

Layer impregnation method

-

ein neues Verfahren zur Herstellung von Katalysatorschichten für Brennstoffzellen

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

von
Diplom-Physiker
Martin Batzer

Saarbrücken
2012

Tag des Kolloquiums: 19. Oktober 2012
Dekan: Prof. Dr. Wilhelm F. Maier
Berichterstatter: Prof. Dr. R. Hempelmann
Prof. Dr. R. Clasen
Vorsitz: Prof. Dr. M. Springborg
Akad. Mitarbeiter: Dr. A. Rammo

Kurzzusammenfassung

Diese Arbeit beschreibt die „layer impregnation method“, ein neuartiges Verfahren zur Herstellung von Katalysatorschichten für Brennstoffzellen. Bei dieser Methode wird zunächst eine Elektrodenschicht aus einem Katalysatorträger erzeugt, welche dann mit einer katalysatorprecursorhaltigen Lösung imprägniert wird. Durch anschließende chemische Abscheidung bilden sich direkt in der Elektrodenschicht Katalysatorpartikel aus, die auf dem Katalysatorträger anhaften - so entsteht die einsatzbereite Katalysatorschicht.

Nach dem Nachweis der prinzipiellen Durchführbarkeit des Konzeptes wurde untersucht, in welchem Maß die unterschiedlichen Prozessparameter die Qualität der Katalysatorschicht beeinflussen, und ob über das Verfahren Katalysatorschichten von wettbewerbsfähiger Qualität erzeugt werden können. Tatsächlich konnten Leistung und Lebensdauer des Industriestandards für Direkt-Methanol-Brennstoffzellen erreicht werden, wobei die Edelmetallbeladung sogar um etwa 25% verringert werden konnte. Auch für die Hochtemperatur-PEM-Brennstoffzelle wurde die firmeninterne Referenz mit etwa 20% geringerer Edelmetallbeladung an Leistung übertroffen. Neben geträgerten Platinkatalysatoren wurden auch geträgerte PtRu-Katalysatoren sowie PtPd-Katalysatoren unterschiedlicher Zusammensetzung hergestellt und untersucht. Besonders intensiv wurde dabei der Einsatz von PtPd-Katalysatoren auf der DMFC-Kathode untersucht.

Abstract

This work describes the „layer impregnation method“, a new fabrication process for catalyst layers for fuel cells. Using this process first an electrode layer is made using catalyst carrier, which is then impregnated with a solution containing catalyst precursor. During the following chemical deposition catalyst particles are created directly within the electrode layer, attached to the catalyst carrier - the final catalyst layer emerges.

After proofing the concept the influence of different process parameters on the quality of the catalyst layer was investigated, and it was examined if the process allows for fabrication of competitive catalyst layers. Indeed, for the direct methanol fuel cell the industry standard's power and lifetime have been reached while reducing the precious metal content by 25%. Also for the high temperature PEM fuel cell technology our company-internal reference was outperformed using 20% less precious metal.

Besides supported platinum catalyst also supported PtRu-catalysts and PtPd-catalyst of different composition were manufactured and examined. Especially the use of PtPd-catalysts on the DMFC cathode was studied intensively.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	7
2	Grundlagen	13
2.1	Aufbau der DMFC	13
2.2	Funktion der DMFC	15
2.3	Konventionelle Herstellung der Katalysatorschicht	17
2.4	Alternative Herstellungsverfahren	19
3	Layer impregnation method	23
3.1	Verfahren	23
3.2	Konzept	25
3.3	Praktische Überlegungen und Limitierungen	26
3.4	Vorteile	27
4	Untersuchungsmethoden	29
4.1	In-situ-Untersuchungsmethoden	29
4.1.1	Einzelzellenmessung	29
4.1.1.a	Potentialmessungen	29
4.1.1.b	Massentransportmessung	32
4.1.2	Langzeitmessung	35
4.2	Ex-situ-Untersuchungsmethoden	38
4.2.1	Elektrochemische Untersuchungen	38
4.2.1.a	Probenpräparation	39
4.2.1.b	ECA-Messung und Degradationsuntersuchung	39
4.2.1.c	ORR-Messung	39
4.2.2	Physikalische Untersuchungsmethoden	40
4.2.2.a	Raster-Elektronen-Mikroskopie	40
4.2.2.b	Transmissions-Elektronen-Mikroskopie	41
4.2.2.c	Röntgenbeugung	41
5	Präparativer Teil	43
5.1	Herstellung der GDE1	43
5.2	Imprägnierung	44
5.3	Chemische Abscheidung	48
5.4	MEA-Herstellung	50
6	Ergebnisse: Prozessparameter der Katalysatorsynthese	51
6.1	Vorversuche	51
6.2	Erste Katalysatorschichten	53
6.2.1	Kathode	53
6.2.2	Anode	56
6.3	Imprägnierprozess	58
6.3.1	Imprägniermethode	60

6.3.2	Einfluss der Imprägnierlösungskonzentration	62
6.3.2.a	Kathode	64
6.3.2.b	Anode	69
6.3.3	Einfluss des Lösemitteltyps	70
6.3.3.a	Kathode	71
6.3.3.b	Anode	72
6.3.4	Einfluss des Katalysatorprecursors	73
6.4	Abscheideprozess	75
6.4.1	Abscheidetemperatur	75
6.4.1.a	Kathode	75
6.4.1.b	Anode	76
6.4.2	Homogenität der Katalysatorqualität	77
6.4.3	Trocknungszeit vor Einbau	81
6.4.4	Trocknungszeit nach Einbau	83
6.4.5	Trocknungsgeschwindigkeit	84
6.4.6	Befeuchtung der Abscheidegase	85
6.4.6.a	Kathode	85
6.4.6.b	Anode	87
7	Ergebnisse: Weiterführende Versuche	89
7.1	Variation der GDE1	89
7.1.1	Variation des Rußtypes	90
7.1.1.a	Kathode	91
7.1.1.b	Anode	93
7.1.2	Variation des Nafionanteils	93
7.1.2.a	Kathode	93
7.1.2.b	Anode	95
7.2	Variation der Katalysatorbeladung	96
7.2.1	Kathode	96
7.2.2	Anode	101
7.2.3	Diskussion	102
7.3	Pt-Pd-Katalysatoren für die DMFC-Kathode	103
7.3.1	Einleitung	103
7.3.2	Probenübersicht und Herstellung der Proben	103
7.3.3	Physikalische ex-situ Charakterisierung	104
7.3.4	Elektrochemische ex-situ Charakterisierung	107
7.3.5	Performance-Ergebnisse aus dem Einzelzellteststand	109
7.3.6	Massentransportmessungen	114
7.4	Kurzübersicht Entwicklungsfortschritt	117
7.5	Anwendung des Verfahrens auf HT-PEM	118
8	Zusammenfassung	119

Kapitel 1

Einleitung

Das Prinzip der Brennstoffzelle ist seit etwa 170 Jahren bekannt: Professor Christian Friedrich Schönbein veröffentlichte in der Januar-Ausgabe des „Philosophical Magazine“ von 1839 eine wissenschaftliche Mitteilung unter dem Titel „On the Voltaic Polarisation of certain Solid and Fluid Substances.“ [1]¹. Im beschriebenen Experiment wurde ein schwefelsaures Elektrolytbad durch eine Membran in zwei Bereiche unterteilt. In den ersten Bereich wurde Wasserstoff eingeleitet, im zweiten Bereich enthielt der Elektrolyt Sauerstoff aus der Umgebungsluft. Zwischen zwei in die beiden unterschiedlichen Bereiche getauchten Platindrähten floß ein messbarer Strom, der bei Verwendung von Silber- oder Golddrähten jedoch nicht zu beobachten war. Schönbein schlussfolgerte aufgrund der bekannten katalytischen Eigenschaft des Platins, dass in seinem Aufbau Wasserstoff und Sauerstoff mit den Platinelektroden reagieren, und dies einen Stromfluss zwischen den Elektroden verursacht. Dies gibt das Prinzip einer Wasserstoff-Brennstoffzelle wieder.

Praktisch zeitgleich beschrieb Sir William Robert Grove ein sehr ähnliches Experiment. Im Gegensatz zu Schönbein führte Grove jedoch die Reaktionsprodukte Sauerstoff und Wasserstoff in der Gasphase und nicht in gelöster Form zu, und beobachtete neben dem Stromfluss die Aufzehrung der Gase. Seine Ergebnisse präsentierte er ebenfalls im „Philosophical Magazine“, nur einen Monat später als Schönbein [2]. In seinem Artikel „On Voltaic Series and the Combination of Gases by Platinum“² behandelt er zwei unterschiedliche Themen, wobei sich der wesentlich wichtigere Teil kurioser Weise im postscriptum befindet: Offensichtlich fügte Grove seiner ursprünglichen Arbeit über die Spannungsreihe nach deren Fertigstellung einen zweiten Teil hinzu. Vermutlich wollte er die dort beschriebenen Ergebnisse möglichst rasch veröffentlichen, und wählte dazu diesen Weg. Bei Grove sind zwei über ein Galvanometer verbundene Platinbleche teilweise in ein schwefelsaures Elektrolytbad getaucht. Die aus dem Bad ragenden Bereiche der Platinbleche konnte mit Gas beaufschlagt werden. Wurde eines der Platinbleche mit Sauerstoff und das andere zeitgleich mit Wasserstoff versorgt, so floß ein messbarer Strom zwischen den beiden Platinblechen, während die Gase verbraucht wurden. Grove interpretierte die Beobachtung korrekter Weise als Umkehrung der Elektrolyse. Er konstruierte und betrieb folglich die erste „echte“ Brennstoffzelle der Geschichte, und hielt diese bereits über 24 Stunden in Betrieb.

¹Dieser Artikel ist beispielsweise im „Internet Archiv“ unter der Adresse <http://www.archive.org/details/londonedinburghp143lond> kostenfrei zugänglich. Er gewährt einen äußerst interessanten Einblick in die damalige Zeit und deren naturwissenschaftlichen Kenntnisstand. Schönbein sieht die Bedeutung seiner Beobachtungen in der Bestätigung der damals heftig umstrittenen „theory of galvanism“: Er stellt in seinen Experimenten fest, dass ein Ladungstransport durch die *Reaktion* von Sauerstoff bzw. Wasserstoff an den Elektroden entsteht, und nicht durch den reinen *Kontakt* der Elektroden mit den gelösten Gasen.

²Dieser Artikel ist ebenfalls unter der in Fußnote 1 angegebenen Web-Adresse frei verfügbar.

Sein humoristisch wirkender Schlusssatz könnte auch heute noch als Motto der Brennstoffzellenforschung gelten: „I hope, by repeating this experiment in series, to effect decomposition of water by means of its composition.“ Grove äußerte damit die Hoffnung, durch eine Serienschaltung von mehreren Zellen die Elektrolyse von Wasser betreiben zu können, indem er Wasser (als Abwasser einer Brennstoffzelle) erzeugt. Im übertragenen Sinn möchte Grove seinen Brennstoffzellenaufbau so verbessern, dass dieser als praktisch nutzbare Stromquelle verwendet werden kann. Diese verallgemeinerte Zielsetzung gilt bis heute für die Brennstoffzellenforschung und -entwicklung, da dieser Technologie bislang keine Erschließung eines Massenmarktes gelang.

Grove erreichte sein Ziel: In der Februar-Ausgabe des „Philosophical Magazine“ 1842 veröffentlichte er einen Artikel zum Thema „On a Gaseous Voltaic Battery“, in dem er die Serienschaltung von bis zu 26 Einzelzellen zu einer „Gasbatterie“ beschrieb [3]. Damit gelang ihm die Elektrolyse von Wasser durch die gleichzeitige Erzeugung von Wasser. Grove prägte hierbei nicht nur die lange gebräuchliche Bezeichnung der „Gasbatterie“, sondern verwendete zur Verbesserung seiner 1839 beschriebenen Einzelzelle zwei bis heute verfolgte Konzepte: Er erkannte, dass die Reaktion nur an den Berührungspunkten von Katalysator, Elektrolyt und Brennstoff stattfindet³. Diese Grenzfläche wird heute als 3-Phasen-Zone bezeichnet, siehe z.B. [6, S. 891]. Grove maximierte die 3-Phasen-Zone in seinem Aufbau 1842, indem er die Oberfläche der verwendeten Platinelektroden durch galvanische Platinierung vergrößerte. Die maximale Ausnutzung der 3-Phasen-Zone in der Katalysatorschicht und die Vergrößerung der elektrochemisch aktiven Oberfläche (ECA) der Katalysatoren sind bis heute Optimierungsziele der Katalysator- bzw. Katalysatorschichtherstellung [6, S. 893 ff.].

Im Laufe der Zeit entwickelten sich aus Groves Gasbatterie verschiedene Typen der Brennstoffzelle. Es existieren heute u.a. auch Brennstoffzellen, die Alkohol anstelle von Wasserstoff umsetzen, wie die Direkt-Methanol-Brennstoffzelle (DMFC). Eine gute Übersicht der verschiedenen Brennstoffzellentypen ist in [7] zu finden. Allen Brennstoffzellentypen ist jedoch der grundsätzliche Aufbau gemein: Jede Brennstoffzelle beinhaltet zwei katalytisch aktive Elektroden, meist in der Form von dünnen (wenige μm bis 100 μm) Filmen, welche durch eine ionenleitende Membran oder eine ionenleitende Separatorschicht flächig miteinander verbunden sind. Dieser Verbund stellt die zentrale Komponente einer Brennstoffzelle dar, und wird als MEA bezeichnet, was für Membrane-Electrode-Assembly steht. Werden die Elektroden mit den Reaktanden (z.B. Wasserstoff und Sauerstoff) beaufschlagt, so stellt sich eine elektrochemische Potentialdifferenz zwischen den beiden Elektroden ein, welche zur Erzeugung von elektrischer Energie genutzt werden kann. Dabei wandelt die Brennstoffzelle chemische in elektrische Energie um, indem sie Reaktionsmedien (Wasserstoff und Sauerstoff beim bekanntesten Brennstoffzellentyp) verbraucht. In einem Brennstoffzellensystem werden i.d.R. mehrere solcher MEAs in Reihe geschaltet, um eine höhere Gesamtspannung zu erzielen.

³Die mathematische Grenze der drei Komponenten/Phasen ist linienförmig. Physikalisch ist dies natürlich nicht möglich, vgl. [4,5]. Daher ist auch die Verwendung der Begriffe Grenzfläche oder 3-Phasen-Zone legitim.

Dass die Brennstoffzellentechnologie trotz ihrer langen Geschichte bislang nur eine sehr geringe technische Verbreitung gefunden hat, liegt neben der Treibstoffproblematik an den hohen Investitionskosten für Brennstoffzellensysteme. Ein Grund für die hohen Kosten des Systems liegt dabei in den Kosten für die MEAs. Daher ist die Optimierung der MEA sowohl von Seiten der Material- als auch der Prozessentwicklung zentraler Bestandteil der Brennstoffzellenforschung und -entwicklung. Die vorliegende Arbeit leistet einen Beitrag hierzu, da sie ein zuvor noch nicht beschriebenes Verfahren zur Herstellung von Katalysatorschichten für Brennstoffzellen untersucht, welches in Anlehnung an bereits existierende Verfahren als „layer impregnation method“ bezeichnet wird (vgl. Kapitel 3). Das Verfahren ist produktionstechnisch sehr vielversprechend, da auf technisch aufwändige Schritte verzichtet wird, ein hervorragender Edelmetallnutzungsgrad erreicht werden kann, und sogar die Möglichkeit zur Rollenfertigung der Katalysatorschicht gegeben ist. Dabei kann selbst die Katalysatorsynthese in den Rollenprozess integriert werden, so dass der gesamte Prozess äußerst kompakt wird, was einen großen Vorteil gegenüber anderen bekannten Herstellungsmethoden darstellt.

Das Verfahren besteht in der hier beschriebenen Ausführung darin, dass zunächst ein Vorläufer der Katalysatorschicht erzeugt wird, der bereits die Morphologie der Katalysatorschicht aufweist, jedoch noch nicht mit dem katalytisch aktiven Material ausgerüstet ist. Diese Vorläuferschicht besteht i.d.R. aus einem Katalysatorträger wie dem in der Brennstoffzellenforschung weit verbreiteten Industrieruß „Vulcan XC72“ und einem Polymerelektrolyten wie Nafion. Die Vorläuferschicht ist porös und kann mit einer Lösung imprägniert werden, welche einen Katalysatorprecursor enthält. Durch anschließend erhöhte Temperatur soll das Lösemittel verdunsten und sich der Katalysatorprecursor im Inneren der Vorläuferschicht auf der Oberfläche des Katalysatorträgers niederschlagen, wo er durch ein gasförmiges Reduktionsmittel wie Wasserstoff zum metallischen Katalysator reduziert wird. So entsteht aus der Vorläuferschicht die funktionsfähige Katalysatorschicht.

Zu Beginn der Arbeit war zwar bekannt, dass die einzelnen Schritte wie „Herstellung einer Lösung aus einem Katalysatorprecursor“, „Imprägnierung einer Elektroden-schicht mit einer Katalysatorprecursor enthaltenden Lösung“ und „chemische Abscheidung von Katalysatorprecursoren durch Wasserstoff“ generell möglich sind, jedoch war die Kombination dieser verschiedenen Schritte noch nie untersucht worden. Daher musste zunächst die generelle Durchführbarkeit des Verfahrens überprüft werden, insbesondere war die Frage zu beantworten, ob die chemische Abscheidung bei Temperaturen durchführbar ist, welche den in der Elektroden-schicht enthaltenen Polymerelektrolyten nicht schädigen, und in welchem Zeitrahmen diese Abscheidung stattfindet.

Der größte Teil der Arbeit beschäftigt sich daraufhin mit der Frage, ob mit dem Verfahren bei geeigneter Durchführung kommerziell wettbewerbsfähige Katalysatorschichten erzeugt werden können - dies ist keineswegs selbstverständlich, da die Optimierung der konventionellen Verfahren bereits über viele Jahre oder sogar Jahrzehnte betrieben wurde, vgl. z.B. [6, S. 893 ff.]. Die wichtigste Charakterisierungsmethode für Katalysatorschichten ist dabei der Einsatz in einer Brennstoffzelle. Dazu werden die Katalysatorschichten zu MEAs weiterverarbeitet und anschließend in einem Brennstoffzellenteststand oder einem Brennstoffzellensystem betrieben. Die dabei ermittelte Leistungsfähigkeit einer MEA hängt jedoch

von einer Vielzahl von Faktoren ab, wie der Katalysatorqualität, der Anbindung der Katalysatoren an die Drei-Phasen-Zone, den Stofftransporteigenschaften der Elektroden und der Leitfähigkeit von Membran und Katalysatorschicht. Daher wurden neben der Charakterisierung der Katalysatorschichten als Teil einer MEA ergänzende Untersuchungen durchgeführt, welche explizite Aussagen über den in der Katalysatorschicht enthaltenen Katalysator erlauben. Ein zentrales Merkmal ist dabei die Größe der Katalysatorpartikel: Je kleiner die Partikel sind, desto höher ist ihre massenspezifische Oberfläche, durch die sie ihre katalytische Funktion ausüben. Stand der Technik ist ein Partikeldurchmesser von wenigen Nanometern, wobei die Anzahl der Atome pro Partikel bereits überschaubar ist: Bei einem in dieser Arbeit erreichten Partikeldurchmesser von 1,8 nm befinden sich nur noch etwa 400 Atome in einem Katalysatorpartikel.⁴

Um schließlich möglichst hochwertige Katalysatorschichten zu erhalten, wurde in Kapitel 6 zunächst der eigentliche Prozess der Katalysatorsynthese untersucht. Dabei wurden die Prozessparameter der Imprägnierung sowie der chemischen Abscheidung variiert und die Auswirkungen auf die Katalysatorschicht analysiert. Nachdem diese Prozessschritte ausreichend untersucht waren, wurden mit einer nun festgelegten Prozedur der Katalysatorsynthese weitere Versuche durchgeführt, um die Leistungsfähigkeit und die Haltbarkeit der Katalysatorschichten weiter zu verbessern. Dabei zeigte sich erwartungsgemäß, dass auch die Beschaffenheit der Vorläuferschicht einen großen Einfluss auf die Qualität der herzustellenden Katalysatorschicht besitzt, vgl. Abschnitt 7.1. Die Vorläuferschicht beeinflusst durch die Größe ihrer inneren Oberfläche die Katalysatorsynthese, zudem bestimmt sie durch ihre Morphologie und Oberflächeneigenschaften die Stofftransporteigenschaften innerhalb der Katalysatorschicht.

Wird derselbe Typ Vorläuferschicht nun mit unterschiedlichen Mengen an Katalysator ausgerüstet, so ist der Unterschied in der Leistungsfähigkeit der entstehenden Katalysatorschichten genau auf die unterschiedliche katalytische Aktivität zurückzuführen, da alle weiteren Eigenschaften der Katalysatorschichten identisch sind. Entsprechende Versuchsreihen zur Katalysatorbeladung wurden in Abschnitt 7.2 durchgeführt. Dabei zeigte sich eine erstaunlich geringe Abhängigkeit der Leistungsfähigkeit der Katalysatorschicht von ihrem Edelmetallgehalt, was eine sehr vielversprechende Perspektive für die kommerzielle Vermarktung darstellt.

Ebenso wie die Katalysatormenge kann auch der Katalysatortyp unabhängig von den Stofftransporteigenschaften der Katalysatorschicht variiert werden, was einen sehr sauberen Vergleich unterschiedlicher Katalysatortypen erlaubt. So wurde in einem umfangreichen Kapitel der Einsatz von Legierungskatalysatoren aus Platin und Palladium auf der DMFC-Kathode untersucht. Insbesondere wurde geprüft, ob hierbei eine sogenannte Methanol-Toleranz auftritt: Methanol-tolerante Katalysatoren setzen Methanol nicht um, welches im Betrieb einer DMFC ungewollt auf die Kathode permeiert. Dieses führt dort z.B. bei reinen Platinkatalysatoren zur Bildung eines Mischpotentials zwischen Methanol- und Sauerstoffpotential. Bei Methanol-toleranten Katalysatoren wird das Methanol nicht umgesetzt, sondern verlässt die Kathode im Abgasstrom, so dass das Kathodenpo-

⁴Die Gitterkonstante von Platin beträgt etwa 0,392 nm, und in der Elementarzelle des Platingitters (fcc) befinden sich 4 Atome. Bei einem Partikeldurchmesser von 1,8 nm sind also etwa $4 \cdot \left(\frac{1,8}{0,392}\right)^3 \approx 400$ Platinatome in einem Partikel vorhanden.

tential nur von den Überspannungen der Sauerstoffreduktion abgesenkt wird. Bei gleichbleibender Überspannung der Sauerstoffreduktion wird daher bei Verwendung Methanol-toleranter Katalysatoren das Kathodenpotential und somit die Zellspannung erhöht. Es wurde gezeigt, dass die Aktivität der untersuchten Legierungskatalysatoren gegenüber der Methanoxidation zwar geringer ist als die Aktivität reiner Platinkatalysatoren, jedoch wird das permeierende Methanol dennoch praktisch quantitativ auf der Kathode umgesetzt, dementsprechend ergab sich kein Vorteil dieser Legierungskatalysatoren gegenüber reinen Platinkatalysatoren.

Der Ergebnisteil wird abgeschlossen mit einer Kurzübersicht des Entwicklungsfortschrittes. Am Ende der vorgestellten Untersuchungen konnten Leistung und Lebensdauer des Industriestandards für Direkt-Methanol-Brennstoffzellen bei gleichzeitig um etwa 25% verringerter Edelmetallbeladung erreicht werden, ein sehr zufriedenstellendes Ergebnis. Das Verfahren konnte zudem für eine weitere Brennstoffzellentechnologie erfolgreich eingesetzt werden: Es wurden Hochtemperatur-PEM-MEAs aus Katalysatorschichten erzeugt, die mit der layer impregnation method hergestellt worden waren. Dabei konnte die firmeninterne Referenz mit etwa 20% geringerer Edelmetallbeladung an Leistung deutlich übertroffen werden.

Kapitel 2

Grundlagen

Da die Arbeit zum größten Teil die Anwendung der layer impregnation method auf die Herstellung von Katalysatorschichten für Direkt-Methanol-Brennstoffzellen beschreibt, gibt das folgende Kapitel eine kurze Einführung in den Aufbau und die Funktionsweise dieser speziellen Brennstoffzelle. Für weiterführende Information sei beispielsweise auf [7] und [8] verwiesen. Anschließend werden bisher in der Literatur bekannte Herstellungsverfahren für Katalysatorschichten vorgestellt, die beispielsweise auch in [6, S. 371, S. 447 ff. und S. 889 ff.] oder [9, S. 433 ff.] beschrieben sind.

2.1 Aufbau der DMFC

Die DMFC gehört zur Gruppe der PEM-Brennstoffzellen, bei denen eine protonenleitende Membran die Anoden- von der Kathodenseite trennt. Abbildung 2.1 zeigt den Aufbau einer einzelnen Direkt-Methanol-Zelle, bestehend aus Versorgungsplatten zur Treibstoffzufuhr und der Membran-Elektroden-Einheit (MEA, für membrane-electrode-assembly), sowie einen REM-Querschnitt einer typischen in dieser Arbeit hergestellten DMFC-MEA, um die realen Größenverhältnisse zu demonstrieren.

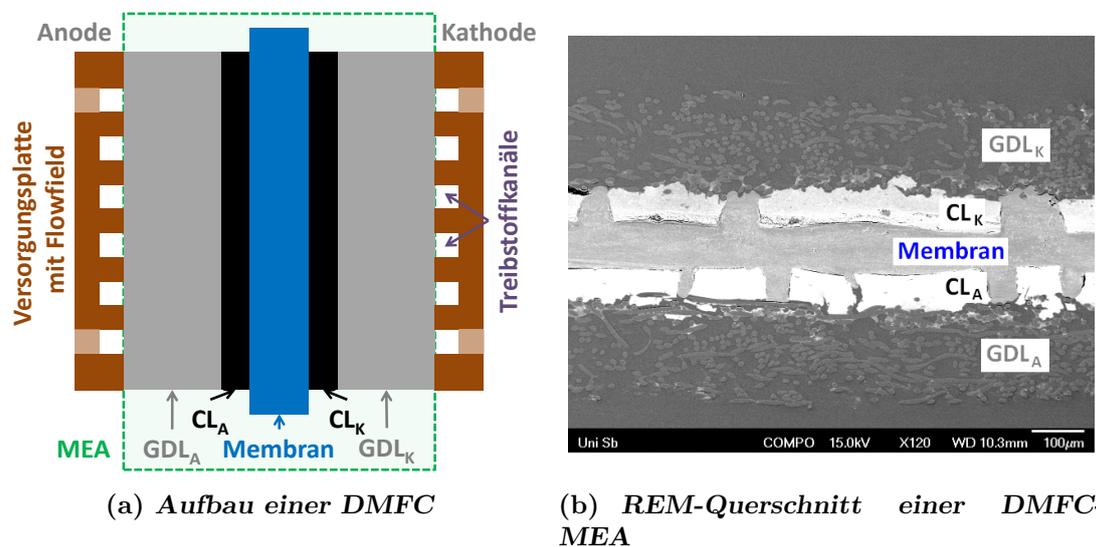


Abbildung 2.1: Schematischer Aufbau einer DMFC-Zelle und REM-Aufnahme einer typischen DMFC-MEA.

Die Gesamtheit der Kanäle in den Versorgungsplatten wird als Flowfield bezeichnet. Darüber kann Treibstoff über die Fläche zugeführt werden, und die Reaktionsprodukte können ausgetragen werden. Die Versorgungsplatten bestehen aus einem

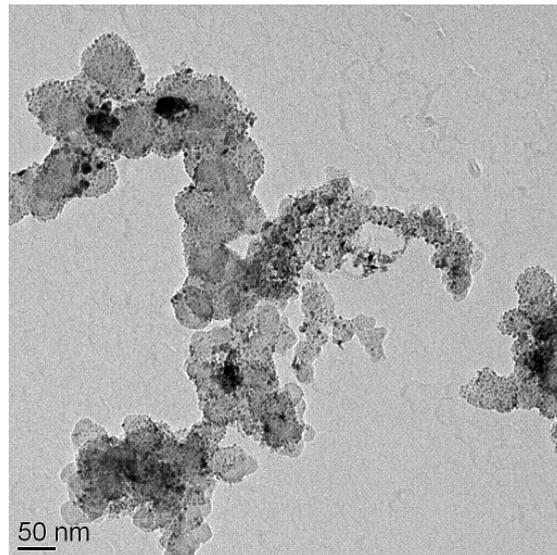


Abbildung 2.2: TEM-Aufnahme Pt auf Carbon

elektrisch leitenden Material, da sie den Strom nach außen ableiten müssen [6, S. 16 f]. Die MEA ist grundsätzlich symmetrisch aufgebaut: Angrenzend an die zentrale Membran befindet sich auf beiden Seiten eine Katalysatorschicht (abgekürzt CL für catalyst layer) und ein GDL (gas diffusion layer). Die Beschaffenheit der Katalysatorschichten auf Anoden- und Kathodenseite ist i.d.R. unterschiedlich: der Stand der Technik verwendet auf der Anode Pt_1Ru_1 -Legierungskatalysatoren, und auf der Kathode Platinkatalysatoren [8, S. 197 ff.]. Dabei handelt es sich in der Regel um geträgerte Katalysatoren: Das katalytisch aktive Metall ist auf einem Träger fein verteilt. I.d.R. wird als Träger ein Industrieruß mit hoher spezifischer Oberfläche verwendet. Abbildung 2.2 zeigt eine TEM-Aufnahme eines in dieser Arbeit hergestellten geträgerten Katalysators. Die Katalysatorschichten beinhalten zum Stand der Technik neben den geträgerten Katalysatoren persulfonierte Fluor-Polymere wie Nafion (DuPont de Nemours) oder Aquivion (Solvay Solexis), um innerhalb der Katalysatorschichten eine ionische Leitfähigkeit zu erzeugen, so dass sich ein maximaler Anteil an Katalysatorpartikeln in der 3-Phasen-Zone befindet [8, S. 417 ff.]. Daneben können die Katalysatorschichten auch nicht-sulfonierte Fluorpolymere wie Teflon enthalten, die eingesetzt werden, um hydrophobe Kanäle zu schaffen, was den Stofftransport in der Katalysatorschicht verbessern kann [8, S. 417 ff.]. Das GDL dient zur feineren Verteilung der über das Flowfield zugeführten Treibstoffe und besitzt daher eine hohe Porosität mit Porengrößen im Bereich von einigen 10 μm bis wenigen 100 μm [6, S. 16]. Es besteht i.d.R. zum Großteil aus einem auf Kohlenstoff basierten Material und ist daher elektrisch leitfähig [6, S. 15 f]. Als Binder kommen i.d.R. Fluorpolymere zum Einsatz. Teilweise werden GDLs mit einer mikroporösen Schicht (MPL) ausgerüstet, um eine noch feinere Verteilung der Treibstoffe über die Fläche zu gewährleisten. Die MPL besteht i.d.R. aus Industrieruß und Teflon [6, S. 15f].

2.2 Funktion der DMFC

Eine DMFC kann eine elektrische Leistung erbringen, wenn Anode und Kathode mit den in Abbildung 2.3(a) dargestellten Treibstoffen versorgt werden. Dabei wird chemische in elektrische Energie umgewandelt. Die im Inneren der DMFC ablaufenden Stofftransporte und Reaktionen sind in Abbildung 2.3(b) dargestellt. Auf

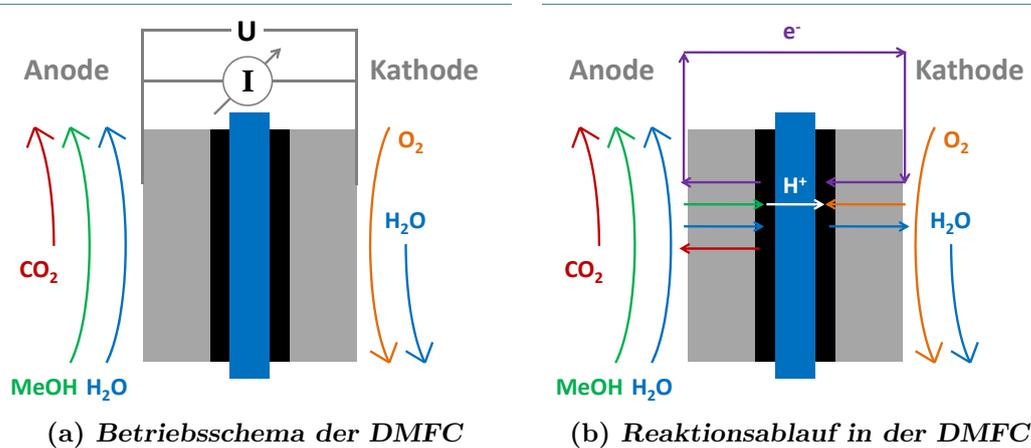


Abbildung 2.3: Darstellung des Funktionsprinzips einer DMFC.

der Anodenseite wird ein Wasser-Methanolgemisch zugeführt, wobei die Konzentration an Methanol i.d.R. etwa 0,5 mol pro Liter beträgt. Methanol und Wasser gelangen durch das GDL in die Katalysatorschicht, wo die Zersetzung zu CO_2 , H^+ und e^- erfolgt. Die Protonen durchqueren die Membran, die Elektroden werden über das GDL nach außen abgeleitet und verrichten in einem äußeren Stromkreis Arbeit, bevor sie über die Kathoden-GDL in die Kathoden-Katalysatorschicht geleitet werden. Dort verbinden sich Protonen, Elektronen und (Luft-)Sauerstoff zu Wasser. Die beschriebenen Reaktionsgleichungen sind in Tabelle 2.1 zusammengefasst.

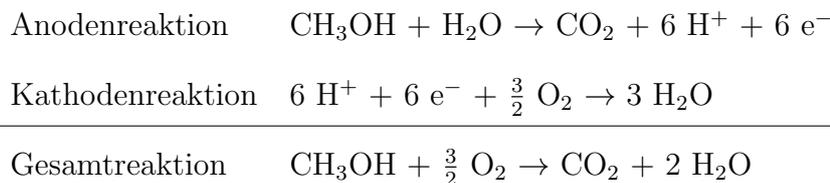


Tabelle 2.1: Reaktionsgleichungen der DMFC

Die theoretisch maximal erreichbare Zellspannung U_{max} kann über die freien Enthalpien der beteiligten Reaktanden bestimmt werden. Zwischen der Änderung der freien Enthalpie ΔG , U_{max} , der Faraday-Konstante F und der Anzahl der übergeladenen Elektroden n gilt dabei der Zusammenhang nach Gleichung 2.1:

$$U_{max} = \frac{\Delta G}{n \cdot F} \quad (2.1)$$

Für eine Temperatur von 25°C, einen Druck von 1013 mbar, bei Verwendung von reinem Sauerstoff und bei flüssigem Produktwasser ergibt sich eine maximale Zellspannung von 1,18 V [7, S. 5].

Allerdings treten in der DMFC neben den aufgeführten noch weitere Reaktionen auf, die dazu führen, dass diese Idealspannung im Realbetrieb nicht erreicht werden kann. In der Anoden-Katalysatorschicht können sich beispielsweise neben der direkten Umsetzung von Methanol zu CO₂ auch Formaldehyd, Ameisensäure oder ähnliche chemische Verbindungen bilden [8, S. 3], während sich auf der Kathode neben Wasser auch Wasserstoffperoxid bilden kann [6, S. 90]. Zudem treten in der DMFC-MEA weitere Stofftransporte auf, die die Zellspannung beeinflussen. Abbildung 2.4 zeigt eine erweiterte Darstellung der Stofftransporte in der DMFC.

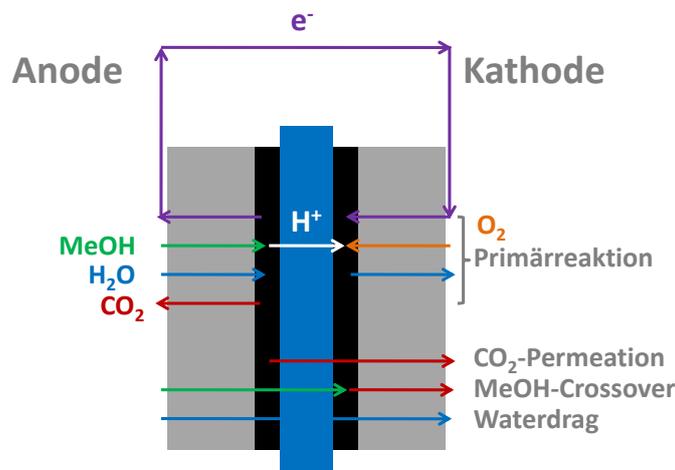


Abbildung 2.4: Erweiterte Stofftransportdarstellung in der DMFC-MEA.

Methanol kann durch die Membran permeieren, und auf der Kathode zu CO₂ umgesetzt werden. Dieser Effekt wird als *Methanol-Crossover* bezeichnet, vgl. [10]. Der Methanol-Crossover verringert das Kathodenpotential durch Ausbildung eines Mischpotentials, vgl. auch Abschnitt 7.3. Somit liegt die maximale Spannung einer DMFC deutlich unter den errechneten 1,18 V und bewegt sich etwa um 0,9 V.

Bei Stromfluss wird in der Anode CO₂ entwickelt, welches teilweise durch die Membran auf die Kathode permeiert und dort den Sauerstoffpartialdruck absenkt, was die Zellspannung im Betrieb weiter verringert (*CO₂-Permeation*). Ebenso kann Wasser von der Anode auf die Kathode gelangen. Dabei wird ein Zusammenhang zwischen der Stromdichte und der Wassermenge beobachtet: i.d.R. werden pro Proton, das durch die Nafion 115 - Membran zur Kathode gelangt, etwa 3 bis 5 H₂O-Moleküle „mitgezogen“, vgl. Abschnitt 4.1.1.b (*Waterdrag*). Dieses Wasser behindert die Sauerstoffzufuhr zum Kathodenkatalysator, was die Zellspannung weiter senkt.

Neben diesen speziellen Effekten bilden sich bei Stromfluss die in der Elektrochemie allgemein bekannten Durchtritts-, Diffusions- und Reaktionsüberspannungen aus [11, S. 157 f.], so dass die Ui-Kennlinie einer DMFC typischerweise einen Verlauf wie in Abbildung 2.5 aufweist. Die Ui-Kennlinie hängt neben der MEA von einer Vielzahl von Parametern ab, was den Vergleich in der Literatur enorm er-

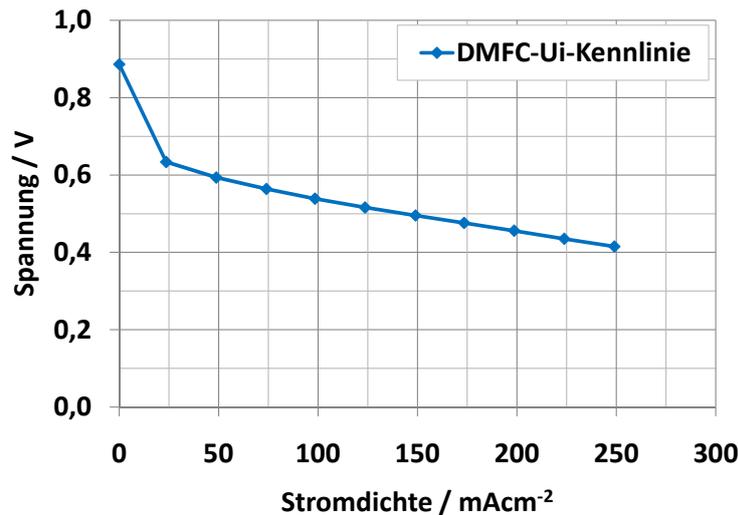


Abbildung 2.5: Typische Ui-Kennlinie einer DMFC. Gemessen bei 80°C unter Verwendung von 0,5 molarem Methanol bzw. Luft als Treibstoff. Luft- und Methanollambda waren jeweils 3. Nur Punkte sind Messwerte, die Linien dienen der Lesbarkeit des Graphen.

schwert. Andererseits gibt es unterschiedliche Anwendungsfelder für die DMFC, so dass ein einheitliches Messprotokoll nicht zielführend wäre. Betriebstemperatur, Brennstoff-Stöchiometrien (als „lambda“ bezeichnet), Brennstoffkonzentration (Luft oder reiner Sauerstoff, Molarität des Anodentreibstoffes), Form des Flowfields, Kompression der MEA u.a. beeinflussen die Leistungsfähigkeit der Brennstoffzelle.

2.3 Konventionelle Herstellung der Katalysatorschicht

Die hier beschriebenen Verfahren können beispielsweise in [6, S. 371 und S. 889 ff.], [9, S. 433 ff.] oder [12] nachgeschlagen werden.

Für die konventionelle Herstellung einer Katalysatorschicht wird zunächst Katalysator in Pulverform erzeugt. Daraus wird unter Zugabe von Lösemitteln und anderen Komponenten wie Nafion oder Teflon eine Paste erstellt, die auf ein Substrat aufgetragen und getrocknet wird. Dabei können unterschiedliche Verfahren wie Sprühen, Rakeln, Siebdrucken oder Inkjet verwendet werden. Je nach Art des Substrats unterscheidet man zwei Verfahrensgruppen, die in Abbildung 2.6 gegenübergestellt werden.

1. *GDE- (gas diffusion electrode) bzw. CDM-Route (catalyzed diffusion medium):* Die Katalysator-Paste wird auf das GDL aufgetragen. Zur MEA-Herstellung wird in einem Heißpressschritt ein Verbund der GDE und der Membran hergestellt, siehe Abbildung 2.6(a).
2. *CCM-Route (catalyst coated membrane):* Die Katalysatorpaste wird entweder direkt oder indirekt auf die Membran aufgetragen. Beim direkten Auftrag

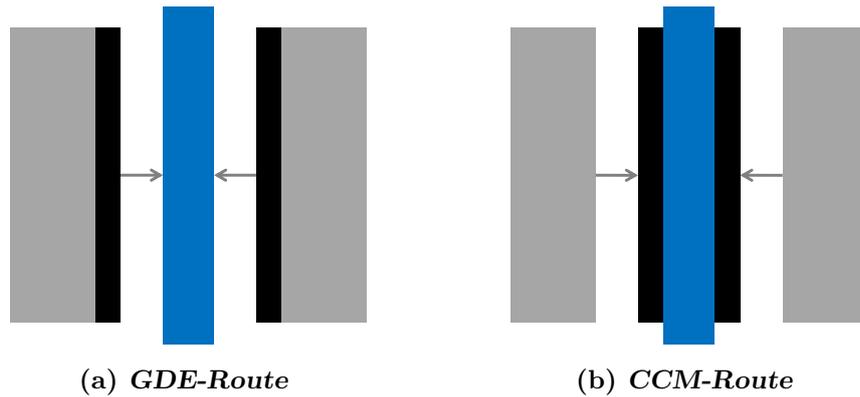


Abbildung 2.6: Vergleich von GDE- und CCM-Route zur MEA-Herstellung.

stellt sich das Problem, dass die Membran Lösemittel aus der Paste aufnimmt und quillt, soweit dies nicht durch geeigneten Maßnahmen verhindert wird. Im indirekte Auftrag (Decal-Verfahren) wird die Katalysatorpaste zunächst auf eine Trägerfolie aufgetragen, und von dort durch Heißpressen auf die Membran transferiert. In beiden Fällen befindet sich die Katalysatorschicht anschließend an der Membran, und die GDLs können durch Heißverpressen zu einem Verbund mit der CCM gebracht werden, wie Abbildung 2.6(b) zeigt.

Der für die konventionelle Herstellung benötigte Katalysator kann auf verschiedene Arten hergestellt werden, vgl. [6, S. 447 ff.] oder [9, S. 85 ff.]. Die wichtigsten Methoden sind im Folgenden aufgeführt:

- *Impregnation method* Der Träger wird gemeinsam mit dem Katalysatorprecursor in einem flüssigen Bad gemischt. Durch Zugabe eines Reduktionsmittels scheidet sich der Katalysator auf dem Träger ab. Es kann auch ein Trocknungsschritt zwischengelagert werden, und der Katalysator durch gasförmige Reduktionsmittel abgeschieden werden. Siehe auch [8, 13].
- *Strong electrostatic adsorption* Dies ist ein Sonderfall der impregnation method, bei dem die Anlagerung des Precursors an den Träger durch den pH-Wert des Bades gezielt beeinflusst wird. Dadurch können besonders fein verteilte Katalysatorpartikel hergestellt werden [14, 15].
- *Spray Pyrolysis* Dieses Verfahren wird von der Cabot Corporation zur Herstellung von Katalysatorpulver verwendet [9, S. 202]. Dabei wird eine Dispersion des Trägermaterials hergestellt, in welcher der Katalysatorprecursor gelöst wird. Dieses Gemisch wird fein zerstäubt und in einen Ofen gesprüht. Durch die im Ofen herrschende Temperatur verdunstet das Lösemittel, und der Precursor scheidet sich auf dem Träger ab. Dabei bestimmt die Wechselwirkung zwischen Precursor, Lösemittel und Träger die Verteilung des Katalysators und die Partikelgröße.

Das konventionelle Verfahren ist zusammenfassend als Flussdiagramm in Abbildung 2.7 gezeigt.

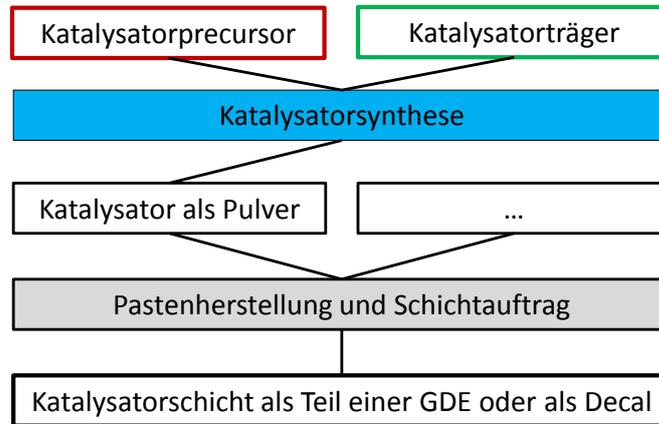


Abbildung 2.7: Flussdiagramm der konventionellen Herstellung von Katalysatorschichten.

2.4 Alternative Herstellungsverfahren

Neben der konventionellen Herstellung von Katalysatorschichten sind in der Literatur unterschiedlichste alternative Verfahren zu finden. I.d.R. zielen diese darauf ab, dünnere Katalysatorschichten zu erzeugen, um Stofftransportlimitierungen zu verringern, oder den Anteil von Katalysatorpartikeln in der 3-Phasen-Zone zu erhöhen. Für einen Überblick sei auch hier auf [6, S. 371 und S. 889 ff.], [9, S. 433 ff.] oder [12] verwiesen. Im Folgenden werden besonders bemerkenswerte Ansätze aufgeführt und kurz diskutiert.

- *CVD Chemical vapour deposition* Durch chemische Gasphasenabscheidung können beispielsweise Kohlenstoff-Nanotubes zur Verwendung als Katalysatorträger hergestellt werden [16–18]. Das Verfahren kann aber auch zur Platinabscheidung genutzt werden. Die 3M Corporation benutzt die Gasphasenabscheidung von Platin auf nadelförmige Polymerstrukturen (Whisker) zur Herstellung von Katalysatorschichten für Brennstoffzellen [19,20]. Die Whisker sind weniger als 1 μm lang und haben Durchmesser in der Größenordnung von etwa 100 nm. Ein treffender Ausdruck für diese Trägerstruktur ist der Begriff „Nanorasen“, da REM-Aufnahmen dieser Struktur tatsächlich an einen Rasen erinnern. Platin wird darauf durch CVD derart abgeschieden, dass es einen geschlossenen Film bildet, der aus verästelten Nadelstrukturen von etwa 50 nm Länge besteht [6, S. 940]. Dadurch entsteht eine sehr dünne Katalysatorschicht, die im Decal-Verfahren auf die Membran übertragen wird.
- *Sputtering* Katalysatormaterial kann auch aufgesputtert werden. Dadurch können ebenfalls sehr dünne Katalysatorschichten erzeugt werden [21–23].

- *Impregnation-reduction method* Mit diesem Verfahren wird die Membran durch chemische Abscheidung mit einer Edelmetallschicht belegt: Die Membran nimmt in einem entsprechenden Bad geeignete Katalysatorprecursoren auf. Anschließend werden die Precursoren in einem zweiten Bad entweder durch Reduktionsmittel in flüssiger Form oder durch Wasserstoff abgeschieden, so dass sich ein Katalysator-Film auf der Membran bildet, vgl. [24]. Dadurch ist die Katalysatorschicht ebenfalls sehr dünn, und in engem Kontakt mit der Membran. Abbildung 2.8 zeigt dieses Verfahren am Beispiel einer persulfonierten Membran, die in einem ersten Bad den als Ion gelösten Platinprecursor $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ aufnimmt. Dabei gehen die Protonen zweier be-

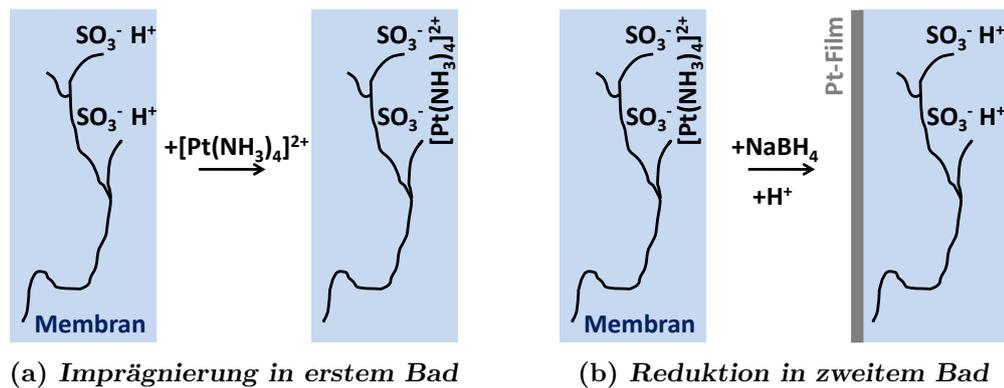


Abbildung 2.8: Schema der *Impregnation-reduction method* zur Herstellung dünner Katalysatorschichten.

nachbarter HSO_3 -Gruppen des Membranpolymers in das Bad über, während sich ein $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ -Molekül an die beiden SO_3^- -Gruppen anbindet. In einem zweiten Bad wird der Ionenaustausch umgekehrt: So bewegen sich die Platinprecursor-Moleküle an die Oberfläche der Membran, wo sie durch das ebenfalls im zweiten Bad vorhandene Reduktionsmittel (hier: NaBH_4) zum metallischen Platin abgeschieden werden. So entsteht ein dünner Platinfilm in direktem Kontakt mit der Membran.

- *Elektrodeposition* Durch elektrochemische Abscheidung können Katalysatorprecursoren auf verschiedenen Substraten abgeschieden werden: beispielsweise kann auf Kohle-Nafion-Schichten Edelmetall abgeschieden werden, so dass Elektroden für Brennstoffzellen entstehen. Dabei wird die Idee verfolgt, dass die Elektrodeposition ebenso wie die im Brennstoffzellenbetrieb ablaufenden Reaktionen an die 3-Phasen-Grenze gebunden ist. Dadurch sollten die entstehenden Katalysatorpartikel besonders aktiv sein [25–29].

Zur Durchführung der elektrochemischen Katalysatorabscheidung zur Herstellung von Brennstoffzellenelektroden wird zunächst eine „GDE“ ohne Katalysator erstellt, im Folgenden als GDE1 bezeichnet. Dazu wird eine Kohle-Nafion-Schicht auf ein GDL aufgebracht, im Gegensatz zur Katalysator-Nafion-Schicht in der konventionellen GDE-Herstellung (vgl. Abschnitt 2.3). Bei der anschließenden elektrochemischen Abscheidung können zwei unterschiedliche Ansätze verfolgt werden:

Bei elektrochemischer Abscheidung *aus einem Bad* wird ein Aufbau verwendet, wie er in Abbildung 2.9 dargestellt ist, vgl. z.B. [25]. Eine Gegen-

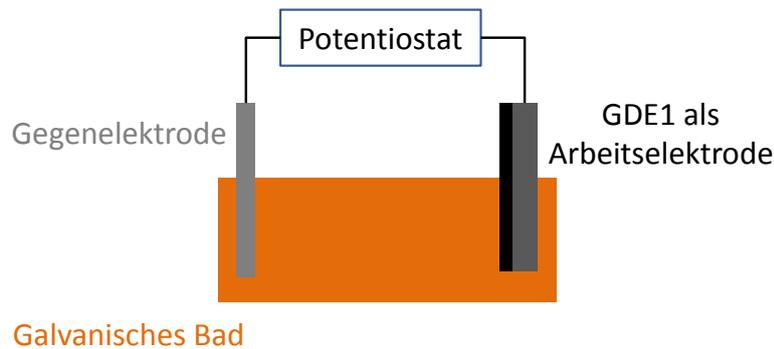


Abbildung 2.9: Konzept der elektrochemischen Katalysatorabscheidung *aus einem Bad*.

elektrode sowie die Arbeitselektrode (die mit Katalysator zu versiehende GDE1) sind in ein Galvanisierungsbad getaucht, wie es für die galvanische Platinierung von Oberflächen in der Industrie etabliert ist. Zusätzlich könnte noch eine Referenzelektrode eingesetzt werden. Das Bad enthält den Katalysatorprecursor in gelöster Form, durch Anlegen einer Spannung zwischen der Gegenelektrode und der Arbeitselektrode (der GDE1) wird der Precursor auf der Arbeitselektrode abgeschieden. Anstelle der Spannung kann auch der Strom geregelt werden, wobei der zeitliche Verlauf der Spannung bzw. des Stroms beliebige Formen annehmen kann (Gleichspannung, Spannungspulse...). Zur Durchführung dieses Verfahrens müssen neben den allgemeinen Anforderungen an die Katalysatorqualität und -homogenität folgende spezielle Schwierigkeiten gelöst werden:

- I.d.R. ist gewünscht, dass das Katalysatormaterial auch in die Tiefe der Kohle-Nafion-Schicht eindringen soll, und nicht nur auf der Oberfläche abgeschieden wird, da ansonsten aufgrund der geringen zur Verfügung stehenden Träger-Oberfläche zu große Katalysatorpartikel entstehen. Gleichzeitig soll das Katalysatormaterial nicht im GDL abgeschieden werden, da es dort im Brennstoffzellenbetrieb nicht elektrokatalytisch aktiv wäre. Einerseits ist also eine gewisse Penetration des Bades in die Kohle-Nafion-Schicht gewollt, andererseits darf diese aber nicht zu stark ausfallen, was schwierig zu realisieren ist.
- Nach der Durchführung der Abscheidung darf kein Precursor mehr in der GDE enthalten sein. Neben dem sicherheitstechnischen Aspekt (die meisten Katalysatorprecursoren sind gesundheitsschädlich) würde dies auch zu einem Edelmetallverlust im Prozess führen. Daher ist ein anschließender Auswaschschritt praktisch unumgänglich.
- Die elektrische Kontaktierung der GDE1 sollte so erfolgen, dass sich das Platin ausschließlich oder zumindest zum größten Teil auf der GDE1 und nicht auf der Kontaktierung abscheidet.

Bei elektrochemischer Abscheidung *aus der Kohle-Nafion-Schicht* wird der Katalysatorprecursor zunächst gezielt in die Kohle-Nafion-Schicht eingebracht, vgl. z.B. [27,28]. Dies kann durch Beimischung des Katalysatorprecursors bei der Herstellung dieser Schicht, oder durch nachträgliche Imprägnierung der Schicht mit dem Katalysatorprecursor erfolgen. Der Vorläufer der GDE, dessen Kohle-Nafion-Schicht Katalysatorprecursor enthält, wird im Folgenden als GDE2 bezeichnet. Zur elektrochemischen Abscheidung wird ein Aufbau verwendet, wie er schematisch in Abbildung 2.10 dargestellt ist. Auch hier

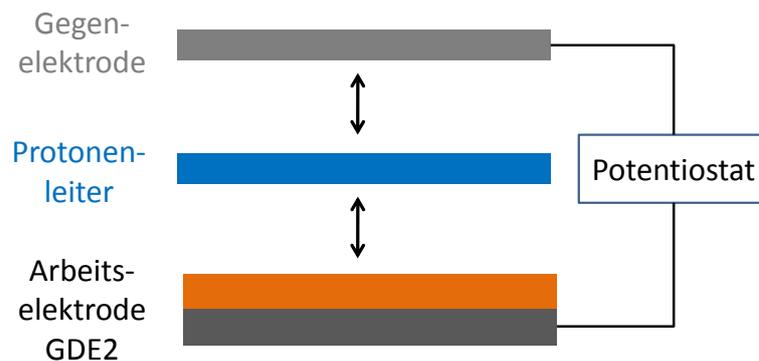


Abbildung 2.10: Konzept der elektrochemischen Katalysatorabscheidung *aus der Kohle-Nafion-Schicht*.

wird ein Spannungs- oder Stromverlauf zwischen einer Gegenelektrode und der Arbeitselektrode (die mit Katalysatorprecursor gefüllte GDE1) durch einen Potentiostaten angelegt. Der ionische Kontakt zwischen den beiden Elektroden kann auf verschiedene Arten hergestellt werden, beispielsweise über eine protonenleitende Membran wie Nafion, oder durch einen flüssigen Elektrolyten.

Bei dieser Variante müssen vorwiegend zwei Schwierigkeiten gelöst werden:

- Der Katalysatorprecursor sollte kontrolliert in der Kohle-Nafion-Schicht verbleiben, bis er dort abgeschieden wird. Da jedoch das in der Schicht enthaltene Nafion nur in Verbindung mit Wasser protonenleitend ist, und auch die benötigte protonenleitfähige Verbindung zwischen Gegen- und Arbeitselektrode nicht trocken realisiert werden kann, besteht die Gefahr, dass der Katalysatorprecursor aus der Kohle-Nafion-Schicht ausgetragen wird. Dies stellt sowohl ein Sicherheits- als auch ein prozesstechnisches Hindernis dar, so dass hierfür eine geeignete Lösung gefunden werden muss.
- Es muss sichergestellt werden, dass die Abscheidung des Katalysatorprecursors quantitativ verläuft (siehe elektrochemische Abscheidung aus einem Bad).

Den beschriebenen Schwierigkeiten bei der Durchführung der elektrochemischen Abscheidung steht die Aussicht gegenüber, eine signifikante Katalysatoreinsparung durch gezielte Positionierung der Katalysatorteilchen in der 3-Phasen-Zone zu erreichen.

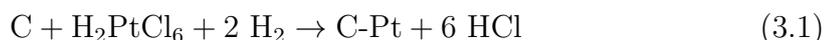
Kapitel 3

Layer impregnation method

Das hier erstmalig in einer wissenschaftlichen Arbeit beschriebene Verfahren dient zur Herstellung von Katalysatorschichten für Brennstoffzellen. Dabei können sowohl GDEs hergestellt werden, als auch foliengetragerte Katalysatorschichten zur Verwendung im Decal-Verfahren. In der vorliegenden Arbeit wurde das Verfahren hauptsächlich auf die DMFC angewandt, wobei ausschließlich die Herstellung von GDEs untersucht wurde. Daher ist auch der allgemeine Teil hierauf beschränkt.

3.1 Verfahren

Der Prozess zur Herstellung von GDEs ist in Abb. 3.1 schematisch dargestellt: Unabhängig vom später verwendeten Katalysator wird zunächst eine Katalysatorträgerschicht auf einer GDL erstellt. Der erhaltene Verbund von GDL und Katalysatorträgerschicht wird als GDE1 bezeichnet, siehe Abb. 3.1(a). Die Katalysatorträgerschicht wird anschließend mit dem Katalysator ausgerüstet, was in zwei Schritten erfolgt. Im ersten Schritt wird eine die Katalysatorträgerschicht benetzende Imprägnierlösung in diese Schicht eingebracht, wie Abb. 3.1(b) zeigt. Diese Imprägnierlösung enthält einen geeigneten Katalysatorprecursor. Der erhaltene Verbund aus imprägnierter Katalysatorträgerschicht und GDL wird als GDE2 bezeichnet. Im zweiten Schritt wird der Katalysatorprecursor bei geeigneter Temperatur durch gasförmigen Wasserstoff zum metallischen Katalysator reduziert, so dass die einsatzbereite GDE entsteht, siehe Abb. 3.1(c). Bei dem in dieser Arbeit zumeist verwendeten Precursor, der Hexachloroplatinsäure (HCPA), läuft dabei primär die Reaktion nach Gleichung 3.1 ab.



Falls ausreichend hohe Temperaturen verwendet werden können, ohne dass die GDE1 Schaden nimmt, so könnte der zweite Schritt auch rein thermisch ohne Wasserstoffzugabe verlaufen. Eine weitere alternative Ausführung bestünde in der gleichzeitigen oder nachträglichen Zugabe eines flüssigen oder festen Reduktionsmittels in die GDE2. Innerhalb der vorliegenden Arbeit wurde stets die Wasserstoff-Variante des Verfahrens verwendet.

Im Vergleich zur konventionellen GDE-Herstellung wird die Katalysatorsynthese also nicht als vorgelagerter Schritt durchgeführt, sondern ist stärker in den GDE-Herstellungsprozess integriert. Es ist naheliegend, das Verfahren in Anlehnung an die etablierte Bezeichnung „Impregnation method“ für eine spezielle Katalysatorsynthese als „Layer impregnation method“ zu bezeichnen (vgl. Abschnitt 2.3). Abbildung 3.2 zeigt den schematischen Ablauf des Verfahrens im Vergleich zur konventionellen Herstellung.

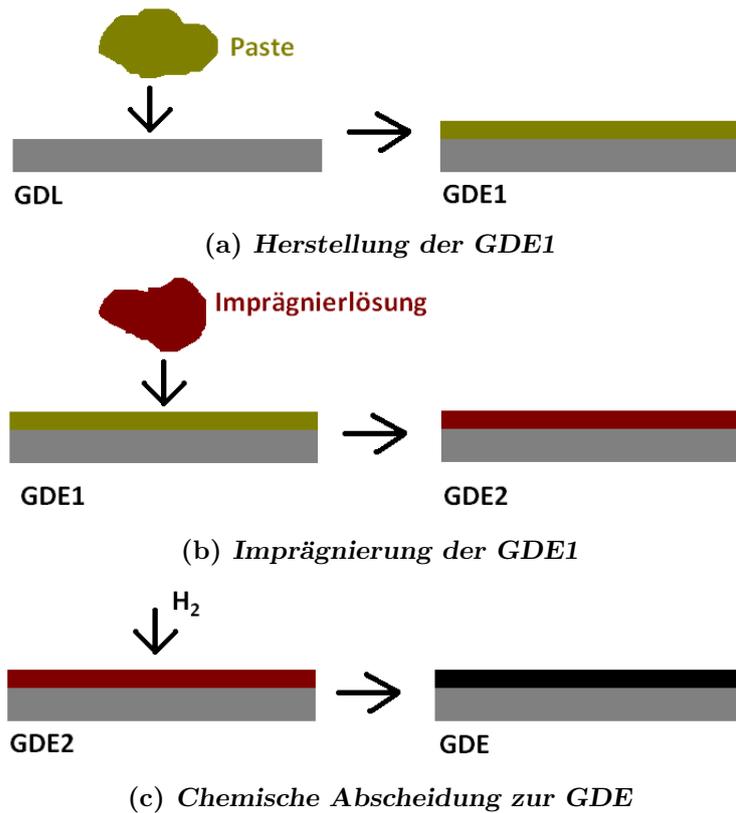


Abbildung 3.1: Darstellung des Verfahrens: In Abb. 3.1(a) wird eine Paste, welche den Katalysatorträger und weitere Komponenten enthält, auf ein GDL aufgebracht. So entsteht die GDE1. In Abb. 3.1(b) wird die GDE1 mit katalysatorprecursorhaltiger Imprägnierlösung imprägniert, und in Abb. 3.1(c) wird der Katalysatorprecursor in der Katalysatorträgerschicht durch Wasserstoff chemisch zum metallischen Katalysator reduziert.

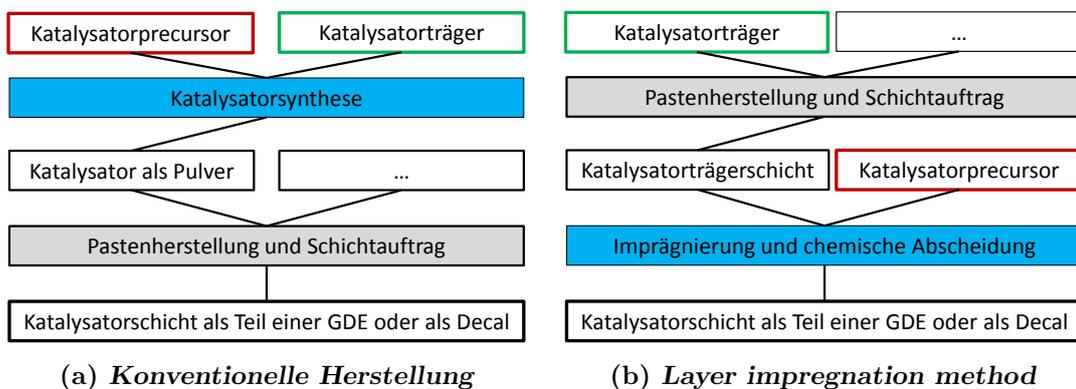


Abbildung 3.2: Gegenüberstellung des konventionellen und des neuen Herstellungsverfahrens.

3.2 Konzept

Der Grundgedanke des Verfahrens ist, dass die Oberflächenspannung der verwendeten Imprägnierlösung eine gleichmäßige Verteilung des Katalysators über den Träger bewirkt. Dies sollte bei Verwendung eines Trägermaterials mit ausreichend hoher Oberfläche zu Katalysatorpartikeln von wettbewerbsfähiger Qualität führen. Auf demselben Konzept basiert die bereits etablierte Methode zur Katalysatorherstellung durch „Spray Pyrolysis“, vgl. Abschnitt 2.3. Der Ablauf während des Abscheidungsprozesses ist in Abb. 3.3 dargestellt: Während die mit Katalysatorprecursorlösung imprägnierte GDE2 bei erhöhter Temperatur trocknet, konzentriert sich die Imprägnierlösung auf, da nur das Lösemittel verdunstet. Aufgrund der benetzenden Eigenschaft der Lösung sollte sich kurz vor dem vollständigen Verdunsten des Lösemittels ein dünner Flüssigkeitsfilm auf dem Katalysatorträger bilden, in dem der Katalysatorprecursor gleichmäßig verteilt ist. Dadurch ist er für den Wasserstoff erreichbar, und scheidet sich auf dem Katalysatorträger ab.

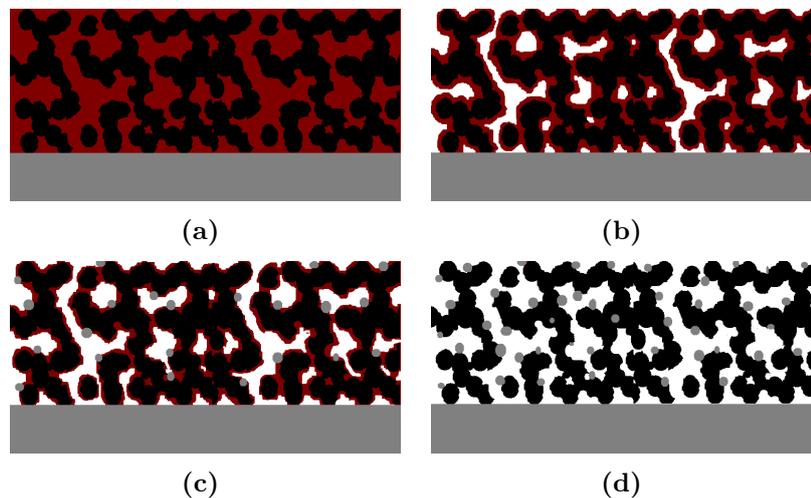


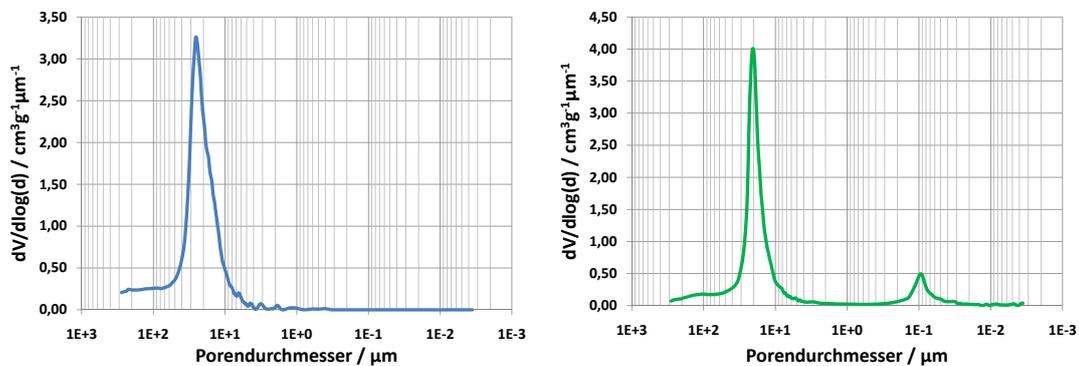
Abbildung 3.3: Konzept der Katalysatorsynthese: In Abb. (a) ist die Katalysatorträgerschicht mit der Imprägnierlösung gefüllt. Während der Trocknung konzentriert sich die Imprägnierlösung auf und bildet aufgrund der Oberflächenspannung einen dünnen Film auf dem Trägermaterial (b). Sobald Precursormoleküle für den Wasserstoff zugänglich werden, scheidet sich der Katalysator auf dem Träger ab (c), bis die Umsetzung quantitativ erfolgt ist (d).

Wie in den Kapiteln 6 und 7 gezeigt wird, führt die Kombination aus einer hohen spezifischen Oberfläche des verwendeten Trägermaterials und der benetzenden Eigenschaft der verwendeten Imprägnierlösungen dabei tatsächlich zu Katalysatorpartikeln wettbewerbsfähiger Qualität. Aufgrund der Freiheitsgrade, welche das Verfahren in Bezug auf das Design der GDE1 mit sich bringt, konnte innerhalb dieser Promotionsarbeit eine dem momentanen Stand der Technik deutlich überlegene DMFC-MEA entwickelt werden, vgl. Abschnitt 7.4. Ebenso konnte gezeigt werden, dass das Verfahren auch auf HT-PEM-Brennstoffzellen sehr erfolgreich anwendbar ist, vgl. Abschnitt 7.5.

3.3 Praktische Überlegungen und Limitierungen

Damit der Prozess wie in Abschnitt 3.2 beschrieben ablaufen kann, müssen verschiedene Voraussetzungen erfüllt sein.

1. Die Imprägnierlösung muss die Katalysatorträgerschicht benetzen, damit sie den Katalysatorprecursor gleichmäßig über den Katalysatorträger verteilt. Dies kann durch Verwendung von Alkoholen als Lösemittel in der Imprägnierlösung erreicht werden. Die benetzende Eigenschaft führt zugleich dazu, dass die Kapillarkraft die Imprägnierlösung in den kleinen Poren der Katalysatorträgerschicht hält, und diese nicht oder nur zu einem geringen Teil in das GDL abgegeben wird. Abb. 3.4 zeigt den Vergleich der Porengrößenverteilung eines typischen GDLs zur Porengrößenverteilung einer typischen GDE. Es ist zu sehen, dass die Poren des GDLs Durchmesser in der Größenordnung von 10 μm bis 40 μm haben. In der GDE treten zusätzlich Poren mit Durchmessern im Bereich von etwa 0,1 μm auf, welche sich folglich in der Katalysatorschicht befinden.



(a) *Porengrößenverteilung einer GDL* (b) *Porengrößenverteilung einer GDE*

Abbildung 3.4: Vergleich der Porengrößenverteilung zwischen einem GDL und einer GDE, ermittelt durch Quecksilberporosimetrie.

2. Die Imprägnierlösung muss ausreichend chemisch stabil sein, um ihre Verarbeitbarkeit zu gewährleisten.
3. Der verwendete Katalysatorprecursor muss bei Temperaturen unter 175° Celsius durch Wasserstoff abscheidbar sein. Ab dieser Temperatur zersetzt sich das in der GDE1 enthaltene Nafion (vgl. [30]), was die GDE1 schädigen würde.
4. Das Volumen an eingesetzter Imprägnierlösung muss an das Volumen der Katalysatorträgerschicht angepasst sein. Andernfalls kann die Imprägnierlösung nicht vollständig in die Katalysatorträgerschicht einziehen oder penetriert ins GDL, so dass Katalysator auf der Oberfläche der GDE aufkonzentriert wird oder im GDL verloren geht. Daher muss die Löslichkeit des Katalysatorprecursors in dem für die Imprägnierlösung verwendeten Lösungsmittel ausreichend groß sein. Dies stellt eine große Beschränkung dar, da typischerweise Konzentrationen von 10 bis 20 Gewichtsprozent Platin in der

Imprägnierlösung verwendet werden und nur wenige Platinprecursoren eine entsprechende Löslichkeit haben.

5. Die Imprägnierlösung muss kontrolliert in die Katalysatorträgerschicht eingebracht werden, damit sie sich dort gleichmäßig verteilt. Ist der Katalysatorprecursor eine starke Säure wie die in dieser Arbeit vorwiegend verwendete Hexachloroplatinsäure (HCPA, $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \times \text{H}_2\text{O}$), so muss das Dosiersystem dafür geeignet sein. In dieser Arbeit wurde die Imprägnierlösung durch ein Inkjet-Verfahren auf die Katalysatorschicht aufgetragen, in die sie sich daraufhin aufgrund der Kapillarkraft einsaugt und gleichzeitig verteilt, wie in Abbildung 3.1(b) gezeigt.

3.4 Vorteile

Die layer impregnation method bietet gegenüber der konventionellen Herstellung von Katalysatorschichten mehrere Vorteile.

1. Die Katalysatorsynthese ist im Vergleich zu konventioneller Katalysatorherstellung einfach zu realisieren, da keine Precursorbäder, Filtrationsschritte, Sprühtrocknung oder ähnlich aufwändige Prozesse benötigt werden.
2. Die Katalysatorsynthese verläuft mit geringem Chemikalieneinsatz: neben dem Katalysatorprecursor werden nur geringe Mengen an Lösemittel (wie Methanol, Ethanol oder Isopropanol), gasförmiger Wasserstoff sowie gasförmiger Stickstoff verwendet.
3. Die zum GDE1-Auftrag verwendete platinfreie Paste kann beliebig mit organischen Lösemitteln versetzt werden, ohne dass die Gefahr der Selbstentzündung durch einen Katalysator besteht. Dies erlaubt einen wesentlich höheren Freiheitsgrad bei der Rezeptur der Paste und bei der Trocknung der auf das GDL aufgetragenen Paste als im konventionellen Verfahren.
4. Der Pastenausnutzungsgrad der GDE1-Herstellung ist wesentlich unkritischer, als er es bei Verwendung einer platinhaltigen Paste wäre.
5. Versuche zum Herstellungsprozess der GDE1 sind finanziell um Größenordnungen günstiger als Versuche zur GDE-Herstellung im konventionellen Verfahren. So besteht eine größere Freiheit, Versuche zur Pastenzusammensetzung oder zum Auftragsverfahren durchzuführen. Besonders im Hinblick auf den Einsatz von Band-Beschichtungsanlagen ist dies ein enormer Vorteil: Die Materialkosten für einen einzigen Beschichtungsversuch mit einer platinhaltigen Paste könnten bereits mehrere 10.000 Euro betragen.
6. Das Verfahren ist optimal geeignet, um verschiedene Katalysatoren zu vergleichen. Für diese Versuche kann zunächst eine homogene GDE1 erstellt werden, welche anschließend mit den entsprechenden Katalysatoren ausgerüstet wird. Dadurch sind die Stofftransporteigenschaften der aus diesen GDEs hergestellten MEAs so ähnlich wie nur möglich. Die in Brennstoffzellentests ermittelten Unterschiede zwischen diesen MEAs sind daher genau

auf den Katalysator zurückzuführen. Bei der konventionellen Herstellung von MEAs besteht das Risiko, dass Pasten mit verschiedenen Katalysatoren zu unterschiedlichen Elektrodenmorphologien führen, was die Stofftransporteigenschaften ungewollt verändert. Diese Fehlerquelle wird mit dem hier beschriebenen Verfahren ausgeschaltet.

7. Katalysatorbeladungsstudien können sehr sauber durchgeführt werden, indem bei gleichbleibender GDE1 unterschiedliche Mengen an Katalysator eingebracht werden. In der konventionellen Elektrodenherstellung wird gleichzeitig mit der Edelmetallbeladung auch die Dicke der Katalysatorschicht variiert, was das Ergebnis durch die Veränderung der Stofftransporteigenschaften der GDE mit beeinflusst, vgl. Abschnitt 7.2.
8. Der in der Paste enthaltene Binder (i.A. Nafion oder Teflon) kann während der Pasten- bzw. GDE1-Herstellung kleine Poren des Trägermaterials verschließen. Dadurch kann im Gegensatz zur konventionellen Katalysatorsynthese kein Katalysatorpartikel in diesen Poren entstehen. Da diese Partikel praktisch vom Stofftransport abgeschnitten wären, sollte sich der Katalysatornutzungsgrad somit erhöhen. Abbildung 3.5 illustriert dies.

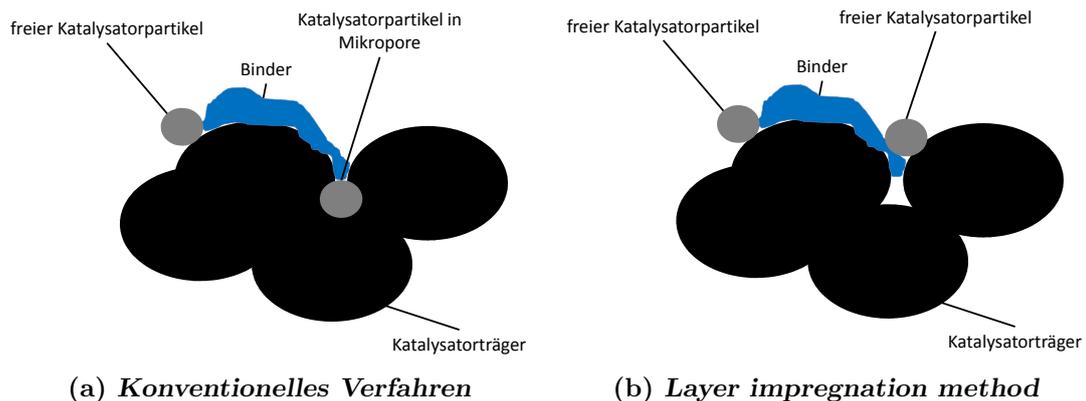


Abbildung 3.5: Mögliche Positionierung von Katalysatorpartikeln. Bei der konventionellen Katalysatorsynthese verschwindet ein Teil der Katalysatorpartikel in Mikroporen. Bei der layer impregnation method werden manche Mikroporen durch den Binder verschlossen, so dass darin kein Katalysatorpartikel entstehen kann.

Park et al. untersuchten diesen Effekt in leicht abgewandelter Form [31]: Vor der (ansonsten konventionellen) Katalysatorsynthese wird der Industrieruß mit Nafion überzogen, was die Porosität von Industrieruß besonders im Mikroporen-Bereich (Durchmesser ≤ 4 nm) stark reduziert. Der mit diesem veränderten Ruß hergestellte Katalysator führte tatsächlich zu leistungsfähigeren Elektroden, was auf einen erhöhten Katalysatornutzungsgrad zurückgeführt wird.

Kapitel 4

Untersuchungsmethoden

Der Abschnitt beschreibt die in dieser Arbeit angewandten Untersuchungsmethoden. Dabei wird unterschieden zwischen in-situ-Untersuchungen, die über Brennstoffzellenmessungen erfolgen, und ex-situ-Untersuchungen, die den Katalysator unabhängig von der Brennstoffzelle charakterisieren.

4.1 In-situ-Untersuchungsmethoden

4.1.1 Einzelzellenmessung

Der verwendete Brennstoffzellenteststand erlaubt die Untersuchung einer DMFC-Einzelle bei verschiedenen Betriebsbedingungen. Neben dem normalen Betriebsmodus ist es auch möglich, Anoden- und Kathodenpotentiale getrennt zu erfassen, und Massentransportmessungen durchzuführen. Alle Messungen wurden mit MEAs im 50 cm²-SFC-Format durchgeführt. Die Stöchiometrien betragen für Anode und Kathode jeweils 3, die Zelltemperatur betrug stets 80°C. Als Anodentreibstoff wurde ein 0,5 molares oder 1,0 molares Methanol-Wasser-Gemisch verwendet, an der Kathode wurde Umgebungsluft als Oxidationsmittel eingesetzt. Alle Einzelzellmessungen wurden an diskreten Messpunkten durchgeführt, die in den Graphen dargestellten Verbindungslinien dienen nur der besseren Lesbarkeit.

4.1.1.a Potentialmessungen

Der verwendete DMFC-Teststand hat den in Abbildung 4.1 gezeigten Aufbau.

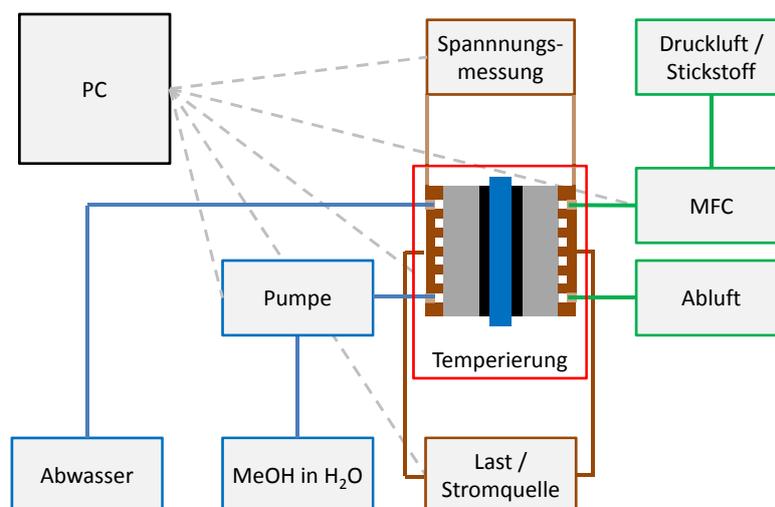


Abbildung 4.1: Schematischer Aufbau des verwendeten DMFC-Teststandes.

Abbildung 4.2 zeigt ein Foto des Einzelzellenteststandes, mit der im nächsten Abschnitt besprochenen Massentransport-Ergänzung.

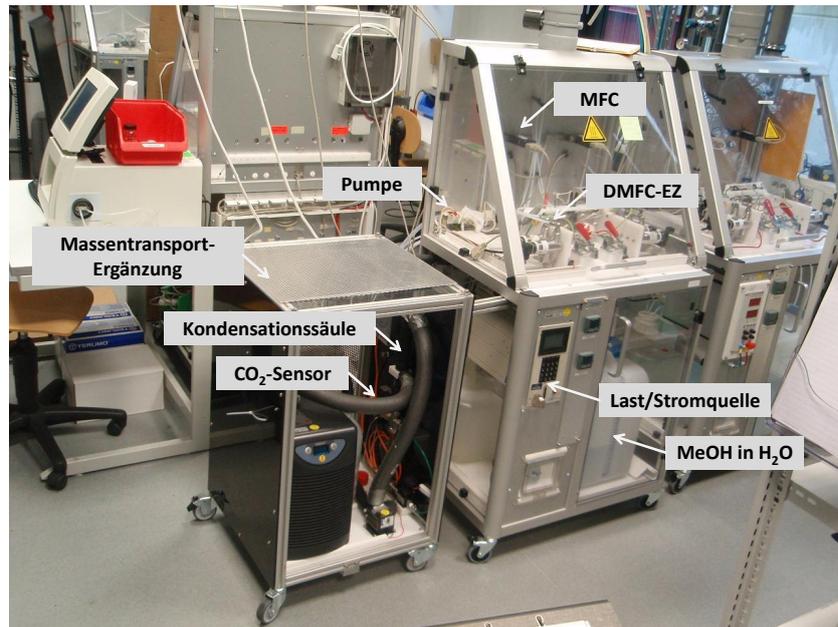


Abbildung 4.2: Foto des verwendeten DMFC-Teststandes.

Die Steuerung des Teststandes erfolgt über einen PC durch eine Labview-Software. Dabei werden vier Parameter geregelt:

1. Die *Temperatur der Zelle* wird über Heizkartuschen eingestellt, die über eurotherm-Module angesteuert werden.
2. Der *Strom* wird über eine kombinierte Last/Stromquelle auf den gewünschten Wert eingeregelt.
3. Der *Treibstoffvolumenstrom* auf der Anode wird über eine Schlauchpumpe geregelt. Die Konzentration des MeOH/H₂O-Gemisches ist fest vorgegeben, in der Arbeit wurden Konzentrationen von 0,5 mol und 1 mol verwendet.
4. Der *Luftvolumenstrom* auf der Kathode wird über einen MFC (mass-flow-controller) geregelt.

Parallel wird die Zellspannung ausgelesen.

Die Standardmessung zur Beurteilung einer MEA ist die U_i -Kennlinie. Im hier verwendeten stromgeführten Modus wird der Strom dabei von 0 Ampère ausgehend schrittweise erhöht, während das Verhältnis von zugeführtem Treibstoff zu fließendem Strom konstant gehalten wird. Das Verhältnis von zugeführtem zu rechnerisch benötigtem Treibstoff wird als „Lambda“ bezeichnet. Für kleine Stromdichten unter $50 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$ werden die Volumenströme hier jedoch konstant bei den Werten belassen, die sie bei $50 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$ annehmen, um eine Unterversorgung der Zelle zu vermeiden. Eine typische U_i -Kennlinie einer in dieser Arbeit hergestellten MEA ist in Abbildung 4.3 gezeigt.

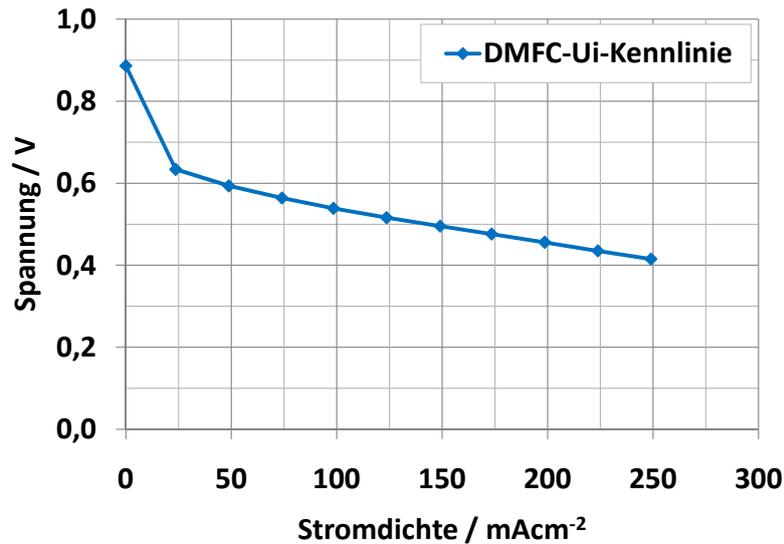


Abbildung 4.3: Typische Ui-Kennlinie einer DMFC. Gemessen bei 80°C unter Verwendung von 0,5 molarem Methanol bzw. Luft als Treibstoff. Luft- und Methanollambda waren jeweils 3.

Durch genauere Analyse können weitere Informationen erhalten werden: In dieser Arbeit wurden zusätzlich zur Ui-Kennlinie Anodenpolarisation, Kathodenpolarisation und ohmscher Widerstand jeder MEA bestimmt.

Der *ohmsche Widerstand* kann durch ein Wechselstrom-Widerstandsmessgerät wie das in dieser Arbeit verwendete Hioki AC mΩ HiTESTER 3560 bestimmt werden, das den elektrischen Widerstand bei einer Frequenz von 1 kHz misst. Der so ermittelte Widerstand ist der gesamte ionische und elektrische Widerstand von Versorgungsplatten und MEA.

Die *Anodenpolarisation* kann im sogenannten „driven mode“ bestimmt werden, siehe z.B. [9, S. 4 f.]: Die Kathode wird zunächst mit Stickstoff inertisiert. Über die externe Stromversorgung wird nun Wasserstoff auf der Kathode entwickelt, so dass diese als DHE (dynamic hydrogen electrode) wirkt. Die gemessene Spannung gibt somit näherungsweise die Summe aus Anodenüberspannung und ohmschen Verlusten wieder. Es ist sinnvoll, dabei dieselben Stromdichten wie bei der Messung der Ui-Kennlinie zu wählen.

Die *Kathodenpolarisation* wird aus der Ui-Kennlinie, dem ohmschen Widerstand und der Anodenpolarisation berechnet. Zwischen der Zellspannung U_{Zelle} , dem Anodenpotential U_A , dem Kathodenpotential U_K , dem Strom I und dem ohmschen Gesamt Widerstand der Zelle R gilt der Zusammenhang nach Gleichung 4.1:

$$U_{Zelle} = U_K - U_A - IR \quad (4.1)$$

Die Zellspannung ist die Differenz zwischen Anoden- und Kathodenpotential abzüglich der IR -Korrektur. Neben U_K enthält Gleichung 4.1 nur bekannte Größen, so dass nach U_K umgestellt werden kann:

$$U_K = U_{Zelle} + U_A + IR \quad (4.2)$$

Somit sind alle relevanten Potentiale bestimmt. Ein kompletter Potential-Datensatz

zu einer in der Arbeit hergestellten MEA ist in Abbildung 4.4 gezeigt. Der IR-Drop

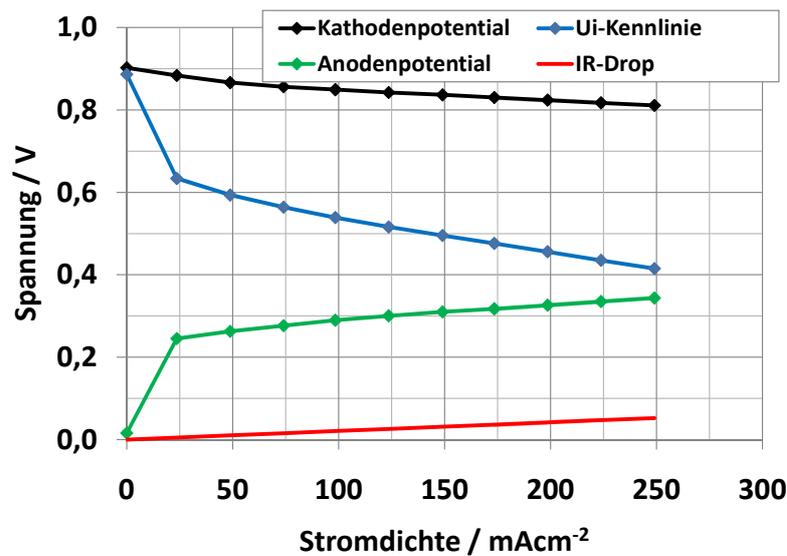


Abbildung 4.4: Vollständiger Datensatz zu den Potentials in einer typischen DMFC-MEA.

wird über die Stromdichte, die Fläche der Zelle und den einmalig bestimmten Widerstandswert berechnet.

4.1.1.b Massentransportmessung

Für Massentransportmessungen wurde der beschriebene Teststand um eine Abgasanalytik ergänzt, wie beispielsweise in [32] beschrieben. Diese erlaubt die Messung der in Abschnitt 2.2 beschriebenen Massentransportphänomene CO₂-Permeation, Methanolcrossover und Waterdrag. Der Aufbau ist in Abbildung 4.5 dargestellt. Der Abgasstrom der Kathode wird über eine Kondensationssäule auskondensiert, die über eine externe Kühlung auf 10°C gehalten wird. Das Kondensat sammelt sich am Boden der Säule, wobei ein Siphon den Wasserstand regelmäßig senkt. Über einen im Boden der Säule integrierten Drucksensor wird der hydrostatische Druck ermittelt, was die Berechnung der auskondensierten Wassermenge ermöglicht. Der auskondensierte Abgasstrom verlässt die Kondensationssäule durch einen CO₂-Sensor der Firma Vaisala vom Typ GMT221, was die Messung des CO₂-Gehaltes des Abgases ermöglicht.

Die *CO₂-Permeation* ist eine direkte Messgröße. Dabei wird die Zelle ähnlich der Anodenpolarisation betrieben, allerdings wird an der Kathode ein Stickstoffvolumenstrom angelegt, der der Höhe des Luftvolumenstromes im Normalbetrieb entspricht. So wird das permeierende CO₂ aus der Zelle ausgetragen und kann gemessen werden.

Der *Methanol-Crossover* wird ermittelt, indem im Normalbetrieb der CO₂-Gehalt der auskondensierten Abluft gemessen wird. Davon wird die CO₂-Permeation abgezogen. Unter der Annahme, dass alles permeierende Methanol auf der Kathode umgesetzt wird, wird somit der Methanolcrossover gemessen. Insbesondere bei der Untersuchung alternativer Katalysatoren kann diese Annahme nicht immer getroffen werden. In diesem Fall ist es sinnvoll, vom „Schein-Methanolcrossover“

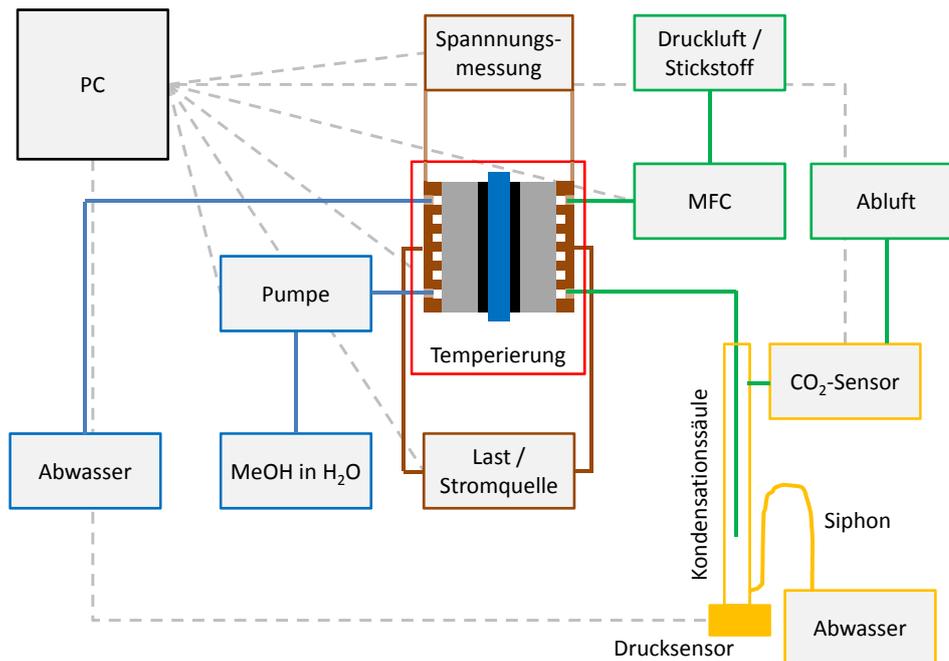


Abbildung 4.5: Schematischer Aufbau des verwendeten DMFC-Teststandes mit Ergänzung der Abgasanalytik.

zu sprechen. Im Extremfall eines sogenannten methanoltoleranten Katalysators würde das auf die Kathode permeierende Methanol gar nicht zu CO₂ umgesetzt. Der *waterdrag* wird über das Ansteigen der Wassersäule in der Kondensationsssäule ermittelt. Dabei muss berücksichtigt werden, dass auf der Kathode das normale Produktwasser entsteht, sowie zusätzliches Wasser aufgrund des Methanolcrossovers. Die daraus ermittelte Wassertransportrate durch die Membran kann auf den Strom bezogen werden: als „WTC“ (water transport coefficient) wird die Anzahl an H₂O-Molekülen bezeichnet, die pro Proton von der Anode auf die Kathode gelangen.

Abbildung 4.6 zeigt einen Datensatz zur Messung des Methanolcrossovers und der CO₂-Permeation. Es ist sinnvoll, die Menge an CO₂ als Methanoläquivalente aufzufassen und auch den Methanolcrossover in einer der Permeationsrate äquivalenten Stromdichte aufzutragen. Die CO₂-Permeation nimmt mit der Stromstärke stetig zu, da erst bei Stromfluss CO₂ entsteht, das permeieren kann. Je mehr Strom fließt, desto mehr CO₂ entsteht und permeiert. Der Methanolcrossover fällt zwischen 0 und $50 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$ ab, da die Volumenströme in diesem Bereich konstant gehalten werden, jedoch der Strom und damit der Verbrauch an Methanol zunimmt. Über $50 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$ steigt der Methanolcrossover an, da die Volumenströme mit dem Strom linear zunehmen und daher mehr Methanol auf der Anode zugeführt wird. Je nach Konzentration des Anodentreibstoffes wird schließlich ein Maximum erreicht, ab dem die Permeation von Methanol durch die Katalysatorschicht eingeschränkt ist, da das Methanol bei höherem Stromfluss stärker verbraucht wird. Bei Einsatz eines

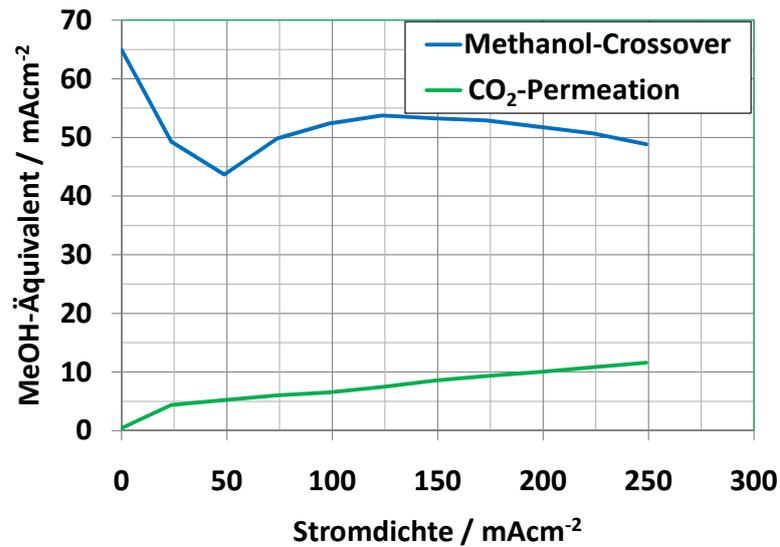


Abbildung 4.6: Typische Messkurven für Methanolcrossover und CO₂-Permeation bei 0,5 molarem Methanol als Anodentreibstoff.

methanoltoleranten Katalysators auf der Kathode hätten die erhaltenen Messkurven prinzipiell den in Abbildung 4.7 gezeigten Verlauf. Die CO₂-Permeation ist

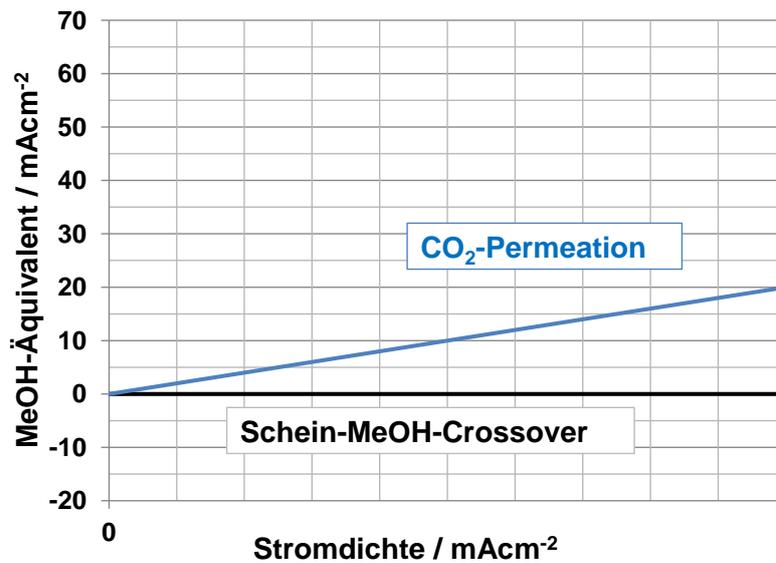


Abbildung 4.7: Schematische, fiktive Messkurve für CO₂-Permeation und Schein-Methanolcrossover bei Verwendung eines methanoltoleranten Kathodenkatalysators.

von der Methanoltoleranz nicht beeinflusst, allerdings entsteht auf der Kathode kein zusätzliches CO₂ durch Umsetzung von permeierendem CO₂, daher ist der „Schein-Methanolcrossover“ stets Null.

Die Auswertung der Wassertransportmessung zeigt typischerweise den in Abbildung 4.8 gezeigten Verlauf. Mit zunehmendem Strom gelangt immer mehr Wasser von der Anode auf die Kathode. Der WTC nimmt jedoch mit steigender Stromstärke ab, da aufgrund der Entstehung des Produktwassers bei höherer

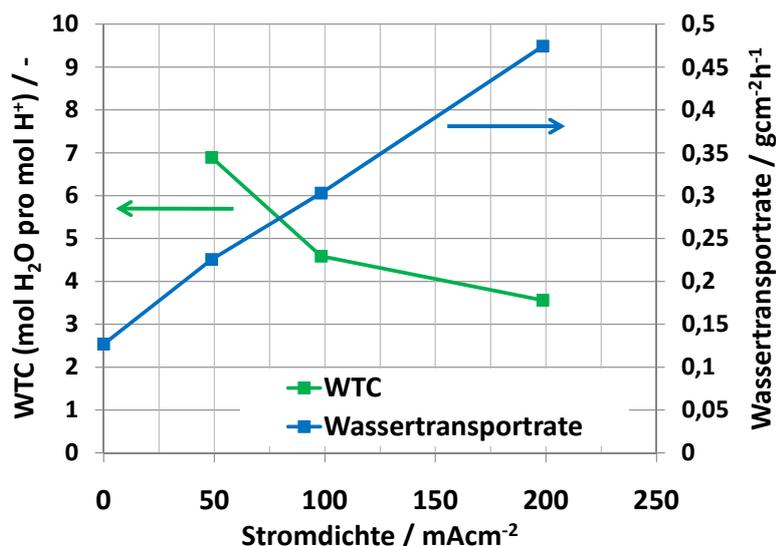


Abbildung 4.8: Typische Messkurven für Wassertransport und WTC.

Stromstärke eine höhere Wasserkonzentration auf der Kathode vorliegt. Dies wirkt dem Wassertransport durch die Membran entgegen vgl. [33].

4.1.2 Langzeitmessung

Die in der Arbeit betrachteten Langzeitmessungen wurden (soweit nicht anders gekennzeichnet) in kommerziellen „efoy 900“-Systemen der SFC AG durchgeführt. Diese Geräte werden z.B. in Wohnmobilen eingesetzt, um die Autobatterie nachzuladen, ohne dass der Motor des Wohnmobils angelassen werden muss. Die efoy-Systeme laufen autonom und müssen lediglich mit reinem Methanol versorgt werden. Abbildung 4.9 zeigt ein solches System mit geöffnetem Gehäuse und einen Methanolvorratsbehälter. In jedem solchen System ist ein Stack aus 12 Einzelzellen integriert, an dem für diese Arbeit zusätzliche Spannungsabgriffe angebracht wurden, um die Spannungen der Zellen individuell messen zu können. Die Stacktemperatur beträgt etwa 70°C, die Konzentration des Anodentreibstoffes ist etwa 0,5 molar. Die Systeme betreiben den Stack so, dass stets eine elektrische Leistung von 38 Watt in die Batterie eingespeist wird. Der Stack muss dabei aufgrund des internen Leistungsverbrauchs des Systems etwa 50 Watt elektrische Leistung erbringen. Da sich im Laufe der Zeit die U_i -Kennlinie der MEAs verschlechtert, muss die Stromstärke ständig nachgeregelt werden, um die Einspeiseleistung konstant zu halten. Der Strom beträgt anfangs i.d.R. etwa 8 Ampère, was bei der aktiven Fläche von 50 cm² einer Stromdichte von 160 $\frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$ entspricht. Das Ende des Lebenszyklus wird definitionsgemäß erreicht, wenn die mittlere Zellspannung auf 330 mV abgesunken ist. Dabei fließt etwa ein Strom von 12,5 Ampère.

Der Stromfluss, den die Stacks in den Systemen generieren, folgt einem Betriebsprotokoll, das dazu dient, die im normalen Betrieb der DMFC auftretende Platinoxidation auf der Kathode rückgängig zu machen (vgl. z.B. [34, S. 226 ff.]). Nach jeweils 15 Minuten erfolgt ein sogenannter Regenerationszyklus: Dabei wird kurzzeitig das Potential der Kathode auf praktisch 0 V vs. DHE abgesenkt, wie Abbildung 4.10 zu entnehmen ist.



Abbildung 4.9: Eines der efoy 900-Systeme mit geöffnetem Gehäuse.

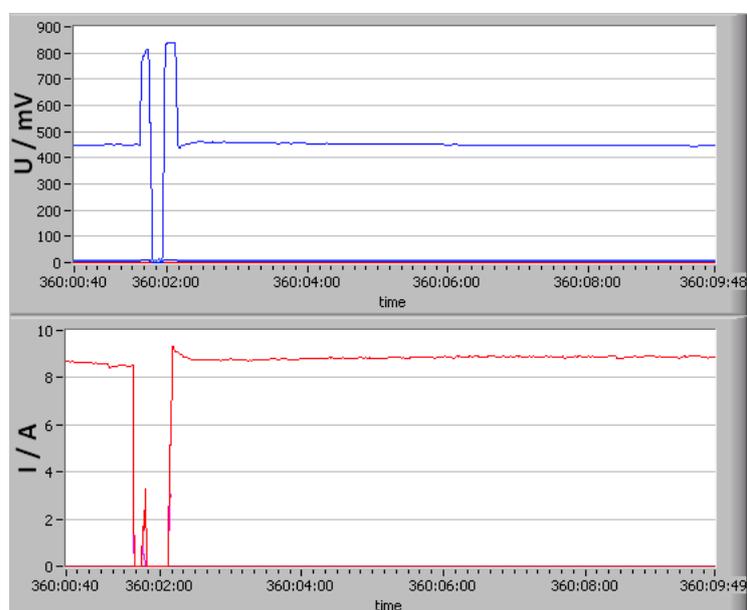


Abbildung 4.10: Regenerationszyklus eines efoy-Systems zur Reduzierung des im Betrieb oxidierten Platinkatalysators der Kathode. Gezeigt ist die mittlere Zellspannung und der Strom durch den Stack.

Der Ablauf des Regenerationszyklus ist folgender:

1. Der Strom wird abgeschaltet, es bildet sich das Ruhepotential aus.
2. Die Luftpumpe wird abgeschaltet, so dass die Kathode nicht mehr versorgt wird. Durch das permeierende Methanol nimmt die Kathode das Potential der Anode an, was etwa 0 V vs. DHE entspricht. So wird die oxidierte Oberfläche der Katalysators reduziert, und der Katalysator erreicht erneut seine volle Leistungsfähigkeit.
3. Die Luftpumpe wird wieder aktiviert. Es bildet sich erneut eine Ruhespannung aus.
4. Es wird Strom aus dem Stack gezogen, der normale Betriebszustand ist wieder erreicht.

Auch zwischen den Regenerationszyklen ist der Strom und damit die Zellspannung nicht völlig konstant. Dies führt dazu, dass der Verlauf der Zellspannungen in einem efoy-System auch bei Mittelung über mehrere Stunden nicht komplett glatt verläuft. Typischerweise wurde jede Minute ein Spannungswert erfasst, während zur Auswertung 50 oder 100 Datenpunkte gemittelt wurden. So werden Spannungsverläufe erhalten, wie sie in Abbildung 4.11 dargestellt sind.

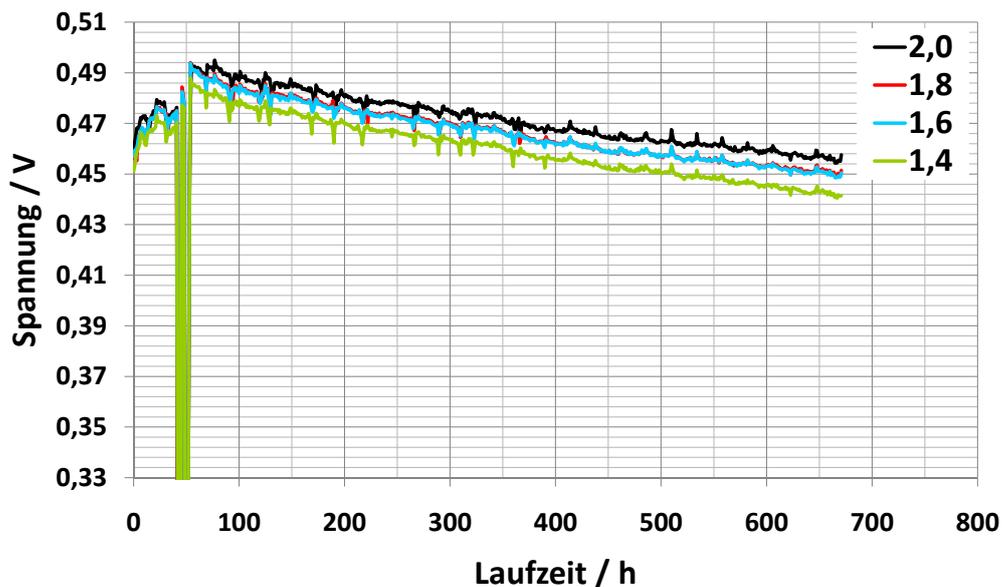


Abbildung 4.11: Beispiel für einen Langzeittest in einem System. Gezeigt sind vier unterschiedliche Spannungsverläufe, die sich durch Mittelung von jeweils drei Zellspannungen ergeben.

Die Regenerationszyklen sind aufgrund der Mittelung nicht mehr zu erkennen. In den ersten 100 Stunden ist ein Konditionierungseffekt zu beobachten: Die Zellspannung steigt an, da die MEA hier noch nicht ihre volle Leistungsfähigkeit erreicht hat. In der Anfangsphase sind mehrere Systemabschaltungen zu beobachten, bei denen die Spannungen auf Null abfallen. Nachdem die MEAs ihre volle Leistungsfähigkeit entfaltet haben, verringert sich die Zellspannung wieder. Dieser

Effekt wird als Degradation bezeichnet und kann verschiedenste Ursachen haben, vgl. z.B. [6, S. 1044 ff.] oder [34].

Bei einer Änderung der Wetterlage können merkliche Spannungsschwankungen auftreten, die zu unterschiedlichen „Degradationsraten“ führen können. Insbesondere der Luftdruck hat einen Einfluss auf das System, da der Umgebungsdruck direkt auf den in der Kathode herrschende Sauerstoffpartialdruck rückwirkt. Abbildung 4.12 zeigt den Verlauf der mittleren Zellspannung eines Stacks im Vergleich zum Luftdruck, der in der Testumgebung ermittelt wurde. In den beiden einge-

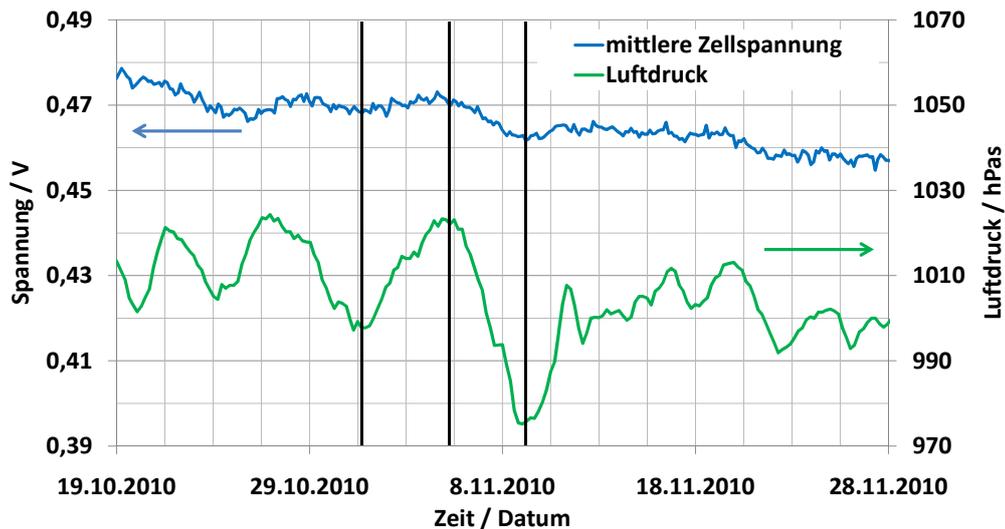


Abbildung 4.12: Mittlere Zellspannung eines Stacks im Vergleich zum Verlauf des Luftdruckes in der Testumgebung.

zeichneten Bereichen ändert sich der Luftdruck besonders stark. Hier ist deutlich zu sehen, dass eine Korrelation zwischen Luftdruck und mittlerer Zellspannung existiert.

4.2 Ex-situ-Untersuchungsmethoden

Neben den Untersuchungen in einer Brennstoffzelle kann der Katalysator auch losgelöst von der GDE bzw. MEA untersucht werden, entweder durch elektrochemische oder durch physikalische Untersuchungsmethoden.

4.2.1 Elektrochemische Untersuchungen

Die elektrochemischen ex-situ-Messungen wurden in Form von Dünnschichtuntersuchungen durchgeführt. Dabei wurde eine in [35] beschriebene Zelle in der Drei-Elektroden-Konfiguration verwendet. Als Arbeitselektrode diente eine rotierende Glaskohlenstoff-Elektrode von Radiometer, die eine Fläche von $0,196 \text{ cm}^2$ besitzt. Als Referenzelektrode wurde eine Elektrode vom Typ $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ verwendet. Die Spannung wurde IR-korrigiert und zur Auswertung in eine Spannung gegen die RHE (reversible hydrogen electrode) umgerechnet. Alle elektrochemischen ex-situ-Untersuchungen erfolgten bei Raumtemperatur. Die verwendeten Methoden sind

in der Literatur ausführlich beschrieben, vgl. z.B. [9, S. 136 ff.] oder [11, S. 257 ff.].

4.2.1.a Probenpräparation

Zur Probenpräparation muss die Arbeitselektrode mit dem Katalysator bestückt werden. Dazu wurde eine Dispersion des Katalysators hergestellt, indem eine Elektrodenfläche von $2,01 \text{ cm}^2$ ausgestanzt und mit Ultraschall in Isopropanol dispergiert wurde. $10 \text{ }\mu\text{l}$ der Dispersion, in denen sich stets $14 \text{ }\mu\text{g}$ Industrieruß befinden, werden auf die Arbeitselektrode getropft, wo die Dispersion an Luft eintrocknet und einen dünnen Film ergibt. Die Edelmetallbeladung der Arbeitselektrode wird über das Kohle- zu Edelmetall-Verhältnis der GDE bestimmt.

4.2.1.b ECA-Messung und Degradationsuntersuchung

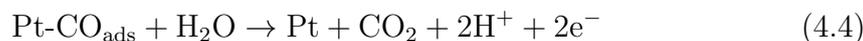
Zur Oberflächenbestimmung (ECA für electrochemical active area) der Kathoden-Katalysatoren wurden zyklische Voltammogramme (CVs) in stickstoffgesättigter $0,1$ molarer Perchlorsäure (HClO_4) aufgenommen. Die Scanrate betrug $50 \frac{\text{mV}}{\text{s}}$, als Potentialgrenzen wurden $0,05 \text{ V}$ bzw. $1,2 \text{ V}$ gegen RHE verwendet. Der Wasserstoff-Desorptionspeak wurde benutzt, um die Oberfläche des Katalysators zu bestimmen. Die dabei ablaufende Oberflächenreaktion ist in Gleichung 4.3 dargestellt.



Für alle auf diese Weise charakterisierten Katalysatoren (Platin und Legierungen von Platin und Palladium) wird der Faktor $210 \frac{\mu\text{C}}{\text{cm}^2}$ verwendet, um aus der fließenden Ladung eine physikalische Oberfläche zu bestimmen.

Für ex-situ-Degradationsmessungen werden CVs mit erweiterten oberen Grenzen aufgenommen, um eine Katalysatoralterung zu simulieren, vgl. z.B. [6, S. 1076 f.]. Dabei werden jeweils 10.000 Zyklen zu $1,0 \text{ V}$, zu $1,2 \text{ V}$ bzw. zu $1,3 \text{ V}$ vs. RHE gefahren und die dadurch erfolgende Abnahme der Katalysatoroberfläche ermittelt.

Für Platin-Ruthenium-Katalysatoren ist es etabliert, die Oberfläche durch *CO-Stripping* zu bestimmen. Hierbei wird CO in den Elektrolyten eingeleitet, das sich zunächst an die Katalysatoroberfläche anlagert. Durch Durchfahren eines bestimmten Potentialbereiches wird das CO wie in Gleichung 4.4 beschrieben von der Oberfläche entfernt.



Die dabei fließende Ladung kann ebenfalls zu einer Fläche umgerechnet werden. Da es sich hier um einen Zweielektronenprozess handelt, ist der Faktor mit $420 \frac{\mu\text{C}}{\text{cm}^2}$ doppelt so groß wie der zur Oberflächenbestimmung durch Wasserstoffdesorption verwendete.

4.2.1.c ORR-Messung

Die massenspezifische Aktivität gegenüber der ORR (oxygen reduction reaction) wurde in sauerstoffgesättigter $0,1$ molarer HClO_4 ermittelt. Die Scanrate lag bei

$50 \frac{\text{mV}}{\text{s}}$, die Potentialgrenzen bei 0,05 V bzw. 1,2 V gegen RHE, und die Rotationsgeschwindigkeit bei 1600 Umdrehungen pro Minute (rpm). Durch Korrektur der so erhaltenen CVs mit den im sauerstofffreien Elektrolyten aufgenommenen CVs werden die kapazitiven Ströme herausgerechnet und es verbleiben die Faradayschen Ströme, die durch die Reduktion des Sauerstoffs entstehen. Bei einer Spannung von 0,9 V gegen RHE wird der Strom I und der Diffusionsstrom I_d abgelesen und durch die Koutechy-Levich-Gleichung der kinetische Strom I_k berechnet:

$$\frac{1}{I} = \frac{1}{I_k} + \frac{1}{I_d} \Rightarrow I_k = \frac{I_d \cdot I}{I_d - I} \quad (4.5)$$

Der kinetische Strom wird anschließend auf die Kataysatorbeladung normiert.

Die Aktivität gegenüber ORR in Anwesenheit von Methanol zu ermitteln, ist eine etablierte Methode, um Katalysatoren auf Methanoltoleranz zu untersuchen, vgl. [36]. Verändert sich die ORR durch Zugabe von Methanol nicht, so handelt es sich um einen Methanol-toleranten Katalysator. Zur Messung wurde zunächst ein linearer Sweep zwischen 0,05 V und 1,2 V gegen RHE mit einer Scangeschwindigkeit von $50 \frac{\text{mV}}{\text{s}}$ und einer Rotationsgeschwindigkeit von 1600 rpm gefahren. Anschließend wurde Methanol in den Elektrolyten zugegeben und der Elektrolyt mit Sauerstoff gesättigt. Unter sonst gleichen Bedingungen wird ein weiterer Sweep aufgenommen. Durch Subtraktion des ersten Sweeps wurden die Faradaysche Ströme erhalten.

4.2.2 Physikalische Untersuchungsmethoden

Die folgenden Beschreibungen der verwendeten physikalischen Untersuchungsmethoden sind an [9, S. 121 ff.] angelehnt, siehe ebenda für weitere Informationen.

4.2.2.a Raster-Elektronen-Mikroskopie

Die Raster-Elektronen-Mikroskopie (REM) dient zur Visualisierung von Strukturen, die aufgrund ihrer geringen Größe nicht mit einem optischen Mikroskop aufgelöst werden können. Die Auflösung eines optischen Mikroskops ist durch die Wellenlänge des Lichtes auf größenordnungsmäßig 400 nm begrenzt, ein gebräuchliches REM kann Strukturen bis zu wenigen nm darstellen. In einem REM wird die zu untersuchende Probe mit Elektronen abgerastet, die mit mehreren 10.000 Volt beschleunigt wurden. Diese sogenannten Primärelektronen treffen auf die Probe und schlagen durch ihre hohe Energie Sekundärelektronen aus der Probe heraus. Die Sekundärelektronen werden durch ein elektrisches Feld auf einen Detektor hin beschleunigt und dort nachgewiesen. Je nach Material und Morphologie werden aus unterschiedlichen Stellen der Probe unterschiedlich viele Sekundärelektronen ausgelöst, so dass sich ein Kontrast ergibt, der in einem Graustufen-Bild dargestellt werden kann. Ein REM kann beispielsweise zur Visualisierung von MEA-Querschnitten verwendet werden.

4.2.2.b Transmissions-Elektronen-Mikroskopie

Das Transmissions-Elektronen-Mikroskop (TEM) basiert darauf, dass Elektronenstrahlen die Probe durchqueren und danach als Beugungsbild aufgefangen werden. Daher darf die zu untersuchende Probe nur wenige 10 nm dick sein. TEMs erlauben die Analyse von Katalysatorpartikeln: Die Verteilung der Katalysatorpartikel auf dem Support sowie die Größe der Partikel kann visualisiert werden. Der Katalysator wird dazu in gelöster Pulverform i.d.R. auf ein feines Kupfernetz aufgezogen.

4.2.2.c Röntgenbeugung

Bei Röntgenbeugung (XRD für X-ray-diffraction) wird die Probe möglichst monochromer Röntgenstrahlung ausgesetzt, und die Intensität der von der Probe gebeugten Strahlung wird in Abhängigkeit des Beugungswinkels gemessen. Als Diffraktogramm wird die Auftragung der Intensität der reflektierten Strahlung gegen den Beugungswinkel bezeichnet. Für die Arbeit wurde ein X'Pert Pro Röntgensystem von Panalytical verwendet. Die Röntgenquelle besteht aus Kupfer, so dass die Wellenlänge der verwendeten K_{α} -Linie 0,154 nm beträgt. Ein XRD-Diffraktogramm erlaubt Rückschlüsse auf drei Eigenschaften der Katalysatorpartikel:

1. Die Gitterstruktur (face-centered-cubic, hexagonal-closest-package...) bestimmt die generelle Form des Diffraktogramms.
2. Die Partikelgröße kann über XRD ermittelt werden, da kleine Partikel zu Peakverbreiterung führen. Es gilt die Scherrer-Formel:

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{B_{Half} \cdot \cos(\Theta)} \quad (4.6)$$

Dabei ist D der durchschnittliche Partikeldurchmesser, K der Scherrer-Formfaktor (0,94 für Platin), λ die Wellenlänge der Röntgenstrahlung, B_{Half} die Breite des Reflexes, bei seiner halben Höhe in Radians gemessen, und Θ der Beugungswinkel.

3. Die Gitterkonstante kann über die Bragg-Gleichung bestimmt werden. Allgemein gilt für die Position der Maxima der Röntgenbeugung:

$$n\lambda = 2d \cdot \sin(\Theta) \quad (4.7)$$

Dabei ist n eine natürliche Zahl, λ die Wellenlänge der Röntgenstrahlung, d der Gitterebenen-Abstand und $2 \cdot \Theta$ der Beugungswinkel, unter dem das Maximum zu finden ist. In einem Kristall gibt es nun mehrere Netzebenen, wobei ein Zusammenhang zwischen den Indizierungen h, k und l der Netzebene, der Gitterkonstante a sowie dem Netzebenenabstand aus der Bragg-Gleichung besteht. Für ein kubisches System gilt z.B. der Zusammenhang nach Gleichung 4.8.

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (4.8)$$

Wenn ein Reflex also einer Ebene h, k, l zugeordnet werden kann, und d aus der Bragg-Gleichung bestimmt wurde, so kann die Gitterkonstante a errechnet werden.

Kapitel 5

Präparativer Teil

Dieser Abschnitt beschreibt die zur Probenherstellung angewendeten Verfahren.

5.1 Herstellung der GDE1

Die GDE1 wurde in dieser Arbeit über einen Rakelprozess hergestellt. Dazu wurde ein Spiralarakel verwendet, dessen Anwendung beispielsweise in [37] beschrieben wird. Die benötigte Paste wird aus Nafiondispersion, Industrieruß und Lösemittel (Wasser, Alkohole) durch Vermischen mit einer Dissolverscheibe hergestellt. Mit dem Verfahren können sehr gleichmäßige Beschichtungen hergestellt werden. Abbildung 5.1 zeigt orts aufgelöst die prozentuale Abweichung der aufgetragenen Beladung vom Mittelwert der Beladung. Dabei wurde eine GDL-Fläche von etwa

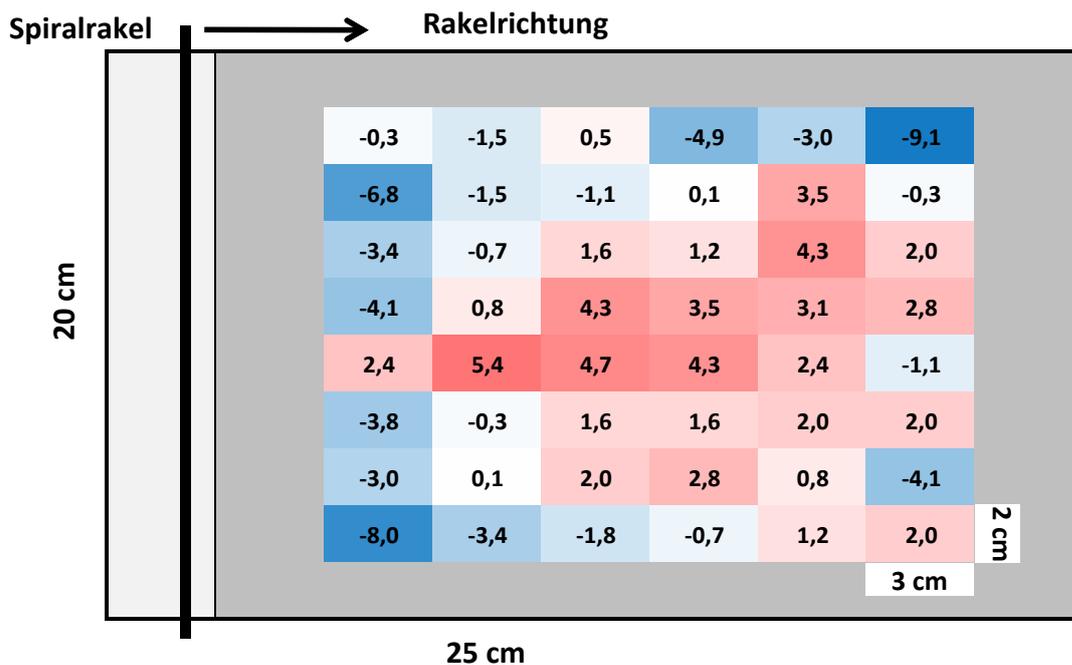


Abbildung 5.1: Orts aufgelöste Beladungsbestimmung einer typischen mit einem Spiralarakel hergestellten GDE1. Die Zahlenwerte geben die prozentualen Abweichungen der ermittelten Beladungen vom Mittelwert (in diesem Fall $2,2 \frac{\text{mg}}{\text{cm}^2}$) an.

25 cm x 20 cm mit einer Paste beschichtet. Die Fläche wurde in 3 cm x 2 cm große Proben zerstückelt, deren Beladung durch Ablösen der Katalysatorträgerschicht (in alkoholischer Lösung mit Ultraschall) und Differenzwägung der Probe vor und nach dem Ablösen bestimmt wurde. Die gezeigten Zahlenwerte geben die prozentuale Abweichung der Beladungen dieser kleinen Bereiche vom Mittelwert über die gesamte Fläche wieder.

Es ist essentiell, die GDE1 bei erhöhter Temperatur zu trocknen, da ansonsten keine Beständigkeit gegen Lösemittel wie Methanol gegeben ist. Würde dieser Schritt ausgelassen, so würde sich die GDE1 im DMFC-Brennstoffzellenbetrieb auflösen. Abbildung 5.2 zeigt den Vergleich zweier GDE1-Stücke, die über eine Stunde bei Raumtemperatur in Methanol eingelegt waren. Die GDE1 war zunächst luftge-

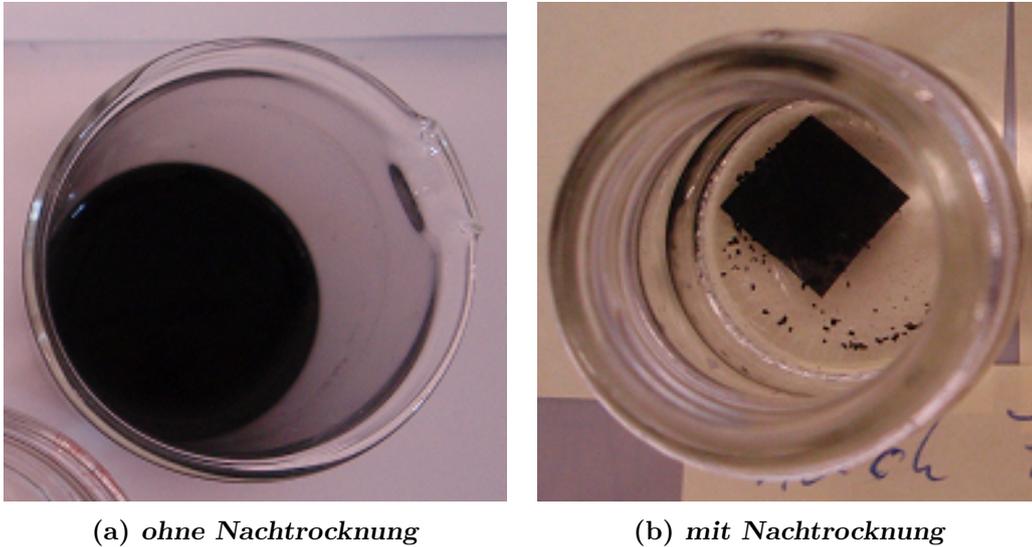


Abbildung 5.2: Zwei GDE1-Stücke, die über eine Stunde bei Raumtemperatur in Methanol eingelegt waren. Das GDE1-Stück aus (b) wurde über eine Stunde bei 100°C nachgetrocknet, das aus (a) nicht.

trocknet, das GDE1-Stück aus Abbildung 5.2(b) wurde zusätzlich eine Stunde bei 100°C nachgetrocknet. Es ist klar zu sehen, dass die nur an Luft getrocknete GDE1 sich vollständig im Methanol gelöst hat, während sich von der nachgetrockneten GDE1 nur wenige Partikel abgelöst haben, die sich jedoch nicht im Methanol aufgelöst haben.

5.2 Imprägnierung

Die Imprägnierung wurde durch „P-Jet“-Systeme der Liquidyn GmbH durchgeführt. Diese Systeme sind hinreichend chemikalienresistent und haben ausreichend kleine Ansprechzeiten, so dass die Aufbringung der Imprägnierlösung auf die GDE1 durch einzelne Tropfen oder durch einen durchgehenden Strahl möglich ist, vgl. Abschnitt 6.3.1. Das Dosiersystem wurde während des Dosiervorganges durch XYZ-Positioniersysteme über die GDE1 geführt. Um die aufbrachte Menge an Imprägnierlösung zu überwachen, wurde für die Imprägnierlösung ein externer Tank verwendet, der sich auf einer Sartorius Feinwaage von Typ AW423 befindet. Abbildung 5.3 zeigt das Prinzip des Imprägnier-Aufbaus, und Abbildung 5.4 zeigt ein Foto des Aufbaus.

Zur verbesserten Handhabbarkeit der GDE2 liegt diese während Imprägnierung und der folgenden chemischen Abscheidung auf einem Probenträger in Form eines mit glasfaserverstärkter Teflonfolie beklebten Aluminiumblech der Dicke 2 mm.

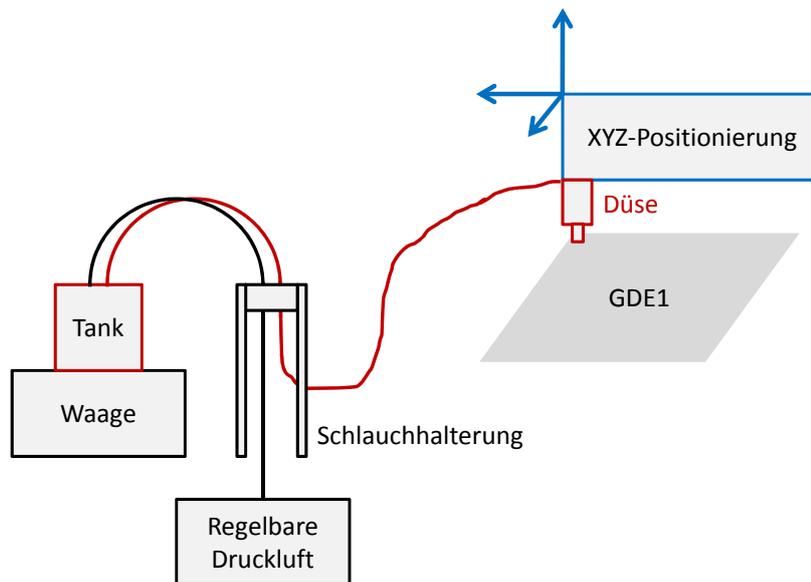


Abbildung 5.3: Prinzipieller Aufbau zur Durchführung des Imprägnierschrittes.

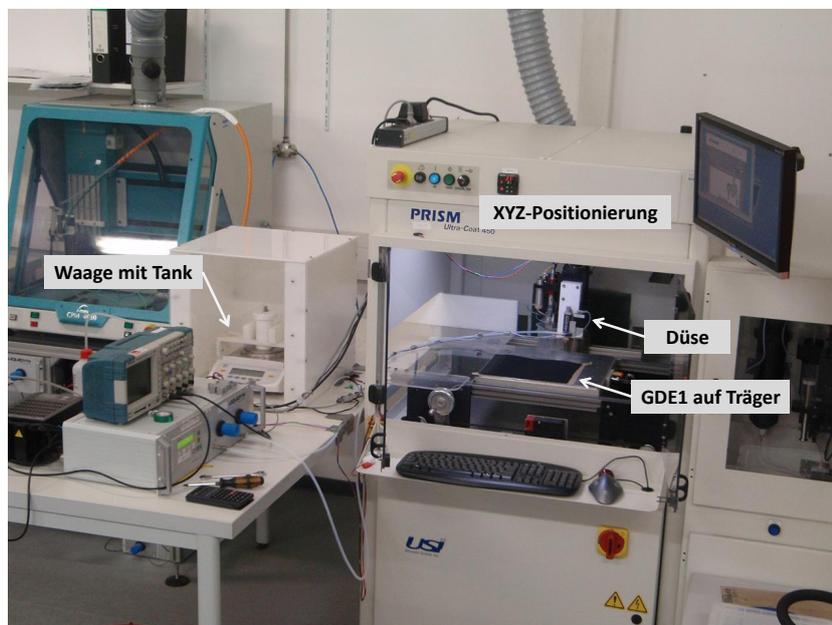


Abbildung 5.4: Foto des Aufbaus zur Durchführung des Imprägnierschrittes.

Die in der benötigten Präzision schwierig zu realisierende in-situ-Wägung konnte durch zwei Maßnahmen ermöglicht werden:

1. Zwischen Tank und Schlauchhalterung wurden sehr dünne Teflonschläuche verwendet (1,6 mm AD, von Upchurch Scientific), die daher nur geringe Kräfte ausüben. Noch dünnere Schläuche vermindern die Kraftübertragung nochmals, erlauben jedoch keine ausreichenden Durchflüsse und weisen eine zu geringe mechanische Stabilität auf.
2. Die Schläuche wurden so angeordnet, dass sie einen 180°-Bogen spannen, wie Abbildung 5.5 zeigt. Wenn der Schlauch nicht vorab deformiert war, dann baut er seine Spannungen nur tangential zur Wägeauflage ab, wie man sich aus Symmetriegründen leicht überlegen kann: Würde der Schlauch eine

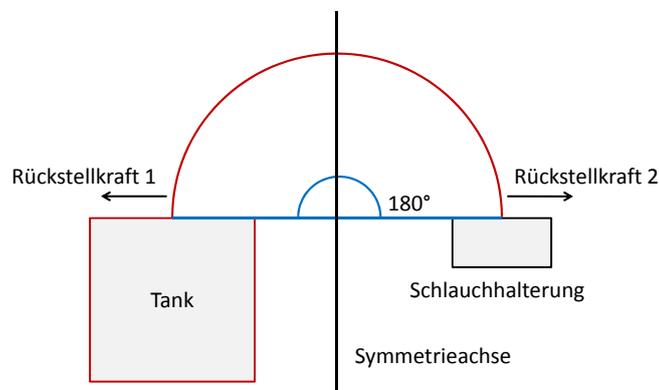


Abbildung 5.5: Anordnung des Verbindungsschlauchs zum Tank.

vertikale Kraft auf die Waage ausüben, müsste er aufgrund der Symmetrie dieselbe Kraft auch auf die Schlauchhalterung ausüben. Dies ist jedoch nicht möglich, da die Summe der Kräfte verschwinden muss (der Schlauch bleibt bewegungslos), und keine Gegenkraft möglich ist, da der Schlauch nur an Tank und Halterung Kräfte ausüben kann.

Die mit diesem System erzielte Messgenauigkeit der dosierten Menge ist ausgezeichnet, wie Abbildung 5.6 zeigt. Mit einer Frequenz von 25 Hz wurden zur Kontrollwägung 1750 Tropfen in ein mit einem Verdunstungsschutz versehenes Schnappdeckelglas dosiert. Die Tropfenanzahl entspricht etwa derjenigen, die auf ein GDE des normalen Formats dosiert wird, ebenso die Tropfengröße. Der Vergleich zwischen der Masse, die durch die Tankwägung ermittelt wurde, und derjenigen, die durch Differenzwägung des Schnappdeckelglases ermittelt wurde, ergibt eine hervorragende Übereinstimmung. Die Abweichung beträgt in den fünf durchgeführten Dosierungen jeweils weniger als 0,2 %.

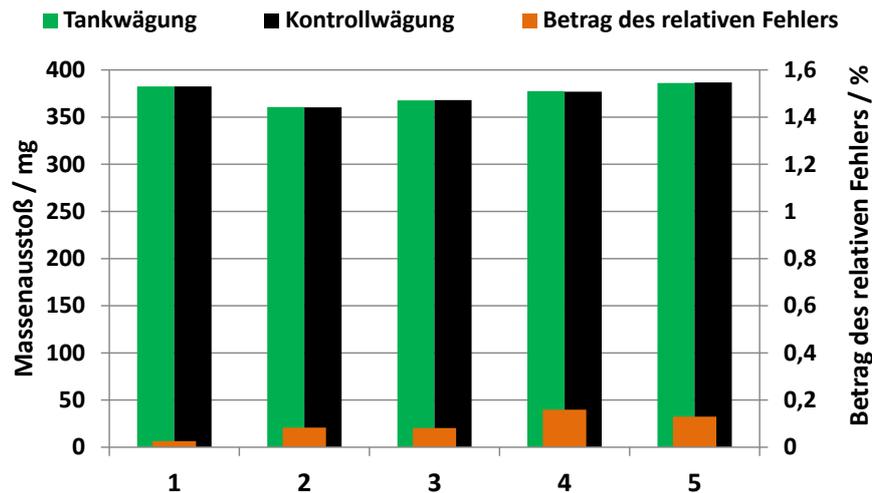


Abbildung 5.6: Vergleich der Kontrollwägung mit dem über die Wägung des Tanks ermittelten Massenausstoß bei 5 aufeinanderfolgenden Dosierungen.

Als Positioniersystem wurde zunächst ein XYZ-Tisch Typ ICP 4030 der imesicore GmbH verwendet, wobei aufgrund der limitierten Verfahrensgeschwindigkeit nur die Tropfendosierung verwendet werden konnte. Durch Adaption einer Prism 400-Workstation von Ultrasonic Systems, Inc. stand eine höhere Verfahrensgeschwindigkeit zur Verfügung, die die Verwendung der Stahldosierung ermöglichte. Das zur Imprägnierung verwendete Raster ist in Abbildung 5.7 gezeigt. Der Linienab-

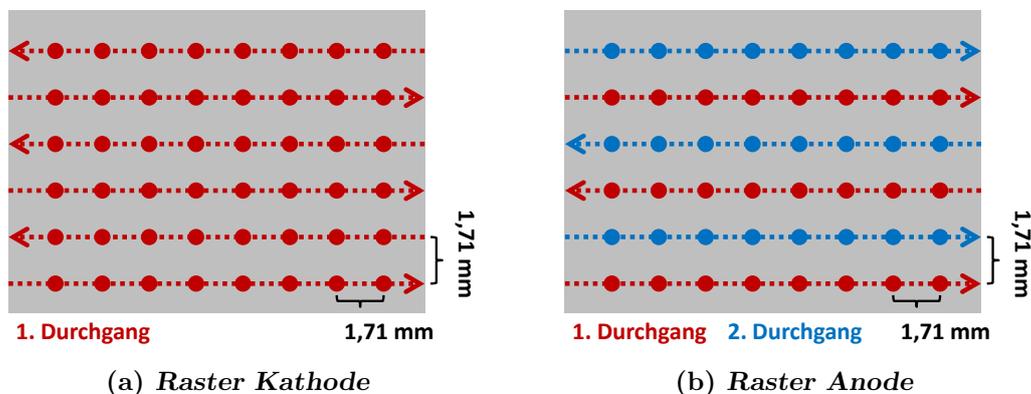


Abbildung 5.7: Darstellung der für Anode und Kathode verwendeten Imprägniergitter. Im Strahlverfahren wird entlang der Pfeile kontinuierlich dosiert, im Punkt-Verfahren nur an den eingezeichneten Punkten.

stand des Imprägniergitters betrug stets 1,71 mm, bei der Anode wird das Raster jedoch in zwei Durchgängen abgefahren, da die benötigte Menge an Anodenimprägnierlösung nur in dieser Form zuverlässig aufdosiert werden konnte (vgl. Abschnitt 6.3.2.b). Bei Verwendung des Strahlverfahrens wird entlang der Pfeile kontinuierlich dosiert, bei Verwendung des Punkt-Verfahrens wird nur an den eingezeichneten Punkten jeweils ein Tropfen Imprägnierlösung abgesetzt. Der Rasterabstand wurde experimentell so ermittelt, dass die aufdosierten Bahnen bzw. Tropfen ineinanderlaufen und somit die gesamte GDE1-Fläche mit Imprägnierlösung versorgt wird.

5.3 Chemische Abscheidung

Die chemische Abscheidung wurde in beheizten, abgeschlossenen Aluminiumkammern durch kontinuierliche Wasserstoffzufuhr durchgeführt. Die Gaszufuhr wurde über massflow-controller geregelt. Das Abgas der Zelle enthält bei Verwendung der in dieser Arbeit hauptsächlich verwendeten Precursoren Hexachloroplatinsäure (HCPA) und Rutheniumtrichlorid (RuCl_3) einen gewissen Anteil an HCl , wie die primär auftretenden Reaktionsgleichungen in Tabelle 5.1 zeigen. Diese HCl wurde

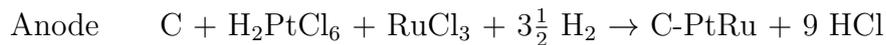
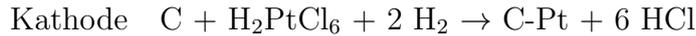


Tabelle 5.1: Abscheidereaktionen der in der Arbeit vorwiegend verwendeten Edelmetallprecursoren.

in einem basischen Wasserbad aus der Abluft herausgefiltert.

Der gesamte Aufbau zur Durchführung der chemischen Abscheidung ist schematisch in Abbildung 5.8 gezeigt. Neben der Wasserstoffversorgung kann die Zelle

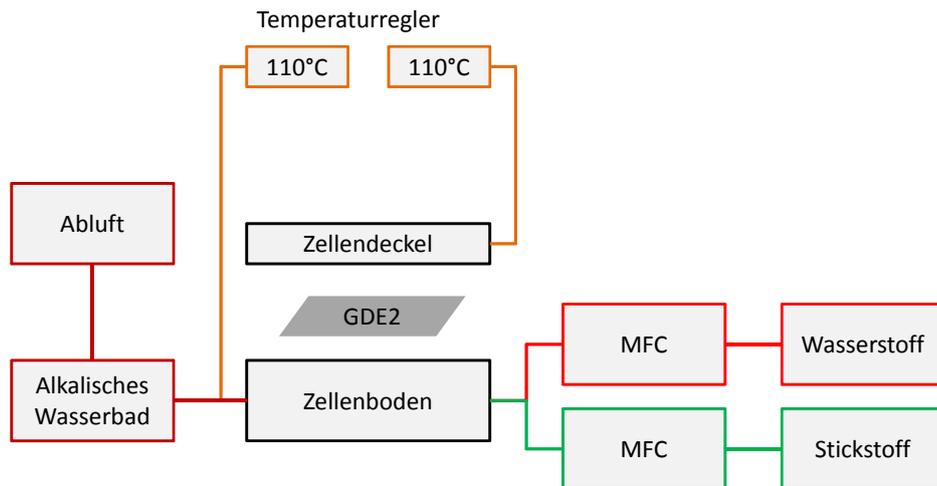


Abbildung 5.8: Aufbau zur Durchführung der chemischen Abscheidung.

zum Inertisieren mit Stickstoff versorgt werden, um zu Beginn den Luftsauerstoff aus der Zelle zu spülen, und um zum Ende der Abscheidung evtl. noch vorhandenes HCl aus der Zelle zu spülen. Die Abscheidenzelle ist zweigeteilt ausgeführt, der Deckel lässt sich zum Einlegen der GDE2 abnehmen. Im Boden und im Deckel der Zelle sind Heizkartuschen integriert, die die Temperierung der Zelle erlauben. Der reale Gesamtaufbau ist als Foto in Abbildung 5.9 gezeigt.

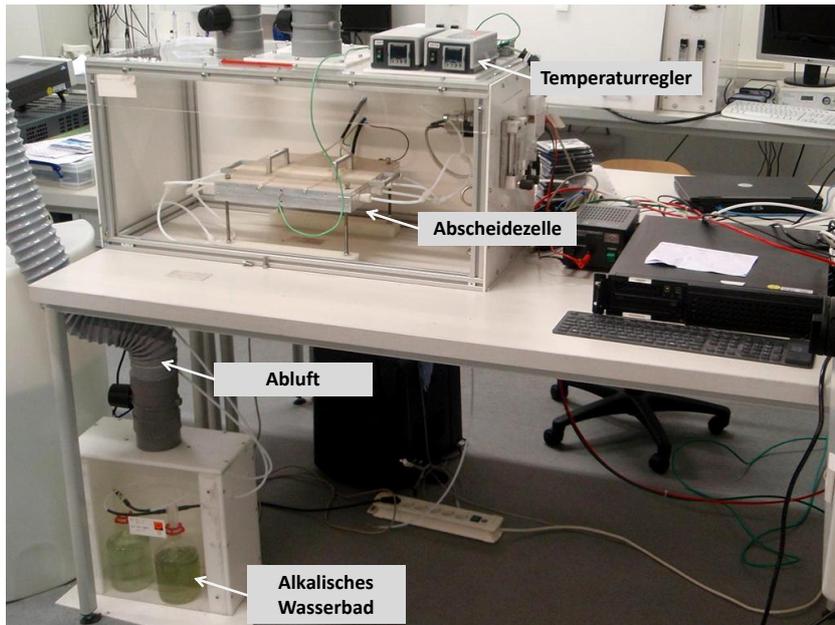


Abbildung 5.9: Foto des Aufbaus zur Durchführung der chemischen Abscheidung.

Innerhalb der Arbeit wurde zwei verschiedene Zellen verwendet, die sich durch ihre Geometrie unterscheiden. In der ersten Zelle, Abscheidezelle 1, konnte nur eine einzelne GDE des verwendeten 50 cm²-Formates hergestellt werden, in der Abscheidezelle 2 konnte eine GDE2 der 9-fachen Fläche eingelegt werden. Die Gasflüsse wurden hierzu entsprechend angepasst, vgl. auch Abschnitt 6.4.2. Abbildung 5.10 zeigt einen schematischen Vergleich zwischen den beiden verwendeten Zellen. Bei Abscheidezelle 2 wurde neben den äußeren Abmessungen auch die Gas-

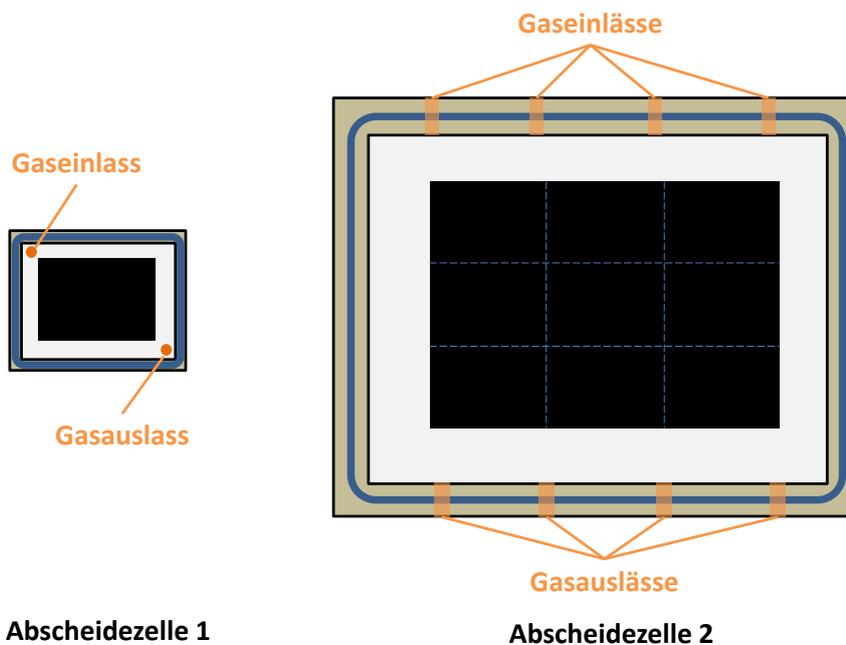


Abbildung 5.10: Schematischer Vergleich der Abscheidezellen 1 und 2. Die Abmessungen und die Gasführung sind unterschiedlich.

versorgung geändert: Bei Zelle 2 sind mehrere Ein-/Auslässe vorhanden, um eine gleichmäßigere Verteilung der Gase über die Fläche zu ermöglichen.

5.4 MEA-Herstellung

Für Brennstoffzellentests wurden aus den GDEs MEAs hergestellt. Dabei werden jeweils eine Anoden-GDE, eine Kathoden-GDE und eine Nafion 115-Membran heißverpresst. Dazu wurden die drei Komponenten zwischen zwei Metallplatten gestapelt und der Stapel anschließend in eine auf 170°C vorgeheizte Heißpresse eingelegt. Anschließend wurde über die Heißpresse eine Presskraft von 190 N pro cm² aktiver Fläche angelegt. Nach 6 Minuten wurde die Temperatur der Heißpresse innerhalb von 4 weiteren Minuten durch einen Wasserkühlkreislauf auf unter 30°C abgekühlt, die Presse geöffnet und die MEAs entnommen. Abbildung 5.11 zeigt die verwendete Heißpresse. Der verwendete Hydraulikzylinder ist vom Typ Enerpac RC-258.

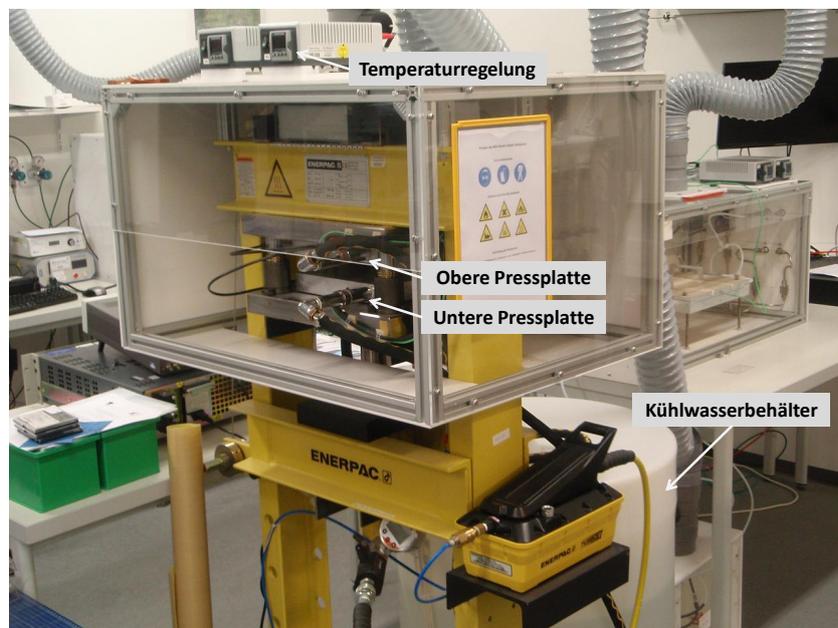


Abbildung 5.11: Foto der zur Lamination der GDEs mit der Membran verwendeten Heißpresse.

Kapitel 6

Ergebnisse: Prozessparameter der Katalysatorsynthese

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse zu grundlegenden Untersuchungen der Katalysatorsynthese nach dem Konzept der layer impregnation method dargestellt. Nach Vorversuchen zur chemischen Abscheidung von Platinprecursoren wurden erste DMFC-GDEs hergestellt und charakterisiert. Die Analyse dieser Katalysatorschichten zeigte die prinzipielle Eignung des Verfahrens sowohl zur Herstellung von reinen Platinkatalysatoren als auch zur Herstellung von Platin-Ruthenium-Legierungskatalysatoren; die Qualität dieser ersten Katalysatorschichten war bereits vielversprechend. Im Folgenden wurden Parameterstudien an den Prozessschritten „Imprägnierung“ und „chemische Abscheidung“ durchgeführt, die in dieser Form für die layer impregnation method charakteristisch sind. Dabei sollte festgestellt werden, in welchem Maß die verschiedenen Prozessparameter die Qualität der entstehenden Katalysatorschicht beeinflussen. Dies ist einerseits wichtig für die Prozesskontrolle eines Produktionsprozesses, andererseits sollte durch Optimierung der Parameter die Qualität der Katalysatorschichten weiter verbessert werden.

6.1 Vorversuche

Radivojevic et al. [38] untersuchten das Zersetzungsverhalten verschiedener Platinprecursoren durch Thermogravimetrie-Messungen (TGA) in Luft sowie in wasserstoffhaltiger Atmosphäre. In wasserstoffhaltiger Atmosphäre zersetzten sich HCPA, PtCl_4 , $\text{H}_2\text{Pt}(\text{OH})_6$ sowie $\text{Pt}(\text{C}_5\text{H}_2\text{O}_2)_2$ bereits unter 100°C zu elementarem Platin. Dieses Ergebnis wurde als Vorversuch innerhalb dieser Arbeit am Beispiel der HCPA nachvollzogen. Dazu wurde ein Streifen Glasgewebepapier (5 mm x 40 mm x 200 μm) mit Hilfe einer Eppendorf-Pipette mit 100 μl einer isopropanolischen Lösung von HCPA der Konzentration $5 \frac{\text{g Pt}}{\text{l}}$ getränkt und anschließend bei 80°C getrocknet, um die Erreichbarkeit der HCPA für den Wasserstoff zu gewährleisten. Anschließend wurde der Streifen in einem U-Rohr, welches durch ein Ölbad temperiert werden konnte, 50 vol% H_2 in N_2 ausgesetzt, wie Abb. 6.1(a) zeigt. Die dabei erfolgende Verfärbung des Glasgewebepapiers von orange (HCPA) zu metallischgrau (Platin) wurde als Indikator für die Abscheidung verwendet.

Tabelle 6.1 zeigt, dass die Platinabscheidung bei Raumtemperatur nach etwa 2 Minuten beginnt, und innerhalb von 10 Minuten der gesamten Glasgewebestreifen grau verfärbt ist. Bei erhöhter Temperatur von 110°C ist bereits nach 2 Minuten eine vollständige Verfärbung des Glasgewebestreifens zu beobachten. Die Abscheidung von HCPA durch Wasserstoff verläuft also auch bei Raumtemperatur im Zeitrahmen von Minuten und bei höherer Temperatur entsprechend schneller.

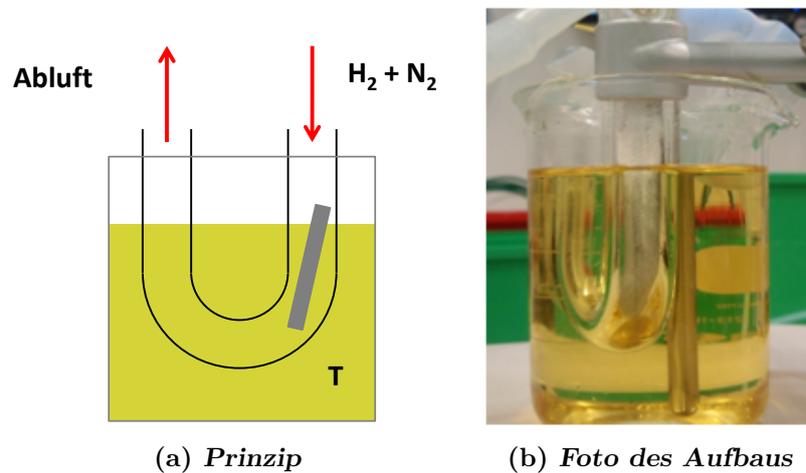


Abbildung 6.1: Vorversuch zur Platinabscheidung durch Wasserstoff. Abb. 6.1(a) zeigt das Prinzip: Durch ein Ölbad wird ein U-Rohr temperiert, welches mit Wasserstoff und Stickstoff gespült werden kann. Im Inneren des U-Rohres befindet sich ein mit HCPA-Lösung imprägnierter Glasgewebestreifen. Abb. 6.1(b) zeigt ein Foto des realen Ölbades mit bereits grau gefärbtem Glasgewebestreifen im Inneren des U-Rohres.

	Raumtemperatur	110°C
2 Minuten		
10 Minuten		

Tabelle 6.1: Qualitative Übersicht über die Platinabscheidung in wasserstoffhaltiger Atmosphäre bei verschiedenen Temperaturen: Bei Raumtemperatur ist das HCPA-getränkte Glasgewebe nach 2 Minuten noch orange, bei 110°C bereits vollständig grau verfärbt. Nach 10 Minuten ist das Glasgewebe bei beiden Temperaturen vollständig grau verfärbt.

Die Abscheidbarkeit des Precursors hängt auch vom Trägermaterial ab: Ein Träger mit einer großen Oberfläche führt zu einer feinen Verteilung des Precursors, so dass die einzelnen Precursormoleküle gut für den Wasserstoff zu erreichen sind, während dies bei einem Träger mit geringer Oberfläche weniger der Fall ist. Aus diesem Grund wurden die Vorversuche hiermit abgeschlossen, und die weiteren Versuche wurden an GDE1en durchgeführt. Zum Nachweis der vollständigen Abscheidung wurde dabei ein Auswaschtest durchgeführt, vgl. Abschnitt 6.4.1.

Zur Synthese der für die Anode der DMFC benötigten Pt_1Ru_1 -Katalysatoren berichteten Yang et al. [13], dass die Reduktion einer Mischung von HCPA und RuCl_3 durch Wasserstoff bereits bei 120°C abläuft, was im verwendbaren Temperaturbereich liegt. Dieses Ergebnis wurde ebenfalls unter Verwendung von GDE1en nachvollzogen, und der Auswaschtest diente als Nachweis für vollständige Abscheidung, vgl. auch hierfür Abschnitt 6.4.1.

6.2 Erste Katalysatorschichten

Die ersten Proben, die mit einem neuen Verfahren hergestellt werden, sind stets von besonderer Bedeutung. Sie bilden den Ausgangspunkt für alle weiteren Experimente und geben eine Indikation auf die Leistungs- und Wettbewerbsfähigkeit des Verfahrens.

6.2.1 Kathode

Nachdem in den Vorversuchen die Abscheidbarkeit von HCPA durch Wasserstoff bei niedrigen Temperaturen gezeigt worden war, wurden erste Kathoden-GDEs hergestellt. Die Herstellungsparameter für die Imprägnierung und die Abscheidung sind in den Tabellen 6.2 und 6.3 dargestellt. Eine Übersicht, die die verschiedenen GDE1-Typen beschreibt, ist im Anhang zu finden.

GDE1	Imprägnier-			Pt-Bel. / $\frac{\text{mg}}{\text{cm}^2}$
	lösung	verfahren	raster / mm	
Std0K	17,1 wt% HCPA in IPA	Punkt	1,71 x 1,71	1,0

Tabelle 6.2: Imprägnierparameter für die Herstellung der ersten Kathoden

Abscheidezelle	Gasfluss	Abscheide-	
		zeit / min	temperatur / °C
Zelle1 (1 GDE)	50 $\frac{\text{ml}}{\text{min}}$ H ₂ + 50 $\frac{\text{ml}}{\text{min}}$ N ₂	10	110

Tabelle 6.3: Abscheideparameter für die Herstellung der ersten Kathoden

Die mit diesen Parametern hergestellten Kathodenelektroden wurden mit einer Membran vom Typ Nafion 115 und kommerziellen Anodenelektroden (Typ ELE0170, Johnson Matthey) zu MEAs verarbeitet und im Einzelzellenteststand getestet. Abbildung 6.2 zeigt die U_i -Kennlinien dieser MEAs im Vergleich zu einer Referenzmessung an einer kommerziellen MEA: Als Referenz für DMFC-Messungen wird im Folgenden stets eine DMFC-MEA V6 von Johnson Matthey verwendet. Die Anodenelektrode dieser MEA ist vom Typ JM ELE0170 und beinhaltet $3 \frac{\text{mg}}{\text{cm}^2}$ Pt als kohlenstoffgeträgerte PtRu-Legierung, die Kathodenelektrode ist vom Typ JM ELE0171 und beinhaltet $1,5 \frac{\text{mg}}{\text{cm}^2}$ Pt, ebenfalls auf Ruß geträgert. Die U_i -Kurven liegen bei einer Stromdichte von $200 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$ etwa 80 mV unter der Referenz, wobei die Platinbeladung der selbst hergestellten Kathoden nur $1,0 \frac{\text{mg}}{\text{cm}^2}$ anstelle von $1,5 \frac{\text{mg}}{\text{cm}^2}$ wie bei den kommerziellen Kathodenelektroden beträgt. Bei der Herstellung wurde absichtlich eine etwas größere GDE-Fläche erstellt, als für eine MEA benötigt wird. So konnte ein Teil genau dieser GDE für TEM-Untersuchungen verwendet werden. In Abbildung 6.3 sind zwei TEM-Aufnahmen des entstandenen Katalysators gezeigt. Es ist gut zu sehen, dass die Platinpar-

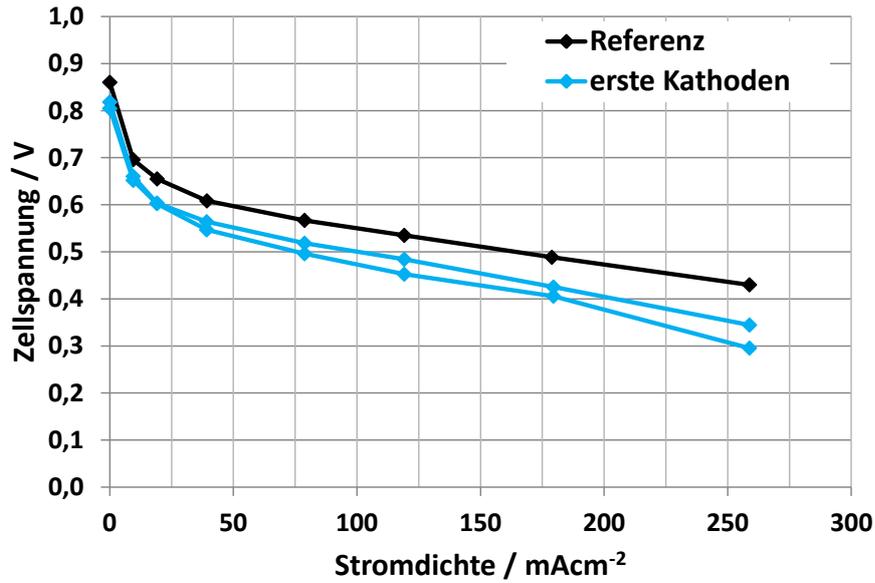


Abbildung 6.2: Einzelzellmessungen der ersten MEAs mit nach dem neuen Verfahren hergestellten Kathoden-GDEs. Zum Vergleich ist die Kennlinie einer kommerziellen DMFC-MEA JM V6 eingezeichnet.

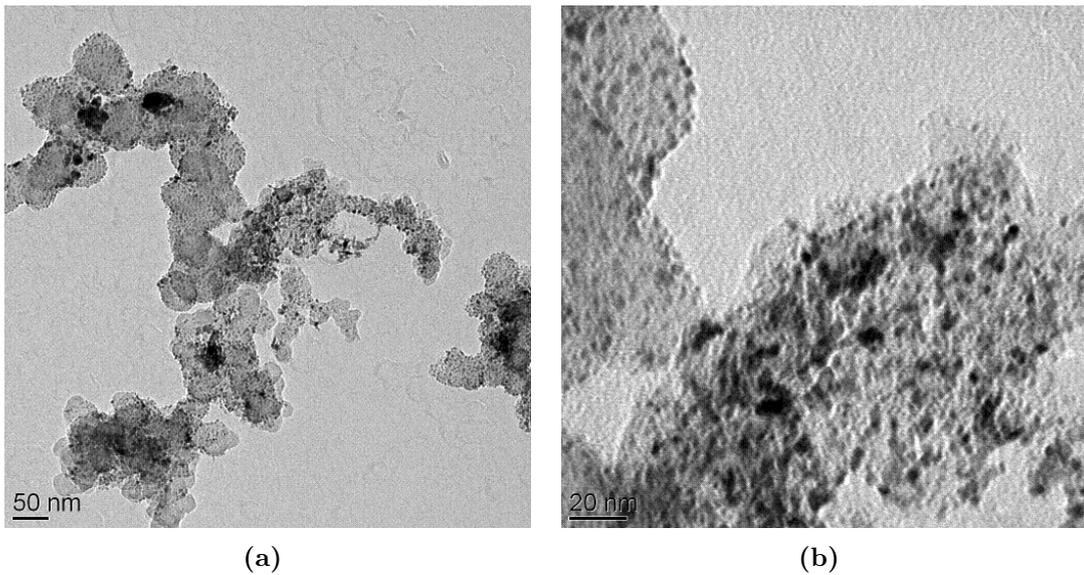


Abbildung 6.3: TEM-Aufnahmen der ersten mit dem Verfahren hergestellten Kathodenelektroden.

tikel über den gesamten Träger verteilt sind. Die Mehrzahl der Partikel ist fein dispergiert, es sind jedoch auch Agglomerate in der Größe von mehreren 10 nm zu erkennen.

Die Teilchengröße und die Gitterkonstante des Katalysators können durch eine XRD-Messung bestimmt werden. Abbildung 6.4 zeigt ein XRD-Diffraktogramm eines typischen mit der layer impregnation method hergestellten Platinkatalysators - bei den ersten hergestellten GDEs war diese Analysemethode noch nicht angewendet worden. Das Diffraktogramm zeigt die für nanokristalline Platinka-

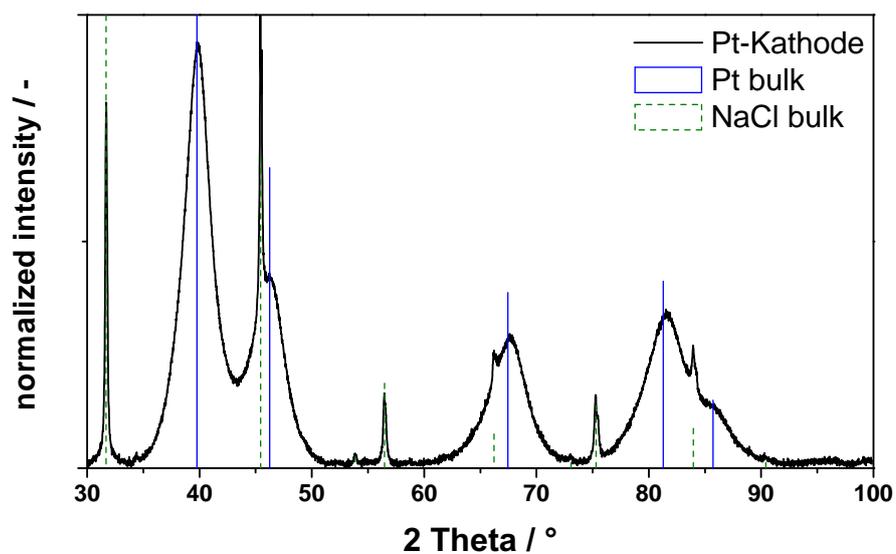


Abbildung 6.4: XRD-Diffraktogramm eines typischen Kathodenkatalysators. Zur Winkelnormierung wurde der XRD-Probe NaCl beigemischt.

talysatoren typische Form, was die erfolgreiche Herstellung feiner Platinpartikel durch die layer impregnation method zweifelsfrei nachweist. Die aus dem Diffraktogramm ermittelte Partikelgröße betrug hier 3,2 nm, die Gitterkonstante 0,3916 nm.

Zur Bestimmung der Oberfläche des entstandenen Katalysators wurde eine zweite Elektrode des ersten Kathodentyps hergestellt, und als Dünnschichtprobe zur CV-Messung präpariert. Das erhaltene Zyklovoltammogramm ist in Abbildung 6.5 gezeigt. Die Form des Zyklovoltammogramms entspricht der eines typischen CVs

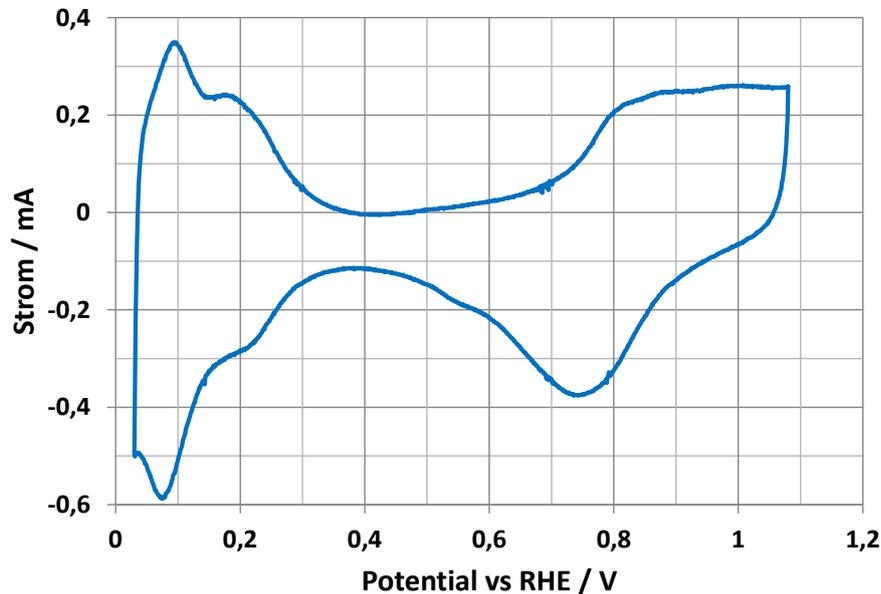


Abbildung 6.5: Zyklovoltammogramm einer der ersten mit dem Verfahren hergestellten Kathoden.

an polykristallinem Platin, ein weiterer Beleg für den erfolgreichen Ablauf des Verfahrens. Die ermittelte Katalysatoroberfläche von $350 \frac{\text{cm}^2}{\text{mg}}$ liegt dabei noch deutlich unter den Oberflächen kommerzieller Katalysatoren. Dies ist neben der geringeren Platinbeladung ein weiterer Grund dafür, dass die im Teststand ermittelte Leistung geringer ist als diejenige der Referenzprobe.

6.2.2 Anode

Auch wenn noch ein deutlicher Abstand zur U_i -Kennlinie der Referenzprobe bestand, verlief die Herstellung der ersten Platinkatalysatoren dennoch sehr erfolgreich. Für die Anode der DMFC ist es jedoch Stand der Technik, Mischkatalysatoren aus Platin und Ruthenium im Molverhältnis 1:1 zu verwenden, vgl. Abschnitt 2. Die Frage der Übertragbarkeit des Verfahrens auf die Herstellung dieser Mischkatalysatoren ist daher von großer Bedeutung. Der hauptsächliche Unterschied im Vergleich zur Herstellung der ersten Kathoden liegt in der Verwendung einer Imprägnierlösung, in der HCPA und RuCl_3 im Molverhältnis 1:1 gemischt sind. Der vollständige Satz der Herstellungsparameter für Imprägnierung und Abscheidung ist in den Tabellen 6.4 und 6.5 dargestellt.

Die so hergestellten Anodenelektroden wurden mit einer Nafion 115 Membran und kommerziellen Kathodenelektroden zu MEAs verarbeitet und im Einzelzelleststand getestet. Abbildung 6.6 zeigt den Vergleich der U_i -Kurven dieser MEAs mit einer Referenzmessung an der DMFC-MEA JM V6. Die ermittelte Spannung der beiden Anoden-Proben liegt bei einer Stromdichte von $200 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$ nur etwa 20 mV

GDE1	Imprägnier-			PtRu-Bel. / $\frac{\text{mg}}{\text{cm}^2}$
	lösung	verfahren	raster / mm	
Std0A	16,2 wt% HCPA+RuCl ₃ in MeOH	Punkt	1,71 x 1,71	3,0

Tabelle 6.4: Imprägnierparameter für die Herstellung der ersten Anoden

Abscheidezelle	Gasfluss	Abscheide-	
		zeit / min	temperatur / °C
Zelle1 (1 GDE)	50 $\frac{\text{ml}}{\text{min}}$ H ₂ + 50 $\frac{\text{ml}}{\text{min}}$ N ₂	10	135

Tabelle 6.5: Abscheideparameter für die Herstellung der ersten Anoden

unter der Referenzmessung, was ein ausgezeichnetes Ergebnis ist, da gleichzeitig die Edelmetallbeladung geringer war: Die nach dem neuen Verfahren hergestellten Anoden enthielten nur $3 \frac{\text{mg}}{\text{cm}^2}$ Pt₁Ru₁-Katalysator, während die Referenz-MEA auf der Anodenseite mit $4,5 \frac{\text{mg}}{\text{cm}^2}$ Pt₁Ru₁-Katalysator beladen war.

Die hergestellte GDE-Fläche war auch hier größer als für eine MEA benötigt, so dass auch hier an derselben GDE TEM-Untersuchungen durchgeführt werden konnten. In Abbildung 6.7 sind zwei TEM-Aufnahmen des entstandenen Katalysators gezeigt. Auch bei der Anode ist der Katalysator über den gesamten Träger verteilt. Obwohl die Beladung wesentlich höher ist als auf der Kathode, sind neben den fein dispergierten Katalysatorpartikeln nicht wesentlich mehr Agglomerate als auf der Kathode zu erkennen.

Auch bei den ersten Anoden wurden leider keine XRD-Diffraktogramme gemessen, daher ist in Abbildung 6.8 ein typisches XRD-Diffraktogramm einer in dieser Arbeit hergestellten Anode gezeigt. Man erkennt aus dem Vergleich mit den Diffraktogrammen von reinem Platin bzw. reinem Ruthenium, dass der Mischkatalysator die fcc-Gitterstruktur des Platins angenommen hat, was in Übereinstimmung mit der Literatur ist (vgl. [9, S. 229]). Es ist keine separate Rutheniumphase zu erkennen, was eine gute Legierungsbildung anzeigt. Somit konnte das Verfahren erfolgreich zur Herstellung von Pt₁Ru₁ angewendet werden. Die aus dem Diffraktogramm ermittelte Partikelgröße betrug 3,4 nm, die Gitterkonstante 0,3867 nm.

Zur Bestimmung der Oberfläche des entstandenen Anodenkatalysators wurde auch hier eine zweite Elektrode desselben Typs hergestellt, und als Dünnschichtprobe präpariert. Um die Oberfläche des Katalysators zu ermitteln, wurde ein CO-Stripping durchgeführt. Das Ergebnis der Messung ist in Abbildung 6.9 gezeigt. Die Form des aufgenommenen CVs entspricht auch hier der Erwartung. Der Unterschied zum reinen Platin-CV ist deutlich zu erkennen. Die ermittelte Katalysatoroberfläche von $420 \frac{\text{cm}^2}{\text{mg}_{\text{PtRu}}}$ liegt hierbei deutlich über dem für einen kommerziellen Katalysator ermittelten Wert von $290 \frac{\text{cm}^2}{\text{mg}_{\text{PtRu}}}$.

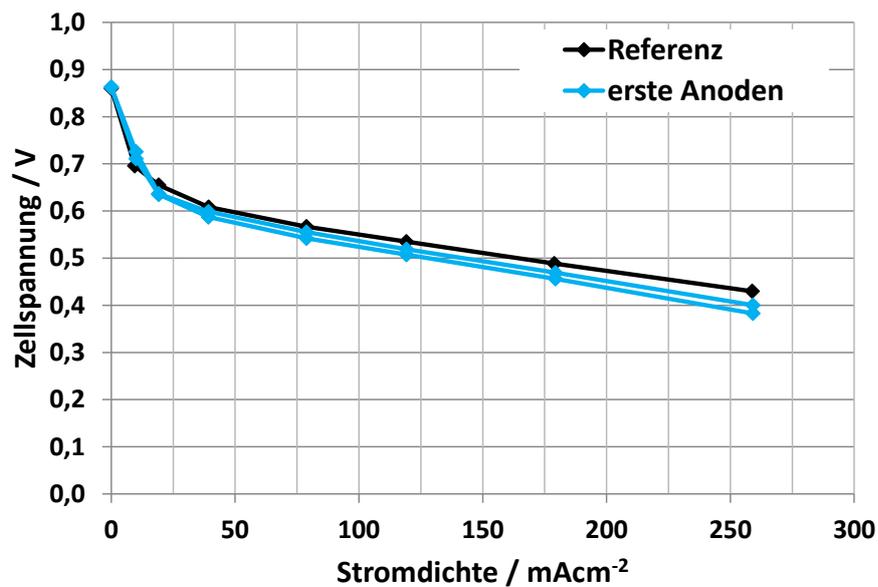


Abbildung 6.6: Einzelzellmessungen der ersten MEAs mit nach dem neuen Verfahren hergestellten Anoden-GDEs. Zum Vergleich ist die Kennlinie der kommerziellen DMFC-MEA JM V6 eingezeichnet.

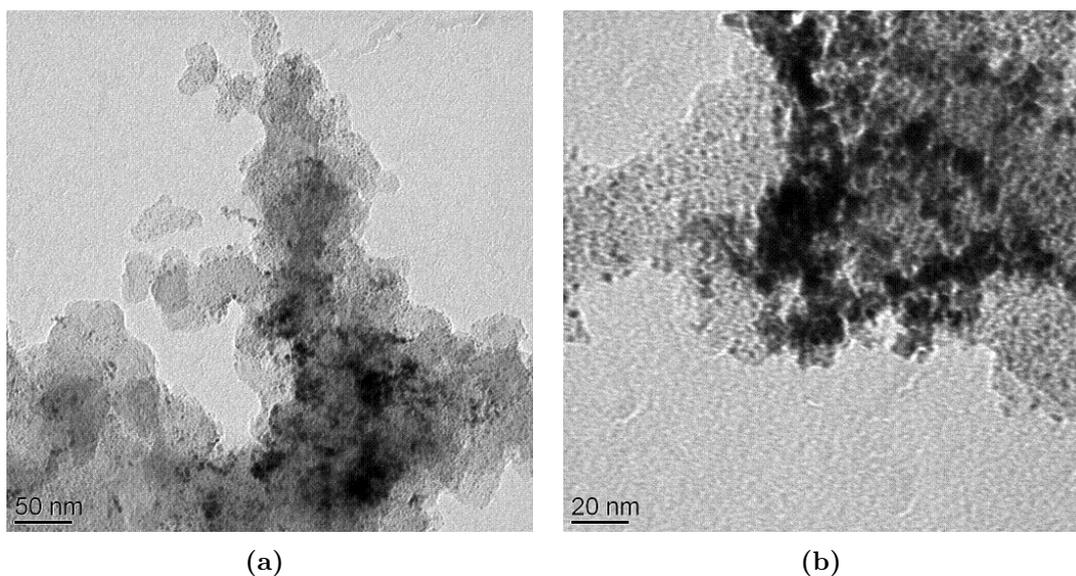


Abbildung 6.7: TEM-Aufnahmen der ersten mit dem Verfahren hergestellten Anodenelektroden.

6.3 Imprägnierprozess

In den folgenden Abschnitten werden die durchgeführten Untersuchungen zum Imprägnierprozess dargestellt.

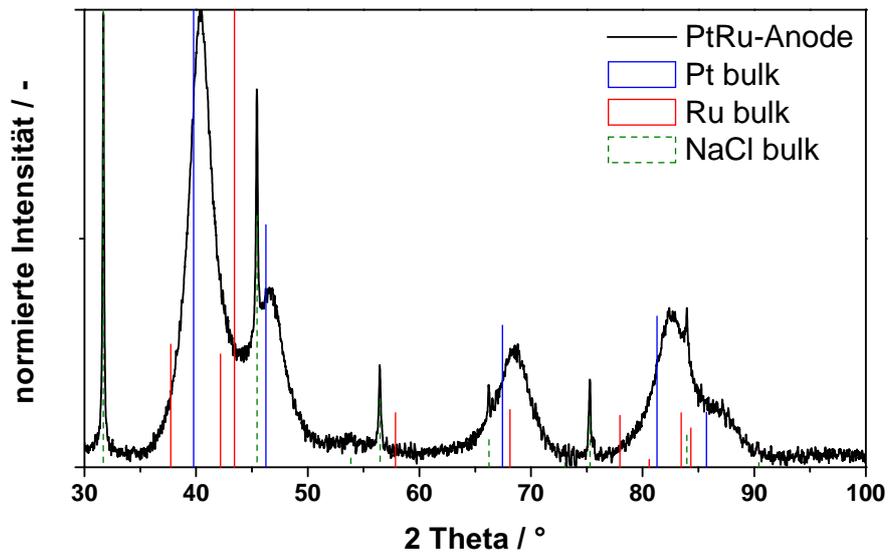


Abbildung 6.8: XRD-Diffraktogramm eines typischen Anodenkatalysators. Zur Winkelnormierung wurde der XRD-Probe NaCl beigemischt.

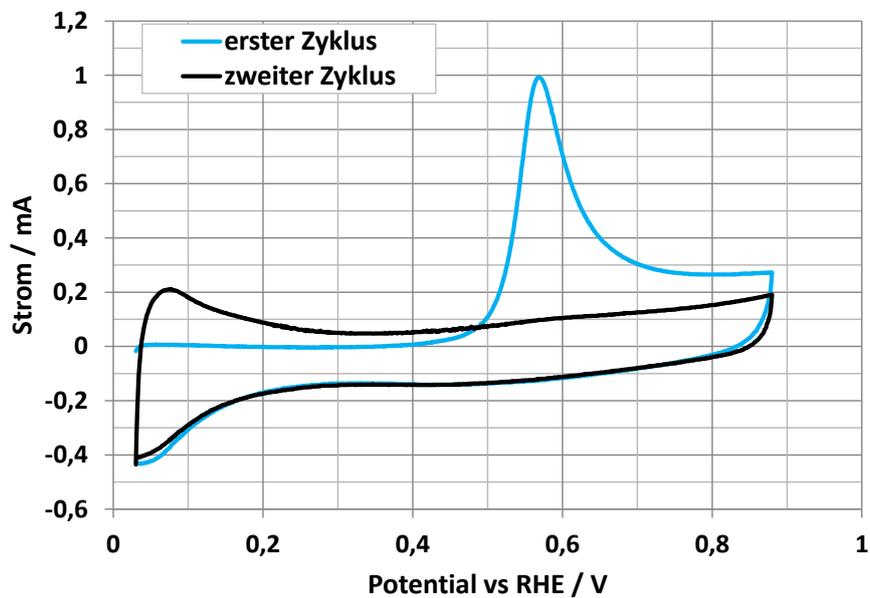


Abbildung 6.9: Zyklovoltammogramm mit CO-Stripping einer der ersten mit dem Verfahren hergestellten Anoden.

6.3.1 Imprägniermethode

In Abschnitt 5.2 wurde beschrieben, dass das Imprägniersystem sowohl im Punktals auch im Strahlverfahren verwendet werden kann. Die Strahlprägnierung bedarf einer Mindestverfahrensgeschwindigkeit des XY-Tisches, da der Ausstoß des Dosiersystems im Strahlbetrieb nicht beliebig geregelt werden kann: Damit sich ein durchgängiger Imprägnierstrahl bildet, ist eine Mindestausstoßrate nötig, die von der verwendeten Lösung und der Düse abhängt. Tabelle 6.6 zeigt eine experimentell ermittelte Übersicht, welcher Mindestdruck für verschiedene Lösungen bei Verwendung unterschiedlicher Düsen nötig ist, und welche Ausstoßrate dabei erreicht wird.

ID der Düse in μm	Mindestdruck / bar			Mindestausstoß / $\frac{\text{mg}}{\text{s}}$		
	100	130	200	100	130	200
17,1 wt% IPA (Pt)	>> 2	2,2	0,9	-	22	41
17,1 wt% EtOH (Pt)	1,8	1	0,4	14	21	40
16,2 wt% MeOH (Pt ₁ Ru ₁)	1,1	0,6	0,15	14	22	36

Tabelle 6.6: Mindestdruck und Mindestausstoßrate für verschiedene Lösungen und verschiedene Düsen. Es ist das in der Lösung verwendete Lösungsmittel sowie die Edelmetallkonzentration der Lösung angegeben.

Die ermittelte Mindestausstoßrate ist in erster Linie eine Funktion des Düsendurchmessers, der dafür erforderliche Druck ist jedoch sowohl vom Düsendurchmesser als auch von der verwendeten Imprägnierlösung stark abhängig. Beim verwendeten Imprägnierstrahl mit 36 Bahnen pro GDE1 (6,1 cm x 8,2 cm) muss bei einer Edelmetallkonzentration der Imprägnierlösung von 17,1 wt% und einer Zielbeladung von $1,4 \frac{\text{mg}}{\text{cm}^2}$ auf jeder Bahn eine Imprägnierlösungsmenge von $50 \text{ cm}^2 \cdot 1,4 \frac{\text{mg}}{\text{cm}^2} / 36 = 1,94 \text{ mg}$ aufgebracht werden. Bei einem Mindestausstoß von $20 \frac{\text{mg}}{\text{s}}$ muss die Länge der Bahn von 8,2 cm also in $1,94 \text{ mg} / 20 \frac{\text{mg}}{\text{s}} = 0,097 \text{ s}$ durchfahren werden, was einer Verfahrensgeschwindigkeit der Düse von $144 \frac{\text{mm}}{\text{s}}$ entspricht.

Falls diese Verfahrensgeschwindigkeit erreicht werden kann, so bietet das Strahlverfahren mehrere fertigungstechnische Vorteile: Der Düsenverschleiß ist wesentlich geringer, da beim Punktverfahren etwa 1800 Punkte pro GDE1 von 50 cm^2 gesetzt werden, während beim Strahlverfahren lediglich 36 Öffnungs- bzw. Schließvorgänge nötig sind (am Anfang und Ende jeder Bahn). Zudem ist die Dosiergenauigkeit und -reproduzierbarkeit bei Verwendung des Strahlverfahrens wesentlich höher. Abbildung 6.10(a) zeigt einen typischen Verlauf der Dosiergenauigkeit und des angelegten Druckes bei Verwendung des Punktprägnierverfahrens. Im Vergleich dazu ist in Abbildung 6.10(b) ein typischer Verlauf bei Verwendung des Strahlprägnierverfahrens gezeigt. Die beobachteten relativen Fehler in der Dosierung sind beim Strahlverfahren wesentlich geringer als beim Punktverfahren. Zudem muss bei Verwendung des Strahlverfahrens der Druck praktisch nicht nachgeregelt werden. Ein Grund für diesen Unterschied ist, dass durch das beständige Schlagen

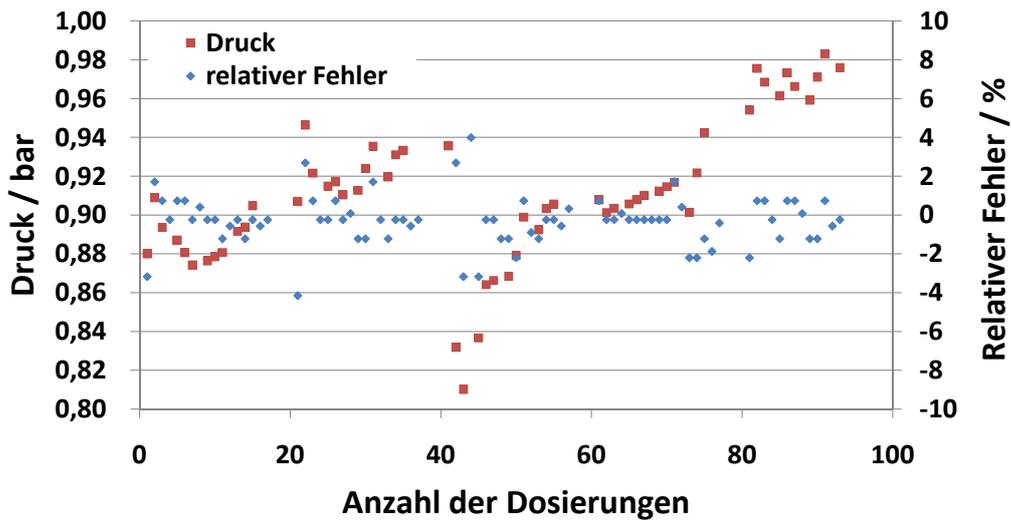
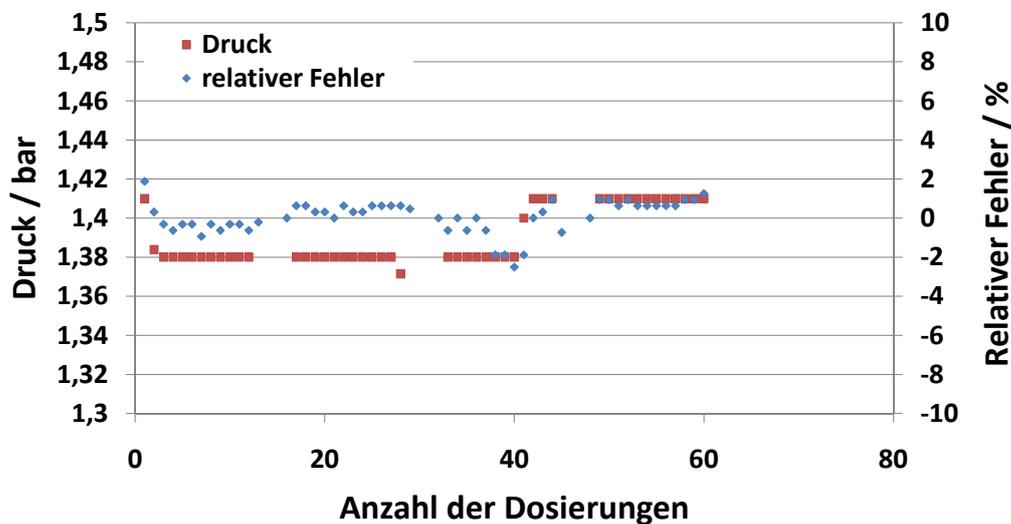
(a) *Punktimprägnierung*(b) *Strahlimprägnierung*

Abbildung 6.10: Vergleich des Dosierdruckverlaufes und der erreichten Dosiergenauigkeit zwischen Punktimprägnierung und Strahlimprägnierung. Die dosierte Menge wurde nach jeweils drei Bahnen über eine GDE1 ermittelt und der Druck nachgeregelt.

des Ventils beim Punktdosierverfahren innerhalb des Dosierkopfes Platin abgeschieden wird, welches die Düse verengt und somit eine ständige Anpassung des Dosierdruckes erfordert. Dies führt schließlich zur vollständigen Verstopfung der Düse.

Die Art der Imprägnierung sollte keinen Unterschied in der Zelleistung bewirken, da in beiden Fällen eine gleichmäßige Imprägnierung der Oberfläche erreicht wird. Abbildung 6.11 zeigt den Vergleich der mittleren Zellspannung zwischen zwei Stacks, bei denen die verwendeten GDE1en durch Strahl- bzw. Punkt-Imprägnierung hergestellt wurden. Tatsächlich unterscheidet sich die mittlere Zellspannung der beiden Stacks praktisch nicht.

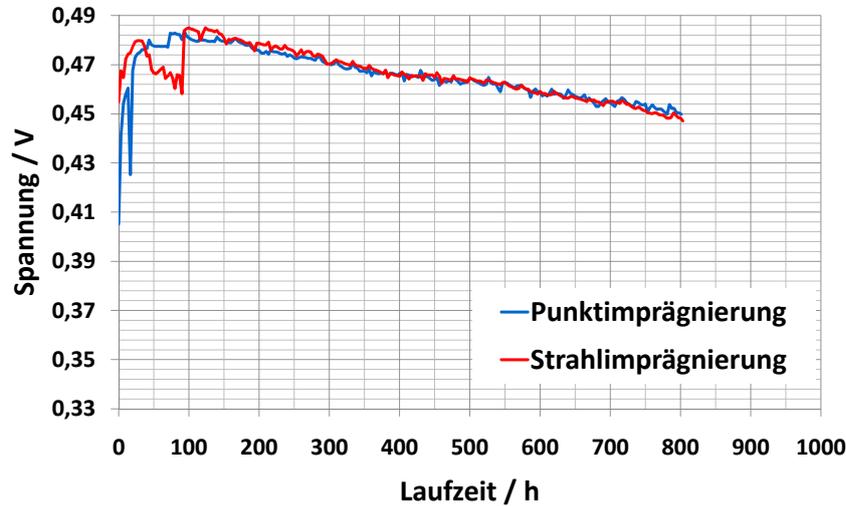


Abbildung 6.11: Vergleich der mittleren Zellspannung zwischen zwei Stacks. Die MEAs eines Stacks wurden im Punkt-Imprägnierverfahren gefertigt, die des zweiten im Strahl-Imprägnierverfahren.

6.3.2 Einfluss der Imprägnierlösungskonzentration

Die Konzentration der Imprägnierlösung muss auf die zu erzielende Katalysatorbeladung und auf das Volumen der zu imprägnierenden Katalysatorträgerschicht abgestimmt sein, vgl. auch Kapitel 3. Idealerweise füllt die Imprägnierlösung zunächst genau die Katalysatorträgerschicht, so dass weder unbenetzte Stellen in der Katalysatorträgerschicht zurückbleiben, noch dass zu viel Imprägnierlösung eingebracht wird. Wird zu viel Imprägnierlösung eringebracht, so zieht sie zunächst nicht komplett ein, und wird zudem ins GDL penetrieren. Diese beiden Fälle sind in Abbildung 6.12 dargestellt. Durch Verdunstung und damit verbundene Auf-

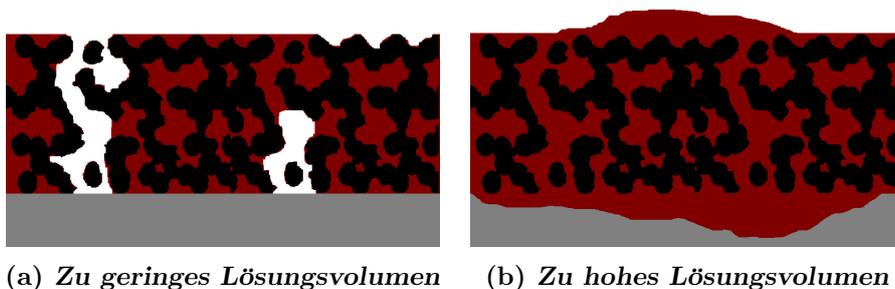


Abbildung 6.12: Mögliche Verteilungen der Imprägnierlösung in der GDE1.

konzentration der Imprägnierlösung kann auf der Oberfläche stehende Lösung in gewissen Grenzen noch in die Katalysatorträgerschicht einziehen.

Zur Abschätzung der idealen Edelmetall-Konzentration muss zunächst das Volumen der Katalysatorträgerschicht ermittelt werden. Abbildung 6.13 zeigt einen

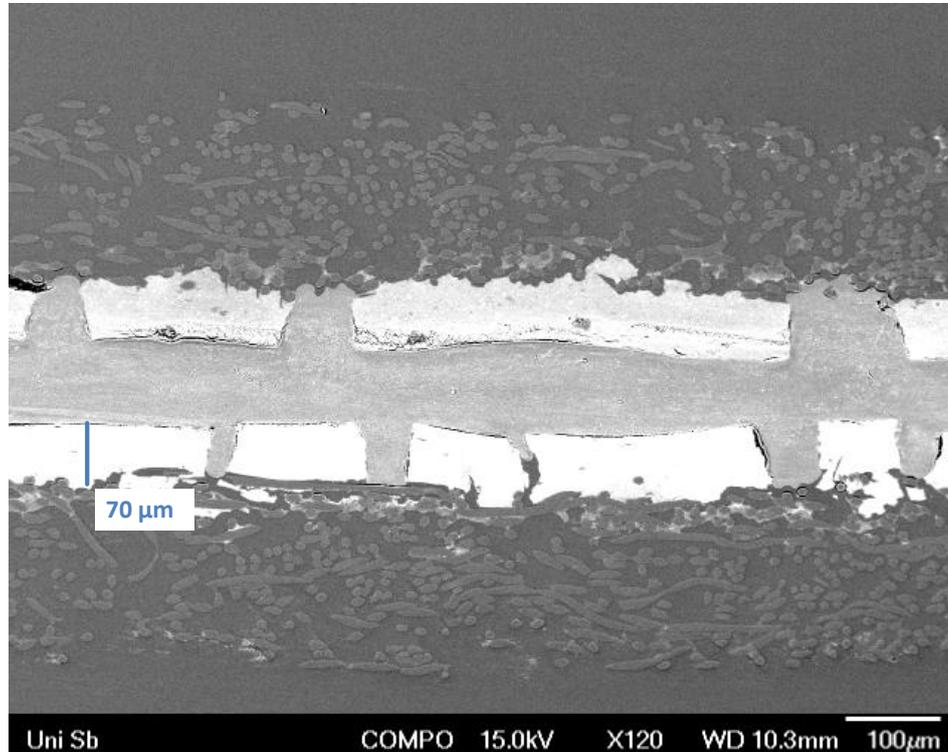


Abbildung 6.13: REM-Aufnahme. Bemaßter Querschnitt einer typischen DMFC-MEA. Angegeben ist die typische Dicke der Katalysatorschicht von etwa 70 μm sowie die Dicke des GDLs von 200 μm .

bemaßten Querschnitt einer typischen DMFC-MEA mit beidseitiger Verwendung einer GDE1 vom Typ GDE1-005. Die Katalysatorschicht ist etwa 70 μm dick, daher steht pro cm^2 Elektrodenfläche ein zu imprägnierendes Volumen von 0,007 cm^3 zur Verfügung. Über die jeweils zu erzielende Edelmetallbeladung kann damit in den folgenden Abschnitten die optimale Edelmetallkonzentration der Lösungen berechnet werden.

Der Füllgrad der Katalysatorträgerschicht ist jedoch nicht das einzige Kriterium, nach dem sich die Konzentration der Imprägnierlösung bemisst. Mit steigender Konzentration wird die Imprägnierlösung zunehmend viskoser und polarer, da es sich bei den verwendeten Precursoren um Salze handelt. Dies verschlechtert die Verarbeitbarkeit im Inkjet-Verfahren und verändert das Einziehverhalten der Lösung in die Katalysatorträgerschicht. Letztendlich wird die Edelmetallkonzentration auch durch die Löslichkeit des Katalysatorprecursors im verwendeten Lösemittel limitiert.

6.3.2.a Kathode

Die in dieser Arbeit vorwiegend verwendete Edelmetallbeladung der Kathode beträgt $1,4 \frac{\text{mg}}{\text{cm}^2}$. Unter Verwendung des ermittelten Volumens der Katalysatorträgerschicht sollte die Imprägnierlösung daher etwa 1,4 mg Platin pro Imprägnierlösungsvolumen von $0,007 \text{ cm}^3$ enthalten. Zweckmäßiger Weise wird die Konzentration der Imprägnierlösung in Gewichtsprozent (wt%) angegeben: Die experimentell ermittelte Dichte einer isopropanolischen Imprägnierlösung mit 17,1 wt% Platin beträgt etwa $1,1 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$, somit ergibt sich eine optimale Konzentration von etwa $\frac{1,4 \text{ mg}}{0,007 \cdot 1,1 \text{ g}} = 18,2 \text{ wt}\%$. Die zumeist verwendete Kathoden-Imprägnierlösung besitzt eine damit vergleichbare Konzentration von 17,1 wt%.

Ausgehend von der ermittelten Größenordnung wurde die Imprägnierlösungskonzentration variiert, und zunächst auf den Einfluss auf die Qualität des entstehenden Katalysators untersucht. Dazu wurde stets die spezifische ECA und teilweise die Katalysatordegradation über die ex-situ-Degradationsmessung ermittelt, vgl. Abschnitt 4.2.1. Anschließend wurden MEA hergestellt und untersucht, für deren Kathodenelektroden unterschiedliche Imprägnierlösungskonzentrationen verwendet wurden. Dabei wurden unterschiedliche Lösemittel und auch unterschiedliche GDE1 verwendet, um ein möglichst allgemeines Ergebnis zu erhalten.

Abbildung 6.14 zeigt den Vergleich der ECA-Werte verschiedener Platinkatalysatoren, welche unter Verwendung unterschiedlich konzentrierter Imprägnierlösung hergestellt wurden. Der Versuch wurde mit drei unterschiedlichen Lösemitteln durchgeführt, als GDE1 wurde stets der Typ GDE1-001 verwendet. Die Versuchsreihe liefert ein eindeutiges Ergebnis: Für alle drei untersuchten Lösemittel ist die spezifische Oberfläche des entstehenden Katalysators nicht davon abhängig, ob die Konzentration der Imprägnierlösung 11,45 wt% oder 17,1 wt% beträgt.

Die Variation der Lösemittelkonzentration wurde unter Verwendung eines zweiten GDE1-Typs wiederholt, der GDE1-006. Das Ergebnis ist in Abbildung 6.15 gezeigt. Auch für die nun verwendete GDE1-006 erkennt man im untersuchten Bereich im Rahmen der Messgenauigkeit keinen Einfluss der Imprägniermittelkonzentration auf die spezifische Oberfläche des Katalysators.

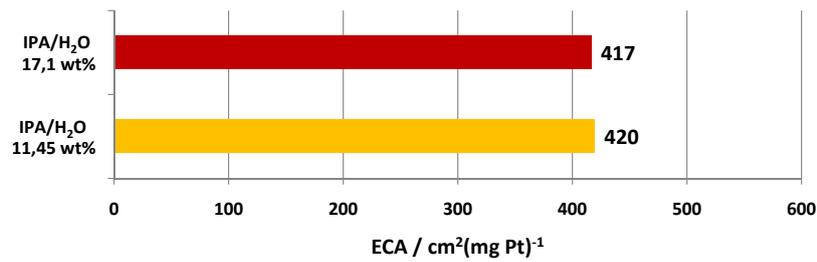
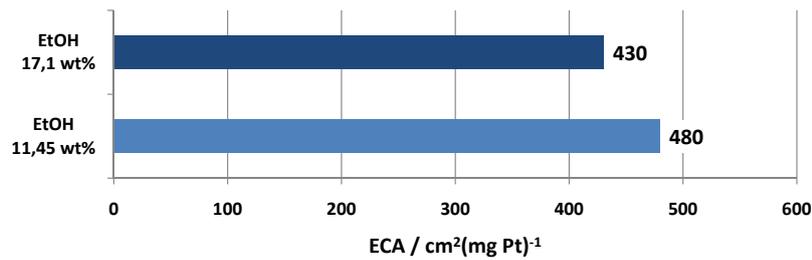
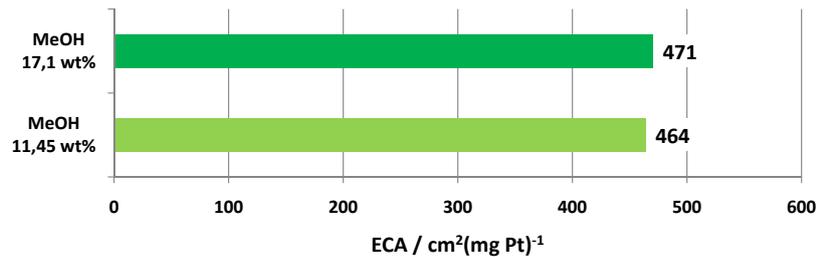
(a) *Isopropanol/Wasser (1:1 vol) als Lösungsmittel*(b) *Ethanol als Lösungsmittel*(c) *Methanol als Lösungsmittel*

Abbildung 6.14: Vergleich der spezifischen ECA-Werte bei Verwendung unterschiedlich konzentrierter Imprägnierlösungen. Der Vergleich wurde unter Verwendung drei unterschiedlicher Lösemittel durchgeführt, das Substrat war stets vom Typ GDE1-001.

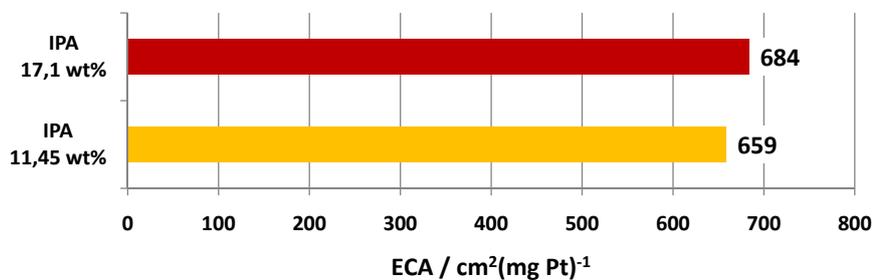


Abbildung 6.15: Vergleich der spezifischen ECA-Werte bei Verwendung unterschiedlich konzentrierter Imprägnierlösungen. Das Substrat war vom Typ GDE1-006.

Weiterhin wurde mit der in Abschnitt 4.2.1 beschriebenen ex-situ-Methode untersucht, ob die Konzentration der Imprägnierlösung einen nachweisbaren Einfluss auf die Stabilität des Katalysators besitzt. Das Ergebnis ist in Abbildung 6.16 dargestellt. Es ist klar zu erkennen, dass kein signifikanter Zusammenhang zwischen

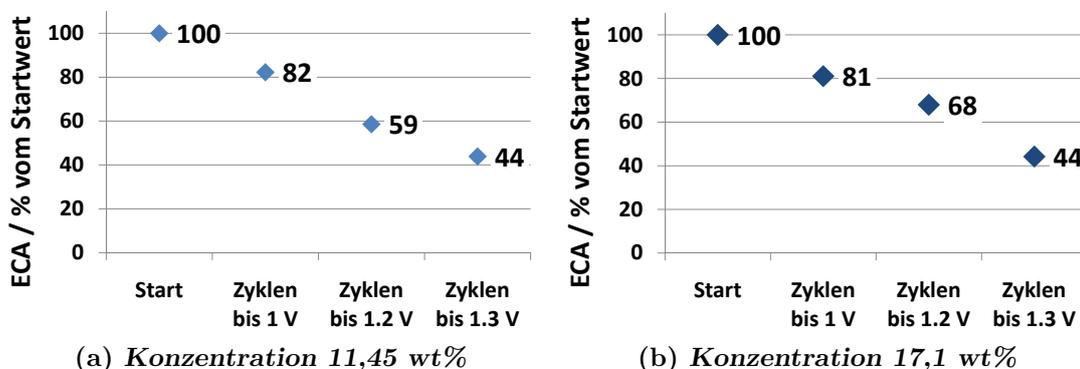


Abbildung 6.16: Ex-situ-Degradationsmessungen an Platinkatalysatoren, die mit unterschiedlicher Imprägnierlösungskonzentration hergestellt wurden. Als Substrat wurde GDE1-005 verwendet.

der auf diese Weise ermittelten Katalysatordegradation und der Konzentration der Imprägnierlösung besteht.

Um die Ergebnisse der Dünnschichtmessungen in situ zu validieren, wurden mit unterschiedlicher Imprägnierlösungskonzentration hergestellte Kathoden-GDEs zu MEAs verarbeitet. Die Konzentrationen betragen 11,45 wt% bzw. 17,1 wt%, als Lösemittel wurden sowohl Isopropanol als auch Ethanol untersucht. Das Substrat war vom Typ GDE1-005. Von jedem Probenotypen wurden zwei MEAs gefertigt, und innerhalb eines Stack im efoy-System getestet. Abb. 6.17 zeigt die erhaltenen Spannungsverläufe. Es zeigt sich, dass die Maximalleistung der MEAs unbeeinflusst davon ist, ob die Konzentration der Kathoden-Imprägnierlösung 11,45 wt% oder 17,1 wt% beträgt. Dies gilt sowohl bei Verwendung von Ethanol als auch bei Verwendung von Isopropanol als Lösemittel. Dieses Ergebnis ist in Übereinstimmung mit den Messungen zur Katalysatoroberfläche: Die Katalysatorqualität ist für beide Lösungskonzentrationen identisch. Da alle Elektroden aus derselben GDE1 hergestellt wurden, sind auch die Stofftransporteigenschaften identisch. Somit ist in den Eigenschaften der MEAs kein Unterschied zu erwarten. Im zeitlichen Verlauf zeigt sich jedoch ein signifikanter Unterschied: Die Degradation ist bei den mit niedrig konzentrierter Kathoden-Imprägnierlösung hergestellten MEAs wesentlich höher. Dieser Effekt tritt bei Verwendung beider Lösemittel gleichermaßen auf. Da das Degradationsverhalten eine fundamentale Eigenschaft von MEAs ist, ist dieses Ergebnis von großer Bedeutung. Um zu prüfen, ob eine weitere Aufkonzentration die Degradationsrate verringert, wurden zwei MEAs unter Verwendung von 21 wt%iger Kathoden-Imprägnierlösung hergestellt und in einem Stacktest mit zwei MEAs verglichen, welche mit 17,1 wt%iger Kathoden-Imprägnierlösung hergestellt wurde. Das Ergebnis ist in Abbildung 6.18 gezeigt, wobei die Spannungen beider MEAs zu einer Kurve zusammengefasst wurden.

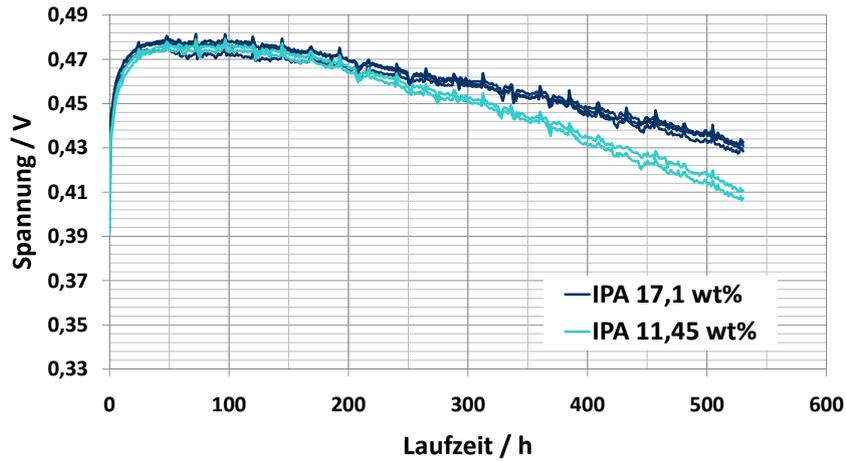
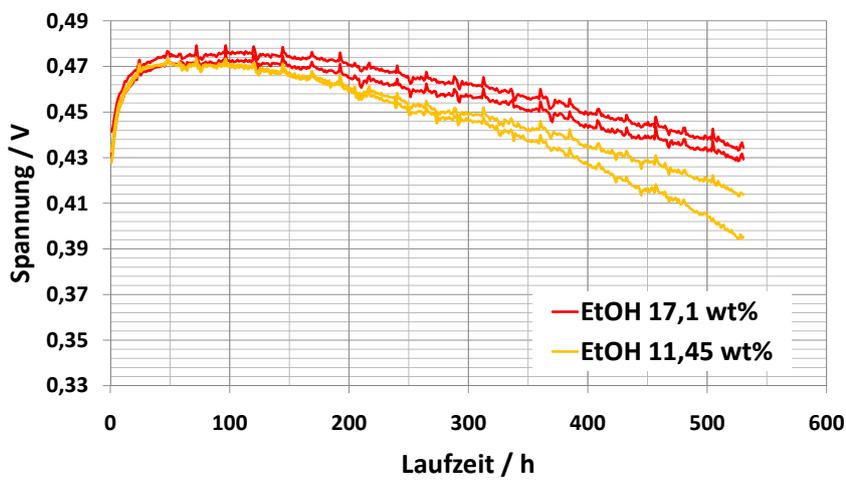
(a) *Isopropanol als Lösungsmittel*(b) *Ethanol als Lösungsmittel*

Abbildung 6.17: Stacktests von MEAs, deren Kathodenelektroden mit Imprägnierlösungskonzentrationen von 17,1 wt% bzw. 11,45 wt% hergestellt wurden.

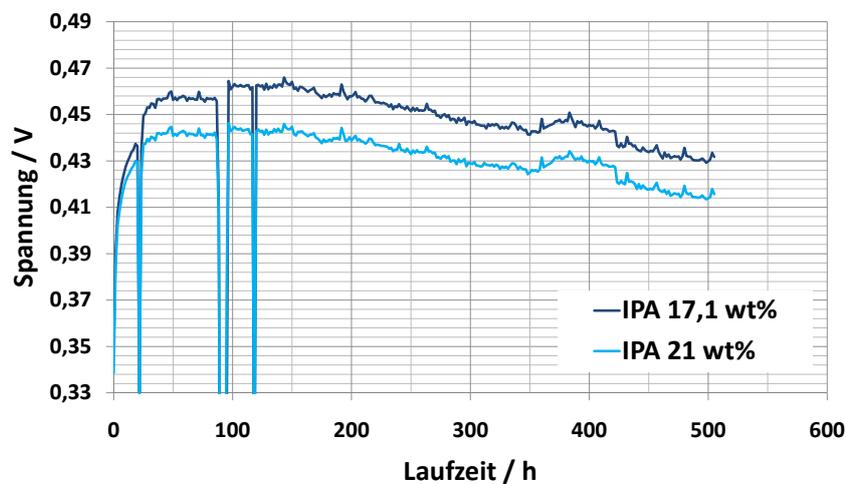


Abbildung 6.18: Stacktest von MEAs, deren Kathoden mit Imprägnierlösungskonzentrationen von 17,1 wt% bzw. 21 wt% hergestellt wurden.

Es zeigt sich, dass die Maximalleistung bei Verwendung der 21 wt%igen Imprägnierlösungen merklich reduziert wird: Im Betrieb liegen die Zellspannungen etwa 20 mV auseinander. Dies ist damit zu erklären, dass die einzelnen Imprägniertropfen in diesem Fall nicht ausreichend verlaufen, um die GDE1-Oberfläche vollständig zu bedecken. So bleiben Teile der GDE1 ohne Katalysatorausrüstung, und die Zelleistung sinkt entsprechend ab. Dies könnte zwar durch ein feineres Imprägniergitter verbessert werden, das eigentliche Ergebnis des Versuchs ist jedoch, dass das Degradationsverhalten dieser MEAs nicht signifikant unterschiedlich ist. Eine Aufkonzentration der Kathoden-Imprägnierlösung von 17,1wt% auf 21wt% erbringt hier keinen Vorteil. Aufgrund dieses Ergebnisses wurde der Standard für die Konzentration der Kathoden-Imprägnierlösung auf 17,1 wt% gesetzt.

Abschließend kann festgehalten werden, dass im Rahmen der gezeigten Dünnschichtmessungen kein Zusammenhang zwischen der Konzentration der Imprägnierlösung und der spezifischen Katalysatoroberfläche oder der (ex-situ ermittelten) Katalysatordegradation gefunden wurde. Dieses Ergebnis ist natürlich nicht ohne Beschränkung gültig: Bei einer zu hohen Konzentration der Imprägnierlösung wird gar nicht mehr die gesamte Katalysatorträgerschicht gefüllt, so dass die Katalysatoroberfläche sicherlich absinken wird. Bei einer zu geringen Konzentration der Imprägnierlösung zieht diese nicht mehr völlig in die Katalysatorschicht ein, und es kommt bei der Abscheidung zur Konzentration von Edelmetall an der GDE-Oberfläche und zur Abscheidung von Edelmetall im GDL.

In den Zellmessungen bestätigten sich die Ergebnisse der Dünnschichtmessungen, da die Maximalleistungen der mit unterschiedlich konzentrierter Kathoden-Imprägnierlösung hergestellten MEAs ebenso wie die Katalysatoroberfläche der betreffenden GDEs identisch war.

Andererseits zeigte sich in der Degradation der entsprechenden MEAs ein signifikanter Unterschied zwischen den Konzentrationen von 11,45 wt% und 17,1 wt%, im Gegensatz zur ex-situ-Katalysatordegradationsmessung. Die Tatsache, dass die ex-situ-Katalysatordegradation keinen Hinweis auf die unterschiedliche Zell-Degradation liefert, kann auf zwei Arten interpretiert werden:

1. Die Katalysatordegradation ist bei den hier untersuchten MEAs nur ein untergeordneter Degradationsmechanismus.
2. Die Korrelation zwischen dem ex-situ-Degradationstest und der realen Katalysatordegradation ist zu gering. Ein Argument dafür ist, dass aufgrund des in der DMFC-MEA stets präsenten Methanolcrossovers das Kathodenpotential selbst bei Ruhespannung nicht höher als etwa 0,9 V vs. RHE liegt (vgl. z.B. 4.1.1.a).

Es ist nicht abschließend geklärt, warum im Stacktest bei Verwendung unterschiedlicher Konzentrationen unterschiedliche Degradationsraten beobachtet wurden. Es kommen zwei Erklärungen in Frage:

1. Bei Verwendung der geringeren Konzentration gelangt ein größerer Anteil an Imprägnierlösung in das GDL. Die in der Literatur bekannte Bildung von Carboxyl-Gruppen und Phenolen auf der Oberfläche der GDL-Fasern könnte dadurch gefördert werden. Dies beschleunigt den Verlust der Hydrophobie des GDLs, so dass Massentransportlimitierungen entstehen und die Zellspannung sinkt [6 S. 996, 39].
2. Die geringere Konzentration bewirkt, dass das Nafion in der GDE1 während des Imprägnierens stärker angelöst wird¹. Daraus könnte sich eine geringere Langzeitstabilität ergeben.

6.3.2.b Anode

Für die Anode wurde in dieser Arbeit vorwiegend eine Edelmetallbeladung von $3 \frac{\text{mg}}{\text{cm}^2}$ verwendet. Der Katalysator war stets vom Typ Pt₁Ru₁, so dass entsprechend der Atommassen der beiden Elemente etwa $2 \frac{\text{mg}}{\text{cm}^2}$ auf Platin und $1 \frac{\text{mg}}{\text{cm}^2}$ auf Ruthenium entfallen. Daher liegt die über das Volumen der Katalysatorträgerschicht ermittelte ideale Edelmetallkonzentration bei 39 wt% (vgl. Rechnung zur Konzentration der Kathodenimprägnierlösung). Dieser Wert kann jedoch nicht realisiert werden, da die Imprägnierlösung in einer solchen Konzentration nicht hergestellt werden kann: HCPA in Pulverform besitzt nur einen Platinanteil von etwa 40 wt%. Eine Lösung dieses Problems besteht darin, die Anoden-GDE1 in zwei Durchgängen zu imprägnieren, und zwischen den beiden Imprägnierschritten ausreichend Zeit zu lassen (vgl. auch Abschnitt 5.2). So konzentriert sich die im ersten Schritt in die GDE1 eingebrachte Lösung durch Verdunstung auf, bevor die zweite Imprägnierung erfolgt. Auf diese Weise kann die Konzentration der Imprägnierlösung deutlich geringer gewählt werden, während die Lösung dennoch vollständig in die GDE1 einzieht.

Der Einfluss der Edelmetallkonzentration der Anoden-Imprägnierlösung auf die Beschaffenheit der GDE wurde direkt in einem Stacktest ermittelt. Unter Verwendung von drei unterschiedlichen Konzentrationen zwischen 16,2 wt% und 21 wt% wurden jeweils zwei Anoden-GDEs hergestellt und zu MEAs verarbeitet. Als Substrat wurde dabei das GDE1-005 verwendet. Die MEAs wurden in einem Stack untereinander verglichen, Abbildung 6.19 zeigt das Ergebnis des Experiments. Dabei sind die beiden mit identischer Anoden-Imprägnierlösung hergestellten MEAs jeweils zu einer Kurve zusammengefasst. Für die Anode steigt die Leistungsfähigkeit der Elektrode offensichtlich mit zunehmender Konzentration der Imprägnierlösung an: Zwischen den Spannungskurven liegen jeweils etwa 6 mV. Dies wird darauf zurückgeführt, dass die verwendeten Konzentrationen deutlich unter der als ideal errechneten Konzentration von 39 wt% liegen. Daher wird die Katalysatorprecursor-schicht auch bei Imprägnierung in zwei Schritten zwangsweise überfüllt, und

¹Wird eine GDE1 nicht ausreichend geheizt, so löst sie sich in Isopropanol und ähnlichen Lösemitteln auf. Es ist praktisch immer möglich, die GDE durch Isopropanol und Ultraschall vollständig zu dispergieren, vgl. die Abschnitte 4.2.1 und 5.1

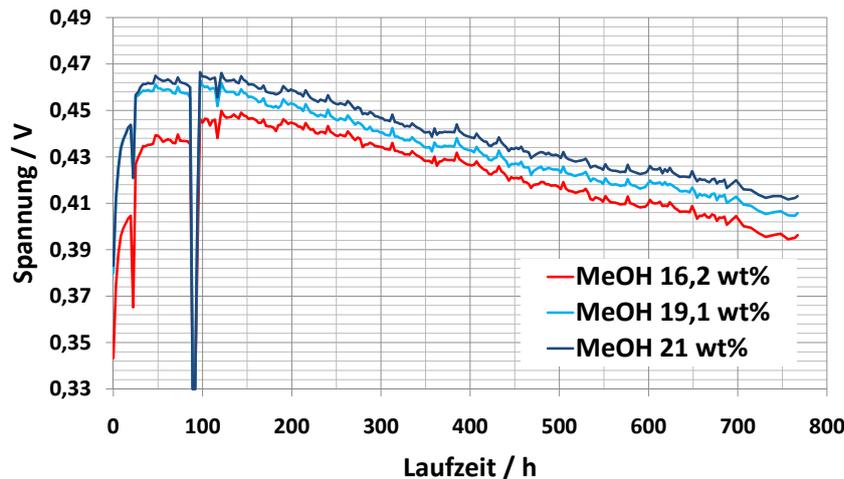


Abbildung 6.19: Stacktest von MEAs, zu deren Herstellung die Konzentration der Anodenimprägnierlösung variiert wurde.

Edelmetall befindet sich auch im GDL. Je höher die Konzentration gewählt wird, desto weniger Katalysator befindet sich in der GDL. Der Katalysator liegt insgesamt näher an der Elektrodenoberfläche, und damit in der MEA auch näher an der Membran, was zu einer erhöhten Leistung führt.

Eine weitere Aufkonzentration der Lösung war leider nicht möglich, da Lösungen mit noch höherer Konzentration zu polar sind, um ausreichend in die Katalysatorträgerschicht einzuziehen.

Im Gegensatz zur Kathode war kein signifikanter Einfluss der Imprägnierlösungskonzentration auf die Degradationsrate zu beobachten. Dafür gibt es zwei mögliche Interpretationen, wobei auch hier nicht abschließend geklärt ist, welche davon zutrifft:

1. Die Degradation der Anode ist wesentlich geringer als die der Kathode. Daher zeigt sich kein Unterschied in der Degradation, wenn MEAs mit unterschiedlicher Anoden und identischer Kathode verglichen werden.
2. Der Degradationsmechanismus der Anode ist ein anderer als derjenige der Kathode. Beispielsweise können auf der Anodenseite aufgrund der Abwesenheit von Sauerstoff keine Carboxylgruppen oder Phenole auf der Oberfläche der GDL-Fasern entstehen, so dass dieser Prozess auch nicht durch Platin in der GDL gefördert werden kann.

6.3.3 Einfluss des Lösemitteltyps

Das Lösemittel muss derart beschaffen sein, dass die entstehende Imprägnierlösung die Katalysatorträgerschicht benetzt. Nur dann zieht die Lösung durch die Kapillarkraft in die Katalysatorschicht ein und verteilt sich darin, vgl. Abschnitt 3. Die entstehende Imprägnierlösung muss zudem mindestens über mehrere Tage stabil sein, um eine ausreichende Verarbeitbarkeit zu gewährleisten. Im Rahmen dieser Arbeit wurden für die Kathoden- bzw. Anoden-Imprägnierlösung verschiedene Alkohole auf ihre Eignung untersucht.

6.3.3.a Kathode

Analog zu den Versuchen zur Imprägnierlösungskonzentration wurde zunächst der Einfluss des Lösemittels auf die Katalysatorqualität untersucht. In der ersten Versuchsreihe wurden Ethanol, Methanol sowie ein Wasser-Isopropanolgemisch als Lösemittel verwendet. Das Substrat war vom Typ GDE1-001. In allen drei Lösemitteln ist die verwendete HCPA ausreichend löslich, so dass die Imprägnierlösungskonzentration jeweils auf 17,1 wt% eingestellt wurde. Abbildung 6.20 zeigt das Ergebnis der CV-Messungen im Vergleich. Die erhaltenen ECA-Werte liegen

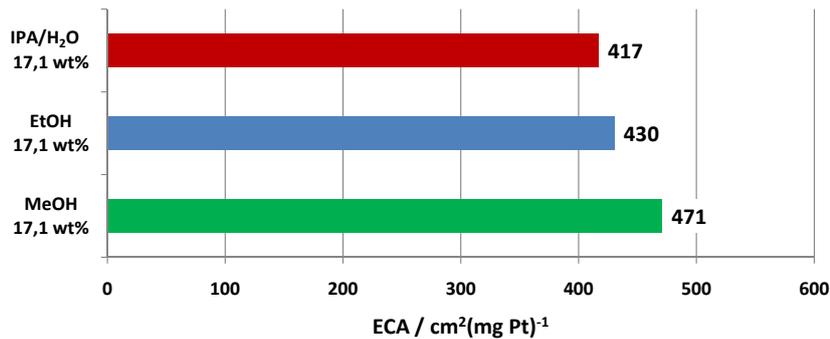


Abbildung 6.20: Vergleich der ECA-Oberflächen von Platinkatalysatoren, welche unter Einsatz verschiedener Lösemitteltypen in der Imprägnierlösung hergestellt wurden. Die GDE1 war vom Typ GDE1-001.

im Bereich $(444 \pm 27) \frac{\text{cm}^2}{\text{mg Pt}}$. Methanol scheint einen leichten Vorteil gegenüber den anderen beiden Lösemitteln zu bringen, der jedoch an der Nachweisgrenze liegt. In einer zweiten Messreihe wurden Kathoden-Elektroden unter Verwendung der GDE1-005 hergestellt. Dabei wurde Isopropanol bzw. Ethanol als Lösemittel verwendet. Die Edelmetallkonzentration betrug jeweils 17,1 wt%. Abbildung 6.21 zeigt die Ergebnisse der CV-Messungen. Auch in diesem Fall unterscheiden sich die erhaltenen ECA-Werte nicht signifikant.

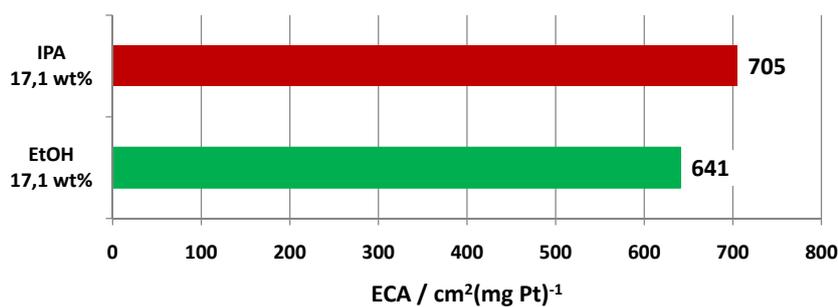


Abbildung 6.21: Vergleich der ECA-Oberflächen von Platinkatalysatoren, welche unter Einsatz verschiedener Lösemitteltypen in der Imprägnierlösung hergestellt wurden. Die GDE1 war vom Typ GDE1-005.

In Abschnitt 6.3.2 zeigte sich jedoch, dass das Verhalten der Elektroden in einem Brennstoffzellensystem unterschiedlich sein kann, auch wenn bezüglich des Katalysators kein Unterschied festzustellen war. Daher wurde der Einfluss des Imprägnierlösungsmittels auf die GDE-Qualität auch in einem Stacktest untersucht.

Dazu wurden jeweils vier Kathodenelektroden unter Verwendung von Ethanol bzw. Isopropanol als Lösemittel hergestellt. Bei je zwei davon betrug die Konzentration der Imprägnierlösung 17,1 wt%, bei den anderen beiden betrug sie 11,45 wt%. Abbildung 6.22 zeigt das Ergebnis, wobei die beiden MEAs gleicher Beschaffenheit jeweils zusammengefasst sind. Der Einfluss der unterschiedlichen Konzentra-

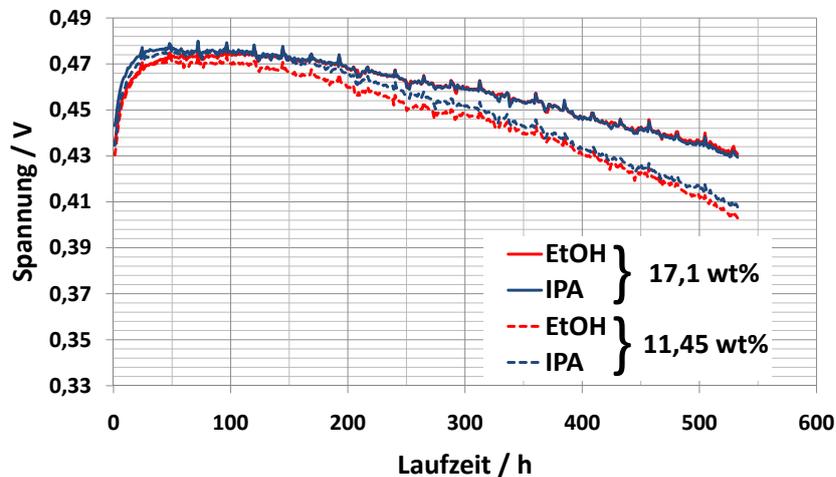


Abbildung 6.22: Stacktest von MEAs, deren Kathoden unter Verwendung verschiedener Imprägnierlösungen hergestellt wurden.

tion ist bekannt, bezüglich des verwendeten Lösemitteltyps ist jedoch kein Unterschied erkennbar. Zusammenfassend konnte also kein signifikanter Einfluss des Lösemitteltyps auf die Qualität der entstehenden Elektrode gefunden werden.

6.3.3.b Anode

Der Einfluss des für die Imprägnierlösung verwendeten Lösemitteltyps auf die Qualität der Anoden-GDE wurde ebenfalls untersucht. Es wurden dabei Methanol und Ethanol verglichen. Mit beiden Lösemitteln wurden jeweils zwei Anoden-GDEs hergestellt und zu MEAs verarbeitet, die GDE1 war dabei vom Typ GDE1-005. Abbildung 6.23 zeigt das Ergebnis des Stacktests, wobei die beiden identischen MEAs jeweils zu einer Kurve zusammengefasst wurden. Es zeigt sich, dass in diesem Fall die Wahl des Lösemittels einen leichten Einfluss auf die Qualität der schließlich entstehenden MEA hat: Bei Verwendung von Methanol ist sowohl die Maximalleistung um etwa 8 mV verbessert, als auch die Degradationsrate leicht verringert: Nach 700 Betriebsstunden liegen die Mittelwerte der MEAs bereits um 16 mV auseinander. Daher wurde im folgenden stets Methanol als Lösemittel für das Ansetzen der Anodenimprägnierlösung verwendet.

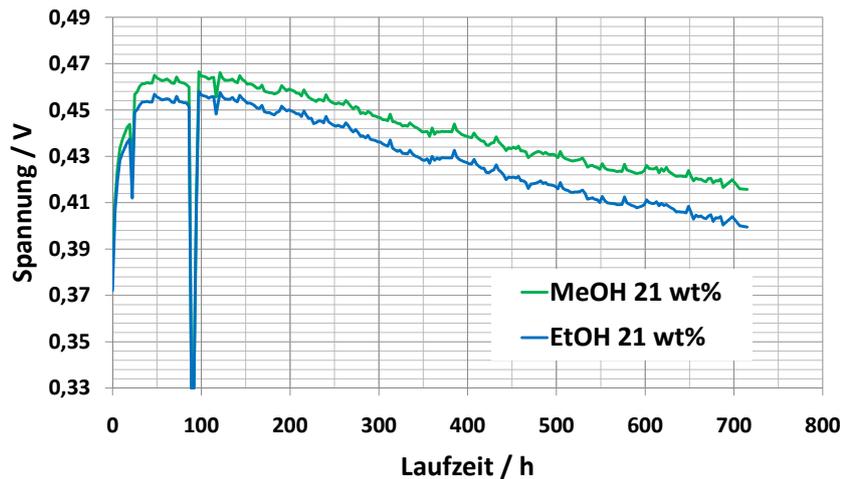


Abbildung 6.23: Stacktest von MEAs, deren Anoden unter Verwendung verschiedener Imprägnierlösungen hergestellt wurden.

6.3.4 Einfluss des Katalysatorprecursors

Der Katalysatorprecursor muss mehrere Anforderungen erfüllen, um für das Verfahren geeignet zu sein. Seine Löslichkeit im verwendeten Lösemittel muss ausreichend hoch sein, da die Konzentration der Imprägnierlösung eine wichtige Rolle spielt, vgl. Abschnitt 6.3.2. Zudem muss die Abscheidung des Precursors durch Wasserstoff bei GDE1-verträglichen Temperaturen unter 175°C ablaufen. Diese Anforderungen schränken die Auswahl an Precursoren deutlich ein.

Neben der sonst als Platinprecursor verwendeten HCPA erfüllt auch $\text{Pt}(\text{NO}_3)_2$ diese Voraussetzungen. Es zeigte sich jedoch, dass die Verwendung von $\text{Pt}(\text{NO}_3)_2$ anstelle von HCPA zu deutlich geringeren ECA-Werten führte, wie Abbildung 6.24 zeigt.

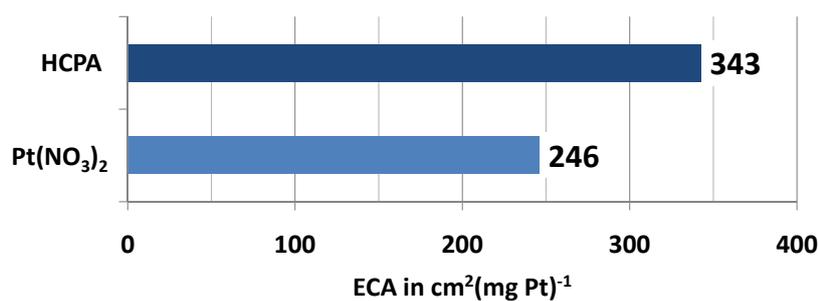


Abbildung 6.24: Vergleich der ECA-Werte bei Verwendung zweier unterschiedlicher Platinprecursoren: HCPA und $\text{Pt}(\text{NO}_3)_2$. Verwendete GDE1: GDE1-Std0K

Unter Verwendung von $\text{Pt}(\text{NO}_3)_2$ hergestellte Kathoden-GDEs wurden auch zu MEAs verarbeitet, und im Einzelzellenteststand getestet. Dabei zeigte sich in der Leistungsfähigkeit ein wesentlicher Unterschied im Vergleich zu Elektroden, die unter Verwendung von HCPA mit sonst gleichen Parametern hergestellt wurden, wie Abbildung 6.25 zeigt. Die MEAs, deren Kathoden mit $\text{Pt}(\text{NO}_3)_2$ hergestellt

wurden, zeigten bei einer Stromstärke von $200 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$ eine um etwa 80 mV niedrigere Zellspannung.

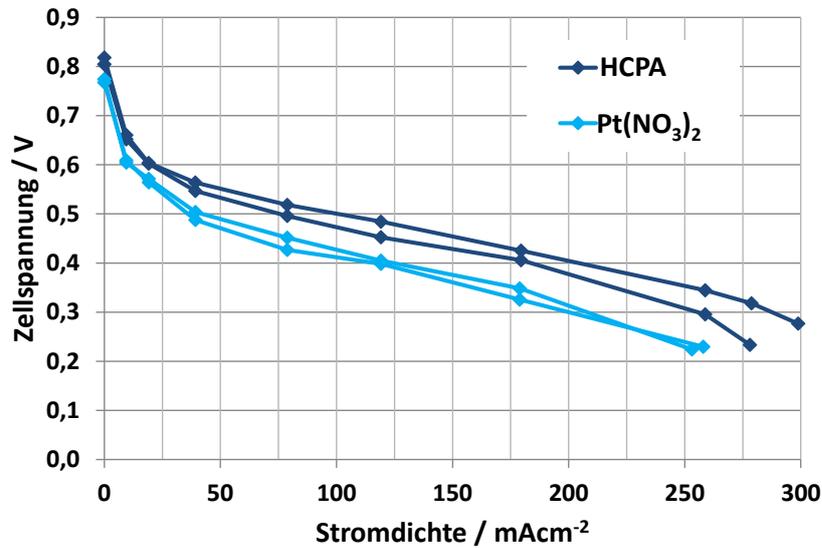


Abbildung 6.25: Ui-Kennlinien von MEAs, deren Kathoden unter Verwendung unterschiedlicher Katalysatorprecursoren hergestellt wurden, bei sonst gleichen Parametern. Es wurden HCPA und $\text{Pt}(\text{NO}_3)_2$ verwendet.

Das Ergebnis wird folgendermaßen interpretiert: Pulverförmige HCPA ist sehr hygroskopisch, $\text{Pt}(\text{NO}_3)_2$ jedoch nicht. Daher verbleibt die HCPA zu Beginn des Abscheidvorganges länger in der verdunstenden Imprägnierlösung gelöst und verteilt sich somit gleichmäßiger über den Ruß, so dass kleinere Katalysatorpartikel entstehen. Bei Verwendung von $\text{Pt}(\text{NO}_3)_2$ fällt der Precursor bereits früher aus der verdunstenden Imprägnierlösung aus, und kristallisiert zu größeren Precursor-Kristallen, bevor er zu metallischem Platin reduziert wird.

Aufgrund dieser Ergebnisse wurde im folgenden ausschließlich HCPA als Platinprecursor verwendet. Alternative Ruthenium-Katalysatoren wurden in dieser Arbeit nicht untersucht, es wurde stets RuCl_3 als Precursor verwendet. Für Palladium wurde ebenso nur ein Precursortyp verwendet, PdCl_2 .

6.4 Abscheideprozess

Das folgende Kapitel beschreibt die zum Abscheideprozess durchgeführten Untersuchungen.

6.4.1 Abscheidetemperatur

Die Abscheidetemperatur muss so hoch gewählt werden, dass die Abscheidung des Precursors durch den Wasserstoff möglich ist, und so niedrig, dass die GDE1 nicht geschädigt wird. Da die in dieser Arbeit verwendeten DMFC-GDE1 Nafion enthalten, sollten 175°C nicht überschritten werden. Bei höheren Temperaturen beginnt sich das Nafion zu zersetzen [30].

Entscheidend ist, dass die Abscheidung quantitativ erfolgt, da HCPA korrosiv und auch gesundheitsschädlich ist, und kein zusätzlicher Prozessschritt zum Auswaschen der GDE benötigt werden sollte. Dazu wurde zunächst gravimetrisch ermittelt, welche Edelmetallbeladung der GDE erzielt wurde. Aus dem Vergleich mit der aufdosierten Menge an Imprägnierlösung ergibt sich daraus eine Einschätzung der Vollständigkeit der Abscheidung. Diese Messung ist jedoch nicht ausreichend präzise, da das in der GDE1 enthaltene Nafion ebenfalls hygroskopisch ist. In der Abscheidezelle gibt es durch die erhöhte Temperatur und die trockene Atmosphäre Wasser ab, welches nach Entnahme aus der Abscheidezelle erst über einen Zeitraum von Stunden wieder aufgenommen wird. Um die Vollständigkeit der Abscheidung sicher zu prüfen, wurde die GDE daher nach dem Abscheide-Prozess über 30 Minuten in einem auf 80°C temperierten Wasserbad eingelegt. War die Abscheidung unvollständig, verfärbt sich das Wasserbad, da HCPA hygroskopisch und zudem intensiv Orange-farben ist.

6.4.1.a Kathode

Für die Kathode wurden Abscheidetemperaturen von 65°C, von 110°C und von 160°C getestet, bei einer Abscheidedauer von 10 Minuten. Bei 65°C erfolgt die Abscheidung nach dem Auswaschtest unvollständig, bei 110°C und 160°C erfolgt sie vollständig.

Unter Verwendung von 110°C bzw. 160°C als Abscheidetemperatur wurden jeweils zwei Kathoden-GDEs hergestellt, zu MEAs verarbeitet, und in einem Stack getestet. Dabei wurde jeweils die GDE1-005 verwendet. Abbildung 6.26 zeigt den Vergleich der vier MEAs.

Die Zellspannung der MEAs vom Typ "110°C" ist in den ersten 300 Betriebsstunden um etwa 6 mV höher als die Zellspannung der MEAs vom Typ "160°C", gleicht sich jedoch dann bis zu etwa 600 Betriebsstunden an. Danach sind die Zellspannungen der beiden MEA-Typen praktisch identisch und verlaufen mit identischer Degradationsrate. Der einzige Unterschied bei Variation der Abscheidetemperatur liegt also in einer etwas geringeren Zellspannung in der Anfangsphase des Lebenszyklus. In Abschnitt 6.4.6 wird auf diesen Anfangseffekt erneut eingegangen. Für die folgenden Versuche wurde die für die Kathode-GDE verwendete Abscheidetemperatur somit auf 110°C festgelegt.

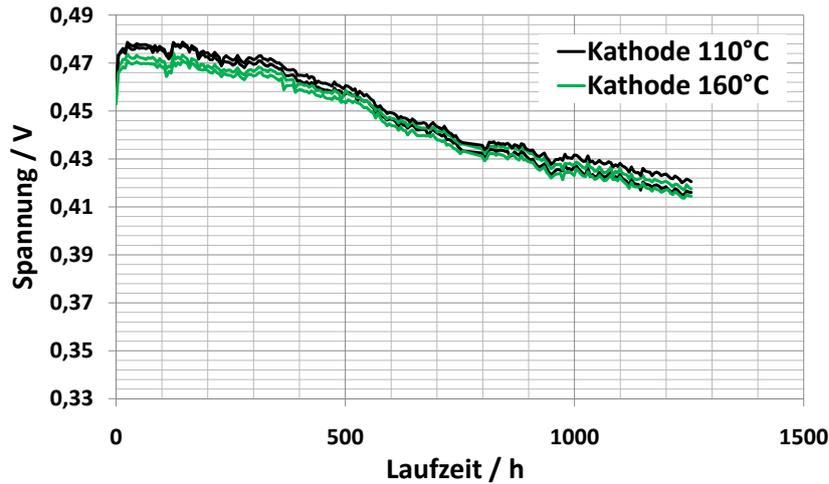


Abbildung 6.26: Stacktest zum Vergleich verschiedener Abscheidetemperaturen für die Kathoden-GDE. Es werden 110°C und 160°C verglichen.

6.4.1.b Anode

Für die Anoden-GDE zeigte sich, dass die Abscheidung der verwendeten Platin-Ruthenium-Legierung eine höhere Abscheidetemperatur benötigt. Bei 110°C war die Abscheidung noch unvollständig, erst bei 135°C war keinerlei Auswaschung mehr festzustellen. Es wurden jeweils drei Anoden-GDEs mit Abscheidetemperaturen von 135°C, von 150°C und von 165°C hergestellt, zu MEAs verarbeitet und in einem Stack miteinander verglichen. Abbildung 6.27 zeigt das Ergebnis. Es zeigte sich kein erkennbarer Unterschied zwischen den mit den drei verschiede-

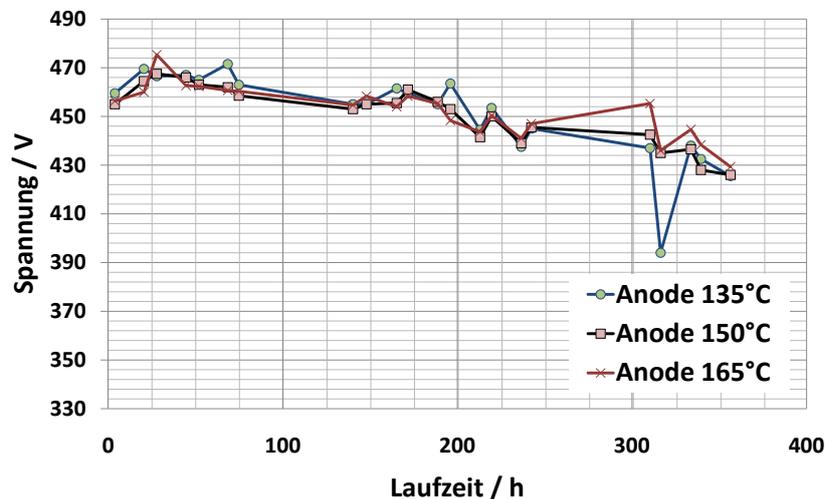


Abbildung 6.27: Stacktest zum Vergleich der Abscheidetemperaturen für die Anoden-GDE. Die Zellspannungen wurden hierbei nicht elektronisch erfasst, da dieser Stack einer der frühesten war und daher noch keine elektronische Erfassung zur Verfügung stand.

nen Anoden-Abscheidetemperaturen hergestellten MEAs. Die Abscheidetemperatur für die Anode wurde für die weiteren Versuche auf 135°C festgelegt.

6.4.2 Homogenität der Katalysatorqualität

Neben der Reproduzierbarkeit ist die Homogenität ein fundamentales Kriterium für jedes Produktionsverfahren. Die Katalysatorqualität des in der Abscheidezelle entstehenden Katalysators muss über die gesamte Zelle ausreichend homogen verteilt sein. Im Verlauf der Arbeit konnte diese Anforderung für eine Abscheidezelle der Fläche von etwa 20 cm x 25 cm erfüllt werden.

In diesem Abschnitt werden die beiden in Abschnitt 5.3 beschriebenen Abscheidezellen diskutiert. Die erste Version, Abscheidezelle 1, dient zur Abscheidung einer einzelnen GDE der Größe 50 cm². Im zunächst verwendeten Betriebsmodus von Abscheidezelle 1 wurden Schwankungen der Katalysatorqualität von etwa $\pm 10\%$ innerhalb einer GDE gemessen. Dies wäre unter Umständen zwar akzeptabel, es wurde jedoch festgestellt, dass die spezifische Katalysatoroberfläche am Gaseinlass der Zelle systematisch höher war als die am Gasauslass erzielte Katalysatoroberfläche. Abbildung 6.28 zeigt diesen Trend. Für diese Darstellung wurde aus sieben Kathoden-GDEs der Mittelwert gebildet. Die verwendete GDE1 war dabei stets vom Typ GDE1-006. Im Mittel liegt die Katalysatoroberfläche nahe am Gaseinlass

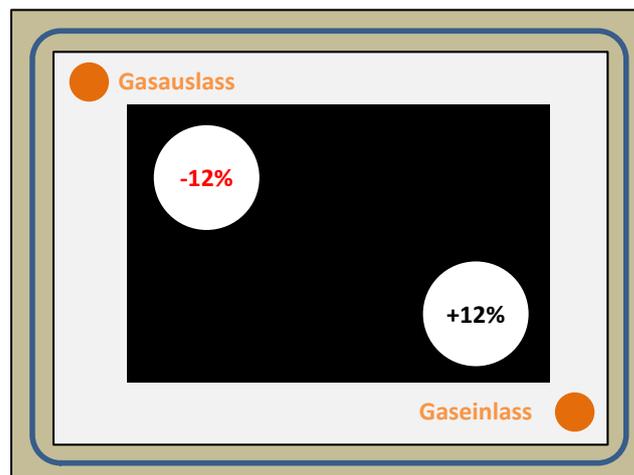


Abbildung 6.28: Darstellung der Homogenität der spezifischen Katalysatoroberfläche über die Fläche der Abscheidezelle 1. Zur Abscheidung wurde ein Wasserstofffluss von $50 \frac{\text{ml}}{\text{min}}$ verwendet. Gezeigt ist der Mittelwert über sieben GDEs.

der Abscheidezelle um 12% höher und nahe am Gasauslass um 12% niedriger als der Mittelwert der beiden Werte. Diese Beobachtung lässt zwei Interpretationen zu:

- Die Trocknung der GDE2 vollzieht sich am Gaseingang schneller als am Gasausgang. Durch das Verdampfen des Imprägnierlösungsmittels entsteht eine lösemittelhaltige Atmosphäre, wobei die Lösemittelkonzentration auf den Gasauslass hin zunimmt, was die Trocknung dort verlangsamt. In Abschnitt 6.4.5 wird der Einfluss der Trocknungsgeschwindigkeit auf die Katalysatorqualität untersucht. Dabei zeigte sich zwar kein eindeutiger Befund, jedoch ein Indiz, dass die Katalysatorqualität bei schneller Trocknung höher ist als bei langsamer.

- Der Wasserstoffgasfluss war aus technischen Gründen auf $50 \frac{\text{ml}}{\text{min}}$ limitiert. Da der Wasserstoff durch die Reduktion des Katalysatorprecursors verbraucht wird, stellt sich während der Abscheidung zunächst ein Konzentrationsgradient an Wasserstoff zwischen Ein- und Auslass ein: Der am Auslass gelegene Bereich der Zelle wird langsamer mit Wasserstoff versorgt als der am Einlass liegende. Gleichzeitig bildet sich ein entgegengesetzter Konzentrationsgradient an HCl aus, dem Nebenprodukt der Abscheidereaktion. Beide Konzentrationsgradienten bewirken, dass die Abscheidereaktion nahe am Auslass gehemmt abläuft. In Abschnitt 6.4.4 wird untersucht, ob sich eine verzögerte Wasserstoffversorgung der GDE2 auf die Katalysatorqualität auswirkt. Es wurde in der Tat gefunden, dass eine verzögerte Versorgung der GDE2 mit Wasserstoff einen negativen Einfluss auf die Katalysatorqualität hat.

Beide Ursachen für die Ungleichverteilung der Katalysatorqualität können durch Verwendung höherer Gasvolumenströme vermindert werden. Da der Wasserstofffluss bei Abscheidenzelle 1 technisch auf $50 \frac{\text{ml}}{\text{min}}$ limitiert war, wurde versuchsweise Stickstoff derselben Flussrate beigemischt. Abbildung 6.29 zeigt die somit erhaltene Verteilung der spezifischen Katalysatoroberfläche. Für diese Abbildung wurden die Mittelwerte aus fünf GDEs gebildet. Der zuvor beobachtete Gradient konn-

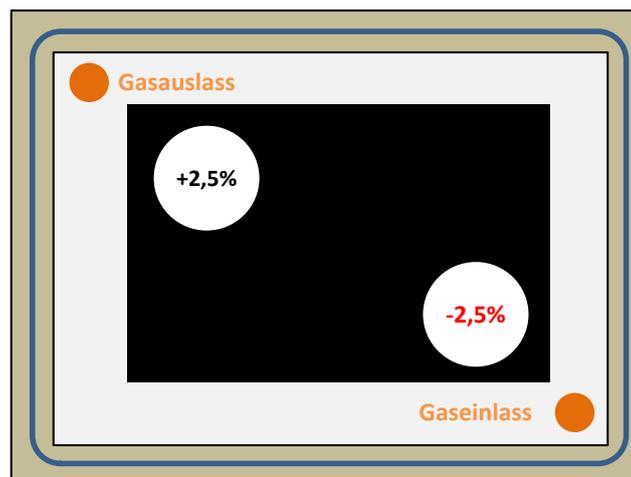


Abbildung 6.29: Darstellung der Homogenität der spezifischen Katalysatoroberfläche über die Fläche der Abscheidenzelle 1. Zur Abscheidung wurde ein Wasserstofffluss von $50 \frac{\text{ml}}{\text{min}}$ unter Beimischung von $50 \frac{\text{ml}}{\text{min}}$ Stickstoff. Gezeigt ist der Mittelwert über fünf GDEs.

te durch den erhöhten Gasvolumenstrom während der Abscheidung ausgeschaltet werden, die Katalysatorqualität ist nunmehr gleichmäßig über die Fläche verteilt. In der wesentlich größeren Abscheidenzelle 2 kann eine Fläche abgeschieden werden, die neun GDEs des Formats 50 cm^2 entspricht. Eine GDE in diesem Format wird als GDE-Sheet bezeichnet. Eine Ungleichverteilung der Katalysatorqualität über das Sheet hätte eine unterschiedliche Leistungsfähigkeit der über die Fläche verteilten GDEs zur Folge.

Auch für Abscheidenzelle 2 konnte der Effekt unterschiedlicher Gasvolumenströme auf die Homogenität nachgewiesen werden. Dabei wurden die beiden in Abbil-

dung 6.30 dargestellten Gasvolumenströme „Programm V0“ und „Programm Std“ miteinander verglichen.

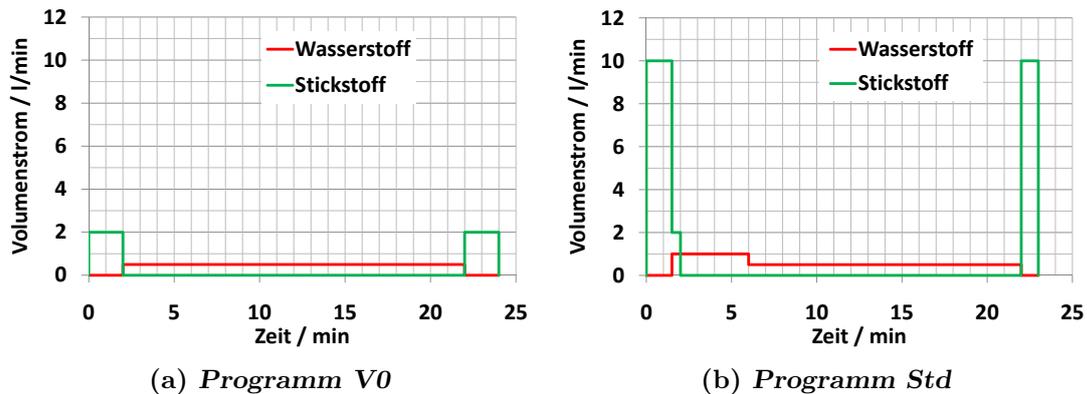


Abbildung 6.30: Zwei verschiedene Regelungen der Gasflüsse in Abscheidezelle 2

Die Verteilung der Katalysatorqualität über die Fläche der Abscheidezelle 2 bei Verwendung der Gasvolumenströme „Programm V0“ ist in Abbildung 6.31 gezeigt.

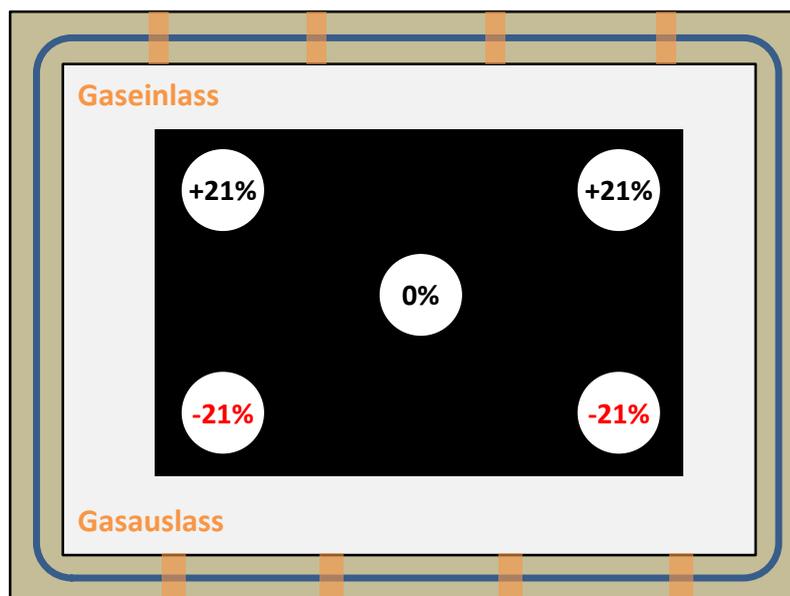


Abbildung 6.31: Darstellung der Verteilung der Katalysatorqualität bei Herstellung einer Kathoden-GDE in Abscheidezelle 2. Die Gasflüsse wurden entsprechend „Programm V0“ geregelt. Gezeigt sind prozentuale Abweichungen vom Mittelwert.

Im Mittel betrug die spezifische Katalysatoroberfläche hier $700 \frac{\text{cm}^2}{\text{mg}}$. Man erkennt eindeutig den Trend, dass die Katalysatoroberfläche nahe des Gaseinlasses den höchsten Wert und nahe des Gasauslasses den niedrigsten Wert zeigt. Werden die Gasflüsse entsprechend „Programm Std“ geregelt, so ergibt sich eine Verteilung der Katalysatorqualität, wie sie in Abbildung 6.32 gezeigt ist.

Der Mittelwert der ECA betrug hierbei $763 \frac{\text{cm}^2}{\text{mg}}$, eine Steigerung um knapp 10% gegenüber „Programm V0“. Die Homogenität der Katalysatorqualität konnte gegenüber „Programm V0“ ebenfalls verbessert werden. Der einzige Ausreißer ist

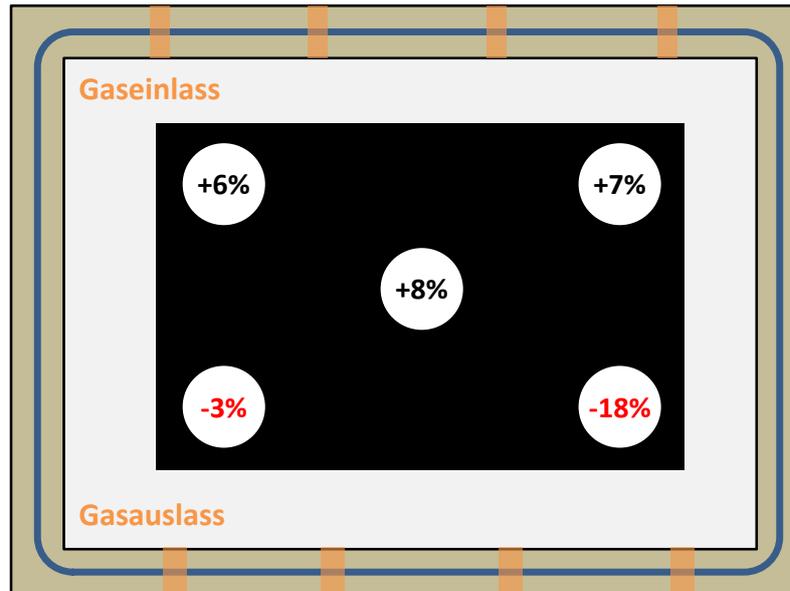


Abbildung 6.32: Darstellung der Verteilung der Katalysatorqualität bei Herstellung einer Kathoden-GDE in Abscheidenzelle 2. Die Gasflüsse wurden entsprechend „Programm Std“ geregelt. Gezeigt sind prozentuale Abweichungen vom Mittelwert.

der Wert von „-18%“. Da die Ermittlung der ECA aufgrund der aufwändigen Präparation (vgl. Abschnitt 4.2.1) gewisse Unsicherheiten mit sich bringt, wurde die Gleichmäßigkeit der GDE-Qualität über die Abscheidenzelle 2 auch durch einen Stacktest überprüft. Dazu wurde ein weiteres Kathoden-GDE-Sheet, sowie ein weiteres Anoden-GDE-Sheet mit den Gasflüssen nach „Programm Std“ hergestellt. Die hergestellten Sheets wurden zu jeweils neun Stück 50 cm²-GDEs vereinzelt und zu MEAs verarbeitet. Dabei wurde jeweils eine Kathoden- und Anoden-GDEs zusammen verarbeitet, welche sich in der Abscheidenzelle an derselben Position befanden. Die entstandenen MEAs wurden in einem Stack getestet, das Ergebnis ist in Abbildung 6.33 gezeigt. Dabei sind die Zellspannungen von jeweils drei MEAs gemittelt: Die Elektrodenpositionen 1 bis 3 sind diejenigen, die sich nahe am Gasinlass der Zelle befinden, die Positionen 4 bis 6 befinden sich in der Mitte zwischen Ein- und Auslass, und die Positionen 7 bis 9 befinden sich nahe am Gasauslass der Zelle. Es zeigt sich, dass der Spannungswert der Positionen 5 bis 6 praktisch identisch mit dem der Positionen 7 bis 9 ist. Die Positionen 1 bis 3 weichen davon um etwa 6 mV ab. Natürlich beeinflussen auch ungewollte Inhomogenitäten der GDE-Beschaffenheit und der verwendeten Membran das Ergebnis, so dass diese Abweichung als nicht signifikant eingestuft wird.

Demzufolge ist die Gleichmäßigkeit der GDE-Qualität bei Verwendung von Abscheidenzelle 2 mit den Gasflüssen nach „Programm Std“ so hoch, dass keine signifikante Abweichung nachgewiesen werden konnte. Für die folgenden Versuche wurden daher die Gasflüsse entsprechend „Programm Std“ geregelt.

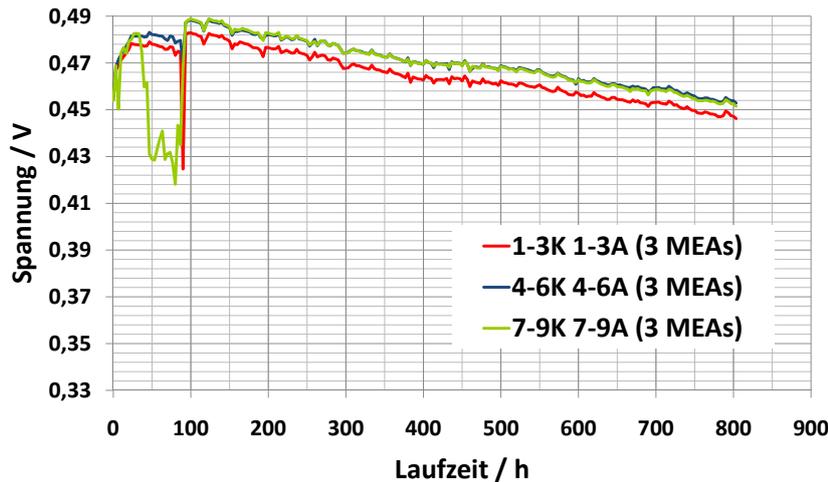


Abbildung 6.33: Stacktest zur Homogenität der GDE-Qualität in Abscheidezelle 2 bei Verwendung der Gasflüsse nach „Programm Std“. Zu Beginn der Messung war ein Spannungskontakt defekt, was erst bei einer Laufzeit von 100 Stunden behoben wurde.

6.4.3 Trocknungszeit vor Einbau

Ein weiterer Prozessparameter ist die Zeitspanne, welche zwischen dem Ende des Imprägnierschrittes und dem Einbau der GDE2 in die Abscheidezelle liegt. Es wurde gefunden, dass die GDE2 mit der Luftfeuchte der Umgebungsluft einen Lösemittelaustausch durchführt: Zunächst verliert eine frisch imprägnierte GDE2 an Gewicht, da Imprägnierlösung verdunstet. Gleichzeitig nimmt die GDE jedoch Wasser aus der Umgebungsluft auf, denn nach einigen Stunden bzw. Tagen wird HCPA in Form von Tropfen aus der GDE2 ausgeschwitzt. Durch den Lösemittelaustausch wird die Lösung polarer und kann sich nicht mehr in der hydrophoben Katalysatorträgerschicht halten. In Abbildung 6.34 ist eine zunächst gleichmäßig imprägnierte GDE2 gezeigt, die im Verlauf von 48 Stunden die HCPA in Form von Tröpfchen auf der Oberfläche der GDE aussondert.

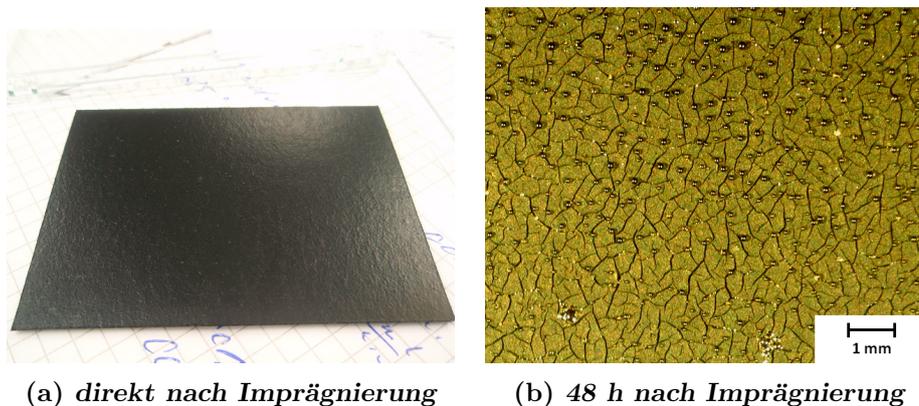


Abbildung 6.34: Fotos des Lagertests einer GDE2. Die zunächst homogen imprägnierte GDE2 schwitzt nach 48 Stunden HCPA-Lösung in Tröpfchenform aus.

Da dieser Effekt erst nach vielen Stunden eintritt, wird keine Veränderung der GDE-Eigenschaften durch eine Variation der Zeitspanne im Minutenmaßstab erwartet.

Es wurden drei Kathoden-GDEs hergestellt, bei denen diese Zeitspanne zwischen 0 Minuten und 110 Minuten variiert wurde. Anschließend wurde die spezifische Oberfläche des Platin-Katalysators ermittelt. Abbildung 6.35 zeigt das Ergebnis.

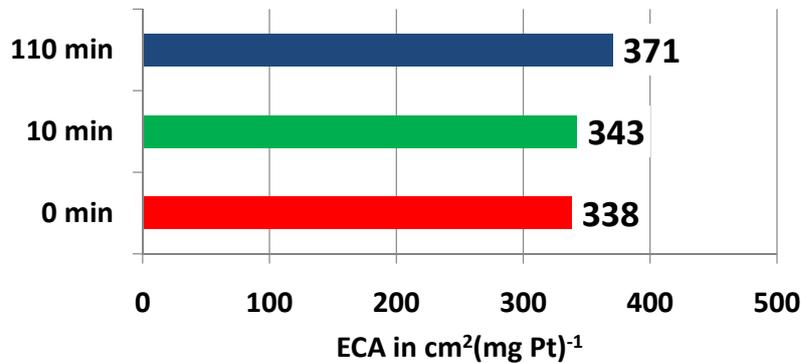


Abbildung 6.35: ECA-Ergebnisse zum Einfluss der Wartezeit zwischen Imprägnierung und Abscheidung einer Kathoden-GDE.

Die drei ECA-Werte unterscheiden sich um weniger als 10%, was im Rahmen der Messgenauigkeit liegt. Die Wartezeit besitzt für die Kathode also keinen signifikanten Einfluss auf die Katalysatoroberfläche.

Dieses Ergebnis wurde in einem Stacktest überprüft. Aus vier verschiedenen GDE1-Typen wurden Kathoden-GDEs hergestellt, wobei die Wartezeit zwischen 0 und 10 Minuten variiert wurde. Die GDEs wurden zu MEAs weiterverarbeitet und in einem Stack getestet. Das Ergebnis des Tests ist in Abbildung 6.36 gezeigt.

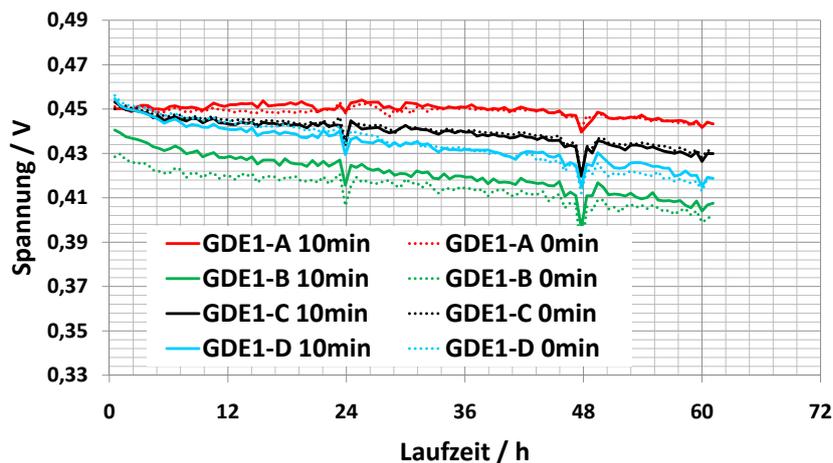


Abbildung 6.36: Stacktest zum Einfluss der Wartezeit zwischen Imprägnierung und Abscheidung einer Kathoden-GDE. Die Legende gibt die Wartezeit zwischen Imprägnierung und Einbau in die Abscheidenzelle an. Es wurden vier verschiedene GDE1-Typen verwendet.

Es bestätigt sich das Ergebnis der Dünnschichtmessungen: Es ist auch in den

Stackmessungen kein signifikanter Einfluss der Wartezeit auf die Qualität der entstehenden GDE nachzuweisen.

Für die Anoden-GDE ist es nicht sinnvoll, den Versuch in gleicher Weise zu wiederholen, da die Anode beim Imprägnierschritt zwangsweise mit Imprägnierlösung überfüllt wird, vgl. 6.3.2. Daher muss ihr nach Abschluss der Imprägnierung eine gewisse Zeit zugestanden werden, so dass die Imprägnierlösung sich weiter aufkonzentriert und völlig in die Katalysatorträgerschicht einziehen kann. Dies erfolgt typischerweise innerhalb von 10 Minuten.

Aufgrund der für die Kathode erhaltenen Ergebnisse wurden für die Anode keine weiteren Versuche durchgeführt. Die Wartezeit zwischen Abschluss der Imprägnierung und Einbau der GDE2 in die Abscheidezelle wurde auf 10 Minuten festgesetzt.

6.4.4 Trocknungszeit nach Einbau

Ein weiterer Freiheitsgrad des Prozesses besteht darin, die GDE2 in der Abscheidezelle zunächst in Stickstoffatmosphäre zu trocknen, bevor Wasserstoff zugeführt wird. Im Versuch wurde die spezifische ECA einer Kathoden-GDE ermittelt, die in der Abscheidezelle zunächst zwei Stunden unter Stickstoffatmosphäre auf 110°C gehalten wurde. Erst dann wurde Wasserstoff in die Abscheidezelle eingeleitet. Die ermittelte ECA nimmt dabei im Vergleich zum typischen Vorgehen signifikant ab, wie in Abbildung 6.37 gezeigt ist. Offensichtlich ist es also vorteilhaft, den Was-

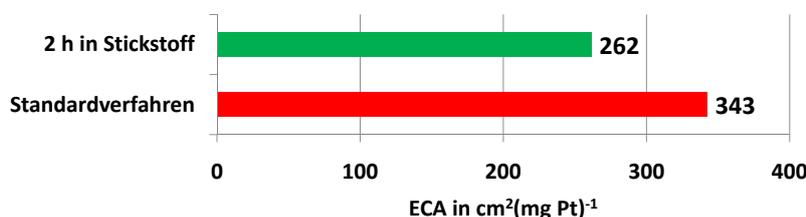


Abbildung 6.37: Vergleich der spezifischen ECA von Platinkatalysatoren. Die Legende gibt die Zeitspanne an, während der die GDE2 vor Einleitung des Wasserstoffs in Stickstoffatmosphäre gehalten wurde. Standardmäßig ist keine Wartezeit vorgesehen.

serstoff schnell zuzuführen. Wird die Probe zunächst unter Stickstoffatmosphäre getrocknet, so wachsen die Precursor-Moleküle auf dem Träger zusammen, wodurch größere Katalysatorpartikel entstehen.

6.4.5 Trocknungsgeschwindigkeit

Ein weiterer Einflussfaktor auf die Qualität der GDE könnte die Trocknungsgeschwindigkeit der GDE2 in der Abscheidzelle sein. Dazu wurde eine Kathoden-GDE2 ohne direkten Kontakt zur Abscheidzelle in diese eingebaut, indem die GDE2 auf Glasgewebestreifen aufgelegt wurde, wie Abbildung 6.38 zeigt. Nach er-

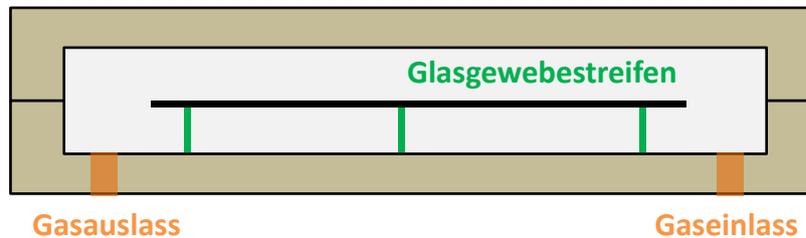


Abbildung 6.38: Versuchsaufbau zur Trocknungsgeschwindigkeit der GDE2: Die GDE2 liegt auf wenigen hochkant aufgestellten Glasgewebestreifen auf, um den Wärmekontakt zwischen der GDE2 und der Abscheidzelle zu minimieren.

folgter Abscheidung wurde die Katalysatoroberfläche der GDE ermittelt, und mit dem Standardverfahren verglichen. Es zeigte sich, dass die durch die Glasgewebestreifen von der Zelle entkoppelte Kathode eine minimal geringere Katalysatoroberfläche aufwies, wie Abbildung 6.39 zeigt. Der Unterschied ist allerdings nicht signifikant, sondern im Rahmen der Messgenauigkeit. Die Trocknungsgeschwin-

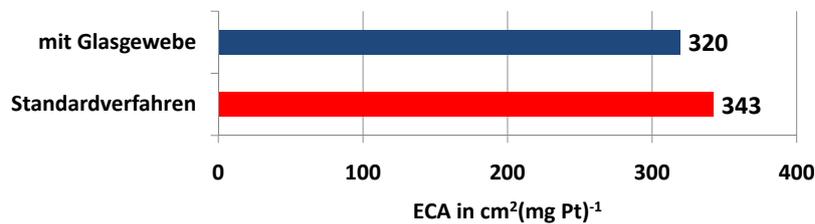


Abbildung 6.39: Vergleich der ECA-Ergebnisse mit und ohne Glasgewebestreifen

digkeit der GDE2 innerhalb der Abscheidzelle scheint also keinen wesentlichen Einfluss auf die Katalysatoroberfläche der entstehenden GDE zu haben.

6.4.6 Befeuchtung der Abscheidegase

Als letzter prozessspezifischer Parameter wurde die Befeuchtung der Abscheidegase untersucht. Zur Befeuchtung der Abscheidegase wurde eine mit Reinstwasser befüllte, temperierte Gaswaschflasche verwendet. Die Temperatur der Gaswaschflasche wird zur Angabe des Befeuchtungsgrades der Gase verwendet. Es wurden sowohl Anoden- als auch Kathoden-GDEs unter Verwendung verschiedener Befeuchtungsstufen zwischen „Keine Befeuchtung“ und „Befeuchtung bei 50°C“ hergestellt. Diese GDEs wurden mit jeweils im Standardverfahren hergestellten GDEs zu MEAs verarbeitet

6.4.6.a Kathode

Abbildung 6.40 zeigt einen Stacktest von MEAs, die unter variabler Befeuchtung abgeschiedene Kathoden-GDEs enthalten. Dabei sind jeweils zwei identische MEAs zu einer Kurve zusammengefasst. Der Abstand zwischen den Kurven liegt unter 10

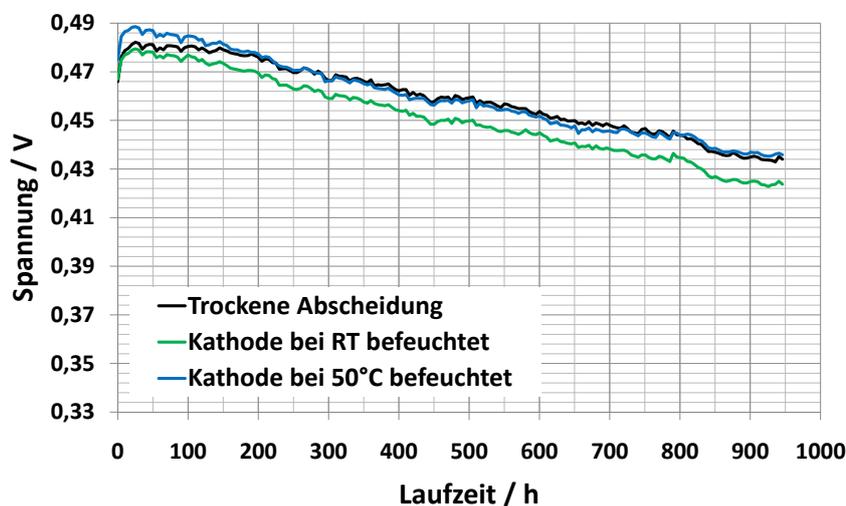


Abbildung 6.40: Stacktest von MEAs, die unter variabler Befeuchtung der Gase abgeschiedene Kathoden-GDEs enthalten. Die Legende gibt den Befeuchtungsgrad an. Es sind jeweils zwei identische MEAs zu einer Kurve zusammengefasst.

mV, so dass die Leistungsfähigkeit aller GDEs als nicht signifikant unterschiedlich beurteilt wird. Gleiches gilt für das Degradationsverhalten. Innerhalb der ersten 100 Betriebsstunden ist jedoch ein leichter Unterschied zu erkennen: Beide mit befeuchtetem Gas hergestellten MEA-Typen erreichen ein klares Leistungsmaximum nach etwa 25 Stunden. Danach fällt die Spannung durch die einsetzende Degradation ab. Die Kurve der mit trockenem Gas abgeschiedenen MEAs besitzt zwischen 25 und 200 Betriebsstunden ein breites Maximum: Hier überlagert sich die Degradation mit einer noch erfolgenden Konditionierung, so dass die Leistung insgesamt konstant bleibt. Eine Befeuchtung des für die Abscheidung der Kathoden-GDEs verwendeten Gases verkürzt offensichtlich den Konditionierungsprozess. Dieser Effekt kann im BOL-Stacktest genauer beobachtet werden: Jeder Stack wurde vor dem Einbau in ein System in einem BOL-Stacktest auf Funktionsfähigkeit geprüft. Abbildung 6.41 zeigt einen Ausschnitt aus diesem Testprogramm. Es zeigt sich, dass die Zellspannung in diesem Test mit dem Befeuchtungsgrad des bei

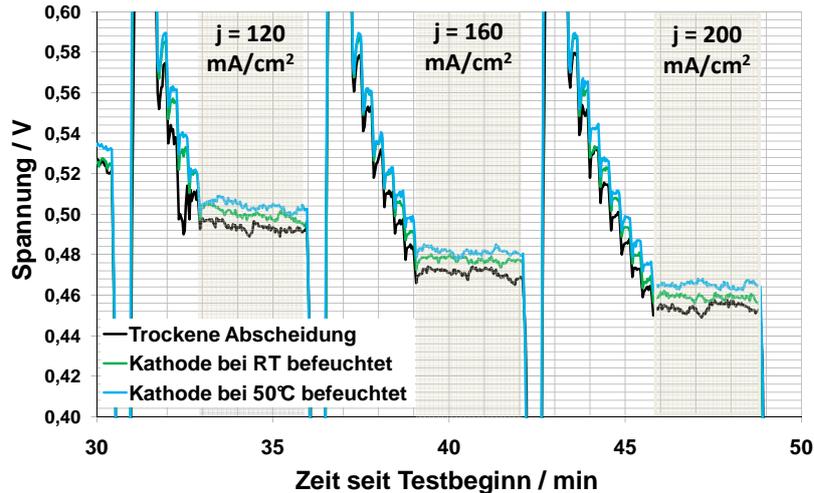


Abbildung 6.41: BOL-Stacktest von MEAs, deren Kathoden bei unterschiedlicher Befeuchtung abgeschieden wurden. Es sind jeweils zwei identische MEAs zu einer Kurve zusammengefasst.

der Abscheidung der Kathoden verwendeten Gases zunimmt. Zwischen den Stufen „Trockener Abscheidung“ und „Bei 50°C befeuchtet“ liegen hier etwa 10 mV.

Die Interpretation dieser Beobachtung erklärt gleichermaßen, warum Kathoden, welche mit erhöhter Temperatur abgeschieden werden, ein langsames Konditionierungsverhalten zeigen (vgl. Abschnitt 6.4.1.a). Aus der Literatur ist bekannt, dass die Mikrostruktur von Nafion vom Feuchtegehalt abhängt [40, 41]. Bei niedriger Feuchte sind die HSO_3 -Gruppen benachbarter Polymerketten einander zugewandt und bilden abgeschlossene ionische Bereiche. Nach außen hin sind diese Bereiche durch die nicht-ionischen Teile des Nafion-Polymers abgeschirmt. In dieser Form besitzt Nafion entsprechend keinerlei Leitfähigkeit. Bei hoher Feuchte dagegen kehren sich die HSO_3 -Gruppen des Nafions nach außen, die Leitfähigkeit steigt an.

Hohe Temperaturen und niedrige Feuchten bewirken während der Abscheidung also die vermehrte Ausbildung von ionischen Bereichen innerhalb des Nafions, welches in der Katalysatorschicht enthalten ist. Während der Konditionierungsphase einer MEA bilden sich diese Bereiche zurück und das Nafion exponiert einen wachsenden Anteil seiner HSO_3 -Gruppen. So steigt die Leitfähigkeit in der Katalysatorschicht, was zu einer Leistungserhöhung der MEA führt. Diese Vorstellung erklärt, warum der Konditionierungsvorgang bei niedriger Temperatur und bei erhöhter Feuchte während des Abscheidungsprozesses schneller abgeschlossen ist.

6.4.6.b Anode

Die für die Kathode gezeigte Versuchsreihe wurde für die Anode wiederholt. Abbildung 6.42 zeigt den Vergleich von MEAs, die mit unterschiedlicher Befeuchtung hergestellte Anoden enthalten, in einem Stacktest.

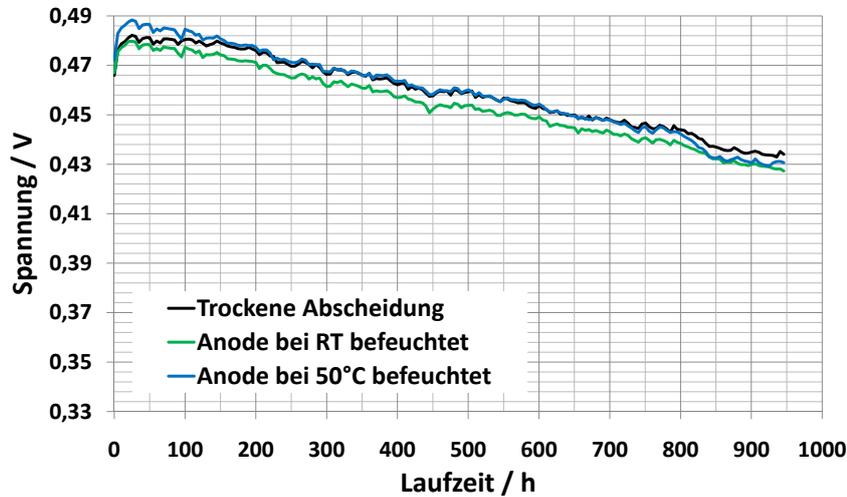


Abbildung 6.42: Stacktest von MEAs, die unter variabler Befeuchtung der Gase abgeschiedene Anoden-GDEs enthalten. Die Legende gibt den Befeuchtungsgrad an. Es sind jeweils zwei identische MEAs zu einer Kurve zusammengefasst.

Hier zeigt sich erneut, dass die Konditionierungsphase der MEAs durch Verwendung befeuchteter Gase verkürzt werden kann. Es ist abermals kein Einfluss auf die Leistungsfähigkeit oder das Degradationsverhalten festzustellen. Abbildung 6.43 zeigt den BOL-Stacktest für diese MEAs. Es zeigt sich, dass die Befeuchtung der

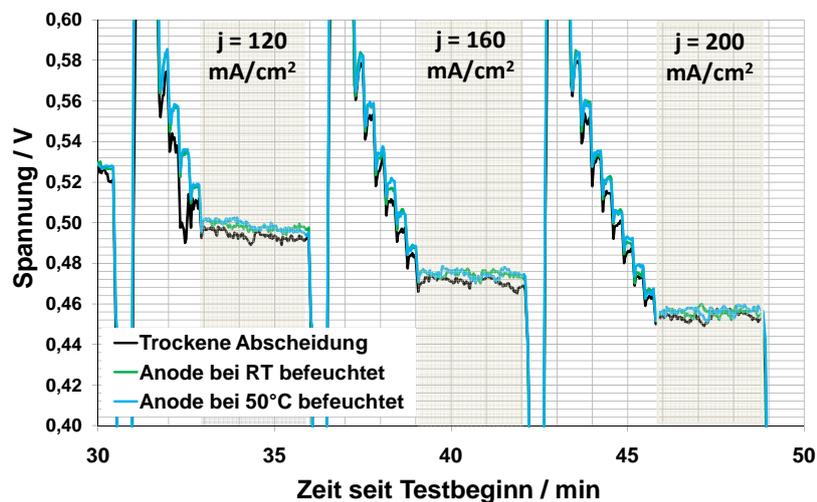


Abbildung 6.43: Vergleich unterschiedlich befeuchteter Anoden im BOL-Stacktest.

Abscheidegase keinen signifikanten Einfluss auf diesen Test hat. Dies ist ein Widerspruch zum beobachteten Konditionierungsverhalten im efoy-Stacktest, der leider nicht aufgeklärt werden konnte. Als wichtigerer Test wird dabei der BOL-Stacktest

eingestuft, in dem die Befeuchtung der Gase bei der Abscheidung der Anode keine Verbesserung erbrachte.

Die unterschiedliche Auswirkung einer Befeuchtung der Abscheidegase auf Anode und Kathode wird dadurch erklärt, dass die im Betrieb auf der Anodenseite einer DMFC herrschende Feuchte wesentlich höher ist als diejenige auf der Kathode. Daher konditioniert die Anoden-GDE viel schneller als die Kathoden-GDE, und eine Befeuchtung der Gase während der Abscheidung erbringt kaum eine Verbesserung.

Kapitel 7

Ergebnisse: Weiterführende Versuche

Innerhalb des vorhergehenden Kapitels wurden grundlegende Erkenntnisse über den Imprägnier- und Abscheidevorgang gewonnen. Somit steht nun ein gut untersuchter Prozess zur Herstellung einer Katalysatorschicht aus einer GDE1 zur Verfügung. Im folgenden Kapitel wird dieser Prozess dazu verwendet, den Einfluss unterschiedlicher GDE1-Typen auf die entstehende Katalysatorschicht zu untersuchen. Da die Morphologie und die Oberflächeneigenschaften der GDE1 die Stofftransporteigenschaften der herzustellenden Katalysatorschicht festlegen, war hier ein starker Zusammenhang zu vermuten. Daneben wurde untersucht, ob ein Katalysatorträger mit einer höheren Oberfläche zur Entstehung von kleineren Katalysatorpartikeln führt.

Neben der Variation der GDE1 wird in diesem Kapitel der Einfluss der Edelmetall-Beladung auf Leistung und Lebensdauer der aus den entsprechenden Katalysatorschichten hergestellten MEAs untersucht. Die Kenntnis dieses Zusammenhangs ist für die kommerzielle Weiterentwicklung von großer Bedeutung.

Ein abgeschlossener „scientific case“, dessen Ergebnisse teilweise beim „Journal of Power Sources“ eingereicht wurden, ist das Studium an Palladium- und Platin-Palladium-Katalysatoren zum Einsatz auf der Kathodenseite der DMFC. Hierbei wurde insbesondere untersucht, ob bei dieser Art von Legierungskatalysator eine sogenannte Methanol-Toleranz zu beobachten ist, welche zu einer Leistungsverbesserung der DMFC führen könnte.

Der vorletzte Abschnitt zeigt eine Kurzübersicht des Entwicklungsfortschrittes. Dabei wird gezeigt, dass letztendlich die Leistungsfähigkeit und Lebensdauer des Industriestandards für DMFC-Brennstoffzellen bei gleichzeitig deutlich reduzierter Edelmetallbeladung erreicht werden konnten.

Im letzten Abschnitt wird die Übertragbarkeit des Verfahrens auf eine zweite Brennstoffzellentechnologie gezeigt, indem HT-PEM-MEAs mit der layer impregnation method hergestellt wurden und mit der firmeninternen Referenz verglichen wurden.

7.1 Variation der GDE1

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse zur Variation der GDE1 dargestellt. Dabei wurde der Typ des als Katalysatorträger verwendeten Rußes sowie der Nafionanteil der Katalysatorträgerschicht variiert.

7.1.1 Variation des Rußtypes

Der Katalysatorträger spielt eine besondere Rolle für den Prozess, da er die Qualität der GDE auf zwei unterschiedliche Arten beeinflusst.

1. Der Katalysatorträger beeinflusst die Qualität des entstehenden Katalysators: Besitzt das Trägermaterial eine hohe nutzbare Oberfläche, so entstehen tendenziell kleinere und somit massenspezifisch aktivere Katalysatorpartikel. Abbildung 7.1 illustriert ein einfaches geometrisches Modell, das einen Zusammenhang zwischen der Trägeroberfläche und der Katalysatorpartikelgröße herstellt: Dabei wird das Imprägnierlösungsvolumen V einmal

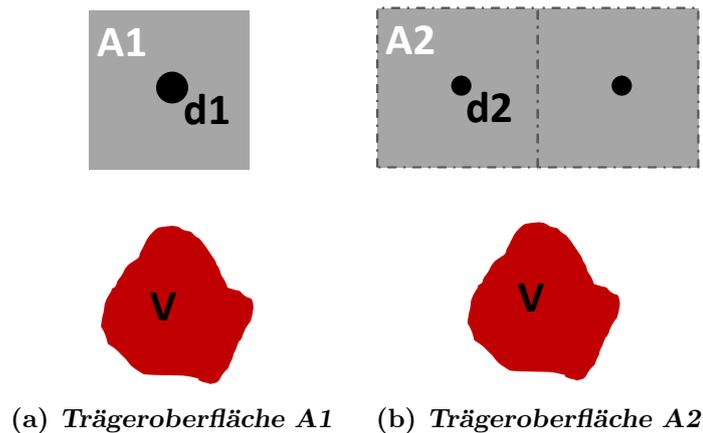


Abbildung 7.1: Skizzen zum Einfluss der Katalysatorträgeroberfläche auf die Partikelgröße des Katalysators.

auf die Fläche A1 und einmal auf die Fläche A2 aufgetragen. Die beiden Flächen stellen vereinfacht die Oberflächen zweier unterschiedlicher Ruße dar. Es ist $A2 = 2 \cdot A1$. Verdunstet die Imprägnierlösung während der Abscheidung, so bildet sich vorübergehend ein dünner Imprägnierlösungsfilm auf der Rußoberfläche aus, in dem die Katalysatorprecursoren homogen verteilt sind. Bei der folgenden Abscheidung des Precursors verbinden sich die Precursormoleküle aus einer bestimmten Einzugsfläche zu jeweils einem Katalysatorpartikel. Unter der plausiblen Annahme, dass die Beweglichkeit der Precursormoleküle nicht vom verwendeten Ruß abhängt, ist die Einzugsfläche für alle Ruße gleich groß. In Abbildung 7.1(a) entspricht die gezeigte Fläche genau der Einzugsfläche, da innerhalb von A1 genau ein Katalysatorpartikel entsteht. In A2 entstehen zwei Katalysatorpartikel, da A2 doppelt so groß ist wie A1. Das Volumen dieser beiden Katalysatorpartikel entspricht dem Volumen des einen Partikels aus 7.1(a), da gleichviel Imprägnierlösung aufgebracht wurde. Nimm man die Katalysatorpartikel als kugelförmig an, so gilt daher: $V1 = K \cdot (d1)^3 = 2 \cdot K \cdot (d2)^3 = 2 \cdot V2$, bzw. $d1 = \sqrt[3]{2} \cdot d2$. Bei einer Kugel ist das Verhältnis von Oberfläche zu Masse (die massenspezifische Oberfläche) indirekt proportional zum Durchmesser. Der Proportionalitätsfaktor beinhaltet nur geometrische Faktoren und die Dichte der Kugel und ist für die Katalysatorpartikel aus Abbildung 7.1(a) und 7.1(b) daher gleich. Daher gilt für die massenspezifischen Oberflächen ECA1 und ECA2

die Beziehung $ECA2 = \frac{d1}{d2} \cdot ECA1$. Drückt man hierin $d1$ durch $d2$ aus, ergibt sich die Beziehung $ECA2 = \sqrt[3]{2} \cdot ECA1$. Allgemein formuliert, ist die spezifische Katalysatoroberfläche nach diesem Modell direkt zur dritten Wurzel der Trägeroberfläche proportional: $ECA = K \cdot \sqrt[3]{BET}$

2. Der Katalysatorträger bildet die Morphologie der Katalysatorschicht aus. Die Eigenschaften Schichtdicke, Rissigkeit, Porosität und Porengrößenverteilung der Katalysatorschicht werden ausschließlich vom Katalysatorträger und der Art der GDE1-Herstellung bestimmt. Das Katalysatormaterial setzt sich lediglich auf der Oberfläche des Trägers ab und ändert die Morphologie praktisch nicht. Daher werden die Stofftransporteigenschaften der GDE hauptsächlich vom verwendeten Katalysatorträger bestimmt.

7.1.1.a Kathode

Während dieser Arbeit wurden vier verschiedene Ruße auf ihre Eignung als Katalysatorträger untersucht. In Abbildung 7.2 sind die erhaltenen massenspezifischen ECA-Werte von Platinkatalysatoren gegen die BET-Oberfläche des als Trägermaterial verwendeten Rußes aufgetragen. Es wurden Vulcan XC72 (Cabot),

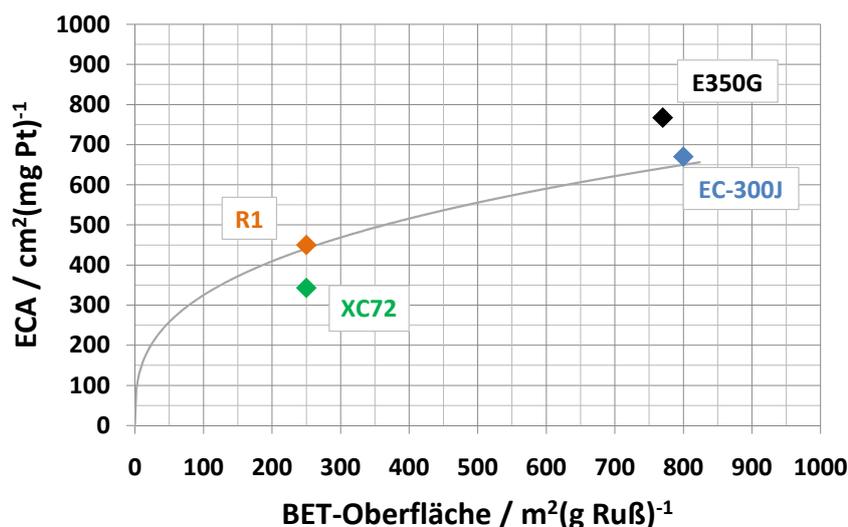


Abbildung 7.2: Auftragung der ECA-Werte verschiedener Platinkatalysatoren gegen die BET-Oberfläche des als Träger verwendeten Rußes. Ebenfalls eingezeichnet ist die Abhängigkeit nach einem rein geometrischen Modell.

Ensaco 350G (Timcal), Ketjen Black EC-300J (Akzo Nobel) und ein aus Vertraulichkeitsgründen anonymisierter Ruß R1 verwendet. Das zu Beginn des Abschnittes vorgestellte geometrische Modell $ECA = K \cdot \sqrt[3]{BET}$ ist unter Verwendung eines passenden Proportionalitätsfaktor K ebenfalls eingezeichnet. Es ist klar erkennbar, dass sich die spezifische Katalysatoroberfläche bei Verwendung von Rußen mit höherer spezifischer Oberfläche tendenziell vergrößert. Das rein geometrische Modell findet sich in den Daten leider nur bedingt wieder. Ein Grund hierfür ist, dass zur BET-Oberfläche eines Rußes auch Mikroporen beitragen, die keine für die Katalysatorherstellung nutzbare Oberfläche darstellen. Zudem werden in

dem Modell Adsorptionsmechanismen des Precursors an der Kohle in keiner Weise berücksichtigt (vgl. [14, 15]).

Unter Verwendung dieser Ruße als Trägermaterial für die Kathoden-GDE wurden MEAs hergestellt. Abbildung 7.3 zeigt den Vergleich in einem Stacktest zwischen den beiden Rußen Ensaco 350G (GDE1-005) und Ketjen Black EC300J (GDE1-006). Die beiden Ruße besitzen sehr ähnliche physikalische Eigenschaften: So sind die BET-Oberflächen (etwa $800 \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$) und die Öl-Adsorptions-Zahlen beider Ruße nahezu identisch (320 ml auf 100 g Ruß) [42, 43, 6 S. 1011]. Die beiden Typen von

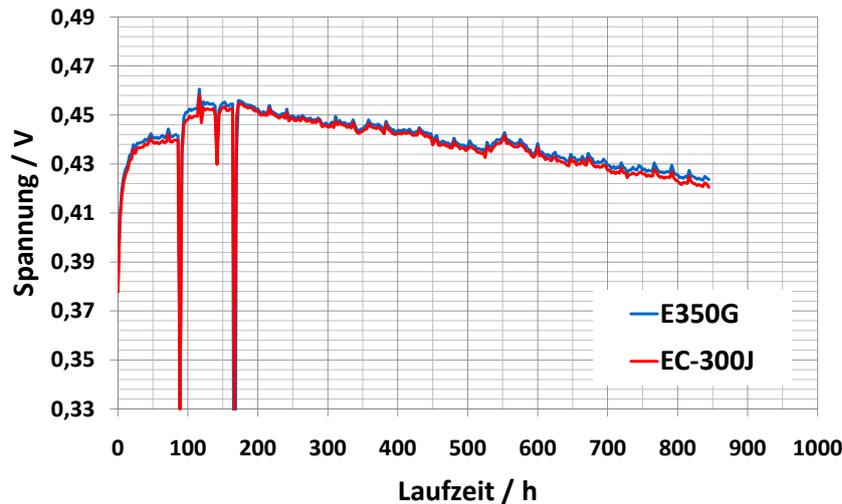


Abbildung 7.3: Stacktest zum Vergleich der Eignung verschiedener Ruße als Katalysatorträger für die Kathode. Je drei MEAs wurden zu einer Kurve zusammengefasst. Es werden Ketjen Black EC300J und Ensaco 350G verglichen.

MEA unterscheiden sich in der Leistung und in der Degradation nicht signifikant: Die beobachtete Übereinstimmung ist trotz der bekannten ähnlichen physikalischen Eigenschaften erstaunlich.

7.1.1.b Anode

Die GDE1-Typen GDE1-005 und GDE1-006 wurden auch zur Herstellung von Anoden-GDEs verwendet. Die daraus hergestellten MEAs wurden in einem Stacktest direkt miteinander verglichen. Das Ergebnis ist in Abbildung 7.4 gezeigt. Die maximale Leistungsfähigkeit der MEAs ist nicht signifikant unterschiedlich,

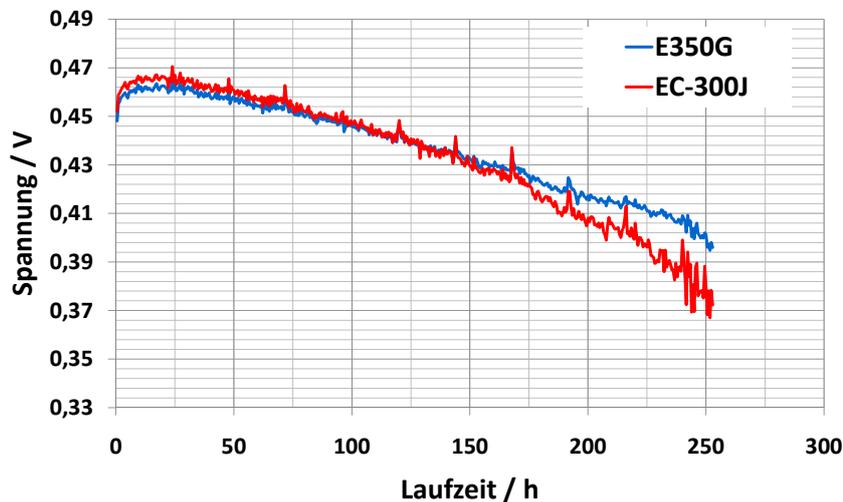


Abbildung 7.4: Vergleich je dreier MEAs in einem Stack, bei Verwendung unterschiedlicher Katalysatorträger.

jedoch zeigt sich ein Unterschied in der Degradationsrate. Der Ruß Ensaco E350G ist offenbar besser für die Verwendung als Katalysatorträger für die Anoden-GDE geeignet.

7.1.2 Variation des Nafionanteils

Das in der GDE1 enthaltene Nafion sorgt für eine ionische Leitfähigkeit der Katalysatorschicht. Dadurch werden die Katalysatorteilchen besser für Protonen erreichbar. Gleichzeitig beeinflusst das Nafion die Stofftransporteigenschaften der Katalysatorschicht, da es im Vergleich zum verwendeten Industrieruß nicht hydrophob, sondern sogar hygroskopisch ist. Es ist also zu erwarten, dass es ein Optimum des Nafionanteils gibt: zu wenig Nafion führt zu einer schlechten Protonenleitfähigkeit, zu viel Nafion dagegen dazu, dass zu viel Wasser in der Katalysatorschicht gehalten wird und somit den Stofftransport behindert.

7.1.2.a Kathode

Im Rahmen dieser Arbeit wurden für die Kathode zwei unterschiedliche Nafiongehalte in der Katalysatorschicht untersucht. Die Beladung der GDE1 an Ruß wurde dabei nicht verändert. Es wurden die Massenverhältnisse von Ruß zu Nafion von 1 zu 0,82 und 1 zu 0,67 untersucht. Da sich im vorigen Abschnitt EC-300J und Ensaco E350G als gleichgeeignet für die Kathode erwiesen hatten, wurde der Versuch unter Verwendung beider Ruße separat durchgeführt. Abbildung 7.5 zeigt den Vergleich für den Ruß EC300J, Abbildung 7.6 denjenigen für Ensaco 350G. In beiden

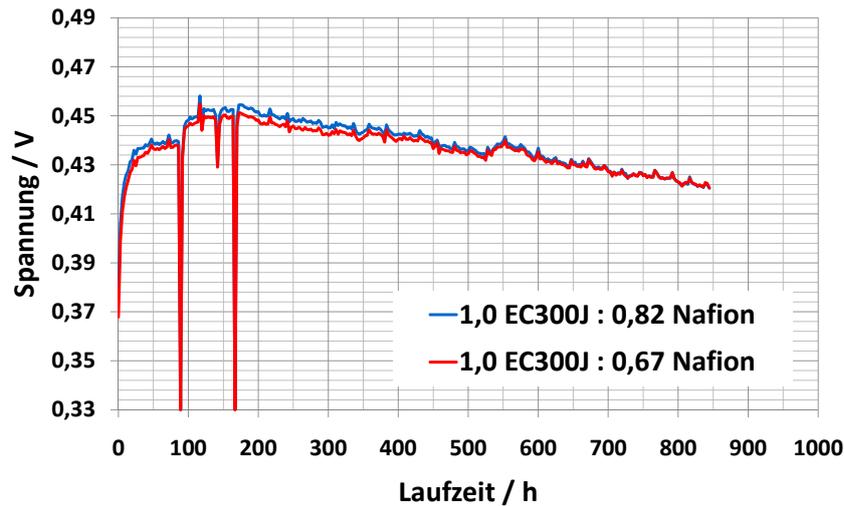


Abbildung 7.5: Vergleich je dreier MEAs in einem Stack. Der Nafionanteil auf der Kathode wurde untersucht, wobei die Beladung an Ruß konstant gehalten wurde. Als Katalysatorträger wurde EC300J verwendet.

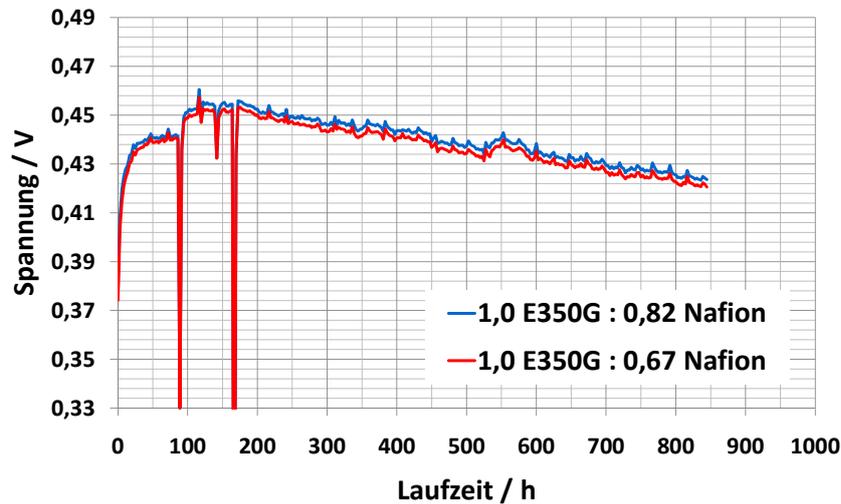


Abbildung 7.6: Vergleich je dreier MEAs in einem Stack. Der Nafionanteil auf der Kathode wurde untersucht, wobei die Beladung an Ruß konstant gehalten wurde. Als Katalysatorträger wurde E350G verwendet.

Fällen ist die Maximalleistung der MEAs nahezu identisch, bei Verwendung des höheren Nafionanteils liegt die Maximalspannung um etwa 4 mV höher. Die Degradationsrate unterscheidet sich in beiden Fällen ebenfalls nicht signifikant. Der Nafiongehalt hat im untersuchten Rahmen also praktisch keine Auswirkung auf die Eigenschaften der Kathoden-GDE.

7.1.2.b Anode

Auf der Anode wurde der Einfluss des Nafionanteils in derselben Art untersucht, jedoch nur für den Ruß Ensaco 350G. Abbildung 7.7 zeigt das Ergebnis des Versuchs. In diesem Fall zeigt sich eine deutliche Verbesserung der Leistungsfähigkeit.

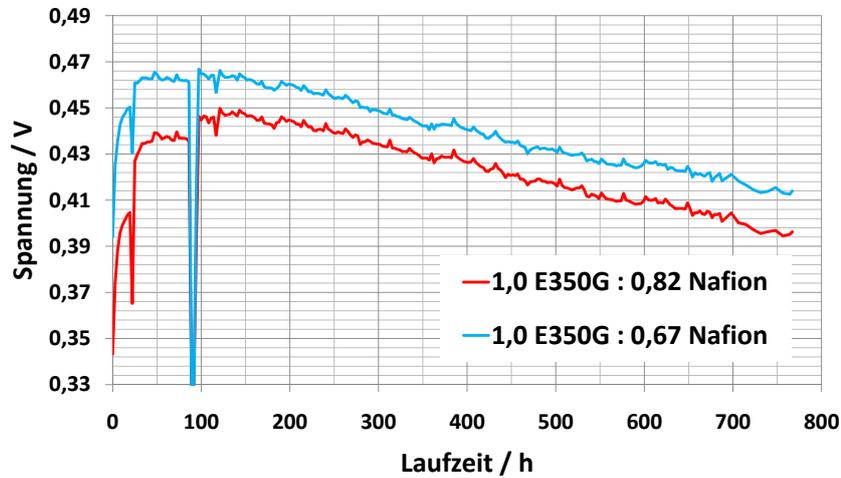


Abbildung 7.7: Vergleich je dreier MEAs in einem Stack. Der Nafionanteil auf der Anode wurde untersucht, wobei die Beladung an Ruß konstant gehalten wurde. Als Katalysatorträger wurde E350G verwendet.

Der Spannungsgewinn beträgt etwa 16 mV bei Verwendung des geringeren Nafionanteils in der Anode. Die Degradationsrate ist unbeeinflusst von der Variation des Nafionanteils.

7.2 Variation der Katalysatorbeladung

Von besonderem Interesse ist die Variation der Katalysatorbeladung, da zum momentanen Stand der Technik der Großteil der Materialkosten einer MEA auf den Katalysator entfällt. Bei der Variation der Katalysatorbeladung besteht beim verwendeten Prozess die Besonderheit, dass die GDE1 unverändert bleiben kann. Somit werden die Stofftransporteigenschaften nicht beeinflusst. Für die folgenden Versuche wurde sowohl für Anoden als auch für Kathoden stets eine GDE1 Typ GDE1-005 verwendet.

7.2.1 Kathode

Die Platinbeladung der Kathode wurde in einem Bereich zwischen $0,35 \frac{\text{mg}}{\text{cm}^2}$ und $1,4 \frac{\text{mg}}{\text{cm}^2}$ untersucht. Um diese stark unterschiedlichen Beladungen zu erreichen, wurde die Konzentration der Imprägnierlösungen entsprechend angepasst.

Die Abbildungen 7.8(a) und 7.8(b) zeigen TEM-Aufnahmen der beiden Extrembeladungen im Vergleich. In beiden Fällen ist der Katalysator gleichmäßig über den

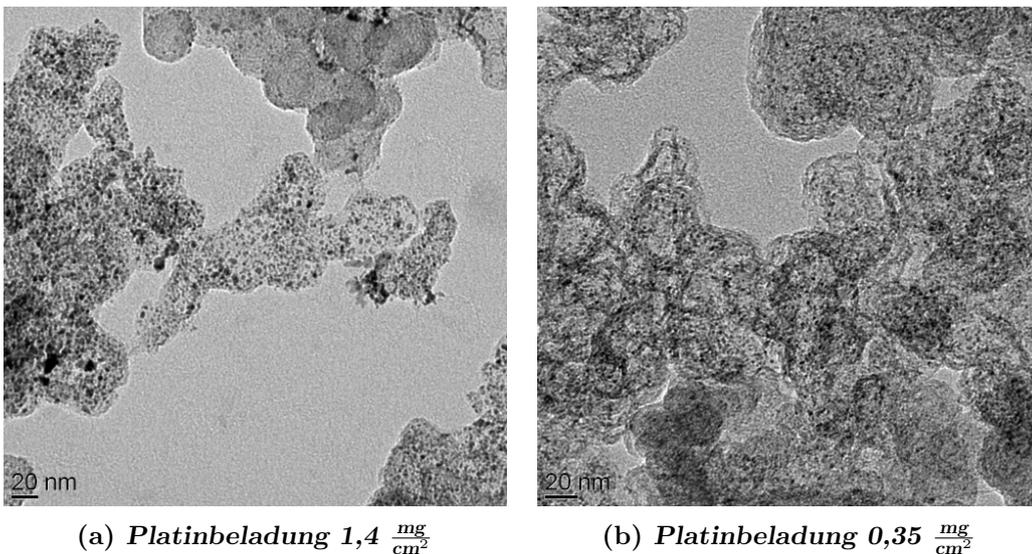


Abbildung 7.8: TEM-Aufnahmen von Platinkatalysatoren. Es werden zwei unterschiedliche Katalysatorbeladungen derselben GDE1 gezeigt.

Träger verteilt, bei der höheren Beladung scheint es jedoch auch zu Agglomeration der einzelnen Katalysatorpartikeln zu kommen.

Die Größe der Katalysatorpartikel wurde über Röntgenbeugung untersucht. Abbildung 7.9 zeigt die erhaltenen Beugungsmuster für beide Kathodenkatalysatoren im Vergleich. Es ist zu sehen, dass die Messgenauigkeit mit abnehmender Katalysatorbeladung geringer wird: Das Signal für die geringer beladene Probe ist wesentlich verrauschter. Gleichzeitig sind die einzelnen Beugungsmaxima deutlich breiter, was auf kleinere Partikel hinweist. Die ermittelten Gitterkonstanten und Partikelgrößen sind in Tabelle 7.1 zusammengefasst.

Die Gitterkonstante stimmt dabei für beide Katalysatortypen exakt überein. Die gemessene Partikelgröße unterscheidet sich deutlich, was aufgrund der um einen

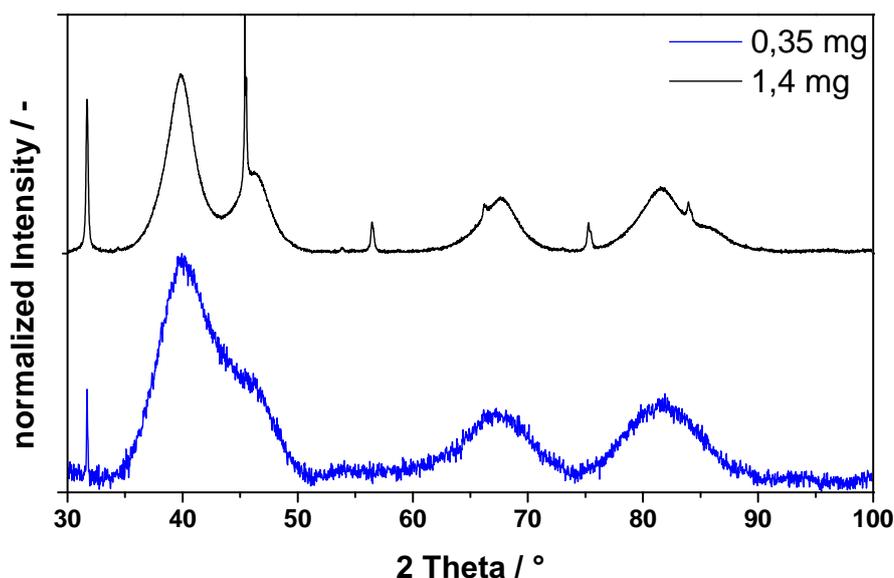


Abbildung 7.9: XRD-Diffraktogramme der Platinkatalysatoren aus zwei unterschiedlich beladenen Kathoden-GDEs. Die Platinbeladung betrug 0,35 bzw. 1,4 $\frac{\text{mg}}{\text{cm}^2}$.

Beladung	Partikelgröße	Gitterkonstante
1,4 $\frac{\text{mg}}{\text{cm}^2}$	3,2 nm	3,916 nm
0,35 $\frac{\text{mg}}{\text{cm}^2}$	1,8 nm	3,916 nm

Tabelle 7.1: Partikelgröße und Gitterkonstante zwei verschiedener Platinkatalysatoren.

Faktor 4 unterschiedlichen Beladung auch zu erwarten war. Die Analyse von TEM-Bildern in höherer Auflösung bestätigt den in den XRD-Messungen beobachteten Trend, wie aus Abbildung 7.10 hervorgeht. Es ist klar erkennbar, dass die Katalysatorpartikel der niedriger beladenen GDE wesentlich kleiner sind als diejenigen der hoch beladenen GDE. Die exakte Größenbestimmung über die TEM-Bilder ist aufgrund der zu geringen Auflösung nicht möglich, die über XRD ermittelten Partikelgrößen scheinen jedoch plausibel.

Der Vergleich der für verschiedene Katalysatorbeladungen ermittelten ECA-Werte zeigt indes keinen erkennbaren Trend, wie Abbildung 7.11 zeigt. Dies widerspricht den bisherigen Ergebnissen, und kann nur damit erklärt werden, dass die Messgenauigkeit der ECA-Bestimmung mit geringerer Edelmetallbeladung deutlich abnimmt.

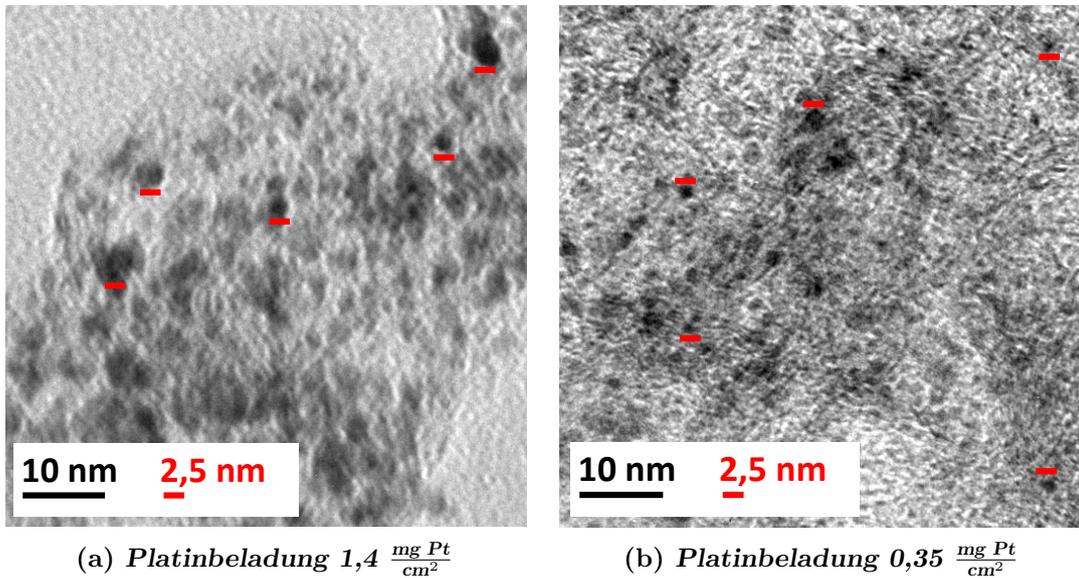


Abbildung 7.10: TEM-Detail-Aufnahmen von Katalysatoren unterschiedlich mit Platin beladener GDEs. Die verwendete GDE1 war in beiden Fällen vom selben Typ.

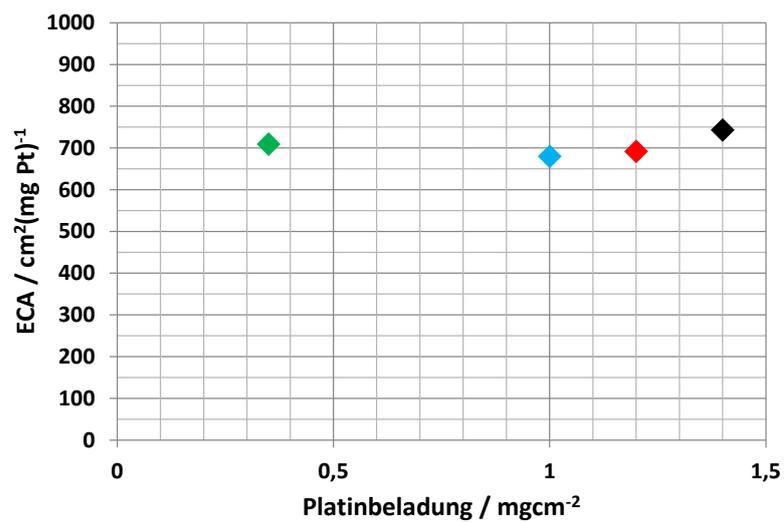


Abbildung 7.11: ECA-Ergebnisse in Abhängigkeit der Platinbeladung der GDE.

Um die Auswirkungen der unterschiedlichen Katalysatorbeladungen auf die Zellleistung zu untersuchen, wurden MEAs hergestellt, deren Kathoden jeweils mit 1,4 mg, 1,0 mg bzw. 0,35 mg Platin pro cm^2 Elektrodenoberfläche beladen waren. Die Messung im Einzelzellenteststand erbrachte das in Abbildung 7.12 gezeigte Ergebnis.

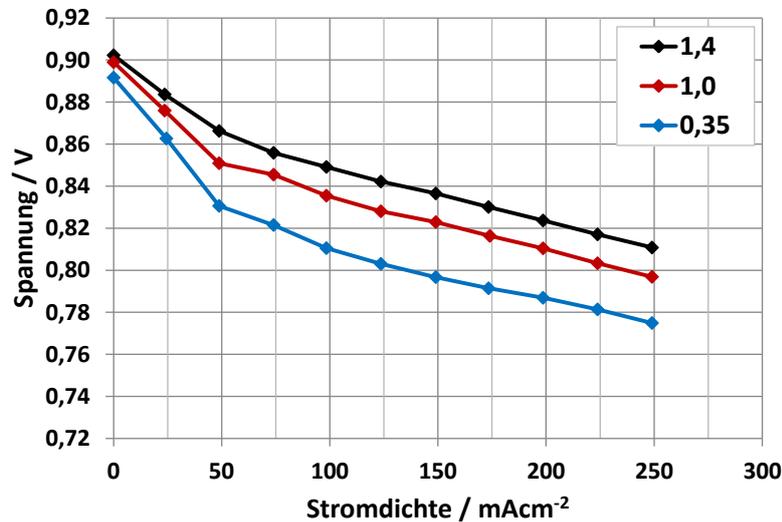


Abbildung 7.12: Kathodenpolarisationen der MEAs mit verschieden beladenen Kathoden. Die Legende gibt die Platinbeladung der Kathoden in $\frac{\text{mg}}{\text{cm}^2}$ an. Der Test wurde im Einzelzellenteststand mit 0,5 molarem Anodentreibstoff durchgeführt.

Im Vergleich sind die Kathodenpolarisationen gezeigt, welche im Gegensatz zur U-I-Kennlinie Störeinflüsse wie unterschiedliche Anodenpolarisation oder unterschiedliche Zellwiderstände berücksichtigen. Bei Ruhespannung ist nur eine geringe Spannungsdifferenz zwischen den ermittelten Kathodenpolarisationen festzustellen. Mit zunehmender Stromdichte vergrößern sich die Abstände, und ab etwa $75 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$ bleibt die Differenz der Potentiale zwischen höchst- und niedrigstbeladener Kathode konstant bei etwa 40 mV.

Eine interessante Darstellung ist die Gegenüberstellung des Kathodenpotentials der verschiedenen MEAs bei einer Stromdichte von $200 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$. Dies ist in Abbildung 7.13 dargestellt. Das Potential der Kathode bei einer Stromdichte von $200 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$ verläuft im untersuchten Bereich also linear mit der Katalysatorbeladung. Die daraus ermittelte Steigung beträgt $35 \frac{\text{mVcm}^2}{\text{mg}}$. Das Ergebnis wurde in einem Stacktest validiert: In Abbildung 7.14 ist der Maximalwert der Arbeitsspannungen gegen die Beladung der Kathoden aufgetragen. Dabei wurden von jedem Beladungstypen drei MEAs getestet und hier zusammengefasst. Vernachlässigt man leichte fertigungstechnische Unterschiede bezüglich der verwendeten Anoden, so sind die Zellspannung aller MEAs um jeweils denselben Wert (die durchschnittliche Anodenpolarisation bei dieser Stromstärke) von der Kathodenpolarisation verschoben. Daher können Differenzen in den Zellspannungen direkt mit Differenzen in Kathodenpolarisationen gleichgesetzt werden.

Die Steigung der Zellspannung mit der Kathodenbeladung beträgt hier $37 \frac{\text{mVcm}^2}{\text{mg}}$, was in ausgezeichneter Übereinstimmung mit dem zuvor in Einzelzellmessungen erhaltenen Wert von $35 \frac{\text{mVcm}^2}{\text{mg}}$ ist. Der lineare Zusammenhang kann natürlich nur

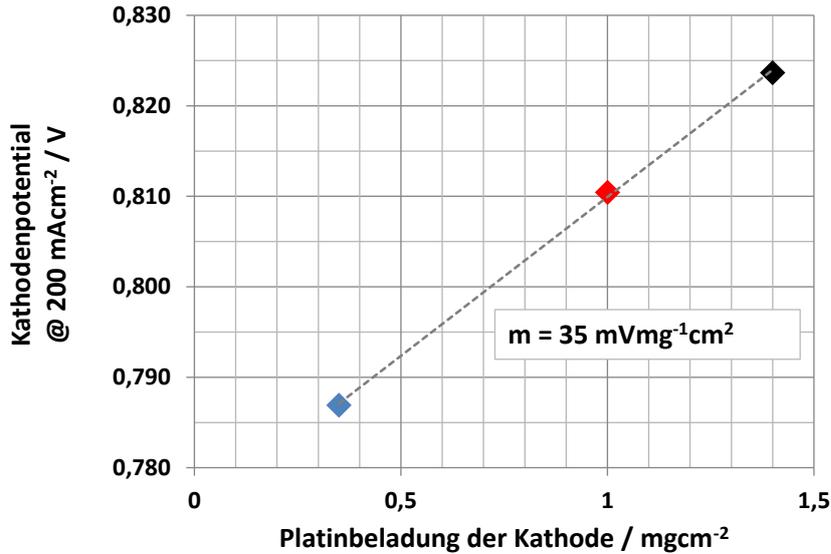


Abbildung 7.13: Kathodenpotentiale bei 200 $\frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$ unterschiedlich beladener Kathoden. Die Einzelzelltests wurden mit 0,5 molarem Anodentreibstoff durchgeführt.

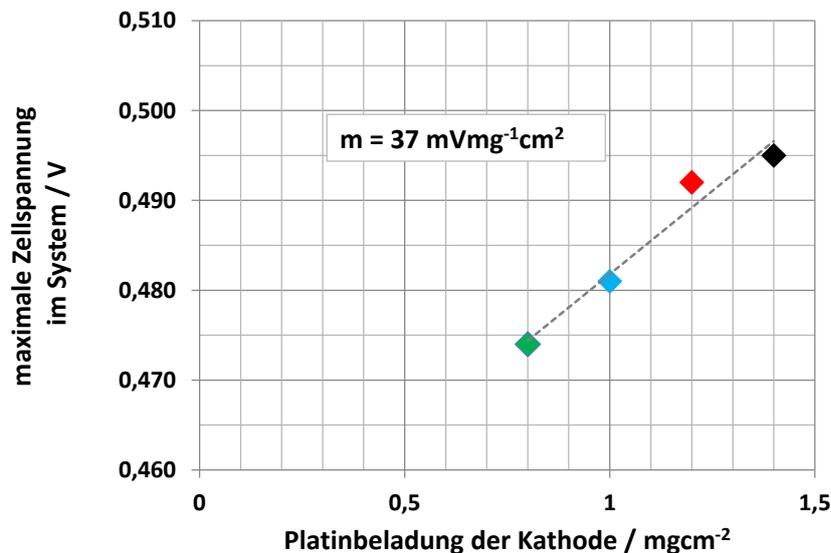


Abbildung 7.14: Zusammenhang zwischen der maximalen Zellspannung der MEAs in einem efoy-System und ihrer Kathoden-Platinbeladung.

begrenzt gelten. Die Extrapolation gegen eine Beladung von 0 $\frac{\text{mg}}{\text{cm}^2}$ wurde zusätzlich untersucht: Die entsprechende MEA zeigte im Einzelzellentest nur eine Ruhespannung von 360 mV und brach bereits bei einer Stromdichte von 25 $\frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$ auf unter 200 mV ein. Die katalytische Aktivität des Katalysatorträgers verschwindet erwartungsgemäß gegenüber der des Platins, daher kann die Extrapolation des Kathodenpotentials auf eine verschwindende Beladung nicht linear verlaufen. Die Degradationsrate war im untersuchten Rahmen unabhängig von der Katalysatorbeladung der Kathode.

7.2.2 Anode

Für die Anode wurde der Beladungstest nur in einem efoy-System durchgeführt, nachdem sich für die Kathode eine hervorragende Übereinstimmung zwischen dem Einzelzellteststand-Ergebnis und dem Stacktest gezeigt hatte.

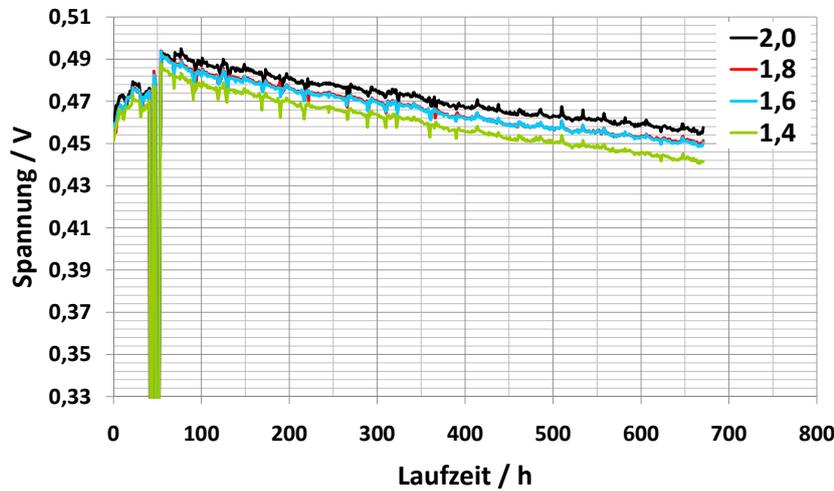


Abbildung 7.15: Stacktest von MEAs unterschiedlicher Anodenbeladung. Jede Kurve entspricht dem Mittelwert dreier MEAs. Die Legende zeigt die Platinbeladung der Anode in $\frac{\text{mg}}{\text{cm}^2}$ an.

Es wurden Platin-Beladungen von $1,4 \frac{\text{mg}}{\text{cm}^2}$ bis zu $2,0 \frac{\text{mg}}{\text{cm}^2}$ untersucht, wobei jeweils drei identische MEAs hergestellt wurden. Der Katalysatortyp ist dabei stets Pt_1Ru_1 . Die Konzentration der Imprägnierlösung betrug dabei stets 16,9 wt% an Edelmetall. Abbildung 7.15 zeigt den Verlauf der nach Typ gemittelten Zellspannungen des Tests.

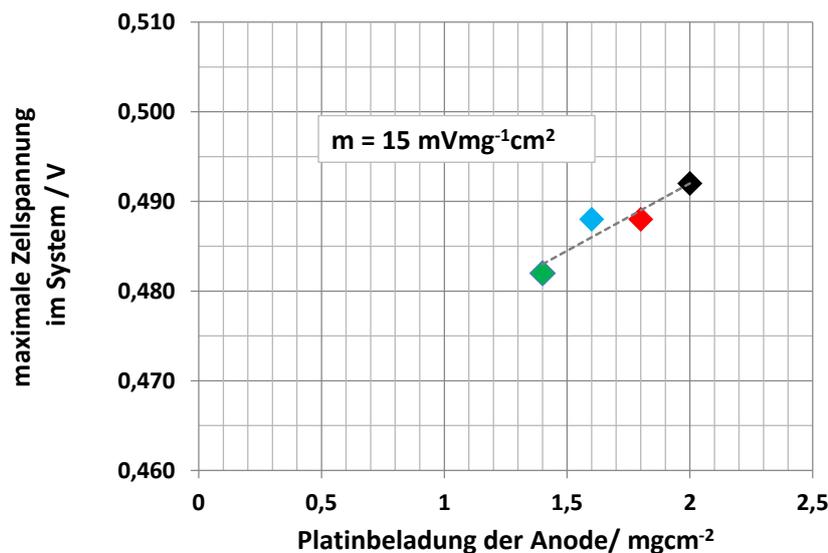


Abbildung 7.16: Zusammenhang zwischen der maximalen Zellspannung der MEAs in einem efoy-System und ihrer Anodenbeladungen.

Um die Abhängigkeit der Zellspannung von der Platinbeladung der Anode zu quantifizieren, wurde die maximale Zellspannung gegen die Anoden-Platinbeladung aufgetragen. Abbildung 7.16 zeigt diese Darstellung.

Analog zur Kathodenbeladung besteht im untersuchten Bereich ein linearer Zusammenhang zwischen der Edelmetallbeladung und der erreichbaren Zellspannung. Auch für die Anode wurde keine signifikante Auswirkung der Katalysatorbeladung auf die Degradationsrate beobachtet.

7.2.3 Diskussion

Für Anode und Kathode gelten in den untersuchten Bereichen lineare Zusammenhänge zwischen den Zellspannungen der MEAs bei Arbeitsstromdichte und den Katalysatorbeladungen der Elektroden. Dieses Ergebnis ist in der Literatur nicht wiederzufinden, was jedoch keinen Widerspruch darstellt. In der Literatur wird stets ein Leistungsmaximum in Funktion der Beladung beobachtet [44, 45], was auf das unterschiedliche Herstellungsverfahren zurückzuführen ist: Das in der Literatur beobachtete Maximum entsteht dadurch, dass mit steigender Beladung zwar die katalytische Leistungsfähigkeit der Elektrode ansteigt, durch die wachsende Dicke der Katalysatorschicht jedoch auch die Stofftransportwiderstände in der Katalysatorschicht ansteigen. Diese beiden gegenläufigen Effekte führen zum beobachteten Maximum. Bei der layer impregnation method bleiben die Stofftransporteigenschaften bei Variation der Edelmetallbeladungen unverändert, so dass es keinen Gegeneffekt zur steigenden katalytischen Leistungsfähigkeit gibt.

Die Abhängigkeit der Zellspannung von der Edelmetallbeladung ist für Anode und Kathode unterschiedlich: Verringert sich die Zellspannung bei Reduktion der Kathoden-Platinbeladung um $1 \frac{\text{mg}}{\text{cm}^2}$ um etwa 36 mV, so verringert sie sich bei Reduktion der Anoden-Platinbeladung um $1 \frac{\text{mg}}{\text{cm}^2}$ nur um 15 mV. Ein ähnliches Ergebnis findet sich in der Literatur wieder: Auch in [45] wurde gefunden, dass die Leistung einer DMFC stärker von der Kathodenbeladung als von der Anodenbeladung abhängt.

Um den Platinanteil der DMFC zu reduzieren, sollte demnach die Platinbeladung der Anode verringert werden, um wenig Leistungseinbußen zu generieren. Es sollte sogar eine Verbesserung der Leistung möglich sein, wenn die Anodenbeladung verringert und im gleichen Maß die Kathodenbeladung erhöht wird.

Nach bisherigen Messungen ist die Degradationsrate von den Edelmetallbeladungen unbeeinflusst, so dass in der Balance der Beladungen sicher noch Optimierungspotential für die kommerzielle Anwendung steckt.

7.3 Pt-Pd-Katalysatoren für die DMFC-Kathode

7.3.1 Einleitung

Palladium gehört derselben Gruppe des Periodensystems an wie Platin; daher haben die Valenzelektroden der beiden Elemente dieselbe Konfiguration, was im Allgemeinen zu ähnlichen chemischen Eigenschaften führt. Der Versuch, Platin durch Palladium zu substituieren, ist daher naheliegend. In [46] wurde jedoch beschrieben, dass Palladium im Gegensatz zu Platin für die Methanoxidation praktisch inaktiv ist. Die Gruppe der Katalysatoren, welche für die Methanoxidation inaktiv sind, wird als „Methanol-tolerant“ bezeichnet, vgl. auch [9, S. 257ff.]. Dies bietet einen zusätzlichen Anreiz zur Verwendung des Palladiums auf der Kathode, um möglicherweise den Brennstoffnutzungsgrad zu verbessern und die Leistung der MEA zu erhöhen (vergleiche Abschnitt 2). In [47] und [48] wurde des Weiteren eine hohe Aktivität von Palladium gegenüber der ORR gefunden. Daher scheint Palladium für die Verwendung auf der DMFC-Kathode gut geeignet zu sein, und es wurden bereits einige Artikel über die Verwendung von Palladium und seinen Legierungen in Brennstoffzellen veröffentlicht [36, 49–58]. Einige darunter befassen sich mit Legierungen von Platin und Palladium für den Einsatz in DMFC-Kathoden [36, 53–57]. Dieses Forschungsgebiet ist nach wie vor aktuell, [53] war im November 2010 die am zweitmeisten heruntergeladene Veröffentlichung des *Journal of Fuel Cell Science and Technology*. Der Großteil der Veröffentlichungen befasst sich allerdings nur mit ex-situ Charakterisierung der Katalysatoren, über den tatsächlichen Einsatz in Brennstoffzellen wurde bisher wenig berichtet [36, 56, 57]. In allen Fällen wird jedoch ein positiver Effekt der Legierung/Zugabe von Palladium zu Platin beschrieben, der mit Methanol-Toleranz erklärt wird.

Es wurde jedoch noch nie der Nachweis veröffentlicht, dass im realen Brennstoffzellenbetrieb tatsächlich unverbranntes Methanol die Kathode verlässt. Zudem ist es mit dem hier verwendeten Verfahren sehr sauber möglich, den Einfluss des Katalysators auf die Brennstoffzellenleistung zu untersuchen, da für unterschiedliche Katalysatoren dieselbe GDE1 verwendet werden kann und somit die Stofftransporteigenschaften unverändert bleiben. Somit waren äußerst interessante Ergebnisse aus der Untersuchung von mit der layer impregnation method hergestellten Pt-Pd-Katalysatoren zu erwarten.

7.3.2 Probenübersicht und Herstellung der Proben

Innerhalb dieses Abschnitts werden sieben verschiedene Katalysatortypen verglichen. Die Zusammensetzung dieser Katalysatoren ist in Tabelle 7.2 dargestellt.

Im Vergleich zur Platin-Kathode wurde im Herstellungsverfahren nur die Imprägnierlösung variiert. Als Precursor für Palladium wurde PdCl_2 verwendet, das in einer Mischung aus wässriger HCl und Ethanol gelöst wird. Als Precursor für Platin wurde HCPA verwendet. Das Mischungsverhältnis der Precursoren bestimmt die entstehende Legierung. Es wurde stets eine GDE1 vom Typ GDE1-005 verwendet.

	Probenbezeichnung	A	B	C	D	E	F	G
1	Pt-Beladung / $\frac{\text{mg}}{\text{cm}^2}$	1,4	1,05	0,7	0,35	0,35	0,35	0
2	Pd-Beladung / $\frac{\text{mg}}{\text{cm}^2}$	0	0,35	0,7	1,05	0,19	0	1,4
3	Pd:Pt molar ratio	0:1	X	X	5,5:1	1:1	0:1	1:0
4	$\frac{m_{\text{Pt+Pd}}}{m_{\text{Pt+Pd+mRuB}}}$	0,47	0,47	0,47	0,47	0,28	0,22	0,47
5	Partikelgröße XRD / nm	3,2	-	-	3,5	2,1	1,8	15
6	spez. ECA / $\frac{\text{cm}^2}{\text{mg}}$	743	-	-	501	844	709	-
7	spez. ORR-Aktivität bei 0,9 V vs. RHE / $\frac{\text{A}}{\text{mg}_{\text{Pt}}}$	0,34	-	-	0,27	0,27	0,33	-

Tabelle 7.2: Übersicht der in diesem Abschnitt verglichenen Probentypen

7.3.3 Physikalische ex-situ Charakterisierung

Von ausgewählten Proben wurden TEM-Aufnahmen und XRD-Messungen durchgeführt, um Teilchengröße und Agglomeratbildung zu beurteilen. Abbildung 7.17 zeigt vier TEM-Aufnahmen im Vergleich.

Die Katalysatorpartikel sind stets gleichmäßig über das Trägermaterial verteilt. Lediglich bei Probe Typ G, der reinen Palladiumprobe, sind neben den kleinen Partikeln auch Agglomerate/Partikel in der Größenordnung von 20 nm zu erkennen. Dafür sind zwei Ursachen denkbar:

1. Der Palladiumprecursor ist im Gegensatz zur HCPA nicht hygroskopisch. Bereits in Abschnitt 6.3.4 deutete sich an, dass die ausgeprägte Hygroskopie der HCPA die Bildung von kleinen Partikeln begünstigt. Daher entstehen größere Partikel, wenn keine HCPA in der Imprägnierlösung enthalten ist.
2. Die Dichte von Palladium ist nur etwa halb so hoch wie die von Platin, daher führt dieselbe Massenbeladung an Palladium zu einem etwa doppelt so hohen eingebrachten Katalysatorvolumen. Dies führt zu entsprechend größeren Katalysatorpartikeln.

Die Größe der Katalysatorpartikel beträgt nur wenige nm, wie aus den TEM-Bildern hervorgeht. Eine genauere Bestimmung wurden durch XRD-Messungen durchgeführt, das Ergebnis dieser Messungen ist in Tabelle 7.2, Zeile 5 zusammengefasst. Wie ausgehend von den TEM-Bildern bereits zu vermuten war, liegt die ermittelte Teilchengröße stets unter 4 nm, nur bei Probe G führen die neben den kleinen Partikeln (wenige nm) vorhandenen großen Partikel (20 nm) zu einer mittleren Partikelgröße von etwa 15 nm. Abbildung 7.18 zeigt die gemessenen XRD-Diffraktogramme der untersuchten Proben.

Aus diesen Diffraktogrammen wurden neben den Partikelgrößen auch die Gitterkonstanten bestimmt. Tabelle 7.3 zeigt das Ergebnis. Die ermittelten Gitterkonstanten für die reinen Platinproben A und F sind identisch und stimmen gut mit

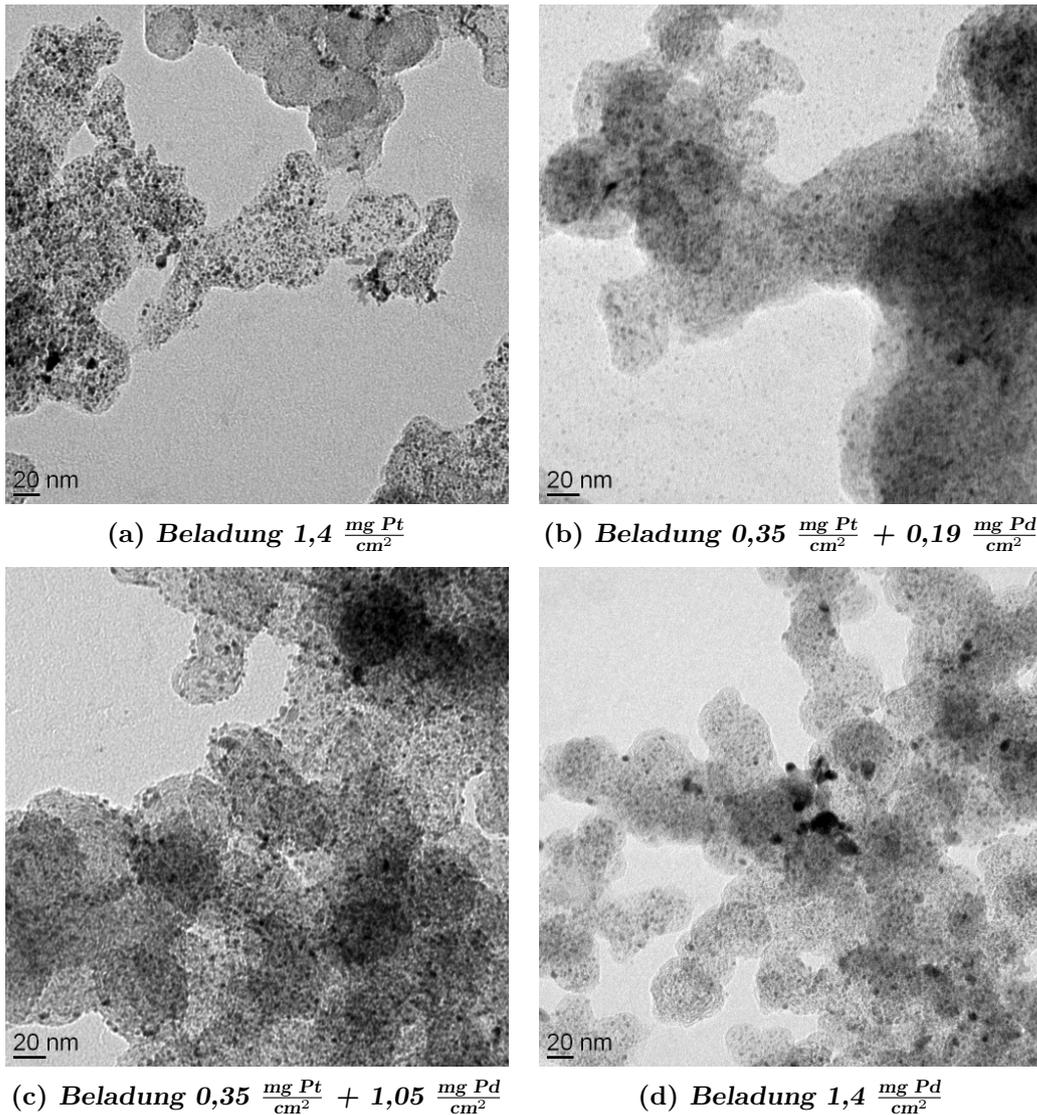


Abbildung 7.17: Unterschiedliche Katalysatorbeladungen PtPd derselben GDE1.

	Probenbezeichnung	A	D	E	F	G
1	Gitterkonstante / nm	3,916	3,951	3,937	3,916	3,894
2	Gitterkonstante nach UHV / nm	-	3,917	-	-	-

Tabelle 7.3: Übersicht der ermittelten Gitterkonstanten. Probe D wurde nach Lagerung über 70 Stunden im UHV von 10^{-7} mbar erneut gemessen.

dem erwarteten Wert überein, die Gitterkonstante der reinen Palladiumprobe G stimmt ebenfalls gut mit dem erwarteten Wert überein. Die ermittelten Gitterkonstanten für die Legierungskatalysatoren weichen jedoch stark von der Erwartung ab: Ihre Gitterkonstanten liegen außerhalb des Bereichs der reinen Proben. Dieses Ergebnis konnte zumindest zum Teil darauf zurückgeführt werden, dass sich

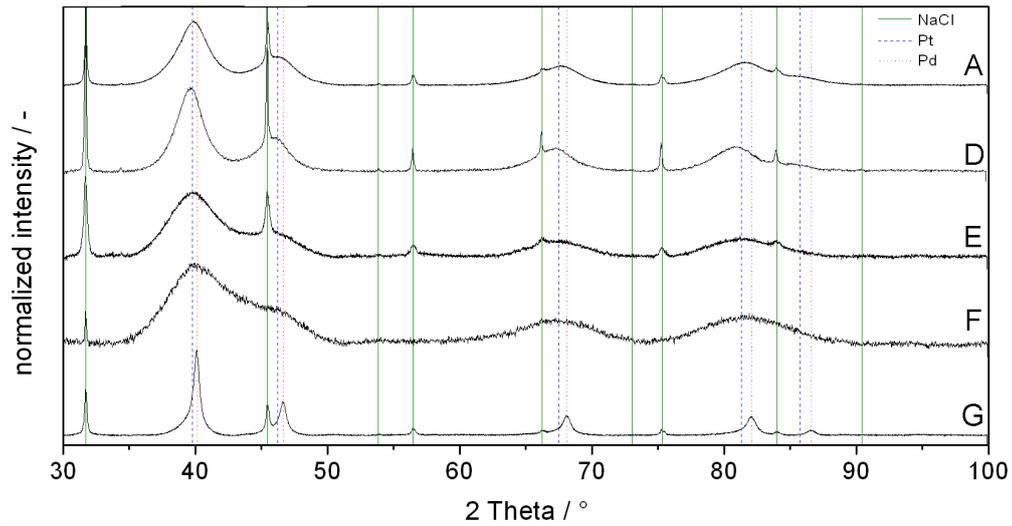


Abbildung 7.18: XRD-Messung an den Proben A, D, E, F und G.

während der Abscheidung Wasserstoff in den Katalysatorpartikeln eingelagert hatte und so die Gitterstruktur aufgeweitet hatte: Probe D wurde über 70 Stunden im Ultrahochvakuum bei 10^{-7} mbar gelagert. Nach diesem Ausgasen der Proben im Ultrahochvakuum war die Gitterkonstante deutlich reduziert, lag jedoch erneut (knapp) außerhalb des erwarteten Bereiches, vgl. Tabelle 7.3. Abbildung 7.19 zeigt die Intensitätsverteilung vor und nach der UHV-Lagerung im Vergleich. Es wurde somit gezeigt, dass die Einlagerung von Wasserstoff in das Kristallgitter der Mischkristalle die Messung der Gitterkonstante verfälscht.

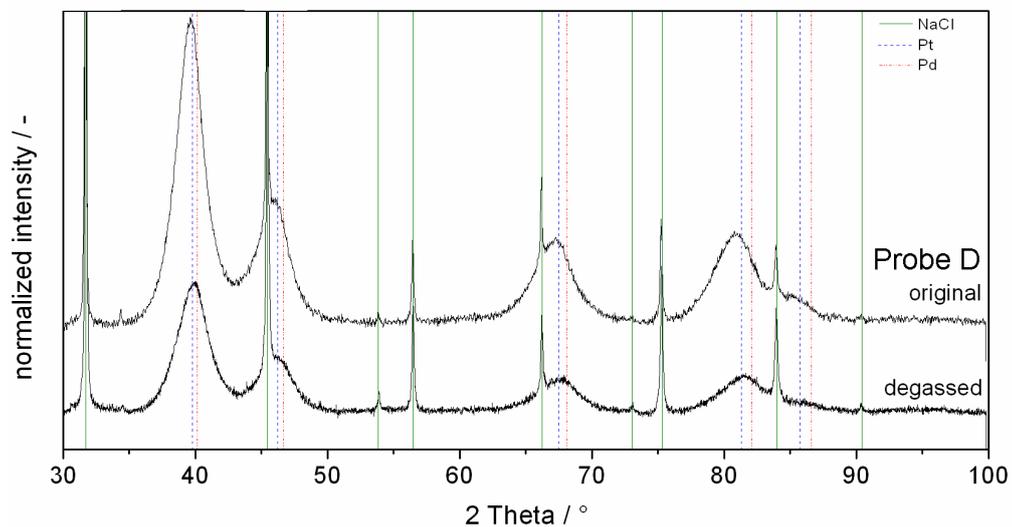


Abbildung 7.19: XRD-Messung an Probe D vor und nach Lagerung im Ultrahochvakuum.

7.3.4 Elektrochemische ex-situ Charakterisierung

Ausgewählte Katalysatoren wurden als Dünnschichtproben präpariert. Über die Wasserstoffadsorption/Desorption im Zyklovoltammogramm wurde die Katalysatoroberfläche bestimmt. Anschließend wurde die ORR-Aktivität gemessen, und auch die Aktivität gegenüber Methanoloxidation in Anwesenheit von Sauerstoff wurde untersucht.

Die Dünnschichtmessungen dienten gleichzeitig als Nachweis der Legierung zwischen Platin und Palladium: Reines Palladium war im Zyklovoltammogramm nicht stabil, alle Mischkatalysatoren jedoch schon. Dies bedeutet, dass es bei den Mischkatalysatoren gelungen ist, das Platin mit dem Palladium zu legieren, ansonsten wären auch die Mischkatalysatoren nicht stabil gewesen und das Palladium wäre ausgelöst worden.

Abbildung 7.20 zeigt drei Zyklovoltammogramme im Vergleich, Probe F (reines Platin), Probe D und E (jeweils Legierungskatalysatoren).

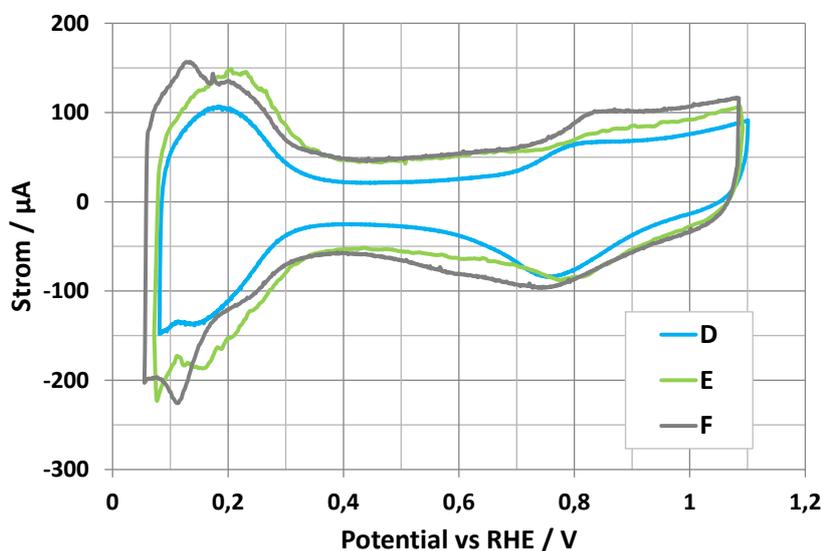


Abbildung 7.20: Ausgewählte Zyklovoltammogramme im Vergleich. Die Platinbeladung auf der Arbeitselektrode betrug jeweils $2,7 \mu\text{g}$ mit entsprechenden Anteilen Palladium.

Probe F zeigt die typische Form eines Platin-Zyklovoltammogramms. Die Graphen für Probe D und E weichen davon deutlich erkennbar ab, was die Legierungsbildung anzeigt.

Die spezifischen Oberflächen der untersuchten Katalysatoren sind in Tabelle 7.2, Zeile 6 zusammengefasst. Zur Umrechnung zwischen Desorptionsladung und Katalysatoroberfläche wurde dabei der Faktor von $210 \frac{\mu\text{C}}{\text{cm}^2}$ verwendet, und die erhaltene Oberfläche auf die Masse des auf der Arbeitselektrode befindlichen Platins normiert.

Die Aktivität gegenüber ORR der Katalysatoren wurde wie in Abschnitt 4.2.1 beschrieben ermittelt. Alle untersuchten Katalysatoren zeigten ähnliche Aktivitäten, wie in Tabelle 7.2, Zeile 7 zusammengefasst ist. Die reinen Platinproben scheinen dabei eine etwas höhere spezifische Aktivität zu besitzen als die Legierungskatalysatoren.

Um die Katalysatoren auf Methanoltoleranz zu untersuchen, wurde Methanol in den Sauerstoff-gesättigten Elektrolyten zugegeben. Vollständig Methanol-tolerante Katalysatoren setzen dieses Methanol nicht um, ansonsten ergibt sich ein Stromverlauf, welcher aus Reduktionsstrom für den Sauerstoff und Oxidationsstrom für das Methanol zusammengesetzt ist. Abbildung 7.21 zeigt den Vergleich zwischen den Proben D, E und F.

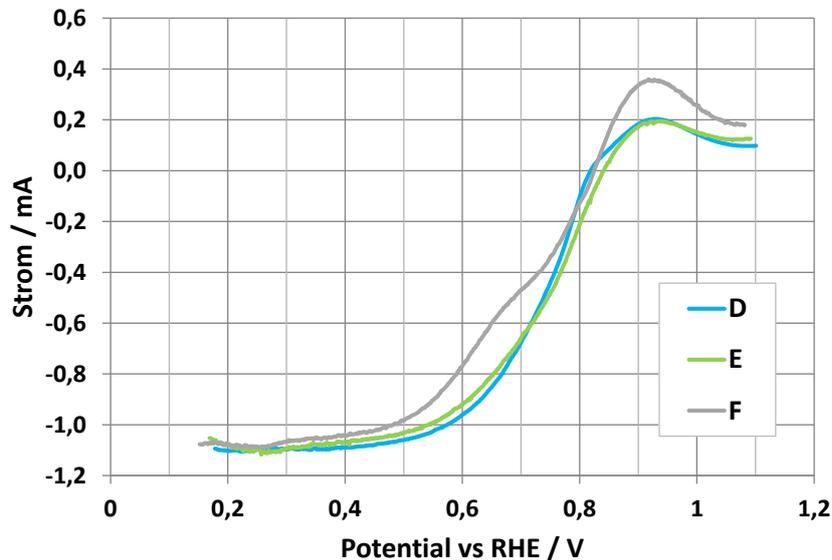


Abbildung 7.21: Linear Sweep bei gleichzeitiger Anwesenheit von Sauerstoff und Methanol.

Die gezeigten Stromverläufe unterscheiden sich zwar leicht, der wesentliche Punkt ist jedoch, dass in allen Fällen auch oxidative Ströme auftreten. Daher ist keiner der untersuchten Katalysatoren völlig Methanol-tolerant. Bei genauerer Analyse des Graphen könnte man argumentieren, dass tatsächlich eine leichte Abstufung in der Aktivität gegenüber Methanolveroxidation in der Anwesenheit von Sauerstoff zu erkennen ist. Der Vergleich der Ströme bei einem Potential gegen 1,1 V vs RHE ergibt sich folgende Abstufung in der Stromstärke:

1. Probe F, reines Platin
2. Probe E, Legierung mit geringem Palladiumanteil
3. Probe D, Legierung mit hohem Platinanteil

Die Spannung, bei der eine messbare Methanolveroxidation einsetzt, kann ebenso als Indikator für die Aktivität verwendet werden. Eine geringere Spannung weist auf eine erhöhte Aktivität hin. Die Abstufung in der MOR-Aktivität nach diesem Kriterium ergibt dieselbe Reihenfolge wie soeben ermittelt. Daher bestätigt sich zwar der aus der Literatur entnommene Trend, dass die MOR-Aktivität mit steigendem Palladiumanteil abnimmt, jedoch überwiegt doch die Erkenntnis, dass alle untersuchten Katalysatoren in der Lage sind, Methanol auch in Anwesenheit von Sauerstoff in signifikanter Menge zu oxidieren.

7.3.5 Performance-Ergebnisse aus dem Einzelzellteststand

Alle sieben Katalysator/Elektrodentypen wurden zu MEAs weiterverarbeitet und in Einzelzellmessungen verglichen. Da hierbei nur die Kathode variiert wurde, ist es zweckmäßig, die Kathodenpolarisationen zu vergleichen (anstelle der einfachen U_i -Kennlinien). Um die Übersichtlichkeit zu erhöhen, werden die Proben in zwei Serien eingeteilt. In Serie ABCDG liegt die Edelmetallbeladung der Kathode konstant bei $1,4 \frac{\text{mg}}{\text{cm}^2}$ und die Zusammensetzung des Katalysators wird zwischen reinem Platin und reinem Palladium variiert. In Serie DEF liegt die Platinbeladung der Kathode konstant bei $0,35 \frac{\text{mg}}{\text{cm}^2}$, und unterschiedliche Mengen an Palladium werden zulegiert. Die exakten Testbedingungen sind im Experimenterteil beschrieben, siehe Abschnitt 4.1. Um den positiven Effekt einer möglichen Methanoltoleranz genauer messen zu können, wurde neben der normalen Methanolkonzentration des Anodentreibstoffes von $0,5 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$ auch eine deutlich erhöhte Methanolkonzentration von $1 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$ verwendet. Dies führt dazu, dass sich der Methanolcrossover bei einer typischen Stromdichte von $200 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$ etwa verdreifacht, vergleiche Abschnitt 7.3.6. Wird ein Katalysator weniger durch das permeierende Methanol beeinflusst, so wird sich dies bei Verwendung von 1 molarem Methanol deutlicher zeigen. Die gemessenen Kathodenpolarisationen für Gruppe ABCDG sind in Abbildung 7.22 dargestellt.

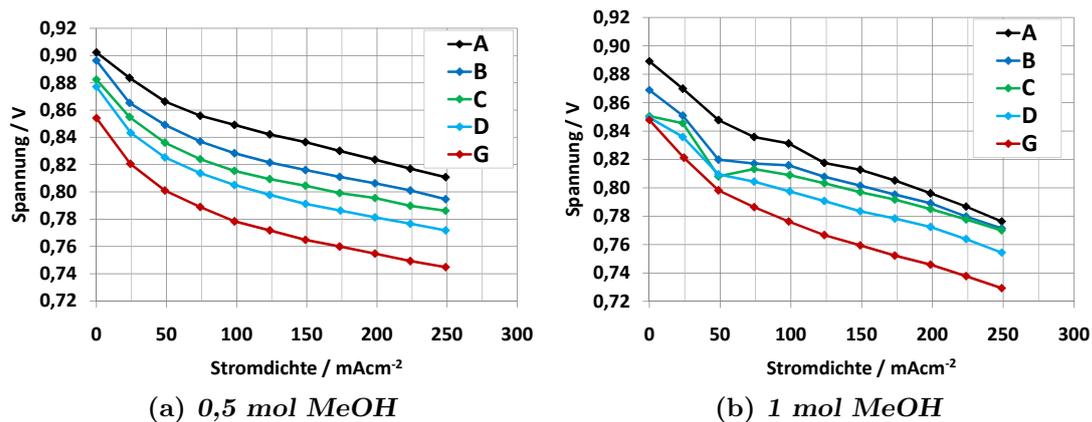


Abbildung 7.22: Kathodenpolarisationen der MEAs mit konstanter Edelmetallbeladung von $1,4 \frac{\text{mg}}{\text{cm}^2}$, bei unterschiedlicher Methanolkonzentration im Einzelzellteststand gemessen.

Das Kathodenpotential nimmt unter beiden Betriebsbedingungen mit dem Anteil des Platins in der Kathode ab. Die Substitution von Platin durch Palladium erbrachte also unter beiden untersuchten Betriebsbedingungen keinen Vorteil in Bezug auf Leistung. Es ist damit jedoch noch nicht untersucht, ob die Zugabe von Palladium zu Platin die Leistung im Vergleich zum reinen Platin steigert. In Serie DEF wurde daher die Platinbeladung konstant gehalten und Palladium in variierende Mengen zulegiert. Abbildung 7.23 zeigt die gemessenen Kathodenpolarisationen dieser Serie. Im Rahmen der Messgenauigkeit existiert innerhalb Serie DEF unter beiden Betriebsbedingungen kein signifikanter Unterschied in den Kathodenpolarisationen. Die Zulegierung von Palladium zu Platin erbringt folglich keinen nachweisbaren Vorteil in der Zelleistung, verglichen mit dem reinen Platin.

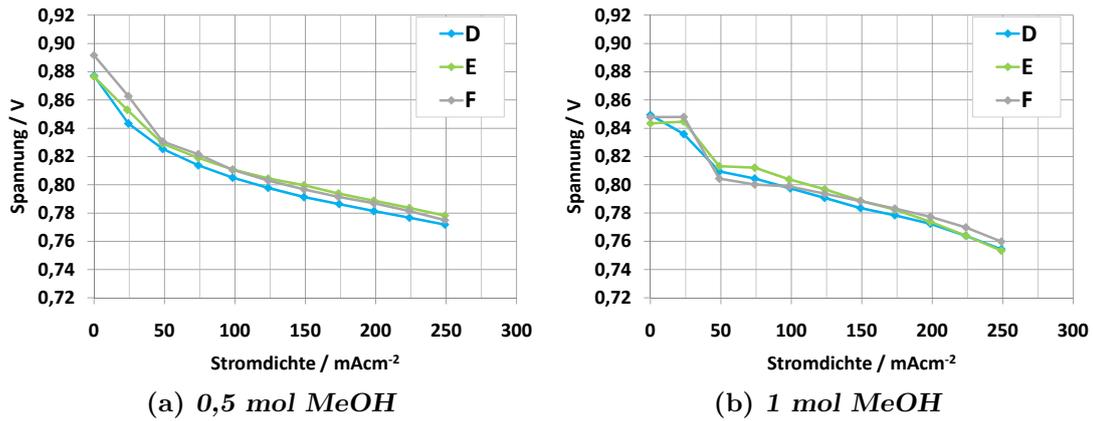


Abbildung 7.23: Kathodenpolarisationen der MEAs mit konstanter Platinbeladung von $0,35 \frac{\text{mg}}{\text{cm}^2}$ und unterschiedlicher Zugabe von Palladium, bei unterschiedlicher Methanolkonzentration im Einzelzellenteststand gemessen.

Für eine kommerzielle Anwendung ist neben der reinen Leistungsfähigkeit der MEA auch das Verhältnis von Zelleistung zu Materialkosten wichtig. In Abbildung 7.24 ist das Verhältnis von Leistungsdichte zu Materialkosten pro Quadratzentimeter aktiver Fläche gezeigt, was gleichzeitig der Leistung pro Euro Materialkosten entspricht. Dabei wurden folgende Annahmen getroffen:

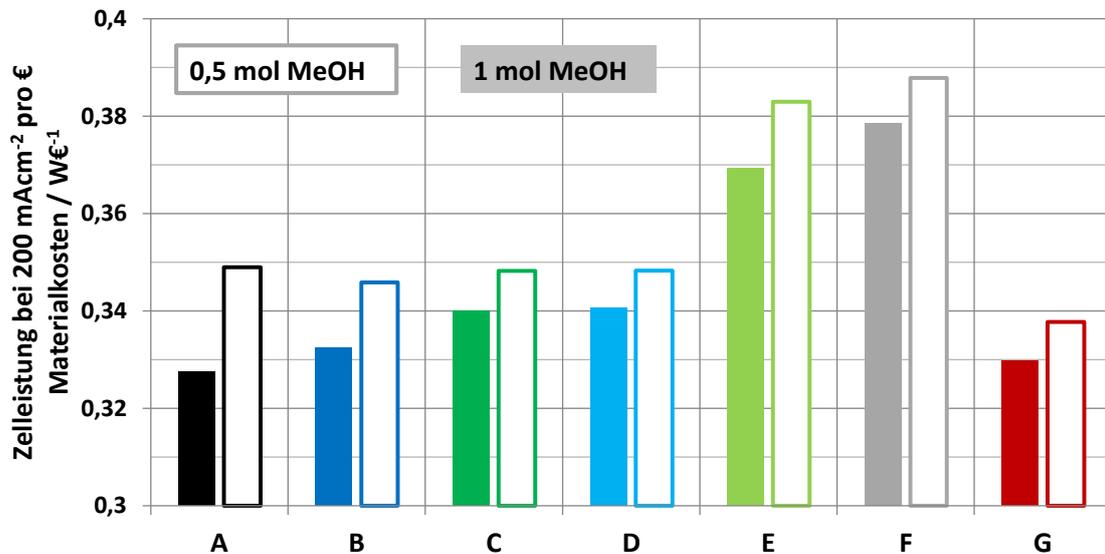


Abbildung 7.24: Auf Materialkosten bezogene Leistungsdichten.

- Die Leistungsdichte wurde ausgehend von der ermittelten Kathodenpolarisation für eine Stromdichte von $200 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$ berechnet. Dabei wurden typische Werte für Anodenpolarisation (325 mV) und ohmschen Spannungsverlust (45 mV) angenommen.
- Es wurden nur Materialkosten für die aktive Fläche betrachtet. Der Preis pro Quadratzentimeter aktive Fläche ohne Kathodenkatalysator wird zu $0,2 \text{ Euro}$ angenommen, ein realitätsnaher Wert.

- Für den Platinpreis wurde 43 Euro pro Gramm und für den Palladiumpreis 20 Euro pro Gramm angenommen (Februar 2011).

Die MEA mit dem besten Leistungs-Kosten-Verhältnis ist MEA Typ F: Jeder Euro an Materialkosten erbringt etwa 0,38 Watt Leistung. Auch aus dieser Betrachtung ergibt sich kein Vorteil für das Palladium.

Bei Verwendung von 1 molarem Methanol als Anodentreibstoff sind die Abstände der Kathodenpotentiale zwischen den verschiedenen MEA-Typen insgesamt geringer. Es ist interessant, den Spannungsabfall der Kathodenpotentiale zu betrachten, der beim Wechsel zwischen 0,5 molarem und 1 molarem Anodentreibstoff auftritt, da sich hier eine Methanoltoleranz besonders bemerkbar machen sollte. Abbildung 7.25 zeigt diesen Spannungsverlust für die MEAs aus Serie ABCDG.

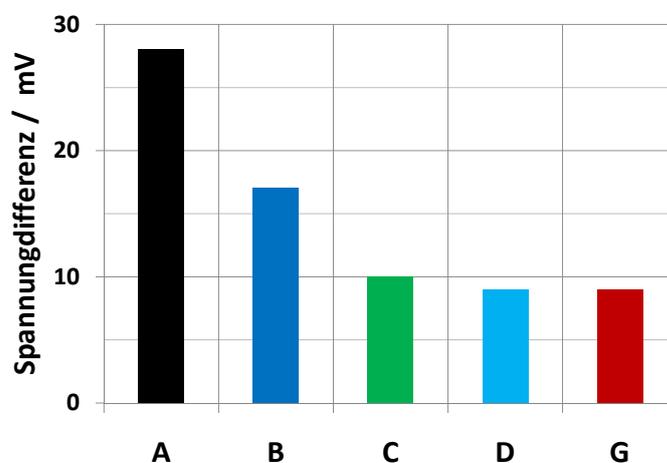


Abbildung 7.25: Spannungsverlust beim Wechsel von 0,5 molarem zu 1 molarem Anodentreibstoff.

Der Spannungsverlust ist in dieser Darstellung umso geringer, je mehr Palladium im Kathodenkatalysator eingesetzt wurde. Dies kann so interpretiert werden, dass der Katalysator mit zunehmendem Palladiumanteil weniger vom permeierenden Methanol beeinträchtigt wird, was für zunehmende Methanoltoleranz spricht. Allerdings nimmt auch das Kathodenpotential in dieser Reihenfolge ab, so dass der Vergleich nicht unbedingt gültig ist: Die Oxidation des Methanols ist natürlich potentialabhängig, so dass die Katalysatorzusammensetzung zwar die indirekte Ursache für den Spannungsverlust ist, die direkte Ursache kann aber das unterschiedliche Kathodenpotential sein. Zur Klärung dieser Frage ist in Abbildung 7.26 der beim Wechsel zwischen 0,5 molarem und 1 molarem Anodentreibstoff auftretende Spannungsverlust für die Serie DEF gezeigt.

Es zeigt sich, dass kein echter Trend zu beobachten ist: Die Zunahme von Palladium in der Katalysatorlegierung bewirkt keine Verringerung des Spannungsabfalls beim Wechsel der Anodentreibstoffkonzentration. Da alle drei Kathoden-Typen im Betrieb jeweils nahezu das identische Potential aufweisen, kann argumentiert werden, dass der in Serie ABCDG ermittelte Verlauf der Spannungsverluste auf das unterschiedliche Kathodenpotential zurückzuführen ist, und nicht auf unterschiedliche Methanoltoleranz der Katalysatoren.

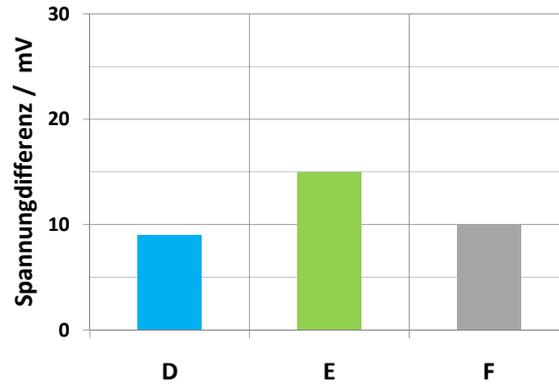


Abbildung 7.26: Spannungsverlust beim Wechsel von 0,5 molarem zu 1 molarem Anodentreibstoff.

- Der Theorie folgend, dass eine Zulegierung von Palladium zu Platin Methanoltoleranz erzeugt, müsste der Spannungsabfall bei Probe D am geringsten und bei Probe F am größten ausfallen. Dies ist jedoch nicht der Fall, sondern alle gemessenen Spannungsverluste sind ähnlich. Gleichzeitig sind die Kathodenpotentiale der drei MEAs praktisch identisch.
- Die beiden reinen Platinproben A und F, welche sicherlich keinerlei Methanoltoleranz aufweisen, zeigen deutlich unterschiedliche Spannungsverluste: 28 mV für MEA Typ A im Vergleich zu 10 mV für MEA Typ F. Das Kathodenpotential beider Proben ist ebenfalls deutlich unterschiedlich.

Eine Übersicht des Spannungsverlustes gegen das Kathodenpotential (bei Betrieb mit 0,5 molarem Anodentreibstoff gemessen) ist in Abbildung 7.27 gezeigt.

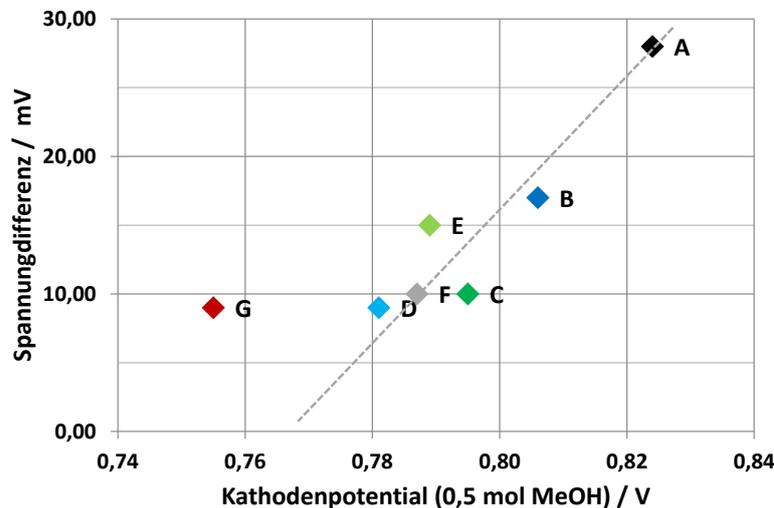


Abbildung 7.27: Spannungsverlust bei $200 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$ beim Wechsel von 0,5 molarem zu 1 molarem Anodentreibstoff, aufgetragen gegen das Kathodenpotential bei $200 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$ bei 0,5 molarem Anodentreibstoff.

Zusätzlich eingezeichnet ist eine Hilfsgerade, die die Datenpunkte der beiden reinen Platinproben A und F verbindet. Diese Hilfsgerade gibt den Trend aller Proben mit Ausnahme der Probe G gut an. Die Sonderstellung von Probe G ist erklärbar, da Probe G die einzige reine Palladiumprobe ist. Somit scheint der Spannungsverlust bei Wechsel zwischen 0,5 molarem und 1 molarem Methanol für die untersuchten Platin- und Platin-Palladium-Proben eher eine Funktion des Kathodenpotentials zu sein, als der Katalysatorzusammensetzung, was gegen Methanoltoleranz dieser Katalysatoren spricht.

Zusammenfassend wurde also keine Verbesserung der Zelleistung erreicht, indem Platin durch Palladium substituiert wurde oder Palladium zu Platin zulegiert wurde. Die ermittelten Leistungsdaten geben auch bei der durchgeführten ausführlichen Analyse keine signifikanten Hinweise auf Methanoltoleranz der untersuchten Legierungen.

7.3.6 Massentransportmessungen

Über die Messung des CO_2 im Kathodenabgas kann der Schein-Methanolcrossover und die CO_2 -Permeation bestimmt werden, wie in Abschnitt 4.1 dargestellt ist. Dort wird erklärt, dass das Ergebnis dieser Messung für einen vollständig Methanol-toleranten Katalysator die in Abbildung 7.28 dargestellte Form haben muss.

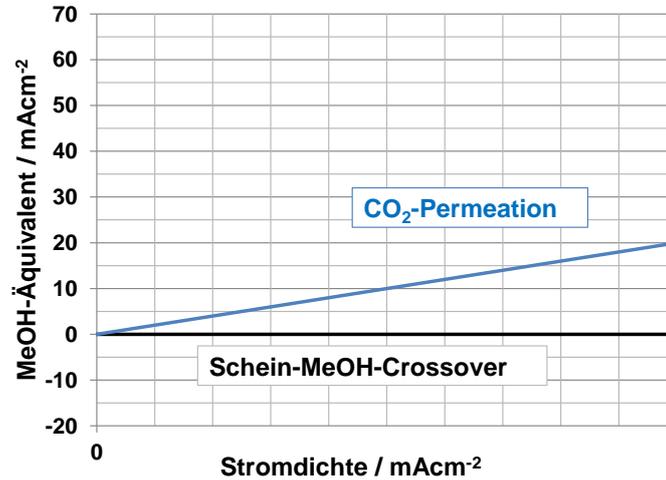


Abbildung 7.28: Ergebnis der Massentransportmessung für einen ideal Methanol-toleranten Kathodenkatalysator.

Die CO_2 -Permeation bleibt vom Kathodenkatalysator unbeeinflusst, der Schein-Methanolcrossover verschwindet in diesem Fall für alle Stromdichten.

Die Massentransportmessungen für Serie ABCDG sind in Abbildung 7.29 gezeigt.

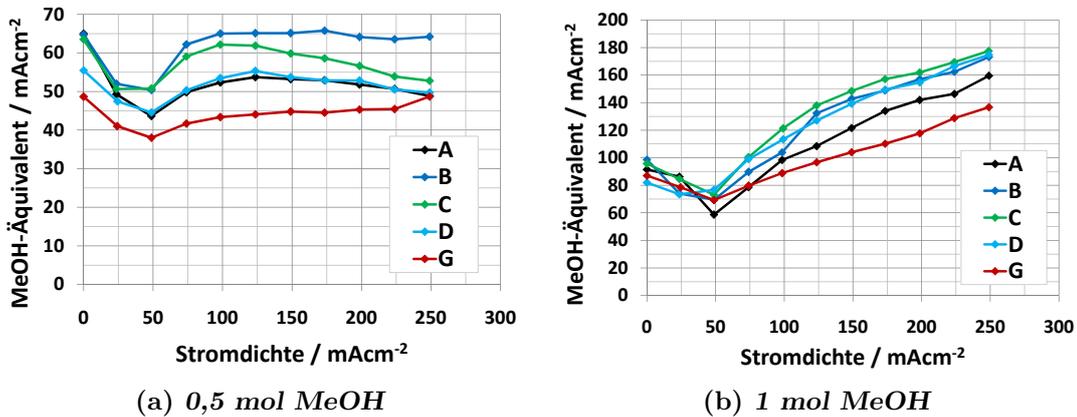


Abbildung 7.29: Schein-Methanolcrossover der MEAs mit konstanter Edelmetallbeladung von $1,4 \frac{\text{mg}}{\text{cm}^2}$, bei unterschiedlicher Methanolkonzentration im Einzelzellenteststand gemessen.

Der Schein-Methanolcrossover steigt mit der Methanolkonzentration im Anodentreibstoff deutlich an. Im Rahmen der Messgenauigkeit sind die Kurven nicht signifikant unterschiedlich, nur bei Probe G fällt der ermittelte Schein-Methanolcrossover etwas geringer aus. Für Serie DEF ist das Ergebnis in Abbildung 7.30

gezeigt, wobei hier kein klarer Trend zu erkennen ist. Die beiden Legierungskatalysatoren Typ D und E setzen das permeierende Methanol gleichermaßen um wie der reine Platinkatalysator Typ F.

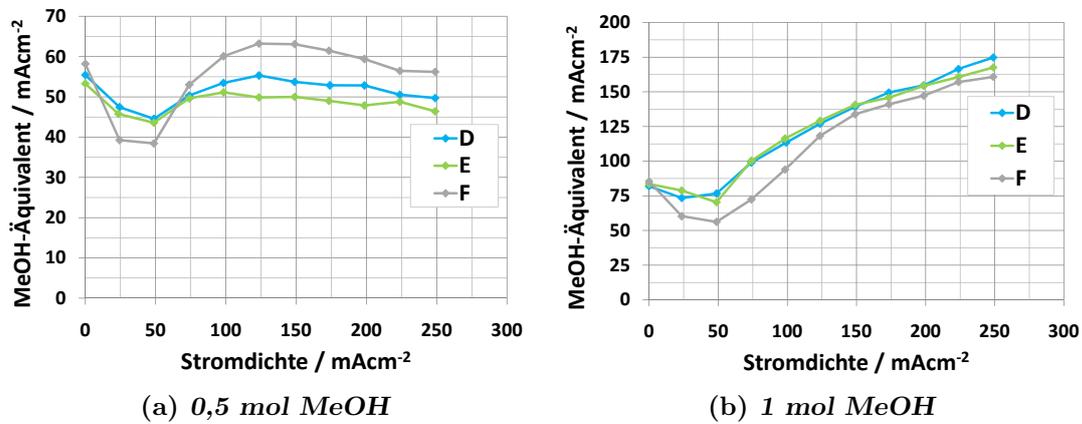


Abbildung 7.30: Schein-Methanolcrossover der MEAs mit konstanter Platinbeladung von $0,35 \frac{\text{mg}}{\text{cm}^2}$ und unterschiedlicher Zugabe von Palladium, bei unterschiedlicher Methanolkonzentration im Einzelzellenteststand gemessen.

In Abbildung 7.31 ist eine Übersicht des bei einer Stromdichte von $200 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$ gemessenen Schein-Methanolcrossovers aller untersuchten MEAs gezeigt. Aus der

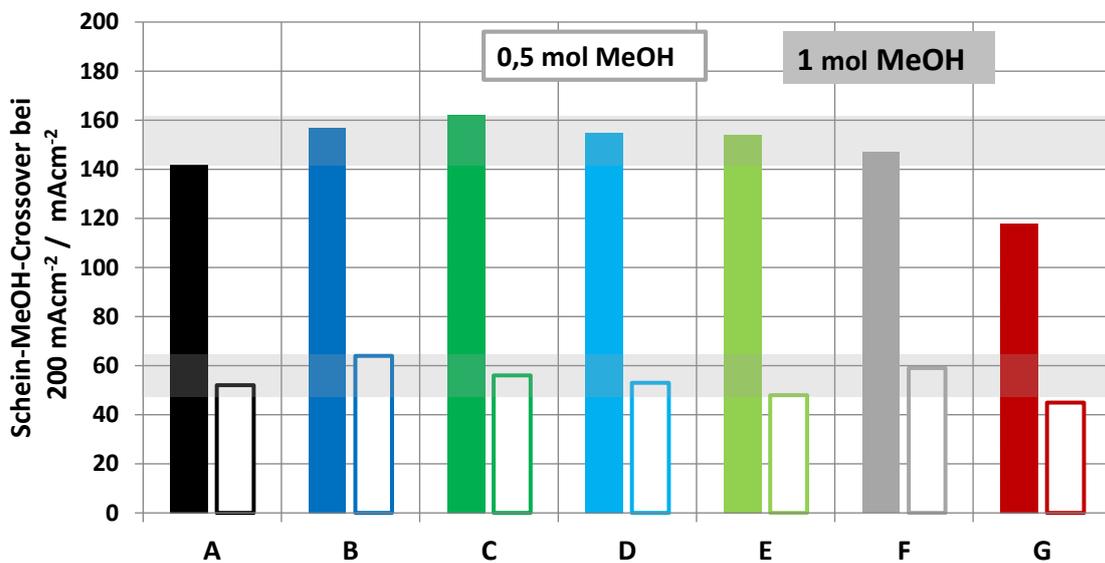


Abbildung 7.31: Schein-Methanolcrossover der MEAs bei einer Stromdichte von $200 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$.

Grafik kann aufgrund der Messungenauigkeit nicht abgeleitet werden, ob bei einem MEA-Typ bei Verwendung von 0,5 molarem Methanol als Anodentreibstoff unverbranntes Methanol die Kathode verlässt: Keiner der untersuchten Katalysatoren ist erkennbar Methanol-tolerant. Bei Verwendung von 1 molarem Methanol als Anodenbrennstoff erhöht sich die Messgenauigkeit, da mehr Methanol permeiert und auch die Unterschiede in der Methanolumsetzung somit deutlicher

erkennbar sind. Bei Probe Typ G liegt der Schein-Methanolcrossover erkennbar außerhalb des für die übrigen Proben ermittelten Bereiches, hier wird offensichtlich nicht alles permeierende Methanol auf der Kathode oxidiert. Um die Messung zu validieren, wurde das auskondensierte Kathodenabwasser von Probe A, D und G mittels Gaschromatographie auf seinen Methanolgehalt untersucht. Der maximale Methanolgehalt dieses Abwassers bei Verwendung eines völlig Methanol-toleranten Kathoden-Katalysators kann berechnet werden: Im Mittel werden bei den untersuchten Betriebsbedingungen $0,0096 \frac{\text{ml}}{\text{s}}$ Kondensat aufgefangen. Verwendet man MEA Typ A (die Standard-MEA) als Referenz, so permeiert Methanol im Äquivalent von $141 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$ auf die Kathode. Die Anwendung des Faradayschen Gesetzes $Q = n \cdot z \cdot F$ und die Berücksichtigung der molaren Masse des Methanols von $32 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ ergibt, dass bei der Zellfläche von 50 cm^2 jede Sekunde eine Masse von $141 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2} \cdot 50 \text{ cm}^2 \cdot \frac{32 \text{ g}}{6.96485 \text{ C}} = 0,39 \frac{\text{mg}}{\text{s}}$ Methanol auf die Kathodenseite permeiert. Bei Nicht-Umsetzung des Methanols wäre die Methanolkonzentration im Kathodenabwasser demzufolge $\frac{0,39 \text{ mg}}{0,0096 \text{ l}} = 41 \frac{\text{g}}{\text{l}}$. Tabelle 7.4 zeigt die tatsächlich gemessenen Methanolkonzentrationen, und zu welchem Anteil das permeierte Methanol folglich zersetzt wurde.

Probenbezeichnung	A	D	G
[MeOH] im Kathodenabwasser / $\frac{\text{g}}{\text{l}}$	0,21	0,79	5,2
Zersetzungsgrad / $(1 - \frac{[\text{MeOH}]}{41}) \cdot 100 \%$	99,5	98,1	87

Tabelle 7.4: Messung des Kathodenabwasser durch Gaschromatographie

MEAs vom Typ A und D oxidieren das permeierende Methanol folglich nahezu quantitativ. Es ist anhand dieser Daten möglich, zu argumentieren, dass die Aktivität gegenüber Methanoloxidation bei Probe Typ D weniger hoch ist als bei Probe Typ A, was im Einklang mit den Dünnschichtergebnissen ist, und was den in der Literatur beobachteten Trend bestätigt. Jedoch ist der Anteil an unverbranntem Methanol verschwindend gering, so dass hieraus kein Nutzen zu ziehen ist. Im Abwasser von Typ G wurde Methanol in einer Konzentration vorgefunden, welche etwa 13 % des permeierenden Methanols entspricht. Der Wert ist in guter Übereinstimmung mit der direkten Messung des Umsetzungsverhältnisses: Nimmt man erneut Probe A als Referenz (Methanol im Äquivalent von $141 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$ permeiert auf die Kathode) und vergleicht mit MEA Typ G (der Schein-Methanolcrossover beträgt $118 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$), so beträgt der Anteil an unzersetztem Methanol $(1 - \frac{118}{141}) \cdot 100\% = 16 \%$. Dies ist in guter Übereinstimmung mit der Analyse des Kathodenabwassers durch Gaschromatographie. Jedoch wird die hier beobachtete teilweise Methanol-Toleranz durch die wesentlich schlechtere Zellspannung der reinen Palladium-Kathode mehr als kompensiert. Zusammenfassend bieten also weder die untersuchten Legierungskatalystoren noch die reine Palladium-Kathode einen Vorteil gegenüber reinem Platin.

7.4 Kurzübersicht Entwicklungsfortschritt

Innerhalb der Arbeit konnten insbesondere bezüglich des Degradationsverhaltens enorme Verbesserungen erzielt werden. Es stellte sich heraus, dass neben der Wahl der geeigneten Imprägnierlösung vor allem die GDE1 das Degradationsverhalten beeinflusst, vgl. die Abschnitte 6.3.2, 6.3.3 und 7.1.1. Der Vergleich in Abbildung 7.32 zeigt Stackmessungen von drei Entwicklungsstufen, wobei die Stacks jeweils nur einen MEA-Typen enthalten. Die MEAs unterscheiden sich durch die verwendeten GDE1, Imprägnierung und chemische Abscheidung waren praktisch identisch.

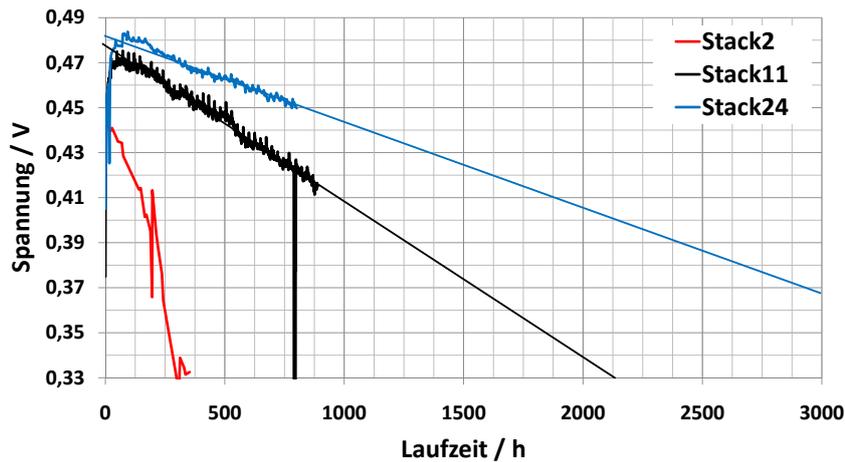


Abbildung 7.32: Stackmessungen. Gezeigt sind die Spannungsmittelwerte von drei Stacks, die unterschiedliche Entwicklungsstufen von MEAs enthalten.

Die Verbesserungen der MEA gelangen derart, dass der Industriestandard schließlich an Leistungsfähigkeit übertroffen werden konnte, obwohl die Platinbeladung um etwa 25% verringert ist. Der Vergleich in Abbildung 7.33 zeigt die mittleren Zellspannung des Industriestandards und der aktuellen elcomax-MEAs (Typ QM2) im Vergleich.

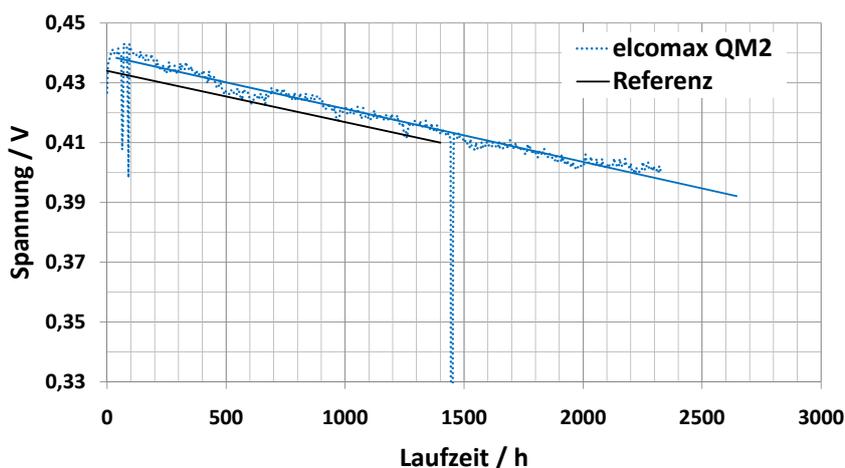


Abbildung 7.33: Vergleich zweier Stackmessungen in einem Prototypen eines neuen DMFC-Systems. Ein Stack enthält den momentanen Industriestandard, DMFC-MEAs vom Typ JM V6, der andere die aktuelle elcomax-DMFC-MEA.

7.5 Anwendung des Verfahrens auf HT-PEM

Der Herstellungsprozess konnte problemlos für die Fertigung von Katalysatorschichten für HT-PEM- und NT-PEM-MEAs übernommen werden¹. Die HT-PEM-MEAs konnten mit Referenzmessungen an konventionell hergestellten MEAs verglichen werden, wobei sich zeigte, dass die layer impregnation method dem konventionellen Verfahren auch hier überlegen ist: In Abbildung 7.34 sind typische U_i-Kennlinien von zwei MEAs gezeigt. Die MEA der Referenzmessung (konventionelles Verfahren) enthielt insgesamt $3 \frac{\text{mg}}{\text{cm}^2}$ Platin, die der „elcomax LM1“ (layer impregnation method) enthielt $2,4 \frac{\text{mg}}{\text{cm}^2}$ Platin. Obwohl die mit der layer impregna-

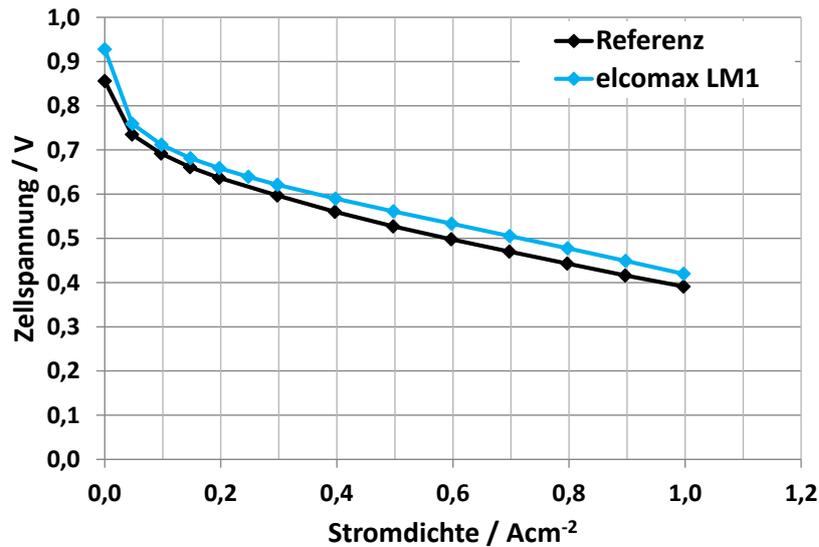


Abbildung 7.34: Einzelzellmessung von HT-PEM-MEAs (160°C; reiner Wasserstoffbetrieb; LL = 2,0; WL = 1,25). Vergleich einer im konventionellen Verfahren hergestellten MEA (Anode $1 \frac{\text{mg}}{\text{cm}^2}$ 40% Pt auf Vulcan XC72, Cabot; Kathode $2 \frac{\text{mg}}{\text{cm}^2}$ 55% PtCoNi auf Vulcan XC72, Cabot) mit einer mit der layer impregnation method hergestellten MEA (Anode $1 \frac{\text{mg}}{\text{cm}^2}$ Pt auf Vulcan XC72; Kathode $1,4 \frac{\text{mg}}{\text{cm}^2}$ Pt auf Vulcan XC72).

tion method hergestellte MEA vom Typ LM1 etwa 20 % weniger Platin enthält, zeigt sie eine signifikant höhere Zellspannung.

¹Die in diesem Kapitel vorgestellten MEAs wurden im Gegensatz zu allen anderen für die Arbeit hergestellten MEAs ohne persönliche Mitwirkung des Verfassers produziert.

Kapitel 8

Zusammenfassung

Diese Arbeit untersucht ein neues Verfahren zur Herstellung von Katalysatorschichten für Brennstoffzellen. Das Verfahren ist sowohl mit der GDE-Route als auch mit der Decal-Route der MEA-Herstellung kompatibel und damit auf alle Arten von PEM-Brennstoffzellen anwendbar. Im Vergleich zum konventionellen Verfahren wird die Katalysatorsynthese direkt in den GDE/Decal-Herstellungsprozess integriert, wie die schematische Gegenüberstellung in Abbildung 8.1 zeigt. Beim

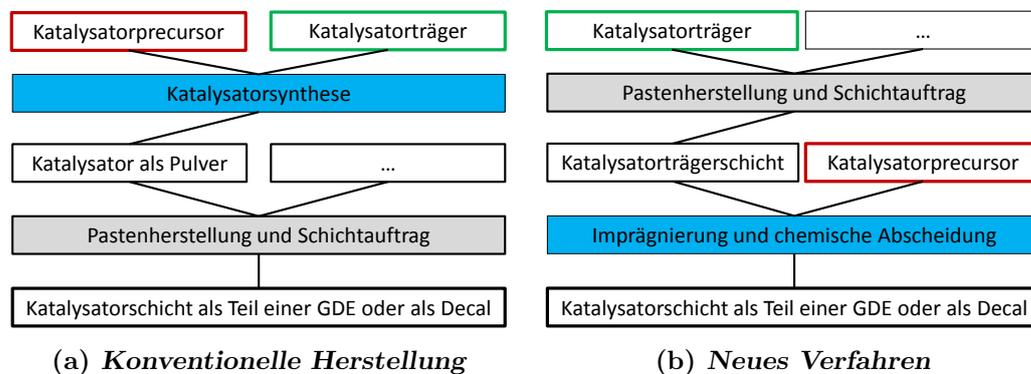


Abbildung 8.1: Gegenüberstellung des konventionellen und des neuen Herstellungsverfahrens.

konventionellen Verfahren wird der i.d.R. geträgerte Katalysator zunächst in Pulverform erzeugt. Das erhaltene Katalysatorpulver wird zu einer Paste oder Tinte verarbeitet und als Katalysatorschicht auf ein Substrat aufgetragen, so dass eine GDE oder ein Decal entsteht. Im neuen Verfahren dagegen wird zunächst eine Katalysatorträgerschicht hergestellt. In dieser Schicht erfolgt die Katalysatorsynthese: Ein Katalysatorprecursor wird in gelöster Form in die Schicht imprägniert und dort chemisch zum Katalysatormetall reduziert. In Anlehnung an die Bezeichnung „Impregnation method“ für eine spezielle Katalysatorsynthese wird das neue Verfahren als „Layer impregnation method“ bezeichnet. Die wichtigsten Vorteile der „Layer impregnation method“ sind:

- Im Herstellungsprozess auftretende Katalysatorverluste werden im Vergleich zum konventionellen Verfahren reduziert: Der Katalysator wird erst in einer späten Prozessphase hergestellt und kann sehr kontrolliert eingesetzt werden. Der Katalysatornutzungsgrad ist vom Pastenausnutzungsgrad unabhängig.
- Die Pastenherstellung und der Schichtauftrag sind aufgrund des fehlenden Katalysators flexibler und ungefährlicher. Es können organische Lösemittel eingesetzt werden, ohne dass Einschränkungen in der Pastenhaltbarkeit oder -verarbeitung gegeben sind. Insbesondere besteht keine Gefahr durch Selbstentzündung der Paste.

- Mit dem Verfahren können verschiedenartige Katalysatoren sehr sauber verglichen werden: Eine homogene Katalysatorträgerschicht kann mit unterschiedlichen Katalysatoren ausgerüstet werden. Damit sind die Stofftransporteigenschaften der erstellten Elektroden gleich, und eine Brennstoffzellenmessung offenbart genau den Effekt der Verwendung der verschiedenen Katalysatoren.

In dieser Arbeit wurde das Verfahrens hauptsächlich zur GDE-Herstellung für DMFC-MEAs verwendet. Die Imprägnierung wurde im Inkjetverfahren durchgeführt, die chemische Abscheidung durch gasförmigen Wasserstoff. Es konnten nicht nur Platinkatalysatoren, sondern auch Pt₁Ru₁-Katalysatoren, Palladium-Katalysatoren sowie Platin-Palladium-Legierungskatalysatoren in variabler Zusammensetzung hergestellt werden. Es wurde gefunden, dass die Methode zur Herstellung von äußerst wettbewerbsfähigen Elektroden geeignet ist: Zeigten die ersten hergestellten Elektroden bereits beachtliche Eigenschaften, so konnte schließlich die Leistungsfähigkeit des Industriestandards trotz einer um 25% verringerten Platinbeladung übertroffen werden.

Zu den beiden Prozessschritten Imprägnierung und Abscheidung wurden Parameterstudien durchgeführt. Aufgrund der möglichen Wechselwirkungen zwischen unterschiedlichen Einflussgrößen sind nicht alle Ergebnisse allgemeingültig, sondern müssen zunächst im entsprechenden Kontext betrachtet werden. Beispielsweise sind die Ergebnisse zur Konzentration der Imprägnierlösung eng mit der Platinbeladung und dem verwendeten Substrat verknüpft.

Bezüglich der Imprägnierung wurden folgende Ergebnisse erhalten:

1. Edelmetallkonzentration in der Imprägnierlösung

Die Platinkonzentration der Kathoden-Imprägnierlösung besitzt zwischen 11,45 wt% und 17,1 wt% keinen signifikanten Einfluss auf die Katalysatorqualität. Die spezifische ECA und die ex-situ durch Zyklen zu hohen Potentialen ermittelte Katalysatordegradationsrate sind in beiden Fällen identisch. Ebenso ist die Maximalleistung der aus diesen unterschiedlichen Elektroden gefertigten MEAs identisch. Die Lebensdauer der MEAs ist jedoch bei Verwendung der geringeren Konzentration wesentlich niedriger. Dies liegt vermutlich daran, dass sich bei niedriger Konzentration mehr Platin im GDL abscheidet, was dieses für Flutung anfälliger macht. Die Edelmetallkonzentration (Platin und Ruthenium) in der Anodenimprägnierlösung wurde von 16,2 wt% bis zu 21 wt% variiert. Dabei stieg die Zellspannung der hergestellten MEAs im Betriebspunkt um 12 mV an. Die Ursache hierfür ist, dass das Katalysatormaterial bei Verwendung einer höheren Konzentration insgesamt näher an der Elektrodenoberfläche liegt. Damit befindet es sich innerhalb der MEA näher an der Membran und ist somit aktiver.

2. Art des für die Imprägnierlösung verwendeten Lösemittels

Die Art des verwendeten Lösemittels besitzt keinen messbaren Einfluss auf die Eigenschaften der Kathodenelektrode: Ethanol, Methanol und Isopropanol erwiesen sich als gleichwertig. Für die Anodenelektrode erwies sich die

Verwendung von Methanol als vorteilhaft gegenüber Ethanol. Bei Verwendung von Methanol lag die Zellspannung im Arbeitspunkt um etwa 8 mV höher, und die ermittelte Degradationsrate war etwas geringer.

In den Untersuchungen zur Abscheidung durch Wasserstoff wurden folgende Ergebnisse erhalten:

- Die Abscheidetemperatur beeinflusst die Leistungsfähigkeit und die Degradation der hergestellten MEAs im untersuchten Rahmen nicht signifikant. Sie muss jedoch eine gewisse Schwelle überschreiten: Bei der Kathode wurden 110°C als Mindesttemperatur verwendet, bei der Anode 135°C. Die höchste untersuchte Temperatur betrug 165°C.
- Durch passend gewählte Gasflüsse kann eine über die Fläche der Abscheidenzelle (etwa 20 cm x 25 cm) gleichmäßige Katalysatorqualität erzielt werden: In ECA-Messungen an Kathodenelektroden wurde eine Schwankungsbreite von etwa $\pm 5\%$ beobachtet. In Brennstoffzellenmessungen war keine signifikante Abhängigkeit der MEA-Eigenschaften von der Position der Elektroden in der Abscheidenzelle festzustellen.
- Eine Befeuchtung der Abscheidegase bewirkt, dass die Konditionierungsphase der MEAs verkürzt wird: Die Maximalleistung wird nach einer kürzeren Betriebszeit erreicht. Dieser Effekt ist bei der Kathode ausgeprägter als bei der Anode. Leistungsfähigkeit und Degradation der MEAs bleiben von der Befeuchtung unbeeinflusst.

Neben den prozessspezifischen Studien wurden Untersuchungen zur Katalysator- bzw. Katalysatorschichtherstellung durchgeführt, deren Konzepte in der Fachliteratur geläufig sind.

Es ist einsichtig, dass ein Zusammenhang zwischen Trägermaterial und entstehendem Katalysator besteht [8, 59 S. 183-266, 60 S. 388-396]. Zudem definiert das Trägermaterial die Morphologie der Katalysatorschicht und beeinflusst dadurch deren Stofftransporteigenschaften. Die Verwendung verschiedener Industrieruße als Trägermaterial zeigte einen Einfluss auf die Leistungsfähigkeit und Lebensdauer der hergestellten MEAs, der aufgrund der Komplexität der Brennstoffzelle allerdings nicht in einem theoretischen Modell zu erfassen ist. Der Einfluss auf den Katalysator selbst kann einfacher erfasst werden: Für die vier als Trägermaterial untersuchten Industrieruße wurde festgestellt, dass die ECA des Katalysators mit der BET-Oberfläche des Rußes zunimmt. In gewissen Grenzen findet sich ein geometrisch abgeleiteter Zusammenhang wieder: $ECA = K \cdot \sqrt[3]{BET}$

Der Nafiongehalt der Elektroden ist ebenfalls ein wichtiger Parameter [6 S. 424 ff, 61-63]. Für Anoden- und Kathodenelektrode wurden bei gleichbleibender Rußbelastung je zwei Massenverhältnisse von Ruß zu Nafion untersucht, 1 zu 0,82 und 1 zu 0,67. Bei der Kathodenelektrode zeigte sich kein signifikanter Unterschied, beide Nafionanteile führten zu identischen Eigenschaften der Elektroden. Bei der Anodenelektrode konnte die Arbeitsspannung bei Verwendung des geringeren Nafionanteils jedoch um 16 mV erhöht werden, was verbessertem Stofftransport zugeschrieben wird.

Die Edelmetallbeladung der Elektroden verursacht zum momentanen Stand der Technik den größten Materialkosten-Anteil an einer DMFC-MEA, daher sind Katalysatorbeladungsstudien von besonderem Interesse. Auch in der wissenschaftlichen Literatur finden sich Arbeiten hierzu [44, 45, 64, 65]. In der vorliegenden Arbeit wurde die Platinbeladung der Kathode bei gleichbleibender Katalysatorträgerschicht im Bereich von $0,35 \frac{\text{mg}}{\text{cm}^2}$ bis $1,4 \frac{\text{mg}}{\text{cm}^2}$ untersucht. Die dabei erhaltene mittlere Partikelgröße ist erwartungsgemäß stark von der Platinbeladung abhängig und variierte zwischen 1,8 nm und 3,2 nm. Die Betriebsspannung der MEAs stieg dabei linear mit der Platinbeladung an, wobei die Steigung zu $36 \frac{\text{mVcm}^2}{\text{mg}}$ ermittelt wurde.

Für die Anode wurde die Platinbeladung bei gleichbleibender Katalysatorträgerschicht im Bereich von $1,4 \frac{\text{mg}}{\text{cm}^2}$ bis $2,0 \frac{\text{mg}}{\text{cm}^2}$ variiert. Der Katalysator war dabei stets vom Typ Pt_1Ru_1 . Die Versuchsreihe ergab auch für die Anode einen linearen Zusammenhang zwischen Betriebsspannung und Platinbeladung, jedoch mit einer geringeren Steigung von etwa $15 \frac{\text{mVcm}^2}{\text{mg}}$. Ein ähnliches Ergebnis ist aus der Literatur bekannt: In [45] wird ebenfalls beschrieben, dass die Edelmetallbeladung der Kathode die Zelleistung stärker beeinflusst als die Katalysatorbeladung der Anode.

Daher ist durch eine verbesserte Balance der Platinverteilung zwischen Anode und Kathode eine Verbesserung der Leistungsfähigkeit der MEA möglich. Das Degradationsverhalten der auf Anoden- bzw. Kathodenseite unterschiedlich beladenen MEAs war im Rahmen der Messgenauigkeit identisch.

Nach diesen breit angelegten Versuchen wurden in einem scientific case Platin-Palladium-Legierungen hergestellt und auf ihre Eignung für die DMFC-Kathode untersucht. Aus der Literatur sind hierzu vielversprechende Ergebnisse bekannt [36, 53–57]. Durch Einbringen des für die Methanoxidation wenig aktiven Palladiums soll eine Methanoltoleranz entstehen, was dem Absinken des Zellpotentials durch den Methanolcrossover entgegenwirken soll. Hier wurde jedoch gefunden, dass diese Legierungen im Vergleich zu Platin nur eine marginal geringere Aktivität für die Methanoxidation in Anwesenheit von Sauerstoff zeigen. In Brennstoffzellentests wurde festgestellt, dass die Zulegierung von Palladium zu Platin keinen signifikanten Effekt auf die Zelleistung hat. Die Analyse des Kathodenabgases zeigte, dass die Legierungskatalysatoren das permeierende Methanol praktisch quantitativ umsetzen, und dass selbst ein reiner Palladium-Katalysator das auf die Kathode permeierende Methanol zu etwa 86% umsetzt. Eine Leistungssteigerung durch Methanoltoleranz kann demnach natürlich nicht beobachtet werden, da hierbei auf der Kathode praktisch kein Methanol umgesetzt werden dürfte. Es scheint daher fraglich, ob die Verwendung von Palladium ein geeigneter Ansatz zur Herstellung von methanoltoleranten Katalysatoren sind, auch in Verbindungen mit anderen Legierungspartnern als Platin.

Abschließend konnte in der Arbeit gezeigt werden, dass das Verfahren nicht auf die DMFC-Technologie beschränkt ist, sondern auch auf andere Brennstoffzellentypen übertragbar ist. Es wurden HT-PEM-Elektroden hergestellt und mit konventionell hergestellten Elektroden verglichen. Nach kurzer Entwicklungszeit war es auch hier gelungen, die interne Referenz bei gleichzeitig um 20% geringerer Platinbeladung an Leistung zu übertreffen.

Anhang

Bezeichnung	Rußtyp	Rußbeladung	Massenverhältnis
		$/ \frac{\text{mg}}{\text{cm}^2}$	Ruß/Nafion
GDE1-Std0K	Vulcan XC72	1,2	1/0,8
GDE1-Std0A	Vulcan XC72	2,2	1/0,8
GDE1-001	R1	1,6	1/0,82
GDE1-005	Ensaco 350G	1,6	1/0,82
GDE1-006	Kettenblack EC-300J	1,6	1/0,82

Tabelle 8.1: Übersicht der in der Arbeit verwendeten GDE1. Das verwendete GDL ist stets vom selben Typ.

Literaturverzeichnis

- [1] Christian Friedrich Schönbein. On the voltaic polarization of certain solid and fluid substances. *The London and Edinburg Philosophical Magazine and Journal of Science*, Series 3, Vol. 14, No. 85:43–45, 1839.
- [2] William Robert Grove. On voltaic series and the combination of gases by platinum. *The London and Edinburg Philosophical Magazine and Journal of Science*, Series 3, Vol. 14, No. 86:127–130, 1839.
- [3] William Robert Grove. On a gaseous voltaic battery. *The London and Edinburg Philosophical Magazine and Journal of Science*, Series 3, Vol. 21, No. 140:127–130, 1842.
- [4] Ryan O’Hayre and Fritz B. Prinz. The air/platinum/nafion triple-phase boundary: Characteristics, scaling, and implications for fuel cells. *Journal of The Electrochemical Society*, 151(5):A756–A762, 2004.
- [5] Ryan O’Hayre, David M. Barnett, and Fritz B. Prinz. The triple phase boundary. *Journal of The Electrochemical Society*, 152(2):A439–A444, 2005.
- [6] J. Zhang. *PEM fuel cell electrocatalysts and catalyst layers: fundamentals and applications*. Springer, 2008.
- [7] Angelika Heinzl, Falko Mahlendorf, Jürgen Roes. *Brennstoffzellen Entwicklung, Technologie, Anwendung*. C.F. Müller Verlag, Hüthig GmbH & Co. KG, Heidelberg, 3. Auflage, 2006.
- [8] Hansan Liu, Chaojie Song, Lei Zhang, Jiujuun Zhang, Haijiang Wang, and David P. Wilkinson. A review of anode catalysis in the direct methanol fuel cell. *Journal of Power Sources*, 155(2):95 – 110, 2006.
- [9] Hansan Liu and Jiujuun Zhang, editors. *Electrocatalysis of Direct Methanol Fuel Cells*. Wiley-VCH, 2009.
- [10] M. K. Ravikumar and A. K. Shukla. Effect of methanol crossover in a liquid-feed polymer-electrolyte direct methanol fuel cell. *Journal of The Electrochemical Society*, 143(8):2601–2606, 1996.
- [11] Carl H. Hamann, Wolf Vielstich. *Elektrochemie*. Wiley-VCH, 4. Auflage, 2005.
- [12] Shimshon Gottesfeld and Tom Zawodzinski. *Advances in electrochemical science and engineering*, chapter Polymer electrolyte fuel cells, pages 195–301. New York: Wiley-VCH, 1997.
- [13] Bo Yang, Qingye Lu, Yang Wang, Lin Zhuang, Juntao Lu, Peifang Liu, Jianbo Wang, and Renhui Wang. Simple and low-cost preparation method for highly dispersed ptru/c catalysts. *Chemistry of Materials*, 15(18):3552–3557, 2003.

- [14] Stéphanie Lambert, Nathalie Job, Lawrence D'Souza, Manuel Fernando Ribeiro Pereira, René Pirard, Benoît Heinrichs, José Luis Figueiredo, Jean-Paul Pirard, and John R. Regalbuto. Synthesis of very highly dispersed platinum catalysts supported on carbon xerogels by the strong electrostatic adsorption method. *Journal of Catalysis*, 261(1):23 – 33, 2009.
- [15] X. Hao, L. Quach, J. Korah, W. A. Spieker, and John R. Regalbuto. The control of platinum impregnation by pzc alteration of oxides and carbon. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 219(1):97 – 107, 2004.
- [16] C. Branca, F. Frusteri, V. Magazu, and A. Mangione. Characterization of carbon nanotubes by tem and infrared spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108(11):3469–3473, 2004.
- [17] Zhaolin Liu, Xuanhao Lin, Jim Yang Lee, Weide Zhang, Ming Han, and Leong Ming Gan. Preparation and characterization of platinum-based electrocatalysts on multiwalled carbon nanotubes for proton exchange membrane fuel cells. *Langmuir*, 18(10):4054–4060, 2002.
- [18] Wenzhen Li, Changhai Liang, Weijiang Zhou, Jieshan Qiu, Zhou, Gongquan Sun, and Qin Xin. Preparation and characterization of multiwalled carbon nanotube-supported platinum for cathode catalysts of direct methanol fuel cells. *The Journal of Physical Chemistry B*, 107(26):6292–6299, 2003.
- [19] A.J. Steinbach J.H. Thomas R.J. Ziegler M.K. Debe, G.M. Haugen. Catalyst for membrane electrode assembly and method of making., 1999.
- [20] A.J. Steinbach J.H. Thomas R.J. Ziegler M.K. Debe, G.M. Haugen. Catalyst for membrane electrode assembly and method of making., 2000.
- [21] C. K. Witham, W. Chun, T. I. Valdez, and S. R. Narayanan. Performance of direct methanol fuel cells with sputter-deposited anode catalyst layers. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 3(11):497–500, 2000.
- [22] Koji Makino, Kazuyoshi Furukawa, Keiichi Okajima, and Masao Sudoh. Optimization of the sputter-deposited platinum cathode for a direct methanol fuel cell. *Electrochimica Acta*, 51(5):961 – 965, 2005. Electrochemical Micro & Nano Technologies (EMT 2004) - Selection of papers from the 5th International Symposium (EMT 2004, 29 September - 01 October 2004, Tokyo, Japan.
- [23] Yi Kun Xiu and Nobuyoshi Nakagawa. Performance of a dmfc with a sputtered pt layer on the electrode/electrolyte interface of the anode. *Journal of The Electrochemical Society*, 151(9):A1483–A1488, 2004.
- [24] Naoko Fujiwara, Kazuaki Yasuda, Tsutomu Ioroi, Zyun Siroma, and Yoshinori Miyazaki. Preparation of platinum-ruthenium onto solid polymer electrolyte membrane and the application to a dmfc anode. *Electrochimica Acta*, 47(25):4079 – 4084, 2002.

- [25] E. J. Taylor, E. B. Anderson, and N. R. K. Vilambi. Preparation of high-platinum-utilization gas diffusion electrodes for proton-exchange-membrane fuel cells. *Journal of The Electrochemical Society*, 139(5):L45–L46, 1992.
- [26] J. Divisek, H. F. Oetjen, V. M. Schmidt. Patent DE 19720688C1, 1998.
- [27] Marc-Simon Löffler. *Elektrochemische Herstellung nanokristalliner Platin-Katalysatoren für Polymermembran-Brennstoffzellen*. PhD thesis, Universität des Saarlandes, 2003.
- [28] Vivien Keller. *Gasdiffusionselektroden für PEM -Brennstoffzellen durch In Situ -Elektrodeposition*. PhD thesis, Universität des Saarlandes, 2009.
- [29] R. Hempelmann, M.S. Löffler, H. Schmitz, H. Natter, J. Divisek. Patent EP 1307939, 2004.
- [30] Sicherheitsdatenblatt vom Februar 2004, DuPont Fuel Cells. *Safe Handling and Use of Perfluorosulfonic Acid Products*.
- [31] Chan Hee Park, M. Aulice Scibioh, Hyoung-Juhn Kim, In-Hwan Oh, Seong-Ahn Hong, and Heung Yong Ha. Modification of carbon support to enhance performance of direct methanol fuel cell. *Journal of Power Sources*, 162(2):1023 – 1028, 2006. Special issue including selected papers from the International Power Sources Symposium 2005 together with regular papers.
- [32] H. Dohle, J. Divisek, J. Mergel, H. F. Oetjen, C. Zingler, and D. Stolten. Recent developments of the measurement of the methanol permeation in a direct methanol fuel cell. *Journal of Power Sources*, 105(2):274 – 282, 2002.
- [33] A. Blum, T. Duvdevani, M. Philosoph, N. Rudoy, and E. Peled. Water-neutral micro direct-methanol fuel cell (dmfc) for portable applications. *Journal of Power Sources*, 117(1-2):22 – 25, 2003.
- [34] Thomas J. Schmidt Felix N. Büchi, Minoru Inaba, editor. *Polymer Electrolyte Fuel Cell Durability*. Springer Science+Business Media, 2009.
- [35] K. J. J. Mayrhofer, G. K. H. Wiberg, and M. Arenz. Impact of glass corrosion on the electrocatalysis on pt electrodes in alkaline electrolyte. *Journal of The Electrochemical Society*, 155(1):P1–P5, 2008.
- [36] Wenzhen Li Zhenhua Zhou Luhua Jiang Shaohua Yang Huanqiao Li, Qin Xin and Gongquan Sun. An improved palladium-based dmfc cathode catalyst. *ChemComm*, 23:2776–2777, 2004.
- [37] D. Parker L. Munukutla J. Wertz M. Thommes A.M. Kannan, S. Sadananda. Wire rod coating process of gas diffusion layers fabrication for proton exchange membrane fuel cells. *Journal of Power Sources*, 178:231–237, 2008.
- [38] D. Radivojevic, K. Seshan, and L. Lefferts. Preparation of well-dispersed pt/sio2 catalysts using low-temperature treatments. *Applied Catalysis A: General*, 301(1):51 – 58, 2006.

- [39] Rod Borup, Jeremy Meyers, Bryan Pivovar, Yu Seung Kim, Rangachary Mukundan, Nancy Garland, Deborah Myers, Mahlon Wilson, Fernando Garzon, David Wood, Piotr Zelenay, Karren More, Ken Stroh, Tom Zawodzinski, James Boncella, James E. McGrath, Minoru Inaba, Kenji Miyatake, Michio Hori, Kenichiro Ota, Zempachi Ogumi, Seizo Miyata, Atsushi Nishikata, Zyun Siroma, Yoshiharu Uchimoto, Kazuaki Yasuda, Ken-ichi Kimijima, and Norio Iwashita. Scientific aspects of polymer electrolyte fuel cell durability and degradation. *Chemical Reviews*, 107(10):3904–3951, 2007.
- [40] Kenneth A. Mauritz and Robert B. Moore. State of understanding of nafion. *Chemical Reviews*, 104(10):4535–4586, 2004.
- [41] Maria Bass, Amir Berman, Amarjeet Singh, Oleg Kononov, and Viatcheslav Freger. Surface structure of nafion in vapor and liquid. *The Journal of Physical Chemistry B*, 114(11):3784–3790, 2010. PMID: 20192175.
- [42] TIMCAL Graphite & Carbon. *Technisches Datenblatt Ensaco 350G*.
- [43] AkzoNobel. *Technisches Datenblatt Ketjenblack EC-300J*.
- [44] Nobuyoshi Nakagawa and Yikun Xiu. Performance of a direct methanol fuel cell operated at atmospheric pressure. *Journal of Power Sources*, 118(1-2):248 – 255, 2003. Scientific Advances in Fuel Cell Systems.
- [45] C.Y. Chen, P. Yang, Y.S. Lee, and K.F. Lin. Fabrication of electrocatalyst layers for direct methanol fuel cells. *Journal of Power Sources*, 141(1):24 – 29, 2005.
- [46] C. Lamy. Electrocatalytic oxidation of organic compounds on noble metals in aqueous solution. *Electrochimica Acta*, 29(11):1581 – 1588, 1984.
- [47] K. Kinoshita. *Electrochemical Oxygen Technology*. John Wiley & Sons, 1982.
- [48] D. B. Sepa Lj. M. Vracar and A. Damjanovic. Palladium electrode in oxygen-saturated aqueous solutions. *J. Electrochem. Soc.*, 133:1835–1839, 1986.
- [49] E. Lamy-Pitara O. Outiki and J. Barbier. Platinum-palladium catalysts for fuel cell oxygen electrodes. *React. Kinet. Catal. Lett.*, 23:213–220, 1983.
- [50] J. Mathiyarasuz and K. L. N. Phani. Carbon-supported palladium-cobalt-noble metal (au, ag, pt) nanocatalysts as methanol tolerant oxygen-reduction cathode materials in dmfc. *J. Electrochem. Soc.*, 154:B1100–B1105, 2007.
- [51] S. Schwartz M. Boutonnet L. Daza M.J. Escudero, E. Hontanon. Development and performance characterisation of new electrocatalysts for pemfc. *J. Power Sources*, 106:206–214, 2002.
- [52] Akimitsu Ishihara Shigenori Mitsushima Nobuyuki Kamiya Kunchan Lee, Oumarou Savadogo and Ken ichiro Otac. Methanol-tolerant oxygen reduction electrocatalysts based on pd-3d transition metal alloys for direct methanol fuel cells. *J. Electrochem. Soc.*, 153:A20–A24, 2006.

- [53] K. L. N. Phani A. Mary Remona. Methanol-tolerant oxygen reduction reaction at pt-pd/c alloy nanocatalysts. *J. Fuel Cell Sci. Technol.*, 8 Issue 1:011001, 2011.
- [54] Mohammad Ghannadi Maragheh Ahmad Nozad Golikand, Elaheh Lohrasbi and Mehdi Asgari. Carbon nano-tube supported pt-pd as methanol-resistant oxygen reduction electrocatalysts for enhancing catalytic activity in dmfc. *Journal of Applied Electrochemistry*, 39 / Number 12:2421–2431, 2009.
- [55] Wooyoung Kim Nam Dong Kim Pil Kim Younghun Kim Ji Bong Joo, You Jung Kim and Jongheop Yi. Methanol-tolerant pdpt/c alloy catalyst for oxygen electro-reduction reaction. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 25:770–774, 2008.
- [56] S. Pitchumani K. G. Nishanth, P. Sridhar and A. K. Shukla. Carbon-supported pt-pd alloy as methanol-tolerant-oxygen-reduction catalyst for dmfc. *ECS Trans.*, 28 / Issue 23:273–281, 2010.
- [57] McGrath, QuantumSpehre Inc. High concentration direct methanol-fuel cell using qsi-nano pd. Heruntergeladen am 7.4.2011 von www.qsinano.com/white_papers/2008_07_03_dmfc.pdf.
- [58] T. Lopes, E. Antolini, E.R. Gonzalez. Carbon supported Pt-Pd alloy as an ethanol tolerant oxygen reduction electrocatalyst for direct ethanol fuel cells. *Int. J. hydrogen energy*, 33:5563–5570, 2008.
- [59] K. Kinoshita and P. Stonehart. *Modern Aspects of Electrochemistry*, vol. 12. Plenum, New York, 1977.
- [60] K. Kinoshita. *Carbon Electrochemical and Physiochemical Properties*. John Wiley & Sons, 1988.
- [61] S. C. Thomas, X. Ren, and S. Gottesfeld. Influence of ionomer content in catalyst layers on direct methanol fuel cell performance. *Journal of The Electrochemical Society*, 146(12):4354–4359, 1999.
- [62] B. Krishnamurthy, S. Deepalochani, and K. S. Dhathathreyan. Effect of ionomer content in anode and cathode catalyst layers on direct methanol fuel cell performance. *Fuel Cells*, 8(6):404–409, 2008.
- [63] Joon-Hee Kim, Heung Yong Ha, In-Hwan Oh, Seong-Ahn Hong, H.N. Kim, and Ho-In Lee. Electrochemical studies of dmfc anodes with different ionomer content. *Electrochimica Acta*, 50(2-3):801 – 806, 2004. Polymer Batteries and Fuel Cells: Selection of Papers from First International Conference.
- [64] Li Liu, Cong Pu, Rameshkrishnan Viswanathan, Qinbai Fan, Renxuan Liu, and E. S. Smotkin. Carbon supported and unsupported Pt-Ru anodes for liquid feed direct methanol fuel cells. *Electrochimica Acta*, 43(24):3657–3663, August 1998.

- [65] V. Gogel, T. Frey, Zhu Yongsheng, K. A. Friedrich, L. Jörissen, and J. Garche. Performance and methanol permeation of direct methanol fuel cells: dependence on operating conditions and on electrode structure. *Journal of Power Sources*, 127(1-2):172 – 180, 2004. 8. Ulmer Electrochemische Tage.

Danksagung

Ich möchte mich an dieser Stelle bei allen bedanken, die mich im Verlauf der letzten drei Jahre unterstützt haben. Mein Dank gilt besonders meinen Eltern, die mich auch während dieser Zeit stets unterstützt und motiviert haben.

Professor Dr. Rolf Hempelmann sei herzlich für die Übernahme der Betreuung dieser Promotion gedankt.

Bei Dr. Manfred Stefener und Frank Erne möchte ich mich für das große entgegengebrachte Vertrauen und den gestalterischen Freiraum bedanken.

Bei Felix Bauer möchte ich mich für den regen fachlichen Austausch und die Unterstützung bei der Integration der Massentransportmessung in den Einzelzellteststand bedanken.

Bei Jens Mitzel möchte ich mich für die durchgeführten physikalischen Untersuchungen bedanken.

Bei Tanja Walter und Viktorija Juhart möchte ich mich für die durchgeführten elektrochemischen Dünnschichtuntersuchungen bedanken.

Abschließend möchte ich mich bei allen Mitarbeitern der elcomax GmbH für die gute Arbeitsatmosphäre bedanken.