



Mag. rer. nat. Markus Perchthaler

**Elektrodenstrukturen und Katalysatoren für
Hochtemperatur-PEM-Brennstoffzellen**

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaften

eingereicht an der

Technischen Universität Graz

Betreuer

Assoc.Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Viktor Hacker

Institut für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik
Technische Universität Graz

Graz, Oktober 2014

EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

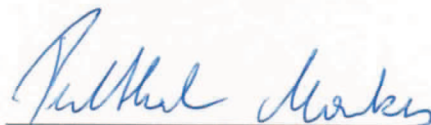
AFFIDAVIT

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen/Hilfsmittel nicht benutzt, und die den benutzten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe. Das in TUGRAZonline hochgeladene Textdokument ist mit der vorliegenden Dissertation identisch.

I declare that I have authored this thesis independently, that I have not used other than the declared sources/resources, and that I have explicitly indicated all material which has been quoted either literally or by content from the sources used. The text document uploaded to TUGRAZonline is identical to the present doctoral dissertation.

29.09.2014

Datum / Date



Unterschrift / Signature

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde bei der elcomax G.m.b.H. in München in Kooperation mit dem Institut für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik der Technischen Universität Graz durchgeführt.

Mein Dank gilt an erster Stelle Herrn Prof. Dr. Viktor Hacker, der durch seine Bereitschaft, diese Arbeit zu betreuen, erheblich zum Gelingen dieser beigetragen hat. Ich danke auch Herrn Dr. Manfred Stefener, Geschäftsführer der elcomax G.m.b.H., der durch das Bereitstellen der notwendigen Rahmenbedingungen und der nötigen Mittel diese Arbeit erst ermöglicht hat.

Mein besonderer Dank gilt allen Mitarbeitern der elcomax G.m.b.H., vor allem Herrn Frank Erne, der durch seine Unterstützung und Fachkenntnisse Grundlage und Bereicherung dieser Arbeit war. Des Weiteren danke ich Herrn Helge Geissler und Herrn Johannes Wendler, die durch ihr Praktikum bzw. ihre Masterarbeit einen großen Anteil der Messergebnisse für diese Arbeit lieferten.

Ein besonderes Dankeschön gebührt auch Steffen Seyda, der mit seiner Geduld bei den in-situ Brennstoffzellen-Messungen wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Hiermit danke ich auch den Projektpartnern, allen voran Herrn Alexander Schenk und Herrn Christoph Heinzl für die anregenden und vor allem inspirierenden Diskussionen.

Für die Entstehung dieser Arbeit möchte ich mich noch bei meinen Eltern bedanken, für ihren Glauben an mich und ihre Unterstützung.

Kurzfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden die derzeit in Hochtemperatur-Polymerelektrolytmembranbrennstoffzellen als Katalysatorträgermaterial verwendete amorphen und turbostratischen Kohlenstoffmaterialien durch nanostrukturierte Kohlenstoffverbindungen an der Kathode und durch Übergangsmetalloxide an der Anode ersetzt.

Im ersten Teil dieser Arbeit wird auf den Einsatz von Wolframverbindungen als Katalysatorträgermaterial für die Anode von HTPEM MEAs eingegangen. Die Eigenschaften dieser Materialien bestehen darin, dass diese unter Bedingungen, die in der Brennstoffzelle herrschen, stabiler als Kohlenstoffmaterialien sind. Vor allem Wolframoxide, deren elektronische Eigenschaften sich bei den in der Brennstoffzelle vorherrschenden Betriebsbedingungen sehr stark ändern, konnten auch, obwohl sie nur an der Anode eingesetzt wurden, eine starke Verbesserung der Start-Stopp Zyklendegradation bewirken. Der in dieser Arbeit postulierte Mechanismus beruht auf der Veränderung der Elektronenleitfähigkeit bei Start-Stopp Zyklen und der Unterdrückung von hohen Kathodenpotentialen, die zu einem schnellen Versagen der MEA bei häufigen Start-Stopp Zyklen ohne der Verwendung von Inertisierungsroutinen führen. Des Weiteren wurden nanostrukturierte Kohlenstoffmaterialien mit hoher Oxidationswiderstandsfähigkeit an der Kathode als Katalysatorträgermaterial für HTPEM MEAs eingesetzt. Mit Hilfe von ex-situ Messungen wurden Materialien mit verbesserten Korrosionsstabilitäten identifiziert und anschließend zu Elektroden verarbeitet. Die Herstellung von MEAs basierend auf den verbesserten Elektroden, zeigte klar, dass bei Veränderung des Elektrodenmaterials eine starke Veränderung der H_3PO_4 Verteilung innerhalb der MEA auftritt, die essentiell für den Erhalt einer leistungsfähigen MEA ist. Im zweiten Teil dieser Arbeit wurden alternative Katalysatoren für die Kathode hergestellt, ex-situ charakterisiert und ein neuartiges Herstellverfahren eingeführt. Dabei zeigte sich, dass Platin-Kobalt Mischkatalysatoren in ex-situ Messungen eine um den Faktor drei höhere Aktivität für die Sauerstoffreduktionsreaktion im Vergleich zu reinem Platin aufweisen. Für die in den Vorversuchen als aktivste Zusammensetzung des Katalysators identifizierte Zusammensetzung wurde ein neuartiges Herstellverfahren entwickelt, welches eine kostengünstige und effiziente Herstellung erlaubt. Dabei wird der Platin-Kobalt Katalysator direkt in einer nicht katalysatorhaltigen Gasdiffusionselektrode erst erzeugt. Die so erhaltenen Elektrodenschichten erlaubten eine Reduktion des Edelmetallgehalts der Kathode von 17 % bei gleichbleibender Leistung der MEA.

Abstract

In this work amorphous and turbostratic carbon materials, which are currently used as catalyst support material in high temperature polymer electrolyte membrane fuel cells, were replaced with nanostructured carbon materials at the cathode and with transition metal oxides and transition metal carbides at the anode. In the first part of this thesis the use of tungsten compounds as catalyst support material for the anode of HTPEM MEAs is discussed. The outstanding properties of these materials under harsh conditions, which occur at startup and shutdown of a fuel cell stack, make them the material of choice. Especially for tungsten oxides the electronic properties change in conditions, which are present during fuel cell operation, which led to an improvement of the start-stop degradation rate. The postulated mechanism in this work is based on the change in the electron conductivity at start-stop cycles and the inhibition of high cathode potentials, leading to a rapid failure of the MEA, when frequent start-stop cycles without inertisation routines are present. Furthermore nanostructured carbon materials with high resistance to oxidation at the cathode as a catalyst support material for HTPEM MEAs were evaluated and tested. With the help of ex-situ measurements potential materials with improved corrosion stabilities were identified and then incorporated into electrodes. The production of MEAs based on the improved electrode clearly showed that the change of the electrode material leads to a significant change in the H_3PO_4 distribution within the MEA, which is essential for obtaining a high-performance MEA.

In the second part of this thesis alternative catalysts for the cathode were prepared, ex-situ characterized and a new type of manufacturing process was introduced. It was found that binary platinum-cobalt catalysts in ex-situ measurements showed a three times higher activity for oxygen reduction reaction compared to pure platinum. For the most active composition of the catalyst, which was identified in the preliminary ex-situ tests, a novel manufacturing method was developed which allows a cost effective and efficient production. In this production procedure the platinum cobalt catalyst is generated directly in a non-catalyst-containing gas diffusion electrode and is formed on the surface of the catalyst support material.

The electrode layers, which were obtained with this production procedure, allowed a reduction of the precious metal content of the cathode of 17% without performance loss.

Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

Abkürzung	Bedeutung
BET	Verfahren zur Bestimmung der Oberfläche nach Brunauer-Emmet-Teller
BOL	Begin-of-Life, Zum Zeitpunkt der Inbetriebnahme
CNTs	Carbon-Nano-Tubes, Kohlenstoff-Nano-Röhren
CV	Cyclic Voltammetry, Zyklische Voltammetrie
DMFC	Direct-Methanol-Fuel-cell, Direktmethanolbrennstoffzelle
ECA	Electrochemical active Area, Elektrochemisch Aktive Fläche
EDX	Energiedisperse-Röntgenspektroskopie
EIS	Elektrochemische Impedanz Spektroskopie
GDE	Gasdiffusionselektrode (mit Katalysator)
GDE1	Gasdiffusionselektrode (ohne Katalysator)
GDL	Gasdiffusionsschicht
HTPEM	Hochtemperatur-Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzelle
NT-PEM	Niedertemperatur-Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzelle
ORR	Oxygen-Reduction-Reaction, Sauerstoff-Reduktions-Reaktion
PAFC	Phosphoric Acid Fuel Cell, phosphorsaure Brennstoffzelle
ppm	Parts per million, Teile einer Million
PTFE	Polytetrafluorethylen
R.T.	Raumtemperatur
RDE	Rotating Disk Electrode, Ringscheibenelektrode
SOFC	Solid-Oxide-Fuel Cell, Festoxidbrennstoffzelle
SSK	Strom-Spannungs-Kennlinie
REM	Raster-Elektronen-Mikroskopie
TEM	Transmissionslektronen-Mikroskopie

TGA	Thermogravimetrische Analyse
UPD	Under potential deposition, Untepotentialabscheidung
wt%	Weight percent, Gewichtsprozent
WO₃	Wolframoxid
XRD	X-Ray Diffraction, Röntgenbeugung
z'	Realteil der Impedanz
z''	Imaginärteil der Impedanz
η	Wirkungsgrad
λ	Wellenlänge

1. Stand der Technik	1
2. Problemstellung und Zielsetzung dieser Arbeit	2
3. Hochtemperatur Polymerelektrolyt Membran Brennstoffzellen (HT-PEMFC)	2
<i>Aufbau einer HT-PEM</i>	2
<i>Arten von Brennstoffzellen</i>	4
<i>Niedertemperatur PEM Brennstoffzellen</i>	7
<i>Leistungsvergleich von NT und HT-PEM Brennstoffzellen</i>	8
<i>Wirkungsgrad und Wirkungsgradberechnung</i>	10
4. Einsatzgebiete von Brennstoffzellensystemen	10
5. Anforderungen an Katalysatorträgermaterialien für Brennstoffzellensysteme	11
6. Charakterisierungsmethoden	14
<i>Ex-situ Methoden</i>	14
<i>Elektrochemische Charakterisierung</i>	14
<i>Zyklische Voltammetrie</i>	16
<i>Beschleunigte Degradationsuntersuchungen</i>	19
<i>Bestimmung der Aktivität von Katalysatoren für die Sauerstoffreduktionsreaktion</i>	20
7. Methoden zur Strukturaufklärung	23
<i>Rheologie</i>	28
<i>In-situ Methoden</i>	29
Katalysatorträgermaterialien – praktischer Teil	35
8. Wolframoxide als Katalysatorträgermaterialien	40
<i>Marktrecherche</i>	40
<i>Bestimmung der elektrochemischen Stabilität von Wolframverbindungen</i>	42
<i>Pt-beladende Wolframverbindungen</i>	44
<i>Herstellung von Pt-beladenen Proben</i>	44
<i>Bestimmung der Aktivität für die Sauerstoffreduktionsreaktion</i>	46
<i>Fazit</i>	48
9. Nanostrukturierte Kohlenstoffverbindungen	48
<i>Bayer Baytubes C150P</i>	48
<i>C-Polymers</i>	48
<i>Future Carbon CNF-PL</i>	49
<i>Elektrochemische Charakterisierung von nanostrukturierten Kohlenstoffen</i>	49
<i>Herstellung von Pt-beladenen Proben</i>	50
<i>Elektrochemische Charakterisierung</i>	51
<i>Bestimmung der Sauerstoffreduktionsaktivität</i>	51
<i>Degradationsrate mit beschleunigten Degradationstests</i>	52
<i>Mischungen von Trägermaterialien</i>	53
<i>Fazit</i>	59
10. Vorbereitungen auf die Implementierung der Katalysatorträgermaterialien in HTPEM Brennstoffzellen	60

<i>Herstellung von Pasten</i>	60
<i>Katalysatorherstellung auf GDE1 Schichten (H₂-Route)</i>	64
<i>Bestimmung der elektrochemisch aktiven Pt-Oberfläche aus CNT GDEs</i>	66
<i>Fazit</i>	68
<i>Herstellung von Schichten mit Kohlenstoff-Nano-Fasern (Carbon-Nano-Tubes, CNF)</i>	69
<i>Bestimmung der Stabilität der Trägermaterialien durch Thermogravimetrische Analyse der GDE1 Schichten</i>	71
11. Herstellung von Membran-Elektroden-Einheiten (MEAs) für HTPEM Brennstoffzellen mit alternativen Trägermaterialien	74
<i>Erweiterte Charakterisierung der optimierten CNT HTPEM MEA</i>	77
<i>Lebensdauerstest</i>	78
<i>Zusammenfassung zum Einsatz von CNTs in HTPEM MEAs</i>	80
<i>Wolframverbindungen als Katalysator-trägermaterial in HTPEM Brennstoffzellen</i>	81
<i>Ex-situ Charakterisierung</i>	82
<i>In-situ Zyklovoltammetrie</i>	84
<i>Elektrochemische Impedanz Spektroskopie</i>	85
<i>WO₃ Elektroden für die Anode von HTPEM MEAs</i>	86
<i>Bestimmung der elektrochemisch aktiven Platin Oberfläche</i>	87
<i>Optimierung der WO₃ Elektroden für HTPEM MEAs</i>	91
<i>Langzeittests der HTPEM MEAs mit WO₃ als Anodenmaterial</i>	98
<i>Post-mortem Charakterisierung</i>	100
<i>Nachweis der Leitfähigkeitsänderung bei Anlegen von Luft an Wolframoxid</i>	108
<i>Test der WO₃ Anode in einem HTPEM-Brennstoffzellenstack</i>	110
<i>Post mortem Untersuchungen in 153 cm² Einzelzelle nach Stacktest</i>	113
<i>Fazit</i>	114
12. Alternative Katalysatorsysteme für HTPEM Brennstoffzellen und deren Herstellung	115
<i>Ausgangslage und Ziele</i>	117
<i>Stabilisierung von PtCo-Katalysatorpartikeln</i>	119
<i>Stabilität von Pt-M Katalysatoren unter Brennstoffzellenbedingungen</i>	120
<i>Herstellung von PtCo Katalysatoren</i>	123
<i>Charakterisierung von Pt-Co Katalysatoren</i>	126
<i>Stabilitätsuntersuchungen</i>	131
<i>Fazit</i>	133
13. Zusammenfassung und Ausblick	134
14. Literaturverzeichnis	136
15. Abbildungsverzeichnis	139
18. Tabellenverzeichnis	144

1. Stand der Technik

Die Ungleichverteilung von Bodenschätzen und Ressourcen birgt eine große Gefahr für die gegenwärtigen, jederzeit verfügbaren Energieversorgungssysteme. Der Verbrauch begrenzter, auf Kohlenwasserstoffen basierender Ressourcen und der damit einhergehenden Belastung der Atmosphäre durch die Emission von CO₂ und anderen Treibhausgasen führt zu einem anthropogenen Klimawandel, der unabsehbare Folgen für die an die derzeit herrschenden klimatischen Bedingungen angepasste Zivilisation haben wird.

Aus diesem Grund wurde in den letzten Jahren der Fokus der Energiepolitik in Europa auf den Übergang von einer fossilen endlichen, zu einer nichtfossilen, nichtnuklearen Primärenergie gelegt. Die Versorgung mit solchen Primärenergien, basierend auf Photovoltaik, Biomasse, Wind- und Wasserkraft stellt die derzeit verfügbaren Stromnetze und Energieverteilungssysteme vor große Herausforderungen. Die Disparität zwischen Ort der Erzeugung und Ort des Verbrauches und die nichtkontinuierliche, schwankende Verfügbarkeit der Primärenergie macht entweder eine effizientere Nutzung der vorhandenen Energiequellen oder die Einführung eines Sekundärenergieträgers notwendig.

Wasserstoff wird in diesem Zusammenhang als möglicher Sekundärenergieträger erwähnt. Die Vorteile einer solchen „solaren Wasserstoffwirtschaft“ sind, dass Wasserstoff mit einem hohen Wirkungsgrad aus Strom herstellbar ist und in jede gewünschte Energieform umgewandelt werden kann. Die Herausforderungen jedoch sind die derzeit hohen Verluste bei der Speicherung bzw. Verteilung von gasförmigem Wasserstoff.

Ein anderer Ansatz ist der Einsatz von dezentralen, hocheffizienten Kraft-Wärme-Kopplungsanlagen. Dabei kann jeder Haushalt seinen „Grundenergiebedarf“ an Strom und Wärme hocheffizient selbst decken und bezieht nur den Strom bzw. die Wärme zu Spitzenverbrauchszeiten aus dem öffentlichen Netz. Egal welchen der beiden Ansätze man in naher oder fernerer Zukunft verfolgen will, man benötigt einen hocheffizienten Energiewandler, der eine Primärenergiequelle oder einen Energieträger in Strom und Wärme umwandeln kann.

Als Lösung bietet sich hier ein über 150 Jahre altes Verfahren an:

Sir William Grove entdeckte fast zeitgleich mit Schönbein 1837, dass der Elektrolyseprozess von Wasser auch umgekehrt werden kann. Dabei tauchte er zwei Platinbleche, wobei eines mit Wasserstoff umspült wurde, in eine schwefelsaure Lösung. Zwischen den zwei in den unterschiedlichen Bereichen eingetauchten Platinblechen floss ein messbarer Strom und die Aufzehrung von Wasserstoff wurde beobachtet. Das Experiment wurde mit Silber und Golddrähten

wiederholt, jedoch diesmal floss kein messbarer Strom und es wurde auch keine Aufzehrung der Gase beobachtet.

In den letzten 150 Jahren erfolgte die Weiterentwicklung zu technisch anwendbaren Systemen, die aus wasserstoffreichen Gasen bzw. aus reinem Wasserstoff Strom mit hohem elektrischem Wirkungsgrad herstellen können. Dabei stehen heute Systeme, die auf unterschiedliche Gasreinheiten, Leistungsdichten bzw. Umgebungsbedingungen hin optimiert sind, zur Verfügung.

2. Problemstellung und Zielsetzung dieser Arbeit

Das Hauptaugenmerk dieser Arbeit liegt auf der Charakterisierung, Optimierung und Herstellung von Membran-Elektroden-Einheiten für die Hochtemperatur-PEM-Brennstoffzelle. Der Einfluss von Anoden und Kathodenelektrodenstrukturen auf die Massentransport- und Katalysatoreigenschaften werden aufgeklärt. Auf Basis der im ersten Teil der Arbeit gewonnen Erkenntnisse werden neuartige und stabilere Trägermaterialien für die Anode und Kathode eingeführt und bezüglich Leistungsfähigkeit und Degradationsstabilität charakterisiert. Dabei werden unterschiedliche Testmethoden, die die Elektrodenkomponenten ex-situ in einer ersten Stufe charakterisieren, angewendet. Nach dieser Vorevaluierung und Voroptimierung der Elektrodenkomponenten werden diese in einer zweiten Stufe ex-situ auf maximale aktive Platinfläche, maximale Korrosionsstabilität im sauren Milieu und, im Falle von Kathodenkatalysatoren, auf maximale Aktivität für die Sauerstoffreduktionsreaktion hin optimiert.

Die Degradationsmechanismen, die in Hochtemperatur-PEM Systemen auftreten können, werden in dieser Arbeit identifiziert, quantifiziert und degradationsverringende Gegenmaßnahmen vorgeschlagen.

Abschließend wird ein HTPEM MEA Konzept vorgestellt, das eine minimale kontinuierliche Degradationsrate in Kombination mit einer inhärenten Schutzfunktion vor plötzlichen Ausfällen der MEA unter Start-Stopp Bedingungen kombiniert.

3. Hochtemperatur Polymerelektrolyt Membran Brennstoffzellen (HT-PEMFC)

Aufbau einer HT-PEM

Eine Membran-Elektroden-Einheit für Hochtemperatur PEM Systeme (HTPEM-MEA) besteht aus drei Komponenten: dem protonenleitfähigen Elektrolyten, je zwei Elektroden mit Katalysatormaterial und je zwei Stromabnehmerplatten. Der schematische Aufbau ist in Abbildung 1 dargestellt.

An den Stromabnehmerplatten ist auch die Kanalstruktur für die gleichmäßige Gasversorgung der Reaktanden integriert. Dabei werden die beiden Teilreaktionen von Oxidationsreaktion von H_2 (1.1) und die Reduktionsreaktion von O_2 (1.2) räumlich voneinander getrennt und laufen nach folgenden Gleichungen ab:

Oxidationsreaktion:



Reduktionsreaktion:



Für jede Teilreaktion der Verbrennung stellt sich an den Elektroden ein Potential ein, welches als Spannung an den Stromabnehmerplatten abgegriffen werden kann.

Der Elektrolyt, im Fall der HTPEM-MEA ist dies ein H_3PO_4 getränkter Separator auf Basis von Polybenzimidazol (PBI), erfüllt zwei wichtige Funktionen:

- 1.) Ausreichend hoher Protonentransport in Kombination mit einem geringen ionischen Widerstand
- 2.) Elektrischer und gasdichter Separator für die Trennung von anodischem und kathodischem Gasraum

Die katalytisch aktiven Elektroden bestehen aus Katalysatorpartikeln, die auf einem Substrat fein verteilt aufgebracht sind. Dieses Substrat besteht aus Kohlenstoffmaterialien mit großer dreidimensionaler Struktur und Oberfläche. Dafür eignen sich besonders amorphe Industrieruße, die aufgrund ihrer hohen Anzahl von Mikroporen an der Oberfläche des Rußes und Makroporen (Poren zwischen den einzelnen Rußteilchen) eine hohe Oberfläche und eine feine Verteilung des Katalysators erlauben. Auch ein guter Stofftransport der Reaktanden zu den aktiven Zentren hin und der Reaktionsprodukte von den aktiven Zentren weg wird durch diese Struktur ermöglicht.

Es gibt mehrere Gründe, um Brennstoffzellen im Bereich von über $100\text{ }^\circ\text{C}$ zu betreiben, da viele leistungslimitierende Faktoren im hohen Maße von der Temperatur abhängig sind (Zhang, et al., 2006). Zu diesen mit der Temperatur steigenden Parametern gehören:

- Verbesserte Massentransporteigenschaften
- Verbesserte Protonenleitfähigkeit der Membran
- Erhöhte Austauschstromdichte des Kathodenkatalysators

Zu den temperaturabhängigen Eigenschaften kommen noch weitere Vorteile, die zur Vereinfachung von HTPEM Brennstoffzellensystemen führen. Durch den höheren Temperaturunterschied zur Umgebung kann die Abwärme leichter abgeführt werden und für weitere Zwecke verwendet werden. Die höhere Temperatur der Brennstoffzelle trägt dazu bei, dass der CO Gehalt des verwendeten Brenngases im Bereich von 2-4 Vol% liegen darf. Dies führt zu einer Vereinfachung, wenn reformierte Kohlenwasserstoffe als Energiequellen genutzt werden, da die kostenintensive Vorreinigung des wasserstoffreichen Reformatgases entfällt.

Die Reaktionskinetik hängt stark von der Temperatur ab und läuft bei höheren Temperaturen schneller ab und da das Reaktionsprodukt der Brennstoffzellenreaktion als gasförmiges Wasser vorliegt, wird der Massentransport durch die Wasserbildung nicht behindert. Dies ist bei NT-PEM Systemen der Fall und kann im schlimmsten Fall zu Elektrodenflutung führen (Jensen, et al., 2007) .

Die Betriebstemperatur von Brennstoffzellen ist auch vom verwendeten Elektrolyten und dessen Eigenschaften abhängig. Aus diesem Grund wird für den Temperaturbereich von 130° - 200 °C mit Phosphorsäure dotiertes PBI verwendet. Das erste Mal wurde dieses System von Wainright et al. 1995 vorgestellt (J.S. Wainright, 1995).

Dieses PBI/H₃PO₄ System stellt die Möglichkeit dar auch ohne Befeuchtung der Reaktionsgase eine hohe Protonenleitfähigkeit zu erreichen. Somit ist kein aufwändiges Wassermanagement notwendig. Dadurch das Produktwasser gasförmig anfällt, kann ein Gasflussfeld mit niedrigerem Druckverlust verwendet werden. Dies führt zu einer weiteren Kostenverringern des Gesamtsystems.

Arten von Brennstoffzellen

Zu den Niedertemperaturzellen gehören die Membranbrennstoffzellen auf Basis saurer oder alkalischer Membransysteme, die in einem Temperaturbereich von 50 – 90 °C betrieben werden. Das derzeit am weitesten entwickelte System basiert auf PTFE-artigen Polymeren mit Sulfonsäuregruppen in der Seitenkette. Die Herausforderung bei diesen Polymeren ist, dass diese zur Aufrechterhaltung der Protonenleitfähigkeit flüssiges Wasser benötigen. Im darauf anschließenden Temperaturbereich zwischen 120 und 190°C finden sich dann die ersten befeuchtungsunabhängigen Brennstoffzellenkonzepte (siehe Tabelle 1). Dabei wird vor allem H₃PO₄ als Elektrolyt verwendet, der entweder in Form einer Matrix (beispielsweise Siliciumcarbid) gebunden ist oder durch Tränken von Polymeren (beispielsweise PBI) unter Ausbildung einer ionischen Wechselwirkung hergestellt werden kann. Im höchsten Temperaturbereich sind Brennstoffzellen mit Karbonatschmelzen (ca. 650 °C) bzw. mit Oxidkeramiken (ca. 800 – 1000 °C) als Elektrolyt angesiedelt.

Der Fokus dieser Arbeit liegt auf Brennstoffzellen, die in einem Temperaturbereich von 120 bis 180°C arbeiten. Als Elektrolyt kommt dabei mit H₃PO₄ getränktes Polybenzimidazol (PBI) zum Einsatz. Die Einsatzbereitschaft von solchen HTPEM basierten MEAs wurde bereits über mehr als 17000 Stunden dokumentiert (Y. Oono, 2012).

Mit Stand September 2013 werden HTPEM Systeme von mehreren Firmen vertrieben. Dazu gehören:

- Serenergy
- Clear Edge Power
- Elcore GmbH (Tochterfirma der elcomax GmbH)
- TRUMA Gerätetechnik GmbH
- Enymotion

Dabei ist jedoch zu beachten, dass diese Systeme keine weite Verbreitung im Markt haben, obwohl sie im Vergleich zu anderen Brennstoffzellensystemen Vorteile bieten.

Polymere Membranmaterialien für Betriebstemperaturen über 100 °C

Die Herausforderung von Membranmaterialien auf Basis von perfluorierten Polymeren mit Sulfonsäuren-Seitengruppen (Perfoursulfonic-Acid, PFSA) besteht darin, die Abhängigkeit der Leitfähigkeit vom Wassergehalt der Reaktionsgase bzw. vom Flüssigwassergehalt der Membran zu

Tabelle 1: Arten von Brennstoffzellen

	<i>Niedertemperatur</i>		<i>Mitteltemperatur</i>			<i>Hochtemperatur</i>	
Brennstoffzellentyp	AFC	NTPEM	DMFC	HTPEM	PAFC	MCFC	SOFC
Elektrolyt	KOH	Polymer- membran	Polymer- mebran	H ₃ PO ₄ /PBI	H ₃ PO ₄	Alkalikarbonat- schmelze (Li ₂ CO ₃ , K ₂ CO ₃)	Yttrium stabilisierte Zirkonoxid (Y/ZrO ₂)
Ladungsträger	OH ⁻	H ⁺	H ⁺	H ⁺	H ⁺	CO ₃ ²⁻	O ₂ ²⁻
Betriebstemperatur	50 – 80 °C	60 – 90 °C	70 -130 °C	120 – 180 °C	180 – 220 °C	620-650 °C	800 – 1000 °C
Katalysator	Ag oder Pt	Pt	Pt oder Pt/Ru	Pt	Pt	Ni	Ni/ZrO ₂
Brenngas	H ₂	H ₂	CH ₃ OH	H ₂ oder Reformat*	H ₂ oder Reformat*	H ₂ , CO ₂	H ₂ , CO, Erdgas
Oxidans	O ₂ rein	Luft	Luft	Luft	Luft	Luft	Luft
Elektrischer Wirkungsgrad	60 – 70 %	50-68 %	20-30 %	50-68 %	55 %	65 %	60-65 %

*Reformat bezeichnet wasserstoffreiches Brenngas mit einem CO Volumenanteil von bis zu 4%

entkoppeln. Bei hohen Temperaturen (über 100 °C) kommt es zur Austrocknung der Membran und den damit verbundenem Verlust an Protonenleitfähigkeit. Beispielsweise nimmt die Leitfähigkeit von Nafion 117 bei 100 % r.H. bei einer Temperaturerhöhung von 30 auf 85 °C von 0,1 auf 0,2 S cm⁻¹ zu, jedoch verringert sich die Leitfähigkeit bei Verringerung der Luftfeuchte von 100 auf 35 % r.H. von 0,066 auf 0,00014 S cm⁻¹ (Anantaraman & Gardner, 1996).

Es gibt drei Ansätze, um polymere Materialien mit protonenleitfähigen Eigenschaften zu versehen:

- Modifizierung von PFSA Membranen mit hygroskopischen Oxiden und/oder festen anorganischen Protonenleitern
- Sulfonierung von polyaromatischen Polymeren, wie PEEK (Polyetheretherketon), SPSF (sulfonierte Polysulfone) und PBI (Polybenzimidazol)
- Säure-Base Blend Membranen, wie beispielsweise mit H₃PO₄ dotiertes PBI.

Die Einarbeitung von anorganischen Protonenleitern in PFSA Membranen wurde bereits von einigen Forschungsgruppen durchgeführt. So wurde beispielsweise SiO₂ oder TiO₂ (Shao, Xu, & Li, 2006) in die hydrophilen Bereiche eingearbeitet. Dabei werden die mechanischen Eigenschaften und das Wasserrückhaltevermögen bei Temperaturen zwischen 100 und 120°C stark verbessert. Es werden anorganische Partikel in eine PFSA Lösung mit eingebracht und danach mittels eines Rakelverfahrens Membranen hergestellt. Ein weiteres Verfahren beinhaltet die Dotierung von PFSA-Membranen mit Lösungen von anorganischen Precursoren, die in einer Sol-Gel Reaktion in der fertigen Membran ein Metalloxid bilden.

Der zweite Ansatz in der Herstellung von modifizierten PFSA Membranen besteht in der Sulfonierung von thermisch sehr stabilen Polymeren, wie sulfonierte Polyetheretherketone (SPEEK), Polyimide (PI), Polysulfone (PSF) und Poly-(p-Phenylen).

Der dritte Ansatz besteht in dem Austausch von Wasser als Protonentransportshuttle. Dabei werden höher siedende Säuren, die auch eine intrinsische Protonenleitfähigkeit besitzen, wie beispielsweise Phosphorsäure, verwendet. Poly(2,5-benzimidazol) (ABPBI) Membranen werden von Asensio (J.A. Asensio, 2004) durch gleichzeitiges Dotieren und Rakeln von ABPBI mit Phosphorsäure und Methansulfonsäure hergestellt. Dabei werden bis zu 3 Moleküle H₃PO₄ pro ABPBI Einheit im Polymer gebunden.

Solche PBI/H₃PO₄ Blend Membranen können auch mit anorganischen Protonenleitern versetzt werden. Dazu gehören beispielsweise Zirkonphosphate (R.H. He, 2004), Phosphorwolframsäuren (P.Staiti, 2000) und sogar Siliziumwolframsäuren (P.Staiti M. M., 2001). Dabei hängt die

Protonenleitfähigkeit stark vom Dotiergrad der Membran mit Phosphorsäure, von der Luftfeuchte und von der Temperatur ab.

Die Leitfähigkeit von dotierten $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{PBI}$ Membranen beträgt bis zu $6.8 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ mit einem Dotiergrad von 5.6 H_3PO_4 Molekülen pro PBI Monomereinheit bei 200 °C und 5 % r.H.

Niedertemperatur PEM Brennstoffzellen

Typische Niedertemperatur-PEM-Brennstoffzellen haben als Elektrolyt eine multiphasen Struktur. Dabei werden meistens Membranen auf Basis von PTFE mit Sulfonsäureseitenketten (Nafion) oder sulfonierte Polyetheretherketon-Materialien verwendet.

Der Ausdruck Multiphasenstruktur wird hier verwendet, weil in den Membranmaterialien hydrophobe und hydrophile Phasen vorhanden sind. Die durchgehende hydrophobe Phase ist wichtig für die mechanische Stabilität. Die hydrophile Phase ist verantwortlich für die Bindung von Wassermolekülen in dem Membranpolymer. Diese an die Sulfonsäuren gebundenen Wassermoleküle ermöglichen die Protonenleitfähigkeit, weil diese Wassermoleküle die Dissoziation von Protonen von den Sulfonsäuregruppen erleichtern. Die freigewordenen Protonen sind außerdem durch die verfügbaren Wassermoleküle sehr mobil und können schnell durch die Membran wandern. Aus diesem Grund ist der Wassergehalt von solchen Membranmaterialien ein sehr wichtiger Faktor für die Leistungsfähigkeit von NT-PEM Brennstoffzellen (S.Bose, 2011).

Leistungsvergleich von NT und HT-PEM Brennstoffzellen

NT-PEM-Brennstoffzelle vs. HT-PEM-Brennstoffzelle Vergleich der PEM

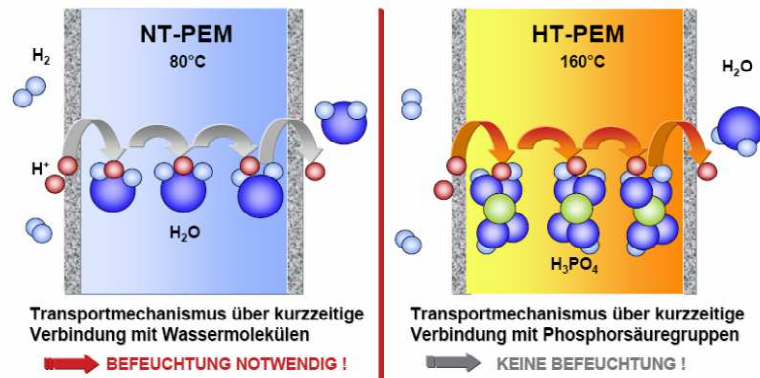


Abbildung 1: Vergleich der Protonentransportmechanismen von NT und HTPem (Seyfried, 2007)

Protonentransport in NT- und HT-PEM MEAs

In NT-PEM Systemen diktiert der Wassergehalt die Protonenleitfähigkeit der Membran. Dabei kann der Mechanismus entweder durch einen „Hopping“ Mechanismus oder einen Diffusionsmechanismus (Abbildung 1) beschrieben werden. Da aber in der NT-PEM nur Wasser als Protonenleiter verwendet wird, wird der Mechanismus der Protonenleitfähigkeit in Wasser im nachfolgenden Teil näher erläutert.

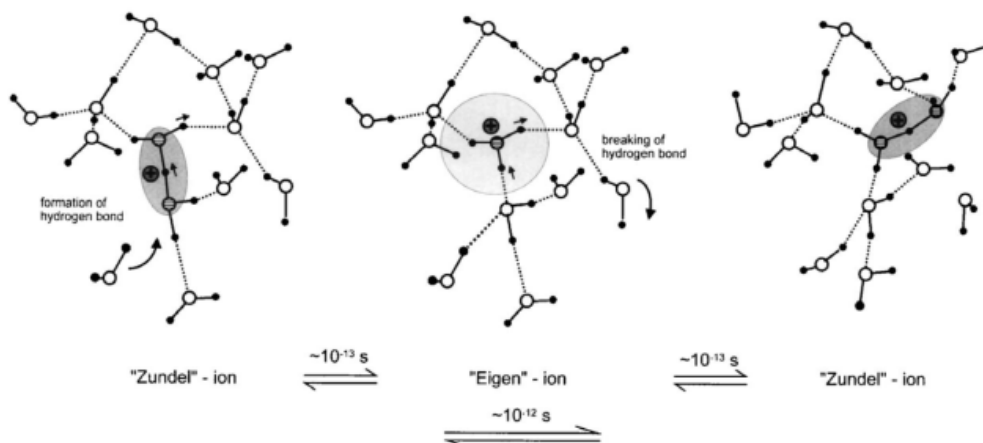


Abbildung 2: Protonentransportmechanismus in NT-PEM Membranen (Kreuer, 2000)

In Abbildung 2 sind die Intermediate des Protonentransports in Wasser ersichtlich. Dabei handelt es sich um folgenden Vorgang:

1. Die Einführung eines zusätzlichen Protons in H_2O führt zu Protondefektstellen
2. Verringerung der intermolekularen Interaktion durch Bruch oder Umorientierung von Wasserstoffbrückenbindungen

3. Starke Änderung der Wasserstoffbrückenbindungsängen

Dabei werden die zusätzlichen Protonen über unterschiedliche Wege in das Wassermolekül eingebaut. Entweder erfolgt der Einbau über das Dimer H_5O_2^+ (Zundel-Ion) oder über das Trimer H_9O_4^+ (Eigen-Ion). Beide Zustände können laut thermodynamischen Berechnungen gleich wahrscheinlich eingenommen werden (Tuckerman, 2002). Die katalytisch oxidierten Protonen wandern so durch das saure Wasser in der Membran und ziehen Wassermoleküle mit sich. Dieser Effekt wird „Elektroosmotischer Drag“ genannt.

In PAFC und HTPEM Systemen basiert die Protonenleitung auf der kurzzeitigen Verbindung der katalytisch erzeugten Protonen mit Phosphorsäuregruppen. Auch hier ist der „Proton-Hopping“ Mechanismus, ähnlich wie in NT-PEM MEAs, vorherrschend. Der entscheidende Unterschied ist jedoch, dass Phosphorsäure bis 160 °C stabil ist und einen sehr niedrigen Dampfdruck besitzt. Diese Eigenschaften prädestinieren Phosphorsäure für den Einsatz als Elektrolyt in Brennstoffzellensystemen, da der Protonentransport ohne flüssiges Wasser stattfinden kann und die Phosphorsäure bei den hohen Temperaturen nur zu einem geringen Maße aus der MEA verdampft.

Ein Nachteil von diesen Systemen ist jedoch die Kaltstartfähigkeit. Bei Temperaturen unter 100 °C kommt es bei Strombelastung einer HTPEM an der Kathode zur Produktion von flüssigem Wasser. Dieses flüssige Wasser verdünnt die Phosphorsäure, welche sich rasch ausdehnt und in äußere Elektrodenbereiche vordringt und dort die Gasversorgung der aktiven Zentren blockiert. (Abbildung 3).

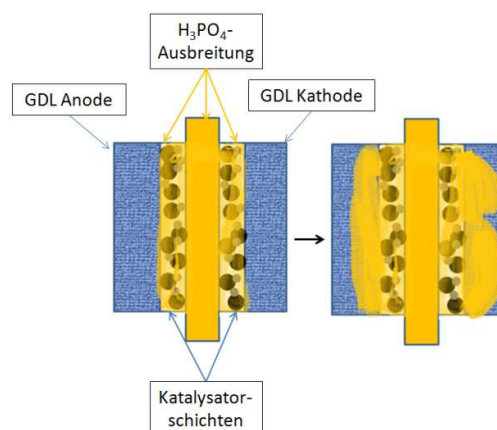


Abbildung 3: Schematische Darstellung der Umverteilung von H_3PO_4 in einer HTPEM MEA während Kaltstartphasen

Wirkungsgrad und Wirkungsgradberechnung

Der ideale oder thermodynamische Wirkungsgrad wird aus dem Verhältnis der Gibbs'schen Enthalpie und der Reaktionsenthalpie gebildet.

$$\eta_{\text{th}} = \frac{\Delta G_0}{\Delta H_0} \quad (1.3)$$

, wobei G_0 die Gibbs'sche Enthalpie und H_0 die Reaktionsenthalpie beschreibt. Daraus ergibt sich bei der HT-PEM unter Annahme der Entstehung von gasförmigen Wasser ein thermodynamischer Wirkungsgrad von 0,829. Wird jedoch angenommen, dass die Kondensationsenergie von Wasser mit berücksichtigt werden kann, steigt der maximale Wirkungsgrad auf 0,98.

Der Begriff des Lastwirkungsgrades beschreibt das Verhältnis von Klemmenspannung E^i zur Heizwertspannung E^H .

$$\eta_L = \frac{E^i}{E^H} \quad (1.4)$$

Für die Berechnung des realen Wirkungsgrades müssen jedoch weitere Verluste mit in die Berechnung aufgenommen werden. Als Beispiel wäre hier anzuführen, dass für den Betrieb einer Brennstoffzelle mehr Gase zugeführt werden müssen als verbraucht werden. Dies wird über den Stöchiometriefaktor in der Wirkungsgradberechnung berücksichtigt und wird Umsatzwirkungsgrad (η_U) genannt.

Abschließend lässt sich der Gesamtwirkungsgrad von Brennstoffzellen aus dem Produkt der Gesamtwirkungsgrade berechnen:

$$\eta_{\text{BZ}} = \eta_{\text{th}} \eta_L \eta_U \quad (1.5)$$

4. Einsatzgebiete von Brennstoffzellensystemen

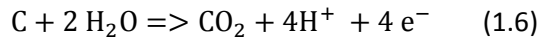
In den letzten Jahren wurden Systeme entwickelt, die auf der Basis von PEM (Vaillaint, Plug-Power, Viessmann, Buderus, Baxi-Innotech, Toshiba) bzw. SOFC (Hexis, Ceramic Fuel Cells, Staxera) Brennstoffzellensystemen aus Erdgas Strom und Wärme erzeugen. Die Lebensdauer von beispielsweise SOFC-Systemen liegt derzeit bei ca. 9.000 h (Staxera).

Dabei sind die gravierendsten Degradationsmechanismen bei der SOFC temperaturschwankungsinduziert. Das größte Problem der SOFC Technology, die bei 600 bis 800 °C arbeitet, ist die hohe unterschiedliche thermische Ausdehnung der verwendeten Materialien. Dies führt dazu, dass bei der SOFC Technologie nur wenige Start-Stopp Zyklen möglich sind, da es sonst zu einer irreversiblen Delaminierung der einzelnen Schichten vom Stromableiter kommt. Dafür kann in der SOFC Erdgas bzw. flüssige Kohlenwasserstoffe ohne Vorreinigung eingesetzt werden. Außerdem ist die Verwendung von Platin als Katalysator nicht notwendig, was zu einer erheblichen Kosteneinsparung im Vergleich zu anderen Brennstoffzellentypen führt. Niedrige Temperaturen bringen, wie beispielweise bei Nafion basierten Brennstoffzellen, die bei ca. 80 °C betrieben werden, Herausforderungen bzgl. der Geschwindigkeit der Sauerstoffreduktionsreaktion und der Abfuhr der Abwärme mit sich. Die Toleranz von Pt-basierten Katalysatoren gegenüber CO, welches als Nebenprodukt der Reformierung von flüssigen oder gasförmigen Kohlenwasserstoffen anfällt, ist bei Temperaturen um 80°C nicht hoch genug (im ppm Bereich) und somit ist eine aufwendige und kostenintensive Aufreinigung des Brenngases notwendig. Die Start-Stopp Festigkeit von NT-PEM Systemen ist im Vergleich zu SOFC Systemen um einiges höher. Auch die Lebensdauer von derzeitigen NTPEM Systemen ist um einiges höher als von SOFC Systemen, was auf die offensichtlich geringere Temperatur und auf die Materialien zurückgeführt werden kann. Aufgrund der Tatsache, dass hohe Temperaturen zu höheren Degradationsraten in Kombination mit einem einfacheren Brennstoffzellensystem und vice versa niedrige Temperaturen zu niedrigen Degradationsraten, jedoch zu einem deutlich teureren und aufwändigeren System führen, wird mit der Hochtemperatur PEM Brennstoffzelle ein Mittelweg gefunden, der die von einem Reformier für Kohlenwasserstoffe entstehenden CO-Konzentrationen ohne Vorreinigung als Brenngas einsetzen kann und gleichzeitig eine annehmbare Degradationsrate in Kombination mit kostengünstigen Materialien und einem im Vergleich zur NTPEM einfacheren Gesamtsystem darstellt.

5. Anforderungen an Katalysatorträgermaterialien für Brennstoffzellensysteme

Aufgrund der hohen elektrischen Leitfähigkeit und der strukturellen Eigenschaften werden für Polymerelektrolytmembranbrennstoffzellen Kohlenstoffmaterialien als Katalysatorträgermaterial, als Gasdiffusionsmedium und als Bipolarplattenmaterial verwendet. Bei der Verwendung als Trägermaterial müssen die Kohlenstoffmaterialien hohe Oberflächen aufweisen und eine gute Verteilung des Katalysators auf der Trägeroberfläche ermöglichen. In normalen Betriebszuständen haben diese Katalysatorträgermaterialien auch eine hinreichend hohe Stabilität und limitieren die Lebensdauer des Brennstoffzellensystems nicht. Kommt es jedoch zu häufigen Ausschalt- und

Einschaltzyklen bzw. werden Elektrolyte verwendet, die höhere Betriebstemperaturen ermöglichen, wird der Kohlenstoffträger gemäß Gleichung 1.6 oxidiert.



$$E = 0,207 \text{ V (vs.RHE)}$$

Dabei ist die Geschwindigkeit der in Gleichung 1.6 beschriebenen Reaktion vom Potential und von der Temperatur abhängig. Vor allem in phosphorsauren Brennstoffzellen wurde von Gruver et. al eine starke Korrosion des Kohlenstoffträgers nachgewiesen (Gruver, 1978). Hohe Elektrodenpotentiale ($> 1,2 \text{ V}$) richten jedoch an dem hochporösen, Platin beschichteten Kohlenstoffpartikelnetzwerk irreversible Schäden an. Zu diesen zählen beispielsweise

- Veränderung der Hydrophobizität der Oberfläche durch Einbringung von sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen auf der Kohlenstoffoberfläche
- Verlust an elektrochemisch aktiver Platin-Oberfläche durch vollständige Kohlenstoffoxidation und Dekontaktierung von Platinpartikeln
- Verlust an strukturellen Eigenschaften, die sowohl zu schlechteren Gasverteilungseigenschaften als auch zum Überfluten der Elektrode mit Produktwasser oder Elektrolyt führen

Aus diesem Grund wurden Materialien gesucht, die folgende Anforderungen erfüllen müssen:

- Thermodynamisch oder kinetische Stabilität in 85wt% H_3PO_4 bei Temperaturen bis $180 \text{ }^\circ\text{C}$
- Thermodynamische Stabilität unter Potentialen bis $1,2 \text{ V}$
- Elektronische Leitfähigkeit unter Brennstoffzellenbedingungen

MEA Herstellungsmethoden

Ein weiterer leistungs- und degradationsbestimmender Faktor ist die Zusammenführung der katalytisch aktiven Schicht mit dem Membranmaterial. Dabei gibt es prinzipiell drei unterschiedliche Varianten, diesen Verbund aus Membran und Elektrode herzustellen.

- *GDE* Verfahren
GDE steht für Gas-Diffusions-Elektrode und beschreibt ein Verfahren, bei dem bereits mit Katalysator beschichtete Gasdiffusionselektroden, bestehend aus dem Katalysatorträgermaterial, dem Binder, der bereits Ionomer sein kann, und dem Katalysator mit dem protonenleitendem Elektrolyten in einer Heißpresse verpreßt werden. Dabei wird

durch den Pressvorgang ein guter ionischer Kontakt zwischen den einzelnen Schichten ermöglicht.

- *CCM* Verfahren

CCM steht für Catalyst Coated Membrane.

Dabei wird die protonenleitende Membran mit einer Tinte bestehend aus geträgertem Katalysator, Binder (bzw. Ionomer) direkt auf beiden Seiten beschichtet.

- *Decal*-Verfahren

Beim Decal Verfahren wird ein inertes Material, wie beispielsweise *PTFE*, mit einer Tinte, analog wie beim *CCM* Verfahren, beschichtet. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels wird der erhaltene Film auf die protonenleitende Membran in einem Heißpressschritt übertragen.

6. Charakterisierungsmethoden

Die in dieser Arbeit ausgewählten bzw. synthetisierten Katalysatoren und Katalysatorträgermaterialien wurden mit Charakterisierungsmethoden bewertet und qualifiziert und eine grobe Unterteilung dieser elektrochemischen, physikalischen und chemischen Methoden kann durch die Einteilung in *ex-situ* und *in-situ* Methoden getroffen werden.

Ex-situ Methoden

Ex-situ Methoden ermöglichen eine Bestimmung von für Brennstoffzellenreaktionen wichtigen Kenngrößen, ohne dass eine MEA hergestellt werden muss. Zusätzlich dazu bieten ex-situ Methoden den Vorteil, dass einzelne Komponenten der MEA ohne störende Wechselwirkungen mit anderen Komponenten optimiert werden können.

Elektrochemische Charakterisierung

In 3-Elektroden-Zellen wird der Verbund der zu untersuchenden Probe (meistens Katalysator und Katalysatorträgermaterial) als Arbeitselektrode bezeichnet. Der Strom, der durch diese erste Arbeitselektrode fließt, wird entweder vorgegeben oder aufgezeichnet. Die zweite Elektrode ist die Gegenelektrode. Diese Elektrode dient dazu, die an der Arbeitselektrode freiwerdenden oder benötigten Elektronen zu liefern oder abzutransportieren. Die dritte Elektrode ist die Referenzelektrode. Diese werden eingesetzt, um einen zusätzlichen Stromkreis mit der Arbeitselektrode schließen und somit kann ein sehr stabiles Potential erhalten werden.

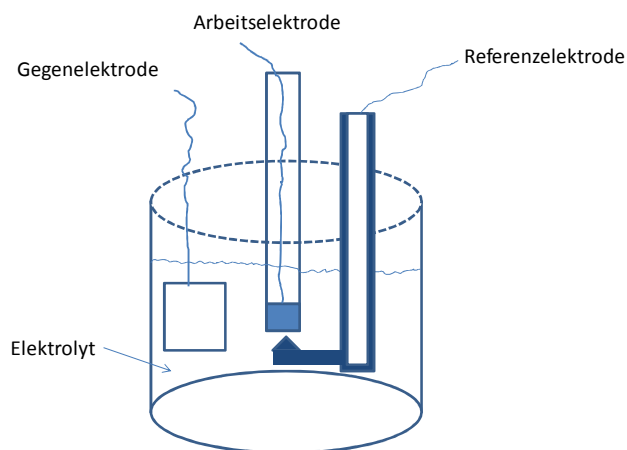


Abbildung 4: Schematischer Aufbau einer 3-Elektroden-Zelle

Abbildung 4 zeigt den grundsätzlichen Aufbau einer 3-Elektroden-Zelle. Der Probenhalter der Arbeitselektrode besteht aus Glaskohlenstoff oder einer Platinscheibe. Die Gegenelektrode ist meistens ein Platin-Blech oder ein Glaskohlenstoffstab mit viel höherer Oberfläche als die Arbeitselektrode. Der Grund für die Notwendigkeit einer hohen Oberfläche ist, dass es zu keiner

Limitierung einer Reaktion, die an der Arbeitselektrode stattfindet, durch die Gegenelektrode kommen darf. Die Referenzelektrode ist mit einer Luggin-Kapillare mit dem Elektrolyten verbunden, die sehr nahe an der Arbeitselektrode platziert werden kann. Dadurch kann der unkompenzierte Elektrolytwiderstand minimiert werden, ohne dass er zur Kontaminierung der Referenzelektrode mit Reaktionsprodukten von der Arbeitselektrode kommt. In dieser Arbeit wurde die Referenzelektrode in einer separaten Kammer platziert und eine Luggin-Kapillare sehr nahe an die Oberfläche herangeführt. Damit kann ausgeschlossen werden, dass die Referenzelektrode durch Verunreinigungen des Katalysators kontaminiert wird.

Vorbereitung der Arbeitselektrode

Für die Charakterisierung der Katalysatoren und der Katalysatorträger wird eine Suspension in Isopropanol oder Wasser/Isopropanol Gemischen hergestellt. Diese Suspension wird dann auf die Glaskohlenstoffoberfläche der Elektrode aufgetropft und bei Raumtemperatur getrocknet. So wird ein dünner Film des zu untersuchenden Materials auf der Oberfläche der Elektrode erhalten.

Elektrolyt

Der Elektrolyt in einer 3-Elektroden Zelle ist meistens eine wässrige, sehr verdünnte Säure, weil die meisten Brennstoffzellen auf sauren Elektrolyten basieren und Protonen als Reaktionspartner für Sauerstoff benötigen. Der am weitesten verbreitete Elektrolyt für solche Anwendungen ist Schwefelsäure. Schwefelsäure stellt zwar die Bedingungen in einer Nafion basierten PEM Brennstoffzelle gut nach, jedoch adsorbieren Sulfat-Ionen sehr leicht an Platin, was wiederum zu einer Verringerung der gemessenen ECA und der katalytischen Aktivität führt. Im Gegensatz dazu adsorbieren Perchlorat-Anionen (HClO_4^-) nicht an Platin und wurden zur Bestimmung der maximalen Aktivität und ECA in dieser Arbeit verwendet.

Alternativ kann Phosphorsäure als Elektrolyt zur Nachstellung von PAFC Bedingungen verwendet werden. Der Nachteil ist jedoch, dass es bei Verwendung von verdünnter Phosphorsäure bei Temperaturen bis 200 °C es zur Aufkonzentrierung der H_3PO_4 und zur Leitfähigkeitsverringerng aufgrund von Dimerisierungsreaktionen kommt. Ein weiterer Nachteil ist, dass das Phosphat Ion, ähnlich wie das Sulfat Ion, an Platin adsorbiert und damit die freien Reaktionsplätze blockiert. Zusätzlich kommt es durch diese Adsorption zu einer Verstärkung der Doppelschichtkapazität und einer damit einher gehenden Erhöhung der Austauschstromdichte, die um den Faktor drei höher anzusetzen ist (Scharifker 1977).

Diese Adsorption ist jedoch sehr dynamisch, wie von Habib et al. (Habib M.A. 1983) bewiesen wurde. Vor allem ist hier die Potentialabhängigkeit der Adsorption bemerkenswert. Die Adsorption nimmt

mit steigendem Potential bis 800 mV stark zu. Danach kommt es zu einem starken Rückgang der Adsorption bei höheren Potentialen. Zusätzlich ist in Phosphorsäure der für die Bestimmung der katalytischen Aktivität des Katalysators benötigte Sauerstoff sehr schwer löslich, was eine reproduzierbare Bestimmung der Aktivität erschwert.

In dieser 3-Elektroden Anordnung können folgende Charakterisierungsmethoden durchgeführt werden:

- Bestimmung der ECA mittels Berechnung der Ladungsmenge aus dem H_{upd} Bereich
- Bestimmung der ECA aus der Ladungsmenge aus der CO-Oxidationsladung (CO Stripping)
- Durchführen von beschleunigten Degradationszyklen und Alterungstest
- Bestimmung der Aktivität für die Sauerstoff-Reduktions-Reaktion

All diese Charakterisierungsmethoden beruhen auf dem Messprinzip der zyklischen Voltammetrie.

Zyklische Voltammetrie

Bei der zyklischen Voltammetrie wird eine Dreiecksspannung mit linearem Verlauf und unterschiedlichen Vorschubgeschwindigkeiten auf die Arbeitselektrode aufgeprägt und die Stromantwort gemessen. Dabei wird zu Beginn der Messung die Arbeitselektrode auf einem Potential gehalten, bei dem keine Reaktionen stattfinden. Dies ist üblicherweise im Bereich der

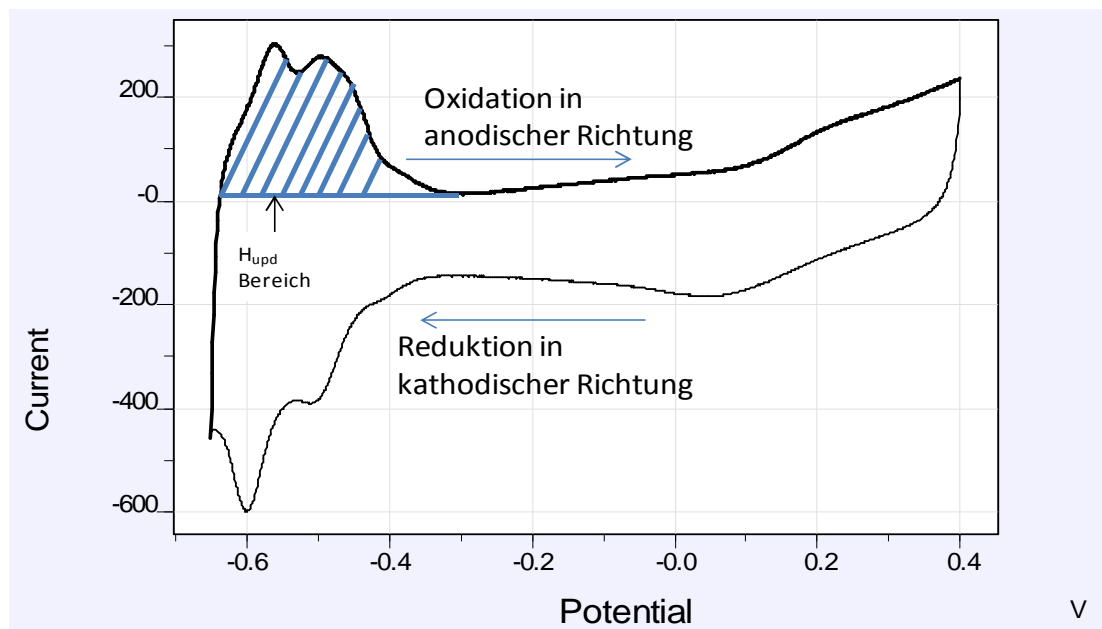


Abbildung 5: Zykl voltammogramm von Pt auf einem Kohlenstoffträger zur Bestimmung der ECA aus dem H_{upd} Bereich

Doppelschichtausbildung der Fall. Danach wird das Potential in anodischer Richtung bis zum Einsetzen der Oxidation einer elektrochemisch aktiven Spezies erhöht (siehe Abbildung 5). Der obere Umkehrpunkt des Potentials wird kurz vor Einsetzen der Oxidation gewählt. Danach wird das

Potential in kathodische Richtung verringert. Der untere Umkehrpunkt wird kurz vor der einsetzenden Elektrolyse des Elektrolyten festgesetzt.

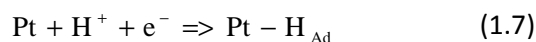
Berechnung der ECA

Bei der Bildung des H_{upd} Bereiches kommt es zu einer Anlagerung einer dünnen Wasserstoff-Monolage. Dabei können Massentransportlimitierungen vernachlässigt werden und durch die Bestimmung der geflossenen Ladung beim Abbau der Monolage kann gemäß Faraday'schen Gesetz auf die Fläche der elektrochemisch aktiven Substanz geschlossen werden.

Bestimmung der elektrochemisch aktiven Fläche

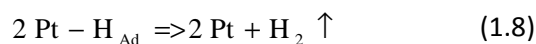
In Abbildung 5 ist das Zyklovoltammogramm eines Pt-geträgerten Katalysators im sauren Elektrolyten dargestellt. Dabei ist nicht nur der für die ECA Bestimmung relevante H_{upd} Bereich interessant, sondern es laufen noch andere Reaktionen im gewählten Potentialfenster ab.

Im sauren Milieu liegt vor allem bei Potentialen unter 0,3 V vs. NHE folgende Reaktion vor:



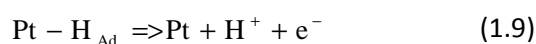
Die Protonen stammen aus dem sauren Elektrolyten und werden an der Pt-Oberfläche reduziert. Dabei kommt es zur Ausbildung von mehreren Peaks für diese Adsorption von Wasserstoff an Platin. Der Grund dafür ist in den unterschiedlich orientierten Kristallitoberflächen zu finden.

Wird das Potential noch weiter verringert, kommt es zur Bildung von molekularem Wasserstoff an der Platinoberfläche gemäß



Aus diesem Grund wird der untere Umkehrpunkt so gewählt, dass es zur Ausbildung einer Monolage von adsorbiertem Wasserstoff, jedoch noch nicht zur Bildung von molekularem Wasserstoff kommt.

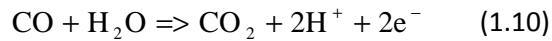
Kommt es nun zur Umkehrung der Vorschubrichtung, werden zwei typische anodische Peaks erhalten, die den H_{UPD} -Bereich auszeichnen:



Eine weitere Methode, die ECA zu bestimmen, besteht darin, anstelle von Wasserstoff CO in einer Monolage an die Pt-Oberfläche zu adsorbieren. Dafür wird die Eigenschaft von CO, bei Raumtemperatur irreversibel an Pt zu adsorbieren, ausgenutzt.



Diese so gebildete Monolage kann schnell durch Erhöhung des Potentials bis zur Oxidation von CO zu CO₂ abgebaut werden



Die Berechnung der ECA erfolgt durch die Integration des schraffierten Bereichs aus Abbildung 5 (H_{UPD}-Bereich) (CO-Oxidationsbereich).

$$Q_H = \int_{U_1}^{U_2} I(U) dt = \frac{1}{\vartheta} \int_{U_1}^{U_2} I(U) dU \quad (1.11)$$

Q_H: Ladungsmenge aus H_{upd} oder CO Stripping Experiment, I : gemessener Strom, U: angelegte Spannung, ϑ : Spannungsvorschub

In 1.11 ist die Berechnung zur Bestimmung der Ladungsmenge dargestellt. Wenn man nun davon ausgeht, dass pro Oberflächenatom ein Wasserstoffatom bzw. zwei CO Moleküle binden können, und man von einer Pt-Atomoberflächendichte von $1,3 \times 10^5$ Atomen pro cm² ausgeht, ergibt sich damit eine Ladung von 210 μC/cm² für die H_{upd} bzw. 420 μC/cm² für die CO Stripping Messung.

Somit kann die aktive Platinoberfläche berechnet und daraus die spezifische Platinoberfläche abgeleitet werden:

$$A_{\text{aktiv}} = \frac{Q_{H(H_{\text{upd}})}}{210 \cdot 10^{-6} \text{ C}} \quad (1.12)$$

Bzw.

$$A_{\text{aktiv}} = \frac{Q_{H(\text{CO Stripping})}}{420 \cdot 10^{-6} \text{ C}} \quad (1.13)$$

$$a_{\text{aktiv}} = \frac{A_{\text{aktiv}}}{A_{\text{gesamt}} \cdot l_{\text{Pt}}} \cdot 0,1 \quad (1.14)$$

A_{aktiv}: aktive Platinoberfläche [cm²]

a_{aktiv}: spezifische aktive Platinoberfläche [cm²/mg]

A_{gesamt}: Elektrodenfläche [cm²]

l_{Pt}: Platinbeladung der Elektrode [mg/cm²]

Da jedoch CO ein sehr starkes Gift für den menschlichen Körper ist, wird reines CO nur sehr selten für solche Messungen verwendet. Weit verbreiteter ist die Zumischung von CO zu inerten Gasen, wie N_2 , da bereits kleine Mengen von CO für eine komplette Bedeckung des Platins ausreichen. Die für die Auswertung aus dem H_{upd} Bereich relevante Information geht verloren, da bereits CO an den aktiven Platinzentren angedockt hat und keine H_{upd} – Reaktion mehr zulässt. Vor dem Durchfahren der Dreiecksspannung wird das im Elektrolyten gelöste CO durch ein Inertgas ausgetrieben, da es sonst zur Verfälschung der aktiven Oberfläche durch das im Elektrolyten gelöste CO kommen würde.

Beschleunigte Degradationsuntersuchungen

Zur schnellen Qualifizierung von unterschiedlichen Katalysatorsystemen werden beschleunigte Degradationstests (AST, Accelerated Stress Tests) in ex-situ CV Messzellen in unterschiedlichen Forschungsgruppen entwickelt und standardisierte Protokolle vorgeschlagen. Ziel dieser Experimente ist, dass eine Aussage bezüglich der Stabilität der Katalysatoren nach einigen Stunden erhalten werden kann und man somit auf teure Lebensdauertests von MEAs in Einzelzellen oder Brennstoffzellenstapeln verzichten bzw. die Anzahl der Proben minimiert werden kann.

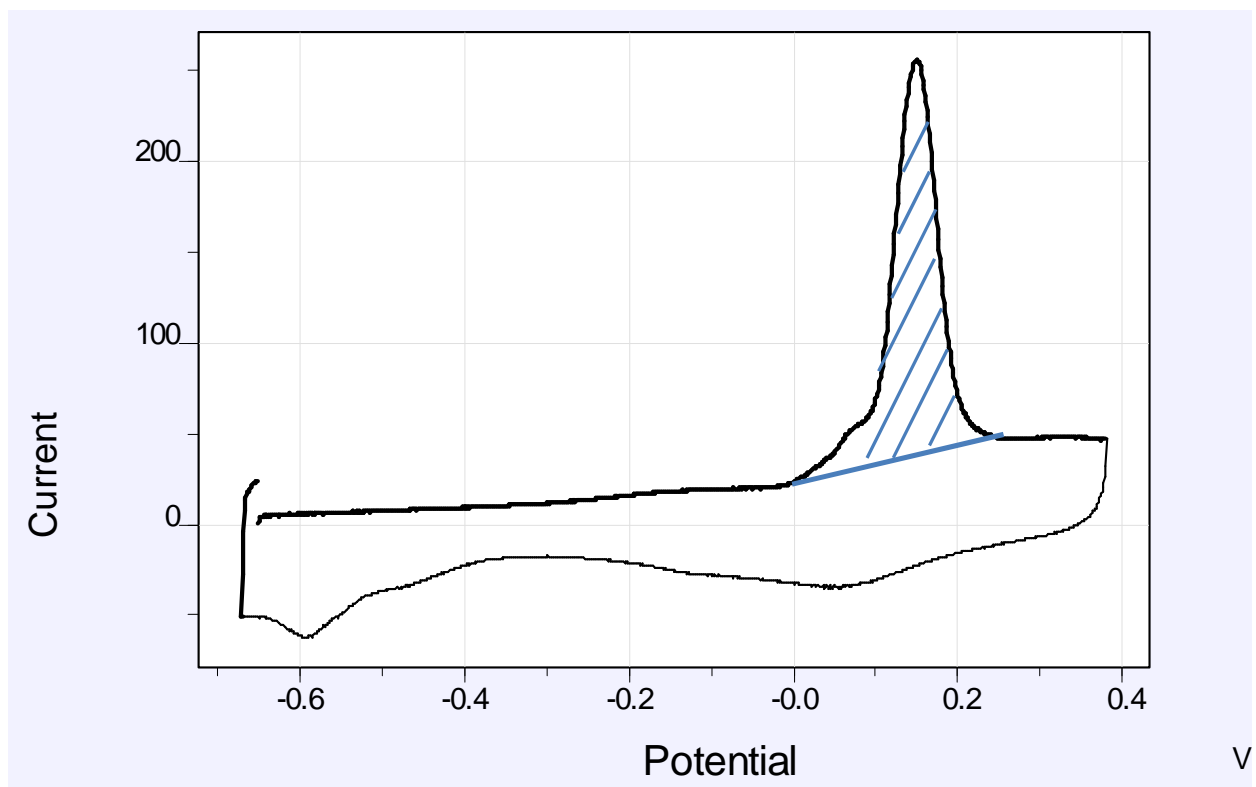


Abbildung 6: CO Stripping von Pt auf einem Kohlenstoffträger zur Bestimmung der ECA aus dem CO-Oxidationspeak

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Degradationszyklus entwickelt, der vor allem die katalysatorschädlichen Bedingungen an der Kathode berücksichtigt. Der Hintergrund dieses Zyklus ist, dass an der Kathode von einer Oxidoberfläche ausgegangen werden muss, die nie vollständig zu

metallischem Pt reduziert wird. Die AST Zyklen zielen auch darauf ab, dass eine PtO₂ Hülle schnell zu metallischem Pt reduziert wird. Bei langsamer Reduktion kommt es zu einer vermehrten Auflösung von Pt (Abbildung 7).

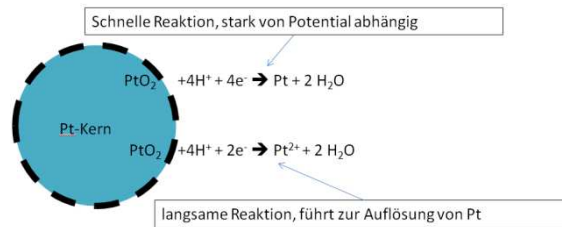


Abbildung 7: Darstellung der Reaktionsmechanismen der PtO₂ Reduktion. Bei langsamen Zyklen kommt es zur vermehrten Auflösung von Pt (S.Mitsushima, 2010).

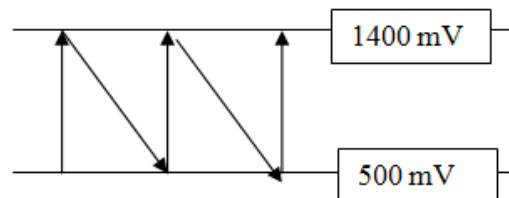


Abbildung 8: entwickelte Kathodendegradationsroutine für beschleunigte Degradationsmessungen mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 500 mV/s

Der in Abbildung 8 dargestellte Zyklus wird 555 mal mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 500 mV/S wiederholt. Nach jedem AST-Zyklus wird ein Auswerte-CV aufgenommen und die ECA bestimmt. Der AST-Zyklus wird zur Bestimmung der Abnahme der ECA drei Mal vollständig durchfahren, was 1665 Potentialzyklen entspricht. Danach wird die ECA, die zu Beginn des Zyklus erhalten wurde mit der am Ende in Korrelation gesetzt und eine ECA Abnahme in % vom Startwert angegeben. Je geringer diese ECA Abnahme ausfällt, desto stabiler ist das System Katalysator-Katalysatorträgermaterial.

Bestimmung der Aktivität von Katalysatoren für die Sauerstoffreduktionsreaktion

Mit Hilfe der zyklischen Voltammetrie kann der Katalysator nicht nur quantitativ, sondern auch qualitativ hinsichtlich seiner Aktivität für die ORR untersucht werden. Dafür ist es jedoch notwendig, dass die bei dieser Analyse benötigten Edukte und Produkte ohne Diffusionslimitierungen an die Elektrode hin und wieder abgeführt werden müssen. Dies wird nur ermöglicht, wenn sich die Elektrode in einer Bewegung gegenüber dem Elektrolyten befindet, weil sich sonst der Stoffaustausch größtenteils über langsame Diffusionsvorgänge einstellen würde.

Aus diesem Grund muss der konvektive Anteil am Stoffaustausch erhöht werden. Dies kann durch eine Rotationsbewegung der Arbeitselektrode erreicht werden. Bei der Rotating-Disk-Electrode (RDE-Methode, Rotierende-Scheiben-Elektrode) wird genau dieser Effekt ausgenutzt.

Durch die Drehbewegung der Elektrode kommt es zu folgenden Vorgängen an der Elektrodenoberfläche:

- Ansaugen von frischem Edukt aus dem mit Sauerstoff gesättigten Elektrolyten
- Wegschleudern von den Reaktionsprodukten H_2O und H_2O_2 von der Elektrodenoberfläche

An der Oberfläche der Elektrode bildet sich jedoch auch eine starre Schicht aus, bei der der Massentransport durch Diffusion kontrolliert wird. Die Dicke dieser Schicht wird durch die Winkelgeschwindigkeit der Elektrode bestimmt. Je höher diese Geschwindigkeit, desto dünner ist die diffusionslimitierende Schicht. Die Summe aus Diffusions- und Konvektionsvorgängen bestimmt den Massentransport im gesamten System. Bei Anlegen einer Dreiecksspannung wie in den CV Messungen kommt es zur Ausbildung von potentialabhängigen Reaktionslimitierungen. Der Strom bei hohen Potentialen wird durch die katalytische Aktivität des Katalysators begrenzt. Bei niedrigeren Potentialen ist es hingegen so, dass der gemessene Strom durch die rotationsgeschwindigkeitsabhängige Massentransportrate kontrolliert wird (siehe Abbildung 9). In Abbildung 9 ist das Ergebnis einer RDE Messung zwischen 0 und 1,1 V mit unterschiedlichen Rotationsraten der Arbeitselektrode zur Bestimmung der ORR Aktivität dargestellt. Je höher diese Rotationsrate gewählt wird, desto dünner ist der diffusionslimitierende Schicht und desto höher ist der maximal messbare Strom bei niedrigen Potentialen.

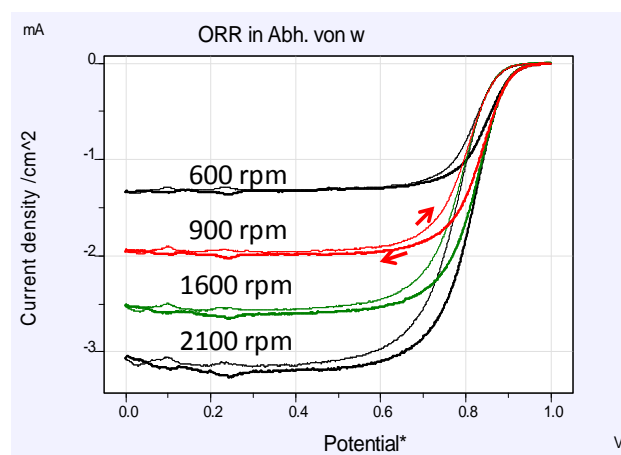


Abbildung 9: beispielhaftes Ergebnis einer RDE Messung

Aus diesen Messungen bei unterschiedlichen Rotationsraten kann ein diffusionslimitierender Strom berechnet werden (Levich-Gleichung):

$$i_d = 0,620 nFAD^{2/3} \omega^{1/2} \nu^{-1/6} C \quad (1.15)$$

Wobei n die Zahl der ausgetauschten Elektronen ist, F die Faraday-Konstante, A die Oberfläche der Arbeitselektrode, D der Diffusionskoeffizient des Elektrolyten und ω die Winkelgeschwindigkeit der Arbeitselektrode darstellt. Des Weiteren ist in dieser Formel ν die kinematische Viskosität und C die Konzentration des Elektrolyten.

Aus der Kenntnis des Anteils des diffusionslimitierenden Stromes in Abhängigkeit der Rotationsrate kann die Koutecky-Levich-Beziehung 1.16 aufgestellt werden (A.J. Bard, 2000):

$$\frac{1}{I} = \frac{1}{I_{kin}} + \frac{1}{I_{diff}} \quad (1.16)$$

Dabei beschreibt I_{diff} den diffusionslimitierten und i_{kin} den kinetisch limitierten Strom. Für die Berechnung der spezifischen Aktivität wird I_{diff} aus dem maximal erreichten Strom beispielsweise aus Abbildung 9 bei ca. 0,5 V abgelesen. I_{kin} ist definiert als der Strom, der in der Nähe des Potentials der Reaktionsüberspannung fließt und lässt sich aus 1.16 berechnen.

Aktivitätskennzahlen von Katalysatoren für die ORR

Um unterschiedliche Katalysatorpartikel aussagekräftig miteinander vergleichen zu können, wurden die Kennzahlen „spezifische Aktivität A_{spez} “ und „Massenaktivität A_M “ eingeführt.

Dafür wird der Quotient aus I_{kin} mit dem Rauigkeitsfaktor r_f erhalten:

$$A_{spez} = \frac{I_{kin}}{r_f} \quad (1.17)$$

r_f beschreibt das Verhältnis von aktiver zu geometrischer Oberfläche, wobei die aktive Oberfläche berechnet werden kann.

$$r_f = \frac{A_{aktiv}}{A_{geom}} \quad (1.18)$$

Die Einheit der so erhaltenen spezifischen Aktivität A_{spez} ist A/cm² Platin.

Die Massenaktivität 1.19 beschreibt die Aktivität des Katalysators bezogen auf die Masse von Platin und hat die Einheit A/g Platin.

$$A_m = \frac{I_{kin}}{M_{Pt}} \quad (1.19)$$

7. Methoden zur Strukturaufklärung

Röntgenbeugung (XRD, X-Ray-Diffraction)

Die Lage von Kristallflächen in einer Elementarzelle eines Kristalls kann durch das Verhältnis der Achsenabschnitte in einem Koordinatensystem angegeben werden. Dieses Koordinatensystem ist definiert durch $ma : nb : nc$, wobei a, b, c die Gitterkonstanten der Elementarzelle sind. Die reziproken Werte von m, n, p werden als Kennzeichnung der einzelnen Flächen herangezogen, und werden Miller Indizes (hkl) genannt.

Beugung an Kristallebenen

Da die Atomabstände in Kristallgittern im Bereich der Größenordnung der Wellenlängen von Röntgenstrahlen liegen, werden diese einfallenden Röntgenstrahlen dreidimensional wie an einem Beugungsgitter gebeugt. Treffen also Röntgenstrahlen mit einem bestimmten Einfallswinkel ϑ auf aufeinanderliegende Gitterebenen im Kristall, werden diese den Kristall im selben Austrittswinkel ϑ verlassen. Dafür muss jedoch die Bragg-Gleichung erfüllt sein:

$$n\lambda = 2d \sin \vartheta \quad (1.20)$$

mit $n = 1, 2, 3, \dots$

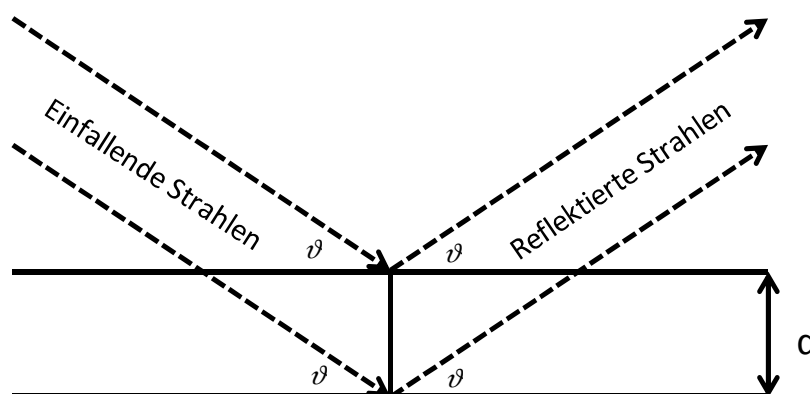


Abbildung 10: Reflexion von Röntgenstrahlen an Netzebenen eines Kristallgitters mit dem Abstand d .

In Abbildung 10 ist ersichtlich, dass es zur Auslöschung der reflektierten Strahlen durch Interferenz kommt, wenn der Netzebenenabstand d nicht die Bragg-Gleichung erfüllt.

Ersetzt man nun den Netzebenenabstand d durch die Gitterkonstante und die Miller Indizes (hkl) , dann erhält man die Bragg-Gleichungen für die sieben Kristallsysteme.

Aufnahme von XRD-Diffraktogrammen nach dem Zählrohrinterferenzgoniometer-Verfahren

Bei diesem Verfahren wird die Probe mit monochromatischer Röntgenstrahlung bestrahlt und die am Kristallpulver gebeugten, reflektierten Strahlen werden mit einem Detektor registriert. Dabei wird die Probe zuerst in die Reflexionsstellung gebracht und danach der Detektor mit doppelter Winkelgeschwindigkeit gedreht. Das Ergebnis einer solchen Messung für Platin auf Kohlenstoff ist in Abbildung 11 dargestellt (Riedel, 2004).

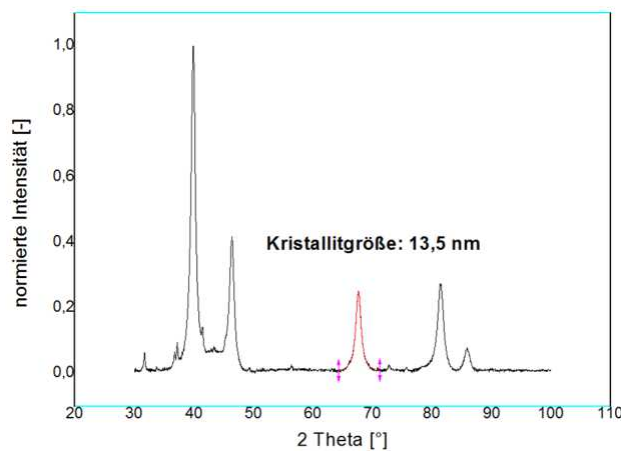


Abbildung 11: Beispiel für ein Röntgen-Diffraktogramm, aufgenommen nach dem Zählrohrgoniometer-Verfahren

Eine sehr wichtige Kenngröße, die aus XRD Messungen erhalten wird, ist die Kristallitgröße der einzelnen Nanopartikel.

Die Kristallitgröße ist mathematisch über die Scherrer-Gleichung zugänglich. Die Scherrer-Gleichung macht sich den Effekt zu Nutze, dass sehr kleine Partikel aufgrund ihrer starken Abweichung vom perfekten Kristall im Randbereich des Kristalls eine deutliche Linienverbreiterung im Beugungsbild aufweisen. Über die Halbwertsbreite β des Reflexes ist die Kristallitgröße τ nach 1.21 zu berechnen.

$$\tau = K\lambda / \beta \cos \theta \quad (1.21)$$

K ist hierbei der Scherrer-Formfaktor, λ die Wellenlänge sowie θ der Bragg'sche Beugungswinkel.

Eine weitere Information, die aus XRD Messungen erhalten wird, ist der Legierungsgrad von Legierungen. Die *Vegard'sche Regel* besagt, dass sich die Gitterkonstante eines Legierungskristalls AB linear mit dem prozentualen Anteil von B von der Gitterkonstante von A verändert. Der Legierungsgrad berechnet sich dabei nach 1.21a.

$$a_{AB} = a_A (1 - x_B) + a_B x_B \quad (1.21a)$$

$a(AB)$ sind die Gitterkonstante des Mischkristalls, a_A und a_B die Gitterkonstanten der reinen Verbindungen A und B, sowie x_B der Molenbruch der den Anteil von B angibt, was wiederum dem Legierungsgrad entspricht.

XRD-Messungen wurden an einem D8-Gerät von *Bruker* durchgeführt und mit Kupfer als Röntgenquelle gearbeitet, das Cu-K $_{\alpha}$ -Strahlung ($\lambda = 1,54051 \text{ \AA}$) liefert. Die erhaltenen Daten wurden mit Hilfe des Programms *Powdercell 2.4* ausgewertet.

Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) dient zur Vergrößerungen von Strukturen im Nanometer-Bereich. Im Transmissions-Elektronenmikroskop werden Elektronen beschleunigt und durch magnetische Linsen als gebündelter Elektronenstrahl auf eine Probe gelenkt. Je nach Beschaffenheit der Probe werden die Elektronen somit unterschiedlich stark elastisch und inelastisch gestreut. Die gestreuten und ungestreuten Elektronen treffen anschließend auf eine Objektivlinse.

Im Abbildungsmodus eines TEMs wird der Unterschied der Amplitude in der Bildebene detektiert. Dieser kommt zustande, da dicke Probenbereiche sowie schwere Atome eine stärkere Streuung der Elektronen verursachen. Zudem kann je nach Orientierung der Probe auch Bragg-Beugung auftreten. Je nach Einstellung der Objektivblende gelangen nur Elektronen bis zu einem maximalen Streuwinkel in die Bildebene, die restlichen werden von der Blende abgefangen. Somit erscheinen die stärker streuenden Bereich in der Bildebene dunkel. Im Falle der Untersuchung von Kohlenstoff-geträgerten Platinpartikeln entsteht beispielsweise ein starker Massenabsorptionskontrast, da alle platinhaltigen Bereiche der Probe die einfallenden Elektronen wesentlich stärker streuen als Bereiche, in denen sich nur die sehr viel schwächer streuenden Kohlenstoffatome befinden.

Mittels dieser Transmissionselektronenmikroskopie können Bereiche in der Größe von wenigen Nanometern abgebildet werden. Für eine höhere Auflösung (*high resolution TEM, HRTEM*) können sich Beugungseffekte in kristallinen Proben zu Nutze gemacht werden. Treffen parallel einfallende Elektronen auf einen kristallinen Bereich, so werden sie gebeugt und es tritt ein Interferenzmuster in der Bildebene auf. Detektiert wird im Unterschied zum konventionellen TEM nicht ein Amplitudenkontrast, sondern ein Phasenkontrast. Über Umwandlung dieses Phasenkontrasts in einen Amplitudenkontrast kann letztlich eine Bildgebung mit höherer Auflösung erfolgen. Das Auflösungsvermögen ist gemäß

$$\delta = C_s \alpha^3 + \frac{0,61\lambda}{\alpha} \quad (1.22)$$

limitiert. C_s ist dabei der Koeffizient der sphärischen Aberration, α der Aperturwinkel und λ die Wellenlänge der Elektronen.

Eine weitere TEM-Variante ist die Rastertransmissionselektronenmikroskopie. Hierbei wird ein konvergenter Elektronenstrahl über einen bestimmten Bereich der Probe gefahren und die gestreuten Elektronen mittels verschiedener ringförmiger Detektoren in verschiedenen Streuwinkeln detektiert. Dabei werden Elektronen mit niedrigen Streuwinkeln (<10 mrad) durch den Hellfelddetektor (*bright field detector*, BF), mit mittlerem Streuwinkel (10-50 mrad) durch den Dunkelfelddetektor (*annular dark field detector*, ADF), sowie Elektronen mit großen Streuwinkeln (>50 mrad) durch den Dunkelfelddetektor II (*high angle dark field detector*, HAADF) detektiert. In vielen TEM-Geräten ist zusätzlich ein EDX-Detektor eingebaut, was eine Kombination von Abbildung und chemischer Analyse der entsprechenden Probenregion möglich macht.

Die TEM-Messungen wurden an einem *FEI TITAN* Gerät von Christoph Heinzl (Ludwig-Maximilians-Universität München) durchgeführt. An diesem Gerät werden die Elektronen mit einer Schottky-Quelle erzeugt und die Beschleunigungsspannung kann zwischen 80 kV und 300 kV variiert werden. Die erhaltenen TEM Daten wurden mit dem Programm *Digitalmicrograph* ausgewertet (Wendler J. T., 2012).

Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)

Die energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) ist eine Messmethode, um die Zusammensetzung einer festen Probe sowohl qualitativ als auch quantitativ zu bestimmen.

Das Messprinzip beruht darauf, dass ein Atom in einer Probe angeregt werden muss. Dies geschieht entweder durch Beschuss mit Elektronen oder durch Röntgenstrahlen. Durch diese Energieeinbringung wird ein Atom aus der inneren Schale herausgeschlagen und mit einem Atom aus einem höheren Orbital mit höherer Energie nachbesetzt. Die dabei freiwerdende Energie wird in Form eines Röntgenquants emittiert, wobei die Wellenlänge der Röntgenstrahlung elementspezifisch und orbitalspezifisch ist. Elemente mit Ordnungszahlen größer als fünf lassen sich aufgrund dieses Effektes auch quantitativ analysieren. Der Grund dafür ist, dass die Nachweisempfindlichkeit stark von der Ordnungszahl des Elementes abhängt. Je schwerer ein Element, desto höher ist die Wahrscheinlichkeit, dass ein Röntgenphoton ausgesandt wird. Bei leichteren Elementen kommt erschwerend hinzu, dass Absorptions- und Fluoreszenzeffekte ein zu starkes Untergrundrauschen im EDX Spektrum erzeugen.

Thermogravimetrische Analyse (TGA)

Bei der thermogravimetrischen Analyse wird die Masseänderung einer Probe in Abhängigkeit von der Temperatur bzw. der Zeit gemessen. Dafür wird die Probe in einen inerten Tiegel, wie beispielsweise Aluminiumoxid, überführt und in einem Ofen, der mit einer Mikrowaage ausgestattet ist, auf bis zu 2400 °C aufgeheizt.

Dabei kann die Atmosphäre in der Probenkammer, der Temperaturbereich und die Aufheizrate an die zu untersuchende Fragestellung angepasst werden, um Rückschlüsse auf die Temperaturstabilität, Oxidationsbeständigkeit und auf mögliche Verunreinigungen zu erlauben.

ICP-Massenspektrometrie (Inductively Coupled Plasma Mass Spectroscopy, ICP-MS)

Die Massenspektrometrie mit induktiv gekoppelten Plasma (ICPMS) ist eine sehr empfindliche Methode zum Nachweis von einzelnen Elementen. Hervorzuheben ist, dass diese Methode eine sehr hohe Genauigkeit bis in den ppm Bereich besitzt.

Das Messprinzip beruht darauf, dass eine Probe mit Argon Plasma, welches in einer Skimmer-Kammer bei 5000 – 10000 K erzeugt wird, beschossen wird. Dabei werden die Elemente in dieser Probe ionisiert und mit einem Massenspektrometer gemäß ihrem Ladung/Masse Verhältnis aufgetrennt und quantitativ detektiert (Skoog & Leary, 1996).

Quecksilberporosimetrie

Mit Hilfe der Quecksilberporosimetrie wird die Porengröße und die Porenverteilung von Schichten bestimmt. Dabei wird die nicht benetzende Eigenschaft von Quecksilber ausgenutzt und unter hohem Druck das Porenvolumen der Probe gefüllt. Grundlage für die Berechnung der Porosität und des Porenvolumens bildet die La-Place-Gleichung:

$$r = \frac{-2\sigma \cos\theta}{p} \quad (1.23)$$

r... Porenradius

σ ... Oberflächenspannung

θ ... Benetzungswinkel

p... angewandeter Druck

Dabei müssen für die Berechnung des Porenradius und des Porenvolumens jedoch einige Vereinfachungen getroffen werden. Beispielsweise wird davon ausgegangen, dass nur zylinderförmige Kapillaren in der Probe vorhanden sind, was jedoch in der Realität nicht der Fall ist.

Des Weiteren wird davon ausgegangen, dass Oberflächenspannung und Benetzungswinkel unabhängig vom Druck sind, was vor allem bei hohen Drücken nicht der Fall ist. Bei hohen Drücken wird Quecksilber auch komprimiert, was zu einer Abweichung des Ergebnisses führt.

Nichtsdestotrotz wird die Quecksilberporosimetrie in der Industrie oft verwendet, um die Porosität von Proben zu bestimmen. Dabei wird aus der Porengrößenverteilung auf das Porenvolumen geschlossen und die Porosität der Probe berechnet:

$$\Phi = \frac{100 \times V_{\text{Pore}}}{V_{\text{Gesamt}}} \quad (1.24)$$

Das Ergebnis wird in einer „normalized Volume Kurve“ zusammengefasst. In dieser Darstellung ist das intrudierte Quecksilbervolumen - je Gramm Probenmaterial - über den Porendurchmesser aufgetragen. Diese Darstellungsart eignet sich besonders wenn man die Porenvolumina / Intrusionscharakteristik unterschiedlicher Proben direkt miteinander vergleichen will.

Rheologie

Die Rheologie beschreibt die Verformung und das Fließverhalten der Materie. Diese Eigenschaften sind durch die Form, die Anordnung der Moleküle, die Konzentration, die Temperatur und durch die Vernetzung bestimmt. Aus rheologischen Untersuchungen kann die Viskosität η , die Schubspannung τ und die Schergeschwindigkeit dv/dy bestimmt werden. Zur Bestimmung der Viskosität von in dieser Arbeit hergestellten Pasten wurden rheologische Untersuchungen durchgeführt. Unter Viskosität wird die physikalische Stoffeigenschaft verstanden, die ein Maß für die innere Reibung einer Substanz ist (gleich der „Zähigkeit“ eines Stoffes). Durch die innere Reibung der Moleküle in einer Dispersion setzt die Substanz Strömungen einen Widerstand entgegen. Die Kraft für diese notwendigen Formänderungen kann gemessen werden und so auf die Wechselwirkung der dispergierten Teilchen untereinander bzw. der dispergierten Teilchen mit den Dispersionsmittelmolekülen näher betrachtet werden (Schneider)

Die graphische Darstellung der rheologischen Untersuchungen erfolgt in Fließkurven. Dabei wird die Schubspannung und die Schergeschwindigkeit in einem Diagramm aufgetragen.

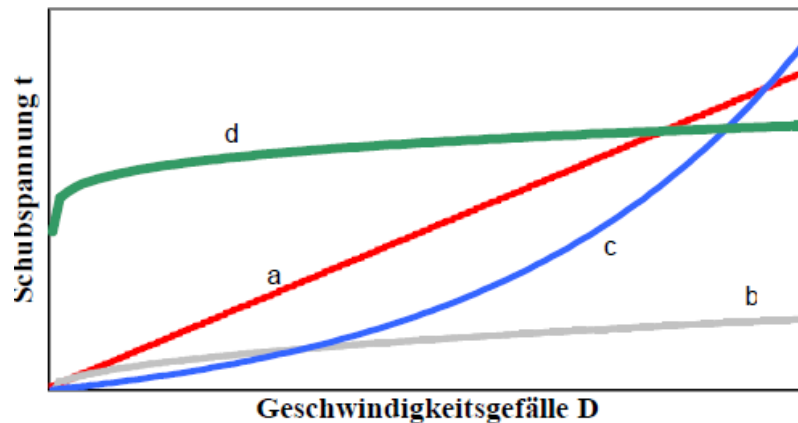


Abbildung 12: Fließkurven von unterschiedlichen Systemen. a.) Newton'sches Verhalten, b.) Strukturviskoses Verhalten, c.) dilatantes Verhalten, d.) pseudoplastisches Verhalten

In Abbildung 12 sind die Fließkurven von unterschiedlichen Systemen dargestellt. Ein rein newton'sches Verhalten für Pasten wäre sehr wünschenswert, da hier die Schubspannung (bzw. die Viskosität) nicht vom Schergefälle bzw. der Dauer der Scherbeanspruchung abhängig ist (Macosko, 1994).

Die in dieser Arbeit durchgeführten Messungen wurden an einem CVO100 Digital der Firma Malvern durchgeführt. Es handelt sich dabei um ein Rotationsrheometer, bei dem die Viskosität zwischen Scherraten von 0,28648 1/s und von 1000 1/s aufgenommen wurde.

In-situ Methoden

Bei Brennstoffzellenanalytik spricht man von in-situ Methoden, wenn eine elektrochemische Kenngröße einer Membran-Elektroden-Einheit direkt in einer Brennstoffzelle oder einem Brennstoffzellenstapel gemessen wird. Dabei werden die Wechselwirkungen der einzelnen MEA Komponenten untereinander und die Wechselwirkung der MEA mit der Brennstoffzelle an sich mit zur Betrachtung der Messgrößen herangezogen. Dies ist vor allem wichtig, wenn neue Materialien in einer Brennstoffzelle erprobt werden, die ex-situ einen klaren Vorteil gegenüber anderen Materialien haben, jedoch in-situ aufgrund veränderter Wechselwirkungen der MEA Komponenten untereinander eine schlechtere Leistung oder Langzeitstabilität aufweisen.

Stromdichte-Spannungskennlinie (SSK)

Die Lebensdauer von Brennstoffzellen ist definiert durch einen festgelegten Verlust an Zellspannung über die Zeit. Dieser akzeptierbare Verlust ist von Anwendung zu Anwendung unterschiedlich.

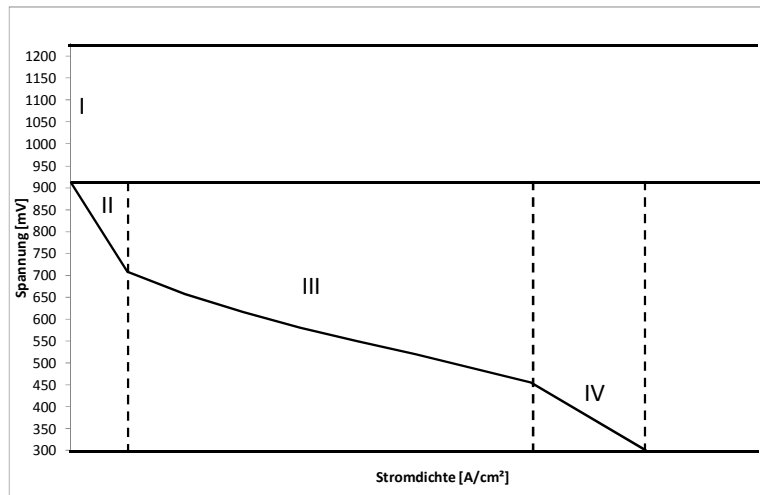


Abbildung 13: Stromdichte-Spannungskennlinie einer Brennstoffzelle mit unterschiedlichen Bereichen

In Abbildung 13 ist eine typische Stromdichte-Spannungs-Kennlinie (SSK) dargestellt. Für die Aufnahme einer SSK wird die Brennstoffzelle mit Strom belastet und die sich einstellende Spannung gemessen.

Die wichtigen Spannungsverlustarten, die aus einer SSK erhalten werden können, sind:

- Aktivierungsverluste durch den Kathodenkatalysator im Bereich kleiner Stromdichten (Region II)
- Ohm'sche Verluste durch den elektrischen Widerstand der Membran (Region III)
- Diffusionsverluste durch unzureichende Gasdiffusion bei hohen Stromdichten (Region IV)

Eine Brennstoffzelle zeigt die höchste Zellspannung, wenn kein Strom produziert wird. Diese Spannung wird offene Zellspannung (Open Cell Voltage, OCV) genannt, da der Stromkreis offen ist (Region I, Abbildung 13). Wird nun der Stromkreis geschlossen und die Zelle mit Strom belastet, verringert sich die Zellspannung durch die bereits oben genannten drei Verlustarten.

Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS)

Die Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) gibt als komplexe Erweiterung der Widerstandsmessung Aufschluss über frequenzabhängige Vorgänge in einem System. Die Impedanz wird durch Ladungstransportvorgänge im Messmedium und durch Oberflächeneffekte an den Elektroden beeinflusst. Gegenüber der Widerstandsmessung, die eine reelle Zahl R liefert, ergibt sich mit der Messung der Impedanz bei einer einzelnen Frequenz eine wesentlich aussagekräftigere komplexe Größe Z . Mit der Impedanzspektroskopie, die einen bestimmten Frequenzbereich abdeckt, werden zusätzliche Informationen erhalten

Die EIS hat sich als wichtiges Instrument zur Charakterisierung elektrochemischer Systeme etabliert.

Aufgrund des großen Variationsbereichs der angelegten Wechselspannung erfasst die EIS Vorgänge, die Relaxationszeiten von Millisekunden bis hin zu mehreren Sekunden haben. Auch bei der Beobachtung von kinetischen Effekten mittels EIS müssen Zusammenspiele mehrerer Prozesse berücksichtigt werden, was die Analyseverfahren sehr komplex werden lässt (Vielstich, 2003).

Wenn ein Strom auf eine Brennstoffzelle aufgeprägt wird, wird die Spannung von ihrer offenen Zellspannung durch auftretende Überspannungen und deren Widerstände auf einen neuen Wert gebracht. Wird ein geringes Wechselstromsignal auf eine Brennstoffzelle im Betrieb (Gleichstrom) aufgeprägt, so ist das Antwortsignal auf dieses Störsignal bezogen phasenverschoben. Durch die Messung des Antwortsignals lässt sich die Impedanz bestimmen.

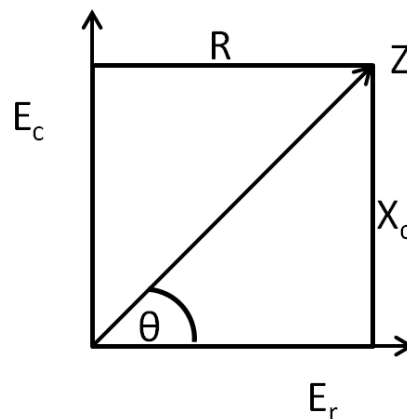


Abbildung 14: Darstellung der Impedanz Z , bestehend aus Realteil (E_r) und Imaginärteil (E_c)

In Abbildung 14 ist die Impedanz in einer komplexen Zahlenebene dargestellt. Dabei wird die Länge des Vektors Z durch $(R^2 + X_c^2)^{1/2}$ dargestellt. Der Realteil E_r und der Imaginärteil E_c werden Impedanz genannt.

Wird nun die Antwort auf eine Störung des Gleichgewichtszustandes mit einer Wechselspannung gemessen, kann diese mit Hilfe von Widerständen und Kondensatoren modelliert werden.

Dabei spielen vor allem Widerstände eine große Rolle, da ionische und elektronische Verluste den Fluss der Elektronen und Protonen behindern. Ein weiterer Effekt sind Aufladungen, die während einer Reaktion an der Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt stattfinden. Diese Aufladungen werden durch Kondensatoren abgebildet. Aus diesem Grund kann eine einfache Kombination aus Widerständen und Kondensatoren eine elektrochemische Reaktion abbilden. Als Beispiel dafür ist in Abbildung 15 ein Ersatzschaltbild für eine elektrochemische Reaktion dargestellt.

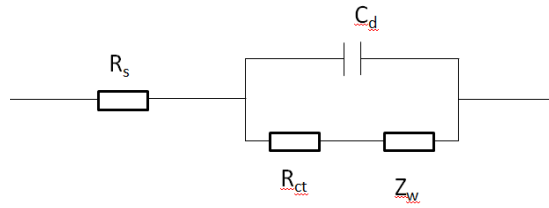


Abbildung 15: Darstellung eines Ersatzschaltbildes für eine elektrochemische Reaktion. R_s : Ohmscher Widerstand; R_{ct} : Ladungstransfer-widerstand; C_d : Doppelschichtkapazität; Z_w : Warburg Impedanz

Die Herausforderung bei der Auswertung einer EIS Messung aus dem einfachen Ersatzschaltbild besteht darin, dass mehrere Werte für die einzelnen Parameter zu einer Lösung führen, da sich R_s , C_d , R_{ct} und Z_w unterschiedlich in Abhängigkeit von der Wechselspannungsfrequenz verhalten. Aus diesem Grund ist es wichtig, ein chemisches und physikalisches Verständnis auf die Parameter in dem Ersatzschaltbild wirken zu lassen, um eine realitätsnahe Aussage treffen zu können.

Die häufigste Darstellung der EIS Messwerte ist die Nyquist Auftragung, in dem der Imaginärteil über den Realteil der Impedanz aufgetragen wird (Abbildung 16).

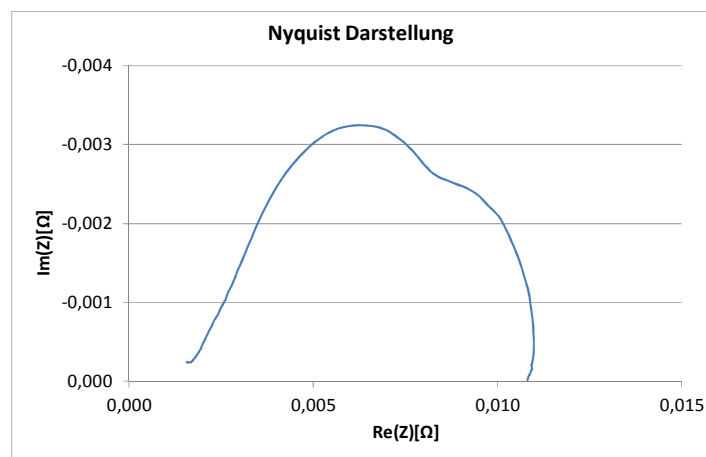


Abbildung 16: Nyquist Darstellung einer 50 cm² HT-PEM EIS Messung bei einer Stromdichte von 0,2 A/cm²

Aus einer EIS Messung können die Beiträge zum Spannungsverlust in einem Betriebspunkt der Brennstoffzelle separiert werden. Der Hochfrequenzwiderstand (*High Frequency Resistance, HFR*) im linken Teil der Nyquist Auftragung, wird bestimmt dadurch, dass bei hohen Frequenzen der Kondensator keinen Beitrag mehr zum Wechselstromwiderstand liefert, da er wie ein geöffneter Schalter agiert. Aus diesem Grund wird bei hohen Frequenzen nur der ohm'sche Widerstand des Systems sichtbar gemacht. In den Bereichen zwischen hoher und niedriger Frequenz kommt es zur Ausbildung von zwei Halbkreisen, die ein Resultat aus der kombinierten Impedanz von Widerstand und Kondensator sind.

$$R_{\text{total}} = \frac{R_{CT}}{1 + \omega R_{CT} C_d} \quad (1.25)$$

Der Unterschied in den zwei Schnittpunkten des Halbkreises mit der x-Achse ist also der Widerstand des R_{CT} Gliedes, wobei der Durchmesser r gleich $R_{CT}/2$ ist und der höchste Punkt bei $\omega=1/R_{CT}C_d$ ist. Bei niedrigeren Frequenzen wird die Doppelschichtkapazität größer und somit wird die Reaktion vom Massentransport der Reaktanten limitiert. Des Weiteren kann bei schnellen Reaktionen der Massentransport auch bei höheren Frequenzen limitierend werden. Aus diesem Grund wurde der Begriff der Warburg Impedanz eingeführt. Dieses Bauteil hat die Eigenschaft, dass eine Phasenverschiebung von 45° zwischen Strom und Spannung eingeführt wird. Das heißt, dass es möglich wird, dass es beim Auftreten von schnellen Reaktionen sein kann, dass keine Doppelschichtkapazität, sondern nur die Warburg Impedanz gemessen wird, was sich als Gerade mit 45° Steigung im Nyquist Diagramm bemerkbar machen würde.

Massentransport-Limitierungen können aber nicht nur von Edukten, sondern auch von Protonen oder Elektronen ausgehen. Als Beispiel kann hier der Protonentransport unter trockenen Bedingungen in einer Nafion basierten PEM Brennstoffzelle genannt werden.

***In-situ* Zyklische Voltammetrie**

Zur Bestimmung der aktiven Platin Oberfläche bezogen auf die eingesetzte Menge an Platin kann die Zyklische Voltammetrie auch an einer MEA in-situ in einer Brennstoffzelle durchgeführt werden. Dafür wird die MEA in einer „quasi“ 3-Elektroden Anordnung betrieben. Eine Elektrode der MEA fungiert als Pseudo-Referenzelektrode, indem diese Elektrode mit H_2 umspült wird und sich ein Potential von 0 V einstellt. Die Arbeitselektrode wird mit Stickstoff gespült. An dieser Elektrode werden durch Anlegen einer Dreiecksspannung dieselben Oberflächeneffekte wie in der ex-situ zyklischen Voltammetrie erhalten (Abbildung 17).

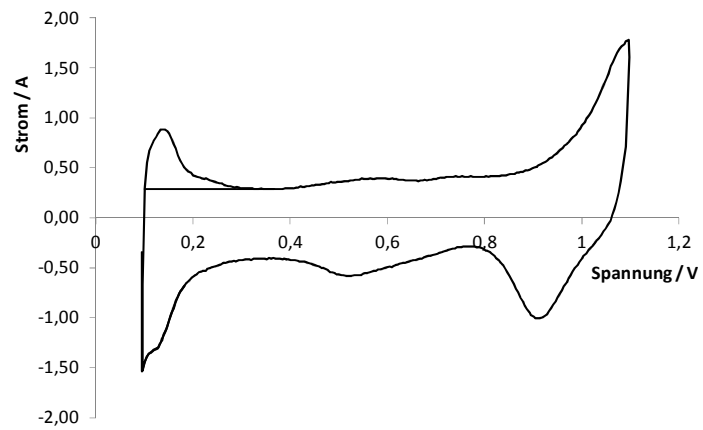


Abbildung 17: in-situ CV einer HTPEM Kathode

Der Vorteil des in-situ CVs und der daraus folgenden ECA Berechnung ist, dass bei dieser Messmethode nur die aktiven Platinflächen berücksichtigt werden, die an der 3-Phasen Grenze an der Reaktion teilnehmen.

Katalysatorträgermaterialien – praktischer Teil

WO₃ von Wolframhütte

Die Firma Wolframhütte bietet folgende Partikelgrößen von unter 1 µm von Wolframcarbid an. Eine Aufstellung mit Oberflächen und Korngrößen ist in Tabelle 1 dargestellt.

Tabelle 1: Eigenschaften der von Wolframhütte angebotenen Wolframcarbide

Bezeichnung	BET Oberfläche / m ² g ⁻¹	Korngröße
CRC040-030	1,3 – 1	0,3 – 0,4 µm
CRC025	1,5	0,25 µm
CRC020	1,9	0,20 µm
CRC015	2,4	0,15 µm
CRC010	2,8	0,10 µm

Treibacher AG

Tabelle 2: Eigenschaften der Wolframcarbidsorten der Treibacher AG

Bezeichnung	BET Oberfläche / m ² g ⁻¹	Korngröße/µm
WC126	2,8	0,35 µm

Vorauswahl anhand der Korngrößen

Aufgrund der höchsten BET Oberfläche und der geringsten Korngröße wurde CRC010 bezüglich der Möglichkeit des Einsatzes in Brennstoffzellenelektroden getestet.

1.) Dispergierbarkeit:

14 mg WC wurden in 5 ml 2-Propanol gegeben. Nach einer 30 Minuten Behandlung im Ultraschallbad stellte sich eine gute Dispersion ein. 30 µl der Suspension wurden auf eine Kohlenstoffelektrode aufgetropft.

2.) Elektrochemische Stabilität des Trägermaterials:

Die elektrochemischen Eigenschaften und die Stabilität wurde mittels ex-situ Zyklovoltammetrie, wie im Kapitel Messmethoden näher ausgeführt, bestimmt.

Bedingungen:

- 3-Elektroden Anordnung.

- Elektrolyt: 0.1 M HClO₄; 1 M HClO₄ (Merck)+Wasser (> 12,0 MΩcm²)
- Raumtemperatur

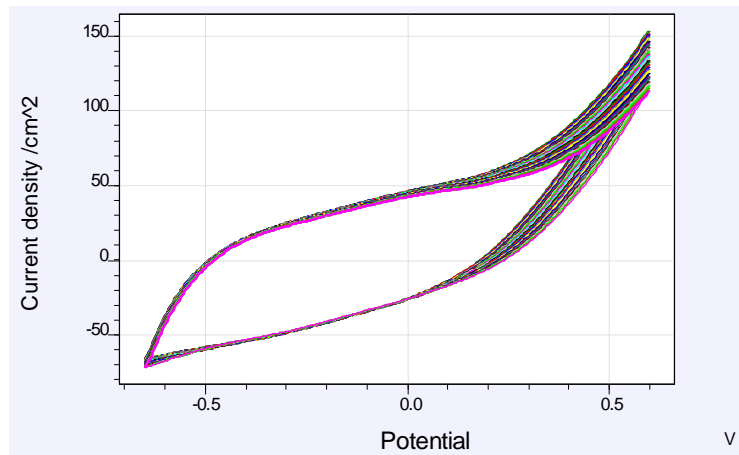


Abbildung 18: CV von Wolframcarbid CRC010μ in 0,1 M HClO₄ (30 Zyklen mit 500 mV/s Vorschubgeschwindigkeit)

Das CV zeigt einen kathodischen Strom bei 70 mV, was auf eine beginnende Wasserstoff-Entwicklungs-Reaktion (Hydrogen-Evolution-Reaktion, HER) zurückzuführen sein kann. Eine weitere Potenzialerhöhung ab ca. 0,8 V (vs. NHE) führt zur Bildung eines hohen kathodischen Stromes, der bis 1,26 V anhält. Dieser Strom führt wahrscheinlich zu einer Oxidation des WC Films und es entsteht eine W_xO_y Spezies.

Bemerkenswert ist die Abnahme des Oxidationsstromes mit fortschreitender Zyklenzahl. Hier kann davon ausgegangen werden, dass die Oberflächenoxidation mit fortschreitender Oxidation zu höheren Potentialen verschoben bzw. die Oberfläche mit Oxiden gesättigt wird.

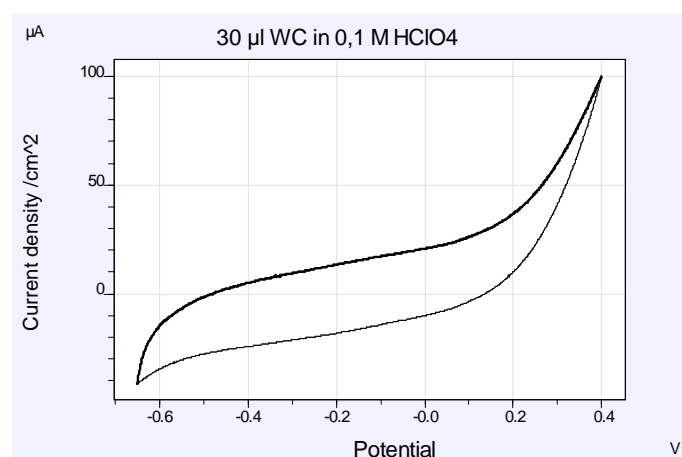


Abbildung 19: Auswertescan von Wolframcarbid in 0,1 M HClO₄ (1 Zyklus, 50 mV/s Vorschubgeschwindigkeit)

Einfluss der WC Beladung auf die Stabilität

Zur Untersuchung, ob die Oberflächenoxidgruppen weiter oxidiert werden können oder ob es sich um eine vollständige Oxidation handelt, wurde die Menge an Probe erhöht.

Beladung der Elektrode: $162,4 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ (120 μl der hergestellten Dispersion)

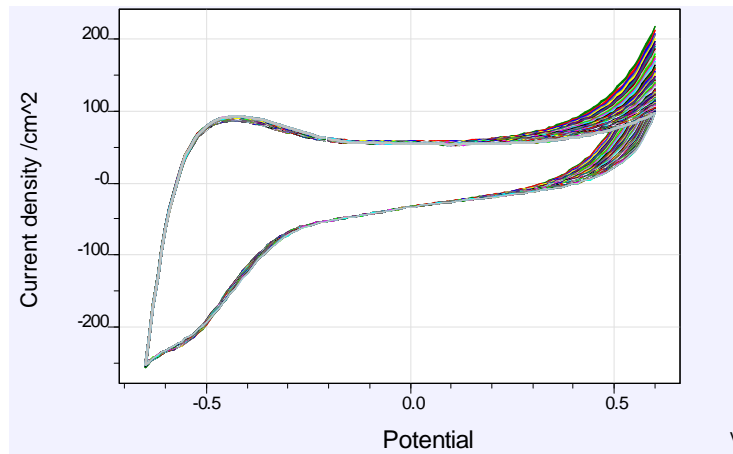


Abbildung 20: CV von Wolframcarbid CRC010 μ in 0,1 M HClO₄ (30 Zyklen mit 500 mV/s Vorschubgeschwindigkeit)

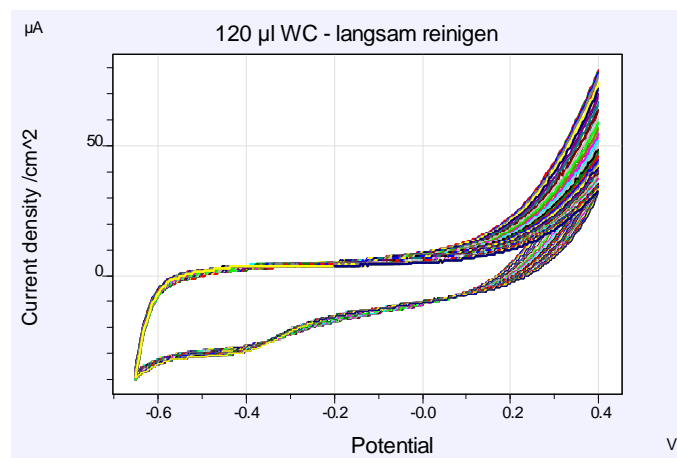


Abbildung 21: CV von Wolframcarbid CRC010 μ in 0,1 M HClO₄ (30 Zyklen mit 50 mV/s Vorschubgeschwindigkeit)

In Abbildung 20 ist das CV von WC CRC 010u mit höherer WC Beladung dargestellt. Dabei zeigt sich, dass sich für Wasserstoffinsertion und Desorption charakteristische Peaks bei Potentialen von -0,60 bis -0,55 V in (gegen Hg/HgO) ausgebildet haben, der im Verlauf der 30 Zyklen konstant bleibt.

Daraus kann geschlossen werden, dass es sich bei den Oxidationspeaks um eine Oberflächenoxidation handelt, da die Insertion und Desorption von H₂ von fortschreitender Oberflächenoxidation unabhängig ist.

Um auszuschließen, dass es sich bei dem Oxidationspeak um Verunreinigungen der Elektrode oder der Messzelle handelt, wurde ein CO – Stripping Experiment durchgeführt.

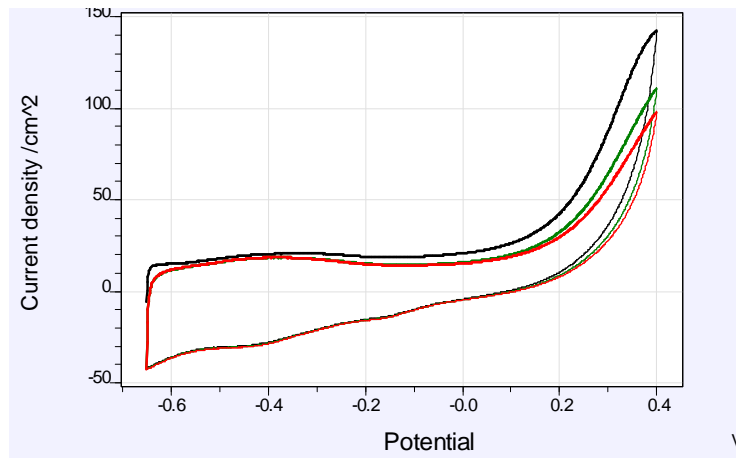


Abbildung 22: CO-Stripping von Wolframcarbide CRC 010 μ in 0,1 M HClO₄ (3 Zyklen mit 50 mV/s)

Im CO-Stripping (Abbildung 22) ist kein CO-Desorptionspeak (der bei ca. 0,1 V vs. Hg/HgO auftreten müsste) sichtbar. Aus diesem Grund ist das H⁺ Insertions- und Desorptionsverhalten auf das Trägermaterial zurückzuführen. Das gebildete Oberflächenoxid kann durch CO reduziert werden. Dies ist durch das erneute Ansteigen des Oxidationsstromes bei hohen Potentialen im ersten Zyklus erkennbar. Im zweiten und dritten Zyklus ist erneut ein Abflachen erkennbar, was wieder auf die Oxidation der Oberfläche hindeutet.

Aufgrund dieser Ergebnisse, dass die Oberfläche von WC leicht oxidiert werden kann, wurden Versuche zur chemischen Oxidation von WC durchgeführt.

Chemische Oxidation von WC

25% H₂SO₄

1 g des WC (CRC 010 μ) wurde in 5 ml 25 % H₂SO₄ für 2 h bei 100 °C behandelt und danach in H₂O für 24 h aufbewahrt. Die Reinigung erfolgte durch Abtrennen des Lösungsmittels durch abnutzen und nachwaschen mit destilliertem Wasser, bis im Eluat ein neutraler pH Wert nachgewiesen werden konnte.

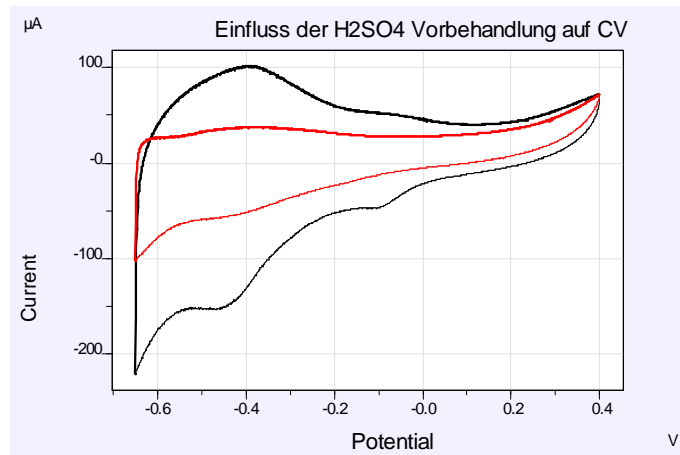


Abbildung 23: Vergleich der CVs von chemisch behandeltem WC (schwarz) mit dem WC Edukt (rot)

Das chemisch vorbehandelte WC wurde analog zu CRC 010 μ dispergiert und elektrochemisch charakterisiert. In Abbildung 23 ist der Vergleich der CVs von chemisch behandeltem mit unbehandeltem WC dargestellt. Die rote Kurve stellt das unbehandelte WC dar. Im Vergleich zum behandeltem zeigt das behandelte WC einen viel stärkeren Wasserstoff-Insertions und Desorptions-Peak. Der Oxidationsstrom bei hohen Potentialen blieb jedoch unabhängig von der Oxidationsmethode.

Die Schlussfolgerung aus diesen Versuchen ist, dass WC elektrochemisch an der Oberfläche oxidiert wird. Bei Behandlung mit 25 % H₂SO₄ wird jedoch das gesamte WC oxidiert. Vor allem im Hinblick auf die Eignung als Trägermaterial für Brennstoffzellenkatalysatoren, die stark oxidierenden chemischen und elektrochemischen Bedingungen standhalten müssen, ist WC als Trägermaterial somit nicht geeignet.

Da jedoch das vorbehandelte WC einen sehr strukturierten H₂-Reduktionsbereich zeigt, der Ähnlichkeiten mit dem für Platin aufweist, wurde der Wasserstoffoxidationsstrom in einer RDE Versuchsanordnung bestimmt.

Messung des Wasserstoffoxidationsstromes von vorbehandeltem WC

Von der für die Dispergierbarkeitsuntersuchungen hergestellten Dispersionen wurden 10 μ l auf einen RDE Tip pipettiert. Danach wurde der Elektrolyt für 30 Minuten mit Wasserstoff gesättigt und danach der Wasserstoffoxidationsstrom (Hydrogen Oxidation Reaction, HOR) in Abhängigkeit der Rotationsrate der Elektrode und des Potentials bestimmt.

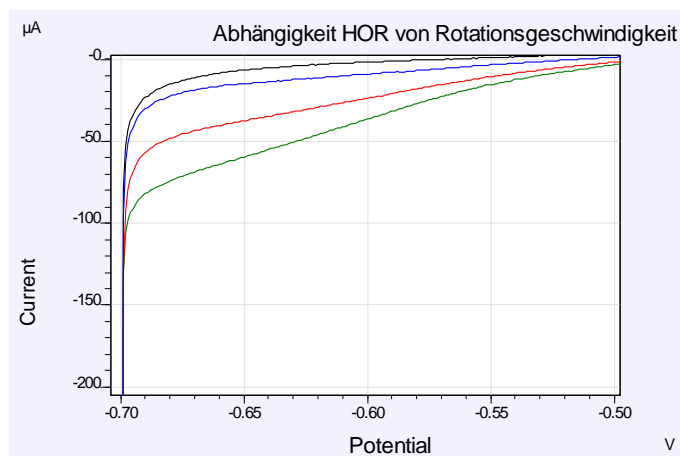


Abbildung 24: Ergebnis der Bestimmung des HOR Stromes in Abhängigkeit der Rotationsrate. Schwarz: 600 rpm, Blau: 900 rpm, Rot: 1600 rpm, Grün: 2500 rpm

In Abbildung 24 ist die Abhängigkeit der Wasserstoffoxidationsreaktion von vorbehandeltem WC dargestellt. Mit höherer Umdrehungszahl der Elektrode steigt auch der Oxidationsstrom an. Dies lässt den Schluss zu, dass vorbehandeltes WC eine Aktivität für die Wasserstoffoxidation hat. Im Vergleich zu Platin ist die Aktivität jedoch zu gering, um in Brennstoffzellen als alleiniger Katalysator eingesetzt werden zu können.

Identifikation der oxidierten WC-Verbindungen

Aufgrund der Oxidationsempfindlichkeit von WC in den ex-situ CV Messungen, wurden Wolframoxide der Treibacher AG und der Firma Wolframhütte getestet.

8. Wolframoxide als Katalysatorträgermaterialien

Marktrecherche

Wolframgelboxid mit in der monoklinischen Kristallstruktur wird von der Firma *Wolframhütte* mit den Eigenschaften in Tabelle 3 angeboten.

Tabelle 3: Eigenschaften lt. Datenblatt von WO₃ XY JM der Firma Wolframhütte

Bezeichnung	BET Oberfläche / m ² /g	Korngröße
WO ₃ -XY JM	k.A.	1,20 μm

Treibacher AG

Wolframgelboxid in der monoklinischen Kristallstruktur wird von der Firma Treibacher AG in unterschiedlichen Korngrößen angeboten.

Tabelle 4: Eigenschaften lt. Datenblatt der Wolframoxid-Angebote von Treibacher

Bezeichnung	BET Oberfläche / m ² /g	Korngröße
C33849	4,8	13,2 µm
C35918	4,9	12,1 µm
C35919	5,0	11,70 µm

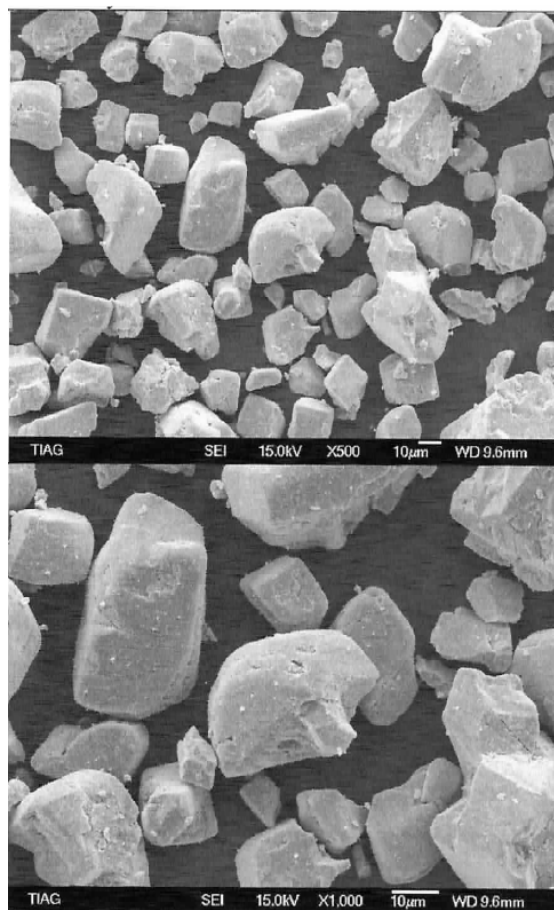


Abbildung 25: REM Aufnahmen von Wolframoxid (C33849) bei 500x Vergrößerung und 1000x Vergrößerung

Aufgrund der viel höheren Korngrößen von den von der Treibacher AG angebotenen WO₃ Materialien, die im Mittel im Bereich von > 10 µm liegen, kann davon ausgegangen werden, dass

diese Materialien sich schlechter als Brennstoffzellenelektrodenmaterial eignen. In Abbildung 25 sind zwei REM Aufnahmen von C33849 der Treibacher AG dargestellt. Es sind viele Partikel mit Durchmessern $> 30 \mu\text{m}$ vorhanden. Aufgrund der Tatsache, dass die Membran in einer Brennstoffzellen-Membran-Elektrodeneinheit auch nur ca. $30\mu\text{m}$ dick ist, sollten so große Partikel in der Elektrode vermieden werden. Dies kann bei dem Verpressen der Elektroden mit der Membran zu einem elektrischen Kurzschluss in der aktiven Fläche führen und so die MEA zerstören. Aufgrund der vorliegenden Daten wurden die weiteren Versuche mit $\text{WO}_3\text{-XY JM}$ der Firma Wolframhütte durchgeführt. Die Probenvorbereitung und Charakterisierung erfolgte analog zu den WC Proben.

In Tabelle 3 sind die Eigenschaften des Herstellers für $\text{WO}_3\text{-XY JM}$ angegeben. Die im Vergleich zu den WC Materialien höhere Korngröße sollte bei der Platin-Reduktion zu einer geringeren ECA führen.

Bestimmung der elektrochemischen Stabilität von Wolframverbindungen

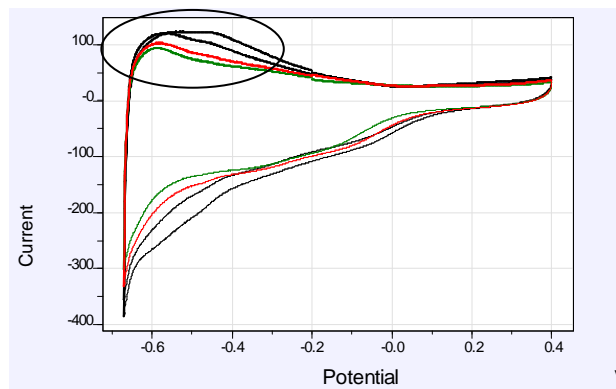


Abbildung 26: CVs vor (schwarz) und nach (grün) Degradationszyklen von $\text{WO}_3\text{-XY JM}$

In Abbildung 26 sind die Auswertungs-CVs von $\text{WO}_3\text{-XY JM}$ dargestellt. Im Vergleich zu Abbildung 19, in der die CVs von WC dargestellt sind, zeigt sich für WO_3 auch ohne Anwesenheit von Platin direkt in den ersten Auswertezyklen ein stark ausgeprägter H_{upd} Bereich. Dieser Bereich ist jedoch, nicht wie bei den CV Messungen von Wolframcarbid, erst nach einigen Oxidationszyklen sichtbar, sondern ist sofort bei der ersten Messung sichtbar. Die Abnahme der elektrochemisch aktiven Oberfläche aus diesem H_{upd} Bereich liegt nach den Degradationszyklen bei 15 %. Eine weitere interessante Eigenschaft ist, dass der Oxidationsstrom bei hohen Potentialen sich nicht ändert. Dies steht im Gegensatz zu den Messungen an Wolframcarbid, bei denen sich der Oxidationsstrom in den ersten Zyklen stark verringert hatte. Die Form des H_{upd} -Bereiches ist gleich wie bei den chemisch und elektrochemisch vorbehandelten WC Proben.

Fazit

WC wird leicht elektrochemisch oder chemisch zu Wolframoxid oxidiert. Der Vergleich der Messungen von chemisch und elektrochemisch vorbehandeltem WC mit WO_3 zeigt, dass sich, zumindest an der Oberfläche der WC Materialien, eine Oxidschicht bildet. Vor allem unter den elektrochemischen und chemischen Bedingungen, die in Brennstoffzellen herrschen, ist der Einsatz von WC als fragwürdig anzusehen.

Pt-beladende Wolframverbindungen

Die Stabilität des Trägermaterials unter Anwesenheit von Platin als Katalysator wird als nächstes behandelt. Im vorhergehenden Abschnitt wurde auf die elektrochemischen Eigenschaften von Wolframverbindungen eingegangen und die Möglichkeit des Einsatzes in Brennstoffzellen diskutiert.

Wichtiger ist jedoch, dass Platin beladene Katalysatorträger eine hinreichende Stabilität aufweisen. Aus diesem Grund wurden auf WC und WO_3 -XY-JM Proben mittels „incipient-Wetness“ Methoden und chemischer Reduktion von H_2PtCl_6 Pt-geträgerte Katalysatoren hergestellt und ex-situ auf die elektrochemischen Eigenschaften charakterisiert.

Herstellung von Pt-beladenen Proben

1.) Reduktion eines Platin-Salzes mit NaBH_4

0,5 g des WC oder WO_3 -XY-JM Pulvers wurden in 50 ml H_2O in einem 150 ml 3-Halskolben dispergiert und für 20 Minuten im Ultraschallbad behandelt. Zur Einstellung eines basischen pH Wertes, der für eine Reduktion mit NaBH_4 notwendig ist, wurden 2 ml einer 0,1 N Natriumhydroxid-Lösung zugegeben und für 30 Minuten weiter dispergiert. Daraufhin lösten sich die Wolframverbindungen auf und konnten nicht weiter verarbeitet werden.

2.) Reduktion eines Platin-Salzes mit Ethylenglykol

0,5 g des WC oder WO_3 XY-JM Pulvers wurden in 30 ml Ethylenglykol in einem 150 ml 3-Halskolben dispergiert. Danach wurden 10 ml H_2O (deionisiert) zugegeben und für 20 Minuten im Ultraschallbad dispergiert. Nach Erreichen einer gleichmäßigen Dispersion wurde unter Rückflusskühlung die Dispersion bis zum Siedepunkt erhitzt und langsam 10 ml einer 1 wt% H_2PtCl_6 Lösung mittels Tropftrichter zugetropft. Die Dispersion wurde 3 h gerührt und refluxiert. Der erhaltene schwarze Niederschlag wurde mittels Büchnertrichter und Filterpapier abgesaugt und mit deionisiertem Wasser nachgewaschen, bis sich ein neutraler pH wert eingestellt hatte. Die Trocknung erfolgte für 8 h bei 80 °C im Trockenschrank.

Probenvorbereitung für CV Messung

33 mg des erhaltenen Pt-beladenen Katalysatorträgers wurden in 5 ml 2-Propanol im Ultraschallbad dispergiert und davon wurden 30 μl auf eine Glaskohlenstoffelektrode aufgetropft, was einer Pt-Beladung der Elektrode von 15 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ entspricht.

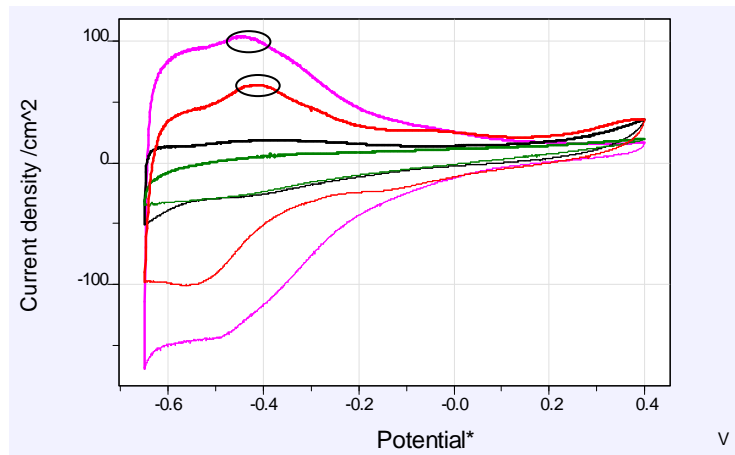


Abbildung 27: Vergleich der CVs von Pt (14 wt%) auf WO₃-XY-JM (lila und rot) mit Pt (14 wt%) auf WC (schwarz und grün). Markiert ist der durch Pt zusätzlich hervorgerufene Anteil des H_{upd} Bereiches.

In Abbildung 27 ist das CV von Pt-beladenem WC und Pt-beladenem WO₃ vor und nach Degradationstests dargestellt. Hier zeigt sich, dass der H_{upd} Bereich einen zusätzlichen Peak im Vergleich zum Pt-freien WO₃ zeigt. Zusätzlich zeigt die H_{upd} Fläche auch eine Abnahme der ECA durch die Degradationszyklen.

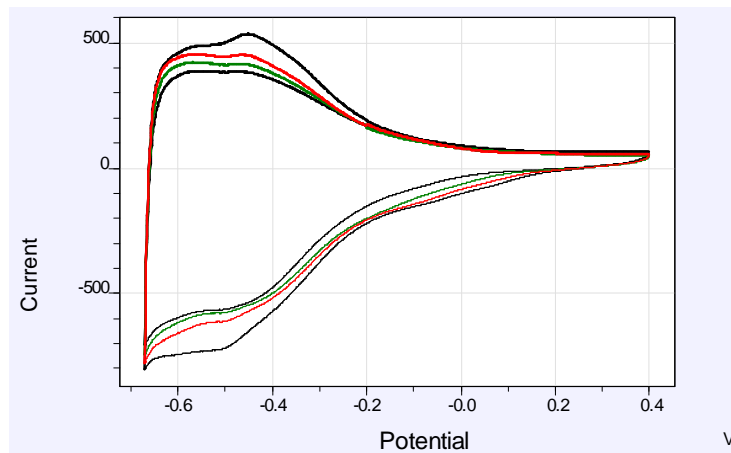


Abbildung 28 Auswertungs-CVs von 14 wt % Pt auf WO₃-XY-JM (erster Zyklus: schwarz, letzter Zyklus: grün)

In Abbildung 28 sind die Auswertungs-CVs nach den beschleunigten Degradationszyklen dargestellt. Die Abnahme der ECA beträgt 36 %. Die Ermittlung der elektrochemisch aktiven Fläche (ECA) lieferte einen Wert von 313 cm²/mg Platin für Pt/WO₃ als Startwert. Der Vergleich mit einem Platin beladenen Kohlenstoff-Katalysator zeigt, dass die ECA von Pt auf WC sich nur um 20 cm²/mg (333 ± 20 cm²/mg) unterscheidet. Dies ist im Bereich der Messungengenauigkeit der Methode anzusiedeln.

Bestimmung der Aktivität für die Sauerstoffreduktionsreaktion

Die Pt-beladenen WC und Pt-beladenen WO₃-XY-JM Katalysatoren wurden zur Bestimmung der Aktivität für die Sauerstoffreduktionsreaktion ex-situ in einem RDE Zellaufbau vermessen. Die Messergebnisse sind in Abbildung 29 dargestellt.

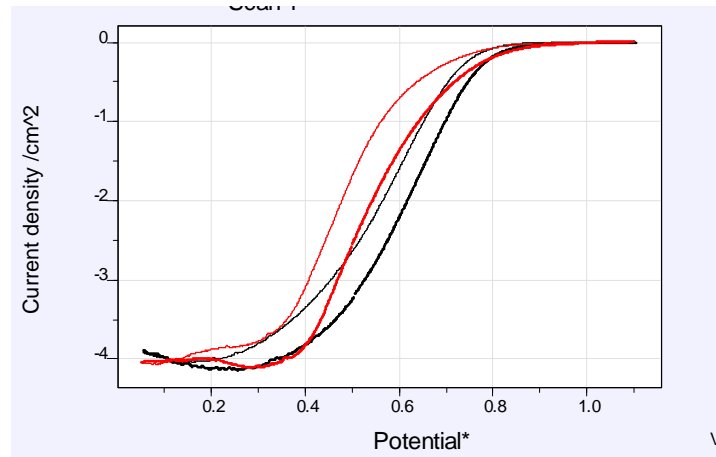


Abbildung 29: Ergebnisse der Messungen zur Bestimmung der Sauerstoffreduktionsaktivität von Pt auf WO₃-XY-JM (rot) und Pt auf WC CRC010u (schwarz)

Tabelle 5: Ergebnisse der ORR Messungen bei 0,9 V aus Abbildung 29

Trägermaterial	WO ₃ -XY-JM	WC	Referenz (HSAC)
gemessener Strom / mA	0,05	0,095	0,38
Diffusionslimitierender Strom / mA cm ⁻²	0,28	0,28	1,0
spezifische Katalysatoraktivität / mA cm ⁻²	0,016	0,09	0,29

In Tabelle 5 sind die Ergebnisse der ORR Messung mit einer Pt auf HSAC Referenz zusammengefasst.

Aus diesen Ergebnissen ist ersichtlich, dass Pt auf Wolframverbindungen ex-situ eine sehr schlechte Aktivität für die ORR zeigt. Der Unterschied der spezifischen Aktivitäten liegt bei den wolframgeträgerten Katalysatoren um den Faktor 50 für WO₃-XY-JM bzw. um den Faktor 3 für WC darunter. Vor allem der diffusionslimitierende Strom ist für die wolframgeträgerten Katalysatoren viel geringer als bei HSAC basierten. Dies lässt darauf schließen, dass bei Sauerstoffsättigung des Elektrolyten viel weniger Platin-Oberflächenplätze elektrisch angebunden sind und dies zu einer Verzerrung der erhaltenen Ergebnisse für die katalytische Aktivität führt.

Vergleich der unterschiedlichen WC Hersteller

Aufgrund des Ergebnisses, dass das WC der Wolframhütte AG schlechte ex-situ ORR Ergebnisse brachte, wurde auch das WC Material der Firma Treibacher mit einer vergleichbaren BET Oberfläche von 2,4 m²/g getestet.

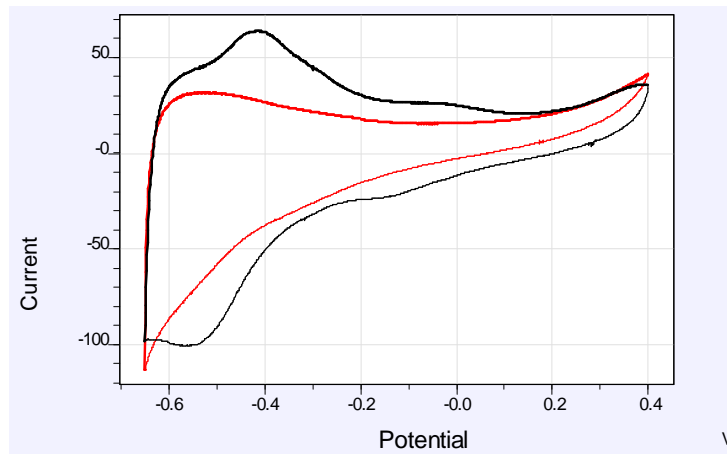


Abbildung 30: CVs der Pt beladenen WC Materialien im CV (rot: Treibacher, schwarz: Wolframhütte)

In Abbildung 30 ist der Vergleich der mit 14 wt% Pt beladenen Wolframcarbide dargestellt. Das Material der Fa. Treibacher zeigt einen viel geringer ausgeprägten H_{upd} Bereich und hat durch die höhere Korngröße der WC Teilchen eine geringere Pt-Oberfläche (Tabelle 6).

Tabelle 6: Aus dem H_{upd} Bereich errechnete Platin-Oberflächen der unterschiedlichen WO_3 Proben

Hersteller	ECA /cm ² /mg Pt
Treibacher	150
Wolframhütte	330

Von diesen Proben wurde auch die Aktivität für die Sauerstoffreduktionsreaktion bestimmt (Tabelle 7). Im Vergleich zu dem Material von Wolframhütte zeigt dieses Material zwar eine höhere spezifische Aktivität von 0,21 mA/cm², jedoch aber dazu eine viel geringere ECA. Aus diesem Grund wurde für weitere Versuche das Material von der Firma Wolframhütte ausgewählt.

Tabelle 7: Ergebnisse der ORR Messung von Pt auf WC (Treibacher)

Spannung, V	@0,90
gemessener Strom / mA	0,09
Diffusionslimitierender Strom / mA cm ⁻²	0,20
spezifische Stromdichte/ mA cm ⁻²	0,21

Fazit

Für die Anwendung als Trägermaterial eignet sich aus dem Bereich der getesteten Wolframverbindungen am ehesten WO_3 -XY-JM der Firma Wolframhütte. Aufgrund der Tatsache, dass die Aktivitäten für die Sauerstoffreduktionsreaktion jedoch sehr gering ausfallen, kann davon ausgegangen werden, dass diese Trägermaterialien sich vor allem für die Anode eignen werden.

9. Nanostrukturierte Kohlenstoffverbindungen

Als nächste Gruppe von Trägermaterialien werden nanostrukturierte Kohlenstoffverbindungen in ex-situ Messungen betrachtet. Dabei liegt der Fokus vor allem auf Kohlenstoffnanoröhren (CNTs) und Kohlenstoffnanofasern (CNFs) in unterschiedlichsten Modifikationen.

Bayer Baytubes C150P

Die Firma Bayer bietet CNTs mit folgenden Eigenschaften laut Datenblatt (Tabelle 8) an.

Tabelle 8: Eigenschaften der Baytubes C150P

Bezeichnung	Bayer C150P
Typ	CNT
C-Gehalt	> 95 wt%
Äußerer Durchmesser	13 nm
Innerer Durchmesser	4 nm
Länge	> 1 μ m
Agglomeratgröße	0,1 – 1 mm

C-Polymers

Die Firma C-Polymers bietet 13 unterschiedliche CNF und CNT Varianten an. Aufgrund der hohen Anzahl an Materialien wurde aufgrund der BET Oberfläche drei Materialien ausgewählt (

Tabelle 9).

Tabelle 9: Eigenschaften der ausgewählten Materialien von C-Polymeren

Bezeichnung	HTF110 FF LHT	HTF110 FF PSF	CNT XTF 90 PR
Typ	CNF	CNF	CNT
Metall-Gehalt	< 2 wt%	< 2 wt%	< 2 wt%
BET Oberfläche	43 m ² /g	50-60m ² /g	> 400 m ² /g
Durchmesser	70 – 150 nm	70 – 150 nm	k.A.
Länge	> 20 µm	> 20 µm	k.A.

Future Carbon CNF-PL

Von der Firma Future Carbon wurden in Wasser dispergierte CNFs mit einem Feststoffgehalt von 2 wt% erhalten. Die von Future Carbon erhaltenen Daten beschränken sich auf der Angabe der BET Oberfläche von 130 m²/g.

Elektrochemische Charakterisierung von nanostrukturierten Kohlenstoffen

Bevor die unterschiedlichen Kohlenstoffmaterialien mit Platin-Katalysatoren beschichtet wurden, wurde als Basislinie die Charakterisierung der nicht beschichteten Materialien mit ex-situ CV Messungen durchgeführt.

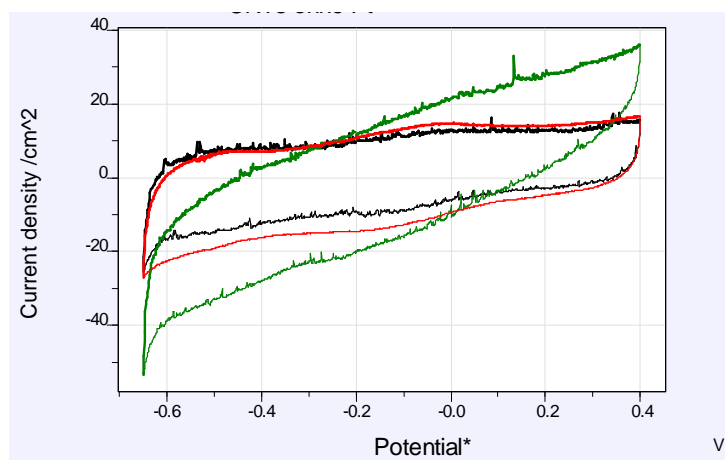


Abbildung 31: Vergleich der CVs von Baytubes C150P (grün), CNT XTF 90 PR (rot) und Future Carbon CNF-PL (schwarz)

In Abbildung 31 sind die CVs von den nanostrukturierten Kohlenstoffmaterialien dargestellt. Die Materialien von Future Carbon und C-Polymers zeigen einen für Kohlenstoffmaterialien charakteristischen Verlauf. Dieser ist vor allem durch eine Achsensymmetrie um den Nullpunkt definiert, der nur auf die veränderte Doppelschichtkapazität der Elektrode zurückzuführen ist. Ein anderes Bild zeigt hier die Messung der Baytubes CNTs. Diese zeigen einen linearen Anstieg des Stromes mit zunehmendem Potential. Dieses Verhalten zeigt einen hohen ohm'schen Widerstand des Zellaufbaues, der nur mit den Baytube CNTs gemessen wurde. Die Ermittlung des ohm'schen Widerstandes des Zellaufbaues der Drei-Elektroden-Anordnung ergab, dass bei Verwendung von Baytubes sich dieser von ca. 10 Ohm auf 220 Ohm erhöht hatte. Aufgrund dieses Ergebnis wurden Baytubes nicht weiter verfolgt und auf die Materialien von Future Carbon und C-Polymers fokussiert.

Pt-beladende Kohlenstoffverbindungen

Analog zu der Pt-Reduktion auf den Wolframverbindungen wurde auch bei den kohlenstoffbasierten Trägermaterialien vorgegangen.

Herstellung von Pt-beladenen Proben

1.) Reduktion eines Platin-Salzes mit NaBH_4

0,5 g Feststoff von CNT oder CNFs wurden in 50 ml H_2O (deionisiert) in einem 150 ml 3-Halskolben dispergiert und für 20 Minuten im Ultraschallbad behandelt. Zur Einstellung eines basischen pH Wertes, der für eine Reduktion mit NaBH_4 notwendig ist, wurden 2 ml einer 0,1 N Natriumhydroxid-Lösung zugegeben und für 30 Minuten weiter dispergiert. Danach wurde bei Raumtemperatur eine 1 wt% wässrige H_2PtCl_6 Lösung zugegeben. Über 2 h wurde dann mittels eines Tropftrichters ein 10-facher Überschuss einer NaBH_4 Lösung in 1 N NaOH zugegeben und über Nacht zur vollständigen Reduktion des Platin-Salzes weiter gerührt. Die so erhaltene Suspension wurde am nächsten Tag mittels Büchnertrichter abfiltriert, mit H_2O (deionisiert) nachgewaschen bis ein neutraler pH Wert des Eluates nachgewiesen wurde und bei 80 °C im Trockenschrank getrocknet.

2.) Reduktion eines Platin-Salzes mit Ethylenglykol

0,5 g Feststoff von CNT oder CNFs wurden in 50 ml H_2O (deionisiert) in einem 150 ml 3-Halskolben in 30 ml Ethylenglykol (EG) dispergiert. Danach wurden 10 ml H_2O (deionisiert) zugegeben und für 20 Minuten im Ultraschallbad dispergiert. Nach Erreichen einer gleichmäßigen Dispersion wurde unter Rückflusskühlung bis zum Siedepunkt erhitzt und langsam 10 ml einer 1 wt% H_2PtCl_6 Lösung mittels Tropftrichter zugetropft. Die Dispersion wurde 3 h gerührt und refluxiert. Der erhaltene schwarze Niederschlag wurde mittels Büchnertrichter und Filterpapier abgesaugt und mit deionisiertem

Wasser nachgewaschen, bis sich ein neutraler pH wert eingestellt hatte. Die Trocknung erfolgte für 8 h bei 80 °C im Trockenschrank.

Die so erhaltenen Pt-Beladungen der Trägermaterialien wurden mittels ICP OES Messungen bestimmt und ein Pt-Gehalt von 14 wt% wurde bestätigt.

Elektrochemische Charakterisierung

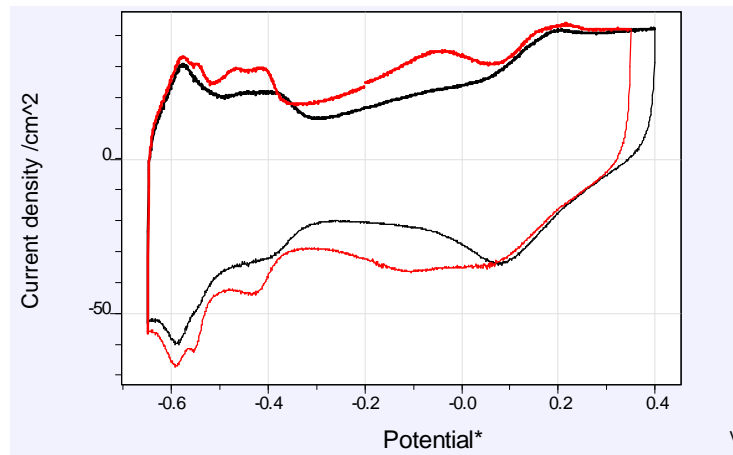


Abbildung 32: Vergleich von 14 wt% Pt auf CNF HTF 110FF LHT hergestellt mit unterschiedlichen Abscheidemethoden (schwarz: Variante 1 mit NaBH₄, rot: Variante 2 mit EG)

In Abbildung 32 sind die ex-situ CVs von CNF 110FF LHT dargestellt. Dabei zeigt sich, dass die Abscheidung mit Ethylenglykol in höheren Werten für die ECA resultiert. Die ECA der mit EG abgeschiedenen Probe beträgt 296 cm²/mg, was im Vergleich zur Probe mit NaBH₄ (ECA: 115 cm²/mg) mehr als doppelt so viel darstellt.

Bestimmung der Sauerstoffreduktionsaktivität

Basierend auf den Daten von CNF HTF110FF LHT wurde die Aktivität der Katalysatoren für die Sauerstoffreduktionsreaktion bestimmt. Dabei zeigt sich für die spezifische Aktivität bei Verwendung von NaBH₄ als Reduktionsmittel eine Aktivität von 0,26 mA/cm², was im Vergleich zur HSAC Referenz mit 0,29 mA/cm² einen im Vergleich zur Referenz sehr guten Wert darstellt (Tabelle 10). Dies wird jedoch durch die geringere ECA von nur 115 cm²/mg aufgehoben, da zwar die Aktivität pro cm² Fläche höher ist, jedoch dafür weniger Fläche für die Reaktion zur Verfügung steht.

Tabelle 10: Daten aus der Bestimmung der Sauerstoffreduktionsreaktion bei 0,9 V

Abscheidemethode	1 (EG)	2 (NaBH ₄)
Diffusionslimitierender Strom / mA/cm ²	0,51	0,55
gemessener Strom/ mA	0,035	0,068

Bestimmung der ECA aus CO-Stripping Experimenten

Zur Verifikation der erhaltenen ECA Werte aus den CV Messungen wurde die aktive Platinoberfläche zusätzlich noch durch CO-Stripping Experimente bestimmt.

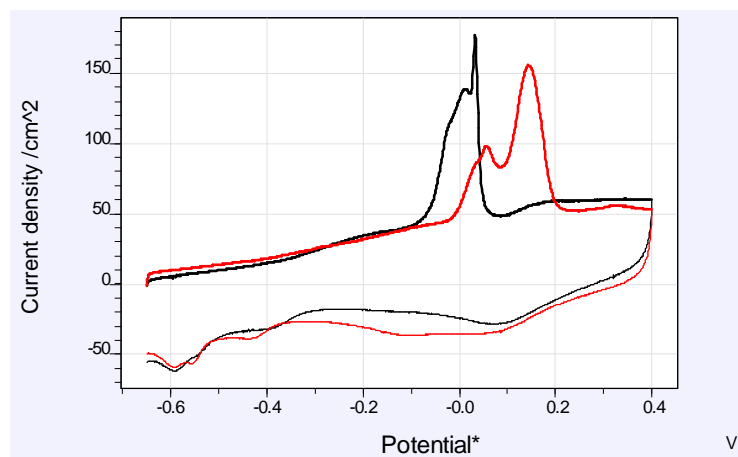


Abbildung 33: Ergebnis von CO Stripping Experimenten zur Bestimmung der ECA (schwarz: Variante 1 mit NaBH₄, rot: Variante 2 mit EG)

In Abbildung 33 ist das Ergebnis der CO Stripping Experimente dargestellt. Auffallend ist hierbei das stark unterschiedliche Onset-Potential der CO Oxidation. Dies kann auf stark unterschiedliche Partikelgrößen der Proben hindeuten. Die Berechnung der aktiven Platinoberfläche aus dem CO Stripping ergab folgende Werte:

Variante 1 mit NaBH₄ 130 cm²/mg

Variante 2 mit EG 296 cm²/mg

Der Vergleich der ECA Werte, die aus dem CV erhalten wurden, zeigt eine Abweichung von weniger als +- 10 %, was im Bereich der Messgenauigkeit der Methode liegt.

Degradationsrate mit beschleunigten Degradationstests

Zur schnellen Vergleichbarkeit der unterschiedlichen Materialien wurden Degradationstests in ex-situ CV Messzellen durchgeführt.

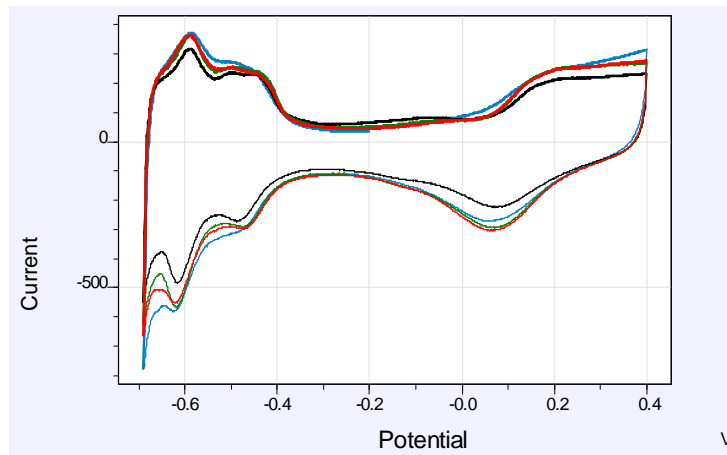


Abbildung 34: Auswertungs-CV nach je 555 Degradationszyklen (Erster Zyklus: blau, letzter Zyklus: rot)

In Abbildung 34 ist das Ergebnis eines AST von Pt auf CNF110FF LHT dargestellt. Die Abnahme der ECA bestimmt aus den Auswertungs-CVs beträgt 22 %. Aus diesem Grund wurden die restlichen Abscheidungen nur nach Variante 1 mit Ethylenglykol durchgeführt. In Tabelle 11 ist ein Überblick der erhaltenen Ex-situ Messdaten der Platin-beladenen nanostrukturierten Kohlenstoffelektroden der Firma C-Polymers aufgelistet. Die besten ECA- und Degradationsergebnisse lieferten die Katalysatorträgermaterialien CNT XTF 90 PR und CNF HTF 110 FF LHT. Mit diesen Materialien wurden die weiteren Versuche durchgeführt.

Mischungen von Trägermaterialien

Aufgrund der geringen ORR-Aktivität von WC und WO_3 Materialien wurden zur Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit Mischungen aus Platin beladenen WC bzw. WO_3 -XY-JM und CNTs/CNFs hergestellt.

Tabelle 11: ECA, ORR Aktivität @ 0,9 V und Degradationswerte der nanostrukturierten Katalysator / Katalysatorträgerverbunde

	CNF HTF 110FF LHT		CNF HTF 110 FF PSF	CNT XTF 90 PR
Abscheidemethode	EG	NaBH ₄	EG	EG
ECA _(H_{upd}) / cm ² mg ⁻¹	296	115	200	450
ECA _(CO-Stripping) / cm ² mg ⁻¹	296	130	180	450
ORR / mA cm ⁻²	0,16	0,26	0,15	0,26
Degradation nach AST (%)	22	30	25	20

Probenvorbereitung

14 mg Pt/WC wurden mit 3 mg Pt/CNF mit einem Mörser mit Pistill für ca. 10 Minuten bei Raumtemperatur homogenisiert. Danach wurden zu dem erhaltenen Pulver 3 ml H₂O und 2 ml 2-Propanol zugegeben und für ca. 30 Minuten im Ultraschallbad dispergiert. Von der erhaltenen Suspension wurden 10 µl auf die Arbeitselektrode pipettiert.

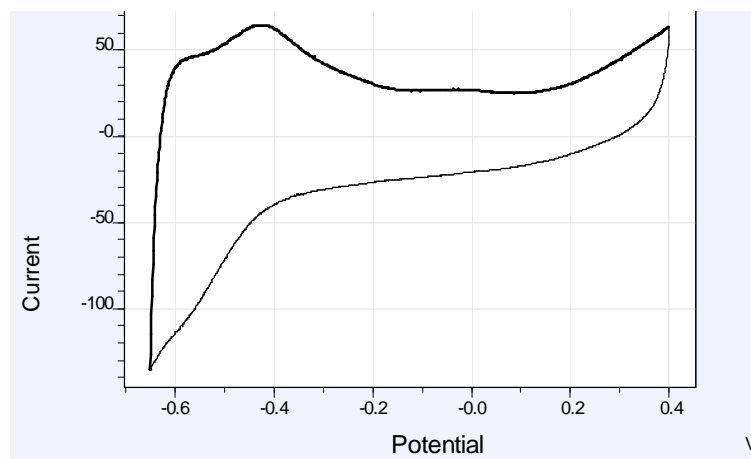


Abbildung 35: CV einer Mischung aus Pt/CNF und Pt/WC

In Abbildung 35 ist das CV der hergestellten Pt / WC / CNF Mischung dargestellt. Die berechnete ECA aus dem H_{upd} Bereich liegt bei 485 cm²/mg, was im Vergleich zu den ECA-Werten der einzelnen geträgerten Katalysatoren eine deutliche Steigerung darstellt. Die ECA stieg nach 100 Reinigungszyklen auf einen maximalen Wert von 610 cm²/mg Pt an. Dies ist auf die Oberflächenoxidation des WC Trägermaterials zurückzuführen.

Die spezifische Aktivität für die Sauerstoffreduktionsreaktion beträgt jedoch nur 0,17 mA/cm². Dies entspricht ungefähr dem Wert der reinen Pt/CNF Katalysatorfraktion. Jedoch ist der diffusionslimitierende Strom bei der Messung der ORR Aktivität der Mischung höher als bei den reinen CNF oder WC Proben (Abbildung 36). Dies beweist auch, dass mehr Pt Katalysatorpartikel elektrisch an die Arbeitselektrode angebunden sind.

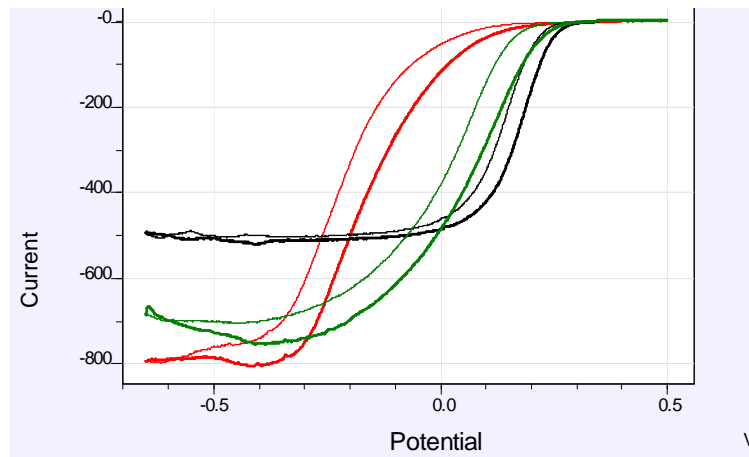


Abbildung 36: Messung zur Bestimmung der ORR Aktivität (schwarz; Pt/CNF, Rot: Pt/WC, grün: Pt/CNF//Pt/WC)

Die stärkste Änderung der elektrochemischen Eigenschaften zeigte sich jedoch in dem Vergleich der CO-Stripping Messungen. In Abbildung 37 sind diese Ergebnisse dargestellt. Die Proben, die WC enthalten, zeigen auch nach der Einleitung von CO einen ausgeprägten H_{upd} Bereich. Die grüne Kurve zeigt, dass bei Verwendung von reinem WC als Trägermaterial, der CO Oxidationspeak sehr klein im Vergleich zum der CNFs ausfällt.

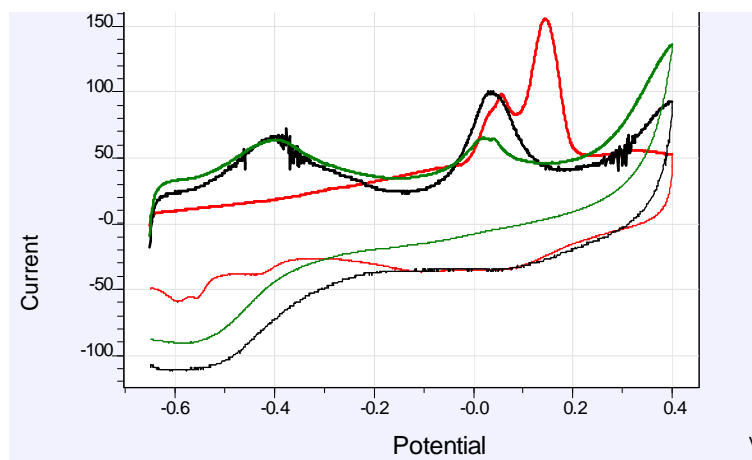
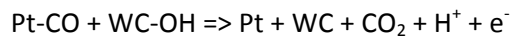


Abbildung 37: Vergleich der CO-Stripping Messungen (rot: Pt/CNF, schwarz: Pt/CNF//Pt/WC, grün: Pt/WC)

Die Probe, die kein WC enthält, hat im CO Stripping kein Signal im H_{upd} Bereich. Das Onset Potential der CO Oxidation ist im Vergleich der drei Proben für die reine Pt/CNF Probe am höchsten. Die Proben, die WC enthielten, zeigten eine Verschiebung dieses Onset Potentials zu geringeren Werten. Diese Verschiebung bedeutet, dass das an der Oberfläche gebundene CO mit einem geringeren Energieaufwand zu CO_2 oxidiert wird und die Platin-Oberfläche frei für andere Reaktionen wird. Dieser Effekt könnte vor allem bei der Verwendung von CO haltigen Brenngasen an der Anode sehr wichtig sein.

Folgende Reaktionsmechanismen könnten möglich sein

- Wasser bzw. Hydroxy-Ionen adsorbieren an WC sehr leicht, welches dann sehr nahe am Platin ist. Dieses Hydroxidradikal ist in der Nähe von Pt stabilisiert.



- Elektronischer Effekt:

Durch d-Band Änderung von Pt und dadurch veränderte Kristallgitterabständen, die durch das Trägermaterial WC herbeigeführt werden können, wird die Adsorption von CO geschwächt. Dies stellt eine weitreichende Wechselwirkung dar, die jedoch nur für Pt Partikel gilt, die direkt auf WC abgeschieden werden. Deswegen müsste die beobachtete Verschiebung des CO Onset-Potentials nur für Pt beobachtbar sein, dass direkt auf WC sitzt. Da es sich jedoch um eine Mischung von Pt/CNF und Pt/WC handelt und man nur einen CO Oxidationspeak beobachten kann, kann davon ausgegangen werden, dass der Reaktionsmechanismus der Stabilisierung der Hydroxy Ionen als gültig anzusehen ist.

Zur Überprüfung dieser Theorie wurde zu einer Pt/CNF Probe WC dazugegeben und wieder ein CO Stripping Experiment durchgeführt.

Vorgehensweise

8,1 mg WC (CRC 010u) wurden mit 9,7 mg Pt/CNF (14,4% Pt) mit Mörser und Pistill vermischt und mit 5 ml 2-Propanol im Ultraschallbad für ca. 20 Minuten dispergiert. In Abbildung 38 ist das CV von Pt/CNF zugegebenem WC dargestellt. Hier zeigt sich schon durch die bloße Zugabe von WC eine Erhöhung des H_{upd} Bereiches.

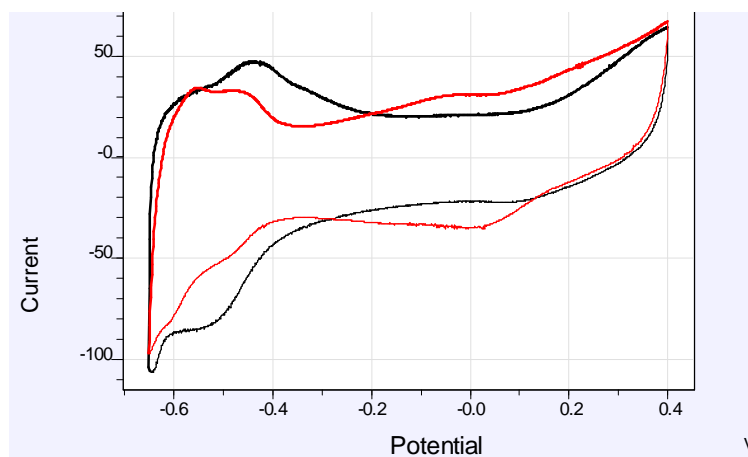


Abbildung 38: CV von Pt/CNF (rot) im Vergleich zu Pt/CNF mit beigemengtem WC (schwarz)

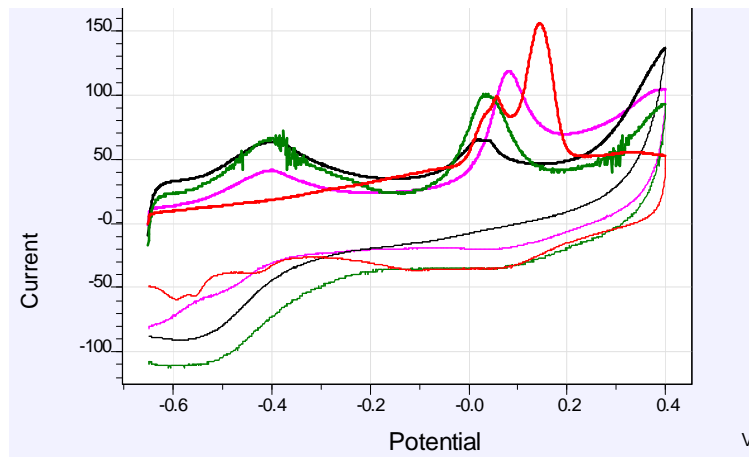


Abbildung 39: CO Stripping Messungen von Pt/WC (schwarz), Pt/CNF//Pt/WC (grün), Pt/CNF//WC (lila) und Pt/CNF (rot)

In Abbildung 39 sind die Ergebnisse der CO Stripping Experimente der unterschiedlichen Katalysatormaterialien dargestellt. Der Graph in Pink zeigt den Einfluss der Zugabe von WC zu Pt/CNF. Auch hier zeigt sich nur ein CO Oxidationspeak, der im Vergleich zu dem Pt/CNF Katalysator ein geringeres CO Onset-Potential hat.

Dies bestätigt wiederum die postulierte Theorie, bei der die bloße Zugabe von WC eine Verbesserung der CO Oxidation bewirkt. Dies bestätigt auch die Annahme, dass WC und WO_3 für die Anode von Brennstoffzellen geeignet sind, die mit CO haltigen Brenngasen betrieben werden.

Zur Überprüfung der Anwendung der Mischungen wurde noch die Aktivität der Mischungen für die Sauerstoffreduktion bestimmt. In Abbildung 40 ist das Ergebnis der ORR Messung dargestellt. Dabei zeigt sich, dass im Vergleich der roten mit der schwarzen Kurve die Zugabe von WC zwar zu einer Erhöhung des diffusionslimitierenden Stromes, jedoch gleichzeitig zu einer Abnahme der Aktivität bei 0,9 V kommt.

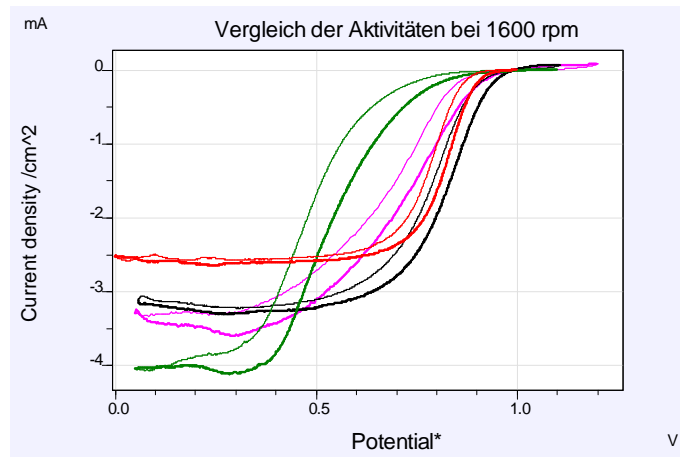


Abbildung 40: Ergebnisse der ORR Messungen der Katalysatormischungen. Rot: CNF/Pt, schwarz: Pt/CNF//WC, lila: Pt/CNF//Pt/WC, Grün: Pt/WC

Diese Ergebnisse bestätigen, dass der Einsatz von Wolframverbindungen an der Kathode zu einem starken Aktivitätsverlust von Platin für die ORR führt.

Fazit

Eine Übersicht der ORR Ergebnisse der hergestellten Katalysatoren sind in Tabelle 12 dargestellt. Dabei zeigt sich die höchste Aktivität für die ORR bei den CNF/Pt Proben. Auch die im Vergleich zur Referenz (Pt/HSAC) um 60 % höhere Aktivität macht diesen Katalysator für den Einsatz in HTPEM Brennstoffzellen als Kathode sehr interessant.

In den ex-situ Versuchen zeigte sich auch, dass die Zugabe von WC zu CNF basierten Katalysatoren eine Verbesserung des CO Onset-Potentials erhalten werden konnte. Die Aufstellung des Reaktionsmechanismus zeigt, dass durch die bloße Zugabe von WC zu kohlenstoffbasierten Trägermaterialien dieser positive Effekt erhalten werden kann.

Es konnte auch gezeigt werden, dass WO_3 als Trägermaterial für Pt Katalysatoren verwendet werden kann. Es wurde die Eigenschaft postuliert, dass WO_3 nur durch Anwesenheit von Wasserstoff seine elektrische Leitfähigkeit stark erhöht und somit als Katalysatorträgermaterial für die Anode geeignet ist.

Tabelle 12: Übersicht der Aktivitäten der hergestellten Katalysatoren

Probe	Aktivitäten @ 0.9 V / mA cm ⁻²	Diffusionsstrom / mA cm ⁻²
CNF/Pt + WC (0)	0,34	0,64
Pt/HSAC (Referenz)	0,29	1,0
Pt/CNF + Pt/WC (0)	0,16	0,75
CNF/Pt	0,48	1,01
WC/Pt	0,09	0,81
WO ₃ /Pt	0,016	0,81

10. Vorbereitungen auf die Implementierung der Katalysatorträgermaterialien in HTPEM Brennstoffzellen

Um die neuen Katalysatorträgermaterialien in der HTPEM Brennstoffzelle testen zu können, werden Pasten hergestellt und auf Gasdiffusionslagen aufgebracht. Diese daraus entstehenden Schichten werden auf ihre Eignung als Material für Brennstoffzellenelektroden hin getestet.

Herstellung von Pasten

Mit folgenden, aus den Vortests als Brennstoffzellenmaterial als geeignete identifizierten Materialien, wurden Pasten zur Herstellung von optimierten Gasdiffusionselektroden angesetzt.

Folgende Eigenschaften müssen die Elektrodenschichten erfüllen:

- 1.) Ausreichende Hydrophobizität, um eine Flutung der Elektroden mit dem flüssigen Elektrolyten zu verhindern
- 2.) Ausreichende Porosität, um eine gute Versorgung des Katalysators mit den gasförmigen Edukten zu ermöglichen
- 3.) Ausgewogenes Verhältnis zwischen Meso (>500 nm) und Mikroporen (< 100 nm)

Zur Erreichung eines Optimums dieser Eigenschaften kann die Paste mit Additiven versetzt werden. Dazu zählt vor allem PTFE, das als Binder zwischen den einzelnen Trägermaterial-Kügelchen dient und auch eine Hydrophobizitätserhöhung der gesamten Elektrode verursacht. Des Weiteren kann die Porosität durch porenbildende Additive erhöht werden. Dazu zählt vor beispielsweise Natriumcarbonat, Ammoniumcarbonat oder Ammoniumsulfat, dass bei einer nachfolgenden Wärmebehandlung der Schicht gasförmiges CO₂ bildet, entweicht und Poren zurücklässt.

Pastenherstellung mit CNT als Trägermaterial

Für die Herstellung der CNT Pasten wurde als Vorgehensweise die gleiche wie bei der Pastenherstellung für HSAC-Pasten gewählt. Als Startzusammensetzung wurde die in Anlehnung an die HSAC Pasten gewählt (siehe Tabelle 13).

Tabelle 13: Vorgehensweise der Standard-Pastenherstellung für HTPEM Elektroden

1.	Einwiegen von 5 Teilen Trägermaterial
2.	Zugabe von 5 Teilen H ₂ O
3.	Dispergieren für 5 Minuten mit UltraTurrax Dispergierstab
4.	Während dem Dispergieren Zugabe von 5 Teilen PTFE Suspension
5.	Zugabe von 5 Teilen 2-Propanol während dem Dispergieren
6.	Weiteres Dispergieren für 20 Minuten bei 5000 rpm

Die Paste wurde bezüglich der Aufbringbarkeit auf das GDL Material hin untersucht.

Die Paste, die an Anlehnung an die Zusammensetzung der HSAC Paste hergestellt wurde, zeigte keine Entmischung und konnte auf dem GDL aufgebracht werden.

Folgende Parameter wurden gewählt:

- Aufbringmethode: 330 µm Kastenraker
- GDL-Material: H2315 C2 von Freudenberg.
- Vorschub: 2,5 mm/sec
- Trocknung bei 160 °C für 5 Minuten im Infrarot-trockner

Die optimale Schichtbeladung aus den HSAC Versuchen betrug 3 mg Schicht/cm². Die erhaltenen Elektroden mit der Standardpastenzusammensetzung zeigten eine Beladung von 3,0 bis 3,4 mg/cm².

Variation des Trägermaterialgehaltes

Verringerung des CNT Gehaltes

Nach der in Tabelle 13 genannten Prozedur wurde in Schritt 1 statt fünf Teilen CNT nur ein Teil CNT verwendet. Die Paste konnte nicht gerakelt werden, da sich das Trägermaterial von der flüssigen Phase nach zwei Minuten nach der Herstellung entmischt hatte (siehe Abbildung 41).



Abbildung 41: Entmischung der CNT Paste mit geringem CNT Anteil nach zwei Minuten.

Erhöhung des CNT Gehaltes auf sieben Teile CNTs

Nach der in Tabelle 13 genannten Prozedur wurde in Schritt 1 statt fünf Teilen CNT sieben Teile CNTs verwendet. Hier zeigte sich ein ähnliches Bild wie bei der Erniedrigung des CNT Gehalts. Die Paste zeigte eine sehr schnelle Entmischung nach ca. zwei Minuten.



Abbildung 42: Entmischung der CNT Paste mit erhöhtem Trägermaterialanteil (7 Teile CNTs) nach zwei Minuten.

Das gleiche Prozedere wurde für die CNF basierten Pasten durchgeführt, wobei hier auch das Optimum des Trägermaterialgehaltes bei fünf Teilen CNFs in der Paste gefunden wurde.

Variation des PTFE Gehaltes

Der PTFE Gehalt von Elektrodenschichten hat bei HTPeM Brennstoffzellen einen großen Einfluss auf die Leistungsdichte.

Aus diesem Grund wurden GDE1 Schichten mit unterschiedlichen PTFE Gehalten zwischen zwei und sieben Teilen PTFE hergestellt.

Tabelle 14: Einfluss des PTFE Gehaltes der GDE1 auf die Porengrößen und das freie Porenvolumen

Probe	Poren von 40 – 1 µm		Poren von 1 bis 0,01 µm	
	Porenvolumen / cm ² mg ⁻¹	Häufigster Durchmesser / nm	Porenvolumen / cm ² mg ⁻¹	Häufigster Durchmesser / nm
CNT GDE1 mit 5 Teilen PTFE	0,832	23	0,327	62
CNT GDE1 mit 2 Teilen PTFE	0,836	19	0,379	61
HSAC GDE1	0,757	20	0,428	61

In Tabelle 14 ist das Ergebnis der quecksilberporosimetrischen Untersuchungen von CNT GDE1 und HSAC GDE1 dargestellt. Bei den größeren Poren fällt das freie Porenvolumen im Vergleich zur HSAC Schicht größer aus. Dies lässt den Schluss zu, dass weniger Material in das GDL eindringen kann, da das Porenvolumen der großen Poren vom GDL Material bestimmt wird. Bei den kleineren Poren zeigt sich, dass die CNT Schichten ein geringeres freies Volumen besitzen, wobei der häufigste Porendurchmesser gleich groß ausfällt wie bei der HSAC GDE1. Der PTFE Gehalt der CNT Schichten hat, wie aus Tabelle 14 hervor geht, einen starken Einfluss auf die Ausbildung der kleineren Poren. Je geringer der PTFE Gehalt, desto geringer ist das Porenvolumen. Dieses freie Porenvolumen hat großen Einfluss auf die Phosphorsäureaufnahme der Elektrode bzw. auch auf die Aufnahme der Katalysatorsalzlösung, mit der die GDE1 zur Herstellung einer GDE imprägniert wird.

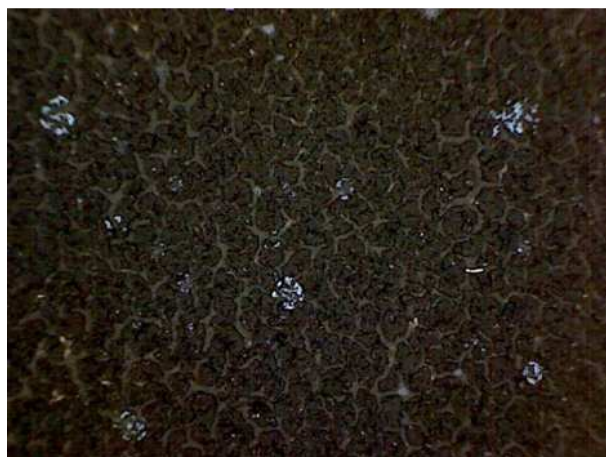


Abbildung 43: Oberflächenaufnahme einer CNT Schicht auf dem GDL mit 5 Teilen PTFE

In Abbildung 43 ist die Oberfläche einer CNT Schicht auf dem GDL dargestellt. Sehr auffallend ist die starke Rissigkeit der Schichten nach dem Trocknungsprozess und die weißen Flecken auf der Oberfläche. Diese weißen Flecken stellen PTFE Agglomerate dar, die während dem Trocknungsprozess entstanden sind.

Katalysatorherstellung auf GDE1 Schichten (H₂-Route)

Um Voraussagen über die katalytischen Eigenschaften von CNT GDEs machen zu können, wurden die mit unterschiedlichen CNT/CNF Variationen hergestellten GDE1 mit dem von elcomax patentierten Katalysatorherstellungsverfahren beschichtet.

Dafür wurde die GDE1 mit einer 14,37 wt% H₂PtCl₆ Lösung in H₂O und 2-propanol imprägniert. Danach wurden die mit Katalysatorsalz beladenen Elektroden für 20 Minuten in einer auf 130 °C aufgeheizten Abscheidungskammer mit Wasserstoff umspült. Dabei wird das Pt-Salz in der Elektrode reduziert und gasförmiges HCl, das als Nebenprodukt bei der Reduktion des Platinsalzes entsteht, entweicht mit dem Gasstrom.

Die so erhaltenen Pt-beschichteten Gasdiffusionselektroden wurden ex-situ mit zykelvoltammetrischen Methoden zur Bestimmung der ECA und Sauerstoffreduktionsaktivität charakterisiert und die Größe und Verteilung der Platin Partikel mit XRD und TEM vermessen.

Die Probenvorbereitung erfolgte jedoch im Vergleich zu den nasschemisch hergestellten Proben anders, da der Katalysator bereits in der Schicht hergestellt worden war. Dafür wurde die katalysatorhaltige Schicht jeweils vom GDL Material mit einem Ultraschallbad (für elektrochemische Untersuchungen) bzw. mechanisch mit einem Spatel (für XRD und TEM) abgelöst.

Bestimmung der Platin-Kristallit-Größe mit XRD

Eine besonders wichtige Kenngröße für die Funktionsfähigkeit von Katalysatoren ist die auf dem Trägermaterial erhaltene Kristallitgröße des Katalysators. Aus diesem Grund wurden röntgenspektroskopische Untersuchungen durchgeführt.

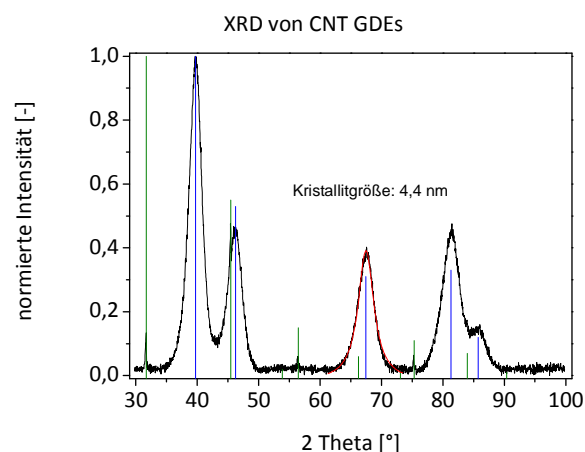


Abbildung 44: beispielhaftes Ergebnis der XRD Untersuchung von Pt beladenen CNT Schichten mit 2 Teilen PTFE in der GDE1

In Abbildung 44 ist das Röntgendiffraktogramm von CNT geträgerten Platin Katalysatoren dargestellt. Mittels des Pt (220) Reflexes bei $67^\circ 2\theta$ wurde die mittlere Platin-Kristallit-Größe von 4,4 nm berechnet, was in der gleichen Größenordnung wie die Platin Kristallit Größe auf HSAC (3,6 nm) liegt.

Bestimmung der elektrochemisch aktiven Platin-Oberfläche aus CNT GDEs

Ein 2,01 cm² rundes Stück wurde aus den GDEs ausgestanzt, in ein Schnappdeckelglas überführt und mit 3,5 ml eines H₂O/2-Propanol Gemisches überschichtet. Die überschichtete GDE wird für 15 Minuten zur Ablösung der Katalysatorschicht vom GDL mittels Ultraschall behandelt. Danach wird das GDL Stück aus dem Schnappdeckelglas entfernt und mit 10 ml H₂O/2-propanol nachgewaschen. Die erhaltene Suspension wird in das Schnappdeckelglas, dass die Katalysatorschicht enthält, dazu gegeben und für weitere 30-45 Minuten im Ultraschallbad behandelt, bis eine homogene Suspension ohne Agglomerate erhalten wird. 10 µl der so erhaltenen Suspension werden so auf eine Glaskohlenstoffelektrode aufgetropft und bei Raumtemperatur getrocknet.

Die Bestimmung der ECA und der ORR Aktivität wurde analog zu den nasschemisch hergestellten Proben in einer 3-Elektroden-Anordnung durchgeführt.

Dabei zeigte sich eine Abhängigkeit der ECA vom PTFE Gehalt der Schicht.

Tabelle 15: Einfluss des PTFE Gehaltes auf die ex-situ ECA und ORR Aktivität

PTFE Gehalt der GDE1	ECA (cm ² mg ⁻¹ Pt)		ORR Aktivität (mA cm ⁻²)
	H _{upd}	CO Stripping	
2 T PTFE	250	256	Nicht bestimmt
4 T PTFE	256	260	0,39
5 T PTFE	280	289	0,38
7 T PTFE	330	341	0,36

In Tabelle 15 ist der Zusammenhang zwischen der nach der Katalysatorherstellung erhaltenen ECA und dem PTFE Gehalt der Schicht dargestellt. Dabei zeigt sich ein eindeutiger Trend. Im untersuchten Konzentrationsbereich kommt es zu einer Erhöhung der ECA, je höher der PTFE Gehalt ist. Gleichzeitig kommt es aber auch zu einer Abnahme der spezifischen Aktivität für die ORR. Da jedoch diese Aktivität auf die ECA bezogen wird, ist dieser Wert auch von der erhaltenen ECA abhängig. Höhere PTFE Gehalte der GDE1 konnten nicht hergestellt werden, da es bei einer weiteren Erhöhung zu einem Ablösen der Schicht vom GDL Material kommt.

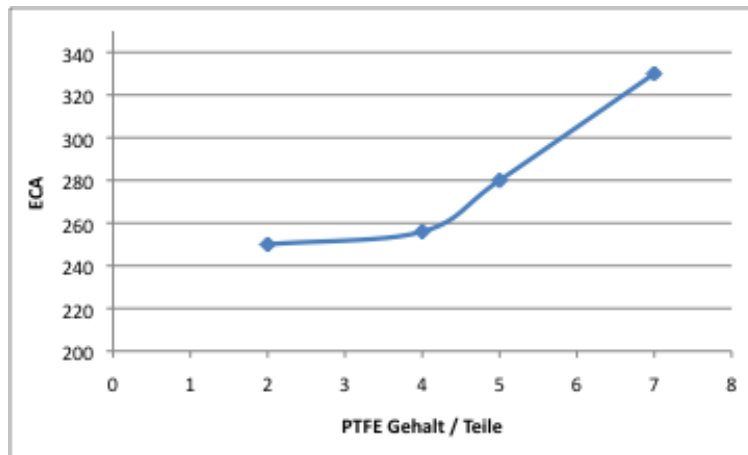


Abbildung 45: Zusammenhang zwischen PTFE Gehalt und erhaltene ECA des Katalysators in den CNT Schichten

Eine beispielhafte CV Messung ist in Abbildung 46 dargestellt, wobei es sich um eine Schicht mit 7 Teilen PTFE handelt.

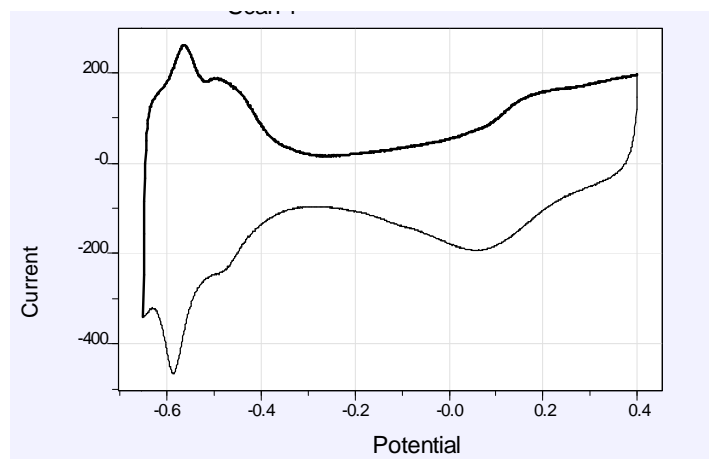


Abbildung 46: beispielhafte ex-situ CV Messung einer CNT GDE mit 7 Teilen PTFE

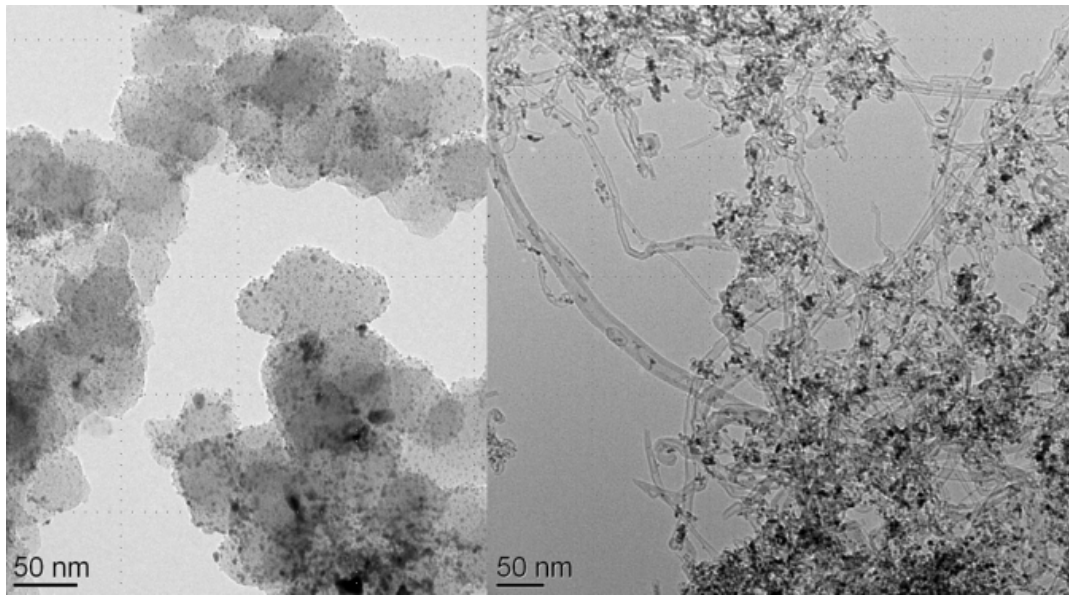


Abbildung 47: TEM Aufnahme von Pt-beladenen XC 72 HSAC (links) und Pt-beladenen CNTs (rechts)

Fazit

CNTs zeigen ex-situ sehr gute Eigenschaften als Trägermaterial. Die mit nasschemischen Methoden erreichte ECA ist mit den Werten von HSAC basierten Trägermaterialien vergleichbar. Weiters kann aus den CNTs leicht eine Paste hergestellt werden, die mittels eines Rakelprozesses verarbeitbar ist. Der PTFE-Gehalt dieser Paste hat großen Einfluss auf die mittels des von elcomax patentierten Katalysatorherstellungsverfahrens erreichte ECA, bei dem der Katalysator direkt in der Schicht durch Reduktion eines Metallsalzes hergestellt wird. Aus diesen Gründen stellen CNTs als Katalysatorträgermaterial für Brennstoffzellen aussichtsreiche Kandidaten dar. In Abbildung 48 ist die TEM Aufnahme von Pt beladenen HSAC und CNTs dargestellt. Die Verteilung der Pt-Partikel ist im Vergleich zu den HSAC basierten MEAs schlechter, da die Partikel zu Agglomeration neigen.

Herstellung von Schichten mit Kohlenstoff-Nano-Fasern (Carbon-Nano-Tubes, CNF)

Die Pastenherstellung mit CNF von C-Polymers erfolgte analog zu den CNTs (siehe Tabelle 13) und als Ausgangspunkt wurden auch hier 5 Teile CNFs und 5 Teile PTFE verwendet. Die erhaltene Paste zeigte eine hellgraue Färbung von sehr zähflüssiger Konsistenz.

Nach dem Aufrakeln der Paste und anschließendem Trocknen zeigte die CNF-GDE1 eine starke Aufwölbung. Dies lässt auf eine starke Verbindung der CNF nach dem Trocknen untereinander schließen. Zur Vollständigkeit wurde auch versucht mit anderen CNF Typen Schichten herzustellen.

Tabelle 16: Versuche zur Schichtherstellung mit CNF als Trägermaterial

CNF Typ	Rakelspalt / μm	Schichtbeladung/ mg/cm^2
HTF 150 FF LHT XT	330	10
CNF HTF 110 FF PSF	600	Nicht rakelbar
CNF HTF 110-FF-LHT-XT	330	Nicht rakelbar
CNF HTF 110 FF-LHT	330	Nicht rakelbar

Zur Aufbringung des Katalysatorsalzes wurde die GDE1 auf einer Vorrichtung planar fixiert um die Aufwölbung zu unterdrücken und einen konstanten Abstand zwischen der Imprägnierdüse und der GDE1 zu erreichen. In Tabelle 16 sind die Ergebnisse der Rakelversuche mit unterschiedlichen CNF Typen dargestellt. Auch hier konnte nur mit dem Typen CNF HTF 150 FF LHT XT eine Schicht hergestellt werden.



Abbildung 48: Oberflächenaufnahme einer CNF Schicht (HTF 150 FF LHT XT) mit einer Beladung von $10 \text{ mg}/\text{cm}^2$

In Abbildung 48 ist die Oberflächenaufnahme einer CNF Schicht mit CNF HTF 150 FF LT XT dargestellt. Im Gegensatz zur CNT Schicht in Abbildung 43 zeigt die CNF Schicht annähernd keine rissige Oberfläche und die bereits zuvor genannte Aufwölbung der Schicht nach dem Trocknen. Diese

geringe Rissigkeit der Schicht unterstützt auch die Theorie, dass die CNFs nach beim Trocknungsprozess innerhalb der Schicht wieder vernetzen und eine dreidimensionale, vernetzte Struktur ausbilden.

Bestimmung der elektrochemisch aktiven Fläche aus den CNF GDEs

Analog zur Vorgehensweise bei der ex-situ Charakterisierung der CNTs wurde bei den CNF GDEs auch eine Probe von $2,01 \text{ cm}^2$ ausgestanzt, mit Ethylenglykol überschichtet und mit H_2O und 2-propanol abgelöst.

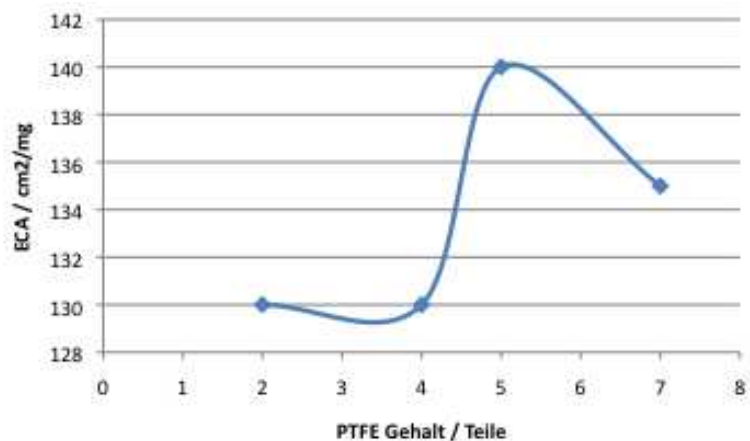


Abbildung 49: Zusammenhang zwischen PTFE Gehalt der CNF Pasten und der erhaltenen ex-situ ECA

Die erhaltene Suspension wurde elektrochemisch mittels zyklischer Voltammetrie ex-situ charakterisiert.

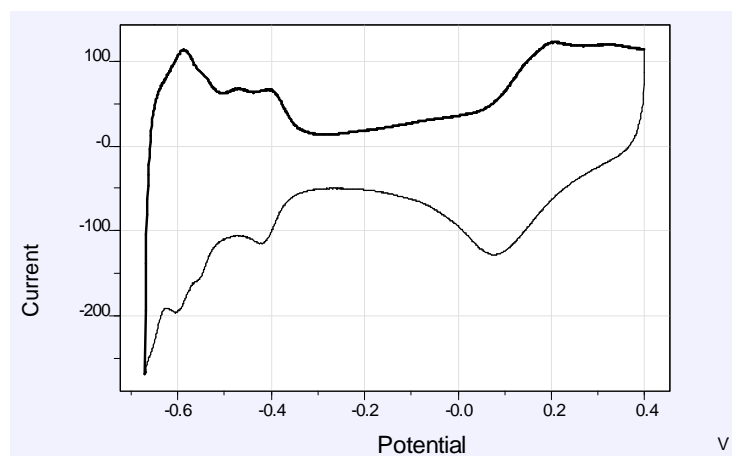


Abbildung 50: ex-situ CV von CNF basierter GDE

In Abbildung 50 ist das CV einer CNF basierten GDE dargestellt. Die erhaltene ECA aus dem H_{upd} Bereich zeigte einen Wert von $140 \text{ cm}^2/\text{mg}$ Platin. Aus dem CO-Desorptionspeak des CO-Stripping Experiments wurde eine ECA von $150 \text{ cm}^2/\text{mg}$ Platin erhalten. Die Probleme mit der Aufwölbung der

GDE Schichten blieben bei unterschiedlichen PTFE Gehalten auch aufrecht. In Abbildung 50 sind die erhaltenen ECA Werte für CNF haltige Schichten in Abhängigkeit des PTFE Gehaltes aufgetragen. Es zeigt sich ein Optimum des PTFE Gehaltes bei 5 Teilen. Hier wurde die höchste ECA erhalten. Des Weiteren ist jedoch zu beachten, dass im Vergleich zu den CNT haltigen Schichten die ECA um den Faktor 2-3 geringer ausfällt. Aus diesem Grund wurde bei der Optimierung der Parameter für die in-situ HTPEM Brennstoffzelle auf CNTs und WO₃ als Trägermaterial fokussiert.

Bestimmung der Stabilität der Trägermaterialien durch Thermogravimetrische Analyse der GDE1 Schichten

Um Hinweise auf die Stabilität der erhaltenen Schichten in Kombination mit dem optimalen PTFE Gehalt zur erhalten, wurden von den erhaltenen Schichten einige mg in einen Aluminiumoxid-Tiegel überführt und in einer TGA unter Luftatmosphäre aufgeheizt. Die Aufheizrate wurde mit 10 °C/min fixiert und bis zu einer Temperatur von 900 °C durchgeführt. Bei der Verwendung von Pt-beladenen Elektrodenschichten wurden in der TGA unterschiedliche Temperaturbereiche identifiziert, die einzelnen Komponenten der Schicht zugeordnet werden konnten.

Tabelle 17: Temperaturbereiche aus den TGA Messungen mit den Gewichtsabnahmen und den identifizierten Schichtkomponenten

<i>Stufe</i>	<i>Temperatur-(bereich) / °C</i>	<i>Schichtkomponente</i>	<i>Gewichtsabnahme / wt%</i>
1	200 – 470	Triton X100	2,4
2	470 - 600	PTFE	21

Auffallend ist die Gewichtsabnahme im Bereich um 200 °C. Hier konnte der Dispergierhilfsstoff, der in der verwendeten PTFE Suspension enthalten ist, nachgewiesen werden. Dabei handelt es sich um Triton X100, das laut Datenblatt der PTFE Suspension in der bestimmten Menge Verwendung findet.

Die Temperatur, ab der die Kohlenstoffoxidation beginnt, konnte leider nicht aus den TGA Messungen extrahiert werden.

TGAs von CNF/CNT-GDEs

Von den Pt-beladenen CNF Materialien wurden TGA Messungen durchgeführt. Das jedoch der optimale PTFE Gehalt der Materialien stark schwankt, wurde zur Feststellung der Eignung als Trägermaterial die Masse bei 900 °C herangezogen.

Tabelle 18: Restmassen nach den TGA Untersuchungen bei 900 °C der einzelnen CNF und CNT Typen

CNF/CNT Typ	Restmasse bei 900 °C / % der Anfangsmasse
HTF 150 FF LHT XT	28
CNF HTF 110 FF PSF	20
Bayer Baytubes C150P	48
CNT	29
Vulcan XC 72 (Referenz)	36

In Tabelle 18 sind die Restmassen der CNT und CNF basierten GDEs nach den TGA Untersuchungen dargestellt. Auffallend ist, dass die CNF und CNT Materialien eine gleich hohe Restmasse untereinander aufweisen, die jedoch im Vergleich zur Referenz gering ausfällt. Dies weist auf eine geringere thermische Oxidationsstabilität der CNT/CNF Schichten hin.

TGAs von Wolframoxid GDEs

Bei den Platin-beladenen Wolframoxid basierten GDEs zeigte sich ein anderes Bild als bei den CNT/CNF GDEs. In Abbildung 52 zeigt sich auch für die Wolframoxid-GDE eine Restmasse von nur 38 wt%. Dieser Wert wird jedoch bereits bei ca. 550 °C erreicht und erreicht im Gegensatz zu den Kohlenstoff (CNF/CNT und Vulcan XC 72) ein Plateau. Die Verluste bis zu einer Temperatur von 550 °C sind auf Triton X 100 und PTFE zurückzuführen. Das stabile Verhalten ab 550 °C zeigt, dass Wolframoxide keiner Oxidation bis zu einer Temperatur von 900 °C unterliegen.

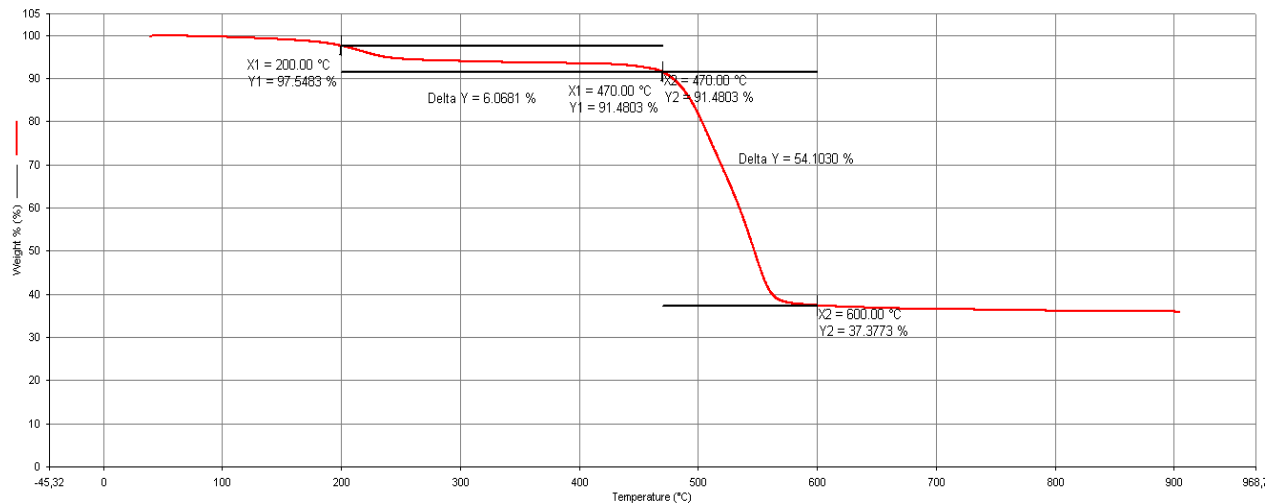


Abbildung 51: TGA einer Wolframoxid basierten GDE

Fazit

Aus den Ergebnissen kann geschlossen werden, dass sowohl CNT/CNF GDE als auch Referenz GDEs, die auf Kohlenstoff als Trägermaterial basieren, eine stetige Abnahme der Masse bei Erhöhung der Temperaturen unter Luft-Atmosphäre zeigen. Der Kohlenstoff ist, wie im theoretischen Teil der Arbeit behandelt, thermodynamisch nicht stabil. Jedoch ist die Kohlenstoffoxidation kinetisch so gehemmt, dass selbst bei Temperaturen über 600 °C die Oxidation so langsam abläuft, dass in der TGA kein Plateau erreicht werden kann. Eine Aussage über die Stabilität der CNTs und CNF GDEs im Vergleich zur Referenz kann basierend auf den TGA Ergebnissen nicht getroffen werden.

Betrachtet man nun jedoch die TGA-Ergebnisse der Wolframoxid-basierten GDE kann hier davon ausgegangen werden, dass es zu keiner Oxidation dieses Trägermaterials kommt. Es kommt nur zur Oxidation des PTFE Anteils der GDE bis zu einer Temperatur von 550°C. Danach zeigt sich ein Plateau, welches bis 900 °C einen konstanten Wert zeigt und den WO_3 Gehalt der Elektrode widerspiegelt.

11. Herstellung von Membran-Elektroden-Einheiten (MEAs) für HTPEM Brennstoffzellen mit alternativen Trägermaterialien

Die Herstellung von Membran-Elektroden-Einheiten umfasst folgende Schritte nach der Bereitstellung von GDEs:

- 1.) Stanzen der GDEs auf eine Fläche von 50 cm² (7,1 x 7,1 cm)
- 2.) Dotieren mit H₃PO₄: Aufbringen einer definierten Menge eines H₃PO₄ /1-Pentanol-Gemisches auf die GDE
- 3.) Behandeln der GDE bei 150 °C im Trockenschrank für 20 Minuten zur Erreichung einer Gleichverteilung der H₃PO₄ und zum Abdampfen des Amylalkohols
- 4.) Stapeln der GDEs mit PBI basierten Membranen in einer Stapelvorrichtung
- 5.) Verpressen des Stapels bei 150°C und 10 bar für 10 Minuten.
- 6.) Erhöhen des Druckes auf 50 bar für 10 Minuten.
- 7.) Abkühlen der MEA in der Presse auf ca. 30 °C.

Die so hergestellte MEA wird in einer Einzelzelle, die an die MEA Abmessungen angepasst ist, mit zwei Dichtrahmen eingebaut. Die Dichtrahmen werden an die gemessene MEA Dicke angepasst, um eine Kompression der MEA auf 80 % der ursprünglich gemessenen Dicke der aktiven Fläche in der Brennstoffzelle im Betrieb zu erhalten.

Eine starke Einflussgröße auf die Leistung und Lebensdauer einer HTPEM MEA ist die Verteilung von H₃PO₄ zwischen Elektrodenschicht und Membran. Durch die Beimengung von 1-Pentanol wird die stark hydrophobe Elektrodenschicht gleichmäßig mit H₃PO₄ benetzt und ermöglicht so im späteren Betrieb eine hohe Anzahl von 3-Phasen Reaktionszentren.

Beim Verpressen der dotierten Elektrodenschichten mit der PBI basierten Membran kommt es zur Aufnahme von H₃PO₄ aus der Elektrodenschicht in die Membran und somit zur Quellung. Dieser Säureübergang ist stark von den hydrophoben Eigenschaften der Elektrode und von der überschüssigen Menge H₃PO₄, die in die Elektrode eingebracht wurde, abhängig.

Aus diesem Grund wurden die hydrophoben Eigenschaften der GDE1, basierend auf alternativen Katalysatorträgermaterialien, durch die Variation des PTFE Gehaltes der Schicht angepasst. Des Weiteren wird im nachfolgenden Abschnitt die Dotierlösungszusammensetzung und die Dotierlösungsmenge an die geänderten Eigenschaften der GDE angepasst.

Anpassung der Dotierlösungsmenge bei CNF/CNT Schichten

Die Platin beladenen CNT basierten Elektroden wurden mit Dotierlösungen, basierend auf H_3PO_4 (85wt%) und 1-Pentanol behandelt (Mischungsverhältnis: 85:15 wt%). Dabei wurde die Menge an H_3PO_4 -Dotierlösung variiert. Der Dotiergrad beschreibt das Verhältnis von Platin-Beladung, GDE Gewicht und Gewicht der PBI basierten Membran zu der eingesetzten Menge an H_3PO_4 . Sowohl die Reformat als auch die Kennlinie, die mit H_2 aufgenommen wurde, zeigen die höchste Leistungsdichte bei einer MEA mit einem Dotiergrad von 70 %. Zur besseren Anschaulichkeit der Ergebnisse ist die Zellspannung im Betriebspunkt von $0,2 \text{ A/cm}^2$ gegen den Dotiergrad für H_2 und Reformat aufgetragen (Abbildung 54).

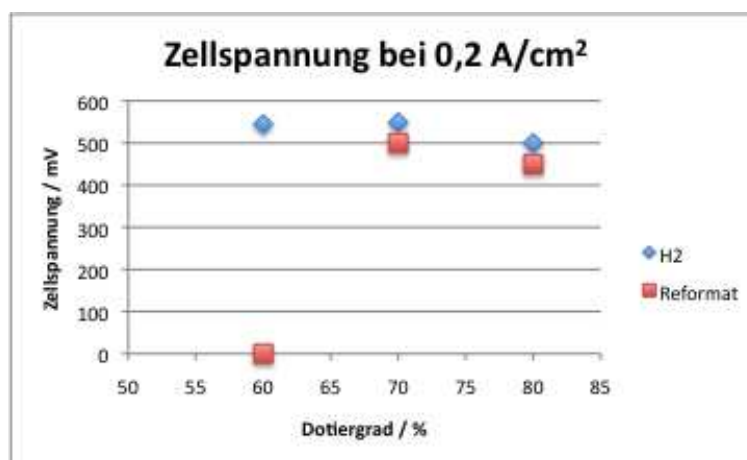


Abbildung 52: Abhängigkeit der Zellspannung bei $0,2 \text{ A/cm}^2$ mit H_2 oder Reformat vom Dotiergrad

Das Maximum der Zellspannung bei dem Dotiergrad von 70 % liegt 100 mV unter dem Referenzwert, der mit HSAC basierten Elektroden erreicht werden kann. Bei dem geringsten Dotiergrad von 60 % zeigt sich eine starke Verschlechterung der Zellspannung bei der Verwendung von synthetischem Reformat an der Anode als Treibstoff. Die Leistung mit reinem H_2 als Treibstoff führt hingegen zu keiner signifikanten Beeinflussung der Leistung. Aus diesem Fakt ergibt sich, dass die Leistung einer HTPEM MEA beim Betrieb mit CO haltigen Gasen stark vom Phosphorsäuregehalt der MEA bzw. der Anodenschicht abhängt. Da sich bei der Herstellung dieser MEAs zeigte, dass die Dotierlösung sehr rasch von der CNT Schicht aufgesaugt wurde und dass die Kathodenaktivität, die von der Menge an H_3PO_4 in der Elektrode auch abhängig ist, bei den CNT basierten MEAs schlechter als bei HSAC Materialien ist, wurde die H_3PO_4 Aufnahmefähigkeit der Schichten in Abhängigkeit des PTFE Gehaltes bestimmt.

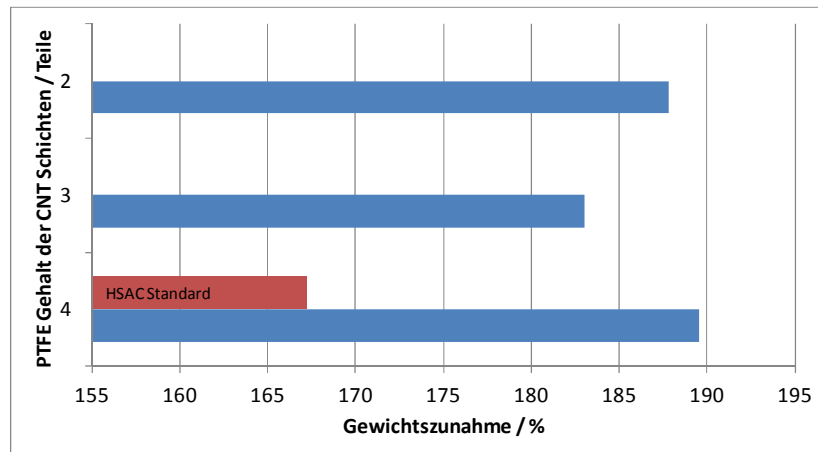


Abbildung 53: Vergleich der Aufnahmefähigkeit der CNT Schichten für H₃PO₄ in Abhängigkeit des PTFE Gehaltes im Vergleich zu HSAC Materialien

In Abbildung 53 ist die Aufnahmefähigkeit der CNT Schichten in Abhängigkeit vom PTFE Gehalt und im Vergleich zur HSAC Referenz dargestellt. Hier zeigt sich die Bestätigung der Beobachtung, dass das Amylalkohol/H₃PO₄ Gemisch stärker von der CNT Elektrodschicht aufgenommen wird als von der HSAC Standard Schicht. Von den CNT basierten MEAs mit 50, 60 und 70% Dotiergrad wurden zur Bestimmung der Verlustarten Impedanzspektren in Abhängigkeit der H₃PO₄ Menge aufgenommen und gegenüber gestellt.

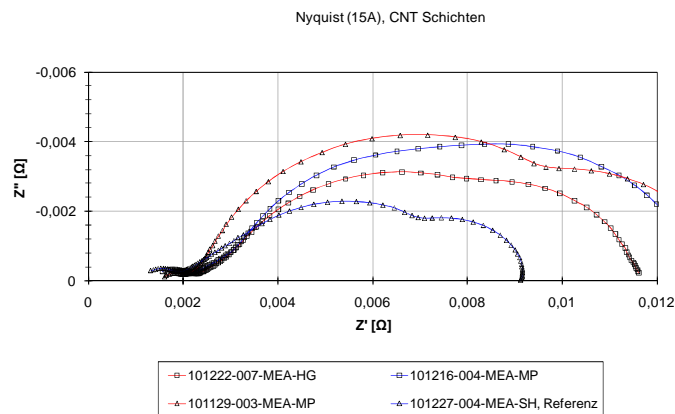


Abbildung 54: Nyquist Auftragung der Gesamtimpedanzen von CNT basierten MEAs mit unterschiedlichen H₃PO₄ Dotiergraden bei 0,3 A/cm² im Vergleich zu XC 72 basierten GDEs

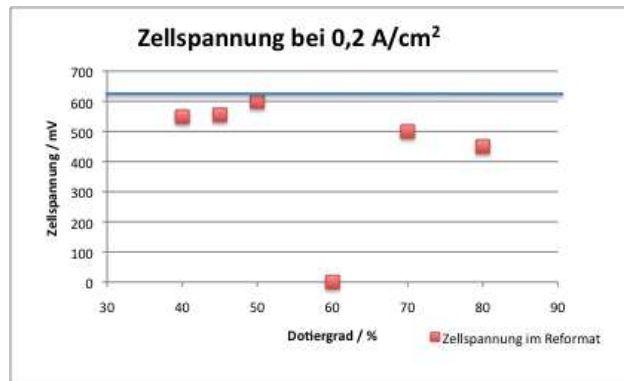


Abbildung 55: Überblick über die Zellspannungen im Reformat bei CNT basierten MEAs mit unterschiedlichen H_3PO_4 Dotiergraden. Die blaue Linie stellt die Referenz mit XC72 dar.

In Abbildung 54 sind die Ergebnisse der Impedanzmessungen von CNT basierten MEAs mit Dotiergraden von 60 (101222-007-MEA-HG), 70 (101216-004-MEA-MP) und 80 % (101129-003-MEA-MP) im Vergleich zu der XC72 basierten Referenz mit 64 % dargestellt. Es zeigt sich, dass mit ansteigendem Dotiergrad sich die Elektrolytleitfähigkeit nicht verbessert, sich jedoch aber die Katalysatorkinetik und der Massentransport stark verschlechtert. Im Vergleich zur Referenz zeigt sich, dass beim geringsten Dotiergrad der CNT basierten MEAs schlechtere Aktivitäten und höhere Massentransportwiderstände erhalten wurden. Die Elektrolytleitfähigkeit ist jedoch im Vergleich zur Referenz gleich. Aufgrund dieser Beobachtung wurde der H_3PO_4 Dotiergrad bei gleichbleibenden Elektroden und Membraneigenschaften weiter verringert. Bei einem Dotiergrad von 50 % zeigt sich die maximale Zellspannung mit Reformat an der Anode, die zur Referenz MEA nur 5 mV schlechter ist. Um zu erreichen, dass noch weniger H_3PO_4 in die Elektrodenschicht gelangt, wurde die Zusammensetzung der Dotierlösung geändert.

Anpassung der Phosphorsäure-Dotierlösung an die Eigenschaften der CNT Elektroden

Der Gehalt an 1-Pentanol (Amylalkohol) in der Dotierlösung wurde von 15 wt%, was den optimalen Gehalt für XC 72 basierte Elektrodenschichten darstellt, auf 3,5 und 2,5 wt% reduziert. Dabei zeigte sich eine starke Verlangsamung des Einziehens eines Dotierlösungstropfens in die CNT Schicht. MEAs mit diesen Dotierlösungen zeigten aber keine höhere Zellspannung im Vergleich zur Standard Dotierlösung.

Erweiterte Charakterisierung der optimierten CNT HTPEM MEA

Die Impedanzmessung von 50 % dotierten CNT MEAS zeigt, dass der Gesamtwiderstand der MEA leicht erhöht ist. Im Vergleich zu den Impedanzmessungen mit der Referenz zeigt sich, dass dieser erhöhte Gesamtwiderstand auf den geringeren Dotiergrad von 50 % zurückzuführen ist.

Aus den in-situ Zyklovoltammogrammen ist eine im Vergleich zum XC72 viel geringere Doppelschichtkapazität erkennbar. Dies kann auf die geringe BET Oberfläche der CNTs zurückgeführt werden. Die ECA ist mit einer berechnete Fläche von $140 \text{ cm}^2/\text{mg Pt}$ in der gleichen Größenordnung vom Standard mit $130 \text{ cm}^2/\text{mg}$. Bemerkenswert ist jedoch der geringere Oxidationsstrom der CNT basierten MEA bei hohen Potentialen. Dieser ist im Vergleich zum Standard bei 1,1 V mehr als doppelt so hoch und bei 1,2 V sogar aufgrund messtechnischer Limitierungen nicht mehr messbar. Diese höhere Stabilität bei hohen Zellpotentialen hat sich auch bei den ex-situ CV Messungen gezeigt.

Lebensdauerstest

Um eine abschließende Beurteilung zur Eignung von CNTs als Trägermaterial für MEAs in Brennstoffzellenstacks zu erhalten, wurden Lebensdauerstests bei $0,5 \text{ A/cm}^2$ mit trockenem H_2 durchgeführt.

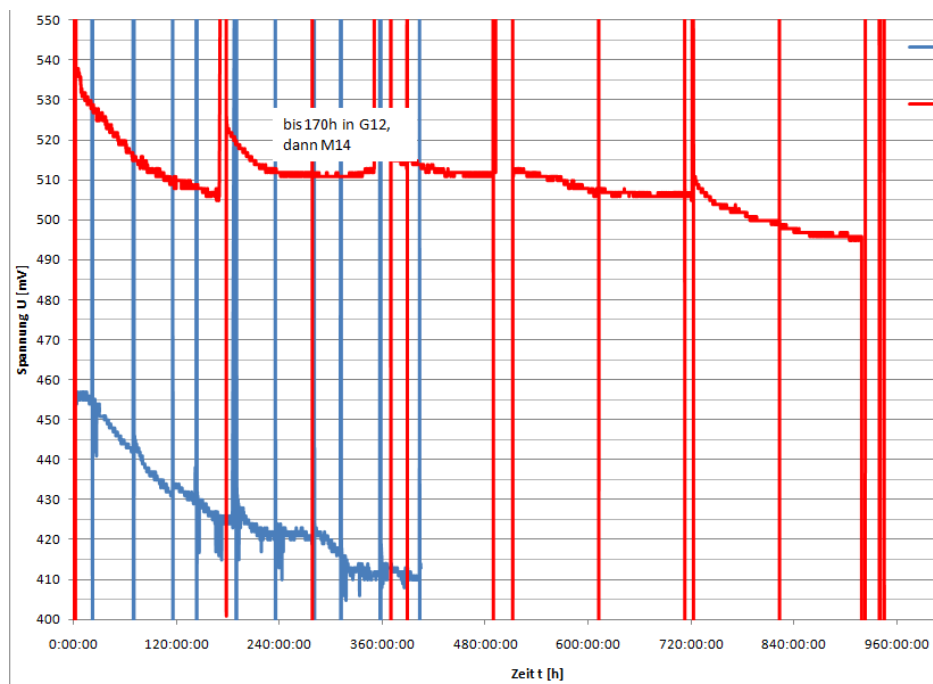


Abbildung 56: Ergebnis der Lebensdauermessung über ca. 400 h von CNT MEA (blau) im Vergleich zum Standard

In Abbildung 56 ist der Zellspannungsverlauf der CNT MEA im Vergleich zum Standard über 400 bzw. 950 h dargestellt. Die CNT basierte MEA zeigt in den ersten 120 Stunden einen starken Abfall der Zellspannung. Außerdem ist die Spannungsdifferenz zur Standard MEA mit 80 mV sehr hoch.

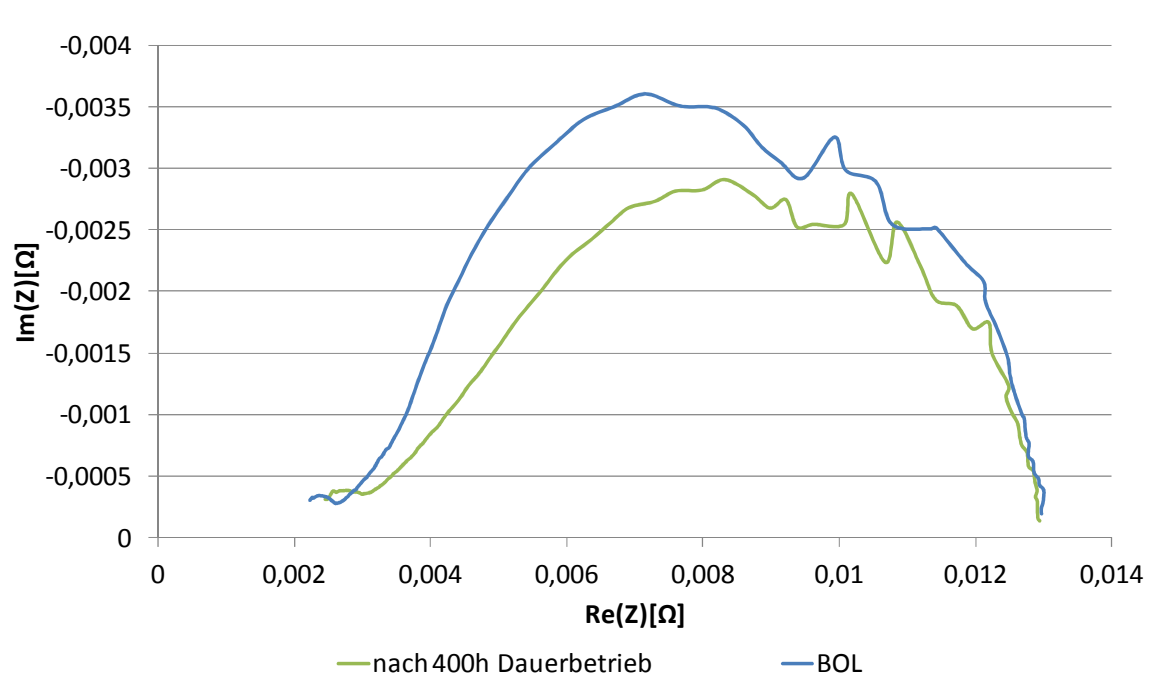


Abbildung 57: EIS Spektren von CNT basierten MEAs vor (blau) und nach 400 h Dauerbetrieb (grün)

In Abbildung 57 sind die EIS Spektren bei $0,2 \text{ A/cm}^2$ vor und nach dem Dauerbetrieb dargestellt. Hier ist ersichtlich, dass sich die Elektrolytleitfähigkeit der HTPEM MEA verschlechtert hat. Des Weiteren hat sich der Kinetikbogen der Kathodenreaktion auch stark verändert. Dieses Verhalten aus der EIS zeigt den Trend, dass die CNT Schicht den Elektrolyten nicht stark in der MEA halten kann und es bei der Verwendung von CNTs als Trägermaterial zu einem verstärkten Austrag von H_3PO_4 aus der MEA kommt. Diese Behauptung wurde durch Analyse des Produktwassers auf H_3PO_4 von MEAs, die mit CNTs hergestellt wurden, durchgeführt und mit einer HSAC Referenz verglichen.

Bestimmung des H_3PO_4 Austrages der CNT MEA

Der H_3PO_4 Gehalt des auskondensierten Anoden und Kathodenabwassers wurde mittels UV-VIS Spektroskopie bestimmt.

Tabelle 19: Vergleich des H_3PO_4 Austrages in das Abgaskondensat

MEA	H_3PO_4 Austrag Anode / $\text{ng cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$	H_3PO_4 Austrag Kathode / $\text{ng cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$	Summe des H_3PO_4 Austrages / $\text{ng cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$
HSAC	30	54	84
CNT	150	800	950

In Tabelle 19 sind die erhaltenen Daten für den H_3PO_4 Austrag dargestellt. Dabei zeigt die CNT MEA einen 11-fach höheren Austrag von H_3PO_4 in das Abgas. Dies kann auf die höhere Hydrophilie der Elektrodenschichten zurückzuführen sein. Des Weiteren können durch die hohen Kapillarkräfte, die sehr wahrscheinlich durch den kleinen Durchmesser der CNTs entstehen, Austragskanäle für den flüssigen Elektrolyten geschaffen werden. Aus diesem Grund wurden die Arbeiten auf den CNT-basierten Elektroden eingestellt.

Zusammenfassung zum Einsatz von CNTs in HTPEM MEAs

- Der optimale Dotiergrad der CNT MEA liegt bei 50 %.
- Dieser geringe H_3PO_4 Dotiergrad wird durch die stärkeren hydrophilen Eigenschaften der CNT Schichten verursacht.
- CNTs zeigen eine erhöhte elektrochemische Stabilität in HTPEM Brennstoffzellen
- Der H_3PO_4 Austrag von CNT-basierten MEAs ist jedoch um den Faktor 11 größer als bei HSAC-basierten MEAs.

Wolframverbindungen als Katalysatorträgermaterial in HPEM Brennstoffzellen

Wie in dem Eingangskapitel bereits erwähnt, sind Wolframverbindungen sehr aussichtsreiche Kandidaten als Katalysatorträgermaterial für HPEM Brennstoffzellen. In diesem Abschnitt wird die Einbringung dieser Verbindungen in die Elektrodenschichten von Brennstoffzellen behandelt.

Beimengung von WO_3 zu HT-PEM Schicht

Erste Versuche zur Einbringung von WO_3 in Elektrodenschichten wurden mit dem vielversprechendsten Ansatz aus den ex-situ CV Messungen begonnen. Aus diesen Messungen zeigte sich die höchste ECA bei der Verwendung von WO_3 /Kohlenstoffmischungen als Katalysatorträgermaterial.

Aus diesem Grund wurde WO_3 -XY-JM von der Firma Wolframhütte als Bestandteil der HSAC basierten Elektrodenpasten eingearbeitet.

Tabelle 20: Komponenten der ersten WO_3 haltigen Elektrodenpaste im Vergleich zur Standard-HSAC Paste

Komponente	Menge / g in reiner HSAC	Menge / g in HSAC / WO_3 Paste	Menge / g in HSAC / WO_3 Paste
	Paste	1 (20 % WO_3)	2 (35 % WO_3)
HSAC	2,5	2,06	1,68
WO_3 -XY-JM	0	0,52	0,9
59 % PTFE	1,29	1,37	1,35
H_2O	30	30	30
2-propanol	30	30	30

In Tabelle 20 ist die Zusammensetzung der Standard Paste im Vergleich zu der ersten WO_3 haltigen Paste dargestellt. Dabei wurden 18 % des Kohlenstoffs durch WO_3 ersetzt. Abbildung 58 zeigt jedoch eine Entmischung der Paste nach ca. 15 Minuten.



Abbildung 58: Entmischung der WO_3 Bestandteile aus der XC72 Paste. Aus diesem Grund musste die Paste innerhalb weniger Minuten zu einer GDE1 verarbeitet werden.

Die Analyse der in dieser Schicht hergestellten Katalysatoren wurde mit ex-situ CV Messungen zur Bestimmung der aktiven Platin Oberfläche und mittels RDE zur Bestimmung der Aktivität für die ORR durchgeführt.

Ex-situ Charakterisierung

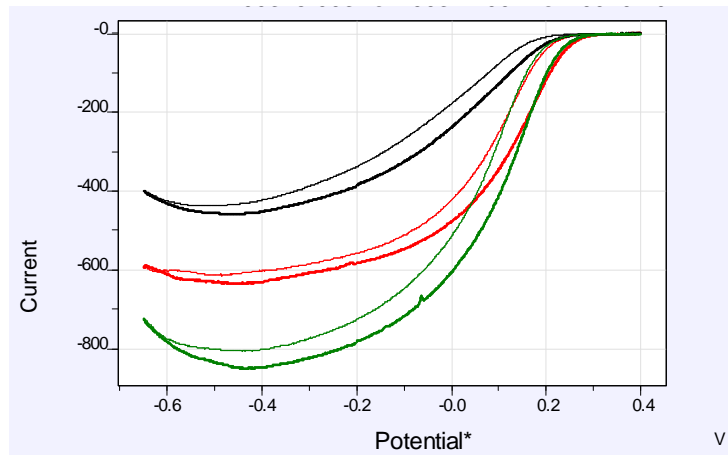


Abbildung 59: Ergebnisse der ORR Aktivitätsbestimmung (grün: ohne Zugabe von WO_3 , rot: 20 % WO_3 , schwarz: 35 % WO_3)

In Abbildung 59 sind die Ergebnisse der ex-situ ORR Dünnschichtmessung von WO_3 haltigen Elektroden dargestellt. Der WO_3 Gehalt nimmt von 0 bis zu 35 % von grün über rot nach schwarz zu. Die Aktivität der WO_3 haltigen Schichten sinkt stark mit zunehmendem WO_3 Gehalt, wobei hier vor allem der diffusionslimitierende Strom sich stark verringert.

Tabelle 21: Überblick über die erhaltenen ex-situ Kenndaten der WO_3 haltigen Elektrodenschichten

WO_3 Gehalt / %	ECA / $\text{cm}^2 \text{mg}^{-1}$	$A_{\text{spez.}}$ / mA cm^{-2}	I_{diff} / mA cm^{-2}
0	380	0,54	0,9
20	450	0,54	0,65
35	750	0,03	0,15

In Tabelle 21 sind die erhaltenen ex-situ Ergebnisse der WO_3 haltigen, Platin beladenen Elektrodenschichten dargestellt. Je höher der WO_3 Gehalt der Elektrodenschichten, desto geringer fällt der diffusionslimitierende Strom und die Aktivität für die ORR aus. Dieser Zusammenhang sollte auch in den Strom-Spannungskennlinien der hergestellten HPEM MEAs nachgewiesen werden.

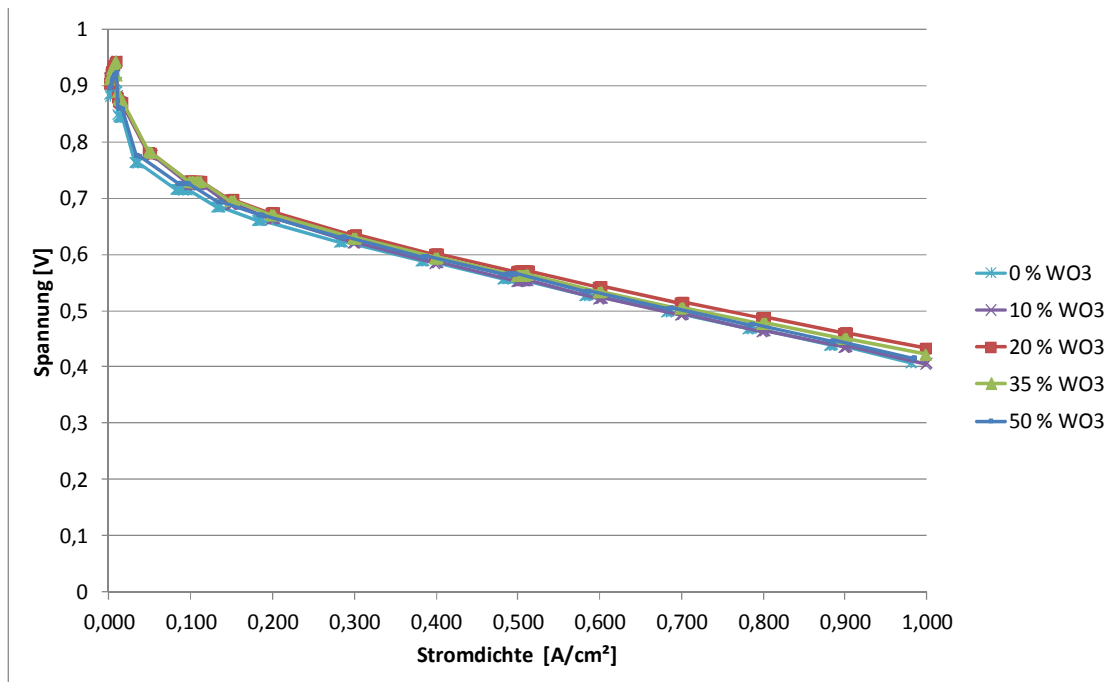


Abbildung 60: Einfluss des WO_3 Gehaltes der Elektrodenschichten auf die Strom-Spannungskennlinie bei 160 °C mit trockenem H_2 als Anodengas.

In Abbildung 60 ist der Einfluss des zunehmenden WO_3 Gehaltes auf die Stromdichte/Spannungskennlinie dargestellt. Dabei zeigt sich im Vergleich zum nicht WO_3 haltigen Standard, dass die Zugabe von WO_3 bei einem Anteil von 20 % eine verbesserte Leistung im Vergleich zur Referenz MEA im Reformat Betrieb einstellt. Dies ist in Abbildung 61 verdeutlicht dargestellt. Dabei zeigt sich eine Verbesserung der Zellspannung von 20 mV bei Betrieb der Zelle mit H_2 und von 12 mV bei Betrieb mit synthetischem Reformat.

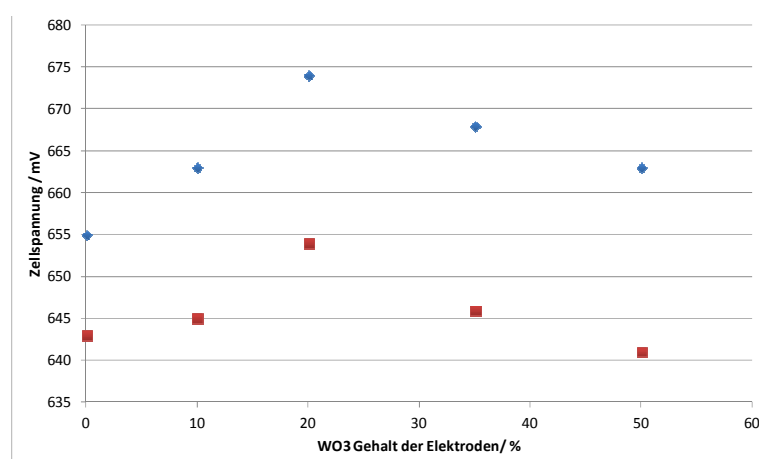


Abbildung 61: Einfluss des WO_3 Gehaltes von HTPEM Elektrodenschichten auf die Zellspannung. Rot: Spannung mit Reformat, blau: Spannung mit reinem H_2 . Die höchste Leistung konnte bei einem Gehalt von 20 wt% erhalten werden.

Um herauszufinden, was der Grund für diese Leistungsverbesserung bei geringen Zugaben von WO_3 bzw. Leistungsver schlechterung bei höheren Zugaben von WO_3 ist, wurden die erhaltenen MEAs in-situ mittels Zyklovoltammetrie und Elektrochemischer Impedanzspektroskopie untersucht und die Ergebnisse mit dem Standard verglichen.

In-situ Zyklovoltammetrie

In Abbildung 62 sind die Ergebnisse des in-situ CO Stripping Experiments einer 50 %wt WO_3 enthaltenen MEA als Beispiel dargestellt.

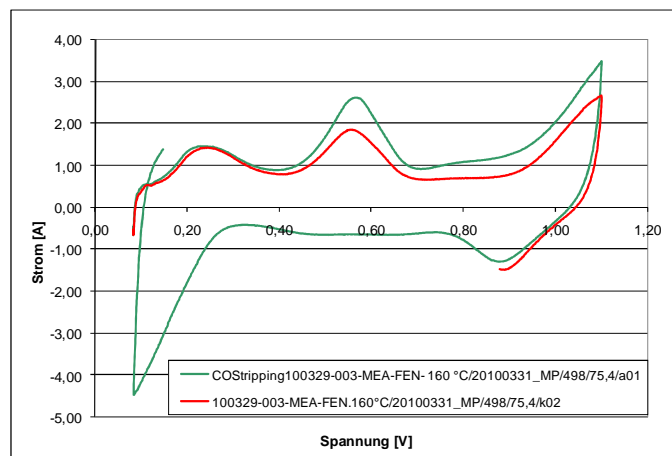


Abbildung 62: in-situ CO Stripping von Anode (grün) und Kathode (rot) von 50 % WO_3 in Anoden und Kathodenschicht

Die ECA, die aus dem CO-Desorptionspeak bei ca. 0,55 V berechnet wurde, beträgt für die Anode $210 \text{ cm}^2/\text{mg}$ und für die Kathode $190 \text{ cm}^2/\text{mg Pt}$. Was jedoch im Vergleich zur Messung mit reinem HSAC als Katalysatorträgermaterial auffällig ist, dass nach der Einleitung von CO der H_{upd} Peak, der im ersten Zyklus eigentlich vollkommen mit CO vergiftet sein sollte, noch immer zu sehen ist. Es scheint so zu sein, dass es bei Zugabe von WO_3 zwei unterschiedliche Pt Arten gibt: Ein Teil des Platins hat sich auf den Kohlenstoff-Partikeln abgeschieden und zeigt die zu erwartende starke Adsorption von CO. Der andere Teil des Platins befindet sich auf den WO_3 Partikeln. Diese Interaktion zwischen dem WO_3 und dem Platin könnte zu einer geringeren Affinität des CO an der Oberfläche des Katalysatorpartikels führen. Der dazu vorgeschlagene Mechanismus wurde bereits in den vorangegangenen Kapiteln in den ex-situ Messungen vorgestellt.

Die in-situ CV Messung von 50 % WO₃ in den Elektrodenschichten ist in Abbildung 68 dargestellt.

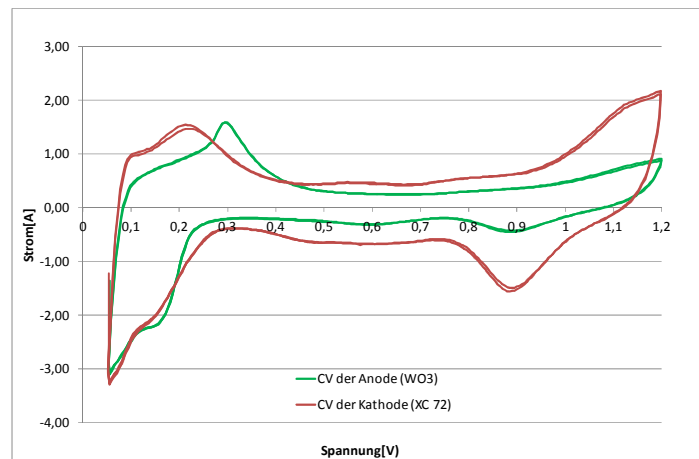


Abbildung 63: In-situ CV Messung der 50 % WO₃ MEA.
Grün: Anode, Rot: Kathode

Die aus den CV Messungen erhaltenen ECA Werte sind mit denen aus den CO Stripping erhaltenen Werte nicht vergleichbar. Die Anoden ECA beträgt 390 cm²/mg und die Kathoden ECA beträgt 340 cm²/mg Platin. Dieser Unterschied kann durch die im vorangegangenen Kapitel beschriebenen Bildung von Wolframbronzen beschrieben werden. Warum jedoch die erhaltene ECA der Kathode aus den CV und CO-Stripping Experimenten auch stark differiert, kann durch diese Theorie nicht erklärt werden.

Elektrochemische Impedanz Spektroskopie

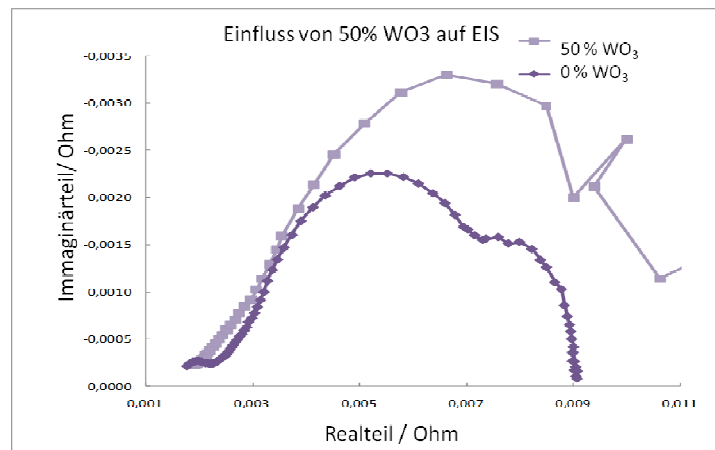


Abbildung 64: Nyquist Auftragung der EIS Spektren bei 0,3 A/cm² für 50 % WO₃ haltige Elektroden im Vergleich zur Referenz

Auch die EIS lieferte widersprüchliche Ergebnisse im Hinblick auf die guten Leistungswerte der WO₃ haltigen Elektroden. In Abbildung 64 sind die Impedanzspektren der Elektroden mit 50 % WO₃ im Vergleich zu den Standard Elektroden bei 0,3 A/cm² im Betrieb dargestellt. Hier zeigt sich, dass sich der Kathodenkinetik-halbkreis bei mittleren Frequenzen stark vergrößert hat. Dies ist im Einklang mit

den Ergebnissen, die ex-situ aus den Bestimmungen der ORR-Aktivität erhalten wurden. Bei diesen Messungen zeigte sich, dass die Zugabe von WO_3 zur Elektrode zu einer starken Verschlechterung dieser Aktivität führte. In der MEA zeigt sich aber im hochfrequenten Bereich, dass die Anodenkinetik sich im Vergleich zur Referenz verbessert hat. Dies ist auf den geringer ausgeprägten Halbkreis in diesem Bereich zurückzuführen.

WO_3 Elektroden für die Anode von HTPEM MEAs

Aufgrund der guten ex-situ Aktivität von WO_3 haltigen Elektroden für die Anodenreaktion wurde nun versucht, WO_3 ohne die Zugabe von Kohlenstoff als Anodenträgermaterial zu verwenden.

Tabelle 22: Zusammensetzung der reinen WO_3 Paste

Komponente	Menge / g in reiner HSAC Paste	Menge / g in reiner WO_3 Paste
HSAC	2,5	0
WO_3 -XY-JM	0	2,5
59 % PTFE Dispersion	1,29	2,4
H_2O	30	25
2-propanol	30	25

Die ersten Versuche mit reinen WO_3 Pasten zeigten eine sehr geringe Viskosität (Abbildung 65) und eine sehr schlechte Verarbeitbarkeit zu Schichten.



Abbildung 65: Aufnahme einer reinen WO_3 Paste mit der Zusammensetzung aus Tabelle 22.

Durch die geringe Viskosität und das Absetzen von WO_3 konnten keine homogenen Schichtdicken erhalten werden. Dies ist durch die Ergebnisse in Tabelle 23 verdeutlicht.

Tabelle 23: Schichtdicken beim Rakeln von WO₃ Pasten auf GDL

Schicht	Dicke Stelle 1 [μm]	Dicke Stelle 2 [μm]	Dicke Stelle 3 [μm]	Dicke Stelle 4 [μm]
1	274	270	253	250
2	261	287	256	261
3	263	289	266	256

Es zeigte sich eine Schwankung von bis zu +- 12 μm, wobei an Position 2 die höchsten Dicken erhalten wurden. Erste Versuche wurden jedoch mit diesen Schichten durchgeführt. Auf die erhaltenen Schichten wurde mit der H₂-Route Platin mit einer Beladung von 0,8 mg Pt/cm² abgeschieden. Um erste Hinweise auf die erhaltene Pt-Partikel-Größen zu erhalten, wurde von den hergestellten Elektrodenschichten mit und ohne Platinkatalysator röntgenspektroskopische Untersuchungen durchgeführt. In Abbildung 71 sind die XRD Patterns dargestellt. Dabei wird die hohe Kristallinität der WO₃ Schichten verdeutlicht, die mehrere starke Reflexe erzeugen. Beim Vergleich der Spektren zeigte sich ein zusätzlicher Peak bei 40 °2Theta.

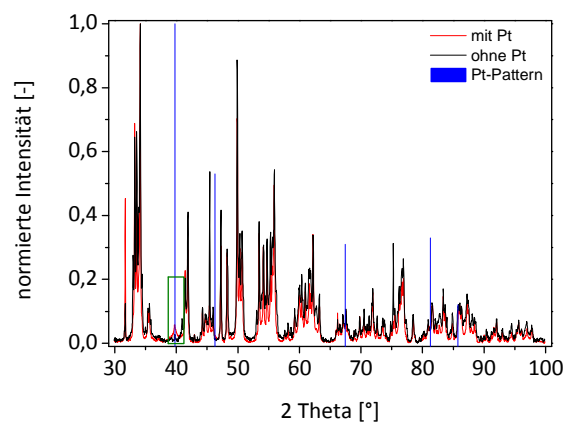


Abbildung 66: XRD Pattern von Pt-beladenen WO₃ Schichten (rot) und nicht Platin beladenen WO₃ Schichten (schwarz). Blau sind die lt. Datenbanken zu erwartenden Werte für Pt-Reflexe dargestellt.

Mittels Scherrer Gleichung konnte zwar ein Wert für die Platin-Kristallit Größe von 12,4 nm errechnet werden, jedoch ist dieser Wert aufgrund der starken Interferenzen durch die WO₃ Reflexe nur mit hoher Unsicherheit behaftet. Aus diesem Grund wurden keine weitere Versuche mittels röntgenspektroskopischen Methoden mehr an WO₃ haltigen Schichten durchgeführt.

Bestimmung der elektrochemisch aktiven Platin Oberfläche

Der Einfluss der Abscheidebedingungen auf die elektrochemisch aktive Platin Oberfläche mit Elektroden mit WO₃ als Katalysatorträgermaterial wird im nächsten Kapitel beschrieben.

Tabelle 24: Übersicht über die Optimierung der Abscheideparameter der WO₃ Schichten in Hinblick auf die ECA

Abscheide- parameter	ECA aus H _{upd} /cm ² mg ⁻¹ Pt	ECA aus CO-Stripping / cm ² mg ⁻¹ Pt	ECA H _{upd} zu CO / Prozent
3 Minuten	380	255	67
6 Minuten	510	370	72
20 Minuten	714	420	59
130 °C	592	340	58

In Tabelle 24 sind die ex-situ gemessenen ECA Werte aufgelistet. Dabei zeigt sich, dass sich die WO₃ Schicht und die HSAC Schicht gleich verhalten. Auch der Zusammenhang zwischen der ECA, die aus dem H_{upd} Bereich berechnet wurde, und der ECA, die aus dem CO-Desorptionspeak berechnet wurde, bestätigt wurde. Bereits in den ersten ex-situ Versuchen zeigte sich, dass die aus den CO-Stripping Experimenten erhaltene ECA nur im Bereich von 58-72 % der ECA_{H_{upd}} liegt, was wiederum eine Bestätigung der Theorie zur Bildung von Wolframbronzen (vgl. Abbildung 68) darstellt. Mit der optimierten WO₃ Katalysatorschicht wurden beschleunigte Degradationstests durchgeführt. Dabei zeigte sich (wie in Abbildung 67 dargestellt), dass der Verlust an ECA beim höchsten Potenzial von 1,3 V nur 15 % beträgt.

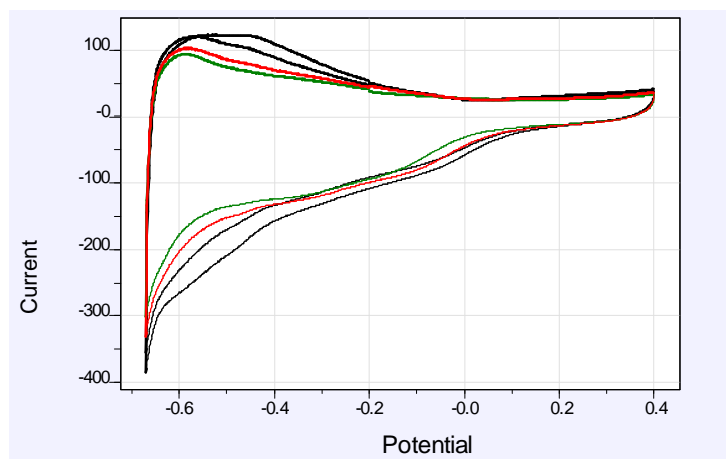


Abbildung 67: Beschleunigter ex-situ Degradationstest von Pt auf WO₃ in der Elektrode abgeschieden

Dieser Wert ist im Vergleich zu den CNT basierten Elektroden (Verlust von ca. 25 %) oder den HSAC basierten Elektroden (Verlust von 75% der anfangs vorhandenen ECA) der beste in dieser Arbeit erreichte Wert. Aus diesem Grund wurde der weitere Fokus auf die Implementierung dieses Trägermaterials gelegt.

Pastenstabilisierung mit Additiven zur reproduzierbaren WO₃ Schichtherstellung

Um reproduzierbare Schichtdicken und Morphologien herstellen zu können, musste die Schichtherstellung auf dem GDL reproduzierbar erfolgen. Dafür wurden unterschiedliche Additive mit unterschiedlichen Wirkweisen eingesetzt.

1.) CMC (Natrium-Carboxy-Methyl-Cellulose)

CMC wird vor allem in der Lebensmittelindustrie als Zusatzstoff E466 eingesetzt. Die Wirkweise basiert auf der Ausbildung von Gelen innerhalb von Flüssigkeiten, die damit die Viskosität stark erhöhen. Somit sollte durch den Einsatz von CMC das WO₃ nicht so schnell innerhalb der Paste absinken und somit zu einem Konzentrationsgradienten innerhalb der Paste kommen.



Abbildung 68: CMC haltige WO₃ Paste nach dem Dispergieren. Es kommt zur Ausbildung einer gelartigen Konsistenz

In Abbildung 68 ist eine CMC-haltige Paste dargestellt. Hier ist erkennbar, dass der Einsatz von CMC zu einer starken Verdickung der Paste führt.

2.) BORCHI Additive

Eine weitere Möglichkeit zur Stabilisierung der WO₃ Paste ist in der Abschirmung der elektrostatischen Wechselwirkung der WO₃ Teilchen zu finden. Dabei werden mithilfe von amphoteren Verbindungen, wie beispielsweise das OMG Borchers GEN DFN, diese Wechselwirkungen effektiv abgeschirmt (vgl. Abbildung 69).

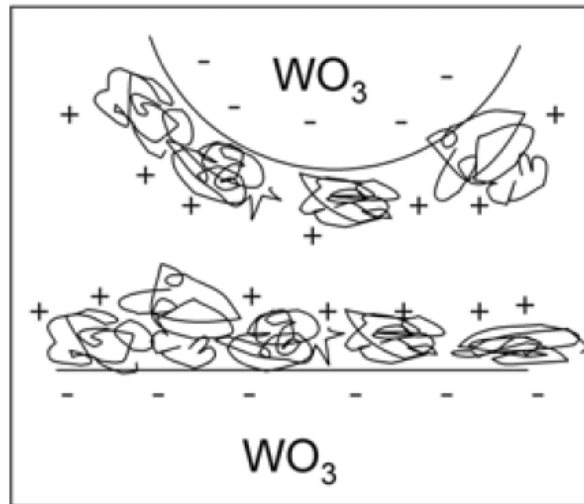


Abbildung 69: Theorie zur Abschirmung der elektrostatischen Wechselwirkung zwischen WO_3 Partikeln (Andersson, 2004).

Weitere Dispergierhilfsmittel von Borchii wurden der Paste zugegeben:

- Borchii Gen 0754
- Borchii PP100
- Borchii Gen 0755
- Borchii Gen 0451
- Borchii Gen 911

Die Dispergiermittel wurden zuvor auf 50wt% mit IPA verdünnt. Jede dieser Pasten wurde nach gleichem Rezept hergestellt.

Untersuchung des Absetzverhaltens und der Schichtmorphologie in Abhängigkeit der Additive

Die Borchii Additive wurden in den in den Datenblättern angegebenen Konzentrationsverhältnissen den WO_3 Pasten beigemischt und das Absetzverhalten nach 20 h bewertet. Leider konnte aber durch die Zugabe von diesen Additiven keine Verbesserung der Pasteneigenschaften erreicht werden und es zeigt sich ein starkes Absetzverhalten WO_3 Partikel.

Rheologische Untersuchungen der CMC haltigen Pasten

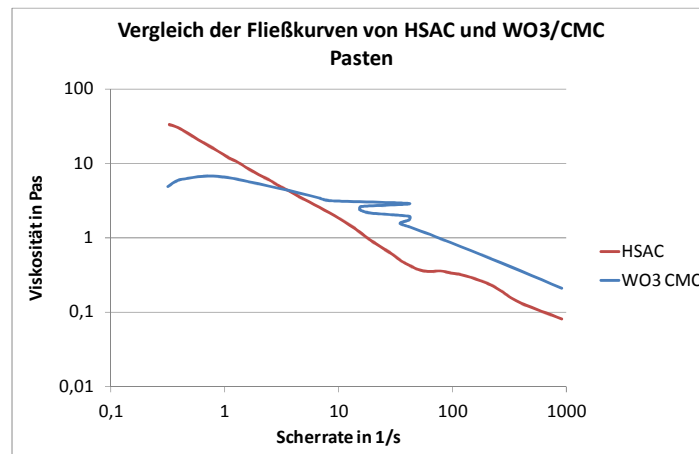


Abbildung 70: Fließkurven von WO_3 /CMC haltigen Pasten im Vergleich mit CMC freier HSAC Paste

Aufgrund der guten rheologischen Ergebnisse (vgl. Abbildung 70) der CMC haltigen WO_3 -Paste wurde dieser Ansatz zur Optimierung der Anoden weiter verfolgt.

Optimierung der WO_3 Elektroden für HTPEM MEAs

Folgende Bestandteile der WO_3 Pasten für die Anoden wurden auf maximale Leistungsfähigkeit der MEA mit synthetischem Reformat als Anodenbrenngas untersucht.

1.) CMC Gehalt

Um den optimalen CMC Gehalt der WO_3 basierten Elektroden zu finden, wurde der Gehalt zwischen 5, 10 und 25 % bezogen auf die Menge an WO_3 variiert.

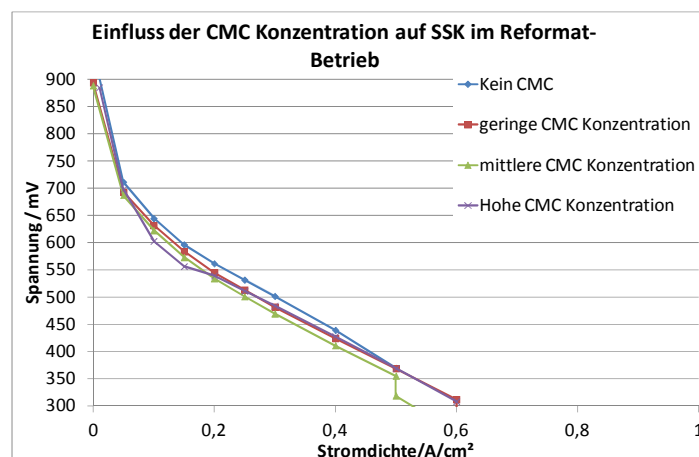


Abbildung 71: SSKs von CMC haltigen WO_3 Anoden mit synthetischem Reformat als Brenngas

In Abbildung 71 sind die SSKs von CMC haltigen WO_3 Anoden im Vergleich zur Referenz dargestellt. Dabei zeigt sich kein großer Unterschied der Leistungsdichte in Abhängigkeit der CMC Konzentration. Da die guten rheologischen Ergebnisse mit der höchsten CMC Konzentration erhalten wurden, wurde

die CMC Konzentration auf diesen Wert von 25% fixiert. Der Nachteil der WO_3 Elektroden liegt jedoch noch darin, dass die Zellspannung um ca. 20 mV unter der der HSAC bzw. WO_3/HSAC basierten MEAs (vgl. Abbildung 61) liegt.

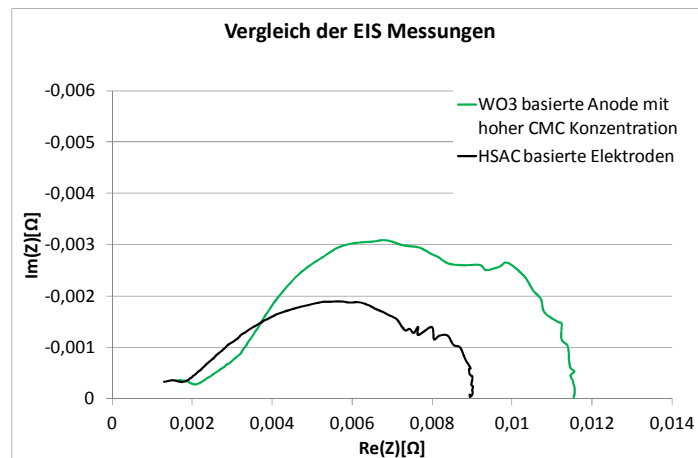


Abbildung 72: Vgl. der Impedanzspektren von HSAC und CMC stabilisierten WO_3 Anoden

In Abbildung 72 sind die Nyquist Auftragnungen der Impedanzspektren von HSAC basierten Elektroden im Vergleich zur CMC optimierten WO_3 Anode dargestellt. Es kommt vor allem im hochfrequenten Bereich zu Verschiebungen des Spektrums zu höheren Widerständen. Dies ist vor allem auf eine Erhöhung des ohm'schen Widerstandes der MEA zurückzuführen. Jedoch zeigt sich auch in dem für den Massentransport der Anode charakteristischen Bereich eine Verschlechterung der Eigenschaften.

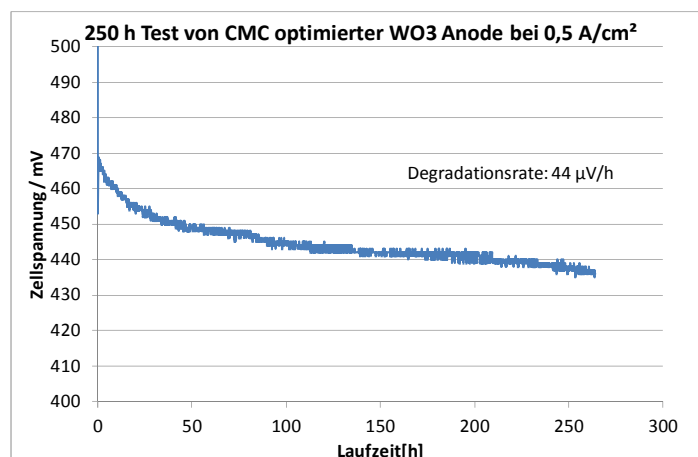


Abbildung 73: 250 h Test von WO_3 Anode mit optimiertem CMC Gehalt

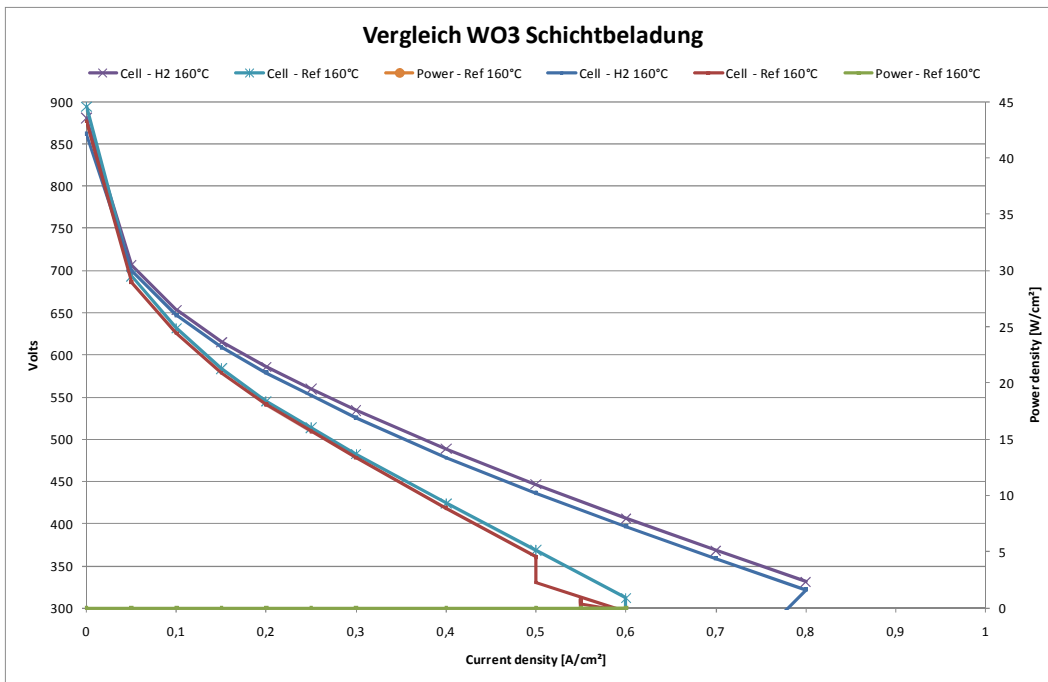


Abbildung 74: SSKs von WO₃ basierten Anoden mit 7,8 mg/cm² und 2,1 mg/cm² Schichtbeladung im Reformat und im H₂ Betrieb

Von dieser MEA mit hohem CMC Gehalt der WO₃ Schicht an der Anode wurde ein Lebensdauerest bei 0,5 A/cm² mit trockenem H₂ durchgeführt. Dabei zeigte sich, wie in Abbildung 73 dargestellt, nach der Konditionierung eine Degradationsrate von 44 µV/h.

2.) Schichtbeladung der WO₃ Schichten

Der nächste Parameter nach der CMC Konzentration der WO₃ basierten Anodenschichten stellt die Schichtbeladung bzw. die Schichtdicke der WO₃ Schichten dar. Aus diesem Grund wurden sehr niedrige und sehr hohe Schichtbeladungen mit 2,3 mg/cm² und 7,8 mg/cm² hergestellt. Die zu diesen MEAs gehörenden Strom-Spannungskennlinien sind in Abbildung 79 dargestellt. Dabei zeigt sich, dass die innerhalb der Herstellungsparameter möglichen Schichtbeladungen keinen Einfluss auf die Leistungsdichte der MEA, weder mit Reformat noch mit reinem H₂, hat. Die Bestimmung der Doppelschichtkapazität dieser MEAs erfolgte mittels der „Linear-Sweep“ Methode mit den unterschiedlichen WO₃ Schichtbeladungen. Hier zeigt sich, dass die Doppelschichtkapazität der unterschiedlich hoch beladenen WO₃ MEAs sich stark voneinander unterscheidet.

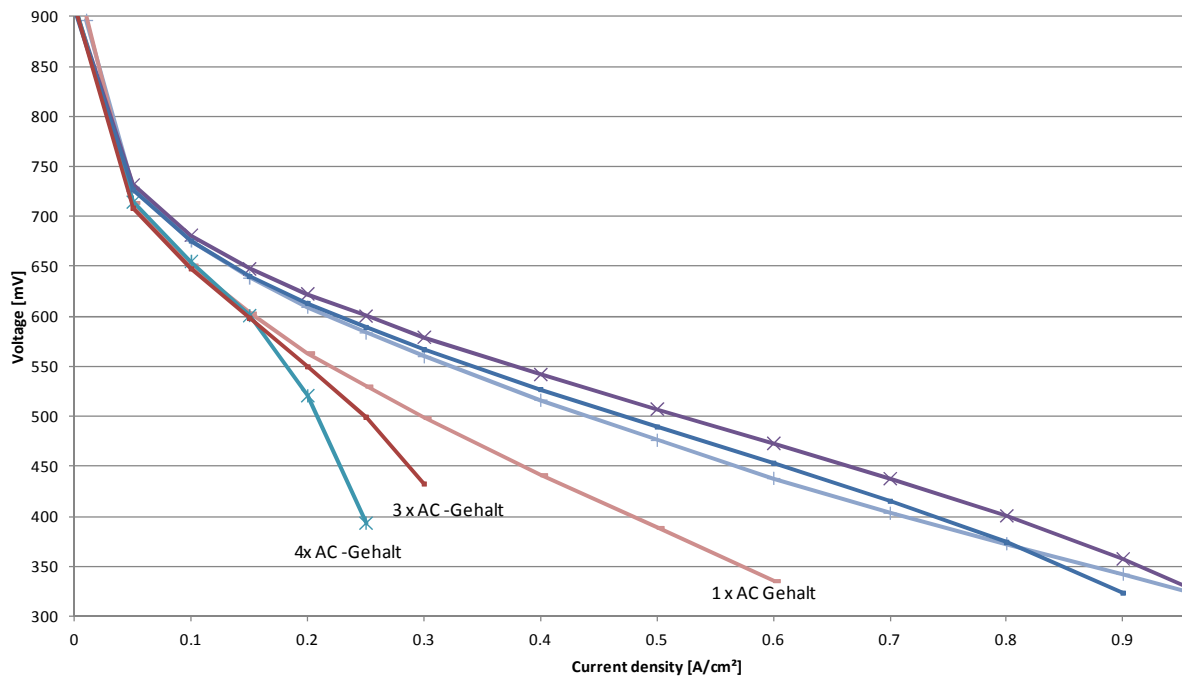


Abbildung 75: Einfluss des Gehalts von Ammoniumcarbonat auf H₂ und Reformat-SSK. Eine Erhöhung und Verringerung führte zu schlechterer Leistung

3.) Gehalt von (NH₄)₂CO₃

Als nächstes wurde der Einfluss des Porenformergehalts in der Elektrodenpaste auf die Leistungsfähigkeit der MEA hin untersucht. Dafür wurde der Gehalt aus den ersten Versuchen als Startpunkt gewählt. Dieser Gehalt wurde auf die dreifache Menge einerseits erhöht, andererseits auf die 0,25 fache Menge erniedrigt. In Abbildung 82 sind die Stromdichte/Spannungskennlinien der MEAs mit unterschiedlichen Gehalten an Porenformern dargestellt. Dabei zeigt sich, dass bei Betrieb der Zelle mit reinem Wasserstoff die Leistung nicht vom Gehalt des Porenformers abhängt, was sehr ähnlich zu den Ergebnissen mit den unterschiedlichen Schichtdicken ist. Jedoch zeigt sich bei Verwendung von CO haltigen Brennstoffen, dass die Leistung sehr stark von der Porosität der Elektrode abhängt. Der zu Anfangs gewählte Gehalt an Porenformer zeigte die beste Leistung im Reformat. Sowohl der höhere Gehalt an Porenformer (dreifache Menge) und der geringe Gehalt (0,25 fache Menge) zeigten schlechtere Leistungen. Aus diesem Grund wurde der Porenformergehalt auf den einfachen Wert fixiert.

REM Untersuchungen

Zur Charakterisierung der optimierten WO_3 GDE1 und GDE Schichten wurden REM Aufnahmen der Oberflächen angefertigt.

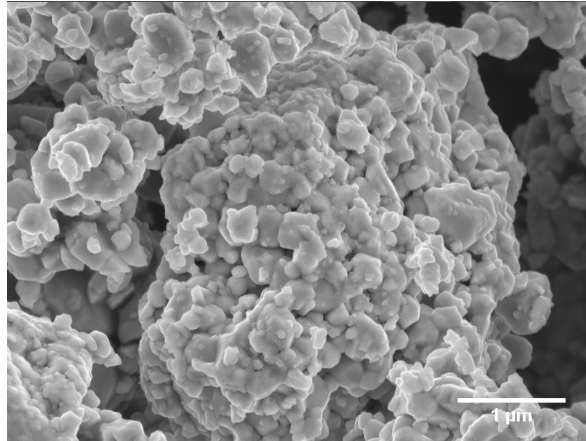


Abbildung 76: REM Aufnahme einer WO_3 basierten GDE1 (ohne Pt)

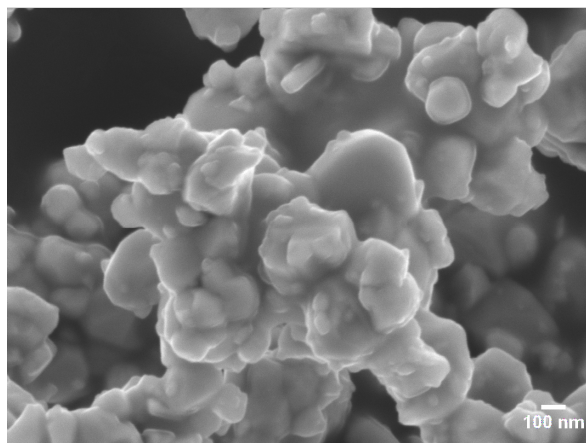


Abbildung 77: Ausschnitt der REM Aufnahme einer WO_3 basierten GDE1 (ohne Pt) aus Abbildung 76

In Abbildung 76 ist eine REM Aufnahme einer WO_3 haltigen GDE1 Oberfläche dargestellt. Dabei sind die einzelnen Kristalle mit einer sehr weit gefassten Größenverteilung zu erkennen. Auch überzieht das PTFE mit einem dünnen Film die Oberfläche der Elektrode. Als nächstes wurden Pt beladene WO_3 GDEs morphologisch untersucht.

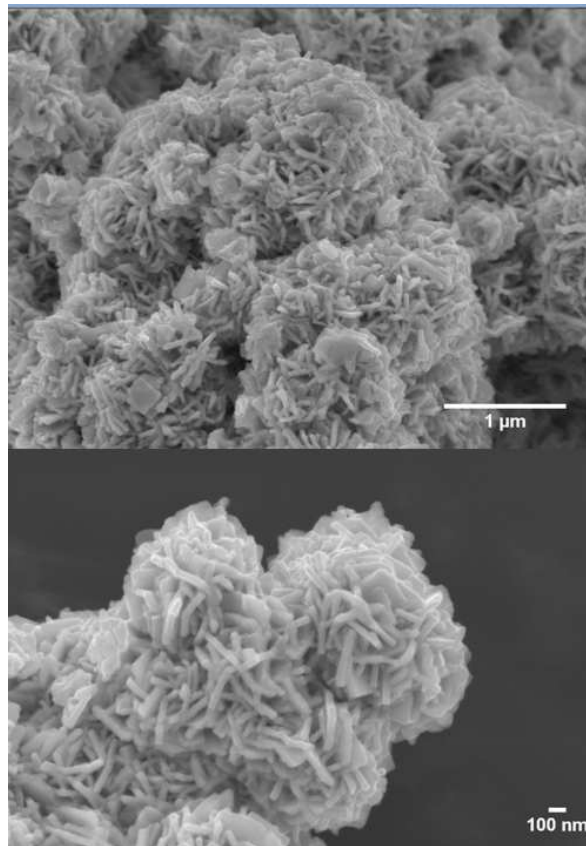


Abbildung 78: REM Aufnahme der Oberfläche von WO₃ basierten GDEs mit Pt nach H₂ Reduktion der Katalysatorvorstufe

In Abbildung 78 ist die REM Aufnahme einer Pt-beladenen WO₃ Oberfläche dargestellt. Hier zeigt sich, im Vergleich zu HSAC basierten Elektroden, dass sich eine komplett andere Oberfläche an den Elektroden ausbildet. HSAC basierte Elektroden erfahren keine Änderung der Oberflächenmorphologie. Es kommt zur Ausbildung von Pt reichen Oberflächen, die eine kohlrosenartige Struktur aufweisen. Pt bildet einen Überzug auf der WO₃ Struktur.

TEM Untersuchungen

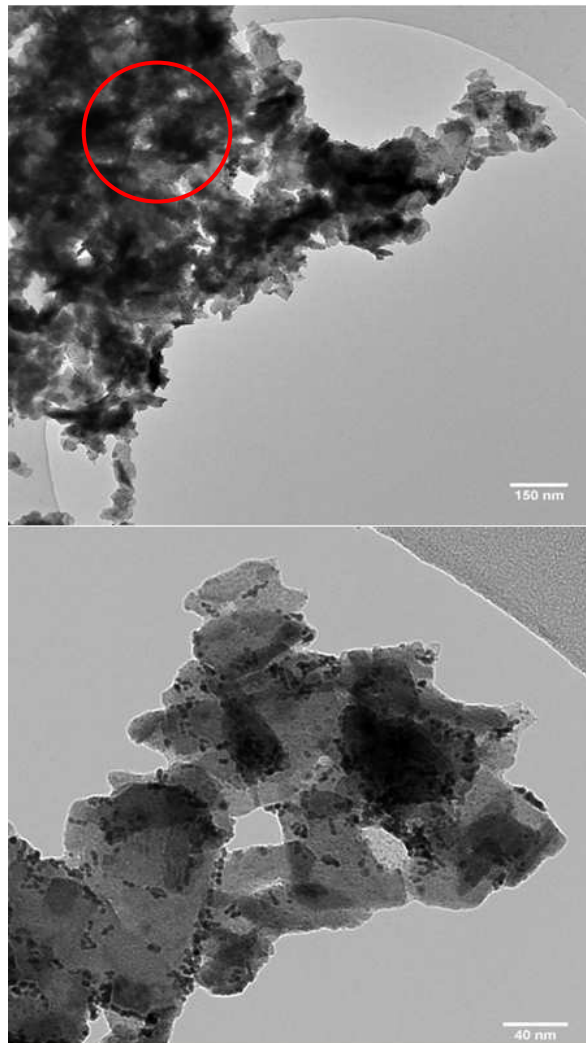


Abbildung 79: TEM Aufnahme einer Pt haltigen GDE1 nach Abkratzen der Elektrodenschicht vom GDL mit unterschiedlichen Auflösungen. Rot markiert ist der vergrößerte Probenbereich dargestellt.

In Abbildung 79 sind die TEM Aufnahmen von WO_3 Schichten dargestellt. Es sind kristalline Bereiche mit Netzebenen erkennbar, die einen Gitterabstand von $5,57 \text{ \AA}$ aufweisen. Hier zeigt sich im Vergleich zu den REM Aufnahmen der Oberfläche der WO_3 Schichten ein anderes Bild. Hier sind fein verteilte Pt-Partikel mit einem mittleren Durchmesser von 5 nm auf den WO_3 Oktaedern erkennbar. Aus diesen Untersuchungen zeigt sich, dass an der Oberfläche der WO_3 basierten Elektroden sich mehr Pt befindet als in der Tiefe der Elektroden, an der die TEM Untersuchungen gemacht wurden.

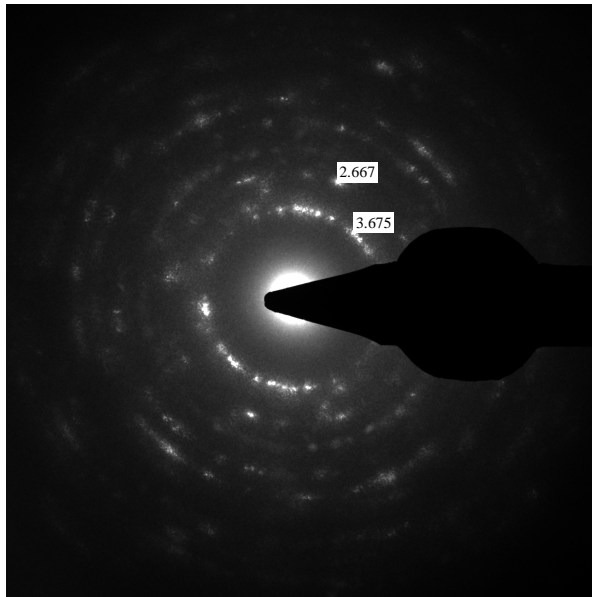


Abbildung 80: Beugungsbild der WO_3 basierten GDE

Es sind konzentrische Beugungsringe zu erkennen, die aus Beugungsreflexen aufgebaut sind (helle Bereiche). Der Primärstrahlfänger (schwarzes Dreieck) verdeckt einen Teil des Beugungsbildes. Die Beugungsringe entsprechen Gitterabständen von $2,667 \text{ \AA}$ und $3,675 \text{ \AA}$. Diese Werte sind im Wesentlichen im Einklang mit Gitterabständen von WO_3 aus Literaturwerten ($2,6662 \text{ \AA}$ und $3,6495 \text{ \AA}$).

Langzeittests der HTPEM MEAs mit WO_3 als Anodenmaterial

Aus den im vorherigen Kapitel bestimmten optimalen Konzentrationen der einzelnen Schichtkomponenten der WO_3 Schichten wurden Tests bei konstantem Strom und unter Start-Stopp Bedingungen in 50 cm^2 Einzelzellen durchgeführt.

Der Dauerbetrieb bei konstantem Strom erfolgte bei einer Stromdichte von $0,2 \text{ A/cm}^2$ mit reinem Wasserstoff und Luft bei einer Zelltemperatur von $160 \text{ }^\circ\text{C}$.

Die Start-Stopp Zyklen erfolgten nach folgendem Schema:

1. Hochheizen der Zelle auf $80 \text{ }^\circ\text{C}$
2. Inertisieren der Anode mit N_2 für 1 Minute
3. Hochheizen auf $120 \text{ }^\circ\text{C}$
4. Einschalten der Gaszufuhr von Wasserstoff und Luft
5. Einstellen einer Stromdichte von $0,25 \text{ A/cm}^2$ bis eine Temperatur von $160 \text{ }^\circ\text{C}$ erreicht wird
6. Betrieb der Zelle für 4h bei $160 \text{ }^\circ\text{C}$ mit einer Stromdichte von $0,5 \text{ A/cm}^2$
7. Reduzieren der Stromdichte auf $0,25 \text{ A/cm}^2$
8. Abkühlen auf $120 \text{ }^\circ\text{C}$ mit einer Stromdichte von $0,25 \text{ A/cm}^2$

9. Stromdichte auf 0 A/cm^2 reduzieren und Ausschalten der Gase
10. Abkühlen bis 80°C
11. Inertisieren der Anode mit N_2 für 1 Min
12. Abkühlen der Zelle für 4 h bis auf Raumtemperatur

Diese Prozedur wird nach Beendigung des letzten Schrittes immer wiederholt.

In Abbildung 81 ist das Ergebnis eines Lebensdauertests bei konstantem Strom dargestellt. Zu Beginn des Tests in den ersten 200 h kam es zu Ausfällen des Teststandes. Nach diesen Ausfällen wurde die MEA jedoch über 500 h ohne Ausfall betrieben und zeigte in diesem Zeitraum keine Verschlechterung der Zellspannung und somit keine Degradation. Die Zellspannung stabilisierte sich jeweils auf einen Wert von 574 mV.

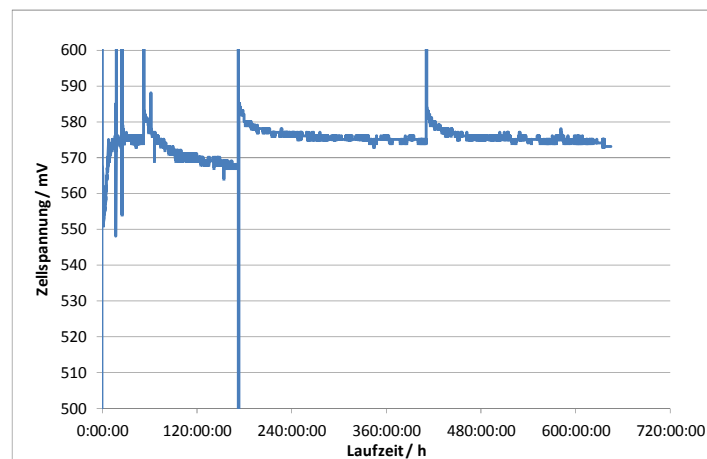


Abbildung 81: 700 h Test bei $0,2 \text{ A/cm}^2$ mit reinem H_2 an der Anode bei einer Zelltemperatur von 160°C

In Abbildung 82 ist der Zellspannungsverlauf während dem Start-Stopp Zyklentest dargestellt. Dabei zeigt sich eine konstante Degradationsrate von $0,2 \text{ mV/Zyklus}$ im Arbeitsschritt bei $0,5 \text{ A/cm}^2$. Der Vergleichswert für eine Referenz-MEA mit Vulcan XC72 an Anode und Kathode beträgt $0,7 \text{ mV/Zyklus}$. Dies bedeutet somit eine Verbesserung der Zyklenstabilität um 28 % bei Verwendung von WO_3 als Anodenträgermaterial.

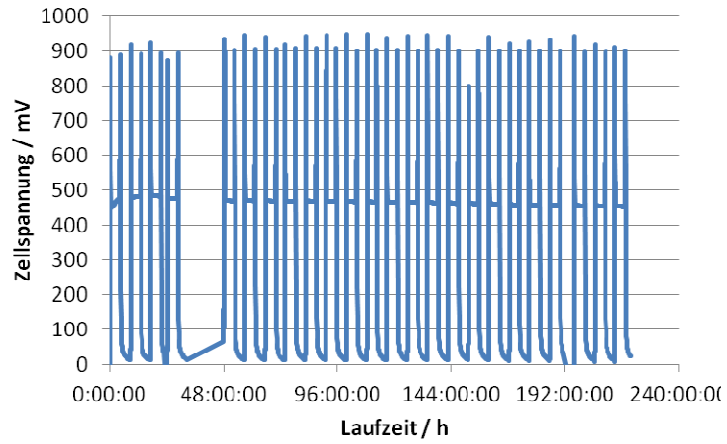


Abbildung 82: Start-Stopp Zyklentest einer WO_3 haltigen MEA mit H_2/Luft

Post-mortem Charakterisierung

Die MEA aus den Start-Stopp Test mit der gegenüber dem Standard verbesserten Degradationsrate wurde mittels elektrochemischer Charakterisierungsmethoden post-mortem charakterisiert.

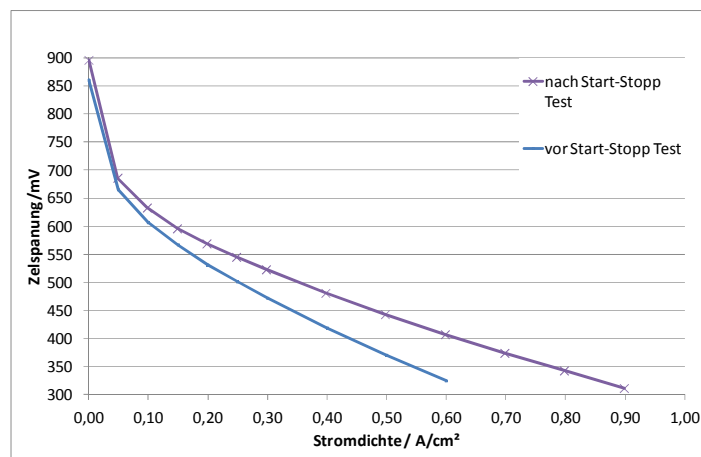


Abbildung 83: Vergleich der H_2 SSKs vor und nach dem Start-Stopp Test

In Abbildung 83 sind die SSKs der WO_3 basierten MEAs vor und nach dem Start-Stopp Test dargestellt. Dabei zeigt sich eine starke Verbesserung der SSK Charakteristik. Vor allem eine Verbesserung Ohm'schen Widerstandes der MEA konnte beobachtet werden.

Zyklovoltammetrie

Zur Bestimmung der aktiven Platin-Oberfläche nach den Start-Stopp Tests wurden zykvoltammetrische Messungen durchgeführt.

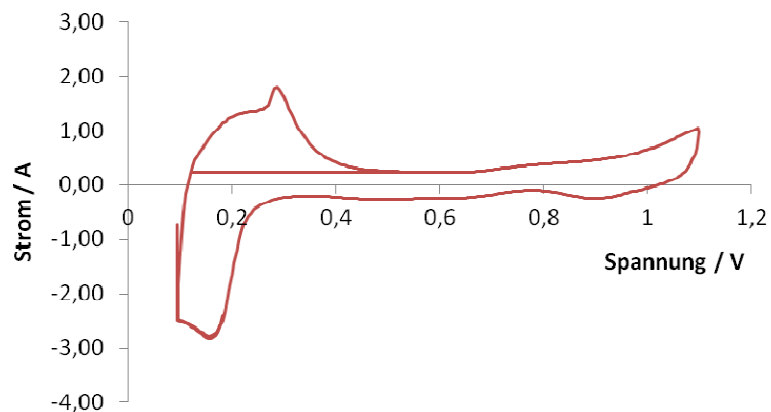


Abbildung 84: Anoden CV der WO_3 basierten MEA nach dem Start-Stopp Test

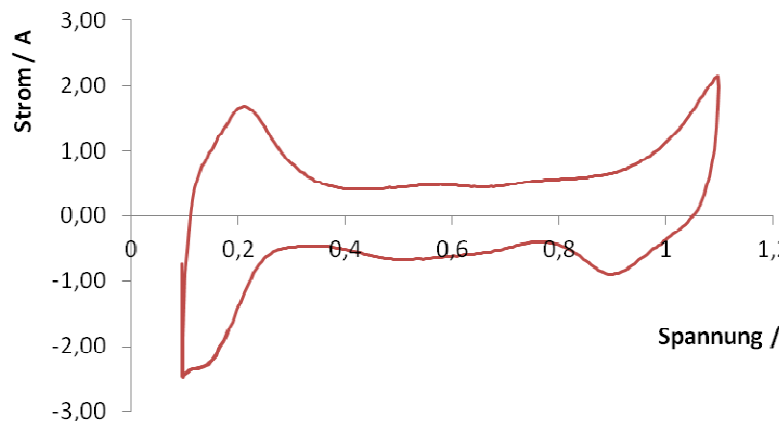


Abbildung 85: Kathoden CV der WO_3 basierten MEA nach dem Start-Stopp Test

In Abbildung 84 und Abbildung 85 sind das Anoden CV und das Kathoden CV der WO_3 haltigen MEA nach dem Zyklentest dargestellt. Dabei ist der sehr hohe ECA-Wert der Anode auffallend. Dabei muss jedoch beachtet werden, dass WO_3 , wie bereits in früheren Kapiteln erwähnt, zur Bildung von H_2WO_3 tendiert. Beim Anoden CV kann also davon ausgegangen werden, dass die Ladung im für Pt charakteristischen Bereich auch die Bildung von H_2WO_3 enthält und deswegen verfälscht wird. Ein

ganz anderer Wert sollte jedoch für die Kathode erhalten werden. Hier sollte, wie aus Messungen mit MEAs mit Vulcan XC72 basierten MEAs, die ECA von einem Start-Wert von 120 cm²/mg auf einen Wert von ca. 80 cm²/mg abfallen. Nach dem Start-Stopp Test wurde jedoch eine ECA von 289 cm²/mg erhalten. Da die Kathode jedoch bei dieser MEA auch nur aus Pt auf HSAC basiert, kann davon ausgegangen werden, dass es sich auch um WO₃ bzw. H₂WO₃ handeln muss, dass durch den Elektrolyten von der Anode zur Kathode diffundiert ist.

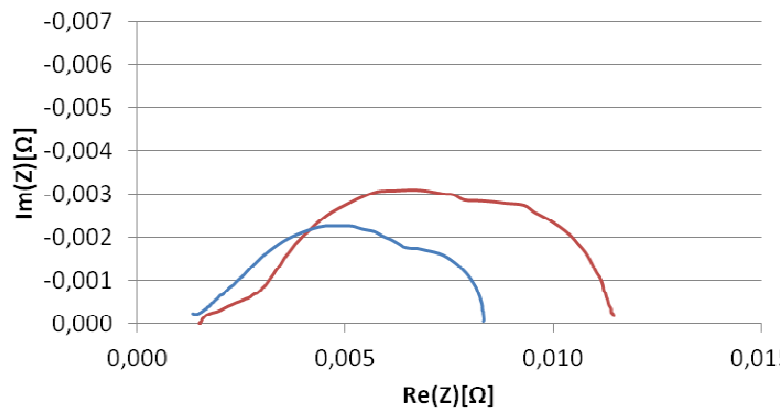


Abbildung 86: Nyquist Auftragung der EIS Messung der WO₃ MEA nach dem Start-Stopp Test (rot) im Vergleich zu einer neuen HSAC basierten MEA.

In Abbildung 86 ist die Nyquist Auftragung der Start-Stopp behandelten MEA (rot) im Vergleich zu einer neuen HSAC MEA dargestellt. Auch nach dem Start-Stopp Test ist der ohm'sche Widerstand der WO₃ MEA höher als bei der HSAC basierten MEA. Des Weiteren ist, auch wie bei einer neuen WO₃ MEA, die Anodenüberspannung höher, was auch durch die schlechtere elektrische Leitfähigkeit des Katalysatorträgers erklärt werden kann. Die Kathodenreaktion und der Massentransport an der Kathode, die bei geringeren Frequenzen hohe Anteile am Widerstand einnimmt, zeigt indes keine Verschlechterung. Aus diesem Grund wurde zur Bestimmung der Aktivität des Kathodenkatalysators die Tafelsteigung nach den Start-Stopp Zyklen bestimmt (Abbildung 87).

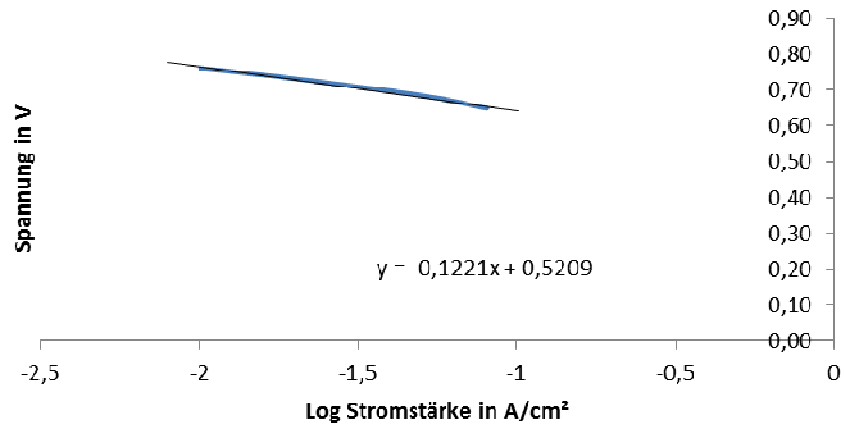


Abbildung 87: Bestimmung der Tafelsteigung der WO_3 basierten MEA nach den Start-Stopp Zyklen

Dabei wurde ein Wert von 122,1 mV/Dekade erhalten. Dies entspricht, im Vergleich zu einer reinen HSAC basierten MEA, den Wert zu Anfang des Tests. Für eine reine HSAC basierte MEA steigt der Wert nach dem gleichen Start-Stopp Zyklentest auf 135 mV/Dekade, was einer verschlechterten Katalysatoraktivität entspricht.

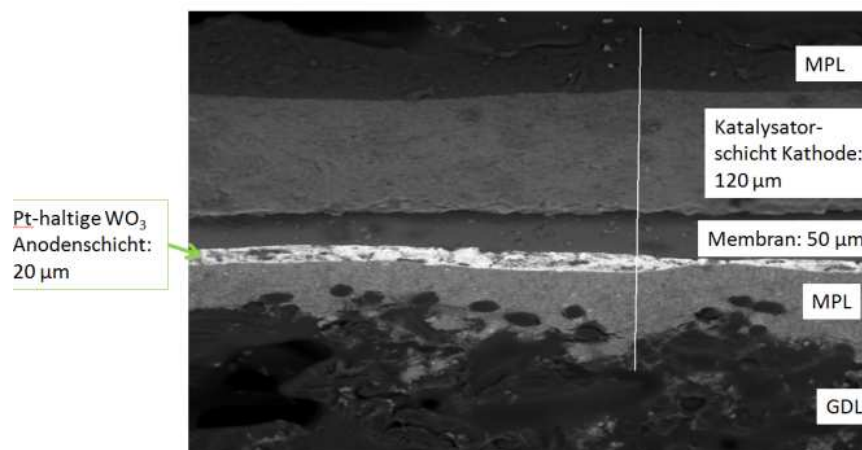


Abbildung 88: REM Aufnahme der MEA nach dem Start-Stopp Zyklentest

In Abbildung 88 ist die REM-Querschnittsaufnahme der WO_3 MEA nach den Start-Stopp Zyklentest dargestellt. Die einzelnen Schichten der MEA mit den Dicken sind in der Abbildung bezeichnet. Die 20 µm dünne WO_3 Anodenschicht ist im Vergleich zur 120 µm dicken Kathodenschicht sehr hell dargestellt. Dies ist einerseits durch die höhere Pt Konzentration in der Schicht, als auch durch die höhere Atommasse von Wolfram im Vergleich zu Kohlenstoff zu erklären. Die im Rückstreuелеktronenmodus aufgenommene Abbildung zeigt auch die Verteilung von Pt. Bei der WO_3 Anodenschicht dringt mehr Pt in das darunterliegende MPL ein, da die Porosität der Anodenschicht nicht ausreicht, um die gesamte Menge an Katalysatorsalzlösung aufzunehmen. Des Weiteren ist die

Wechselwirkung der WO_3 Partikel mit der Katalysatorsalzlösung nicht so stark wie die Wechselwirkung mit HSACs.

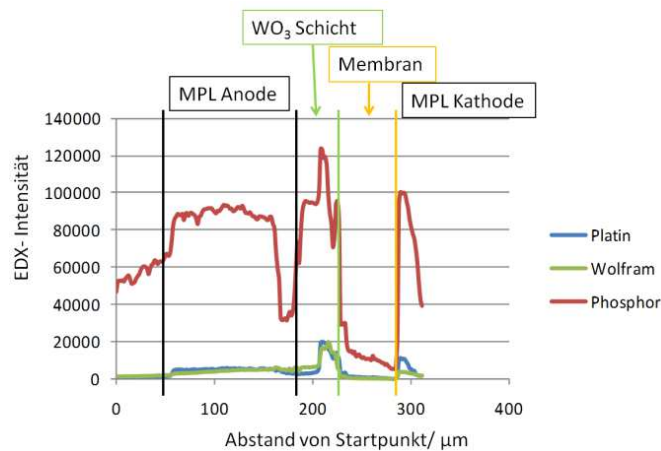


Abbildung 89: EDX Linescan entlang der in der REM Aufnahme weiß eingezeichneten Linie mit Startpunkt in der unteren Bildhälfte im Anoden GDL

In Abbildung 89 ist der EDX Linescan für die Elemente Phosphor, Wolfram und Platin entlang der in Abbildung 88 eingezeichneten weißen Linie von unten nach oben dargestellt. Dabei zeigt sich, vor allem für Phosphor, eine sehr starke Umverteilung. In der Anoden MPL und der Anodenschicht werden hohe Phosphor Signale erhalten. Hingegen konnte für die Kathode nur ein sehr schwaches Signal erhalten werden. Auch in der Membran zeigt sich ein H_3PO_4 Gradient, der zur Kathodenelektrodenschicht hin abnimmt. Dies kann durch den Einfluss des Produktwassers, das an der Kathode gebildet wird, auf den H_3PO_4 Austrag aus der Kathode erklärt werden. Bei den Start-Stopp Zyklen wird bereits ab $120\text{ }^\circ\text{C}$ Strom generiert, was zu einer starken Ausdehnung der H_3PO_4 in die Kathodenschicht führt und somit auch zu einem erhöhten H_3PO_4 Austrag. Die blaue und grüne Linie in Abbildung 89 zeigen das Signal für Platin und Wolfram entlang des MEA Querschnittes. Hier zeigt sich auch, dass sowohl im Anoden MPL als auch in der WO_3 Anodenschicht Wolfram und Platin gefunden werden konnte. Im darauf folgenden Bereich, der Membran, konnte nur Phosphor gefunden werden, wobei der Konzentrationsgradient von hoher Konzentration an Anode zu kleinerer Konzentration an der Kathode hin deutlich ist. In der Kathodenschicht steigt der Phosphor-Gehalt dann sprunghaft wieder an. In der Kathodenschicht konnten neben Phosphor auch Platin, aber auch Wolfram gefunden werden. Dies ist im Einklang mit den CV Messungen der Kathode, wo auch eine sehr hohe Ladung für den H_{upd} Bereich gefunden werden konnte. Dies unterstützt die These, dass WO_3 sich auch an der Kathode wiederfindet. Zur Bestimmung der Kristallitgröße der Pt Partikel der Anode wurden Röntgendiffraktogramme aufgenommen. Aufgrund der hohen Kristallinität der WO_3 Partikel konnte die Scherrer Gleichung zur Bestimmung der Platin Partikelgröße nicht angewandt werden.

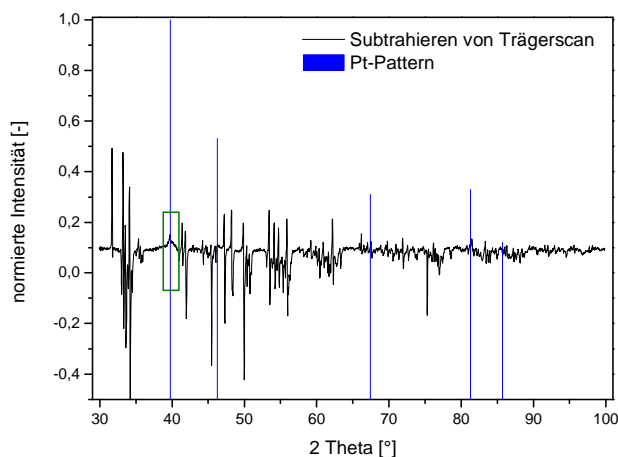


Abbildung 90: XRD Messung einer WO_3 Schicht ohne Pt, subtrahiert von der Pt beladenen WO_3 Schicht, nach den Start-Stopp Zyklen.

In Abbildung 90 ist der Unterschied der Röntgendiffraktogramme ohne und mit Platin dargestellt. Die blauen Linien stellen dabei die Reflexionswinkel der Pt Ebenen dar. Nur beim Winkel von 39° 2theta konnte ein signifikanter Unterschied erhalten werden, der jedoch aufgrund des starken Rauschens nicht ausgewertet werden kann. Somit kann leider keine Aussage über die Pt Kristallitgröße erhalten werden.

Röntgenphotoelektronenspektroskopische Untersuchungen (XPS)

Um die Oberflächen-Oxidationszustände der einzelnen Proben und ihr unterschiedliches Verhalten in den Start-Stopp und Lebensdauer-Tests zu physikalischen Eigenschaften in Beziehung zu setzen, wurden XPS Untersuchungen durchgeführt. Die Messergebnisse sind in Abbildung 91 dargestellt.

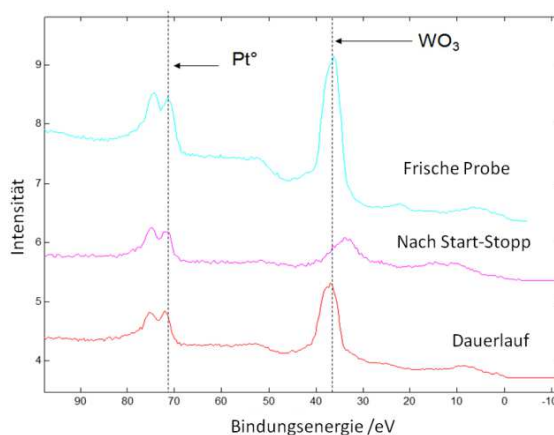


Abbildung 91: Ergebnisse des photoelektronenspektroskopischen Experiments von frischer Pt/ WO_3 Probe (Blau), Pt/ WO_3 nach Start-Stopp (lila) und nach dem Dauerbetrieb bei konstanter Last (rot).

Die frische Probe, die nur aus Pt/WO₃ und PTFE als Binder besteht, zeigt signifikante Peaks, die WO₃ bzw. W⁺⁶ (bei 35,8 eV) und metallischem Platin (71,35 eV) zugeordnet werden können. Nach dem Dauerbetrieb der MEA mit WO₃ an der Anode zeigt sich, dass diese charakteristischen Peaks beibehalten werden. Dies zeigt, dass der Betrieb bei konstantem Strom zu keiner Veränderung der Oxidationszahl des Wolframs und des Platins an der Anode in einer HT-PEM Brennstoffzelle über mehr als 700 h führt. Ein anderes Bild zeigt die Bestimmung der Probe nach den Start-Stopp Zyklen. Hier zeigt sich, dass das Wolfram-Signal sich verändert hat. Das Wolfram Signal zeigt eine Verschiebung von 35,8 zu 33,2 eV. Dies bedeutet eine Verschiebung vom Oxidationszustand W⁺⁶ zum Oxidationszustand W⁺⁴ somit auf die Bildung von WO₂ an der Anode und einer damit einhergehenden Reduktion des Wolframs hin, was eine kontinuierliche Degradation hervorruft.

Mechanistische Untersuchungen

Der von (C. A. Reiser, 2005) vorgestellte Degradationsmechanismus, der sich auf die Ausbildung von Lokalelementen an der Anode und Kathode von phosphorsauren Brennstoffzellen und den dabei ablaufenden Reaktionen spezialisiert, kann die Ausbildung von WO₂ und die verbesserte Degradationsrate im Vergleich zu HSAC basierten MEAs erklären. Die ablaufenden Reaktionen in einer Brennstoffzelle beim Durchtritt einer H₂/Luft Front sind in Abbildung 92 dargestellt.

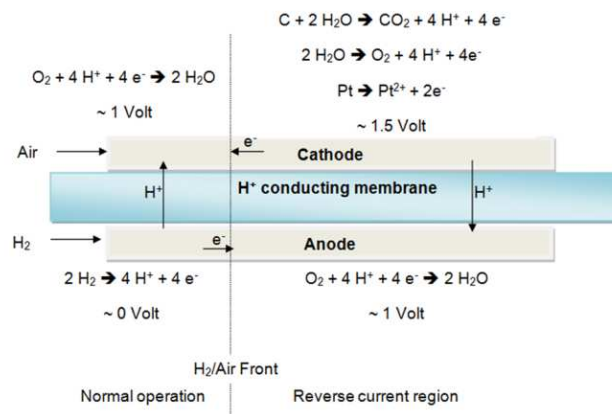


Abbildung 92: Vorgänge während Start-Stopp Zyklen ohne Inertisierung der Anode oder der Kathode.

Im rechten Teil der Abbildung 91 ist die Brennstoffzelle mit Luft sowohl an Anode und Kathode dargestellt. Im linken Teil wird die Zelle eben mit Wasserstoff an der Anode beaufschlagt. Dies führt zur Ausbildung der elektromotorischen Kraft, die im Bereich, wo H₂ an der Anode anliegt, bei 0 V und wo Luft anliegt, bei ca. 1 V. Beim Durchgang dieser H₂/Luft-Front an der Anode kommt es zur Bildung eines Lokalelementes, welches an der Anode entlang dem elektrisch leitfähigen Material zu einem Elektronenfluss führt. Dabei kommt es zur Ausbildung eines hohen Anodenpotentials. In Abbildung

93 ist der vorgeschlagene Mechanismus, der zu der beobachteten verringerten Zyklendegradation führt, dargestellt.

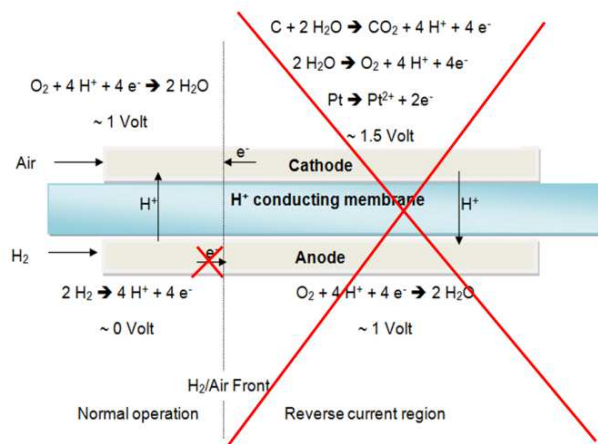


Abbildung 93: postulierte Funktionsweise von WO_3 basierten Trägern, die zur verringerten Zyklendegradation führt.

Dabei kommt es aufgrund der elektrisch isolierenden Eigenschaften des WO_3 bei Anwesenheit von Sauerstoff zu einer stark verringerten Ausdehnung des Lokalelementes, da der Elektronenfluss nicht stattfinden kann.

Nachweis der Leitfähigkeitsänderung bei Anlegen von Luft an Wolframoxid

Zur Bestätigung des in Abbildung 93 vorgeschlagenen Mechanismus wurde ein Messaufbau entwickelt, der auf der Herstellung einer PAFC-MEA mit WO_3 als Matrixmaterial für Phosphorsäure besteht.

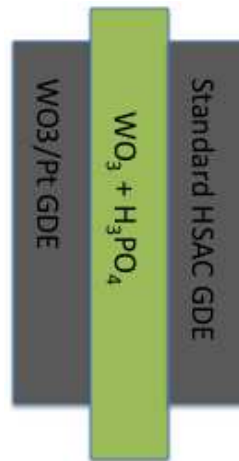


Abbildung 94: schematische Darstellung des hergestellten Elektrodenaufbaus zur Leitfähigkeitsbestimmung von WO_3

In Abbildung 101 ist die schematische Darstellung der Elektrodenanordnung für die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit von WO_3 dargestellt. Dafür wurde eine Pt/WO_3 Anode aus den Einzelzellenversuchen mit einer Mischung aus PTFE und WO_3 beschichtet. Danach wurde die so erhaltene Schicht mit H_3PO_4 dotiert und mit einer Standard Pt beladenen HSAC Elektrode verpresst.

Der so erhaltene Verbund wurde in eine 50 cm^2 HTPEM Einzelzelle eingebaut und bei 160 °C folgendes Versuchsprogramm durchzuführen, wobei an der Kathode durchgehend Stickstoff mit 150 ml/min angelegt war.

- 1.) Bestimmung des Gleichstromwiderstandes bei Luft an Anode.
- 2.) Bestimmung des Gleichstromwiderstandes mit N_2 an Anode
- 3.) Einleiten von $50 \text{ ml H}_2/\text{min}$ für 10 Sekunden an der Anode und Aufzeichnen des DC Widerstandes
- 4.) Einleiten von $50 \text{ ml N}_2/\text{min}$ an der Anode
- 5.) Einleiten von Luft an der Anode mit 50 ml/min

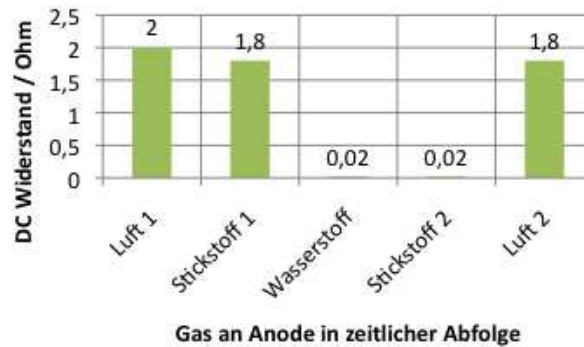


Abbildung 95: DC Widerstand der 50 cm^2 Elektrodenanordnung mit WO_3 als H_3PO_4 Matrix und unterschiedlichen Anodengasen

In Abbildung 102 sind die DC Widerstände der Elektrodenanordnung mit den angelegten Gasen in zeitlicher Abfolge von links nach rechts dargestellt. Um auszuschließen, dass es durch den angelegten Wasserstoff nur zu einer Protonenpumpe kommt, wurde diese Reihenfolge der Gaseinleitung ausgewählt.

Dabei zeigt sich, dass die WO_3 -Elektrodenanordnung im ursprünglichen Zustand nach dem Einbau in die Messzelle bei $160 \text{ }^\circ\text{C}$ einen DC Widerstand von 2 Ohm zeigt. Wird nun das Anodengas auf Wasserstoff gewechselt, kommt es zu einer sprunghaften Abnahme des DC Widerstandes auf einen Wert von $0,02 \text{ Ohm}$. Dieser Wert könnte auch bei Durchfahren der Potentialveränderung durch eine Protonenpumpe zustande kommen, wenn bei Anlegen von H_2 an der Anode es zu einem Gasübertritt von Anode zu Kathode kommt. Um dies auszuschließen, wurde direkt nach der Wasserstoff-Einleitung N_2 eingeleitet. Sollte der postulierte Mechanismus der elektrischen Leitfähigkeitserhöhung durch die Einlagerung von H_2 ins Kristallgitter von WO_3 zustande kommen, dürfte sich der DC Widerstand nicht verändern. Wie in Abbildung 102 dargestellt, bleibt der DC Widerstand unverändert bei $0,02 \text{ Ohm}$. Aus diesem Grund muss diese signifikante DC Widerstandsverringering von der Leitfähigkeitsänderung der WO_3 Anteile in der Elektrodenanordnung kommen. Sobald an der Anode wieder Luft angelegt wird, kommt es innerhalb einiger Sekunden zum sprunghaften Anstieg des Widerstandes auf 2 Ohm . Somit ist die starke Abhängigkeit der elektrischen Eigenschaften der WO_3 -Schichten vom anliegenden Gas bewiesen.

Test der WO_3 Anode in einem HPEM-Brennstoffzellenstack

Die optimierte WO_3 Anode wurde in einem HPEM Brennstoffzellenstapel für 2000 h bei konstantem Strom mit reformiertem Methanol als Anodenbrenngas getestet.

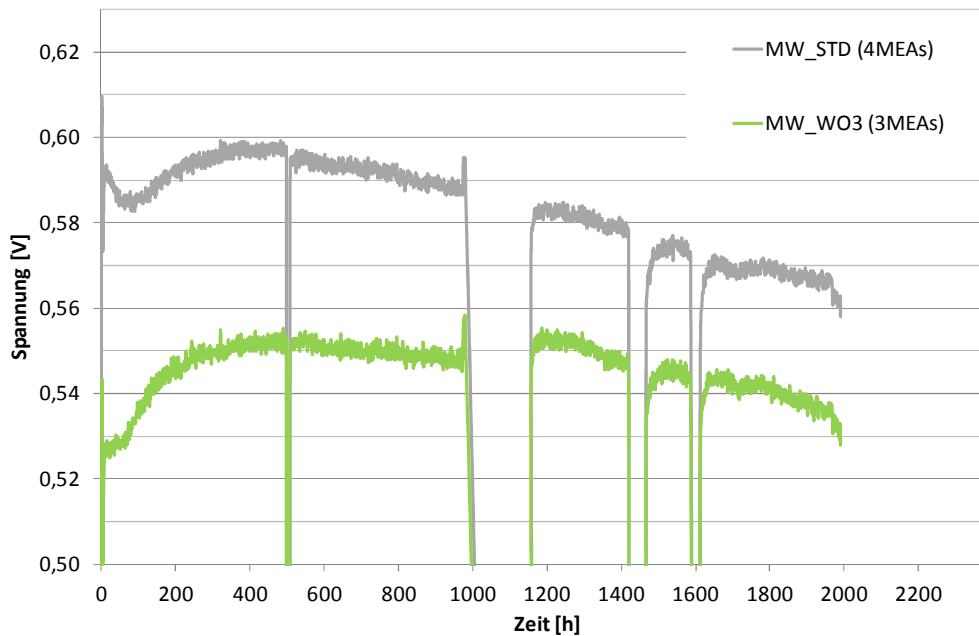


Abbildung 96: Lebensdauertest von WO_3 basierten Anoden (grün) im Vergleich zum HSAC Standard

In Abbildung 96 ist der Spannungsverlauf über der Zeit von WO_3 basierten MEAs in einem HPEM Stack dargestellt. In den ersten 400 h Laufzeit der WO_3 basierten MEA kommt es zu einem starken Konditionierungseffekt. Dabei steigt die Zellspannung von 525 mV auf über 550 mV an. In diesem Zeitraum steigt auch der 1kHz AC Widerstand signifikant an (vgl. Abbildung 97).

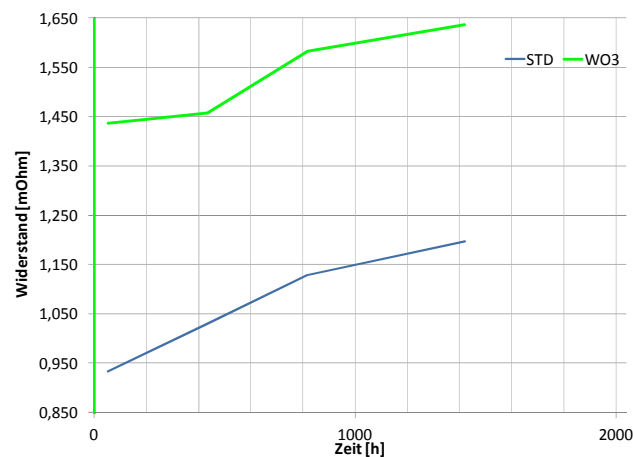


Abbildung 97: 1 kHz AC Widerstandsanstieg der Referenz und der WO_3 haltigen MEA im Stackbetrieb

Dieser Widerstandsanstieg kann jedoch auch für die Referenz MEA beobachtet werden und zeigt eine Umverteilung der H_3PO_4 innerhalb der MEA an. Generell ist zu sagen, dass die WO_3 haltigen MEAs einen um 52 % höheren AC Widerstand haben. Dies ist den halbleitenden Eigenschaften und den damit einher gehenden höherem elektrischen Widerstand im Vergleich zu kohlenstoffbasierten Elektroden geschuldet. Bei der Abschaltung des Stacks, der aufgrund teststandsbedingter Probleme erfolgte, zeigt sich, dass die WO_3 basierte MEA sogar eine um 5 mV höhere Zellspannung im Vergleich zu der vor der Abschaltung erreicht (Abbildung 98).

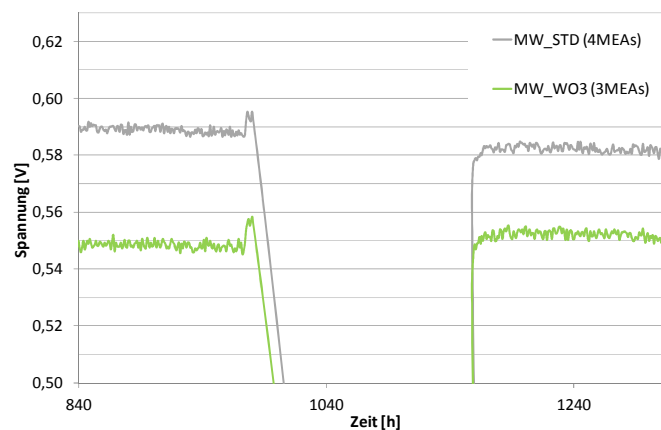


Abbildung 98: kontrollierte Abschaltung des Test-Stacks nach ca. 1000 h Laufzeit mit reformierten Methanol

Die Referenz MEA zeigt bei der gleichen Abschaltung einen Verlust von Zellspannung von 5 mV. Auch hier ist der positive Effekt der alternativen Anodenkatalysatorträger klar erkennbar. Des Weiteren schwenkt die WO_3 haltige MEA nach 1200 h Laufzeit auf die gleiche Degradationsrate wie die Referenz MEA ein. Dabei stellt sich eine Rate von $24 \mu V/h$, sowohl für die Referenz, als auch für die WO_3 haltige MEA ein. Nichtsdestotrotz kann auch für die weiteren Abschaltungen ein positiver Effekt der WO_3 MEA auf den Zyklenverlust beobachtet werden.

Post Mortem Analyse nach 2000 h Stackbetrieb

Um andere Degradationsmechanismen, die beim Wechsel von MEA Komponenten entstehen können, auszuschließen, wurden die WO_3 MEAs nach dem Stacktest analysiert.

Bestimmung der offenen Klemmenspannung

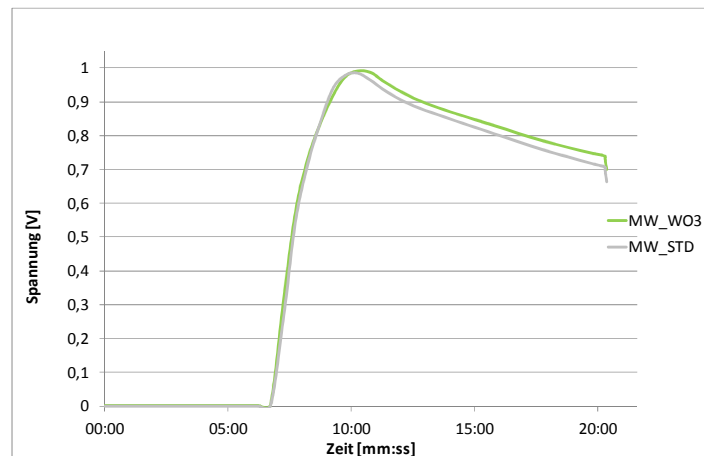


Abbildung 99: Bestimmung der offenen Klemmenspannung nach 2000 h Laufzeit im Stack.

In Abbildung 99 ist der Test zur Bestimmung der offenen Klemmenspannung im Brennstoffzellenstack bei Raumtemperatur der Referenz MEA und der WO_3 MEA dargestellt. Dabei zeigt sich, dass beide MEA Typen ein sehr ähnliches Verhalten zeigen und somit ein elektrischer Kurzschluss oder ein Gaskurzschluss ausgeschlossen werden kann, da dies eine stark verringerte OCV bewirken würden. Da die OCV jedoch über 0,9 V, sogar nahe bei 1 V liegt, ist dies auszuschließen.

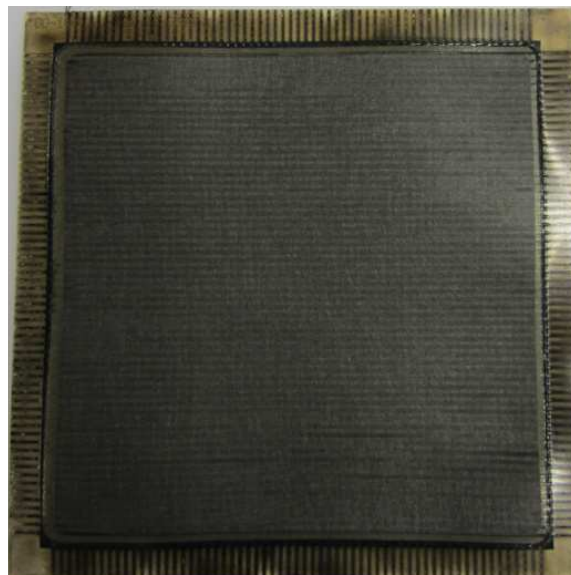


Abbildung 100: Draufsicht auf WO_3 basierte MEA auf Anoden-Gasdiffusionsschicht. Die dem H_2 Gasraum zugekehrte GDL Seite und die Randverstärkung sind sichtbar.



Abbildung 101: Detail der Randverstärkung der WO_3 basierten MEA nach dem Dauerbetrieb

In Abbildung 100 und Abbildung 101 sind die MEAs nach dem Ausbau aus dem Stack abgebildet. Dabei ist eine starke Verfärbung der Randverstärkung entlang der Gaskanäle sichtbar. Diese Verfärbung konnte bei keiner MEA, die auf Kohlenstoffen als Katalysatorträgermaterial basiert, beobachtet werden. Die Verfärbung ist nicht auf der Oberfläche der Randverstärkung, sondern zwischen den beiden Schichten der Randverstärkung aufgetreten. Dies legt den Schluss nahe, dass es sich um Komponenten handelt, die im Elektrolyten gelöst wurden und nun im Elektrolytfilm zwischen den Randverstärkungsschichten sich abgelagert haben.

Post mortem Untersuchungen der 153 cm^2 MEAs in einer HTPEM Einzelzelle nach Stacktest

Die MEAs aus dem Stack wurden nach dem Ausbau in eine Einzelzelle überführt und elektrochemisch mittels EIS und CV untersucht.

Diskussion der EIS Ergebnisse

In der EIS zeigte sich, dass sich die Elektrolytleitfähigkeit im Vergleich zum Startwert nicht erhöht hatte. Der Anstieg des 1 kHz Widerstandes, der im Betrieb für die Standard und WO_3 basierte MEA erhalten wurde, kann also nicht von einem Austrag von H_3PO_4 aus der MEA her rühren. Da dieser Anstieg im gleichen Maße für alle MEAs erhalten wurde, und in der Literatur mit dem Anstieg des Übergangswiderstandes zwischen dem GDL der MEA und der Bipolarplatte in Zusammenhang gebracht wird, wurde dieser erhaltene Anstieg des Widerstandes vernachlässigt.

In den Impedanzspektren wurde eine signifikante Erhöhung des Widerstandes bei einer Frequenz von 5 Hz festgestellt, was auf eine Verringerung der elektrochemisch aktiven Fläche an der Kathode hin deutet. Ebenso zeigte sich eine Erhöhung des 50 mHz Widerstandes, was auf stärkere Verluste durch die Sauerstoff-Diffusion an der Kathode hin deutet. Dieser Degradationsmechanismus ist jedoch auch bei der Referenz MEA im gleich stark ausgeprägten Maße zu beobachten.

Kathoden CV

Mittels Kathoden CV wurde in der 153 cm² Einzelzelle, analog wie in den ersten Versuchen mit der 50 cm² Einzelzelle, die ECA an der Kathode bestimmt. Hier wurde an der Kathode eine ECA nach dem Dauerbetrieb im Stack von 149 cm²/mg festgestellt. Dies ist im Vergleich zum Wert, der zu Beginn des Tests ermittelt wurde, eine Steigerung der Kathoden ECA um 29 cm²/mg. Dies steht im Widerspruch aus den EIS Ergebnissen, die eine Verringerung dieser ECA vermuten ließen. Bei genauer Betrachtung des H_{UPD} Bereichs zeigt sich, dass die Form sich sehr stark verändert hat und eher auf die Bildung von H₂WO₃ Bronzen hin verändert hat. Da WO₃ jedoch nur an der Anode verwendet wurde, heißt das im Folgeschluss, dass WO₃ im Betrieb von der Anode durch den Elektrolyten zur Kathode gewandert sein muss.

Fazit

HTPEM MEAs, die mit optimierten WO₃ Pasten als Katalysatorträgermaterial für die Anode hergestellt wurden, zeigten sowohl in der 50 cm² Einzelzelle als auch in 153 cm² HTPEM Stacktests bessere Start-Stopp Zyklenstabilitäten (Kein Zyklenverlust im Stacktest) als kohlenstoffbasierte MEAs. Die Zellspannung im Betriebspunkt bei 0,2 A/cm² ist aufgrund der schlechteren elektrischen Leitfähigkeit von WO₃ verringert. Diese geringere Spannung kann sich jedoch nach einigen Start-Stopp Zyklen relativieren, bei denen kohlenstoffbasierte MEAs mehr an Leistung verlieren.

Der Hauptdegradationsmechanismus der WO₃ basierten MEAs, der aus post mortem Analysen nach dem 2000 h Stacktest identifiziert werden konnte, ist in der Verwendung der kohlenstoffbasierten Kathode zu sehen. Diese zeigt die gleichen Degradationsmechanismen wie bei der Standard Anode, nur in einem nicht so stark ausgeprägten Masse bei Start-Stopp Zyklen.

Des Weiteren konnte mittels CV an der Kathode eine Wanderung des WO₃ im Betrieb von der Anode zur Kathode gefunden werden, was jedoch zu keiner verringerten Leistungsfähigkeit der MEA geführt hat.

12. Alternative Katalysatorsysteme für HTPEM Brennstoffzellen und deren Herstellung

Wie bereits in der Einleitung und Aufgabenstellung dieser Arbeit beschrieben, wird die für HT-PEM Brennstoffzellen sehr langsam und stark kinetisch gehemmte Sauerstoffreduktionsreaktion an der Kathode durch Einbringung von Platin-Legierungen verbessert. Der Platin Gehalt der Elektroden ist für die HTPEM, im Vergleich zu anderen Brennstoffzellentypen, um den Faktor 2-4 an der Kathode höher. Für eine erfolgreiche Kommerzialisierung von HTPEM Systemen muss somit der Gehalt von Platin auch reduziert werden.

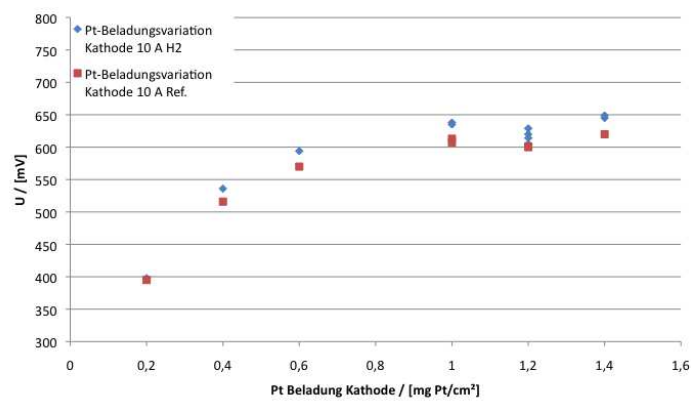


Abbildung 102: Abhängigkeit der Zellspannung im Betriebspunkt von der Platin Beladung mit Wasserstoff (blau) und synthetischem Reformat (rot) an der Anode

Abbildung 109 zeigt den Einfluss der Kathoden-Platin Beladung auf die Zellspannung im Betriebspunkt. Diese unterschiedlichen Platin Beladungen wurden durch Verdünnungen der Standard-Platin Imprägnierlösungen erreicht.

Folgende Konzentrationen wurden hergestellt:

- 2,34 wt% Pt (0,2 mg Pt/cm²)
- 4,68 wt% Pt (0,4 mg Pt/cm²)
- 7,03 wt% Pt (0,6 mg Pt/cm²)

Dabei zeigt sich, dass eine Verringerung der Platin Beladung an der Kathode bis zu einem Wert von 1 mg/cm² ohne Verluste bei der Zellspannung hingenommen werden kann. Bei einer weiteren Reduktion kommt es zu einem starken Abfall der Zellspannung. Diese Abnahme ist auf einen Verlust an Katalysatoraktivität zurück zu führen, da die Messungen zur Tafel-Steigung, die in-situ in HT-PEM Brennstoffzellen durchgeführt worden sind, zeigen, dass diese höher wird, je geringer die Platin-Beladung an der Kathode ist. Um ausschließen zu können, dass die ECA durch die Anpassung der Imprägnierlösung sich verringert hat, wurde von den unterschiedlich hoch beladenen Kathoden in-situ CV Messungen durchgeführt.

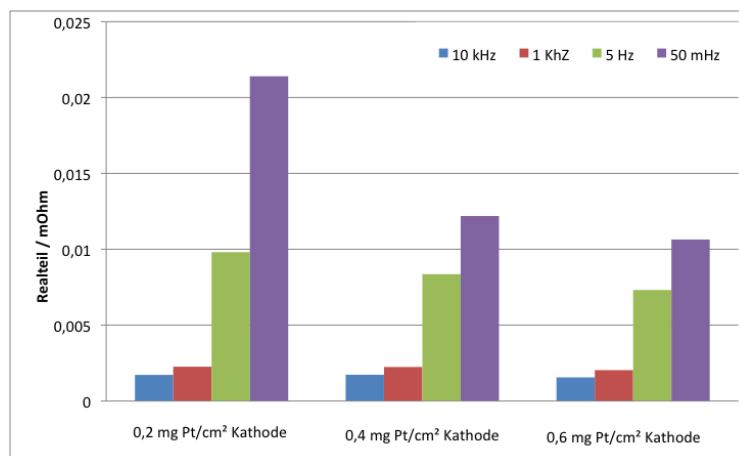


Abbildung 103: Realteile der Widerstände bei unterschiedlichen Frequenzen aus EIS Messungen. Nur bei 5 kHz und 50 mHz steigt der Widerstand mit Verringerung der Pt-Beladung an

Dabei zeigte sich, dass die ECA Konstant zwischen 125 und 130 cm²/mg war. Somit kann nicht die aktive Platin-Oberfläche der Grund für die Verringerung der Leistung sein.

EIS Messungen zeigten, dass die Verringerung der Platin Beladung zu einer schlechteren Kinetik und vor allem zu sehr stark ausgeprägten Diffusionslimitierungen an der Kathode führt (Abbildung 110).

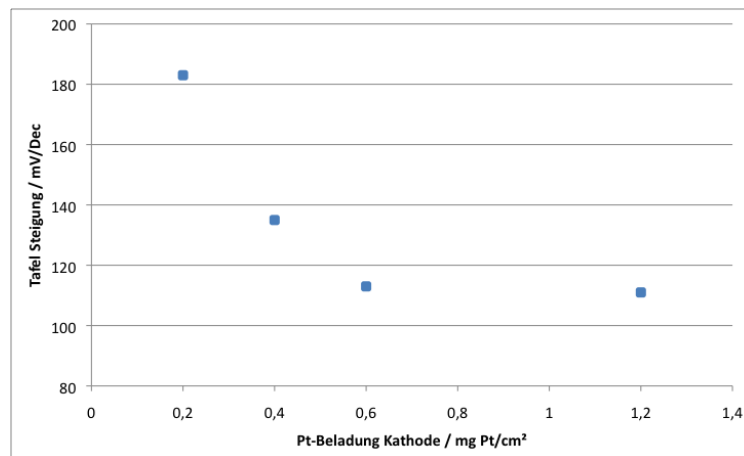


Abbildung 104: Abhängigkeit der Tafel-Steigung von der Platin-Beladung der Kathode

Aus diesem Grund konzentriert sich das nachfolgende Kapitel auf folgende Punkte:

- Auswahl der aktivsten und stabilsten Katalysatorsysteme für die ORR
- die Herstellung dieser hochaktiven Katalysatoren in einem GDE Verfahren
- Bestimmung der Aktivität in HTPEM Einzelzellen und Verringerung der Pt-Menge

Ausgangslage und Ziele

Eine der Hauptanforderungen ist neben der einwandfreien Funktion und Langlebigkeit der Brennstoffzelle auch der Kostenfaktor. Diese Kosten sind bei der HTPEM in der sowohl anodenseitig als auch kathodenseitig erfolgenden Verwendung von Platin als Katalysator zu finden. Die Minimierung des Platinbedarfs stellt daher einen zentralen Entwicklungsansatz für zukünftige MEA Generationen dar. Hierzu werden unterschiedliche Ansätze verfolgt, wie z.B. eine Reduzierung des abzuschcheidenden Platins durch optimierte Abscheidungsverfahren oder Prozessketten oder verbesserte Elektrodenstrukturen. Eine Untersuchung des Einflusses der Katalysatorbeladung auf die Leistung von Brennstoffzellen hat gezeigt, dass die anodenseitige Platin-Beladung der Membran-Elektroden-Einheit bei Verwendung von reinem H₂ als Brennstoff aufgrund der schnell ablaufenden Wasserstoff-Oxidations-Reaktion auf bis zu 0,3 mg/cm² reduziert werden kann, ohne dabei einen signifikanten Spannungsverlust in der hinnehmen zu müssen. Auf der Kathodenseite, an welcher die Sauerstoff-Reduktions-Reaktion (ORR) abläuft, ist hingegen nach wie vor eine ca. 4 bis 10-fach höhere Platin-Beladung zur Erreichung der notwendigen Leistungsdichte einer hinreichend effizienten Brennstoffzelle erforderlich (H. A. Gasteiger, 2004). Beim momentanen Stand der Technik

beträgt der Platinbedarf, speziell in der mobilen Anwendung mit NT-PEM Brennstoffzellen, ca. $1 \text{ g}_{\text{Pt}}/\text{KW}_{\text{el}}$. (Ota, 2010). Im Stand der Technik wurde für die phosphorsaure Brennstoffzelle (PAFC) bzw. für Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzellen (PEMFCs) bereits die Verwendung von (auf Kohlenstoffpartikeln) geträgerten Platin-Übergangsmetall-Katalysatoren vorgeschlagen, wo sie 2- bis 4-fache Massenaktivitäten (bzw. bis zu 5-fache spezifische Aktivitäten) im Vergleich zu geträgerten (reinen) Platinkatalysatoren zeigten (S. Chen, 2010) (U. A. Paulus, 2002).

Als Gründe für die erhöhte Aktivität von Platin-Übergangsmetall-Katalysatoren gegenüber Platin-Katalysatoren werden folgende Erklärungen angegeben (S. Koch, 2007):

- Platin hat ein kubisch flächenzentriertes (fcc) Kristallgitter mit einer Gitterkonstante von $3,93 \text{ \AA}$. Legiert man Platin mit einem Metall geringerer Gitterkonstante, so kommt es zu einer Kontraktion des Kristallgitters. Die Erhöhung der elektrokatalytischen Aktivität der Platinlegierungen geht mit der Verringerung der interatomaren Pt-Pt Abstände einher.
- Eine zweite Hypothese ist, dass es aufgrund der Legierung zu einer Hemmung der Bildung von adsorbierten OH kommt und somit bei einem konstanten Potential mehr Reaktionsplätze für die Reaktion zu Verfügung stehen. XANES-Daten (X-ray adsorption near edge structure) zeigen, dass die Adsorption von OH, die bei Pt auf HSAC bei $0,8 \text{ V}$ beginnt, bei entsprechenden Legierungskatalysatoren zu höheren Potentialen hin verschoben ist.
- Durch die Laugung der Legierungskatalysatoren kommt es zu einer Aufrauung der Katalysatoroberfläche und somit zu einer Erhöhung der elektrochemischen Oberfläche (ECA).

Das Legieren von Platin mit Übergangsmetallen verschiebt die Lage des Zentrums des d-Bandes zu höheren Energien. In der Literatur wurde auch die Bildung von „Pt-skin“ und „Pt-skeleton“ Strukturen postuliert, deren Eigenschaften zu erhöhten Aktivitäten bezüglich der ORR durch Schwächung der Pt-OH_{ad} Bindung in der modifizierten Struktur führt. Die dabei verwendeten Übergangsmetalle (Fe, Mn, Cr, Co, Cu, Ir) zeigten jedoch im sauren Umfeld einer HTPEM Brennstoffzelle keine hinreichende Stabilität, da die sauren Bedingungen eine Umverteilung des verwendeten Übergangsmetalls vom Kern des Partikels an die Oberfläche zeigt und sich das an die Oberfläche segregierte Übergangsmetall anschließend im sauren Medium auslöst. Im nachfolgenden Teil der Arbeit werden Pt-Übergangsmetallkatalysatoren mit erhöhter Aktivität und Stabilität im Vergleich zu reinem Platin synthetisiert und deren Herstellung auf einen GDE Prozess übertragen.

Stabilisierung von PtCo-Katalysatorpartikeln

Die Beständigkeit von PtCo Katalysatoren unter sauren Bedingungen, wie sie in der HTPEM Brennstoffzelle vorliegen, ist als problematisch einzustufen. Unter diesen sauren Bedingungen löst sich Kobalt aus dem PtCo Katalysator heraus. Dies führt einerseits zu einem Verlust an Struktur und Aktivität des Katalysators, zum anderen kommt es zu einer Verringerung der protonischen Leitfähigkeit der Membran. Anstelle von H^+ Ionen binden nun die oxidierten Co^{2+} Ionen an die anionischen Bindungsstellen und führen somit zu einer starken Verringerung der ionischen Leitfähigkeit der Membran (Mench, 2012). Zur Unterdrückung bzw. Verringerung des HerauslöSENS der Kobaltanteile wurden in der Literatur bereits mehrere Strategien vorgeschlagen. Eine Variante schlägt das Herauslösen von Kobalt von der Oberfläche des PtCo Katalysators vor, bevor der Katalysator in die MEA eingearbeitet wird. Dieses sogenannte „Leaching“ (Abbildung 105) führte in einigen Publikationen sogar zu einem Anstieg der Aktivität der Katalysatoren im Vergleich zu Katalysatoren, die nicht behandelt worden sind (H.A. Gasteiger, 2005). Dieser Anstieg der Aktivität wurde auf eine Erhöhung der aktiven Oberfläche zurück geführt. Kobalt, dass aus der Oberfläche herausgelöst wird, lässt eine Lücke im Katalysator zurück, in dem dann leicht zugängliche Platin-Oberflächen entstehen. Es kommt zur Ausbildung einer „schwammartigen“ Oberfläche des Katalysators. Dieser sogenannte „Spongy“-Katalysator zeigte in ex-situ Tests bei 130 °C eine höhere Stabilität als reines Platin (Kim, 2007). Eine weitere Möglichkeit zu Erhöhung der Stabilität von PtCo Katalysatoren liegt in der elektrochemischen Stabilisierung. Dabei werden die Kobalt Atome mittels hohen Potentialen aus der Oberfläche herausgelöst. Für so hergestellte Katalysatoren wurden extrem hohe Aktivitäten berichtet. Einige Publikationen sprechen sogar von einer Erhöhung um den Faktor 6, obwohl durch diese Methode bis zu 90 % des Kobaltanteils verloren gehen (Strasser, 2009)

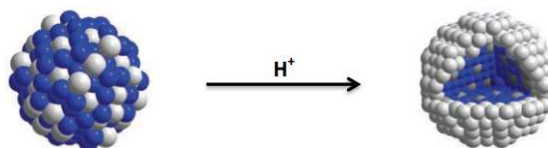


Abbildung 105: Schematische Darstellung der Stabilisierung von Pt-M Katalysatoren durch Leaching. Dabei entsteht durch die Säurebehandlung eine Pt-reiche Schutzschicht an der Oberfläche (Core-Shell Partikel)

Die Herstellung solcher Partikel auf Basis von Adsorbat induzierter Segregation wurde von Mayrhofer et al. berichtet (K.J.J. Mayrhofer, 2009). Das Prinzip dieser Segregation basiert auf der Eigenschaft von Platin, sehr gut Kohlenmonoxid an der Oberfläche zu binden. Die Autoren behaupten in dieser

Publikation, dass Pt durch diese hohe Affinität zu CO an die Oberfläche des Partikels wandert und so der gewünschte Core-Shell Effekt erreicht wird.

Der dritte Ansatz zur Herstellung eines Core-Shell Katalysators beinhaltet die Aufbringung einer zusätzlichen Pt-Schicht auf den PtCo Katalysator (R. R. Adzic, 2007). Dabei wird meist eine elektrochemische Abscheidung von Pt auf die PtCo-Grundkatalysatoren durchgeführt. Dabei macht man sich der Eigenschaft von Kupfer zu Gebrauch, sich sehr leicht auf anderen Metallen abzuscheiden. Diese Kupferlage wird danach abgelöst und durch Platin ersetzt (J. Zhang, 2005).

Stabilität von Pt-M Katalysatoren unter Brennstoffzellenbedingungen

In diesem Abschnitt wird besonders auf die Stabilität und Degradationsmechanismen von Pt-M Katalysatoren unter PAFC und PEMFC Bedingungen eingegangen. Vor allem an der Kathode in diesen Brennstoffzellentypen kommt es zu Pt-Auflösung und Pt-Agglomeration während des Betriebes.

PAFC Bedingungen

Beard und Ross (Beard & Ross, 1990) haben PtCo Katalysatoren auf Kohlenstoff als Katalysatorträger in PAFC Elektroden untersucht. Dabei stellten sie PtCo Katalysatoren mit einem Atomverhältnis von 3:1 her und untersuchten den Einfluss von thermischer Nachbehandlung bei 700, 900 und 1200 °C unter Inertgas. Aus XRD Messungen folgte, dass bei Weglassen des thermischen Nachbehandlungsschrittes nur Gitterparameter von reinem Platin erhalten wurden. Katalysatoren, die nach den thermischen Nachbehandlungsschritten erhalten wurden, zeigten eine Verringerung mit steigender Temperatur, was auf eine Legierungsbildung schließen lässt. Diese Legierungsbildung führt auch dazu, dass unter PAFC Bedingungen der Verlust an Kobalt sich um den Faktor 6 verbessert hat. Dieser Kobalt-Verlust, einer der Hauptdegradationsmechanismen von PtCo Katalysatoren, ist laut den Autoren der geringste, der von ihnen je gemessen wurde. Dieser Kobalt-Verlust ist durch die Löslichkeitsdaten von Kobaltoxiden in Säuren nicht verwunderlich (Pourbaix, 1966). Auffallend bei den Daten von Beard und Ross ist jedoch, dass auch Kobalt aus dem Gitter der legierten PtCo Phase ausgetragen wurde. Bei genauerer Betrachtung der Partikel stellte sich heraus, dass nur Pt₃Co stabil war. Alle anderen Partikel zeigten, dass sich Kobalt aus dem Gitter herausgelöst hatte und nur reines Platin übrig blieb. Aus diesem Grund ist es wichtig, dass sich Pt₃Co Partikel zu einem Großteil nach der Synthese bilden, damit die Stabilität unter PAFC Bedingungen gewährleistet ist. Andere Arbeiten von Beard an PtCo Bulk Materialien zeigten, dass bei Erhitzen in konzentrierter H₃PO₄ es zur Oxidation von Kobalt an der Oberfläche kommt und dies zu einer Ausbildung einer Kobaltoxid Schicht führt. Diese Oberflächenoxidschicht löst sich in heißer H₃PO₄ auf und hinterlässt reines Platin an der Oberfläche. Watanabe et al. (M. Watanabe, 1994) zeigten bei der Variation der PtCo Zusammensetzung des Katalysators, dass das Optimum der Zusammensetzung bei Pt:Co von 55:45 Atomverhältnis liegt. Bei der Bestimmung der ORR Aktivität zeigte sich auch, dass diese legierten

Katalysatoren eine 1,35 fach höhere Aktivität als die ungeordnete PtCo Phasen zeigen. Des Weiteren wurde gezeigt, dass Platin und Kobalt sich bevorzugt aus kleinen Partikeln in den Elektrolyten lösen und sich auf größeren Partikeln abscheiden. Ein Kobalt-Verlust von ca. 30 % innerhalb von 2 Stunden bei 0,8 V und 205°C wurde beobachtet. Danach verlangsamte sich der Verlust und pendelte sich auf einen konstanten Wert ein. Dies wird darauf zurückgeführt, dass sich zuerst Kobalt von der Oberfläche der PtCo Katalysatoren löst. Danach werden erst die Kobalt Atome aus dem Inneren des Partikels gelöst, da die Diffusion im Kristallit an die Oberfläche nur langsam von statten geht. Dabei haben Watanabe et al. jedoch herausgefunden, dass die ungeordnete PtCo Struktur eine erhöhte Katalytische Aktivität über einen längeren Zeitraum besitzt. Dies steht im Widerspruch zu den Arbeiten von Beard und Ross, die der geordneten Pt₃Co Struktur die höchste Stabilität unter phosphorsauren Bedingungen zusprachen.

PEMFC Bedingungen

Wie von Gasteiger (H.A. Gasteiger, 2005) festgestellt, gibt es drei Hauptdegradationsmechanismen für Pt-M Katalysatoren in PEMFC Kathoden, die zu einem Austrag von Übergangsmetallen führen:

- Ein Überschuss an Übergangsmetall wurde direkt auf dem Katalysatorträgermaterial abgeschieden
- Nicht vollständige Legierungsbildung des Übergangsmetalls mit Platin
- Herauslösen des Übergangsmetalls aus den obersten Atomlagen eines legierten Katalysators

Mukerjee und Srinivasan (V. Srinivasan, 1993) haben Pt₃Co, Pt₃Cr und Pt₃Ni Katalysatoren auf Langzeitstabilität in PEMFCs getestet. Dabei zeigten Pt₃Co Katalysatoren keine Veränderung des Platin zu Kobalt Verhältnisses während der ersten 1200 Betriebsstunden. Von Toda et al. (T.Toda, 1999) wurde herausgefunden, dass sich das Übergangsmetall leicht von der Oberfläche des Katalysators herauslöst, wenn das Potential an der Elektrode 1,1 V überschreitet. Nichtsdestotrotz wurde in EDX Analysen, die einige Atomlagen in den Katalysatorpartikel eindringen, nachgewiesen, dass dieses Herauslösen des Übergangsmetalls keinen Einfluss auf die Zusammensetzung der Katalysatorpartikel hat. Dies wurde auch durch XRD Ergebnisse bestätigt. Dabei wurde keine Verschiebung in der Gitterkonstante beobachtet, was darauf zurückzuführen ist, dass das Übergangsmetall nur in den ersten Atomlagen des Katalysators verloren gegangen war. Auch die Aktivität für die ORR änderte sich bei Raumtemperatur nicht. Nachdem der Katalysator jedoch auf 60 °C aufgeheizt wurde, zeigte sich, dass die Aktivität stark abnahm und die Aktivität von reinem Pt einstellte, was auf eine tiefere Herauslösung der Übergangsmetallpartikel aus dem Katalysator deutet. Bei den literaturbekannten Synthesevorschriften handelt es sich um nasschemische Methoden, welche mit pulverförmigen Edukten in Lösungen und Suspensionen durchgeführt werden.

Bei der elcomax GmbH stellt jedoch die Synthese des Katalysators auf porösen Elektrodenschichten einen grundlegenden Schritt der Elektrodenherstellung dar. Die erwähnten Herstellungsverfahren sind nicht auf die Synthese von Katalysatoren direkt in Schichten zu übertragen, da die Reaktionsbedingungen bei der Verwendung von Schichten als Edukt deutlich verändert werden. Die Synthese kann dadurch beispielsweise nicht in homogenen Suspensionen erfolgen. Deshalb wurde im Rahmen dieser Arbeit auf der Grundlage des von elcomax patentierten Verfahrens gearbeitet, bei dem eine GDE1-Schicht mit einer Lösung, welche den Katalysator-Precursor enthält, imprägniert wird und nachfolgend die Katalysatorsalzmischungen reduziert werden.

Herstellung von PtCo Katalysatoren

PtCo Katalysatoren wurden in den Publikationen meistens nasschemisch durch Reduktion der Platin und Kobalt Vorstufen mit starken Reduktionsmitteln, wie Ethylenglykol, hergestellt. Ein weiterer Ansatz ist die Legierung von geträgerten Platin und geträgerten Kobalt Katalysatoren bei sehr hohen Temperaturen. Das jedoch beide Ansätze nur sehr schwer in einen kontinuierlichen Katalysatorherstellungsprozess umsetzbar sind, wurde versucht auf Basis der bisherigen Erkenntnisse in der Literatur und bei elcomax ein Verfahren zu finden, die einen kontinuierlichen, einstufigen Prozess erlauben.

1.) Herstellung von PtCo durch Reduktion mit H₂

Analog zur Herstellung der reinen Pt-Katalysatoren wurde versucht, Pt-Co mittels H₂ Reduktion der Katalysatorsalze herzustellen. Aufgrund der Oxidationspotentiale von Pt(VI) Verbindungen mit 1,48 V (A. J. Bard, 2000) und von Co(II) Verbindungen (-0,28 V) (Vanýsek, 2007) sollte sich jedoch mit H₂ nur metallisches Pt reduzieren lassen. Dabei wurde Co (II)-Acetat-Tetrahydrat als Precursor für Kobalt ausgewählt. Diese Kobaltverbindung hat eine sehr hohe Löslichkeit in H₂O. Damit wurden alle folgenden Versuche durchgeführt. Wie jedoch zu erwarten war, zeigte sich bei der Abscheidung von PtCo Salzen mit H₂ keine Reduktion von Kobalt. Auch eine Temperaturerhöhung auf bis zu 160 °C während der H₂ Behandlung führte zu keiner Reduktion des Co-Precursors. Der Nachweis, ob sich metallisches Kobalt abgeschieden hat, wurde durch CV Messung in 0,1 M KOH durchgeführt. Wenn metallisches Kobalt in der Probe ist, dann zeigen sich im alkalischen die charakteristischen Co-Oxidations- (-0,3 V vs. Hg/HgO) und –Reduktionspeak (-0,57 V vs. Hg/HgO). Ein typischer Verlauf ist in Abbildung 106 dargestellt. Wenn diese Peaks auftreten, ist metallisches Kobalt in der Probe anwesend.

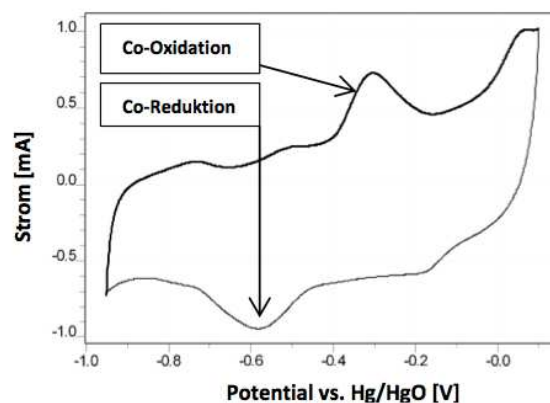


Abbildung 106: CV von metallischem Co-Nanopartikeln in 0,1 M KOH

In den *ex-situ* Versuchen wurde jedoch nach der H₂ Behandlung, wie erwartet, kein metallisches Kobalt gefunden.

2.) Abscheidung mittels Ethylenglykol

Um beim Ansatz der gleichzeitigen Abscheidung von Platin und Co zu bleiben, wurde der Imprägnierlösung Ethylenglykol beigemischt. Ethylenglykol wird in der Literatur oft zur Reduktion von Platin und Kobalt Precursoren verwendet. Dafür wurden Stammlösungen hergestellt. Eine Stammlösung enthält den gelösten Platin-Precursor, die andere Stammlösung enthält den Kobalt Precursor mit Ethylenglykol.

Tabelle 25: Zusammensetzung der Pt-haltigen Stammlösung

Stoff	Einwaage / g
H ₂ PtCl ₆ x 6 H ₂ O	10,279
H ₂ O	3,9
IPA	5,0

Tabelle 26: Zusammensetzung der Co-haltigen Stammlösung

Stoff	Einwaage / g
Co(OAc) ₂ x 4 H ₂ O	2
H ₂ O	1,55
IPA	4
Ethylenglykol	5

Ein Gemisch von 1 g der Pt haltigen Stammlösung wurde mit 7,97 g der Co haltigen Stammlösung vermengt. Dies entspricht einem atomaren Pt:Co Verhältnis von 1:5.

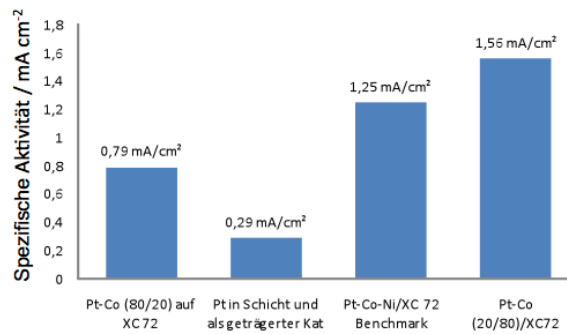


Abbildung 107: Vergleich der spezifischen Aktivitäten von unterschiedlichen Katalysatoren.

In Abbildung 107 sind die spezifischen Aktivitäten von bei elcomax verfügbaren bzw. hergestellten Katalysatoren dargestellt. Dabei zeigt der Standard-Pt-elcomax Katalysator eine Aktivität von 0,29 mA/cm². Der beste Katalysator ist der Pt-Co (20/80) auf Vulcan XC72 Katalysator, der nasschemisch hergestellt wurde. Dieser übertraf sogar den kommerziell erhältlichen PtCoNi Katalysator. Aus diesem Grund wurde auf die Herstellung dieser Zusammensetzung in einem kontinuierlichen Prozess fixiert. Zur Erreichung einer Pt-Beladung der Gasdiffusionselektrode von 1,2 mg/cm² müssen 54,3 mg Lösung/cm² aufgebracht werden. Die so erhaltene Imprägnierlösung wurde auf eine auf 80 °C aufgeheizte, sich auf einem Hezelement befindliche GDE1 mittels Microdrop-System (siehe Abbildung 108) aufgebracht (Wendler J. T., 2012). Dabei zeigte sich, dass die Lösungsmittelmenge mit 54,3 mg/cm² zu viel für das freie Porenvolumen der Gasdiffusionselektrode darstellt. Aus diesem Grund wurde die Lösungsmittelmenge durch Verringerung des Kobalt Anteils des Katalysators durchgeführt.

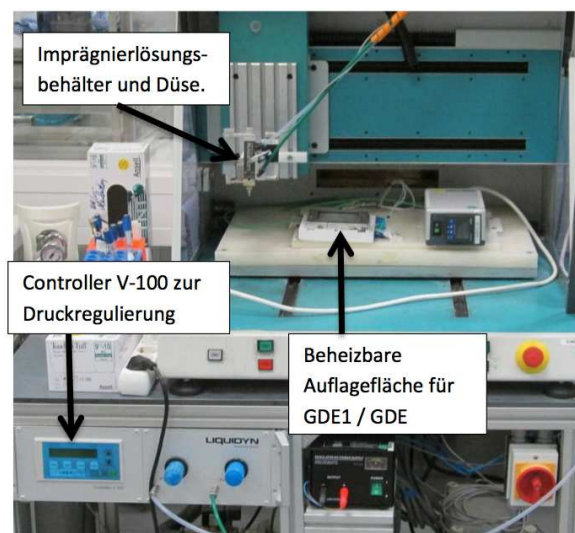


Abbildung 108: Beschichtungsanlage zur Aufbringung der PtCo haltigen Imprägnierlösung auf die GDE1

Dafür wurde 1 g der Platin Stammlösung mit 4,78 g der Co Stammlösung vermischt. Des Weiteren wurde die Zielbeladung auf 1,0 mg Pt/cm² reduziert. Somit wurden nun 29,1 mg/cm² Lösung,

aufgeteilt auf zwei Beschichtungsvorgänge, auf die Gasdiffusionselektrode aufgebracht werden. Zur Reduktion der Metallsalze wurde die GDE für 10 Minuten auf dem Heizelement auf 230 °C erhitzt.

Charakterisierung von Pt-Co Katalysatoren

Die so hergestellten Elektroden wurden in 50 vol % H₂O/50 vol. % IPA zur Entfernung von Ethylenglykol-Rückständen behandelt. Danach erfolgte die Trocknung der Elektrode bei 80 °C für 90 Minuten. Die so behandelten Elektroden wurden für Elementanalyse, ex-situ CV und XRD vermessen.



Abbildung 109: Oberfläche der PtCo beladenen GDE nach Auswaschen und Trocknen.

Elementanalyse:

Aus der hergestellten GDE wurden mittels Stanzeisen 2 cm² ausgestanzt und mittels Elementanalyse analysiert.

Tabelle 27: Ergebnisse der Elementanalyse im Vergleich zur erwarteten Menge

	Pt	Co	Cl
Gemessen	2,1 mg	0,20 mg	< 0,1 mg
Erwartet	2,2 mg	0,22 mg	

Die Elementanalyse mittels ICP OES (Tabelle 27) zeigte das erwartete Verhältnis zwischen Pt und Co.

XRD-Analyse

Von der GDE wurde die katalysatorhaltige Schicht abgekratzt und mittels XRD charakterisiert. In Abbildung 110 ist das Ergebnis der XRD Messung dargestellt. Als interner Standard wurde NaCl verwendet. Es wurde eine Kristallitgröße von 7,5 nm errechnet.

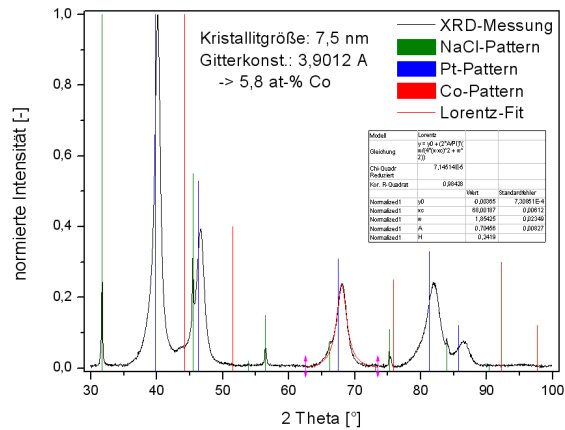


Abbildung 110: Ergebnis der XRD Messung des PtCo Katalysators.

Mit Hilfe der Vegardschen–Regel wurde der Co-Gehalt (x_{Co}) in der Legierung ausgerechnet:

$$a_{Pt-Co} = x_{Co} a_{Co} + (1 - x_{Co}) a_{Pt}$$

Wobei a_{Pt-Co} , a_{Co} und a_{Pt} Gitterparameter und x_{Co} der Cobalt-Gehalt der Legierung ist. Die Gitterparameter von Platin und Kobalt sind 0,3925 nm und 0,3545 nm.

Tabelle 28: Ergebnisse der Legierungsgrad-Berechnung für den PtCo Katalysator mittels Vegard'scher Regel

2θ (°)	Gitter-konstante (Å)	Partikelgröße (nm)	Co (at %)	Pt (at %)
40,144	3,9012	7,5	5,8	94,2

Die Ergebnisse zeigen, dass sich das gesamte Platin und Kobalt abgeschieden haben, jedoch nur ein geringer Teil eine Legierung gebildet haben.

Ex-situ Zyklovoltammetrie

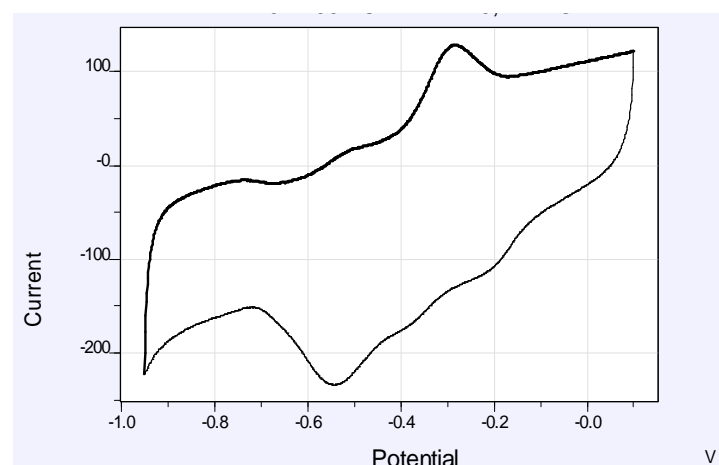


Abbildung 111: CV von PtCo/C in 0,1 M KOH-Elektrolytlösung. Der Co Oxidations- und Reduktionspeak ist klar erkennbar.

In Abbildung 111 ist das CV des hergestellten PtCo Katalysator in 0,1 M KOH dargestellt. Hier zeigt sich, dass metallisches Kobalt abgeschieden wurde. Der Oxidations- und Reduktionspeak sind ersichtlich.

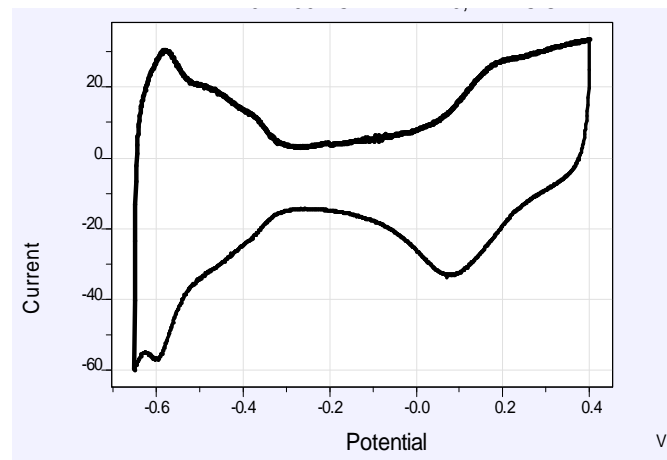


Abbildung 112: CV von Pt-Co/C in 0,1 M HClO₄-Elektrolytlösung

In Abbildung 112 ist das CV des PtCo Katalysators in 0,1 M HClO₄ dargestellt. Die berechnete ECA aus dem H_{upd}-Peak beträgt 210 cm²/mg Pt. Diese ECA ist im Einklang mit der Partikelgröße von 7,5 nm, die aus den XRD Messungen erhalten wurden.

Bestimmung der ORR Aktivität

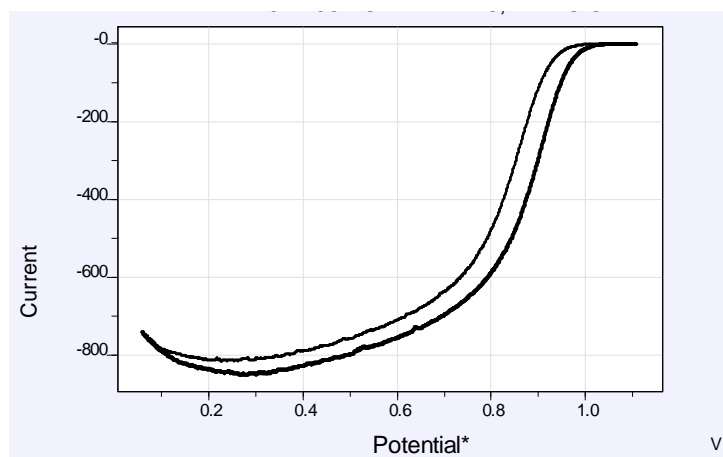


Abbildung 113: Ergebnis der RDE Messung des PtCo Katalysators

In Abbildung 113 ist das Ergebnis der RDE Messung des PtCo Katalysators dargestellt. Dabei wurden aus der Messung folgende Kenndaten erhalten:

Tabelle 29: Ergebnis der RDE Messung

Potential, V	@0,90
gemessener Strom, mA	0,295
Berechnete Spezifische Aktivität, mA/cm ²	0,87

Aus der RDE Messung folgt, dass für den PtCo-Katalysator eine spezifische Aktivität von 0,87 mA/cm² erhalten wurde. Im Vergleich zum elcomax Pt-Katalysator bedeutet dies, dass der so hergestellte Pt-Co Katalysator eine um den Faktor 3 erhöhte Aktivität besitzt und so gut in die Ergebnisse aus Abbildung 107 passt.

In-situ HTPEM Analyse

Aus der PtCo GDE wurde eine HTPEM MEA hergestellt. Als Anode wurde eine elcomax Standard Anode verwendet.

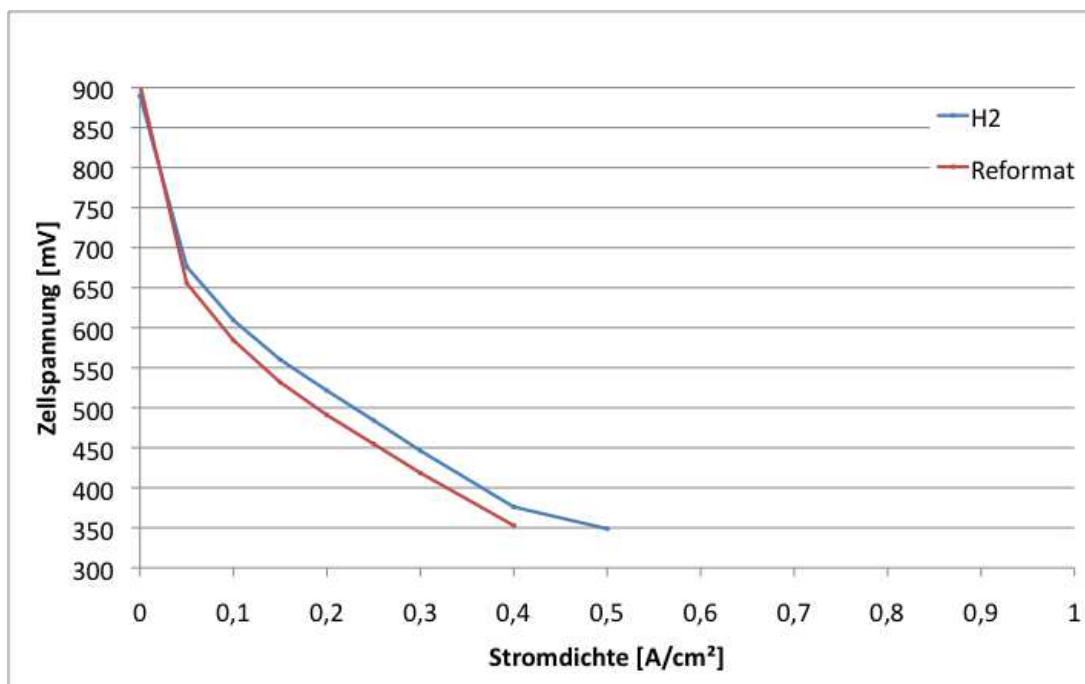


Abbildung 114: Stromdichte/Spannungs-Kennlinie der PtCo haltigen MEA mit H₂ bzw. synthetischem Reformat an der Anode

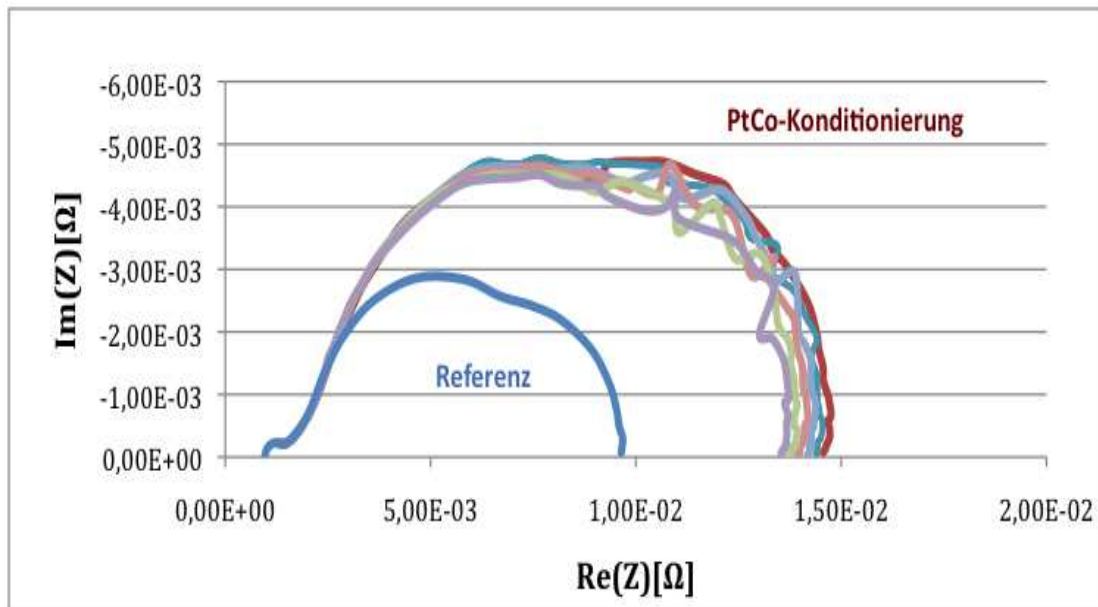


Abbildung 115: Nyquist Auftragung der Impedanzmessung der PtCo MEA während Konditionierung und Referenz

In Abbildung 121 ist die Stromdichte/Spannungskennlinie der PtCo haltigen MEA bei 160 °C Zelltemperatur dargestellt. Die Zellspannung im Betriebspunkt von 0,2 A/cm² liegt bei 530 mV bei Verwendung von Wasserstoff an der Anode. Bei Verwendung von Reformat sinkt dieser Wert um 15 mV, was jedoch auf den CO Gehalt des Reformates zurückzuführen ist. Die Referenz-MEA hat in diesem Betriebspunkt eine Spannung von 620 – 630 mV. Aufgrund dieses Spannungsunterschiedes von 90 bis 100 mV wurde von der MEA ein Impedanzspektrum aufgenommen. Die Nyquist Auftragung (Abbildung 122) zeigt, dass die PtCo MEA im Vergleich zur Referenz eine stark verschlechterte Kathodenkinetik aufweist. Diese MEA zeigt jedoch noch kein stabiles Verhalten. Aus diesem Grund sind die während der PtCo Konditionierung im Abstand von 30 Minuten Impedanzspektren aufgenommen worden. Hier zeigt sich, dass die Kathodenkinetik sich im Betrieb verbessert. Die Membranleitfähigkeit und der Massentransportwiderstand bleiben dabei unverändert. Es kommt also zu einer Erhöhung der aktiven Oberfläche des Katalysators. Dies ist im Einklang mit der Theorie, dass sich Co Partikel langsam aus dem Katalysator herauslösen und somit einen „schwammartigen“ Pt-reichen Oberflächenkatalysator zurücklassen.

In-situ CV

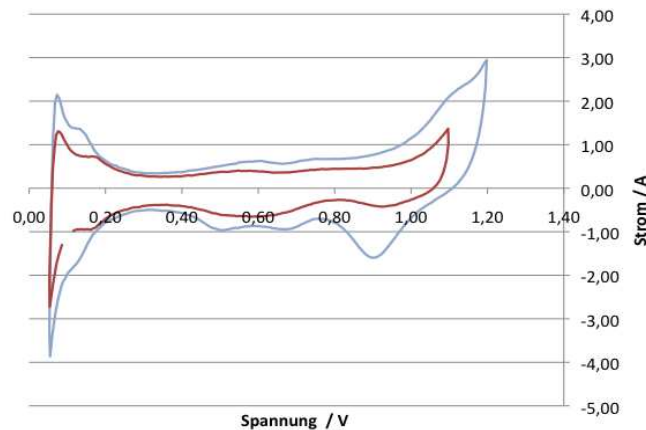


Abbildung 116: Kathoden in-situ CV der PtCo MEA (Rot) im Vergleich zur Referenz (blau)

Das in-situ CV der Kathode (Abbildung 123) zeigt den Grund für die verschlechterte Leistung der MEA. Die PtCo MEA (rote Kurve) zeigt eine geringere ECA als die Referenz Pt-MEA (blau). Um die unterschiedlichen Pt-Beladungen vergleichbar zu machen, eignet sich der auf die Beladung normierte ECA Wert sehr gut. Dieser beträgt für die Referenz $130 \text{ cm}^2/\text{mg Pt}$ und für die PtCo MEA $90 \text{ cm}^2/\text{mg Pt}$.

Stabilitätsuntersuchungen

Stabilitätsuntersuchungen der PtCo haltigen GDEs wurden mit Hilfe der ex-situ Stabilitätsmessroutine durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 30 dargestellt.

Tabelle 30: Ergebnis des ex-situ Stabilitätstests des PtCo Katalysator

Zyklen / Anzahl	Ladung / μC	Anteil vom Startwert / %
0	622	100
555	569	92
1110	585	98
1665	465	78

Dabei steigt die Leistung der MEA in den ersten Stunden noch an. Auch in den ex-situ Stabilitätstest wurde kein kontinuierlicher Verlust an aktiver Oberfläche gesehen. Vielmehr kommt es zwischen Zyklus 555 und 1110 zu einem Anstieg der ECA. Genau dieser Effekt kann auf die Entfernung der Co Oberflächenatome durch die zykelvoltammetrische Behandlung zustande kommen. Nach der

vollständigen Entfernung kommt es dann zu der Abnahme der ECA auf einen Wert von 78 % des Startwertes.

Variante 1: Säure-Leaching

Zur Bestimmung des Einflusses des Säure-Leachings, also der Entfernung der Co-Atome von der Oberfläche des Katalysators, wurde die PtCo beladene GDE mit H₃PO₄ (85 wt%) bei Raumtemperatur behandelt. Dies stellt die Bedingungen in der HTPEM sehr realistisch dar, da auch in der MEA konzentrierte H₃PO₄ (85 wt%) als Elektrolyt verwendet wird. Danach wurde die Elektrode zur Entfernung von Säureresten in 50 vol% H₂O/50vol% IPA ausgewaschen und bei 80 °C getrocknet.

Hier zeigte die ex-situ Stabilitätsmessung (Tabelle 31), einen klaren Trend der ECA Abnahme. Der Startwert der H_{upd}-Ladung ist jedoch, im Vergleich zur unbehandelten Probe, fast um den Faktor 2 geringer.

Tabelle 31: Ergebnis der ex-situ Stabilitätsmessung der H₃PO₄ behandelten PtCo Elektrode

Zyklen / Anzahl	Ladung / μC	Anteil vom Startwert / %
0	355	100
555	352	99
1110	320	94
1665	296	87

Nichtsdestotrotz zeigte sich hier eine starke Verbesserung der Stabilität. Die ECA hat nach 1665 nur um 13 % abgenommen.

In-situ Analytik der vorbehandelten PtCo GDE

Die H₃PO₄ behandelten PtCo GDE wurde als Kathode in eine HTPEM MEA eingebaut. Die Zellspannung bei einer Stromdichte von 0,2 A/cm² zeigte einen Wert von 615 mV, was sehr nahe an der Referenz von 620-630 mV liegt. Die in-situ ECA stieg auf 108 cm²/mg Pt an. Im Vergleich zur unbehandelten Probe (90 cm²/mg Pt) zeigt sich, dass diese ECA Erhöhung sehr wichtig für die Leistungsfähigkeit der MEA ist.

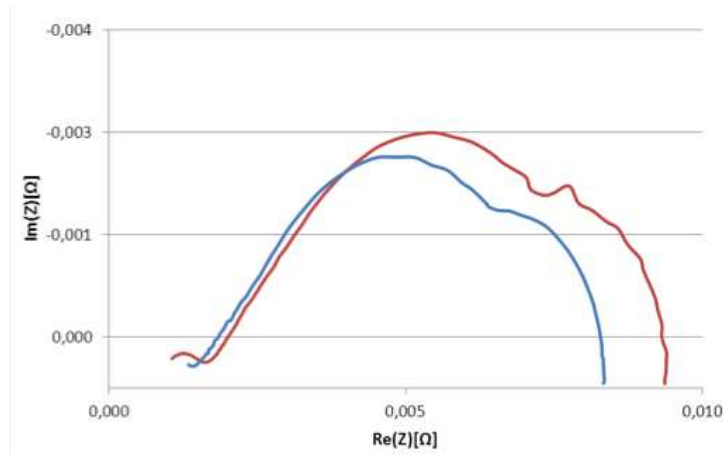


Abbildung 117: Nyquist-Auftragung der H_3PO_4 geleachten PtCo MEA (rot) im Vergleich zur elcomax-STD-MEA (blau)

In Abbildung 117 ist der Vergleich der Nyquist- Auftragungen der H_3PO_4 behandelten PtCo MEA mit der elcomax-Standard-MEA dargestellt. Im Betriebspunkt von $0,2 \text{ A/cm}^2$ zeigt sich noch eine leicht verschlechterte Kathodenkinetik, die jedoch im Vergleich zur unbehandelten PtCo Elektrode (Abbildung 122) sich schon viel stärker an die Referenz Elektrode angenähert hat.

2.) Aufbringen einer zusätzlichen Pt-Schicht

Die Variante, eine zusätzliche Pt-Schicht auf den PtCo Katalysator aufzubringen, wurde ebenso untersucht. Dafür wurde die PtCo GDE, die mit einer Pt-Beladung von $1,0 \text{ mg/cm}^2$ hergestellt wurde, mit zusätzlich $0,2 \text{ mg Pt/cm}^2$ mit dem elcomax-Standard-Verfahren beschichtet. Dafür wurde eine $2,73 \text{ wt\% H}_2\text{PtCl}_6$ Lösung ($50 \text{ Vol\%H}_2\text{O}/50\text{Vol\% IPA}$) auf die PtCo GDE aufgebracht und bei 130 °C unter H_2 Atmosphäre für 20 Minuten reduziert. In den ex-situ Untersuchungen zeigte sich jedoch schnell, dass diese zusätzliche Pt-Aufbringung zu einer stark verschlechterten ECA und einer starken Degradationsrate führte. Daher wurde auf eine weitere Verfolgung dieses Ansatzes verzichtet. Die in-situ Messungen spiegelten die ex-situ Ergebnisse wieder. Hier zeigte sich eine Zellspannung von nur 400 mV im Betriebspunkt von $0,2 \text{ A/cm}^2$.

Fazit

Mit Hilfe von Ethylenglykol als Reduktionsmittel konnten PtCo Katalysatoren in einer einstufigen Syntheseprozedur in einer Gasdiffusionsschicht hergestellt werden. Dabei wurden ex-situ Aktivitäten erreicht, die die reinen Pt-Katalysatoren um den Faktor 3 übertreffen. In-situ Daten zeigten jedoch, dass innerhalb der MEA die ECA und die Aktivität des PtCo Katalysators, im Vergleich zum Standard-elcomax-Platin Katalysator, schlechter ist. Dies kann vor allem auf den Effekt einer erhöhten Adsorption von Phosphat Ionen an den PtCo Katalysator zurückzuführen sein (K.-S. Lee, 2011).. Das Herauslösen von Kobalt-Anteilen aus der Oberfläche der PtCo Katalysatoren mit Hilfe von Säurebehandlung zeigte eine verbesserte Leistung der MEA in den in-situ Messungen. Jedoch konnte

keine Verbesserung gegenüber dem Standard-Platin-Katalysator erreicht werden. Aus diesem Grund sollte zur weiteren Optimierung der Kathodenkatalysatoren zuerst der Einfluss des Katalysators auf die Adsorption der Phosphationen geklärt werden. Erst dann kann eine, für die HTPEM zielgerichtete, Katalysatorentwicklung durchgeführt werden.

13.Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurden alternative Katalysatorträger und alternative Katalysatoren für die HTPEM Brennstoffzelle evaluiert und die Eignung für den Einsatz in HTPEM Brennstoffzellensystemen zur Hausenergieversorgung bewertet. Für diese Anwendung wird eine Lebensdauer von 80 000 h für die MEA angestrebt. Diese 80 000 h müssen im kontinuierlichen Betrieb, mit ca. 10 Start-Stopp Zyklen pro Jahr, erreicht werden. Kumuliert ergibt das für die MEAs in ihrer vorgesehenen Lebensspanne ca. 100 Start-Stopp Zyklen. Vor allem die Korrosion der Katalysatorträgermaterialien, sowohl im Dauerbetrieb bei 160 °C als auch im Start-Stopp Betrieb mit hohen Kathodenpotentialen, stellt eine große Herausforderung dar.

Diese Anforderungen können nur durch sehr korrosionsstabile Komponenten erreicht werden. Dafür als sehr geeignet haben sich in dieser Arbeit vor allem Trägermaterialien, die nicht auf Kohlenstoff basieren, hervor getan. Wolframoxide, die auch in H₂ Sensoren eingesetzt werden, zeigten im Start-Stopp ein hervorragendes Verhalten. Dabei wird, wenn Luft durch H₂ beim Start der Brennstoffzelle ersetzt wird, die sich ändernde elektrische Leitfähigkeit der Elektrode als degradationsminimierende Eigenschaft ausgenutzt und sowohl die Korrosion an der Anode als auch an der Kathode minimiert. Es zeigte sich, dass vor allem Kohlenstoff-Nano-Tubes sehr gute Stabilität unter hohen Potentialen besitzen. Diese können an der Kathode eingesetzt werden. Die Herausforderung besteht darin, dass diese Kohlenstoff-Nano-Tubes aufgrund ihrer hohen Hydrophilie und der Kapillarwirkung sehr viel Phosphorsäure aufnehmen, die der Membran als Elektrolyt fehlt. Dies führt zu einem Anstieg des Elektrolytwiderstandes. Beim Einbringen von größeren Mengen Phosphorsäure, bei denen die Membran gesättigt wird, zeigen Elektroden mit Kohlenstoff-Nanotubes starke Massentransportlimitierungen der Kathode, was auf Überfluten der Elektrode zurückgeführt werden kann.

Somit zeigen Start-Stopp stabilere Materialien einen Verlust an Zellspannung im Dauerbetrieb. Dieser Verlust wird anhand von Systemdaten und Start-Stopp Zyklusverlusten von Standard MEAs im Vergleich zu alternativen Trägern berechnet und auf die Laufzeit von 80000 h extrapoliert.

Alternative Katalysatoren, die in ex-situ Messungen erhöhte Aktivität für die Sauerstoffreduktionsreaktion (ORR) und verbesserte Stabilität gezeigt haben, wurden in einer einstufigen Synthese innerhalb einer vorgelegten Gasdiffusionselektrode in einem kontinuierlichen Prozess hergestellt. Dabei konnten die hohen Aktivitäten für die ORR aus nasschemischen Prozessen reproduziert werden.

Jedoch zeigte sich, dass diese Katalysatoren stärkere Adsorption von Phosphat-Ionen an der Oberfläche im Vergleich zu reinem Platin zeigen. Die in den ex-situ Messungen erhaltenen Aktivitäten konnten in-situ nicht bestätigt werden. Aus diesem Grund muss der Zusammenhang zwischen der Phosphationen-Adsorption und dem Katalysatormaterial verstanden werden, um eine zielgerichtete Katalysatorentwicklung für die HTPEM durchführen zu können

14. Literaturverzeichnis

- (1.) A. J. Bard, L. R. (2000). *Electrochemical Methods-Fundamentals and Applications*. New York: John Wiley & Sons.
- (2.) A.J. Bard, L. F. (2000). In *Electrochemical Methods-Fundamentals and Applications*. New York: John Wiley and Sons.
- (3.) Anantaraman, A., & Gardner, C. (1996). *Journal of Electroanalytical Chemistry* , 414, pp. 115-120.
- (4.) Andersson, K. (2004). *Aqueous Processing of WC-Co Powders*. Stockholm.
- (5.) Anoshchenko, J., Tulkeneve, A., & Androsow, A. (1990). Electrode Materials on the Basis of Carbides of Transition Metals. *Bull. of Electrochem* (6), 409-411.
- (6.) Barin, I. (1989). *Thermochemical Data of Pure Substances*. Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft.
- (7.) Beard, B., & Ross, P. (1990). *J. Electrochem. Soc.* , S. 3368.
- (8.) Bertocci, U. (1976). *Mixed Oxides for Fuel Cell Electrode*. U.S. Environmental Protection Agency .
- (9.) Binder, H., Kohling, A., Richter, K., & Sandstede, G. (1964). *Electrochim. Acta* , 255.
- (10.) Bishop, C. (1963). *Corrosion* , 308-314.
- (11.) Bünger, J. (1955). *Werkstoffe und Korrosion* , 370-374.
- (12.) C. A. Reiser, L. B. (2005). A Reverse-Current Decay Mechanism for Fuel Cells. *Electrochemical and Solid-State Letters* (8), pp. A273-A276.
- (13.) Chhina, H., Campbell, S., & Kesler, O. (2007). *J. Power Sources* , 164, 431-440.
- (14.) Chhina, H., Campbell, S., & Kesler, O. (2007). Ex-situ Evaluation of Tungsten Oxide as a Catalyst Support for PEMFC. *J. Electrochem. Soc* , 154, B533-B-539.
- (15.) Cui, X., Shi, J., Chen, H., Zhang, L., Guo, L., Gao, J., et al. (2008). *J. Phys. Chem.B* (154), 12024.
- (16.) Ganesan, R. L. (2006). *J. Power Sources* (157), 217-221.
- (17.) Gmelin. (1951). *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie*. Weinheim: 255.
- (18.) Gruver, G. (1978). The corrosion of carbon black in phosphoric acid,. *Journal of the Electrochemical Society* (125), 1719.
- (19.) H. A. Gasteiger, J. E. (2004). Dependence of PEM fuel cell performance on catalyst loading". *Journal of Power Sources* (127), 162-171.
- (20.) H.A. Gasteiger, S. K. (2005). *App. Catal. B: Environmental* (56), 9-35.
- (21.) J. Zhang, F. H. (2005). *J. Phys. Chem. B* (109), 22701-22704.
- (22.) J.A. Asensio, S. B.-R. (2004). *J. Membrane Sci.* (241), 89-93.
- (23.) J.S. Wainright, J.-T. D. (1995). Acid doped Polybenzimidazoles: A new Polymer Electrolyte. *J. Electrochem. Soc.* (142), 121.
- (24.) Jensen, J., Li, Q., Pan, C., Vestbo, A., Mortensen, K., Petersen, H., et al. (2007 йил August). High Temperature PEM Fuel Cell and the possibility of utilisation of the excess heat for fuel processing. *International Journal of Hydrogen Energy* , 32, pp. 1567-1571.
- (25.) Jeon, M., Daimon, H., Lee, K., Nakahara, A., & Woo, S. (2007). *Electrochem. Comm.* (9), 2692-2695.

- (26.) K.J.J. Mayrhofer, V. J. (2009). *Angew. Chemie. Int. Edit.* (48), 3529-3531.
- (27.) K.-S. Lee, S. J.-K.-E.-J.-H. (2011). *Electrochim. Acta* (56), 8802-8810.
- (28.) Kane, R. (1991). *Chem. Eng. Prog.* , 77-81.
- (29.) Kim, H. (2007). *Electrochim. Acta* (52), 2620.
- (30.) Kinoshita, K. (1988). *Carbon: Electrochemical and Physicochemical Properties*. New York: Wiley.
- (31.) Kreuer. (2000). *Solid State Ionics* , 136-137, pp. 149-160.
- (32.) M. Watanabe, K. T. (1994). *J. Electrochem. Soc.* (41), 1659.
- (33.) Macosko, C. (1994). *Rheology – Principles, Measurements and Applications*. New York: VCH.
- (34.) Marcus, L., & Ahrens, R. (1981). Chemical Resistance of Solid Materials to Concentrated Phosphoric Acid. *Ceramic Bulletin* , 490-493.
- (35.) Mench, M. (2012). *Polymer Electrolyte Fuel Cell Degradation*. Oxford: Academic Press.
- (36.) Ota, K. (2010). Advanced Studies of Polymer Electrolyte Fuel Cells. In V. H. al..
- (37.) P.Staiti, M. M. (2000). *J.Pow.Sources* (90), 231-235.
- (38.) P.Staiti, M. M. (2001). *J. Pow. Sources* (94), 9-13.
- (39.) Pourbaix, M. (1966). *Atlas of Electrochemical Equilibrium of Aqueous Solutions*. Bristol: Pergamon Press.
- (40.) R. R. Adzic, J. Z. (2007). *Top. Catal.* (46), 249-262.
- (41.) R.H. He, Q. L. (2004). *J. Membr. Sci.* (226), 169-184.
- (42.) Rabald, E., & Behrens, D. (1966). *Dechema-Werkstoff-Tabelle*. Frankfurt/Main.
- (43.) Riedel, E. (2004). *Anorganische Chemie*. New York: Walter de Gruyter.
- (44.) Riedel, E. (2004). *Anorganische Chemie*. New York: Walter de Gruyter.
- (45.) S. Chen, H. G. (2010). Platinum Alloy Cathode Catalyst Degradation in Proton Exchange Membrane Fuel Cells. *J. Electrochem. Soc.* (157), A82-A97.
- (46.) S. Koch, J. L. (2007). *J. Phys. Chem. C*: (111), 3744.
- (47.) S.Bose. (2011). *Progress in Polymer Science* (36), 813-843.
- (48.) S.Mitsushima, K.-I. O. (2010). Relationship between degradation of Pt/C and property of electrolyte for PEFCs. *18th World Hydrogen Energy Conference 2010 - WHEC 2010* , pp. 19-24.
- (49.) Savadogo, O., & Beck, P. (1996). Five Percent Platinum-Tungsten Oxide-Based Electrocatalysts for Phosphoric Acid Fuel cell Cathodes. *J. Electrochem. Soc.* , 143 (12), 3842-3846.
- (50.) Schneider, D. F. (n.d.). Retrieved 2013 йил 08-09 from <http://www2.uni-siegen.de/~pciii/PC22.pdf>
- (51.) Scholta, J. (1993). *Experimentelle Untersuchungen zur Material- und Betriebstechnik phosphorsauerer Brennstoffzellen*. Hamburg: Diplomarbeiten Agentur.
- (52.) Seyfried, F. (2007 йил 26-Juni). Die Entwicklung alternativer Antriebe und Treibstoffe zur Lösung von Umweltproblemen und Steigerung der Wettbewerbsfähigkeit der Automobilindustrie. *Österreiches F&E Förderprogramm A3Plus* .

- (53.) Shao, Y., Yin, G., Zhang, J., & Gao, Y. (2006). *Electrochim. Acta* (51), 5853.
- (54.) Shao, Z., Xu, H., & Li, M. H.-M. (2006). *Solid State Ionics*, 177, pp. 779-785.
- (55.) Shim, J., Lee, C.-R., Lee, H., Lee, J., & Cairns, E. (2001). *J. Pow. Sources* (102), 172-177.
- (56.) Skoog, D., & Leary, J. (1996). *Instrumentelle Analytik: Grundlagen, Geräte, Anwendung*. Berlin: Springer.
- (57.) Staxera. (n.d.). Retrieved 2013 йил 20-01 from
http://www.staxera.de/fileadmin/downloads/FAQ/080403_StaxeraFAQ3.0.pdf
- (58.) Strasser, P. (2009). *Rev. Chem. Eng.* (25), 255-295.
- (59.) T. Toda, H. I. (1999). *J. Electrochem. Soc.* (146), 3750.
- (60.) Thostenson, E. (2001). *Composites Science and Technology*, pp. 1899-1912.
- (61.) Tuckerman. (2002). *Nature* (417), 925.
- (62.) U. A. Paulus, A. W. (2002). *J. Phys. Chem. B* (106), 4181.
- (63.) V. Srinivasan, M. R. (1993). *J. Electroanal. Chem.* (357), 201.
- (64.) Vanýsek, P. (2007). *Handbook of Chemistry and Physics 88th Edition*. Chemical Rubber Company.
- (65.) Vielstich, W. G. (2003). *Handbook of Fuel Cells, Fundamentals, Technology and Applications*. New York: J. Wiley and Sons.
- (66.) Wendler, J. T. (2012). *Untersuchungen zur Stabilität und Aktivität von Katalysatoren für Hochtemperatur-Protonenaustauschmembran-Brennstoffzellen*. München: elcomax GmbH.
- (67.) Wendler, j. (2013). *Untersuchungen zur Stabilität und Aktivität von Katalysatoren für Hochtemperatur-Protonenaustauschmembran-Brennstoffzellen*. München.
- (68.) Wise, E. U. (1948). *The Corrosion Handbook*. New York: John Wiley & Sons.
- (69.) Y. Oono, A. S. (2012). Long-Term cell degradation mechanism in high-temperature proton exchange membrane fuel cells., *J:Power Sources* (210), 366-373.
- (70.) Zhang, J., Xie, Z. Z., Ytang, Y., Song, C., Navessin, T. S., Song, D. W., et al. (2006). High Temperature PEM Fuel Cells. *Journal of Power Sources*, 160, 872-891.
- (71.) Zhang, S., Zhu, H., Yu, H., Hou, J., Yi, B., & Ming, P. (2007). *Chin. J. Catal.* (28), 109-111.

15. Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Vergleich der Protonentransportmechanismen von NT und HTPEM (Seyfried, 2007)	8
Abbildung 2: Protonentransportmechanismus in NT-PEM Membranen (Kreuer, 2000)	8
Abbildung 3: Schematische Darstellung der Umverteilung von H_3PO_4 in einer HTPEM MEA während Kaltstartphasen	9
Abbildung 4: Schematischer Aufbau einer 3-Elektroden-Zelle	14
Abbildung 5: Zyklovoltammogramm von Pt auf einem Kohlenstoffträger zur Bestimmung der ECA aus dem H_{upd} Bereich	16
Abbildung 6: CO Stripping von Pt auf einem Kohlenstoffträger zur Bestimmung der ECA aus dem CO-Oxidationspeak	19
Abbildung 7: Darstellung der Reaktionsmechanismen der PtO_2 Reduktion. Bei langsamen Zyklen kommt es zur vermehrten Auflösung von Pt (S.Mitsushima, 2010).	20
Abbildung 8: entwickelte Kathodendegradationsroutine für beschleunigte Degradationsmessungen mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 500 mV/s	20
Abbildung 10: beispielhaftes Ergebnis einer RDE Messung	21
Abbildung 11: Reflexion von Röntgenstrahlen an Netzebenen eines Kristallgitters mit dem Abstand d .	23
Abbildung 12: Beispiel für ein Röntgen-Diffraktogramm, aufgenommen nach dem Zählrohrgoniometer-Verfahren	24
Abbildung 13: Fließkurven von unterschiedlichen Systemen. a.) Newtonsches Verhalten, b.) Strukturviskoses Verhalten, c.) dilatantes Verhalten, d.) pseudoplastisches Verhalten	29
Abbildung 14: Stromdichte-Spannungskennlinie einer Brennstoffzelle mit unterschiedlichen Bereichen	30
Abbildung 15: Darstellung der Impedanz Z , bestehend aus Realteil (E_r) und Imaginärteil (E_c)	31
Abbildung 16: Darstellung eines Ersatzschaltbildes für eine elektrochemische Reaktion. R_s : Ohmscher Widerstand; R_{CT} : Ladungstransfer-widerstand; C_d : Doppelschichtkapazität; Z_w : Warburg Impedanz	32
Abbildung 17: Nyquist Darstellung einer 50 cm^2 HT-PEM EIS Messung bei einer Stromdichte von $0,2 \text{ A/cm}^2$	32
Abbildung 18: in-situ CV einer HTPEM Kathode	34
Abbildung 19: CV von Wolframcarbid $CRC010\mu$ in $0,1 \text{ M HClO}_4$ (30 Zyklen mit 500 mV/s Vorschubgeschwindigkeit)	36
Abbildung 20: Auswertescan von Wolframcarbid in $0,1 \text{ M HClO}_4$ (1 Zyklus, 50 mV/s Vorschubgeschwindigkeit)	36
Abbildung 21: CV von Wolframcarbid $CRC010\mu$ in $0,1 \text{ M HClO}_4$ (30 Zyklen mit 500 mV/s Vorschubgeschwindigkeit)	37
Abbildung 22: CV von Wolframcarbid $CRC010\mu$ in $0,1 \text{ M HClO}_4$ (30 Zyklen mit 50 mV/s Vorschubgeschwindigkeit)	37
Abbildung 23: CO-Stripping von Wolframcarbid $CRC 010\mu$ in $0,1 \text{ M HClO}_4$ (3 Zyklen mit 50 mV/s)	38
Abbildung 24: Vergleich der CVs von chemische behandeltem WC (schwarz) mit dem WC Edukt (rot)	39
Abbildung 25: Ergebnis der Bestimmung des HOR Stromes in Abhängigkeit der Rotationsrate. Schwarz: 600 rpm, Blau: 900 rpm, Rot: 1600 rpm, Grün: 2500 rpm	40
Abbildung 26: REM Aufnahmen von Wolframoxid (C33849) bei 500x Vergrößerung und 1000x Vergrößerung	41
Abbildung 27: CVs vor (schwarz) und nach (grün) Degradationszyklen von WO_3 -XY JM	42
Abbildung 28: Vergleich der CVs von Pt (14 wt%) auf WO_3 -XY-JM (lila und rot) mit Pt (14 wt%) auf WC (schwarz und grün). Markiert ist der durch Pt zusätzlich hervorgerufene Anteil des Hupd Bereiches.	45

Abbildung 29 Auswertungs-CVs von 14 wt % Pt auf WO ₃ -XY-JM (erster Zyklus: schwarz, letzter Zyklus: grün)	45
Abbildung 30: Ergebnisse der Messungen zur Bestimmung der Sauerstoffreduktionsaktivität von Pt auf WO ₃ -XY-JM (rot) und Pt auf WC CRC010u (schwarz)	46
Abbildung 31: CVs der Pt beladenen WC Materialien im CV (rot: Treibacher, schwarz: Wolframhütte)	47
Abbildung 32: Vergleich der CVs von Baytubes C150P (grün), CNT XTF 90 PR (rot) und Future Carbon CNF-PL (schwarz)	49
Abbildung 33: Vergleich von 14 wt% Pt auf CNF HTF 110FF LHT hergestellt mit unterschiedlichen Abscheidemethoden (schwarz: Variante 1 mit NaBH ₄ , rot: Variante 2 mit EG)	51
Abbildung 34: Ergebnis von CO Stripping Experimenten zur Bestimmung der ECA (schwarz: Variante 1 mit NaBH ₄ , rot: Variante 2 mit EG)	52
Abbildung 35: Auswertungs-CV nach je 555 Degradationszyklen (Erster Zyklus: blau, letzter Zyklus: rot)	53
Abbildung 36: CV einer Mischung aus Pt/CNF und Pt/WC	54
Abbildung 37: Messung zur Bestimmung der ORR Aktivität (schwarz; Pt/CNF, Rot: Pt/WC, grün: Pt/CNF//Pt/WC)	55
Abbildung 38: Vergleich der CO-Stripping Messungen (rot: Pt/CNF, schwarz: Pt/CNF//Pt/WC, grün: Pt/WC)	55
Abbildung 39: CV von Pt/CNF (rot) im Vergleich zu Pt/CNF mit beigemengtem WC (schwarz)	56
Abbildung 40: CO Stripping Messungen von Pt/WC (schwarz), Pt/CNF//Pt/WC (grün), Pt/CNF//WC (lila) und Pt/CNF (rot)	57
Abbildung 41: Ergebnisse der ORR Messungen der Katalysatormischungen. Rot: CNF/Pt, schwarz: Pt/CNF//WC, lila: Pt/CNF//Pt/WC, Grün: Pt/WC	58
Abbildung 42: Entmischung der CNT Paste mit geringem CNT Anteil nach zwei Minuten.	62
Abbildung 43: Entmischung der CNT Paste mit erhöhtem Trägermaterialanteil (7 Teile CNTs) nach zwei Minuten.	62
Abbildung 44: Oberflächenaufnahme einer CNT Schicht auf dem GDL mit 5 Teilen PTFE	63
Abbildung 45: beispielhaftes Ergebnis der XRD Untersuchung von Pt beladenen CNT Schichten mit 2 Teilen PTFE in der GDE1	64
Abbildung 47: beispielhafte ex-situ CV Messung einer CNT GDE mit 7 Teilen PTFE	67
Abbildung 46: Zusammenhang zwischen PTFE Gehalt und erhaltene ECA des Katalysators in den CNT Schichten	67
Abbildung 48: TEM Aufnahme von Pt-beladenen XC 72 HSAC (links) und Pt-beladenen CNTs (rechts)	68
Abbildung 49: Oberflächenaufnahme einer CNF Schicht (HTF 150 FF LHT XT) mit einer Beladung von 10 mg/cm ²	69
Abbildung 51: ex-situ CV von CNF basierter GDE	70
Abbildung 50: Zusammenhang zwischen PTFE Gehalt der CNF Pasten und der erhaltenen ex-situ ECA	70
Abbildung 52: TGA einer Wolframoxid basierten GDE	73
Abbildung 54: Abhängigkeit der Zellspannung bei 0,2 A/cm ² mit H ₂ oder Reformat vom Dotiergrad	75
Abbildung 55: Vergleich der Aufnahmefähigkeit der CNT Schichten für H ₃ PO ₄ in Abhängigkeit des PTFE Gehaltes im Vergleich zu HSAC Materialien	76
Abbildung 56: Nyquist Auftragung der Gesamtimpedanzen von CNT basierten MEAs mit unterschiedlichen H ₃ PO ₄ Dotiergraden bei 0,3 A/cm ² im Vergleich zu XC 72 basierten GDEs	76

Abbildung 57: Überblick über die Zellspannungen im Reformat bei CNT basierten MEAs mit unterschiedlichen H ₃ PO ₄ Dotiergraden. Die blaue Linie stellt die Referenz mit XC72 dar.	77
Abbildung 61: Ergebnis der Lebensdauerermessung über ca. 400 h von CNT MEA (blau) im Vergleich zum Standard	78
Abbildung 62: EIS Spektren von CNT basierten MEAs vor (blau) und nach 400 h Dauerbetrieb (grün)	79
Abbildung 63: Entmischung der WO ₃ Bestandteile aus der XC72 Paste. Aus diesem Grund musste die Paste innerhalb weniger Minuten zu einer GDE1 verarbeitet werden.	81
Abbildung 64: Ergebnisse der ORR Aktivitätsbestimmung (grün: ohne Zugabe von WO ₃ , rot: 20 % WO ₃ , schwarz: 35 % WO ₃)	82
Abbildung 65: Einfluss des WO ₃ Gehaltes der Elektrodenschichten auf die Strom-Spannungskennlinie bei 160 °C mit trockenem H ₂ als Anodengas.	83
Abbildung 66: Einfluss des WO ₃ Gehaltes von HTPEM Elektrodenschichten auf die Zellspannung. Rot: Spannung mit Reformat, blau: Spannung mit reinem H ₂ . Die höchste Leistung konnte bei einem Gehalt von 20 wt% erhalten werden.	83
Abbildung 67: in-situ CO Stripping von Anode (grün) und Kathode (rot) von 50 % WO ₃ in Anoden und Kathodenschicht	84
Abbildung 69: Nyquist Auftragung der EIS Spektren bei 0,3 A/cm ² für 50 % WO ₃ haltige Elektroden im Vergleich zur Referenz	85
Abbildung 68: In-situ CV Messung der 50 % WO ₃ MEA. Grün: Anode, Rot: Kathode	85
Abbildung 70: Aufnahme einer reinen WO ₃ Paste mit der Zusammensetzung aus Tabelle 22.	86
Abbildung 71: XRD Pattern von Pt-beladenen WO ₃ Schichten (rot) und nicht Platin beladenen WO ₃ Schichten (schwarz). Blau sind die lt. Datenbanken zu erwartenden Werte für Pt-Reflexe dargestellt.	87
Abbildung 72: Beschleunigter ex-situ Degradationstest von Pt auf WO ₃ in der Elektrode abgeschlossen	88
Abbildung 73: CMC haltige WO ₃ Paste nach dem Dispergieren. Es kommt zur Ausbildung einer gelartigen Konsistenz	89
Abbildung 74: Theorie zur Abschirmung der elektrostatischen Wechselwirkung zwischen WO ₃ Partikeln (Andersson, 2004).	90
Abbildung 75: Fließkurven von WO ₃ /CMC haltigen Pasten im Vergleich mit CMC freier HSAC Paste	91
Abbildung 76: SSKs von CMC haltigen WO ₃ Anoden mit synthetischem Reformat als Brenngas	91
Abbildung 77: Vgl. der Impedanzspektren von HSAC und CMC stabilisierten WO ₃ Anoden	92
Abbildung 78: 250 h Test von WO ₃ Anode mit optimiertem CMC Gehalt	92
Abbildung 79: SSKs von WO ₃ basierten Anoden mit 7,8 mg/cm ² und 2,1 mg/cm ² Schichtbeladung im Reformat und im H ₂ Betrieb	93
Abbildung 82: Einfluss des Gehalts von Ammoniumcarbonat auf H ₂ und Reformat-SSK. Eine Erhöhung und Verringerung führte zu schlechterer Leistung	94
Abbildung 83: REM Aufnahme einer WO ₃ basierten GDE1 (ohne Pt)	95
Abbildung 84: Ausschnitt der REM Aufnahme einer WO ₃ basierten GDE1 (ohne Pt) aus Abbildung 84	95
Abbildung 85: REM Aufnahme der Oberfläche von WO ₃ basierten GDEs mit Pt nach H ₂ Reduktion der Katalysatorvorstufe	96
Abbildung 86: TEM Aufnahme einer Pt haltigen GDE1 nach Abkratzen der Elektrodenschicht vom GDL mit unterschiedlichen Auflösungen. Rot markiert ist der vergrößerte Probenbereich dargestellt.	97

Abbildung 87: Beugungsbild der WO ₃ basierten GDE	98
Abbildung 88: 700 h Test bei 0,2 A/cm ² mit reinem H ₂ an der Anode bei einer Zelltemperatur von 160 °C	99
Abbildung 89: Start-Stopp Zyklentest einer WO ₃ haltigen MEA mit H ₂ /Luft	100
Abbildung 90: Vergleich der H ₂ SSKs vor und nach dem Start-Stopp Test	100
Abbildung 91: Anoden CV der WO ₃ basierten MEA nach dem Start-Stopp Test	101
Abbildung 92: Kathoden CV der WO ₃ basierten MEA nach dem Start-Stopp Test	101
Abbildung 93: Nyquist Auftragung der EIS Messung der WO ₃ MEA nach dem Start-Stopp Test (rot) im Vergleich zu einer neuen HSAC basierten MEA.	102
Abbildung 94: Bestimmung der Tafelsteigung der WO ₃ basierten MEA nach den Start-Stopp Zyklen	103
Abbildung 95: REM Aufnahme der MEA nach dem Start-Stopp Zyklentest	103
Abbildung 96: EDX Linescan entlang der in der REM Aufnahme weiß eingezeichneten Linie mit Startpunkt in der unteren Bildhälfte im Anoden GDL	104
Abbildung 97: XRD Messung einer WO ₃ Schicht ohne Pt, substrahiert von der Pt beladenen WO ₃ Schicht, nach den Start-Stopp Zyklen.	105
Abbildung 98: Ergebnisse des photoelektronenspektroskopischen Experiments von frischer Pt/WO ₃ Probe (Blau), Pt/WO ₃ nach Start-Stopp (lila) und nach dem Dauerbetrieb bei konstanter Last (rot).	105
Abbildung 99: Vorgänge während Start-Stopp Zyklen ohne Inertisierung der Anode oder der Kathode.	106
Abbildung 100: postulierte Funktionsweise von WO ₃ basierten Trägern, die zur verringerten Zyklendegradation führt.	106
Abbildung 101: schematische Darstellung des hergestellten Elektrodenaufbaus zur Leitfähigkeitsbestimmung von WO ₃	108
Abbildung 102: DC Widerstand der 50 cm ² Elektrodenanordnung mit WO ₃ als H ₃ PO ₄ Matrix und unterschiedlichen Anodengasen	109
Abbildung 103: Lebensdauertest von WO ₃ basierten Anoden (grün) im Vergleich zum HSAC Standard	110
Abbildung 104: 1 kHz AC Widerstandsanstieg der Referenz und der WO ₃ haltigen MEA im Stackbetrieb	110
Abbildung 105: kontrollierte Abschaltung des Test-Stacks nach ca. 1000 h Laufzeit mit reformierten Methanol	111
Abbildung 106: Bestimmung der offenen Klemmenspannung nach 2000 h Laufzeit im Stack.	112
Abbildung 107: Draufsicht auf WO ₃ basierte MEA auf Anoden-Gasdiffusionsschicht. Die dem H ₂ Gasraum zugekehrte GDL Seite und die Randverstärkung sind sichtbar.	112
Abbildung 108: Detail der Randverstärkung der WO ₃ basierten MEA nach dem Dauerbetrieb	113
Abbildung 109: Abhängigkeit der Zellspannung im Betriebspunkt von der Platin Beladung mit Wasserstoff (blau) und synthetischem Reformat (rot) an der Anode	115
Abbildung 110: Realteile der Widerstände bei unterschiedlichen Frequenzen aus EIS Messungen. Nur bei 5 kHz und 50 mHz steigt der Widerstand mit Verringerung der Pt-Beladung an	116
Abbildung 111: Abhängigkeit der Tafel-Steigung von der Platin-Beladung der Kathode	117
Abbildung 112: Schematische Darstellung der Stabilisierung von Pt-M Katalysatoren durch Leaching. Dabei entsteht durch die Säurebehandlung eine Pt-reiche Schutzschicht an der Oberfläche (Core-Shell Partikel)	119

Abbildung 113: CV von metallischem Co-Nanopartikeln in 0,1 M KOH	123
Abbildung 114: Vergleich der spezifischen Aktivitäten von unterschiedlichen Katalysatoren.	125
Abbildung 115: Beschichtungsanlage zur Aufbringung der PtCo haltigen Imprägnierlösung auf die GDE1	125
Abbildung 116: Oberfläche der PtCo beladenen GDE nach Auswaschen und Trocknen.	126
Abbildung 117: Ergebnis der XRD Messung des PtCo Katalysators.	127
Abbildung 118: CV von PtCo/C in 0,1 M KOH-Elektrolytlösung. Der Co Oxidations- und Reduktionspeak ist klar erkennbar.	127
Abbildung 119: CV von Pt-Co/C in 0,1 M HClO ₄ -Elektrolytlösung	128
Abbildung 120: Ergebnis der RDE Messung des PtCo Katalysators	128
Abbildung 121: Stromdichte/Spannungs-Kennlinie der PtCo haltigen MEA mit H ₂ bzw. synthetischem Reformat an der Anode	129
Abbildung 122: Nyquist Auftragung der Impedanzmessung der PtCo MEA während Konditionierung und Referenz	130
Abbildung 123: Kathoden in-situ CV der PtCo MEA (Rot) im Vergleich zur Referenz (blau)	131
Abbildung 124: Nyquist-Auftragung der H ₃ PO ₄ geleachten PtCo MEA (rot) im Vergleich zur elcomax-STD-MEA (blau)	133

18. Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Eigenschaften der von Wolframhütte angebotenen Wolframcarbide	35
Tabelle 2: Eigenschaften der Wolframcarbidsorten der Treibacher AG	35
Tabelle 3: Eigenschaften lt. Datenblatt von WO ₃ XY JM der Firma Wolframhütte	40
Tabelle 4: Eigenschaften lt. Datenblatt der Wolframoxid-Angebote von Treibacher	41
Tabelle 5: Ergebnisse der ORR Messungen bei 0,9 V aus Abbildung 30	46
Tabelle 6: Aus dem H _{UPD} Bereich errechnete Platin-Oberflächen der unterschiedlichen WO ₃ Proben	47
Tabelle 7: Ergebnisse der ORR Messung von Pt auf WC (Treibacher)	47
Tabelle 8: Eigenschaften der Baytubes C150P	48
Tabelle 9: Eigenschaften der ausgewählten Materialien von C-Polymeren	49
Tabelle 10: Daten aus der Bestimmung der Sauerstoffreduktionsreaktion bei 0,9 V	51
Tabelle 11: ECA, ORR Aktivität @ 0,9 V und Degradationswerte der nanostrukturierten Katalysator / Katalysatorträgerverbunde	54
Tabelle 12: Übersicht der Aktivitäten der hergestellten Katalysatoren	59
Tabelle 13: Vorgehensweise der Standard-Pastenherstellung für HTPEM Elektroden	61
Tabelle 14: Einfluss des PTFE Gehaltes der GDE1 auf die Porengrößen und das freie Porenvolumen	63
Tabelle 15: Einfluss des PTFE Gehaltes auf die ex-situ ECA und ORR Aktivität	66
Tabelle 16: Versuche zur Schichtherstellung mit CNF als Trägermaterial	69
Tabelle 17: Temperaturbereiche aus den TGA Messungen mit den Gewichtsabnahmen und den identifizierten Schichtkomponenten	71
Tabelle 18: Restmassen nach den TGA Untersuchungen bei 900 °C der einzelnen CNF und CNT Typen	72
Tabelle 19: Vergleich des H ₃ PO ₄ Austrages in das Abgaskondensat	79
Tabelle 20: Komponenten der ersten WO ₃ haltigen Elektrodenpaste im Vergleich zur Standard-HSAC Paste	81
Tabelle 21: Überblick über die erhaltenen ex-situ Kenndaten der WO ₃ haltigen Elektrodenschichten	82
Tabelle 22: Zusammensetzung der reinen WO ₃ Paste	86
Tabelle 23: Schichtdicken beim Rakeln von WO ₃ Pasten auf GDL	87
Tabelle 24: Übersicht über die Optimierung der Abscheideparameter der WO ₃ Schichten in Hinblick auf die ECA	88
Tabelle 25: Zusammensetzung der Pt-haltigen Stammlösung	124
Tabelle 26: Zusammensetzung der Co-haltigen Stammlösung	124

Tabelle 27: Ergebnisse der Elementanalyse im Vergleich zur erwarteten Menge	126
Tabelle 28: Ergebnisse der Legierungsgrad-Berechnung für den PtCo Katalysator mittels Vegard'scher Regel	127
Tabelle 29: Ergebnis der RDE Messung	129
Tabelle 30: Ergebnis des ex-situ Stabilitätstests des PtCo Katalysator	131
Tabelle 31: Ergebnis der ex-situ Stabilitätsmessung der H ₃ PO ₄ behandelten PtCo Elektrode	132