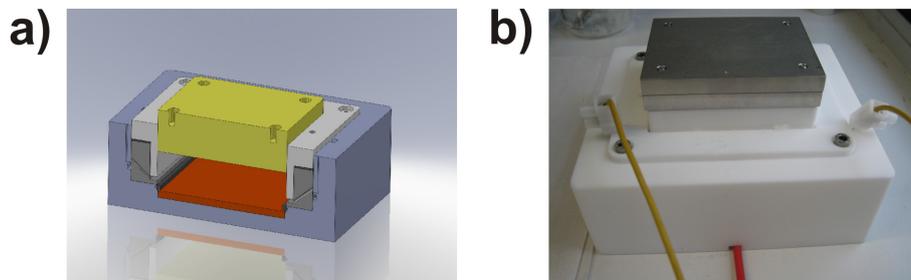


Abb. 11.2: Aufbau der Gelabscheidung im Querschnitt (a) und in der Aufsicht (b)

11.2 Optimierung der Abscheidung

Zu Beginn der Optimierung wurden die gleichen, bereits optimierten Parameter verwendet wie bei der Abscheidung mit einem flüssigen Elektrolyten und einer Ionomer-Membran. Diese wurden dann stufenweise an die neue Abscheidemethode angepasst. Da diese Methode vor allem für die Abscheidung höher beladener GDEs entwickelt werden sollte, erfolgte die Optimierung standardmäßig bei einer Beladung von 1,0 mg-Pt/cm². Auch hier handelt es sich bei den vorgestellten Optimierungen nur um einen Teil der durchgeführten Untersuchungen. So wird beispielsweise auch die Verwendung von K₂PtCl₄ als Precursor und die Verwendung von Additiven nicht vorgestellt, da sie die Abscheidung aus den gleichen Gründen wie in Kapitel 10.2 nicht verbesserten.

Verwendung von n-Hexan

Bei der Optimierung der potentiostatischen WVA-Abscheidung (Kap. 10.2.2) wurde bereits der Vorteil von n-Hexan in der Abscheidenzelle im Verlauf der Abscheidung gezeigt. Bei der Durchführung einer galvanostatischen Abscheidung war der Einsatz dieses hydrophoben, inerten Mediums jedoch bisher nicht möglich. Verwendet man

einen wässrigen Elektrolyten, so ist das n-Hexan leichter als dieser Elektrolyt und wird von ihm aus der Precursorschicht entfernt und schwimmt lediglich oben auf dem Elektrolyt auf. Im Falle der galvanostatischen WVA-Abscheidung wird das n-Hexan von den entstehenden Wasserstoffblasen verdrängt.

Hier hingegen existiert keine flüssige Phase und der sich entwickelnde Wasserstoff kann nach oben entweichen ohne das n-Hexan zu verdrängen. Wie Tab. 11.1 zeigt, kann durch diese Verwendung von n-Hexan sowohl die Kristallitgröße verringert wie auch der ECA-Wert erhöht werden.

Abscheidung	Pt-Beladung [mg-Pt/cm ²]	ECA [cm ² /mg-Pt]		Kristallite [nm]
		Mittelwert	Stabw.	
ohne n-Hexan	0,81	250	9	11
mit n-Hexan	0,79	328	5	8

Tab. 11.1: Einfluss der Verwendung von n-Hexan

Absorberkonzentration

Da sich diese Abscheidung im Wesentlichen durch die Verwendung des Gelelektrolyten von den bisherigen Abscheidemethoden unterscheidet, wurde als erstes die Zusammensetzung des Gels untersucht. Dieses besteht zunächst aus Luquasorb 1280 RS und 0,1 molarer H₂SO₄, wie es bereits in Kapitel 9.2.4 verwendet wurde. In einem ersten Schritt wurde der Einfluss der Absorberkonzentration in dieser Säure betrachtet (Tab. 11.2).

Gelkonzentration [mg/mL]	Pt-Beladung [mg-Pt/cm ²]	ECA [cm ² /mg-Pt]		Kristallite [nm]
		Mittelwert	Stabw.	
45	0,76	199	6	9
60	0,74	251	5	9
75	0,81	293	7	8
90	0,70	299	5	9
105	0,82	324	3	10
120	0,80	318	9	9
135	0,61	322	7	9

Tab. 11.2: Variation der Gelkonzentration bei der Abscheidung

Diese Konzentration hat keinen deutlichen Einfluss auf die Größe der abgeschiedenen Kristallite, aber bei Betrachtung der ECA-Werte zeigt sich, dass diese mit steigender Konzentration des Absorbers zunimmt. Ab einer Konzentration von 105 mg/mL nimmt die ECA jedoch nicht weiter zu. Um die Leitfähigkeit des verwendeten Elektrolyten nicht unnötig zu verringern und die verwendete Absorbermenge zu minimieren, wurde im Folgenden diese Konzentration zur Herstellung des Gels verwendet.

Säurekonzentration

Des Weiteren kann die Konzentration der verwendeten Schwefelsäure variiert werden (Tab. 11.3). Hierbei wurde die Absorberkonzentration so verändert, dass eine vergleichbare Viskosität des Gels resultierte.

Säurekonzentration [mol/L]	Gelkonzentration [mg/mL]	Pt-Beladung [mg-Pt/cm ²]	ECA [cm ² /mg-Pt]		Kristallite [nm]
			Mittelwert	Stabw.	
0,05	50	0,80	324	3	10
0,1	105	0,79	418	7	8
0,5	340	0,63	331	11	13

Tab. 11.3: Auswirkung der Säurekonzentration auf die Abscheidung

Sowohl die Verringerung wie auch die Erhöhung der Säurekonzentration zeigen negative Auswirkungen auf die Güte der abgeschiedenen Katalysatoren. Eine Verringerung der Säurekonzentration ist verbunden mit einer Abnahme der Leitfähigkeit, was die Abscheidung erschwert. Bei einer Erhöhung der Säurekonzentration ist eine teilweise Verflüssigung des Elektrolyten während der Abscheidung zu beobachten. Die so entstehende, flüssige Phase ist in der Lage, das n-Hexan aus der Precursorschicht zu verdrängen und so eine alternative, ionenleitende Phase in der Precursorschicht zu bilden. Daher erscheint die Verwendung einer 0,1-molaren Säure am sinnvollsten.

Verwendeter Elektrolyt

Neben der verwendeten Schwefelsäure sind eine Vielzahl von Säuren und auch Basen für die Herstellung des Gelelektrolyten denkbar. Um einen Einfluss der Leitfähigkeit zu minimieren, wurden alle Elektrolyte mit der gleichen Normalität von 0,05 N angesetzt. In Tab. 11.4 sind die Ergebnisse der diesbezüglichen Untersuchungen zusammengefasst.

Abscheidung	Pt-Beladung [mg-Pt/cm ²]	ECA [cm ² /mg-Pt]		Kristallite [nm]
		Mittelwert	Stabw.	
H ₂ SO ₄	0,76	430	5	8
Zitronensäure	0,79	360	11	9
HCl	0,89	295	1	13
Essigsäure	0,90	243	8	11
Sulfaminsäure	0,84	266	4	10
Methylsulfonsäure	0,64	394	13	8
H ₃ PO ₄	0,71	334	5	12
HNO ₃	0,92	361	2	10
HClO ₄	0,78	328	7	10
NaOH	0,80	305	6	10
NH ₄ OH	0,84	371	18	9

Tab. 11.4: Eingesetzte Säuren für die Herstellung des Gelelektrolyten

Allerdings konnte durch keine der verwendeten Elektrolyte eine Verbesserung der Abscheidung erzielt werden. Es war leider nicht möglich, einen Grund für den Einfluss der verwendeten Säuren und Basen zu bestimmen. Daher musste hier das rein empirische Ergebnis der Untersuchung akzeptiert werden und es wurde weiter mit der ursprünglich verwendeten Schwefelsäure gearbeitet.

Absorberkorngröße

Der eingesetzte Absorber Luquasorb 1280 RS besteht laut dem Hersteller BASF aus Körnern mit einer Größe von etwa 0,5 mm, allerdings besitzt dieser eine sehr große Verteilung der Korngröße. Um den Einfluss dieser Korngröße zu untersuchen, wurden verschiedene Fraktionen des Absorbers ausgesiebt und damit Abscheidungen durchgeführt (Tab. 11.5).

Korngröße	Pt-Beladung [mg-Pt/cm ²]	ECA [cm ² /mg-Pt]		Kristallite [nm]
		Mittelwert	Stabw.	
<125 µm	0,76	287	7	11
125-250 µm	0,70	389	2	10
>250 µm	0,73	459	13	8
Mischung	0,81	444	9	8

Tab. 11.5: Einfluss der Absorber-Korngröße auf die Abscheidung

Man erkennt eine Zunahme der ECA-Werte sowie eine Verringerung der Kristallitgröße mit zunehmender Korngröße des Absorbers. Durch die Verwendung von zu geringen Korngrößen ist es hier möglich, dass diese Absorber-Körner in die mud cracked Struktur der Precursorschicht eindringen und so eine weitere Möglichkeit der Ionenleitung darstellen. Allerdings ist der Unterschied zwischen der Fraktion mit einer Korngröße über 250 µm und der ursprünglichen Mischung des Absorbers nur gering und liegt im Rahmen der Standardabweichung der Ergebnisse. Dies lässt sich durch den geringen Anteil der ausgesiebten Fraktionen im gelieferten Absorber erklären (Tab. 11.6). Aufgrund des hohen Aufwandes wird das Luquasorb 1280 RS somit in der Form verwendet wie er angeliefert wird.

Korngröße der Fraktion	Anteil [Gew.-%]
<125 µm	0,7
125-250 µm	6
>250 µm	93

Tab. 11.6: Anteile der Fraktionen im gelieferten Absorber

Um zu überprüfen, ob sich eine weitere Erhöhung der Korngröße positiv auf die Abscheidung auswirkt, wurden zu einem späteren Zeitpunkt noch andere Lieferformen des Absorbers verwendet. Aber zunächst wurden andere Parameter der Abscheidung betrachtet.

Verwendete Pulsform

Nachdem die Zusammensetzung des Gelelektrolyten festgelegt wurde, wurde die verwendete Pulsform für die Abscheidung mit einem Gelelektrolyten optimiert. Hierbei zeigten Vorversuche die gleiche Tendenz wie bei den bisher untersuchten galvanostatischen Abscheidungen und werden daher hier nicht erneut aufgeführt. Allerdings wurde hier die zusätzliche Pulsform des Umkehrpulses untersucht. Hierbei wird die Arbeitselektrode kurzzeitig anodisch geschaltet, wodurch die bereits gebildete Platinoberfläche teilweise oxidiert werden kann. Durch die sich bildenden Sauerstoffspezies an der Oberfläche könnte es möglich sein, das Kristallit- und Agglomeratwachstum zu verringern. Die verschiedenen, verwendeten Pulsformen sind in Abb. 11.3 dargestellt.

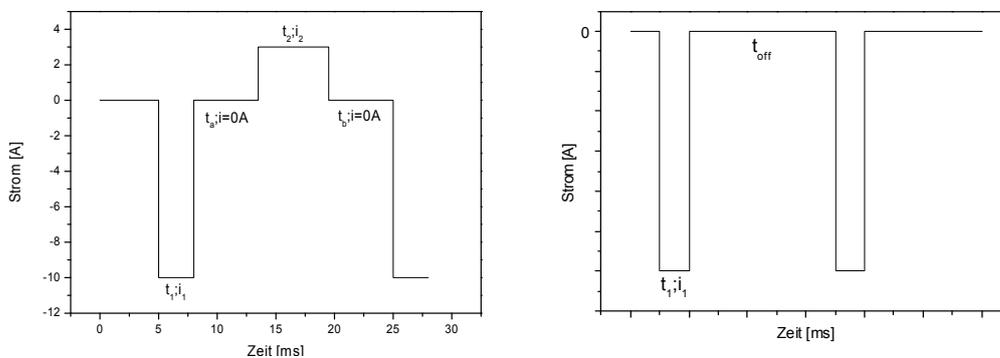


Abb. 11.3: verwendete Pulsprofile

Die Ergebnisse des Einflusses der Pulsform auf die Güte der abgeschiedenen Katalysatoren sind in Tab. 11.7 zusammengefasst.

Pulse [ms]	Strom [A]	Pt-Beladung [mg-Pt/cm ²]	ECA [cm ² /mg-Pt]		Kristallite [nm]
			Mittelwert	Stabw.	
0,1/0,5	-4/0	0,81	444	9	8
3/6/11	-10/3/0	0,82	380	5	9
3/5,5/6/5,5	-10/0/3/0	0,81	452	15	10
3/6/11	-4/1,2/0	0,85	368	5	11
3/5,5/6/5,5	-4/0/1,2/0	0,87	381	5	9
3/11/6	-4/0/1,2	0,93	276	4	9
DC	-0,667	0,88	390	1	10

Tab. 11.7: Einfluss der Pulsform auf die Abscheidung

Nur die Verwendung eines Umkehrpulses mit hoher Stromdichte erscheint hierbei vielversprechend für die Gelabscheidung. Allerdings ist die Verbesserung im Vergleich zum Einzelpuls nur gering und liegt im Bereich der Standardabweichung der Ergebnisse. Des Weiteren sind die Kristallite bei dieser Abscheidung etwas größer. Da sich außerdem die Gesamtabscheidezeit durch die Verwendung eines zusätzlichen, anodischen Pulses sowie zwei Pulspausen deutlich erhöht, ist die Verwendung des bereits optimierten Einzelpulses am besten geeignet für die galvanostatische Abscheidung mit dem Gelelektrolyten.

Pulsstromdichte

Bei den bisher untersuchten, galvanostatischen Abscheidungen zeigte sich die Verwendung hoher Stromdichten als vorteilhaft, da so entweder die Güte der gebildeten Katalysatoren verbessert werden konnte oder sich die Gesamtabscheidezeit deutlich verringerte. Die Untersuchung dieses Parameters bei der Verwendung eines Gelelektrolyten ist in Tab. 11.8 dargestellt.

Stromdichte [A/cm ²]	Pt-Beladung [mg-Pt/cm ²]	ECA [cm ² /mg-Pt]		Kristallite [nm]
		Mittelwert	Stabw.	
0,2	0,81	444	9	8
0,4	0,74	404	6	9
0,7	0,73	357	15	12
1,0	0,80	340	6	11

Tab. 11.8: Untersuchung der Stromdichte

Hier ergibt sich ein umgekehrter Trend. Mit zunehmender Stromdichte verschlechtert sich die Abscheidung deutlich. Allerdings ist dies nicht direkt auf die verwendete Stromdichte zurückzuführen. Vielmehr wird es durch eine starke Erwärmung des Gels verursacht, was zusätzlich zu einem Austrocknen des Gels und einem Einbruch in der ionischen Leitfähigkeit des Elektrolyten führte. Dieser Temperaturanstieg spricht für einen hohen Elektrolytwiderstand bei dieser Form der Abscheidung und somit ist hier die Verwendung einer niedrigen Stromdichte von 0,2 A/cm² vorteilhaft. Dies führt allerdings gerade bei den gewünschten hohen GDE-Beladungen zu einer relativ langsamen Abscheidung und langen Abscheidezeiten.

Einfluss der GDE-Beladung

Um die Auswirkung der niedrigen, verwendeten Stromdichte auf die Abscheidung hoch beladener GDEs zu untersuchen, wurden Proben mit verschiedenen Beladungen abgeschieden und charakterisiert (Tab. 11.9).

Imprägnierung [mg-Pt/cm ²]	GDE-Beladung [mg-Pt/cm ²]	ECA [cm ² /mg-Pt]		Kristallite [nm]
		Mittelwert	Stabw.	
0,70	0,61	553	4	8
0,80	0,73	565	7	8
1,00	0,81	444	9	8
1,25	1,10	404	5	9
1,33	1,11	400	7	9
1,50	1,34	374	6	8

Tab. 11.9: Einfluss der Beladung

Auch bei dieser Art der elektrochemischen Abscheidung nehmen die erreichten ECA-Werte zunächst mit zunehmender GDE-Beladung deutlich ab, während die Kristallitgröße nicht merklich beeinflusst wird. Somit ist die ECA-Abnahme vor allem auf die Bildung von Agglomeraten zurückzuführen. Des Weiteren zeigt sich hier eine

zunehmende Erwärmung der Abscheidenzelle aufgrund der längeren Abscheidzeit mit steigender GDE-Beladung.

Mehrstufige Abscheidung

Die schwer reproduzierbare Erwärmung der Abscheidenzelle erschwert die Abscheidung bei hoher GDE-Beladung deutlich und soll zwingend verhindert werden, um ähnliche ECA-Werte wie bei niedrig beladenen GDEs zu erreichen. Hierzu wird die Imprägnierung und Abscheidung in zwei Stufen durchgeführt und die Auswirkung dieser Maßnahme bei hohen Beladungen untersucht (Tab. 11.10).

Abscheidung	Imprägnierung [mg-Pt/cm ²]	GDE-Beladung [mg-Pt/cm ²]	ECA [cm ² /mg-Pt]		Kristallite [nm]
			Mittelwert	Stabw.	
1-stufig	1,00	0,81	444	9	8
	1,25	1,10	404	5	9
	1,50	1,34	374	6	8
2-stufig	1,00	0,83	522	4	8
	1,25	1,09	531	7	9
	1,50	1,36	529	8	9

Tab. 11.10: Ergebnisse der mehrstufigen Abscheidung

Man erkennt deutlich die Verbesserung der Abscheidung durch die 2-stufige Abscheidung bei allen untersuchten GDE-Beladungen, was bei der Untersuchung der WVA-Abscheidung nicht der Fall war (Kap. 10.2.2). Hier werden ECA-Werte erreicht, die mit denen bei niedrigen Beladungen vergleichbar sind. Somit konnte eine Abscheidung entwickelt werden, deren Ergebnisse unabhängig von der Höhe der GDE-Beladung sind. Erst hierdurch war es möglich, konkurrenzfähige Elektroden für PEMFC-Systeme wie DMFC und HT-H₂-PEMFC herzustellen.

Verwendeter Absorber

Abschließend wurde an der bisher optimierten Gelabscheidung noch untersucht, ob diese durch die Verwendung von alternativen Lieferformen des Absorbers Luquasorb 1280 mit höheren Korngrößen verbessert werden kann (Tab. 11.11).

Absorber	Korngröße [mm]	GDE-Beladung [mg-Pt/cm ²]	ECA [cm ² /mg-Pt]		Kristallite [nm]
			Mittelwert	Stabw.	
Luquasorb RS	0,5	1,10	522	4	8
Luquasorb RM	1	1,12	493	6	7
Luquasorb RL	2-3	1,08	512	6	8

Tab. 11.11: Einfluss der Absorber-Form auf die Gelabscheidung

Diese Absorberformen zeigen jedoch keinen deutlichen Einfluss auf die abgeschiedenen Katalysatoren. Vielmehr zeigen sich Schwierigkeiten durch deren Verwendung beim Reinigen der Abscheidenzelle. Die gequollenen Absorberkörner liegen im Größenbereich der Freiräume der verwendeten, netzförmigen Gegenelektrode und sind nur schwer zu entfernen. Außerdem haften diese sehr stark

an den GDE-Oberflächen der abgeschiedenen Proben und so kann das Gel im Unterschied zu der Verwendung der RS-Form nur schwer wieder entfernt werden.

Optimierte Abscheideparameter

Am Ende der aufgezeigten Optimierung der Gelabscheidung sollen in Tab. 11.12 noch einmal alle Parameter der Abscheidung aufgeführt werden, die im Folgenden für die Herstellung von GDEs genutzt werden.

t_{on}	0,1 ms
t_{off}	0,5 ms
Stromdichte	0,2 A/cm ²
Abscheideform	2-stufig
Abscheidezeit	6 min (pro Stufe)
n-Hexan	10 mL in Zelle
Absorber	Luquasorb 1280 RS
Absorberkonzentration	105 mg/mL
Elektrolyt	0,1 M H ₂ SO ₄

Tab. 11.12: optimierte Parameter der Gelabscheidung

Um die ECA-Werte der so abgeschiedenen Katalysatoren und deren Abhängigkeit von der GDE-Beladung mit den anderen Abscheidemethoden vergleichen zu können, wurde noch einmal eine Messreihe unter Variation der Beladungen durchgeführt, deren Ergebnisse in Abb. 11.4 zusammengefasst sind.

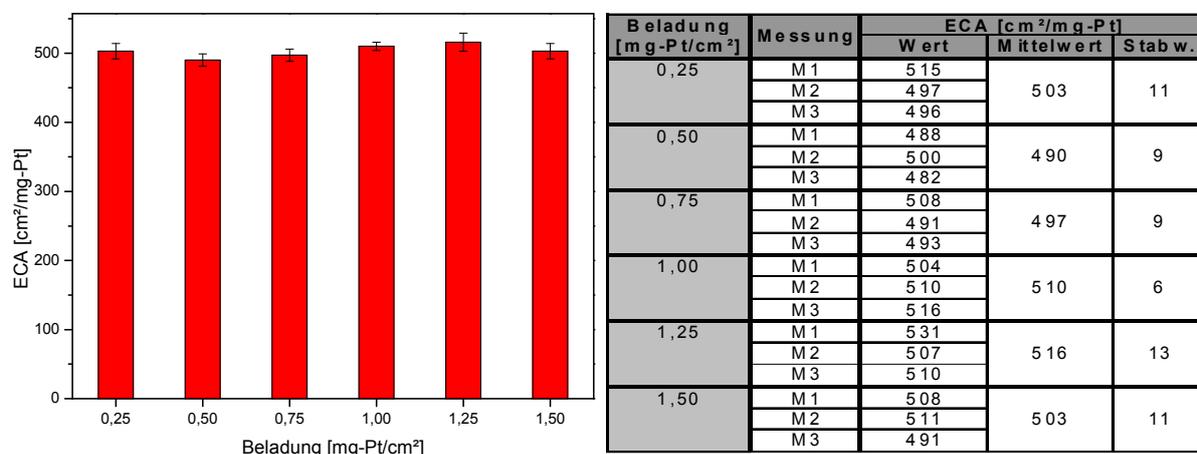


Abb. 11.4: ECA-Werte in Abhängigkeit der GDE-Beladung

Vergleicht man diese Ergebnisse mit den Werten aus den bisher vorgestellten Abscheidemethoden (Abb. 11.5), so fällt auf, dass es hier nicht mehr zu einer merklichen Abnahme der ECA mit zunehmender GDE-Beladung kommt. Allerdings sind die Werte bei niedrigen Beladungen von bis zu 0,5 mg/cm² etwas schlechter als bei der entwickelten, potentiostatischen WVA-Abscheidung aus Kapitel 10. Somit ist die Gelabscheidung vor allem für die Abscheidung hochbeladener GDEs geeignet, während für niedrigbeladene GDEs die WVA-Abscheidung besser geeignet ist.

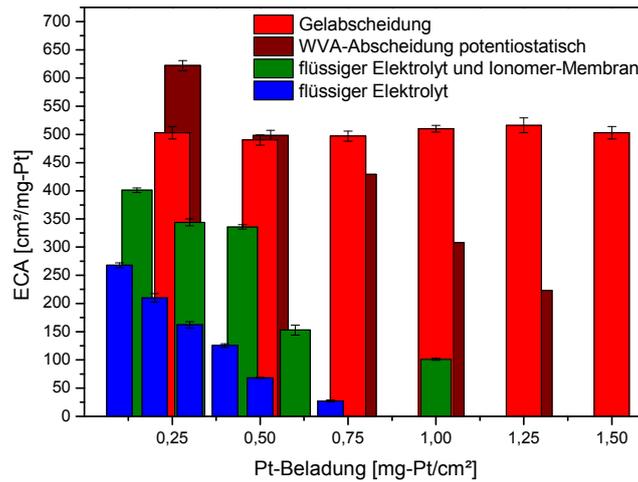


Abb. 11.5: Vergleich der ECA-Ergebnisse aus den verschiedenen Abscheidungen

11.3 GDE-Abscheidung für DMFC-Systeme

Für die Verwendung in DMFC-Systemen sind GDEs mit einer Kathodenbeladung von 1,5 mg-Pt/cm² und Anodenbeladung von bis zu 3,5 mg-PtRu/cm² heute üblich. Die Abscheidung solcher Elektroden erfolgten unter den optimierten Parametern der Gelabscheidungen mit den in Kapitel 5 beschriebenen Ruß/Ionomer-Schichten.

11.3.1 Untersuchung von DMFC-Kathoden

Im Gegensatz zu den kommerziell verwendeten DMFC-Elektroden konnte durch die verwendete Gelabscheidung die Beladung von 1,5 auf etwa 1,1 mg-Pt/cm² verringert werden, was in diesem Kapitel gezeigt werden soll. Hierzu sollen zunächst die strukturellen Untersuchungen der Katalysatoren aufgeführt werden. Zusätzlich zu den bisher aufgeführten Ergebnissen, können durch Betrachtung einer XRD-Messung (Abb. 11.6) neben der Kristallitgröße auch die Orientierungsindizes der abgeschiedenen Katalysatoren berechnet werden.

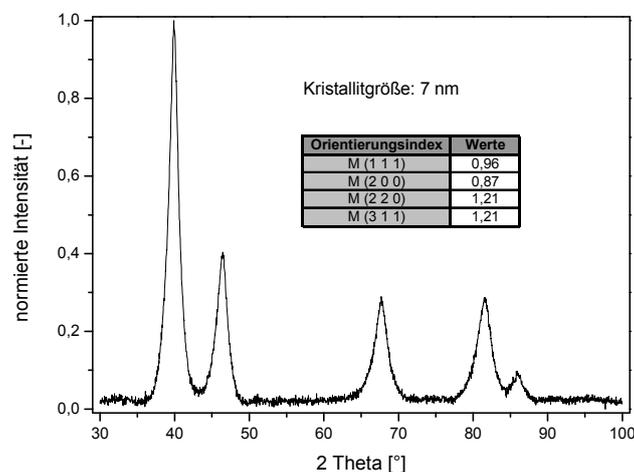


Abb. 11.6: XRD-Messung des Katalysators aus der Gelabscheidung

Hierbei erkennt man eine Kristallitgröße von 7 nm sowie eine deutliche Vorzugsorientierung in Richtung der höher indizierten Kristallitflächen 220 und 311. Die so bestimmte Größe der gebildeten Primärpartikel von 7 nm kann durch die Betrachtung der TEM-Aufnahmen (Abb. 11.7) bestätigt werden.

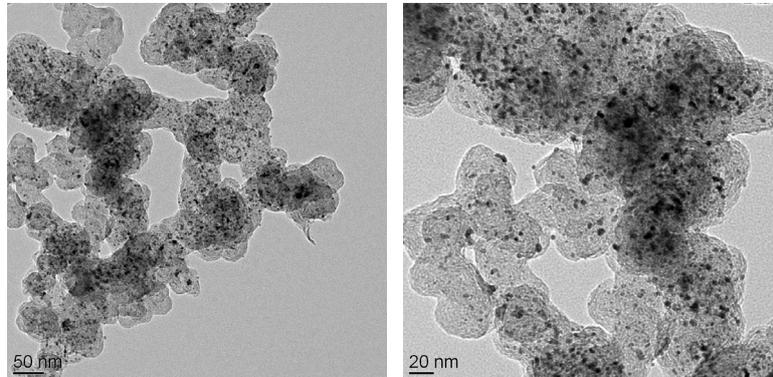


Abb. 11.7: TEM-Messungen des Katalysators aus der Gelabscheidung

Zusätzlich kann man hieraus die Größe von gebildeten Partikelagglomeraten mit ungefähr 10-15 nm bestimmen. Diese Agglomeration wurde somit im Vergleich zu den bisher genutzten Abscheidemethoden für diesen Brennstoffzellentyp sehr stark verringert. Man erkennt dies auch schon rein optisch bei der Betrachtung der GDE-Oberflächen der abgeschiedenen Proben (Abb. 11.8).



Abb. 11.8: Bild der GDE-Oberfläche aus der Gelabscheidung

Hier ist im Gegensatz zu den Abscheidungen mit flüssigem Elektrolyten und flüssigem Elektrolyten sowie Ionomer-Membran kein silbriger Glanz zu erkennen, der durch große Partikelagglomerate an der Oberfläche verursacht wird. Diese Verbesserung ist vor allem auf die Realisierung von trockenen Bedingungen an der Arbeitselektrode bei der Gelabscheidung zu erklären.

Zusammenfassend ergeben sich bei dieser Art der Abscheidung also die strukturellen Ergebnisse der gebildeten Katalysatoren, die in Tab. 11.13 dargestellt sind.

GDE-Beladung [mg-Pt/cm ²]	ECA [cm ² /mg-Pt]		Kristallite [nm]	Agglomerate [nm]
	Mittelwert	Stabw.		
1,12	522	10	7-8	10-15

Tab. 11.13: Zusammenfassung der strukturellen Charakterisierungen

Zur Bestimmung der Leistungsfähigkeit der abgeschiedenen Kathode wurde eine vergleichende Teststandmessung (Abb. 11.9) unter den gleichen Bedingungen durchgeführt wie sie schon in Tab. 8.6 aufgeführt wurden.

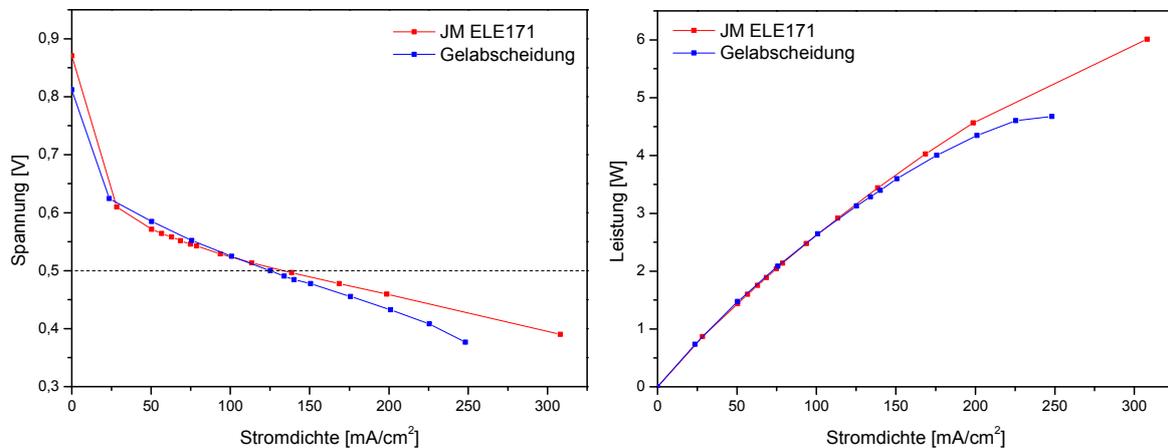


Abb. 11.9: Vergleichende DMFC-Teststand-Messung

Beide MEAs zeigen vergleichbare Leistungsfähigkeiten in der DMFC-Messung, jedoch sind auch Unterschiede zu erkennen. So besitzt die elektrochemisch abgeschiedene GDE bei niedrigen Stromdichten höhere Spannungswerte als die kommerzielle GDE, während sich dies bei hohen Stromdichten umkehrt verhält. Dies lässt vermuten, dass der IR-Drop und somit der Widerstand der Elektrode bei der selbst hergestellten GDE etwas höher liegt.

Um die Messungen besser miteinander vergleichen zu können, wurden die Leistungsdaten der untersuchten MEAs berechnet und in Tab. 11.14 zusammengefasst.

Kathode	@ 500 mV			
	Stromdichte [A/cm²]	Kathodenbeladung [mg-Pt/cm²]	Stromeffizienz [A/mg-Pt]	Leistungseffizienz [mW/mg-Pt]
Gelabscheidung	0,125	1,12	0,112	72,5
ELE171	0,133	1,50	0,089	57,6

Kathode	ECA [cm²/mg]	Kristallite [nm]	Leistungsdichte [W/cm²]	
			@ 500 mV	maximal
Gelabscheidung	522	7	0,063	0,094
ELE171	683	4-5	0,066	0,120

Tab. 11.14: Ergebnisse der DMFC-Messungen

Betrachtet man die ECA-Werte und die Kristallitgröße, besitzt der kommerzielle Katalysator noch immer Vorteile, die sich jedoch im Brennstoffzellenbetrieb nicht zeigen, vor allem wenn man die deutlich geringere GDE-Beladung bei der selbst abgeschiedenen Kathode beachtet. Bei den berechneten Leistungsdichten werden diese Beladungen zunächst nicht beachtet. Und dennoch sind diese im Betriebspunkt von 500 mV etwa gleich. Nur im Leistungsmaximum ist die Leistungsdichte der abgeschiedenen GDE etwa um 20% geringer als bei der

kommerziellen GDE. Aber bei dem hier resultierenden Zellpotential würde man eine DMFC aufgrund der starken Degradation nie betreiben.

Am deutlichsten wird der Vorteil der elektrochemischen Abscheidung bei der Betrachtung der Leistungseffizienz, die auf die Elektrodenbeladung normiert ist. Da diese Beladung bei der abgeschiedenen Elektrode um etwa 25% gegenüber der kommerziellen Elektrode verringert werden konnte ohne deutlich an Leistung zu verlieren, nimmt auch die spezifische Leistungsfähigkeit hier um 25% zu. Dies ist auf den verbesserten Kontakt der Katalysatoren aus der elektrochemischen Abscheidung zur 3-Phasen-Zone zurückzuführen, was ein wesentliches Ziel der vorliegenden Arbeit darstellte.

11.3.2 Untersuchung von DMFC-Anoden

Auf der Anodenseite einer DMFC werden, wie bereits in Kapitel 2.3.2.4 dargelegt, Pt₅₀Ru₅₀-Katalysatoren mit einer typischen Beladung von bis zu 3,5 mg-Pt/cm² verwendet. Somit ergibt sich neben einer möglichst effizienten Abscheidung des Katalysators mit großer Oberfläche in der 3-Phasen-Zone die Herausforderung der Reduktion einer Legierung mit der gewünschten Zusammensetzung. Um dies zu erreichen, mussten die Abscheideparameter zunächst nicht verändert werden. Allerdings ist die geforderte Beladung hier ungefähr dreimal höher als dies auf der Anodenseite der Fall ist, was bei der Verwendung der in Kapitel 5 vorgestellten Precursorschicht problematisch ist. In dieser wurde eine Rußbeladung von etwa 1,3 mg-Ruß/cm² erreicht. Für die Kathodenseite entspricht dies einem Ruß:Katalysator-Verhältnis von etwa 1:1, während dieses Verhältnis auf der Anodenseite fast 1:3 annimmt. Hierbei handelt es sich also um einen hochbeladenen Katalysator und es steht eine verhältnismäßig geringe Rußoberfläche für die Abscheidung des Katalysators zur Verfügung. Durch die Forderung der Abscheidung an Stellen mit Kontakt zur 3-Phasen-Zone nimmt diese zusätzlich ab. Eine Optimierung der Precursorschicht auf die Anforderungen der DMFC-Anode war jedoch im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht mehr möglich und so wurde mit den bereits vorgestellten Schichten gearbeitet.

Als Precursoren dienten hierbei Hexachloroplatinsäure (H₂PtCl₆) und Rutheniumtrichlorid (RuCl₃) und die Abscheidung wurde bei Beladungen von 1,25 und 3,5 mg-PtRu/cm² untersucht. Die Bestimmung der ECA-Werte ist hier nicht mehr über reine Deckschichtdiagramme und die Integration des H-Desorptionsspeaks möglich, sondern es werden CO-Stripping-Messungen durchgeführt (Abb. 11.10). Diese wurden zur besseren Vergleichbarkeit auf die Menge an untersuchtem Katalysator normiert.

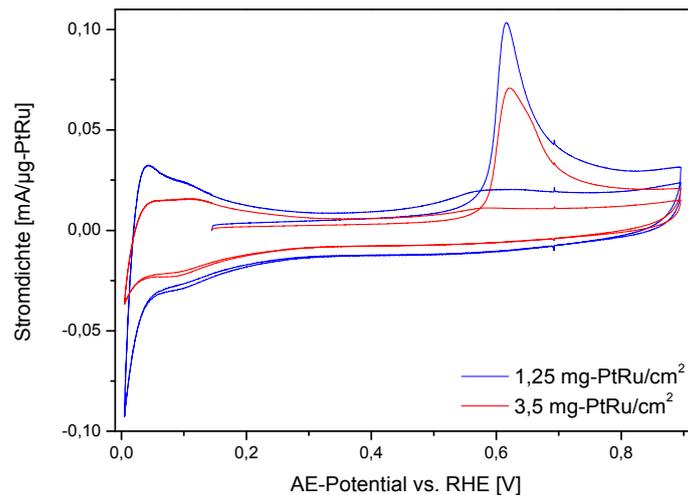


Abb. 11.10: CO-Stripping-Messung der abgeschiedenen PtRu-Katalysatoren

Bei der Abscheidung mit der höheren Katalysatorbeladung ist hierbei der CO-Oxidationspeak, aber auch der H-Desorptionspeak weniger stark ausgeprägt, was sich auch in der Integration und der bestimmten Katalysatoroberfläche bemerkbar macht (Tab. 11.15).

GDE-Beladung [mg-PtRu/cm ²]	ECA [cm ² /mg-PtRu]	
	Mittelwert	Stabw.
1,25	314	5
3,5	190	7

Tab. 11.15: ECA-Werte berechnet aus den CO-Stripping-Messungen

Schon bei der Abscheidung mit niedriger Beladung nimmt die ECA im Vergleich zur Abscheidung der DMFC-Kathode um etwa 200 cm²/mg-Katalysator ab, obwohl die Beladungen etwa vergleichbar sind, was auf die Verwendung des RuCl₃ und die damit verbundene Legierungsabscheidung zurückzuführen ist. Beim Übergang auf die übliche, hohe Katalysatorbeladung an der DMFC-Anode nimmt die Oberfläche noch einmal fast um den Faktor 2 ab. Somit war zu klären, wodurch diese Verringerung der ECA-Werte verursacht wird. Zunächst wurde die Größe der abgeschiedenen Kristallite über XRD-Messungen betrachtet (Abb. 11.11).

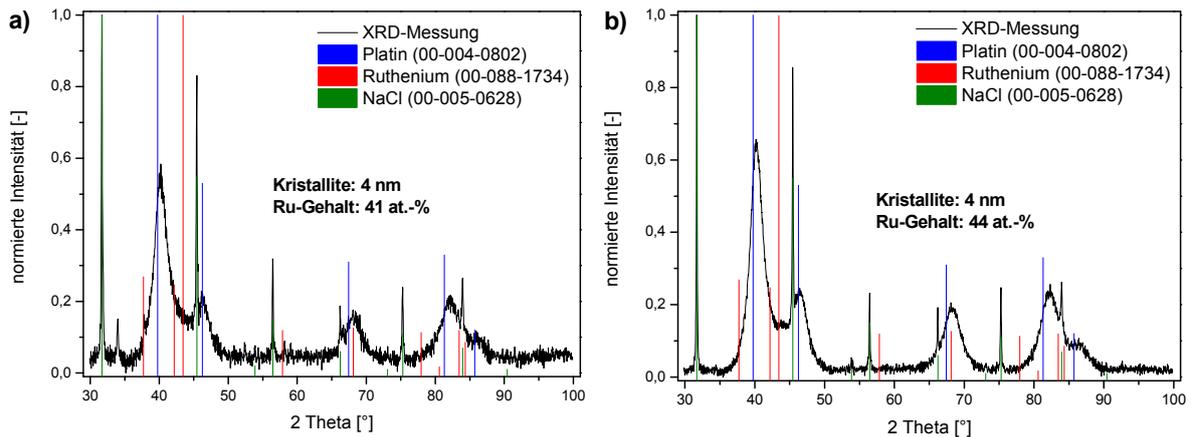


Abb. 11.11: XRD-Messungen der PtRu-Katalysatoren mit einer Beladung von 1,25 (a) und 3,5 mg-PtRu/cm² (b)

Diese Kristallite und damit die abgeschiedenen Primärpartikel sind hier bei beiden Abscheidungen mit 4 nm jedoch deutlich kleiner als bei der Platin-Abscheidung für die DMFC-Kathode. Das Zulegieren des Rutheniums wirkt sich also deutlich positiv auf die Kristallitgröße aus. Die Abnahme der ECA-Werte kann hierdurch somit nicht erklärt werden. Auf eine Berechnung von Orientierungsindizes wurde hier verzichtet, da die Legierungsbildung auch einen Einfluss auf die Intensität der verschiedenen Reflexe hat.

Aus den XRD-Messungen können des Weiteren die Legierungszusammensetzungen der gebildeten Katalysatoren berechnet werden. Diese liegen mit 41 respektive 44 at.-% im gewünschten Rahmen, was die Möglichkeit der Legierungsbildung mit dieser Art der Abscheidung zeigt.

Aus den bisher durchgeführten Messungen liegt die Vermutung nahe, dass die Verringerung der ECA-Werte durch die Bildung von Partikelagglomeraten verursacht wird. Aus diesem Grund wurden von den beiden Katalysatoren TEM-Messungen (Abb. 11.12) angefertigt, wodurch diese auch zweifelsfrei nachgewiesen werden konnten. Bei der niedrig beladenen Probe liegen diese im Bereich von etwa 50 nm und bei der hoch beladenen Probe von 200 nm. Bei der Platinabscheidung für DMFC-Kathoden ergaben sich hingegen lediglich Agglomerate von etwa 10 bis 15 nm.

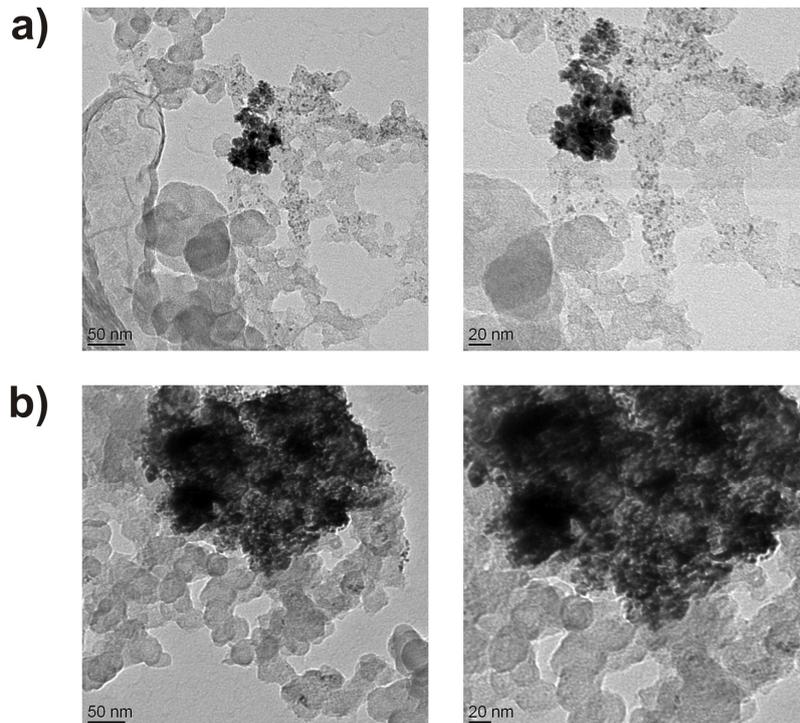


Abb. 11.12: TEM-Messungen der PtRu-Katalysatoren bei 1,25 (a) und 3,5 mg-PtRu/cm² (b)

Diese Agglomerate werden auch bei der rein optischen Begutachtung der GDE-Oberflächen der beiden Proben deutlich (Abb. 11.13).

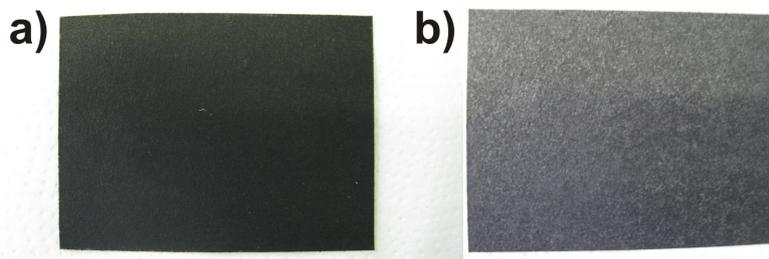


Abb. 11.13: GDE-Oberflächen der PtRu-Abscheidungen bei 1,25 (a) und 3,5 mg-PtRu/cm² (b)

Bei der niedrig beladenen Probe sind sie noch nicht mit bloßem Auge, sondern nur im TEM zu erkennen. Aber bei der hoch beladenen Probe zeigt die GDE-Oberfläche einen silbrigen Glanz, der durch die Agglomerate verursacht wird. Somit ist die Verringerung der Katalysatoroberfläche bei der Abscheidung von DMFC-Anoden auf die Bildung von Partikelagglomeraten zurückzuführen, die mit zunehmender Beladung noch deutlich zunimmt. Um dieser Agglomeration entgegenzuwirken, müssten die verwendeten Precursorschichten an die höhere Beladung der Anode angepasst werden, indem die Rußbeladung mindestens verdoppelt wird. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde diese Art der Optimierung jedoch nicht mehr durchgeführt. Da die hier hergestellten DMFC-Anoden mit der geforderten Beladung von 3,5 mg-PtRu/cm², wie gezeigt, eine sehr geringe Oberfläche besitzen, erscheinen sie für die Anwendung in der fertigen DMFC zur Zeit noch nicht geeignet zu sein. Aus diesem Grund wurde auch auf eine zusätzliche Charakterisierung im Teststand verzichtet. Abschließend sind die Ergebnisse der strukturellen

Untersuchungen an den beiden Anoden-Katalysatoren noch einmal in Tab. 11.16 zusammengefasst.

GDE-Beladung [mg-PtRu/cm ²]	ECA [cm ² /mg-PtRu]		Kristallite [nm]	Agglomerate [nm]	Ru-Gehalt [at.-%]
	Mittelwert	Stabw.			
1,25	314	5	4	50	41
3,5	190	7	4	200	44

Tab. 11.16: Zusammenfassung der Ergebnisse der strukturellen Charakterisierung

11.4 GDE-Abscheidung für HT-H₂-PEMFC-Systeme

In der HT-H₂-PEMFC werden üblicherweise Anoden mit einer Beladung von 0,8 und Kathoden mit 1,2 mg-Pt/cm² verwendet. Auch hier erfolgte die Abscheidung unter den vorgestellten, optimierten Parametern der Gelabscheidung. Allerdings wurden hier ein anderes GDL und eine andere Precursorschicht verwendet, die auf die Anwendung in dieser Art der PEMFC optimiert sind. Diese Optimierung erfolgte durch die Firma Elcomax und diese Schichten wurden hier lediglich übernommen. Durch diese Abscheidung sollte die Übertragbarkeit der entwickelten Methode der elektrochemischen Abscheidung auf die HT-H₂-PEMFC gezeigt werden.

11.4.1 Untersuchung rein platinbasierter Systeme

Standardmäßig werden in der HT-H₂-PEMFC reine Platin-Katalysatoren verwendet. Daher wurde auch bei der Untersuchung der Gelabscheidung zunächst eine rein platinbasierte MEA hergestellt und dafür eine Anode mit einer Beladung von etwa 0,8 mg-Pt/cm² und eine Kathode mit etwa 1,2 mg-Pt/cm² abgeschieden. Die so hergestellten Katalysatoren wurden zuerst über H-Desorptionsmessungen (Abb. 11.14) auf deren Katalysatoroberfläche untersucht.

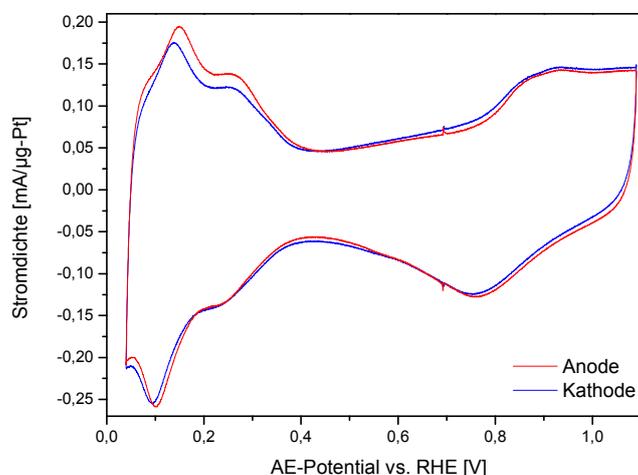


Abb. 11.14: CV-Messungen von Anoden- und Kathodenkatalysator

Die daraus resultierenden ECA-Werte sind in Tab. 11.17 aufgeführt und zeigen nur sehr geringfügige Unterschiede, die etwa im Rahmen der Standardabweichung liegen, was wiederum die Unabhängigkeit der Abscheidung von der GDE-Beladung zeigt.

GDE	GDE-Beladung [mg-Pt/cm ²]	ECA [cm ² /mg-PtRu]	
		Mittelwert	Stabw.
Anode	0,78	480	4
Kathode	1,16	464	7

Tab. 11.17: ECA-Werte der abgeschiedenen Katalysatoren

Die Oberflächen bei vergleichbaren Abscheidungen auf DMFC-Schichten liegen mit 522 cm²/mg-Pt nur geringfügig über den hier erreichten Werten, was die Übertragbarkeit der Gelabscheidung auf die hier untersuchte Art der PEMFC zeigt. Um die Kristallitgröße der abgeschiedenen Katalysatoren zu bestimmen, wurden von den beiden Katalysatoren XRD-Messungen angefertigt (Abb. 11.15).

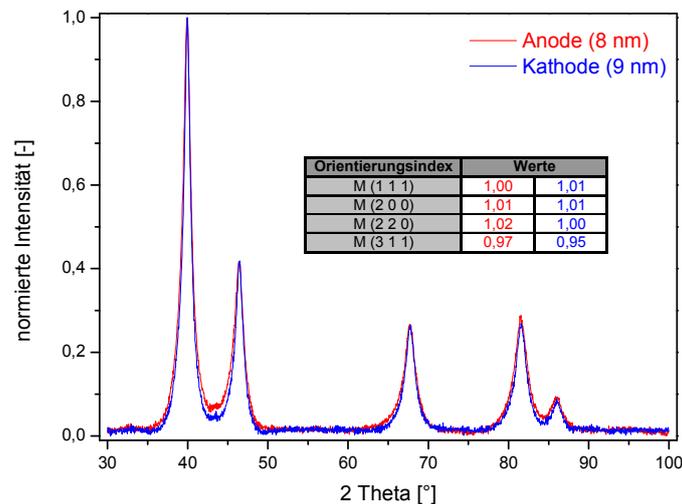


Abb. 11.15: XRD-Messungen der beiden abgeschiedenen Katalysatoren

Auch die Größe der Kristallite und somit der Primärpartikel liegen im Bereich der Abscheidung auf DMFC-Schichten und unterscheiden sich nicht signifikant zwischen der Anode und der Kathode. Auch bei den berechneten Orientierungsindices ist kein Unterschied zwischen Anode und Kathode zu erkennen und es liegt keine Vorzugsorientierung vor. Letzteres stellt einen Unterschied zur analogen Abscheidung auf der DMFC-Schicht dar, wo eine Vorzugsorientierung in Richtung der höher indizierten Kristallitflächen 220 und 311 zu erkennen war. Die resultierenden Orientierungen sind somit nicht nur von der Art der Abscheidung sondern auch vom verwendeten Kohlenstoffträger abhängig.

Die bestimmte Partikelgröße kann des Weiteren über die angefertigten TEM-Messungen (Abb. 11.16) bestätigt werden.

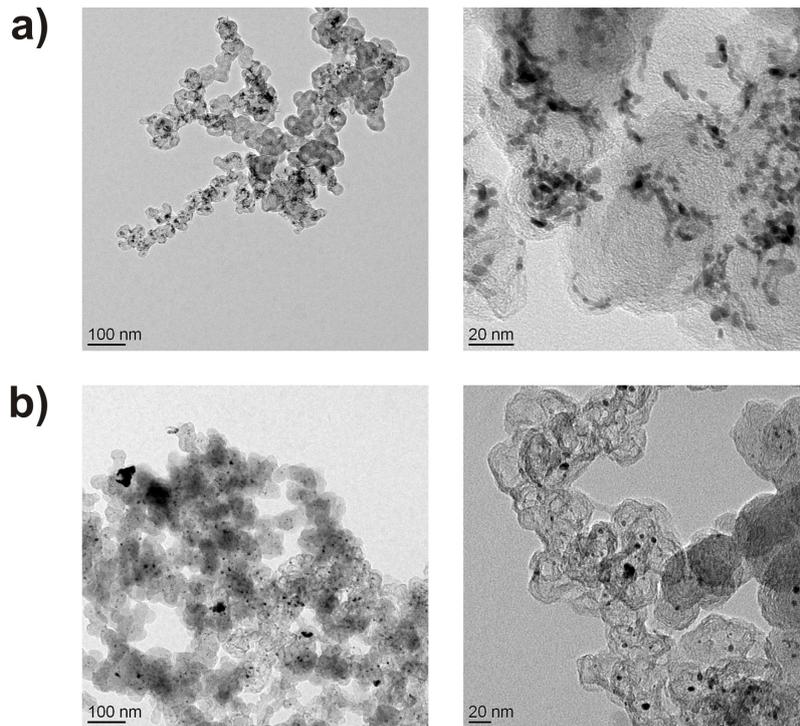


Abb. 11.16: TEM-Aufnahmen der abgeschiedenen HT-H₂-PEMFC-Katalysatoren für die Anode (a) und die Kathode (b)

Aus diesen Aufnahmen kann man außerdem die Größe der sich bildenden Partikelagglomerate bestimmen. Diese liegen hier etwa zwischen 10 und 15 nm und sind ebenfalls vergleichbar mit den Abscheidungen auf der DMFC-Schicht. Jedoch erscheint es hier so, dass die Agglomerate etwas häufiger auftreten als dies bei der DMFC-Abscheidung der Fall war. Außerdem sind bei der Kathode einige deutlich größere Agglomerate mit etwa 50 nm zu beobachten. Somit ist die geringe Abnahme der ECA beim Übergang auf die HT-H₂-PEMFC-Schicht wohl auf die etwas höhere Tendenz zur Agglomeratbildung bei dieser Schicht zurückzuführen. Wie die Abbildungen der GDE-Oberflächen in Abb. 11.17 zeigen, sind diese Agglomerate jedoch so klein, dass sie rein optisch nicht beobachtet werden können.

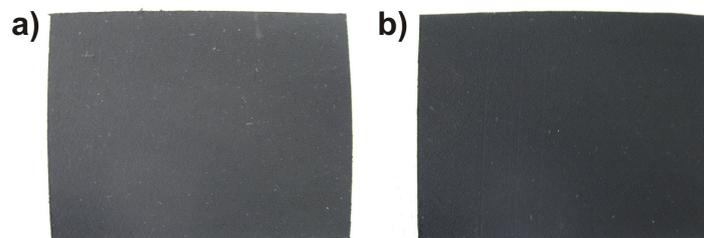


Abb. 11.17: GDE-Oberflächen von Anode (a) und Kathode (b)

Die Ergebnisse der strukturellen Untersuchungen der hier abgeschiedenen Katalysatoren sind in Tab. 11.18 zusammengefasst und unterscheiden sich nur durch die geringfügig größeren Agglomerate und der mangelnden Vorzugsorientierung von der Untersuchung an den DMFC-Abscheidungen.

GDE	GDE-Beladung [mg-Pt/cm ²]	ECA [cm ² /mg-Pt]		Kristallite [nm]	Agglomerate [nm]
		Mittelwert	Stabw.		
Anode	0,78	480	4	8	10-15
Kathode	1,16	464	7	9	10-50

Tab. 11.18: Zusammenfassung der strukturellen Charakterisierungen der HT-H₂-PEMFC-Katalysatoren

Um die Performance der so hergestellten GDEs in der Brennstoffzelle zu untersuchen, wurden die beiden GDEs heißverpresst und unter den in Tab. 11.19 aufgeführten Parametern im Teststand vermessen.

Zelltemperatur	160°C
Wasserstoff-Lambda	1,25
Luft-Lambda	2,0
Befeuchtung	-
Membran	PBI
Dotiersäure	H ₃ PO ₄
Dotierungsgrad	640%

Tab. 11.19: Parameter der HT-H₂-PEMFC-Messungen

Um diese mit einer chemisch hergestellten MEA vergleichen zu können, wurde ein interner Standard der Firma Elcomax mit der Bezeichnung „Charakterisierungs-Standard 1“ herangezogen. Die Ergebnisse dieser vergleichenden Messungen sind in Abb. 11.18 dargestellt.

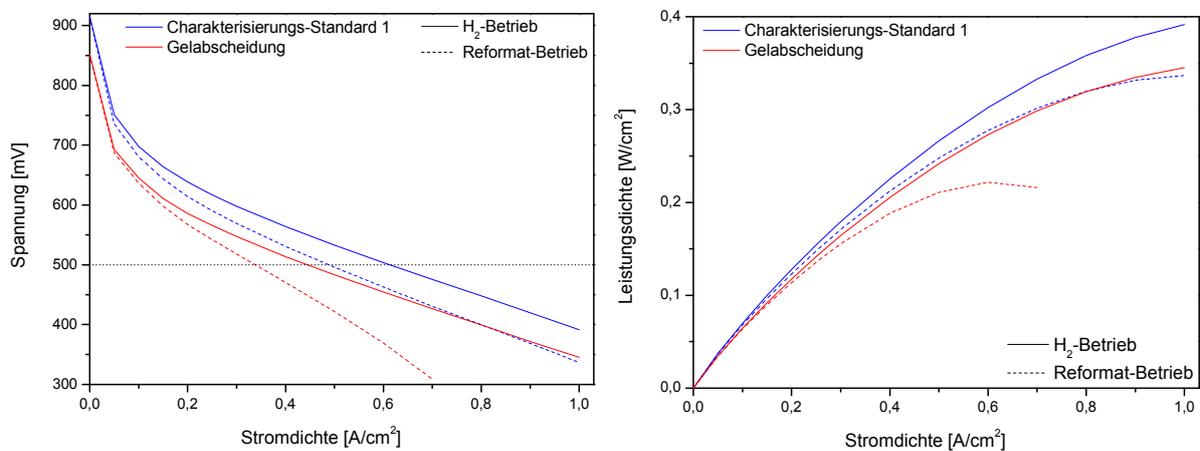


Abb. 11.18: vergleichende HT-H₂-PEMFC-Messungen

Aus den beiden Auftragungen kann man klar erkennen, dass die MEA aus der Gelabscheidung noch deutlich hinter dem Charakterisierungs-Standard zurückbleibt. Die Leistungsdaten der beiden untersuchten MEAs sind in Tab. 11.20 zusammengefasst.

MEA	Betrieb	@ 500 mV			
		Stromdichte [A/cm ²]	GDE-Beladung [mg-Pt/cm ²]	Stromeff. [A/mg-Pt]	Leistungseff. [mW/mg-Pt]
Charakterisierungs-Standard 1	Wasserstoff	0,613	2,00	0,307	199,2
	Reformat	0,488	2,00	0,244	158,6
Gelabscheidung	Wasserstoff	0,446	1,94	0,230	149,4
	Reformat	0,338	1,94	0,174	113,2

MEA	Betrieb	Leistungsdichte [W/cm ²]	
		@ 500 mV	maximal
Charakterisierungs-Standard 1	Wasserstoff	0,306	0,391
	Reformat	0,244	0,345
Gelabscheidung	Wasserstoff	0,223	0,336
	Reformat	0,169	0,222

Tab. 11.20: Leistungsdaten der MEAs aus den HT-H₂-PEMFC-Messungen

Aus den so berechneten Daten ist ersichtlich, dass die Probe aus der Gelabscheidung etwa um 25 bis 30% geringere Leistungsdaten aufweist als dies beim kommerziellen Standard der Fall ist. Allerdings handelt es sich bei den elektrochemisch abgeschiedenen Proben um einen ersten Versuch, die Gelabscheidung auf diese Art der PEMFC-Elektroden zu übertragen. Diese Übertragung ist auf jeden Fall möglich, aber es ist auch klar, dass noch einige Optimierungen der Abscheidung und eventuell auch der verwendeten Precursorschicht notwendig sind, um das Niveau des kommerziellen Standards zu erreichen.

11.4.2 Untersuchung cobalthaltiger Systeme

Neben der Verwendung rein platinbasierter Systeme wird in HT-H₂-PEMFC auch die Verwendung von Kathoden-Katalysatoren mit Platin-Cobalt-Legierungen untersucht, da diese eine höhere Aktivität für die Sauerstoff-Reduktion auf der Kathodenseite versprechen. Problematisch ist hierbei die Stabilität dieser Katalysatoren im sauren Medium der HT-H₂-PEMFC, die hier ebenfalls untersucht werden sollte. Hierzu wurde versucht Legierungen mit einem Co-Gehalt von 30 at.-% unter den bereits optimierten Bedingungen der Gelabscheidung herzustellen. Als Precursoren dienten Hexachloroplatinsäure (H₂PtCl₆) und Cobaltdichlorid (CoCl₂) und die verwendete Imprägnierlösung wurde so angesetzt, dass sie der gewünschten Pt₇₀Co₃₀-Zusammensetzung des Katalysators entspricht. Die Platin-Beladung der abgeschiedenen GDE wurde mit 1,2 mg-Pt/cm² im Vergleich zur rein platinbasierten Kathode nicht verändert. Die Co-Menge muss für die Gesamtbeladung hinzuaddiert werden, woraus eine Katalysator-Beladung von etwa 1,3 mg-PtCo/cm² resultiert. Um die Stabilität der Katalysatoren zu untersuchen, wurden Teile der abgeschiedenen Probe für 5 Tage in verschiedenen Lösungen bei 80°C gelagert und anschließend charakterisiert. Die Proben wurden zuvor in etwa 2-molarer Isopropanollösung (IPA-Lösung) ausgewaschen, um eventuelle Salzreste aus der Precursorschicht zu entfernen. Die im Anschluss verwendeten Leaching-Lösungen sind in Tab. 11.21 aufgeführt.

saures Leaching	1 M H ₂ SO ₄ in 2M IPA-Lösung
neutrales Leaching	2 M IPA-Lösung
ohne Leaching	-

Tab. 11.21: Zusammensetzung der verwendeten Leaching-Lösungen

Die so entstehenden Proben werden zunächst auf deren katalytisch aktive Oberfläche untersucht. Hierzu dienen CO-Stripping-Messungen (Abb. 11.19), die hier in einem basischen Elektrolyten (0,5 M KOH) durchgeführt wurden, um die Zusammensetzung der untersuchten Katalysatoren nicht während der Messung durch einen sauren Elektrolyten zu verändern. Als Referenz-Elektroden dienen daher auch basische Hg/HgO-Elektroden.

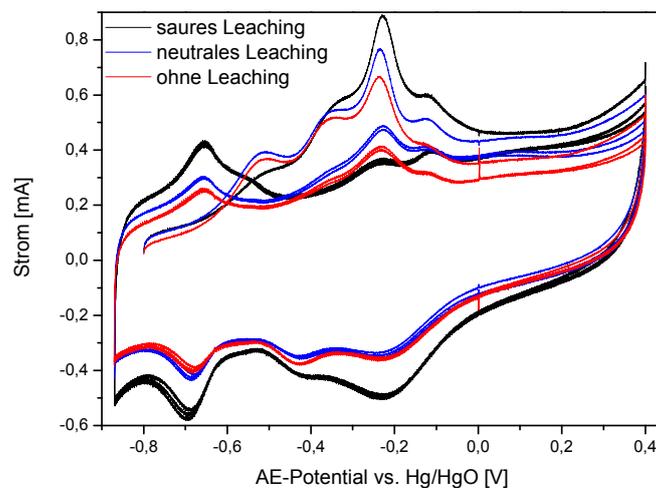


Abb. 11.19: basische CO-Stripping-Messungen

Man erkennt einen deutlichen Unterschied zwischen den 3 Messungen, die in Tab. 11.22 in Form der berechneten ECA-Werte verdeutlicht werden.

Leaching	GDE-Beladung [mg-PtCo/cm ²]	ECA [cm ² /mg-PtCo]	
		Mittelwert	Stabw.
sauer	1,25	343	4
neutral	1,27	315	8
ohne	1,31	286	6

Tab. 11.22: GDE-Beladungen und ECA-Werte der untersuchten Proben

Schon bei der Betrachtung der GDE-Beladung fällt auf, dass diese durch das Leaching geringfügig abnimmt, was beim sauren stärker ausgeprägt ist als beim neutralen Leaching. Dies lässt darauf schließen, dass durch die Leachingprozesse Teile des Cobalts aus dem Katalysator entfernt werden. Die ECA-Werte nehmen hingegen in der gleichen Reihenfolge zu. Durch das Herauslösen des Cobalts nimmt somit die Oberfläche des Katalysators zu. Generell nimmt die ECA durch die Legierungsabscheidung aber deutlich ab.

Die Abnahme des Co-Gehaltes sowie die Kristallitgrößen der untersuchten Katalysatoren sollten im Folgenden anhand von XRD-Messungen (Abb. 11.20) verfolgt werden.

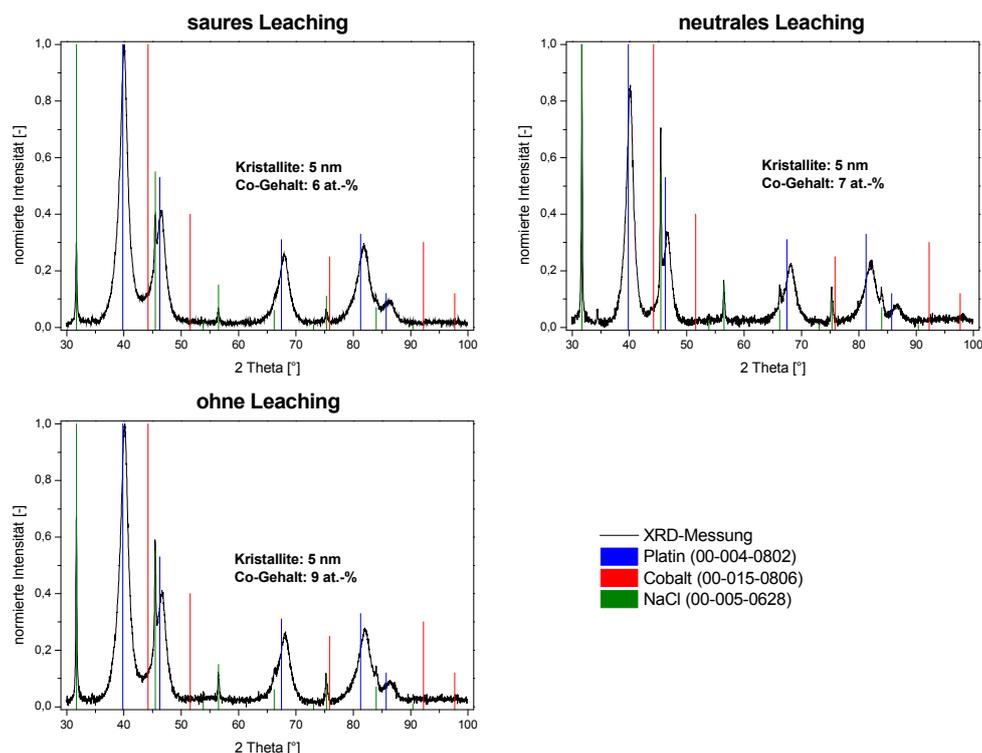


Abb. 11.20: XRD-Messungen der untersuchten Katalysatoren

Die bestimmten Größen der Kristallite und somit der Primärpartikel sind mit jeweils 5 nm unabhängig vom durchgeführten Leachingprozess. Aber diese nimmt im Vergleich zur reinen Platinabscheidung deutlich ab. Hier zeigt sich dieselbe Tendenz wie bei der Abscheidung der PtRu-Katalysatoren, dass durch das Zulegieren eines Metalls die Kristallitgröße des Katalysators verringert werden kann. Die Abnahme der ECA durch das Zulegieren des Cobalts ist somit nicht auf die Bildung größerer Partikel zurückzuführen, was die Vermutung nahe legt, dass dies durch die Bildung von Agglomeraten zustande kommt.

Betrachtet man die Cobalt-Gehalte der untersuchten Katalysatoren fällt zunächst auf, dass diese deutlich geringer ausfallen als dies durch die Zusammensetzung der Imprägnierlösung zu erwarten ist. Die hier bestimmten Gehalte entsprechen dem Cobalt-Anteil, der in das Platin-Gitter einlegiert wurde und so eine Veränderung der Gitterkonstante bewirkt. Neben dieser Legierungsphase sind des Weiteren keine Phasen in den XRDs sichtbar. Es kommt also scheinbar nicht zu einer Bildung einer separaten Co-Phase. Die hier bestimmten Co-Gehalte nehmen durch den Leachingprozess leicht ab. Vor dem Leaching ergibt sich ein Wert von 9 at.-%, der nach dem neutralen Leaching auf 7 und nach dem sauren Leaching auf 6 at.-% sinkt. Diese geringe Abnahme kann jedoch nicht die Abnahme der GDE-Beladung erklären.

Um zu überprüfen, ob das fehlende Cobalt in Form des Salzes nicht abgeschieden wurde und so vor dem Leaching ausgewaschen wurde, werden des Weiteren die Cobalt-Gehalte der Katalysatoren über ICP-OES-Messungen bestimmt. In Abb. 11.21 ist ein Vergleich dieser Ergebnisse mit den XRD-Ergebnissen aufgeführt.

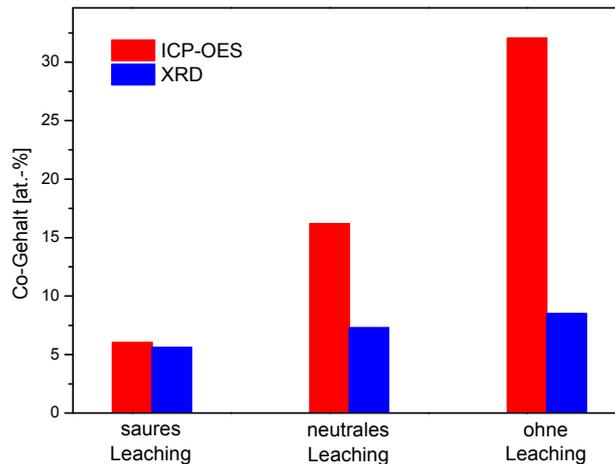


Abb. 11.21: Vergleich der bestimmten Co-Gehalte aus XRD- und ICP-OES-Messungen

Ohne Leachingprozess kann über die ICP-OES-Messung ein Co-Gehalt von etwa 30% bestimmt werden, was der Zusammensetzung der Imprägnierlösung entspricht. Durch das neutrale Leaching nimmt dieser Wert bereits um die Hälfte ab, während der Wert nach dem sauren Leaching etwa dem Wert aus der XRD-Messung entspricht. Somit liegt die Vermutung nahe, dass es sich beim nicht einlegierten Cobalt zum Teil um eine lösliche Verbindung handelt, die durch das neutrale Leaching entfernt werden kann. Zum anderen scheint sich doch eine separate Co-Phase gebildet zu haben, die nicht durch das neutrale Leaching entfernt werden kann. Aufgrund der geringen Säurestabilität des reinen Cobalts wird diese Phase jedoch durch das saure Leaching entfernt und es bleibt nur die Legierungsphase übrig, die offenbar relativ stabil gegen einen sauren Angriff ist. Allerdings kann diese separate Co-Phase nicht im XRD beobachtet werden, was vermutlich auf den geringen Anteil dieser Phase im geträgerten Katalysator oder die Bildung einer röntgenamorphen Co-Phase zurückzuführen ist.

Das Herauslösen des Cobalts im sauren Milieu kann im Brennstoffzellenbetrieb zu Problemen führen. Zum einen nimmt der erwünschte, positive Effekt auf die Sauerstoff-Reduktion ab und zum anderen könnten die sich bildenden Co-Ionen die verwendeten Katalysatoren vergiften.

Um die Abnahme der ECA-Werte im Vergleich zur reinen Platin-Abscheidung zu erklären, wurden TEM-Messungen der abgeschiedenen Katalysatoren angefertigt (Abb. 11.22). Ein Unterschied zwischen diesen Katalysatoren aufgrund der verschiedenen Leachingprozesse ist hierbei nicht erkennbar und die in den XRD-Messung bestimmten Größen der Primärpartikel können bestätigt werden. In allen TEM-Messungen sind Agglomerate mit einer ungefähren Größe von 20 nm zu erkennen, die in einer deutlich höheren Häufigkeit auftreten als dies bei den reinen Platin-Katalysatoren der Fall ist. Diese vermehrte Häufigkeit der Agglomeratbildung ist der Grund für die Abnahme der ECA-Werte beim Zulegieren des Cobalts.

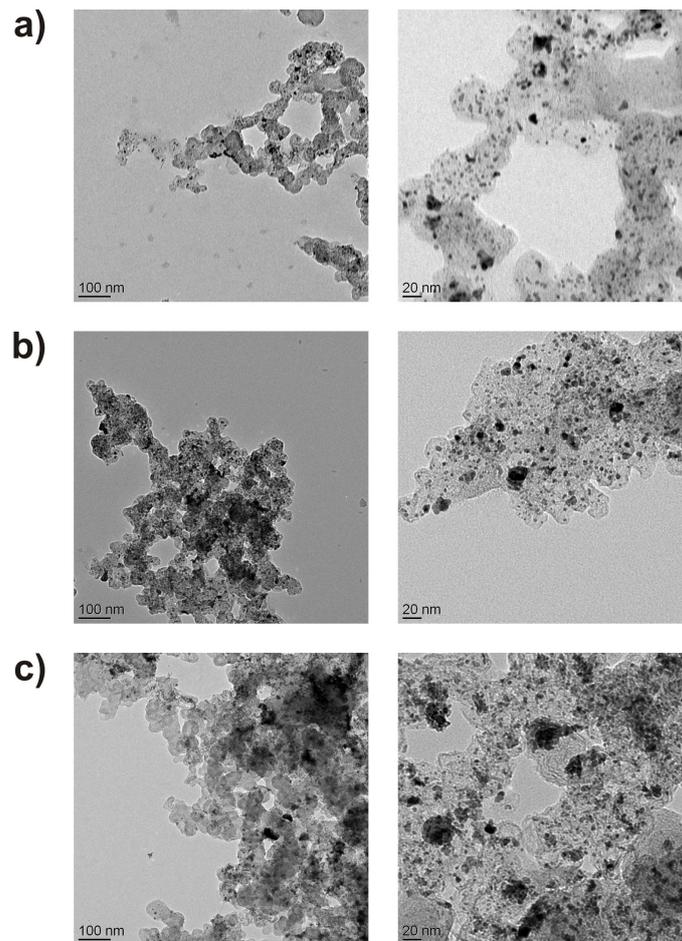


Abb. 11.22: TEM-Aufnahmen der PtCo-Katalysatoren nach saurem (a), neutralem (b) und ohne Leaching (c)

Die hier gebildeten Agglomerate sind allerdings nicht mit dem bloßen Auge zu erkennen, wie bei der Betrachtung der abgeschiedenen GDE (Abb. 11.23) ersichtlich wird.



Abb. 11.23: GDE-Oberfläche der abgeschiedenen PtCo-GDE

Abschließend soll die Leistungsfähigkeit der abgeschiedenen PtCo-Kathode im Teststand untersucht werden. Hierfür wird eine der PtCo-GDEs ohne vorangehendes Leaching sowie eine reine Pt-Anode verwendet. In Abb. 11.24 ist ein Vergleich dieser PtCo-Kathode mit der zuvor untersuchten reinen Pt-Kathode gezeigt.

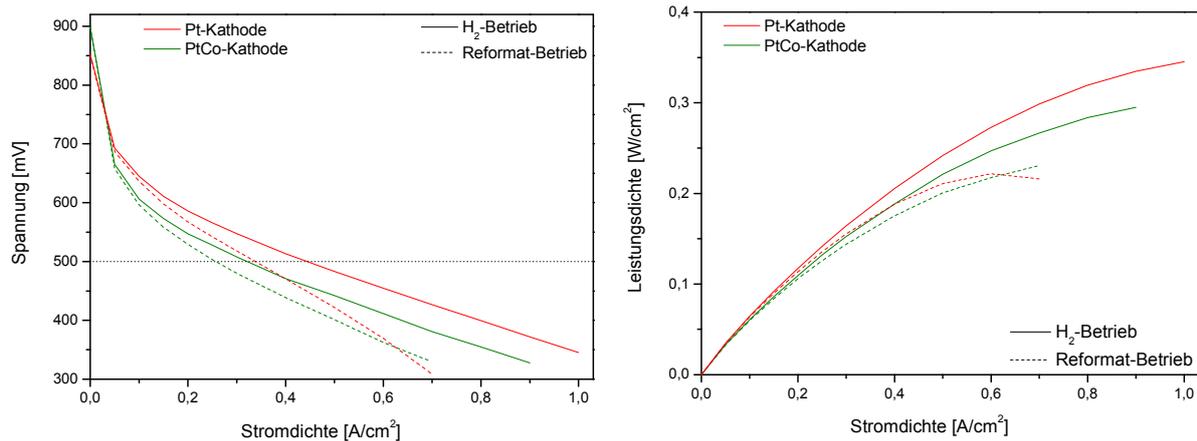


Abb. 11.24: Vergleichende Teststandmessung zwischen Pt- und PtCo-Kathode

Anhand dieser Messungen erkennt man, dass sich die Verwendung von PtCo auf der Kathodenseite scheinbar negativ auf die Performance in der HT-H₂-PEMFC auswirkt. Um dies auch in Zahlen ausdrücken zu können, sind in Tab. 11.23 die Leistungsdaten der beiden Messungen dargestellt.

Kathode	Betrieb	@ 500 mV			
		Stromdichte [A/cm ²]	GDE-Beladung [mg-Pt/cm ²]	Stromeff. [A/mg-Pt]	Leistungseff. [mW/mg-Pt]
Platin	Wasserstoff	0,446	1,94	0,230	149,4
	Reformat	0,338	1,94	0,174	113,2
Platin-Cobalt	Wasserstoff	0,321	1,97	0,163	105,9
	Reformat	0,258	1,97	0,131	85,1

Kathode	Betrieb	Leistungsdichte [W/cm ²]	
		@ 500 mV	maximal
Platin	Wasserstoff	0,223	0,336
	Reformat	0,169	0,222
Platin-Cobalt	Wasserstoff	0,161	0,295
	Reformat	0,129	0,230

Tab. 11.23: Leistungsdaten der untersuchten MEAs

Durch das Zulegieren des Cobalts verringert sich die Leistungsfähigkeit der hergestellten MEA um 25 bis 30%. Nur bei hohen Stromdichten im Reformat-Betrieb ergeben sich leichte Vorteile, jedoch bei nicht auf Dauer anwendbaren Potentialen. Verursacht wird diese Verschlechterung zum einen durch die stärkere Agglomeratbildung und zum anderen vermutlich durch die aus dem Katalysator gelösten Co-Ionen, die als Katalysatorgift in der Zelle wirken. Um Letzterem entgegenzuwirken, müsste die verwendete PtCo-Kathode vor der Verwendung in der HT-H₂-PEMFC sauer geleacht werden. Dies war aufgrund der geringen Stabilität der Precursorschicht jedoch nicht möglich. Beim Leachingprozess wird diese mechanisch instabil, was zu einer Delamination der GDE von der Membran führt. Um dies zu verhindern, muss die verwendete Schicht zunächst optimiert werden. Dies war im Rahmen der vorliegenden Arbeit allerdings nicht mehr möglich. Zusammenfassend konnte somit gezeigt werden, dass generell auch die Abscheidung von PtCo-Katalysatoren durch die vorgestellte Gelabscheidung möglich

ist, aber hier noch ein großer Optimierungsbedarf an der Abscheidung und der verwendeten Precursorschicht besteht. Hierdurch muss zum einen die verstärkte Agglomerat-Bildung und zum anderen die Delamination der Schicht nach dem Leachingprozess verhindert werden.

11.5 Genauere Betrachtung der Abscheideprozesse

Auch bei dieser Art der elektrochemischen Abscheidung wurden GEIS-Messungen dazu genutzt, um die auftretenden Elektrolytwiderstände in der vorgestellten Abscheidenzelle zu bestimmen und die ablaufenden Durchtrittsreaktionen zu untersuchen. Diese Messungen unter Variation der Stromdichte an einer Ruß/Ionomer-Schicht, einer abgeschiedenen GDE und imprägnierten Abscheidungsproben sind in Abb. 11.25 dargestellt.

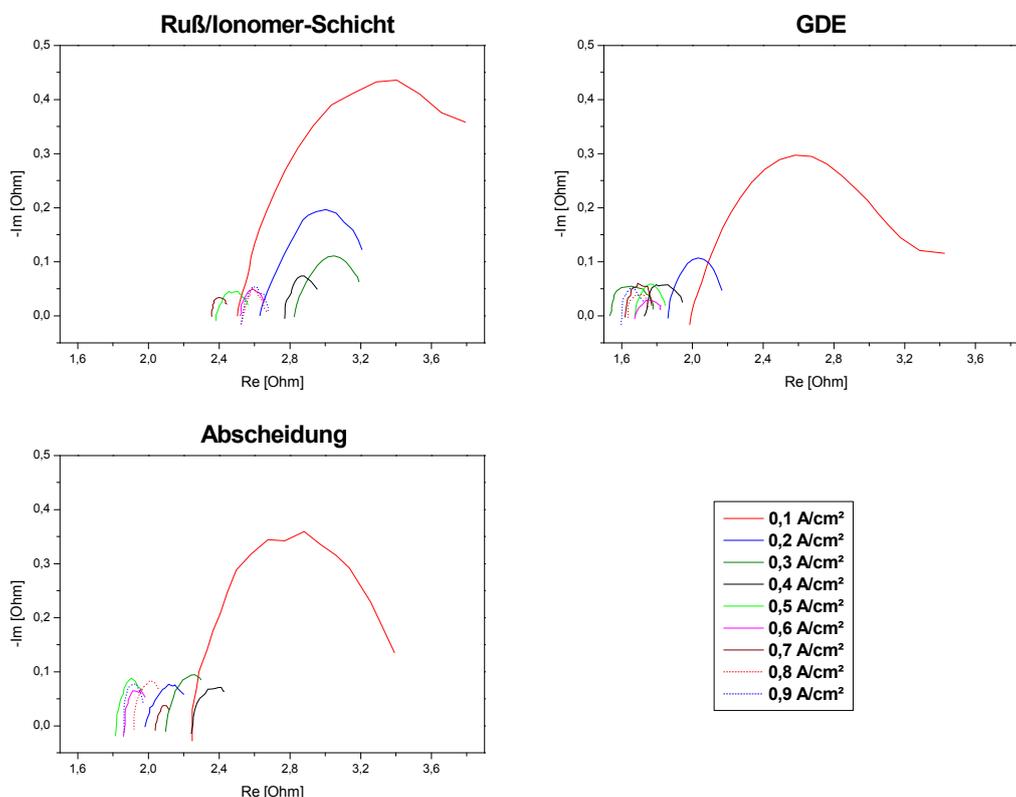


Abb. 11.25: GEIS-Messungen zur Untersuchung der Gelabscheidung

Schon bei der ersten Betrachtung der Messungen fällt auf, dass die auftretenden Widerstände hier deutlich größer sind als bei den bisher untersuchten Methoden der Abscheidung. Eine Beobachtung der Precursor-Reduktion ist bei diesen Messungen nicht möglich, sondern es kann lediglich die Durchtrittsreaktion der Wasserstoff-Entwicklung an der Arbeitselektrode untersucht werden. Hier scheint diese Reaktion wie bei allen bisher untersuchten, galvanostatischen Methoden deutlich zu dominieren. Die bestimmten Widerstände aus diesen Messungen sind in Tab. 11.24 zusammengefasst.

j [A/cm ²]	Ruß/Ionomer-Schicht		GDE		Abscheidung	
	R _E [Ohm]	R _D [Ohm]	R _E [Ohm]	R _D [Ohm]	R _E [Ohm]	R _D [Ohm]
0,1	2,505	1,663	1,992	1,300	2,247	1,226
0,2	2,642	0,706	1,869	0,299	1,981	0,301
0,3	2,835	0,446	1,536	0,251	2,098	0,252
0,4	2,775	0,221	1,739	0,232	2,243	0,220
0,5	2,396	0,218	1,679	0,164	2,041	0,181
0,6	2,525	0,173	1,679	0,155	1,857	0,152
0,7	2,358	0,105	1,643	0,098	2,038	0,103
0,8	2,541	0,123	1,632	0,131	1,917	0,148
0,9	2,439	0,126	1,603	0,126	1,863	0,130

Tab. 11.24: Zusammenfassung der auftretenden Widerstände in den GEIS-Messungen

Der Elektrolytwiderstand in der Abscheidenzelle liegt hier bei etwa 2 Ohm und ist somit deutlich höher als in den anderen bisher vorgestellten Zellen. Verursacht wird dieser durch die deutlich geringere Leitfähigkeit des verwendeten Gelelektrolyten. Der hierdurch auftretende Spannungsabfall ist generell für die galvanostatische Abscheidung nicht so problematisch, da das Potential in diesem Modus entsprechend nachgeregelt wird. Allerdings ist er der Grund für die Erwärmung der Zelle bei hohen Stromdichten, was bei der Optimierung der Abscheidung beachtet werden musste. Durch die entwickelten Abscheidparameter konnte aber auch dieses Problem gelöst werden.

Betrachtet man den Durchtrittswiderstand der Wasserstoff-Entwicklung fällt auch hier auf, dass dieser mit zunehmender Stromdichte abnimmt aber deutlich größer ist als bei den anderen untersuchten Methoden der Abscheidung. Dort liegt der Widerstand zwischen 200 und 6 Milliohm, während hier Werte zwischen 1,7 Ohm und 130 Milliohm auftreten. Auch dies ist durch die Verwendung des Gelelektrolyten zu erklären, wodurch die Mobilität der Protonen stark verringert wird. Der hier auftretende, größere Durchtrittswiderstand hat sich aber positiv auf die Abscheidung ausgewirkt. Durch die Tatsache, dass die Wasserstoff-Entwicklung hier stärker gehemmt ist, ist die Dominanz dieser Reaktion gegenüber der Precursor-Reduktion weniger stark ausgeprägt und die somit verringerte Wasserstoff-Entwicklung führt zu einer Abnahme der Möglichkeit der chemischen Reduktion des Precursors. Hierdurch konnte zusammen mit den trockenen Arbeitselektroden-Bedingungen auch durch ein galvanostatisches Verfahren ein hoher Anteil der Katalysatoren im Kontakt zur 3-Phasen-Zone abgeschieden werden, was für die Herstellung hoch beladener GDEs unerlässlich ist und zu einer deutlichen Verbesserung der Leistungseffizienz führte. Die Coulomb-Effizienz der durchgeführten Abscheidung wurde mit Hilfe der bereits vorgestellten Gleichungen Glg. 8.1 bis Glg. 8.3 berechnet und ist in Tab. 11.25 aufgeführt.

Q _{benötigt}	223 C
Q _{geflossen}	2405 C
Coulomb-Effizienz	9,3%

Tab. 11.25: Coulomb-Effizienz der Gelabscheidung

Diese konnte im Vergleich zu den bisher vorgestellten, galvanostatischen Abscheidungen von weit unter 1% auf fast 10% erhöht werden, was auf die Hemmung der Wasserstoff-Entwicklung zurückzuführen ist. Dennoch kann die Coulomb-Effizienz nicht mit den Werten aus der potentiostatischen Abscheidung konkurrieren, da das Arbeitselektroden-Potential nicht kontrolliert werden kann.

11.6 Fazit der Abscheidung mit einem gelförmigen Elektrolyten

Durch die Einführung einer galvanostatischen Abscheidemethode unter Verwendung eines gelförmigen Elektrolyten ist es erstmals gelungen, GDEs mit Beladungen mit $1,0 \text{ mg/cm}^2$ und höher abzuscheiden, ohne dass es durch eine zunehmende Agglomeratbildung zu einer starken Abnahme der ECA-Werte kommt. Somit ist es möglich, GDEs für die Verwendung in DMFC- und HT-H₂-PEMFC-Systemen elektrochemisch herzustellen. Die Verbesserung ist vor allem auf die Vermeidung einer starken Agglomeratbildung bei hohen Beladungen zurückzuführen und wurde erreicht, indem eine schnelle, galvanostatische Abscheidung bei trockenen Arbeitselektroden-Bedingungen realisiert werden konnte. Die trockenen Bedingungen waren durch die Verwendung eines trockenen Gelelektrolyten in Kombination mit n-Hexan in der Abscheidezelle möglich.

Des Weiteren konnte durch die Verwendung dieses Elektrolyten die Dominanz der Wasserstoffentwicklung gegenüber der Precursor-Reduktion deutlich verringert werden. Die Coulomb-Effizienz der Abscheidung steigt auf etwa 10% und konnte so um den Faktor 30 bis 50 gegenüber den anderen galvanostatischen Verfahren verbessert werden. Hierdurch sowie durch die trockenen Arbeitselektroden-Bedingungen konnte der Kontakt der abgeschiedenen Katalysatoren zur 3-Phasen-Zone signifikant erhöht werden.

Der auftretende Elektrolytwiderstand ist in der entwickelten Zelle der Gelabscheidung mit etwa 2 Ohm deutlich höher als bei den anderen vorgestellten Abscheidemethoden, woraus ein stärkerer Spannungsabfall und damit verbunden eine schnelle Erwärmung der Zelle resultieren. Dieses Problem kann jedoch durch das Arbeiten bei geringen Stromdichten und einer 2-stufigen Abscheidung gelöst werden.

Betrachtet man die Performance in den untersuchten PEMFC-Systemen kann durch eine reine Platin-Abscheidung die Leistungsfähigkeit von kommerziellen DMFC-Kathoden erreicht werden, wofür jedoch eine um 25% geringere Beladung benötigt wird. Somit kann die benötigte Katalysator-Beladung signifikant verringert werden und so die Leistungseffizienz des Katalysators entsprechend erhöht werden. Außerdem konnte gezeigt werden, dass auch PtRu-Anoden für die DMFC angeschlossen werden können. Allerdings kommt es hier aufgrund der sehr hohen, benötigten Beladung von über 3 mg-PtRu/cm^2 sowie dem zulegierten Ruthenium zu einer verstärkten Agglomeratbildung. Für eine effektive Herstellung von DMFC-Anoden ist es nötig, die Rußbeladung der Elektroden zu erhöhen, was allerdings im Rahmen der Arbeit nicht mehr durchgeführt wurde.

Auch die Übertragbarkeit der Gelabscheidung auf die HT-H₂-PEMFC konnte anhand von Platin sowie Platin-Cobalt-Abscheidungen gezeigt werden. Die hierfür verwendeten Schichten sind aber noch nicht auf die elektrochemische Abscheidung optimiert. Dies stellt eine Herausforderung dar, die bislang noch nicht angegangen wurde.

Die wesentlichen Ergebnisse der Gelabscheidung sind in Tab. 11.26 noch einmal zusammengefasst, wobei hierfür nur die Ergebnisse der reinen Platinabscheidung herangezogen wurden. Diese können zu einem Vergleich mit den anderen Abscheidemethoden herangezogen werden.

ECA	@ 0,25 mg-Pt/cm ²	503 cm ² /mg-Pt
	@ 0,50 mg-Pt/cm ²	490 cm ² /mg-Pt
	@ 1,25 mg-Pt/cm ²	516 cm ² /mg-Pt
Kristallite	@ 0,25 mg-Pt/cm ²	8 nm
	@ 0,50 mg-Pt/cm ²	8 nm
	@ 1,25 mg-Pt/cm ²	9 nm
NT-H₂-PEMFC	Leistungseffizienz @ 650 mV	-
	Leistungsdichte @ 650 mV	-
DMFC	Leistungseffizienz @ 500 mV	73 mW/mg-Pt
	Leistungsdichte @ 500 mV	63 mW/cm ²
Abscheidung	Elektrolytwiderstand	1,5-2,8 Ohm
	Durchtrittswiderstand (H ₂ -Entwicklung)	0,1-1,6 Ohm
	Coulomb-Effizienz	9,3%

Tab. 11.26: Zusammenfassung der Ergebnisse aus der Gelabscheidung

12 Zusammenfassung und Ausblick

12.1 Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde eine systematische Untersuchung von elektrochemischen Abscheidungsverfahren zur Herstellung von GDEs für die Anwendung in verschiedenen PEMFC-Typen durchgeführt. Aus der hier beschriebenen Untersuchung ergaben sich Erfindungen vollständig neuer Abscheidungsverfahren. Alle diese Abscheidungen erfolgten aus Precursorschichten, die aus einem Ruß und einem Ionomer bestehen und auf ein GDL aufgetragen werden müssen. Die Morphologie der Precursorschicht und damit der gesamten GDE hat einen sehr starken Einfluss auf die spätere Performance in der Brennstoffzelle, da sie sowohl für den Stofftransport der Reaktanten als auch des Produktwassers maßgeblich ist. Aus diesem Grund wurden zunächst die Herstellung der Precursorschichten (Kap. 5) und das Einbringen des verwendeten Precursors in diese Schicht untersucht (Kap. 6).

Bei der Herstellung der Precursorschicht wurde die Zielsetzung einer Schicht mit einer mud cracked Struktur und einer Rußbeladung von 1,0 bis 1,5 mg-Ruß/cm² im Wesentlichen durch die Verwendung einer GDL ohne MPL und ein Spiralraketverfahren erreicht. Die Parameter dieses Herstellungsschrittes sind in Tab. 12.1 zusammengefasst.

	Bezeichnung	Hersteller
GDL	H2315 T20A	Freudenberg
Beschichtungsverfahren	Spiralraket 150 µm	Erichsen
Ziehgeschwindigkeit	10 mm/s	-
Ruß	Vulcan XC72 (0,3 g)	Cabot
Nafionlösung	D1021 (3,0 g)	DuPont
Isopropanol	HPLC (5,5 g)	Sigma-Adrich
Ruß:Nafion-Verhältnis	1:1	-
Ruß-Beladung	(1,36 ± 0,08) mg/cm ²	-
Schichtdicke	(33 ± 3) µm	-

Tab. 12.1: Parameter der Precursorschicht-Herstellung

Für die Einbringung des Precursorsalzes wurde das kostengünstige und reproduzierbare Verfahren der Schalenimprägnierung verwendet, bei dem eine Homogenität der Katalysatorbeladung mit einer Standardabweichung von 4% erreicht wird.

Des Weiteren wurde die Herstellung von MEAs über einen Heißpress-Schritt in Kapitel 7 untersucht, welche für die durchgeführten Teststandmessungen unerlässlich war. Hier ergaben sich die Parameter die in Tab. 12.2 aufgeführt sind.

Temperatur	125 °C
Druck	0,5 kN/cm ²
Heizdauer	6 min
Abkühldauer	5 min

Tab. 12.2: Heißpress-Parameter

Der Hauptinhalt dieser Dissertation stellt die systematische Arbeit an der elektrochemischen Abscheidung dar, wofür insgesamt vier verschiedene Methoden vorgestellt wurden. Das wesentliche Ziel einer solchen elektrochemischen Abscheidung ist die möglichst effiziente Abscheidung der Katalysatoren in der 3-Phasen-Zone. Hierdurch sollte es möglich sein, entweder die Performance in der Brennstoffzelle signifikant zu erhöhen oder die benötigte Katalysatorbeladung deutlich zu senken. Um die verschiedenen Methoden der Abscheidung vergleichen zu können, ist eine Gegenüberstellung der erreichten ECA-Werte sowie der Performance im Teststand am sinnvollsten. Da sich die GDE-Beladung sehr stark auf die ECA auswirkt, ist in Abb. 12.1 eine Auftragung der erreichten ECA-Werte gegen diese Beladung für die verschiedenen Methoden aufgezeigt. Zum Vergleich sei noch einmal erwähnt, dass die ECA-Werte bei heute üblichen Katalysatoren zwischen 600 und 800 cm²/mg-Pt liegen.

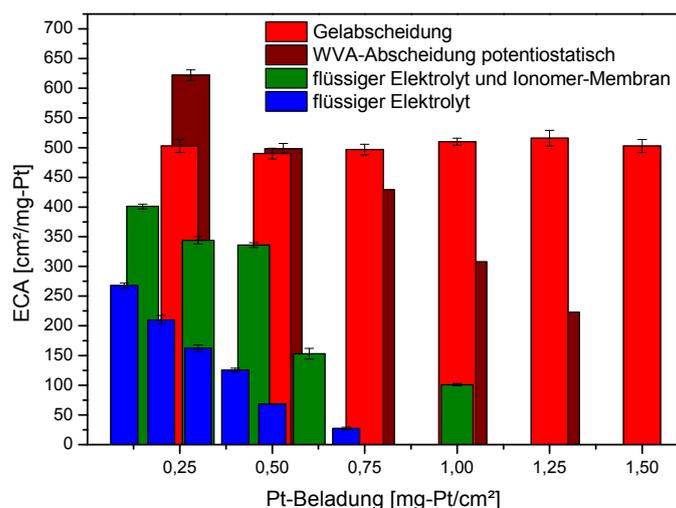


Abb. 12.1: Abhängigkeit der erreichten ECA-Werte von der GDE-Beladung

Um die Brennstoffzellen-Performance vergleichen zu können, sind in Tab. 12.3 die Leistungsdaten der GDEs bei den verschiedenen Abscheidemethoden und kommerziellen Standards zusammengefasst, soweit sie vermessen wurden. Bei nicht durchgeführten Messungen hat das vorangehende Screening bereits gezeigt, dass eine solche Messung aufgrund geringer ECA-Werte nicht sinnvoll ist.

		Standard	flüssiger Elektrolyt	fl. Elektrolyt + Membran	WVA-Abscheidung	Gel-Abscheidung
NT-H ₂ -PEMFC	Leistungseffizienz @ 650 mV [mW/mg-Pt]	244	123	-	293	-
	Leistungsdichte @ 650 mV [mW/cm ²]	195	98	-	235	-
DMFC	Leistungseffizienz @ 500 mV [mW/mg-Pt]	58	12,6	13,4	-	73
	Leistungsdichte @ 500 mV [mW/cm ²]	66	15	20	-	63

Tab. 12.3: Vergleich der Teststand-Ergebnisse

Im Folgenden sollen nun noch einmal kurz die verschiedenen Methoden und Problematiken dargelegt und diskutiert werden.

Ausgangspunkt war eine Abscheidemethode mit einem flüssigen Elektrolyten (Kapitel 8), die bereits in vorangehenden Arbeiten untersucht wurde^{120,215-217}. Trotz diverser Optimierungen an Schichtstruktur, Setup und Abscheidung ist es mit dieser Methode nicht gelungen GDEs herzustellen, die mit einem kommerziellen Standard vergleichbar sind. Aufgrund der verwendeten flüssigen Elektrolyte können die Precursorionen innerhalb der Schicht leicht diffundieren und führen so zu Katalysatorpartikeln zwischen 10 und 15 nm und Agglomeraten von über 100 nm. Die daraus resultierende, geringe spezifische Oberfläche der Katalysatoren von maximal 250 cm²/mg-Pt bedingt eine deutlich schlechtere Performance im Brennstoffzellenbetrieb. Dies wirkt sich bei den hochbeladenen GDEs für die DMFC noch viel deutlicher aus, da die ECA extrem schnell auf einen Wert von etwa 25 cm²/mg-Pt sinkt. In den jeweiligen Teststandmessungen ergibt sich so eine Verringerung der Performance um den Faktor 4-5 in der DMFC und um den Faktor 2 in der NT-H₂-PEMFC im Vergleich zum kommerziellen Standard. Wegen der Verwendung des flüssigen Elektrolyten sowie der galvanostatischen Arbeitsweise ist hier außerdem die Abscheidung in der 3-Phasen-Zone nicht gewährleistet. Der flüssige Elektrolyt kann in die Precursorschicht eindringen und stellt dort eine alternative Phase zur Ionenleitung dar. Somit muss sich der Katalysator nicht zwingend im Kontakt zum Ionomer abscheiden, welches die Ionenleitung im Brennstoffzellenbetrieb übernimmt. Durch die galvanostatische Arbeitsweise ist auch der Kontakt zur elektronenleitenden Phase nicht unbedingt gewährleistet, was vor allem bei Betrachtung der Coulomb-Effizienz klar wird. Nur 0,3% der geflossenen Ladung wird bei dieser Methode dazu genutzt den Precursor zu reduzieren, während über 99% in die Wasserstoffentwicklung fließen. Der so entwickelte Wasserstoff kann den Precursor chemisch reduzieren und so können sich auch Katalysatorpartikel an Stellen ohne elektronischen Kontakt bilden.

Zunächst wurde das Problem der mangelnden Kontaktierung zum Ionomer angegangen, welches durch möglichst trockene Bedingungen an der Arbeitselektrode gelöst werden sollte. Aus diesem Grund wurde diese durch eine Ionomer-Membran vom flüssigen Elektrolyten im Gegenelektrodenraum getrennt und so eine Methode der Abscheidung unter Verwendung eines flüssigen Elektrolyten sowie einer Ionomer-Membran eingeführt (Kapitel 9). Wie Abb. 12.1 zeigt, konnten die erreichten ECA-Werte hierdurch schon deutlich auf Werte zwischen 400 und 100

cm²/mg-Pt verbessert werden. Diese nehmen aber noch immer deutlich mit zunehmender GDE-Beladung ab. Die Verbesserung konnte hierbei erzielt werden, indem ein nicht-hygroskopischer Platinprecursor (K₂PtCl₄) und die Additive SDS und Saccharin für die Abscheidung verwendet wurden. Die Feuchte an der Arbeitselektrode wird durch die verwendete Methode nicht merklich beeinflusst. Durch den starken Water-Drag während der Abscheidung gelangt ein deutlicher Teil des Elektrolyten auf die Arbeitselektrodenseite und es kommt auch hier zur Ausbildung einer flüssigen Phase, verbunden mit dem Problem der mangelnden Kontaktierung zur ionenleitenden Phase. Das gesetzte Ziel konnte also nicht erreicht werden und die Bedingungen der Arbeitselektrode sind vergleichbar mit denen ohne Verwendung einer Ionomer-Membran. Auch die Coulomb-Effizienz von 0,2% und damit die Dominanz der Nebenreaktion der Wasserstoffentwicklung ist vergleichbar und bedingt das gleiche Problem für die elektronische Kontaktierung der Katalysatorpartikel. Nur die Agglomeratbildung wurde durch den verwendeten Precursor und die Additive deutlich verringert und die ECA erhöht. Aufgrund des noch immer bestehenden Problems der geringen ECA bei hohen GDE-Beladungen, verbessert sich die DMFC-Performance jedoch nur geringfügig und so wurde die generelle Methode der Abscheidung noch einmal verändert, um die trockenen Arbeitselektroden-Bedingungen auch wirklich zu realisieren.

Hierfür wurde auf eine Verwendung eines flüssigen Elektrolyten vollständig verzichtet und die Abscheidung mit einer Wasserstoffverzehrano­de (WVA) erfunden (Kapitel 10). Als Elektrolyt dient hier nur noch eine Ionomer-Membran, die von der Gegenelektrodenseite her befeuchtet wird. Zusätzlich wird die Arbeitselektrode mit einem trockenen, inerten Medium gespült um eventuelle Feuchte auszutragen. Die trockenen Arbeitselektroden-Bedingungen sind somit erfüllt, wodurch das Partikel- und das Agglomeratwachstum drastisch reduziert werden. Dies verdeutlicht auch die weitere, deutliche Zunahme der ECA auf Werte zwischen 650 und 200 cm²/mg-Pt, die jedoch noch immer deutlich von der GDE-Beladung abhängig sind. Des Weiteren wird auf der Gegenelektrode der eingeleitete Wasserstoff und nicht das Wasser oxidiert, wodurch sich auch der Name Wasserstoffverzehrano­de ergibt. Das Potential an dieser Elektrode ist bekannt sowie relativ konstant und man spricht daher von einer dynamischen Wasserstoffelektrode (DHE), auf die das Arbeitselektroden-Potential bezogen werden kann. Wie in Kapitel 10 gezeigt wurde, ist hierdurch eine potentiostatische Arbeitsweise unter Kontrolle des Arbeitselektroden-Potentials möglich. So kann die Nebenreaktion der Wasserstoffentwicklung verringert und idealerweise ganz verhindert werden. Dies macht sich in einer Coulomb-Effizienz der Abscheidung von 90 bis 100% bemerkbar, einer Erhöhung im Vergleich zu den bis dahin bekannten, galvanostatischen Verfahren um mehr als 2 Größenordnungen. Somit kann durch diese Art der Abscheidung der Kontakt zur 3-Phasen-Zone wesentlich verbessert werden, woraus sich eine um den Faktor 2,5 bessere Performance in der Brennstoffzelle im Vergleich zu einer analogen Abscheidung unter galvanostatischen Bedingungen ergibt. Durch die potentiostatische Abscheideweise ist es so auch gelungen Katalysatoren herzustellen, die den kommerziell erhältlichen Katalysatoren in der NT-H₂-PEMFC, trotz größerer

Primärpartikel, etwa um 20% in der Performance überlegen sind. Sowohl die Performance als auch die Katalysatorausnutzung wurde also signifikant gesteigert, wobei das Verfahren auf Beladungen bis zu 0,5 mg-Pt/cm² beschränkt ist. Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass die WVA-Abscheidung auch auf MT-H₂-PEMFC-Systeme mit SPEEK als Ionomer übertragen werden kann und somit nicht auf eine Art der PEMFC beschränkt ist.

In Kapitel 11 wurde abschließend noch eine völlig neue Methode der elektrochemischen Abscheidung vorgestellt, die es auch ermöglicht, GDEs für hochbeladene PEMFC-Systeme herzustellen, was mit der WVA-Abscheidung nicht möglich ist. Die trockenen Arbeitselektroden-Bedingungen werden hier durch die Verwendung eines Gelelektrolyten und n-Hexan in der Abscheidenzelle erreicht, wodurch der Kontakt zur ionenleitenden Phase auch hier gesichert ist. Um bei den benötigten GDE-Beladung von 1,0 mg/cm² und höher gute ECA-Werte zu erreichen und Agglomerate zu verhindern, wurde jedoch wieder ein galvanostatisches Verfahren verwendet, in dem die Coulomb-Effizienz allerdings auf etwa 10 Prozent gesteigert werden konnte. Im Vergleich zu den anderen galvanostatischen Verfahren entwickelt sich hier somit deutlich weniger Wasserstoff, was den Kontakt zur elektronenleitenden Phase verbessert. Zwar können die Werte der potentiostatischen WVA-Abscheidung nicht erreicht werden, aber die signifikante Erhöhung der Coulomb-Effizienz sorgt dennoch für eine deutliche Verbesserung der Brennstoffzellen-Performance. So kann bei der Herstellung von platinhaltigen DMFC-Kathoden die Beladung um 25% verringert werden, ohne an Leistungsfähigkeit zu verlieren. Die Leistungseffizienz steigt somit um diese 25%, woraus man erkennt wie effizient der eingebrachte Katalysator genutzt wird. Durch diese schnelle, galvanostatische Abscheidung ist es außerdem gelungen, GDEs herzustellen, deren ECA-Werte nicht mehr von der Beladung abhängig sind. Wie gezeigt werden konnte, ist hierdurch die einfache Übertragbarkeit auf weitere platinbasierte PEMFC-Systeme, wie die HT-H₂-PEMFC, möglich. Auch die Abscheidung von Legierungskatalysatoren ist möglich, wie es an der Herstellung von DMFC-Anoden (PtRu) und HT-H₂-PEMFC-Kathoden (PtCo) gezeigt werden könnte. Neben der Übertragbarkeit haben die Messungen aber auch gezeigt, dass hier noch einige Optimierungen an der verwendeten Schicht sowie der Abscheidung selbst nötig sind, um das Potential der Gelabscheidung voll auszuschöpfen.

Insgesamt zeigt die vorliegende Arbeit somit auf, wie es möglich ist ein elektrochemisches Abscheideverfahren systematisch zu untersuchen und an die Bedürfnisse des Systems anzupassen. Aus dieser Optimierung ergaben sich bei der Untersuchung der Abscheidung von PEMFC-Katalysatoren zwei verschiedene, neuartige Verfahren zur Herstellung von GDEs, die beide zu signifikanten Steigerungen der Leistungsfähigkeit führten. Die potentiostatische WVA-Abscheidung ist besonders für die Abscheidung von niedrig beladenen GDEs bis 0,5 mg/cm² geeignet, während bei höher beladenen GDEs die galvanostatische Gelabscheidungen deutliche Vorteile besitzt.

12.2 Ausblick

Wie in der Arbeit ausgeführt, ergeben sich bei den entwickelten Verfahren noch immer Optimierungsmöglichkeiten, die zum Teil bereits in anderen Projekten untersucht werden. So wurde aufgezeigt, dass die Morphologie der Precursorschicht und der gesamten GDE noch auf den jeweiligen Verwendungszweck angepasst werden kann. Mit dieser Herausforderung beschäftigt sich bereits das BMBF-geförderten Projekt LiBZ, welches neben dieser Optimierung für die NT-H₂-PEMFC auch untersucht in wie fern es möglich ist, Graphene als Kohlenstoffträger in die verwendeten Schichten einzubauen, um deren Leitfähigkeit und Oxidationsstabilität zu verbessern.

Das EU-geförderte Projekt LOLI-PEM beschäftigt sich bereits jetzt mit der Übertragung der WVA-Abscheidung auf MT-H₂-PEMFC-Systeme mit SPEEK als Ionomer. Hierzu werden sowohl die Elektroden- wie auch die Membranherstellung näher untersucht.

Neben diesen beiden, bereits laufenden Untersuchungen sind noch eine Vielzahl an Optimierungen und Weiterentwicklungen der Abscheidungsmethoden denkbar. So bietet alleine das Gebiet der Legierungsabscheidung neben der Vielzahl an denkbaren Legierungen auch noch Optimierungsbedarf bei der Schichtherstellung und der eigentlichen Abscheidung auf.

Des Weiteren ist es denkbar, die verwendeten Kohlenstoffträger so zu modifizieren, dass die verwendeten Precursoren fest an die Oberfläche der Träger gebunden und dort elektrochemisch reduziert werden können. Durch dieses Verfahren sollte es generell möglich sein, die Partikel- und Agglomeratgröße weiter zu verringern, da die Precursor-Diffusion so effektiver unterbunden werden kann.

Bei der Untersuchung des Imprägnierungsverfahrens hat sich außerdem gezeigt, dass die Verwendung eines automatisierten Verfahrens, wie beispielsweise Microdrop, deutliche Vorteile in Homogenität und Schnelligkeit besitzt. Neben den hohen Investitionskosten ist für eine zuverlässige Etablierung einer solchen Methode allerdings mindestens der Umfang einer Masterarbeit nötig.

Natürlich können die hier vorgestellten Ergebnisse auch auf weitere Entwicklungen übertragen werden, die sich auf dem Gebiet der Brennstoffzellenforschung ergeben. Hier werden ständig neue Materialien entwickelt und getestet, um einzelne Komponenten zu verbessern, was eventuell auch eine erneute Anpassung des Abscheidungsverfahrens oder der Herstellung der Precursorschicht nötig macht. Dies umfasst neben neuartigen Ionomeren, GDL-Strukturen und Katalysatormaterialien auch die Trägersysteme. So ist es aus Sicht der Oxidationsstabilität durchaus sinnvoll die kohlenstoffbasierten Träger durch stabilere Materialien, wie Übergangsmetall-Oxide, zu ersetzen. Aber noch werden diese, aufgrund der etwas geringeren Leitfähigkeit, nur zu Forschungszwecken eingesetzt.

Neben den weiteren Arbeiten für die Anwendung der hergestellten GDEs in Brennstoffzellen ist auch die Übertragung auf andere elektrochemische Systeme von Interesse. GDEs werden auch in der Wasserelektrolyse^{221,222}, der Chlor-Alkali-Elektrolyse^{223,224}, der Wasseraufbereitung²²⁵ und der Gewinnung von Wasserstoffperoxid²²⁶ genutzt. Ein weiteres interessantes Gebiet stellen die Metall-Luft-Batterien^{227,228} dar, wobei hier die Systeme Zink-Luft²²⁹⁻²³¹ und Lithium-Luft²³¹⁻²³³ aufgrund ihrer hohen Zellspannung und hohen Energiedichte von besonderem Interesse sind.

Die Übertragung der hergestellten GDEs ist generell auf jedes dieser Gebiete denkbar, wobei diese jedoch an die jeweiligen Anforderungen angepasst werden müssen. Innerhalb des Arbeitskreises sollen die GDEs zunächst als Sauerstoff-Reduktions-Elektroden für sekundäre Zink-Luft-Batterien genutzt werden. Die benötigten Anpassungen sollen im Rahmen des BMWi-Verbundprojekt ZnPlus durchgeführt werden.

13 Anhang

13.1 Literaturverzeichnis

- (1) Euler, J. *Aus der Frühzeit der Galvanische Brennstoffelemente*; VARTA AG: Frankfurt am Main, 1966.
- (2) Euler, J. *Entwicklung der Elektrochemischen Brennstoffzelle*; Verlag Karl Thiemig: München, 1974.
- (3) Atkins, P. W. *Physikalische Chemie*; Wiley-VCH: Weinheim, 2001.
- (4) Crosbie, S. *The Science of Energy - a Cultural History of Energy Physics in Victorian Britain*; The University of Chicago Press: Chicago, 1998.
- (5) Vielstich, W.; Lamm, A.; Gasteiger, H. A. *Handbook of Fuel Cells*; John Wiley & Sons Ltd.: West Sussex, 2003.
- (6) Jaenicke, W. *100 Jahre Bunsengesellschaft 1894-1994*; Steinkopff-Verlag: Darmstadt, 1994.
- (7) Kauffmann, G. B. *Platinum Metals Rev.* **1999**, 43, 122.
- (8) van Santen, R. A.; van Leeuwen, P. W. N. M.; Moulijn, J. A.; Averill, B. A. *Catalysis: An Integrated Approach*; Elsevier Science B. V.: Oxford, 1999.
- (9) Ostwald, W. *Z. phys. Chem.* **1894**, 15.
- (10) Schoenbein, C. F. *Phil. Mag. (III)* **1839**.
- (11) Grove, W. R. *Phil. Mag. (III)* **1839**.
- (12) Grove, W. R. *Phil. Mag. (III)* **1842**.
- (13) Grove, W. R. *Ann. Phys. Chem.* **1843**.
- (14) Grove, W. R. *Phil. Mag. (III)* **1844**.
- (15) Grove, W. R. *Phil. Transactions (I)* **1845**, 351.
- (16) Vergnes, M. *U.S. Patent* **1860**, US 28317.
- (17) Westphal, C. *DE Patent* **1880**, DRP 22393.
- (18) Scharf, P. *DE Patent* **1888**, DRP 48446.
- (19) Mond, L.; Langer, C. *Proc. Roy. Soc.* **1889**.
- (20) Ostwald, W. *Z. f. Elektrotechnik Elektrochem.* **1894**, 1.
- (21) Ostwald, W. *Z. phys. Chem.* **1894**.
- (22) Jungner, E. W. *DE Patent* **1920**, DRP 348393.
- (23) Schmid, A. *Die Diffusionsgaselektrode*; Ferdinand Enke: Stuttgart, 1923.
- (24) Schmid, A. *Helv. Chim. Acta* **1924**.
- (25) Adams, A. M.; Bacon, F. T.; H., W. R. G. *Fuel Cells*; Academic Press: New York, 1963.
- (26) Hamann, C. H.; Vielstich, W. *Elektrochemie; 4. vollständig überarbeitete und aktualisierte Auflage*; Wiley-VCH: Weinheim, 2005.
- (27) Grubb, W. T. *J. Phys. Chem.* **1959**.
- (28) Grubb, W. T. *US Patent* **1959**, US 2913511.
- (29) Blomen, L. J. M. J.; Mugerwa, M. N. *Fuel Cell Systems*; Plenum Press: New York, 1993.
- (30) Electric, G.; *NASA Acid Fuel Cell Program, Final Report NAS 9-12332*, 1973.
- (31) Erickson, A. C.; Nuttal, L. J. *Presented at 18th IECEC* **1983**.
- (32) Priestnall, M. A.; Kotzeva, V. P.; Fish, D. J.; Nilsson, E. M. *Journal of Power Sources* **2002**, 106, 21-30.
- (33) Liu, H.; Logan, B. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society* **2004**, 228, U622-U622.

- (34) Zeng, R.; Shen, P. K. *Journal of Power Sources* **2007**, *170*, 286-290.
- (35) Meng, H.; Wu, M.; Hu, X. X.; Nie, M.; Wei, Z. D.; Shen, P. K. *Fuel Cells* **2006**, *6*, 447-450.
- (36) Scott, K.; Shukla, A. K.; Jackson, C. L.; Meuleman, W. R. A. *Journal of Power Sources* **2004**, *126*, 67-75.
- (37) Beck, N. K.; Steiger, B.; Scherer, G. G.; Wokaun, A. *Fuel Cells* **2006**, *6*, 26-30.
- (38) Hibino, T.; Kuwahara, Y.; Wang, S. *Journal of the Electrochemical Society* **1999**, *146*, 2821-2826.
- (39) Hibino, T.; Wang, S. Q.; Kakimoto, S.; Sano, M. *Solid State Ionics* **2000**, *127*, 89-98.
- (40) Oertel, O.; Fleischer, T. *Brennstoffzellen-Technologie: Hoffnungsträger für den Klimaschutz*; Erich Schmidt Verlag GmbH & Co.: Berlin, 2001.
- (41) Wendt, H.; Plzak, V. *Brennstoffzellen: Stand der Technik, Entwicklungslinien, Marktchancen*; VDI-Verlag GmbH: Düsseldorf, 1990.
- (42) Ma, Y. L.; Wainright, J. S.; Litt, M. H.; Savinell, R. F. *Journal of the Electrochemical Society* **2004**, *151*, A8-A16.
- (43) Vielstich, W.; Lamm, A.; Gasteiger, H. A. *Handbook of Fuel Cells*; John Wiley & Sons Ltd., 2003.
- (44) Grot, W. G. *Macromol. Symp.* **1994**, *161*.
- (45) Fernandez, R. E. *Polymer Data Handbook*; Oxford University Press: Oxford, 1999.
- (46) Gebel, G. *Polymer* **2000**, *41*, 5829-5838.
- (47) Casciola, M.; Alberti, G.; Sganappa, M.; Narducci, R. *Journal of Power Sources* **2006**, *162*, 141-145.
- (48) Alberti, G.; Casciola, M.; Capitani, D.; Donnadio, A.; Narducci, R.; Pica, M.; Sganappa, M. *Electrochimica Acta* **2007**, *52*, 8125-8132.
- (49) DuPont Nafion PFSA Membranes Datasheet **2009**, http://www2.dupont.com/FuelCells/en_US/assets/downloads/dfc201.pdf.
- (50) Ho, Y. R. *Bachelor-Thesis Princeton University; A Study of Methanol Vapor Sorption Dynamics by Nafion Membranes* **2009**.
- (51) Vielstich, W.; Lamm, A.; Gasteiger, H. A. *Handbook of Fuel Cells*; John Wiley & Sons Ltd.: West Sussex, 2003.
- (52) Linkous, C. A. *International Journal of Hydrogen Energy* **1993**, *18*, 641-646.
- (53) Kaliaguine, S.; Mikhailenko, S. D.; Wang, K. P.; Xing, P.; Robertson, G.; Guiver, M. *Catalysis Today* **2003**, *82*, 213-222.
- (54) Zaidi, S. M. J.; Mikhailenko, S. D.; Robertson, G. P.; Guiver, M. D.; Kaliaguine, S. *Journal of Membrane Science* **2000**, *173*, 17-34.
- (55) Kreuer, K. D. *Journal of Membrane Science* **2001**, *185*, 29-39.
- (56) Ise, M.; Kreuer, K. D.; Maier, J. *Solid State Ionics* **1999**, *125*, 213-223.
- (57) Savadogo, O. *J. New Mat. Electrochem. Systems* **1998**.
- (58) Savinell, R.; Yeager, E.; Tryk, D.; Landau, U.; Wainright, J.; Weng, D.; Lux, K.; Litt, M.; Rogers, C. *Journal of the Electrochemical Society* **1994**, *141*, L46-L48.
- (59) Kerres, J.; Zhang, W.; Cui, W. *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry* **1998**, *36*, 1441-1448.
- (60) Gieke, T. D.; Munn, G. E.; Wilson, F. C. *J. Polym. Sci Polym. Phys.* **1981**.
- (61) Litt, M.; Ameri, R.; Wang, Y.; Savinell, R.; Wainright, J. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1999**.
- (62) Ameri, R., Case Western Reserve University 1997.
- (63) Li, Q. F.; Hjuler, H. A.; Bjerrum, N. J. *Journal of Applied Electrochemistry* **2001**, *31*, 773-779.

- (64) Glipa, X.; Bonnet, B.; Mula, B.; Jones, D. J.; Roziere, J. *Journal of Materials Chemistry* **1999**, *9*, 3045-3049.
- (65) Bouchet, R.; Siebert, E. *Solid State Ionics* **1999**, *118*, 287-299.
- (66) Susan, M. A. B. H.; Noda, A.; Mitsushima, S.; Watanabe, M. *Chemical Communications* **2003**, 938-939.
- (67) Belieres, J. P.; Angell, C. A. *Journal of Physical Chemistry B* **2007**, *111*, 4926-4937.
- (68) Iojoiu, C.; Hana, M.; Molmeret, Y.; Martinez, M.; Cointeaux, L.; El Kissi, N.; Teles, J.; Lepretre, J. C.; Judeinstein, P.; Sanchez, J. Y. *Fuel Cells* **2010**, *10*, 778-789.
- (69) Martinez, M.; Molmeret, Y.; Cointeaux, L.; Iojoiu, C.; Lepretre, J. C.; El Kissi, N.; Judeinstein, P.; Sanchez, J. Y. *Journal of Power Sources* **2010**, *195*, 5829-5839.
- (70) Lee, S. Y.; Ogawa, A.; Kanno, M.; Nakamoto, H.; Yasuda, T.; Watanabe, M. *Journal of the American Chemical Society* **2010**, *132*, 9764-9773.
- (71) de Souza, R. F.; Padilha, J. C.; Goncalves, R. S.; Dupont, J. *Electrochemistry Communications* **2003**, *5*, 728-731.
- (72) Huang, Q. M.; Zhang, Q. L.; Huang, H. L.; Li, W. S.; Huang, Y. J.; Luo, J. L. *Journal of Power Sources* **2008**, *184*, 338-343.
- (73) Wootthikanokkhan, J.; Seeponkai, N. *Journal of Applied Polymer Science* **2006**, *102*, 5941-5947.
- (74) Bockris, J. O. M.; Conway, B. E. *Modern Aspects of Electrochemistry*; Plenum Press: New York, 2000.
- (75) Leger, J. M. *Journal of Applied Electrochemistry* **2001**, *31*, 767-771.
- (76) Gasteiger, H. A.; Markovic, N.; Ross, P. N.; Cairns, E. J. *Journal of Physical Chemistry* **1993**, *97*, 12020-12029.
- (77) Beden, B.; Kadirgan, F.; Lamy, C.; Leger, J. M. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1981**, *127*, 75-85.
- (78) Koch, D. F. A.; Rand, D. A. J.; Woods, R. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1976**, *70*, 73-86.
- (79) Gasteiger, H. A.; Markovic, N.; Ross, P. N.; Cairns, E. J. *Journal of the Electrochemical Society* **1994**, *141*, 1795-1803.
- (80) Watson, A.; Cornish, L. A.; Suss, R. *Rare Metals* **2006**, *25*, 597-607.
- (81) Taylor, E. J.; Inman, M. E. *US Patent* **2000**, *US 6080504*.
- (82) Divisek, J.; Oetjen, H. F.; Peinecke, V.; Schmidt, V. M.; Stimming, U. *Electrochimica Acta* **1998**, *43*, 3811-3815.
- (83) Gasteiger, H. A.; Kocha, S. S.; Sompalli, B.; Wagner, F. T. *Applied Catalysis B: Environmental* **2005**, *56*, 9-35.
- (84) Mcbreen, J. *Journal of the Electrochemical Society* **1985**, *132*, 1112-1116.
- (85) Löffler, M.-S. *Dissertation Saarbrücken; Elektrochemische Herstellung nanokristalliner Platin-Katalysatoren für Polymermembran-Brennstoffzellen* **2003**.
- (86) Srinivasan, S.; Velev, O.; Parthasarathy, A. *Nasa Conference Publication* **1991**, *9*, 3125.
- (87) Robles, J. O.; Regalbuto, J. R. *Progress Report REU 2004 Catalysis Laboratory, University of Illinois, Chicago* **2004**.
- (88) Watanabe, M.; Uchida, M.; Motoo, S. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1987**, *229*, 395-406.
- (89) Spinace, E. V.; Neto, A. O.; Vasconcelos, T. R. R.; Linardi, M. *Journal of Power Sources* **2004**, *137*, 17-23.

- (90) Wang, H. S.; Wingender, C.; Baltruschat, H.; Lopez, M.; Reetz, M. T. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2001**, *509*, 163-169.
- (91) Deivaraj, T. C.; Lee, J. Y. *Journal of Power Sources* **2005**, *142*, 43-49.
- (92) Pozio, A.; Silva, R. F.; De Francesco, M.; Cardellini, F.; Giorgi, L. *Electrochimica Acta* **2003**, *48*, 1625-+.
- (93) Choi, J. H.; Park, K. W.; Park, I. S.; Nam, W. H.; Sung, Y. E. *Electrochimica Acta* **2004**, *50*, 787-790.
- (94) Takasu, Y.; Fujiwara, T.; Murakami, Y.; Sasaki, K.; Oguri, M.; Asaki, T.; Sugimoto, W. *Journal of the Electrochemical Society* **2000**, *147*, 4421-4427.
- (95) Xue, X.; Liu, C.; Xu, W.; Xing, W.; Lu, T. *Book of Abstracts, 56th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry; Busan, Korea, 25.-30.09.2005*, 446.
- (96) Shim, J.; Joung, K. Y.; Ahn, J. H.; Lee, W. M. *Journal of the Electrochemical Society* **2007**, *154*, B165-B169.
- (97) Wang, C. H.; Du, H. Y.; Tsai, Y. T.; Chen, C. P.; Huang, C. J.; Chen, L. C.; Chen, K. H.; Shih, H. C. *J. Power Sources* **2007**, *171*, 55.
- (98) Bindra, P. S.; Light, D. N. *EP Patent* **1983**, *EP 106197 A3*.
- (99) Jiang, L. C.; Pletcher, D. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1983**, *149*, 237-247.
- (100) Shimazu, K.; Weisshaar, D.; Kuwana, T. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1987**, *223*, 223-234.
- (101) Shimazu, K.; Uosaki, K.; Kita, H.; Nodasaka, Y. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1988**, *256*, 481-487.
- (102) Cattaneo, C.; de Pinto, M. I. S.; Mishima, H.; de Mishima, B. A. L.; Lescano, D.; Cornaglia, L. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1999**, *461*, 32-39.
- (103) Selvaraju, T.; Ramaraj, R. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2005**, *585*, 290-300.
- (104) Dominguez-Dominguez, S.; Pardilla, J. A.; Murcia, A. B.; Morallon, E.; Cazorla-Amoros, D. *Journal of Applied Electrochemistry* **2008**, *38*, 259-268.
- (105) Vilambi, N. R. K.; Anderson, E. B.; Taylor, E. J. *US Patent* **1992**, *US 5084144*.
- (106) Taylor, E. J.; Anderson, E. B.; Vilambi, N. R. K. *Journal of the Electrochemical Society* **1992**, *139*, L45-L46.
- (107) Kim, H. S.; Subramanian, N. P.; Popov, B. N. *Journal of Power Sources* **2004**, *138*, 14-24.
- (108) Saibuathong, N.; Saejeng, Y.; Pruksathorn, K.; Hunsom, M.; Tantavichet, N. *Journal of Applied Electrochemistry* **2010**, *40*, 903-910.
- (109) Kim, H.; Popov, B. N. *Electrochemical and Solid State Letters* **2004**, *7*, A71-A74.
- (110) Ra, Y.; Lee, J.; Kim, I.; Bong, S.; Kima, H. *Journal of Power Sources* **2009**, *187*, 363-370.
- (111) Verbrugge, M. W. *Journal of the Electrochemical Society* **1994**, *141*, 46-53.
- (112) Biegert, H.; Stäb, G.; Toth, G.; Urban, P. *WO Patent* **2000**, *WO 00/56453*.
- (113) Thompson, S. D.; Jordan, L. R.; Forsyth, M. *Electrochimica Acta* **2001**, *46*, 1657-1663.
- (114) Divisek, J.; Oetjen, H. F.; Schmidt, V. M. *DE Patent* **1997**, *DE 19720688 C1*.
- (115) Hempelmann, R.; Löffler, M. S.; Schmitz, H.; Natter, H.; Divisek, J. *PCT Patent* **2001**, *WO 02/13301 A*.
- (116) Löffler, M.-S. *Diplomarbeit Saarbrücken; Elektrochemische Herstellung und Charakterisierung nanokristalliner Platin-Katalysatoren für die DMFC* **2000**.
- (117) Löffler, M. S.; Gross, B.; Natter, H.; Hempelmann, R.; Krajewski, T.; Divisek, J. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2001**, *3*, 333-336.

- (118) Löffler, M. S.; Natter, H.; Hempelmann, R.; Wippermann, K. *Electrochimica Acta* **2003**, *48*, 3047-3051.
- (119) Keller, V.; H. Natter, H.; Hempelmann, R.; Lopez, M. *EP Patent* **2007**, *EP 1 961 841 A1*.
- (120) Keller, V. *Dissertation Saarbrücken; Gasdiffusionselektroden für PEM-Brennstoffzellen durch In Situ-Elektrodeposition* **2009**.
- (121) Keller, V.; Natter, H.; Hempelmann, R. *DE Patent* **2007**, *DE 102007033753 A1*.
- (122) Bachmann, H. G.; Bachmann, G. *Chemie in unserer Zeit* **1989**, *23*, 46-49.
- (123) Hugelmann, P. *Elektrochemische Herstellung und Charakterisierung von Nanostrukturen*; KIT Scientific Publishing: Karlsruhe, 2005.
- (124) Natter, H. *Dissertation Saarbrücken; Nanostrukturierte Metalle und Legierungen mittels gepulster Elektrolyse: Präparation, Charakterisierung und Eigenschaften* **1996**.
- (125) Puippe, J. C. *Journal of the Electrochemical Society* **1986**, *133*, C321.
- (126) Chandrasekar, M. S.; Pushpavanam, M. *Electrochimica Acta* **2008**, *53*, 3313-3322.
- (127) Zoval, J. V.; Stiger, R. M.; Biernacki, P. R.; Penner, R. M. *The Journal of Physical Chemistry* **1996**, *100*, 837-844.
- (128) Ueda, M.; Dietz, H.; Anders, A.; Knepe, H.; Meixner, A.; Plieth, W. *Electrochimica Acta* **2002**, *48*, 377-386.
- (129) Schmickler, W. *Grundlagen der Elektrochemie*; Vieweg Verlag: Braunschweig/Wiesbaden, 1996.
- (130) Nichols, R. J.; Bunge, E.; Meyer, H.; Baumgartel, H. *Surface Science* **1995**, *110*, 335.
- (131) Haynes, W. M.; CRC Press: Boulder, USA, 2011.
- (132) Tipler, P. A. *Physik*; Spektrum Akademischer Verlag GmbH: Heidelberg, 1994.
- (133) Mills, I.; Homann, K.; Cvitas, T.; Kallay, N.; Kuchitsu, K. *Green Book, 2nd ed.: IUPAC Quantities, Units and Symbols in Physical Chemistry*; Blackwell Scientific Publications: Oxford, 1993.
- (134) Bachmann, K. J. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* **1967**, *71*, 1073-1079.
- (135) Pierson, H. O. *Handbook of Carbon, Graphite, Diamond and Fullerenes*; Noyes Publications: New Mexico, 1993.
- (136) http://www.alibaba.com/product-free/11521842/Carbon_Fabric.html; Produkt von Ballard Power Systems Inc.
- (137) Giorgi, L.; Antolinia, E.; Pozioa, A.; E., P. *Electrochimica Acta* **1998**, *43*, 3675-3680.
- (138) Cabasso, I.; Yuan, Y.; Xu, X. *US Patent* **1998**, *US 5783325*.
- (139) Grot, W. G. *EP Patent* **1982**, *EP 0066369*.
- (140) Wilson, M. S.; Gottesfeld, S. *Journal of Applied Electrochemistry* **1992**, *22*, 1-7.
- (141) Paganin, V. A.; Ticianelli, E. A.; Gonzalez, E. R. *Journal of Applied Electrochemistry* **1996**, *26*, 297-304.
- (142) Mukerjee, S.; Srinivasan, S.; Appleby, A. J. *Electrochimica Acta* **1993**, *38*, 1661-1669.
- (143) Maoka, T. *Electrochimica Acta* **1988**, *33*, 379-383.
- (144) Niedrach, L. W. *US Patent* **1967**, *US 3297484*.
- (145) He, C. Z.; Qi, Z. Q.; Hollett, M.; Kaufman, A. *Electrochemical and Solid State Letters* **2002**, *5*, A181-A183.

- (146) Xu, Z. Q.; Qi, Z. G.; He, C. Z.; Kaufman, A. *Journal of Power Sources* **2006**, *156*, 315-320.
- (147) Freya, T.; Linardib, M. *Electrochimica Acta* **2004**, *50*, 99-105.
- (148) Gasteiger, H. A.; Kocha, S. S.; Sompalli, B.; Wagner, F. T. *Applied Catalysis B-Environmental* **2005**, *56*, 9-35.
- (149) Mukerjee, S.; Srinivasan, S.; Soriaga, M. P.; Mcbreen, J. *Journal of the Electrochemical Society* **1995**, *142*, 1409-1422.
- (150) Mukerjee, S.; Srinivasan, S.; Soriaga, M. P.; Mcbreen, J. *Journal of Physical Chemistry* **1995**, *99*, 4577-4589.
- (151) Welsch, F. G.; Stowe, K.; Maier, W. F. *Catalysis Today* **2011**, *159*, 108-119.
- (152) Welsch, F. G.; Stowe, K.; Maier, W. F. *Acs Combinatorial Science* **2011**, *13*, 518-529.
- (153) Mukerjee, S.; Srinivasan, S. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1993**, *357*, 201-224.
- (154) Jalan, V.; Taylor, E. J. *Journal of the Electrochemical Society* **1983**, *130*, 2299-2301.
- (155) Watanabe, M.; Sei, H.; Stonehart, P. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1989**, *261*, 375-387.
- (156) Markovic, N. M.; Ross Jr, P. N. *Surface Science Reports* **2002**, *45*, 117-229.
- (157) Ianniello, R.; Schmidt, V. M.; Stimming, U.; Stumper, J.; Wallau, A. *Electrochimica Acta* **1994**, *39*, 1863-1869.
- (158) Schmidt, T. J.; Paulus, U. A.; Gasteiger, H. A.; Behm, R. J. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2001**, *508*, 41-47.
- (159) Hubbard, A. T.; Ishikawa, R. M.; Katekaru, J. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1978**, *86*, 271-288.
- (160) Herrero, E.; Franaszczuk, K.; Wieckowski, A. *The Journal of Physical Chemistry* **1994**, *98*, 5074-5083.
- (161) Gloaguen, F.; Leger, J. M.; Lamy, C.; Marmann, A.; Stimming, U.; Vogel, R. *Electrochimica Acta* **1999**, *44*, 1805-1816.
- (162) Essalik, A.; Amouzegar, K.; Savadogo, O. *Journal of Applied Electrochemistry* **1995**, *25*, 404-407.
- (163) Biegler, T.; Rand, D. A. J.; Woods, R. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1971**, *29*, 269-277.
- (164) Barna, G. G.; Frank, S. N.; Teherani, T. H. *Journal of the Electrochemical Society* **1982**, *129*, 746-749.
- (165) Yamamoto, K.; Kolb, D. M.; Kötzt, R.; Lehmpfuhl, G. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1979**, *96*, 233-239.
- (166) Green, C. L.; Kucernak, A. *The Journal of Physical Chemistry B* **2002**, *106*, 1036-1047.
- (167) Jäger, F. H. *Dissertation München; Der prognostizierte CO-Peak und andere Ergebnisse elektrochemischer Untersuchungen an Platin-Nanopartikeln* **2008**.
- (168) Arenz, M.; Mayrhofer, K. J. J.; Stamenkovic, V.; Blizanac, B. B.; Tomoyuki, T.; Ross, P. N.; Markovic, N. M. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 6819-6829.
- (169) Greenler, R. G.; Burch, K. D.; Kretschmar, K.; Klauser, R.; Bradshaw, A. M.; Hayden, B. E. *Surface Science* **1985**, *152-153, Part 1*, 338-345.
- (170) Schmidt, T. J.; Gasteiger, H. A.; Stab, G. D.; Urban, P. M.; Kolb, D. M.; Behm, R. J. *Journal of the Electrochemical Society* **1998**, *145*, 2354-2358.
- (171) Paulus, U. A.; Schmidt, T. J.; Gasteiger, H. A.; Behm, R. J. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2001**, *495*, 134-145.

- (172) Smolinka, T. *Dissertation Ulm; Untersuchungen an einer mit Reformat betriebenen PEM-Brennstoffzelle* **2005**.
- (173) Bevers, D.; Wagner, N.; von Bradke, M. *International Journal of Hydrogen Energy* **1998**, *23*, 57-63.
- (174) Qi, Z. G.; He, C. Z.; Kaufman, A. *Journal of Power Sources* **2002**, *111*, 239-247.
- (175) Lasia, A. *Modern Aspects of Electrochemistry* **1999**, *32*.
- (176) Sluyters-Rehbach, M. *Pure and Applied Chemistry* **1994**, *66*, 1831-1891.
- (177) Macdonald, J. R. *Impedance Spectroscopy*; John Wiley and Sons: New York, 1987.
- (178) Larminie, J.; Dicks, A. *Fuel Cell Systems Explained*; John Wiley & Sons Ltd.: Chichester, 2000.
- (179) Tüber, K. *Dissertation Duisburg; Analyse des Betriebsverhaltens von Polymer-Elektrolyt-Membran-Brennstoffzellen für portable Systeme* **2004**.
- (180) Vielstich, W.; Lamm, A.; Gasteiger, H. A. *Handbook of Fuel Cells*; John Wiley & Sons Ltd.: West Sussex, 2003.
- (181) Bergmann, A.; Gerteisen, D.; Kurz, T. *Fuel Cells* **2010**, *10*, 278-287.
- (182) Liu, H.; Zhang, J. *Electrocatalysis of Direct Methanol Fuel Cells*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, 2009.
- (183) Heuck, F. H. W.; Macherauch, E. *Forschung mit Röntgenstrahlen: Bilanz eines Jahrhunderts (1895-1995)*; Springer-Verlag: Berlin, 1995; Vol. 1. Auflage.
- (184) Spieß, L.; Teichert, G.; Schwarzer, R.; Behnken, H.; Genzel, C. *Moderne Röntgenbeugung: Röntgendiffraktometrie für Materialwissenschaftler, Physiker und Chemiker*; GWV Fachverlage GmbH: Wiesbaden, 2009; Vol. 2., überarbeitete und erweiterte Auflage.
- (185) Bragg, W. H.; Bragg, W. L. *Proc. Roy. Soc.* **1913**, *88*, 428-438.
- (186) Debye, P.; Scherrer, P. *Nachrichten von der Königlichen Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen* **1916**, *Mathematisch-physikalische Klasse*, 1-26.
- (187) Yoshimura, S.; Yoshihara, S.; Shirakashi, T.; Sato, E. *Electrochimica Acta* **1994**, *39*, 589-595.
- (188) Matsushima, H.; Nohira, T.; Mogi, I.; Ito, Y. *Surface and Coatings Technology* **2004**, *174*, 245-251.
- (189) Wang, C.; Zhong, Y. B.; Wang, J.; Wang, Z. Q.; Ren, W. L.; Lei, Z. S.; Ren, Z. M. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2009**, *630*, 42-48.
- (190) Scherrer, P. *Göttinger Nachrichten* **1918**, *2*, 98-100.
- (191) Lasch, K.; Jörissen, L.; Garche, J. *Journal of Power Sources* **1999**, *84*, 225-230.
- (192) Lee, S. A.; Park, K. W.; Choi, J. H.; Kwon, B. K.; Sung, Y. E. *Journal of The Electrochemical Society* **2002**, *149*, A1299-A1304.
- (193) Li, W.; Liang, C.; Zhou, W.; Qiu, J.; Zhou; Sun, G.; Xin, Q. *The Journal of Physical Chemistry B* **2003**, *107*, 6292-6299.
- (194) Li, W.; Liang, C.; Zhou, W.; Qiu, J.; Li, H.; Sun, G.; Xin, Q. *Carbon* **2004**, *42*, 423-460.
- (195) Yano, H.; Kataoka, M.; Yamashita, H.; Uchida, H.; Watanabe, M. *Langmuir* **2007**, *23*, 6438-6445.
- (196) Jiang, L.; Hsu, A.; Chu, D.; Chena, R. *Journal of The Electrochemical Society* **2009**, *156*, B370-B376.
- (197) Flegler, L. S.; Heckman, J. W.; Klomparens, K. L. *Elektronenmikroskopie: Grundlagen, Methoden, Anwendungen*; Spektrum-Verlag: Heidelberg, 1995.
- (198) Knoll, M.; Ruska, E. *Zeitschrift für Physik A: Hadrons and Nuclei* **1932**, *78*, 318-339.

- (199) Reimer, L. *Scanning Electron Mikroskopie*; Springer-Verlag: Berlin, 1983.
- (200) Cammann, K. *Instrumentelle Analytische Chemie: Verfahren, Anwendungen, Qualitätssicherung*; Spektrum Akademischer Verlag GmbH: Heidelberg, 2001.
- (201) Nölte, J. *ICP Emissionsspektrometrie für Praktiker: Grundlagen Methodenentwicklung, Anwendungsbeispiele*; Wiley-VCH Verlag GmbH: Weinheim, 2002.
- (202) Arena, F. *Dissertation Saarbrücken; in Bearbeitung 2012*.
- (203) Lee, S. J.; Mukerjee, S.; McBreen, J.; Rho, Y. W.; Kho, Y. T.; Lee, T. H. *Electrochimica Acta* **1998**, *43*, 3693-3701.
- (204) Sambandam, S.; Ramani, V. *Electrochimica Acta* **2008**, *53*, 6328-6336.
- (205) Hickner, M. A.; Siegel, N. P.; Chen, K. S.; Hussey, D. S.; Jacobson, D. L.; Arif, M. *Journal of the Electrochemical Society* **2008**, *155*, B294-B302.
- (206) Hickner, M. A.; Siegel, N. P.; Chen, K. S.; Hussey, D. S.; Jacobson, D. L.; Arif, M. *Journal of the Electrochemical Society* **2008**, *155*, B427-B434.
- (207) Hizir, F. E.; Ural, S. O.; Kumbur, E. C.; Mench, M. M. *Journal of Power Sources* **2010**, *195*, 3463-3471.
- (208) Fishman, Z.; Bazylak, A. *Journal of the Electrochemical Society* **2011**, *158*, B846-B851.
- (209) Owejan, J. P.; Owejan, J. E.; Gu, W. B.; Trabold, T. A.; Tighe, T. W.; Mathias, M. F. *Journal of the Electrochemical Society* **2010**, *157*, B1456-B1464.
- (210) Seland, F.; Berning, T.; Borresen, B.; Tunold, R. *Journal of Power Sources* **2006**, *160*, 27-36.
- (211) Gascoyne, J. M.; Hards, G. A.; Ralph, T. R. *US Patent* **2004**, *US2004/0028991 A1*.
- (212) Odgaard, M.; Yde-Andersen, S. *DE Patent* **2007**, *DE 60125822 T2*.
- (213) Batzer, M. *Dissertation Saarbrücken; Layer impregnation method - ein neues Verfahren zur Herstellung von Katalysatorschichten für Brennstoffzellen* **2012**.
- (214) Kasperowitsch, A. *Diplomarbeit Hochschule Amberg-Weiden; Pressparameter-Optimierung an der Heißpresse im Herstellungsprozess der Membran-Elektroden-Einheiten für die Direkt-Methanol-Brennstoffzelle* **2009**.
- (215) Keller, V. *Diplomarbeit Saarbrücken; Elektrochemische Herstellung nanokristalliner Pt- und Pt-Legierungs-Katalysatorschichten für Polymermembran-Brennstoffzellen* **2005**.
- (216) Lauria, S. *Diplomarbeit Saarbrücken; Aufbau eines vollautomatisierten Brennstoffzellenteststandes und Bestimmung des katalytischen Nutzungsgrades in PEM-Brennstoffzellen* **2008**.
- (217) Mitzel, J. *Diplomarbeit Saarbrücken; Elektrochemische Herstellung von Brennstoffzellen-Katalysatoren in Gas-Diffusions-Elektroden* **2007**.
- (218) Chassaing, E. *Journal of the Electrochemical Society* **2001**, *148*, C690-694.
- (219) Kelly, J. J.; Bradley, P. E.; Landolt, D. *Journal of the Electrochemical Society* **2000**, *147*, 2975-2980.
- (220) Bouyaghroumni, A.; Versaud, P.; Vittori, O. *Canadian Metallurgical Quarterly* **1996**, *3*, 245-253.
- (221) Millet, P.; Alleau, T.; Durand, R. *Journal of Applied Electrochemistry* **1993**, *23*, 322-331.
- (222) Millet, P.; Andolfatto, F.; Durand, R. *International Journal of Hydrogen Energy* **1996**, *21*, 87-93.
- (223) Maljusch, A.; Nagaiah, T. C.; Schwamborn, S.; Bron, M.; Schuhmann, W. *Analytical Chemistry* **2010**, *82*, 1890-1896.
- (224) Moussallem, I.; Jörissen, J.; Kunz, U.; Pinnow, S.; Turek, T. *Journal of Applied Electrochemistry* **2008**, *38*, 1177-1194.

- (225) Shen, Z. M.; Yang, J.; Hu, X. F.; Lei, Y. M.; Ji, X. L.; Jia, J. P.; Wang, W. H. *Environmental Science & Technology* **2005**, *39*, 1819-1826.
- (226) Da Pozzo, A.; Di Palma, L.; Merli, C.; Petrucci, E. *Journal of Applied Electrochemistry* **2005**, *35*, 413-419.
- (227) Fujiwara, N.; Yao, M.; Siroma, Z.; Senoh, H.; Ioroi, T.; Yasuda, K. *Journal of Power Sources* **2011**, *196*, 808-813.
- (228) Maja, M.; Orecchia, C.; Strano, M.; Tosco, P.; Vanni, M. *Electrochimica Acta* **2000**, *46*, 423-432.
- (229) Harting, K.; Kunz, U.; Turek, T. *Zeitschrift Für Physikalische Chemie-International Journal of Research in Physical Chemistry & Chemical Physics* **2012**, *226*, 151-166.
- (230) Neburchilov, V.; Wang, H. J.; Martin, J. J.; Qu, W. *Journal of Power Sources* **2010**, *195*, 1271-1291.
- (231) Lee, J. S.; Kim, S. T.; Cao, R.; Choi, N. S.; Liu, M.; Lee, K. T.; Cho, J. *Advanced Energy Materials* **2011**, *1*, 34-50.
- (232) Kuboki, T.; Okuyama, T.; Ohsaki, T.; Takami, N. *Journal of Power Sources* **2005**, *146*, 766-769.
- (233) Kowaluk, I.; Read, J.; Salomon, M. *Pure and Applied Chemistry* **2007**, *79*, 851-860.

13.2 Veröffentlichungen

Vorträge

- From Gas Diffusion Layers to Gas Diffusion Electrodes by Electrodeposition
V. Keller, J. Mitzel, S. Lauria, H. Natter, R. Hempelmann
Electrochemistry: Crossing boundaries, GDCh 2008, Giessen
- In situ Elektrodeposition von Platin und Platinlegierungen auf ultrahydrophoben Kohlenstoffmaterialien für die Anwendung in Polymerelektrolyt Brennstoffzellen
J. Mitzel, V. Keller, S. Lauria, H. Natter, R. Hempelmann
Bunsentagung 2009, Köln
- From Gas Diffusion Layers to Gas Diffusion Electrodes Directly by Electrodeposition
J. Mitzel, F. Arena, H. Natter, R. Hempelmann
XII International Symposium on Polymer Electrolytes 2010, Padova (Italien)
- Elektrochemische Abscheidung von Brennstoffzellen-Katalysatoren mit Hilfe einer Wasserstoffverzehrano­de
J. Mitzel, F. Arena, H. Natter, T. Walter, M. Batzer, M. Stefener, R. Hempelmann
Bunsentagung 2011, Berlin
- The Vanadium - Redox - Flow - Battery
A. B. Britz, J. Mitzel, R. Hempelmann, M. Schuster
International Workshop Electrocatalysis 2012, Saarbrücken
- PEM Fuel Cells with Graphene-supported Platinum Catalysts
H. Natter, A. Marinkas, F. Arena, J. Mitzel, G. Prinz, A. Lorke
International Workshop Electrocatalysis 2012, Saarbrücken
- The Use of Hydrogen Depolarized Anodes for Electrochemical Deposition of Fuel Cell Catalysts
J. Mitzel, F. Arena, H. Natter, R. Hempelmann, T. Walter, M. Batzer, M. Stefener
International Workshop Electrocatalysis 2012, Saarbrücken
- Thermal Annealed SPEEK and its Application for Medium Temperature Hydrogen PEM Fuel Cells ($\geq 100^{\circ}\text{C}$)
F. Arena, J. Mitzel, A. Marinkas, H. Natter, R. Hempelmann, M. L. Di Vona, G. Alberti, M. Schuster
International Workshop Electrocatalysis 2012, Saarbrücken

Poster

- Transforming gas diffusion layers directly into gas diffusion electrodes for PEMFC by in-situ electrodeposition
V. Keller, R. Hempelmann, J. Mitzel, H. Natter
The 59th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry 2008, Seville (Spanien)

- In situ electrodeposition of Pt electrocatalysts from carbon-free precursor layers on ultrahydrophobic carbon support materials
J. Mitzel, V. Keller, H. Natter, R. Hempelmann
E-MRS 2009 Spring Meeting, Straßbourg
- In situ electrodeposition of Pt electrocatalysts
R. Hempelmann, J. Mitzel, F. Arena, H. Natter
European Fuel Cell 2009, Rom
- The Use of Hydrogen Depolarized Anodes for Electrochemical Deposition of Fuel Cell Catalysts
J. Mitzel, F. Arena, H. Natter, T. Walter, M. Batzer, M. Stefener, R. Hempelmann
GDCh Wissenschaftsforum Chemie 2011, Bremen
- Die Vanadium- Redox-Fluss-Batterie
A. B. Britz, J. Mitzel, R. Hempelmann, M. Schuster
LeLa Jahrestagung 2012, Chemnitz
- Permeability and Diffusivity Measurements on Polymer Exchange Membranes for Fuel Cell Applications (PEM-FC)
F. Arena, J. Mitzel, R. Hempelmann
Euromembrane 2012, London
- Anion exchange membranes and modification of the electrode material for Redox - Flow- Battery
Britz, A. B.; Mitzel, J.; Schuster M.; Hempelmann, R.
Electrochemistry 2012, München
- Gasdiffusionselektroden für SPEEK-Elektrolytmembranen in Brennstoffzellen
F. Arena, J. Mitzel, R. Hempelmann
GDCh Workshop Energietransformationen 2012, Karlsruhe

Patent

Elektrochemische Deposition nanokristalliner Pt- und Pt-Legierungs-Katalysatorschichten auf Kohlefaserpapier mit Hilfe einer Wasserstoffverzehranode
DE102010035592.5

J. Mitzel, V. Annel, H. Natter, R. Hempelmann, M. Stefener

Papers

- Electrodeposition of PEM fuel cell catalysts by the use of a hydrogen depolarized anode
J. Mitzel, F. Arena, H. Natter, T. Walter, M. Batzer, M. Stefener, R. Hempelmann
International Journal of Hydrogen Energy, Volume 37, Issue 7, April 2012, Pages 6261–6267
- Tungsten materials as durable catalyst supports for fuel cell electrodes
M. Perchthaler, V. Juhart, M. Stefener, J. Mitzel, V. Hacker
Eingereicht bei Journal of Power Sources

- Permeability and Diffusivity Measurements on Polymer Exchange Membranes
F. Arena, J. Mitzel, R. Hempelmann
Eingereicht bei Fuel Cells
- Investigation of Palladium and Palladium-Platinum-alloys for use in DMFC cathode electrodes
M. Batzer, F. Bauer, T. Walter, J. Mitzel, R. Hempelmann
In Bearbeitung für Journal of Power Sources
- Sulfonated PolyEtherEtherKetone and its Application for Medium Temperature Hydrogen PEM Fuel Cells
F. Arena, J. Mitzel, R. Hempelmann
In Bearbeitung für Zeitschrift für Physikalische Chemie (Sonderband zum International Workshop Electrocatalysis 2012, Saarbrücken)
- Direct Methanol Fuel Cell – Alternative Materials and Catalyst Preparation
J. Mitzel, F. Arena, T. Walter, S. Stefener, R. Hempelmann
In Bearbeitung für Zeitschrift für Physikalische Chemie (Sonderband zum International Workshop Electrocatalysis 2012, Saarbrücken)
- The redox flow battery: Development of functional components
A. B. Britz, J. Mitzel, J. Baumgarten, R. Hempelmann
In Bearbeitung für Zeitschrift für Physikalische Chemie (Sonderband zum International Workshop Electrocatalysis 2012, Saarbrücken)

13.3 Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde an der Universität des Saarlandes im Fachbereich Physikalische Chemie unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Rolf Hempelmann am Transferzentrum Nano-Elektrochemie (TNE) und in Kooperation mit unserem Industriepartner Elcomax angefertigt. An dieser Stelle möchte ich mich bei allen Personen bedanken, die mich unterstützt haben.

Mein besonderer Dank geht an Herrn Prof. Dr. Rolf Hempelmann für die Möglichkeit der Forschung in seinem Arbeitskreis. Insbesondere möchte ich mich für die wertvollen, fachlichen Diskussionen und Anregungen sowie den finanziellen Rahmen für die sehr teure Forschung an Edelmetallkatalysatoren bedanken.

Herrn Dr. Harald Natter gilt mein Dank für die Unterstützung und Beratung bei den verschiedenen Themen der Elektrochemie und der Röntgenbeugung.

Bei Frau Elfi Jungblut, Frau Sylvia Kuhn und Herrn Dieter Münch bedanke ich mich für die Unterstützung, Beratung und Durchführung diverser Messungen wie ICP-OES, TEM und REM sowie dem Aufbau von elektrochemischen Setups.

Ein besonderer Dank gilt auch Herrn Francesco Arena. Nicht nur für den Aufbau und die Durchführung der Teststand-Messungen, sondern auch für unzählige Diskussionen und seine Unterstützung bei der täglichen Arbeit und diversen Veröffentlichungen.

Bei den Mitarbeitern der Elektronik- und Feinmechanikwerkstatt der Physikalischen Chemie, die alle Sonderwünsche bei der Anfertigung von diversen Zellen umsetzen konnten und auch Verständnis für den Zeitdruck eines Doktoranden aufbrachten, möchte ich mich ebenfalls bedanken.

Ebenfalls bedanke ich mich bei meinen Kollegen Anne Jung, Vinh Trieu und Martin Weinmann für die Unterstützung am TNE sowie die fachlichen Diskussionen und Tipps.

Des Weiteren sei dem gesamten Arbeitskreis für die gute Unterstützung und das angenehme Arbeitsklima gedankt, das so manchen langen und harten Tag erleichterte.

Auch bei unserem Industriepartner Elcomax möchte ich mich für die enge Zusammenarbeit und die gute Atmosphäre bei Projekttreffen bedanken.

Herrn Dr. Manfred Stefener und Herrn Frank Erne danke ich für die intensive Betreuung, vor allem in der ersten Projektphase, und die hilfreichen Diskussionen bei Projekttreffen.

Bei Frau Tanja Walter bedanke ich mich besonders für die unzähligen Diskussionen und Anregungen in unseren wöchentlichen Telefonaten und häufigen Besuchen bei Elcomax sowie für die Hilfe bei verschiedenen Veröffentlichungen.

Herrn Martin Batzer danke ich für die enge Zusammenarbeit zwischen Schichtentwicklung und Elektrochemie sowie vielen, hilfreichen Anmerkungen.

Des Weiteren möchte ich mich bei Frau Viktorija Juhart, Frau Elisabeth Weigl und Herrn Markus Perchthaler für die Durchführung von Teststandmessungen und die fachlichen Diskussionen bedanken.

Ebenfalls geht ein Dank an das Paul Scherrer Institut (PSI) und an Herrn Dr. Lorenz Gubler für die Durchführung der externen Qualifikation der hergestellten Proben durch Teststandmessungen am PSI.

Abschließend möchte ich mich noch bei meiner Familie und meinen Freunden bedanken, die mich immer unterstützt haben und auch für die nötige Ablenkung sorgten, wenn man mal wieder einen freien Kopf brauchte.

13.4 Eidesstattliche Versicherung

Hiermit versichere ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Die aus anderen Quellen oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angabe der Quelle gekennzeichnet. Die Arbeit wurde bisher weder im In- noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form in einem Verfahren zur Erlangung eines akademischen Grades vorgelegt.

Saarbrücken, den 22.10.2012

Jens Mitzel