

# **Graphen-Multilagen als Katalysatorträger für Brennstoffzellenanwendungen**

**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-Chemikerin**

**Angela Marinkas**

**Saarbrücken**

**2015**

Tag des Kolloquiums: 27.11.2015

Dekan: Prof. Dr.-Ing. Dirk Bähre

Berichterstatter: Prof. Dr. Rolf Hempelmann

Prof. Dr. Kaspar Hegetschweiler

.....

Vorsitz: Prof. Dr. Gregor Jung

Akad. Mitarbeiter: Dr. Andreas Rammo

*„Die Brennstoffzelle ist eine größere Erfindung für die Zivilisation als die Dampfmaschine und wird den Siemens-Generator bald ins Museum verbannen.“*

Wilhelm Ostwald, 1884

## Kurzfassung

Die aktuell verwendeten PEMFC (Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell) Brennstoffzellensysteme sind mit sehr hohen Produktionskosten verbunden, bzw. die Lebensdauer der Membranelektrodeneinheiten (MEA) ist nicht lang genug, um die Vermarktung dieser Produkte ohne weitere Subventionen zu ermöglichen. Ein Grund dafür ist die Degradation der meist edelmetallhaltigen Katalysatoren (Pt oder PtRu), welche auf leitfähigen Trägern wie z. B. Ruß (Vulcan<sup>®</sup> XC-72, Ketjen Black, Cabot usw.) gebunden sind. Durch eine Agglomeration der Katalysatoren verringern sich die aktive Oberfläche und somit auch die Performance der Brennstoffzelle. Dieser Effekt verkürzt die Lebensdauer einer jeden Brennstoffzelle. Ein weiterer Ansatzpunkt zur Kostenreduzierung bei der Brennstoffzellenfertigung ist die Reduktion der verwendeten Edelmetallkatalysatormengen durch die Entwicklung von aktiveren Katalysatorsystemen. Es werden neue Wege gesucht, um die Lebensdauer der Brennstoffzellen zu erhöhen und die Platinbeladung zu reduzieren. In der vorliegenden Arbeit wurde das herkömmliche Katalysatorträgermaterial Ruß durch Graphen-Multilag (GML) und GML-Komposite (GML/Ruß, GML/MWCNT (Multi-Walled Carbon Nanotube), GML/expandierter Grafit) ersetzt. Die so hergestellten Anoden und Kathoden zeigen eine vergleichbare Leistung wie die kommerziellen Referenzelektroden, jedoch ist es gelungen die Platinbeladung um 37% bei den Anoden und 89,27% bei den Kathoden zu senken. Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Alterungstests haben ergeben, dass die GML-haltigen Kathoden weniger anfällig gegen Degradation sind sowie die ursprüngliche Aktivität der Katalysatoren im Vergleich mit kommerziellen Systemen über einen längeren Zeitraum erhalten bleibt. Ein Grund dafür könnte in den verwendeten großflächigen GML-Arten liegen: auf der riesigen zur Verfügung stehenden Oberfläche ist eine höhere Dispersität der Katalysatorpartikeln zu erwarten. Dadurch wird im laufenden Betrieb bei hohen Temperaturen die Agglomeration der Katalysatorpartikeln durch Oberflächenmigration reduziert. Wie die Alterungstests belegen, korreliert die Beständigkeit mit dem GML-Gehalt in der verwendeten Katalysatorschicht. Im Vergleich mit den kommerziellen Systemen zeigten die selbst hergestellten Katalysatorschichten nach identisch durchgeführtem Alterungsprotokoll eine 6,8fach höhere elektrochemisch aktive Oberfläche des Pt- Katalysators. Somit konnten durch die vorliegenden Ergebnisse mögliche Verbesserungen zur Fertigung von kostengünstigeren Brennstoffzellenelektroden aufgezeigt werden.

## Abstract

The production costs of the commercially available PEMFC-systems is still too high and the lifetime of the membrane electrode assemblies (MEA) is not long enough to enable the commercialization of these products without subsidies. One reason for this is the rapid degradation of the catalyst particles, which are mostly platinum-based noble metals (Pt or PtRu) bound onto the surface of conductive supports like carbon black (Vulcan<sup>®</sup> XC-72, Ketjen Black, Cabot etc.). The agglomeration of the catalysts leads to reduction of the ECSA (electrochemically active surface area) of the catalysts and therefore to a poor performance of the fuel cell. This effect shortens the lifetime of the PEMFC. Another focus with respect to the cost reduction of the used noble metal catalysts by the fuel cell production is the development of active catalyst systems.

New ways are needed to enhance the lifetime of such fuel cell electrodes and to reduce the platinum loading. The commonly used catalyst supportive material, which is carbon black, will be replaced by graphene multilayers (GML) and GML-composites (GML/carbon black, GML/MWCNT (Multi-Walled Carbon Nanotube), GML/expanded graphite) in the present work. The thus produced anodes and cathodes show comparable power densities and enable the reduction of the platinum amount by 37% at the anodes and 89.27% at the cathodes compared to a commercial standard system. Accelerated aging protocols (AAP) on the MEAs showed, that GML-containing cathodes are less vulnerable to degradation and the activity of the catalysts is maintained over an extended period. One reason for this could be the use of GML with large surface area: a higher dispersity of the catalyst particles can be expected because of the available huge surfaces. This leads to a decreased agglomeration of the catalyst particles by surface migration during the operation times at high temperatures. The AAP tests show a correlation between the durability and the GML-content in the used catalyst layer. The thus produced catalyst layers showed a 6.8 times higher Pt extended ECSA compared to the commercial standard systems after the identically performed AAP. Thus, using these available results enables possible improvements to cost-effective production of fuel cell electrodes.

## Verwendete Abkürzungen/Tabelle

Abkürzung	Name
AAP	Accelerated aging protocol
AE	Arbeitselektrode
AFC	Alkaline fuel cell
AFM	Atomic force microscopy
BZ	Brennstoffzelle
CCD	Charge-coupled device
CCM	Catalyst coated membrane
CCS	Catalyst coated substrate
CNF	Carbon nanofiber
CNT	Carbon nanotube
CV	Cyclovoltammetrie
CVD	Chemical vapour deposition
[dema][TfO]	Diethylmethylammonium Trifluormethansulfonsäure
DHE	Dynamic hydrogen electrode
DMFC	Direct methanol fuel cell
DWCNT	Double walled carbon nanotube
ECA, ECSA	Electrochemical surface area
ECC	Electrochemical catalysation
EIS	Electrochemical impedance spectroscopy
FWHM	Full width at half maximum
GDE	Gas diffusion electrode
GDL	Gas diffusion layer
GDS	Gasdiffusionsschicht
GE	Gegenelektrode
GML	Graphen Multilagen, Graphene multilayer
GNS	Graphene nanosheet
GNP	Grafit Nanoplättchen, Graphite nanoplate
HDA	Hydrogen depolarized anode
HT-H <sub>2</sub> -PEMFC	Hochtemperatur-H <sub>2</sub> -PEMFC
IF	Ionische Flüssigkeit
IL	Ionic liquid
IMFC	Indirect methanol fuel cell
MCFC	Molten carbonate fuel cell
MEA	Membrane electrode assembly
MPL	Microporous layer
MTH	Massentransporthemmungen
MTP	Massentransportprobleme
MT-H <sub>2</sub> -PEMFC	Mitteltemperatur-H <sub>2</sub> -PEMFC
MTÜ	Massentransport-Überspannung
MWCNT	Multi-walled carbon nanotube
NHE	Normal hydrogen electrode
NT-H <sub>2</sub> -PEMFC	Niedertemperatur-H <sub>2</sub> -PEMFC
OCP	Open circuit potential
OCV	Open circuit voltage
PAFC	Phosphoric acid fuel cell
PBI	Polybenzimidazol
PEMFC	Polymer electrolyte membrane fuel cell
PFSA	Perfluorated sulfonic acid
PTFE	Polytetrafluorethylen
RE	Referenzelektrode
REM	Raster-Elektronenmikroskopie
RH	Relative humidity
RHE	Reversible hydrogen electrode
SOFC	Solid oxide fuel cell
SPEEK	Sulfoniertes Polyetheretherketon
SSK	Strom-Spannungs-Kennlinie
TEM	Transmissions-Elektronenmikroskopie
THV	Tetrafluoroethylen-Hexafluoropropylen-Vinylidenfluorid
WVA	Wasserstoff-Verzehr-Anode
XRD	X-ray diffraction
YSZ	Yttrium-stabilisiertes Zirkonoxid

# Inhaltsverzeichnis

<b>1. Einleitung und Zielsetzung</b>	<b>1</b>
<b>2. Brennstoffzellen</b>	<b>4</b>
2.1 Geschichte der Brennstoffzellenentwicklung	4
2.2 Funktionsweise einer Brennstoffzelle	5
2.3 Weitere Arten von Brennstoffzellen	8
<b>3. Polymer Elektrolyt Membran-Brennstoffzelle (PEMFC)</b>	<b>9</b>
3.1 Verschiedene PEM-Brennstoffzellentypen	9
3.2 Niedertemperatur-PEM-Brennstoffzelle (NT-PEM)	10
3.3 Aktuelle Anwendungen der PEM-Brennstoffzellen - Stand der Technik	11
<b>4. Theoretische Grundlagen der PEM-Brennstoffzelle</b>	<b>14</b>
4.1 Thermodynamische und kinetische Betrachtungen	14
4.2 Kennlinie einer Brennstoffzelle	19
4.3 Modellierung von Transportprozessen in der PEM-Brennstoffzelle	20
4.4 Theoretische Beschreibung und Simulation von Kennlinien	21
<b>5. Brennstoffzellenkomponenten</b>	<b>24</b>
5.1 Bipolarplatten. Flowfield	24
5.2 Gasdiffusionselektroden	26
5.2.1 Gasdiffusionsschichten (GDL oder GDS)	26
5.2.2 Katalysatorträger	28
5.2.3 Katalysatoren	29
5.3 Membrane	30
5.4 Herstellung von Membran-Elektroden-Einheiten (MEA)	32
<b>6. Elektrokatalysatoren: Reaktionsmechanismen, Herstellungsmethoden und Katalysatorträgerung</b>	<b>33</b>
6.1 Methoden zur Katalysatorherstellung	34
6.1.1 Chemische Katalysatorherstellung	37
6.1.2 Elektrochemische Herstellungsmethoden	37
<b>7. Neuentwicklungen Katalysatorträger</b>	<b>38</b>
7.1 Neue Katalysatorträgermaterialien	39
7.2 Graphen und graphen-basierte Materialien. Graphen-Multilagen	40

7.2.1	Herstellung von Graphen	41
7.2.2	Chemische Reaktivität	43
7.3	Graphen-Multilagen als Katalysatorträger für Brennstoffzellenanwendungen	45
<b>8.</b>	<b>Experimenteller Teil: Charakterisierungsmethoden, Versuchsaufbau und verwendete Geräte</b>	<b>46</b>
8.1	Cyclovoltammetrie	46
8.1.1	Ex situ cyclovoltammetrische Untersuchungen an dünnen Schichten	48
8.1.2	In situ CV-Messungen während der Alterungsmessungen an MEAs	50
8.2	Raman-Spektroskopie	50
8.3	Röntgenbeugung	51
8.4	Elektronenmikroskopie	52
8.5	Optische Emissionsspektrometrie	53
8.6	AFM	53
8.7	Auswahl der Beschichtungstechnik	54
8.7.1	Rakeln	54
8.7.2	Einbringen der Precursorsalze. Schalenimprägnierung	56
8.8	Herstellung und Charakterisierung von PEM-Brennstoffzellenkatalysatoren	57
8.8.1	Präparation von Platinkatalysatoren	57
8.8.2	Chemische Katalysatorherstellung	58
8.8.3	Elektrochemische Katalysatorherstellung	59
8.9	Herstellung von Membran-Elektroden-Einheiten	65
8.10	Verwendete Methoden bei der MEA-Herstellung	66
8.11	Widerstandsmessungen an den untersuchten GDLs und MEAs	67
8.11.1	Widerstandsmessungen an verschiedenen GDL-Proben	67
8.11.2	Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS)	67
8.11.3	Bestimmung der Zellwiderstände bei den untersuchten MEAs	68
8.11.4	Impedanzmessungen während der Tests der beschleunigten Alterung an den vorher untersuchten MEAs	68
8.12	Teststandmessungen	69
8.12.1	Untersuchungen der beschleunigten Alterung an den vorher untersuchten Brennstoffzellenelektroden	71
<b>9.</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>72</b>
9.1	Charakterisierung und Auswahl geeigneter Graphen-Materialien	72
9.1.1	Elektronenmikroskopische Untersuchungen	73
9.1.2	Raman Spektroskopie	77
9.1.3	ICP-OES Untersuchungen	80

9.2	Herstellung von GML-Dispersionen	81
9.2.1	Auswahl der Lösungsmittel	81
9.2.2	AFM-Charakterisierung der Dispersionen	82
9.3	Widerstandsmessungen an beschichteten GDL-Proben	84
9.4	Präparation von Platinkatalysatoren	85
9.4.1	Probenherstellung durch thermisch induzierte chemische Reduktion von Edelmetallprecursoren mit der modifizierten Polyol-Methode	86
9.4.2	Elektrochemische Probenherstellung durch potentiostatische Abscheidung mit einer Wasserstoffverzehrano-	87
9.4.3	Aufbringung von Precursorschichten	88
9.4.4	Charakterisierung der hergestellten Katalysatoren	90
9.5	Herstellung und Untersuchungen an Voll-MEA's	93
9.5.1	Teststandmessungen. Erste Ergebnisse	93
9.6	Optimierung der Massentransportprobleme	96
9.6.1	GML-Komposite mit Ruß und MWCNT	98
9.6.2	Probenherstellung durch thermisch induzierte chemische Reduktion von Edelmetallprecursoren (modifizierte Polyol-Methode)	98
9.6.3	Elektrochemische Probenherstellung durch potentiostatische Abscheidung mit einer Wasserstoffverzehrano-	103
9.6.4	Röntgenographische Charakterisierung der verwendeten Materialien und der hergestellten Proben	104
9.6.5	Begründung der Systemauswahl bei der Probenpräparation	106
9.6.6	Vergleich der Teststandmessungen	106
9.6.7	Bestimmung der Zellwiderstände	115
9.7	Modellierung und Simulation von Kennlinien	117
9.8	Untersuchungen der beschleunigten Alterung an den vorher untersuchten MEAs	131
9.8.1	Cyclovoltammetrie zur Bestimmung der verringerten Katalysatoroberfläche	131
9.8.2	Wasserstoff-Durchtritt	134
9.8.3	Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS)	135
9.8.4	Elektronenmikroskopische Charakterisierung der Proben vor und nach den Alterungstests	137
9.8.5	Fazit der Alterungsmessungen	139
<b>10.</b>	<b>Diskussion</b>	<b>140</b>
<b>11.</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>142</b>
<b>12.</b>	<b>Anhang</b>	<b>144</b>
12.1	Literaturverzeichnis	144
12.2	Veröffentlichungen (Poster, Papers)	152

## 1. Einleitung und Zielsetzung

Zu den wichtigsten Elementen der Umweltpolitik gehören der Klimaschutz und die Umsetzung der Energiewende, wie die Reduzierung der Klimaerwärmung bzw. der CO<sub>2</sub>-Emissionen, Verzicht auf die Atomenergie und auf den Atomstrom, Wechsel der Stromerzeugung von den verschiedenen Kohlesorten und fossilen Energieträgern wie Erdgas, Erdöl hin zu erneuerbaren Energiequellen. Mindestens 80% der Treibhausgasemissionen Deutschlands entstehen energiebedingt. Die jetzige Aufgabe der Klimaschutz- und Energiepolitik ist es zugleich eine Lösung anzubieten für die Bekämpfung des Klimawandels bzw. für ökonomisch und sozial relevante Energiepreissteigerungen bei knapper werdenden fossilen Ressourcen, sowie die Gewährleistung der Versorgungssicherheit. Deutschlands Ziel ist bis zum Jahr 2050 die Realisierung einer Energieversorgung, die überwiegend auf erneuerbaren Energien basiert, eine Erhöhung der Energieeffizienz. Längerfristig soll die Energieversorgung bis 2050 nahezu CO<sub>2</sub>-neutral gestaltet und die Treibhausgasemissionen sollen gegenüber 1990 um 80 bis 95% gesenkt werden.

Die weltweit zunehmende Industrialisierung und das rasche Bevölkerungswachstum führen zu einer steigenden Umweltbelastung und zu einem immer stärkeren Wachstum des Weltenergieverbrauches. Um diesem immer größeren Energiebedarf nachzukommen, werden auch für die nähere Zukunft alternative Energieträger gesucht, wobei der zunehmende Einsatz regenerativer Energietechnologien, wie auch die Verwendung möglichst effizienter Energiewandler und -speicher, eine wichtige Rolle spielen. Dieser Umstieg bedeutet längerfristig, dass die jetzigen Energiequellen, die überwiegend auf fossilen Kohlenwasserstoffen basieren, durch eine solare oder andere alternative Stromerzeugung ersetzt werden. Für den Aufbau einer Energiewirtschaft, die auf regenerativen Energiequellen basiert, spielt seit einigen Jahren die Entwicklung der Brennstoffzellentechnologie eine zunehmend wichtige Rolle.

Die Brennstoffzellen (BZ) haben sämtliche Vorteile. Sie können in vielen Bereichen eingesetzt werden, wie im Straßenverkehr und (auf Basis von Erdgas) in der dezentralen Strom- und Wärmeerzeugung, sowie im niedrigen Leistungsbereich für portable Anwendungen (Laptops, Handys usw.). Die von den BZ getriebenen Kraftfahrzeuge fahren leiser, die BZ arbeiten vibrationsfrei und geräuschlos und außerdem erzeugen sie keine Abgase, sondern nur Wasser und eine sehr geringe Menge Schadstoffe. Sie erzielen hohe Strom-Wirkungsgrade auch im Teillastbetrieb (60%). Im Gegensatz zu einer Batterie entladen sich die BZ nicht und durch die Reaktion des Sauerstoffes mit dem ionisierten Wasserstoff wird Wärmeenergie freigesetzt (bis ~1000°C). Aus diesem Grund können sie auch zur Wärme-Erzeugung/Kraft-Wärme-Kopplung benutzt werden. Für die Umweltfreundlichkeit der BZ spricht auch die Tatsache, dass sie keine Verschleißteile enthalten.

In den BZ finden eine räumlich getrennte Oxidation des Brennstoffs und die Reduktion von Sauerstoff statt. Dadurch wird die Energie, die in Wasserstoff oder Kohlenwasserstoffen chemisch gespeichert ist, direkt in elektrische Energie umgewandelt. Besonders wichtig ist die Entwicklung der PEMFCs (Polymer electrolyte membrane fuel cells), da sie eine hohe Leistungsdichte haben und bei niedrigen Betriebstemperaturen funktionieren. Die PEMFCs mit dem Brennstoff Wasserstoff zeichnen sich durch ihre hohe Leistungsdichte und die mit Methanol als Brennstoff (IMFC/DMFC) durch ihre hohe Energiedichte aus. Es wurde bereits intensive Arbeit geleistet, um diese Vorteile zu nutzen und die BZ-Anwendungen marktreif zu machen. Die Niedertemperatur-BZ, besonders die PEMFCs, eignen sich für stationäre, automotiv und auch portable Anwendungen. Heute gibt es schon BZ-Systeme, die in der Lage sind, ein Handy oder Laptop (NEC/Japan, Samsung, Toshiba, oder SFC/München), Batterien in Motorrädern (Yamaha) [1] und Autos (Daimler, Nissan, Toyota, Ford, Hyundai) aufzuladen [2].

Das Problem besteht immer noch darin, dass die meisten aktuellen Produkte höhere Preise haben als die Marktpreise bei den ähnlichen Serienprodukten, da es sich um Forschungsprodukte oder Kleinserien mit hohen Herstellungskosten und Produktpreisen handelt. Eine Serienfertigung könnte zwar zu einer Kostensenkung führen, jedoch bei den BZ-Systemen besteht weiterer Optimierungsbedarf.

Die PEMFCs arbeiten zwar bei niedrigen Betriebstemperaturen, haben aber den Nachteil, dass sie aufgrund der verlangsamten Reaktionskinetik kinetisch gehemmt sind, weil die Reduktion des Oxidanzes sowie die Oxidation des Brennstoffes bei Temperaturen unter 200°C ablaufen. Daher werden Elektrokatalysatoren benötigt. Die Leistung und die Einsetzbarkeit der PEMFC hängt von vielen Faktoren ab: der Menge und Art der verwendeten Elektrokatalysatoren auf der Anoden- und Kathodenseite, dem Elektrolyt und der Membrane. Eine wichtige Rolle spielen zudem die Kohlepartikel, die sich auf der Gasdiffusionsschicht (GDL) oder auf der Polymermembran befinden und als Katalysatorträger fungieren. Die Katalysatorpartikel haben im Idealfall eine Partikelgröße zwischen 3–15 nm und sollen auf dem Katalysatorträger homogen verteilt sein ohne Bildung von Agglomeraten.

Als Katalysator werden heute hauptsächlich Edelmetalle, vor allem Platin oder platinhaltige Legierungen, verwendet. Da die Platinkatalysatoren zu kostspielig und Platinvorräte auf Dauer begrenzt sind, ist man bestrebt, mit minimalen Platinbeladungen zu arbeiten, mit der gleichzeitigen Gewährleistung einer ausreichenden elektrokatalytischen Aktivität. Deshalb werden Nanopartikel verwendet, die auf einer inerten, möglichst kostengünstigen Trägerschicht aufgebracht werden. Auf diese Weise wird eine deutliche Reduzierung der Gesamtkosten erreicht, da der Pt-Preis bei einem BZ-System immer noch einen wesentlichen Anteil des Gesamtpreises bildet. Hinzu kommt noch das häufige Korrosionsproblem des kohlenstoffhaltigen Katalysatorträgers (die gängigsten Ruß-Sorten: Vulcan<sup>®</sup> XC-72, Ketjen Black) und der Edelmetallkatalysatoren, das die Lebensdauer einer BZ drastisch verkürzt. Ein weiteres Problem ist die geringe CO-Toleranz des reinen Platins, wodurch der Einsatz dieses Edelmetallkatalysators erschwert wird.

Laut Studie kostet ein BZ-System heute etwa 45.000 Euro pro Fahrzeug [2]. Bei den Katalysatorschichten, welche auf konventionelle Weise hergestellt werden [3, 4], kann nur etwa max. 70% der vorhandenen Katalysatoroberfläche elektrochemisch genutzt werden. Die Erklärung dafür ist, dass sich viele Partikeln nicht in der Dreiphasenzone befinden, wo die tatsächliche Reaktion stattfindet und deshalb keinen gleichzeitigen Kontakt zum Kohleträger, zur ionenleitenden Polymermembran und zur Gas- bzw. Flüssigkeitsphase haben.

Das Ziel der durchgeführten Untersuchungen ist die Erhöhung der Lebensdauer der BZ-Elektroden (Katalysatorträger und -partikel), bzw. die Reduzierung der benötigten Katalysatorbelegung bei gleichzeitiger Erhöhung der elektrokatalytischen Aktivität. Diese Ziele sollen folgendermaßen realisiert werden:

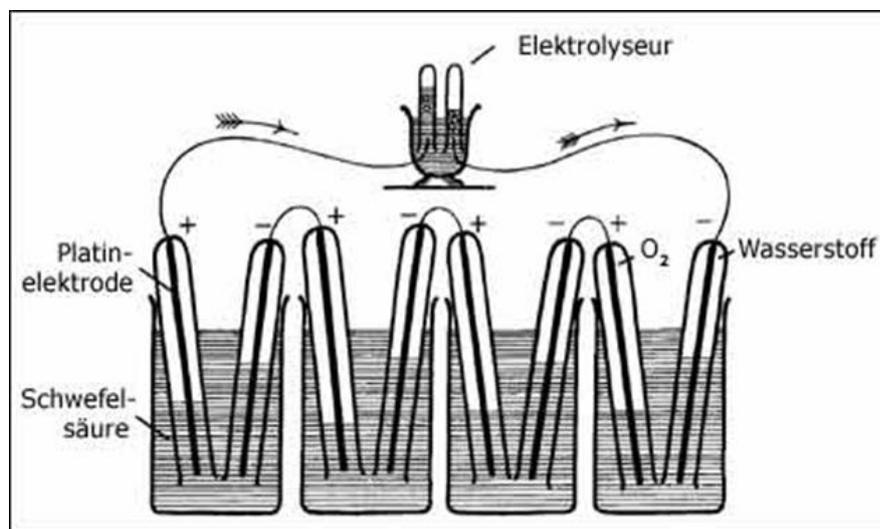
- Durch das Ersetzen des herkömmlichen Ruß-Katalysatorträgers mit GML oder GML-Kompositen (Mischungen aus GML mit Ruß, MWCNT oder anderen leitfähigen Kohlenstoffkompositen).
- Charakterisierung und Auswahl geeigneter Graphen-Materialien, welche später als Katalysatorträger für die Brennstoffzellenkatalysatoren genutzt werden.
- Beschichtung der Gasdiffusionsschichten (GDLs) mit Tinten aus GML, GML-Kompositen oder katalysatorhaltigen GML-Kompositen.

- Durch die Verwendung der GML als Träger für Katalysatoren, damit die Katalysatorpartikel, chemisch oder elektrochemisch, an die Graphenschichten gebunden werden können. Dadurch könnte die Größe der Edelmetallpartikeln reduziert, ihre aktive Oberfläche erhöht, bzw. eine homogenere Verteilung ermöglicht werden ohne Bildung von Agglomeraten.
- Chemische Katalysatorherstellung mittels thermisch induzierter chemischer Reduktion des Precursors (modifizierte Polyol-Methode mit Ethylenglycol).
- Elektrochemische Katalysatorherstellung mit Hilfe der potentiostatischen Abscheidung [5]. Diese Methode sollte eine homogene Verteilung der Katalysatorpartikel in der Dreiphasenzone ermöglichen. Dadurch wird eine Reduzierung der Beladung ermöglicht, da die Anzahl der aktiven Katalysatorpartikeln höher ist, bzw. weniger Agglomeratbildung stattfindet, wodurch die Lebensdauer der Brennstoffzellenelektroden verlängert wird.
- MEA-Herstellung. Die so hergestellten Anoden und Kathoden werden zusammen mit einer Nafion<sup>®</sup>-Membran heiß verpresst und in die BZ eingebaut.
- Die Brennstoffzelle mit der fertigen MEA wird in einem BZ-Teststand vermessen. Auf Grund der erhaltenen Kennlinien kann die Leistung der BZ ausgerechnet, sowie die Leistung von verschiedenen MEAs vermessen und miteinander verglichen werden.
- Durchführung von Alterungstests (AAP) an den vermessenen MEAs um die Lebensdauer und das Langzeitverhalten der MEAs beurteilen zu können.

## 2. Brennstoffzellen (BZ)

### 2.1. Geschichte der Brennstoffzellenentwicklung

Die elektrische Wasserspaltung wurde bereits im Jahre 1800 von William Nicholson und Anthony Carlisle beschrieben. Im Jahre 1802 baute Sir Humphrey Davy die erste einfache BZ mit der Anordnung  $C|H_2|HNO_3|O_2|C$ . Der wirkliche Entdecker des Brennstoffzellen-Effektes war aber Christian Friedrich Schönbein. Seine Beobachtungen erklärte er als Polarisierungseffekt. Der Physikprofessor Sir William Robert Grove beschrieb den Polarisierungseffekt zum ersten Mal (1839) als die Umkehrung der Elektrolyse. Grove erkannte die Möglichkeit diesen Effekt zur Erzeugung elektrischer Energie zu nutzen. Er bezeichnete die BZ damals als „Gasbatterie“. Die von ihm gebaute erste BZ bestand aus vier hintereinander geschalteten galvanischen Elementen, die auch Grove-Element oder „Gaskette“ (Abb. 2.1) genannt wurden. In den Gefäßen befand sich verdünnte Schwefelsäure, in jedes Glas tauchten zwei Glasröhren mit Elektroden aus Platin ein. Im oberen Teil der Glasröhren wurden die Kathoden von Wasserstoff und die Anoden von Sauerstoff umspült. Die Enden verband er mit einem Galvanometer, das eine elektrische Spannung feststellte (~1,8 V). Eine Weile nach der Entdeckung des dynamoelektrischen Prinzips (1866) erforschten Ludwig Mond und Charles Langer intensiv die BZ und nutzten erstmals 1889 den Begriff „Brennstoffzelle“. 1896 errechnete Wilhelm Oswald einen theoretischen Wirkungsgrad von 83 % bei Raumtemperatur, doch weder der technische noch der chemische Wissensstand der damaligen Zeit war hoch genug für effiziente Nutzung der BZ.



**Abb. 2.1:** Die erste Brennstoffzelle, bezeichnet als „Gas-Batterie“, nach Sir William Robert Grove [6]

Die BZ wurde danach von Justi, Winsel und Dr. Francis Thomas Bacon weiterentwickelt. Bacon baute 1932 das erste Modell einer Alkali-Elektrolyt-BZ mit Gas-Diffusionselektroden. 1952 entwickelte Bacon eine 5 kW Zelle, im Jahre 1959 Harry Karl Ihrig von der Allis-Chalmers Manufacturing Comp. einen 20 PS Traktor, betrieben von einem Stack aus 1.008 Zellen mit 15 kW Leistung. Allis-Chalmers rüstete einen BZ-Gabelstapler, ein Golf-Caddy und ein Unterseeboot aus. In den 1950er Jahren wurde das Prinzip dann von den Russen und Amerikanern in der bemannten Raumfahrt eingesetzt (Gemini, Space Shuttle, Sputnik, Apollo). Im Rahmen des Apollo-Programms wurden alkalische BZ (AFC) eingesetzt (Pratt & Whitney). Das ist die einzige Zellenart, die reinsten

Sauerstoff und Wasserstoff zur Energieumwandlung benötigt. Da schon geringste Verunreinigungen die Zelle zerstören, ist die AFC für den täglichen Einsatz wenig geeignet. Diese Problematik in den Niedertemperatur-AFCs wurde weiter optimiert und die Entwicklung führte zu den BZ mit sauren Elektrolyten und einer verbesserten Elektrodenraum-Trennung [7, 8].

Dr. Karl Kordesch von Union Carbide baute im Jahre 1967 ein Motorrad, das von einer Hydrazin/Luft-BZ angetrieben wurde. Das erste BZ-Auto entwickelte er im Jahre 1970, angetrieben mit einer 6 kW Alkaline-Zelle und 20 kW Elektromotor. Ein weiteres Problem stellte im Jahre 1968 noch der Mangel an geeigneten Katalysatoren dar. Damals waren noch 2 kg Platin Katalysatoren pro kW gewünschte Leistung, zehn Jahre später (1978) nur noch 10 g Pt für die gleiche Leistung erforderlich [7, 8]. Die meist genutzte Niedertemperatur-BZ ist die Polymer-Elektrolyt-Membran-BZ oder PEM-BZ, bei der noch weitere Optimierungen an Polymermaterial, Membrandicke, Elektrodenstruktur, Katalysatoren und dem gesamten BZ-System notwendig sind. Die größten Anstrengungen werden in dieser Hinsicht auf dem Gebiet der fahrzeugtauglichen BZ erbracht. Es ist aber bislang noch nicht gelungen, diese Art der BZ auf einen breiteren Markt zu übertragen, da die Kosten immer noch die der etablierten Systeme deutlich überschreiten. Deshalb wird in der heutigen Zeit noch viel Forschungsarbeit notwendig, um die Kosten zu senken, bzw. die Leistung und die Langzeitstabilität zu erhöhen.

## 2.2 Funktionsweise einer Brennstoffzelle

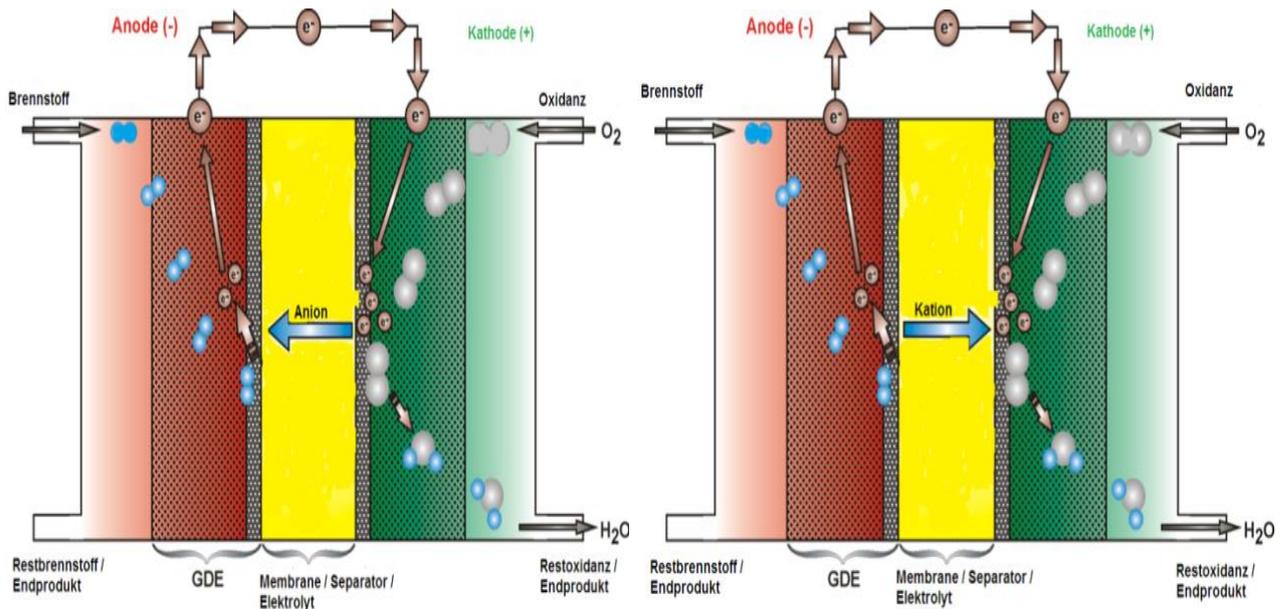
Brennstoffzellen (BZ) sind galvanische Elemente, welche die chemische Energie eines Brennstoffes direkt in elektrische Energie umwandeln. Bei der konventionellen Stromerzeugung über Verbrennungsprozesse wird die chemische Energie des Brennstoffes (z. B. Erdgas, Kohle usw.) in innere Energie des Verbrennungsgases umgewandelt. In der Wasserstoff-Sauerstoff-BZ erfolgen die elektrochemische Oxidation von Wasserstoff auf der Anodenseite und die Reduktion des Sauerstoffs (oder des Oxidanzes) auf der Kathodenseite. Die Reaktion der kalten, elektrochemischen Verbrennung ist die gleiche wie bei einer Verbrennung des Wasserstoffes in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre oder einer Knallgasreaktion:



BZ (Abb. 2.2) haben den Vorteil, dass sie die Begrenzung der Energieumwandlung umgehen, da die elektrochemischen Prozesse direkt von chemischer Energie zur elektrischen Energie führen und nicht über den Umweg der Wärmeenergie. Im Gegensatz zu Batterien, die als Energiespeicher fungieren und deren Kapazität durch die Menge der Reaktanten bestimmt ist, werden bei den BZ die Reaktanten von außen zugeführt. Die Zufuhr und Abfuhr der Edukte erfolgt kontinuierlich, wodurch ein konstantes Potential erreicht wird und unbegrenzter Dauerbetrieb möglich ist. Die Reaktanten einer BZ sind meist gasförmig. Es handelt sich dabei um ein Oxidationsmittel und einen Brennstoff. In jeder BZ befinden sich zwei Elektroden, die Anode, an der der Brennstoff zugeführt wird und die Kathode, an der das Oxidationsmittel, reiner Sauerstoff oder Luftsauerstoff, zugeführt wird. Die ionisch leitfähigen Elektrolyten dienen zur Realisierung der räumlichen Trennung der Reaktionspartner. Das wichtigste Beispiel für eine BZ ist die

Knallgaszelle, die mit Wasserstoff und Sauerstoff betrieben wird. Am meisten wird Wasserstoff als Brennstoff genutzt, es werden aber auch andere Alternativbrennstoffe verwendet.

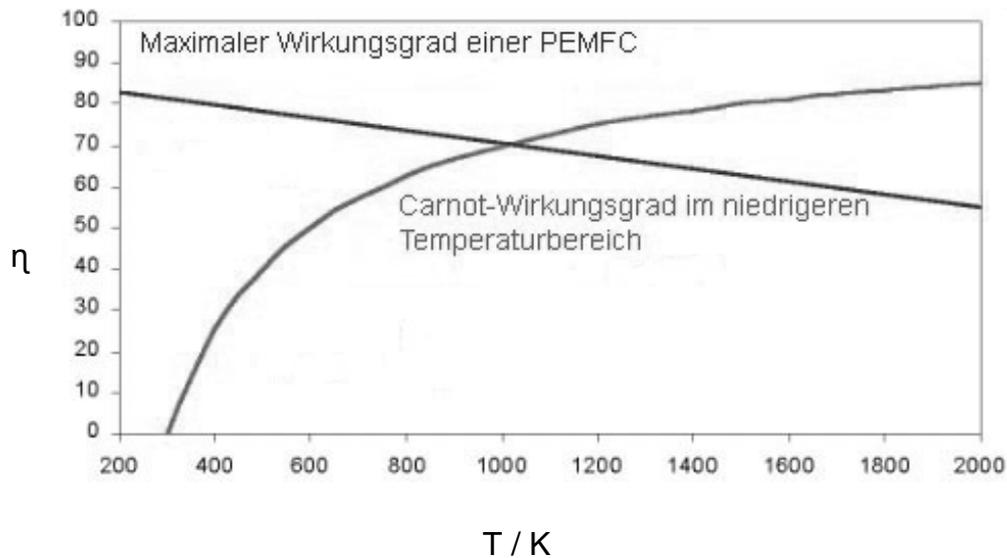
Die Elektronen, die an der Anodenseite bei der Oxidation frei werden, fließen über einen äußeren Stromkreis zur Kathode und reduzieren das Oxidationsmittel. Der Reaktionsablauf wird so kontrolliert, dass der bei jeder chemischen Reaktion stattfindende Elektronenaustausch nicht lokal, sondern über einen äußeren Stromkreis abläuft. Der Elektronenfluss wird über einen externen Stromkreis abgeleitet, die Elektronen fließen über einen elektrischen Verbraucher und werden als Strom genutzt.



**Abb. 2.2:** Skizze einer Brennstoffzelle, (*links*) anionenleitender und (*rechts*) kationenleitender Elektrolyt

Der Elektrolyt, der auch als Separator dient, muss die Vermischung von Oxidanz und Brennstoff verhindern, damit keine Mischpotentiale und explosionsgefährliche Reaktionsgemische entstehen. Die Mischpotentiale würden die Gesamtspannung der BZ herabsetzen, wodurch die Effizienz der BZ geringer wäre. Man unterscheidet zwischen kationen- und anionenleitenden Elektrolyten, je nachdem, ob ein Oxidations- oder Reduktionsprodukt in Form von Ionen zur Gegenseite transportiert wird.

Auf den Separator könnte man dann verzichten, wenn es möglich wäre an beiden Elektroden solche Katalysatoren zu verwenden, die durch ihre Selektivität nur die Umsetzung eines der beiden Stoffe ermöglichen. In der Wirklichkeit ist es aber schwierig eine solche BZ zu realisieren. Einerseits bilden sich explosive Gemische bei den herkömmlichen BZ, andererseits ist keiner von den bisher verwendeten Katalysatoren selektiv genug für diese Anwendung. Die Problematik besteht darin, dass die ionische Leitfähigkeit gewährleistet werden muss, ohne dass es zu einem Kurzschluss zwischen Anode und Kathode führt. Ohne Separator wäre dies nur mit der Verwendung von flüssigen Elektrolyten möglich, die zu einem früheren, viel komplizierteren Aufbau der BZ zurückführen würde. BZ besitzen bei niedrigen Temperaturen einen deutlich höheren Wirkungsgrad als herkömmliche Wärmekraftmaschinen, die dem Carnot'schen Wirkungsgrad unterliegen. Der thermodynamische Wirkungsgrad einer Wärmekraftmaschine (Gleichung 2.4) nimmt mit steigender Temperaturdifferenz zwischen der unteren ( $T_1$ ) und der oberen Arbeitstemperatur ( $T_2$ ) zu (Abb. 2.3):



**Abb. 2.3:** Vergleich der thermodynamischen Effizienz einer Brennstoffzelle und die Carnot-Effizienz einer Wärmekraftmaschine [9]

$$\eta_{th} = \frac{\text{abgegebene Arbeit}}{\text{eingebrachte Arbeit}} = \frac{T_2 - T_1}{T_2}$$

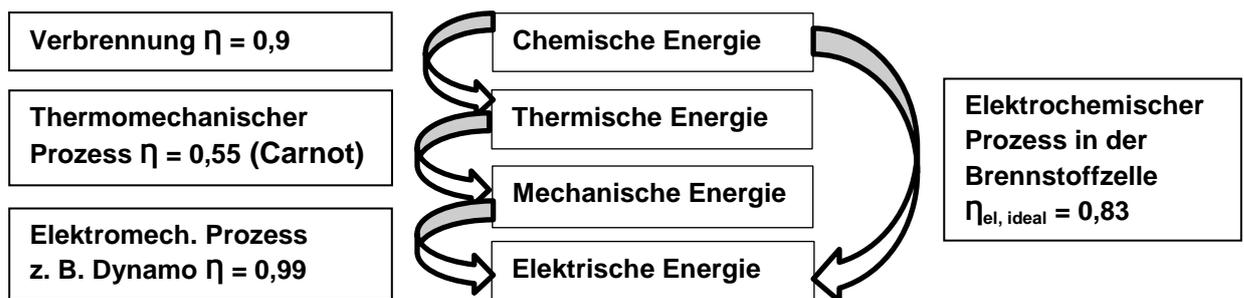
**Glg. 2.4**

Der thermodynamische Wirkungsgrad von BZ (Glg. 2.5) hingegen nimmt mit zunehmender Temperatur linear ab und wird über die Reaktionsenthalpie, bzw. die freie Enthalpie und die Entropie definiert:

$$\eta_{th} = \frac{\Delta G}{\Delta H} = \frac{\Delta H - T\Delta S}{\Delta H} = 1 - \frac{T\Delta S}{\Delta H}$$

**Glg. 2.5**

Wenn der Strom über eine Wärmekraftmaschine (links) erzeugt wird, wo die chemische Energie in thermische, mechanische und elektrische Energie in 3 Schritten umgewandelt wird, ergibt sich ein idealer elektrischer Gesamtwirkungsgrad  $\eta_{el}$ , wobei im Idealfall nur 45% bis 55% der Energie in Form von Abwärme verloren gehen. Eine BZ kann hingegen (im Idealfall) mehr als 80% der chemischen Energie in elektrische umwandeln, ihr Wirkungsgrad ist deutlich höher bei niedrigeren Temperaturen, bis etwa 900°C. Durch die direkte Entnahme der elektrischen Energie versucht man mit BZ höhere Wirkungsgrade zu erzielen als über den Umweg der Wärmekraftmaschine. Theoretisch ist die BZ etwa doppelt so effizient, da ihre Wirkungsgrade heutzutage bei Temperaturen über 1000°C bereits bis zu 70% betragen können (Abb. 2.3 und 2.4) [6].



**Abb. 2.4:** Vergleich des Wirkungsgrades einer Wärmekraftmaschine mit dem einer BZ, bis etwa 900°C

## 2.3 Weitere Arten von Brennstoffzellen

Je nach der Art der verwendeten Elektrolyten und Betriebstemperatur gibt es verschiedene Brennstoffzellentypen. In der Tabelle 1 befinden sich die wichtigsten Daten der verschiedenen in der Entwicklung stehenden BZ-Typen mit der jeweiligen ionischen Spezies, welche für den Ladungstransport durch den Elektrolyten verantwortlich sind, bzw. die zugehörigen Arbeitstemperaturen. In der Literatur werden üblicherweise die englischen Abkürzungen verwendet zur Bezeichnung der verschiedenen BZ-Arten:

- Alkalische Brennstoffzelle: AFC - alkaline fuel cell,
- Polymer Elektrolyt Membran-BZ: PEMFC - polymer electrolyte membrane fuel cell,
- Phosphorsäure-Brennstoffzelle: PAFC - phosphoric acid fuel cell,
- Karbonatschmelzen-Brennstoffzelle: MCFC - molten carbonate fuel cell,
- Oxidkeramische Brennstoffzelle: SOFC - solid oxide fuel cell.

Eine ausführliche Beschreibung der PEMFC erfolgt im Kapitel 3. Zu den Niedertemperatur-BZ (von 60 bis ca. 130°C) gehören die AFCs und die Membran-BZ (PEMFC) bzw. die Direktmethanol-BZ (DMFC), welche auch zu den Membran-BZ gehört. Die Phosphorsäure-BZ (PAFC) gehört in den mittleren Temperaturbereich. Sie wird zwischen 160 und 220°C betrieben. Zu den Hochtemperatur-BZ werden die MCFC und die SOFC gezählt. Je nach verwendeten Treibstoffen wandern Hydroxidionen, Protonen, Karbonationen oder Sauerstoffionen durch den Elektrolyten. Die Anoden- und Kathodenmaterialien, die Membrane, Flowfields sowie die Zellrahmen werden an die chemischen und elektrochemischen Bedingungen angepasst. Die Tabelle 1 stellt die einzelnen Brennstoffzellentypen, deren Betriebsparameter, die eingesetzten Elektrolyte, sowie deren Hauptanwendungsgebiete dar.

**Tabelle 1:** Spezifische Charakteristika der einzelnen Brennstoffzellentypen

BZ-Typ	T <sub>Betrieb</sub> / °C	Brenngas/ Oxidanz	Anode	Elektrolyt	Kathode	Elektrischer Wirkungsgrad
AFC	NT 60–90	H <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> (reinst)	H <sub>2</sub> + 2OH <sup>-</sup> → 2H <sub>2</sub> O + + 2e <sup>-</sup>	OH <sup>-</sup> Kalilauge, 30 Gew.-% KOH	1/2O <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O + + 2e <sup>-</sup> → 2OH <sup>-</sup>	Theoretisch: 83% Zelle: 60–70%, System bei H <sub>2</sub> -Betrieb: 60%
PEMFC	NT 60–90	H <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> , Luft	H <sub>2</sub> + → 2H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup>	H <sup>+</sup> H <sup>+</sup> -leitende Membran (z. B. Nafion <sup>®</sup> )	H <sub>2</sub> + 1/2O <sub>2</sub> + + 2e <sup>-</sup> → H <sub>2</sub> O	Theoretisch: 83%, Zelle: 50–68%, System bei Erdgasbetrieb: 43–50% (Reformer, Luftverdichter)
DMFC	NT 80–130	CH <sub>3</sub> OH/O <sub>2</sub> , Luft	CH <sub>3</sub> OH + + H <sub>2</sub> O → CO <sub>2</sub> + 6H <sup>+</sup> + 6e <sup>-</sup>	H <sup>+</sup> , H <sup>+</sup> -leitende Membran (z. B. Nafion <sup>®</sup> , Dow)	3/2O <sub>2</sub> + 6H <sup>+</sup> + + 6e <sup>-</sup> → 3H <sub>2</sub> O	Theoretisch: 97%, Zelle: 20–30%
PAFC	MT 140– 200	H <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> , Luft	H <sub>2</sub> + → 2H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup>	H <sup>+</sup> , konzentrierte Phosphorsäure (H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> )	H <sub>2</sub> <sup>+</sup> + 1/2O <sub>2</sub> + + 2e <sup>-</sup> → H <sub>2</sub> O	Theoretisch: 80 %, Zelle: 55%, System bei Erdgasbetrieb: 40–42%
MCFC	HT 650– 700	H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> Kohlengas/ Luft	H <sub>2</sub> + CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> → H <sub>2</sub> O + CO <sub>2</sub> + 2e <sup>-</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> Alkalikarbonat- schmelzen: (Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )	1/2O <sub>2</sub> + CO <sub>2</sub> + + 2e <sup>-</sup> → CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Theoretisch: 78%, Zelle: 65%, System bei Erdgasbetrieb: 45 – 50% interne Reformierung). Kombi- nation mit Dampfturbine zur reinen Stromerzeugung: 60%
SOFC	HT 800– 1000	Erdgas/ Luft, Kohlengas/ Luft	2O <sup>2-</sup> + 2H <sub>2</sub> → 2H <sub>2</sub> O + + 4e <sup>-</sup>	2O <sup>2-</sup> , O <sup>2-</sup> - oder H <sup>+</sup> -leitende Oxidkeramik Yttrium- stabilisiertes Zirkonoxid (ZrO <sub>2</sub> /YO <sub>3</sub> )	O <sub>2</sub> + 4e <sup>-</sup> → → 2O <sup>2-</sup>	Theoretisch: 73%, Zelle: 60– 65%, System bei Erdgas- betrieb: 45–50% (interne Reformierung), Kombination mit Gasturbine zur reinen Stromerzeugung: 60%

### 3. Polymer Elektrolyt Membran-Brennstoffzelle (PEMFC)

Der Elektrolyt in PEMFCs besteht aus einer festen Kationenaustauscher-Membran. Diese ist eine protonenleitende Folie auf der Basis eines perfluorierten, sulfonierten Polymers. Die Membran hat gleichzeitig die Funktion des Elektrolyten, des Separators für die gasförmigen Reaktanten und in einigen Fällen des Katalysatorträgers für die anodischen und kathodischen Elektrokatalysatoren. Die Teilreaktionen bei einer PEMFC sind die gleichen wie bei einer Verbrennung des Wasserstoffes in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre oder einer Knallgasreaktion (Gleichung 2.3). Die Arbeitstemperatur der PEMFCs liegt zwischen 60 und 100°C, wobei die PEMFCs ein exzellentes Kaltstartverhalten zeigen. Die Zelle wird mit Wasserstoff oder mit kohlendioxidhaltigem Reformatgas gespeist, die Kathodenseite kann mit reinem Sauerstoff oder Luft betrieben werden. Die PEMFCs erreichen sehr hohe Leistungsdichten, welche mit der guten Leitfähigkeit und der geringen Dicke von 20–150 µm der Membran erklärt werden kann. Die Bipolarplatten, die die Einzelzellen innerhalb eines Stacks elektrisch verbinden, werden aus Graphit, Stahllegierungen oder elektrisch leitfähigen Composite-Werkstoffen hergestellt.

Bei der Verwendung von kohlestämmigen Brennstoffen entsteht ein Reformatgas, das selbst nach einer Wassergas-Shift-Konvertierung noch ca. 1 Prozent CO enthält. CO ist ein starkes Katalysatorgift für das Edelmetallkatalysator Platin und wenn der anodische Edelmetallkatalysator Pt CO adsorbiert, wird der Katalysator nach kurzer Zeit deaktiviert. Deshalb benötigen NT-PEMFC-Systeme eine aufwändige Gasreinigungsstufe, die den CO-Gehalt im Reformatgas bis auf ca. 10–20 ppm senkt. Die PEMFCs funktionierten ursprünglich zwischen Betriebstemperaturen von 60 bis 90°C, aber in den letzten Jahren wurden auch PEMFCs entwickelt, die bei höheren Betriebstemperaturen bis maximal 200°C arbeiten. Die Vorteile von dieser Art der PEM-BZ bestehen in einer Vereinfachung des Wassermanagements im Betrieb und in der erhöhten CO-Toleranz der Pt-Katalysatoren an der Anode. Weitere Vorteile sind die verbesserte Sauerstoff-Reduktions-Kinetik bzw. eine Kraft-Wärme-Kopplung, wodurch die entstehende Abwärme bei hoher BZ-Leistung thermisch genutzt wird. Hier werden auch verschiedene Arten von Polymerelektrolyten (Ionomere/Membrane), verschiedene Betriebstemperaturen, Katalysatoren und Brennstoffe verwendet.

#### 3.1 Verschiedene PEM-Brennstoffzellentypen

Je nach der Art der verwendeten Elektrolyten, Membranen und Betriebstemperatur gibt es verschiedene PEM-BZ-Typen: Nieder- (Kap. 3.2), Mittel- und Hochtemperatur-PEM-BZ (NT-PEM-, MT-PEM- und HT-PEM-BZ). Die verwendeten Katalysatoren und ablaufenden Reaktionen bei der NT-, MT- und HT-PEM-BZ sind gleich. Da die MT-PEM-BZ und die HT-PEM-BZ bei Temperaturen zwischen 100–120°C sowie zwischen 140–200°C arbeiten, sind sie weniger empfindlich für CO-Verunreinigungen. Bei diesen Arten von BZ werden die „Hydrocarbon“-Membranen, besonders die SPEEK-Membran (sulfoniertes Polyetheretherketon) bei den MT-PEM-BZ und die aus Polybenzimidazol (PBI) und AB/PBI/Phosphorsäure-Systeme für die HT-PEM-BZ verwendet sowie ionische Flüssigkeiten (IF, IL) als Elektrolytmaterialien erforscht (Kapitel 3.3) [10–13].

### 3.2 Niedertemperatur-PEM-Brennstoffzelle (NT-PEM)

Bei der PEMFC spielt die Membran gleichzeitig eine mehrfache Rolle: sie ist der Elektrolyt, in manchen Fällen der Katalysatorträger für die anodischen und kathodischen Elektrokatalysatoren und wirkt als Separator für die gasförmigen Reaktanten. Die beiden Elektroden müssen eine große Oberfläche besitzen, um Überspannungen zu vermeiden. Die Oberfläche muss mit den beiden Elektroden elektrisch kontaktiert und mit den Gasen in Kontakt sein (Abb. 2.2).

Die NT-H<sub>2</sub>-PEMFC wird normalerweise mit Wasserstoff und Sauerstoff, in reiner Form oder Luftsauerstoff aus der Umgebung, betrieben (Glg. 2.3). Die Teilreaktionen bei einer PEMFC sind die gleichen, wie bei einer Verbrennung des Wasserstoffes in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre oder einer Knallgasreaktion. Der Wasserstoff wird an der Anodenseite zu Protonen oxidiert. Die Protonen wandern durch die PFSA/Nafion<sup>®</sup>-Membran zur Kathode, wo sie oxidiert werden und mit den Protonen das Endprodukt Wasser bilden. Das entstehende Wasser muss anschließend aus der Zelle abtransportiert werden. Da das einzige Reaktionsprodukt das gebildete Wasser ist, spricht man von einem emissionsfreien Energiewandler.

Die niedrige Betriebstemperatur der PEMFCs ermöglicht eine vielseitige Anwendung in mobilen Bereichen. Sie ist jedoch mit dem Nachteil verbunden, dass sie aufgrund der verlangsamten Reaktionskinetik sowohl auf der Anoden- als auch auf der Kathodenseite einen elektrochemischen Katalysator benötigt, um die Aktivierungsenergie zu senken. Die meist verwendeten Katalysatoren in den sauren PEMFC-Systemen sind ausschließlich Platin- und Platinlegierungskatalysatoren wegen ihrer hohen Aktivität, die bislang noch von keinen anderen Katalysatoren erreicht werden konnte. In den kommerziellen NT-H<sub>2</sub>-PEMFC-Systemen werden meist auf der Anoden- als auch auf der Kathodenseite ruß-geträgerte Pt-Katalysatoren verwendet. Die enthaltenen nanoskaligen Platinpartikel, die unter dem Namen „high-surface area platinum catalysts“ bekannt sind, haben den großen Vorteil, dass sie durch die große Pt-Oberfläche der Katalysatoren eine hohe Aktivität für Wasserstoff-Oxidation sowie Sauerstoff-Reduktion gewährleisten. Zu den weiteren Vorteilen gehören die gute elektrische Leitfähigkeit, sowie eine gute thermische und elektrochemische Stabilität unter den Betriebsbedingungen der BZ. Wegen der hohen Pt-Preise wurde viel Forschungsarbeit geleistet, um die Pt-Beladung zu reduzieren. Ein anderer Aspekt ist die Lebensdauer der BZ-Elektroden und die CO-Toleranz der verwendeten Katalysatoren. Es ist bekannt, dass Pt den Korrosionsprozess beschleunigt und dass CO für den Pt-Katalysator ein Katalysatortgift ist. Um diese Probleme zu optimieren, wurden neue Katalysatoren und Legierungen für katalytische Zwecke ausprobiert. In den NT-H<sub>2</sub>-PEMFC wird Nafion<sup>®</sup> Membran verwendet, die von der Firma DuPont als eine Modifikation von Teflon entwickelt wurde [14]. Nafion<sup>®</sup> ist eine Kationenaustauscher-Membran und gehört zu den perfluorierten, sulfonsäurefunktionalisierten Polymerelektrolytmembranen (PFSA: perfluorated sulfonic acid membrane). Die perfluorierten ionomeren Membranen wurden ursprünglich in der Chlor-Alkali-Elektrolyse verwendet und später für die BZ-Anwendungen weiterentwickelt. Weitere Handelsnamen von PFSA Membranen sind: Aquivion<sup>®</sup>, Flemion<sup>®</sup>, Aciplex<sup>®</sup>, Fumapem<sup>®</sup>, Dow (Kapitel 5.3).

Die höchsten Leistungsdichten wurden mit einem Wert von 0,7 W·cm<sup>-2</sup> erreicht. Deshalb kann der Betriebspunkt hier bei relativ hohen Spannungswerten, bei 650 mV Zellspannung, gewählt werden, womit die Verluste in Form von thermischer Energie niedrig gehalten und hohe Laufzeiten gewährleistet werden können.

### 3.3 Aktuelle Anwendungen der PEM-Brennstoffzellen - Stand der Technik

Die BZ-Systeme unterscheiden sich hauptsächlich nach ihren Einsatzgebieten: die portable, die mobile und die stationäre Anwendung. Das PEMFC-betriebene Elektroauto stellt eine interessante Alternative dar, an der weltweit von verschiedenen Kraftfahrzeugherstellern intensiv und mit hohem Investitionsaufwand gearbeitet wird. Die heutige Problematik besteht darin, dass für das Brenngas Wasserstoff derzeit noch keine Infrastruktur besteht. Deshalb wird die erfolgreiche Einführung von BZ-Fahrzeugen eng mit dem Aufbau der Infrastruktur verknüpft sein. Die bisher zur Verfügung stehenden Speicher sind entweder sehr schwer (Druckspeicher) oder müssen bei sehr tiefen Temperaturen gehalten werden und verlieren bei längerem Stillstand  $H_2$  an die Umgebung (kryogener Speicher). Wenn man die Batterieautos mit den BZ-Fahrzeugen vergleicht, hat die BZ gewisse Vorteile. Bei einem evtl. Stromausfall oder Versorgungsproblem kann das Betriebsmittel ( $H_2$ ) in kürzester Zeit nachgetankt werden. Elektroautos haben eine begrenzte Reichweite und die Batterien sind viel schwerer als die BZ. Bei gleicher Kapazität ist ein vollgetanktes BZ-Aggregat mindestens dreimal leichter als eine Batterie.

Ein großer Markt stellen die portablen Anwendungen dar bei Camcordern, Handys, Laptop-Computern und tragbaren Fax- und Kopiergeräten. Deren Energieversorgung basiert heute hauptsächlich auf wiederaufladbaren Batterien. Marktführer sind die wiederaufladbaren Batterien von japanischen Firmen, davon Ni-Cd und größtenteils Li-Batterien. Li-Batterien (Li-Ionen und Li-Polymer-Zellen) werden überwiegend in Mobiltelefonen und Laptops eingesetzt, dort ersetzen sie auf Grund ihrer hohen volumetrischen und gravimetrischen Energiedichte zunehmend Ni-Cd und Nickelmetallhydrid (Ni-MH) Batterien. Da für Laptops in Zukunft fast ausschließlich Li-Zellen eingesetzt werden, entwickeln Firmen weltweit miniaturisierte DMFCs als Batterieersatz. Die Vorteile der DMFCs im Vergleich zu den Li-Zellen sind die mehrfach höhere Energiedichte und die wesentlich längeren Betriebszeiten. Die notwendige Kompaktheit und Leistungsdichte sind für viele Anwendungen schwierig realisierbar, deshalb könnten Hybridsysteme in vielen Fällen eine optimale Lösung darstellen. Das aktuelle Ziel für alle Anwendungsbereiche und BZ-Systeme ist es, einen sicheren Betrieb mit jeweils ausreichender Lebensdauer unter den verschiedenen Betriebsbedingungen bei akzeptablen Kosten zu erreichen. Die BZ mit kleiner Leistung sind sehr vielversprechend als Energieversorgung für portable Geräte. Sie werden als erste den Markteintritt schaffen. Eine weitere Erwartung ist, dass BZ in diesem Leistungsbereich unterhalb von etwa 200 W Leistung als erstes die Vermarktung schaffen werden auf Grund ihrer günstigen Kostenstrukturen. Die Markteinführung wird voraussichtlich, ausgehend von Nischenmärkten bei portablen Anwendungen, danach im stationären und schließlich auch im mobilen Bereich, gelingen. Die aktuelle Grundlagenforschung auf dem Gebiet der BZ beschäftigt sich überwiegend mit verschiedenen Schwerpunktthemen wie dem Komponentendesign, Materialeigenschaften, Verwendungen von Brennstoffen und deren Verunreinigungen, Transportprozessen sowie der mathematischen Modellierung.

Mehrere Fahrzeughersteller forschen an ihren Prototypen. Mercedes-Benz forscht seit 1994 an BZ-betriebenen Fahrzeugen, wovon das neuste Modell der B-Klasse F-Cell in der Lage ist bereits 380 km mit einer Wasserstofftankfüllung zu fahren. Das Modell Mercedes F-Cell World Drive wurde erfolgreich weiterentwickelt, wovon drei B-Klasse Modelle schon im Einsatz waren. Daimler plant die Herstellung auch für C-, E- und S-Klasse ab 2014, da sie dann auch in der Lage sein werden emissionsfrei zu fahren. Der Preis eines späteren BZ-Fahrzeuges ist noch nicht bekannt, laut Daimler sollen aber die Grundpreise rund 20% höher liegen als bei Autos mit Verbrennungsmotor. Das Hybridfahrzeug „ecoVoyager“ der amerikanischen Hersteller Chrysler (2008) funktionierte mit einer Li-Ionen Batterie mit einer Reichweite von 64 km, die von einer BZ

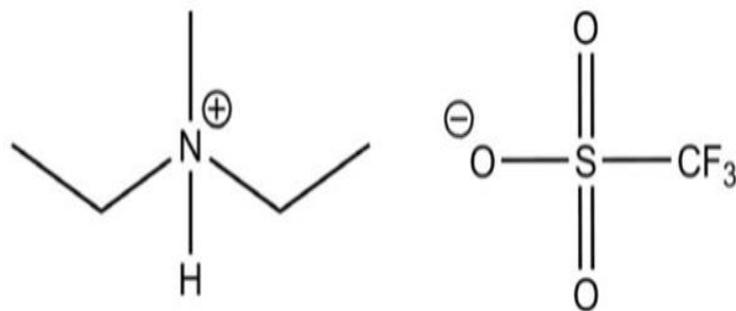
aufgeladen wurde. Das Fahrzeug erreichte damit 483 km ohne Betankung. Auch andere Fahrzeughersteller wie General Motors, Mazda, Honda, und Hyundai forschen seit mehreren Fahrzeuggenerationen an ihren Prototypen [15]. Als Fazit lässt sich sagen, dass die ersten Feldtests über den automobilen Einsatz von H<sub>2</sub>-BZ erfolgreich abgeschlossen werden konnten. Die BZ-Systeme haben gewisse Vorteile gegenüber Batterien, z. B. die mit Verbrennungsmotoren vergleichbare erreichte Reichweite. Ein weiterer sehr wichtiger Aspekt ist eine gleichermaßen vergleichbare Langlebigkeit, diesbezüglich sind noch weitere Untersuchungen zu Alterungseffekten nötig.

Das britische Chemietechnik-Unternehmen, ACAL Energy Ltd, gab 2013 bekannt, dass es eine PEM-H<sub>2</sub>-BZ entwickelt hat, welche die Ausdauergrenze von 10.000 Betriebsstunden durchbricht und die 10.000 Stunden Laufzeit (entsprechen einer Fahrstrecke von 500.000 km) erreicht, ohne irgendwelche wesentlichen Anzeichen für einen Leistungsnachlass zu zeigen. Die neue Erfindung ist deutlich billiger als die herkömmliche BZ-Technologie. Durch die Länge dieser Strecke ist die Lebensdauer dieser H<sub>2</sub>-PEM-BZ vergleichbar mit den besten Dieselmotoren der leichteren Gewichtsklasse unter ähnlichen Testbedingungen. Diese Lebensdauer geht weit über das aktuelle Industrieziel des US-amerikanischen Ministeriums für Energie für 2017 hinaus, das für BZ angetriebene Fahrzeuge eine Betriebsdauer von 5.000 Stunden vorsieht, was 250.000 km und 10% erwartetem Nachlassen der Leistung entspricht. Die durchgeführten Ausdauertests wurden speziell dazu genutzt, um die Alterung und die Versagensmechanismen zu beschleunigen, die bekannterweise im Laufe der Zeit bei BZ-Systemen auftreten. Der verwendete Katalysator ist nicht Platin, sondern ein patentierter flüssiger Katalysator (FlowCath(R) bezeichnet). Die Flüssigkeit dient als Kühlmittel und als Katalysator für die Zellen und stellt eine längere Lebensdauer sicher, indem sie die meisten der bekannten Verfallsmechanismen beseitigt. Die Erfindung reduziert deutlich die Kosten und das Gewicht eines BZ-Systems und ermöglicht einen kompakten BZ-Antriebsstrang mit einer Leistung von 100 kW.

Hyundai, Honda, Toyota, Daimler, Ford und Nissan haben angekündigt, dass sie planen, zwischen 2015 und 2018 mit der Produktion von BZ-Fahrzeugen zu beginnen.

Eine andere Alternative ist die Verwendung von *ionischen Flüssigkeiten (IF)* in den BZ. IF (Abb. 3.1) sind kaum entzündlich, hitzebeständig, elektrisch gut leitfähig und flüssig bis 100°C. Wegen dieser Eigenschaften sind sie hochinteressante Kandidaten für viele Anwendungen und Technologien, wie z. B. Batterien, BZ und Kondensatoren. IF ermöglichen eine drucklose Speicherung des Wasserstoffs bei Raumtemperatur, wobei sie etwa ein Drittel der Energiedichte von fossilen Kraftstoffen besitzen. Da die IF selbst nicht verdampft, geschieht die Freisetzung des Wasserstoffs aus den IF über einem Katalysator in hochreiner Form. Die IF sind sehr stabil, deshalb wird ohne Katalysator auch bei sehr hohen Temperaturen kein Wasserstoff freigesetzt. Sie sind nicht brennbar und daher viel sicherer als die heute verwendeten, konventionellen Kraftstoffe [16]. Japanische Forscher [17] berichten über Brønsted Säure-basierten IF, die in den BZ als Elektrolyten verwendet werden. Dabei handelt es sich um einfache protonische IF, die aus einer Kombination von Diethylmethylamine und Trifluoromethansulfonsäure hergestellt werden. Sie zeigen hervorragende Ergebnisse als Elektrolyt unter nicht befeuchteten Bedingungen in den Mitteltemperaturbrennstoffzellen. Sie führen zu einer höheren und stabiler Leerlaufspannung OCP, zu einem breiten Flüssigkeitstemperaturbereich und zu einer hohen thermischen Stabilität. Hier wurde zum ersten Mal experimentell beobachtet, dass bei der Verwendung eines neuen Elektrolytes die BZ eine bessere Leistung zeigt als bei der Verwendung von H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> unter den gleichen Bedingungen. Bei der praktischen Anwendung der IF als Elektrolyten, müssen die Membrane mit den IF behandelt werden, um eine O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> Gastrennung zu ermöglichen.

Andere Forscher [18–21] berichten über IF-basierte Kompositmembranen für die PEMFCs, welche unter niedrigen relativen Feuchtebedingungen funktionieren. Die neuartigen Membranen wurden mit Hilfe des Gießverfahrens hergestellt, in dem der reine Nafionharz mit IF ([Dema][TfO]) behandelt wurde. Die PTFE/Nafion<sup>®</sup>/[Dema][TfO]-75-Kompositmembrane beinhaltet eine poröse PTFE-Schicht, um die IF und die polymer Membran zu stärken. FTIR Untersuchungen bestätigen, dass die IF [Dema][TfO] erfolgreich in die Membran eingearbeitet wurde. TGA Untersuchungen (Thermogravimetrische Analyse) zeigen, dass die IF [Dema][TfO] thermisch stabil ist bis zu Temperaturen von 350°C, was viel höher ist als die Betriebstemperatur der PEMFCs. Es wurden die Leistungen der BZ mit jeweils der Nafion<sup>®</sup>-112, Nafion<sup>®</sup>/[Dema][TfO]-50 und PTFE/Nafion<sup>®</sup>/[Dema][TfO]-75-Membrane getestet und verglichen. Die BZ mit [Dema][TfO]-Membrane zeigte eine deutlich höhere Leistung bei 70°C und bei weniger feuchten Bedingungen. Protonenwiderstandsmessungen zeigten, dass der [Dema][TfO]-Gehalt in den Kompositmembranen ihre Protonenleitfähigkeit stark beeinflusst, im Vergleich zum Nafion<sup>®</sup>-112 unter trockenen Bedingungen. Die poröse PTFE verstärkt die Membran und 75% [Dema][TfO] kann erfolgreich in die Membran eingebracht werden, ohne deren mechanischen Eigenschaften zu zerstören. Für die BZ sind gute Leistungen unter wenig feuchten Betriebsbedingungen erwünscht, teilweise wegen der Vereinfachung des Wassermanagements beim Kontrollsystem, besonders bei Automobilanwendungen. Die hier eingeführten, neuen IF-basierten Kompositmembranen sind wettbewerbsfähige Kandidaten für BZ unter weniger feuchten Betriebsbedingungen.



**Abb.3.1:** Struktur der ionischen Flüssigkeit [Dema][TfO]

## 4. Theoretische Grundlagen der PEM-Brennstoffzelle

In diesem Kapitel werden die theoretischen Grundlagen einer PEM-Brennstoffzelle behandelt, wie die thermodynamische und kinetische Betrachtung der ablaufenden Prozesse, die Gesamtzellspannung, sowie die Beschreibung von Kennlinien. Im Weiteren wird die Modellierung von Transportprozessen in der Brennstoffzelle beschrieben, die Entwicklung des Simulationsmodells und das Fitten von Kennlinien.

### 4.1 Thermodynamische und kinetische Betrachtungen

In der H<sub>2</sub>-PEMFC erfolgt die elektrochemische Oxidation von Wasserstoff und Reduktion von Sauerstoff (Gleichung 2.3). In diesem Fall dient Wasserstoff als Brenngas, Sauerstoff als Oxidanz und eine Polymermembran als Elektrolyt. Während der Oxidation des Brenngases an der Anode entstehen Protonen H<sup>+</sup> und Elektronen. Die Protonen wandern durch den Elektrolyten zur Kathode, an der die Reduktion von Sauerstoff zu Wasser stattfindet. Die Elektronen fließen auf Grund der Potentialdifferenz im äußeren Stromkreis von der Anode zur Kathode. Die dabei stattfindende Aufladung der Elektroden wird als Elektrodenpotential bezeichnet. Das Elektrodenpotential ist die treibende Kraft der Reaktion und kann im äußeren Stromkreis in elektrische Arbeit umgewandelt werden. Die auftretende Potentialdifferenz an den beiden Elektroden wird im reversiblen Grenzfall als reversible Klemmspannung bezeichnet [6, 22]. Die chemische Energie, die im Brennstoff gespeichert ist, wird über eine elektrochemische Reaktion direkt in elektrische Energie umgewandelt. Die maximal erreichbare Arbeit entspricht der freien Reaktionsenthalpie der Knallgasreaktion und kann mit der Gibbs-Helmholtz-Gleichung beschrieben werden ( $\Delta G$ : freie Reaktionsenthalpie,  $\Delta H$ : Enthalpie,  $\Delta S$ : Entropie,  $T$ : Temperatur):

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad \text{Glg. 4.1}$$

Für den Fall, dass die Reaktanten und das Produktwasser bei derselben Temperatur und bei demselben Druck zu- bzw. abgeführt werden, entspricht diese reversible Reaktionsarbeit  $\Delta G^0 = -237,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  bei flüssigem Produktwasser im Standardzustand. Die maximal erreichbare Spannung beim reversiblen Betrieb ergibt die freie Reaktionsenthalpie  $\Delta G$  der Gesamtreaktion, sie kann anhand der folgenden Gleichung berechnet werden:

$$U_{0,\text{rev}} = - \frac{\Delta G^0}{n \cdot F} = 1,23 \text{ V} \quad \text{Glg. 4.2}$$

$U_{0,\text{rev}}$	– elektrische Potentialdifferenz zwischen den beiden Elektroden / V
$\Delta G^0$	– freie Reaktionsenthalpie im Standardzustand / $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
$n$	– der Anzahl der an der Reaktion beteiligten Elektronen (hier $n = 2$ )
$F$	– Faraday-Konstante / $F = 96487 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$

Die reversible Zellspannung unter Standardbedingungen (Aktivität aller beteiligten Spezies = 1,  $T = 298 \text{ K}$ ) beträgt  $U_{0,\text{rev}} = 1,229 \text{ V}$ .

Die Potentialdifferenz ist abhängig von der Temperatur- und dem Druck. Dementsprechend hängt auch die freie Enthalpie von diesen Größen ab. Die Druck- und Temperaturabhängigkeit können für nicht Standardzustände folgendermaßen ausgedrückt werden:

$$\left(\frac{\partial U_{\text{rev}}}{\partial p}\right)_T = -\frac{1}{n \cdot F} \left(\frac{\partial \Delta G^0}{\partial p}\right)_T = \frac{\Delta V}{n \cdot F} > 0 \quad \text{Glg. 4.3}$$

$$\left(\frac{\partial U_{\text{rev}}}{\partial T}\right)_p = -\frac{1}{n \cdot F} \left(\frac{\partial \Delta G^0}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta S}{n \cdot F} < 0 \quad \text{Glg. 4.4}$$

Die Druckabhängigkeit wird dementsprechend durch die Volumenänderung bei der Reaktion ( $\Delta V$ ) und die Temperaturabhängigkeit durch die Entropieänderung ( $\Delta S$ ) bestimmt. Wenn die gasförmigen Komponenten bei niedrigen Drücken als ideale Gase behandelt werden, wird die Abhängigkeit der elektrischen Potentials  $E_0$  von Temperatur, Druck und Zusammensetzung mit Hilfe der Nernst'schen Gleichung beschrieben:

$$E_0 = E_{00} - \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln \left( \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{O}_2}^{0,5}} \right) \quad \text{Glg. 4.5}$$

- R – universelle Gaskonstante =  $8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
- T – absolute Temperatur / K
- $p_i$  – die Partialdrücke der beteiligten Spezies/Gase / atm
- $p_{\text{H}_2}$  – der Partialdruck des Wasserstoffs,  $p_{\text{H}_2}$  der Partialdruck des Sauerstoffs / atm
- $p_{\text{H}_2\text{O}}$  – der Partialdruck des entstehenden Wasserdampfes / atm
- $E_0$  – Potential / V
- $E_{00}$  – Standardbezugspotential / V

Aus der Nernst'schen Gleichung kann abgeleitet werden, dass die thermodynamische Gleichgewichtsspannung mit steigender Temperatur ab- und mit steigendem Druck zunimmt. Wenn die Zelle mit Luft anstelle von reinem Sauerstoff betrieben wird, können auf Grund des niedrigeren Sauerstoffpartialdrucks ebenfalls niedrigere Gleichgewichtsspannungen erwartet werden.

Der Differenzbetrag zwischen der freien Reaktionsenthalpie und der Reaktionsenthalpie ergibt die Reaktionsentropie. Sie wird als Wärme abgegeben und kann im Zusammenhang mit der reversiblen Überspannung  $\Delta U_{\text{rev}}$  verknüpft werden (Abb. 4.1):

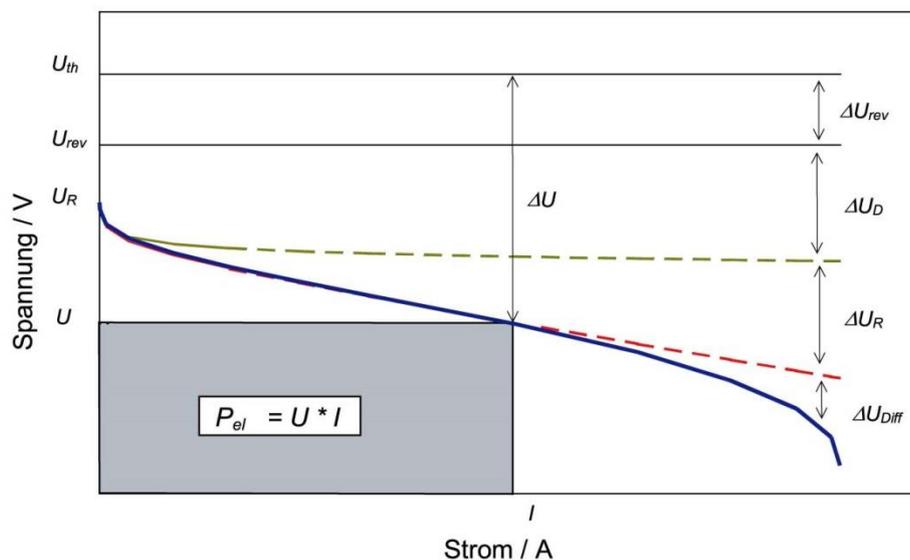
$$\Delta U_0 = \frac{T \cdot \Delta S}{n \cdot F} \quad \text{Glg. 4.6}$$

Die enthalpische Zellspannung  $U_{\text{th}}$  ist die theoretisch maximal erreichbare Zellspannung in einer BZ. Sie wird im Betrieb aufgrund verschiedener Spannungsverluste nicht erreicht. Höchstens die reversible Zellspannung  $U_{\text{rev}}$  (Glg 4.7, Abb. 4.1) kann erreicht werden [6, 22]:

$$U_{\text{rev}} = U_{\text{th}} - \Delta U_{\text{rev}} \quad \text{Glg. 4.7}$$

Die sich real einstellende Klemmspannung ist auch im stromlosen Zustand meist niedriger als die bei dem jeweiligen Druck und jeweiliger Temperatur geltende reversible Zellspannung  $U_{rev}$ . Der Spannungsverlust beim Stromfluss setzt sich wie folgt zusammen: aus der Durchtrittsüberspannung  $\eta_D$ , der Diffusionsüberspannung  $\eta_{Diff}$  und aus der Widerstandsüberspannung  $\eta_R$  (verursacht durch die ohmsche Verluste).

Die *Durchtrittsüberspannung* einer Elektrode basiert auf der endlichen Geschwindigkeit des Ladungsdurchtritts der Elektronen aus der aktiven Spezies (z. B. Wasserstoff) in die Elektrode und umgekehrt. Die dazugehörige Durchtrittsgeschwindigkeit hängt von den an der Durchtrittsreaktion beteiligten Spezies, von den Elektrokatalysatoren (wie z. B. Edelmetallen) und vom Elektrolyten ab.



**Abb. 4.1:** Strom-Spannungs-Kennlinien einer Brennstoffzelle [6, 22]

Die *Diffusionsüberspannung* oder Konzentrationsüberspannung dient zur Erfassung der Verluste durch den Stofftransport an der Anoden- und an der Kathodenseite. Durch die elektrochemischen Reaktionen auf den Elektrodenoberflächen sinkt die Konzentration der Edukte in der Nähe der Elektrodenoberfläche. Damit die Reaktion fortgeführt wird, müssen die Edukte durch Diffusion nachgeliefert werden. Gleichzeitig erhöht sich die Konzentration der Reaktionsprodukte, die abtransportiert werden müssen, weil bei steigender Konzentration die Rückreaktionen ablaufen können.

Die *Widerstandsüberspannung* oder Überspannung durch den Innenwiderstand (Ohm'sche Verluste in Elektrolyt und in Stromleitungen) tritt aufgrund der Transportwiderstände beim Ionentransport durch den Elektrolyten, beim Elektronentransport durch das Elektrodenmaterial der Stromverteilerstruktur und der Stromableiter auf. Da die Übertragung von 4 Elektronen auf ein Sauerstoffmolekül bei jedem bekannten Katalysatortyp nur mit stark irreversiblen Teilschritten durchführbar ist, können im Allgemeinen die Überspannungen und Verluste an der Anode verglichen mit denen an der Kathode vernachlässigt werden.

Der Spannungsverlust  $\Delta U$  (Glg. 4.8) ergibt sich gegenüber der reversiblen Zellspannung  $U_{\text{rev}}$  aus der Überlagerung der erwähnten Verlustmechanismen, der Durchtrittsüberspannung  $\eta_D$ , der Widerstandsüberspannung  $\eta_R$  und der Diffusionsüberspannung  $\eta_{\text{Diff}}$ :

$$\Delta U = \eta_D + \eta_R + \eta_{\text{Diff}} \quad \text{Glg. 4.8}$$

Um die *Gesamtzellspannung* einer BZ zu berechnen, werden alle auftretende Spannungsverluste und Überspannungen beider Elektroden addiert (Glg. 4.9):

$$U_{\text{gesamt}} = U_{\text{therm}} - \eta_D - \eta_K - \eta_{\text{int}} - I \cdot R_{\text{Membran}} \quad \text{Glg. 4.9}$$

- $U_{\text{gesamt}}$  – tatsächliche gesamte Zellspannung / V
- $U_{\text{therm}}$  – thermodynamische Potentialdifferenz / V
- $\eta_D$  – Summe aller Durchtrittsüberspannungen / V
- $\eta_K$  – Summe der Konzentrationsüberspannungen / V
- $\eta_{\text{int}}$  – Summe aller Überspannungen durch interne Ströme / V
- $I$  – fließender Strom / A
- $R_{\text{Membran}}$  – Widerstand der Membran /  $\Omega$

Die Differenz zwischen der thermodynamischen Potentialdifferenz von 1,23 V und der realen Zellspannung wird in Form von Wärme in die Umgebung abgegeben. Im Gegensatz zur gewonnenen Leistung einer Brennstoffzelle, die einer elektrischen Arbeit  $w_{\text{elektr}}$  entspricht, kann diese als Wärmearbeit  $w_{\text{therm}}$  aufgefasst werden.

Der Betriebspunkt einer PEMFC wird in dem linearen Bereich der SSK gewählt, wo der ohmsche Spannungsabfall dominiert, bzw. der thermische Verlust möglichst gering gehalten werden muss, um akzeptable Leistungsdichten erzielen zu können. Nur diese Art und Weise ermöglicht die Erreichung von hohen elektrischen Wirkungsgraden, hierdurch ergeben sich verschiedene Betriebspunkte, je nach Art der PEMFC.

Der maximal erreichbare *Wirkungsgrad*  $\eta_{\text{ideal,max}}$  bei der maximal erreichbaren reversiblen Spannung kann aus der freien Reaktionsenthalpie  $\Delta G^0$  (die maximal gewinnbare Arbeit) berechnet werden:

$$\eta_{\text{ideal,max}} = \frac{\Delta G^0}{\Delta H^0} = - \frac{U_{0,\text{rev}} \cdot n \cdot f}{\Delta H^0} \quad \text{Glg. 4.10}$$

Der ideale maximale Wirkungsgrad beträgt  $\eta_{\text{ideal,0}} = 83,3\%$  unter Standardbedingungen. Bei der normalen thermischen Verbrennung (Wärme-Kraftmaschine) wird die gesamte Reaktionsenthalpie  $\Delta H$  in Wärme umgesetzt, im Gegensatz zu der BZ, wo nur die direkte Umsetzung des energetischen Anteils  $\Delta G$  (freie Reaktionsenthalpie) in Elektrizität erfolgt.  $\Delta G_T$  ist der Wert der freien Reaktionsenthalpie bei der Zellarbeitstemperatur  $T_Z$  und  $\Delta H^0$  ist die Standardreaktionsenthalpie.

Der *maximale theoretische Wirkungsgrad* lässt sich aus der Kombination mit der Gibbs-Helmholtz Gleichung wie folgt ausrechnen:

$$\eta_{\text{BZmax}} = \frac{\Delta G_T}{\Delta H^0} \cdot 100 (\%) = \frac{\Delta H^0 - T \Delta S}{\Delta H^0} \cdot 100 (\%) = \left( 1 - \frac{T \Delta S}{\Delta H^0} \right) \cdot 100 (\%) \quad \text{Glg. 4.11}$$

Der Wirkungsgrad einer BZ kann je nach Vorzeichen der Reaktionsentropie  $\Delta S$  kleiner, gleich groß bzw. sogar *größer als 100%* sein. Im Falle, dass sich ein Wirkungsgrad  $>100\%$  ergibt, wird der Umgebung Wärme entzogen. Als Folge liefert die BZ unmittelbar elektrischen Strom mit der theoretischen Gleichspannung ( $U_{rev}$ , s. Glg. 4.2). Bei der Berechnung des theoretischen Wirkungsgrades muss beachtet werden, ob der Brennwert ( $H_o$ ) oder der Heizwert ( $H_i$  oder  $H_u$ ) des Wasserstoffs verwendet wird. Bei einer NT- $H_2$ -PEMFC, bei der das Produktwasser im flüssigen Zustand vorliegt, erhält man theoretische Wirkungsgrade von über 80%. Die entsprechende Gleichspannung für diese Reaktion beträgt 1,23 Volt bei einem Druck von 1 bar und einer Temperatur von 25°C [23]. Der theoretische Wirkungsgrad kann auch aus dem Verhältnis der reversiblen Zellspannung  $U_{rev}$  und der enthalpischen Zellspannung  $U_{th}$  bestimmt werden:

$$\eta_{rev} = \frac{U_{rev}}{U_{th}} \quad \text{Glg. 4.12}$$

Das Verhältnis zwischen der Zellspannung am Betriebspunkt  $U$  zur jeweiligen reversiblen Zellspannung  $U_{rev}$  wird vom Spannungswirkungsgrad  $\eta_U$  beschrieben:

$$\eta_U = \frac{U}{U_{rev}} = - \frac{U_{rev} - \Delta U}{U_{rev}} \quad \text{Glg. 4.13}$$

Der *Gesamtwirkungsgrad*  $\eta_{ges}$  einer Brennstoffzelle kann bei gegebener Temperatur  $T$  und Druck  $p$  aus dem Produkt von Spannungswirkungsgrad  $\eta_U$  und dem idealen Wirkungsgrad einer Brennstoffzelle  $\eta_{ideal}$  folgendermaßen bestimmt werden:

$$\eta_{ges} = \eta_{ideal} \cdot \eta_U = - \frac{U \cdot n \cdot F}{\Delta H(T,P)} \quad \text{Glg. 4.14}$$

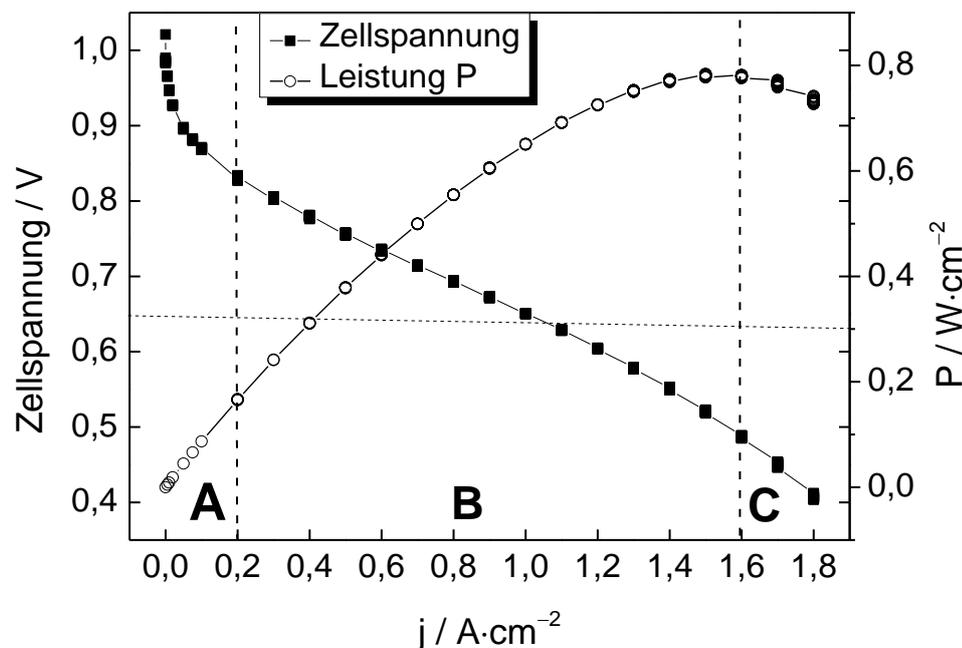
Dieser Gesamtwirkungsgrad  $\eta_{ges}$  einer BZ ist nicht gleich dem Wirkungsgrad eines Gesamtsystems; der Letztere ist im Allgemeinen deutlich niedriger als der so berechnete Wirkungsgrad  $\eta_{ges}$  für die BZ. Hier müssen auch zusätzlich andere Faktoren berücksichtigt werden, wie die Aufwendungen für die weiteren Systemkomponenten, wie z. B. die Gasprozesstechnik und die Luftversorgung des Systems, sowie auch die Brennstoffausnutzung. Der reale Verlauf der Strom-Spannungs-Kennlinie wird von der Betriebsweise der BZ bestimmt und wird durch den Druck, die Betriebstemperatur, den Sauerstoffüberschuss ( $\lambda$ , Lambda oder Luftzahl) auf der Kathodenseite und Brennstoffausnutzungsgrad an der Anodenseite beeinflusst. Der Faraday'sche oder Stromwirkungsgrad,  $\eta_{Faraday}$  oder  $\eta_{i,i}$ , gehört zusätzlich zum Gesamtwirkungsgrad einer Brennstoffzellenstacks und stellt sich aus dem Bruchteil des Stoffmengenstroms  $N_i$  des Reaktanten  $i$  dar, der durch elektrochemische Reaktion zum Stromfluss  $I$  beiträgt:

$$\eta_{i,i} = \frac{I}{n \cdot F \cdot N_i} \quad \text{Glg. 4.15}$$

Der Stromwirkungsgrad  $\eta_{i,i}$  ist für jeden Reaktanten stoffspezifisch und ist eine Funktion der Stromdichte. Im Bruchteil  $(1 - \eta_{i,i})$  sind die Verluste durch Rekombination, wie Permeation der Gase durch den Elektrolyten, durch geringe Leckagen beim Zellenstapel und durch Nebenreaktionen enthalten [6, 22].

## 4.2 Kennlinie einer Brennstoffzelle

Die Kennlinien (SSK, Strom-Spannungs-Kennlinien) einer BZ (Abb. 4.2) sind Strom-Spannungs-Charakteristiken, die zur Überprüfung der Leistungsfähigkeit einer BZ und der hergestellten GDEs dienen. Die Strom-Spannungs-Kurven werden durch die Variation des Außenwiderstandes  $R$  und Registrierung des Stromes  $I$ , sowie der Klemmspannung  $U$ , aufgenommen. Weiter muss auch die Temperatur der Zelle, die Gasflüsse, deren Befeuchtung und der Fluss der flüssigen Reaktanten, falls vorhanden, kontrolliert werden. Die Messungen erfolgen in BZ-Testständen, hier wird über eine elektronische Last Strom aus der BZ gezogen und die entstandene Klemmspannung wird aufgezeichnet. Die elektrische Spannung in einer BZ wird zwischen Anode und Kathode gemessen [24]. Die elektrische Potentialdifferenz (die beobachtete Klemmspannung) zwischen den beiden Elektroden im Gleichgewicht (in einem stromlosen Zustand) wird vom elektromotorischen Kraft (EMK,  $E_0$ ) beschrieben. In diesem Fall stellt sich die Leerlaufspannung für eine Zelle ein. Wenn die Zelle belastet wird (Stromfluss), wird die Klemmspannung wegen der erwähnten (Kap. 4.1) Verlustmechanismen auch niedriger. Die Abb. 4.2 zeigt die Zellspannungen in Abhängigkeit vom fließenden Strom.



**Abb. 4.2:** Strom-Spannungs-Kennlinie und Leistung einer Brennstoffzelle. Selbst gemessenes Beispiel: Anode beschichtet mit AO-2/expandiertem Graphit (8:1), Kathode JM-ELE0070, Nafion® 212.

Wird der äußere Widerstand kleiner, dann wird der Strom größer und die Spannung niedriger. Hierbei handelt es sich aber nicht um einen linearen Spannungsabfall, sondern um einen, welcher in drei Regionen unterteilt werden kann: Bei dem Ausgangspunkt der Kurve (bei  $I = 0$  A) kann die Klemmspannung (OCV: open circuit voltage, auch Leerlaufspannung) der Zelle im Ruhezustand abgelesen werden. Im Bereich (A) kann ein starker Spannungsabfall und eine Spannung beobachtet werden, die geringer ist, als der theoretisch berechnete Wert. Diese ist durch die Hemmung der beginnenden Reaktionen verursacht, die Edukte benötigen eine gewisse Aktivierungsenergie für die Reaktion, bzw. die optimale Reaktionstemperatur ist an diesem Punkt noch nicht erreicht. Diese Art von Spannungsabfall ist für jeden BZ-Typ charakteristisch, solange

die Phase (A) dominiert. Im Bereich (B) befindet sich die Zelle im stationären Zustand und zeigt einen konstanten Spannungsabfall, der für den Betrieb der Zelle genutzt werden kann. Eine gut funktionierende BZ, welche in der Lage ist, Verbraucher zu versorgen, liefert eine möglichst konstante Spannung auch bei unterschiedlicher Belastung. In der dritten Region der Kennlinie (C) ist das System überlastet, da die Brenngase - bei den PEMFC Sauerstoff und Wasserstoff - nicht mehr schnell genug nachgeliefert werden können. Bei einer gut funktionierenden BZ verläuft die Kennlinie nach folgenden Kriterien: die Ruhespannung beträgt den berechneten Wert 1,23 V, zeigt einen geringen Spannungsabfall in der Betriebsregion (B). Der Bereich (B) erstreckt sich über einen großen Stromstärkebereich, wobei die Spannung nur minimal abfällt.

Die SSK und die Leistungskurve (Abb. 4.2) zeigen, in welchem Bereich das Leistungsmaximum der Zelle liegt. Im Bereich der höheren Stromstärken beispielsweise kann die Zelle nicht mehr belastet werden, da die Zellspannung bei Belastung zu stark sinkt (Region (C), Abb. 4.2). Die Leistungskurve einer BZ zeigt die Leistung des Systems bei Abnahme eines bestimmten Stromes. Sie kann durch die Multiplikation des Stromdichtenwertes und des Zellpotentialwertes erhalten werden (auf dem Graph: zweite Y Achse). Bei höheren Strömen zeigt die Leistung eine starke Steigung, bis ein Maximum erreicht wird, dann fällt sie wieder steiler ab. Empfehlenswert für deren Betrieb der Zelle ist, sie unterhalb ihrer Maximalleistung zu betreiben.

### 4.3 Modellierung von Transportprozessen in der PEM-Brennstoffzelle

Die Leistung einer BZ wird oft in der Form von SSK gezeigt (Abb. 4.1, 4.2). Eine SSK kann auf drei Hauptbereiche aufgeteilt und jede Region mit einer bestimmten Gleichung beschrieben werden [25, 26]. Der erste Abfall der SSK lässt sich mit der langsamen Kinetik der Sauerstoffreduktionsreaktion (ORR) bei den Betriebstemperaturen der BZ (<100°C) erklären (kinetische Verluste). Für die Beschreibung der Kinetik kann die Butler-Volmer Gleichung genutzt werden. Der zweite Teil der SSK ist die ohmsche Region, in der das Potential mit der Stromdichte linear variiert. Der letzte Teil der SSK ist von den Massentransporthemmungen (MTH) dominiert (wie Konzentration, Überspannung). Sie entstehen, weil die notwendigen Reaktanten (oder Produkte) die elektrokatalytischen Stellen nicht erreichen (oder verlassen) können.

Es gibt mehrere gängige Modelle und Gleichungen für die Interpretation der Hauptbereiche einer Kennlinie. Es gibt auch verschiedene Herangehensweisen für die BZ-Modellierung. Die einfachste Aufteilung ist zwischen den makroskopischen und mikroskopischen Modellen. Die mikroskopischen Modelle versuchen den Transport auf der individuellen Porenebene zu modellieren, während die makroskopischen kontinuierliche Mittelwerte über dieser Ebene haben. Makroskopische Modelle sind gängiger für die BZ, obwohl sie einige mikroskopische Details enthalten sollen. Die makrohomogenen Herangehensweisen vernachlässigen die exakten geometrischen Details des modellierten Gebietes [25].

Die sog. *nulldimensionalen Modelle* sind die einfachsten BZ-Modelle, die das Verhalten einer BZ mit einer einzigen Gleichung beschreiben. Die 0-dimensionalen Modelle können aus der Kombination von oben genannten, für jede einzelne Region typischen Gleichungen, zusammengestellt werden. Sie sind relativ einfach und meistens empirisch, geeignet für die Bestimmung von kinetischen Parametern, wie auch dazu, die verschiedenen Verluste innerhalb des Systems miteinander zu vergleichen. Sie sind weder geeignet für die Beschreibung des mechanistischen Verhaltens noch zum Grundlagenverständnis und auch nicht für Leistungs- und Optimierungsprognosen. Sie sind aber sehr hilfreich um kinetische Parameter und den gesamten ohmschen Widerstand aus den Daten zu bestimmen [26].

#### 4.4 Theoretische Beschreibung und Simulation von Kennlinien

Mit Hilfe der empirischen Gleichung 4.20 kann das Verhalten der PEMFC für viele Temperaturbereiche, Druckwerte und Sauerstoffzusammensetzungen in den kathodischen Gasgemischen beschrieben werden, indem das Zellpotential als Funktion der Stromdichte gefittet wird. Der exponentielle Teil kompensiert die MT-Bereiche von  $E$  in der Funktion vom  $j$  Plot, d. h., die Steigung in der pseudolinearen Region und der anschließende Abfall des Zellpotentials mit der Erhöhung der Stromdichte.  $E_0$  und  $b$  sind elektrodenkinetische Parameter für die Sauerstoffreduktion in der PEMFC.  $R$  steht überwiegend für den ohmschen Widerstand und im kleinen Umfang für Widerstand des Ladungsaustausches bei der Elektrooxidation des Wasserstoffs. Das exponentielle Teil beschreibt den MT-Bereich des  $E$  in der Funktion von dem  $j$  Plot. Die Parameter  $m / V$  und  $n / \text{cm}^2 \cdot \text{A}^{-1}$  beschreiben die Massentransport-Überspannung (MTÜ) wie eine Funktion der Stromdichte. Die Wirkungen des Parameters  $n$  sind viel ausgeprägter als des Parameters  $m$  in dieser Region. Eine physikochemische Deutung dieser Parameter ist notwendig [26]. Die Bedeutung der entwickelten Gleichung ist, dass sie (1) zur Modellierung von BZ-Systemen verwendet werden kann, in Hinsicht auf Leistung, Energieeffizienz und Abwärmeerzeugungsgeschwindigkeit als Funktionen der Stromdichte und (2) schlägt Herangehensweisen zur Optimierung der Elektrodenstrukturen, Membrane und Elektrodenaufstellungen sowie für die Betriebsbedingungen vor [26]. Die Analyse der Ergebnisse in Art. [26] zeigt, dass der Wert des Parameters  $n$  mit der Abfall des MTÜ stark abnimmt. Aus diesem Grund muss die Elektrodenstruktur optimiert, die  $\text{O}_2$ -Konzentration erhöht und/oder die Temperatur erhöht werden, um die MTÜ und damit die  $n$ -Werte zu reduzieren [26].

Die *Beschreibung des Modells* kann aus der Abb. 4.3 und mit Hilfe der Gleichungen 4.16, 4.17, 4.18 und 4.19 abgeleitet werden. Der Zusammenhang zwischen  $E$  und  $j$  in den niedrigen und mittleren  $j$  Region (aktiviert und ohmsch kontrolliert) einer PEMFC kann durch die folgenden Gleichungen gezeigt werden [26]:

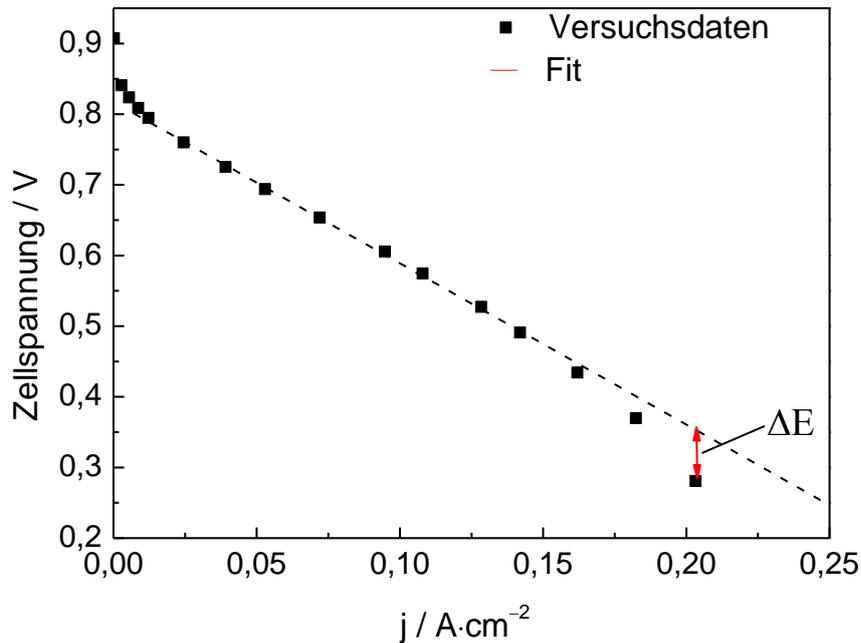
$$E = E_0 - b \cdot \log(j) - R \cdot j \quad \text{Glg. 4.16}$$

und

$$E_0 = E_r + b \cdot \log(j_0) \quad \text{Glg. 4.17}$$

- $E_r$  – reversibles Potential für die BZ,
- $j_0, b$  – Tafel-Parameter für die ORR,
- $R$  – Widerstand, der die lineare Variation der  $E$  mit  $j$  verursacht.

Das Zellpotential fällt viel schneller in den hohen Stromdichtenbereichen, als es aus der Glg. 4.16 resultieren würde.  $\Delta E$  bedeutet die Differenz zwischen dem beobachteten und aus der Gleichung 4.16 berechnetem  $E$  bei einem gegebenen Stromdichtenwert und liefert einen geschätzten Wert der Massentransportüberspannung in diesem Bereich, verursacht aufgrund der MTH. Die allgemein akzeptierten Ursachen für die MTH sind die Veränderungen an der Porosität und/oder an der Gewundenheit in der Diffusionsschicht der Elektrode oder die Präsenz der Wassertropfen oder -filme in der Diffusionsschicht. Laut Art. [26] ist der Plot von  $\Delta E$  (die Differenz zwischen dem erwarteten  $E$ -Wert aus der Glg. 4.16 und dem experimentellen Wert) vs.  $\log(j)$  linear. Aus diesem Grund muss  $\Delta E$  wie eine exponentielle Funktion der Stromstärke dargestellt werden (Glg. 4.18):



**Abb. 4.3:** Modellierung von Zellspannung vs. Stromdichte. Kennlinien mit der Verwendung der Glg.4.16 aus Art. [26]

$$\Delta E = m \cdot \exp(n \cdot j) \quad \text{Glg. 4.18}$$

und

$$\Delta E = m \cdot j^n \quad \text{Glg. 4.19}$$

$m$  und  $n$  beschreiben die MT-Überspannungen als die Funktion der Stromdichte und können durch eine nichtlineare Regressionsanalyse erhalten werden. Auch eine andere Glg. 4.19 wurde laut [26] vorgestellt, die Glg. 4.18 ergibt aber bessere Fitergebnisse. Eine Kombination der Gleichungen 4.16 und 4.18 ergibt die Glg. 4.20, welche den gesamten Stromdichtenbereich beschreibt:

$$E = E_0 - b \cdot \log(j) - R \cdot j - m \cdot \exp(n \cdot j) \quad \text{Glg. 4.20}$$

Für ein besseres Verständnis der elektrodenkinetischen- und MT-Parametern ist eine Korrelation zwischen den Glg. 4.16 und 4.20 notwendig. Durch die Linearisierung des exponentiellen Teils aus der Glg. 4.20 für die niedrigen  $j$ -Werte reduziert sich die Gleichung 4.20 auf:

$$E \approx (E_0 - m) - b \cdot \log(j) - (R + m \cdot n) \cdot j \quad \text{Glg. 4.21}$$

Ein Vergleich der Koeffizienten der einzelnen Teile aus der Glg. 4.16 ergibt:

$$E_{0,1} = E_{0,5} - m \quad \text{Glg. 4.22}$$

$$b_1 = b_5 \quad \text{Glg. 4.23}$$

und

$$R_1 = R_5 + m \cdot n$$

**Glg. 4.24**

Die Indizes 1 und 5 zeigen, dass die Parameter aus den Gleichungen 4.16 und 4.20 stammen [20], (1 = Glg. 4.16 und 5 = 4.20). Da die  $m$ - und  $n$ -Werte positiv sind, führt das Fitten mit Hilfe der Gleichung 4.20 zu höheren Werten für  $E_0$  und zu niedrigeren Werten für  $R$ ; die Tafel-Neigung bleibt unverändert. Im Art. [26] wurden folgende Werte verwendet für  $O_2$ , 60°C und 1 atm:

$$E = 0,97 \text{ V}, b = 0,06 \text{ V} \cdot \text{dec}^{-1}, R = 0,259 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2, m = 0,0125 \text{ V}, n = 2,1 \text{ cm}^2 \cdot \text{A}^{-1}.$$

$m$  und  $n$  beschreiben die MTH. Aus den erhaltenen Werten [26] ergibt sich keinerlei Abhängigkeit der  $m$ - und/oder  $n$ -Werten von den physikochemischen Parametern, wie Temperatur und Druck. Eine Interpretation der  $m$ - und  $n$ -Werte ist notwendig für das Verständnis der MTH und für die Wirkung der Variation der  $m$ - und  $n$ -Werte auf das Zellpotential vs. Stromdichte-Verhalten. Für deren theoretische Evaluation wurden die Parameter  $E_0$ ,  $b$  und  $R$  als konstant gesetzt, nur die  $m$ - und  $n$ -Werte wurden variiert.  $m$  beeinflusst den linearen Bereich des  $E$  vs.  $j$  Plot und die Stromdichte, wo die Kennlinie von der Linearität abweicht.  $n$  hat eine Hauptwirkung auf die Kennlinie nach der linearen Region, auf den schnellen Abfall der  $E$  mit den steigenden Stromdichten, in der Haupt-MT-Region.  $n$  hat einen geringen Einfluss auf das Gefälle in der linearen Region; sein dominanter Effekt ist die Veränderung des Gefälles in der MT-limitierenden Hauptregion. Als Folge bestimmt  $n$  die Grenzstromdichte.  $m$  ist im Bereich zwischen  $10^{-22}$  V und  $10^{-12}$  V beim minimalen MT. Höhere Werte von  $m$  und  $n$  deuten ganz klar auf MTH bzw. auf signifikante Massentransportüberspannungen.

Etliche Modelle wurden schon entwickelt um das Verhalten von PEMFCs zu beschreiben, besonders mit Luft als kathodischer Reaktant. Sie konnten aber nur in dem Fall analytische Aussagen für das  $E$  vs.  $j$  Verhalten liefern, wenn die MTH vernachlässigbar sind. Die empirische Glg. 4.20 beschreibt sehr genau das Verhalten von  $E$  vs.  $j$  für den ganzen Stromdichtebereich, für verschiedene Temperaturen, Druckwerte und Sauerstoff/Inertgas-Zusammensetzungen. Der Parameter  $n$  hat einen ausgeprägten Einfluss auf MTH, auf den schnellen Abfall des  $E$  mit der steigenden  $j$  bei höheren Stromdichten. Der Parameter  $m$  ist für die steile Steigung in der linearen Region des  $E$  vs.  $j$  Plot verantwortlich, die von den MTH verursacht wurde. Obwohl der Fit des experimentellen  $E$  vs.  $j$  mit der empirischen Gleichung exzellent funktioniert, ist noch eine theoretische elektrodenkinetische Interpretation des exponentiellen Teiles notwendig. Dieses Thema wird noch im Kapitel 9.7 behandelt.

## 5. Brennstoffzellenkomponenten

Die Hauptkomponenten einer PEM-Brennstoffzelle (Abb. 5.1) sind die Membran-Elektroden-Einheit (Anode-Membran-Kathode) und die strukturierten Trennplatten (Bipolarplatten, Flowfields). Die Trennplatten übernehmen teilweise die Funktionen zum Verteiler der Betriebsstoffe und zum Ableiten des Stroms. Die Membranelektroden-Einheit besteht in der Regel aus einer festen Polymer-Elektrolyt-Membran in Form einer Ionenaustauschermembran, auf der üblicherweise auf beiden Seiten zunächst eine Katalysatorschicht mit einer Gasdiffusionsschicht (GDL) und einer Stromsammelschicht angeordnet wird. Die Katalysatorschicht besteht in der Regel aus einer Mischung aus Katalysatorträger und Katalysator. Als Katalysatorträger können Ruß oder andere Kohlenstoffmaterialien fungieren, die aus unterschiedlichen Prozessen gewonnen werden können und dadurch bedingt unterschiedliche Oberflächeneigenschaften aufweisen. Gegebenenfalls kann die Gasdiffusionsschicht auch gleichzeitig die Funktion des Stromsammlers mit übernehmen.

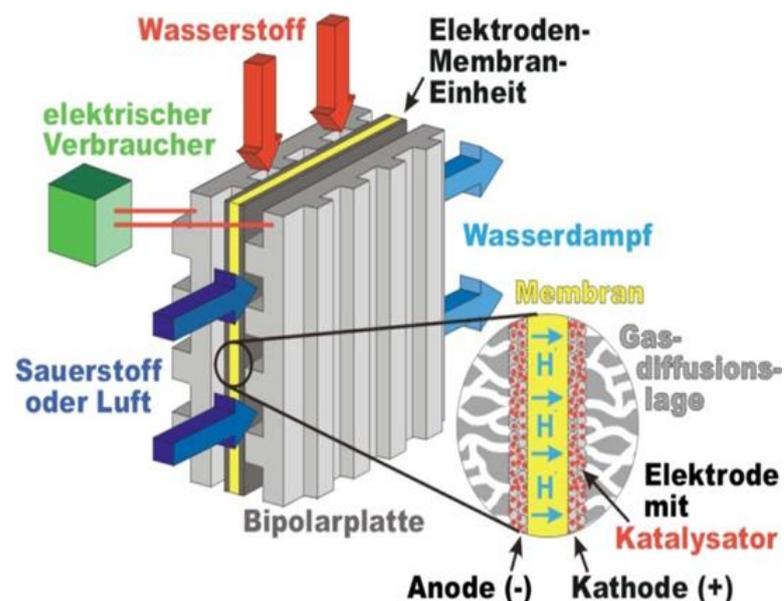


Abb. 5.1: Aufbau und Komponenten einer PEM-Brennstoffzelle [27]

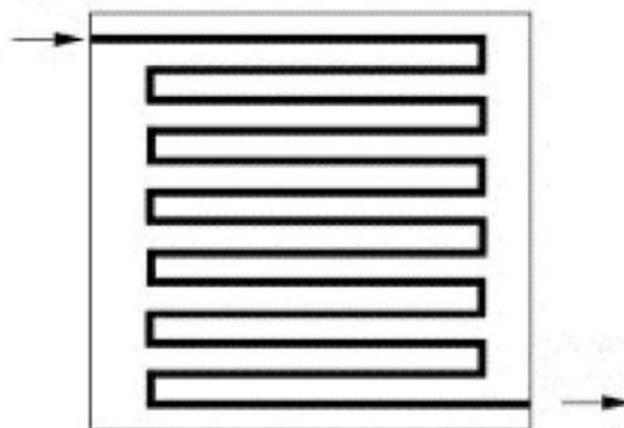
### 5.1 Bipolarplatten. Flowfield

Die elektrische Verschaltung der Einzelzellen im Stack geschieht mit Hilfe der Bipolarplatten (BPP). Aus diesem Grund müssen sie aus elektrisch leitfähigen Materialien hergestellt werden. Weitere Funktionen der BPP sind die räumliche Trennung der Einzelzellen im Stack, die Zuführung und Verteilung der Reaktanten (Wasserstoff und Sauerstoff) auf den Elektrodenflächen, die Austragung der Reaktionsprodukte aus den Elektrodenräumen und die Ableitung der entstehenden Reaktionswärme an einen Kühlkreislauf. Optimierte BPP müssen bestimmte Kriterien erfüllen, wie gute elektrische und thermische Leitfähigkeit, Gasdichtigkeit, minimales Volumen und Gewicht, niedrige Material- und Herstellungskosten. Die BPP müssen den korrosiven Bedingungen bei Temperaturen von bis zu 100°C widerstehen.

Da Stähle und viele andere Metalle sich nur bedingt für diesen Zweck eignen, stellen die BPP die Hälfte der Gesamtkosten von PEMFCs dar. Grafit ist eine weitere Option für die Herstellung, hat aber den Nachteil, dass er mit einem spanenden und teuren Verfahren verarbeitet wird. Um die Kosten zu reduzieren, werden die BPP aus Grafit-Kompositen durch Heißpressen und Spritzguss, wie sie in der Kunststoffverarbeitung etabliert sind, verarbeitet. Diese beiden Verfahren ermöglichen heute eine kostengünstige und serienmäßige Herstellung von BPP aus Grafit-Kompositen. Die Leitfähigkeit der so hergestellten BPP erreicht nicht die von kompaktem Grafit, ist aber für kleinere BZ ausreichend. Andere Alternativen für mögliche Materialien für BPP sind aus Grafit/Kunststoff, Titan, Aluminium, nichtrostendem Stahl und dessen Legierungen, bzw. mit Gold beschichtet oder verschiedene Metalllegierungen (z. B. Nickel- oder Eisen-basierte Legierungen) [14].

Unter einem Flowfield (FF, Abb. 5.2) versteht man den Kontaktbereich zwischen der BPP und der Membran-Elektroden-Einheit (MEA). Die Mengenverhältnisse der verwendeten Reaktanten in einer BZ sind sehr stark von der Ausführung des FF abhängig. Die mikrostrukturierte FF-Geometrie der BPP in diesem Bereich dient dazu, die Reaktanten möglichst gleichmäßig und an jeder Stelle an die Gasdiffusionsschicht und an die Membrane zu bringen, im Weiteren zu einer möglichst maximalen Reduzierung der Druckverluste, bzw. zur Gewährleistung eines optimalen Gasdurchsatzes. Heutzutage werden folgende FF-Geometrien verwendet: Serpentinform, ineinandergreifende/verzahnte Form und Parallelform.

Die *Serpentinform* hat gewisse Vorteile. Der Strömungsweg ist hier vom Anfang bis zum Ende konstant, dadurch wird der Gasdurchsatz durch ein Hindernis (z. B. Wassertropfen) nicht behindert. Beim Auftreten eines Hindernisses stellt sich ein Druckabfall/Strömungsverlust ein, weil die Reaktionsgase gezwungen werden dieses Hindernis zu umgehen, während das Reaktionsgas durch die poröse Schicht zur Gasdiffusionsschicht oder Membrane tritt. Dann tritt es wieder in den Strömungskanal ein. Bei der Ausgleichung des Druckabfalls durch Erhöhung des Gasdrucks geht keine Reaktionsfläche verloren [27]. In Rahmen dieser Arbeit wurde diese Art von Flowfield verwendet (Abb. 5.2).



**Abb. 5.2:** Serpentinform [27]

## 5.2 Gasdiffusionselektroden (GDE)

GDEs bestehen gewöhnlich aus zwei oder drei Schichten: eine GDL (Gasdiffusionsschicht (GDL), hydrophobe Trägerschicht aus Kohlefasern) mit oder ohne MPL (mikroporöse Schichten, microporous layer) auf der Oberfläche und einer aufgetragenen Katalysatorschicht CL (catalyst layer). Die aufgetragenen CL bestehen in der Regel aus einer Katalysatorträger-Schicht, wie Ruß, CNT (Carbon Nanotubes), GML oder anderen leitfähigen Kohlenstoffkompositen, kohlenstoffgeträgerten Edelmetallkatalysatoren (gewöhnlich Pt oder Pt-Legierungen) und einem Ionomer (gewöhnlich Nafion®). Ionomere fungieren hierbei als Polymer-Binder, als Ionenleiter innerhalb der CL und gewährleisten die mechanische Stabilität dieser Schicht. Für die Minimierung der Überspannungen und damit der Spannungsverluste im BZ-Betrieb müssen beide Elektroden jeweils eine große aktive Oberfläche haben. In diesem Fall entspricht diese große aktive Oberfläche einer ausgedehnten Dreiphasenzone (DPZ) im Elektrodeninneren, wofür eine hohe spezifische Oberfläche des eingesetzten Katalysatormaterials erforderlich ist. Das Katalysatormaterial muss sich in der DPZ befinden, seine gesamte Oberfläche muss elektrisch kontaktiert werden, bzw. mit Elektrolyt und mit den Reaktantgasen in Kontakt kommen. Die DPZ besteht aus den Edukten und Produkten, wie Gas und Wasser, den Elektrolyten und dem Katalysator, der gleichzeitig auch die Funktion des Stromableiters übernimmt. Neben der katalytischen Aktivität einer Elektrode ist gleichzeitig der elektrische und ionische Kontakt, bzw. der Kontakt zu den Gasen erforderlich, damit die Elektrode einwandfrei funktioniert. Häufig werden diese Elektroden, besonders die Kathoden, mit PTFE versetzt, um das Eindringen wässriger Produkte in die für den Gastransport benötigte poröse Elektrodenstruktur zu verhindern. Die Transportprozesse, die an den Elektroden ablaufen, werden sehr stark von den Eigenschaften der mikroporösen Diffusionsschicht beeinflusst.

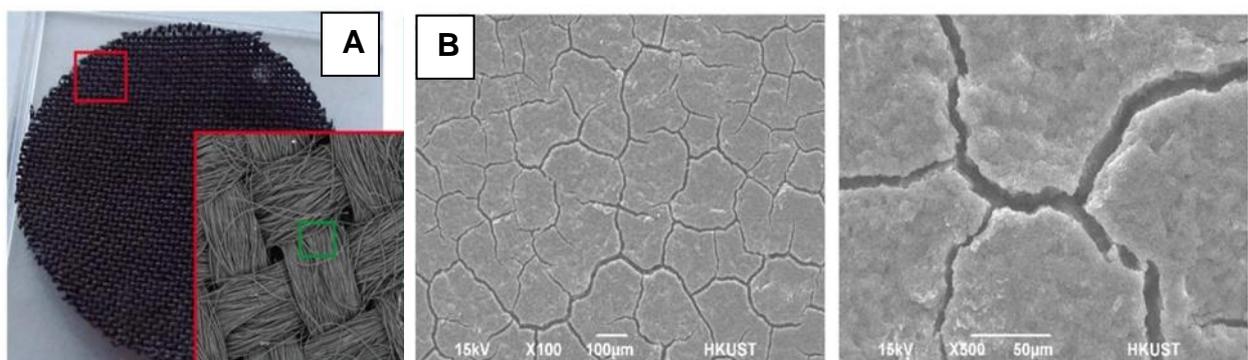
Heute sind zwei Wege bekannt, um Katalysatorschichten auf Gasdiffusionselektroden zu bringen. Nach der konventionellen Methode werden die Katalysatorpartikel zuvor auf Kohle reduziert (z. B. Polyol-Methode), welche in Suspensionen von verschiedenen organischen Lösungsmitteln, nach Zugabe von Ionomer und eventuell noch andere Bindermaterialien oder Additiven, auf GDL aufgebracht werden. Die Ionomere spielen eine wichtige Rolle in der Dispersion, nämlich die Verbesserung des ionischen und elektrochemischen Kontaktes des Katalysators innerhalb der Katalysatorschicht. Die Katalysatorpasten oder -pasten werden mit einer gewählten Beschichtungsmethode auf die GDL aufgebracht: Rakeln, Sprühen, Sputtern, Spiral-/Tiefdruck, Vorbeschichtung, Perfluorierung. Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Rakelverfahren angewendet.

Die zweite Methode ist die elektrochemische Katalysatorherstellung durch Abscheidung. Zu dieser Methode gehören die elektrochemischen Abscheidungsmethoden von Katalysatoren auf kohlenstoffbasierenden GDLs (s. Kap. 6.1.2, 8.8.3, 9.4.2 und 9.6.3).

### 5.2.1 Gasdiffusionsschichten (GDL oder GDS)

Eine Gasdiffusionsschicht (GDS, GDL, Gas Diffusion Layer) bedeutet eine Zwischenschicht zwischen Gehäuse und Elektrode. Die Aufgaben der GDL in den PEMFCs sind: Zufuhr und Verteilung der gasförmigen Reaktanten, die über die Gaskanäle zugeführt werden, Kontaktierung, Herstellung einer guten elektrischen Verbindung zur Elektrode auch zwischen den Stegen der Gaskanäle, gute thermische Leitfähigkeit, Abfuhr der entstehenden flüssigen oder gasförmigen Reaktanten, bzw. des Reaktionswassers, eine hohe chemische, elektrochemische, thermische und

mechanische Stabilität unter den Betriebsbedingungen innerhalb der Zelle, mechanischer Ausgleich des auf die Membran wirkenden Drucks, bzw. eine poröse Struktur. Sie müssen durchgängig sein für alle Edukte und Produkte einer BZ. Bei der Herstellung einer BZ werden üblicherweise die entsprechenden GDLs mit Katalysatorträger und Katalysator beschichtet (oder alternativ eine Katalysatorschicht auf die Membran aufgebracht) und anschließend mit der Membran verpresst. Im Rahmen dieser Arbeit wurden für die PEMFCs Elektroden, Anode und Kathode, GDEs hergestellt und verwendet, bei denen der Katalysatorträger und der verwendete Katalysator auf die Oberfläche einer gewebten GDL (Gewebe aus Kohlenstoff-Fasern, Carbon Cloth) aufgebracht wurde. Zu deren Vorteilen gehören die poröse Struktur und die Gas- und Feuchtedurchlässigkeit, die zur Befeuchtung der Membran dienen bzw. die elektrische Leitfähigkeit, um die Elektroden zu den Grafitplatten zu leiten. Die GDL wird meist mit einem variablen Anteil PTFE imprägniert, um ein Fluten des Materials und damit eine Herabsetzung der Gasdurchlässigkeit zu vermeiden. Um den Kontakt des groben Gewebes mit der Elektrode zu verbessern, wird die auch mit einer mikroporösen Schicht aus Ruß behandelt (Abb. 5.3.a). Die *gewebten Gasdiffusionslagen*, die auch als Kohlenstoffgewebe bezeichnet werden, werden sowohl als Rohmaterial, als auch in der hydrophobierten Form hergestellt. Das Wassermanagement in der GDE beeinflusst sehr stark die Leistungsfähigkeit einer PEMFC. Um den Transport der Reaktantgase und damit auch die Leistung der Zelle zu optimieren, werden die verwendeten GDLs (schon hydrophobe Kohlenstoffschichten) mit PTFE vor allem für die Kathodenseite zusätzlich hydrophobisiert (5% bis 30% PTFE) [14]. Zur weiteren Verbesserung des Wassermanagements werden Deckschichten (MPL) bei GDLs verwendet. Diese dienen noch zusätzlich zu einer besseren Verteilung der Katalysatorpartikeln auf der Elektrodenoberfläche und bestehen aus Kohlenstoff- oder Grafitpartikeln, gemischt mit einem hydrophoben, polymeren Binder, gewöhnlich PTFE oder Polyvinylidendifluorid (PVDF). Deren Aufgabe ist die Optimierung des Wassermanagements, da sie das flüssige Wasser vom Katalysator ins Innere der GDLs abtransportieren und den elektrischen Kontaktwiderstand zwischen der GDL und der angrenzenden Katalysatorschicht reduzieren. Im ersten Schritt wird eine Paste aus dem Bindermaterial und aus Ruß- oder anderen Kohlenstoffpartikeln hergestellt und auf die GDL aufgetragen. Die Erhaltung einer sog. „mud-cracked“ Struktur (Abb. 5.3.b) sowie eine definierte Porenstruktur sind enorm wichtig, um den Transport des Reaktantgases zum Katalysator zu erleichtern.



**Abb. 5.3:** (A) Gewebte Gasdiffusionsschicht, (B) REM Aufnahme über die Oberfläche einer MPL auf GDL [28]

## 5.2.2 Katalysatorträger

Gewöhnlich werden kohlenstoff-geträgerte Pt-Katalysatoren und Pt-Legierungen verwendet in den PEMFC. Die wichtigsten Gründe dafür sind: i) Die aktive Oberfläche der Katalysatoren wird erheblich erhöht durch die Verwendung des Katalysatorträgers; ii) Die Herstellung von gleichmäßig verteilten und sehr gut dispergierten Katalysatoren ist relativ einfach, wenn die Katalysatorbeladung 30% überschreitet (für bessere PEMFC Reaktionen sind höhere Katalysatorbeladungen notwendig); iii) Kohlenstoff besitzt ausreichende elektronische Leitfähigkeit und Stabilität unter den PEMFC Betriebsbedingungen; iv) Die kohlenstoff-geträgerten Katalysatoren sind stabiler als die nicht geträgerten Katalysatoren in Hinsicht auf die Katalysatoragglomeration unter PEMFC Betriebsbedingungen [14].

Die Katalysatorschicht bei den BZ besteht normalerweise aus zwei Schichten: aus dem Katalysator und aus einer Katalysatorträgerschicht, worauf der Katalysator aufgetragen ist. Die häufigsten verwendeten BZ-Katalysatoren sind Platin, Platin-Ruthenium oder andere Platin-Legierungen. Die Trägermaterialien haben eine Partikelgröße im Bereich von etwa 50 bis 300 nm, die Katalysator- oder Platin-Partikel dagegen sind aber viel kleiner, zwischen ca. 2–5 nm, damit sie eine möglichst große spezifische Oberfläche des Aktivmaterials erhalten. Kleine Partikel sind nicht stabil genug und bilden Agglomerate unter PEMFC Betriebsbedingungen. Die Trägermaterialien spielen dabei eine entscheidende Rolle, da sie über ihre Leitfähigkeit und Oxidationsstabilität maßgeblich die Leistungsfähigkeit und die Haltbarkeit der Katalysatoren bestimmen. Als Katalysatorträger für BZ-Katalysatoren werden am meisten Ruß-Sorten wie Vulcan<sup>®</sup> XC-72, Ketjen Black, einschließlich Furnace-Ruß und Acetylschwarz verwendet. Der Vorteil dieser Katalysatorträger sind ihre verhältnismäßig geringen Kosten, gute elektrische Leitfähigkeit und eine poröse Struktur bei der Schichtherstellung. Die poröse Struktur ist wichtig, damit der Durchtritt und Transport von Reaktanten und Reaktionsprodukten zur und von der Reaktionsstelle ermöglicht wird und keine Massentransporthemmungen entstehen. Das häufigste Problem in der Praxis ist die Lebensdauer der BZ-Elektroden und damit der BZ. Dieses Problem kann teilweise auf die Oxidation des Katalysatorträgers und des Katalysators an der Anode und/oder der Kathode zurückgeführt werden.

Es wird viel Forschungsarbeit geleistet für die Entwicklung verbesserter Katalysatorträger, welche die Korrosion/Oxidation des Katalysatorträgers in der BZ reduzieren oder sogar ganz vermeiden. Als Folge des Oxidationsprozesses lösen sich die Katalysatorpartikel vermutlich von dem oxidierten Katalysatorträger, auf dem sie adhärirt sind. Als Folge des Oxidationsprozesses, der zur „Alterung“ der Katalysatorpartikeln und des Trägers führt, verlieren der Katalysator und der Träger den elektrischen Kontakt mit dem Katalysatorträger. Dies führt zur Minderung der katalytischen Nettoaktivität der Partikeln und zu einer Verringerung des Leistungsvermögens der BZ. Die Degradation des Trägers und Katalysators während des BZ-Betriebes, besonders an der Kathodenseite, ist auch in der Literatur häufig erwähnt. Zu den Ursachen gehören:

1. die Ablösung des Platins von der Kathode,
2. die Diffusion des Platins in die Polymer-Elektrolyt-Membran und
3. die Abscheidung des Platins in eine reduzierende Atmosphäre.

Um diese Probleme zu beheben, werden andere, stabilere kohlenstoffartige Trägermaterialien erforscht (s. Kap. 7). Eine sehr gängige Methode ist die Grafitisierung des Kohlenstoffträgers, die thermische Behandlung des Kohlenstoffes über 2000°C. Diese Methode ist verbreitet um die Stabilität des Kohlenstoffes zu erhöhen, ist aber mit dem Nachteil verbunden, dass dadurch die spezifische Oberfläche des Kohlenstoffes verringert wird und damit auch die Fähigkeit, Pt

ausreichend zu dispergieren. Kohlenstoffträger, welche für die Automobilbereich eingesetzt werden, müssen eine aktive Oberfläche  $> 100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  besitzen, um die notwendige Pt-Beladung für diese Anwendung gewährleisten zu können. Trotzdem ist die Lebensdauer dieser grafitierten Träger nicht ausreichend genug für diese Anwendung.

### 5.2.3 Katalysatoren

Die Membran hat mehrere Funktionen bei der PEMFC: sie ist der Elektrolyt, wirkt als Separator für die meistens gasförmigen Reaktanten und übernimmt in einigen Fällen die Funktion des Katalysatorträgers für die anodischen und kathodischen Elektrokatalysatoren. Beide Elektroden müssen jeweils eine große Oberfläche besitzen, um Überspannungen zu vermeiden, bzw. die Oberflächen müssen elektrisch kontaktiert sein mit Elektrolyt und Gas. Der meist verwendete Katalysator für die PEMFCs ist Platin, da dieses Metall eine hohe Adsorptionsfähigkeit für Wasserstoff nachweist. Die Platinteilchen, die als BZ-Katalysatoren verwendet werden, werden durch ein bestimmtes Syntheseverfahren hergestellt, damit sie eine extrem kleine Teilchengröße (zwischen 1–5 nm) erreichen können. Daraus ergibt sich eine sehr große spezifische Oberfläche, in der Größenordnung von  $250\text{--}300 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . Wenn die Herstellung der Metallpartikeln dieser Größe gelingt, dann befinden sich  $\sim 60\%$  der Atome im Oberflächenbereich, die das Zentrum bilden, an denen die chemische Reaktion katalytisch aktiviert wird. Bei einer optimalen Funktion der Katalysatoren sind  $60\%$  der Atome Oberflächenatome und  $40\%$  sind Volumenatome, die sich im Inneren der Nanopartikeln befinden.

Die NT- $\text{H}_2$ -PEMFCs benötigen aufgrund der verlangsamten Reaktionskinetik, sowohl auf der Anoden- als auch auf der Kathodenseite, einen elektrochemischen Katalysator, um die Aktivierungsenergie zu senken. Die meist verwendeten Pt- und Pt-Legierungskatalysatoren konnten bislang noch von keinen anderen Katalysatoren ersetzt werden, da ihre hohe Aktivität noch keine anderen Katalysatoren erreichen konnten (nanoskaligen Pt-Partikel, high-surface area platinum catalysts). Durch ihre große Pt-Oberfläche gewährleisten sie eine hohe Aktivität für Wasserstoff-Oxidation sowie Sauerstoff-Reduktion (ORR), bzw. die gute elektrische Leitfähigkeit und eine gute thermische und elektrochemische Stabilität unter den Betriebsbedingungen der BZ. Da die Platinpreise sehr hoch sind, werden immer neue Wege gesucht um die verwendete Platinbeladung zu reduzieren oder das Pt mit anderen Katalysatoren zu ersetzen. In den letzten Jahren ist die Katalysatorbeladung stark gesunken, zur heutigen Zeit liegt sie unter  $0,5 \text{ mg}$  Edelmetall pro  $\text{cm}^2$ . Die Reduzierung der Edelmetallbeladung gehört weiter zu den Forschungszielen, das heißt, dass mit niedrigerer Katalysatorbelegung mit einer weiteren Erhöhung der Oberfläche gerechnet werden kann. Eine weitere Problematik des Katalysators ist die Katalysatorvergiftung, wobei der Katalysator im Dauerbetrieb durch Schwefel vergiftet werden kann. Deshalb muss man auf die Reinheit des Wasserstoffs unbedingt achten, vor allem hinsichtlich Schwefel (S-Gehalt  $< 1 \text{ ppm}$ ), aber auch für andere Anteile, die in den Reaktionsgasen auftreten können. Für die Katalysatorvergiftung gelten folgende Grenzwerte: CO  $< 10\text{--}100 \text{ ppm}$ , Methanol  $\text{CH}_3\text{OH}$   $< 0,5\%$ , Methanal (Formaldehyd)  $\text{CH}_2\text{O}$   $< 0,5\%$  ( $\text{CO}_2$  verträglich). Ein anderer Aspekt ist die Lebensdauer der BZ-Elektroden und die CO-Toleranz der verwendeten Katalysatoren. Da Pt den Korrosionsprozess beschleunigt und CO ein Gift für den Pt-Katalysator ist, wurden zwecks Optimierung neue Katalysatoren und Legierungen für katalytische Zwecke ausprobiert.

Berichtet wurde für die PEMFC-Systeme über die höhere Aktivität und Stabilität der ersten Pt/Co/Cr-, Pt/Rh/Cr- und Pt/Rh/Fe-Legierungen. Eine häufig verwendete Legierung, die sich bei

den PEMFCs gut bewährt hat, sind gut dispergierte Pt/Ru-Partikel auf kohlenstoffartigen Trägern. Diese Legierung ist Standard Anodenkatalysator geworden und hat den Vorteil, dass sie eine erhöhte CO-Toleranz besitzt und die Lebensdauer der BZ-Elektroden verlängert. Weiterer Vorteil besteht in den niedrigeren Material- und Herstellungskosten, die zur Senkung der Gesamtkosten der BZ beitragen. Es wurden weitere Reihen von Untersuchungen durchgeführt mit anderen Pt-Legierungen, wie Pt/Mn, Pt/Ru, Pt/Co, Pt/Cu, Pt/Ni, Pt/Fe, Pt/Cr, Pt/Sn und Pt/Au [14, 29, 30]. Die Pt-Co-Legierungen zeigen zwar die besten Aktivitäten bezüglich der ORR. Sie sind aber mit dem Nachteil verbunden, dass die Langzeitstabilität dieses Katalysators unter den sauren Bedingungen dieser BZ nicht gegeben ist. Als Folge löst sich das Cobalt mit der Zeit aus der Legierung heraus.

### 5.3 Membrane

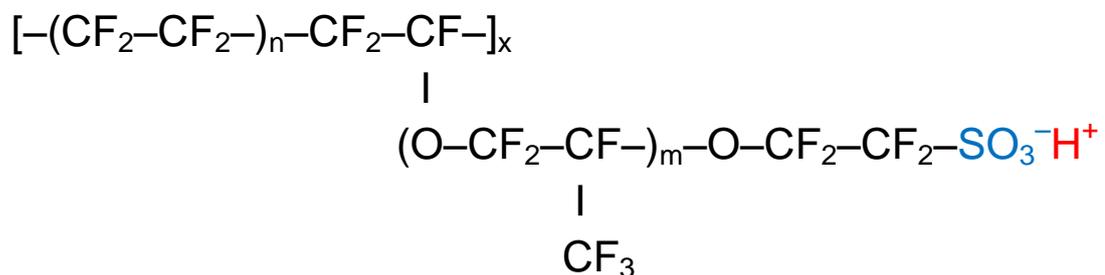
In jedem Temperaturbereich werden verschiedenen Membranen in den verschiedenen PEMFC-Typen verwendet. Die Hersteller und Membrantypen für die verschiedenen Handelsnamen sind in der Tabelle 2 zusammengefasst:

**Tabelle 2:** Hersteller und Handelsnamen der gängigsten perfluorierten Membranen

Handelsname	Hersteller	Membrantyp
Nafion <sup>®</sup> XR	DuPont	Perflourosulfonsäure
Nafion <sup>®</sup> CR	DuPont	Perfluorocarboxylsäure
Flemion <sup>®</sup> XR	Asahi Glass	Perflourosulfonsäure
Flemion <sup>®</sup> CR	Asahi Glass	Perfluorocarboxylsäure
Aciplex <sup>®</sup> XR	Asahi Chemical	Perflourosulfonsäure
Aciplex <sup>®</sup> CR	Asahi Chemical	Perfluorocarboxylsäure
Fumapem <sup>®</sup> F	FumaTech	Fumion F Polymer <sup>™</sup> , Copolymer-Tetrafluoroethylen-und Perfluoro-3,6-dioxa-4-methyl-7-octensulfonsäure
Filmtec <sup>®</sup>	Dow Chemical	Perflourosulfonsäure

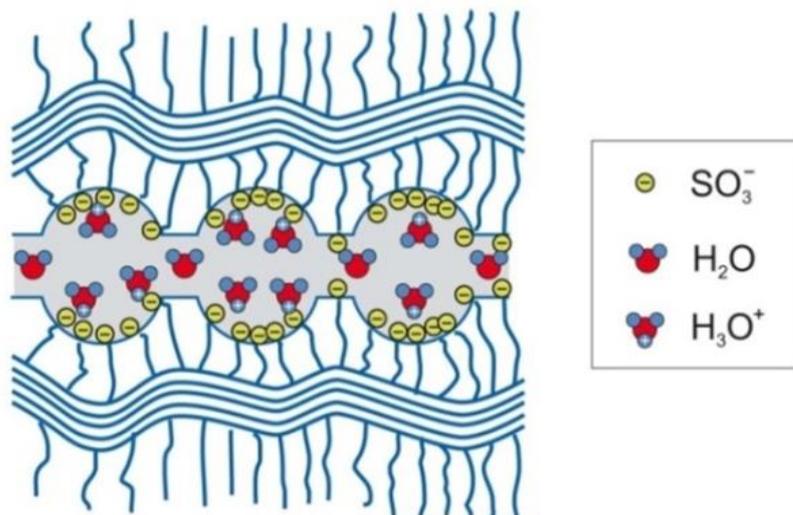
In den NT-H<sub>2</sub>-PEMFCs wird Nafion<sup>®</sup>-Membran verwendet, welche von der Firma DuPont als eine Modifikation von Teflon entwickelt wurde [14]. Nafion<sup>®</sup> ist eine Kationenaustauscher-Membran und gehört zu den perfluorierten, sulfonsäurefunktionalisierten Polymermembranen (PFSA: perfluorated sulfonic acid membrane). Die PFSA-Membranen wurden ursprünglich in der Chlor-Alkali-Elektrolyse verwendet, später für die BZ-Anwendungen weiterentwickelt. Weitere Handelsnamen von PFSA-Membranen sind: Aquivion<sup>®</sup>, Flemion<sup>®</sup>, Aciplex<sup>®</sup>, Fumapem<sup>®</sup>, Dow. Die PFSA-Membranen sind protonleitende Membranen, die aus einem protonleitenden Polymer, meist Nafion<sup>®</sup>, bestehen. Nafion<sup>®</sup> wird in verschiedenen Membrandicken angeboten. Häufig sind die Materialien Nafion<sup>®</sup> 115 und 117, sie unterscheiden sich hauptsächlich in der Foliendicke (~180 µm). Die dünnsten Nafion<sup>®</sup>-Membranen sind NRE-212 bzw. NRE-211 mit einer Dicke zwischen 25–50 µm. Nafion<sup>®</sup> wird auch als Lösung vertrieben, in der der Stoff in kolloidaler Form in einer Mischung aus aliphatischen Alkoholen vorliegt. In diesem Fall wird sie als Bindemittel für Elektroden verwendet. Eine dritte Form sind Nafion<sup>®</sup>-Pellets, sie werden als Katalysatoren für Festbett-Reaktoren genutzt. Die Nafion<sup>®</sup>-Membranen von DuPont, welche in dieser Arbeit verwendet wurden, haben ihre eigene Nomenklatur, z. B. die Bezeichnung Nafion<sup>®</sup> 212, welche am häufigsten verwendet wurde, kann folgendermaßen erklärt werden: die ersten 2 Zahlen (21) bedeuten das Äquivalentgewicht (EW) des Nafions<sup>®</sup> (2100 g Nafion<sup>®</sup>·mol<sup>-1</sup> Sulfonsäuregruppen) und die dritte Zahl bedeutet die Membrandicke in Milliinch (1 Milliinch = 25,4 µm): 2 x 25,4 µm = 50,8 µm.

Nafion<sup>®</sup> besteht aus einem PTFE (Polytetrafluorethylen)-artigen Hauptgerüst, woran kovalent angegliederte Schwefelsäuregruppen angebunden sind (Abb. 5.4). Die SO<sub>3</sub>-Gruppen haben eine stark negative Polarität, aufgrund deren sich die Wassermoleküle dort bevorzugt anlagern. Die Länge der Tetrafluorethylenkette (TFE) ist variabel, deshalb unterscheiden sich verschiedene Nafion<sup>®</sup>-Produkte von unterschiedlichen Herstellern. Normalerweise wird das EW der Membran angegeben, d.h. Gramm trockenes Polymer auf ein Mol Säure-Endgruppen, bestimmt durch die Anzahl der TFE-Einheiten des Grundgerüsts pro hydrophile Seitenkette. Nafion<sup>®</sup> mit einem EW von 1100 enthält durchschnittlich für alle 6,5 TFE-Einheiten eine hydrophile Säuregruppe. Je höher der Anteil an Säuregruppen ist, desto mehr steigt die Protonenleitfähigkeit und sinkt die mechanische Stabilität, da die Wasserlöslichkeit des Polymers dadurch besser wird. Nafion<sup>®</sup> verhält sich hygroskopisch und ist in der Lage, Wasser aus der Luftfeuchtigkeit aufzunehmen.



**Abb. 5.4:** Primärstruktur einer Nafion<sup>®</sup>-Membran;  $n = 5-13,5$ ;  $x \sim 1000$ ;  $m \sim 1$  [24]

Im BZ-Betrieb nehmen die verwendeten Membranen auch Wasser auf, wodurch eine Trennung zwischen dem hydrophoben Hauptgerüst und den hydrophilen Seitenketten entsteht. Bei höherem Wassergehalt (50 Gew.-%) nimmt die Dicke der Membran um ca. 10% zu. Die Quellung der Membran liegt daran, dass die eingelagerten Wassermoleküle von der hydrophoben PTFE-Kette abgestoßen und von den SO<sub>3</sub><sup>-</sup> Gruppen angezogen werden. Als Folge dessen bilden sich wassergefüllte Kanäle innerhalb des Materials aus (siehe Abb. 5.5).



**Abb. 5.5:** Sekundärstruktur von Nafion<sup>®</sup>, schematische Darstellung eines Nafion<sup>®</sup>-Kanals [31]

Die Nähe des Wassers führt zur Dissoziation der Säuregruppen, wobei sie ein Proton abspalten, das sich dann an das Wassermolekül heftet und ein Hydroxonium Ion  $\text{H}_3\text{O}^+$  bildet. Die sehr beweglichen Protonen können an benachbarte Wassermoleküle weitergegeben werden. Durch die Reaktion auf der Anodenseite entstehen weitere Protonen, welche nun durch die Membran transportiert werden können. Die Wassermoleküle in den Kanälen sind beweglich und sie werden von der Anoden- auf die Kathodenseite bei hohen Strömen vom Protonenstrom transportiert. Die Ausbildung dieser Kanäle gewährleistet die Protonenleitung. Die  $\text{SO}_3^-$  Gruppen befinden sich auf deren Oberfläche. Die Nafion<sup>®</sup>-Membranen verlieren praktisch ihre Protonenleitfähigkeit über  $100^\circ\text{C}$ , was in der technischen Anwendung in den BZ nachteilig ist. Dies gilt auch für andere perfluorierte Ionenaustauscher wie Flemion- (Asahi Chemical) und Dow-Membrane (Dow Chemical). Deshalb wird die Betriebstemperatur auf ungefähr  $90^\circ\text{C}$  beschränkt.

#### 5.4 Herstellung von Membran-Elektroden-Einheiten (MEA)

Die MEA (Membran-Elektroden-Einheit, Membrane Electrode Assembly) ist das Kernstück der PEMFC. Sie besteht aus zwei GDEs (Elektroden: Anode/Kathode) und aus einer Membran, die gleichzeitig als Elektrolyt fungiert. Deshalb muss sie besondere Eigenschaften aufweisen und nur Protonenleitung zulassen. Die Membran muss damit den Ladungsausgleich bei den stromliefernden Anoden- bzw. Kathoden-Reaktionen gewährleisten und die beiden Halbzellen voneinander separieren. Am häufigsten wird das Membranmaterial NAFION<sup>®</sup> verwendet von der Firma DU PONT entwickelt wurde, mit einer Ionenleitfähigkeit von zwischen  $\sim 50\text{--}100\text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$  und mit den Membrandicken zwischen  $112\text{--}117\text{ }\mu\text{m}$ .

Die wichtigsten Techniken zur MEA-Herstellung sind die CCS- (Catalyst Coated Substrate) und die CCM- (Catalyst Coated Membrane) Technik. Bei der CCS-Technik, die auch im Rahmen dieser Arbeit angewendet wurde, werden zwei GDEs oder CCSs mit einer Membran heiß verpresst. Bei der CCM-Technik hingegen wird eine CCM mit zwei GDLs heiß verpresst. Beim Heißpressen werden die Komponenten in einer Presse unter Druck erhitzt, um dabei einen guten Kontakt zwischen GDL, Katalysatorschicht und Membran herzustellen und zu gewährleisten mit der gleichzeitigen Minimierung der auftretenden Kontaktwiderstände. Den wichtigsten und kritischsten Punkt stellt der Kontakt zwischen der Membran und Katalysatorschicht dar. Der Kontakt zwischen der Katalysatorschicht und dem GDL kann leichter gewährleistet und schwerer zerstört werden. Die gewählte Temperatur ist immer vom verwendeten Ionomer abhängig, aus diesem Grund wird sie genau unterhalb der Glasübergangstemperatur gewählt, wobei sich die Festigkeit der Membranen verringert, aber noch nicht flüssig wird. Diese Eigenschaft ermöglicht die Verbindung der Komponenten, ohne bedeutende Veränderungen der Dimensionen der Membran und ohne das Auftreten eines Kurzschlusses beider Elektroden. Die Presstemperaturen liegen zwischen  $120$  und  $160^\circ\text{C}$  bei den PEMFC Ionomermembranen, bei höheren Temperaturen würde die Zersetzungstemperatur einer der Komponenten erreicht. Der gewählte Pressdruck darf nur in Bereichen liegen, in denen die Struktur der einzelnen Schichten nicht irreversibel komprimiert oder zerstört wird, üblicherweise zwischen  $0,5$  und  $1,5\text{ kN}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Die Dauer des Pressvorganges liegt gewöhnlich, je nach Druck und Temperatur, zwischen  $1$  und  $10\text{ min}$  [10, 32].

## 6. Elektrokatalysatoren: Reaktionsmechanismen, Herstellungsmethoden und Katalysatorträgerung

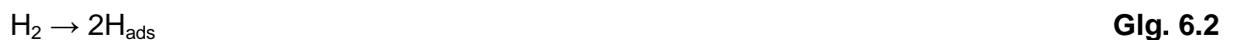
Unter dem Begriff Katalysator versteht man eine Substanz, die die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion erhöht, ohne selbst dabei verbraucht zu werden. Eine Kombination der Katalyse mit der Elektrochemie ist die Elektrokatalyse. Sie beschäftigt sich mit dem Studium von Elektrodenprozessen und von Materialien, die diese Prozesse beeinflussen und begünstigen. Die Art der verwendeten Edukte bestimmt die verschiedenen Reaktionsmechanismen, die während der Katalyse nacheinander ablaufen. Wenn die Atome auf der Oberfläche des Katalysators eine Struktur aufweisen, welche es dem Edukt ermöglicht, Adsorbate mit dem Katalysator zu bilden, handelt es sich um Oberflächenphänomene. Jede Reaktion, bei der eine der chemischen Bindungen gebrochen oder gebildet wird, kann als elektrokatalytische Reaktion betrachtet werden. Die kinetische Aktivität variiert bei unterschiedlichen Elektrodenmaterialien. Die ablaufenden Reaktionen in den PEMFC sind die Reaktionen der Wasserstoff-Entstehung und der Sauerstoff-Reduktion (Hydrogen Evolution/Oxidation Reaction; HER/OR), die aneinander gekoppelt sind:

### Wasserstoffoxidation:

Der Mechanismus der allgemeinen Form der Wasserstoffoxidation:



Die Reaktion kann in Form des Tafel-Volmer-Mechanismus



und in der Form von Heyrovsky-Volmer-Mechanismus interpretiert werden:



Aus den Mechanismen wird klar, dass die Wasserstoffoxidation vom Elektrolyten und auch vom Katalysator bestimmt wird. Die HER/OR verläuft in sauren Elektrolyten sehr schnell und ohne Aktivitätsverluste an Pt-Elektroden [33]. Aus diesem Grund ist es möglich eine geringe Katalysatorbeladung auf der Anodenseite der H<sub>2</sub>-PEMFC zu realisieren [29].

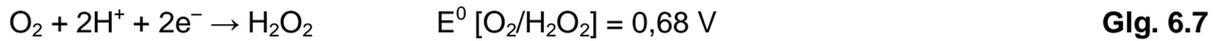
### Sauerstoffreduktion:

Die Sauerstoffreduktion (ORR: Oxygen Reduction Reaction) ist viel komplexer als die HER/OR. Die ORR ist eine Multi-Elektronen-Reaktion und sie besteht aus einer Vielzahl von Schritten mit verschiedenen Intermediaten. Sie besteht aus den folgenden Schritten in saurem Medium [34]:

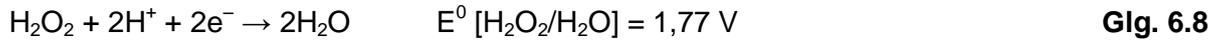
i) direkte Reduktion:



ii) indirekte Reduktion:



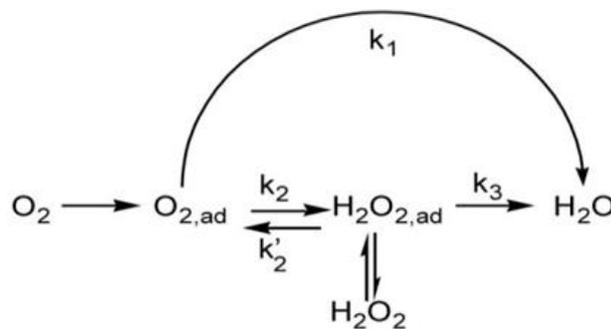
iii) eine weitere Reduktion:



iv) oder eine chemische Zersetzung (Disproportionierung):



Die ORR (Abb. 6.1) verläuft entweder über eine direkte Reduktion zu Wasser oder über eine indirekte Reduktion, wobei Wasserstoffperoxid als Zwischen- oder Nebenprodukt gebildet wird, so dass es sich im Elektrolyten anreichern kann. Eine vereinfachte, schematische Form der ORR [29]:



**Abb. 6.1:** Mechanismus der ORR nach Wroblowa [29]

Der adsorbierte Sauerstoff kann über einer direkten 4-Elektronenreduktion oder über mehrere Schritte mit zwei 2-Elektronen-Reduktionen mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  als adsorbiertem oder gelöstem Intermediat verlaufen. Je nach Elektrodenmaterial, Elektrolyt und Reaktionsbedingungen, kann die Reduktion auf direktem, seriellem oder simultanem Weg verlaufen. Die verschiedenen Reaktionswege können als Konsequenz unterschiedlicher Adsorptionszustände interpretiert werden [29, 34].

## 6.1 Methoden zur Katalysatorherstellung

Viele Methoden für die Herstellung von kohlenstoff-geträgerten BZ-Katalysatoren sind schon angewendet worden. Im Folgenden werden die allgemeinen Herstellungsmethoden von kohlenstoff-geträgerten Platinkatalysatoren vorgestellt: Imprägnierung mit thermischen Reduktion, Ionenaustausch, Kolloidale Methoden, Gasphase, Polyol-Methode, Abscheidungen [35], chemische und elektrochemische Reduktionen. Zu den weniger verbreiteten Methoden gehören Sputtertechniken [36] und Plasmaverfahren [37]. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die chemische Herstellung mittels modifizierter Polyol-Methode und potentiostatischer Abscheidung angewendet.

### i) Katalysatorherstellung durch Imprägnierung

Die Imprägnierung ist die einfachste Herstellungsmethode. Dabei wird die Lösung des Metallsalzes mit Kohlenstoff zusammengemischt und die resultierende Suspension thermisch behandelt um das

Salz zu reduzieren. Diese Herstellungsart ist in größeren Mengen nicht geeignet, hauptsächlich wegen der schlechten Dispergierbarkeit des Kohlenstoffes in wässrigen Lösungen [35].

## **ii) Ionenaustausch**

Die Methode des Ionenaustausches ist für Träger mit vielen Ionenaustauscherstellen geeignet. Ruß-Sorten haben normalerweise nicht genügend Ionenaustauscherstellen für ausreichende Pt-Partikel. Kohlenstoffsorten können zwar behandelt werden um mehrere Pt-Beladungen einzuführen, diese würden den Korrosionswiderstand des Kohlenstoffes reduzieren [35].

## **iii) Kolloidale Methoden**

Die Herstellung von stabilen monometallischen Kolloiden mit verschiedenen Herstellungsmethoden und Stabilisierungsmitteln ist seit längerem bekannt, jedoch nicht für die Herstellung von Pt-basierten BZ-Katalysatoren. Besonders angewendet wurden die kolloidalen Methoden für die Herstellung von bimetallic Katalysatoren mit einer engen Partikelgrößenverteilung und Legierungsstrukturen [35].

## **iv) Dampfphase/Gasphase**

Diese Methoden sind gängig für die Herstellung von kohlenstoff-getragerten BZ-Katalysatoren. Sie können als Pulver gesammelt oder mit Ionomer für die Herstellung der Katalysatorschichten direkt abgeschieden werden [35].

## **v) Katalysatorsynthese mit Hilfe der Polyol-Methode**

Die Polyol-Methode wird zur Synthese von Nanopartikeln verwendet. Dabei werden Polyole, hochsiedende mehrwertige Alkohole [38–40], wie Ethylenglycol, Glycerin oder Diethylenglycol eingesetzt, um die Reaktion voranzutreiben. Die Polyolen haben relativ hohe Dielektrizitätskonstanten, deshalb sind Metallsalze in ihnen gut löslich. Polyole eignen sich zur Darstellung nanoskaliger Partikeln, indem sie einen limitierenden Einfluss auf die Partikelgröße haben sowie dass sie die Agglomeration der Partikel verhindern. Da die Polyole hohen Siedetemperaturen haben, können die Synthesen in verschiedenen Temperaturbereichen durchgeführt werden. Der Durchmesser dieser Partikeln kann 100 nm oder sogar 1 µm erreichen. Für die Herstellung von Nanopartikeln mit einem geringeren Durchmesser eignet sich in der Regel Polyvinylpyrrolidon [41]. Für die Reduktion werden neben der Verwendung einer erhöhten Temperatur auch Mittel wie Wasserstoff [42] und Hydride eingesetzt [43, 44].

## **vi) Abscheidung**

Die meisten Herstellungsmethoden von Pt-basierten Katalysatoren in der Literatur basieren auf der Methode der Abscheidung von löslichen Spezies durch eine chemische Umwandlung und das Metall kann in der Form von einer pH-Änderung oder durch die Zugabe eines Reduktionsmittels

(z. B. Ethylenglycol, Formaldehyd, etc.) abgeschieden werden. Dazu gehört die chemische Reduktion in Lösung, wie Cluster-Herstellung durch sukzessive Reduktion von Metallsalzen, Kontrolle der Partikelgröße durch Reaktionsdauer, Konzentration und Temperatur [35].

### **vii) Elektrochemische Reduktion**

Eine weitere Reduktionsmethode ist die elektrochemische Abscheidung von Katalysatorpartikeln. Dabei unterscheiden sich mehrere Methoden: Abscheidung aus dem galvanischen Bad, auch ECC-Technik genannt (Electrochemical Catalysation Technique), Ionenaustausch, entwickelt aus der ECC-Technik, galvanostatische Abscheidungsmethoden: Gleichstromabscheidung und galvanostatisch gepulste Abscheidung, potentiostatische Abscheidemethoden: Gleichspannungsabscheidung, potentiostatisch gepulste Abscheidung, dynamische Abscheidungen, wie potentiodynamische und galvanodynamische Abscheidungen und Verwendung von Precursorschichten. Dazu gehören noch die kathodischen Metallabscheidungen mit und ohne Oberflächendiffusion abgeschiedener Metallatome, direkte Abscheidung mit simultaner Desolvatisierung und Elektrokristallisation [35, 45, 46].

### **viii) Abscheidung aus dem galvanischen Bad**

Dieses Verfahren ermöglicht die Verwendung einer GDL als kathodische Arbeitselektrode (AE) zur GDE Herstellung. Die galvanischen Bäder bestehen aus verdünnten Platinsalz-Lösungen in Schwefel- bzw. Salzsäure. Als Abscheidungsmethode kann die galvanostatische Abscheidung, mit und ohne Pulstechniken, verwendet werden. Sie ermöglicht die Herstellung von fein verteilten, geträgerten Katalysatoren bei sehr geringen Katalysatorbeladungen von  $0,05 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ , bei höheren Beladungen entstehen schnell sehr große Katalysatoragglomerate an der GDE-Oberfläche. Die weiteren Nachteile sind die Verwendung von großen Mengen an edelmetallhaltigen und meist toxischen Bädern, eine aufwendige und teure Entsorgung bzw. Aufarbeitung, da aus dem Bad nur geringe Mengen vom Edelmetall genutzt werden [2, 47].

### **ix) Galvanostatische Abscheidungsmethoden: Gleichstrom-Abscheidung und galvanostatische gepulste Abscheidung**

Bei diesen Methoden wird der Strom kontrolliert und eingestellt, der bei der Abscheidung fließt, genauso wie das Potential, welches bei der Abscheidung an der Kathode eingestellt, gemessen und limitiert wird. Deshalb heißt diese Methode auch chronopotentiometrische Abscheidung. Hierbei arbeitet man bei einem 2-Elektroden-Setup, wobei keine (RE) verwendet wird. Man unterscheidet zwischen Gleichstromabscheidungen und galvanostatisch gepulsten, je nachdem, ob man mit konstantem Strom oder variierendem Strom arbeitet [5, 47].

### **x) Potentiostatische Abscheidungsmethoden: Gleichspannungs-Abscheidung, potentiostatische gepulste Abscheidung**

Bei der potentiostatischen Abscheidungsmethode wird das Potential zwischen der AE (geschaltet als Kathode) und einer RE vorgegeben und kontrolliert. Das AE-Potential kann auch gegenüber

der Gegenelektrode gemessen und kontrolliert werden. Dazu bedarf es einer sehr genauen Kenntnis der an dieser Elektrode ablaufenden Reaktion und vor allem des eingestellten Potentials sowie auftretender Überspannungen. Man unterscheidet auch hier zwischen Gleichspannungsabscheidung und potentiostatischer Pulsabscheidung [5, 47].

### **6.1.1 Chemische Katalysatorsynthese mit Hilfe der Polyol-Methode**

Im BZ-Bereich werden üblicherweise geträgerte Katalysatorsysteme angewendet (Ruß-, MWCNT-, GML- oder andere leitfähige kohlenstoff-geträgerte Edelmetallpartikel), welche nach der Herstellung in einem weiteren Arbeitsschritt auf eine GDL aufgetragen werden. Dieser Arbeitsschritt beinhaltet die Herstellung einer homogenen Tinte oder Dispersion, die ggf. organische Lösungsmittel, einen Ionomer und evtl. Wasser enthält und deren Auftragung auf eine GDL, wodurch eine GDE hergestellt wird. Diese Methode hat den Nachteil, dass die Verteilung der Katalysatorpartikeln in der hergestellten Schicht nicht homogen ist und dadurch der Kontakt zur Drei-Phasen-Zone (DPZ) nicht für alle Partikeln gewährleistet wird. Da sich die Katalysatorpartikel nicht in der Dreiphasenzone befinden, wo die tatsächliche Reaktion abläuft und nicht genügend Kontakt haben, wird etwa 30% des teuren Edelmetallkatalysators in den so hergestellten BZ-Elektroden nicht genutzt. Die eigentliche Katalysatorsynthese geschieht durch die modifizierte Polyol-Methode oder chemisch induzierte thermische Reduktion des Precursors. Im ersten Schritt werden die Precursorlösungen hergestellt, die auch das Trägermaterial enthalten. Die Precursorionen werden auf der Trägeroberfläche physikalisch adsorbiert und chemisch reduziert. Diese Methode trägt auch den Namen SEA-Methode („strong electrostatic adsorption method“) [48].

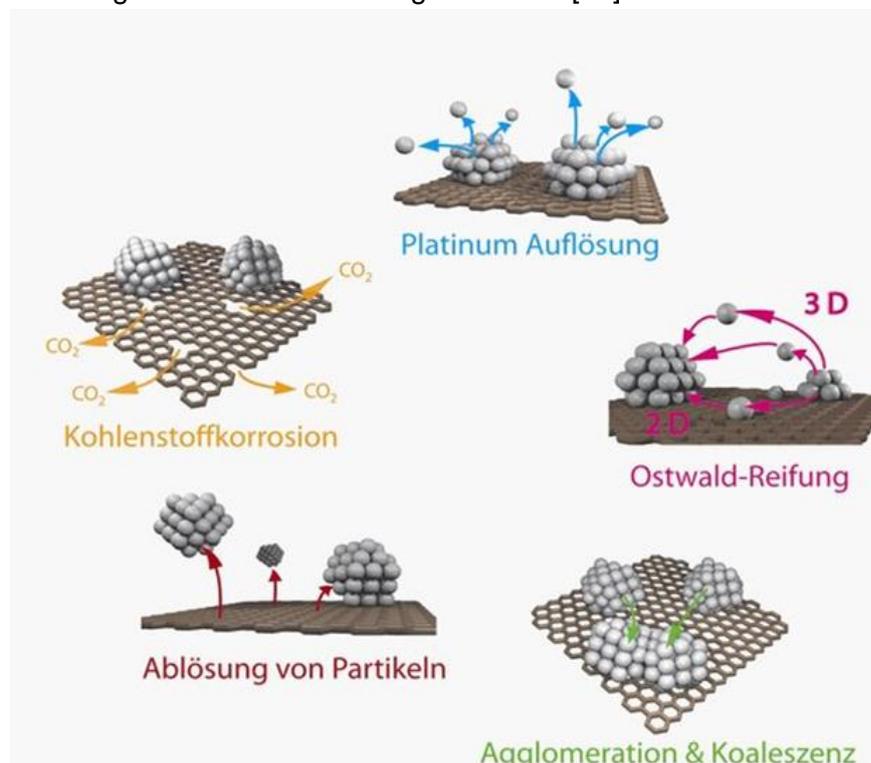
### **6.1.2 Elektrochemische Katalysatorherstellung mittels potentiostatisch gepulster Abscheidungen**

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die potentiostatische Pulsabscheidung verwendet. Der bei dieser Art der Abscheidung resultierende Strom, der von dem angelegtem Potential und möglichen Elektrodenreaktionen abhängig ist, wird gemessen und aufgezeichnet, weshalb diese Methode auch als chronoamperometrische Abscheidung bezeichnet wird. Durch die Verwendung von Pulsprofilen bei potentiostatischen Abscheidungen kann eine Erhöhung der Metallionen-Konzentration in Elektrodennähe erreicht werden. Die Phasen ohne Stromfluss werden als Pulspausen bezeichnet, während sich das OCV einstellt. Die verwendeten Stromdichten sind gewöhnlich deutlich geringer bei den potentiostatischen Abscheidungen als bei galvanostatischen Verfahren. Als Folge ist die Anzahl der gebildeten Wachstumskeime bei diesem Verfahren auch deutlich geringer und führt zu einem verstärkten Keimwachstum und zur Abscheidung von größeren Kristalliten. Als Gegenmaßnahme werden häufig potentiostatische Doppelpulse verwendet. Im ersten Nukleationspuls, dessen Potential stark negativ ist, bildet sich eine hohe Anzahl an Keimen durch erhöhte Abscheidungsraten. Diese Keime wachsen dann im folgenden Wachstumspuls bei weniger negativem Potential. Die Pulspausen können durch die Einstellung des OCV realisiert werden und durch die Variation der beiden Pulslängen kann das Verhältnis zwischen Keimbildung und -wachstum beeinflusst werden. Durch die potentiostatische Abscheidung können ähnliche Kristallitgrößen wie bei galvanostatischen Methoden abgeschieden werden (Kap 8.8.3, 9.4.2, 9.6.3) [29, 47, 49–54, 82].

## 7. Neuentwicklungen Katalysatorträger

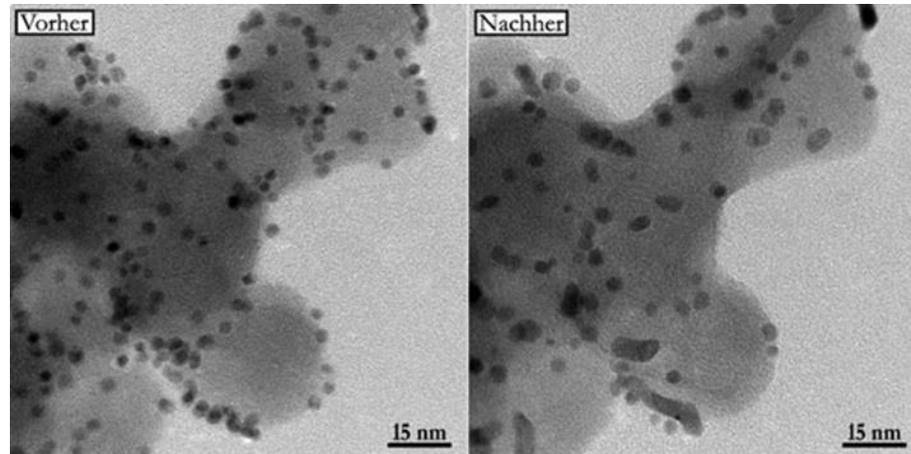
Die größte Herausforderung auf dem Gebiet der Brennstoffzellen ist die Verlängerung von deren Lebensdauer. Dafür ist die Entdeckung solcher Katalysatorträgermaterialien notwendig, die nicht oder langsamer korrodieren als die gängig verwendeten ruß-basierten Trägermaterialien in den PEMFCs. Das meist verwendete Trägermaterial ist Leitfähigkeitsruß (Vulcan<sup>®</sup> XC-72, Ketjen Black, Cabot usw.). Der Katalysator, meist Platin, muss fein verteilt sein in Form von Nanopartikeln auf einem Kohlenstoffträger, wodurch die notwendigen Reaktionen mit hoher Effizienz ermöglicht werden. Da in der Zelle aggressive Bedingungen herrschen, insbesondere auf der Kathodenseite während der Sauerstoffreduktion (niedriger pH, oxidierende Bedingungen, hohe und schwankende Potenziale etc.), kommt es zum Verschleiß des Katalysators und damit zum Verlust von elektrochemisch aktiver Oberfläche über die Zeit. Dadurch wird die Effizienz der Zelle mit der gleichzeitigen Steigerung des Platinverbrauches reduziert, wodurch eine Kostenreduzierung und eine sinnvolle wirtschaftliche Nutzung verhindert werden. Deshalb müssen solche Trägermaterialien eine ausreichende Stabilität besitzen, bei niedrigen pH-Werten und hohen (saure Umgebung) Potentialen, in Kontakt mit der Polymer Membran, dem Wasserstoff und Sauerstoff ausgesetzt, bei Temperaturen bis zum 120°C [55].

Umfangreiches Wissen über die möglichen Abnutzungsprozesse des Katalysators und des Trägers, bzw. über die Katalysator-Träger-Wechselwirkung ist notwendig für die Entwicklung von stabileren Katalysatormaterialien, die bei einem geringeren Einsatz an Platin die erforderliche Lebensdauer besitzen (Abb. 7.1). Die Alterung von einzelnen Katalysatorpartikeln nach dem Betrieb kann mit verschiedenen Methoden beobachtet werden. Besonders interessant sind die Prozesse unter simulierten Start-Stopp-Bedingungen in einer Brennstoffzelle, bei der die dabei auftretenden hohen und stark schwankenden Potenziale an der Kathode für die Katalysatorstabilität die größte Herausforderung darstellen [55].



**Abb. 7.1:** Degradationsprozesse bei Brennstoffzellenkatalysatoren [55]

Es handelt sich um die Prozesse (Abb. 7.1) wie Platinauflösung, Ostwald-Reifung, Korrosion des Trägermaterials, Ablösung ganzer Partikel vom Träger sowie Agglomeration und Verschmelzung der Partikeln. Diese Prozesse treten unter Start-Stopp-Bedingungen gemeinsam auf, das Ausmaß kann aber von Material zu Material deutlich variieren [55].



**Abb. 7.2:** IL-TEM-Aufnahmen eines Pt-Katalysators auf einem herkömmlichen Kohlenstoffträger vor und nach einem beschleunigten Alterungstest. Reproduziert mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry [55]

Die Abbildung 7.2 links zeigt die IL-TEM-Aufnahmen eines Pt-Katalysators auf einem herkömmlichen Kohlenstoffträger vor und rechts nach elektrochemischer Alterung unter simulierten Bedingungen. Es konnte nachgewiesen werden, dass dabei die Verschmelzung der Platinpartikeln eine zentrale Rolle zu Beginn des Verschleißes spielt. Deren Folge ist ein signifikanter Verlust an Platinoberfläche [55].

## 7.1 Neue Katalysatorträgermaterialien

Für die weitere Optimierung ist ein tiefes Verständnis der Wechselbeziehung von Träger-, Katalysatorstruktur und Verschleiß notwendig. Deshalb werden speziell entwickelte, leitfähige Kohlenstoffträger als Träger angewendet, die eine kleinere Partikelgröße und hohe aktive Oberfläche haben. Die Größe der Katalysatorpartikeln beträgt in diesem Fall 3–15 nm. Die Verwendung dieser neuartigen leitfähigen Kohlenstoffsorten führt zu einer homogeneren Verteilung der Katalysatorpartikeln und weniger Agglomeratbildung. Dadurch wird die Stabilität des Katalysators und des Trägers erhöht.

Zum Einsatz kommen hierbei neuartige nanostrukturierte Kohlenstoffmaterialien, wie:

- CNT (SWCNT (Single-Walled Carbon Nanotubes), DWCNT (Double-Walled Carbon Nanotubes), MWCNT (Multi-Walled Carbon Nanotubes) und CNF (Carbon nanofiber) [56],
- mesoporöse Kohlenstoffmaterialien (Porengröße 2–50 nm): OMC (ordered mesoporous carbon), DOMC (disordered mesoporous carbon) [56],
- leitfähige Diamanten, gewöhnlich dotierte Diamanten wie: BDD (boron-doped diamond),

- nicht-kohlenstoffhaltige Materialien wie leitfähige Oxide: Zinnoxide/Indiumzinnoxide, Titanoxide, Tungstenoxide oder Karbide [56],
- Graphen (GNS: Graphen Nanoschichten), dotiertes Graphen, Graphen-Komposite mit anderen Kohlenstoffmaterialien wie Graphen-Kohlenstoff-Nanofasern (GNS-CF), Graphen-Carbon-Nanotubes (GNS-CNT), Graphen-Polypyrrole (GNS-PPy) und Graphen-Zinnoxid (GNS-SnO<sub>2</sub>) [57],
- Funktionalisierte Graphen-Materialien mit Epoxy-, Hydroxyl-, Carboxylgruppen (f-GNS), mit Polydiallyldimethylammoniumchlorid (PDDA-GNS) oder mit Stickstoff (N-GNS) [57].

Aus diesem Grund werden speziell entwickelte Kohlenstoffträger verwendet, wie zum Beispiel die Hohlkugeln mit einer mesoporösen, grafitierten Schale mit Dicke von etwa 30–50 nm. Die umschlossenen Hohlräume erleichtern den Massentransport, die Poren der Kohlenstoffschale bilden ein dreidimensionales Netzwerk und somit Raum für die Einbettung von Platin-Nanopartikeln. Bei solchen Herstellungsmethoden wird das Partikelwachstum durch die Porenstruktur kontrolliert, wobei höchst geeignete Partikelgrößen von etwa 3–4 nm erreicht werden. Im Gegensatz zu den herkömmlichen Trägermaterialien weist diese Art von kohlenstoffhohlkugel-basierter Katalysator keine nennenswerte Verschmelzung der Partikel auf. Das wird durch einen Vergleich der Änderung der Partikelgrößenverteilungen im Verlauf des Abnutzungstests bestätigt. Dabei werden auch kein deutliches Partikelwachstum und keine Agglomeratbildung beobachtet. Die besonders gute Stabilität führt mit einem vergleichsweise geringen Verlust an Partikeln zu einer überragenden elektrochemisch aktiven Oberfläche und Leistung über die gesamte Betriebszeit. Dieses Verhalten konnte mittlerweile auch in Zusammenarbeit mit dem Zentrum für Brennstoffzellentechnik in Duisburg im Rahmen von in situ Messungen in realen BZ-Systemen bestätigt werden [55].

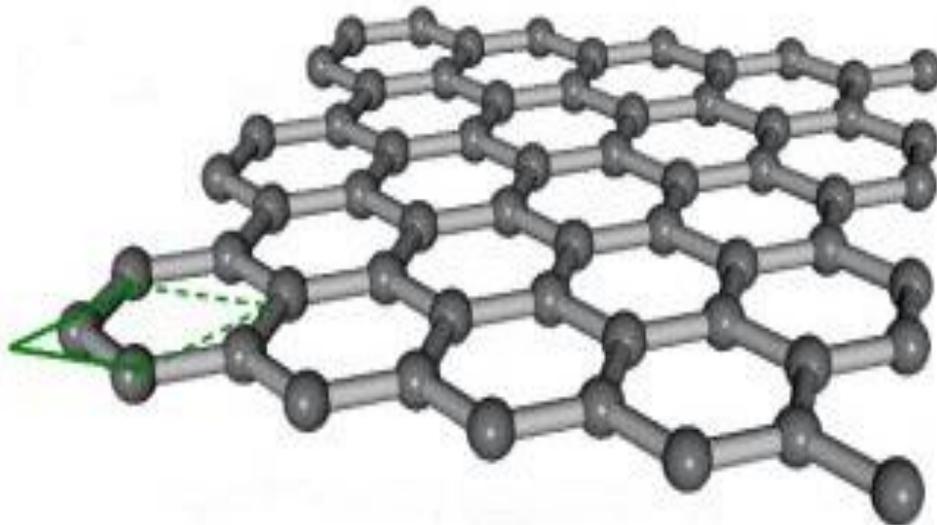
Andere Untersuchungen zeigen auch ähnliche Ergebnisse bei der Verwendung von kohlenstoffhohlkugel-basierten Katalysatoren. Es wurden drei unterschiedliche, mit Platin beschichtete Katalysatoren aus Kohlenstoff-Trägermaterial, basierend zum einen auf dem kommerziell häufig verwendeten Trägermaterial Vulkan<sup>®</sup> XC-72 (Ruß, Fa. Cabot), zum anderen auf den neuartigen Materialien HGS (hollow graphitic spheres, MPI für Kohlenforschung) und Mehrlagen-Graphen namens AO-2 (Graphene Supermarket, Universität des Saarlandes) miteinander verglichen [58]. Der HGS-Katalysatorträger verfügt über eine vergleichsweise große spezifische Oberfläche von ca. 1.000 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>, der Ruß XC-72 liegt bei etwa 200 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup> und die GML AO-2 über etwa 100 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>. Bei Tests dieser drei Katalysatorträger als Kathoden im PEM-Brennstoffzellenbetrieb zeigte sich auf Antrieb eine sehr gute Leistung des HGS-Katalysators, vergleichbar mit der des Standardmaterials Vulcan<sup>®</sup> XC-72 [58].

## 7.2 Graphen und graphen-basierte Materialien: Graphen-Multilag

Die Geschichte des Graphens begann im Jahre 1859, als Benjamin Collins Brodie jr. die lamellare Struktur von thermisch reduziertem Grafitoxid beschrieb. 1918 wurde dieses von Volkmar Kohlschütter und P. Haenni intensiv untersucht. Unter anderem berichteten sie auch über die Herstellung von Grafitoxidpapier. Im Jahre 1948 veröffentlichte G. Ruess und F. Vogt die ersten Transmissionselektronenmikroskop-Aufnahmen (TEM-Aufnahmen) von Graphen. Hanns-Peter Boehm gehörte zu den Pionieren der Graphenforschung. 1962 berichtete er bereits über einlagige Kohlenstofffolien und führte zudem den Begriff Graphen ein.

Im Jahre 2010 erhielten Andre Geim und Konstantin Novoselov für die Entdeckung des Graphens den Nobelpreis für Physik. Die Methode besteht darin, Tesafilm (Gecko-Tape) auf Grafitsplitter zu drücken und anschließend die am Tesafilm klebenden Flocken auf ein Siliziumoxid-Substrat zu pressen [59, 60]. Aus den parallel verlaufenden Graphit-Schichten bleibt am Tesafilmstreifen entweder eine oder mehrere Schichten hängen. Bei der Entdeckung des Graphens war die Identifizierung genau solcher Flocken, die nur aus einer einzigen Schicht von Kohlenstoffatomen bestanden, der schwierigste Schritt. Nachdem eine Graphen-Flocke identifiziert worden ist, kann sie kontaktiert und Untersuchungen daran durchgeführt werden. Graphen ist ein 2-dimensionales Netz aus Kohlenstoffatomen, die durch starke Bindungen in einer Honigwabenstruktur (Sechseringe) angeordnet sind. Wenn solche Graphen-Lagen übereinandergestapelt werden, erhält man einen 3-dimensionalen Kristall, den Graphit [74].

Graphen ist also eine einzelne Graphitlage und besteht aus zweidimensionalen Schichten, die aus kovalent verknüpften  $sp^2$ -hybridisierten Kohlenstoffatomen aufgebaut und mit einem Abstand von  $3,4 \text{ \AA}$  übereinander gestapelt sind. Sie besitzen eine hexagonale Kristallstruktur und werden durch Van-der-Waals-Kräfte in den Stapeln zusammengehalten. Graphen ist eine einzelne Graphitschicht, das dünnste vorstellbare und realisierbare Blatt aus Kohlenstoffatomen. Das besondere an Graphen ist seine einzigartige elektronische Struktur. Die Eigenschaften von einzelnen Graphenlagen und ultradünnen Graphitschichten (sog. Few Layer Graphene, FLG) rücken in den Fokus intensiver Forschung. Für die Herstellung von Graphen gibt es unterschiedliche Ansätze (Kap. 7.2.1) [74].



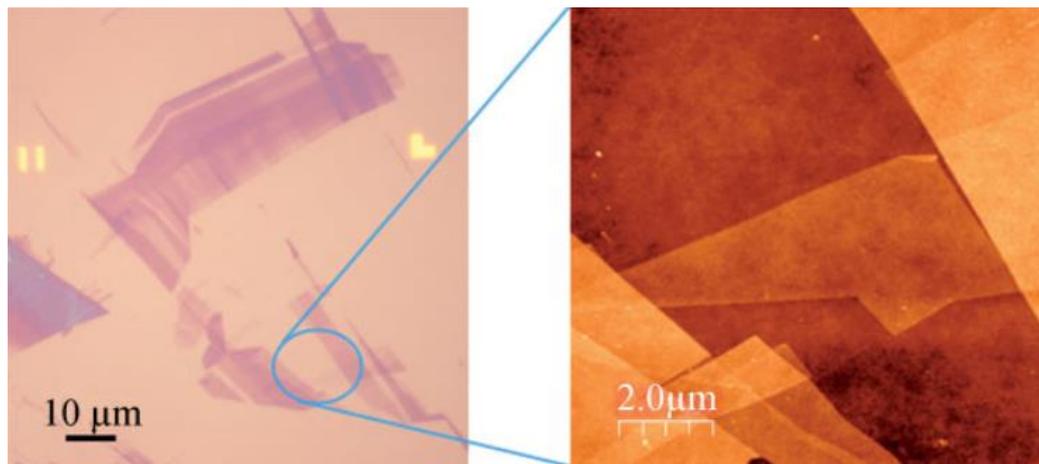
**Abb. 7.3:** Graphen Monolage [61]

## 7.2.1 Herstellung von Graphen

Wegen des wachsenden Interesses an Graphen wurden schon sämtliche Herstellungswege entwickelt. Die wichtigsten Herstellungsmethoden des Graphens können in Top-down- und Bottom-up-Verfahren unterteilt werden.

## Top-down Verfahren: Grafit zerkleinern

Das Ausgangsmaterial ist in diesem Fall Grafit, entweder als millimetergroße Kristallsubstraten (HOPG, hoch orientierter pyrolytischer Grafit) oder Pulver. Das Ziel ist in beiden Fällen die Exfolierung, wodurch die einzelnen Graphenschichten aus dem Grafit losgelöst werden [62]. Die entstehenden Graphen-Multilagenn werden in den darauffolgenden Schritten weiter aufgetrennt. Schließlich werden sie auf ein geeignetes Substrat aufgepresst und übertragen (ein Si-Wafer mit einer Siliziumoxid-Beschichtung). Die Größe der so gewonnenen Graphenschichten liegt bei mehreren 10  $\mu\text{m}$  (Abbildung 7.4) [62, 63].



**Abb. 7.4:** REM-Aufnahme (**rechts**) und lichtmikroskopische (**links**) Aufnahme von mechanisch exfolierten Graphenschichten auf einem Si/SiO<sub>2</sub>-Substrat [62]

Bei der *mechanischen Exfolierung* wird die oberste Schicht von einem Stück HOPG mit Hilfe einer Klebefolie abgezogen. Die abgetrennte Schicht besteht meistens aus einzelnen Graphenschichten. Die zweite Exfolierungsmethode ist die *chemische Exfolierung* von Grafitpulver mit der Einwirkung von Ultraschall oder einem Dispersionsmittel. Als Dispergiermedien werden wässrige Lösungen von bestimmten organischen Lösungsmitteln wie N-Methyl-Pyrrolidon, Isopropanol, Ethylenglycol oder Tenside (z. B. Natriumcholat) verwendet. Die Dispergierungsmittel sollen während der Ultraschallbehandlung zwischen die Graphenschichten eindringen und somit deren Separation bewirken. Dabei spielt die Intensität und Dauer der Ultraschalleinwirkung eine wichtige Rolle. Zu kurze oder zu schwache Behandlungen führen hauptsächlich zu Multilagenn, die sehr schnell wieder zusammenklumpen. Zu lange oder zu starke Behandlungen hingegen liefern kleine Graphenschichten mit vielen Defekten. Unter optimierten Exfolierungsbedingungen kann mehr als 1  $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$  Graphen in organischen Lösungsmitteln gewonnen werden [64]. Die Produktion dispergierter Graphenschichten in ausreichender Menge und deren Auftragung auf ein Substrat sind immer noch problematisch.

Eine andere chemische Herstellungsmethode basiert auf die *chemische Reduktion des Graphenoxids (GO)*. Hierbei dient Grafitoxid als Ausgangsmaterial. Grafitoxid kann aus Grafit in starken oxidierenden Säuren wie H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder HNO<sub>3</sub> unter Zusatz von Oxidationsmitteln gewonnen werden. Die drei klassischen Wege sind:

- *Staudenmaier-Methode* mit KClO<sub>3</sub> in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,
- *Brodie-Verfahren* mit Chlorat in HNO<sub>3</sub> und

- *Hummers-Methode* durch Einwirkung starker Oxidationsmittel (mit  $\text{NaNO}_3$  und  $\text{KMnO}_4$  in  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) [65]. Im Verlauf der Oxidation wird hierbei eine Mischung von konzentrierter Schwefel- und Salpetersäure verwendet, danach erfolgt eine deutliche Schichtaufweitung von 3,35 auf 6,0–7,0 Å, wodurch blaues Grafit-hydrogensulfat entsteht, gefolgt von einer Weiteroxidation durch Kaliumchlorat oder -permanganat zu dem nahezu farblosen Grafitoxid. Hierbei werden sauerstoffhaltige Epoxid-, Hydroxyl- und Carboxyl-Gruppen in die einzelnen Graphenlagen eingeführt. Dadurch werden die Bindungskräfte zwischen den einzelnen Graphenlagen stark gelockert. Anschließend genügt eine sehr schonende Ultraschallbehandlung für die effiziente Exfolierung des Grafitoxids in Wasser zu GO. Die entstandenen wässrigen GO-Dispersionen bleiben über Wochen stabil und bestehen zu einem Großteil aus Monolagen. Die eingeführten funktionellen Gruppen sind für die Separation der Monolagen wichtig. Um reines Graphen zu erhalten, stellt deren vollständige Entfernung eine große Herausforderung dar. Als Reduktionsmittel sind z. B. Hydrazin, Natriumborhydrid oder Ascorbinsäure [66, 67] geeignet.

### **Bottom-up Verfahren: Aufbauen aus molekularen Vorstufen**

Bei diesem Verfahren wird eine molekulare Vorstufe als Ausgangsmaterial verwendet, wie z. B. die Herstellung von Graphenschichten auf Kupfer- oder Nickelfolien (epitaktisches Wachstum auf Siliziumcarbid) durch chemische Gasphasenabscheidung (CVD). Verwendet wird ein kohlenstoffhaltiges Gas wie Ethylen oder Methan, welches katalytisch an der Metalloberfläche bei ca. 900°C zersetzt wird. Die Graphenschicht wird durch Auflösen des Metalls nach dem Wachstumsprozess isoliert und auf ein Substrat übertragen, wodurch einige Zentimeter große, nahezu einheitliche Graphen-Monolagen reproduzierbar hergestellt werden können [62, 68]. Bisher wurde schon eine breite Vielfalt unterschiedlicher Vorstufen für das Wachstum von Graphen auf Metalloberflächen erfolgreich eingesetzt, wie mit Ethanol-Dampf oder gewöhnlichem Haushaltszucker (Saccharose) [69]. In einer speziellen Variante der Bottom-Up-Methoden werden als Ausgangsbasis kleine aromatische Moleküle verwendet, die zwei Brom- oder Jodatome an gegenüberliegenden Positionen aufweisen. Durch die thermisch induzierte Polymerisation dieser Derivate auf einer Goldoberfläche können sehr schmale Streifen aus Graphen (engl. Graphene nanoribbons, GNRs) entstehen [70]. Zu den weiteren Herstellungsmethoden [71] gehören noch die „Green Route“ [72], (Reduktion mit Ascorbinsäure) sowie Wachstum molekularer Blöcke [73].

### **7.2.2 Chemische Reaktivität**

Während eine kovalente Bindung zu Kohlenstoffatomen in Graphen entsteht, brechen die  $\text{sp}^2$ -Bindungen unter Bildung von  $\text{sp}^3$ -Bindungen auf. Dadurch wird die Graphenebene lokal deformiert und die nachfolgenden Atome binden bevorzugt auf der gegenüberliegenden Seite der Ebene um die energieaufwendige Bindungsdeformation zu minimieren. Die Deformation erhöht die chemische Reaktivität in der Umgebung, wodurch die Funktionalisierungsreaktion von einem solchen Ausgangspunkt sich rasch fortsetzen kann. Es hängt von der chemischen Reaktivität der angreifenden Spezies sowie der Bindungskonfiguration der Defekte ab, wo die Reaktion stattfindet. Es gibt verschiedene Defektstellen im Graphen. Die wichtigsten weisen eine besonders hohe Reaktivität gegenüber kovalenter Bindungsknüpfung auf [62].

Die *kovalente Funktionalisierung* gehört zu den wichtigsten Reaktionen zur chemischen Funktionalisierung von Graphen. An das Graphen können verschiedene Radikale gekoppelt werden. Das Graphen (in Form von Mono- und Multilagen) wird in diesem Fall durch Ultraschallbehandlung von Grafitpulver in einem geeigneten Lösungsmittel hergestellt und dem Reagenz zugänglich gemacht [62].

Die *nicht-kovalente Funktionalisierung* besteht darin, dass das Graphen durch die Van-der-Waals Kräfte zwischen den Graphenschichten und aromatischen Verbindungen funktionalisiert werden kann. Diese Methode erweist sich als vorteilhaft für viele Anwendungen, weil dadurch die Graphenstruktur nicht aufgebrochen wird und dessen elektronische Eigenschaften unverändert bleiben. Mit der Verwendung dieser Stapelwechselwirkungen kann reines Graphen oder GO mit verschiedenen Verbindungen ausgestattet werden [62]. Wenn diese Derivate hydrophile Gruppen (z. B.  $-\text{COOH}$ ) tragen, wird das Produkt wasserlöslich [62].

Das Graphen steht wegen seiner außergewöhnlichen Eigenschaften [74] sowie wegen seiner *Anwendungsmöglichkeiten* im Fokus intensiver Forschung. Im Folgenden werden einige (potentielle) Anwendungsmöglichkeiten des chemisch modifizierten Graphens aufgezählt: nanostrukturierte elektronische Bauelemente, z. B. Feldeffekt-Transistoren (FETs), stabile, bzw. (Bio-)chemische Sensoren, Trägermaterial für Katalysatoren, Substrat für die Transmissionselektronenmikroskopie, mechanisch verstärkte Verbundmaterialien, transparente Elektroden in organischen Solarzellen, Li-Ionen-Batterien, Elektroden in Brennstoffzellen, Sequenzierung von DNA-Untersuchung der DNA-Struktur, Sicherheitsüberprüfung, Leistungserhöhung von Superkondensatoren und Batterien, Entwicklung neuer Batteriearten, antibakterielles Papier, Trinkwasserreinigung, Graphentinte, neues Flugzeug-Design, Aufbesserung von Elektronenquellen, optische Linse, Hochleistungsmodulatoren, Wasserstoffspeicherung, Entfernung des Wassers aus Gemischen, Hitzaufnahme in elektronischen Anwendungen, transparente Elektroden für Bildschirme, Herstellung von Magneten ohne Metalle der Seltenen Erden, Solarzellen und andere optische Kommunikationssysteme [75].

Die wachsende Interesse an zweidimensionalen, schichtmäßigen oder flockenmäßigen Kohlenstoffformen hat sich über die Graphen Monolage expandiert um verwandte Materialien mit wesentlichen Abweichungen bezüglich Schichtanzahl, seitliche Flockengröße (lange Seite), Rotationszerrung und chemische Modifikation einzubeziehen. Die *Beschreibung der Familie dieser "Graphen-Materialien"* führt immer häufiger zu Konfusionen in der wissenschaftlichen Literatur [76]. Aus diesem Grund wurde ein Nomenklatorsystem für die zweidimensionalen Kohlenstoffformen eingeführt, das eine genauere Beschreibung des Materials ermöglicht und zu einem höheren Grad der gemeinsamen Verständigung führt [76].

Die *neue Nomenklatur* beruht auf mehreren Prinzipien [76]: i) Dabei wird der Wortbegriff "Graphen" mit genaueren Begriffen ersetzt, damit die verschiedenen Materialien aus der Graphen-Familie voneinander unterschieden werden können. ii) Das zweidimensionale Material „Graphen“ wird vom „Graphenschicht“, vom strukturellen Bestandteil des Grafit und anderen dreidimensionalen Kohlenstoffsorten unterschieden. iii) Die seitlichen Dimensionen der Graphen-Materialien werden berücksichtigt. iv) Der Name muss auf der Kristallographie und Morphologie beruhen. v) Bei der Benennung werden die vereinbarten Definitionen aus der Nanowissenschaften berücksichtigt. vi) Die Kontinuität in der Literatur muss aufrechterhalten bleiben [76].

Laut dieser Nomenklatur wurden konkrete Terminologien für Graphen und graphenartigen Materialien vorgeschlagen [76]. Einige Beispiele:

- *Graphen* bedeutet eine einzelne, ein Atom dicke Schicht aus  $sp^2$ -hybridisierten Kohlenstoffatomen, geordnet in eine hexagonale Kristallstruktur. Sie ist kein Bestandteil eines Kohlenstoffmaterials, sondern ist frei suspendiert oder angehaftet auf einem fremden Träger [76].
- Eine *Graphenschicht* ist eine Monolage aus hexagonal geordneten,  $sp^2$ -hybridisierten Kohlenstoffatomen, die als Bestandteil eines Materials fungiert (entweder 3D – grafitisch - oder nicht - turbostatisch sowie durch Rotation gezerrt) [76].
- *Grafit Nanoplättchen (GNP), Grafit Nanoschichten, Grafit Nanoflocken*: 2D Grafit Materialien mit ABA oder ABCA Stapelung, mit einer Dicke und/oder seitlichen Dimension von <100 nm [76].
- *Graphen-Materialien (auch graphen-basierte Materialien, Graphen Nanomaterialien, Nanomaterialien der Graphen-Familie)* [76].
- *Graphenische Kohlenstoffmaterialien* - die breiteste Gruppe von Kohlenstoffmaterialien, die aus  $sp^2$ -hybridisierten Kohlenstoffatomen bestehen [76].

### 7.3 Graphen-Monolagen als Katalysatorträger für Brennstoffzellenanwendungen

Materialien aus der Graphen-Familie [76] werden wegen ihrer außerordentlichen mechanischen und elektronischen Eigenschaften in den Brennstoffzellen und in der mechanischen Komponente Bipolarplatte hinsichtlich ihres Potenzials verwendet und analysiert, um die mechanischen Eigenschaften und auch die elektrische Leitfähigkeit zu verbessern. Eine weitere Anwendung für die Graphen-Materialien, wie GML, ist ihr Einsatz als Katalysatorträger mit verschiedenen Modifikationen in der Elektrodenschicht einer BZ. Dabei werden die Wechselwirkungen dieser Materialien untersucht in einer Matrix, die aus GML-Polymer, GML-Ruß-Polymer, GML-MWCNT-Polymer oder aus GML, Polymer und anderen leitfähigen Kohlenstoffkompositen besteht und als Trägermaterial für Edelmetall-Nanopartikel in Elektroden sowie als Leitfähigkeitsadditiv in den PEMFCs dient. Die Verwendung von GML ist gerade wegen seiner Struktur und Eigenschaften vielversprechend, da die GML-haltigen Katalysatorträgerschichten eine homogene Verteilung der Katalysatorpartikeln mit minimaler Partikelgröße (2–25 nm) ohne Bildung von Agglomeraten ermöglichen. Das führt zu einer erhöhten aktiven Oberfläche der Katalysatorpartikeln und damit zu einer erhöhten Leistung der BZ. Dadurch wird eine Reduzierung der teuren Pt-Beladung ermöglicht und führt damit zu einer Senkung der Gesamtkosten bei einer BZ. Eine weitere, noch zu erforschende Perspektive ist die Erhöhung der Lebensdauer der BZ-Elektroden. Herkömmliche Ruß-Katalysatorträger werden oft hitzebehandelt um eine grafitisierte Struktur zu erreichen [14], wodurch ihre Stabilität erhöht wird. Die thermische Behandlung reduziert aber ihre aktive Oberfläche, weshalb eine ausreichende Dispersion von Katalysatoren nicht mehr gewährleistet werden kann. Durch eine homogene Verteilung der GML-haltigen Träger- und Katalysatorpartikeln und optimaler Partikelgröße wird die Bildung von Agglomeraten auf ein Minimum reduziert oder ganz verhindert. Dadurch kann die Korrosion und Alterung des Katalysators und Trägers verlangsamt oder ganz verhindert werden. Dieser Aspekt spielt eine zentrale Rolle in der BZ-Industrie. Durch die verfrühte Alterung der BZ-Elektroden entstehen erhebliche Kosten, die zu den Gesamtkosten der BZ beitragen. Für diesen Zweck scheinen die GML besonders geeignet zu sein, da sie ein Übergangsmaterial zwischen Grafit und Graphen darstellen, sowie eine erhöhte Stabilität und gute elektronische Leitfähigkeit besitzen.

## 8. Experimenteller Teil: Charakterisierungsmethoden, Versuchsaufbau und verwendete Geräte

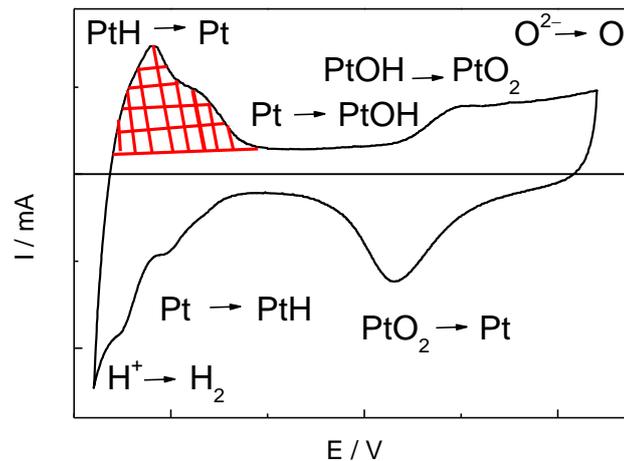
Die Ausgangsmaterialien, nämlich die hergestellten Precursorschichten, chemisch reduzierten oder die elektrochemisch abgeschiedenen Katalysatorpartikel, BZ-Elektroden und MEAs können durch verschiedene Methoden analysiert werden. Dabei wird ihre Struktur, Reaktivität und ihr Verhalten in der PEMFC untersucht. Anhand dieser Charakterisierungsmethoden können auch die positiven Eigenschaften sowie die möglichen Material- oder Herstellungsfehler der angewendeten Materialien festgestellt werden.

### 8.1 Cyclovoltammetrie

Bei der Cyclovoltammetrie (CV) handelt es sich um eine Potentialscanmethode. Sie ist eine elektrochemische Analysenmethode zur Charakterisierung der Redoxreaktionen, die an der Elektrode ablaufen und kann als eine Alternativmethode zur Linear-Sweep-Voltammetrie oder der Linear-Sweep-Chronoamperometrie betrachtet werden. Bei der CV wird das Potential linear mit der Zeit variiert und der Strom wird als eine Funktion der Spannung betrachtet. Die Spannung wird mit einer konstanten Scangeschwindigkeit oder Spannungsvorschubgeschwindigkeit  $v / \text{V}\cdot\text{s}^{-1}$  (von einigen  $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$  bis  $\sim 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ) in einem bestimmten Potentialbereich zyklisch variiert, woraus die Strom-Spannungs-Beziehungen, die sogenannten Voltammogramme, entstehen. Mit Hilfe dieser Methode können die Art und die energetischen Eigenschaften von Prozessen, die an der Elektrodenoberfläche ablaufen, wie besonders die Adsorptionsprozesse, analysiert werden, da eine Beziehung zwischen der Spannungsskala eines Cyclovoltammogramms und der Energieskala vorhanden ist. Diese Methode ermöglicht weiter die Bestimmung der elektrochemischen Aktivität des Katalysators.

Die Messung geschieht in der Dreielektrodenschaltung (Gegenelektrode GE, Arbeitselektrode AE, Referenzelektrode RE oder Bezugslektrode BE). Zwischen der AE und der BE wird ein dreieckförmiger Potential-Zeit-Verlauf erzeugt [34, 77]. Der daraus entstandene Strom zwischen der AE der GE wird aufgenommen. Die negativen und positiven Umkehrpotentiale können eingestellt werden. Die gängigsten Referenzelektroden sind die Silber/Silberchlorid- ( $\text{Ag}/\text{AgCl}$ ) und Quecksilber/Quecksilbersulfat-Referenzelektroden ( $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ ). In wässrigen Elektrolyten erfolgt die Einstellung oft so, dass der Potential-Zeit-Verlauf zwischen der Wasserstoff- und der Sauerstoffentwicklung stattfindet.

Die Abwesenheit elektrochemisch aktiver Stoffe in der Lösung, neben Wasser,  $\text{H}^+$  oder  $\text{OH}^-$  Ionen, ermöglicht die Aufnahme der so genannten *Deckschichtdiagramme* (von SLV: surface layer cyclic voltammogram, Abb. 8.1), wobei der Auf- und Abbau der Sauerstoff- und Wasserstoff-Chemisorptionsschichten beobachtet werden können. Als Elektrolyte werden hier verdünnte, wässrige Säuren oder Basen verwendet, häufig eine verdünnte Perchlorsäure. Dabei wird Wasser oxidiert oder reduziert, im Weiteren finden die Ausbildung und der Abbau von chemisorbierter Wasserstoff- und Sauerstoffspezies unter Abgabe oder Aufnahme von Elektronen an der Elektrode statt. Bei Elektroden, die zusätzlich auch andere, elektrokatalytisch aktive Materialien enthalten, laufen mehrere Prozesse ab. Die entstehenden Ströme bilden die charakteristischen Peaks. Diese



**Abb. 8.1:** Deckschichtdiagramm von Pt, selbst gemessenes Beispiel

Peaks werden auf mehrere Bereiche aufgeteilt und an Platin-Katalysatoren untersucht. Für die Bestimmung der elektrochemisch aktiven Oberfläche bei den untersuchten Katalysatoren sind die Adsorption und Desorption der Wasserstoffschichten an der Platinoberfläche der platinhaltigen Katalysatoren sehr wichtig. Hierbei werden mehrere Peaks ausgebildet, deren Position und Form von der Natur der Adsorptionsplätze und der kristallographischen Struktur der untersuchten Platin-Oberfläche bestimmt werden. Der dritte Peak in der H-Desorption Bereich kann mit der Oxidation von zuvor entwickeltem, gasförmigem  $H_2$  erklärt werden.

Die elektrochemisch aktive Oberfläche eines Katalysators, in dieser Arbeit eines kohlenstoffgeträgerten Platin-Katalysators, wird über die Ladung bestimmt, die zur Bildung einer H-Adsorptionsschicht in der so genannten Hupd-Region (Hupd = hydrogen underpotential deposition) notwendig ist. (In vielen Fällen wird die Hupd-Fläche betrachtet). Die notwendige Ladungsmenge zur Oxidation der adsorbierten Wasserstoff-Monolage wird durch die Integration des PtH-Desorptionspeaks berechnet, abzüglich der Doppelschichtkapazität der geflossenen Ladungsmenge [34]. Der daraus resultierende Wert ist die Ladungsmenge des adsorbierten Wasserstoffs, der ein Maß ist für die Größenbestimmung der elektrochemisch aktiven Oberfläche des Katalysators. Deshalb wird diese Methode auch Coulometrie genannt. Untersuchungen haben gezeigt, dass an der Katalysatoroberfläche jedes Platinatoms je ein Wasserstoffatom chemisorbiert wird. Daraus könnte resultieren, dass sich aus der Ladung der H-Desorption direkt auf die Größe der Platinoberfläche schließen lässt [78]. Die resultierende Ladung hängt von den vorhandenen Adsorptionsplätzen ab. Es wurde bewiesen, dass die statistische Verteilung der Adsorptionsplätze an der Oberfläche dieser Partikeln der Verteilung im polykristallinen Pt bei der Oberflächenberechnung von Pt-Nanopartikeln entspricht [79, 80]. Somit wird, unter Verwendung des Literaturwertes von  $210 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$  für eine glatte Pt-Oberfläche, aus der ermittelten Ladung die Pt-Oberfläche ausgerechnet und anschließend auf die Beladung normiert.

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

**Glg. 8.1**

- $A_{\text{Kat}}$  – Größe der Katalysatoroberfläche /  $\text{cm}^2$   
 $q_{\text{H}}$  – Oberflächenladung aus H-Desorption /  $\mu\text{C}$

Die Oberflächenladung  $q_H$  der H-Desorption (Abb. 8.1) resultiert aus einer Integration des entsprechenden Reaktionspeaks ( $I$  – Stromstärke / A,  $dE$  – Potentialänderung / V) geteilt durch die Scangeschwindigkeit ( $v$  /  $V \cdot s^{-1}$ ):

$$q_H = \frac{\int I \cdot dE}{v}$$

**Glg. 8.2**

Entsteht während der Oxidation von gasförmigem Wasserstoff ein zusätzlicher Peak, muss dieser bei der Berechnung der aktiven Oberfläche in die Integration mit einbezogen werden. Das untere Umkehrpotential muss so gewählt werden, dass die Entwicklung von gasförmigem Wasserstoff nicht stattfinden kann. In diesem Fall findet die Unterpotentialabscheidung des Wasserstoffs an der Platinoberfläche statt.

### 8.1.1 Ex situ cyclovoltammetrische Untersuchungen an dünnen Schichten

Eine zuverlässige Methode zur Charakterisierung und Oberflächenbestimmung geträgerter Katalysatoren ist die CV an dünnen Schichten, wobei im ersten Schritt eine Dispersion des Katalysators in Alkoholen oder Wasser hergestellt wird. Im Weiteren wird eine bekannte Menge der Dispersion auf eine polierte Glaskohlenstoffelektrode (GKE) aufgetropft und eingetrocknet. Anschließend wird eine geringe Menge Nafion<sup>®</sup>-Lösung auf die Elektrodenfläche aufgetropft, um die trockene Schicht zu stabilisieren.

Die Messung findet in einer elektrochemischen Messzelle mit 3-Elektroden-Schaltung statt, in welche die hergestellte GKE mit der Katalysatorschicht als AE eingebaut wird. Die runde GKE hat einen Durchmesser von 15 mm und eine Dicke von 2 mm. Die Kontaktierung des Glaskohlenstoff-Blättchens zum Potentiostaten wird mit Hilfe einer federnden Kontaktspitze gewährleistet, welche durch die Seite der PTFE-Zelle zur Seite der Elektrode aufgedrückt wird. Auf der polierten Vorderseite des Glaskohlenstoffes befindet sich die aufgebrachte Katalysator-Dispersion mit der Ionomer-Schutzschicht. Die Entgasung des Elektrolytes wird über einen dünnen PTFE-Schlauch mit ausgezogener Spitze gewährleistet, welcher durch die Vorderseite der Zelle in die Elektrolytlösung eingeführt wird. Die abgebildeten CVs zeigen das typische Verhalten eines kohlenstoff-geträgerten Platinkatalysators.

Die Katalysator-Dispersion kann auf zwei Wegen, je nach Herstellungsart des Katalysators, hergestellt werden. Bei der *chemischen* Precursorreduktion wird der fertige kohlenstoff-geträgerte Katalysator in einer Wasser-Isopropanol-Mischung im Ultraschallbad dispergiert, auf die polierte GKE getropft und im Vakuum getrocknet. Dann wird 40  $\mu$ L Nafion<sup>®</sup>-Dispersion in Isopropanol (0,1 Gew.-%) auf die trockene Schicht getropft und anschließend getrocknet.

Bei den *elektrochemisch* hergestellten BZ-Katalysatoren ist die Dispersionsherstellung aufwendiger. Hier wird bei der Dispersionsherstellung von der elektrochemisch abgeschiedenen GDE ausgegangen. Die Dispersionsherstellung besteht aus mehreren Schritten. Im ersten Schritt wird eine runde GDE-Probe mit einem Durchmesser von 16 mm und einer Fläche von 2,01  $cm^2$  ausgestanzt. Im Weiteren wird 5,5 mL Isopropanol in HPLC-Reinheit dazugegeben und im Ultraschallbad behandelt, damit die Katalysatorschicht abgelöst wird. Hier kann die Konzentration am Katalysatormetall in der Dispersion näherungsweise berechnet werden, weil die Beladung der verwendeten GDE bekannt ist. Die GKE wird vor jeder Messung mit einer Aluminiumoxid-Dispersion (50 nm  $Al_2O_3$ -Partikel) poliert, mit MilliQ-Wasser gespült und mit konzentrierter Perchlorsäure gereinigt. Die hergestellte Dispersion wird anschließend auf die GKE mit Hilfe einer

Pipette aufgetropft. Das Volumen der verwendeten Dispersion wird so gewählt, dass die Katalysatorbeladung zwischen 10 und 15  $\mu\text{g}$  bei jeder AE variiert. Dabei wird die aufgebrachte Dispersion im Vakuum getrocknet, 40  $\mu\text{L}$  Nafion<sup>®</sup>-Dispersion in Isopropanol (0,1 Gew.-%) auf die trockene Schicht getropft und anschließend getrocknet. Bei den beiden Methoden muss darauf geachtet werden, dass die entstandenen Dispersionen homogen sind und die einzelnen geträgerten Partikel keine Agglomerate bilden.

Mit Hilfe der CV-Messungen kann die elektrochemisch aktive Katalysatoroberfläche bestimmt werden. Diese wird dann auf die Masse des verwendeten Katalysators normiert, wozu eine genaue Kenntnis der Katalysatorbeladung in jeder Dispersion notwendig ist. Die Bestimmung geschieht mit Hilfe der ICP-OES-Messungen (Kap. 8.5 und 9.1.3). Anhand dieser Zahlen kann die auf die Katalysatormenge normierte, elektrochemisch aktive Oberfläche (electrochemical active surface area, ECA oder ECSA) für jede hergestellte Probe berechnet werden:

$$\text{ECSA} = \frac{A_{\text{Kat}}}{m_{\text{Kat}}}$$

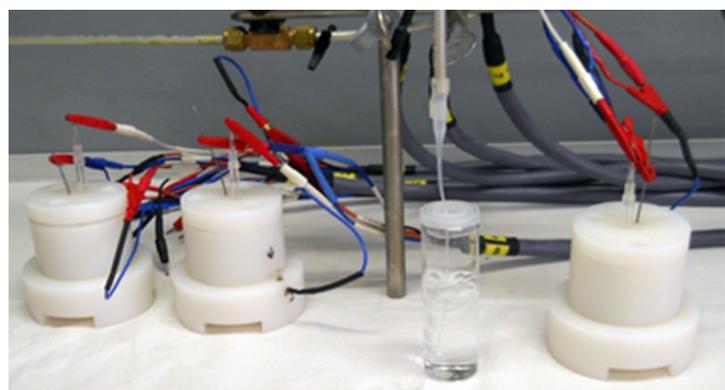
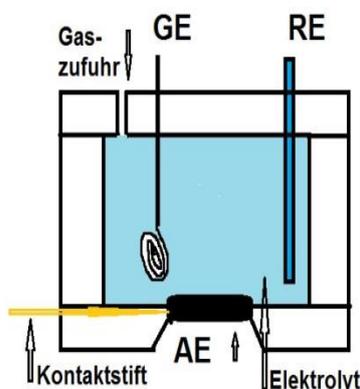
**Glg. 8.3**

ECSA – elektrochemisch aktive Oberfläche /  $\text{cm}^2 \cdot \text{mg}^{-1}$

$A_{\text{Kat}}$  – Katalysatoroberfläche bestimmt aus CV-Messung /  $\text{cm}^2$

$m_{\text{Kat}}$  – Katalysatormenge auf der verwendeten Arbeitselektrode /  $\mu\text{g}$

Die Vermessung der Katalysatorproben geschieht in den elektrochemischen Zellen in wässrigen Elektrolytlösungen (ex situ CV) oder innerhalb einer PEMFC (in situ CV). In Rahmen dieser Arbeit wurden ex situ Messungen in der elektrochemischen Zelle (Kap. 9.4.4) sowie in situ Messungen in der BZ (Kap. 8.1.2, 9.8.1) durchgeführt. Die CV-Untersuchungen an vollständigen GDEs beanspruchen einen speziellen Zellenaufbau, um die kritischen Punkte bei der Messung zu beseitigen, welche zu einer Messstörung führen würden. Die ex situ Messungen finden außerhalb der BZ, bei Raumtemperatur, in einer elektrochemischen Messzelle mit 3-Elektroden-Schaltung statt. Die hergestellten Katalysatoren werden dabei untersucht, indem sie als AE kontaktiert und in einer Zelle mit GE und RE eingebracht werden. In dieser Arbeit wurde 0,1 M Perchlorsäure als Elektrolyt verwendet. Da es sich um eine sehr empfindliche Methode handelt, wurde der Elektrolyt aus hochreiner Perchlorsäure und MilliQ-Wasser angesetzt, um den Einfluss der Chlorid-Ionen während der Messung zu verhindern. Als RE wurde eine Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Elektrode (in 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) verwendet, als GE diente ein platinierter Titandraht. Die Messungen wurden bei 25°C, mit einer Scangeschwindigkeit von 100  $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$ , mit dem Instrument SP 130 (Firma Biologic), durchgeführt.



**Abb. 8.2:** (links) elektrochemische Messzelle mit 3-Elektroden-Schaltung, (rechts) elektrochemische Messzellen bei ex situ Messungen

### 8.1.2 In situ CV-Messungen während der Alterungsmessungen an MEAs

Zur Bestimmung der Degradation der MEAs werden in situ CV-Messungen in der BZ zur Bestimmung der ECSA des Pt-Katalysators herangezogen [15, 81]. Dabei wird die ECSA des Katalysators vor und nach dem Alterungstest gemessen und die gemessenen Daten werden miteinander verglichen. Die Ziele dieser Messung sind i) die Bestimmung der Degradation der verringerten Katalysatoroberfläche und ii) die Bestimmung der Katalysatoroberfläche im BZ-Betrieb. Während der Messung wird die Anode mit feuchtem H<sub>2</sub> und die Kathode mit feuchtem N<sub>2</sub> versorgt, die CV-Messungen werden zwischen den Potentialwerten von 0,05–0,9 V vs. Anode und bei einer Scangeschwindigkeit von 20 mV·s<sup>-1</sup> durchgeführt. Die Messergebnisse werden durch die Bestimmung der ECSA des Platins mit Hilfe der Ladung des Wasserstoffadsorptionspeaks ausgewertet (Kap. 9.8.1). Die Messungen wurden vom Projektpartner ZBT Duisburg durchgeführt.

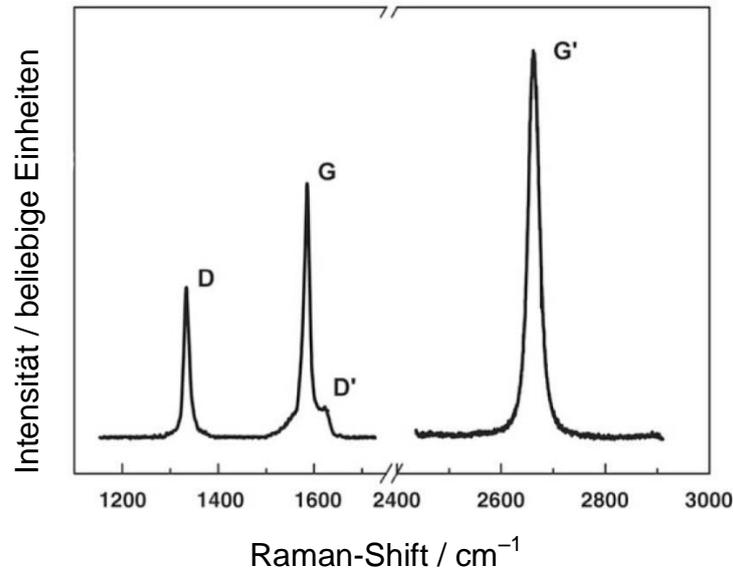
## 8.2 Raman-Spektroskopie

Die Raman-Spektroskopie beruht auf dem Raman-Effekt und besteht aus der spektroskopischen Untersuchung der inelastischen Streuung von Licht an Molekülen oder Festkörpern (Raman-Streuung). Mit dieser Methode werden biologische, chemische und pharmazeutische Proben analysiert, weiter auch die Materialeigenschaften, chemischen und physikalischen Eigenschaften (z. B. mechanische Verspannungen, Ladungsträger-konzentrationen oder strukturelle Qualität) von Halbleitermaterialien, Katalysatoren, Mineralien, Polymeren und vielen anderen Materialien [83]. Im Rahmen dieser Arbeit wurden sie zur Untersuchung von GML- und Graphenproben (Anzahl der Schichten, grafitisches Eigenschaften) verwendet. Sie wurden mittels eines selbstkonstruierten und erweiterten Aufbaus zur  $\mu$ -Photolumineszenzspektroskopie bei Raumtemperatur vom Projektpartner Universität Duisburg-Essen durchgeführt.

### Raman-Spektroskopie an Graphen

Die Raman-Spektroskopie ermöglicht zwischen Graphenoxid (GO) und reduziertem Graphenoxid (redGO, RGO), sowie zwischen Graphen und Grafit zu unterscheiden (Abb. 8.3). Die Unterscheidung zwischen einer einzelnen Graphenschicht und Grafit ist eindeutig. Die Intensität der G'-Linie nimmt mit zunehmender Schichtanzahl ab und es kommt zu einer Verbreiterung und Verschiebung zu höheren Wellenzahlen [84, 101, 102]. Anhand dieser Methode ist es möglich nachzuweisen, ob es sich um Einzelschichten bei den erhaltenen GO und redGO-Schichten handelt. Die Literatur berichtet auch über die typischen D- (ca. 1350 cm<sup>-1</sup>) und G-Banden (ca. 1600 cm<sup>-1</sup>) für redGO (Kap. 9.1.2). Diese können damit erklärt werden, dass während des Herstellungsprozesses die graphenartige Struktur zweimal zerstört wird (Übergang vom Grafit und Reduktion des GO). Da in der Literatur die Banden unterschiedlich bezeichnet werden, werden die möglichen Banden, ihre Bedeutung, Verschiebung in cm<sup>-1</sup> und die hier benutzte Bezeichnung [84, 101, 102] kurz vorgestellt (Abb. 8.3):

- D-Bande (D für Defekt) bei ca. 1350 cm<sup>-1</sup>, tritt bei allen Verbindungen mit sp<sup>3</sup>-Kohlenstoff auf.
- G-Bande (G für Grafit) bei ca. 1582 cm<sup>-1</sup>, tritt bei allen sp<sup>2</sup>-Kohlenstoffverbindungen auf.
- D'-Bande (Oberton von D) bei ca. 1620 cm<sup>-1</sup>, tritt in allen grafitischen Verbindungen auf.
- G'-Bande (Oberton von G, in der Literatur auch 2D oder D\* genannt) bei ca. 2700 cm<sup>-1</sup>, tritt in allen grafitischen Verbindungen auf.



**Abb. 8.3:** Raman-Spektrum des Graphens, mit der Darstellung der charakteristischen Raman-Eigenschaften [101]

Die G- und die D'-Banden können mit der Raman-Streuung erster Ordnung erklärt werden. Die G'-Linie (auch D\*- oder 2D genannt) kann mit der Raman-Streuung zweiter Ordnung erklärt werden. Die D-Linie ist Folge der Unordnung und der Randeffekten in den graphitischen Proben. Wenn in der Struktur des verwendeten Graphens (auch beim Grafit) keine oder nur wenige Defekte - sp<sup>3</sup>-Kohlenstoffe - vorhanden sind, sind nur die G-, D'- und G'-Bande zu sehen [84]. Die Intensität der D-Bande nimmt mit der Anzahl an sp<sup>3</sup>-Kohlenstoffatomen zu und ist erst zu sehen, wenn genügend von ihnen vorhanden sind [84, 101, 102].

### 8.3 Röntgenbeugung

Die Methode der Röntgenbeugung (XRD, X-Ray Diffraction) ist eine Charakterisierungsmethode. Sie dient zur Untersuchung der Materialstrukturen, wie Kristallitgröße des Edelmetallkatalysators, sowie wichtigere Eigenschaften, wie die Qualität oder die Leistungsfähigkeit einer Katalysatorschicht. Die Bestimmung der Kristallitgröße der Partikeln, sowohl als auch die Agglomeratgröße ist enorm wichtig, da eine Agglomeration der Partikeln die elektrochemisch aktive Oberfläche verringert. Je kleiner die Katalysatorpartikel sind, umso größer wird deren Oberfläche. Die Methode der Röntgenbeugung ermöglicht die Bestimmung der Kristallitgrößen bzw. der Kristallstrukturen und Legierungszusammensetzungen. Ein Röntgendiffraktogramm liefert Informationen über die Lage und Intensität der Reflexe. Die Form der Reflexe liefert weitere Informationen über die Eigenschaften des untersuchten Materials. Die Gitterdefekte der untersuchten Probe, die Korngrenzen und die Mikroelastizitäten beeinflussen auch das Linienprofil, wodurch die Netzebenenabstände verändert und die Reflexe im Diffraktogramm verbreitert werden. Die Scherrer-Gleichung beschreibt den Zusammenhang zwischen der Breite eines Röntgenreflexes und der Kristallitgröße:

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

**Glg. 8.4**

- FWHM – Halbwertsbreite (full width at half maximum)
- $K_{\text{Scherrer}}$  – Scherrer-Konstante / bei kubischen Systemen 0,9394
- $L_{\text{volume}}$  – volumengewichtete Säulenlänge / nm
- $\theta$  – Reflexlage mit der Indizierung – Millersche Indizes – (hkl) / °

$D_{\text{volume}} = 4/3 L_{\text{volume}}$ ; die Berechnung [85] des volumengewichteten Kristallitdurchmessers  $D_{\text{volume}}$  bei den kugelförmigen Kristalliten erfolgt aus der bestimmten Säulenlänge, wenn man voraussetzt, dass die Kristalle kugelförmig sind. Die Halbwertsbreite wird über das Anfitzen des Reflexprofils mit Hilfe der Pearson-VII Funktion (Lorentz-Funktion) berechnet, wobei die Messbedingungen bei den Messungen eine wichtige Rolle spielen. Dabei sind die Messzeit und die Größe der Schrittweite, die exakte Positionierung der Probe, das verwendete Geräte-Setup und die Probenpräparation wichtig. Die Nichtbeachtung dieser Parameter kann zu schlechten oder verfälschten Messergebnissen führen. Für die Bestimmung von geträgerten PEMFC-Katalysatoren wird in der Literatur standardmäßig die Anwendung der Scherrer-Gleichung für die Auswertung des Linienprofils vom Pt(220)-Reflex zur Bestimmung der Kristallitgröße verwendet. Bei dieser Arbeit findet keine Überlagerung mit anderen Reflexen des Katalysators auch bei geringen Kristallitgrößen statt und der Kohlenstoffträger weist keinerlei Reflexe in dem betrachteten Winkelbereich auf. Aus diesem Grund wird hier der Pt(220)-Reflex gewählt. Die so bestimmten Kristallitgrößen stimmen mit den Größen der Primärpartikeln überein.

## 8.4 Elektronenmikroskopie

Bei dem Elektronenmikroskop wird das Innere oder die Oberfläche eines Objekts mit Elektronen abgebildet. Die Methode der Elektronenmikroskopie ermöglicht die Untersuchung der nanoskaligen Katalysatorpartikeln für die PEM-Brennstoffzellen. Mit dieser Methode können auch die Trägermaterialien (GML, Ruß, MWCNT), sowie die Verteilung und Größe der Katalysatorpartikeln auf dem Träger, die Struktur der hergestellten GDEs, bzw. ganze MEAs (Querschnittsaufnahme) untersucht werden.

### Transmissions-Elektronenmikroskopie (TEM)

Diese Betriebsart für Elektronenmikroskope ermöglicht eine direkte Abbildung von Objekten mit Hilfe von Elektronenstrahlen. Sie liefert Informationen über die Größe, Form und Anordnung von Partikeln sowie über Ordnungsgrad und Defekte im Nanometerbereich und ermöglicht die direkte Betrachtung von einzelnen Partikeln der Katalysatorschicht. Die Nachteile der TEM-Methode bestehen darin, dass sie zeitintensiv, mit der Zerstörung der Probe und mit höheren Kosten verbunden ist. Ein weiterer Nachteil ist, dass dabei nur ein kleiner Ausschnitt der Probe untersucht wird. Die derzeitige Auflösungsgrenze liegt bei 0,05 nm. Der Aufbau eines Transmissions-Elektronenmikroskops ist wie der eines umgekehrt stehenden Lichtmikroskops, wobei alle Vorgänge im Hochvakuum ( $10^{-5}$  bis  $10^{-8}$  mbar) stattfinden [86, 87].

Zur Vorbereitung der kohlenstoffhaltigen Proben und kohlenstoffgeträgerten Edelmetallkatalysatoren wurden die Proben in Ethanol oder Isopropanol dispergiert. Im Falle der abgeschiedenen GDEs für TEM-Messungen wird die Katalysatorschicht vom GDL getrennt und in Isopropanol dispergiert (~1 mg des Katalysators in 2 mL Isopropanol). Als Träger für die Messungen wird ein Kupfernetz mit aufgetragener Kohlenstoffschicht verwendet (TEM-Grid).

Die Träger werden durch die Dispersion eingetaucht, getrocknet und in einem speziellen Probenhalter ins Elektronenmikroskop eingebracht. Die einzelnen Katalysatorpartikel sammeln sich auf der Kohlenstoffschicht des Trägers und werden so untersucht. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die untersuchten Proben in Ethanol suspendiert und auf ein TEM-Grid aufgebracht. Nach dem Trocknen wurden die Proben im Hochvakuum an einem JSM 6400 F Mikroskop untersucht.

### **Raster-Elektronenmikroskopie (REM)**

Diese Methode ermöglicht die Untersuchung der Morphologie der Katalysatorschichten und GDEs. Ihr Vergrößerungsbereich liegt größtenteils im Bereich des Lichtmikroskops, ihre Tiefenschärfe liegt aber wesentlich höher als die des Lichtmikroskops. Zu ihren Vorteilen gehört ein sehr breiter Vergrößerungsbereich von 10fach bis 100000fach, eine einfachere Präparation als für TEM und dass bei dieser Methode in der Regel die Probe als Ganzes analysiert werden kann. REM wird für die Charakterisierung der Probenoberflächen verwendet [86–89]. Die Methode wurde in dieser Arbeit zur Untersuchung der Kohlenstoffträgern, chemisch hergestellten, kohlenstoffgeträgerten Katalysatoren, abgeschiedenen Katalysatoren, bzw. ganzer GDEs und MEAs genutzt. Dabei wurden die Oberflächen und auch die Querschnitte dieser Proben untersucht. Die Proben für die REM-Untersuchungen müssen speziell präpariert werden, da bei dieser Methode nur leitende Oberflächen dargestellt werden können. Die GDE- und Precursorschicht-Oberflächen wurden mit einem leitfähigen Klebeband auf einem Aluminiumträger fixiert und unter Verwendung eines Sekundärelektronen-Detektors vermessen. Die Probenvorbereitung für die Vermessung von Querschnitts-MEAs ist aufwendiger, da dabei hauptsächlich der Schichtaufbau der Proben untersucht wird. Es ist wichtig, einen glatten Schnitt durch diese Proben zu untersuchen, damit die Schichten ohne störende Einflüsse an Bruchkanten betrachtet werden können [86]. Im Rahmen dieser Arbeit wurde der verwendete Probenträger (Durchmesser: 2,5 mm) mit kohlenstoffhaltigem Klebstoff versehen; anschließend wurde die pulverförmige Probe auf den Träger aufgebracht. Die REM-Aufnahmen wurden an einem Jeol JXA -840A Mikroskop durchgeführt.

### **8.5 Optische Emissionsspektrometrie (ICP-OES)**

Die Methode der optischen Emissionsspektrometrie mittels eines induktiv gekoppelten Plasmas (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry, ICP-OES) wurde zur exakten Bestimmung des Katalysatorgehaltes in den chemisch und elektrochemisch hergestellten Proben (pulverförmige Proben und Gasdiffusionselektroden), bzw. zur Bestimmung der Verunreinigungen in den kommerziellen GML-Proben, verwendet. Die Untersuchungen wurden mit der Apparatur Varian 720-ES/Varian Inc., Palo Alto, California, durchgeführt (Kap. 9.1.3).

### **8.6 AFM**

Das Rasterkraftmikroskop (RKM bzw. AFM: Atomic Force Microscope) ist ein modernes Verfahren zur direkten Abbildung der Oberflächenstruktur einer Probe auf der Nanometerskala. Mit Hilfe dieser Methode kann die Partikelverteilung und -größe in den hergestellten Dispersionen untersucht werden. Die Untersuchung besteht darin, dass eine an einer Blattfeder befestigte Nadel

- Cantilever - zeilenweise über die Probenoberfläche geführt wird. Ein piezoelektrischer Scanner bewegt die Spitze über die Probe oder die Probe unter der feststehenden Spitze. Die Oberflächeneigenschaften der Probe bestimmen das Maß an Verbiegungen des Hebelarms. Es werden verschiedene Modi mit der schwingenden Spitze (Tapping Mode) oder mit der ruhenden Spitze (Contact Mode) verwendet. Weiter spielt auch der Abstand eine wichtige Rolle. Man unterscheidet von dem verwendeten Abstand abhängig den Kontakt, den Intermittierende-Kontakt und den Nicht-Kontakt Modus. Im Rahmen dieser Arbeit wurde der intermittierende Modus oder der Modus mit der schwingenden Spitze (Tapping Mode) verwendet. Der Abstand betrug 20 nm, wurde aber nicht kalibriert. Während der Messungen können Störungen auftreten, verursacht durch: Vibrationen, thermischer Drift und Interferenzerscheinungen. In dieser Arbeit wurde ein Schwingungstisch verwendet, um die Transferierung der Gebäudeschwingungen, des Tritt- oder akustischen Schalls an das Messinstrument zu verhindern. Die Raumtemperatur und die Luftfeuchtigkeit wurden konstant gehalten, das Gerät wurde von der direkten Sonnenstrahlung geschützt [90]. Die Untersuchungen wurden mit dem Nanoscope IV (UdS) durchgeführt.

## 8.7 Auswahl der Beschichtungstechnik

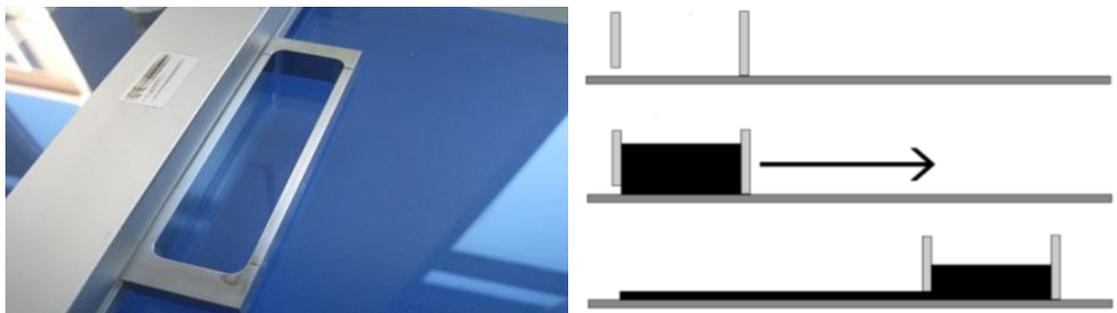
### 8.7.1 Rakeln

Die Herstellung von Ruß/Nafion<sup>®</sup>-, GML/Nafion<sup>®</sup>-, bzw. andere Kohlenstoff-Komposit/GML/Nafion<sup>®</sup>-Schichten kann durch verschiedene Methoden realisiert werden, wobei eine Schicht auf eine GDL aufgetragen wird. Die Reproduzierbarkeit der Schichten bei einigen Methoden ist sehr gering, wie beispielsweise bei der händischen Auftragung (Airbrush-Methoden). Außerdem ist das Sprühverfahren bei den GML-Tinten wegen der Agglomeratbildung der kleinen Partikeln äußerst problematisch. Zu den reproduzierbaren und kostengünstigeren Auftragungsmöglichkeiten zählen die Rakelmethode und das Siebdruckverfahren. In dieser Arbeit wurden die Schichten aus den hergestellten Tinten mit dem *Rakelverfahren* auf die GDL aufgebracht. Die Tinten wurden aus GML, Ruß, MWCNT oder anderen leitfähigen Kohlenstoffkompositen hergestellt, welche in einem organischen Lösungsmittel, meistens Isopropanol, dispergiert werden. Schließlich wird eine Ionomer-Lösung dazugegeben. Diese Tinten wurden ab 15 bis 30 Minuten lang im Ultraschallbad homogenisiert und mechanisch gerührt. Bei diesem Verfahren wird eine Rakel über ein GDL gezogen (Abb. 8.4) und dadurch eine Schicht aufgebracht. Dabei wurde das Filmziehergerät „Coatmaster 509MC“ von der Firma Erichsen verwendet (Abb. 8.4). Die Ziehgeschwindigkeit wurde genau gesteuert von  $2,5 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$  und  $5 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ . Es werden zwei verschiedene Varianten von Rakeln verwendet: die Kastenrakel (Abb. 8.5) und die Spiralarakel (Abb. 8.6). Bei der Kastenrakel geschieht die Schichtauftragung über einen definierten Rakelspalt. Die Spiralarakel besteht aus einem Metalldraht definierter Dicke, gewickelt um einen Metallstab, wobei die Schichtauftragung über die Zwischenräume des gewickelten Metalldrahtes erfolgt. Die Anpressdrücke sind bei der Kastenrakel durch dessen Gewicht sowie bei der Spiralarakel über zwei angebrachte Schrauben genau definiert und wurden bei allen durchgeführten Versuchen gleich gehalten. Die Masse der aufgetragenen Schicht bzw. die Beladungen können durch Wiegen überprüft werden. Die Schichtherstellung wurde durch die Zusammensetzung und deren Feststoffgehalt variiert, welche auf eine GDL mit MPL aufgebracht und anschließend mit Rakelspalten mit verschiedenen Größen auf die GDL aufgetragen und untersucht wurden. Bei den gerakelten Schichten wird die sog. Rissstruktur erwünscht.



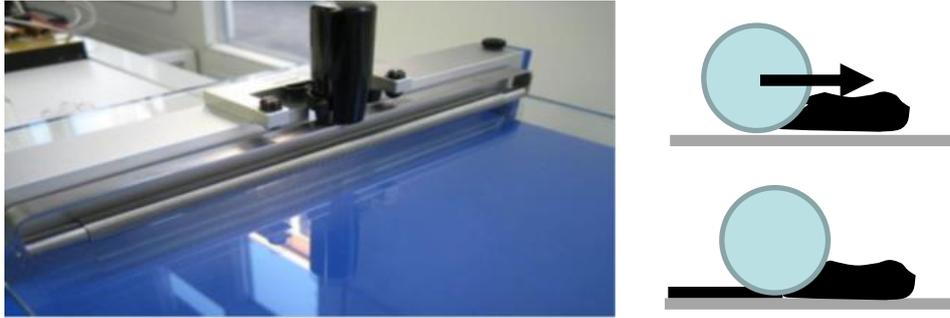
**Abb. 8.4:** Filmziehgerät von Erichsen

Die Haftung der gebildeten Schicht auf der GDL kann bei der *Kastenraker* (Abb. 8.5) problematisch werden, da die Schichtauftragung nur in einem bestimmten Bereich des Feststoffgehaltes der verwendeten Tinte möglich ist. Hierbei wird die Apparatur nicht verstopft, wie bei der Spiraleraker. Eine Rissbildung (die erwünschte „mud-cracked structure“) kann mit zunehmender Schichtdicke und mit zunehmendem Feststoffgehalt erreicht werden. Dies hat den Nachteil, dass die so hergestellten Schichten entweder unregelmäßig und auf die Ränder der GDL beschränkt bleiben oder von der Schicht der GDL abplatzen. Die Schichtauftragung bei der Kastenraker erfolgt oft nicht homogen, die Schichtdicke an den Rändern ist größer als in der Mitte auf der GDL. Es erwies sich als äußerst schwierig eine gewünschte Beladung und eine homogene Beschichtung mit einer Kastenraker zu erreichen. Eine Alternative zur Erhöhung der Homogenität der Beschichtung ist die Verwendung einer Spiraleraker.



**Abb. 8.5:** Schichtauftrag mit Hilfe von einer Kastenraker

Es wurden Rakelspalten mit 100, 120, 150, 180 und 200  $\mu\text{m}$  bei der *Spiraleraker* (Abb. 8.6) verwendet. Die hierfür verwendeten Tinten benötigen deutlich geringeren Feststoffgehalt, als bei der Kastenraker. Die gerakelten Schichten wurden unter dem Lichtmikroskop untersucht, um zu entscheiden, welche Rakelspalten am besten für die Beschichtung geeignet waren. Optimiert wurde die Herstellung für Dispersionen, die als Feststoff reines GML (6,97% Feststoff) und GML-Kohlenstoff-Komposite enthalten (15,8%). Mit Hilfe der Spiraleraker konnten die gewünschten Schichten mit optimierten Tintenzusammensetzungen, Feststoffbeladung, Homogenität und Schichtdicke hergestellt werden. Die hergestellten Schichten wurden für die Versuche der elektrochemischen Abscheidung oder direkt zur MEA-Herstellung genutzt.



**Abb. 8.6:** Spiralrakelapparatur für die Beschichtung der GDLs

### 8.7.2 Einbringen der Precursorsalze. Schalenimprägnierung

Das Einbringen von Precursorsalzen ist ein wichtiger Schritt bei der elektrochemischen Katalysatorherstellungsmethode und findet vor der elektrochemischen Abscheidung statt. Im ersten Schritt werden die homogenen Precursorschichten mit der gewünschten Feststoffbeladung und Morphologie hergestellt, anschließend muss das Precursorsalz in diese bestehende GML-, bzw. Ruß/Nafion<sup>®</sup>-Schicht eingebracht werden. Dieser letzte Arbeitsschritt wird als Imprägnierung bezeichnet, wobei eine Lösung des Precursors hergestellt und auf die Schicht aufgetragen wird. Die Precursurlösung muss die Precursorschicht benetzen und in diese eindringen, um eine homogene Verteilung zu gewährleisten. Als Lösemittel wird Isopropanol verwendet, welches für dieses Ziel optimiert wurde. Nach dem Verdampfen des Lösemittels entsteht eine Precursorschicht mit der gleichmäßigen Verteilung des Precursors, der im nächsten Schritt über eine elektrochemische Abscheidung in das jeweilige Katalysatormetall überführt wird. Die Precursurlösung kann durch Hilfe von mehreren Methoden aufgebracht werden, wie z. B. die Methoden der Microdrops oder der Schalenimprägnierung.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ausschließlich die *Schalenimprägnierung* verwendet. Die Precursorschichten wurden dabei mit der Lösung des Precursorsalzes imprägniert und getrocknet. Die hergestellten Platinkatalysatoren wurden aus der als Precursor verwendeten Hexachloroplatinsäure ( $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ ) abgeschieden. Die Hexachloroplatinsäure ist sehr korrosiv und erfordert einen sehr vorsichtigen Umgang und eine vorsichtige Verwendung von Arbeitsmaterialien, wie Imprägnierschalen und Abscheidzellen, die eine höhere Korrosionsbeständigkeit besitzen. Aus diesem Grund wurden für die GML-, bzw. Ruß/Nafion<sup>®</sup>-Schichten in PVDF-Schalen imprägniert. Sie haben eine 5 mm Vertiefung der GDE-Abmessung, eingefräst in eine PVDF-Platte. Die GDL wird dann waagrecht in die Schale platziert, um eine gleichmäßige Verteilung der Imprägnierlösung gewährleisten zu können. Die GDL mit aufgetragener GML-, bzw. Ruß/Nafion<sup>®</sup>-Schicht wird mit dieser Schichtseite nach unten in die Schale mit Precursurlösung eingelegt und eingetaucht (Abb. 8.7). Die durchdrungene Schicht wird im nächsten Schritt im Exsikkator getrocknet und anschließend elektrochemisch reduziert. Die Katalysator-Beladungen müssen bei jeder Probe genau untersucht werden. Die Verteilung des Platins innerhalb der GDE auf Katalysatorschicht und GDL und die möglichen Verluste am Precursor beim Imprägnieren sind wichtige Punkte bei der Schalenimprägnierung. Bei dieser Methode gehen 10–15% des verwendeten Precursors verloren und diese Menge verbleibt nach der Imprägnierung in der Schale. Die Verluste werden schon vor der Imprägnierung einkalkuliert und bei der Berechnung der verwendeten Precursormenge wird schon mit ihnen gerechnet. Da 75–80% des eingesetzten Precursors innerhalb der Katalysatorschicht und 10–15% im GDL

abgeschieden werden [47], findet in der Regel eine Überimprägnierung der GDLs statt, um die gewünschte Katalysatorbeladung zu erreichen.



**Abb. 8.7:** Imprägnierschale mit der ausgeschnittenen GDL

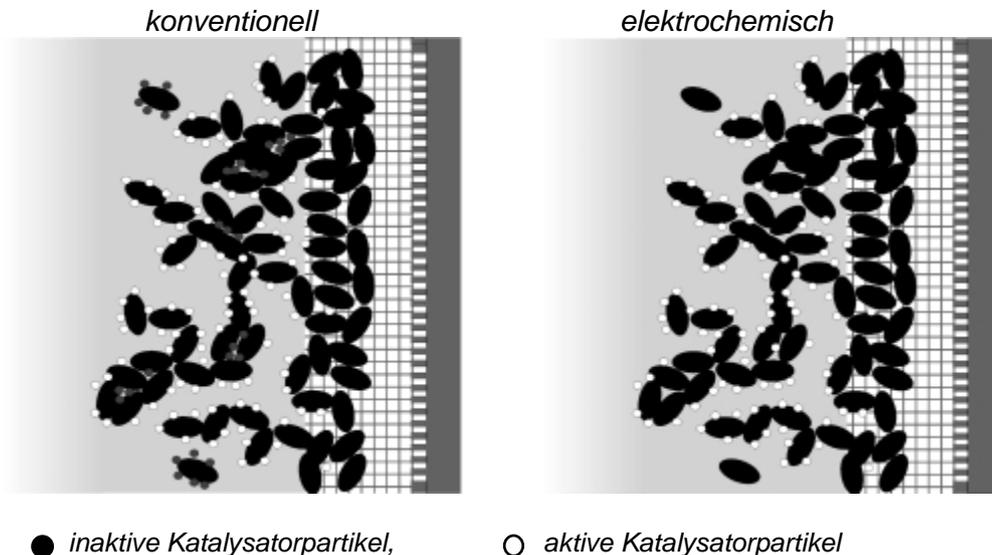
## 8.8 Herstellung und Charakterisierung von PEM-Brennstoffzellenkatalysatoren

Es wurde festgestellt [14], dass kohlenstoff-geträgerte Platinkatalysatoren aktiver und stabiler sind in der korrosiven Umgebung der PAFC-Kathode als die ungeträgerten Pt-Katalysatoren. Sie wurden dann ebenfalls als GDEs für PEMFCs genutzt. Die Kohlenstoffträger ermöglichen eine gute Verteilung der Platinkatalysatoren, um die aktive Oberfläche zu erhöhen [14]. Sie wurden durch chemische Abscheidungen von Edelmetallen wie Platin auf hochoberflächigen, elektrisch leitenden Materialien, wie Rußen, hergestellt. Die ersten ruß-geträgerten Platinkatalysatoren enthielten Vulcan<sup>®</sup> XC-72 als Katalysatorträgermaterial. Die Einführung dieser Katalysatoren mit Partikelgrößen zwischen 2 bis 3 nm und den aktiven Oberflächen von 600 bis 800 cm<sup>2</sup> pro mg Pt ermöglichte die Reduzierung der Elektrodenbeladungen auf ungefähr 0,5 mg·cm<sup>-2</sup> Pt für H<sub>2</sub>-PEMFC [91].

### 8.8.1 Präparation von Platinkatalysatoren

Zwei Herstellungsmethoden von Platinkatalysatoren wurden in dieser Arbeit bei der Herstellung von geträgerten Katalysatorsystemen angewendet. Bei der ersten Methode werden zuerst die Katalysatoren hergestellt und anschließend zu einer GDE verarbeitet, wobei sie zusammen mit einem Ionomer auf eine GDL aufgetragen werden. Die Verteilung des Katalysators in der hier entstehenden Katalysatorschicht verläuft statistisch und der Kontakt zur 3-Phasen-Zone wird nicht für alle Partikeln gewährleistet (Abb. 8.8) [92]. Aus diesem Grund wird vermutet, dass nur max. 70% des Katalysatormaterials in den kommerziellen BZ-Elektroden genutzt werden. Bei der Katalysatorsynthese werden die hergestellten Precursorlösungen mit dem Trägermaterial versetzt. Die Precursorionen werden auf der Trägeroberfläche physikalisch adsorbiert und anschließend erfolgt die chemische Reduktion. Diese Methode ist auch unter dem Namen SEA-Methode („strong electrostatic adsorption method“) bekannt. Hierbei werden chemische Reduktionsmittel wie Wasserstoff, Alkohole oder Hydride eingesetzt, in manchen Fällen kommt auch die Verwendung

einer erhöhten Pyrolysetemperatur zum Einsatz. In dieser Arbeit wurde die chemische Herstellung durch thermisch induzierte chemische Reduktion durchgeführt, wobei der Kohlenstoffträger mit der wässrigen Lösung des Precursorsalzes in der Anwesenheit des Ethylenglycols reagiert.



**Abb. 8.8:** Aktivitäten der Elektrokatalysatoren je nach Herstellungsart

Bei der zweiten Methode werden die Katalysatorschichten durch Reduktion von  $\text{Pt}^{4+}$  in der Precursorschicht elektrochemisch hergestellt. Hierbei erhält man weitaus mehr aktive Katalysatorpartikel an der Dreiphasengrenze als bei den konventionellen Synthesemethoden. Platin wird nur dort abgeschieden, wo auch eine elektrische Kontaktierung stattfindet. Die so hergestellten Katalysatoren werden mittels REM, TEM, XRD, ICP-OES, CV und Teststandmessungen untersucht.

### 8.8.2 Chemische Katalysatorherstellung. Reduktion von Edelmetallprecursoren mittels modifizierter Polyol-Methode

Zur Herstellung von Elektroden wurden sowohl reine GML als auch Mischungen aus AO-2/Cancarb Ruß, AO-2/expandiertem Grafit und AO-2/MWCNT eingesetzt. Dabei werden die Platinkatalysatoren in einer Precursorschicht durch thermische und elektrochemische Verfahren reduziert. Der Herstellungsprozess durch thermisch induzierte Katalysatorreduktion mittels modifizierter Polyol-Methode der entsprechenden GDEs erfolgt in folgenden Schritten:

1. Precursor auf GML/Ruß, GML/MWCNT oder GML/exp. Grafit thermisch reduzieren,
2. GDL mit GML/Ruß/MWCNT/Katalysator-Paste und Ionomer beschichten,
3. Trocknen bei 140°C.

Zur Beschichtung der GDLs wurden sowohl eine Kastenrakel als auch eine Spiralarakel verwendet. Bei Verwendung eines Spiralarakels konnte eine bessere Schichthomogenität erreicht werden. Da Dispersionen aus reinem GML während des Auftragungsprozesses eine „Dachziegelstruktur“ ausbilden, wurden nicht nur reine GML-Proben, sondern auch Gemische aus GML mit

unterschiedlichen Kohlenstoffstrukturen, die als Abstandhalter (spacer) zwischen den GML wirken, hergestellt und getestet. Die Katalysatorherstellung erfolgt nach der später beschriebenen Methode. Anstatt der dort verwendeten GML-Menge werden die oben angegebenen GML/MWCNT-, GML/Ruß- oder GML/expandierter Grafit-Mischungen verwendet. Die GML-, GML/Ruß-, GML/expandierter Grafit - oder GML/MWCNT-haltigen Pt-Katalysatoren (Anode 19 Gew.-% Pt, Kathode ~50 Gew.-% Pt) werden durch thermisch induzierte chemische Reduktion hergestellt.

Bei der *Anodenherstellung* werden 35 mg (40 Gew.-% Pt)  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ , 90 mg GML, GML/Ruß-, GML/expandierter Grafit- bzw. GML/MWCNT-Mischungen in 10 mL Wasser und 40 mL Ethylenglycol suspendiert und 24 h lang bei 120°C kontinuierlich gerührt. Das entstandene Produkt wird viermal in Ethanol gewaschen und zentrifugiert. Der resultierende Feststoff aus geträgerten Katalysatoren wird 12 Stunden lang im Vakuum getrocknet.

Die Katalysatortinte für die *Kathode* (40 Gew.-% Pt) wird unter den gleichen Bedingungen hergestellt. Es werden 3,43 g  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  und 1,26 g GML bzw. GML/Kohlenstoff-Mischungen verwendet. Die Produkte werden mit REM, TEM, XRD und ICP-OES analysiert. Die Proben werden mit unterschiedlichen Pt-Beladungen, geträgert auf (1:1), (1:2) und (2:1) GML/Cancarb-Ruß, bzw. (2:1) GML/MWCNT oder (8:1) GML/expandierter Grafit-Mischungen, hergestellt. Die Rußpartikel sind homogen zwischen den GML verteilt. Weiterhin ist festzustellen, dass die Pt-Teilchen sowohl auf den GML-Oberflächen als auch auf den Kohlenstoffpartikeln abgeschieden werden. Bei der Probe, die mit einer Mischung aus AO-2/MWCNT hergestellt wurde (AO-2/MWCNT-Verhältnis hierbei (2:1) Gew.-%), bilden die GML und MWCNTs eine homogene Mischung, in der sich die MWCNTs zwischen den GML eingelagert haben. Dadurch entsteht ein Flockenabstand von mehreren hundert nm. Die Katalysatorpartikel sind dabei auf den GML und auf den MWCNTs gebunden (Kap. 9.6.1, 9.6.2). Die Partikelgröße der Katalysatoren beträgt zwischen 2–5 nm. Es sind wenige Katalysatoragglomerate mit einem Durchmesser zwischen 20–40 nm vorhanden. Die hergestellten Proben wurden an institutseigenen Testeinrichtungen im Teststandbetrieb untersucht (s. Kap. 9.6.6).

### **8.8.3 Elektrochemische Katalysatorherstellung. Elektrochemische Abscheidung mit einer Wasserstoff-Verzehr-Anode (WVA)**

Diese Methode der elektrochemischen Katalysatorherstellung erfolgt in folgenden Schritten:

1. GDL mit einer Paste aus GML, bzw. GML/Additiv und mit Ionomer beschichten,
2. Trocknen bei 140°C,
3. Aufbringen von Precursor (Imprägnierung),
4. Potentiostatische Abscheidung von Pt-Katalysatoren,

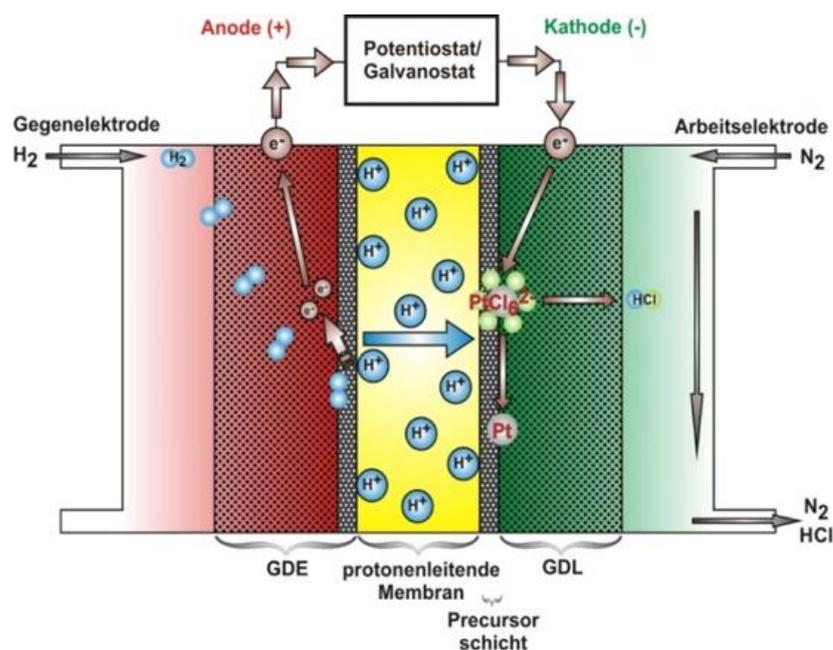
Bei dieser Herstellungsmethode wird der Platinkatalysator elektrochemisch mittels einer potentiostatischen Abscheidung in situ in einer brennstoffzellenanalogen Halterung abgeschieden [5, 47, 93, 94]. Die GE besteht aus einer kommerziellen BZ-GDE und wird zur Wasserstoff-Oxidation genutzt. Gleichzeitig dient diese Elektrode als DHE (dynamic hydrogen electrode, Referenzelektrode). Bei dieser elektrochemischen Abscheidung ist die Überspannung der Wasserstoffoxidation am Platinkatalysator der GE sehr gering. Aus diesem Grund ist das sehr stabile Potential der DHE sehr gut geeignet, das Potential der AE auch auf sehr großen Flächen zu kontrollieren. Die Überspannungen der Precursor-Abscheidung sowie der Wasserstoffentwicklung an der AE sind als Reduktionen negativ. Die Überspannung der Wasserstoff-Oxidation an der GE

ist positiv. Daraus resultiert, dass bei einem angelegten positiven AE-Potential nur die elektrochemische Platinreduktion und keine Wasserstoffentwicklung stattfinden können. Die potentiostatische Abscheidung im 2-Elektroden-Setup ist also gut kontrollierbar. Mit dem oben beschriebenen Verfahren wurden GDLs mit GML- oder GML/Ruß-Dispersionen beschichtet, anschließend mit Pt-Salz imprägniert und schließlich potentiostatisch reduziert.

Die elektrochemische Katalysatorherstellungsmethode besteht aus einer potentiostatischen Abscheidung mit einer Wasserstoff-Verzehr-Anode (WVA). Diese Art der Abscheidung wurde zu einer verbesserten elektrochemischen Abscheidung entwickelt. Einerseits ist es wichtig, eine flüssige Phase an der Arbeitselektrode zu vermeiden, damit die Katalysatoren an den Kontaktstellen zum Ionomer in der Katalysatorschicht abgeschieden werden, weshalb auf die Verwendung eines flüssigen Elektrolyten vollständig verzichtet wird. Andererseits sollte die gespeicherte chemische Energie im Wasserstoff zur Spannungsverringern genutzt werden, da sie zur Precursor-Reduktion benötigt wird. Die Verwendung dieser Energie muss elektrochemisch und nicht chemisch passieren, damit der Kontakt der abgeschiedenen Katalysatoren zur elektronenleitenden Phase gewährleistet wird.

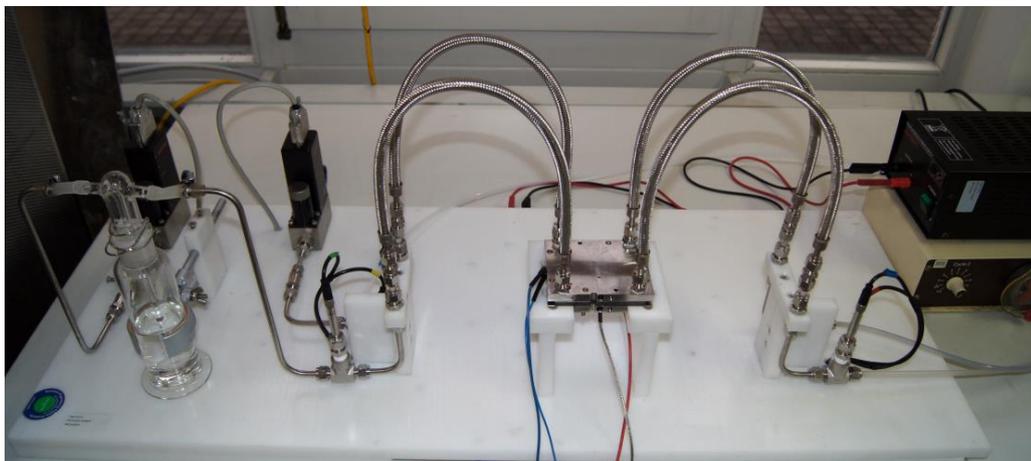
### Aufbau und Prinzip der Abscheidung

Diese Abscheidungsmethode verwendet eine Ionomer-Membran an Stelle eines flüssigen Elektrolyten, damit der ionische Kontakt zwischen GE und Probe hergestellt wird. Da diese Membran eine gewisse Feuchte benötigt, um ionisch leitfähig zu sein, wird ein befeuchtetes Gas verwendet. Der gesamte Aufbau befindet sich deshalb in einer wasserdampfgesättigten Atmosphäre und auf diese Weise werden auch die AE und damit auch die Precursorschicht befeuchtet. Dadurch wird eine flüssige Phase innerhalb dieser Schicht gebildet, das Precursorsalz mobilisiert und andererseits eine alternative, ionenleitende Phase darstellt. Um die Ausbildung der ionenleitenden Phase zu verhindern, verwendet man ein zweites, trockenes und inertes Gas an der AE, damit die sich eventuell bildende Flüssigphase entfernt wird.

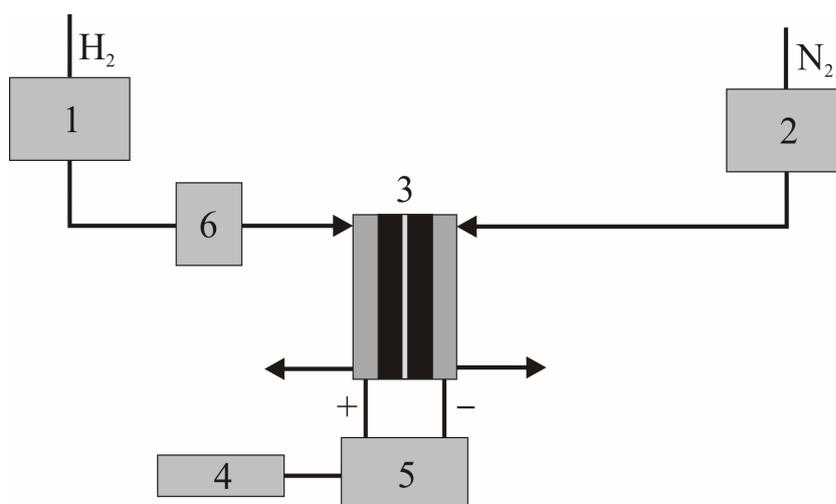


**Abb. 8.9:** Aufbau und Prinzip der Abscheidung mit einer Wasserstoffverzehr-anode [47]

Die verwendete Ionomer-Membran verhindert die Durchmischung der zwei unterschiedlichen Gase, die auf deren beiden Seiten fließen. Der Aufbau der Abscheidenzelle entspricht damit dem Aufbau einer PEMFC (Abb. 8.9, 8.10, 8.11). An der AE wird der Precursor reduziert, auf der GE-Seite läuft eine Oxidation als Gegenreaktion ab. In diesem Aufbau werden nur geringe Wassermengen verwendet. Aus diesem Grund wird Wasserstoff verwendet, der zu Protonen reduziert wird. Der hier verwendete Wasserstoff wird im Verlauf der Abscheidung verbraucht, deshalb wird die GE auch WVA genannt. Um die Überspannung dieser Reaktion so gering wie möglich zu halten, wird eine platinhaltige GDE als Elektrode verwendet. Die Elektronen wandern über einen äußeren Stromkreis mit einem Galvanostaten oder Potentiostaten zur AE, wo sie den Precursor reduzieren, während die entstehenden Protonen durch die Ionomer-Membran zur kathodischen AE wandern. Der trockene Inertgas-Strom hat die Funktion, die Nebenprodukte aus der Reaktion und die auftretende Feuchtigkeit von der AE, abzuführen.

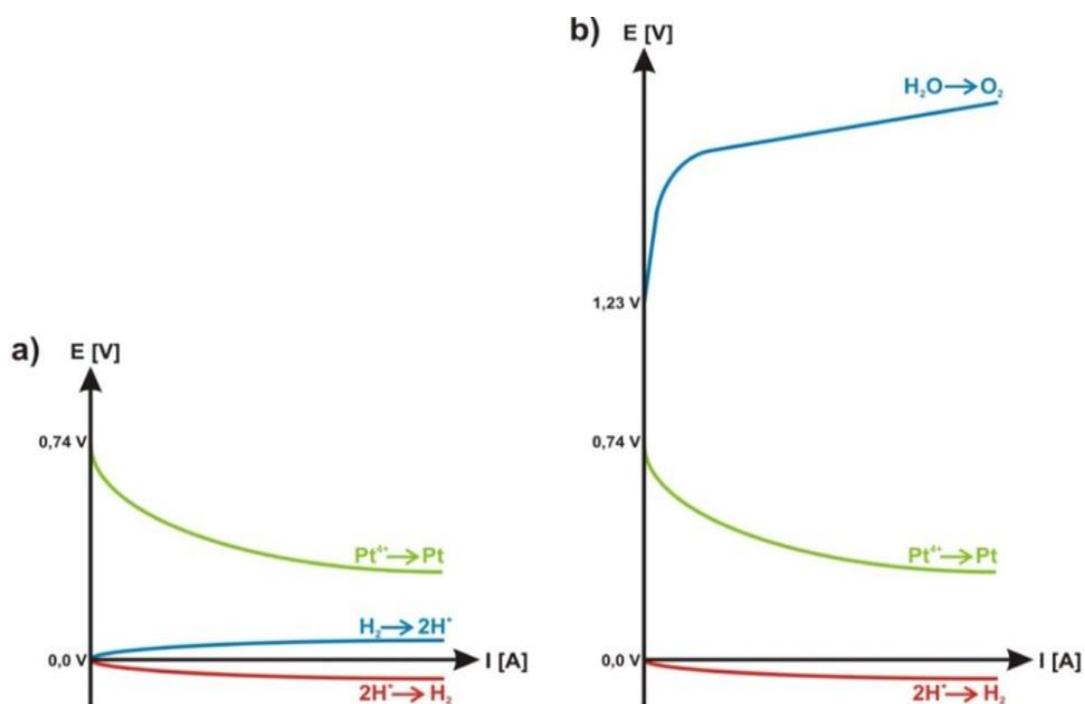


**Abb. 8.10:** Aufbau der Abscheidung mit einer Wasserstoffverzehrnanode, Patent: DE 10 2010 035 592.5 (2010)



**Abb. 8.11:** Experimenteller Aufbau der elektrochemischen Katalysatorherstellung (1, 2: Massendurchflussregler für  $H_2$  und  $N_2$ , 3: Abscheidenzelle, 4: Potentiostat, 5: Verstärker, 6: Befeuchtung) [94]

An der AE können zwei, gegeneinander konkurrierende Reaktionen ablaufen: die erwünschte Reduktion des Precursors und die unerwünschte Wasserstoffentwicklung, welche eine Nebenreaktion ist und durch die Reduktion der vorhandenen Protonen entsteht. Die Abscheidenzelle ist von innen wie eine MEA aufgebaut, mit dem Unterschied, dass anstatt der AE die abzuscheidende Probe und nicht eine GDE platziert wird. Die GE wird mit der Ionomer-Membran zu einer Halb-MEA heiß verpresst, um die auftretenden Kontaktwiderstände zu minimieren. Die Probe selbst, die als AE fungiert, wird nicht mit der Membran verpresst, sondern nur auf die Membran aufgelegt. Dieser MEA-ähnliche Aufbau wird in ein BZ-Gehäuse eingebaut und das Gehäuse wird, wie eine PEMFC, mit einem definierten Anpressdruck und Drehmoment von 200 N·cm verschraubt. Als Folge wird die Probe im Inneren fest auf die Membran aufgedrückt. Die Probengröße beträgt 50 cm<sup>2</sup> bei der Abscheidung (Abb. 8.9, 8.10, 8.11). Bei dieser Abscheidungsmethode wird die Wasserstoff-Oxidation als Gegenreaktion verwendet. Diese Reaktion am Platin der Gegenelektroden-GDE besitzt eine sehr geringe Überspannung, als Folge ändert sich das GE-Potential nur geringfügig bei einer Zunahme der Stromdichte, wodurch diese Elektrode zusätzlich als RE verwendet werden kann. Die dabei auftretenden Potentialänderungen sind so gering, dass eine solche RE als dynamische Wasserstoffelektrode (dynamic hydrogen electrode, DHE) bezeichnet werden kann. Das AE-Potential kann auf diese DHE bezogen werden und ist für größere Flächen, wie die verwendete 50 cm<sup>2</sup> Elektrodenfläche, gut kontrollierbar. Die potentiostatische Abscheidung kann in diesem 2-Elektroden-Setup verwirklicht werden. Die Abscheidung benötigt trockene Arbeitsbedingungen an der AE. Die potentiostatische Arbeitsweise mit der WVA sollte auch die unerwünschten Nebenreaktionen der Wasserstoffentwicklung vermeiden, wodurch eine chemische Reduktion des Precursors zustande kommen kann. Das untere Schema stellt den schematischen Verlauf der Überspannungen dar, welche bei den Reaktionen mit der Wasserstoff- und der Wasseroxidation als Gegenreaktion auftreten (Abb. 8.12).



**Abb. 8.12:** Die auftretenden Überspannungen bei Abscheidung mit Wasserstoff- (A) und Wasseroxidation (B) als Gegenreaktion [47]

Die grün markierte Precursorabscheidung ist eine erwünschte Reaktion, im Gegensatz zur rot markierten, unerwünschten Nebenreaktion der Wasserstoffentwicklung an der AE. Bei den beiden Reaktionen handelt es sich um Reduktionen mit negativer Überspannung, im Gegensatz zu den Reaktionen an der GE, die Wasserstoff- bzw. Wasseroxidation mit positiver Überspannung. Diese Reaktionen bilden den Bezugspunkt, auf den das AE-Potential bezogen wird (blaue Linie).

Bei dieser Abscheidungsmethode (Abb. 8.12) ist die Wasserstoffentwicklung an der AE nur bei negativen Potentialen gegen die DHE als Bezugspunkt möglich, die gewünschte Abscheidung hingegen kann auch schon bei positiven Werten stattfinden. Die Bedingung, dass keine unerwünschte Nebenreaktion stattfindet und der Precursor rein elektrochemisch abgeschieden wird, ist, dass das angelegte Potential positiv bleibt. Die Stromdichte der Abscheidung nimmt mit abnehmender Potentialdifferenz zwischen beiden Elektroden zu. Die Abscheidung mit der Wasseroxidation als Gegenreaktion (Abb. 8.12.b) hingegen benötigt ein negatives Potential, damit der Precursor reduziert wird und sich auch Wasserstoff an der AE entwickelt. Die Wasserstoffentwicklung während der Abscheidung kann kaum vermieden werden, da die Überspannung der Wasseroxidation um ein Vielfaches größer ist als die der Wasserstoffentwicklung. Der Precursor wird dadurch nicht nur elektrochemisch sondern auch chemisch bei hohen Stromdichten reduziert. Als Folge wird die Potentialdifferenz zwischen den Elektroden mit zunehmender Stromdichte höher. Die Verwendung einer WVA kann auch zu einer drastischen Verringerung der benötigten Spannung bei der Abscheidung führen. Hier kann mit sehr geringen Spannungen von wenigen Millivolt gearbeitet werden, im Gegensatz zu den Zellen mit Wasseroxidation, wo die Spannungen auch mindestens 2 V erreichen können. Eine Abscheidung durch eine Kurzschluss-Schaltung ohne Spannungsdifferenz ist auch durchführbar, so kann elektrische Leistung, die zur Abscheidung notwendig ist, stark reduziert werden. Die Nutzung der chemisch gespeicherten Energie im Wasserstoff ermöglicht eine starke Abnahme des elektrischen Energiebedarfs bei der Abscheidung.

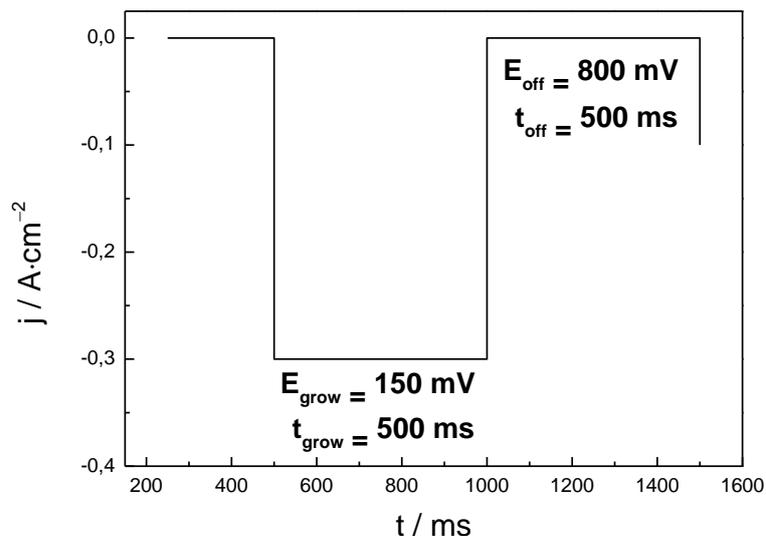
### **Verwendetes Abscheideprofil, Pulsdauer, gewählte Abscheidepotentiale**

Bei der potentiostatischen Abscheidung mit einer WVA sind verschiedene Pulsformen möglich, welche aus Rechteckpulsen und Gleichspannungen bestehen. Die Art der Abscheidung beeinflusst die Größe der gebildeten Partikeln: wenn die Abscheidung mit Gleichspannung oder bei Kurzschluss abläuft, ohne Pulspausen, bilden sich Katalysatoren mit deutlich größeren Kristalliten und sehr geringer ECA. Diese Parameter favorisieren das Partikelwachstum und die verstärkte Agglomeratbildung an der GDE-Oberfläche. Die Abscheidung durch eine Kurzschluss-Schaltung ist eine freiwillig ablaufende Reaktion, welche auch ohne Anlegen einer äußeren Spannung ablaufen kann. Diese Verhaltensweisen zeigen Ähnlichkeiten mit einer galvanischen Zelle. Die Abscheidungen bei der Verwendung von Einzel- und Doppelpuls führen zur ähnlichen Kristallitgrößen. Bei Verwendung des Doppelpulses wird die ECA hingegen mehr als doppelt so hoch, verursacht durch die Verwendung der getrennten Nukleationsphasen. Hierbei bilden sich neue Keime auf dem Kohlenstoffträger und verhindern damit die Agglomeratbildung. Deshalb ist die Verwendung des potentiostatischen Doppelpulses in diesem Fall am besten geeignet.

Bei der Untersuchung des Einflusses der Dauer von Nukleations- und Wachstumspulses sowie der Pulspause auf die Abscheidung kann festgestellt werden, dass die Dauer der Nukleationsphase die Abscheidung nicht beeinflussen kann. Zu lange Nukleationspulse führen zur Bildung und Wachstum von neuen Abscheidungskeimen, bzw. zur Bildung von größeren Kristalliten, welche die Größe der gebildeten Platin-Oberflächen ungünstig beeinflussen. Zu kurze Nukleationspulse hingegen verringern die ECA und die abgeschiedene Platin-Menge. Die Pulsdauer beträgt im

Idealfall 1 ms für diese Abscheidungsmethode. Eine kürzere Pulsdauer führt zur Zunahme der ECA, beeinflusst nicht die Kristallitgröße, wirkt sich aber auf die Bildung von Agglomeraten aus. Pulsdauer unter 100 ms führt zur starken Reduzierung der abgeschiedenen Katalysatormetalle, deshalb sollten die Wachstumsphasen länger gewählt werden. Die optimale Größe für eine Pulspause liegt bei einem Wert von 50 ms, zu lange Pulspausen können dazu führen, dass die Precursorionen während der Pause zu stark innerhalb der Schicht diffundieren. Zu kurze Pulsdauern hingegen sind nicht ausreichend, um den Ionenmangel in den auftretenden Diffusionsgrenzschichten wieder auszugleichen [47].

Der gewählte Potentialwert beträgt 800 mV innerhalb der Pulspause und liegt oberhalb des Nernst-Potentials der Precursorabscheidung von 740 mV, wobei keine Abscheidung stattfinden kann. Da viel zu positive Werte zu einer Oxidation des Kohlenstoffträgers führen könnten, ist die Verwendung des so genannten „Open Circuit“-Potentials sinnvoller (der Potentialwert zwischen den beiden Elektroden, wenn kein Strom fließt und der Stromkreis geöffnet ist). Bei einem erhöhten Potentialwert in der Wachstumsphase wird die Abscheiderate geringer und hat eine negative Auswirkung auf die Kristallitgröße und die ECA der abgeschiedenen Katalysatoren. Die Abscheidung des Platins in der Precursorschicht ist bei einem Wert von 400 mV fast unmöglich. Das Wachstumspotential wurde auf 150 mV festgelegt, während man mit einem Nukleationspotential von 50 mV arbeitet, weil bei einer Verringerung des Wertes auf 50 mV der Doppelpuls in einen Einzelpuls übergehen würde [47].



**Abb. 8.13:** Verwendeter Pulsprofil bei der potentiostatischen VWA-Abscheidung. Potentiostatischer Einzelpuls [47]

### Die Verwendung des n-Hexans in der elektrochemischen Abscheidenzelle

Während der Abscheidung wird die Abscheidenzelle mit n-Hexan geflutet, um die entstehenden Nebenprodukte aus der Zelle zu entfernen. Während der Arbeit mit einer WVA wird die AE mit n-Hexan umgepumpt, wodurch der Stickstoffstrom ersetzt wird. Durch die Verwendung von n-Hexan nehmen die ECA-Werte noch einmal um 50% zu, weil durch das n-Hexan eine flüssige Phase auf

der Arbeitselektrodenseite verhindert wird. Als Folge wird die Kanalstruktur in der Precursorschicht für Wasser blockiert und es wird gewährleistet, dass die ionische Leitfähigkeit während der Abscheidung ausschließlich über das Ionomer erfolgt, das in der Precursorschicht enthalten ist.

### **Einfluss der Beladung**

Es wurde gezeigt, dass die ECA der abgeschiedenen Katalysatoren stark von der GDE-Beladung abhängig ist und die ECA mit zunehmender Beladung abnimmt. Die Auswirkung einer stufenweisen Abscheidung bei hohen Beladungen wurde untersucht. Die Ergebnisse zeigten, dass sich dadurch die ECA zwar erhöht, aber diese Erhöhung etwa im Bereich der Standardabweichung liegt. Die WVA-Abscheidung zeigten wegen der trockenen AE-Bedingungen bessere ECA-Werte als die anderen Abscheidungen.

## **8.9 Herstellung von Membran-Elektroden-Einheiten**

Die Herstellung von MEAs ist vor der Charakterisierung durch Teststandmessung ein wichtiger Schritt. In dieser Arbeit wurden GDLs mit MPL verwendet. Bei den MEAs handelt es sich um 7-Schicht-MEAs. Sie bestehen aus je 2 GDEs, hergestellt durch die CCS- Technik und einer Ionomer-Membran. Diese 3 Teile wurden mit Hilfe einer Heißpresse mit Wasserkühlung laminiert. Dabei wurde die Presse Enerpac VLP256PAT1 mit dem Thermoregler Eurotherm 3216 und Heizkartuschen Hotset H07M (Abb. 8.14) verwendet (die MEAs (Kap. 9.6.6) beim ZBT Duisburg wurde mit der Presse LaboPress P 300 S, Vogt heiß verpresst). Es ist enorm wichtig, dass während des Heißpressvorgangs die einzelnen Teile exakt positioniert werden und ein Verschieben der GDEs gegeneinander verhindert wird. Dafür wurden zwei Edelstahlplatten mit Abmessungen von 250 x 250 x 2 mm verwendet, die mit faserverstärkter Teflonfolie beklebt sind und zwischen denen der Aufbau der drei Komponenten zur späteren MEA erfolgt.



**Abb. 8.14:** *Verwendete Heißpresse (Universität des Saarlandes)*

Die Aufheizung der Heißpresse auf die gewünschte Temperatur erfolgt ohne die beiden Platten. Nach Erreichen der gewünschten Temperatur wird der Plattenaufbau eingelegt. Die Presse wird dann geschlossen und der gewünschte Druck aufgegeben. Die verwendeten Parameter, wie Druck, Temperatur und Dauer des Heißpressens sind von den verwendeten Materialien abhängig. Laut Literatur kann die Temperatur zwischen 120–160°C, der Druck zwischen 0,5–1,5 kN·cm<sup>-2</sup> und die Pressdauer 1–5 min variieren [14, 32]. Im ersten Schritt müssen die beiden Stahlplatten vor dem eigentlichen Heißpressvorgang aufgeheizt werden. Um ihre Temperatur exakt kontrollieren zu können, ist ein Thermoelement zwischen die Platten eingebaut, wodurch der Temperaturverlauf im Innern des Plattenaufbaus bei verschiedenen Temperaturen der Presse kontrolliert und aufgezeichnet werden kann. Bei eingeschalteter Wasserkühlung der Presse wird der Temperaturverlauf verfolgt, mit dessen Hilfe die benötigte Abkühlungsdauer der Presse und somit der MEA bestimmt werden kann. Nach dem Pressvorgang müssen die Platten wieder auf unter 20°C heruntergekühlt werden. Die fertig gepressten MEAs dürfen erst nach der Abkühlung der Platten aus der Presse entnommen werden, sonst besteht die Gefahr des Delaminierens des gesamten Aufbaus. Zum Aufheizen der eingelegten Platten mit der eingelegten MEA werden ~60 Sekunden benötigt, um die Temperatur der Heißpresse anzunehmen. Diese Zeit muss zur eigentlichen Pressdauer addiert werden. Die Presse wird innerhalb von 4–5 Minuten abgekühlt. Diese Methode wurde für die Herstellung aller Nafion<sup>®</sup>-basierter MEAs sowie Halb-MEAs verwendet. Im Rahmen dieser Arbeit wurde mit einer Temperatur von 125°C, mit einem Druck von 0,5 kN·cm<sup>-2</sup> (25 kN bei 50 cm<sup>2</sup> Elektrodenfläche), mit einer Heizdauer von 6 min und mit einer Abkühldauer von 5 min gearbeitet (die MEAs beim ZBT Duisburg (Kap. 9.6.6) wurden bei 140°C, mit einem Druck von 0,2 kN·cm<sup>-2</sup> (10 kN bei 50 cm<sup>2</sup> Elektrodenfläche), 10 min lang heiß verpresst).

## 8.10 Verwendete Methoden bei der MEA-Herstellung

Bei der Herstellung von BZ-Katalysatoren wurden zwei Methoden angewendet: die chemische und die elektrochemische Katalysatorherstellung. Bei der chemischen Herstellung wurde der Träger mit dem Precursor zusammengemischt. Durch eine thermisch induzierte chemische Reduktion wurden die Katalysatorpartikel an die Trägerschichten gebunden und dadurch funktionalisiert. Die kohlenstoff-geträgerten Katalysatoren wurden in einer Wasser-Alkohol-Mischung dispergiert und nach Zugabe einer Ionomerlösung auf eine GDL aufgebracht. Die Aufbringung wurde mit dem Rakelverfahren mit der Anwendung eines Spiralarakels durchgeführt.

Bei der elektrochemischen Herstellung wurde im ersten Schritt der kohlenstoffhaltige Träger in einer Wasser-Alkohol-Mischung dispergiert und nach Zugabe einer Ionomerlösung auf eine GDL aufgebracht. Hierbei wurde auch die Anwendung eines Spiralarakels bevorzugt. Die beschichtete GDL mit der Träger- und Ionomerschicht wurde in die alkoholische Lösung des Precursorsalzes imprägniert. Anschließend wurden die Katalysatorpartikel mit Hilfe der potentiostatischen Abscheidemethode auf die Oberfläche der beschichteten GDL abgeschieden. Die so hergestellte GDE-Anode oder -Kathode wurde dann mit einer Ionomer-Membran, meist Nafion<sup>®</sup>, und mit einer selbst hergestellten oder kommerziellen Kathode oder Anode, bei 125°C und 0,5 kN·cm<sup>-2</sup> (25 kN bei 50 cm<sup>2</sup> Elektrodenfläche), 6 Minuten lang in einer Heißpresse (ZBT Duisburg (Kap. 9.6.6): bei 140°C, mit einem Druck von 0,2 kN·cm<sup>-2</sup> (10 kN bei 50 cm<sup>2</sup> Elektrodenfläche), 10 min lang) zu einer MEA heiß verpresst.

## 8.11 Widerstandsmessungen an den untersuchten GDLs und MEAs

### 8.11.1 Widerstandsmessungen an verschiedenen GDL-Proben

In dieser Arbeit wurde die elektrische Leitfähigkeit von Graphen-Materialien untersucht, um die elektrische Leitfähigkeit der Katalysatorschicht zu verbessern. In einem Vortest wurde der druckabhängige through-plane Widerstand (Flächenwiderstand senkrecht zur Schicht) von einer unbeschichteten, kommerziellen Gasdiffusionslage von Freudenberg (I3C4) gemessen (Kap 9.3). Die Messung der Widerstände erfolgt durch die Messung des Spannungsabfalls bei einem konstant an der Probe angelegtem Strom. Die Probe wird zwischen zwei, in Ihrer Anpresskraft durch Druckluft linear steuerbare, Goldpole ( $A = 4 \text{ cm}^2$ ) eingespannt. Auf den Polen wird zuvor jeweils ein Gasdiffusionsfilz, dessen Anpresskraft- bzw. druckabhängiger Widerstandsverlauf bekannt ist, appliziert, wodurch die Messstrecke sehr nah an der realen Widerstandskette (GDL-BPP-BPP-GDL) in einer BZ orientiert ist. Der Strom wird über die Goldpole über die gesamte Messstrecke geführt und durch einen Galvanostat konstant gehalten. Durch die Goldpole und die GDL sind mittig, elektrisch isoliert, jeweils zwei federnd gelagerte, zueinander koaxial stehende Messspitzen geführt, welche selbst stromlos sind. Durch diesen Aufbau lassen sich folgende, verschiedene Widerstandswerte bestimmen:

- *Gesamtwiderstand*  $R_{ges}$ , er beschreibt den Widerstand der gesamten Messstrecke.
- *Durchgangswiderstand*  $R_D$ , er beschreibt den Widerstand der Probe (= Gesamtwiderstand abzüglich der bekannten GDL-Widerstände).
- *Bulkwiderstand*  $R_\Omega$ , er beschreibt den Widerstand, welcher über den passiv messenden, in die BPP eindringenden Messspitzen gemessen wird. Bei der Messung von Proben mit geringem Querwiderstand (metallische Materialien) an der Oberfläche kann kein Bulkwiderstand bestimmt werden kann. Des Weiteren beinhaltet dieser bei mehrteiligen BPP die internen Kontaktübergangswiderstände.
- *Kontaktwiderstand*  $R_K$ , er beschreibt den einfachen Kontaktwiderstand von GDL zu BPP. Durch eine geeignete Software werden verschiedene Anpressdrücke (3–30 bar) angefahren. Bei jedem Druck werden 4 verschiedene Ströme, gemäß der zu erwartenden Widerständen, angelegt und der Spannungsabfall an den Messpolen sowie den Messspitzen gemessen. Im Anschluss werden die Widerstände gemäß dem ohmschen Gesetz berechnet und jedem Druck ein aus vier Werten gemittelter Widerstand zugeordnet. Die Messungen wurden vom ZBT Duisburg durchgeführt.

### 8.11.2 Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS)

Die Methode der elektrochemischen Impedanzspektroskopie (Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS) ist eine materialwissenschaftliche Untersuchungsmethode. Diese in situ Messmethode dient zur Untersuchung von auftretenden Durchtrittsreaktionen und Widerständen in einem elektrochemischen System, welches durch einen frequenzabhängigen Wechselstrom oder eine Wechselspannung aus seinem Gleichgewichtszustand gebracht wird. Gemessen wird dabei die entsprechende Spannungs- oder Stromantwort, durch die ein gewisser Strom oder eine gewisse Spannung mit einem sinusförmigen Signal gelagert wird. Die Frequenz dieses Signals mit

der kleinen Amplitude wird während der Messung verändert. Während der Messung wird die Amplitude sowie die Phasenverschiebung des Antwortsignals gegenüber dem Eingangssignal über einen Frequenzanalysator und somit die frequenzabhängige Reaktionsimpedanz bestimmt. Es handelt sich um einen komplexen Widerstand, der sich aus einem Realteil und einem Imaginärteil zusammensetzt [95, 99].

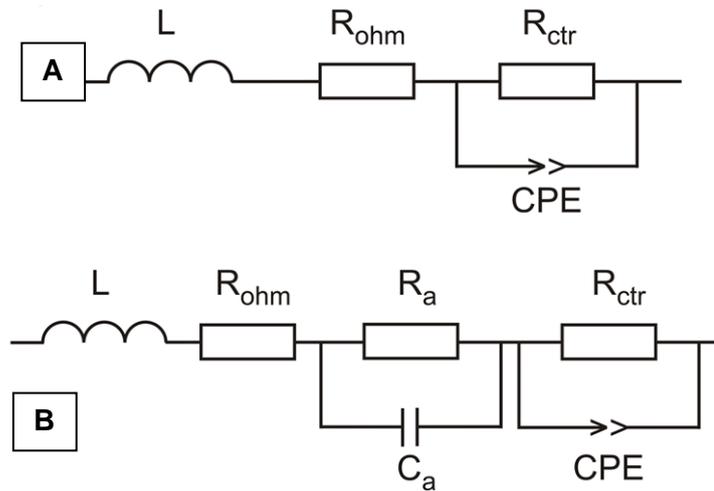
### **8.11.3 Bestimmung der Zellwiderstände bei den untersuchten MEAs**

An einigen untersuchten MEAs wurde im Teststandbetrieb der ohmsche Widerstand mittels eines Wechselstrom-Milliohmmeters bestimmt. Diese Messungen wurden vom Projektpartner ZBT Duisburg durchgeführt. Der ohmsche Widerstand der Zelle wurde mittels impedanzspektroskopischen Messungen bestimmt. Ein kleines sinusförmiges Stromstörsignal (AC Komponente) wurde zum DC Strom angelegt (gewöhnlich 5% des DC Stromes). Die gemessenen Widerstandswerte bei der Zelle bei dieser Methode bestehen aus der Summe des elektronischen Widerstandes des elektronenleitenden Materials (GDE, Bipolarplatten, Kabel, Kontaktwiderstand) und des protonenleitenden Materials (Membran, Ionomer, Kontakt zwischen der Membran und dem Ionomer). Die Werte wurden vom AC Impedanzspektrum bei hohen Frequenzen erhalten (gewöhnlich >1 kHz) wobei die Impedanz keine Phasenverschiebung hat (der Imaginärteil der Impedanz ist null). Die Werte werden entweder aus dem Impedanzspektrum der Fit-Modell-Daten oder direkt aus den experimentellen Daten extrahiert.

### **8.11.4 Impedanzmessungen während der Tests der beschleunigten Alterung an den vorher untersuchten MEAs**

Zur Einschätzung der Kathodenleistung im Aktivierungsbereich der Polarisationskurve wurden EIS-Messungen, mittels einer Zennium Workstation (Zahner-Elektrik GmbH & Co.KG), im galvanostatischen Betrieb durchgeführt. Die Impedanzspektren wurden bei niedrigen Stromdichten von 20, 80 und 160 mA·cm<sup>-2</sup> und hohen Stöchiometrien, um Diffusionswiderstände zu vermeiden, bei einer AC Amplitude von 5% der DC Stromdichte aufgenommen. Der Durchtrittswiderstand resultiert durch das Fitten des Impedanzspektrums.

Dabei wurden die Modelle von der Abb. 8.15.a und 8.16.b verwendet. Sie sind zusammengesetzt aus: L - Induktanz der Kabel und Verdrahtungen und aus dem kathodischen Randles Stromkreis; der Letztere besteht aus  $R_{ohm}$  - ohmschen Widerstand (tritt meistens wegen der protonenleitenden Membran auf),  $R_{ctr}$  - Durchtrittswiderstand der Kathode (Bedingung des katalytischen Verhaltens der Kathode) und CPE - konstantes Phasenelement, beschreibt hauptsächlich die Kapazität der porösen Kathode;  $R_a$  parallel geschaltet mit  $C_a$  ergeben den anodischen Durchtrittswiderstand und die Kapazität der Anode. Die Messungen wurden vom ZBT Duisburg durchgeführt.



**Abb. 8.15:** Ersatzschaltbild zur Impedanzmessung bei **(A)**  $20 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  sowie **(B)** bei  $80$  und  $160 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$

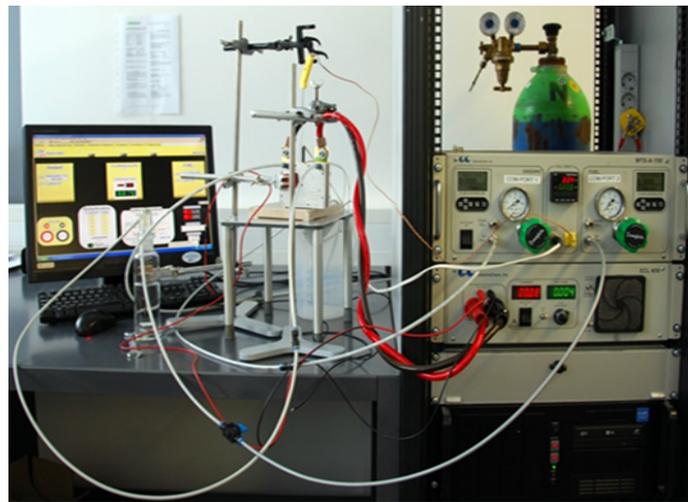
## 8.12 Teststandmessungen

Die Strom-Spannungs-Kennlinien (SSK, Abb. 4.1, 4.2) wurden bereits im Kapitel 4.2 behandelt. Da im Rahmen dieser Arbeit auch andere Projektpartner involviert waren, erfolgte die Charakterisierung der Leistungsfähigkeit kompletter MEAs innerhalb einer Brennstoffzelle an zwei verschiedenen PEMFC-Testständen.

### NT-H2-PEMFC-Teststand/UdS

Zur Charakterisierung von Strom-Spannungs-Kennlinien (SSK) der NT-H<sub>2</sub>-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 (Abb. 8.16). Die Messungen wurden mit Hilfe eines Lab-View-Programmes durchgeführt (Dissertation F. Arena, Universität des Saarlandes), wobei die stromgeführten SSK bei konstanter Temperatur, konstanten Reaktant-Lambdas und definierter Befeuchtung aufgenommen worden sind. Alle Versuche wurden unter standardisierten Druckbedingungen durchgeführt. Die Stöchiometrie der Reaktanten wurde konstant gehalten bei  $\lambda = 1,2$  für Wasserstoff und  $\lambda = 2,0$  für Sauerstoff. Der Wasserstoff (Qualität 5,0) und der Sauerstoff (Qualität 4,5), beide von Praxair, wurden befeuchtet. Die MEAs wurden in einem BZ-Gehäuse mit  $50 \text{ cm}^2$  Fläche charakterisiert. Der Setup für die Befeuchtung der Gase bestand aus einem Siedewasserbehälter, einer Kondensierungseinheit (MC-tech, Deutschland) und beheizten Schläuchen (Horst, Deutschland), welche an die BZ angeschlossen waren. Die Brennvorgänge wurden mit Hilfe eines Thermostats unter konstanter Temperatur gehalten; die Temperatur der beheizten Schläuche wurde vorzugsweise  $5^\circ\text{C}$  höher gehalten als der entsprechende Taupunkt ( $T_{\text{dew}}$ ;  $dp_a$  - Taupunkt der Anode und  $dp_c$  - Taupunkt der Kathode), um die Kondensierung innerhalb der Schläuche zu verhindern. Die relative Feuchte (RH, relative humidity) kann für gegebenen Taupunkt  $T_{\text{dew}}$  und Zelltemperatur  $T_{\text{Cell}}$  berechnet werden. Ein Taupunkt-Spiegel (Michell, Bad Homburg, Deutschland) wurde zur Überprüfung der dampfbezogenen Parameter wie RH und  $T_{\text{dew}}$  verwendet. Die höchste erreichbare  $T_{\text{dew}}$ , auf das spezifische Befeuchtungsprinzip bezogen, betrug

80°C. Die RH wurde während der Messungen konstant gehalten, vorzugsweise bei 95% an den Anoden- und Kathodenseiten. Für alle Polarisationsversuche wurde eine galvanostatische Betriebsart verwendet. Die typischen Stromerhöhungsschritte waren zwischen 2–5 A und die entsprechenden Zeitschritte im Bereich von 300–600 s gewählt. Die Quasi-stationären Strom-Spannungskurven wurden nach 4–5 Zyklen für die gegebenen Betriebsparameter entsprechend einer Funktionszeit von mindestens 10 h erreicht. Die Versuche wurden im Wasserstoff/Sauerstoff Modus bei 60 und 80°C durchgeführt.



**Abb.8.16:** Teststand UdS

### **NT-H2-PEMFC-Teststand/ZBT Duisburg**

Der Teststand des Projektpartners ZBT Duisburg besteht aus einem Massendurchflussregler (Mass flow controller, MFC), Blasenbefeuchter, Heizschlauch zur BZ, Kondensatabscheider und Druckregelventile. Die Zelle wird zuerst eingebaut, eine Dichtigkeitsprüfung durchgeführt, dann 2 h lang, potentiostatisch bei  $U = 0,4$  V eingefahren (Luft,  $H_2$ ). Innerhalb der 2 h findet zweimal (je 1 min) ein Lastwechsel von  $U = 0,9$  V auf  $U = 0,3$  V (je 5 s) statt, dann wird die Zelle zurückgefahren. Sie wird dabei von Raumtemperatur auf 80°C, die Befeuchter auf ihre Betriebstemperatur aufgeheizt. Die Temperaturen sind nach ca. 30 min erreicht. Nach den 2 h wird eine SSK (Luft,  $H_2$ ) von niedriger zu hoher Stromdichte gefahren: ab 5 A beträgt  $\lambda = 1,5$  für  $H_2$  und  $\lambda = 2,5$  für Luft. Unter 5 A sind die Gasflüsse konstant. Nach der Aufnahme von SSK werden Impedanz- und CV-Messungen unter diesen Bedingungen durchgeführt. Die zweite SSK läuft 30 min lang mit  $O_2$ . Die Zelle wird dann eingefahren, um den Kathodenbefeuchter mit  $O_2$  zu spülen, anschließend wird die SSK wieder von niedriger zu hoher Stromdichte aufgenommen. Ab 5 A beträgt  $\lambda = 2,0$  für  $H_2$  und  $\lambda = 9,5$  für  $O_2$  sowie  $P = 0,5$  bar<sub>ü</sub> beidseitig. Die Impedanzmessungen werden unter diesen Bedingungen erneut durchgeführt.

### 8.12.1 Untersuchungen der beschleunigten Alterung an den vorher untersuchten Brennstoffzellenelektroden

Um das Langzeitverhalten einer BZ, bzw. die Auswirkungen der Degradation von Katalysator und Membran im normalen BZ-Betrieb bestimmen zu können, wurden Untersuchungen der beschleunigten Alterung (AAP = Accelerated aging protocol) an den vorher untersuchten MEAs vom Projektpartner ZBT Duisburg durchgeführt. Dabei wurde die BZ während einer gewissen Zeitspanne unter kontrollierten Extrembedingungen betrieben. So laufen die Degradationsprozesse schneller ab, als unter normalen Bedingungen. Die AAP-Messungen wurden im selben BZ-Gehäuse, im  $H_2/N_2$ -Betrieb durchgeführt. Die Anode wird dabei als eine Reversible Wasserstoffelektrode (RHE) verwendet, wobei zur Kathode, im potentiodynamischen Dreiecksmodus,  $N_2$  zugeführt wird. AAP besteht aus 1000 Zyklen im  $H_2/N_2$ -Betrieb, wobei die ersten 500 Zyklen zwischen den Kathodenpotentialen 0,4 und 1,4 V vs. RHE und die letzten 500 Zyklen zwischen 0,05 und 1,4 V vs. RHE, bei einer Scangeschwindigkeit von  $1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$  und unter Umgebungsdruck ablaufen. Die Feuchte- und Temperaturwerte entsprechen den Werten der vorher durchgeführten Teststandmessungen. Die AAP-Messungen bestehen aus folgenden Messungen:

- a) *CV-Messungen zur Bestimmung der elektrochemisch aktiven Oberfläche der Katalysatoren* (beschrieben im Kap 8.1.2, 9.8.1) [81],
- b) *AC-Widerstand der MEA* (Kap. 8.11.4, 9.8.3) [99] und
- c) *elektrochemische Quantifizierung der  $H_2$ -Permeation*.

Die *elektrochemische Quantifizierung der  $H_2$ -Permeation* (Diffusionsrate des Wasserstoffs) bei einer vermessenen MEA wird vor und nach dem Alterungstest durchgeführt. Zu den Ursachen und Zielen der Messung gehört, dass die alternde, versprödende Membrane mehr  $H_2$  zur Kathode permeieren lassen und dass die Permeation versuchsnah erfasst werden soll. Während der Messung werden folgende Schritte durchgeführt: die Anode wird mit feuchtem  $H_2$  und die Kathode mit feuchtem  $N_2$  gespült, die Kathode wird auf 0,6 V vs. Anode polarisiert und der permeierende  $H_2$  wird elektrochemisch oxidiert. Bei der Auswertung wird berücksichtigt, dass der gemessene Strom der Permeation des Wasserstoffs entspricht, der  $H_2$  auch durch unbeschädigte MEAs diffundiert und  $2,5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  bei 50 Mikrometer dicken Membranen akzeptabel ist [96, 97]. Die Messungen wurden vom ZBT Duisburg durchgeführt.

## 9. Ergebnisse und Diskussion

### 9.1 Charakterisierung und Auswahl geeigneter Graphen-Materialien

Die Herstellung von Graphen und Graphenoxid kann auf mechanische oder auf chemische Weise erfolgen. Hierzu sind in der Literatur schon zahlreiche Methoden veröffentlicht worden. Hochqualitative Proben können im Labormaßstab mit den meisten Verfahren nur in relativ kleinen Mengen hergestellt werden. Zur Erarbeitung und Optimierung von Prozessen und Verfahrensparametern wurden für diese Arbeit Graphenmengen von ca. 50 g benötigt. Die aufwendige chemische Herstellungsrouten erlaubt in der Regel nur die Herstellung von ca. 500 mg pro Woche. Deshalb ist diese Methode nicht geeignet, um umfangreichere Experimente durchzuführen. Aus diesem Grunde wurde entschieden, kommerzielle Produkte zur Optimierung von Parametern zu verwenden. Kommerzielle Graphen-, GML-Proben und graphenbasierten Materialien sind mittlerweile von einigen Anbietern erhältlich, jedoch mit sehr unterschiedlichen strukturellen und chemischen Eigenschaften. Aus diesem Grund wurde ein Probenscreening durchgeführt. Untersucht wurden Flockenfläche, Anzahl und Verteilung der Monolagen. Weiterhin flossen der Grafitisierungsgrad und die Dispergierbarkeit in organischen und anorganischen Lösungsmitteln in die Untersuchungen ein. Tabelle 3 fasst die hier verwendeten Graphen- und Kohlenstoffmaterialien zusammen.

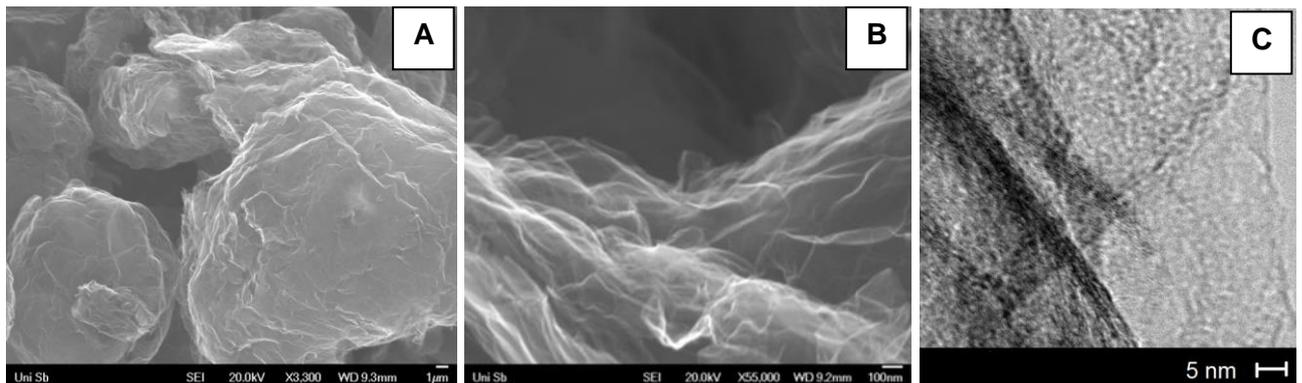
**Tabelle 3:** Verwendete Graphen- und Kohlenstoffmaterialien

<b>Probe</b>	<b>Hersteller</b>
AO-1 (3 nm Flakes)	Graphene Supermarket (Calverton, NY)
AO-2 (8 nm Flakes)	Graphene Supermarket (Calverton, NY)
AO-3 (12 nm Flakes)	Graphene Supermarket (Calverton, NY)
AO-4 (60 nm Flakes)	Graphene Supermarket (Calverton, NY)
C1 (5–30 nm)	Graphene Supermarket (Calverton, NY)
Q Graphene Spherical Graphene Shells	Graphene Supermarket (Calverton, NY)
CP-0068-HP (Gr. Platelets 11–15 nm)	IoLiTec (Heilbronn)
CP-0067-HP (Gr. Platelets 6–8 nm)	IoLiTec (Heilbronn)
Graphen mit Cobaltoxid	MPIP Mainz
RGO 1 (Reduziertes Graphenoxid), 50 mg	MPIP Mainz
RGO 2 (Reduziertes Graphenoxid), 2g	MPIP Mainz
GO (Graphenoxid), 1g	MPIP Mainz
Angstron N002-PDR	Angstron (Dayton, OH)
Expandierter Grafit (Graph Ex Expanded Form, <i>expanded graphite</i> )	Angstron (Dayton, OH)
Graphene XG Sciences M-25	XG Sciences (Lansing, MI)
Thermax powder N 991	Cancarb (Medicine Hat, Alberta)
Multi-Walled Carbon Nanotube (MWCNT)	Nanolab (Waltham, MA)

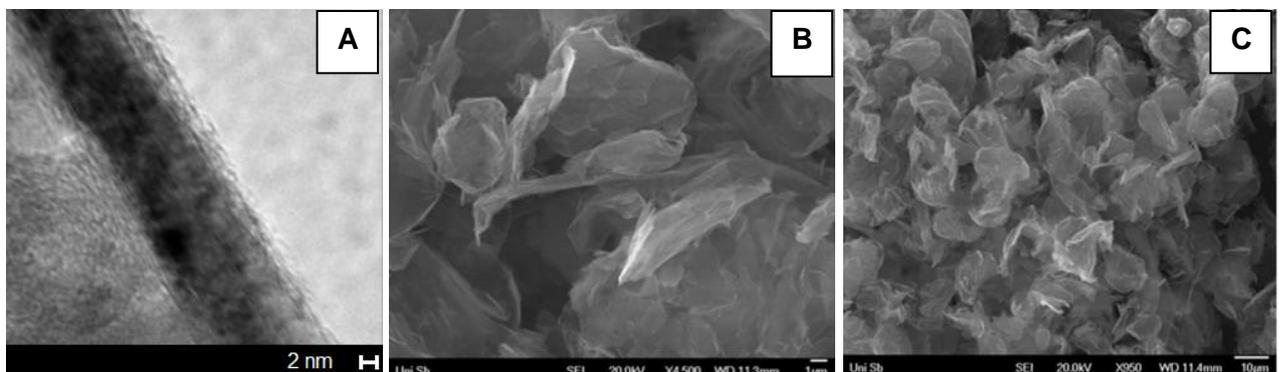
### 9.1.1 Elektronenmikroskopische Untersuchungen

Im ersten Schritt wurden die verwendeten Graphen-Materialien mittels elektronenmikroskopischen Untersuchungen (REM und TEM) charakterisiert.

Laut Herstellerdaten beträgt die BET-Oberfläche der AO-1-Probe  $510 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , die durchschnittliche Flockendicke  $1,6 \text{ nm}$  (weniger als 3 Monolagen) und die Flockengröße (lange Seite) etwa  $10 \mu$ . Da die Anzahl der Monolagen bei dieser Probe maximal 3 beträgt, handelt es sich in diesem Fall laut Nomenklatur um eine Graphenprobe (Mono- oder Bilayer-Graphen) [76].

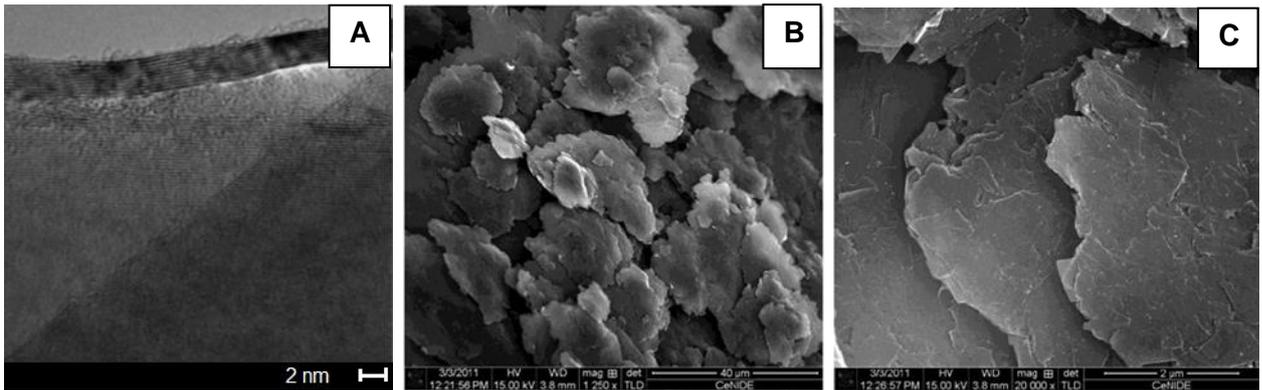


**Abb. 9.1:** (A, B) REM- und (C)TEM-Aufnahmen der Graphenprobe AO-1



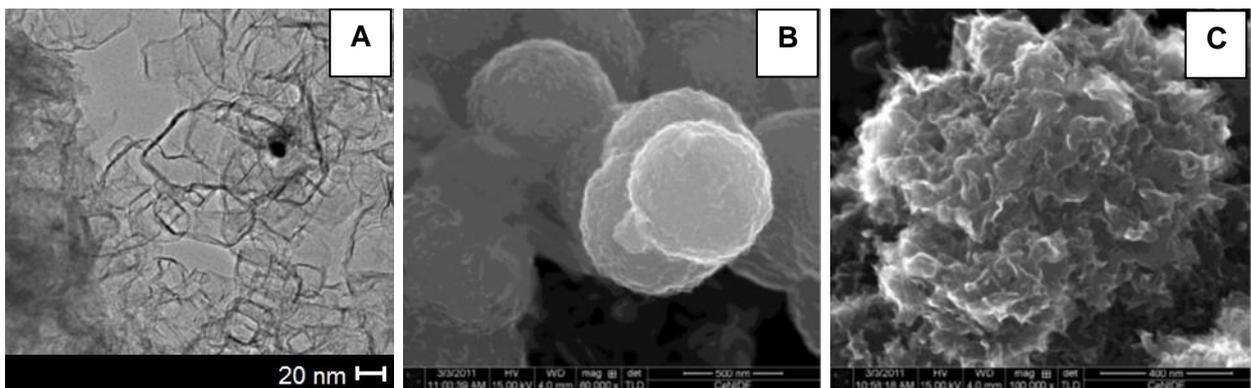
**Abb. 9.2:** (B, C) REM- und (A) TEM-Aufnahmen der GML-Sorte AO-2

Laut Herstellerdaten beträgt die BET-Oberfläche der AO-2-Probe  $100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , die durchschnittliche Flockendicke  $8 \text{ nm}$  (20–30 Monolagen) und die Flockengröße (lange Seite) etwa  $550 \text{ nm}$ . In der eigenen Untersuchung wurde eine Flockendicke von  $10 \text{ nm}$  (30–45 Monolagen) und eine BET-Oberfläche von  $26,7 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  gemessen. Da die Probe AO-2 aus mehr als 10 Monolagen besteht, handelt es sich nicht mehr um “Graphen”, sondern um GML. Diese führt zu einer genaueren Beschreibung des Materials [76].



**Abb. 9.3:** (A) TEM- und (B, C) REM- Aufnahmen der GML-Sorte C1

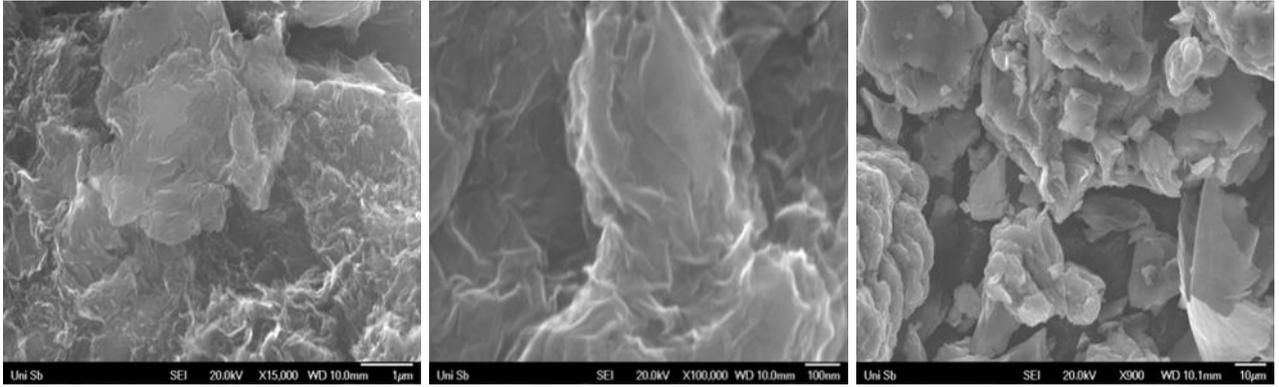
Für die GML-Sorte C1 gibt der Hersteller eine BET-Oberfläche von  $60 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  und eine Flockendicke zwischen 5–30 nm an. Die Längsausdehnung der Flocken beträgt zwischen 5 und 25  $\mu\text{m}$ . Unsere Messungen ergaben eine Flockendicke zwischen 2,5 und 40 nm (dies entspricht 15–32 Monolagen).



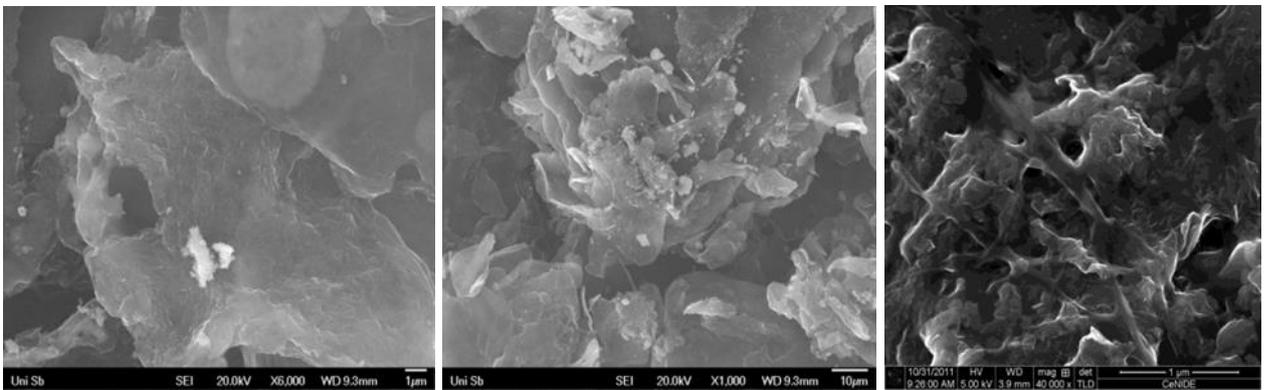
**Abb. 9.4:** (A) TEM- und (B, C) REM- Aufnahmen der Graphensorte Q

Q-Graphen besteht aus hohlen, porösen Gebilden, welche aus mehrschichtigen und polyedrischen Kohlenstoffnanostrukturen mit enger Partikelgrößenverteilung aufgebaut sind. Der Hersteller gibt eine BET-Oberfläche von  $55 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  und einen Teilchendurchmesser von 800 nm mit einem durchschnittlichen Aspektverhältnis von 7:5 an. Der von der UdS bestimmte Teilchendurchmesser beträgt 875 nm.

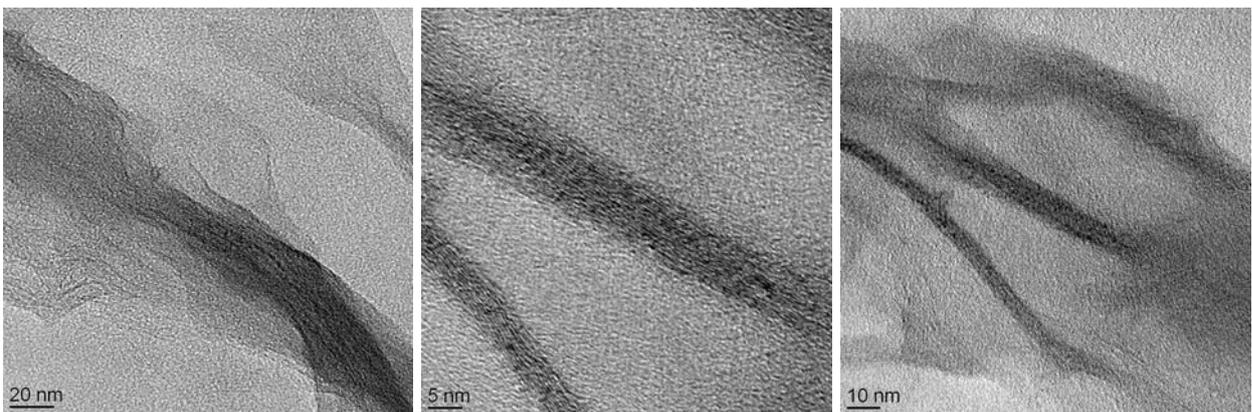
Tests der MPIP-Proben ergaben die in Abb. 9.5, Abb. 9.6 und Abb. 9.7 gezeigten Ergebnisse.



**Abb. 9.5:** REM-Aufnahmen der Probe RGO 1 vom MPIP Mainz

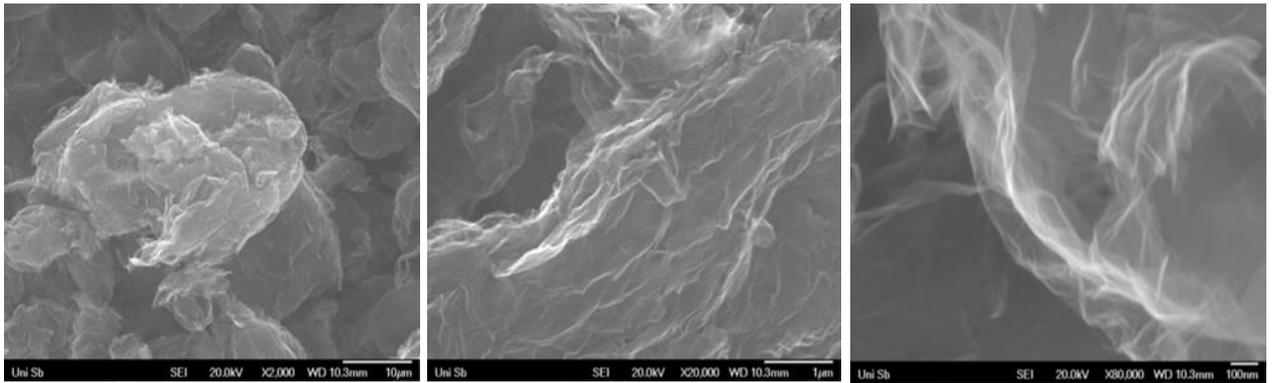


**Abb. 9.6:** REM-Aufnahmen der Probe RGO 2 vom MPIP



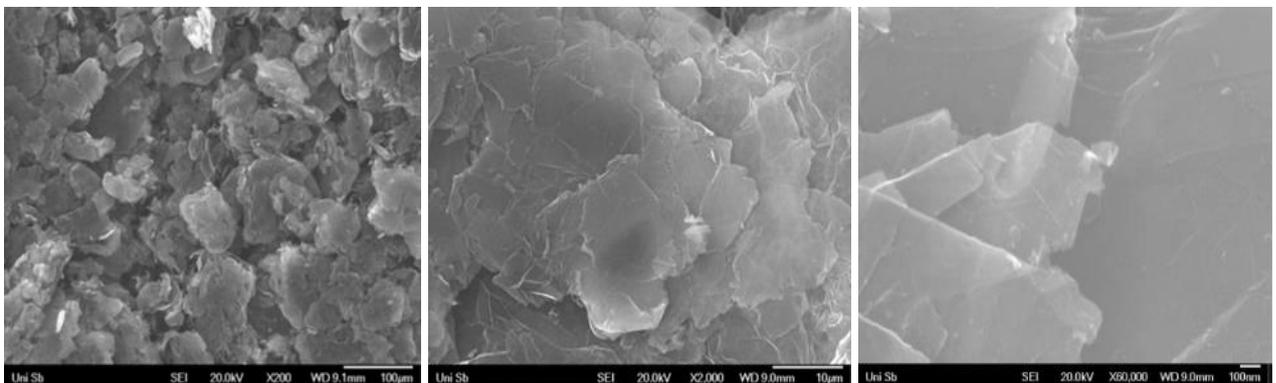
**Abb. 9.7:** TEM-Aufnahmen der Probe RGO 2 vom MPIP

Abb. 9.8 zeigt REM Aufnahmen des Graphen-Materials Angstrom N002-PDR. Auf dem Bild sind dünne und gut differenzierte Graphenfloeken zu erkennen (max. 3 Monolagen laut Herstellerdaten).



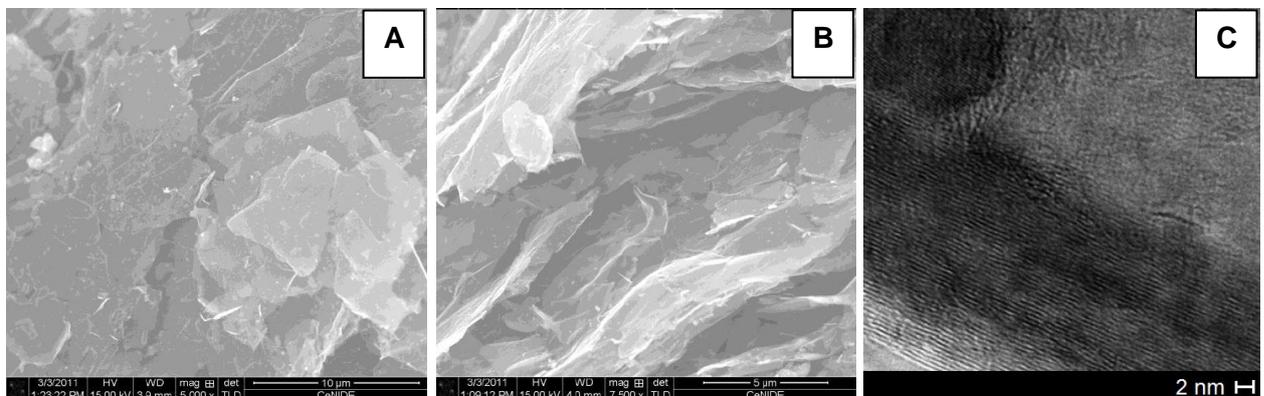
**Abb. 9.8:** REM-Aufnahmen der Probe Angstron N002-PDR

Die REM-Aufnahmen der Probe M-25 (XG Sciences) zeigt dünne und sehr gut isolierte Flocken.

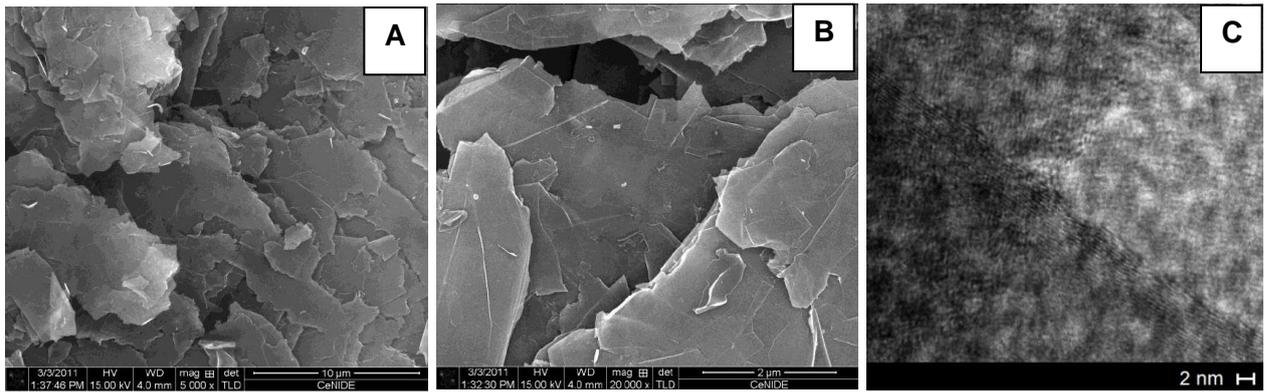


**Abb. 9.9:** REM-Aufnahmen der Probe Graphen Nanoplättchen XG Sciences M-25

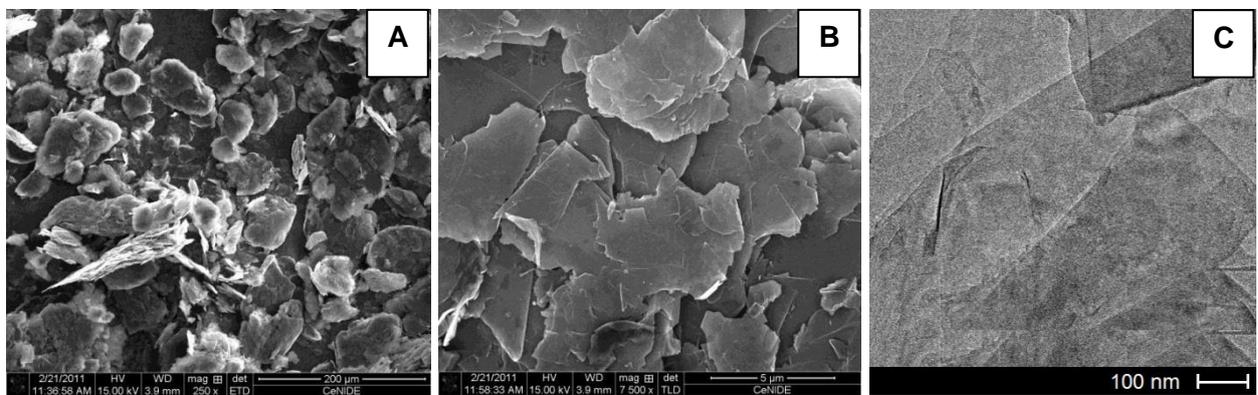
Die Abb. 9.10, 9.11 und 9.12 zeigen REM- und TEM-Aufnahmen der Graphen Nanoplättchen von IoLiTec CP-0068-HP, IoLiTec CP-0067-HP und Cheap Tubes. Auf den Bildern sind dünne und gut differenzierte Flocken zu erkennen (mehr als 10 Monolagen laut Herstellerdaten von IoLiTec).



**Abb. 9.10:** (A, B) REM Aufnahmen und (C) TEM-Aufnahme der Graphen Nanoplättchen von IoLiTec CP-0068-HP. Herstellerdaten: Flockendicke: 11–15 nm, Fläche: 120–150 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>



**Abb. 9.11:** (A, B) REM Aufnahmen und (C) TEM-Aufnahme der Graphen Nanoplättchen von IoLiTec CP-0067-HP. Herstellerdaten: Flockendicke: 6–8 nm, Fläche: 120–150 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>



**Abb. 9.12:** (A, B) REM Aufnahmen und (C) TEM-Aufnahme der GML-Probe von Cheap Tubes

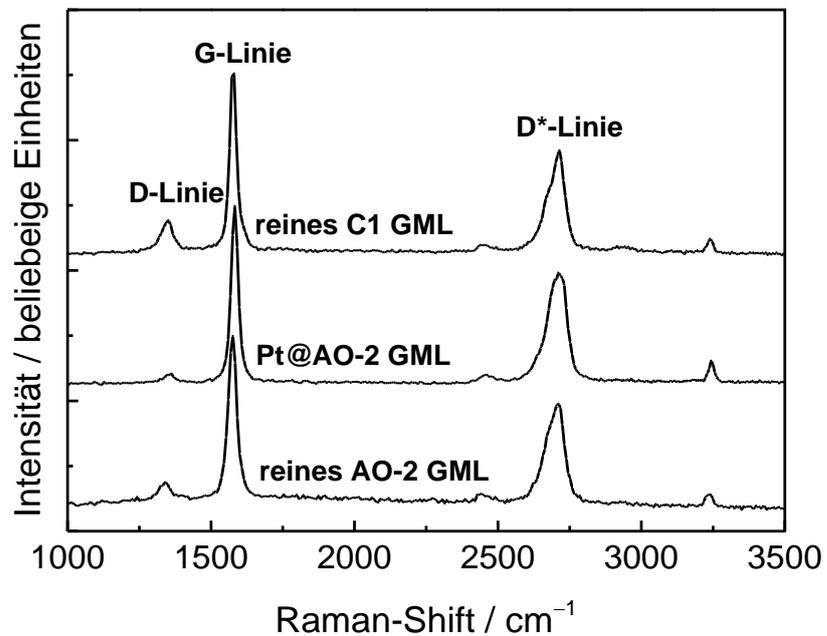
Aus den REM-Aufnahmen ist zu erkennen, dass die Flocken der GML-Sorten AO-2 und C1 wenig agglomeriert sind. Stärkere Agglomeration der kugelförmigen Objekte zeigt die Probe Q-Graphen. Die geringste Flockendicke und die größte Flockenoberfläche wurden bei der GML-Sorte AO-2 und Graphen AO-1 beobachtet. Aus diesem Grund wurde das Produkt AO-2 als kommerzielles Standard-GML für alle weiteren Prozess- und Optimierungsschritte ausgewählt.

### 9.1.2 Raman-Spektroskopie

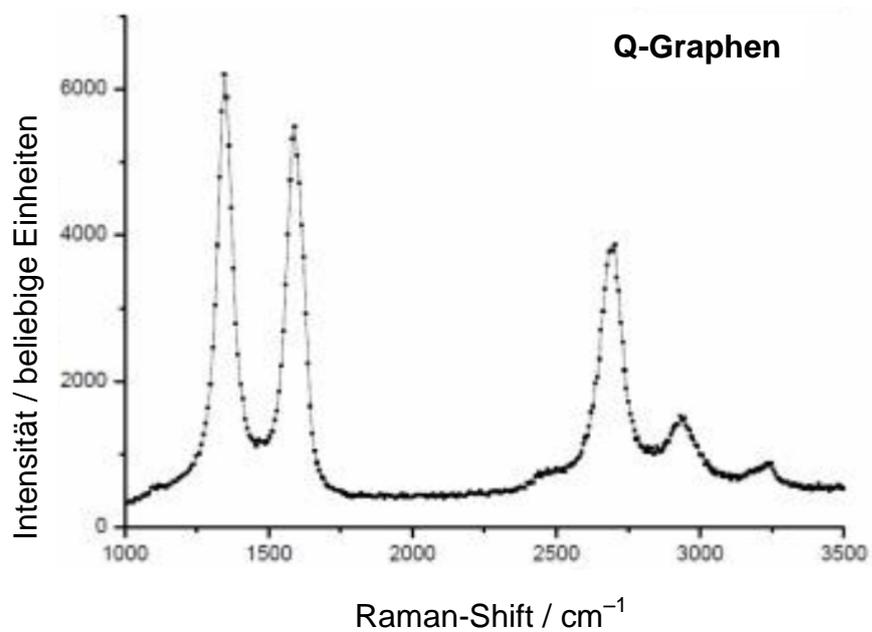
Die Probensuspension wurde bei der Probenvorbereitung auf einen Silicium-Wafer in einer dünnen Schicht aufgetragen und nach dem Trocknen untersucht.

Wie aus Abb. 9.13 zu entnehmen ist, sind die Raman-Spektren der GML-Sorten AO-2 und C1 sehr ähnlich. Analoge Spektren werden auch für die Proben GML-Proben AO-3, AO-4, IoLiTec und XG Sciences erhalten. Es können drei typische Linien beobachtet werden (Abb. 9.13): die D-Linie, die G-Linie und die D\*-Linie (in der Literatur auch 2D oder G' genannt). Die ersten beiden Reflex Typen können mit der Raman-Streuung erster Ordnung erklärt werden. Die D\*-Linie kann mit der Raman-Streuung zweiter Ordnung erklärt werden. Die relativ schwache D-Linie ist Folge der Unordnung und der Randeffekten in den grafitischen Proben. Ähnliche Raman-Spektren können bei der Raman-Untersuchung von reinem Grafit beobachtet werden. Da bereits in den elektronenmikroskopischen Untersuchungen Flockendicken zwischen 5 und 30 nm beobachtet

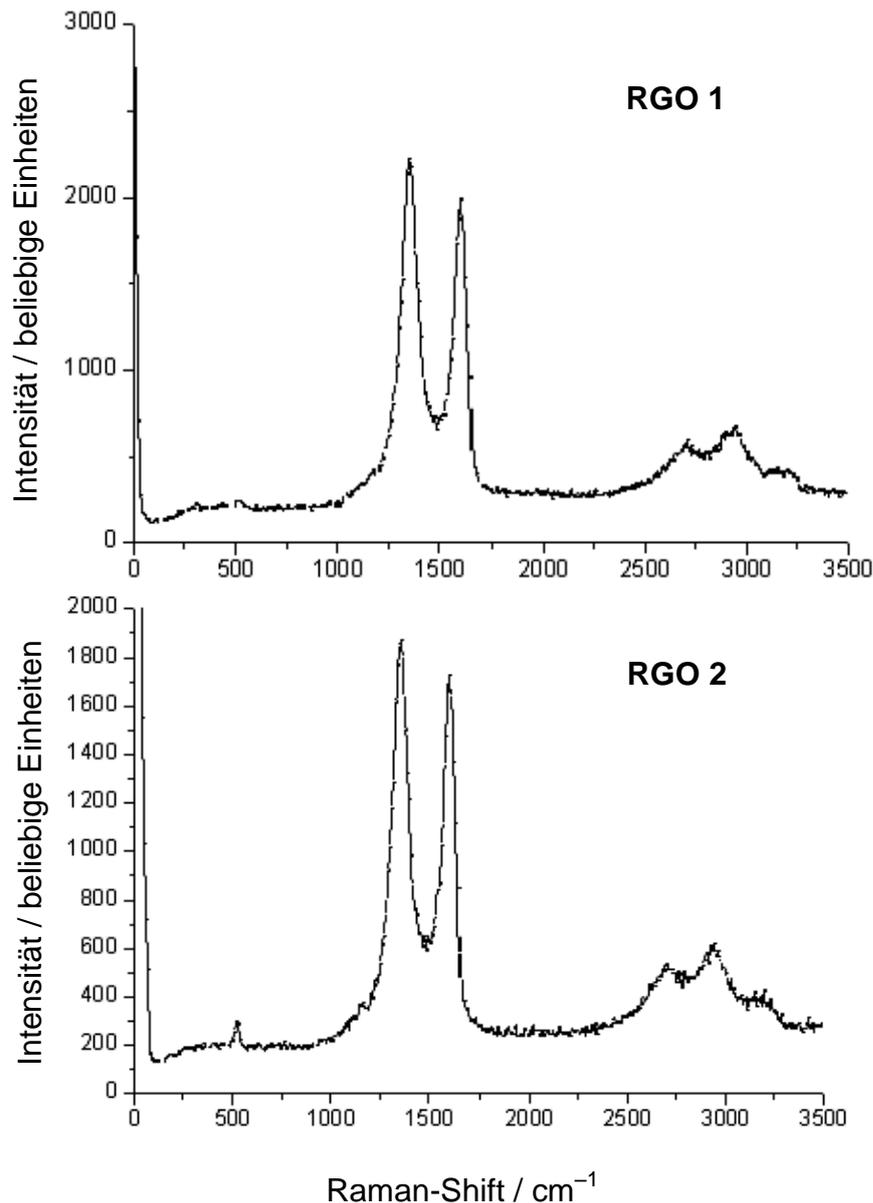
wurden, ist dieses Ergebnis nicht unerwartet. Bei dieser Flockendicken besteht die Kohlenstoffstruktur aus 10 oder mehr Graphen-Monolagen, so dass die Raman-Spektren sehr viel Ähnlichkeit mit den Raman-Spektren des Grafit zeigen. Vergleichbare Raman-Spektren zeigen auch die Proben Angstrom N002-PDR und expandierter Grafit.



**Abb. 9.13:** Raman-Spektren der GML AO-2 und C1



**Abb. 9.14:** Raman-Spektrum des Q-Graphens



**Abb. 9.15:** Raman-Spektren der reduzierten Graphenoxid-Proben RGO 1 und 2 von MPIP

In den Experimenten konnten unterschiedliche Spektren-Signaturen beobachtet werden:

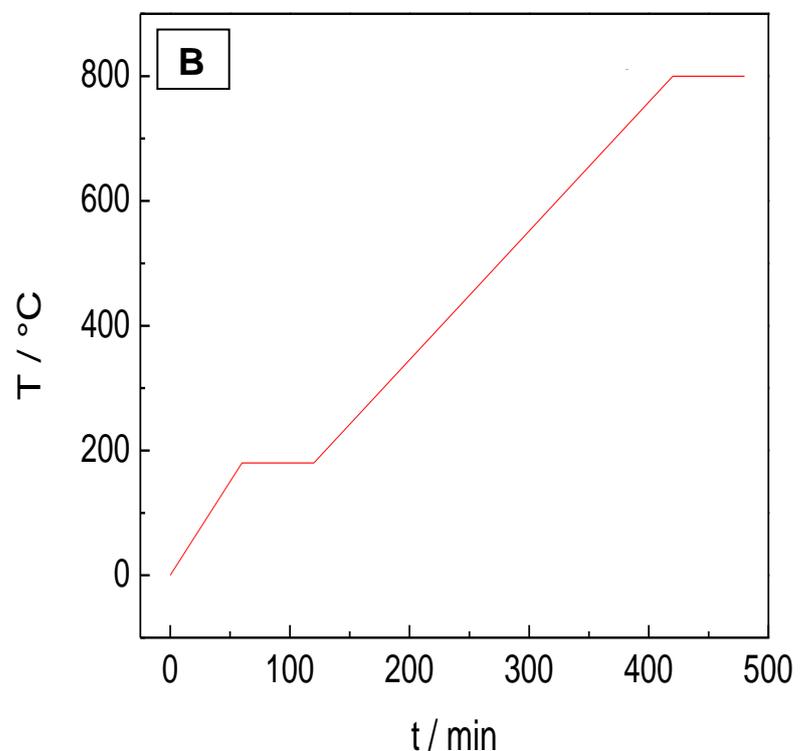
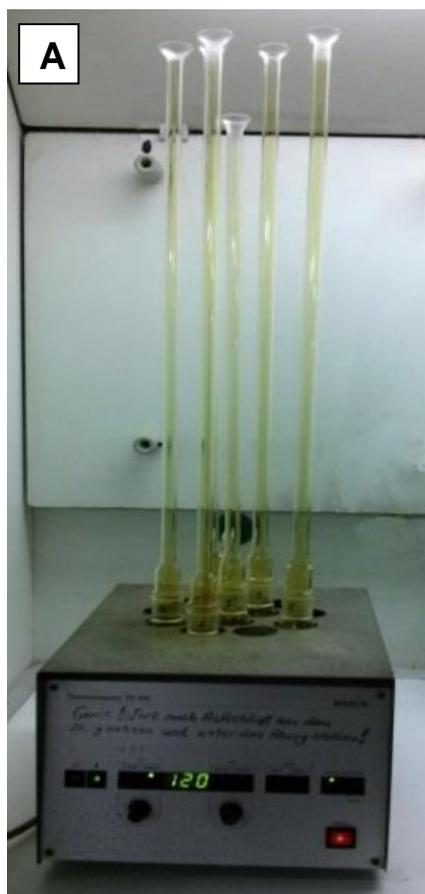
1. Die Mehrzahl der untersuchten Proben zeigten die typischen D- und G-Banden, welche aus der Literatur für reduziertes Graphenoxid bekannt sind. (Das Signal bei ca.  $520\text{ cm}^{-1}$  stammt vom Siliziumträger).
2. Einige Proben zeigten keine typischen Raman-Signaturen. Die Ursache hierzu konnte nicht geklärt werden.

Die Proben von MPIP zeigten alle die typischen D- (ca.  $1350\text{ cm}^{-1}$ ) und G-Banden (ca.  $1600\text{ cm}^{-1}$ ), welche für reduziertes Graphenoxid in der Literatur bekannt sind. Diese unterschiedlichen Raman-Signaturen, im Gegensatz zu Abb. 9.13, können damit erklärt werden, dass während des Herstellungsprozesses die graphenartige Struktur zweimal zerstört wird (Übergang vom Grafit und Reduktion des Graphenoxids). Das dargestellte Intensitätsverhältnis entspricht den literaturbekannten Ergebnissen.

### 9.1.3 ICP-OES Untersuchungen

#### Probenvorbereitung

Die ICP-OES-Messungen wurden für die Bestimmung des Pt-Gehaltes in den chemisch hergestellten, pulverförmigen Proben, für Bestimmung der Katalysatorbeladung von GDEs, bzw. der Verunreinigungen von kommerziellen GML verwendet. Die Probenvorbereitung bei den drei Methoden ist gleich, bei den pulverförmigen Proben wird eine bestimmte Menge eingewogen und verascht und bei den GDE-Proben mit einer Fläche zwischen 1 und 2 cm<sup>2</sup> ebenfalls. Die Proben werden im ersten Schritt gewogen und in einen Keramiktiegel überführt, in einem Ofen mit einem dreischrittigen Temperaturprogramm verascht, um die enthaltenen Kohlenstoffe und Polymere zu entfernen. (Abb. 9.16.b). Die Temperatur wird zunächst 120 min lang auf 180°C erhöht, um das evtl. noch vorhandene Ethylenglycol aus der hergestellten Probe zu entfernen. Die Veraschung selbst findet bei 800°C statt, 360 min lang wird auf 800°C aufgeheizt und schließlich 60 min lang auf 800°C gehalten. Die Tiegel mit den veraschten Proben werden in Aufschlussgefäße/Glaskolben überführt und in 28 mL Königswasser aufgeschlossen. Der Pt-Katalysator wird dann in einer Aufschlussapparatur 4 Stunden lang bei 120°C aufgeschlossen (Abb. 9.16.a). Anschließend entsteht eine klare, gelbliche Lösung, die in 100 mL Messkolben überführt und mit 1-prozentiger Salpetersäurelösung (HNO<sub>3</sub>, 1 Gew.-%) bis 100 mL aufgefüllt wird.



**Abb. 9.16:** (A) Verwendete Aufschlussapparatur; (B) Temperaturprofil bei der Veraschung von kohlenstoffgetragerten Pt-Katalysatoren

## Durchgeführte Untersuchungen

Die chemischen Verunreinigungen wurden mittels optischer Emissionsspektrometrie (ICP-OES) an reinen GML-Proben untersucht (mit einem Varian 720-ES Gerät, Varian Inc., Palo Alto, California). Die Ergebnisse sind in der Tabelle 4 zusammengefasst. Mit der gleichen Analysenmethode wurden die Pt-Beladungen in den Katalysatorschichten, in den chemisch hergestellten kohlenstoffgeträgerten Katalysatorpulvern, bzw. auf den GDEs, bestimmt.

**Tabelle 4:** Bestimmung der chemischen Verunreinigungen in den reinen GML-Proben

Probe	O	Al	B	Ca	Fe	K	Mg
AO-2	<1,5%*	0,287%	0,236%	0,577%	0,194%	0,247%	0,117%
C-1	<1,5%*	ung	ung	ung	ung	ung	ung

\*Herstellerdaten, ung: unter der Nachweisgrenze

Die Untersuchungen zeigten, dass die Menge der Verunreinigungen niedriger ist in der Probe C1, als in der Probe AO-2. Bei der Materialwahl spielten aber auch andere Kriterien eine wichtige Rolle, wie in den nächsten Kapiteln gezeigt wird.

## 9.2 Herstellung von GML-Dispersionen

Da die Aufbringung der GML, bzw. GML-geträgerten Edelmetallkatalysatoren auf die GDL-Oberfläche in der Form einer Tinte oder Paste geschieht, spielt die Dispergierbarkeit der ausgewählten GML-Probe, die Homogenität und die Stabilität der hergestellten Dispersion, bzw. die Auswahl des Lösungsmittels eine wichtige Rolle.

### 9.2.1 Auswahl der Lösungsmittel

Da Graphen und graphenartige Materialien je nach ihren Herstellungsmethoden unterschiedliche funktionelle Gruppen auf der Oberfläche tragen können, wurde überprüft, ob die ausgewählten GML-Proben sowohl in organischen als auch in anorganischen Lösungsmitteln dispergieren und welche Dispergierhilfsmittel eingesetzt werden können. Ziel ist die Herstellung von stabilen Dispersionen, mit einer möglichst homogenen Flockengrößenverteilung, welche gut mit Beschichtungsverfahren, wie Rakeln oder Sprühen, verarbeitet werden können. Zur Charakterisierung wurden Untersuchungsmethoden wie REM, AFM und Lichtmikroskopie angewandt. Zur Untersuchung wurden mehrere Modellsysteme ausgewählt:

*Wasser-Isopropanol-Mischungen mit Dispergierhilfe:* 150 mg GML werden in 1000 mg Wasser und 1000 mg Isopropanol gegeben und 10 Minuten Ultraschallbehandlung unterzogen. Es wurde festgestellt, dass zu lange Ultraschallbehandlung Agglomeratbildung verursacht.

*Wasser-Lösungsmittelgemische mit Dispergierhilfe:* Zu 150 mg GML gibt man jeweils 1 mL Wasser und Ethylenglycol. Die Mischung wird anschließend mit 5 mL Isopropanol verdünnt und für 15 Minuten in ein Ultraschallbad gestellt. Um die Dispergierbarkeit zu erhöhen, werden 150 mg 10%-ige NaOH Lösung zu der Dispersion gegeben, bis der pH-Wert 10 erreicht ist.

*N-Methyl-Pyrrolidon mit Dispergierhilfe:* 10 mg GML werden in 10 mL N-Methyl-Pyrrolidon dispergiert und 10 Minuten lang im Ultraschallbad behandelt.

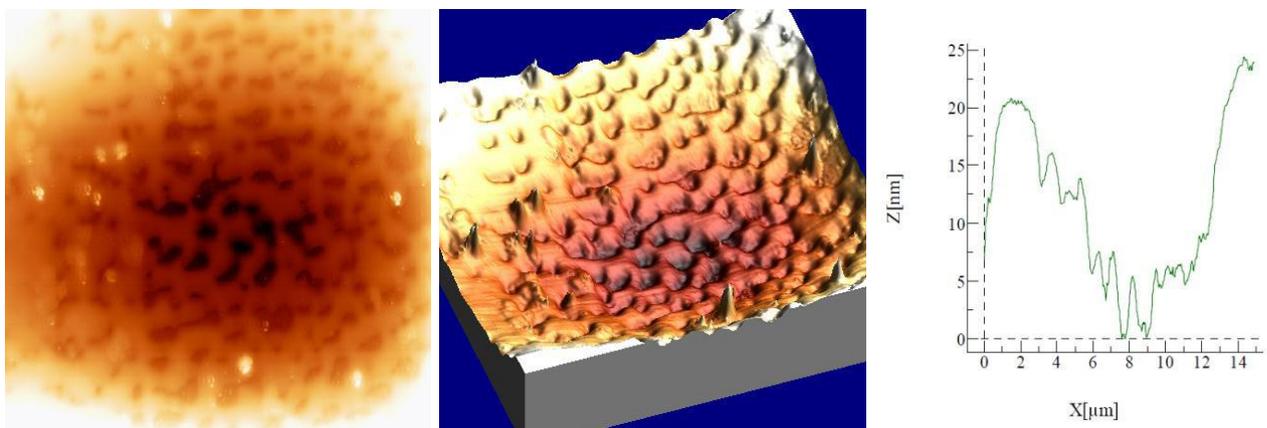
Die GML-Proben lassen sich gut in organischen Lösungsmitteln, wie z. B. N-Methyl-Pyrrolidon, Ethylenglycol, Isopropanol, Ethanol, mit Dispergierhilfe (Ultraschall-Bad oder Ultraschall-Lanze) dispergieren. In Abb. 9.17 ist exemplarisch die Dispergierfähigkeit von verschiedenen kommerziellen GML-Proben in Wasser/Ethylenglycol/Isopropanol-Mischungen gezeigt. Wie man erkennt, hängt die Dispergierfähigkeit stark vom Probenmaterial ab. In diesem Versuch bildete AO-2 mit dem gegebenen System die stabilste Dispersion.



**Abb. 9.17:** Dispergierversuche von verschiedenen GML-Proben in Wasser/Ethylenglycol/Isopropanol-Mischungen

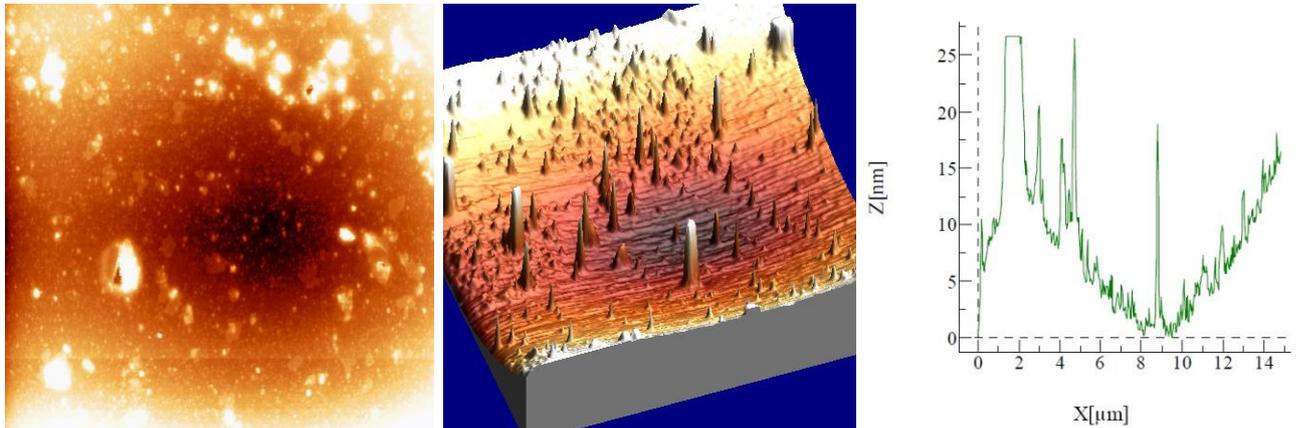
### 9.2.2 AFM-Charakterisierung der Dispersionen

Zur Charakterisierung der Struktur nach dem Auftrag von GML-Dispersionen auf einer Oberfläche wurden AFM-Untersuchungen durchgeführt. AO-2 Suspensionen in N-Methyl-Pyrrolidon, Ethylenglycol, Isopropanol und Wasser wurden auf einen Si-Wafer aufgebracht und anschließend getrocknet. Die untersuchte Fläche beträgt  $15 \times 15 \mu\text{m}^2$ .



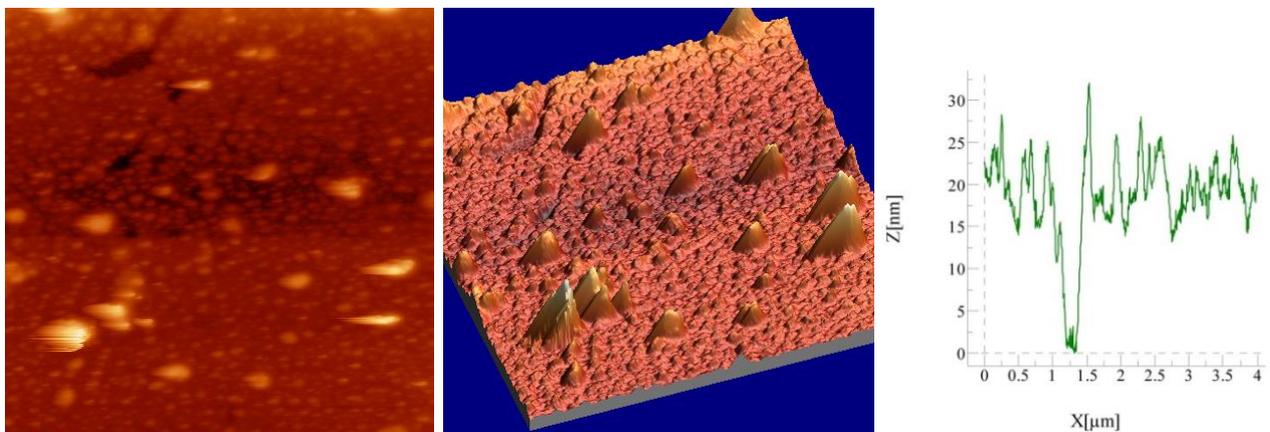
**Abb. 9.18:** AFM-Bild der Probe AO-2 dispergiert in N-Methyl-Pyrrolidon (links: 2-D Aufnahme, Mitte: 3-D Aufnahme, rechts: Höhenprofil in vertikaler Richtung),  $15 \times 15 \mu\text{m}^2$

Die Abb. 9.18 zeigt, dass die GML nach dem Verdampfen des Lösungsmittels eine sehr gut geordnete „Dachziegelstruktur“ ausbilden. Diese Ergebnisse deuten darauf hin, dass Brennstoffzellen-GDEs, welche aus diesem Material gefertigt werden, unter realen Betriebsbedingungen eine weniger gute Performance haben werden, da der Massentransport der Brenngase und Produkte durch die Struktur stark behindert wird. Wie in Kapitel 9.5.1 beschrieben ist, wurden diese Annahmen auch im Experiment bestätigt.



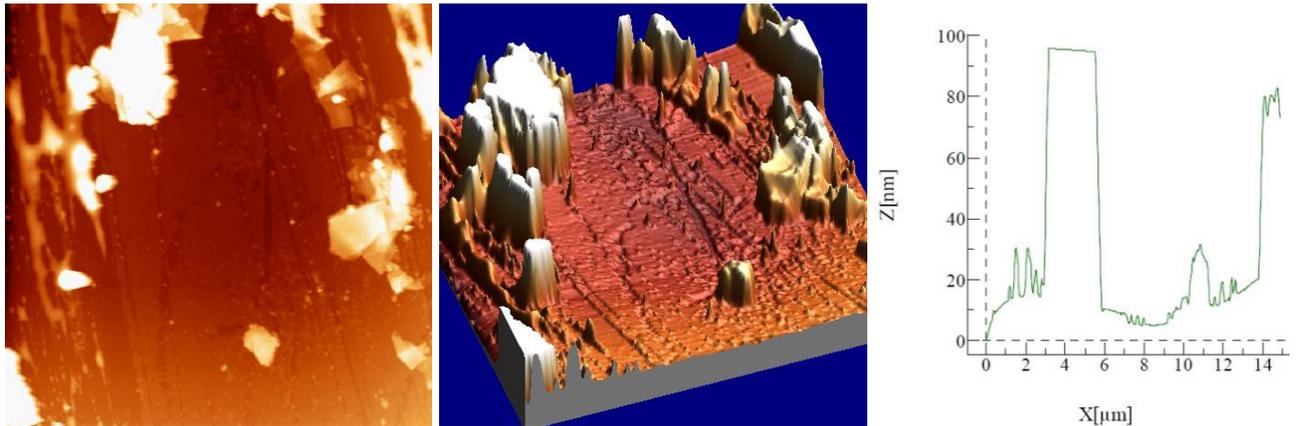
**Abb. 9.19:** AFM-Bild der Probe AO-2 dispergiert in Ethylenglycol (links: 2-D Aufnahme, Mitte: 3-D Aufnahme, rechts: Höhenprofil in vertikaler Richtung),  $15 \times 15 \mu\text{m}^2$

Diese Probe mit EG zeigt von allen die homogenste Verteilung der Teilchen. Die maximale Partikelhöhe beträgt hier 26 nm.



**Abb. 9.20:** AFM-Bild der Probe AO-2 dispergiert in Isopropanol (links: 2-D Aufnahme, Mitte: 3-D Aufnahme, rechts: Höhenprofil in vertikaler Richtung),  $15 \times 15 \mu\text{m}^2$

Die Probe dispergiert in Isopropanol zeigt die zweit homogenste Verteilung der Teilchen. Die maximale Partikelhöhe beträgt hier 35 nm, der Durchmesser der Partikeln ist aber wesentlich kleiner in diesem Fall.



**Abb. 9.21:** AFM-Bild der Probe AO-2 dispergiert in Wasser (links: 2-D Aufnahme, Mitte: 3-D Aufnahme, rechts: Höhenprofil in vertikaler Richtung),  $15 \times 15 \mu\text{m}^2$

Die AFM-Aufnahmen zeigen, dass in EG, Isopropanol und in NMP stabile Dispersionen ohne Agglomerate hergestellt werden können. In den wässrigen Dispersionen findet eine schlechte Dispergierung statt, welche zu großen Agglomeraten führt.

### 9.3 Widerstandsmessungen an beschichteten GDL-Proben

Um die außergewöhnlich gute elektrische Leitfähigkeit von Graphen-Materialien zu überprüfen, wurde in einem Vortest der druckabhängige through-plane Widerstand (Flächenwiderstand senkrecht zur Schicht) von einer unbeschichteten, kommerziellen Gasdiffusionslage von Freudenberg (I3C4) gemessen (Abbildung 9.22). Der through-plane Widerstand fällt von ca.  $27 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$  bei 2,5 bar auf ca.  $17 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$  bei 30 bar, was auf die bessere Kontaktierung bei größerem Anpressdruck zurückzuführen ist. Der Anpressdruck in der am ZBT verwendeten Brennstoffzelle im Betrieb beträgt ca. 20 bar und daher ist dieser Wert für den Brennstoffzellenbetrieb am relevantesten. Die Genauigkeit der Messung liegt bei ca.  $\pm 1 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ . Um den Einfluss des elektrischen Widerstands der Katalysatorschicht auf den Gesamtwiderstand der GDL zu untersuchen, wurde eine I3C4-Probe ca.  $10 \mu\text{m}$  dick mit Vulcan<sup>®</sup> XC-72 und Polymer als Dummy-Material beschichtet. Diese Dicke entspricht der rechnerisch und experimentell bestimmten Dicke einer Katalysatorschicht mit einem 40 Gew.-% Pt/C Katalysator und einer Belegung von  $0,36 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Der through-plane Widerstand der am ZBT mit Vulcan<sup>®</sup> XC-72 beschichteten GDL fällt von ca.  $29 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$  bei 2,5 bar auf ca.  $18 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$  bei 30 bar und zeigt damit ein ganz analoges Verhalten zur unbeschichteten I3C4 Probe. Bei einem Anpressdruck von 20 bar ergibt sich mit ca.  $20 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$  ein geringfügig größerer Widerstand, als er bei der unbeschichteten Probe ( $19 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ ) ermittelt wurde. Dies ist verständlich, da eine zusätzliche Schicht aufgetragen wurde. Die Abweichung der beiden Messwerte liegt mit  $1 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$  aber innerhalb der Messgenauigkeit von  $\pm 1 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$  (Abb. 9.22). Die Messung wurde mit einer I3C4-Probe ca.  $10 \mu\text{m}$  dick mit GML AO-2 und Polymer als Dummy-Material beschichteter Probe wiederholt. Auch hier fällt der through-plane Widerstand der mit GML beschichteten GDL von ca.  $29 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$  bei 2,5 bar auf ca.  $17 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$  bei 30 bar und zeigt damit ein ganz analoges Verhalten zur den beiden ersten Proben. Bei einem Anpressdruck von 20 bar ergibt sich mit ca.  $19 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$  ein identischer Widerstand, wie er bei der unbeschichteten Probe ( $19 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ ) ermittelt wurde. Analoge Messungen mit i) Nafion<sup>®</sup>/Vulcan<sup>®</sup> XC-72 und ii) AO-2/Nafion<sup>®</sup> beschichteten Proben lieferten

praktisch identische Druck/Widerstandskurven (Abb. 9.22). Zusammenfassend kann man sagen, dass der elektrische Widerstand einer GDE hauptsächlich durch das GDL-Material bestimmt wird und der Wert durch das Aufbringen von bis zu 10  $\mu\text{m}$  Kohlenstoff oder GML (als Dummy-Katalysatorschichten) nicht signifikant beeinflusst wird. Eine maximal erzielbare Verbesserung von  $20 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$  ist bei der Aufnahme einer SSK nicht aufzulösen, da der Gesamtwiderstand einer ZBT-Zelle mit eingebauter Membran ca.  $150 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$  beträgt. Eine Reduzierung des Widerstands um im besten Fall  $1 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$  resultiert bei  $1 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$  in einer um 1 mV erhöhten Zellspannung.

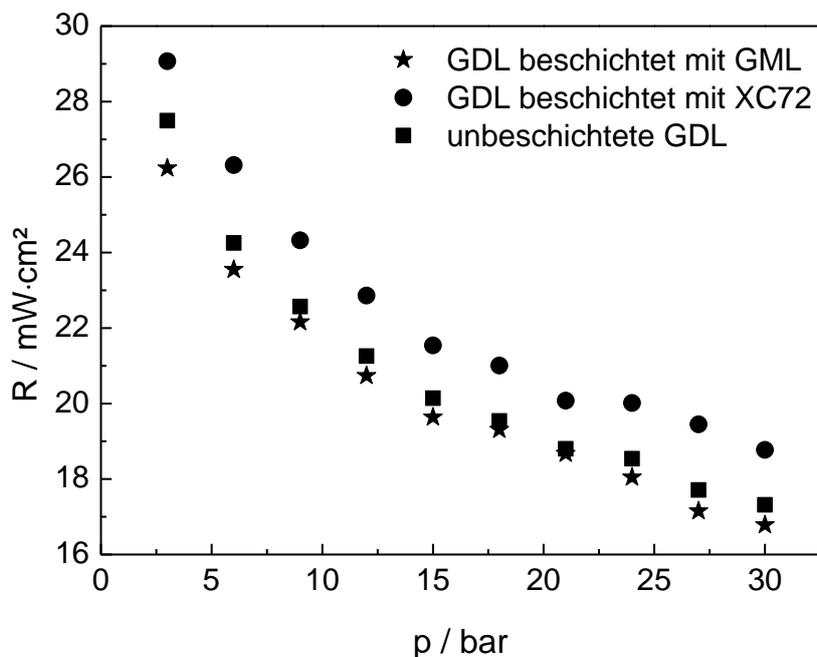


Abb. 9.22: Widerstandsmessungen an verschiedenen GDL-Proben

#### 9.4 Präparation von Platinkatalysatoren

Zur Herstellung von Elektroden wurden sowohl reine GML als auch Mischungen aus AO-2/Cancarb Ruß, AO-2/expandiertem Grafit und AO-2/MWCNT eingesetzt. Dabei werden die Platinkatalysatoren in einer Precursorschicht durch thermische und elektrochemische Verfahren reduziert. Der Herstellungsprozess der entsprechenden GDEs erfolgt in folgenden Schritten:

- i) *Chemische Route (thermisch induzierte Katalysatorreduktion mittels modifizierter Polyol-Methode)*

Hierbei wird der Precursor auf *GML/Ruß*, auf *GML/MWCNT* oder auf *GML/expandiertem Grafit* thermisch reduziert. Im nächsten Schritt wird eine GDL mit *GML/Ruß/CNT/Katalysator-Paste* und Ionomer beschichtet und anschließend bei  $140^\circ\text{C}$  getrocknet. Eine genaue Beschreibung befindet sich im Kapitel 8.8.2.

- ii) *Elektrochemische Route (potentiostatische Abscheidung mit einer WVA-Anode)*

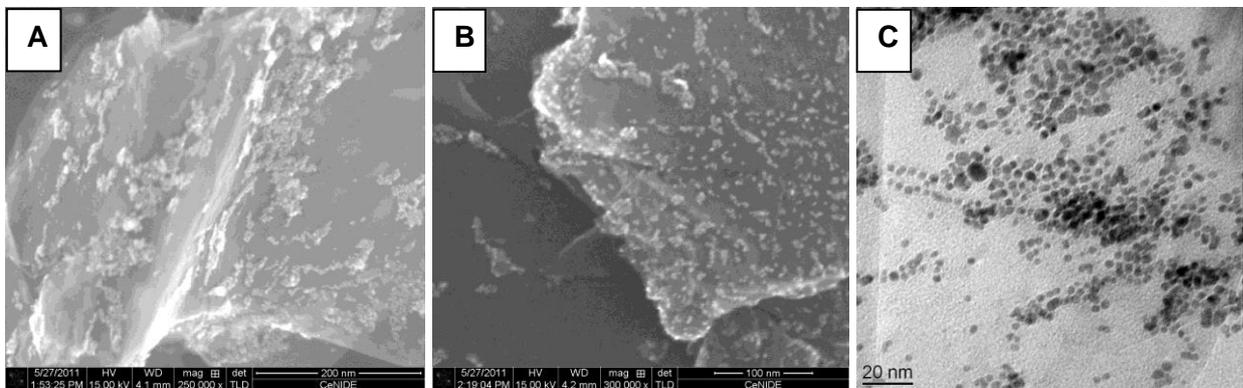
Im ersten Schritt wird eine homogene Paste aus *GML/Additiv* und mit Ionomer hergestellt und damit eine GDL beschichtet. Nach der Trocknung der GDL bei  $140^\circ\text{C}$  wird sie imprägniert

(Aufbringen von Precursor). Anschließend werden die Pt-Katalysatoren auf die GDL potentiostatisch abgeschieden. Eine genaue Beschreibung befindet sich im Kapitel 8.8.3.

#### 9.4.1 Probenherstellung durch thermisch induzierte chemische Reduktion von Edelmetallprecursoren mit der modifizierten Polyol-Methode

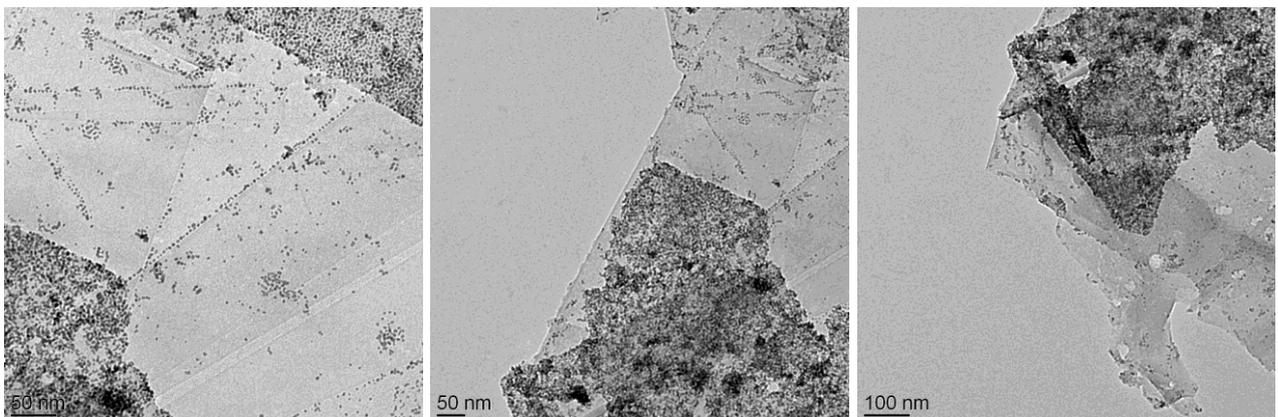
Ein Teil der GML-geträgerten Katalysatorproben (Anode 19 Gew.-% Pt, Kathode ~50 Gew.-% Pt) wurden mit der modifizierten Polyol-Methode (thermisch induzierte chemische Reduktion) hergestellt. Dabei wurden Proben aus reinen GML-Sorten von verschiedenen Herstellern getestet: AO-2, C1, bzw. Graphenproben vom MPIP Mainz.

Die verwendeten Mengen für die Anoden- und für die Kathodenherstellung sowie der Verlauf der Katalysatorsynthese wurden bereits im Kapitel 8.8.2 beschrieben.



**Abb. 9.23:** REM-Aufnahmen (A, B) und TEM-Aufnahme (C) von Pt-Katalysatoren auf GML AO-2

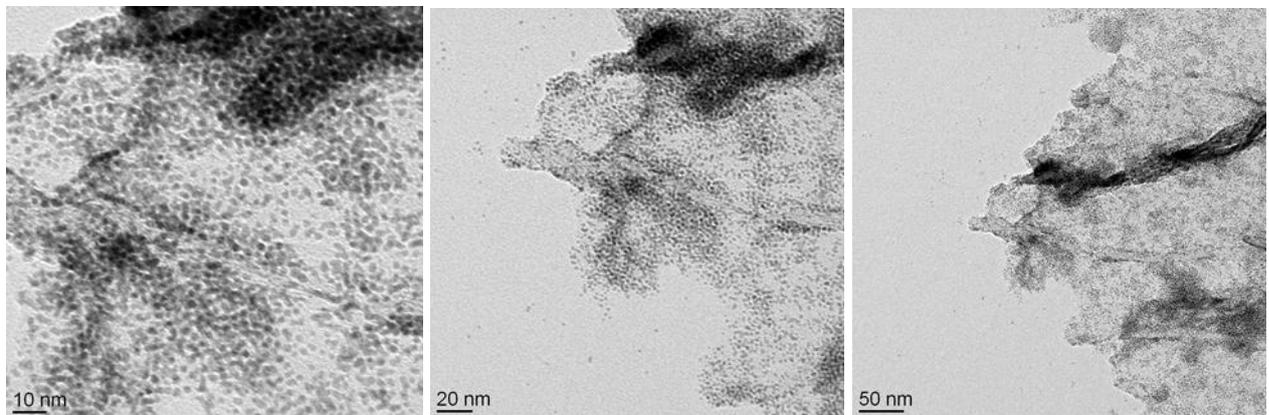
In diesem Fall (Abb. 9.23) wurden eine homogene Partikelgrößenverteilung und eine relativ geringe Partikelgröße erreicht.



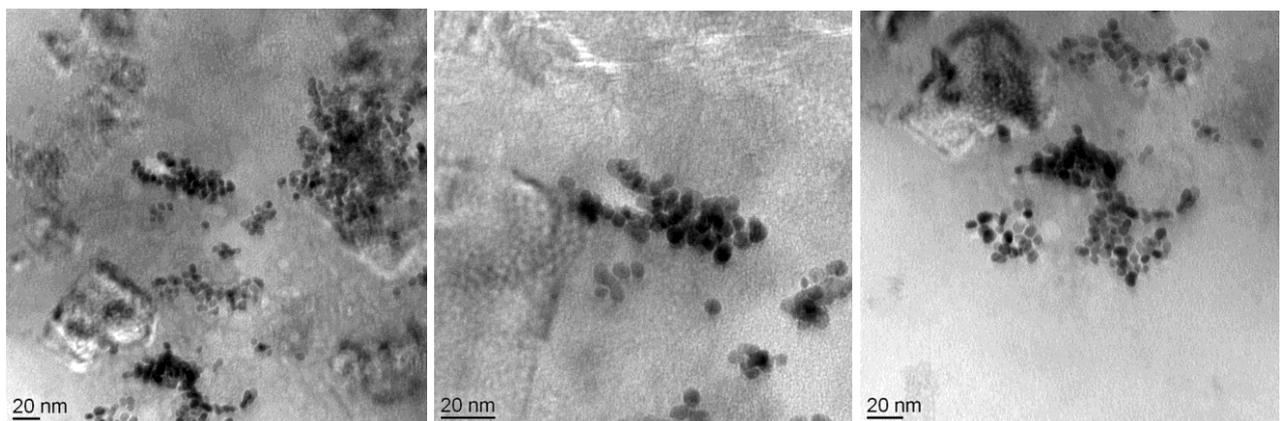
**Abb. 9.24:** TEM-Aufnahmen von Pt-Partikeln auf GML C1

Bei dieser Probe Pt@C1 (Abb. 9.24) erkennt man eine breite Partikelgrößenverteilung und eine Bildung von größeren Agglomeraten. Bei der nächsten Probe (Abb. 9.25) ist eine sehr gute und

homogene Partikelverteilung mit weniger Agglomeratbildung zu sehen. Die Katalysatorfarbe für die Kathode (40 Gew.-% Pt) wird unter den gleichen Bedingungen hergestellt (Kap. 8.8.2). Die Produkte wurden mit REM, TEM, XRD und ICP-OES analysiert.



**Abb. 9.25:** TEM-Aufnahmen von Pt-Katalysatoren auf Graphen mit Cobaltoxid vom MPIP



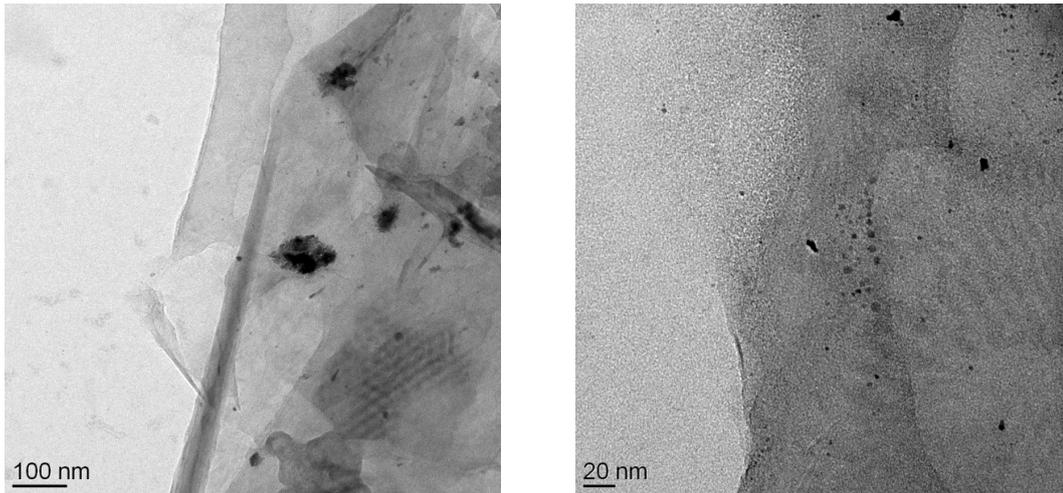
**Abb. 9.26:** TEM Aufnahmen der chemisch hergestellten Probe, Pt@AO-2, mit 54% Pt-Beladung

Die Probe ist in diesem Fall höher beladen. Die Katalysatorpartikel sind weniger gut verteilt und eine stärkere Agglomeratbildung kann in diesem Fall beobachtet werden.

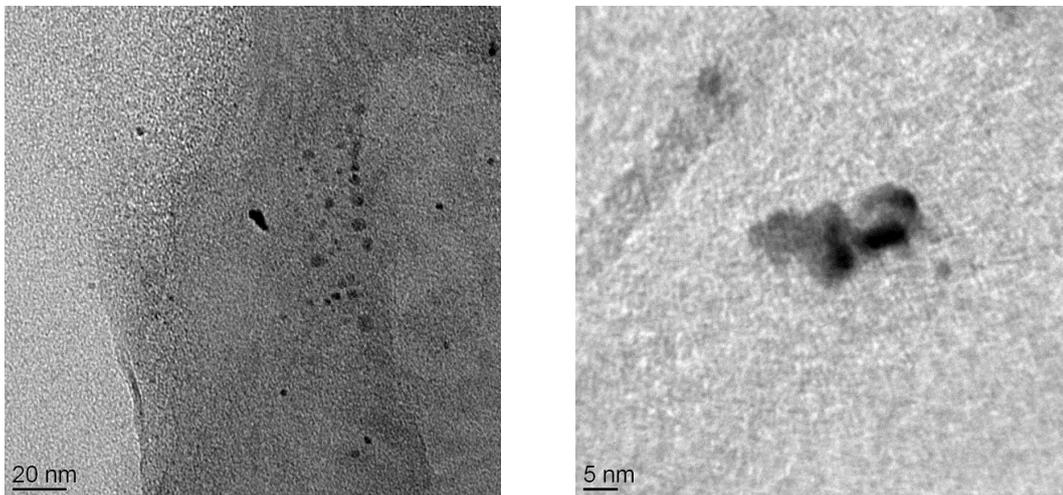
Die hergestellten Proben wurden an institutseigenen Testeinrichtungen im Teststandbetrieb untersucht (siehe Kap. 9.5.1, 9.6.6).

#### **9.4.2 Elektrochemische Probenherstellung durch potentiostatische Abscheidung mit einer Wasserstoffverzehr-anode**

Bei dieser Herstellungsmethode wird der Platinkatalysator elektrochemisch mittels einer potentiostatischen Abscheidung in situ in einer brennstoffzellenanalogen Halterung abgeschieden [5, 47, 93, 94]. Die Gegenelektrode besteht hierbei aus einer kommerziellen Brennstoffzellen-GDE und wird zur Wasserstoff-Oxidation genutzt. Eine detaillierte Beschreibung befindet sich im Kap. 8.8.3. Die hier hergestellten Proben wurden auch Mittels REM, TEM, ICP-OES, CV und Teststandmessungen untersucht.



**Abb. 9.27:** Halb-MEA in IPA aufgelöst und mit TEM untersucht. GML AO-2 mit  $0,2 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$  Pt, potentiostatisch abgeschieden. Agglomerationen von Partikeln sind zu beobachten.



**Abb. 9.28:** Halb-MEA in IPA aufgelöst und mit TEM untersucht. GML AO-2 mit  $0,2 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$  Pt, potentiostatisch abgeschieden.

Bei dieser Herstellungsmethode mit dem GML als Katalysatorträger sind die Katalysatorteilchen inhomogen verteilt und Agglomerationen von Partikeln sind zu beobachten.

### 9.4.3 Aufbringung von Precursorschichten

Die innerhalb dieser Arbeit verwendeten Substrate wurden in der Form von Gasdiffusionslagen mit gewebtem Kohlebacking und mikroporöser Gasdiffusionsschicht oder Gasdiffusionselektroden in Form eines gewebten Kohlefaserpapiers mit mikroporöser Rußschicht verwendet. Bei der Katalysatorherstellung handelte es sich um i) die thermisch induzierte chemische Reduktion mit der modifizierten Polyol-Methode und ii) um in situ Abscheidung mit einer WVA:

- i) indem man den Precursor mit dem kohlenstoffhaltigen Träger zusammenbringt. Der Träger wird funktionalisiert, anschließend wird die hergestellte Schicht mit Ionomer zusammengebracht und auf verschiedene Kohlesubstrate aufgetragen, oder:

- ii) eine Schicht aus Ionomer und Träger wird zusammengebracht und der Precursor im Anschluss in diese Schicht eingebracht.

In dieser Arbeit wurden beide Methoden angewendet. Nach der chemischen Herstellungsmethode wurde der Precursor direkt mit der Schicht aufgebracht. Bei der elektrochemischen Katalysatorherstellung hingegen, wurde die Träger-Ionomer-Schicht im ersten Schritt aufgetragen und das Einbringen des Precursors im zweiten Schritt durchgeführt. Die zweite Methode hat einige Vorteile:

- Bei der ersten Methode, bei der der Precursor in die Auftragstinte eingebracht wird, ist die Wahrscheinlichkeit größer, dass ein Anteil der Edelmetallpartikeln (~30%) sich nicht in der Dreiphasenzone oder im Innern eines Träger-Agglomerates befindet. Bei der zweiten Methode werden die Edelmetallpartikel in eine bestehende Schicht aufgebracht. Hier ist die Wahrscheinlichkeit geringer, dass ein Anteil der Edelmetallpartikeln inaktiv ist, weil sie sich nicht dort befinden, wo im späteren Brennstoffzellenbetrieb die tatsächliche Reaktion abläuft.
- Da die Konzentration und die Viskosität der aufzubringenden Tinte von dem Precursor beeinflusst wird, muss bei der ersten Methode bei jeder Beschichtung mit unterschiedlicher Beladung die Zusammensetzung der Tinte neu optimiert werden. Bei der zweiten Methode ist die Struktur der entstehenden Schicht unabhängig vom Precursor und die Herstellung der Träger/Ionomer-Schicht muss nicht an den verwendeten Precursor und die Beladung angepasst werden. Die Messergebnisse der so hergestellten Schichten (Teststandmessungen) werden nicht von den unterschiedlichen Stofftransporteigenschaften der Schicht beeinflusst.
- Bei der ersten Methode ist die Schichtoptimierung sehr kostspielig. Hier kann auf die Verwendung des teuren Precursorsalzes nicht verzichtet werden, da der Precursor das Verhalten von Precursortinte und -schicht beeinflusst. Bei der zweiten Methode ist die Verwendung des Precursorsalzes zur Optimierung einer Träger/Ionomer-Schicht nicht notwendig, deshalb ist die zweite Methode kostengünstig.
- Bei der zweiten Methode sind die Schichten vom Precursor unabhängig, sie können unter dem Einfluss von Temperatur und Dispergierhilfen hergestellt werden. Da der Precursor erst nachträglich einbracht wird, kann die Träger/Ionomer-Schicht getrennt optimiert werden.
- Hierbei entstehen keine Edelmetallverluste durch die Schichtoptimierung, wie Abfälle durch die Beschichtungstinte und Schichtzuschnitt.
- Die Verwendung der giftigen und aggressiven Precursorsalzen kann reduziert, bzw. darauf verzichtet werden.
- Da die Precursorsalze meistens sehr korrosiv sind, muss besonders auf die verwendeten Materialien bei den verschiedenen Schichtherstellungsmethoden (Edelstähle werden von einigen Precursoren angegriffen) geachtet werden. Bei der zweiten Methode werden keine Precursorsalze zur Schichtherstellung verwendet, deshalb fallen hier diese Materialeinschränkungen weg.

Die hergestellten Precursorschichten müssen im späteren Brennstoffzellenbetrieb eine gute Leistung ermöglichen. Deshalb müssen sie einige Anforderungen erfüllen. Die Schicht muss stabil sein und resistent bei leichten Berührungen. Im Weiteren müssen die Schichten eine gute Anbindung an das GDL haben, damit sie nicht delaminieren.

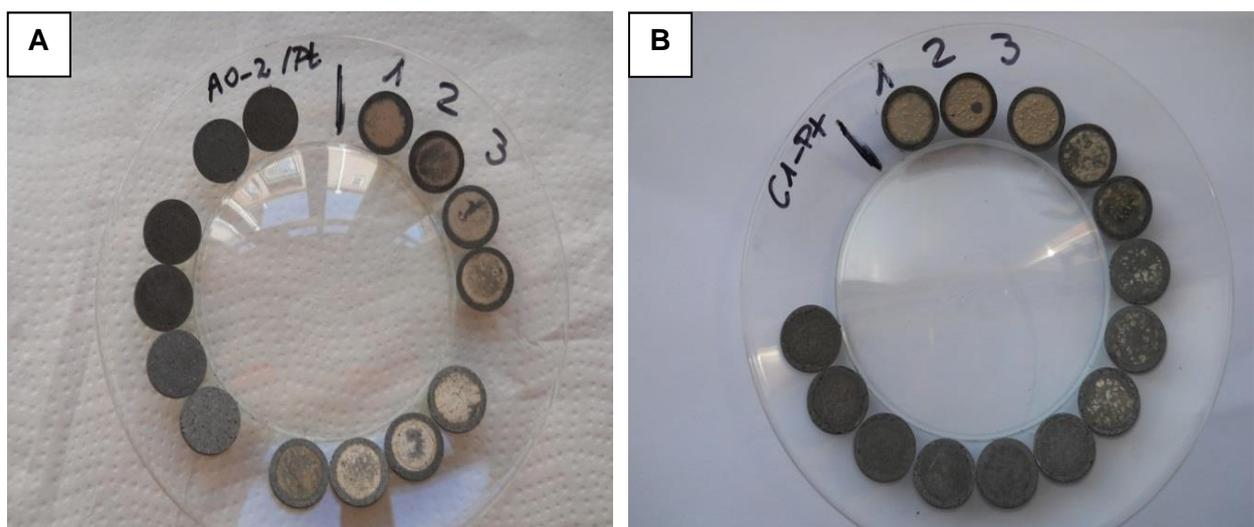
In dieser Arbeit dienten GML-Sorten, GML-Ruß-, GML-MWCNT-Komposite, bzw. Ruß-Sorten als Trägermaterial für die Schichtherstellung. Die verwendete Rußmenge richtet sich nach der

späteren Beladung. Als Ionomer wurde Nafion<sup>®</sup> verwendet, dessen idealer Gehalt in der Literatur mit einem Wert von 30–35 Gewichtsprozent der gesamten Katalysatorschicht, bei einem geträgerten Katalysator, mit 40 Gewichtsprozenten Platin angegeben ist. Das Ruß-Nafion<sup>®</sup>-Massenverhältnis beträgt gewöhnlich 1:1 bei den hergestellten Precursorschichten.

#### 9.4.4 Charakterisierung der hergestellten Katalysatoren

##### Herstellung von Modellelektroden für die CV-Messungen. Elektrochemische Katalysatorherstellung

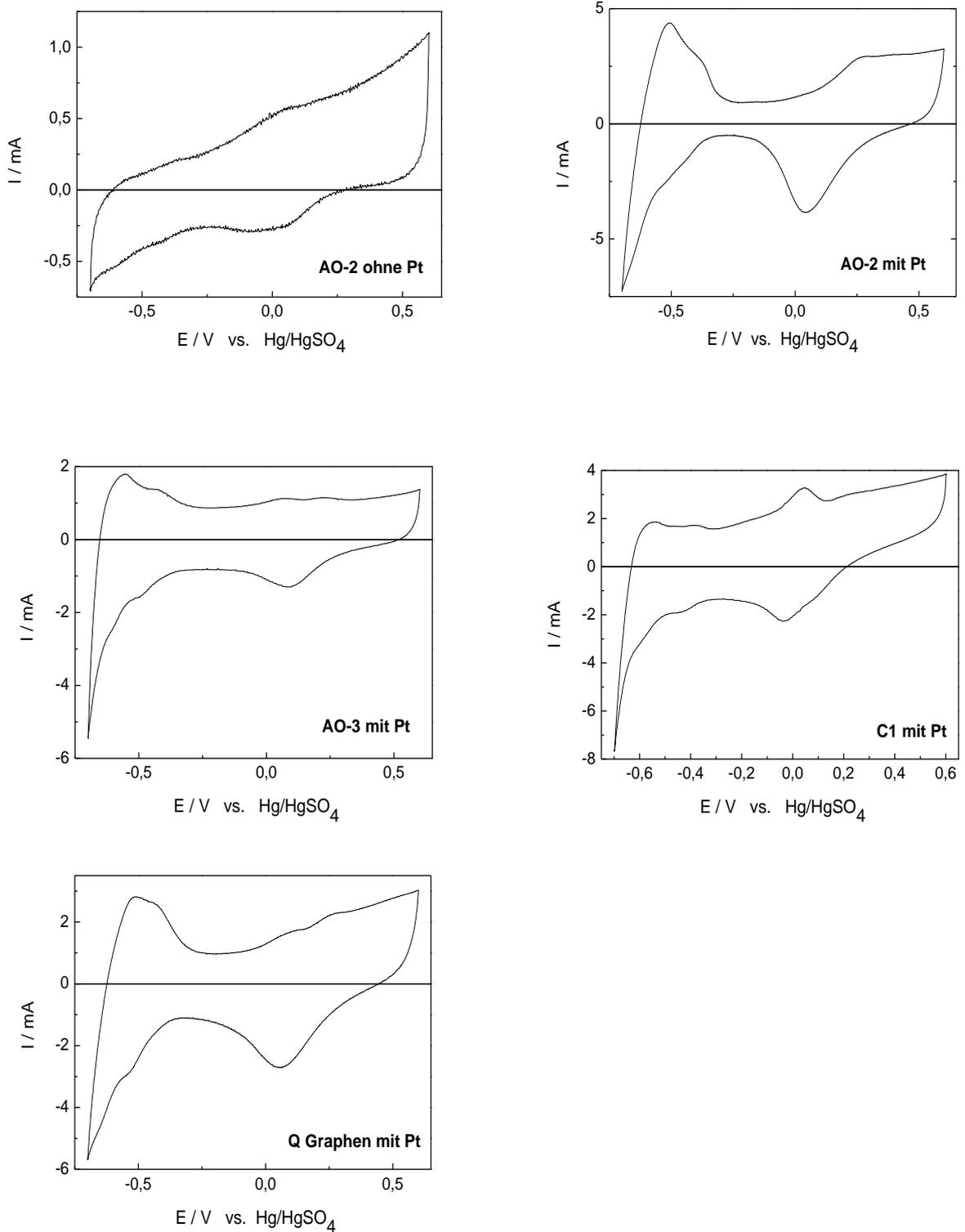
Zur Herstellung von Modellelektroden (Abb. 9.29) wurden Grafitelktroden mit einer Dispersion von GML, bzw. Ruß (150 mg GML, 1000 mg Wasser, 1000 mg Isopropanol, anschließend 10 min Ultraschallbehandlung) beschichtet. Die Dispersion enthält Nafionlösung<sup>®</sup> in einem Massenverhältnis GML/Ruß:Nafion<sup>®</sup> 1:1. Die fertigen Elektroden wurden im Trockenschrank bei 140°C, 30 min lang getrocknet. Auf diese Elektroden wurde aus galvanischem Bad (2 Gew.-%) Hexachloroplatinsäure in 0,5 mol·L<sup>-1</sup> Schwefelsäure, Pt mittels galvanostatischer Abscheidung abgeschieden. Die Stromstärken variierten zwischen 0,1 A und 1A. Im ersten Schritt wurden Edelmetallbeladungen von 1 mg·cm<sup>-2</sup>, 0,5 mg·cm<sup>-2</sup>, 0,05 mg·cm<sup>-2</sup> und 0,01 mg·cm<sup>-2</sup> abgeschieden. Eine niedrigere Beladung als 0,05 mg·cm<sup>-2</sup> ist auf den Grafitelktroden schwer realisierbar und kann mittels CV-Untersuchungen kaum oder gar nicht nachgewiesen werden. Die Beladungen auf den einzelnen Elektroden lassen sich durch Wiegen schwierig nachweisen, da während der Abscheidung ein Teil der GML-Schicht abplatzt. Die einzige Bestimmungsmethode dafür ist die ICP-OES Analyse. Die Tatsache, dass die abgeschiedene Katalysatorschicht, zusammen mit der Trägerschicht, abblättert und in der Elektrolytlösung bleibt, erschwert die Reproduzierbarkeit und Genauigkeit dieser Messungen, bzw. die Reproduzierbarkeit dieses Herstellungsverfahrens. Für die Proben mit Beladungen von 1 mg·cm<sup>-2</sup> Pt/0,5 mg·cm<sup>-2</sup> Pt/0,05 mg·cm<sup>-2</sup> Pt und 0,01 mg·cm<sup>-2</sup> Pt variierten die verwendeten Abscheidungsstromstärken von 0,1A/0,3 A/0,5 A bis 1A.



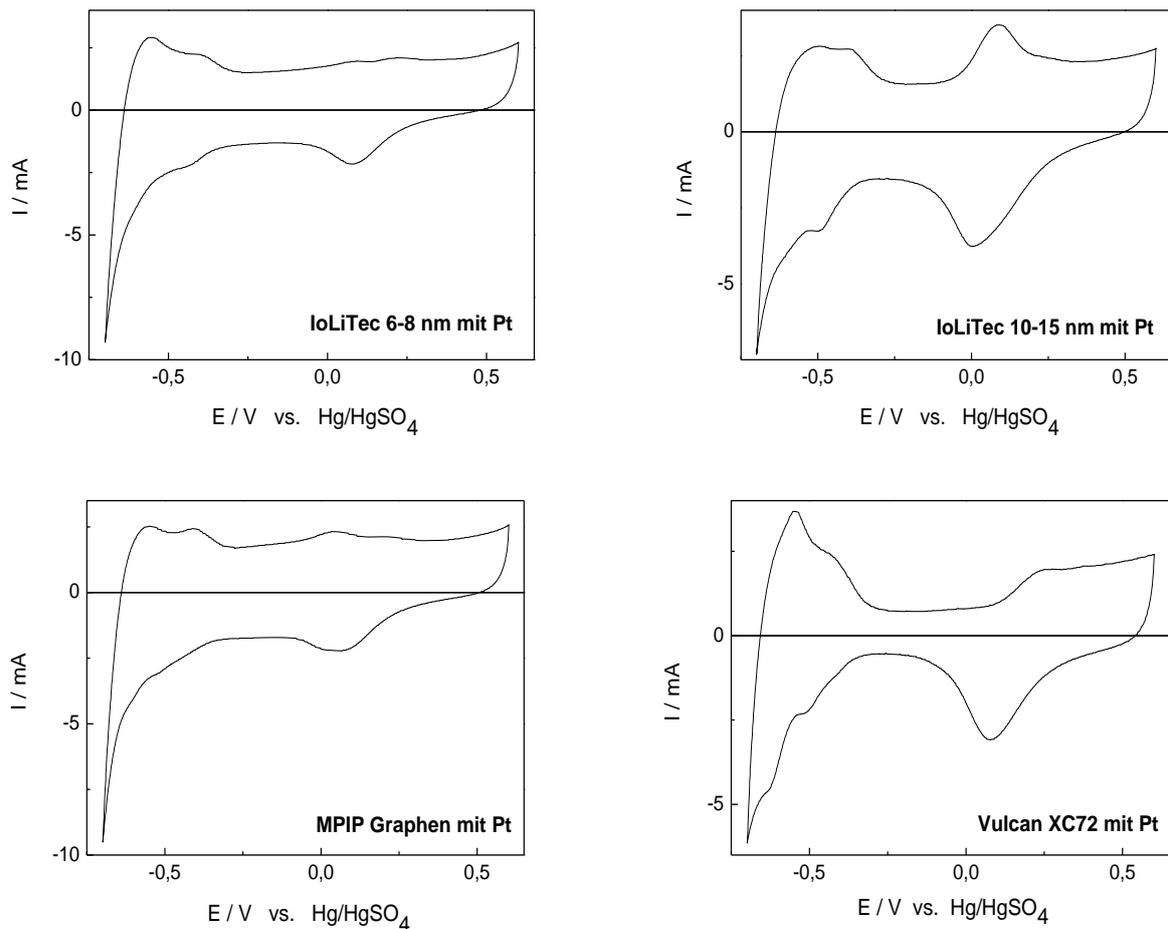
**Abb. 9.29:** Modellelektroden nach der elektrochemischen Katalysatorabscheidung, beschichtet mit einer Dispersion von (A) AO-2 und (B) C1, bzw. Isopropanol, Wasser und Nafion<sup>®</sup>.

## Durchgeführte Untersuchungen

Die Beschreibung über die Durchführung der ex situ CV-Messungen befindet sich im Kapitel 8.1.1.



**Abb. 9.30:** Cyclovoltammogramme an den untersuchten Modellelektroden. Dargestellt ist der 4. Scan.



**Abb. 9.31:** Cyclovoltammogramme an den untersuchten Modellelektroden. Dargestellt ist der 4. Scan.

### Auswertungen der Messdaten

Zur Bestimmung der Katalysatorgüte wird die Ladung der Wasserstoffdesorption im Pt-CV herangezogen mittels einer numerischen Integration zwischen konstant gehaltenen Potentialgrenzen (siehe Abb. 8.1). Die Integration wird mit der Software EC-Lab durchgeführt. Die Beschreibung der Berechnung befindet sich im Kap 8.1.

Die größte Ladung wurde an einer Modellelektrode mit der Kohlenstoffkomponente AO-2 gemessen. Hier wurden bereits aktive Oberflächen von  $200 \text{ cm}^2 \cdot \text{mg}^{-1} \text{ Pt}$  erreicht, gefolgt von Vulcan-Ruß mit  $106 \text{ cm}^2 \cdot \text{mg}^{-1} \text{ Pt}$ . Niedrigere aktive Oberflächen wurden bei den GML AO-3 ( $0,3 \text{ cm}^2 \cdot \text{mg}^{-1} \text{ Pt}$ ) und bei AO-4 ( $1,23 \text{ cm}^2 \cdot \text{mg}^{-1} \text{ Pt}$ ) gemessen. Aus den Diagrammen wird auch sichtbar, dass Abscheidungen mit Beladungen unter  $0,05 \text{ cm}^2 \cdot \text{mg}^{-1} \text{ Pt}$  schwierig oder nicht nachzuweisen sind.

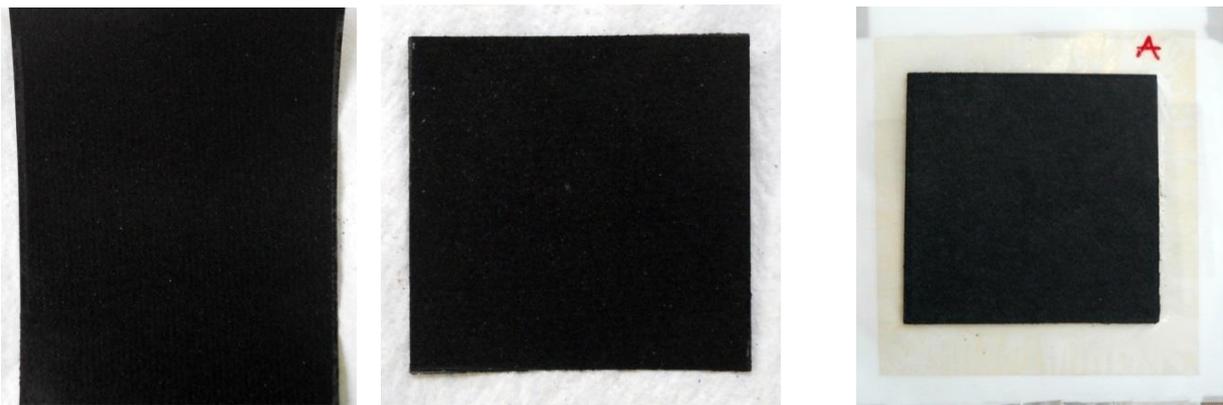
Da die Oberfläche der Grafitelktroden porös und uneben ist, haften der Katalysatorträger und der abgeschiedene Edelmetallkatalysator sehr schwach auf der Elektrodenoberfläche. Dies führt dazu, dass sich Katalysator- und Trägerschichten während der CV-Messungen von der Elektrodenoberfläche ablösen, abblättern und in der Elektrolytlösung schweben. Aus diesem Grunde liefern die erhaltenen Ergebnisse keine Reproduzierbarkeit und zeigen sehr große Abweichungen. Als Folge wurde die Herstellung und Untersuchung von Modellelektroden aus Grafitplättchen eingestellt.

## 9.5 Herstellung und Untersuchungen an Voll-MEAs

Nach der thermisch induzierten chemischen Katalysatorreduktion wird der GML-geträgerte Pt-Katalysator zu einer Tinte dispergiert und im Rakelverfahren auf ein kommerzielles GDL (Fa. Freudenberg) aufgebracht.

Bei dem elektrochemischen Herstellungsverfahren wurden die GDLs zuerst mit einer ionomerhaltigen GML-Tinte beschichtet, mit der Precursorzusatzlösung imprägniert. Anschließend wurden die Katalysatorpartikel durch potentiostatische Abscheidung auf die Trägerschicht abgeschieden.

Die so hergestellten Schichten können in MEAs als Anode oder als Kathode verwendet werden. Bei der Untersuchung von Anoden wurden, zur besseren Vergleichbarkeit der Messungen, kommerzielle Kathoden (JM-ELE0070) und bei der Untersuchung von Kathoden wurden kommerzielle Anoden (JM-ELE0162) verwendet. Die selbst hergestellten Anoden/Kathoden wurden zusammen mit den JM-Kathoden/JM-Anoden und einer Nafionmembran® (Nafion® 212) bei einer Temperatur von 125°C und einem Druck von 0,5 kN·cm<sup>-2</sup> zu einer MEA heiß verpresst. Die MEAs wurden dann in die Brennstoffzelle eingebaut und in einem Brennstoffzellenteststand untersucht.



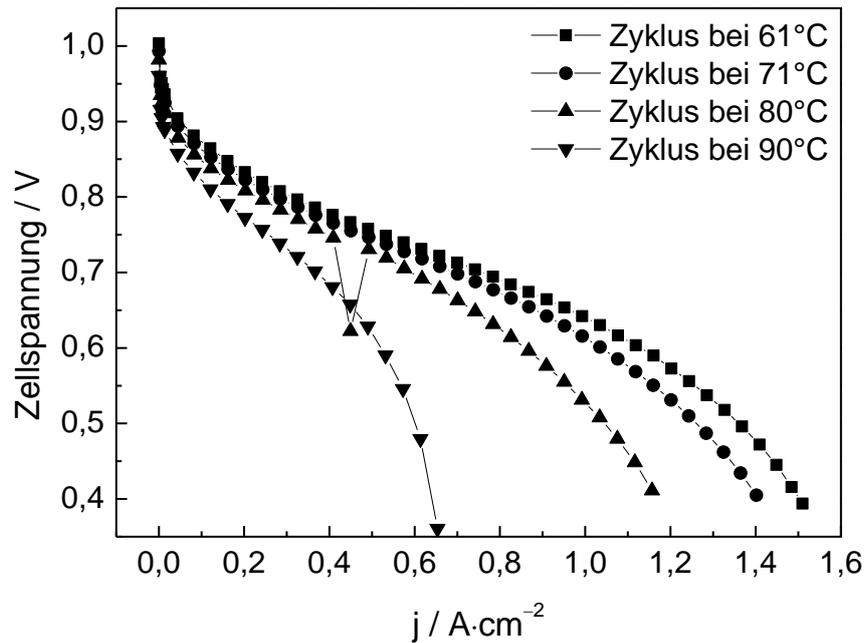
**Abb. 9.32:** (*links*) GDL (Freudenberg), (*Mitte*) beschichtete GDL, (*rechts*) beidseitige MEA

### 9.5.1 Teststandmessungen. Erste Ergebnisse

In den ersten Teststandmessungen wurden MEAs getestet, die aus chemisch oder elektrochemisch hergestellten, GML-beschichteten Anoden oder Kathoden hergestellt wurden.

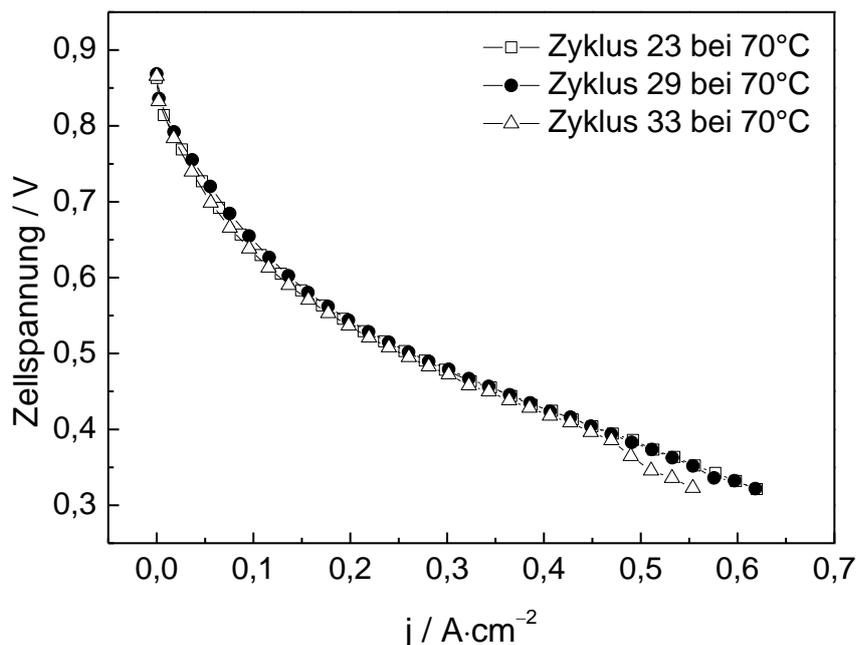
#### **MEAs mit chemisch hergestellten Proben**

In den ersten beiden Teststandmessungen wurden MEAs mit chemisch hergestellten Anoden und Kathoden getestet.



**Abb. 9.33:** Kennlinien der chemisch hergestellten Probe, selbst hergestellte Anode mit  $0,3 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2} \text{ Pt}$ ; Kathode Johnson Matthey ELE0070, Membran: Nafion<sup>®</sup> 212

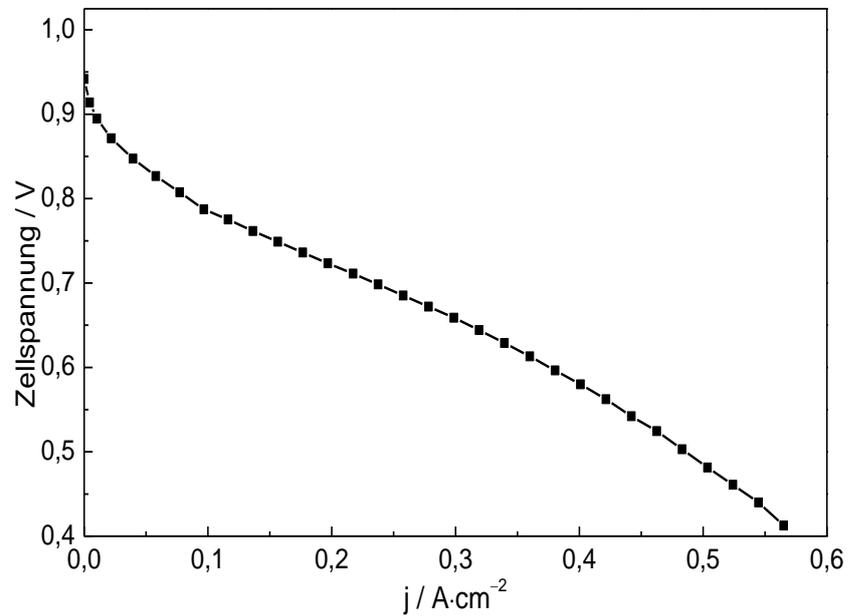
In einer weiteren Messung wurde zu Vergleichszwecken eine MEA des ZBT Duisburg vermessen. Die Probe bestand aus einer Kathode, beschichtet mit der chemisch hergestellten (53,78 Gew.-% Pt) Probe aus Pt@AO-2 mit  $0,36 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2} \text{ Pt}$ -Beladung und einer kommerziellen Anode (40 Gew.-% Pt/C) mit  $0,18 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2} \text{ Pt}$ , Membran Nafion<sup>®</sup> 212. Auch bei dieser Probe zeigen sich die oben beschriebenen Performance-Probleme aufgrund von Massentransporthemmungen, die auf der dachziegelartigen Strukturbildung beim Eintrocknungsprozess der GML beruhen.



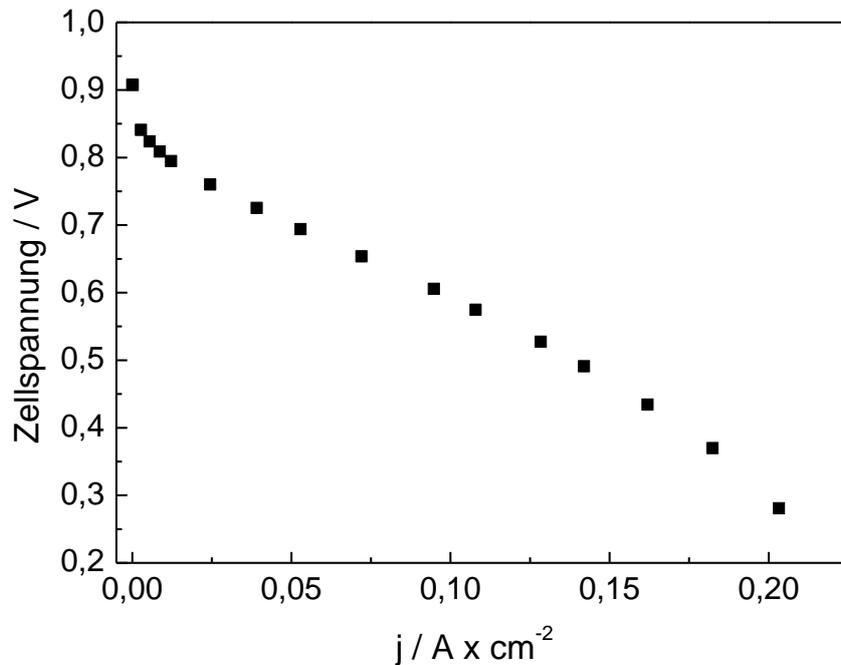
**Abb. 9.34:** Kennlinie der chemisch reduzierten Probe, Kathode und MEA hergestellt vom ZBT

## MEAs mit elektrochemisch hergestellten Proben

Die nächsten untersuchten MEAs enthalten elektrochemisch hergestellte Anoden, die erste mit MPIP Graphen und die zweite mit AO-2 GML beschichtet.



**Abb. 9.35:** Kennlinien der elektrochemisch hergestellten Probe mit dem MPIP-Graphen: Anode mit Graphen/RGO (MPIP) beschichtet, 0,2 mg·cm<sup>-2</sup> Pt, potentiostatisch abgeschieden, Kathode Johnson Matthey ELE0070, Membran: Nafion<sup>®</sup> 212



**Abb. 9.36:** Kennlinie der elektrochemisch hergestellten Probe bei 60°C, Anode mit GML AO-2 beschichtet, Pt-Beladung 0,2 mg·cm<sup>-2</sup>, potentiostatisch abgeschieden, Kathode Johnson Matthey ELE0070, Membran: Nafion<sup>®</sup> 212

Bei den beiden Proben sind Performance-Probleme wegen Massentransporthemmungen zu beobachten.

Die Teststandmessungen der elektrochemisch hergestellten Katalysatoren können wie folgt zusammengefasst werden:

- Probe mit MPIP-Graphen:  $1,1 \text{ mW}\cdot\text{mg}^{-1}$
- Probe mit GML AO-2:  $0,2 \text{ mW}\cdot\text{mg}^{-1}$
- Vergleichsstandard (MEA von JM):  $2,2 \text{ mW}\cdot\text{mg}^{-1}$

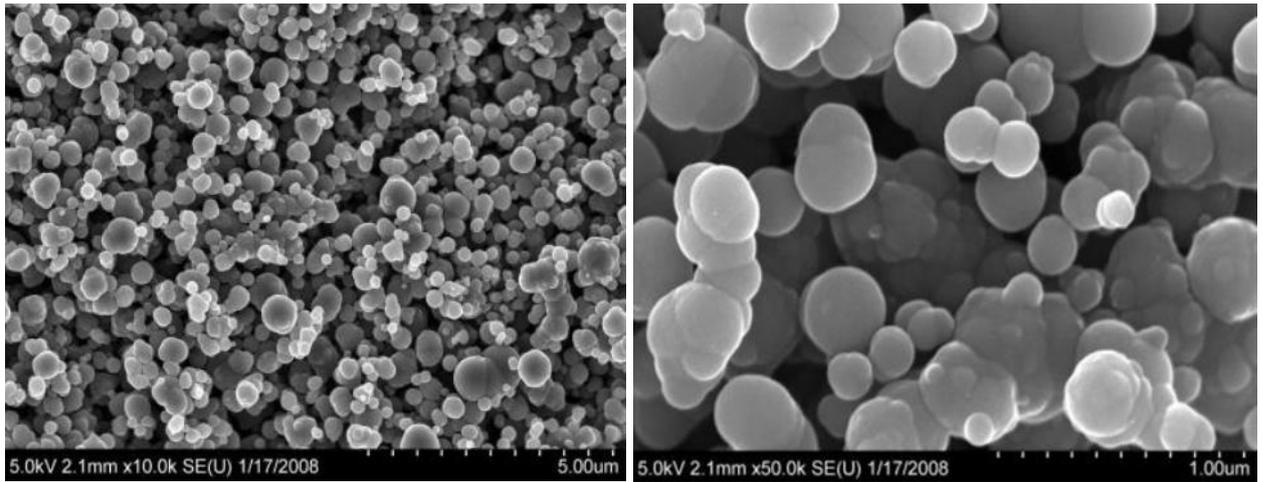
Diese im Vergleich zum Standard relativ geringen normierten Leistungsdichten können folgende Ursachen haben:

- Undichtigkeiten in der Syntheseapparatur führen zu einem geringen Wassereintrich auf der AE-Seite. Dadurch findet eine Verklumpung der Platinsäure statt und die Reduktion erzeugt relativ große Katalysatorpartikel. Darauf deuten auch die TEM-Aufnahmen hin.
- Die GML erzeugen (Kap 9.2.2) eine Dachziegelstruktur, welche sich negativ auf die elektrochemische Abscheidung auswirkt (z. B. Abschirmungseffekte).
- Die um den Faktor 10 erhöhte normierte Leistungsdichte zwischen beiden Proben könnte in der GML-Struktur begründet sein. Wie in den obigen Messungen gezeigt, hat das Graphen von MPIP eine sehr geringe Flockendicke von nur 3–5 nm, während AO-2 durchschnittliche Schichtdicken von 8–10 nm hat. Weiterhin hat die Fläche der Schichten einen Einfluss auf die Performance der MEA. Hier wird auch durch Elektronenmikroskopie-Aufnahmen gezeigt, dass die Flockenfläche der MPIP-Proben ebenfalls um einen Faktor von ca. 10 größer ist als die der kommerziellen Proben.

## 9.6 Optimierung der Massentransportprobleme

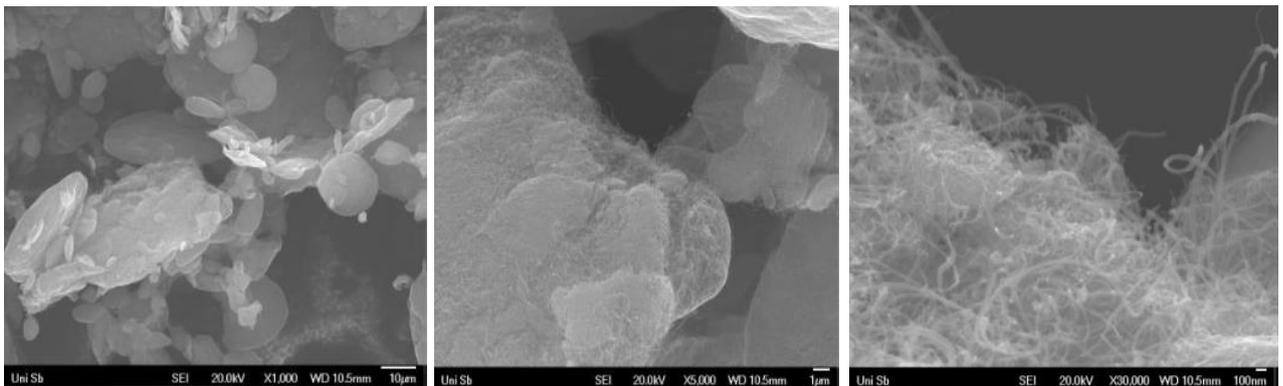
Zur Lösung des Massentransportproblems wurde ein Konzept entwickelt, das es ermöglicht, eine stark poröse Struktur auszubilden. Die Problemlösung ist die Beimischung von elektronisch leitfähigen Kohlenstoffstrukturen (Rußpartikel, CNTs, expandierter Grafit), die als Abstandshalter (*spacer*) zwischen den GML fungieren und den Transport der Brenngase und Reaktionsprodukte ermöglichen.

Wie im Kapitel 9.6.1 gezeigt wird, waren zur Steigerung der Performance Kohlenstoffadditive erforderlich. Hierzu wurden Kohlenstofftypen eingesetzt, deren mikroskopische Charakterisierung im Folgenden dargestellt ist. Abb. 9.37 zeigt REM-Aufnahmen einer Rußprobe der Firma Cancarb (Thermax powder N 991). Die Partikelgröße dieser Rußprobe bewegt sich zwischen 100 und 600 nm. Der Median der Partikelgrößenverteilung liegt bei 280 nm.

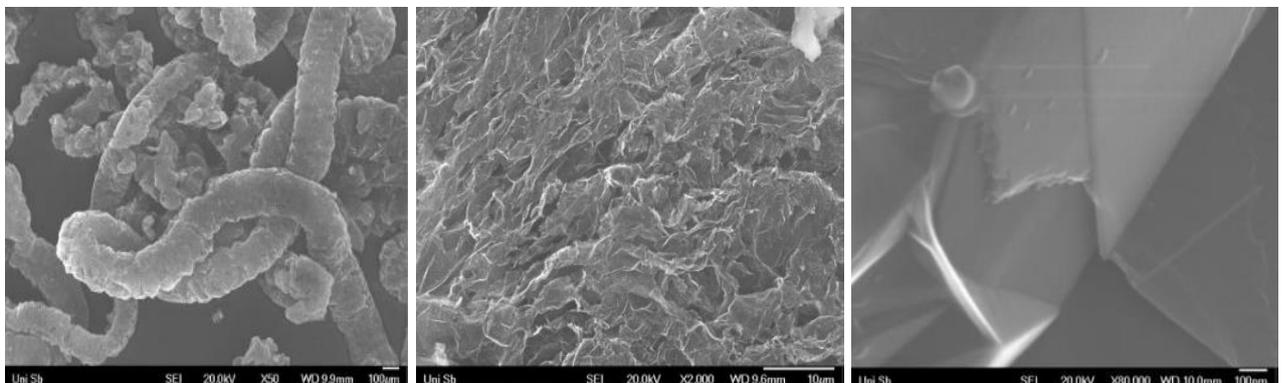


**Abb. 9.37:** REM-Aufnahmen der Rußprobe Cancarb (Thermax powder N 991)

Als Additivmaterialien wurden auch Multi-Walled Carbon Nanotubes (MWCNT) verwendet, deren Struktur in Abb. 9.38 dargestellt ist. Die primären MWCNTs bilden bei dieser Probe flockenähnliche Sekundärteilchen aus (Abb. 9.38). Der Durchmesser der Röhren beträgt nur wenige Nanometer.



**Abb. 9.38:** REM-Aufnahmen der MWNCT-Probe (NanoLab)

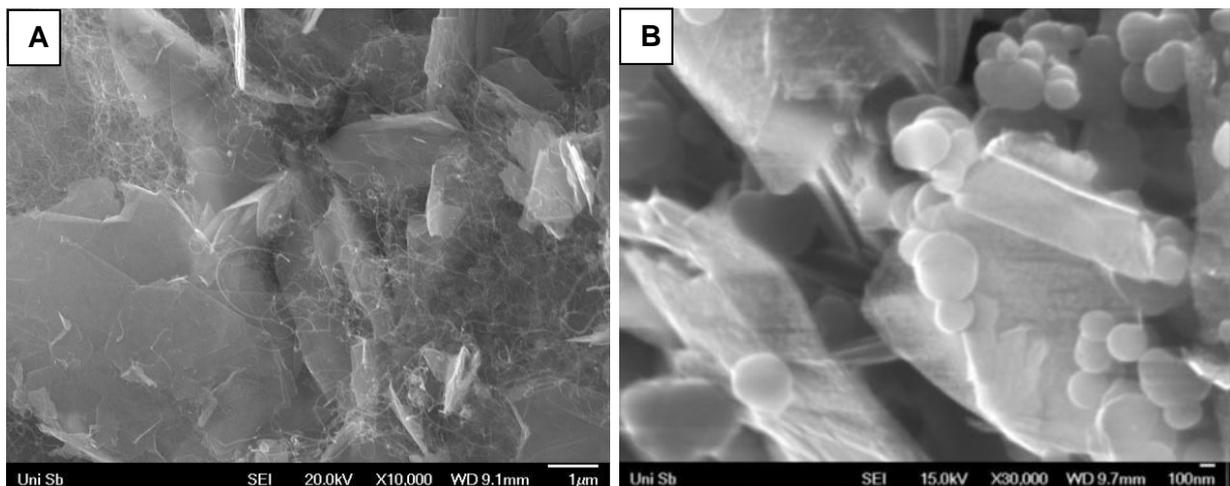


**Abb. 9.39:** REM-Aufnahmen der Probe expandierter Grafit/Graph Ex Expanded Form

Eine weitere Art der Kohlenstoffadditive ist expandierter Grafit (siehe Abb. 9.39). Dieser Kohlenstofftyp wird in den folgenden Versuchen wegen seiner besonderen Struktur als leitfähiges Additiv in einer Mischung mit GML verwendet werden. Solche Mischungen führen zu einer sehr porösen Kohlenstoffstruktur. Die Beimischung des expandierten Grafits (Abb. 9.39) führt ebenfalls zu einer porösen Struktur des Trägermaterials.

### 9.6.1 GML-Komposite mit Ruß und MWCNT

Um die Wirksamkeit zu überprüfen, wurde zunächst ein GML-Komposit mit MWCNT-Additiven hergestellt. Dazu wurde AO-2 GML/MWCNT im Verhältnis 2:1 (Gew.-%) verwendet. Die Abbildung 9.40 (links) zeigt, dass die GML und die MWCNT-Additive eine homogene Mischung bilden, in welcher die MWCNTs sich zwischen den GML einlagern. Als weitere *spacer*-Materialien wurden Rußpartikel und expandierter Grafit verwendet. Die Mischungen aus GML AO-2 und Ruß (Cancarb) mit Partikelgrößen zwischen 200 und 500 nm und aus GML mit expandiertem Grafit wurden analog zu den beschriebenen Verfahren hergestellt. Das AO-2:Ruß-Verhältnis beträgt 1:1 (Gew.-%). Das Ergebnis ist in Abb. 9.40 (rechts) zu sehen. Die Rußpartikel verteilen sich homogen zwischen den GML und üben dabei die angestrebte *spacer*-Funktion aus. Neben reinen GML-Proben wurden auch diese Proben für die Katalysatorherstellung (Kapitel 9.6.2, 9.6.3) verwendet.



**Abb. 9.40:** REM-Aufnahmen (A) einer GML/MWCNT- (AO-2/MWCNT (2:1)) und (B) einer GML/Cancarb-Mischung (AO-2/Cancarb (1:1))

### 9.6.2 Probenherstellung durch thermisch induzierte chemische Reduktion von Edelmetallprecursoren (modifizierte Polyol-Methode)

Wie es bereits gezeigt wurde (Kap. 9.2.2), bilden die Dispersionen aus reinem Graphenflochten oder GML während des Auftragungsprozesses eine „Dachziegelstruktur“ aus. Um die Massentransportprobleme zu optimieren, wurden nicht nur reine GML-Proben, sondern auch Gemische aus GML mit unterschiedlichen Kohlenstoffstrukturen, die als *spacer* zwischen den GML wirken, hergestellt und getestet (Tabelle 5):

- i.) AO-2 GML,
- ii.) AO-2 GML/MWCNT (2:1), (Gew.-%)
- iii.) AO-2 GML/Cancarb-Ruß (1:1); (1:2); (2:1), (Gew.-%)
- iv.) AO-2/expandierter Grafit (8:1), (Gew.-%)
- v.) AO-1/Cancarb (1:1), (Gew.-%)
- vi.) AO-2/Baytubes™ HP (2:1), (Gew.-%)
- vii.) Baytubes™ HP
- viii.) Ensaco
- ix.) Graphen vom MPIP Mainz

**Tabelle 5:** Anzahl der durch thermisch induzierte chemische Reduktion hergestellten Katalysatorproben:

Nr.	Probenzusammensetzung	Pt-Gehalt (Gew.-%)
1.	Pt@AO-2/Cancarb-Ruß (1:1) (für die Kathode)	44,1 (51,25)
2.	Pt@AO-2/Cancarb-Ruß (1:1) (für die Anode)	14,3
3.	Pt@AO-2/Cancarb-Ruß (2:1) (für die Anode)	13,9
4.	Pt@AO-2/Cancarb-Ruß (1:2) (für die Anode)	13,0
5.	Pt@AO-2/MWCNT (2:1) (für die Anode)	20,0
6.	Pt@AO-2/expandierter Grafit (8:1) (für die Anode)	19,8
7.	Pt@AO-1/Cancarb-Ruß (1:1) (für die Anode)	6,22
8.	Pt@AO-2/Baytubes™ HP (2:1) (für die Anode)	10,51
9.	Pt@Baytubes™ HP (für die Anode)	11,94
10.	Pt@AO-2/Cancarb-Ruß (1:2) (für die Kathode)	50,11
11.	Pt@AO-2/Cancarb-Ruß (2:1) (für die Kathode)	47,54
12.	Pt@AO-2 (für die Kathode)	51,83
13.	Pt@AO-2/MWCNT (2:1) (für die Kathode)	55,13
14.	Pt@Ensaco (für die Kathode)	39,52
15.	Pt@Graphen vom MPIP (für die Anode)	19,00

Die Katalysatorherstellung erfolgt nach der oben beschriebenen Methode (Kap. 6.1.1, 8.8.2). Anstatt der dort verwendeten GML-Menge werden die oben angegebenen Mischungen, hergestellt aus GML/MWCNT-, GML/Ruß- oder GML/expandiertem Grafit, verwendet.

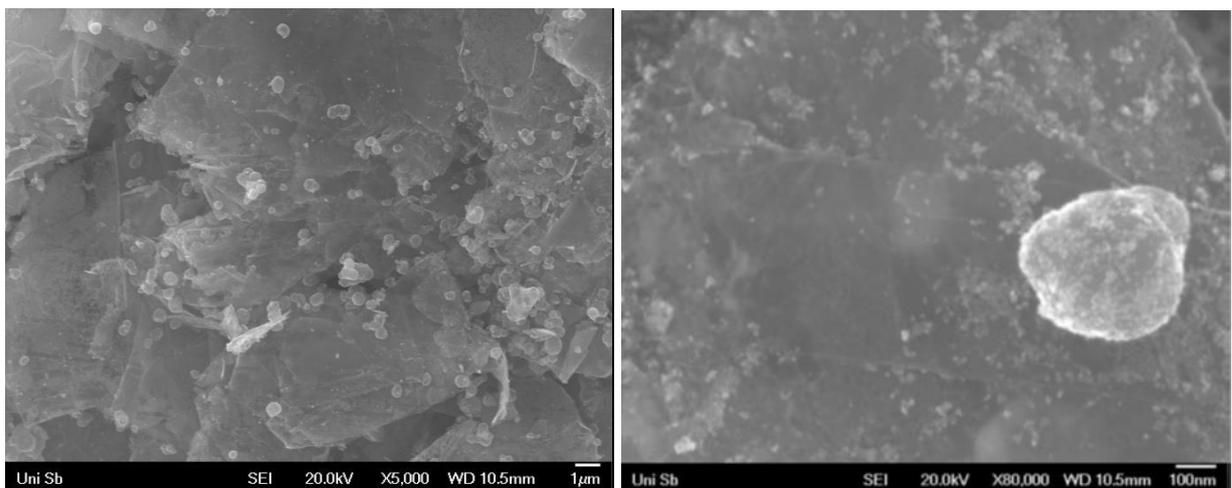
Die GML-, GML/Ruß-, GML/expandierter Grafit- oder GML/MWCNT-haltigen Pt-Katalysatoren (Anode 19,00 Gew.-% Pt, Kathode ~50,00 Gew.-% Pt) werden durch thermisch induzierte chemische Reduktion hergestellt.

Bei der Anodenherstellung werden 35 mg (40 Gew.-% Pt)  $H_2PtCl_6$ , 90 mg GML-, Graphen-, GML/Ruß-, GML/expandierter Grafit- bzw. GML/MWCNT-Mischungen in 10 mL Wasser und 40 mL

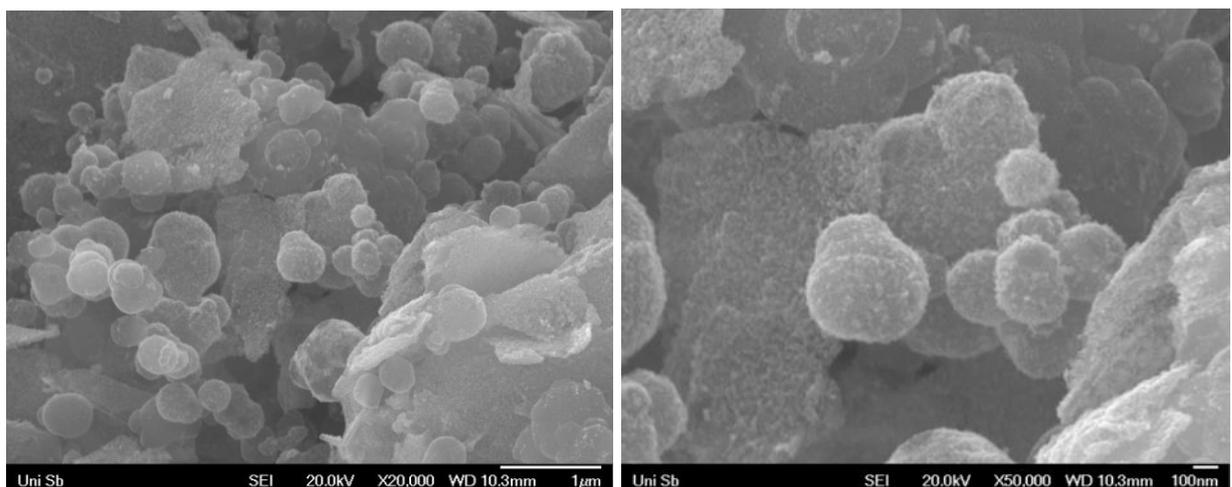
Ethylenglycol suspendiert und 24 h lang bei 120°C kontinuierlich gerührt. Das entstandene Produkt wird viermal in Ethanol gewaschen und zentrifugiert. Der resultierende Feststoff aus geträgerten Katalysatoren wird 12 Stunden lang im Vakuum getrocknet.

Die Katalysatorfarbe für die Kathode (40 Gew.-% Pt) wurde unter den gleichen Bedingungen hergestellt. Es wurden 3,43 g  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  und 1,26 g GML oder GML-Kohlenstoffmischungen verwendet. Die Produkte wurden mit REM, TEM, XRD und ICP-OES analysiert.

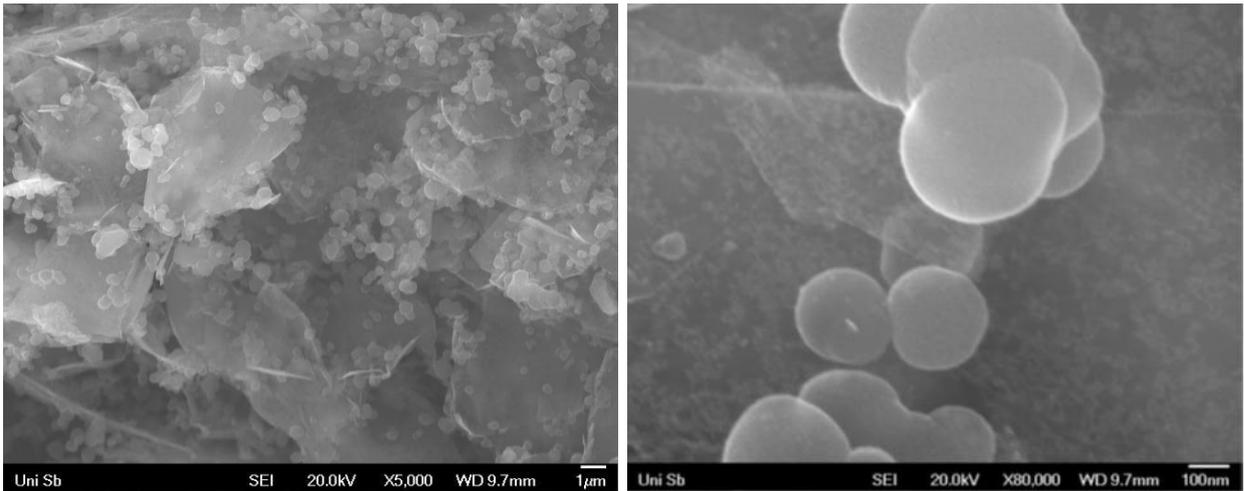
Alle Proben wurden elektronenmikroskopisch untersucht. Die Abbildungen 9.41–9.45 zeigen Proben mit unterschiedlichen Pt-Beladungen, geträgert auf (1:1), (1:2) und (2:1) GML/Cancarb-Ruß-Mischungen. Die Rußpartikel sind homogen zwischen den GML verteilt. Die Pt-Teilchen wurden sowohl auf den GML-Oberflächen als auch auf den Kohlenstoffpartikeln abgeschieden.



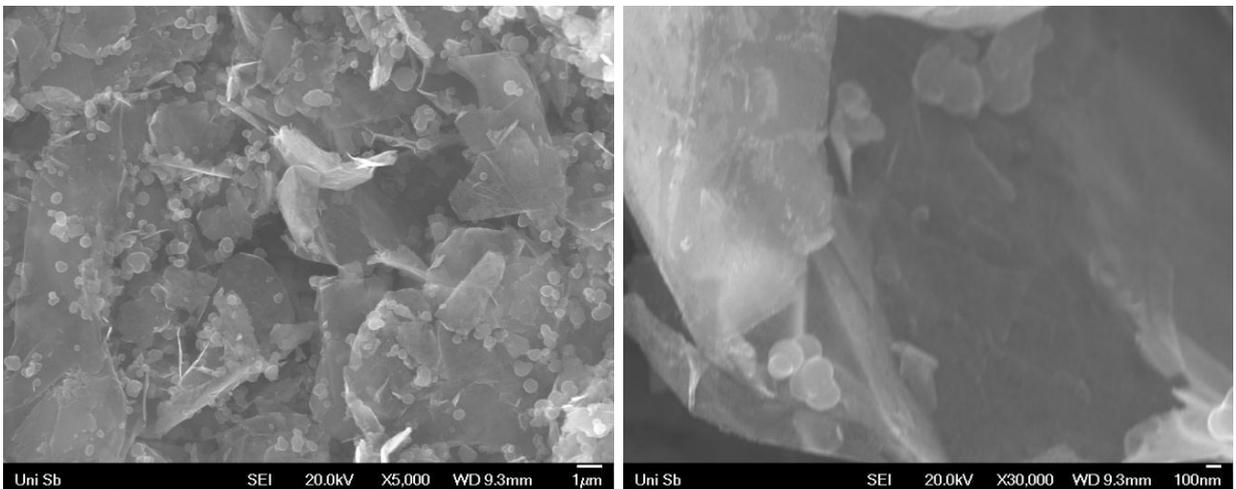
**Abb. 9.41:** REM-Aufnahmen der chemisch hergestellten Probe (Kathode), Pt@AO-2/Cancarb-Ruß (1:1), mit einer Beladung von 44,1 Gew.-% Pt



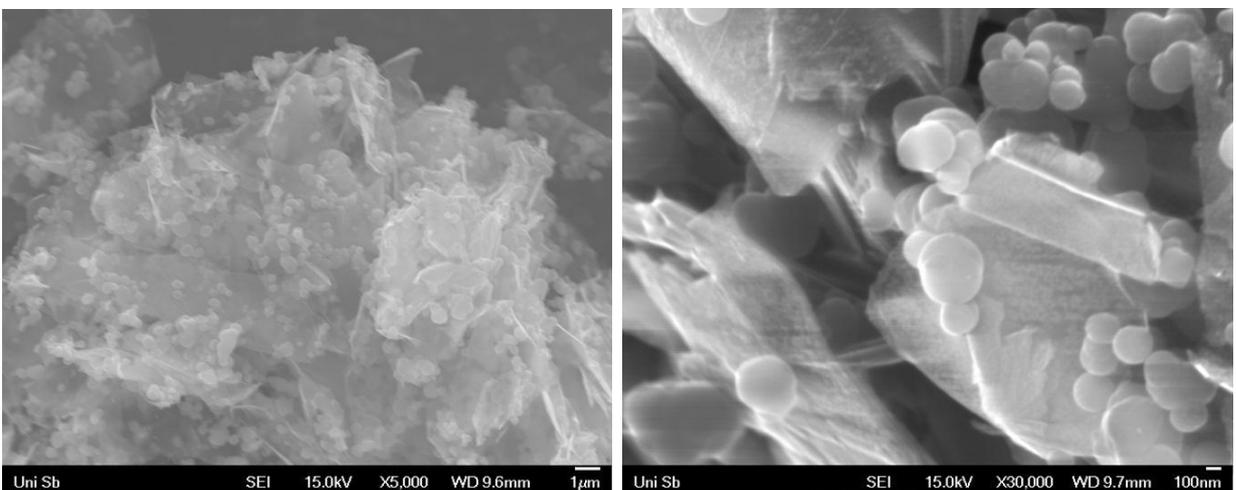
**Abb. 9.42:** REM-Aufnahmen der chemisch hergestellten Probe (Kathode), Pt@AO-2/Cancarb-Ruß (2:1), mit einer Beladung von 47,54 Gew.-% Pt



**Abb. 9.43:** REM-Aufnahmen der chemisch hergestellten Probe (Anode), Pt@AO-2/Cancarb-Ruß (1:1), mit einer Beladung von 14,3 Gew.-% Pt



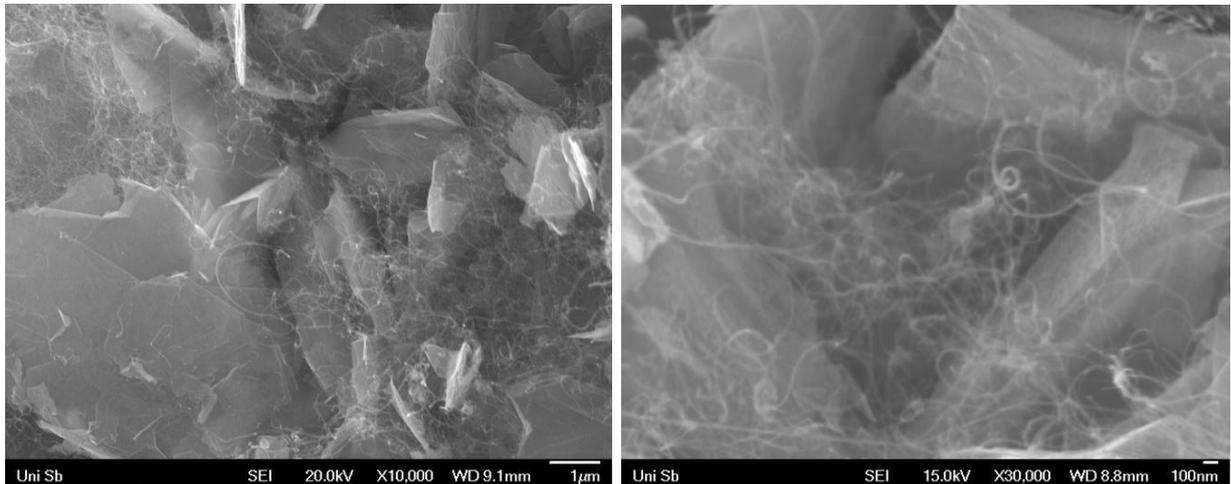
**Abb. 9.44:** REM-Aufnahmen der chemisch hergestellten Probe (Anode), Pt@AO-2/Cancarb-Ruß (1:2), 13,9% Gew.-% Pt



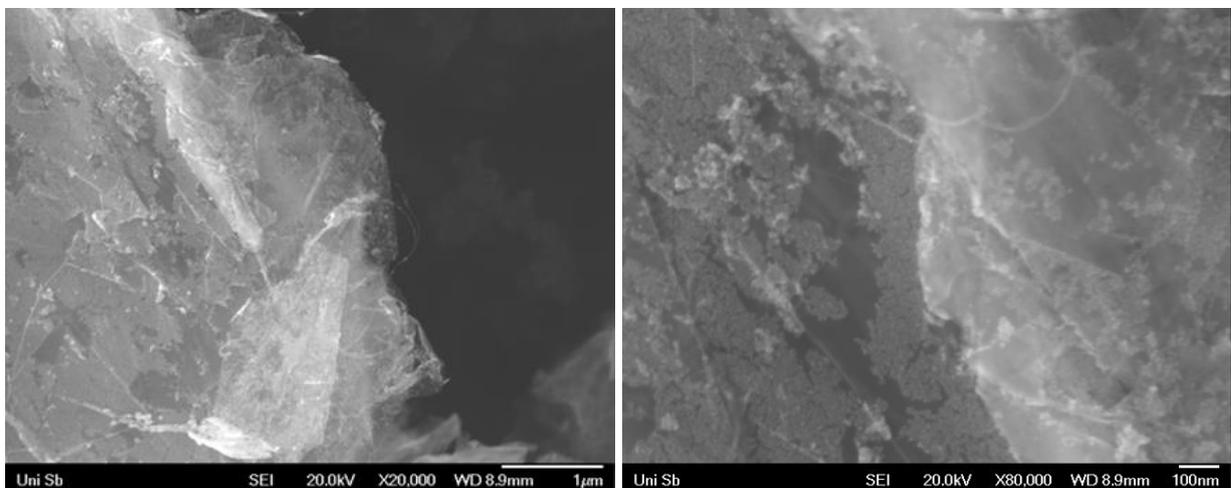
**Abb. 9.45:** REM-Aufnahmen der chemisch hergestellten Probe (Anode), Pt@AO-2/Cancarb Ruß (2:1), mit einer Beladung von 13,0 Gew.-% Pt

Abb. 9.46 und 9.47 zeigen eine Probe, die mit einer Mischung aus AO-2 GML/MWCNT hergestellt wurde. Das AO-2 GML/MWCNT-Verhältnis beträgt hierbei 2:1 (Gew.-%). GML und MWCNTs bilden eine homogene Mischung, in der sich die MWCNTs zwischen den GML eingelagert haben. Dadurch entsteht ein Schichtabstand von mehreren hundert Nanometern.

Die hier gezeigten Proben wurden an institutseigenen Testeinrichtungen im Teststandbetrieb untersucht (siehe Kap. 9.6.6).

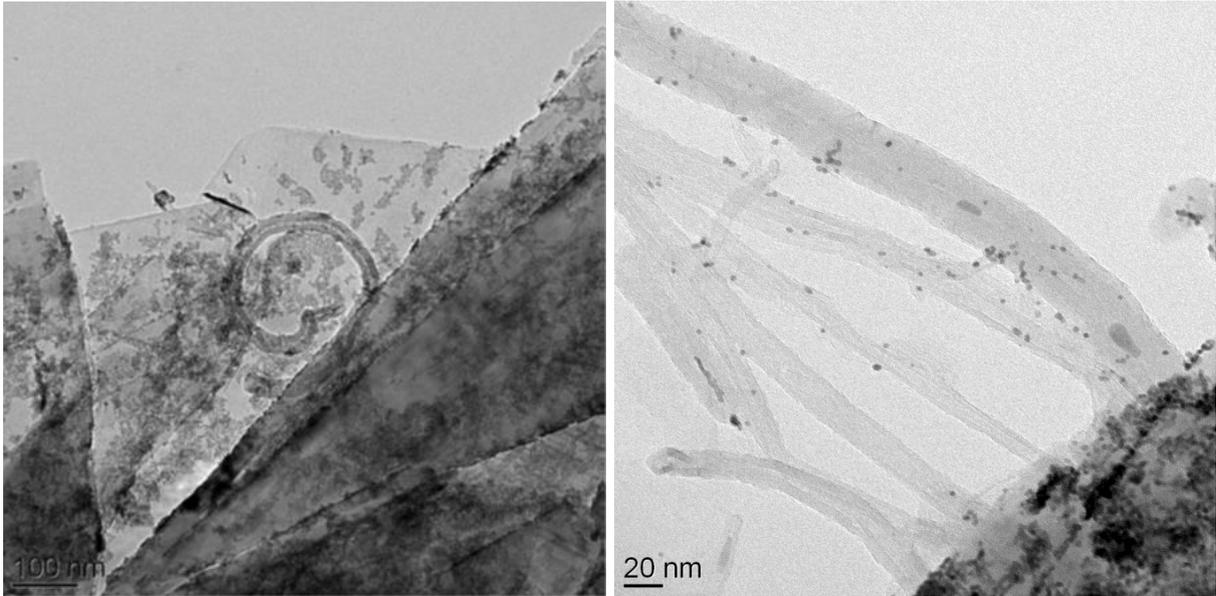


**Abb. 9.46:** REM-Aufnahmen der chemisch hergestellten Probe (Anodenseite), Pt@AO-2/MWCNT (2:1), mit einer Beladung von 20,0 Gew.-% Pt



**Abb. 9.47:** REM-Aufnahmen der chemisch hergestellten Probe (Kathodenseite), Pt@AO-2/MWCNT (2:1), mit einer Beladung von 55,13 Gew.-% Pt

Abb. 9.48 zeigt die TEM-Aufnahmen von Platinkatalysatoren auf einer AO-2/MWCNT (2:1)-Mischung. Es ist zu erkennen, dass die Katalysatorpartikel auf den GML und auf den MWCNTs gebunden sind. Die Partikelgröße der Katalysatoren beträgt zwischen 2 und 5 nm. Es sind wenige Katalysatoragglomerate mit einem Durchmesser zwischen 20 und 40 nm vorhanden.

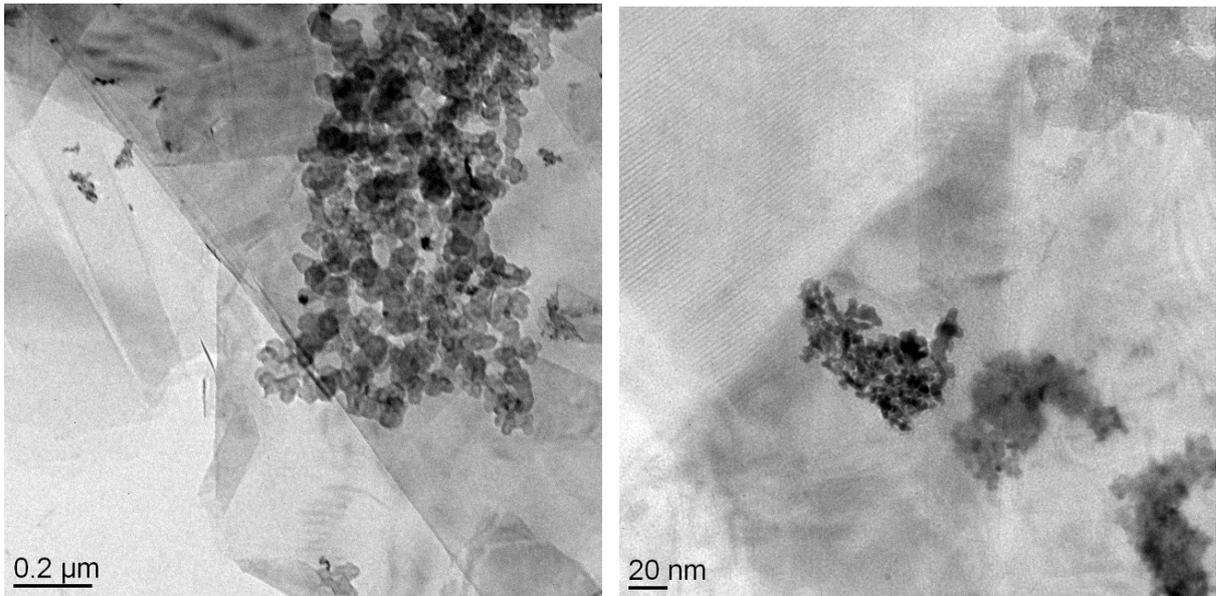


**Abb. 9.48:** TEM-Aufnahmen der Pt-Katalysatoren auf den GML und MWCNTs, chemisch hergestellte Probe (für die Anode, Pt@AO-2/MWCNT (2:1), mit einer Beladung von 20,0 Gew.-% Pt)

### 9.6.3 Elektrochemische Probenherstellung durch potentiostatische Abscheidung mit einer Wasserstoffverzehr-anode

Um die Ausbildung einer „Dachziegelstruktur“ während des Auftragungsprozesses der reinen Graphen- oder GML-Proben zu vermeiden und um die Massentransportprobleme zu optimieren, wurden nicht nur reine GML-Proben, sondern auch Gemische aus GML mit unterschiedlichen Kohlenstoffstrukturen mittels potentiostatischer Abscheidung mit einer WVA hergestellt und getestet. Die Methode der potentiostatischen Abscheidung wurde bereits in den Kap. 8.8.3 und 9.4.2 ausführlich beschrieben. Bei der Probenherstellung mit den Gemischen aus GML mit unterschiedlichen Kohlenstoffstrukturen wurde anstatt der dort verwendeten GML-Menge mit der aus GML/Ruß-Mischungen ersetzt:

- i) 0,2 mg·cm<sup>-2</sup> Pt auf AO-2/Ruß (1:1)
- ii) 0,2 mg·cm<sup>-2</sup> Pt auf AO-2 (Kap. 9.4.2, 9.5)
- iii) 0,2 mg·cm<sup>-2</sup> Pt auf Graphen/RGO 1 (MPIP)



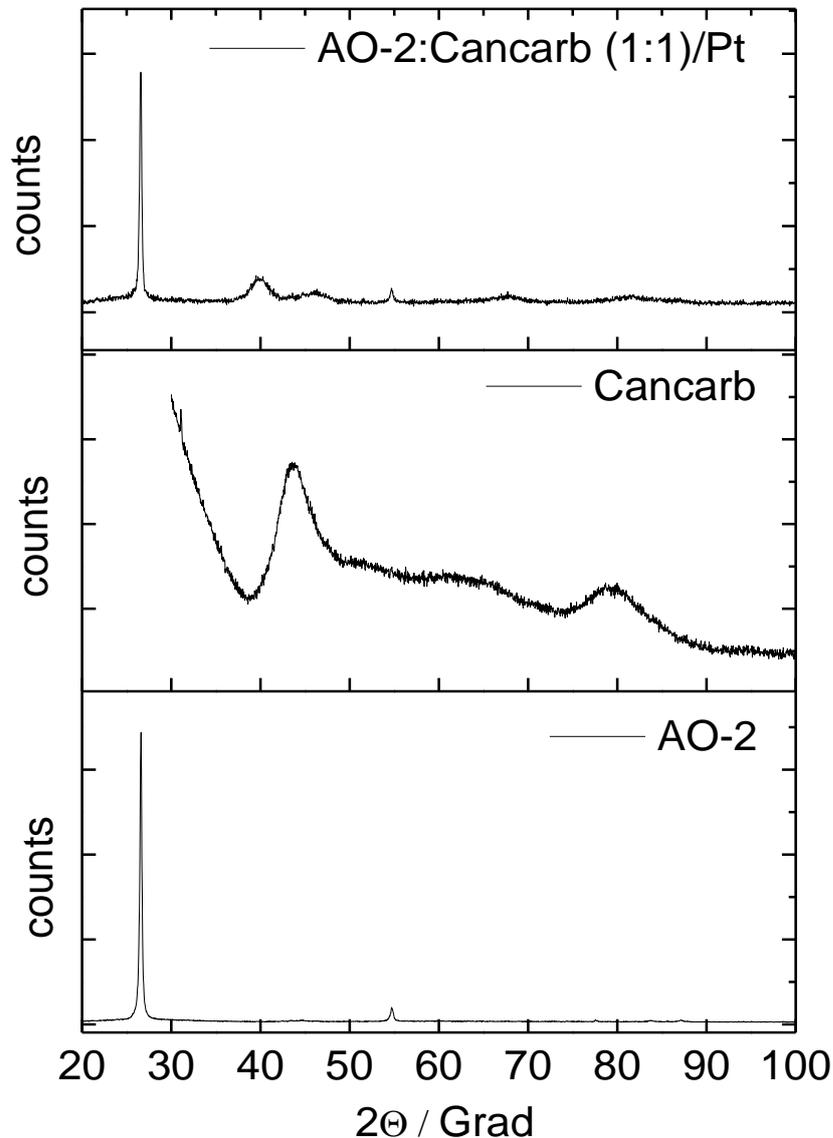
**Abb. 9.49:** TEM-Aufnahmen der Anoden-Probe Pt@AO-2/Ruß (1:1), mit einer Beladung von  $0,2 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$  Pt, elektrochemisch hergestellt. Verteilung der Pt-Partikel auf Graphenflocken und auf den Rußpartikeln.

#### 9.6.4 Röntgenographische Charakterisierung der verwendeten Materialien und der hergestellten Proben

Neben der elektronenmikroskopischen Charakterisierung wurden an ausgewählten Materialien und hergestellten Proben Röntgenbeugungsexperimente durchgeführt.

In dieser Arbeit wurden die reinen Graphen, GML-, Ruß-, MWCNT-, bzw. chemisch und elektrochemisch hergestellten, GML- und ruß-geträgerten Katalysatorproben und abgeschiedenen Katalysatoren untersucht. Die Vermessung von Proben geträgert auf GDEs ist nicht vorteilhaft, da die Kohlenstofffasern in den GDLs meist eine Grafitstruktur besitzen, deren Reflexe die des Katalysators überlagern können und die Messung erschweren. Die Katalysatorschicht vom GDL wird in Isopropanol gelöst und daraus eine Dispersion hergestellt. Die GDEs mit ungefähr 2 mg des zu untersuchenden Metallkatalysators werden in Isopropanol im Ultraschallbad behandelt, wobei sich die Katalysatorschicht ablöst und im Isopropanol dispergiert. Die reinen GML-, Graphen-, Ruß-, MWCNT-, bzw. chemisch hergestellten, GML-, graphen- und ruß-geträgerten Katalysatorproben wurden ebenso in Isopropanol dispergiert. Bei den elektrochemisch hergestellten Proben muss die hergestellte, geträgerte Katalysatorschicht von der GDL-Oberfläche abgelöst werden. Diese Proben werden ebenso in Isopropanol im Ultraschallbad dispergiert. Die entstehende Dispersion wird dann auf einen amorphen Glaträger mit einer Abmessung von 15 x 15 mm aufgetropft und eingetrocknet. Untersucht wird eine dünne Schicht des Katalysators, die sich auf dem Träger bildet, wobei es sich um ein Pulverdiffraktogramm ohne störende Reflexe aus dem GDL handelt. Die Reflexlage ist entscheidend bei der Bestimmung von Gitterkonstanten, die bei der Untersuchung von Legierungskatalysatoren wichtig ist.

Hierzu wurden auf je einen Probenträger aus Glas die Dispersionen von reinem AO-2, reinem Cancarb-Ruß und einer geträgerten Katalysatorprobe tropfenweise aufgetragen.



**Abb. 9.50:** Röntgendiffraktogramme von AO-2 GML, Cancarb-Ruß und von Katalysatoren auf einer AO-2/Cancarb-Mischung (1:1)

Nach dem Trocknungsprozess wurden die Röntgenbeugungsmessungen durchgeführt (X'Pert Pro Diffraktometer, Fa. PanAlytical). Die pulverförmige Probe wurde als eine flache Probe, in  $\Theta-\Theta$  Geometrie und mit Kupfer  $K_{\alpha 1/2}$ -Strahlung vermessen (Abb. 9.50). Die Diffraktogramme der AO-2-haltigen Proben zeigen eine typische grafitische Struktur, die mit dem JCPDS-Standard 75-2078 identifiziert werden kann (veröffentlicht von Campbell et al. [98], hexagonales Kristallsystem mit einer P63/mmc Raumgruppe (194)). Im Gegensatz hierzu zeigt der reine Cancarb-Ruß eine amorphe Struktur, ohne jegliche Ausbildung von Reflexen. Die Katalysatorprobe Pt@ GML AO-2/Ruß (1:1) hat die charakteristischen grafitartigen Reflexe und das Beugungsmuster des Platins (JCPDS-file 04-0802). Aus der Reflexbreite kann mittels einer Scherrer-Analyse eine Kristallitgröße von  $4 \pm 2$  nm abgeschätzt werden.

### 9.6.5 Begründung der Systemauswahl bei der Probenpräparation

Zur Optimierung der Massentransportprobleme wurden verschiedene Gemische aus GML und leitfähigen Kohlenstoffadditiven hergestellt, die eine erhöhte Partikelgröße besitzen. Dabei wurden verschiedene leitfähige Kohlenstoffadditive verwendet, deren Aufgabe es war als Abstandhalter zwischen den GML zu wirken und den Durchgang der Brenngase und Reaktionsprodukte zu ermöglichen. Die mikroskopischen Aufnahmen zeigen eine homogene Verteilung der Additivmaterialien zwischen den GML, sowie eine homogene Verteilung der abgeschiedenen Pt-Partikeln auf den GML und auf den Additivmaterialien.

Die durchgeführten Teststandmessungen (Kap. 9.6.6) zeigten eine deutlich höhere Leistung der mit GML-Mischungen beschichteten Brennstoffzellenelektroden, als der mit GML- oder ruß-beschichteten Elektroden. Die Elektroden mit höheren Leistungen enthielten oft eine niedrigere Katalysatorbeladung, als die GML- oder ruß-beschichteten Vergleichselektroden und in einigen Fällen sogar als die kommerziellen Elektroden von Johnson-Matthey.

Dieses Verhalten kann mit der Verwendung der GML erklärt werden, dass sie eine bessere Verteilung der Edelmetallpartikeln ermöglichen. Dadurch wird die Teilchengröße der verwendeten Edelmetallpartikeln kleiner und, als Folge dessen, deren aktive Oberfläche höher. Dazu kommen noch die erhöhte elektronische Leitfähigkeit und der niedrigere Widerstand der GML, im Gegensatz zum Ruß. Da die GML stark perkolieren und bei der Verwendung der reinen GML eine enge Dachziegelstruktur bilden, können diese positiven Eigenschaften nicht geltend gemacht werden ohne die Verwendung von *spacer*-Materialien, wie Ruß, MWCNT oder expandierter Grafit.

### 9.6.6 Vergleich der Teststandmessungen

Im Teststandbetrieb wurden MEAs mit GML, mit und ohne Kohlenstoff-Additive, als Katalysatorträger, bzw. beidseitige kommerzielle MEAs von JM, im H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>-Betrieb (Physikalische Chemie, UdS, bzw. ZBT Duisburg) vermessen. Deren entsprechende Pt-Mengen-normierten Leistungsdichten wurden bei einer Spannung von 650 mV bestimmt. Die Auflistung der gemessenen MEAs befindet sich in der Tabelle 6.

MEAs mit graphen-geträgerten Katalysatoren zeigen relativ geringe Leistungsdichten im Vergleich zum kommerziellen Standard oder zu den MEAs, die Kohlenstoff-Additive als Katalysatorträger enthalten. Die primäre Ursache für die geringe Leistung sind die Massentransportprobleme. Sie könnten durch die Ausbildung einer Dachziegelstruktur der GML beim Eintrocknungsprozess sowie bei der MEA-Fertigung entstehen.

**Tabelle 6:** Messparameter bei den Teststandmessungen

Nr.	Red.- methode*	Anode	$d_{pa}$ / °C	$d_{pc}$ / °C	$\lambda_{(O_2)}$	$\lambda_{(H_2)}$	$T_{Zelle}$ / °C
1	CR	0,3 mg·cm <sup>-2</sup> Pt auf AO-2	59	59	2,0	1,2	60
2	ECR	0,2 mg·cm <sup>-2</sup> Pt auf AO-2/Ruß (1:1)	79	79	2,0	1,2	80
3	CR	0,16 mg·cm <sup>-2</sup> Pt auf AO-2/MWCNT (2:1)	72	78	2,0	1,5	80
4	CR	0,25 mg·cm <sup>-2</sup> Pt auf AO-2/Ruß (1:1)	80	80	2,0	1,2	80
5	Referenz	ELE0162, 0,4 mg·cm <sup>-2</sup> Pt,	80	80	2,0	1,2	80
6	CR	0,16 mg·cm <sup>-2</sup> Pt auf AO-2/Ruß (1:2)	72	78	2,5	1,5	80
7	CR	0,19 mg·cm <sup>-2</sup> Pt auf AO-2/Ruß (2:1)	72	78	2,5	1,5	80
8	ECR	0,2 mg·cm <sup>-2</sup> Pt auf AO-2	59	59	2,0	1,2	60
9	CR	0,25 mg·cm <sup>-2</sup> Pt auf AO-2/exp. Grafit (8:1)	59	59	2,0	1,2	60
10	CR	0,15 mg·cm <sup>-2</sup> Pt auf Baytubes™ HP	72	78	2,5	1,5	80
11	CR	0,046 mg·cm <sup>-2</sup> Pt auf AO-1/Cancarb (1:1)	72	78	2,5	1,5	80
12	CR	0,13 mg·cm <sup>-2</sup> Pt auf AO-2/Baytubes™ HP (2:1)	72	78	2,5	1,5	80
13	ECR	0,2 mg·cm <sup>-2</sup> Pt auf Graphen/RGO (MPIP)	59,5	59,5	2	1,2	60
		<b>Kathode</b>	72	78	2,5	1,5	80
14	CR	0,27mg·cm <sup>-2</sup> Pt auf AO-2/Cancarb (1:1)	72	78	2,5	1,5	80
15	CR	0,73 mg·cm <sup>-2</sup> Pt auf AO-2/Cancarb (1:2)	72	78	2,5	1,5	80
16	CR	0,322 mg·cm <sup>-2</sup> Pt auf AO-2/Cancarb (2:1)	72	78	2,5	1,5	80
17	CR	0,1 mg·cm <sup>-2</sup> Pt auf AO-2	72	78	2,5	1,5	80
18	CR	0,83 mg·cm <sup>-2</sup> Pt auf AO-2/MWCNT (2:1)	72	78	2,5	1,5	80
19	CR	0,788 mg·cm <sup>-2</sup> Pt auf Ensaco-Ruß	72	78	2,5	1,5	80
20	Referenz	ELE0070, 4,2 mg·cm <sup>-2</sup> Pt	72	78	2,5	1,5	80

\*CR = chemische Katalysatorreduktion, ECR = elektrochemische Katalysatorreduktion

\*\* $d_{pa}$ ,  $d_{pc}$  = dew point (Taupunkt-Temperatur) für die Anode und für die Kathode

\*\*\* $\lambda$  = Stöchiometrie des Gases, bezogen auf den momentanen Umsatz (Ladung pro Zeit = Strom)

Die GML-Primärstruktur könnte daneben auch eine (sekundäre) Rolle spielen. Wie in den folgenden Messungen gezeigt, hat das Graphen von MPIP (Probe 13) eine sehr geringe Flockendicke von nur 3 bis 5 nm, während GML AO-2 (Probe 8) durchschnittlichen Flockendicken

von 8 bis 10 nm aufweist. Weiterhin hat die Fläche der Graphenlagen einen Einfluss auf die Performance der MEA. Hier wurde auch durch elektronenmikroskopische Aufnahmen gezeigt, dass die Flockenfläche der MPIP Proben um einen Faktor 10 größer ist als die der kommerziellen Probe (AO-2).

Um den Massentransport zu optimieren und um dadurch eine bessere Leistung zu erhalten, wurden GML-Komposite mit Ruß, MWCNTs und expandiertem Grafit als Katalysatorträger untersucht.

Die insgesamt im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Proben mit ihren Messparametern sind in Tabelle 7 aufgelistet. Die Kennlinien und Leistungsdaten sind in Abb. 9.51–9.56 dargestellt. Die Leistungsdichten wurden bei einer Spannung von 0,650 V bestimmt.

Die Beimischung eines Additivs (MWCNTs, Ruß oder expandierter Grafit) zur GML-Dispersion führt zu einer bemerkenswerten Steigerung der Leistungsdichte, welche mit einer Zerstörung der Dachziegelstruktur erklärt werden kann. Abb. 9.51 und 9.56 zeigen die Leistungsdaten der GML/Additiv-Mischungen sowie einen kommerziellen Vergleichsstandard der Firma Johnson Matthey.

### Kennlinien der MEAs mit den selbst hergestellten Anoden

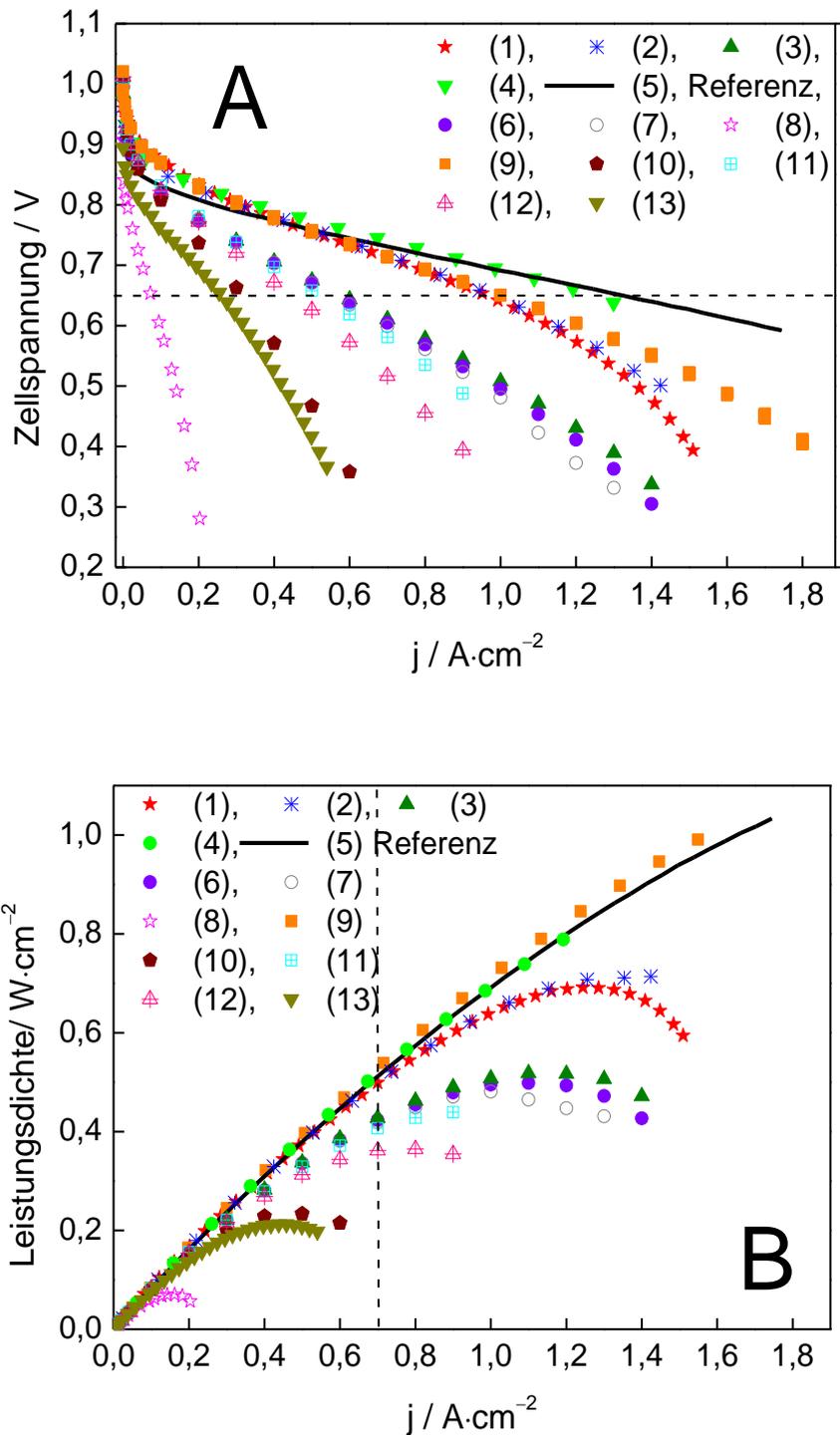
Im ersten Teil dieser Arbeit wurden Anoden hergestellt, welche mit GML oder GML-Kohlenstoff-Kompositen als Katalysatorträger beschichtet wurden. Sie wurden dann mit einer Nafion®-Membran und einer kommerziellen Kathode JM-ELE0070 (4,2 mg·cm<sup>-2</sup> Pt) verpresst und im Teststand vermessen.

**Tabelle 7:** Anoden-MEAs

Nr.	Red.-meth*	Anode	Nr.	Red.-meth.	Anode
1	CR*	0,3 mg·cm <sup>-2</sup> Pt@AO-2	8	ECR	0,2 mg·cm <sup>-2</sup> Pt@AO-2
2	ECR*	0,2 mg·cm <sup>-2</sup> Pt@AO-2/Ruß (1:1)	9	CR	0,25 mg·cm <sup>-2</sup> Pt@AO-2/exp. Gr. (8:1)
3	CR	0,16 mg·cm <sup>-2</sup> Pt@AO-2/MWCNT (2:1)	10	CR	0,15 mg·cm <sup>-2</sup> Pt@Baytubes™ HP
4	CR	0,25 mg·cm <sup>-2</sup> Pt@AO-2/Ruß (1:1)	11	CR	0,046 mg·cm <sup>-2</sup> Pt@AO-1/Cancarb (1:1)
5	Referenz	ELE0162, 0,4 mg·cm <sup>-2</sup> Pt	12	CR	0,13 mg·cm <sup>-2</sup> Pt@AO-2/Baytubes™ (2:1)
6	CR	0,16 mg·cm <sup>-2</sup> Pt@AO-2/Ruß (1:2)	13	ECR	0,2 mg·cm <sup>-2</sup> Pt@Graphen/RGO1
7	CR	0,19 mg·cm <sup>-2</sup> Pt@AO-2/Ruß (2:1)			

\*CR = chemische Katalysatorreduktion, ECR = elektrochemische Katalysatorreduktion

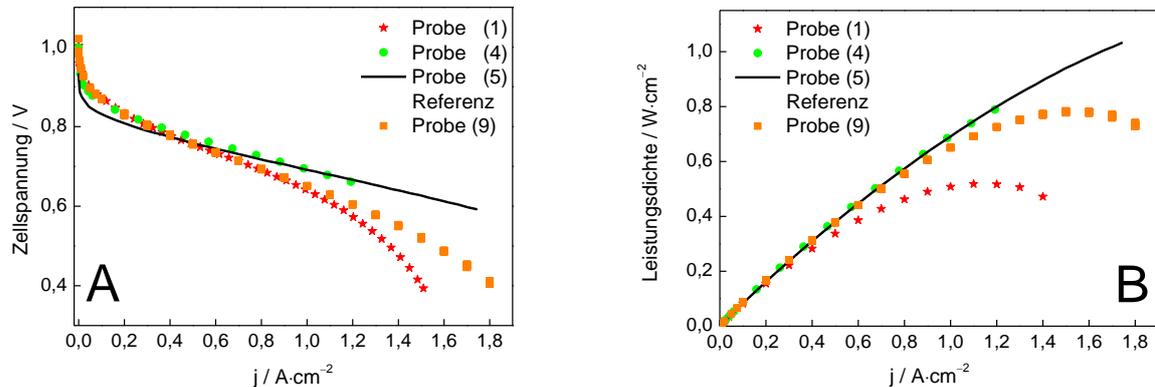
Die Kennlinien und Leistungen der so hergestellten Anoden-MEAs sind in der Abb. 9.51 dargestellt:



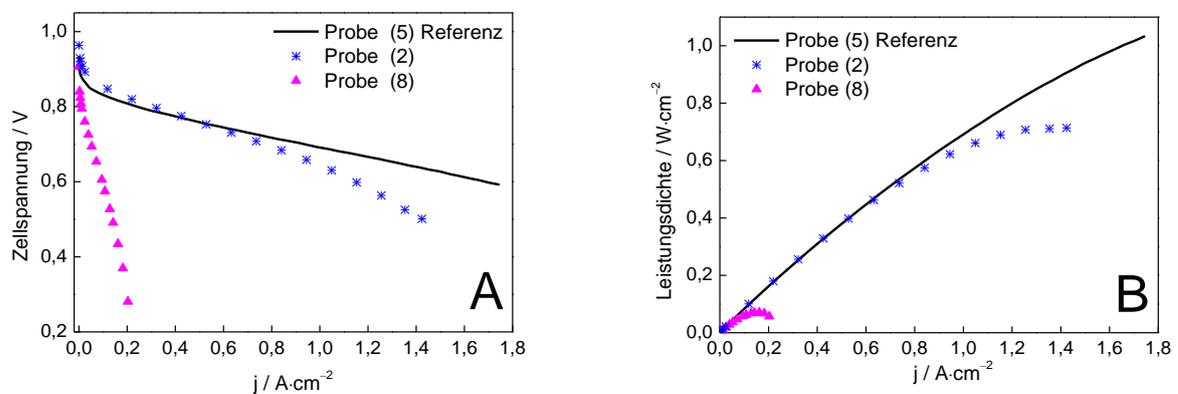
**Abb. 9.51:** Kennlinien der gemessenen MEAs (**A**) mit den selbst hergestellten Anoden-MEAs und die dazugehörigen Leistungsdaten (**B**); zur Probenidentifizierung siehe Tab. 7

Die chemisch (Abb. 9.52) und elektrochemisch (Abb. 9.53) hergestellten Proben zeigen im unteren Stromdichtenbereich vergleichbare gute Leistungen. Vergleicht man aber die selbst hergestellten Proben mit der Referenzprobe, so stellt man bei hohen Stromdichten einen leichten Leistungsabfall fest. Bei den Proben mit den Kohlenstoffadditiven, z. B. Probe 4 (Abb. 9.52)

erkennt man, dass die Additivbeimischung die Leistung auf das Niveau der kommerziellen Standardprobe anhebt. Betrachtet man zusätzlich die eingesetzte Platinmenge, so hat die Probe 4 eine deutlich bessere Effizienz als die Referenzprobe: die Beladungen der Proben 2 und 4 betragen  $0,2 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$  bzw.  $0,25 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ , die der Referenzanode von JM  $0,4 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Die Leistungen der MEAs, welche mit reinem GML als Katalysatorträger hergestellt wurden, sind als sehr schlecht einzustufen, was auf der beschriebenen Strukturbildung beruht.

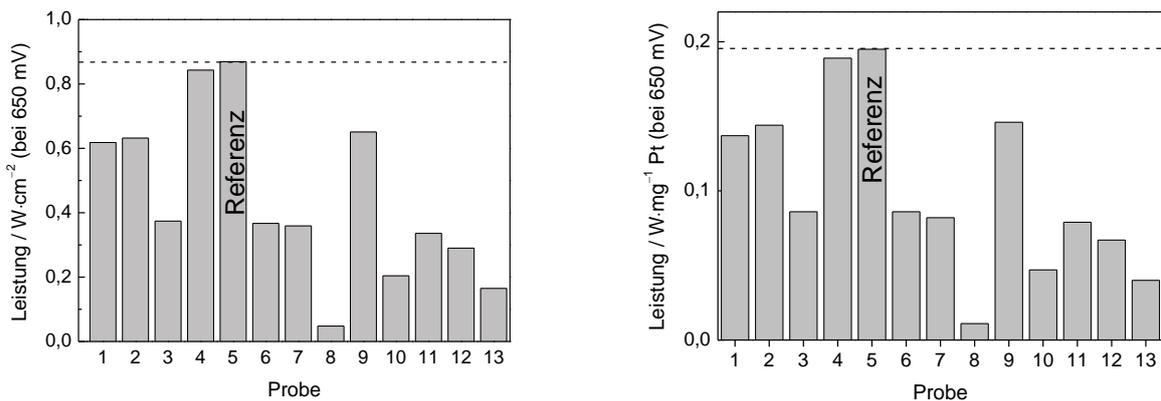


**Abb. 9.52:** Kennlinien der gemessenen MEAs (A) mit Kohlenstoffadditiven und die dazugehörigen Leistungsdaten (B) (Herstellungsmethode: CR). Vermessen wurden die MEAs mit den Anoden: Probe 1 mit  $0,3 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$  Pt auf AO-2, Probe 4 mit  $0,25 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$  Pt auf AO-2/Ruß (1:1), Probe 5 (Referenz) und Probe 9:  $0,25 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$  Pt auf AO-2/expandiertem Grafit (8:1)



**Abb. 9.53:** Kennlinien der gemessenen MEAs (A) und die dazugehörigen Leistungsdaten (B) (Herstellungsmethode: ECR). Vermessen wurden die MEAs mit den Anoden: Probe 2:  $0,2 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$  Pt auf AO-2:Ruß (1:1), Probe 5 (Referenz) und Probe 8:  $0,2 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$  Pt auf AO-2

Zum Vergleich sind in Abb. 9.54 alle Leistungsdichten (ermittelt bei 0,650 V) zusammengefasst.



**Abb. 9.54:** Leistungsdichten der untersuchten Anoden-MEAs, rechts massennormiert

Die besten Ergebnisse wurden mit der chemisch hergestellten Probe 4 mit einer Beladung von  $0,25 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$  erreicht. Die Proben 1, 2 und 9 (mit Kohlenstoffadditiven) liegen in ihrem Leistungsbereich um  $0,600 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$  (bei 650 mV). Die mit dem chemischen Verfahren beschichteten Anoden (reine GML) mit einer höheren Pt-Beladung ( $0,3 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$  bzw.  $0,2 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$  Pt) zeigen eine viel geringere Leistung, die durch den verminderten Massentransport hervorgerufen wird.

Diese Ergebnisse unterstützen die These, dass die Zugabe eines Kohlenstoffs anderer Morphologie (Ruß, MWCNTs usw.) in eine GML-Matrix zu einer porösen Struktur führt, welche die Massentransporthemmungen reduziert und dadurch auch die Leistung verbessert.

### Kennlinien der MEAs mit den selbst hergestellten Kathoden

Im zweiten Teil der Arbeit wurden Kathoden hergestellt, welche mit GML oder GML-Kohlenstoff-Kompositen als Katalysatorträger beschichtet wurden. Die Proben K1–K7 wurden mit einer Nafion<sup>®</sup>-Membran 212 und einer kommerziellen Anode, JM-ELE0162 ( $0,4 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$  Pt) hergestellt (Kap. 8.9). Die Probe K8 (Referenz MEA 2) wurde beim ZBT Duisburg hergestellt und besteht aus einer kommerziellen Nafion<sup>®</sup> 212 (DuPont) Membran, für die Elektroden wurde 40 Gew.-%Pt/Vulcan<sup>®</sup> XC-72 (Johnson Matthey) verwendet. Die Elektroden wurden mittels Ultraschall (Exacta Coat, Sono-Tek) auf die GDL H2315 CX321 (Freudenberg FCCT) gesprüht. Die Kathodenbeladung beträgt  $0,36 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$  Pt und die Anodenbeladung  $0,18 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$  Pt. Die Elektroden wurden bei  $140^\circ\text{C}$ , bei einem Pressdruck von  $0,2 \text{ kN}\cdot\text{cm}^{-2}$  ( $10 \text{ kN}$  bei  $50 \text{ cm}^2$  Elektrodenfläche), 10 min lang heiß verpresst (LaboPress P 300 S, Vogt).

Die Mehrheit der Kathoden-Proben wurde mit der thermisch induzierten chemischen Reduktion (modifizierte Polyol-Methode) hergestellt. Die Beobachtungen bei den Kathoden-MEAs sind ähnlich wie bei den Anoden-MEAs. Hierzu kommt noch, dass die Kathoden erschweren Arbeitsbedingungen ausgesetzt sind. Die aggressiven Bedingungen in der Zelle, insbesondere auf der Kathodenseite während der Sauerstoffreduktion (niedriger pH, oxidierende Bedingungen, hohe und schwankende Potenziale etc.), führen jedoch über die Zeit zum Verschleiß des Katalysators und damit zum Verlust von elektrochemisch aktiver Oberfläche.

Auf der ORR-Seite entsteht das Endprodukt Wasser, die Kathoden dürfen sich nicht mit Wasser vollsaugen, müssen aber gleichzeitig die notwendige Feuchte besitzen, damit sie die optimale Leitfähigkeit gewährleisten können. Aus diesem Grund werden sie mit PTFE-, THV- (Polymer aus

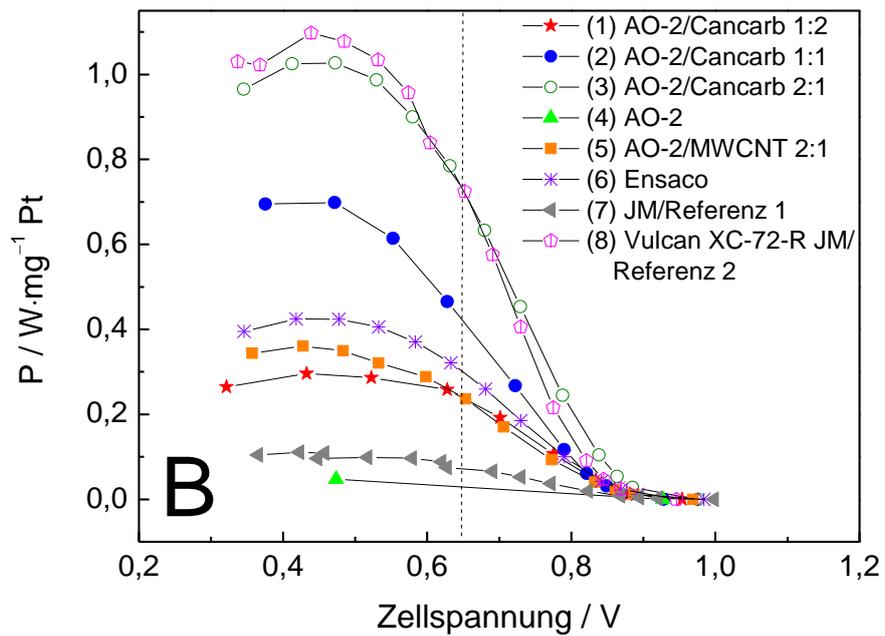
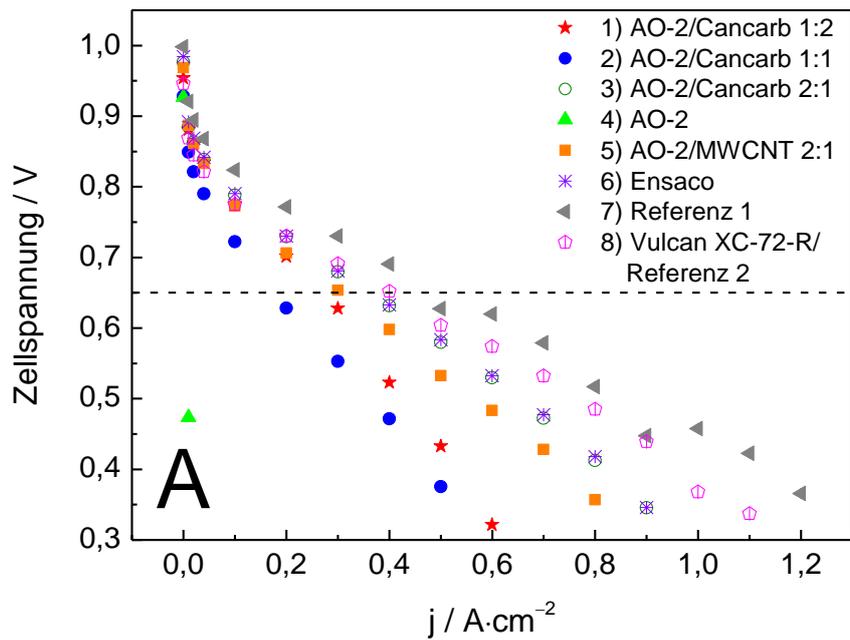
Tetrafluoroethylen, Hexafluorpropylen und Vinylidenfluorid) oder anderen Polymerlösungen imprägniert.

Die Abb. 9.55.a zeigt die Leistungen der Kathoden-MEAs, die mit verschiedenen Kohlenstoff-Trägern hergestellt wurden. Die dazugehörigen Leistungsdichten sind in der Abb. 9.55.b zu finden. Die Abb. 9.56 zeigt einen Vergleich zwischen allen MEAs, gemessen bei 650 mV. Elektroden, die mit reiner GML-Probe beschichtet sind, zeigen starke Massentransportprobleme und/oder mangelnde Kontakt zwischen dem Ionomer und der Membran. Dies kann mit der engen Flockenstruktur der AO-2 GML erklärt werden, die zu einer sehr niedrigen Leistung führt (Probe 4). Die Beimischung von Additivmaterialien, wie Ruß-Partikel (Proben K1, K2, und K3) oder MWCNT (Probe K5), führt zu einer Minderung der Massentransportprobleme und deshalb auch zu höheren Leistungsdichten. Wenn man die Leistungen der selbst hergestellten Proben mit der Probe K4 (reine GML, massennormierte Leistungsdichte  $0,06 \text{ W}\cdot\text{mg}^{-1} \text{ Pt}$ ) vergleicht, zeigen alle selbst hergestellten Proben höhere Leistungen wegen der vorhandenen niedrigeren Massentransportproblemen. Die massennormierte Leistungsdichte der Probe K3 ist 6,8fach höher als die der Referenz MEA 1/K7 und näherungsweise vergleichbar mit der von Referenz MEA 2/K8. Die Proben K1, K2 und K5 zeigen vergleichbare massennormierte Leistungsdichten mit den kommerziellen Standardsystemen.

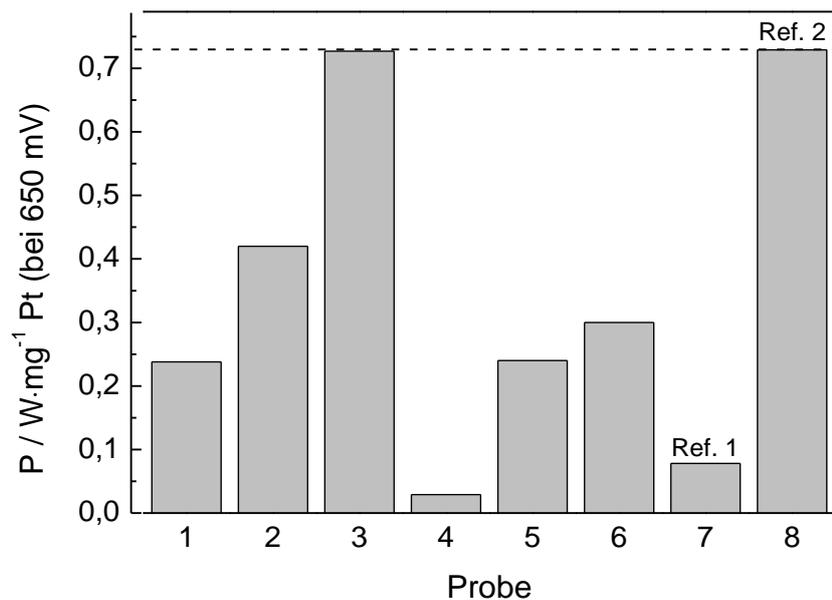
**Tabelle 8:** Kathoden-MEAs

Nr.	Reduktionsmethode*	Kathode	Pt-Beladung / $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$	Massennormierte Leistungsdichte bei 650 mV / $\text{W}\cdot\text{mg}^{-1} \text{ Pt}$
1	CR	Pt auf AO-2/Cancarb (1:2)	0,73	0,238
2	CR	Pt auf AO-2/Cancarb (1:1)	0,27	0,42
3	CR	Pt auf AO-2/Cancarb (2:1)	0,322	0,727
4	CR	Pt auf AO-2	0,1	0,029
5	CR	Pt auf AO-2/MWCNT (2:1)	0,83	0,24
6	CR	Pt auf Ensaco-Ruß	0,788	0,3
7	Referenz 1/UdS	ELE0070	4,2	0,078
8	Referenz 2/ZBT	40 Gew.-% Pt@Vulcan XC-72R/JM, Anode $0,18 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2} \text{ Pt}$	0,36	0,729

\*CR = chemische Katalysatorreduktion



**Abb. 9.55:** MEAs mit den selbst hergestellten Kathoden, **(A)** Kennlinien der gemessenen MEAs mit den selbst hergestellten Kathoden-MEAs und **(B)** die dazugehörigen Leistungsdaten; zur Probenidentifizierung siehe Tab. 8



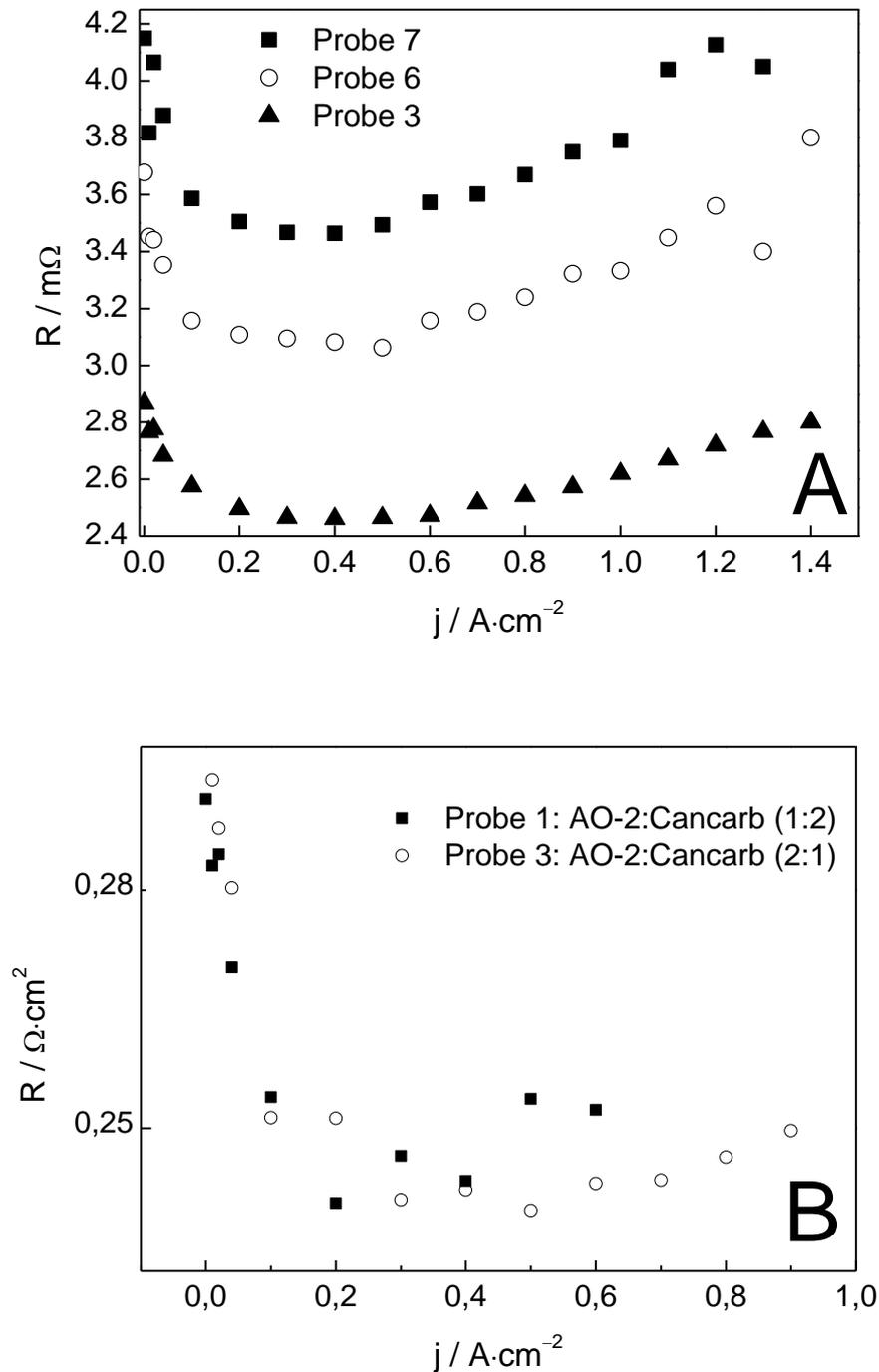
**Abb. 9.56:** Massennormierte Leistungsdichten der untersuchten Kathoden-MEAs, gemessen bei 650 mV. Probe K7 als Referenz 1, hergestellt aus einer kommerziellen Anode und Kathode (JM-ELE0162 mit  $0,4 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$  Pt-Beladung der Anode und Kathode JM-ELE0070 mit  $4,2 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$  Pt). Probe K8/Referenz MEA 2 (Kathode beschichtet mit 40 Gew.-% Pt@Vulcan<sup>®</sup> XC-72-R von JM, Anode  $0,18 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$  Pt auf Vulcan<sup>®</sup> XC-72-R).

Eine tendenziell wachsende Leistungsdichte kann mit der Erhöhung des AO-2-Gehaltes beobachtet werden. Die höchsten Leistungsdichten wurden mit der Probe K8 (Vulcan<sup>®</sup> XC-72-R), Probe K3 (GML AO-2/Cancarb (2:1)) und Probe K2 (GML AO-2/Cancarb (1:1)), erreicht, danach mit der Probe K6 (Ensaco). Probe K5 (GML AO-2/MWCNT (1:2)) und Probe K1 (GML AO-2/Cancarb (1:2)) haben ähnliche Ergebnisse gezeigt, die auf die positiven Auswirkungen der Zugabe des MWCNT und des Cancarb-Rußes zum GML AO-2 deuten. Die Leistung der Probe K4 (reine GML) war niedriger als die der Probe K7 (Referenz 1) und als die aller anderen Proben. Die Referenzprobe K7 hat eine relativ hohe Katalysatorbeladung (Anode JM-ELE0162:  $0,4 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$  Pt und Kathode JM-ELE0070:  $4,2 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$  Pt) und zeigt eine nicht-massennormierte Leistungsdichte von  $0,864 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ , die höher ist als die nicht-massennormierten Leistungsdichten der Proben K1–K6, welche viel niedrigere Katalysatorbeladungen enthalten. Für die bessere Vergleichbarkeit wurden die massennormierten Leistungen der untersuchten MEAs berechnet und in der Abb. 9.56 dargestellt. Die Referenzprobe 7 zeigt eine viel niedrigere massennormierte Leistungsdichte als die Referenzprobe K8 (Kathode beschichtet mit 40 Gew.-% Pt@Vulcan XC-72-R,  $0,36 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$  Pt, Anode beschichtet mit Pt/C,  $0,18 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$  Pt). Dieses Verhalten kann mit den unterschiedlichen Heißpressbedingungen (Probe K8:  $140^\circ\text{C}$ ,  $0,2 \text{ kN} \cdot \text{cm}^{-2}$ , 10 min, Probe K7:  $125^\circ\text{C}$ ,  $0,5 \text{ kN} \cdot \text{cm}^{-2}$ , 6 min) sowie mit den unterschiedlichen Parametern der Teststandmessungen erklärt werden. Die abweichenden Heißpressbedingungen führen zu unterschiedlichen elektronischen und ionischen Kontakten zwischen dem Katalysator, dem Ionomer und dem Katalysatorträger. Aus diesem Grund sind die Leistungen der Referenzproben K7 und K8 sehr unterschiedlich.

Die Ergebnisse zeigen, dass die Zugabe von Ruß, MWCNT oder anderen leitfähigen Additiven zur GML-Matrix zu einer porösen Netzwerkstruktur führt und damit zu einer erheblichen Reduktion des Massentransportes. Die Zugabe von solchen Additiven ermöglicht eine bessere Verteilung der Katalysatorpartikeln, wodurch die elektrochemisch aktive Oberfläche erhöht wird und damit die Brennstoffzelle eine bessere Leistung zeigt.

### 9.6.7 Bestimmung der Zellwiderstände

An den Anoden-Proben 3, 6 und 7 wurde im Teststandbetrieb der ohmsche Widerstand vom Projektpartner ZBT Duisburg gemessen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 9.57 dargestellt. Es zeigen sich deutliche Unterschiede in den Zellwiderständen, die sich qualitativ richtig in der Abfolge der Kennlinien widerspiegeln.

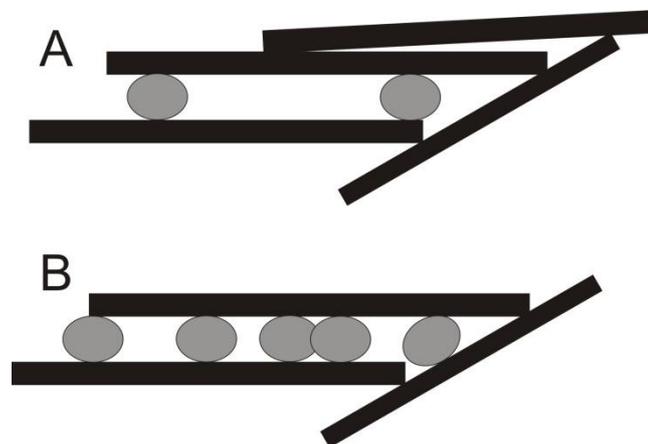


**Abb. 9.57:** (A) In situ Zellwiderstände der Anoden-MEAs mit den Anoden-Proben 3 (GML/MWCNT (2:1)), 6 und 7 (GML/Ruß (1:2) und (2:1)); (B) Zellwiderstände der Kathoden-MEAs K1 und K3 (Pt auf AO-2/Cancarb (1:2) und (2:1))

Im Vergleich zur Probe 3 (GML/MWCNT (2:1)) zeigen die GML/Ruß-Mischungen (Proben 6 (GML/Ruß (1:2)) und 7 (GML:Ruß (2:1))) eine niedrigere Leistung, verbunden mit höheren Zellwiderständen (siehe Tab. 6, und 7 sowie Abb. 9.51 und 9.55). Zwischen Probe 3 (GML/MWCNT (2:1)) und 7 (GML:Ruß (2:1)) wird eine sehr hohe Widerstandsdifferenz von  $\sim 1 \text{ m}\Omega$  gemessen. Dies entspricht einem Flächenwiderstand von  $50 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$  (Probenfläche  $50 \text{ cm}^2$ ). Dieser auftretende Widerstand führt dazu, dass bei einem Strom von  $1 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$  ein Spannungsabfall von 30 mV zu beobachten ist, was auch in der Messung bestätigt wurde. Bei  $1,2 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$  entspräche dies sogar 58 mV. Die Probe 3 (GML/MWCNT (2:1)) zeigt die höchste Leistungsdichte und den niedrigsten Widerstandswert. Diese Ergebnisse können damit erklärt werden, dass von den untersuchten Kohlenstoffadditiven die MWCNTs das effektivste und leitfähigste Netzwerk zwischen den Graphenschichten aufbauen. Die Probe 6 (GML/Ruß (1:2)) zeigt einen niedrigeren Widerstandswert im Vergleich zur Probe 7 (GML/Ruß (2:1)). Der höhere Kohlenstoffgehalt der Probe 7 (GML/Ruß (2:1)) verursacht eine bessere Perkolation zwischen den Graphenflocken und Rußpartikeln und führt zu einer leitfähigen und porösen Netzwerkstruktur zwischen den GML-Schichten und Rußpartikeln. Auf diese Weise kann eine erhöhte Zahl der Kontaktpunkte zwischen den Graphenflocken und Rußpartikeln entstehen, die zu einer erhöhten elektronischen Leitfähigkeit und zu niedrigerem Widerstandswert führen könnten.

Die Abb. 9.57.b zeigt einen Vergleich zwischen den gemessenen ohmschen Widerständen der Kathoden-Proben K1 und K3, die ebenfalls im Teststandbetrieb vom Projektpartner ZBT Duisburg bestimmt wurden. Hierbei können auch die Unterschiede in den Zellwiderständen festgestellt werden, die sich qualitativ richtig in der Abfolge der Kennlinien widerspiegeln. Da die mit reinen GML beschichteten Proben die niedrigsten Leistungen zeigen und nur geringe Messdaten liefern, ist die Darstellung der Zellwiderstände bei dieser Probe (in der Abb. 9.57.b) nicht sinnvoll.

Die kathodischen Katalysatorträger der Proben K1 und K3 (Pt auf AO-2/Ruß (1:2) und (2:1)) sind GML/Ruß-Mischungen. Der Widerstand der Probe K1 (Pt auf AO-2/Ruß (1:2)) ist höher als der der Probe K3 (Pt auf AO-2/Ruß (2:1)). Eine mögliche Ursache könnte an dem höheren Rußgehalt dieser Probe liegen. Die Probe K3 hat einen höheren GML-Gehalt, zeigt niedrigere Widerstände und die besten Leistungen von den Mischungen. Diese Ergebnisse können einerseits damit erklärt werden, dass die Additive eine wirksame, leitfähige und poröse Netzwerkstruktur zwischen den GML aufbauen. Andererseits kann die erhöhte Leitfähigkeit der GML hierbei eine Rolle spielen. Die erhöhte Zahl von Kontaktpunkten zwischen den Kohlenstoffstrukturen könnte eine mögliche Erklärung für die erhöhte elektronische Leitfähigkeit und die niedrigeren Widerstandswerte sein (Abb. 9.58).



**Abb. 9.58:** Schematische Darstellung der unterschiedlichen GML/Ruß-Mischungen mit unterschiedlichem Rußgehalt

## 9.7 Modellierung und Simulation von Kennlinien

Die erhaltenen Kennlinien der hergestellten Anoden- und Kathoden MEAs aus den Teststandmessungen können mit Hilfe der empirischen Gleichung 4.20 aus der Publikation [26] (unter dem Namen Eq. 5) bzw. [25, 26] ausgewertet und charakterisiert werden:

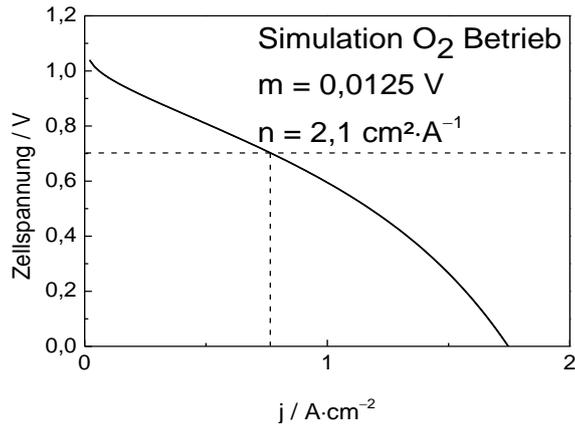
$$E = E_0 - b \cdot \log(j) - R \cdot j - m \cdot \exp(n \cdot j) \quad \text{Glg. 4.20}$$

Dadurch kann das Verhalten der PEM-Brennstoffzelle für viele Temperaturbereiche, Druckwerte und Sauerstoffzusammensetzungen in den kathodischen Gasgemischen beschrieben werden, indem das Zellpotential als Funktion der Stromdichte gefittet wird. Der exponentielle Teil kompensiert die Massentransportbereiche von  $E$  in der Funktion vom  $j$  Plot, d. h., die Steigung in der pseudoliniearen Region und der anschließende Abfall des Zellpotentials mit der Fortsetzung der Sauerstoffreduktion in der PEMFC.  $R$  steht für Widerstand, überwiegend ohmscher Widerstand und im kleinen Umfang für Widerstand für den Ladungsaustausch bei der Elektrooxidation des Wasserstoffs. Dabei erhält man Informationen über die Größe der Massentransporthemmungen (MTH), falls welche vorhanden sind, durch den Parameter  $m / V$  und über die Größe der Massentransport-Überspannungen (MTÜ) durch den Parameter  $n / \text{cm}^2 \cdot \text{A}^{-1}$ . Die Parameter  $m$  und  $n$  beschreiben die Massentransport-Überspannung in der Funktion der Stromdichte. Die Werte von  $m$  variieren im Bereich zwischen  $10^{-22} \text{ V}$  und  $10^{-12} \text{ V}$  beim minimalen Massentransport. Höhere Werte von  $m$  deuten auf Massentransporthemmungen, die relativ hohen Werte von  $n$  auf signifikante MTÜ. Die Werte  $E_0$  (Kap. 4.3 und 4.4) und  $b$  haben einen konstanten Wert.

Die Gleichung 4.20 (Gl. 20, Artikel [25] oder Gl. 5, Art. [26]) beschreibt das Verhalten der PEM-BZ und ermöglicht auch die Simulation der Kennlinien für gegebene Temperaturbereiche, Druckwerte, Sauerstoffzusammensetzungen in den kathodischen Gasgemischen, sowie für verschiedene Werte der, falls vorhanden, MTH mit dem Parameter  $m$  und Massentransport-Überspannungen mit dem Parameter  $n$ . Durch die Variation der exponentiellen Teile  $m$  und  $n$  kann das Maß der MTH geändert werden, wodurch der letzte, in der Regel abfallende Teil der Polarisationskurve eine weniger oder mehr abfallende Form annehmen kann. Genauso kann der erste abfallende Teil der Polarisationskurve mit der Variation des Stromdichtenwertes  $j$  aus dem Term „ $b \cdot \log(j)$ “, sowie der mittlere Teil durch die Variation des  $j$  Wertes aus dem „ $R \cdot j$ “ Term beschrieben und beeinflusst werden. Der Artikel [25] erwähnt den Vergleich zwischen Messungen, die im Luftbetrieb und im Sauerstoffbetrieb ablaufen. Die Massentransporthemmungen sind höher bei den Messungen, die im Luftbetrieb ablaufen. Hierbei ergeben sich höhere  $m$ - und  $n$ -Werte.

### Simulation von Kennlinien

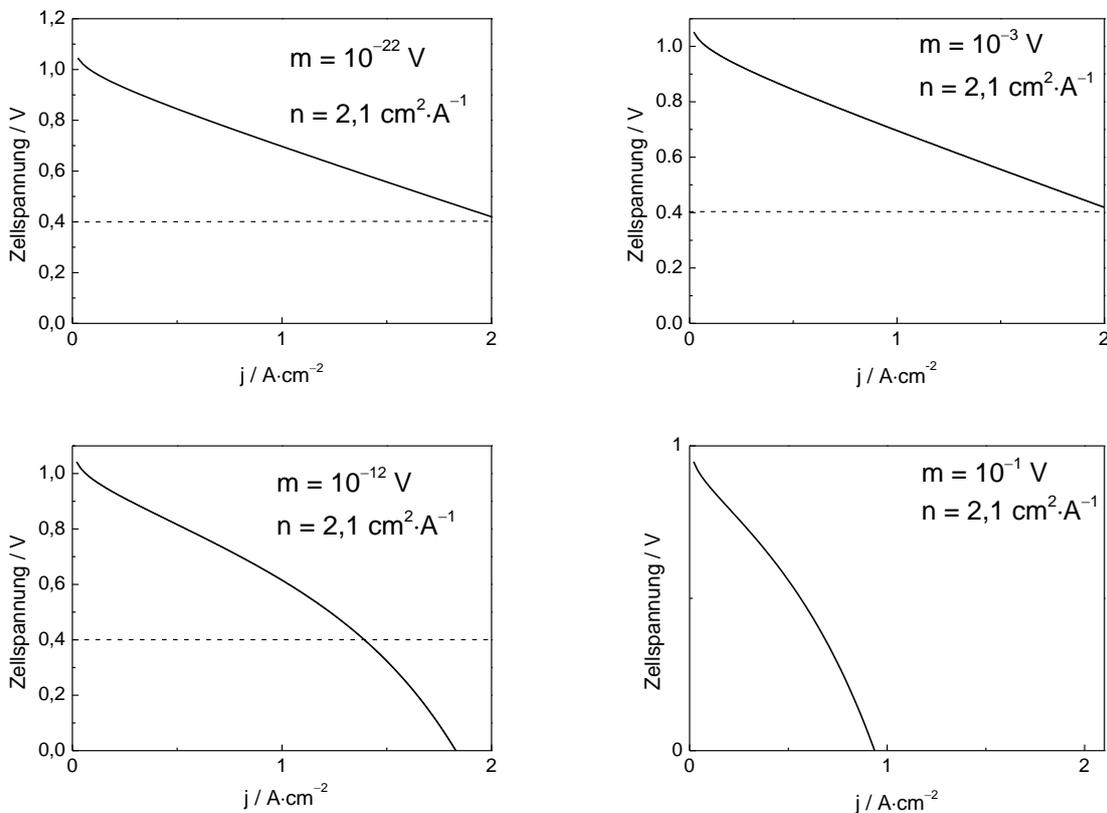
Mit Hilfe der empirischen Gl. 4.20 können auch Kennlinien simuliert werden. Dabei können die verschiedenen Parameter ( $E_0$ ,  $b$ ,  $R$ ,  $m$  und  $n$ ) variiert werden. In der Abb. 9.59 wurde die simulierte Kennlinie aus den Veröffentlichungen [25, 26] im  $\text{H}_2/\text{O}_2$ -Betrieb (1 atm, Nafion® 151 Membran) dargestellt. In den folgenden Beispielen sind solche Kennlinien dargestellt, die durch die Variation der  $m$ - und  $n$ -Werten erhalten worden sind.



**Abb. 9.59:** Simulation der Kennlinie aus den Artikeln [25, 26] im  $H_2/O_2$ -Betrieb, 1 atm, Nafion<sup>®</sup> 151 Membran.

### Variation von $m$ -Werte

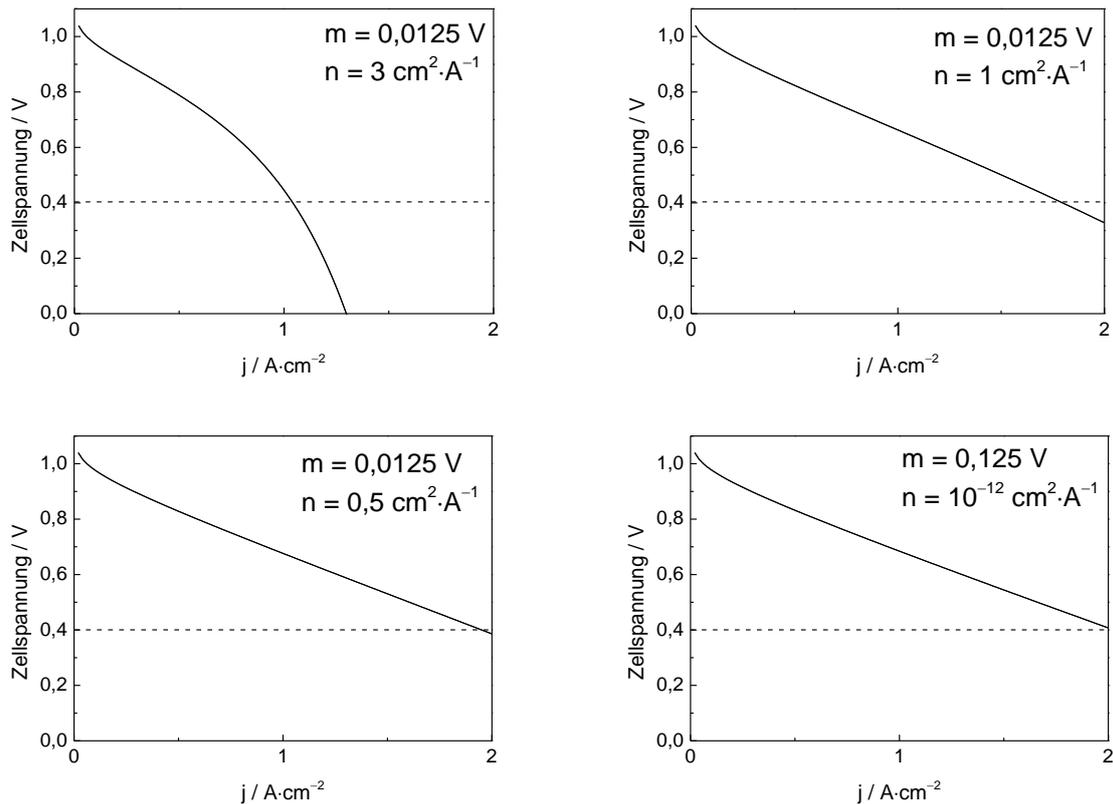
Die unten gezeigten Beispiele zeigen, dass die  $m$ -Werte erst ab einem Wert den Abfall einer SSK beeinflussen, der größer ist als  $10^{-3}$  V (Abb. 9.60). Niedrigere  $m$ -Werte haben keinen Einfluss auf den Verlauf einer SSK, wenn die anderen Werte ( $E_0$ ,  $b$  und  $R$ ) konstant bleiben. Die  $m$ -Werte bestimmen den Verlauf der SSK im linearen Bereich, in der Abhängigkeit von den eventuell vorhandenen MTH: je höher die  $m$ -Werte sind, desto schneller fällt die SSK im linearen Bereich ab.



**Abb. 9.60:** Simulation der Kennlinien mit der Variation der  $m$ -Werte ( $O_2$ -Betrieb)

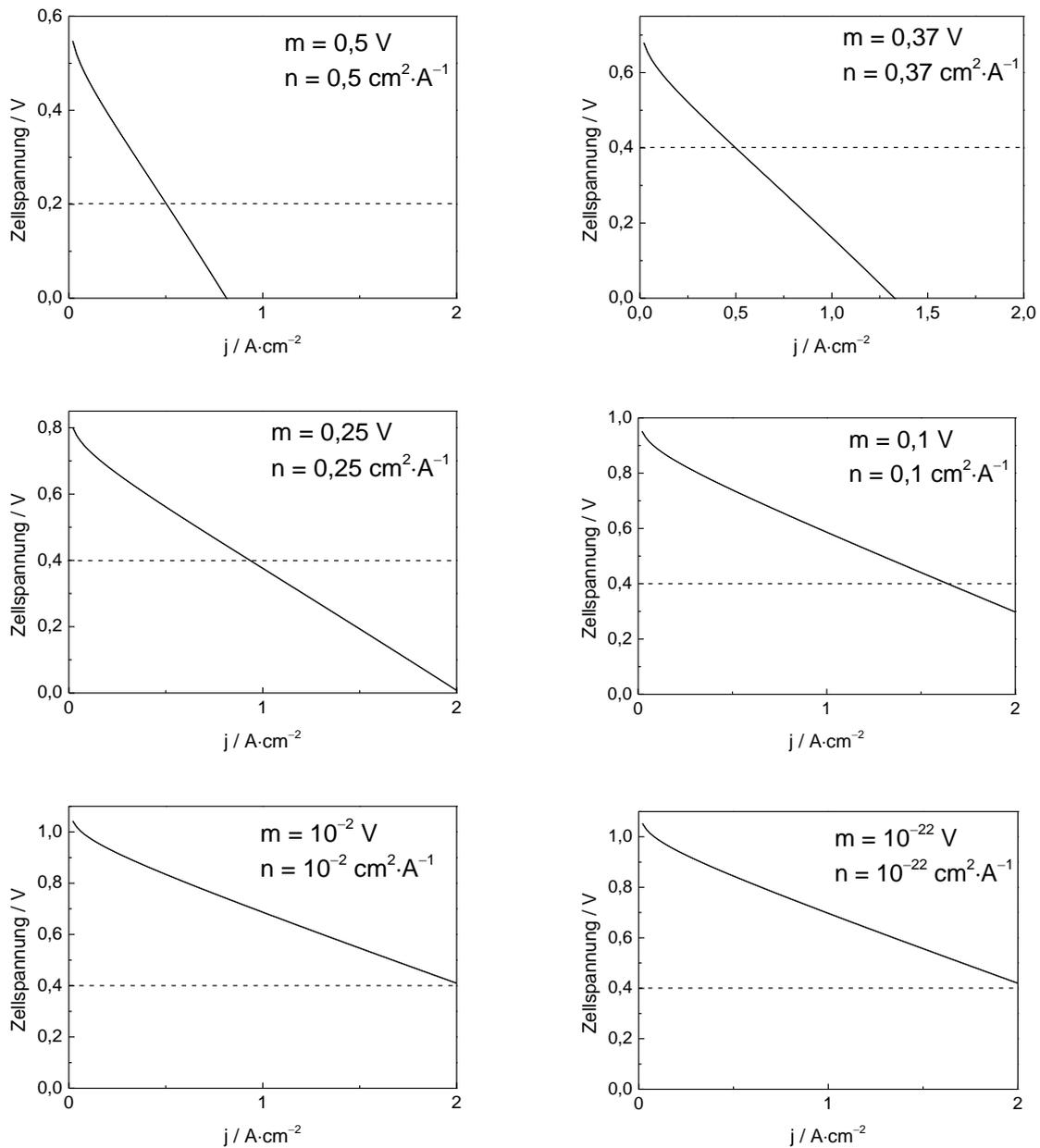
## Variation von $n$ -Werte

Die  $n$ -Werte (Abb. 9.61) beeinflussen den Abfall einer Kennlinie erst ab einem Wert von  $n = 0,5 \text{ cm}^2 \cdot \text{A}^{-1}$ . Niedrigere  $n$ -Werte als  $0,5 \text{ cm}^2 \cdot \text{A}^{-1}$  beeinflussen den Verlauf einer Kennlinie nicht, wenn die anderen Werte ( $E_0$ ,  $b$  und  $R$ ) konstant bleiben. Die  $n$ -Werte sind für die MTH sowie für den schnellen Abfall der Kennlinie im Bereich der höheren Stromstärken verantwortlich: je höher die  $n$ -Werte sind, desto schneller fällt die Kennlinie bei höheren Stromstärken ab.



**Abb. 9.61:** Simulation der Kennlinien mit der Variation der  $n$ -Werte

## Gleichzeitige Variation der $m$ - und $n$ -Werte

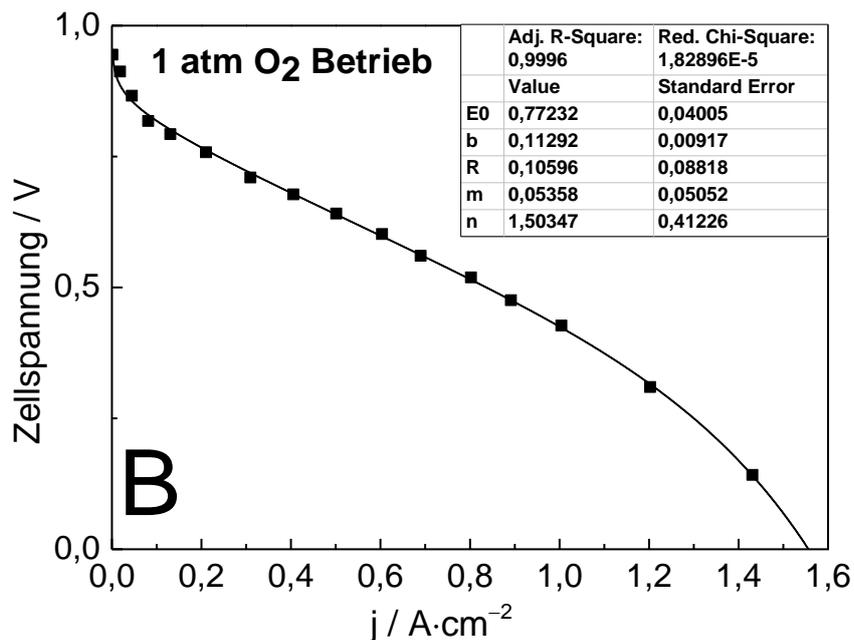
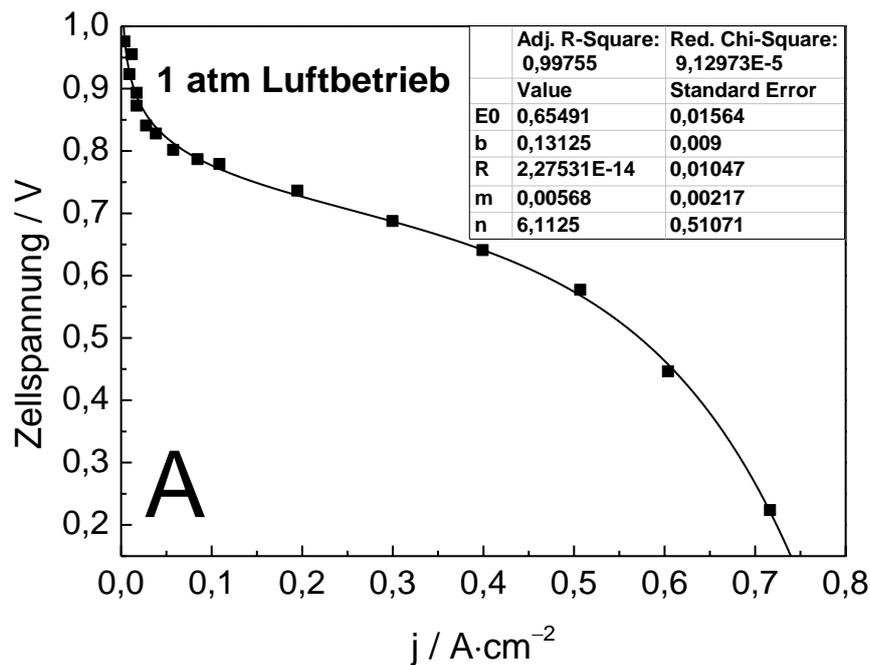


**Abb. 9.62:** Simulation der Kennlinien mit der Variation der  $m$ - und  $n$ -Werte

Eine gleichzeitige Variation der  $m$ - und  $n$ -Werte (Abb. 9.62) zeigt, dass  $m$  und  $n$  den Verlauf einer Kennlinie nur dann beeinflussen, wenn  $m > 10^{-2}$  V,  $n > 10^{-2}$   $\text{cm}^2 \cdot \text{A}^{-1}$  sind und die anderen Werte ( $E_0$ ,  $b$  und  $R$ ) konstant gehalten werden.

## Fit von Kennlinien

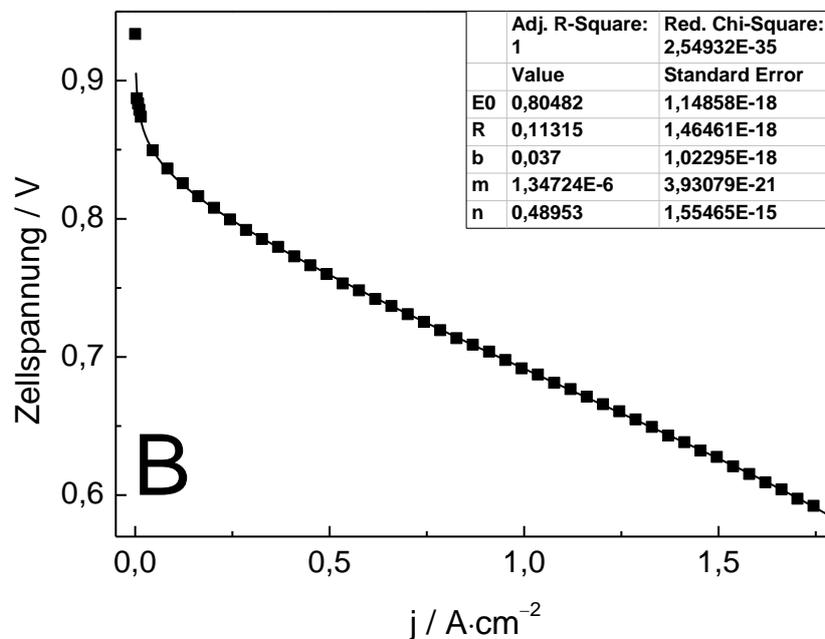
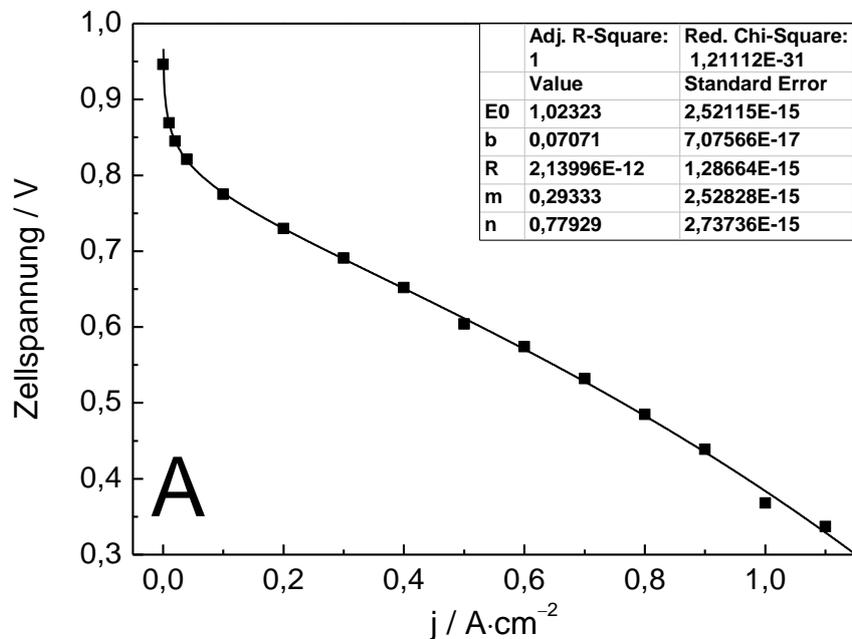
Die Kennlinien aus der Abbildung 9.63 wurden anhand der Messergebnisse aus dem Artikel [25], Abb. 4 und Artikel [26], Abb. 5, simuliert und gefittet. Die gemessenen Kennlinien wurden unter ähnlichen Messbedingungen aufgenommen, wie die Kennlinien beim UdS Teststand, bei 1 atm Druck, 70°C, O<sub>2</sub>- oder Luftbetrieb.



**Abb. 9.63:** Simulierte Kennlinie einer PEM-Brennstoffzelle **(A)** beim Luftbetrieb und deren Fit, Membran Nafion® 115 und **(B)** beim O<sub>2</sub> Betrieb und deren Fit, Membran Nafion® 115

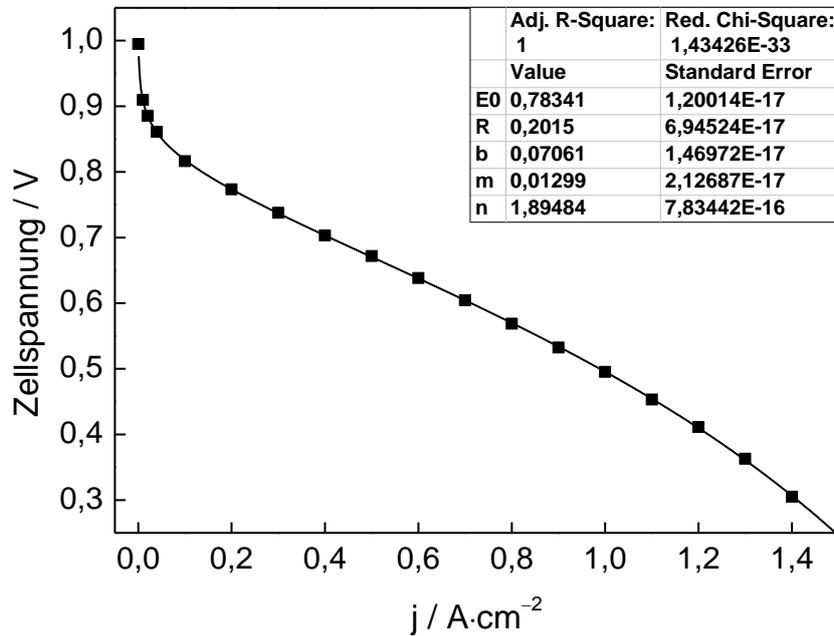
Die Kennlinie in der Abb. 9.64.a stellt die Polarisationskurve einer Referenz-MEA 1 (UdS) von JM dar.  $m$  hat in diesem Fall einen Wert von 0,29333 V, der auf deutliche Massentransporthemmungen deutet. Der relativ hohe Wert von  $n = 0,77929 \text{ cm}^2 \cdot \text{A}^{-1}$  deutet auf signifikante Massentransport-Überspannungen. Die Referenz-MEA zeigt gute Leistung im Teststandbetrieb, der trotzdem hohe  $m$ -Wert kann einerseits mit den Bedingungen bei der MEA-Herstellung, andererseits mit den Messbedingungen (die nicht optimalen Feuchtebedingungen

während der Teststandmessung oder die Undichtigkeiten in der Apparatur) erklärt werden. Die Kennlinie der Referenz-MEA 2 (ZBT) von JM (Abb. 9.64.b) zeigt einen wesentlich geringeren  $m$ -Wert, in diesem Fall  $1,34724 \cdot 10^{-6}$  V, der auf geringere MTH deutet als der  $m$ -Wert bei der Referenz 1. Diese äußert sich auch an einer geringeren Steilheit der Kennlinie (ohmsche Region) im Vergleich zur Referenz 1. Der viel höhere  $n$ -Wert  $4,89534 \text{ cm}^2 \cdot \text{A}^{-1}$  deutet auf niedrigere Massentransport-Überspannungen in diesem Fall.

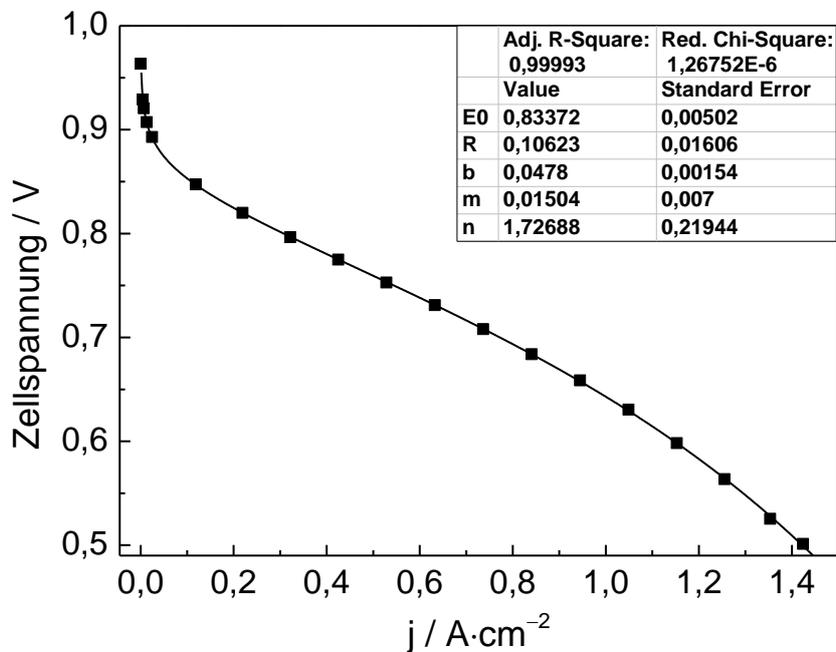


**Abb. 9.64:** Kennlinie einer beidseitigen Referenz MEA, Membran Nafion<sup>®</sup> 212, **(A)** Referenz 1 (JM-Anode ELE0162,  $0,4 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$  Pt/Kathode JM-ELE0070,  $4,2 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$  Pt), **(B)** Referenz 2 (Kathode beschichtet mit 40 Gew.-% Pt@ Vulcan<sup>®</sup> XC-72-R von JM, Anode  $0,18 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$  Pt auf Vulcan<sup>®</sup> XC-72-R)

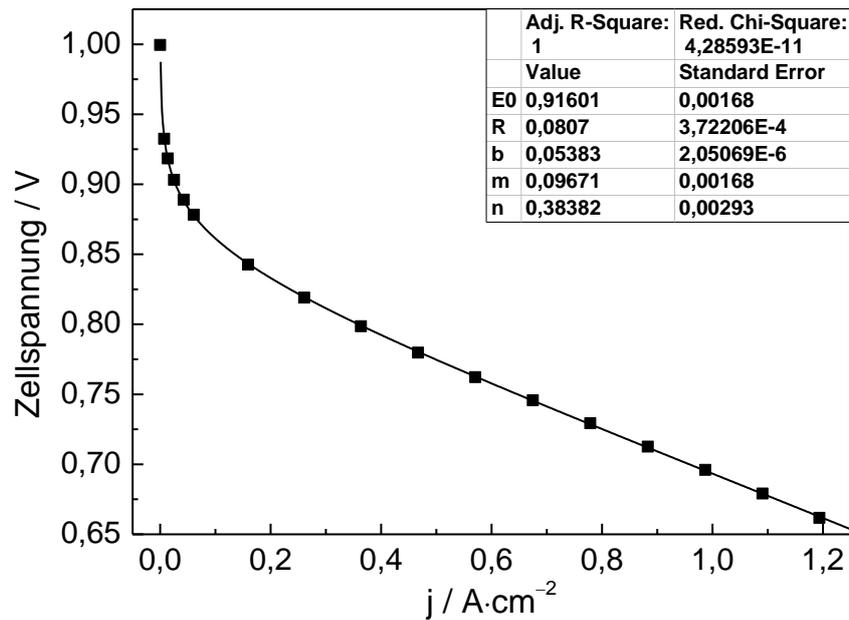
## Kennlinien der Anoden-MEAs



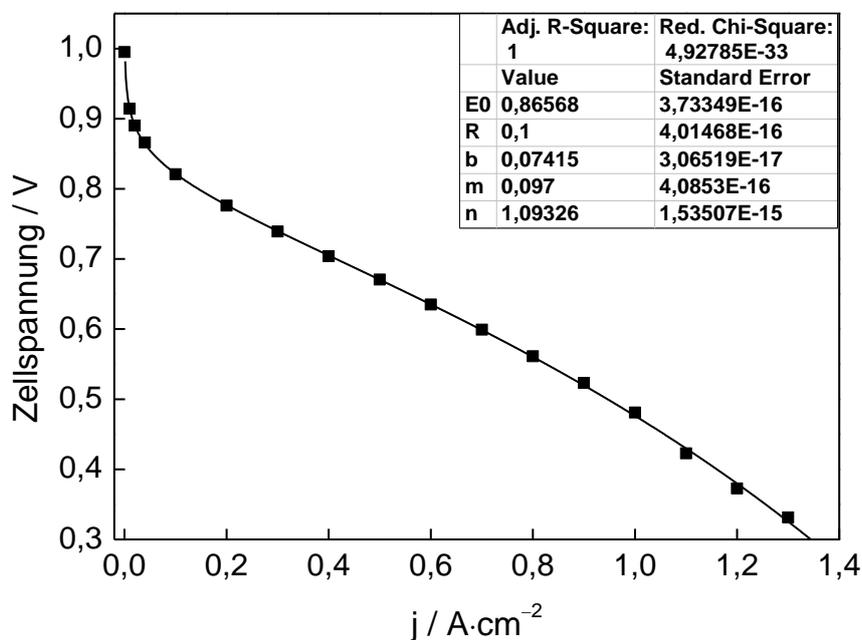
**Abb. 9.65:** Kennlinie einer Anoden-MEA A1, (Anode Probe 6: GML AO-2/Cancarb-Ruß (1:2),  $0,16 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$  Pt, chemisch hergestellt) und Referenz Kathode (JM-Kathode ELE0070,  $4,2 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$  Pt), Membran Nafion<sup>®</sup> 212



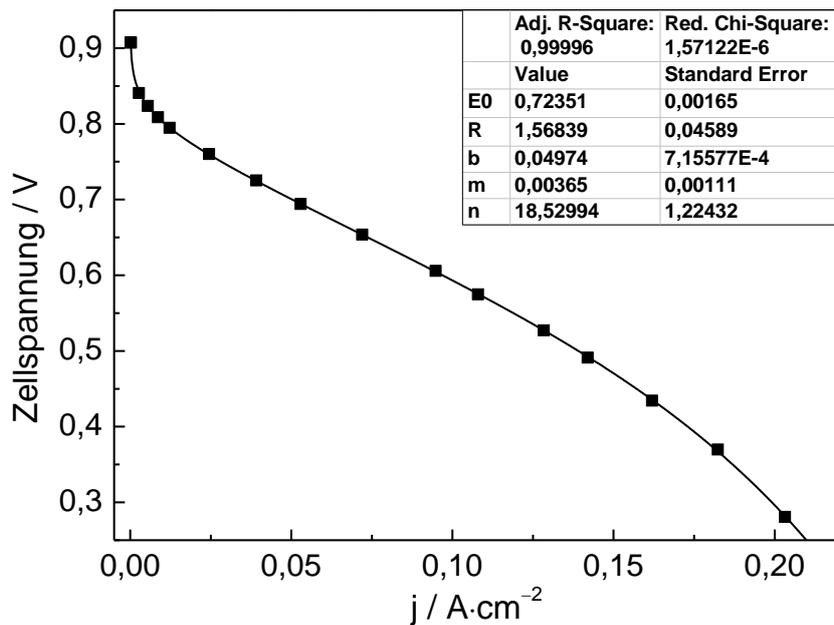
**Abb. 9.66:** Kennlinie einer Anoden-MEA A2 (Anode, beschichtet mit Probe 2: GML/Ensaco-Ruß (1:1),  $0,2 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$  Pt, elektrochemisch hergestellte Probe) und Referenz Kathode (JM-Kathode ELE0070,  $4,2 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$  Pt), Membran Nafion<sup>®</sup> 212



**Abb. 9.67:** Kennlinie einer Anoden-MEA A3 (Anode beschichtet mit Probe 4: GML/Cancarb-Ruß (1:1),  $0,27 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$  Pt, chemisch hergestellte Probe) und Referenz Kathode (JM-Kathode ELE0070,  $4,2 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$  Pt), Membran Nafion<sup>®</sup> 212

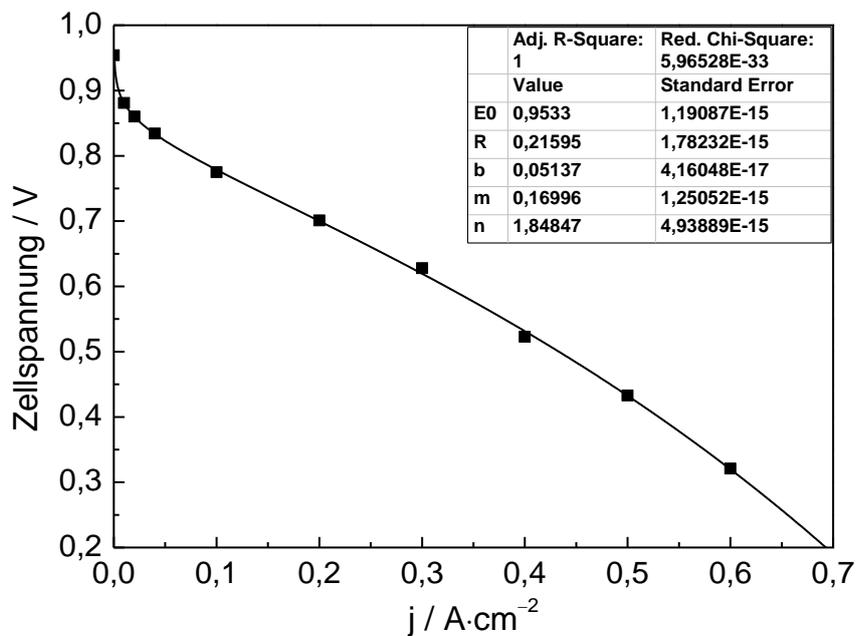


**Abb. 9.68:** Kennlinie einer Anoden-MEA A4 (Anodenprobe 7: GML AO-2/Cancarb-Ruß (2:1),  $0,16 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$  Pt, chemisch hergestellte Probe) und Referenz Kathode (JM-Kathode ELE0070,  $4,2 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$  Pt), Membran Nafion<sup>®</sup> 212

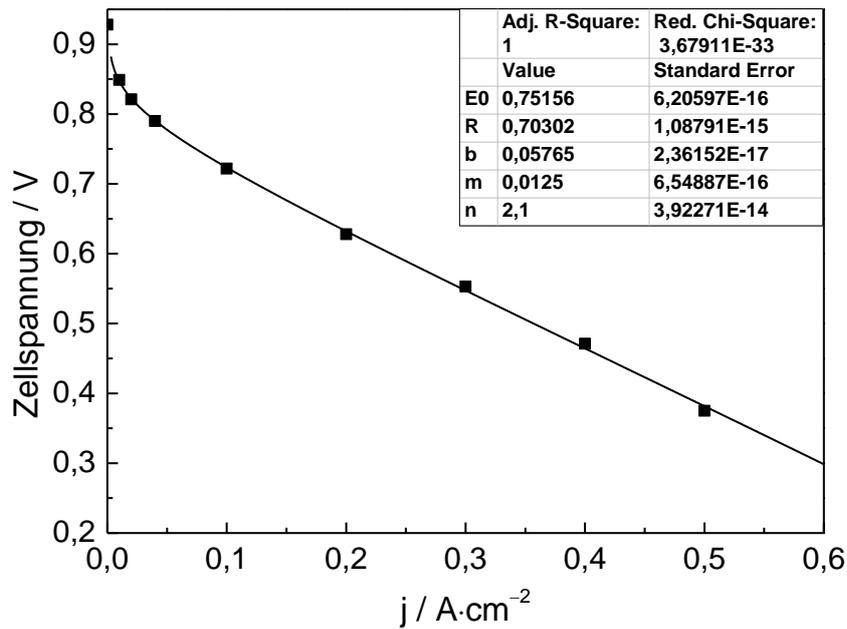


**Abb. 9.69:** Kennlinie einer Anoden-MEA A5 mit GML-beschichteten Anode, elektrochemisch hergestellte Probe 8 AO-2 mit  $0,2 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$  Pt und Referenz Kathode (JM-Kathode ELE0070,  $4,2 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$  Pt), Membran Nafion® 212

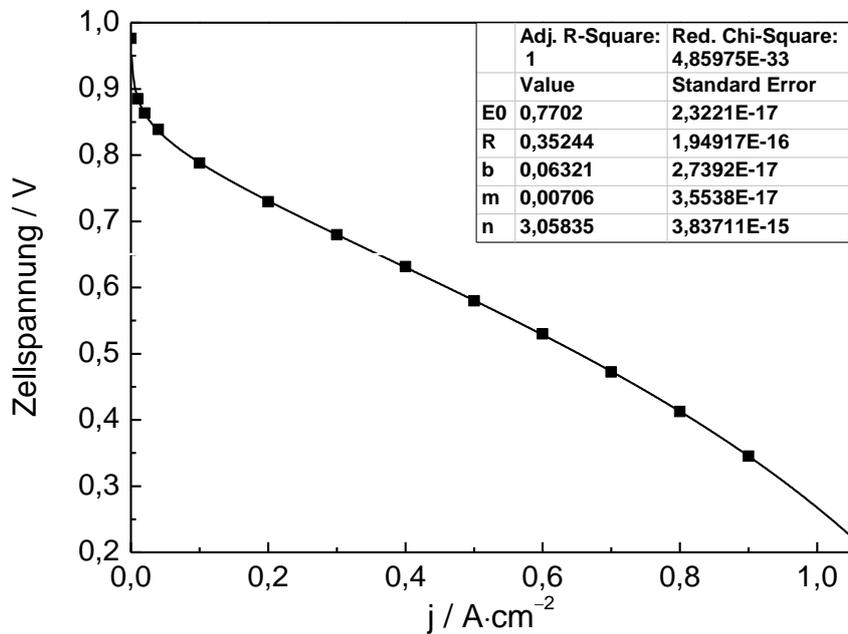
### Kennlinien der Kathoden-MEAs



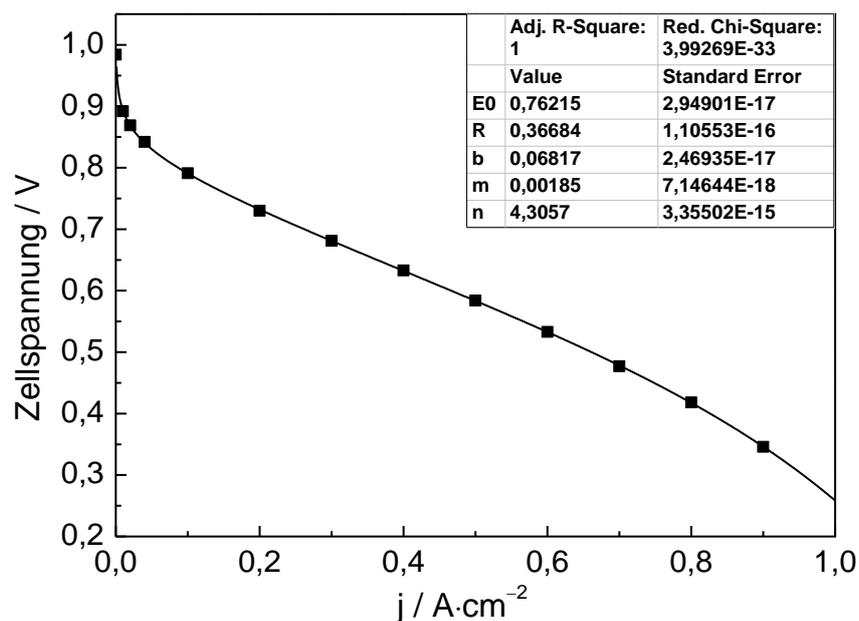
**Abb. 9.70:** Kennlinien der Kathoden-MEAs, Kathode beschichtet mit Probe K1 (GML AO-2/Cancarb Ruß (1:2),  $0,73 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$  Pt, chemisch hergestellt) und Referenz Anode (JM-Anode ELE0162,  $0,4 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$  Pt), Membran Nafion® 212



**Abb. 9.71:** Kennlinien einer Kathoden-MEA, Kathode beschichtet mit Probe K2 (GML AO-2/Cancarb Ruß (1:1),  $0,27 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$  Pt, chemisch hergestellt) und Referenz Anode (JM-Anode ELE0162,  $0,4 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$  Pt), Membran Nafion® 212



**Abb. 9.72:** Kennlinien einer Kathoden-MEA, Kathode beschichtet mit Probe K3 (GML AO-2/Cancarb-Ruß (2:1),  $0,322 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$  Pt, chemisch hergestellt) und Referenz Anode (JM-Anode ELE0162,  $0,4 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$  Pt), Membran Nafion® 212



**Abb. 9.73:** Kennlinie einer Kathoden-MEA, Kathode beschichtet mit Probe K5 (GML AO-2/MWCNT (2:1), 0,83 mg·cm<sup>-2</sup> Pt, chemisch hergestellt) und Referenz Anode (JM-Anode ELE0162, 0,4 mg·cm<sup>-2</sup> Pt), Membran Nafion<sup>®</sup> 212

## Diskussion der erhaltenen Kennlinien

Die erhaltenen Fitergebnisse der Referenz-, Anoden- und Kathoden-MEAs sind in der Tabelle 9 zusammengefasst.

**Tabelle 9:** Fitergebnisse der Referenz-, Anoden- und Kathoden-MEAs

Probe	E / V	b / V·dec <sup>-1</sup>	R / Ω	m / V	n / cm <sup>2</sup> ·A <sup>-1</sup>
<b>Anoden</b>					
A1: AO-2/Cancarb (1:2) CR*	0,783	0,071	0,202	0,0130	1,8948
A2: AO-2/Ensaco (1:1) ECR*	0,834	0,048	0,106	0,0150	1,7269
A3: AO-2/Cancarb (1:1) CR	0,916	0,054	0,081	0,0967	0,3838
A4: AO-2/Cancarb (2:1) CR	0,866	0,074	0,100	0,0970	1,0933
A5: AO-2 ECR	0,724	0,050	1,568	0,0037	18,530
<b>Kathoden</b>					
K1: AO-2/Cancarb (1:2) CR	0,953	0,051	0,216	0,1700	1,8485
K2: AO-2/Cancarb (1:1) CR	0,752	0,058	0,703	0,0125	2,1000
K3: AO-2/Cancarb (2:1) CR	0,770	0,063	0,352	0,0071	3,0584
K5: AO-2/MWCNT (2:1) CR	0,762	0,068	0,367	0,0019	4,3057
K7: Referenz 1 (JM-UdS)	1,023	0,071	2,140·10 <sup>-12</sup>	0,2933	0,7793
K8: Referenz 2 (JM-ZBT)	0,805	0,037	0,113	1,3472·10 <sup>-6</sup>	0,4953

\*CR = chemische Katalysatorreduktion; ECR = elektrochemische Katalysatorreduktion

Die erhaltenen Fit-Ergebnisse zeigen minimale Standardabweichungen (in den meisten Fällen kleiner oder viel kleiner als 1). Die korrigierten R-Quadrat-Werte (Adj. R-Square) sind 1 oder ~1 (je besser die Fits, desto näher sind die korrigierten R-Quadrat-Werte zu 1). Die reduzierten Chi-

Quadrat-Werte sind zwischen 0 und 1 und sie sind in jedem Fall viel kleiner als 1 (bei guten Fits sind die red. Chi-Quadrat-Werte  $\ll 1$  und  $> 0$ ). Die erwähnten Werte und die Übereinstimmung der Fit-Kennlinien mit den Kennlinien aus den Messergebnissen deuten auf gute Fits.

Die Abweichungen zwischen den erhaltenen  $E_0$ -Werten aus den Fit-Ergebnissen und den tatsächlichen Klemmspannungs-Werten der dargestellten Kennlinien können einerseits damit erklärt werden, dass die Fit-Gleichung für  $j = 0$  nicht angewendet werden kann (da  $\log(0) \rightarrow \infty$ ). Andererseits berichtet die Veröffentlichung [26] auch über eine gewisse Abweichung der  $E_0$ -Werte, die aus der Gleichung 4.20 (oder auch aus den anderen Fit-Gleichungen) erhalten werden.

Die erhaltenen  $m$ - und  $n$ -Werte zeigen, dass bei allen gemessenen MEAs deutliche Massentransporthemmungen vorhanden sind. Die Werte von  $m$  sind theoretisch im Bereich zwischen  $10^{-22}$  V und  $10^{-12}$  V bei minimalen und zwischen  $10^{-12}$  V und  $10^{-3}$  V bei höheren MTH. Höhere Werte von  $m$  deuten auf signifikante Massentransportprobleme. Der niedrigste  $m$ -Wert ist  $1,3472 \cdot 10^{-6}$  V bei den gemessenen Kennlinien, bei der Referenz MEA 2. Diese Werte deuten auf starke MTH. Die relativ hohen  $n$ -Werte deuten auf Massentransport-Überspannungen bei den untersuchten MEAs. Die  $m$ -Werte sind für den linearen Abfall der SSK im ohmschen Bereich verantwortlich. Einen deutlich stärkeren Einfluss auf den Verlauf einer Kennlinie haben die  $n$ -Werte, die den exponentiellen Abfall und damit das Abknicken der Kurve in den höheren Stromdichtenbereichen verursachen.

Die Kennlinien der gemessenen *Anoden-MEAs* zeigen höhere  $m$ - und  $n$ -Werte ( $m > 10^{-12}$  V bei jeder Probe und  $n$  ist zwischen  $0,3838$  und  $18,5300$   $\text{cm}^2 \cdot \text{A}^{-1}$ ), die signifikante Massentransportprobleme bedeuten. Dieses Phänomen kann mit den nicht optimalen Feuchtebedingungen während der Teststandmessung oder mit den Heißpressbedingungen bei der MEA-Herstellung erklärt werden. Hinzu kommt noch die GML-Struktur. Die GML erzeugen, wie bereits oben diskutiert, eine Dachziegelstruktur nach der Verdampfung des Lösungsmittels und führt zu einer Perkolationsstruktur der GML. Die so entstehende Struktur hemmt den Transport der Brenngase und den Abtransport der Reaktionsprodukte. Die Bildung einer Dachziegelstruktur nach der Beschichtung der GDLs wirkt sich auch auf die elektrochemische Abscheidung negativ aus (z. B. Abschirmungseffekte). Die höhere Leistungsdichte der Anodenproben A2 (GML AO-2/Ensaco-Ruß@Pt (1:1),  $0,2$   $\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2}$  Pt, elektrochemisch hergestellt) im Vergleich zur Probe A5 (GML AO-2@Pt,  $0,2$   $\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2}$  Pt, elektrochemisch hergestellt) und die unterschiedlichen  $m$ - und  $n$ -Werte könnte mit der GML-Struktur erklärt werden. Die beiden Proben haben gleiche Pt-Beladungen und wurden elektrochemisch hergestellt. Die Probe A5 mit dem reinen GML-Träger zeigt eine niedrigere Leistung und größere Massentransportprobleme, die auch durch den höheren Wert  $n = 18,5299$   $\text{cm}^2 \cdot \text{A}^{-1}$  bestätigt werden. Die Probe A2 (Pt@ GML AO-2/Ensaco-Ruß (1:1),  $0,2$   $\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2}$  Pt, elektrochemisch hergestellt) mit der gleichen Pt-Beladung zeigt eine deutlich höhere Leistung und der Wert  $n = 1,7269$   $\text{cm}^2 \cdot \text{A}^{-1}$  deutet auf niedrigere Massentransporthemmungen. In einer ähnlichen Weise verhält sich die Probe A4 (AO-2/Cancarb-Ruß (1:1),  $0,27$   $\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2}$  Pt, chemisch hergestellte Probe) mit der höheren Leistung. Der  $n$ -Wert dieser Probe  $n = 0,3838$   $\text{cm}^2 \cdot \text{A}^{-1}$  liegt etwa unterhalb des bei der Probe 2 erhaltenen Wertes und des  $n$ -Wertes der reinen GML-Probe. Dies kann mit der Struktur des unterschiedlichen Kohlenstoff-Additives (Cancarb-Ruß) erklärt werden. Die relativ hohen Werte von  $n$  deuten auf höhere Massentransport-Überspannungen.

Die beobachteten Massentransportprobleme bei den SSK der Anoden-MEAs äußern sich in einem steilen Abfall der Kennlinie im linearen Bereich oder/und bei höheren Stromdichten (Abknicken der SSK) sowie dementsprechend in höheren Werten von  $m$  oder/und  $n$ . Wenn man die SSK der Anoden-MEAs miteinander vergleicht, können einige Unterschiede in Hinsicht auf ihren Verlauf und damit zwischen deren  $m$ - und  $n$ -Werten beobachtet werden.

Die SSK der MEAs A1 (AO-2/Cancarb (1:2)) in der Abb. 9.65 und A2 (AO-2/Ensaco (1:1)) in der 9.66 zeigen ähnliche Verläufe. Bei den beiden Proben äußern sich die MTH in einem relativ steilen

linearen Abfall ( $m$ -Werte zwischen  $10^{-2}$  und  $10^{-3}$  V) und relativ starken exponentiellen Abfall (Abknicken der SSK,  $n$ -Werte zwischen 1 und  $2 \text{ cm}^2 \cdot \text{A}^{-1}$ ).

Die Anoden-MEA (Abb. 9.67) A3 (AO-2/Cancarb (1:1)), die die gleiche GML-Menge enthält, wie die Probe A2 (AO-2/Ensaco (1:1), Abb. 9.66), zeigt ähnlichen linearen Abfall und damit keine große Abweichungen bei den  $m$ -Werten, der exponentielle Abfall der Probe A3 (AO-2/Cancarb (1:1)) ist aber schwächer, als der der Probe A2 (AO-2/Ensaco (1:1)) mit dem gleichen GML-Gehalt. Dadurch hat die Probe A3 (AO-2/Cancarb (1:1)) einen deutlich niedrigen  $n$ -Wert,  $n = 0,3838 \text{ cm}^2 \cdot \text{A}^{-1}$ , als die MEA A2 (AO-2/Ensaco (1:1)),  $n = 1,7269 \text{ cm}^2 \cdot \text{A}^{-1}$ .

Die SSK der Anoden-MEA A4 (AO-2/Cancarb (2:1)) in der Abb. 9.68 hat einen ähnlichen  $m$ -Wert wie die MEA A3 (AO-2/Cancarb (1:1)) und die beiden Proben zeigen einen ähnlichen linearen Abfall im ohmschen Bereich. Die SSK der Probe A4 (AO-2/Cancarb (2:1)) knickt aber stärker bei höheren Stromdichten ab und hat dadurch einen höheren  $n$ -Wert von  $n = 1,0933 \text{ cm}^2 \cdot \text{A}^{-1}$  als die Probe mit einem niedrigeren GML-Gehalt A3 (AO-2/Cancarb (1:1)) mit  $n = 0,3838 \text{ cm}^2 \cdot \text{A}^{-1}$ .

Die stärksten MTH und damit den stärksten exponentiellen Abfall zeigt die Anoden-MEA A5 beschichtet mit reinem AO-2 (Abb. 9.69) von allen Anoden-MEAs, mit einem  $n$ -Wert von  $18,5299 \text{ cm}^2 \cdot \text{A}^{-1}$ . Die hier auftretenden, sehr dominanten MTH sind von der GML-Struktur verursacht, die, wie bereits diskutiert (Kap. 9.2.2, 9.6), die sog. Dachziegelstruktur ausbilden und damit den Transport der Edukten und Produkten hemmen.

Ein Vergleich der Anoden-MEAs mit dem minimalen (Abb. 9.65) und mit dem maximalen GML-Gehalt (Abb. 9.69) zeigt, dass einen Zusammenhang gibt zwischen dem GML-Gehalt der MEAs und dem Verlauf derer SSK, besonders bei höheren Stromdichten. Es gibt zwar einige Abweichungen bei den Anoden-Proben A3 (AO-2/Cancarb (1:1)), A4 (AO-2/Cancarb (2:1)) und A2 (AO-2/Ensaco (1:1)), aber im allgemeinen kann man behaupten, dass je höher der GML-Gehalt der Probe ist, desto stärker sind die Massentransportprobleme bei höheren Stromdichten. Diese äußern sich in einem stärkeren exponentiellen Abfall der SSK bei höheren Stromdichten und in einem deutlich höheren  $n$ -Wert bei der Probe mit dem maximalen GML-Gehalt.

Eine ähnliche Verhaltensweise kann ebenfalls bei den *Kathoden-MEAs* beobachtet werden, bei denen die  $m$ - und  $n$ -Werte in der Abhängigkeit von dem GML-Gehalt variieren. Hier zeigt sich ein klarer Zusammenhang zwischen dem GNP-Gehalt, den  $m$  und  $n$ -Werten: je höher der GML-Gehalt der Probe ist, desto höher sind die Massentransportprobleme, niedriger die  $m$ -Werte und höher die  $n$ -Werte. Da die  $n$ -Werte einen stärkeren Einfluss auf den Verlauf der Kennlinie haben und sie den exponentiellen Abfall der SSK bei höheren Stromdichten beeinflussen, bedeuten diese Ergebnisse, dass bei diesen Proben der lineare Abfall im ohmschen Bereich schwächer und der exponentielle Abfall der SSK bei höheren Stromdichten stärker sind. Die Probe K1 (GML AO-2/Cancarb-Ruß (1:2), Abb. 9.70) mit dem niedrigsten GML-Gehalt zeigt  $m = 0,1700$  V und  $n = 1,8485 \text{ cm}^2 \cdot \text{A}^{-1}$ , die Probe K2 (Cancarb-Ruß (1:1), Abb. 9.71) mit dem höheren GML-Gehalt zeigt einen niedrigeren  $m$ -Wert ( $m = 0,0125$  V) und höheren  $n$ -Wert ( $n = 2,1 \text{ cm}^2 \cdot \text{A}^{-1}$ ). Die Probe K3 (GML AO-2/Cancarb-Ruß (2:1), Abb. 9.72) enthält den höchsten GML-Gehalt von den drei Proben und zeigt auch den niedrigsten  $m$ -Wert ( $m = 0,0071$  V) und höchsten  $n$ -Wert ( $n = 3,0584 \text{ cm}^2 \cdot \text{A}^{-1}$ ). Der  $m$ -Wert der Probe K5 (GML AO-2/MWCNT (2:1), Abb. 9.73) mit dem gleichen GML-Gehalt ist niedriger ( $m = 0,0019$  V) und deren  $n$ -Wert ist höher ( $n = 4,3057 \text{ cm}^2 \cdot \text{A}^{-1}$ ). Dieses Phänomen könnte mit der Struktur des beigemischten Additives MWCNT erklärt werden, dessen Partikel länger sind und einen niedrigeren Durchmesser haben, als die Cancarb-Partikel. Aus diesem Grund sind sie nicht so effektiv integriert zwischen den GML im Vergleich zu den Cancarb-Partikeln. Als Folge dieses hohen Expandierungseffektes der Cancarb-Partikeln zwischen den GML kann der niedrigere Wert  $n = 3,0584 \text{ cm}^2 \cdot \text{A}^{-1}$  der Probe K3 (GML AO-2/Cancarb-Ruß (2:1)) erklärt werden, im Vergleich zur Probe K5 (GML AO-2/MWCNT (2:1)). Im Gegensatz zu den  $m$ -Werten, zeigen die  $n$ -Werte eine zunehmende Tendenz mit der Erhöhung des GML-Gehaltes. Da die  $n$ -Werte einen größeren

Einfluss auf den Verlauf einer SSK haben, kann diese Beobachtung damit erklärt werden, dass die GML in der Katalysatorträgerschicht die Massentransportprobleme erhöht.

Zusammenfassend kann behauptet werden, dass bei allen untersuchten MEAs - bei den Anoden-, bei den Kathoden-, sowie bei den Referenz-MEAs, Massentransportprobleme beobachtet werden konnten. Die Erklärung dafür kann mit dem Heißpressvorgang oder mit den nicht optimalen Feuchtebedingungen während der Teststandmessungen, bzw. mit der Ausbildung der Dachziegelstruktur bei den GML-haltigen Proben erklärt werden, die den Transport der Edukte und den Abtransport der Produkte hindert und nicht genug Kontaktpunkte zwischen der Membran und dem Ionomer enthält. Die erschwerten Arbeitsbedingungen an der Kathodenseite während der Sauerstoffreduktion (niedriger pH, oxidierende Bedingungen, hohe und schwankende Potenziale, etc.), können noch zusätzlich zu einer Leistungsminderung führen, wenn sie nicht optimiert werden, mit dem gleichzeitigen Auftritt von stärkeren Massentransportproblemen bei den Kathoden MEAs, wo die GML-Struktur sowie die Perkolation der GML eine wichtige Rolle spielen.

Als Fazit ergibt sich, dass es einen Zusammenhang zwischen den  $m$ -,  $n$ -Werten der Fit-Ergebnisse sowie dem GML-Gehalt der gemessenen Proben gibt.

Eine erhöhte Massentransport-Überspannung bei höheren Stromdichten bedeutet, dass der entstehende Wasserüberschuss an der Kathode die poröse Struktur füllt. Damit wird der Transport von Sauerstoff zu den aktiven katalytischen Stellen behindert oder blockiert. Infolgedessen zeigt die Brennstoffzelle einen starken Leistungsabfall. Bei einer sehr porösen Katalysatorschicht, die aus Mischungen von GML und leitfähigen Kohlenstoffkompositen mit optimalen Porendurchmessern besteht, ist der Transport vom Wasser optimiert. Aus diesem Grund sind die MTH bei diesen Mischungen viel niedriger als bei dem reinen GML oder bei den untersuchten Referenzproben.

Die Abb. 9.70–9.73 zeigen die Kennlinien der hergestellten Kathoden-MEA-kompositen. Die Leistung der Zelle kann durch den ohmschen Widerstand der Protonenaustauscher-Membran und des Ionomers, den Durchtrittswiderstand der Sauerstoffreduktions- und Wasserstoffoxidationsreaktionen, den elektronischen- und Kontaktwiderstände der Gasdiffusionsschichten und des Einzelzellen-Testzubehörs, sowie durch den Massentransport-Widerstand bestimmt werden. Der Wert von  $R$  in der Gleichung 1 beeinflusst unmittelbar den Gesamtwiderstand in der Brennstoffzelle, den anodischen Durchtrittswiderstand, den elektronischen Widerstand des Einzelzellen-Testzubehörs und den Massentransport-Widerstand in den mittleren Stromdichtenbereichen [26]. Er kann experimentell durch das Fitten von Polarisationskurven oder durch Modellierung bestimmt werden. Die Gl. 1 gehört zu den einfachsten Brennstoffzellenmodellen (Nulldimensionale Modelle, 0-D), welche das Polarisationsverhalten mit Hilfe einer einzigen Gleichung beschreiben [25]. Wie oben erwähnt, ist der kathodische Durchtrittswiderstand  $R_{ctr}$  kein Bestandteil von  $R$  aus der Gleichung 1. Um Diffusionshemmungen zu vermeiden, wurde im Weiteren das EIS Spektrum für die Vergleichbarkeit der Pt-Aktivität unter HSO Bedingungen aufgenommen. Aus diesem Grund kann der kathodische Durchtrittswiderstand  $R_{ctr}$  nicht mit den Werten des Gesamtwiderstandes  $R$  verglichen werden, welche aus der Gl.1 abgeleitet wurden. Die Letzteren beziehen sich auf die Werte der Kennlinien und cyclovoltammetrischen Untersuchungen, die unter NSA Bedingungen und bei signifikanten Gasdiffusionshemmungen erhalten wurden.

Je höher der GML-Gehalt der Probe ist, desto höher sind die Massentransporthemmungen und damit auch die  $n$ -Werte. Die Werte von  $n$  haben einen größeren Einfluss auf die MTH als  $m$ . Um die Massentransporthemmungen und damit auch die  $n$ -Werte zu reduzieren, muss die Elektrodenstruktur optimiert, die  $O_2$ -Konzentration und/oder die Temperatur erhöht werden [103].

## 9.8 Untersuchungen der beschleunigten Alterung an den bereits untersuchten MEAs

Um das Langzeitverhalten der bereits vermessenen MEAs vorhersagen zu können, wurden beschleunigte Alterungstests (Accelerated Aging Protocol, AAP) an einigen der vorher vermessenen MEAs durchgeführt. Die AAP-Messungen fanden im selben Brennstoffzellengehäuse statt wie die Teststandmessungen, nur im  $H_2/N_2$ -Betrieb. Die Anode diente hier als Reversible Wasserstoff-Elektrode (reversible hydrogen electrode, RHE), während der Kathode  $N_2$  zugeführt wurde. Die Kathode wurde potentiodynamischen Zyklen im dreieckförmigen Betrieb ausgesetzt. Die Alterungstests bestanden aus 1000 Zyklen in  $H_2/N_2$ -Betrieb. Die ersten 500 Zyklen wurden zwischen den Kathodenpotentialen von 0,4 und 1,4 V vs. RHE durchgeführt, die letzten 500 Zyklen zwischen 0,05 und 1,4 V vs. RHE, bei einer Scangeschwindigkeit von  $1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$  und bei Umgebungsdruck. Die Werte für die Feuchte und für die Temperatur entsprachen den gleichen Werten wie bei den Teststandmessungen.

Die massennormierten Leistungen der Proben K7 (Referenz-MEA 1/JM-UdS) und K8 (Ref. 2/JM-ZBT/Vulcan<sup>®</sup> XC-72) gemessen bei 0,65 V, wurden mit 2% und mit 61% nach den Alterungstests reduziert. Im Gegensatz zu den kommerziellen Standard Pt/C-Kathoden, wurden überraschenderweise die massennormierten Leistungen der AO-2-haltigen GML-Proben mit 2,2% und 13,5% für die Probe K1 (AO-2/Cancarb (1:2)) und K3 (AO-2/Cancarb (2:1)) nach den Alterungstests erhöht. Diese Ergebnisse bedeuten, dass die GML-haltigen Kathoden nicht degradiert sondern nach den AAP-Tests aktiviert werden. Je höher der GML-Gehalt, desto höher ist die Aktivierungsstufe der Probe. Dies kann mit den Wechselwirkungen zwischen den Platin- und Trägerpartikeln erklärt werden, die beim Pt@GML stärker sind als beim Pt@ Vulcan<sup>®</sup> XC-72. Aus diesem Grund ist die Wahrscheinlichkeit einer Pt-Ablösung und der darauffolgenden elektrochemischen Auflösung beim Vulcan-Träger höher, als bei der AO-2-Trägerschicht. Eine Wiederabscheidung der Pt-Partikeln ist auf den GML energetisch stärker begünstigt als auf dem Ruß-Träger. Dieses Phänomen führt zu einer Neuordnung der Pt-Partikeln vom Ruß zum AO-2. Die höhere elektrochemische Stabilität dieser GML-Sorte (wegen der hohen Grafitisierungsstufe) äußert sich in der erhöhten massennormierten Leistung nach den AAP-Tests.

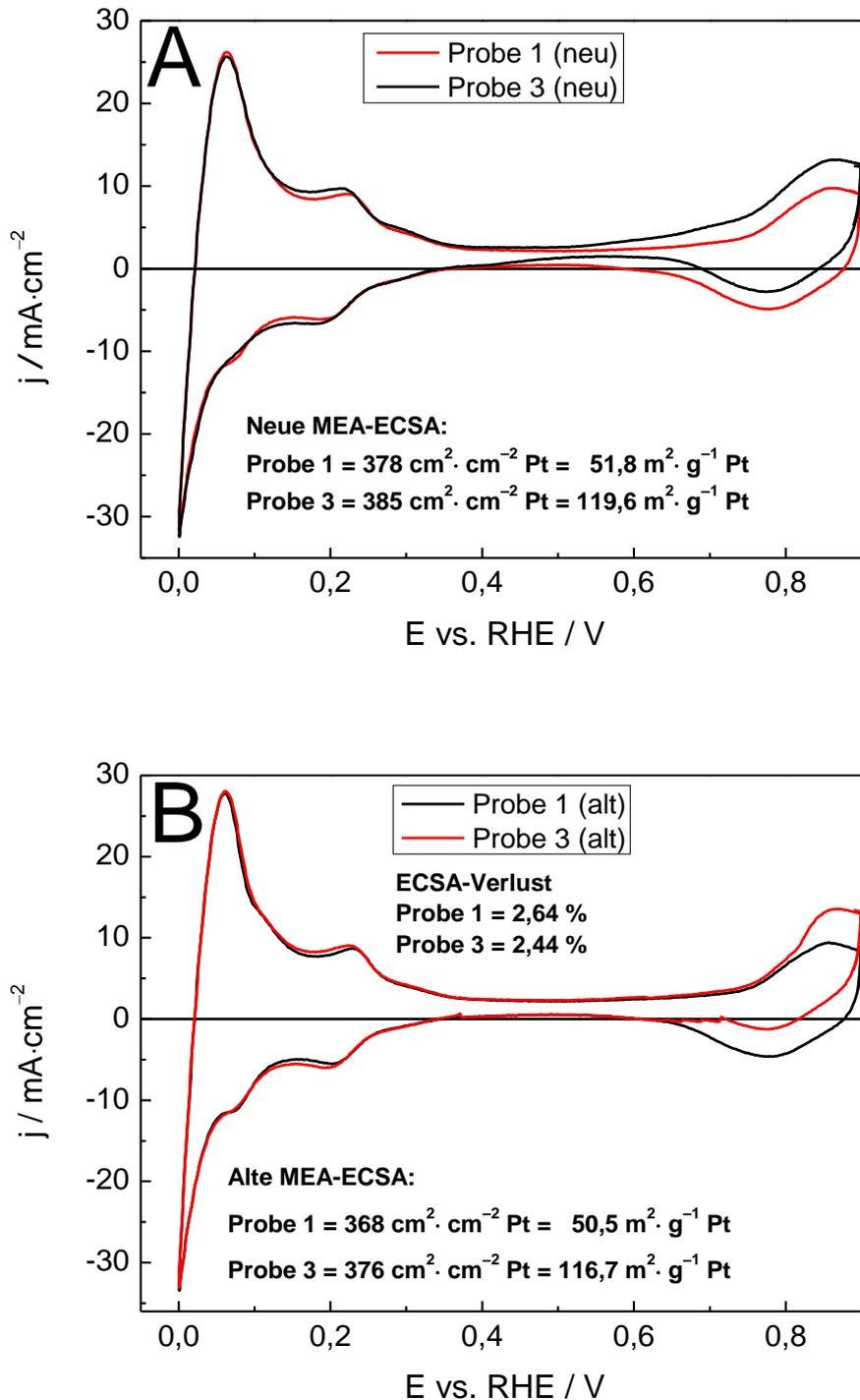
Die massennormierten Leistungen bei 0,65 V wurden für die Proben K2 (AO-2/Cancarb (1:2)), K3 (AO-2/Cancarb (2:1)) und K7 (Referenz 1/JM-UdS), anhand der Polarisationskurven berechnet, die bei hohen (HSO) und bei normalen Stöchiometrien (NSA) gemessen worden sind. Das Verhältnis zwischen den massennormierten Leistungen bei 0,65 V, gemessen bei hohen (HSO) und bei normalen Stöchiometrien (NSA) – ( $P_{\text{HSO}}/P_{\text{NSA}}$ ), könnte als ein phänomenologisches Kriterium für die Gasdiffusionshemmungen in der Kathode verwendet werden. Je höher der Unterschied ist, desto höher sind die Diffusionshemmungen. Die  $P_{\text{HSO}}/P_{\text{NSA}}$ -Werte sind 347%, 454%, und 162% für die Proben K1 (AO-2/Cancarb (1:2)), K3 (AO-2/Cancarb (2:1)) und K7 (Referenz 1/JM-UdS). Dies kann mit der Verwendung der Cancarb-Partikeln erklärt werden, die als Abstandhalter zwischen den GML wirken. Je höher die verwendete Menge an Cancarb, desto niedriger sind die MTH [103].

### 9.8.1 Cyclovoltammetrie zur Bestimmung der verringerten Katalysatoroberfläche

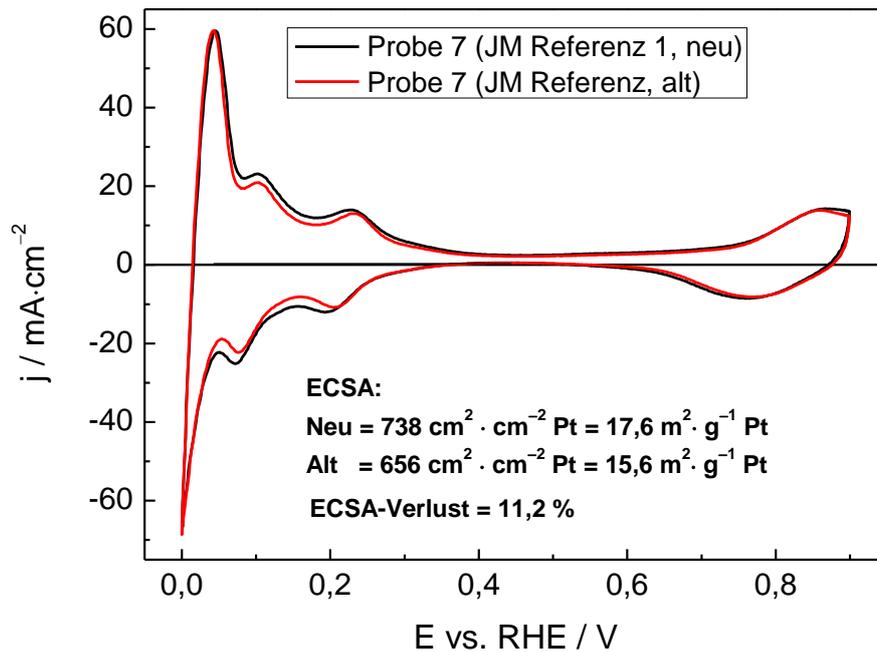
Zur Bestimmung der Verminderung der ECSA (electrochemical surface area) des Katalysators während der Alterungstests wurden vor und nach den Alterungsmessungen CV-Messungen an den vorher vermessenen MEAs durchgeführt. Die in situ CV-Messungen fanden im  $H_2/N_2$ -Betrieb in der Brennstoffzelle statt, wobei der  $N_2$ -Fluss bei näherungsweise 0 gehalten wurde [81]. Die

elektrochemisch aktive Pt-Oberfläche (ECSA) wurde durch die Integration des Wasserstoffadsorptionspeaks bestimmt. Trotz der etwa 2,3fach niedrigeren Pt-Beladung der Probe K3 (AO-2/Cancarb (2:1)), ist die ECSA dieser Probe höher als die der Probe K1 (AO-2/Cancarb (1:2)) und die ECSA des Pt ist mehr als doppelt so hoch (Abb. 9.74, 9.75, 9.76).

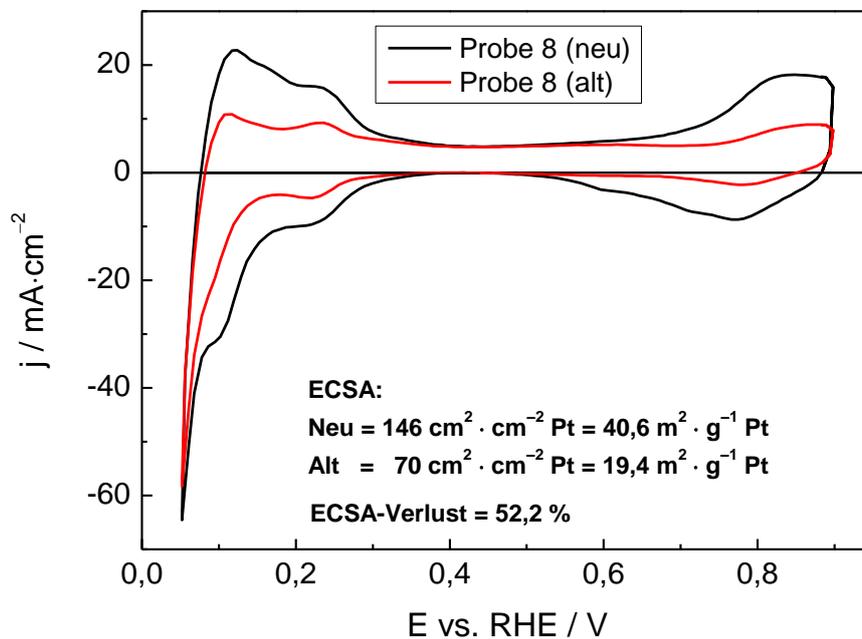
Dieses Verhalten beweist, dass sich die GML auf die Ausbildung einer porösen Dreiphasenzone (DPZ, TPB, three-phase-boundary) positiv auswirken und dadurch den Pt-Verbrauch erhöht.



**Abb. 9.74:** Cyclovoltammogramme der Proben K1 (GML AO-2/Cancarb (1:2)) und K3 (GML AO-2/Cancarb (2:1)), (A) vor den AAP-Messungen und (B) nach den AAP-Messungen



**Abb. 9.75:** Cyclovoltammogramme der Probe K7 (JM-Referenz 1), vor und nach den AAP-Messungen



**Abb. 9.76:** Cyclovoltammogramme der Probe K8 (Referenz 2, Vulcan® XC-72-R), vor und nach den AAP-Messungen

Darüber hinaus wird die Verlustrate der ECSA des Katalysators während der Alterungstests durch die Verwendung der GML stark reduziert. In den Abb. 9.74, 9.75 und 9.76 sind die Verlustraten der ECSA für die Proben K1 (AO-2/Cancarb (1:2)), K3 (AO-2/Cancarb (2:1)), K7 (Referenz 1/JM) und

K8 (Vulcan<sup>®</sup> XC-72-R) dargestellt: 2,64%, 2,44%, 11,2% und 52,2%. Die niedrigsten ECSA-Verluste zeigten die Kathoden mit dem höchsten GML-Gehalt. Die Anwesenheit der GML erhöht erheblich die ECSA des Pt ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  Pt). Sie ist 6,8- und 2,9fach höher bei der Probe K3 (AO-2/Cancarb (2:1)) als bei K7 (Referenz 1/JM) und K8 (Vulcan<sup>®</sup> XC-72-R), bei der gleichen Pt-Beladung wie die Probe K3 (AO-2/Cancarb (2:1)), (Abb. 9.74, 9.75 und 9.76) [103].

### 9.8.2 Wasserstoffdurchtritt

Der Wasserstoffdurchtritt wurde für jede MEA vor und nach dem Alterungstest (accelerated electrochemical aging, AEA) durchgeführt. Die gemessene Stromdichte befand sich im Bereich von  $0,9\text{--}1,1 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$  und zeigte keine steigenden Tendenzen während der Alterungstests. (Abbildungen 9.77 und 9.78). Dieses Verhalten beweist, dass die Wasserstoff-Permeation die Auswertung der elektrochemischen Angaben einer ganzen Zell-MEA nicht beeinflusst [103].

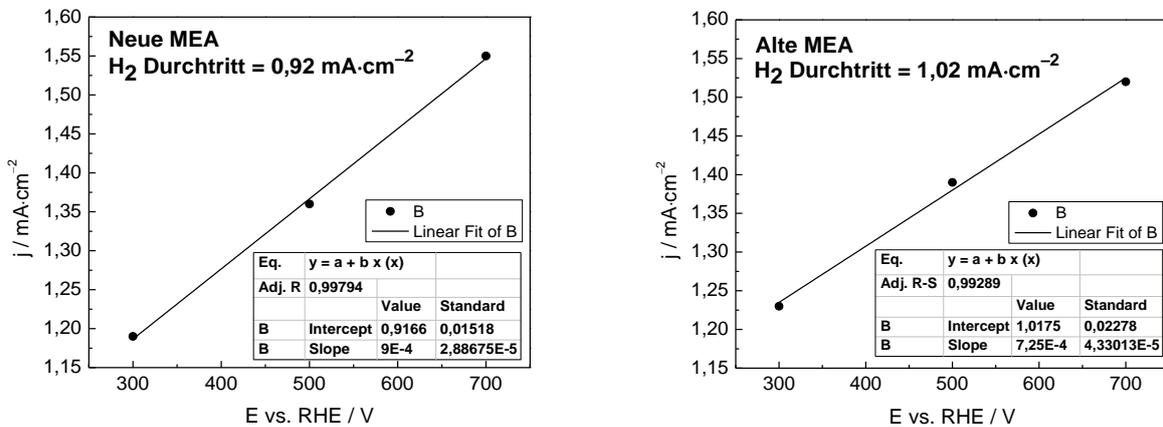


Abb. 9.77: Permeationsmessungen bei einem kommerziellen Standard System (Referenz 1/JM-MEA)

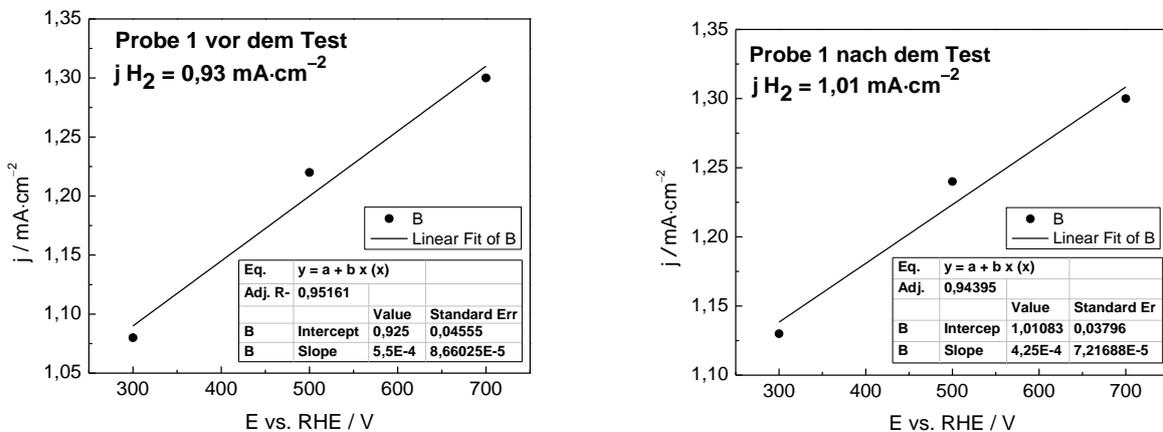


Abb. 9.78: Permeationsmessungen bei der Probe K1 (AO-2/Cancarb (1:2))

### 9.8.3 Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS)

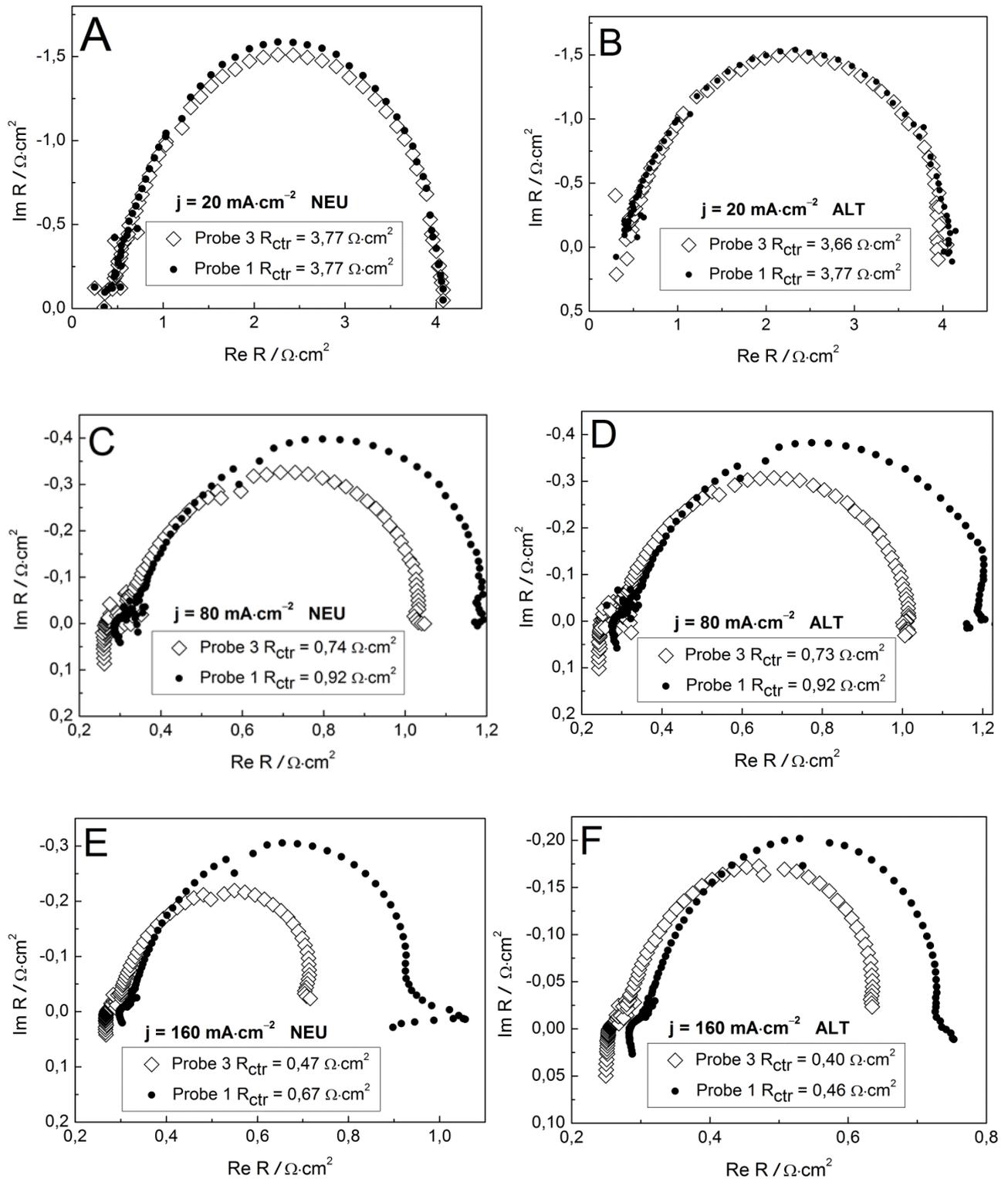
Zur Einschätzung der Kathodenleistung im Aktivierungsbereich der Polarisationskurve wurde das elektrochemische Impedanzspektrum (EIS, Abb. 9.79) bei den Stromdichten von 20 (Abb. 9.79 a, b), 80 (Abb. 9.79 c, d) und 160 mA·cm<sup>-2</sup> (Abb. 9.79 e, f) sowie bei hohen Stöchiometrien (H<sub>2</sub> = 2, O<sub>2</sub> = 9,5 um Diffusionswiderstände zu vermeiden) aufgenommen [99]. Der Durchtrittswiderstand der Kathode wurde durch das Fitten des Spektrums erhalten. Dabei wurden zwei Fit-Modelle verwendet - für 20 mA·cm<sup>-2</sup> (mit der Vernachlässigung der Anodenwirkung, Abb. 8.16 a) sowie für 80 und 160 mA·cm<sup>-2</sup> (berücksichtigend die Anodenwirkung, Abb. 8.16 b).

Tabelle 10 zeigt die kathodischen Durchtrittswiderstände, aus den EIS-Messungen (Abb. 9.79) für die Proben 1 und 3 resultieren, für die neuen und alten MEAs. Alle anderen Komponenten (wie die Zellenhardware, Anode, Membran und Ionomer) sind gleich und die Kathode die gesamte Leistung der Brennstoffzelle bestimmt. Aus diesem Grund kann der kathodische Durchtrittswiderstand als repräsentativer Wert für den elektrokatalytischen Leistungsvergleich betrachtet werden. Um das Phänomen der Diffusion zu vermeiden und hauptsächlich um die Aktivität des Platins zu vergleichen, wurden die Impedanzmessungen unter HSO Bedingungen durchgeführt. Sie können nicht unmittelbar mit den Polarisationskurven und Cyklovoltammogrammen verglichen werden, die unter NSA Bedingungen gemessen wurden. Um den Einfluss der GML-Menge auf die Aktivität und Beständigkeit des Platins zu vergleichen, wurden weiteren EIS-Messungen bei hohen Stöchiometrien (HSO, s. oben Kap. 9.8) und niedrigen (20, 80 und 160 mA·cm<sup>-2</sup>) Stromdichten (Aktivierungsbereich der Polarisationskurve) durchgeführt. Die Impedanzdaten bestätigen die Ergebnisse der Polarisationsmessungen und cyclovoltammetrischen Untersuchungen, welche einen vernachlässigbaren Alterungseffekt hinsichtlich der Leistungen der Proben 1 und 3 nach den AAP-Tests zeigen. Die Ergebnisse der EIS-Messungen deuten darauf hin, dass die Verwendung von GML, trotz der 2,3fach niedrigeren Pt-Beladung der Probe 3, nicht nur die Beständigkeit der Kathode, sondern auch die Aktivität des Platins in den PEMFC-Kathoden wesentlich erhöht. Die Durchtrittswiderstände der Probe K3 (AO-2/Cancarb (2:1)) und der Probe K1 (AO-2/Cancarb (1:2)), die bei Werten in der Nähe des Ruhepotentialwertes, im Aktivierungsbereich (20 mA·cm<sup>-2</sup>) gemessen wurden, sind identisch ( $R_{ctr} = 3,77 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ). Im Weiteren wurden niedrigere  $R_{ctr}$ -Werte für die Probe 3, verglichen zur Probe 1, bei höheren Stromstärken (80 und 160 mA·cm<sup>-2</sup>) gemessen.

**Tabelle 10:** Durchtrittswiderstände erhalten aus den EIS-Messungen der Proben K1 und K3 (beide Proben alt und neu), gemessen bei verschiedenen Stromdichten

Probennummer	$R_{ctr} / \Omega \cdot \text{cm}^2$ gemessen bei 20 mA·cm <sup>-2</sup>	$R_{ctr} / \Omega \cdot \text{cm}^2$ bei 80 mA·cm <sup>-2</sup>	$R_{ctr} / \Omega \cdot \text{cm}^2$ bei 160 mA·cm <sup>-2</sup>
Probe K1_neu	3,77	0,92	0,67
Probe K3_neu	3,77	0,74	0,47
Probe K1_alt	3,77	0,92	0,46
Probe K3_alt	3,66	0,73	0,40

Die Durchtrittswiderstände wurden durch das Fitten der Spektren erhalten, mit der Verwendung des Modells dargestellt in der Abb. 8.15:

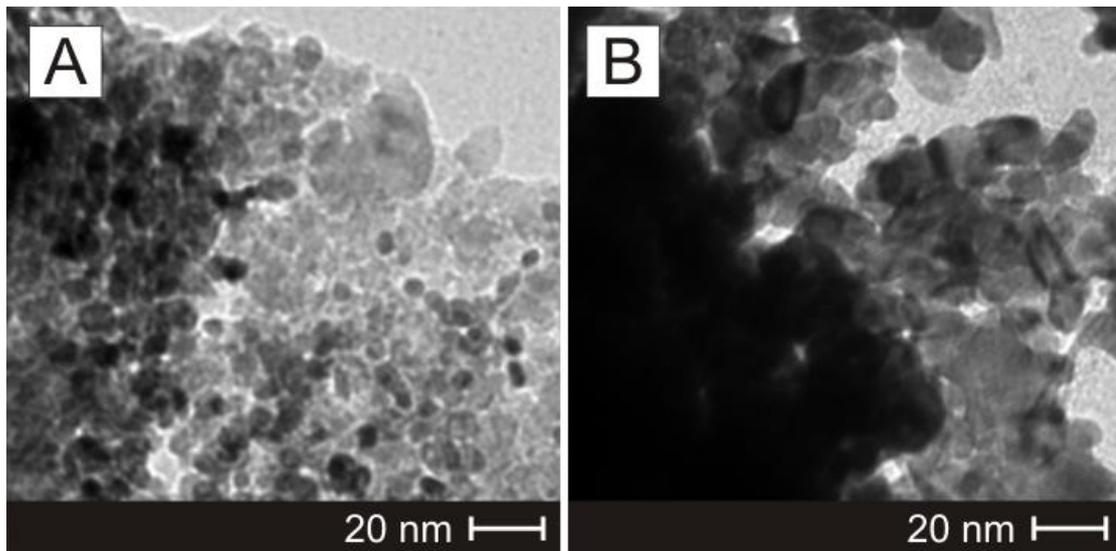


**Abb. 9.79:** Impedanzmessungen vor und nach den Alterungstests an den Proben K1 (AO-2/Cancarb (1:2)) und K3 (AO-2/Cancarb (2:1)), aufgenommen bei verschiedenen Stromdichten

Wie in der Abbildung 9.79 dargestellt ist, zeigte die Probe K3 (AO-2/Cancarb (2:1)), trotz der etwa 2,3fachen niedrigeren Pt-Beladung, identischen Durchtrittswiderstand von  $3,77 \text{ }\Omega\cdot\text{cm}^2$ , wie die Probe K1 (AO-2/Cancarb (1:2)) [103].

#### 9.8.4 Elektronenmikroskopische Charakterisierung der Proben vor und nach den Alterungstests

Das Wachstum und die Ablösung von Katalysatorpartikeln können auf den TEM-Aufnahmen der (Abb.: 9.80.a und 9.80.b) beobachtet werden, welche die kommerzielle Probe K7 (JM-Referenz, beschichtet mit VulcanXC-72-R Ruß), vor (a) und nach (b) den AAP-Tests darstellen. Die Abb. 9.80.b zeigt die Agglomeratbildung nach den Tests.



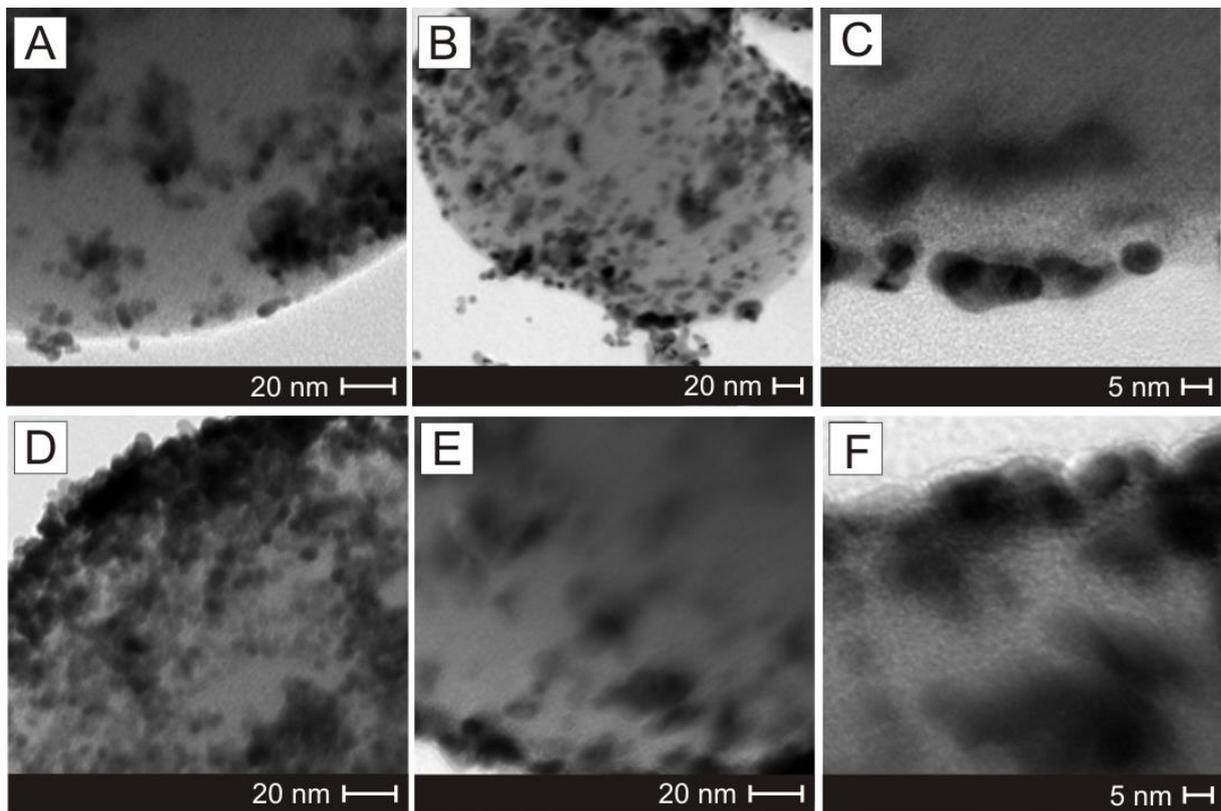
**Abb. 9.80:** TEM-Aufnahmen der Probe K7 (JM-Referenz), (A) vor und (B) nach den AAP Tests

Der Hauptgrund für die Leistungsminderung nach den AAP-Tests ist die Korrosion des Ruß-Katalysatorträgers, die Degradation und das Wachstum sowie die Ablösung und Wiederabscheidung der Platin Katalysatorpartikeln.

Im Gegensatz zu den kommerziellen Referenzproben zeigen die GML/Ruß-Proben K1 (GML/Cancarb (1:2)) und K3 (GML/Cancarb (2:1)) weniger Ablösung, Wachstum und Agglomeration von Partikeln nach den AAP-Tests. Die Partikelgröße und -verteilung der Proben K1 und K3 bleibt ähnlich vor und nach den AAP-Messungen. Dieses Verhalten kann eine mögliche Erklärung sein für den drastisch gesunkenen ECSA-Verlust bei den graphenhaltigen Proben.

Die möglichen Erklärungen dieses Phänomens könnten folgende sein: a) GML verfügt über eine wesentlich höhere Korrosionsstabilität als die Ruß-Sorten, als Folge werden die Abstände zwischen den Pt-Partikeln unverändert bleiben und damit wird die Ablösungsrate des Platins vom GML-Träger reduziert. b) Von den GML findet weniger Platinablösung statt und/oder die abgelösten Platinpartikel werden nicht auf die Membran/Ruß-Oberfläche wiederabgeschieden. c) Die von den Ruß-Abstandhaltern abgelösten Platinpartikel werden hauptsächlich auf die GML-Oberfläche wiederabgeschieden, die groß ist und eine bessere Verteilung der Platinpartikeln ohne Agglomeratbildung ermöglicht. d) Die von den Rußpartikeln abgelösten Pt-Partikel spalten auf und werden nach der Ablösung kleiner. Deren Restrukturierung und Wiederabscheidung findet auf den GML statt, die eine große aktive Oberfläche besitzen. Die Pt-Partikel bilden keine Agglomerate, als Folge wird ihre ECSA größer und bleibt aus diesem Grund fast unverändert nach den AAP-Tests (Abb. 9.81). e) Je mehr Pt-Ablösung stattfindet (die mit der Diffusionsrate des Platins aus der

dichten GML-Struktur in die Membran erklärt werden kann), desto niedriger ist die Konzentration der Pt-Ionen im Elektrolyt. Je niedriger die Konzentrationen sind, desto langsamer ist die Wiederabscheidungsrate des Platins. f) Die GML sind räumlich getrennt, wodurch die Pt-Agglomeration zusätzlich limitiert wird. g) Die Pt-Partikel, die auf die GML abgeschieden wurden, sind stabiler. h) Die Flocken der GML AO-2 fungieren als Kathodenschutzschichten, die praktisch die Mobilität der Pt-Ionen außerhalb der Katalysatorschicht limitieren, wodurch ihre erneute Wiederabscheidung in die Katalysatorschicht stimuliert wird.



**Abb. 9.81:** TEM-Aufnahmen der Probe: K1 (GML AO-2/Cancarb (1:2)), (A) vor und (B), (C) nach den AAP-Tests und der Probe K3 (GML AO-2/Cancarb (2:1)), (D) vor und (E), (F) nach den AAP-Tests

Die Abbildungen könnten auf eine stärkere Adhäsion der Pt-Partikeln auf der GML-Oberfläche hindeuten, wodurch die Migration und Koaleszenz der Pt-Cluster (Smoluchowski-Reifung) unterdrückt wird. In diesem Mechanismus erfolgt die Migration und Koaleszenz der Pt-Cluster, mit der vollständigen Diffusion der Cluster über die Oberfläche sowie mit einer eventuellen Kollision und Zusammenlegung in größere Cluster.

Die oben erwähnten Gründe können die möglichen Erklärungen sein für den niedrigen ECSA-Verlust nach den Alterungstests - 2,44 % für Probe 3. Die Leistung bei 650 mV hat sich, trotz des ECSA-Verlustes, um 13% nach den AAP-Tests erhöht [103].

### 9.8.5 Fazit der Alterungsmessungen

Die GML-Sorte AO-2 wurde als ein hochstabiler Katalysatorträger für die PEMFC-Kathoden erfolgreich eingesetzt. Es wurden ihre positiven Auswirkungen bezüglich des Platinverbrauches und der elektrochemischen Stabilität der Kathode bewiesen (die AAP-Tests wurden nur bei einigen Kathoden-MEAs durchgeführt). Die GML-Kompositen führten zu einer mehr als 9fach höhere massenormierte Leistungsdichte (gerechnet für die Anode und die Kathode) im Vergleich zum kommerziellen Standard. Eine Optimierung des GML/Ruß-Massenverhältnisses führte zu einem erhöhten Pt-Verbrauch, gezeigt durch die 6,8fach höhere massenormierte Leistungsdichte, gemessen bei 650 mV, im Vergleich zur K7/Referenz 1 (JM-Standard) und näherungsweise gleich mit der K7/Referenz 2 (Vulcan<sup>®</sup> XC-72, 40 Gew.-% Pt/C/JM, ZBT). Die Leistungsdichten der (nicht-GML-haltigen) Referenz-MEAs, mit einer ähnlichen Pt-Kathodenbeladung wie bei der leistungsstärksten, GML-haltigen Kathode 3 (AO-2/Cancarb (2:1)), sind mit 61% nach den AAP-Tests gesunken. Bei der 13fach höher beladenen Kathode sind sie mit 2% gesunken. Im Gegensatz zu den Referenz-MEAs zeigte die optimierte GML-haltige Kathode keine elektrochemische Degradation, sondern eine 13% höhere Leistung nach den AAP-Tests. Die erhaltenen Ergebnisse deuten darauf hin, dass das GML AO-2 ein vielversprechender Katalysatorträger für die PEMFC-Kathoden in Bezug auf Katalysatorverbrauch [100] und elektrochemische Stabilität ist.

Die kommerzielle Probe K7 (JM-Referenz, beschichtet mit VulcanXC-72-R Ruß) zeigt Partikelwachstum und -ablösung von Katalysatorpartikeln nach den AAP-Tests (TEM-Aufnahmen (Abb. 9.80.a und 9.80.b) der Probe K7 vor (a) und nach (b) den AAP-Tests). Die Abb. 9.80.b zeigt die Agglomeratbildung nach den AAP-Tests. Der Hauptgrund für die Pt-Degradation ist das Partikelwachstum. Der ECSA-Verlust kann mit der Partikelablösung und deren Wiederabscheidung begründet werden.

Im Vergleich zu den kommerziellen Referenzproben zeigen die GML/Ruß-Proben K1 (GML/Cancarb (1:2)) und K3 (GML/Cancarb (2:1)) ein gegensätzliches Verhalten: weniger Ablösung, Wachstum und Agglomeration von Partikeln nach den AAP-Tests. Die näherungsweise gleich gebliebene Partikelgröße und -verteilung der Proben K1 und K3 vor und nach den AAP-Messungen kann eine mögliche Erklärung sein für den drastisch gesunkenen ECSA-Verlust bei den GML-haltigen Proben.

Die möglichen Erklärungen für den niedrigen ECSA-Verlust und erhöhte massenormierte Leistungsdichte der GML-rußhaltigen Kathoden, gemessen bei 650 mV nach den AAP-Messungen, wurden in diesem Kapitel behandelt [103].

## 10. Diskussion

Ziel der vorliegenden Arbeit war die Verwendung von GML als Katalysatorträger in den PEM-Brennstoffzellen, um die benötigte Katalysatorbelegung auf Gasdiffusionselektroden bei gleichzeitiger Erhöhung der elektrokatalytischen Aktivität zu reduzieren. Ein weiteres Ziel war die Erhöhung der Lebensdauer der Brennstoffzellenelektroden durch die Verwendung von GML-geträgerten Elektrokatalysatoren. Dazu sollte ein verbessertes chemisches und elektrochemisches Verfahren zur Präparation der Katalysatorschichten entwickelt werden. Die so hergestellten nanokristallinen Katalysatorpartikel besitzen eine optimale Partikelgröße und hohe katalytische Leistungsfähigkeit, sind gut verteilt und bilden keine Agglomerate. Als Folge kann die häufige Degradation des Katalysators und des Trägers verlangsamt oder ganz verhindert werden.

Verschiedene GML-Proben von unterschiedlichen Herstellern wurden getestet in Hinsicht auf die Partikelgröße, Partikelverteilung, Dispergierbarkeit und Dispersionsstabilität. GML-geträgerte Platinkatalysatoren wurden mit unterschiedlichen Beladungen für die PEMFC-Anoden und -Kathoden hergestellt. Die ersten AFM-Untersuchungen an GML-Dispersionen zeigten, dass die GML nach dem Verdampfen des Lösungsmittels eine sehr gut geordnete „Dachziegelstruktur“ ausbilden. Diese Ergebnisse deuten darauf hin, dass Brennstoffzellen-GDEs, welche aus diesem Material gefertigt werden, unter realen Betriebsbedingungen eine weniger gute Performance haben könnten, da der Massentransport der Brenngase und Produkte durch die Struktur stark behindert wird.

Die Katalysatorherstellung erfolgte i) chemisch, mittels thermisch induzierter chemischer Reduktion des Precursors mit Ethylenglycol (modifizierte Polyol-Methode) und ii) elektrochemisch durch die potentiostatische Abscheidung des Edelmetallkatalysators mit einer Wasserstoffverzehranoche. Die Größe der hergestellten Katalysatorpartikeln variierte in der Regel zwischen 3–10 nm. Die elektronenmikroskopischen Aufnahmen zeigten eine homogene Verteilung mit relativ geringer Agglomeratbildung.

Nach der chemischen Herstellung erfolgte die Elektrodenherstellung durch die Dispergierung der erhaltenen, GML-geträgerten Precursors in einer Mischung von Wasser und Isopropanol, mit der Zugabe vom Ionomer Nafion<sup>®</sup>. Die so erhaltene GML-Tinte wurde auf eine GDL mittels Rakelverfahren aufgetragen und getrocknet. Bei der elektrochemischen Herstellung wurden die GDEs mit der GML-isopropanol-wasser-ionomerhaltigen Tinte mittels Rakelverfahren beschichtet, getrocknet und anschließend darauf abgeschieden. Die so erhaltenen Anoden/Kathoden wurden mit einer Nafion<sup>®</sup>-Membran und mit einer kommerziellen oder selbst hergestellten Kathode/Anode in einer Heißpresse zu einer MEA verpresst und in einem modularen BZ-Teststand vermessen.

Die ersten MEAs, deren Elektroden mit reinem GML beschichtet wurden, zeigten starke Massentransportprobleme und schlechte Leistungen. Diese Ergebnisse bestätigten die Hypothese, dass Brennstoffzellen-GDEs, welche aus GML gefertigt werden, unter realen Betriebsbedingungen eine schlechte Leistung zeigen. In der Literatur werden die Massentransportprobleme beim Einsatz des reinen GML als Trägermaterial für Brennstoffzellenkatalysatoren beschrieben. In dieser Arbeit wurde als Grund für dieses Phänomen die Ausbildung der oben erwähnten, geordneten „Dachziegelstruktur“ (beobachtet bei den AFM-Untersuchungen an GML-Dispersionen) während der Lösungsmittelverdampfung identifiziert. Wegen der Perkolation der GML nach dem Verdampfen des Lösungsmittels wird der Massentransport der Brenngase und Produkte durch die Struktur stark behindert.

Um die Massentransportprobleme zu optimieren, musste ein Konzept für die Ausbildung einer stark porösen Struktur entwickelt werden. Die Beimischung von elektronisch leitfähigen Kohlenstoffstrukturen (leitfähige Rußpartikel, MWCNTs, expandierter Grafit), die als Abstandhalter zwischen den GML dienen, führte zur Lösung dieses Problems.

Verschiedene Mischungen wurden mit verschiedenen Massenverhältnissen aus GML und leitfähigen Kohlenstoffkompositen, wie Ruß, MWCNTs oder expandierter Grafrit, hergestellt. Die Katalysatorherstellung erfolgte hierbei ebenfalls über ein chemisches sowie durch elektrochemisches Herstellungsverfahren. Die so hergestellten MEAs wurden in einem modularen Teststand vermessen. Es wurde in dieser Arbeit bewiesen, dass die mit GML/Ruß, GML/expandiertem Grafrit und GML/MWCNTs beschichteten Anoden und Kathoden, die eine sehr niedrige Pt-Beladung (MEA mit Anode  $0,25 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$  und Referenz Kathode/MEA mit Kathode  $0,322 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$  Pt und Referenz Anode) haben, ähnlich gute oder bessere Leistungen zeigen, als die kommerziellen Referenzanoden mit einer deutlich höheren Edelmetallbeladung (z. B. Pt-Beladung bei der Referenz 1: Anode  $0,4 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ /Kathode  $4,2 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$  und bei der Referenz 2: Anode  $0,18 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ /Kathode  $0,36 \text{ m}\cdot\text{cm}^{-2}$  Pt). Hierbei wurde die zweite Hypothese bestätigt, dass die Beimischung von leitfähigen Kohlenstoffkompositen zu einer Optimierung der Massentransportprobleme und zu einer erhöhten Leistung der Brennstoffzelle führen. Die leitfähigen Kohlenstoffkompositen wirken als Abstandhalter zwischen der GML, sie ermöglichen damit den Transport der Brenngase und Reaktionsprodukte sowie eine Reduzierung der Pt-Beladung. Die BZ-Elektroden gefertigt aus diesen Materialien zeigen ähnlich gute oder bessere Leistungen, als die kommerziellen Referenzelektroden (Anoden und Kathoden, s. Kap. 9.6.6) mit einer deutlich höheren Edelmetallbeladung.

Es wurde ebenfalls bewiesen (Kap. 9.6.7), dass es in den meisten Fällen eine Korrelation zwischen der erhaltenen Leistung und in situ gemessenem Zellwiderstand gibt. Die GML-Kohlenstoff-Mischungen mit den höchsten Leistungen zeigen die niedrigsten Widerstandswerte. Die hohen Leistungen und niedrigen Widerstandswerte können mit der Ausbildung einer porösen und leitfähigen GML-Kohlenstoff-Netzwerkstruktur erklärt werden, bei der viele Kontaktpunkte entstanden sind.

Die durchgeführten Untersuchungen der beschleunigten Alterung zeigen die positiven Auswirkungen der GML-Sorte AO-2, in Hinsicht auf Platinverbrauch und elektrochemische Stabilität, bei ihrer Verwendung als Katalysatorträger bei den PEMFC-Kathoden. Die GML-Kompositen führten zu einer mehr als 9fach höhere massennormierte (gesamte Pt-Beladung der Anode und der Kathode) Leistungsdichte im Vergleich zum kommerziellen Standard. Die Optimierung des GML/Ruß-Massenverhältnisses führt zu einem erhöhten Pt-Verbrauch und zu einer 6,8fach höheren massennormierten Leistungsdichte, gemessen bei 650 mV, im Vergleich zur Referenz 1 (JM-Standard) und näherungsweise gleich mit der Referenz 2 (Vulcan<sup>®</sup> XC-72, 40 Gew.-% Pt/C von JM). Die Leistungsdichten der (nicht-GML-haltigen) Referenz-MEAs, deren Kathoden ähnliche Pt-Beladungen enthalten, wie die GML-haltigen Kathoden (AO-2/Cancarb (2:1)) mit der höchsten Leistung, sind um 61% nach den AAP-Tests gesunken. Die Leistung der Kathode mit der 13fach höheren Beladung ist um 2% gesunken. Im Gegensatz zu den Referenz-MEAs zeigte die optimierte GML-haltige Kathode keine elektrochemische Degradation, sondern eine 13% höhere Leistung nach den AAP-Tests.

Im Gegensatz zu den kommerziellen Referenzproben zeigen die GML-rußhaltigen Kathoden weniger Ablösung, Wachstum und Agglomeration von Partikeln nach den AAP-Tests (Kap. 9.8.4, TEM Aufnahmen). Diese Beobachtung kann eine mögliche Erklärung sein für den drastisch gesunkenen ECSA-Verlust bei diesen Proben. Die möglichen Erklärungen für den niedrigen ECSA-Verlust und erhöhte massennormierte Leistungsdichte der graphen-rußhaltigen Kathoden, gemessen bei 650 mV nach den AAP-Messungen, wurden in dieser Arbeit (Kap. 9.8.1) ausführlich behandelt. Die erhaltenen Ergebnisse beweisen, dass die GML-Sorte AO-2 als ein hochstabiler Katalysatorträger für PEM-Brennstoffzellen-Kathoden erfolgreich eingesetzt werden kann, in Bezug auf Katalysatorverbrauch und elektrochemische Stabilität.

## 11. Zusammenfassung und Ausblick

Das Ziel dieser Arbeit war die Optimierung der NT-H<sub>2</sub>-PEM-Brennstoffzellen, indem GML als kohlenstoffhaltiger Katalysatorträger in die verwendeten Katalysator-Trägerschichten eingebaut werden. Als Folge soll deren Leitfähigkeit, Oxidationsstabilität und Lebensdauer verbessert werden.

Verschiedene GML-Proben wurden in dieser Arbeit für die elektrochemische Energieumwandlung systematisch untersucht, mit besonderer Hinsicht auf das Gebiet der Brennstoffzellen. Es wurde gezeigt, dass reine GML eine sehr dichte und geordnete Struktur während der Beschichtung der Gasdiffusionslagen bilden. Aus diesem Grund zeigen die hergestellten MEAs eine sehr geringe Leistung.

Um die Leistung der GML-beschichteten MEAs zu erhöhen und die Massentransportprobleme zu optimieren, wurden verschiedene Ruß-, MWCNT- oder andere leitfähige Kohlenstoff-Additive zwischen die GML beigemischt, damit sie als Abstandhalter fungieren und den Transport der Brenngase und Reaktionsprodukte ermöglichen. Die Verwendung der Abstandhalter führt zu einer Erhöhung der verfügbaren Oberfläche der GML, zur Gewährleistung der elektronischen Leitfähigkeit der Edukte und Produkte und zur Optimierung der Massentransportprobleme. Die poröse Struktur der GML/MWCNT-geträgerten Pt oder der GML/Ruß-geträgerten Pt-Katalysatoren gewährleistet eine schnelle Diffusion der Brennstoffe und Reaktionsprodukte von und zu den aktiven Stellen, wo die tatsächliche Reaktion stattfindet, ohne Entstehung von Massentransportproblemen. Die kohlenstoffhaltigen Abstandhalter spielen eine bifunktionelle Rolle in diesem System. Sie gewährleisten erstens einen guten Abstandhalter für die Diffusion der Reaktanten und Produkte und als zweites bauen sie eine immense und leitfähige Netzwerkstruktur auf.

Es existiert ein qualitativer Zusammenhang zwischen der Änderung der Zellwiderstände und der Leistungen der gemessenen MEAs. Aus diesem Grund bewähren sich die Mischungen aus GML/fiberartigen- oder GML/teilchenmäßigen Kohlenstoffstrukturen als vielversprechende Katalysatorträger für Brennstoffzellenanwendungen. Die durchgeführten Untersuchungen zeigen, dass die Gesamtleistungen der kommerziellen BZ-Systeme mit 37% weniger Edelmetallbeladung erreicht werden können bei der Verwendung von GML-haltigen Anoden und mit 89,27% bei den GML-haltigen Kathoden. Die Kostenberechnungen für ein komplettes BZ-System, das auf dieser Technik basiert, ist kompliziert, da aktuell Graphen und Graphen-Materialien nur in kleinen Mengen hergestellt werden (meistens für wissenschaftliche Forschung) und relativ teuer sind (16,04 EUR/g). Der Preis von diesen Materialien würde bei einer Herstellung in größeren Mengen drastisch sinken. Eine Berechnung mit dem aktuellen Platinpreis (41,43 EUR/g) zeigt, dass das Platin für die kommerzielle Anode 16,84 EUR/kW kostet und 10,42 EUR/kW für die, in dieser Arbeit hergestellte Anode kosten würde. Auf Grund dieser Ergebnisse kann damit eine billigere und effektivere Brennstoffzellenherstellung erwartet werden.

Die Anwendung von GML und GML-basierten Materialien auf dem Gebiet der Brennstoffzellen sind im Forschungsstadium. Die Entwicklung von gut kontrollierten Synthesen für GML-, Graphen- und Graphen-Komposit-geträgerten Katalysatoren ist noch in der Entwicklung. Die ersten Ergebnisse sind veröffentlicht. Noch ist viel Forschungsarbeit und ein besseres Verständnis erforderlich, um die Zusammenhänge zwischen dem elektrochemischen Verhalten und der GML- und Graphenstruktur sowie den Wechselwirkungen zwischen den GML-, Graphen- und den Graphen-Komposit-geträgerten Katalysatoren erklären zu können. Ein wesentlicher Teil der zukünftigen Arbeit wird die Entwicklung der am besten geeigneten Methoden für GML-, Graphen- und Graphen-Komposit-geträgerten Katalysatoren für BZ-Anwendungen beinhalten.

Zu den wichtigsten Zielen gehört die Erreichung von guten Leistungen mit niedrigeren Platinbeladungen. Ein weiteres Ziel ist die Entdeckung von neuen Methoden, welche die katalytischen Wirkungen erhöhen und eine weitere Reduzierung der Platinbeladung ermöglichen oder die teuren Edelmetallkatalysatoren mit anderen wirksamen, stabileren und günstigeren Elektrodenmaterialien ganz ersetzen. Dieser "grüne Weg" könnte eine Herausforderung und gleichzeitig eine Perspektive für die nächste Generation bedeuten.

Zusammenfassend kann behauptet werden, dass die in dieser Arbeit entwickelten, chemischen und elektrochemischen Herstellungsmethoden, die Herstellung solcher GML-Komposit-geträgerten Katalysatoren ermöglichen, die eine geringe Partikelgröße besitzen, gleichmäßig und agglomeratfrei verteilt sind, vergleichbare oder bessere Leistungen zeigen, sowie höhere Lebensdauer als die kommerziellen Referenzproben aufweisen.

Bei den hierbei entwickelten Verfahren gibt es noch Optimierungsmöglichkeiten. Diese wurden zum Teil bereits in anderen Projekten untersucht oder werden gerade erforscht. In der vorliegenden Arbeit wurde gezeigt, dass die Morphologie und Struktur des Trägers und der Katalysatorschicht sowie der gesamten GDE die Leistung der ganzen Brennstoffzelle beeinflusst.

Zu den wichtigsten Zielen gehört die Katalysatorherstellung, bei der die verwendeten Precursoren fest an die Oberfläche des Kohlenstoffträgers gebunden und dort elektrochemisch reduziert werden. Dadurch sollte die Partikel- und Agglomeratgröße weiter verringert werden, damit die Precursor-Diffusion effektiver ablaufen kann. Die so hergestellten Partikel befinden sich in der Dreiphasenzone, damit alle Partikeln aktiv sind und die Verluste minimiert werden. Sie bilden keine Agglomerate, sind gut verteilt und ihre Größe liegt im Bereich zwischen 3–10 nm. Als Folge wird die aktive Oberfläche des Katalysators erhöht und die Alterungsprozesse des Katalysators und des Kohlenstoffträgers dadurch verhindert. Hierbei sind noch Optimierungen und Weiterentwicklungen der Abscheidungsverfahren notwendig. Aufbauend könnte die elektrochemische Katalysatorherstellung auf GML-Komposit-geträgerte Substraten, besonders für die Kathoden, weiter optimiert und untersucht werden.

Auf die vorliegende Arbeit aufbauend können weitere Stabilitätstests und Langzeituntersuchungen bei den hergestellten MEAs über 1000 Zyklen durchgeführt werden, um die Stabilität der hergestellten Elektroden zu überprüfen. Ein wichtiger Punkt wäre die Betrachtung der Korrosion bei verschiedenen Katalysatorbelegungen, weiterer Trägermaterialien und deren Mischungen mit unterschiedlichen Träger-Zusammensetzungen.

## 12. Anhang

### 12.1 Literaturverzeichnis

- [1] S. Geitmann,  
Wasserstoff und Brennstoffzellen: Die Technik von morgen,  
2004, Hydrogeit Verlag, Auflage 2, Oberkrämer.
- [2] D. Seeger,  
Brennstoffzelle - Preistreiber Platin beim Wasserstoffauto,  
[http://bizzenergytoday.com/preistreiber\\_platin\\_beim\\_wasserstoffauto](http://bizzenergytoday.com/preistreiber_platin_beim_wasserstoffauto) [Juli 2015].
- [3] H.S. Kim, N.P. Subramanian, B.N. Popov,  
Preparation of PEM fuel cell electrodes using pulse electrodeposition,  
Journal of Power Sources 2004,138 (1–2), 14–24.
- [4] N. Saibuathong, Y. Saejeng, K. Pruksathorn, M. Hunsom, N. Tantavichet,  
Catalyst electrode preparation for PEM fuel cells by electrodeposition,  
Journal of Applied Electrochemistry 2010, 40 (5), 903–910.
- [5] J. Mitzel, F. Arena, H. Natter, T. Walter, M. Batzer, M. Stefener,  
Electrodeposition of PEM fuel cell catalysts by the use of a hydrogen depolarized anode,  
International Journal of Hydrogen Energy 2012, 37, 6261–67.
- [6] A. Heinzl, F. Mahlendorf, J. Roes,  
Brennstoffzellen,  
2006, C.F. Müller Verlag, Heidelberg.
- [7] A. Khammas,  
Das Buch der Synergie,  
<http://www.buch-der-synergie.de> [Juli 2015].
- [8] H. Schmidt-Walter,  
Brennstoffzellen in der Raumfahrt,  
<http://schmidt-walter.eit.h-da.de/WBZ/raumfahrt1.pdf> [Juli 2015].
- [9] R. Hempelmann,  
Energietechnik Vorlesung.
- [10] W. Vielstich, A. Lamm, H.A. Gasteiger,  
Handbook of Fuel Cells,  
2003, John Wiley & Sons Ltd., West Sussex.
- [11] A. Bergmann, D. Gerteisen, T. Kurz,  
Modelling of CO poisoning and its dynamics in HTPEM fuel cells,  
Fuel Cells 2010, 10 (2), 278–287.
- [12] H. Liu, J. Zhang,  
Electrocatalysis of direct methanol fuel cells,  
2009, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.
- [13] Serenergy A/S,  
HT PEM basics,  
<http://serenergy.com/technology/ht-pem-basics/> [Juli 2015].
- [14] W. Vielstich, A. Lamm, H.A. Gasteiger,  
Handbook of Fuel Cells,  
2005, Volume 3, Part I, John Wiley & Sons Ltd., West Sussex.

- [15] T. Arlt,  
Methodische Untersuchung von Alterungseffekten an Brennstoffzellen mittels Synchrotronradiografie und -tomografie,  
Dissertation Berlin 2012, Institut für Angewandte Materialforschung.
- [16] Bundesministerium für Verkehr, Innovation und Technologie,  
Wasserstoffspeicher-Verkehrstechnologien,  
<https://www2.ffg.at/verkehr/projekte.php?id=1133&lang=de...> [Juli 2015].
- [17] H. Nakamoto, M. Watanabe,  
Brønsted acid-base ionic liquids for fuel cell electrolytes,  
Chemical Communications 2007, 24, 2539–254.
- [18] L. Wang, S.G. Advani, A.K. Prasad,  
Ionic liquid-based composite membrane for PEMFCs operating under low relative humidity conditions,  
Electrochemical and Solid-State Letters 2012, 15 (4), B44–B47.
- [19] S.Y. Lee, A. Ogawa, M. Kanno, H. Nakamoto, T. Yasuda, M. Watanabe,  
Nonhumidified intermediate temperature fuel cells using protic ionic liquids,  
Journal of the American Chemical Society 2010, 132 (28), 9764–9773.
- [20] S.Y. Lee, T. Yasuda, M. Watanabe,  
Fabrication of protic ionic liquid/sulfonated polyimide composite membranes for non-humidified fuel cells,  
Journal of Power Sources 2010, 195 (18), 5909–5914.
- [21] H. Nakamoto, A. Noda, K. Hayamizu, S. Hayashi, H. Hamaguchi, M. Watanabe,  
Proton-conducting properties of a Brønsted acid-base ionic liquid and ionic melts consisting of bis(trifluoromethanesulfonyl)imide and benzimidazole for fuel cell electrolytes,  
Journal of Physical Chemistry C 2007, 111 (3), 1541–1548.
- [22] K. Ledjeff-Hey, F. Mahlendorf, J. Roes,  
Brennstoffzellen - Entwicklung, Technologie, Anwendung,  
2001, C.F. Müller Verlag, Heidelberg.
- [23] Netzwerk Brennstoffzelle und Wasserstoff NRW,  
Brennstoffzellen, Wirkungsgrad und Gesamtsystem,  
<http://www.brennstoffzelle-nrw.de> [Juli 2015].
- [24] Universität des Saarlandes,  
Praktikumsskript Brennstoffzellen.
- [25] A.Z. Weber, J. Newman,  
Modeling transport in polymer-electrolyte fuel cells,  
Chemical Reviews 2004, 104, 4679–4726.
- [26] J. Kim, S.M. Lee, S. Srivansan,  
Modeling of proton exchange membrane fuel cell performance with an empirical equation,  
Journal of Electrochemical Society 1995, 142 (8), 2670–2674.
- [27] C. Walkowiak, M. Müller,  
Wasserstofftechnik und Brennstoffzellen - Proton exchange membrane fuel cell (PEMFC),  
Referat FH Darmstadt 2005, Mechatronik.
- [28] Y.S. Li, T.S. Zhao, J.B. Xu, S.Y. Shen, W.W. Yang,  
Effect of cathode micro-porous layer on performance of anion-exchange membrane direct ethanol fuel cells,  
Journal of Power Sources 2011, 196, 1802–1807.

- [29] V. Keller,  
Gasdiffusionselektroden für PEM Brennstoffzellen durch In Situ-Elektrodeposition,  
Dissertation Saarbrücken 2009.
- [30] T.J. Schmidt, M. Noeske, H.A. Gasteiger, R.J. Behm, P. Britz, H. Bönnemann,  
PtRu alloy colloids as precursors for fuel cell catalysts, a combined XPS, AFM, HRTEM,  
and RDE study,  
Journal of Electrochemical Society 1998, 145 (3), 925–931.
- [31] M. Söhn,  
Kohlenstoff-Nanoröhrchen als Elektrodenmaterial für PEM-Brennstoffzellen,  
Dissertation Darmstadt 2010.
- [32] T. Freya, M. Linardi,  
Effects of membrane electrode assembly preparation on the polymer electrolyte membrane  
fuel cell performance,  
Electrochimica Acta 2004, 50, 99–105.
- [33] M.S. Wilson, J.A. Valerio, S. Gottesfeld,  
Low platinum loading electrodes for polymer electrolyte fuel cells fabricated using  
thermoplastic ionomers,  
Electrochimica Acta 1995, 40 (3), 355–363.
- [34] C.H. Hamann, W. Vielstich,  
Elektrochemie,  
1998, Wiley-VCH, Weinheim.
- [35] G. Hoogers,  
Fuel Cell Technology Handbook,  
2003, CLC Press LLC, New York.
- [36] C.H. Wang, H.Y. Du, Y.T. Tsai, C.P. Chen, C.J. Huang, L.C. Chen, K.H. Chen, H.C. Shih,  
High performance of low electrocatalysts loading on CNT directly grown on carbon cloth for  
DMFC,  
Journal of Power Sources 2007, 171 (1) 55–62.
- [37] J. Shim, K.Y. Joung, J.H. Ahn, W.M. Lee,  
Carbon-supported platinum nanoparticles synthesized by plasma-chemical reduction  
method for fuel cell applications,  
Journal of the Electrochemical Society 2007, 154, B165–B169.
- [38] E.V. Spinace, A.O. Neto, T.R.R. Vasconcelos, M. Linardi,  
Electro-oxidation of ethanol using PtRu/C electrocatalysts prepared by alcohol-reduction  
process,  
Journal of Power Sources 2004, 137 (1), 17–23.
- [39] H.S. Wang, C. Wingender, H. Baltruschat, M. Lopez, M.T. Reetz,  
Methanol oxidation on Pt, PtRu, and colloidal Pt electrocatalysts: a DEMS study of product  
formation,  
Journal of Electroanalytical Chemistry 2001, 509, 163–169.
- [40] T.C. Deivaraj, J.Y. Lee,  
Preparation of carbon-supported PtRu nanoparticles for direct methanol fuel cell  
applications - a comparative study,  
Journal of Power Sources 2005, 142 (1–2), 43–49.
- [41] M. Roming,  
Nanoskalige Phosphate - von anorganischen Metallphosphaten zu anorganisch-  
organischen Hybriden,  
Dissertation Karlsruhe 2009, Fakultät für Chemie und Biowissenschaften.

- [42] M. Watanabe, M. Uchida, S. Motoo,  
Preparation of highly dispersed Pt+Ru alloy clusters and the activity for the electrooxidation of methanol,  
Journal of Electroanalytical Chemistry 1987, 229, 395–406.
- [43] A. Pozio, R.F. Silva, M. De Francesco, F. Cardellini, L. Giorgi,  
Erratum to “A novel route to prepare stable Pt-Ru/C electrocatalysts for polymer electrolyte fuel cell”,  
Electrochimica Acta 2003, 48 (11), 1625–1625.
- [44] J.H. Choi, K.W. Park, I.S. Park, W.H. Nam, Y.E. Sung,  
Methanol electro-oxidation and direct methanol fuel cell using Pt/Rh and Pt/Ru/Rh alloy catalysts,  
Electrochimica Acta 2004, 50 (2), 787–790.
- [45] M.S. Löffler,  
Elektrochemische Herstellung nanokristalliner Platin-Katalysatoren für Polymermembran-Brennstoffzellen,  
Dissertation Saarbrücken 2003.
- [46] V. Keller, H. Natter, R. Hempelmann, M. Lopez,  
Verfahren zur elektrochemischen Abscheidung von Katalysatorpartikeln auf kohlefaserhaltigen Substraten sowie Vorrichtung dafür,  
EP Patent 2007, EP1961841 A.
- [47] J. Mitzel,  
Gasdiffusionselektroden für PEM Brennstoffzellen mittels elektrochemischer Abscheidungsverfahren,  
Dissertation Saarbrücken 2012.
- [48] J.O. Robles, J.R. Regalbuto,  
The engineering of Pt/carbon catalyst preparation for application on proton exchange fuel cell membrane (PEFCM),  
Progress Report REU 2004 Catalysis Laboratory, University of Illinois, Chicago 2004.
- [49] R. Hempelmann, M.S. Löffler, H. Schmitz, H. Natter, J. Divisek,  
PCT Patent 2001, WO 02/13301 A.
- [50] M.S. Löffler,  
Elektrochemische Herstellung und Charakterisierung nanokristalliner Platin-Katalysatoren für die DMFC,  
Diplomarbeit Saarbrücken, 2000.
- [51] M.S. Löffler, B. Gross, H. Natter, R. Hempelmann, T. Krajewski, J. Divisek,  
Synthesis and characterization of catalyst layers for direct methanol fuel cell applications,  
Physical Chemistry Chemical Physics 2001, 3 (3), 333–336.
- [52] M.S. Löffler, H. Natter, R. Hempelmann, K. Wippermann,  
Preparation and characterisation of Pt-Ru model electrodes for the direct methanol fuel cell,  
Electrochimica Acta 2003, 48, 3047–3051.
- [53] T. Hibino, S.Q. Wang, S. Kakimoto, M. Sano,  
One-chamber solid oxide fuel cell constructed from an YSZ electrolyte with a Ni anode and LSM cathode,  
Solid State Ionics 2000, 127 (1–2), 89–98.
- [54] V. Keller, H. Natter, R. Hempelmann,  
An seiner Oberfläche mit metallischen Nanopartikeln versehenes ultrahydrophobes Substrat, Verfahren zu dessen Herstellung und Verwendung desselben,  
DE Patent 2007, DE102007033753 A1.

- [55] J.C. Meier, C. Galeano, S. Mezzavilla, C. Baldizzone, F. Schüth, K.J.J. Mayrhofer, Eine neue Klasse aktiver und hochstabiler Brennstoffzellenkatalysatoren, Max-Planck-Institut für Eisenforschung GmbH, Forschungsbericht 2014, Jahrbuch 2014, [www.mpg.de](http://www.mpg.de) › Startseite › Forschung › Jahrbücher › Jahrbuch 2014 [Juli 2015].
- [56] Y. Shao, J. Liu, Y. Wang, Y. Lin, Novel catalyst support material for PEM fuel cells: current status and future prospects, *Journal of Materials Chemistry* 2009, 19, 46–59.
- [57] E. Antolini, Graphene as a new carbon support for low-temperature fuel cell catalysts, *Applied Catalysis B: Environmental* 2012, 123–124, 52–68.
- [58] F. Capuccio, I. Radev, V. Peinecke, Die Oberfläche macht's - Neuartige nanoskalige Elektrokatalysatoren für PEM-Brennstoffzellen, *NanoEnergie - Universität Duisburg -Essen* 2013, 8, 13–14.
- [59] B. Trauzettel, Von Graphit zu Graphen, *Physik Journal* 2007, 6 (7), 39–44.
- [60] A.K. Geim, K.S. Novoselov, The rise of graphene, *Nature Materials* 2007, 6, 183–191.
- [61] T. Seyller, Graphen: ein neues Material für die Elektronik, [www.graphene.nat.uni-erlangen.de/graphen.htm](http://www.graphene.nat.uni-erlangen.de/graphen.htm) [Juli 2015].
- [62] K. Balasubramanian, M. Burghard, Chemie des Graphens, *Chemie in unserer Zeit* 2011, 45, 240–249.
- [63] K.S. Novoselov, A.K. Geim, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva, A. Firsov, Electric field effect in atomically thin carbon films, *Science* 2004, 306, 666–669.
- [64] U. Khan, A. O'Neil, M. Lotya, S. De, J.N. Coleman, High-concentration solvent exfoliation of graphene, *Small* 2010, 6, 864–864.
- [65] W.S. Hummers, R.E. Offeman, Preparation of Graphitic Oxide, *Journal of the American Chemical Society* 1958, 80 (6), 1339–1339.
- [66] Y.W. Zhu, S. Murali, W.W. Cai, X.S. Li, J.W. Suk, J.R. Potts, R.S. Ruoff, Graphene and graphene oxide: Synthesis, properties and applications, *Advanced Materials* 2010, 22, 3906–3924.
- [67] D. Yang, A. Velamakanni, G. Bozoklu, S. Park, M. Stoller, R.D. Piner, S. Stankovich, I. Jung, D.A. Field, C.A. Ventrice, R.S. Ruoff, Chemical analysis of graphene oxide films after heat and chemical treatments by X-ray photoelectron and Micro-Raman spectroscopy, *Carbon* 2009, 47 (1), 145–152.
- [68] X. Li, W. Cai, J. An, S. Kim, J. Nah, D. Yang, R. Piner, A. Velamakanni, I. Jung, E. Tutuc, S.K. Banerjee, L. Colombo, R.S. Ruoff, Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils, *Science* 2009, 324, 1312–1314.

- [69] Z.Z. Sun, Z. Yan, J. Yao, E. Beitler, Y. Zhu, J.M. Tour, Growth of graphene from solid carbon sources, *Nature* 2010, 468 (7323), 549–552.
- [70] J.M. Cai, P. Ruffieux, R. Jaafar, M. Bieri, T. Braun, S. Blankenburg, M. Muoth, A.P. Seitsonen, M. Saleh, X.L. Feng, K. Müllen, R. Fasel, Atomically precise bottom-up fabrication of graphene nanoribbons, *Nature* 2010, 466 (7305), 470–473.
- [71] P. Kissel, R. Erni, W.B. Schweizer, M.D. Rossell, B.T. King, T. Bauer, S. Götzinger, A.D. Schlüter, J. Sakamoto, A two-dimensional polymer prepared by organic synthesis, *Nature Chemistry* 2012, 4, 287–291.
- [72] J. Gao, F. Liu, Y. Liu, N. Ma, Z. Wang, X. Zhang, Environment-friendly method to produce graphene that employs vitamin C and amino acid, *Chemistry of Materials* 2010, 22 (7), 2213–2218.
- [73] P. Kissel, R. Erni, W.B. Schweizer, M.D. Rossell, B.T. King, T. Bauer, S. Götzinger, A.D. Schlüter, J. Sakamoto, A two-dimensional polymer prepared by organic synthesis, *Nature Chemistry* 2012, 4, 287–291.
- [74] S. Eilers, Strukturelle und elektronische Eigenschaften von Nanographen-Graphen-Systemen sowie Schnitt- und Faltverhalten von Graphen, Dissertation 2013, <http://edoc.hu-berlin.de/dissertationen/eilers-stefan-2013-04-05/PDF/eilers.pdf> [Juli 2015].
- [75] B. Dumé, J. Tyrrell, 20 things you can do with graphene, [www.mse.ucr.edu/graphene.pdf](http://www.mse.ucr.edu/graphene.pdf) [Juli 2015], *Physics World*, Focus on: Nanotechnology June 2012, 11-14.
- [76] All in the graphene family - A recommended nomenclature for two-dimensional carbon materials, *Carbon* 2013, 65, 1–6.
- [77] Universität des Saarlandes, Praktikumsskript Cyclovoltammetrie.
- [78] A. Essalik, K. Amouzegar, O. Savadogo, Quantitative determination of dispersed platinum in carbon by cyclic voltammetry, *Journal of Applied Electrochemistry* 1995, 25 (4), 404–407.
- [79] K. Yamamoto, D.M. Kolb, R. Kötz, G. Lehmpfuhl, Hydrogen adsorption and oxide formation on platinum single crystal electrodes, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 1979, 96 (2), 233–239.
- [80] C.L. Green, A. Kucernak, Determination of the platinum and ruthenium surface areas in platinum-ruthenium alloy electrocatalysts by underpotential deposition of copper. I. Unsupported catalysts, *Journal of Physical Chemistry B* 2002, 106 (5), 1036–1047.
- [81] R.N. Carter, S.S. Kocha, F.T. Wagner, M. Fay, H.A. Gasteiger, Artifacts in measuring electrode catalyst area of fuel cells through cyclic voltammetry, *ECS Transactions* 2007, 11 (1) 403–410.

- [82] J. Divisek, H.F. Oetjen, V.M. Schmidt,  
Verfahren zur Herstellung einer Elektroden-Festelektrolyt-Einheit mit einer katalytisch  
aktiven Schicht,  
DE Patent 1997, DE19720688 C1.
- [83] B. Dippel,  
Raman Spektroskopie,  
[www.raman.de](http://www.raman.de) [Juli 2015].
- [84] T. Kaspar,  
Graphen-abgeleitete Materialien,  
Dissertation Friedrich-Schiller-Universität Jena 2010.
- [85] H. Natter, T. Krajewski, R. Hempelmann,  
Nanocrystalline palladium by pulsed electrodeposition,  
Bericht der Bunsengesellschaft, Physical Chemistry 1996, 100, 55–64.
- [86] S.L. Flegler, J.W. Heckman, K.L. Klomparens, L. Karen,  
Elektronenmikroskopie: Grundlagen - Methoden - Anwendungen,  
Spektrum Akademischer Verlag 1995, Heidelberg.
- [87] Universität Regensburg,  
Funktion Elektronenmikroskop,  
<http://www.uni-regensburg.de/Fakultaeten/Medizin/Pathologie/EMLabor/sites/funktion.htm>  
[Juli 2015].
- [88] Universität des Saarlandes, Zentrum für Nanoanalytik,  
Das Rasterlektronenmikroskop,  
<http://cfn.physik.uni-saarland.de/rasterelektronen.php> [Juli 2015].
- [89] M. Sato, Y. Ose, S. Fukuhara, H. Todokoro, M. Ezumi,  
Scanning electron microscope,  
Patent 1997 US5608218 A.
- [90] TAZ GmbH,  
Fachinfo/Grundlagen/AFM,  
[http://www.tazgmbh.com/fachinfo\\_grundlagen\\_afm.htm](http://www.tazgmbh.com/fachinfo_grundlagen_afm.htm) [Juli 2015].
- [91] E. Jennings Taylor, M.E. Inman,  
Electrodeposition of catalytic metals using pulsed electric fields,  
Patent 2000, US6080504 A.
- [92] J. McBreen,  
Voltammetric studies of electrodes in contact with ionomeric membranes,  
Journal of the Electrochemical Society 1965, 132, 1112–1116.
- [93] H. Natter, V. Annel, J. Mitzel, R. Hempelmann, M. Stefener,  
Elektrochemische Abscheidung von nanoskaligen Katalysatorpartikeln,  
Patent 2011, DE102010035592A1, WO2012025209 A2.
- [94] A. Marinkas, F. Arena, J. Mitzel, G.M. Prinz, A. Heinzl, V. Peinecke, H. Natter,  
Graphene as catalyst support: The influences of carbon additives and catalyst preparation  
methods on the performance of PEM fuel cells,  
Carbon 2013, 58, 139–150.
- [95] Universität des Saarlandes,  
Praktikumsskript Impedanzspektroskopie.
- [96] G. Janssen, E. Sitters, A. Pfrang,  
Proton-exchange-membrane fuel cells durability evaluated by load-on/off cycling,  
Journal of Power Sources 2009, 191 (2), 501–509.

- [97] B. Lutter, M. Heinen, V. Peinecke,  
Versuchsplanung und Standardmesszelle zur umfassenden Charakterisierung von MT-  
PEM Brennstoffzellen,  
Vortrag, 4. Workshop AIF-Brennstoffzellenallianz Zentrum ZBT 2011, Duisburg.
- [98] S.J. Campbell, D.C. Kelly, T.E. Peacock,  
Graphite: The ultimate large aromatic molecule,  
Australian Journal of Chemistry 1989, 42, 479–488.
- [99] J.B. Hou,  
Electrochemical impedance investigation of proton exchange membrane fuel cells  
experienced subzero temperature,  
Journal of Power Sources 2007, 171, 610–616.
- [100] S. Srivansan, E.A. Ticianelli, C.R. Derouin, A. Redondo,  
Advances in solid polymer electrolyte fuel cell technology with low-platinum-loading  
electrodes,  
Nasa Conference Publication, Journal of Power Sources 1998, 22 (3–4), 191–447.
- [101] L.M. Malard, M.A. Pimenta, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus,  
Raman spectroscopy in graphene,  
Physics Reports 2009, 473, 51–87.
- [102] A.H. Castro Neto, F. Guinea, N.M.R. Peres, K.S. Novoselov, A.K. Geim,  
The electronic properties of graphene,  
Reviews of Modern Physics 2009, 81 (109), 1–55.
- [103] A. Marinkas, R. Hempelmann, A. Heinzl, V. Peinecke, I. Radev, H. Natter,  
Enhanced stability of multilayer graphene-supported catalysts for polymer electrolyte  
membrane fuel cell cathodes,  
Journal of Power Sources 2015, 295, 79–91.

## 12.2 Veröffentlichungen

### Vorträge

- Graphen als Katalysatorträger für Brennstoffzellenanwendungen, A. Marinkas, H. Natter, V. Peinecke, A. Heinzl, G. Prinz, A. Lorke, Projekttreffen Oktober 2011, ZBT/Duisburg.
- Graphene as Catalyst Support for Fuel Cell Applications, A. Marinkas, H. Natter, V. Peinecke, Electrochemistry for surface modification and analysis: environmental and energy issues, 29. 11. 2013, Nancy/France.

### Poster

- Graphene as Catalyst Support in Fuel Cells, A. Marinkas, H. Natter, R. Hempelmann, F. Arena, G. Prinz, International Workshop Electrocatalysis 2012, Saarbrücken.
- Graphene as Catalyst Support for Fuel Cell Applications, A. Marinkas, H. Natter, R. Hempelmann, F. Arena, G. Prinz, Graphene Week 2012, Delft/Holland.
- Graphene as Catalyst Support for Fuel Cell Applications, A. Marinkas, H. Natter, R. Hempelmann, F. Arena, G. Prinz, Electrochemistry 2012, München.
- Graphene as Catalyst Support for Fuel Cell Applications, A. Marinkas, H. Natter, F. Arena, Workshop Energie 2012, Karlsruhe.
- Production of Fuel Cell Catalysts by Electrodeposition, A. Marinkas, H. Natter, F. Arena, D. Durneata, V. Peinecke, Wissenschaftsforum 2013, Darmstadt.

### Referierte Veröffentlichungen

- Graphene as catalyst support: The influences of carbon additives and catalyst preparation methods on the performance of PEM fuel cells, A. Marinkas, F. Arena, J. Mitzel, G. M. Prinz, A. Heinzl, V. Peinecke, H. Natter, Carbon 2013, 58, 139–150.
- Enhanced stability of multilayer graphene-supported catalysts for polymer electrolyte membrane fuel cell cathodes, A. Marinkas, R. Hempelmann, A. Heinzl, V. Peinecke, I. Radev, H. Natter, Journal of Power Sources 2015, 295, 79–91.

## Danksagung

Diese Arbeit wurde vom Bundesministerium für Bildung und Forschung im Rahmen des WING-Programmes (Einsatz von Graphenen in der Energietechnik - Lithiumbatterien und Brennstoffzellen - LiBZ) finanziell unterstützt. Sie wurde unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Rolf Hempelmann an der Universität des Saarlandes im Fachbereich Physikalische Chemie und in Kooperation mit unseren Projektpartnern ZBT Duisburg, Universität Duisburg-Essen und MPIP Mainz angefertigt.

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen Personen bedanken, die zum Gelingen meiner Dissertation beigetragen und mich dabei unterstützt haben.

Herrn Prof. Dr. Rolf Hempelmann danke ich besonders für die Möglichkeit der Forschung in seinem Arbeitskreis, für seine großzügige Unterstützung während meiner Arbeit, für die interessante Themenstellung, wertvolle Diskussionen und Anregungen, für die finanzielle Unterstützung, die teure Forschung und experimentelle Ausrüstung, die das Gelingen meiner Arbeit ermöglichten,

Herrn Dr. Harald Natter für seine Unterstützung und Geduld bei unzähligen fachlichen und projektbezogenen Fragen, für seine Hilfsbereitschaft, Anregungen und Tipps, die mich weitergebracht haben,

unseren Industriepartnern ZBT, insbesondere Frau Prof. Dr. Heinzel, Herrn Dr. Peinecke, Frau Fricke, Herrn Dr. Radev, Herrn Witzmann, Herrn Oberschachtsiek und Herrn Cappuccio, für die jahrelange - offizielle und inoffizielle - gute Zusammenarbeit, fachlich kompetente Betreuung und Unterstützung. Im Weiteren Bayer MaterialScience in Leverkusen für die Zusendung der Baytubes<sup>TM</sup>-Proben,

der Universität Duisburg-Essen, Herrn Dr. Prinz und Herrn Prof. Dr. Lorke für die Unterstützung,

Frau Sylvia Kuhn für die zahlreichen TEM- und REM-Aufnahmen, die für meine Arbeit dringend notwendig waren.

Ebenso danke ich Frau Elfi Jungblut und Frau Tanja Müller für die Durchführung diverser ICP-OES Untersuchungen,

Herrn Francesco Arena für die durchgeführten Teststandmessungen, die Diskussionen, seine Hilfsbereitschaft und Unterstützung bei zahlreichen Themen, Herrn Jens Mitzel für seine hilfreichen Anregungen und Tipps, sowie für seine Unterstützung bei der täglichen Arbeit.

Herrn Dieter Münch für die Betreuung und Reparaturarbeiten in Dudweiler sowie Herrn Josef M. Wilhelm für seine Unterstützung,

Frau Petra Theobald für den netten Empfang, für ihre Unterstützung bei den Bestellungen, beim Ausfüllen diverser Formulare und für die Versorgung mit Büromaterialien.

der gesamten Werkstatt für die Unterstützung und die Arbeiten, die für meine täglichen Versuche notwendig waren,

Herrn Dr. Haibin Gao (Lehrstuhl Professor Hartmann, Experimentalphysik) für die AFM Aufnahmen sowie Herrn Christoph Thome für die BET-Messungen (Technische Chemie), für ihre Unterstützung und Hilfsbereitschaft,

Herrn Prof. Dr. Manfred Deicher für die kompetente, unkomplizierte und freundliche Hilfe bei der Beantwortung meiner Origin-Fragen.

Ebenso bedanke ich mich herzlich bei allen Mitgliedern des Arbeitskreises für ihre Unterstützung und für das hervorragende Arbeitsklima.

Einen besonderen Dank gilt Frau Schlauch-Agostini, dass sie sich die Zeit genommen hat meine Dissertation mit mir durchzulesen und in Hinsicht auf Grammatik und Rechtschreibung sorgfältig zu überprüfen.

Besonders danke ich meinen Eltern, die mich bei meinen Entscheidungen immer unterstützt und mir Mut gemacht haben und bei meinem Partner für seine Geduld und verständnisvolle Unterstützung während meiner Arbeit, sowie bei meinen Freunden, die für einen notwendigen Ausgleich während dieser Zeiten sorgten.

### **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

---

Angela Marinkas