

**ELEKTROCHEMISCHE VERFAHREN ZUR
HERSTELLUNG VON
BRENNSTOFFZELLENKATALYSATOREN AUF
GASDIFFUSIONSELEKTRODEN**

Dissertation

zur Erlangung des Grades

des Doktors der Naturwissenschaften

der Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät

der Universität des Saarlandes

von

Ann-Kathrin Egetenmeyer

Saarbrücken

2017

Tag des Kolloquiums: 06.12.2017

Dekan: Univ.-Prof. Dr. rer. nat. G. Kickelbick

Berichterstatter: Prof. Dr. Dr. h.c. R. Hempelmann
Priv.-Doz. Dr.-Ing G. Falk

Vorsitz: Prof. Dr. M. Springborg

Akademischer Mitarbeiter: Dr. V. Grigoryan

ABSTRACT

Based on the sluggish kinetics of the oxygen reduction reaction (ORR) at the cathode side of a Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC) platinum based materials are still the most effective catalysts. However, the high cost and scarce resources of platinum require an increase in utilization. Furthermore, in common electrode preparation techniques a major part of the catalyst material is not immersed in the three phase reaction zone where ionic, electronic and gas pathways co-exist and are therefore inactive for the fuel cell reaction. Electrodeposition is a promising process for deposition of catalyst particles at the most effective contact zone. Furthermore, by variation of the electrolyte and process parameters it is possible to influence the morphology, the particle size and the stoichiometric relationship in alloy systems.

By an activation treatment of a commercial available gasdiffusion layer in the oxygen/argon plasma prior to electrodeposition, a homogenous fine grained electrodeposition of platinum and platinum/cobalt was possible. The best electrodes of the present work with a Pt₃Co catalyst loading of 0.3 mg/cm², and an optimised ionomer distribution shows especially under high current densities, results comparable to a standard ZBT cathode (0.3 mg/cm² Pt, 40gw%Pt/Vulcan XC72R, Johnson Matthey). If one considers at that point, that the prepared galvanically coated cathodes with 0.1 mg/cm² catalyst loading show similar results as the 0.3 mg/cm², one can obviously see the great potential of this electrode manufacturing method.

KURZFASSUNG

Um vor allem die Reduktion der Sauerstoffmoleküle an der Kathode in der Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzelle (PEMFC) mit der nötigen kinetischen Geschwindigkeit ablaufen zu lassen, sind heutzutage immer noch platinhaltige Katalysatoren nötig. Das Problem dabei: Die Katalysatoren sind kostenintensiv und die entsprechenden Ressourcen begrenzt. Hinzu kommt, dass sich bei konventionellen Herstellungsverfahren nicht das gesamte Katalysatormaterial im Dreiphasenraum aus ionischer, elektrischer und Gasphase befindet und somit an der Brennstoffzellenreaktion nicht teilnehmen kann. Eine Möglichkeit, die Menge an Katalysatorpartikeln an dieser Grenzfläche zu erhöhen, bietet die elektrochemische Abscheidung. Des Weiteren lässt sich die Morphologie, die Partikelgröße sowie die Zusammensetzung bei Legierungssystemen während der Abscheidung durch Variation der Elektrolyt- und Prozessparameter gezielt steuern.

Durch eine Aktivierung einer kommerziell erhältlichen Gasdiffusionslage (GDL) im Sauerstoff/Argon Plasma war es im Rahmen dieser Arbeit möglich, Platin sowie Platin/Kobalt homogen und feinverteilt auf dieser abzuscheiden. Die besten im Rahmen der Arbeit galvanisch hergestellten Pt₃Co-Kathoden mit einer Flächenbelegung von 0,3 mg/cm² sowie einer optimierten Ionomerverteilung zeigen vor allem bei hohen Stromdichten nahezu vergleichbare Leistungen mit Standard ZBT Kathoden (Flächenbelegung 0,3 mg/cm² Pt, 40gw%Pt/Vulcan XC72R, Johnson Matthey). Berücksichtigt man hierbei noch, dass sich die Platinflächenbelegung im Falle der galvanisch hergestellten Elektroden um den Faktor 3 bis 0,1 mg/cm² ohne signifikante Leistungsverluste verringern lässt, wird das enorme Potential dieser Herstellmethode deutlich.

DANKSAGUNG

Die vorliegende Arbeit wurde am fem Forschungsinstitut für Edelmetalle und Metallchemie in Schwäbisch Gmünd unter der Betreuung von Herrn Prof. Dr. Hempelmann, Institut für Physikalische Chemie der Universität des Saarlandes in Saarbrücken, angefertigt.

Zu Beginn möchte ich mich bei all denjenigen bedanken, die mich im Rahmen meiner Arbeit unterstützt haben. Mein besonderer Dank geht an Herrn Prof. Dr. Hempelmann für die Aufnahme in seinen Arbeitskreis sowie die jederzeit gewährte Unterstützung und fachliche Hilfe. Bedanken möchte ich mich ganz besonders auch bei Herrn Dr. Zielonka und Frau Dr. Freudenberger, welche es mir ermöglicht haben, diese Arbeit in Kooperation mit der Universität des Saarlandes am fem durchzuführen. Ohne die persönliche und fachliche Hilfe wäre meine Arbeit so nicht möglich gewesen. Herrn Dr. Baumgärtner gilt ein ganz besonderer Dank für die vielen wertvollen fachlichen Diskussionen sowie Hilfestellungen vor allem im Bereich der Galvanotechnik. Sehr gerne möchte ich auch die Projektpartner von der Universität des Saarlandes und dem ZBT Zentrum für Brennstoffzellentechnik GmbH erwähnen. Hierbei gilt ein besonderer Dank Herr PD Dr. Natter für das stetige Interesse an meiner Arbeit sowie die vielen fachlichen und organisatorischen Hilfestellungen. Herrn Dan Durneata danke ich für wertvolle fachliche Diskussionen sowie den nicht weniger wichtigen Hilfestellungen im „Promotionsalltag“ an der Universität des Saarlandes. An diesem Punkt möchte ich mich auch vor allem bei Herrn Dr. Ivan Radev für die Brennstoffzellen-Charakterisierung der hergestellten Elektroden sowie die Unterstützung bei der Interpretation der Ergebnisse bedanken.

Bei allen Mitarbeitern des fem, hierbei vor allem bei Heidi Willing, Robert Kaiser, Rita Bretzler, Britta Schöne, Dr. Andreas Richter, Markus Esswein, Andreas Pfund, Dr. Alexander Heiß, Christof Langer sowie Roswitha Gardein möchte ich mich für die Unterstützung, Beratung und Durchführung der galvanischen Abscheidungen und diversen Messungen wie REM, XRD, ICP-OES, RFA, FIB, IR sowie Kontaktwinkelmessungen und das angenehme Arbeitsklima bedanken.

Mein besonderer Dank gilt auch meinen Eltern Dr. med. Guido und Birgitta Saur sowie meinem Ehegatten Stefan für die uneingeschränkte Liebe und Unterstützung während meines gesamten Studiums an der Universität Stuttgart sowie der anschließenden Promotion.

Das IGF-Vorhaben 18128N der Forschungsvereinigung Edelmetalle + Metallchemie wurde über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

AiF	Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen
AST	Beschleunigter Alterungstest
BET	Brunauer, Emmett, Teller
CL	Katalysatorschicht
CV	Cyclovoltammogramm
ECSA	Elektrochemisch aktive Oberfläche
fem	Forschungsinstitut für Edelmetalle und Metallchemie
FCC	Flächenzentrierte Struktur
FEP	Fluorinated ethylene propylene
FIB	Ionenfeinstrahl Anlage
GDE	Gasdiffusionselektrode
GDL	Gasdiffusionslage
HOR	Wasserstoff-Oxidations-Reaktion
ICP-OES	Optische Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma
IGF	Industrielle Gemeinschaftsforschung
IR	Infrarot
MEA	Membran-Elektroden-Einheit
MPL	Mikroporöse Schicht
NHE	Normal Wasserstoffelektrode
ORR	Sauerstoff-Reduktions-Reaktion
PEM	Polymerelektrolytmembran
PEMFC	Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzelle
PFSA	Perfluorierte, sulfonsäurefunktionalisierte Polymermembran
PTFE	Polytetrafluorethylen
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RFA	Röntgenfluoreszenzanalyse

SCE	Kalomelektrode
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
t_{Off}	Pulspause
t_{On}	Pulsdauer
THH	Tetrahexahedral
UdS	Universität des Saarlandes
UHV	Ultrahochvakuum
WPPM	Whole powder pattern modelling
XPS	Photoelektronenspektroskopie
XRD	Röntgendiffraktometrie
ZBT	Zentrum für Brennstoffzellentechnik GmbH Duisburg

INHALTSVERZEICHNIS

1. Einleitung und Zielsetzung	1
1.1. PROJEKT ISECD.....	3
2. Grundlagen.....	4
2.1. PEM-BRENNSTOFFZELLE.....	4
2.1.1. <i>Aufbau und Funktionsweise der PEM-Brennstoffzelle</i>	4
2.1.2. <i>Thermodynamik und Kinetik der Brennstoffzelle</i>	5
2.1.2.1. Mechanismus der Sauerstoffreduktion (ORR).....	8
2.1.3. <i>Komponenten der PEM-Brennstoffzelle</i>	9
2.1.3.1. Gasströmungsfeld.....	9
2.1.3.2. Gasdiffusionslage.....	10
2.1.3.2.1. Aktivierung der Gasdiffusionslage	12
2.1.3.3. Katalysatorschicht	13
2.1.3.3.1. Herstellung durch elektrochemische Abscheidung.....	14
2.1.3.3.2. Legierungskatalysatoren	16
2.1.3.3.3. Exposition bestimmter Kristallflächen	20
2.1.3.4. Membran.....	22
2.2. GALVANISCHE ABSCHIEDUNG	24
2.2.1. <i>Abscheidung mit Gleichstrom</i>	25
2.2.2. <i>Elektrokristallisation</i>	27
2.2.3. <i>Abscheidung mit Pulsstrom und ihr Einfluss auf die Kristallisation</i>	32
2.2.3.1. Einfluss der Pulsstromdichte auf die Keimbildung.....	34
2.2.3.2. Einfluss der Pulspause auf die Keimbildung.....	36
2.2.3.3. Einfluss der Pulsdauer auf die Keimbildung.....	36
2.2.4. <i>Legierungsabscheidung</i>	36
3. Experimenteller Teil	39
3.1. VERWENDETE GERÄTE.....	39
3.2. PROBENVORBEREITUNG UND PROBENDARSTELLUNG	40
3.2.1. <i>Aktivierung der Gasdiffusionselektrode</i>	40
3.2.1.1. Elektrochemische Vorbehandlung.....	40
3.2.1.2. Plasmavorbehandlung	40
3.2.2. <i>Galvanische Abscheidung</i>	41
3.2.2.1. Selektives Entlegieren der Platin/Kobalt Elektroden	43
3.2.2.2. Herstellung der Platin-Nanostäbchen.....	43
3.3. MIKROSKOPISCHE UND SPEKTROSKOPISCHE VERFAHREN	44
3.3.1. <i>Rasterelektronenmikroskopie (REM)</i>	44
3.3.1.1. Messungen.....	45
3.3.1.2. Focused Ion Beam (FIB)	45
3.3.1.3. Aufnahmen am Böschungsschnitt.....	45
3.3.1.4. Aufnahmen am Querschliff.....	46
3.3.2. <i>Induktiv gekoppelte Plasma Emissionspektroskopie (ICP-OES)</i>	46
3.3.2.1. Messungen.....	46

3.3.2.2. Herstellung von RFA Kalibrierstandards	47
3.3.3. Röntgenfluoreszenzspektroskopie (RFA)	47
3.3.3.1. Messungen.....	47
3.3.4. Röntgendiffraktometrie (XRD)	48
3.3.4.1. Messungen.....	49
3.3.4.1.1. Bestimmung der Kristallitgröße in der Software PM2K	49
3.3.4.1.2. Bestimmung der Kristallitgröße mit Hilfe der Scherrer-Gleichung.....	51
3.3.4.1.3. Bestimmung von Legierungszusammensetzungen mit Hilfe der Vegard'schen Regel.....	52
3.3.5. IR-Spektroskopie	52
3.3.5.1. Messungen.....	54
3.3.6. Kontaktwinkelmessungen.....	54
3.3.6.1. Messungen.....	54
3.4. ELEKTROCHEMISCHE VERFAHREN	55
3.4.1. <i>Cyclovoltammetrie</i>	55
3.4.1.1. Deckschichtdiagramm von Platin	56
3.4.1.2. Halbzellenmessung.....	58
3.4.1.3. In-situ CV Messung	59
3.4.2. <i>Brennstoffzellencharakterisierung</i>	59
3.4.2.1. Kontaktierung mit ionenleitendem Polymer.....	59
3.4.2.2. Kennlinien.....	60
3.4.2.3. AST	60
4. Ergebnisse und Diskussion	61
4.1. ABSCHIEDUNG AUF UNBEHANDELTEN.....	61
GASDIFFUSIONSLAGEN	61
4.1.1. <i>Firma Freudenberg</i>	61
4.1.2. <i>Firma SGL Group</i>	64
4.2. VORBEHANDLUNG DER GASDIFFUSIONSLAGE	66
4.2.1. <i>Aufbringen einer zusätzlichen Schicht</i>	66
4.2.2. <i>Elektrochemische Vorbehandlung</i>	69
4.2.2.1. Konstantes kathodisches Potential	69
4.2.2.2. Konstantes anodisches Potential.....	70
4.2.2.3. Zyklisches Potential.....	72
4.2.3. <i>Vorbehandlung durch Plasmaätzen</i>	74
4.3. ABSCHIEDUNG VON PLATIN-NANOPARTIKEL.....	85
4.3.1. <i>Variation der Elektrolytparameter</i>	86
4.3.2. <i>Variation der Prozessparameter</i>	89
4.3.3. <i>Verringerung der Platin-Flächenbelegung</i>	95
4.3.4. <i>Einfluss der Prozessparameter auf die Kristallitgröße</i>	97
4.3.5. <i>Platin-Nanostäbchen</i>	98
4.3.6. <i>Vergleich der Abscheidungen ionische Flüssigkeit/ wässriges System</i>	101
4.4. ABSCHIEDUNG VON PLATIN/KOBALT-NANOPARTIKEL	102
4.4.1. <i>Variation der Elektrolytparameter</i>	102
4.4.2. <i>Variation der Prozessparameter</i>	106
4.4.3. <i>XRD Charakterisierung</i>	113

4.4.4.	<i>Selektives Entlegieren der Elektroden</i>	114
4.5.	HOCHSKALIEREN DER PROBENGROÖBE	115
4.6.	BRENNSTOFFZELLENCHARAKTERISIERUNG	117
4.6.1.	<i>Einfluss der Plasmavorbehandlung</i>	118
4.6.2.	<i>Einfluss des Katalysatormaterials</i>	122
4.6.3.	<i>Kontaktierung mit ionenleitendem Polymer</i>	124
4.6.4.	<i>Einfluss der Katalysatorbeladung</i>	129
4.6.5.	<i>Upscaling der Probengröße</i>	132
4.6.6.	<i>Einfluss des Feuchtigkeitsgrades der Brenngase</i>	132
4.6.7.	<i>Plasmageätzte MPL mit konventioneller Katalysatorschicht</i>	133
4.6.8.	<i>Vergleich mit kommerziellen Elektroden</i>	134
5.	Zusammenfassung	136
6.	Ausblick	139
7.	Literaturverzeichnis	147

1. EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG

„Kein Rauch, kein Ruß, keine Dampfmaschinen, ja kein Feuer mehr...“ (Wilhelm Ostwald, 1887).¹

„Ja meine Freunde, ich glaube, dass Wasser eines Tages als Brennstoff genutzt werden wird, dass seine Bestandteile Wasserstoff und Sauerstoff, gemeinsam oder separat eingesetzt, eine unerschöpfliche Quelle von Wärme und Licht sein werden – mit einer Intensität, wie sie Kohle nicht erreicht.... Das Wasser ist die Kohle der Zukunft (Jules Verne, 1874).²

Schon im 19. Jahrhundert besaßen Wissenschaftler, begründet auf der Erfindung der Gasbatterie (1839) durch Sir William R. Grove, die Vision, den umweltschädlichen Verbrennungsprozess zur Energiegewinnung durch einen elektrochemischen Prozess zu ersetzen. Im Zuge der Industrialisierung und der Entstehung erster Kraftwerke auf Basis von Wasserturbinen oder Dampfmaschinen sowie später Braunkohle und durch die rasante Weiterentwicklung im Bereich des Verbrennungsmotors, wurde der Erfindung außerhalb der Wissenschaft jedoch nur wenig Beachtung geschenkt. Mitte des 20. Jahrhunderts führte dann die Einführung der ersten Kernkraftwerke dazu, dass man trotz wachsenden Energiebedarfs die Stromherstellung als gesichert ansah.

Veränderungen der weltpolitischen Lage durch die Ölkrise in den 1970er Jahren sowie der Kalte Krieg und die Katastrophe von Tschernobyl im Jahre 1986 schärfte den Blick der Öffentlichkeit und Politik hin zu einer umweltfreundlichen und wirtschaftlich unabhängigen Energiebereitstellung. Hierdurch rückten erneuerbare Energien vermehrt in den gesellschaftlichen Fokus.

In den folgenden Jahren sorgte die stetig wachsende Weltbevölkerung, die zunehmende Industrialisierung von Entwicklungsländern, der voranschreitende Treibhauseffekt sowie die beschränkte Reichweite fossiler Energieträger und anhaltende politische Spannungen auf Grund deren ungleichmäßiger Verteilung für ein grundsätzliches Umdenken. Nicht zuletzt durch die Nuklearkatastrophe von Fukushima 2011 und die von der Politik eingeleitete Energiewende wurden Forschungsarbeiten im Bereich der erneuerbaren Energien weiter intensiviert.

Das häufigste Element des Universums ist Wasserstoff, welcher außer in der obersten Atmosphärenschicht auf der Erde jedoch nicht elementar vorkommt.² Er besitzt eine hohe Energiedichte und verbrennt unter hohen Effizienzen mit Sauerstoff zu reinem Wasser. Diese Reaktion kann in einer Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzelle (PEMFC) zur Energiegewinnung verwendet werden. Grundsätzliche Vorteile der Brennstoffzellentechnologie sind keine Schallemissionen, die individuelle Skalierbarkeit aufgrund des modularen Aufbaus, die schnelle Reaktion auf einen Lastwechsel und die nicht vorhandenen mechanischen Verschleißteile. Bei etablierten Technologien ist trotz ständiger Optimierung irgendwann der Punkt erreicht, an dem aus thermodynamischen oder mechanischen Gründen keine Verbesserung mehr möglich ist. Gegenüber Energiewandlern nach dem Prinzip der Wärmekraftmaschine besitzt die Brennstoffzelle hierbei den Vorteil, dass sie thermodynamisch nicht durch den Carnot-Prozess limitiert ist. Sie kann somit die in einem Brennstoff vorhandene Energie ohne den Umweg der thermischen oder mechanischen Energie direkt in elektrische Energie umwandeln. Damit besitzt sie einen deutlich höheren theoretischen Wirkungsgrad. Vor allem im Bereich der PEM-Brennstoffzelle wurde deshalb viel investiert und Forschungsarbeit geleistet, um sie auf dem Markt zu etablieren und konventionelle Energiewandler im Bereich der mobilen, portablen und stationären Energieversorgung in Zukunft abzulösen. Während in

manchen Bereichen, z.B. der Mobilität erste Geräte schon auf dem Markt sind, befinden sich andere, z.B. in der Hausenergieversorgung noch im Entwicklungsstadium.³ Für eine breite Markteinführung außerhalb von Einzel- und Nischenanwendungen ist die Brennstoffzelle zwar näher in den Fokus gerückt, jedoch noch nicht etabliert. Entsprechende Anwendungen zeigen aber: Systeme und Materialien sind vorhanden, jedoch zu kostenintensiv und damit auf dem Markt ohne Subventionen derzeit nicht konkurrenzfähig. Um den Materialeinsatz zu reduzieren sowie die Leistungsfähigkeit und Stabilität zu verbessern, sind neuartige Zellkonzepte und Katalysatorschichten notwendig.

Neben den Bipolarplatten und der Elektrolytmembran besitzt die Katalysatorschicht einen entscheidenden Einfluss auf die Kosten der Brennstoffzelle. Vor allem die Sauerstoffreduktion (ORR) auf der Kathodenseite der Brennstoffzelle ist bei Raumtemperatur kinetisch gehemmt und benötigt für eine entsprechende Reaktionsrate edelmetallhaltige Katalysatoren. Die komplette Substitution der Edelmetallkomponente zeigte bisher noch nicht den nötigen Erfolg. Daher liegt das Augenmerk der Forschung momentan darauf, entsprechende Systeme zu realisieren, welche eine deutliche Verringerung der Platinmenge zulassen. Durch einen Übergang von „Platinmohr“ Elektroden zu geträgerten Platin-Nanopartikel konnte die massenspezifische Aktivität von Platin bereits deutlich verbessert werden. Der Kohlenstoffträger sowie die aufgebracht Nanopartikel verursachen hierbei jedoch auch Probleme. Um eine entsprechende Korrosion des Trägermaterials zu verhindern, sind neue innovative Materialien notwendig. Des Weiteren kommt es im Betrieb zur Agglomeration und Degradation der Platin-Nanopartikel. Hinzu kommt, dass sich in konventionellen Herstellungsverfahren wie dem Sprühen oder Rakeln bis zu 90 % der Katalysatorpartikel nicht im sogenannten Dreiphasenraum befinden, wo elektrische, ionische und Gasphase zusammenkommen und somit nicht an der Brennstoffzellenreaktion teilnehmen können.⁴

Eine Möglichkeit, Katalysator-Nanopartikel gezielt an aktiven Positionen ohne die Verwendung von zusätzlichen Trägermaterialien zu platzieren, bietet die elektrochemische Abscheidung. Die vielen Einstell- und Prozessparameter erlauben es die Keimbildungsrate sowie die Morphologie der Niederschläge gezielt zu beeinflussen.

Durch die Verwendung von alternativen Materialien zu reinem Platin können die Kosten noch weiter verringert werden. Eine Vielzahl unterschiedlicher Platin-Legierungssysteme wurde hierbei untersucht. Einer der vielversprechendsten Kandidaten stellt hierbei Pt_3Co dar. Verschiedene Gründe können hierbei je nach Bedingungen für die Leistungssteigerung verantwortlich sein. Eine Möglichkeit ist das Herauslösen des weniger noblen Übergangsmetalls im sauren pH-Bereich. Dies resultiert in einer poröseren Struktur und somit erhöhten elektrochemisch aktiven Platinoberfläche. Zudem kommt es durch die Legierungsbildung zu einer Verringerung des Pt-Pt Bindungsabstandes und zu einer Veränderung der Lage des d-Bandes von Platin. Eine Schwächung der Adsorptionsstärke sauerstoffhaltiger Substanzen und schnellere Reduktion dieser Zwischenprodukte ist die Folge. Somit stehen mehr aktive Position an der Platinoberfläche für die eigentliche Reaktion zur Verfügung.⁵ Durch die Verwendung der Pulsabscheidung ist es hierbei möglich, die Legierungszusammensetzung, Morphologie und Keimbildungsrate gezielt zu beeinflussen.

Es ist allgemein bekannt, dass verschiedene Nanokristallformen des Platins für bestimmte Reaktionen eine unterschiedliche Aktivität und Selektivität sowie Stabilität besitzen. Vor allem Platin-Nanokristalle mit hochinduzierten Flächen zeigen in der Literatur außergewöhnliche

katalytische Eigenschaften. So bietet die Exposition bestimmter Kristallflächen eine weitere Möglichkeit, Katalysatormaterial einzusparen und somit die Wirtschaftlichkeit zu steigern.

Ziel dieser Arbeit ist es, mittels galvanischer Abscheidung Katalysator-Nanopartikel ohne die Verwendung zusätzlicher Trägermaterialien auf einem kommerziellen Gasdiffusionssystem herzustellen. Für eine homogene sowie feinkörnige Abscheidung muss hierbei in einem ersten Schritt die stark hydrophobe Gasdiffusionsschicht für die elektrochemische Abscheidung aktiviert werden. Anschließend soll Platin als Modellsystem durch Variation der Elektrolyt- und Prozessparameter homogen und fein verteilt auf der aktivierten Elektrode abgeschieden werden. Um den Materialeinsatz an teurem Edelmetall weiter zu reduzieren, sollen verschiedene Konzepte im Rahmen der Arbeit verfolgt werden. Es sollen Pt_3Co sowie Platin mit hochreaktiven und stabilen hochinduzierten Flächen direkt auf der mikroporösen Schicht der Gasdiffusionselektrode hergestellt werden.

1.1. PROJEKT ISECD

Die Arbeit entstand im Rahmen des IGF-Vorhaben 18128N der Forschungsvereinigung Edelmetalle + Metallchemie, welches über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert wurde. Ziel des Forschungsprojekts ISECD zwischen dem Forschungsinstitut Edelmetalle + Metallchemie, dem Lehrstuhl für Physikalische Chemie der Universität des Saarlandes und dem Zentrum für Brennstoffzellen Technik GmbH war die Entwicklung und Qualifizierung von zwei unterschiedlichen elektrochemischen Verfahren zur Herstellung von Gasdiffusionselektroden (GDE) für PEM-Brennstoffzellen. Die Konzeption dieser beiden Verfahren erfolgte mit dem Ziel, verschiedene Katalysatortypen herstellen zu können. Beide basieren auf einer elektrochemischen Reduktion von Katalysatorprecursoren auf der mikroporösen Schicht (MPL) einer kommerziell erhältlichen Gasdiffusionsschicht. Das Forschungsinstitut Edelmetalle + Metallchemie scheidet hierbei auf aktivierten Gasdiffusionselektroden im ersten Verfahren Katalysator-Nanopartikel (Platin und Legierungssysteme aus Platin und einem 3d Übergangsmetall) auf galvanostatischem Wege aus wässrigen Medien ab. Im Laufe des Projekts erfolgte hierbei ein Upscaling der Probengröße bis DIN A4. Im zweiten Verfahren arbeitet die Universität des Saarlandes potentiostatisch unter nahezu trockenen Bedingungen. Dies erlaubt die Abscheidung ohne zusätzliche Wasserstoffentwicklung. Die Kontaktierung mit ionenleitendem Polymer sowie die Charakterisierung der Elektroden im Brennstoffzellenbetrieb erfolgte schließlich am Zentrum für Brennstoffzellen Technik in Duisburg.

2. GRUNDLAGEN

2.1. PEM-BRENNSTOFFZELLE

In einer Brennstoffzelle wird die in einem Brennstoff enthaltene chemische Energie direkt in elektrische Energie und Nutzwärme umgewandelt. Hierfür besteht die Brennstoffzelle aus zwei Elektroden, der Anode und Kathode, welche durch eine Elektrolytmembran (PEM) voneinander getrennt sind. Je nach Art des Elektrolyten, der Betriebstemperatur sowie des verwendeten Brennstoffes unterscheidet man verschiedene Brennstoffzellentypen.⁶ Da sich diese Arbeit jedoch ausschließlich mit der Katalysatorherstellung für die wasserstoffbetriebene Nieder-temperatur Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzelle (PEMFC) beschäftigt, soll auch nur auf diesen Brennstoffzellentyp näher eingegangen werden.

2.1.1. AUFBAU UND FUNKTIONSWEISE DER PEM-BRENNSTOFFZELLE

Die PEM-Brennstoffzelle besteht im Wesentlichen aus der Polymerelektrolytmembran (PEM), welche beidseitig von den Katalysatorschichten (CL), den Gasdiffusionsschichten (GDL) und schließlich den Gasströmungsfeldern eingegrenzt wird. Das System aus Membran, Katalysatorschicht und Gasdiffusionsschicht nennt man hierbei Membran-Elektroden-Einheit (MEA). Durch Hinzufügen der Gasströmungsfelder als Endplatten entsteht eine Einzelzelle. Um die Leistung der Brennstoffzelle beliebig skalieren zu können, werden in einer modularen Bauweise mehrere Einzelzellen zu einem Brennstoffzellenstack in Reihe geschaltet. Sind die Gasströmungsfelder in der Mitte beidseitig mit Kanälen versehen und abwechselnd als Anode und Kathode geschaltet, spricht man von sogenannten Bipolarplatten. Die Funktionsweise einer PEM-Brennstoffzelle mit einer MEA im Querschnitt⁷ ist in Abbildung 1 dargestellt.

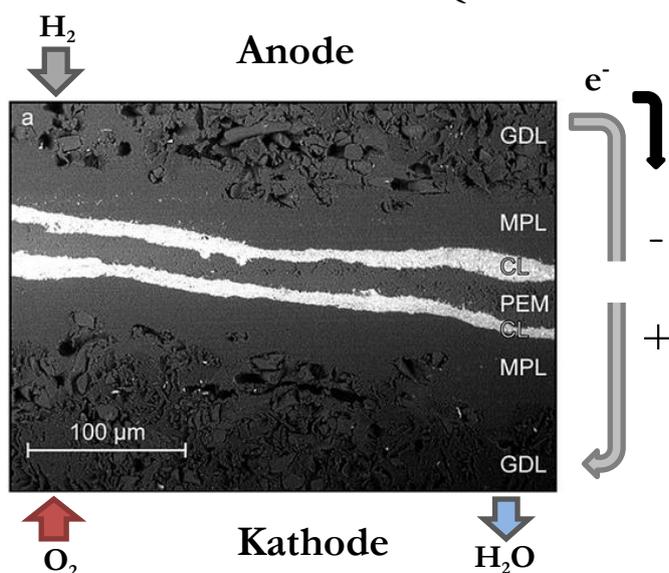
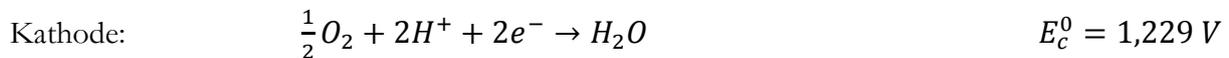
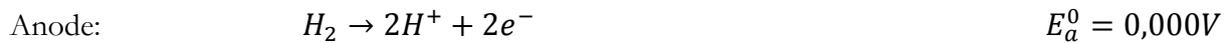


Abbildung 1: Schema einer PEM-Brennstoffzelle

Hierbei trennt die Elektrolytmembran (PEM) durch ihre selektive Protonendurchlässigkeit die Brennstoffzelle in zwei Elektrodenräume und verhindert so einen direkten Elektronenaustausch. Folgende Teilreaktionen laufen unter Last an den Elektroden ab⁸:



An der Anode wird Wasserstoff oxidiert (HOR). Ist diese leitend mit der Kathode verbunden, fließt, aufgrund der Potentialdifferenz der beiden Elektroden, über einen äußeren Leiter ein Elektronenstrom. Dieser kann von einem Verbraucher abgegriffen werden. Der dazugehörige Ladungsausgleich in der Brennstoffzelle erfolgt über den Ionenstrom der Protonen durch die Polymerelektrolytmembran. An der Kathode wird Sauerstoff von über den äußeren Stromkreis gewanderten Elektronen und durch den Elektrolyten diffundierten Protonen zu Wasser reduziert (ORR). Im Vergleich zu einer Batterie werden somit bei einer Brennstoffzelle die Elektroden nicht verbraucht, sondern der Brennstoff muss kontinuierlich von außen zugeführt werden.

2.1.2. THERMODYNAMIK UND KINETIK DER BRENNSTOFFZELLE

Brennstoffzellen wandeln die in einem Brennstoff enthaltene „chemische Energie“, welche thermodynamisch der Änderung der Freien Enthalpie ΔG einer chemischen Redoxreaktion entspricht, in elektrische Energie um.⁹ Damit ist die Freie Enthalpie ein Maß für die maximal leistbare Arbeit einer reversiblen, isobar und isotherm geführten chemischen Reaktion. Es gelten unter Standardbedingungen folgende thermodynamische Zusammenhänge:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 = \sum_{i=1}^n G_i^0(\text{Produkte}) - \sum_{i=1}^n G_i^0(\text{Edukte}) = -zF\Delta E^0 \quad (1)$$

Die reversible Leerlaufspannung ΔE^0 ist hierbei unter Standardbedingungen die Differenz der Normalpotentiale E^0 von Kathoden- und Anodenreaktion. Des Weiteren steht in Gleichung (1) z für die übertragenen Elektronen, F für die Faradaykonstante sowie T für die Temperatur.

Eine weitere thermodynamische Kenngröße der Brennstoffzellenreaktion ist die Reaktionsenthalpie der Oxidation von Wasserstoff mit Sauerstoff. Sie ist unter Standardbedingungen der Bildungsenthalpie von Wasser gleichzusetzen und beträgt:^{8,9}

$$\Delta H^0 = -285,83 \frac{kJ}{mol} \quad (2)$$

In Gleichung (1) ist ersichtlich, dass Freie Enthalpie und Enthalpie im Falle einer Reaktion ohne Änderung der Entropie gleich sind. Mit der Annahme, dass Wasser unter Standardbedingungen als flüssiger Aggregatzustand vorliegt, ist die Molanzahl an gasförmigen Produkten in der Brennstoffzellenreaktion bei den Edukten größer als bei den Produkten. Somit verläuft die Reaktion unter einer negativen Entropieänderung. Es ergibt sich für die Freie Enthalpie unter Standardbedingungen nach Gleichung (1) ein geringerer Wert als für die Enthalpie und es wird Reaktionswärme frei:

$$\Delta G^0 = -273,13 \frac{kJ}{mol} \quad (3)$$

Bei offenem Stromkreis laufen die Halbzellenreaktionen im Gleichgewicht ab. Die Freie Enthalpie wird theoretisch unter Standardbedingungen ohne Verluste in die Leerlaufspannung ΔE^0 (Differenz der Normalpotentiale von Anoden- und Kathodenreaktion bei reversibler Reaktionsführung) umgesetzt⁹:

$$\Delta E^0 = -\frac{\Delta G^0}{zF} = \frac{273,13 \frac{kJ}{mol}}{2 \times 96485 \frac{C}{mol}} = 1,229 V \quad (4)$$

Zu berücksichtigen ist, dass sowohl die Freie Enthalpie als auch das Elektrodenpotential einer Temperatur- sowie Druckabhängigkeit unterliegen. Mit Hilfe der Nernst-Gleichung ist es möglich, für beliebige Temperaturen, Drücke und Konzentrationen die reversible Nutzarbeit ΔG zu berechnen, welche von einer Redoxreaktion geleistet werden kann:⁹

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{a_C^c a_D^d \dots}{a_A^a a_B^b \dots} \quad \text{für} \quad aA + bB + \dots \rightleftharpoons cC + dD \dots \quad (5)$$

Im Gleichgewicht gilt:

$$\Delta G = 0 \quad (6)$$

Und es lässt sich mit Hilfe von Gleichung (1) die Nernst-Gleichung für die Leerlaufspannung beschreiben:

$$E = E^0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_C^c a_D^d \dots_{Red}}{a_A^a a_B^b \dots_{Ox}} \quad (7)$$

Die in obiger Gleichung beschriebene Leerlaufspannung wird in der Realität nicht erreicht. Auch im stromlosen Zustand liegt die gemessene Spannung tiefer. Grund hierfür sind z.B. die Wasserstoffpermeation über die Membran, interne Kurzschlüsse sowie unerwünschte Oxidationsreaktionen an der Kathode⁸.

Bei der Energieumwandlung in der Brennstoffzelle ist kein Umweg über thermische bzw. mechanische Energieformen notwendig. Es gilt nicht der eingeschränkte Carnot Wirkungsgrad von Wärmekraftmaschinen:

$$\eta_C^{rev} = 1 - \frac{T_U}{T} \quad \text{mit} \quad T_U < T \quad (8)$$

Der theoretische oder ideale Wirkungsgrad einer Brennstoffzelle (Gibbscher Wirkungsgrad) ist hingegen definiert als das Verhältnis der produzierten elektrischen Energie zur Reaktionsenthalpie⁹:

$$\eta_{rev} = \frac{\Delta G}{\Delta H} = \frac{\Delta H - T\Delta S}{\Delta H} \quad (9)$$

In Gleichung (9) ist zu erkennen, dass bei Redoxreaktionen, welche mit einer Zunahme der Entropie einhergehen, Wirkungsgrade von über 100 % möglich sind. Bei Entropiezunahme wird entsprechend Wärme aus der Umgebung genommen. Bei Entropieabnahme entsteht Wärme in der Zelle.

Da die Vorgänge in einer Brennstoffzelle nicht reversibel sind, wird dieser Wirkungsgrad in der Realität nicht erreicht. Die Effizienz eines realen Brennstoffzellensystems wird durch den Spannungswirkungsgrad beschrieben. Er ist definiert als das Verhältnis von der gemessenen Klemmspannung zur Leerlaufspannung und ist von der Stromdichte abhängig. Die Differenz der

beiden Spannungen wird als Überspannung bezeichnet. Eine typische Strom-Spannungskennlinie einer Niedertemperatur Wasserstoffbrennstoffzelle ist in Abbildung 2 dargestellt.

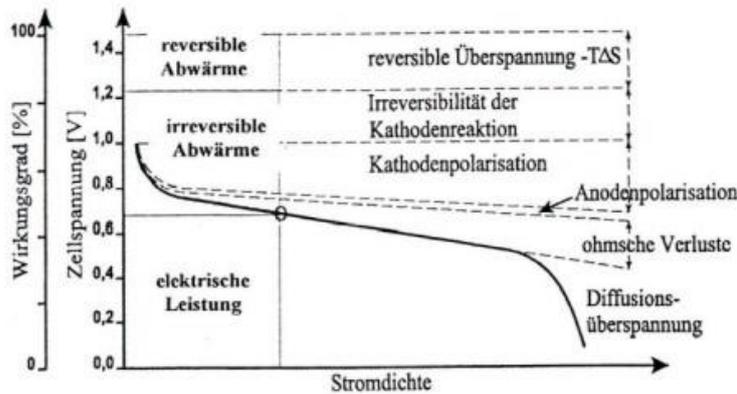


Abbildung 2: Strom-Spannungskennlinie einer Brennstoffzelle¹⁰

Bei geschlossenem Stromkreis wandern die Elektronen gemäß des Potentialgefälles von der Anode zur Kathode und je nach Stromstärke dominieren unterschiedliche Vorgänge die Spannungsverluste. Bei geringen Strömen ist dies vor allem die Durchtrittsüberspannung. Sie beschreibt die Verluste infolge des Ladungsdurchtritts durch die elektrolytische Doppelschicht beim Übergang der Elektronen vom Elektrolyten zur Elektrode. Einen entsprechenden Zusammenhang beschreibt die Butler-Volmer Gleichung:⁹

$$i = i_0 \left[e^{\alpha z F \eta / RT} - e^{-(1-\alpha) z F \eta / RT} \right] \quad (10)$$

i_0 ist hierbei die Austauschstromdichte, α der Durchtrittsfaktor und η die Durchtrittsüberspannung. Wenn man berücksichtigt, dass die Austauschstromdichte der Wasserstoffoxidation um den Faktor 10^6 höher ist als die für die Sauerstoffreaktion, wird auch deutlich, warum die Anodenüberspannung in der Brennstoffzelle vernachlässigbar ist.¹¹

Wird die Stromdichte erhöht (vgl. Abbildung 2), bestimmt der Ohm'sche Widerstand den Verlauf der Zellspannung. Dieser lineare Bereich wird für den Betrieb der Zelle genutzt. Er sollte sich deshalb über einen weiten Stromdichtebereich erstrecken und einen möglichst geringen Spannungsabfall besitzen. Bei hohen Stromdichten wird der Stoff – und Massentransport zum limitierenden Faktor. Es kommt zur Diffusionsüberspannung.

Hinzu kommt, dass in Folge von Nebenreaktionen und Undichtigkeiten während des Betriebs Verluste durch unvollständige Brennstoffausnutzung (Stromwirkungsgrad η_I) auftreten. Hierbei wird der gemessene Strom auf den theoretischen Wert nach dem 2. Faraday'schen Gesetz bezogen.

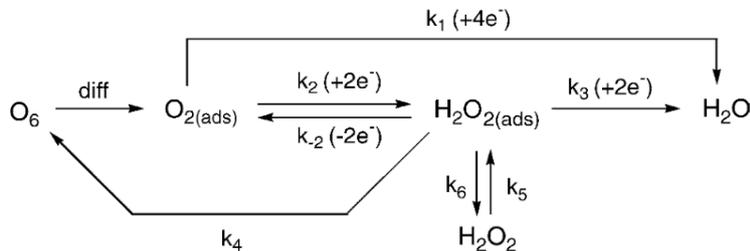
Somit erhält man den effektiven Wirkungsgrad eines Brennstoffzellensystems nach:

$$\eta = \eta_{rev} \cdot \eta_U \cdot \eta_I \cdot \eta_{Syst} \quad (11)$$

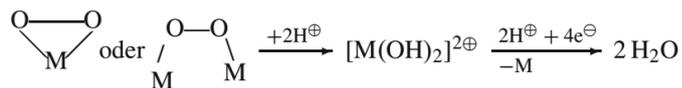
Wobei η_{Syst} Verluste in Folge der Betriebsweise und Systemkomponenten berücksichtigt.⁹

2.1.2.1. Mechanismus der Sauerstoffreduktion (ORR)

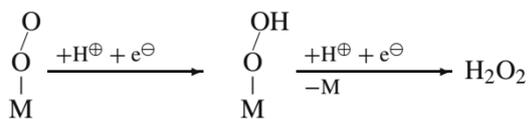
Die langsame Kinetik der Sauerstoffreduktion an der Kathodenseite der PEM-Brennstoffzelle und damit verbundene hohe Überspannungen führt, wie im vorigen Kapitel aufgeführt, zu deutlichen Spannungsverlusten im Betrieb. Sie ist damit eine der Limitierungen für eine Kommerzialisierung der Brennstoffzellentechnik. Die Reaktion umfasst viele individuelle Reaktionen, welche sich prinzipiell in zwei Routen einteilen lassen: ¹²



Die erste Route führt in einem direkten Vierelektronenübergang zu Wasser. Das O₂-Molekül bildet hierbei eine Peroxidbrücke zu einem oder mehreren Metallzentren aus. Für Platin ist dies vor allem bei hohen Stromdichten in saurem Milieu der bevorzugte Reaktionsweg⁹:



Bei der zweiten Route führt eine indirekte Reduktion mit zwei Zweielektronenübergänge über Wasserstoffperoxid zu Wasser. Hierbei bindet das Sauerstoffmolekül unter einem 120° Winkel an das Metallzentrum (bei Platin in saurem Milieu vorrangig im Bereich niedriger Stromdichten):



Im Falle der Peroxidbrücke (erste Route) wird die Bindung des Sauerstoffmoleküls gedehnt, was eine bevorzugte Spaltung zur Konsequenz hat. Bei einer einseitigen Bindung (zweite Route) kommt es hingegen zur Wasserstoffperoxid Bildung.¹³ Diese unvollständige Reduktion von Sauerstoff resultiert in einer geringeren Effizienz. Des Weiteren können aus Wasserstoffperoxid Radikale entstehen welche Komponenten der Brennstoffzelle (vor allem die Membran) schädigen. Neben den Prozessparameter besitzen an Platin absorbierte Anionen einen entscheidenden Einfluss auf den stattfindenden Mechanismus. Sind viele aktive Platinpositionen durch z.B. Bromanionen blockiert, wird die Bildung der Peroxidbrücke prinzipiell ungünstiger, was in einer zunehmenden H₂O₂ Bildung resultiert.¹⁴

2.1.3. KOMPONENTEN DER PEM-BRENNSTOFFZELLE

Ein Schema der verschiedenen Brennstoffzellenkomponenten ist in Abbildung 3 dargestellt:

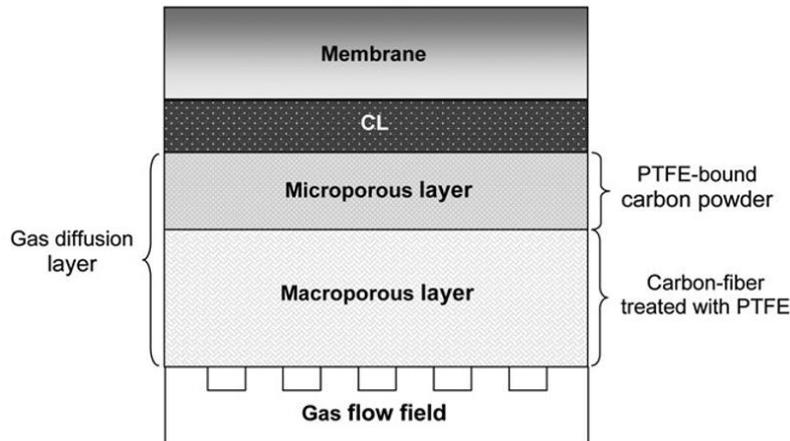


Abbildung 3: Schema einer Brennstoffzelle¹⁵

Zu sehen ist hier das Gasströmungsfeld (Gas flow field), auf welchem sich die Gasdiffusionschicht (Gas diffusion layer) befindet. Diese besteht in einem Zweisechichtaufbau aus einer makroporösen (Macroporous layer) und einer mikroporösen (Microporous layer) Schicht. Zwischen Membran (Membrane) und Gasdiffusionslage befindet sich in der Katalysatorschicht (CL) der eigentliche Reaktionsraum. Da hier sowohl Gasphase wie auch ionisch und elektrisch leitende Phase zusammen kommen, spricht man vom sogenannten Dreiphasenraum. Auf die einzelnen Komponenten und ihre jeweiligen Aufgaben wird in diesem Kapitel näher eingegangen.

2.1.3.1. Gasströmungsfeld

Dem Gasströmungsfeld kommen im Brennstoffzellenbetrieb mehrere Funktionen zu. In einem Brennstoffzellenstack grenzen sie die einzelnen Zellen voneinander ab. Da sie hierbei auf der einen Seite als Anode und auf der anderen als Kathode geschaltet sind, spricht man auch von Bipolarplatten. Sie stabilisieren den Brennstoffzellenstack und stellen eine über die Fläche gleichmäßige Zufuhr an Brenngasen sicher. Des Weiteren leiten sie Reaktionsprodukte und Abwärme von der MEA ab und die Elektronen über einen externen Stromkreis von der Anode zur Kathode. Die Vielzahl an komplexen Aufgaben sowie die durch die stark saure Elektrolytmembran und die hohen Temperaturen und Feuchtigkeiten extremen Bedingungen im Brennstoffzellenbetrieb stellen einen hohen Anspruch an die entsprechenden Materialien. Sie müssen neben einer guten elektrischen - und Wärme Leitfähigkeit eine chemische, thermische sowie mechanische Beständigkeit besitzen. Korrosion kann hierbei nicht nur die Bipolarplatten an für sich beschädigen, sondern herauslösende Ionen können infolge eines Ionenaustausches die Eigenschaften der Membran beeinflussen. Um Gewicht einzusparen, sollte das Material darüber hinaus möglichst leicht und trotzdem stabil sein sowie mit einem geringen Fertigungsaufwand bearbeitbar sein.¹⁶

Zu Beginn der Brennstoffzellenentwicklung wurden aufgrund der guten elektrischen Eigenschaften und der chemischen Inertheit meist Bipolarplatten aus Graphit verwendet. Jedoch macht die schwere Bearbeitbarkeit des spröden Materials die Anwendung anspruchsvoll.

Momentan werden meist metallische Bipolarplatten (unbeschichtet und beschichtet mit unterschiedlichen Verfahren und Systemen) sowie graphitbasierte Kompositmaterialien verwendet.¹⁷

2.1.3.2. Gasdiffusionslage

Die Gasdiffusionslage befindet sich in der Brennstoffzelle zwischen dem Gasströmungsfeld und der Katalysatorschicht. Üblicherweise handelt es sich um ein Zweischichtsystem aus einer makroporösen Trägerstruktur, auf welcher sich die mikroporöse Schicht (MPL) befindet. Die Trägerstruktur besteht meist aus einem textilen Kohlenstoffgewebe bzw. 2D oder 3D Carbonfaservliese. In Abbildung 4 ist eine Gasdiffusionslage der Firma Freudenberg im Querschnitt dargestellt:

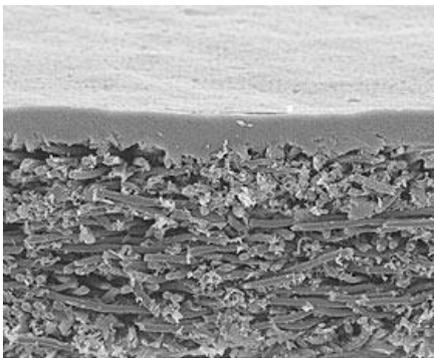


Abbildung 4: Freudenberg GDL mit MPL

Zu sehen ist das etwa 150 μm starke Trägermaterial, auf welchem sich eine 30-50 μm starke Schicht aus einem Hydrophobierungsreagenz und Kohlenstoffpartikeln, die sogenannte mikroporöse Schicht, befindet. Die Zusammensetzung beider Schichten sowie ihr Zusammenspiel besitzen einen entscheidenden Einfluss auf die Leistung der Brennstoffzelle. Neben einer gleichmäßigen Anströmung mit Brenngasen muss das System für eine rasche Produktabfuhr sorgen. Des Weiteren ist eine hydrophobe Ausstattung beider Schichten für ein optimales Wassermanagement in der Brennstoffzelle verantwortlich. Eine zu geringe Feuchtigkeit im Brennstoffzellenbetrieb verhindert hierbei vor allem den Protonentransport in der Membran und der Katalysatorschicht. Ein Überschuss an Wasser kann hingegen aktive Katalysatorpositionen sowie Kanäle für die Gasführung blockieren. Dies macht sich vor allem bei hohen Stromdichten und geringen Gasstöchiometrien bemerkbar. Weitere Aufgaben der Gasdiffusionslage sind es, für die nötige mechanische Stabilität und Kompressionsflexibilität sowie für ein Abführen der Prozesswärme und Elektronen zu sorgen. Hierfür sollte die GDL eine möglichst geringe Dicke, hohe Porosität und Steifigkeit sowie eine gute elektrische und thermische Leitfähigkeit besitzen.

Aufgrund verschiedener Vorteile sind Gasdiffusionslagen heutzutage fast ausschließlich kohlenstoffbasiert. Kohlenstoff ist in saurer Umgebung stabil, besitzt eine hohe Gasdurchlässigkeit sowie eine gute elektrische und thermische Leitfähigkeit. Des Weiteren ist es mit dem Material relativ einfach, poröse Strukturen zu realisieren.¹⁸ Vereinzelt gibt es auch Literatur zu metallbasierten Gasdiffusionslagen wie mikrostrukturierten Kupfer-¹⁹ und Titanfolien²⁰, Edelstahlgeweben²¹ sowie Titangeweben^{22,23}. Aufgrund der geringeren Porosität haben jedoch solche Systeme vor allem bei geringen Temperaturen und hohen Stromdichten mit

Problemen im Wassermanagement zu kämpfen. Sie zeigen auch bei hohen Gasstöchiometrien schlechtere Leistungen.

Bei einer Optimierung der GDL gilt es, einen geeigneten Kompromiss zwischen allen Eigenschaften zu finden. Oft geht die Verbesserung eines Parameters zu Lasten eines anderen. Eine geringe Dicke reduziert z.B. die mechanische Stabilität, sorgt jedoch für einen geringeren Ohm'schen Widerstand. Ein hoher Teflongehalt sorgt sowohl für Ohm'sche Verluste wie auch zu Problemen mit der Gasanströmung, kann jedoch das Wassermanagement verbessern. Auf dem Gebiet der Gasdiffusionslage wurde viel Forschungsarbeit geleistet. Untersucht wurden z.B. verschiedene Hydrophobierungsreagenzien wie PTFE^{24,25,26} oder FEP²⁷. Des Weiteren wurde ihre Beladung für einen optimalen Kompromiss zwischen Wassermanagement, Ohm'schen Eigenschaften und Gasführung variiert.^{24,28,25,27}

Der bedeutendste Fortschritt in der GDL Optimierung wurde durch die Einführung eines Zweischichtsystems aus einem makroporösen Trägermaterial und einer mikroporösen Schicht (MPL) erreicht. Hierbei handelt es sich um eine Matrix aus Kohlenstoffpartikeln (z.B. Vulcan XC-72R) und einem Hydrophobierungsreagenz, üblicherweise PTFE. Die MPL stellt eine noch feinere Verteilung der Prozessgase zu den aktiven Positionen sicher und schützt die Membran vor Perforation durch die relativ groben Fasern des Trägermaterials. Des Weiteren gleicht sie den Druck bei der Stapelkompression aus, optimiert den Wasserhaushalt durch geringere Wasserakkumulation in der Katalysatorschicht und sorgt für eine Einebnung des grobporösen Trägermaterials in Richtung Katalysatorschicht. So kann dessen Ausnutzungsgrad noch deutlich gesteigert werden.^{29,26,30,31,32} Abbildung 5 zeigt den signifikanten Einfluss der MPL auf das Wassermanagement:

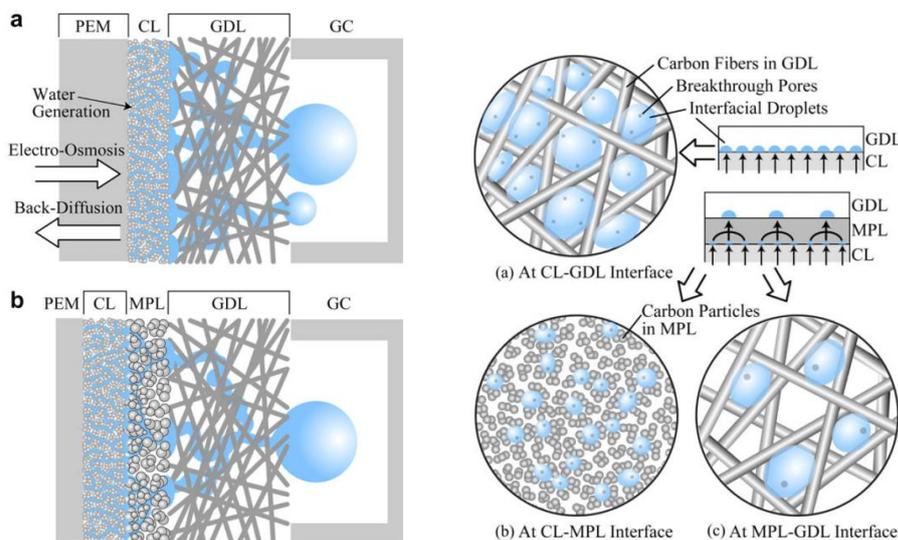


Abbildung 5: Struktur der Kathode und die Wasserverteilung mit und ohne MPL³²

Ohne MPL kommt es durch einen sprunghaften Anstieg in der Porengröße beim Übergang von der Katalysatorschicht zum Trägermaterial an deren Grenzfläche zur Ansammlung größerer Wassermengen. Durch die feinporigere MPL wird diese Ansammlung in unmittelbarer Nähe zu der CL-Schicht verhindert und aktive Positionen werden freigehalten. Das Modell zeigt auch, dass eine gewisse Dicke der MPL nötig ist, um das Wasser effektiv nach außen zu transportieren.³²

Es wurde viel Optimierungsarbeit auf dem Gebiet der MPL geleistet. Es wurden verschiedene Kohlenstoffmaterialien^{33,34,35}, Hydrophobierungsreagenzien^{36,37,31} sowie Modifikationen der Mikrostruktur durch z.B. Porenbildner³⁸ untersucht. Auch die Dicke der MPL zeigt einen entscheidenden Einfluss auf die Brennstoffzellenleistung mit einem Maximum bei etwa 50 µm.³²

2.1.3.2.1. *Aktivierung der Gasdiffusionslage*

Wie im vorangegangenen Kapitel aufgezeigt wurde, werden heutzutage kommerziell fast ausschließlich Zweischichtsysteme als Gasdiffusionslagen verwendet. Sie bestehen aus einer mikroporösen und makroporösen Schicht und sind für einen optimalen Wasserhaushalt vor allem an der Kathodenseite hydrophob ausgestattet. Diese hydrophobe Ausstattung erschwert wegen der schlechten Benetzbarkeit die galvanische Abscheidung. Es kommt bevorzugt zur Agglomeration der Katalysatorpartikel.

Viele in der Literatur auf elektrochemischem Wege hergestellten Katalysator-Nanopartikel erfolgen nicht auf kommerziellen Zweischichtsystemen aus GDL und MPL, sondern auf Trägermaterialien, welche vor der Abscheidung selbst mit einer MPL versehen werden.^{39,40,41,42,43,44} Hingegen gibt es nur wenig Literatur von elektrochemisch hergestellten Katalysatorpartikel auf kommerziellen Zweischichtsystemen.^{45,46} Aufgrund der Komplexität der MPL-Herstellung und ihrer anspruchsvollen Anforderungen an den Brennstoffzellenbetrieb war das Ziel dieser Arbeit, auf einem kommerziellen System eine homogene sowie feinkörnige Abscheidung zu erreichen. Es ist dadurch jedoch nicht möglich, die MPL durch z.B. weniger hydrophobe Anteile an den Beschichtungsprozess anzupassen. Es ist bekannt, dass Kohlenstoffpartikel in Kohlenstoff/Polymer-Kompositmaterialien von der Polymerkomponente passiviert sind und somit der galvanischen Abscheidung nicht zur Verfügung stehen.^{47,48}

Für eine homogene sowie feinkörnige Abscheidung ist demnach eine Aktivierung der MPL notwendig. Um die Benetzung sowie die Eindringtiefe des Elektrolyten während der galvanischen Abscheidung zu erhöhen, muss die Oberflächenenergie gesteigert werden. In der Literatur werden verschiedene Konzepte für eine Aktivierung der MPL-Oberfläche (kommerziell oder Laborherstellung) verfolgt. Möglichkeiten bieten die elektrochemische Vorbehandlung durch Anlegen eines zyklischen Potentials^{44,49} oder eine chemische Vorbehandlung.⁵⁰ In beiden Fällen kann es durch Variation der Oberflächenmorphologie oder -zusammensetzung zu Veränderungen in der Oberflächenenergie kommen. Für eine chemische Oxidation des Teflons müssen aufgrund der chemischen Inertheit jedoch aggressive Reagenzien verwendet werden. Diese greifen unselektiv die Oberfläche an und machen den Prozess dadurch schwer steuerbar. Eine andere Möglichkeit, die Oberflächenbeschaffenheit des Substrats dem Abscheideprozess anzupassen, bietet die Verwendung einer hydrophilen/hydrophoben Doppel-MPL. Hierbei wird auf die hydrophobe MPL eine zusätzliche dünne hydrophile Schicht aufgebracht. Kim et al.⁵¹ sprühten vor der galvanischen Abscheidung eine hydrophile Schicht auf Basis von Glycerin auf. Wei et al.⁴⁰ fügten der hydrophilen Schicht Nafion hinzu. Ein neuartiges Konzept zur hydrophilen/hydrophoben Doppel-MPL wurde von Kitahara et al.⁵² verfolgt. Sie brachten auf eine kommerzielle MPL eine Schicht, welche als hydrophile Komponente entweder Titandioxid oder Polyvinylalkohol enthält, auf. Bei geringen Gasfeuchten verhindert diese Schicht ein Austrocknen der Membran und steigert damit bei Ihren Messungen die Brennstoffzellenleistung.

Eine Plasmabehandlung als Aktivierung für die galvanische Abscheidung ist für andere Systeme ein gängiges Verfahren. Um eine homogene Abscheidung auf einer MPL zu erreichen, ist in der Literatur hingegen bisher nichts bekannt. Hsueh et al.⁵³ aktivierten mittels Sauerstoffplasma für eine anschließende Atomlagenabscheidung Kohlenstoffnanoröhrchen. XPS Analysen zeigen, dass die Plasmavorbehandlung in einer Einführung von sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen resultiert. Diese fungieren im anschließenden Abscheideprozess als Nukleationspunkte. Massoni et al.⁵⁴ untersuchten die Platinabscheidung auf plasmaaktiviertem Graphit. Durch die Vorbehandlung kommt es durch neu entstandene Sauerstoffgruppen und damit verbundenen Nukleationsstellen zu einer Zunahme der elektrochemisch aktiven Platinoberfläche um den Faktor 3,6. An kohlenstoffhaltigen Materialien werden in der Literatur vor allem Kohlenstoffnanoröhrchen zur Verbesserung der Dispersionseigenschaften mittels Plasma aktiviert.^{55,56,57} Des Weiteren wird das Verfahren zur Aktivierung für die Immobilisierung von Biomolekülen verwendet.^{48,47,58,59}

2.1.3.3. Katalysatorschicht

Ein Katalysator ist eine Substanz, welche die Aktivierungsenergie einer chemischen Reaktion senkt und unverändert aus dieser hervorgeht. Überträgt man dies auf die Elektrokatalyse, beschleunigen die entsprechenden Elektrokatalysatoren Elektrodenreaktionen. Sowohl für die Wasserstoff- als auch für die Sauerstoffreaktion in der Brennstoffzelle gelten Platin und Platin-Legierungssysteme immer noch als die effektivsten Katalysatoren. Aufgrund der extremen Bedingungen in der Brennstoffzelle sowie der hohen Materialkosten sind die Anforderungen an die Katalysatorschicht vielfältig. Um die Platinmenge möglichst gering zu halten, sollte das Platin/Oberflächenverhältnis maximal sein. Hierbei muss jedoch berücksichtigt werden, dass sowohl die massenspezifische als auch die spezifische Aktivität von der Partikelgröße abhängen. Bei der Massenaktivität handelt es sich um die elektrische Leistung, welche mit einer eingesetzten Menge an Katalysatormaterial erreicht werden kann. Die spezifische Aktivität entspricht der Aktivität pro Einheitsoberfläche. Bei einer geringen Partikelgröße ist der Einfluss der Oberfläche auf die Eigenschaften des Materials extrem. Vor allem die im Verhältnis hohe Anzahl an Kanten, Stufen usw., an welchen die Bindungsenergie für sauerstoffhaltige Zwischenprodukte zu stark ist, besitzen einen extremen Einfluss. Deshalb steigt die spezifische Aktivität sprunghaft beim Partikelwachstum im Bereich geringer Partikelgrößen (<4 nm). Bei Partikeln >4 nm immer noch, aber langsamer. Shao et al.⁶⁰ fanden das Maximum in der massenspezifischen Aktivität bei einer Partikelgröße von 2,2 nm in perchlorsaurer Lösung. Bei größeren Partikeln wirkt sich die geringere Oberfläche hingegen negativ auf die massenspezifische Aktivität aus. Verantwortlich für die geringe spezifische Aktivität der Nanopartikel mit einer geringen Größe sind wie oben bereits erwähnt die vielen Kanten, welche eine zu starke Bindungsenergie für Sauerstoff besitzen.

Im Falle einer optimalen Katalysatorschicht sollten sich die Platin-Nanopartikel mit der höchsten massenspezifischen Aktivität ausschließlich im Dreiphasenraum befinden und hierfür eine möglichst geringe Elektrodenfläche benötigen. In Abbildung 6 ist der Dreiphasenraum dargestellt:

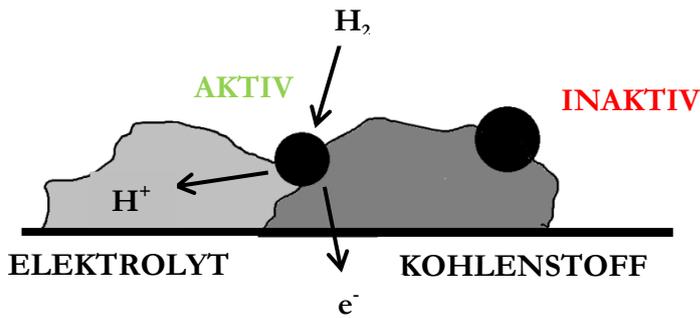


Abbildung 6: Schema des Dreiphasenraum aus ionisch - und elektrisch leitender Phase und Gasphase

Hierbei ermöglicht die elektrisch leitende Phase die Ab- bzw. Zuleitung der Elektronen. Die Gasphase hingegen ist verantwortlich für die Zufuhr von Brenngasen und die ionische Phase für den Transport der Protonen. Nur Katalysatorpartikel, welche Zugang zu allen drei Phasen besitzen, können elektrochemisch aktiv sein und somit an der Brennstoffzellenreaktion teilnehmen. Des Weiteren sollte das Katalysatormaterial keine Degradation zeigen und den Wasserabtransport aktiv unterstützen.

Die Katalysatorschicht wird heutzutage kommerziell meist durch nasschemische Prozesse synthetisiert. Hierzu werden rußgeträgerte Edelmetallpartikel, Lösungsmittel sowie das Ionomer der Membran gemischt. Um Benetzungs- oder Trocknungseigenschaften zu beeinflussen, besteht die Möglichkeit, der Tinte weitere Additive zuzusetzen. Anschließend wird sie durch Rakel-, Druck- oder Sprühprozesse auf die Gasdiffusionslage oder die Membran aufgebracht. Ein entscheidender Nachteil von nasschemisch hergestellten Elektroden ist, dass die Möglichkeit besteht, dass Katalysatorpartikel vom Trägermaterial oder Ionomer komplett umschlossen sind. Sie befinden sich somit nicht aktiv im Dreiphasenraum. Da eine elektrochemische Abscheidung nur an Positionen mit elektrischem Kontakt möglich ist, bietet die Methode eine Möglichkeit, die Platinmenge zu reduzieren. Des Weiteren erlauben die vielen Einstell- und Prozessparameter die Keimbildungsrate und Morphologie der Niederschläge gezielt positiv zu beeinflussen.

2.1.3.3.1. *Herstellung durch elektrochemische Abscheidung*

Die elektrochemische Herstellung von Katalysator-Nanopartikel wird in der Literatur vielseitig untersucht und diskutiert. Trotz Variation des Prozesses wird sie jeweils mit den gleichen Zielen verfolgt: Die Abscheidung möglichst kleiner Partikel direkt an der Dreiphasengrenzfläche. Zu finden sind hierbei sowohl potentiostatische wie auch galvanostatische Verfahren unter der Verwendung von Gleich- oder Pulsstrom bzw. Spannung.

1992 wurde erstmals von Taylor et al.⁶¹ die galvanische Pulsabscheidung auf einem Nafion beschichteten Kohlenstoffsubstrat durchgeführt. Von Antoine et al. wurde das Verfahren weiterentwickelt. Durch Ionenaustausch in Folge des Imprägnieren einer Ruß/Nafion Schicht mit Precursorlösung und anschließender potentiostatischer Reduktion stellten auch Thompson et al.⁴ 2001 Katalysator-Nanopartikel auf einem Kohlenstoffsubstrat her. Die Verfahren der Deposition durch die Ionomer Komponente und des Ionenaustausches erlauben zwar die Abscheidung direkt an der Dreiphasengrenzfläche, sind jedoch durch die Diffusion der Metall Ionen durch die Nafionschicht limitiert. Des Weiteren besteht die Möglichkeit, dass Ionen (vor

allem Cl) aus dem Abscheideprozess in der Polymerschicht verbleiben und somit den Protonentransport behindern oder die Katalysatorpartikel vergiften. Aus diesem Grund ist eine direkte Abscheidung auf dem Kohlenstoffsubstrat mit anschließender Nafionimprägnierung zu bevorzugen.

Aufbauend auf den obigen Ergebnissen stellten Kim et al.⁴¹ 2004 Platin-Nanopartikel aus einem Elektrolyten der Hexachloroplatinsäure auf der Gasdiffusionslage mittels elektrochemischer Abscheidung her. Um die Benetzbarkeit der Elektrode sowie die Eindringtiefe des Elektrolyten zu erhöhen, imprägnierten Sie die hydrophobe MPL zuvor mit einer hydrophilen Schicht.

Rajalakshimi et al.³⁹ verwendeten Pulsstrom, um Platin-Nanopartikel aus der Hexachloroplatinsäure auf der Gasdiffusionsschicht abzuscheiden. Es ist jedoch aufgrund der fehlenden Aktivierung eine deutliche Aggregatbildung und inhomogene Abscheidung zu erkennen.

Ein neuartiges MPL Konzept wurde auch von Saminathan et al.⁵⁰ verfolgt. Mittels eines Hexachloroplatinsäure Elektrolyten positionieren sie in einer potentiostatischen Abscheidung Platin-Nanopartikel auf einer mikroporösen Schicht aus in-situ gewachsenen Kohlenstoff-Nanoröhrchen.

Martin et al.⁴⁴ positionierten mittels Cyclovoltammetrie in einer Lösung der Hexachloroplatinsäure Platin-Nanopartikel auf einer zuvor ebenfalls durch Anlegen eines cyclischen Potentials aktivierten Elektrode. Es sind jedoch auch nach der Abscheidung deutlich Stellen der MPL zu erkennen, auf welchen sich kein Katalysatormaterial befindet.

Der Einfluss verschiedener Pulsformen auf die galvanische Abscheidung von Platin-Nanopartikel aus einem $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ Elektrolytsystem wurde von Karimi et al.⁴² untersucht. Sie stellten dabei fest, dass rampenförmige Pulse mit einer Länge von wenigen Millisekunden zu fein verteilten Katalysator-Nanopartikel führen.

Eine kommerziell erhältliche MPL als Substrat und Elektrolyte auf Basis von $\text{H}_2\text{Pt}(\text{OH})_6$ und H_2PtCl_6 verwendeten Lindeborg et al.⁶², um Platin-Nanopartikel auf potentiostatischem Wege herzustellen. Hierbei untersuchten sie den Einfluss der Elektrolyt- und Prozessparameter auf die Abscheidung. Aufgrund der fehlenden Aktivierung ist jedoch keine homogene Belegung der MPL mit Katalysatormaterial zu erkennen.

Campagnolo et al.⁴⁵ stellten Gasdiffusionselektroden aus kommerziellen Systemen (mit und ohne MPL) durch galvanostatische Pulsabscheidung aus einem Elektrolyten auf Basis der Hexachloroplatinsäure her. Durch eine speziell gefertigte Zelle war es ihnen möglich, Abscheidung und Evaluation in einem Aufbau durchzuführen.

Die elektrochemische Herstellung von Platin-Nanopartikel erfolgt in der Literatur meist auf kompakten Kohlenstoffsubstraten wie z.B. Glaskohlenstoff, durch Deposition in der Ionomerkomponente oder auf Gasdiffusionsschichten ohne MPL. Des Weiteren basieren fast alle in der Literatur verwendeten Elektrolytsysteme auf der Hexachloroplatinsäure^{49,51,41,63,64,65,66,45,39,43,46} oder anderen chloridhaltigen Systemen wie $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$.^{42,4} Es gibt nur wenig Literatur zur elektrochemischen Herstellung von Katalysator-Nanopartikel auf Kohlenstoff-trägern aus chloridfreien Elektrolytsystemen.⁶⁷ Das Platin P-Salz ($\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2$ (Dinitrodiaminplatin(II)), taucht für die Katalysatorherstellung mittels Ionenaustausch oder

thermischer Reduktion vereinzelt in der Literatur auf.^{68,69} Eine galvanische Abscheidung auf der MPL aus einem solchen Elektrolytssystem ist in der Literatur jedoch nicht bekannt.

Während der elektrochemischen Abscheidung aus einem der Platin-Chlorokomplexe entstehen in unmittelbarer Nähe zu den abgeschiedenen Platin-Nanopartikel freie Chlorid Ionen. Untersuchungen haben gezeigt, dass diese an die Platinoberfläche adsorbieren und so aktive Positionen blockieren^{70,71,72,73} sowie die weitere Platinabscheidung inhibieren⁷⁰. Des Weiteren stehen Chlorid Ionen im Zusammenhang mit einer beschleunigten Platin-Degradation. Hierbei wurde festgestellt, dass durch die Anwesenheit der Chlorid Ionen beim Anlegen eines zyklischen Potentials die Redeposition von Platin gehemmt wird.^{74,75}

Aus diesen Gründen ist es notwendig, chloridfreie Elektrolytssysteme für die Herstellung von Katalysatormaterial vermehrt in den Fokus zu nehmen. Ein weiterer Vorteil des Dinitrodiaminplatin-Komplexes bei einer Abscheidung aus wässrigen Systemen ist die höhere Stabilität im Vergleich zu einfachen Systemen wie z.B. des Hexachloroplatin-Komplexes.⁷⁶ Denn durch das hohe Standardpotential des Platins von:

$$E_{Pt/Pt^{2+}}^{\theta} = 1,20 \text{ V}$$

besteht neben der elektrochemischen Reduktion die Möglichkeit einer chemischen Reduktion durch z.B. an der Kathode ebenfalls entstehenden Wasserstoff. Des Weiteren können Austauschreaktionen mit weniger edlen Metallen auftreten. Diese Möglichkeiten werden durch die Verwendung stabilerer Komplexe minimiert. Mit sehr starken Liganden für Platin wie z.B. Cyanid wäre hingegen gar keine Abscheidung mehr möglich. Stickstoffhaltige Liganden verschieben hingegen das Standardpotential deutlich in die negative Richtung. Jedoch nicht so weit, dass keine Abscheidung mehr stattfinden kann.

2.1.3.3.2. *Legierungskatalysatoren*

Die Verwendung von Platinlegierungssystemen aus z.B. PtCo, PtNi, PtFe oder PtCr bieten aufgrund ihrer höheren katalytischen Aktivität und Stabilität sowie geringeren Materialkosten eine weitere Möglichkeit, die Effizienz eines Brennstoffzellensystems zu steigern und die Kosten zu senken.^{77,78,79,80,81,82} Es wurde bereits viel Forschungsarbeit geleistet, um den genauen Einfluss der Legierungsbildung auf die Aktivität zu untersuchen. Es lässt sich jedoch keine allgemein gültige Aussage treffen.⁸³ Ein Problem bei der Bestimmung der Einflussfaktoren ist, dass die verwendeten Nanopartikel je nach Herstellungsverfahren und Trägermaterial in der Morphologie und Mikrostruktur variieren können und damit unterschiedliche Aktivitäten zeigen. Da die Legierungskatalysatoren auch nicht die gleiche Partikelgröße und Form haben wie oft zum Vergleich verwendete Pt/C Katalysatoren, ist ein direkter Aktivitätsvergleich aufgrund der Vielfalt der Einflussfaktoren nicht sinnvoll, um den Legierungseffekt zu untersuchen. Prinzipiell sind verschiedene Gründe möglich, welche zu einer Aktivitätssteigerung führen können. Unter sauren Bedingungen kann es zu einem Herauslösen des unedleren Übergangsmetalls kommen. Dies würde in einer Aufräuhung der Oberfläche und somit einer Erhöhung der elektrochemisch aktiven Fläche resultieren. Jedoch können entstehende Ionen die Polymerelektrolytmembran schädigen. Deshalb sollte ein selektives Entlegieren vor dem Brennstoffzelleneinbau in Betracht gezogen werden. Des Weiteren führt die Legierungsbildung aufgrund der in das Gitter eingebauten kleineren Übergangsmetalle zu einer Verringerung des Pt-Pt-Bindungsabstandes

(Verkleinerung der Elementarzelle) und einer Absenkung des d-Bandes von Platin weg vom Fermi-Niveau. Dies resultiert in einer Schwächung von Bindungen.^{84,85,86}

Stamenkovic et al.⁸³ präparierten im Ultrahochvakuum durch Sputtern und anschließendem Tempern Pt_3M Legierungssysteme ($M=Ni, Co, Fe, V, Ti$). Anschließend untersuchten sie den Effekt der Legierungsbildung auf die katalytische Aktivität. Sie stellten dabei fest, dass sich die Zusammensetzungen der Oberfläche und des bulk Materials direkt nach dem Sputtern nicht unterscheiden, wohingegen das Tempern in einer Oberflächenanreicherung von Platinatomen resultiert (siehe Abbildung 7).

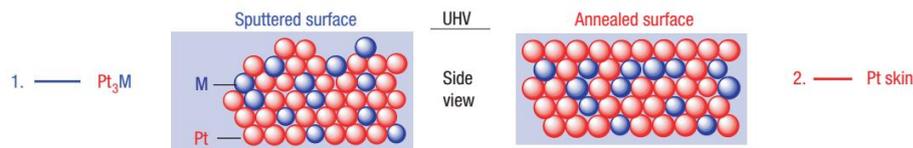


Abbildung 7: Zusammensetzung der Oberfläche und des bulk Materials nach dem Sputtern und nach dem Tempern

Des Weiteren stellten sie fest, dass sich das d-Band der getemperten Proben für alle Systeme unter dem der unbehandelten Probe befindet. In einem weiteren Schritt untersuchten Sie, ob es im Falle der gesputterten Proben bei elektrochemischen Messungen in 0,1 M $HClO_4$ zu einem Herauslösen der unedleren Komponente kommt. Das Ergebnis ist in Abbildung 8 dargestellt:

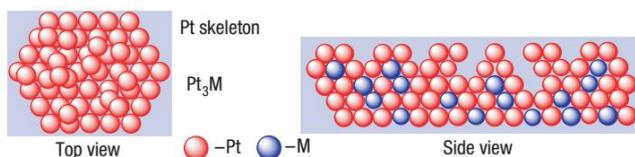


Abbildung 8: Oberfläche der gesputterten Probe nach den elektrochemischen Messungen in $HClO_4$

Sie stellten eine Korrosion des unedleren Übergangsmetalls aus der Oberfläche des Materials fest. Das bulk-Material bleibt hingegen in der Zusammensetzung unverändert. Die getemperten Proben gehen im Vergleich dazu unverändert aus den elektrochemischen Messungen hervor. Durch Messungen der OH-Bindungsstärke an den verschiedenen Oberflächen (getempert und selektiv entlegiert) stellten sie fest, dass die Bindungsstärke steigt, sobald das d-Band in Richtung Fermi-Niveau angehoben wird. Die Legierungsmaterialien zeigten auch im Vergleich zu purem Platin eine erhöhte Stabilität. Alle Ihre Ergebnisse haben Sie in dem in Abbildung 9 dargestellten Volcano Plot zusammengefasst. Der Trend war hierbei sowohl für die getemperten als auch für die selektiv entlegierten Oberflächen identisch.

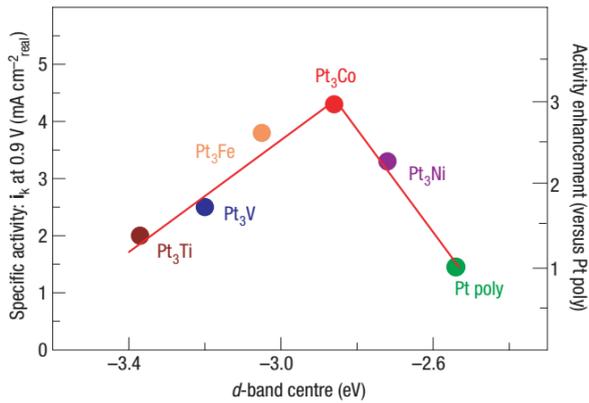


Abbildung 9: Volcano Plot verschiedener Platin-Legierungssysteme

Gute Katalysatoren für die ORR stellen einen Kompromiss zwischen einer ausreichend starken Adsorptionsenergie für O_2 und entsprechenden Reaktionszwischenprodukten (O_2^- , O_2^{2-} , H_2O_2 usw.) und einer möglichst geringen Bedeckung mit an der Reaktion nicht beteiligten Ionen dar. Im Falle von reinem Platin befindet sich das d-Band zu nahe am Fermi-Niveau (vgl. Abbildung 9) und die Sauerstoffbindung ist zu stark. Es kommt zu einer Hemmung der ORR-Kinetik durch zu wenig freie Katalysatorplätze. Das d-Band von Pt₃Ti oder Pt₃V hingegen ist zu weit vom Fermi-Niveau entfernt, was in einer schwachen Bindung zu sauerstoffhaltigen Produkten resultiert. Die Reaktionsrate ist zu langsam und bei einem mehrstufigen Reaktionsprozess kann es möglich sein, dass Zwischenprodukte der ORR wegdiffundieren, bevor die Reaktion abgeschlossen ist.

An der Spitze des in Abbildung 9 dargestellten Volcano Plots befindet sich Pt₃Co. Genau aus diesem Grund wurde dieses Legierungssystem im Rahmen der Arbeit ausgewählt. Abbildung 10 zeigt das thermodynamische Phasendiagramm des Pt-Co-Systems.

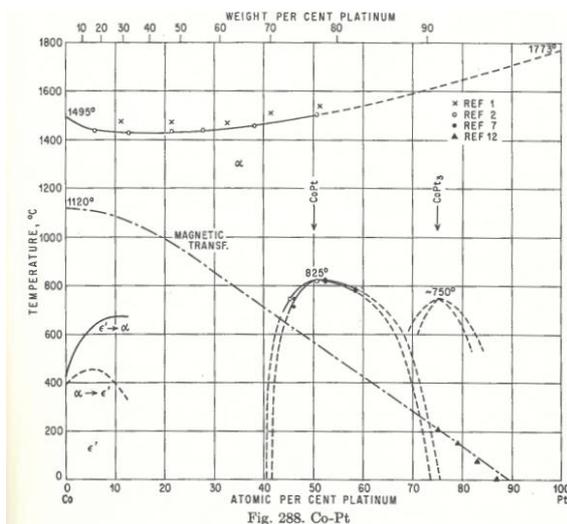


Abbildung 10: Phasendiagramm von Co-Pt⁸⁷

Das Phasendiagramm zeigt zwei Bereiche geordneter Überstrukturen: PtCo (tetragonal) und Pt₃Co (kubisch). Kobaltreiche Legierungen zeigen hingegen keinen geordneten Bereich. PtCo bildet sich hierbei unter 825°C und kristallisiert im CuAu Typ ($L1_0$). Im Bereich platinreicher Legierungen bildet sich unter 750°C die Hochtemperaturphase Pt₃Co, welche eine Überstrukturphase des Cu₃Au Typs ($L1_2$) darstellt.⁸⁷

In der Literatur werden verschiedene Ansätze zur Herstellung von Pt/Co-Elektroden verfolgt. Die elektrochemische Herstellung bietet auch hier die Vorteile einer direkten Deposition des Katalysatormaterials im Dreiphasenbereich. Des Weiteren lässt sich die Zusammensetzung, Partikelgröße sowie Morphologie des Legierungssystems durch Einstellung der Prozessparameter gezielt beeinflussen.

Chaisubanan et al.⁸⁸ untersuchten den Einfluss anodischer Pulse auf die Pulsabscheidung von Pt/Co Legierungssystemen. Hierzu stellten Sie Katalysator-Nanopartikel auf einer hydrophilen/hydrophoben Doppel-MPL mit einem Elektrolyten auf Basis von $\text{H}_2\text{PtCl}_6/\text{CoSO}_4$ her. Die Verwendung von anodischen Pulsen besitzt hierbei keinen signifikanten Einfluss auf Menge, Morphologie sowie die Zusammensetzung der Niederschläge. Sie stellten im Bereich von 50 – 200 mA/cm^2 keine Korrosion des weniger noblen Kobalts fest.

Ebenfalls auf einer hydrophilen/hydrophoben mit Nafion beschichteten Doppel-MPL stellten Woo et al.⁸⁹ Pt/Co-Nanopartikel mittels galvanischer Pulsabscheidung aus einem Elektrolyten auf Basis von $\text{K}_2\text{PtCl}_4/\text{CoCl}_2$ her. Sie stellten fest, dass die Zusammensetzung des Katalysatormaterials durch die Co^{2+} Konzentration im Elektrolyten gesteuert werden kann und Pt_3Co die höchste katalytische Aktivität aufweist.

Saejeng et al.⁹⁰ stellten Katalysator-Nanopartikel ebenfalls auf einer Doppel-MPL mittels eines Elektrolyten auf Basis von $\text{H}_2\text{PtCl}_6/\text{CoSO}_4$ durch Gleich- und Pulsstrom-Abscheidung her. In beiden Verfahren resultiert die Verwendung der Legierungssysteme in einer höheren katalytischen Aktivität im Vergleich zu reinem Platin. Die Verwendung von Pulsstrom zur galvanischen Abscheidung führt zu einer deutlich geringeren Partikelgröße. In den REM-Bildern ist jedoch keine ganz homogene Abscheidung zu erkennen. Bei der Verwendung beider Verfahren gibt es Stellen der MPL, welche nicht mit Katalysatorpartikeln bedeckt sind. Des Weiteren untersuchte die Gruppe den Einfluss der Prozess- und Elektrolytparameter während der Pulsstromabscheidung. Sie stellten fest, dass die Zusammensetzung des Katalysatormaterials nur wenig von den Pulsparametern beeinflusst wird. Dafür weist sie aber eine starke Abhängigkeit von den Elektrolytparametern auf.

Verschiedene elektrochemisch hergestellte $\text{Pt}_{100-x}\text{Co}_x$ Legierungssysteme wurden von Moffat et al.⁹¹ hinsichtlich ihrer Aktivität für die ORR im Vergleich zu elektrochemisch hergestellten reinen Pt-Partikeln und mechanisch poliertem polykristallinen Platin untersucht. Messungen an der rotierenden Scheibenelektrode zur Bestimmung der ORR Aktivität zeigten im Vergleich zu reinem Platin im Bereich von $x = 25-35$ eine Zunahme der katalytischen Aktivität um den Faktor 1,9 bis 2,7. Durch selektives Entlegieren Co-reicher Systeme ($x=75$) erreichten sie sogar eine Steigerung um den Faktor 3.

Auch von anderen Gruppen wurde das selektive Entlegieren der Oberfläche (Dealloying) zur Herstellung sogenannter Kern-Schalen-Partikel untersucht. Durch selektives Entfernen der unedlen Komponente aus der Oberfläche einer Platin-Legierung wird eine Art Platin-Schale auf einem bulk-Material aus Platin und der Legierungskomponente gebildet.^{92,93} Die Entfernung der unedleren Komponente kann hierbei sowohl durch chemische als auch elektrochemische Methoden erfolgen. Die wohlpräparierte Einkristalloberfläche $\text{Pt}_{75}\text{Ni}_{25}(111)$ zeigt die bisher höchste gemessene katalytische Aktivität für die ORR.⁷⁷ Für eine Umsetzung in die Brennstoffzellentechnologie bedarf es aber weitaus weniger aufwändig präparativer Methoden. Für die Herstellung von entlegierten Katalysatorsystemen sollten die beiden Legierungspartner

miteinander mischbar sein. Je nach Geschwindigkeit des Auflösungsprozesses der unedleren Komponente und der Oberflächendiffusionsgeschwindigkeit der Platinatome kann die Korrosion unterschiedlich tief in das bulk-Material erfolgen. Somit lässt sich die Dicke der verbleibenden Platinschicht sowie die Porosität durch die Bedingungen der Entlegierung einstellen.⁹² Die Auflösungs- sowie die Oberflächendiffusionsrate sind hierbei von einer Vielzahl von Parametern abhängig. In erster Linie beeinflusst die Partikelgröße⁹³ den Prozess. Aber auch die Prozessparameter haben einen entsprechenden Einfluss.

Um die Kern-Schalen-Partikel in ein Brennstoffzellensystem einbauen zu können, wurde in der Literatur z.B. ein Verfahren zur in-situ Entlegierung entwickelt.^{94,95} Hierbei werden die mit Precursormaterial beschichteten Gasdiffusionselektroden zu einer MEA verbaut und anschließend entlegiert. Der letzte Schritt umfasst die Reinigung der Membran von Ionen der unedleren Komponente (in diesem Fall Cu). Da sich die reine Platinschicht im Falle der Kern-Schalen-Partikel auf der Legierungsphase mit deutlich verringertem Pt-Pt-Atomabstand befindet, kommt es auch in der reinen Platinschicht zu einer unnatürlichen Verkürzung des Pt-Atomabstandes. Dies resultiert in einer Gitterverspannung. Somit können für eine Aktivitätssteigerung die gleichen Effekte zum Tragen kommen, wie es bereits am Anfang des Kapitels diskutiert wurde.⁹²

2.1.3.3.3. *Exposition bestimmter Kristallflächen*

Es ist allgemein bekannt, dass verschiedene Nanokristallformen des Platins für bestimmte Reaktionen eine unterschiedliche Aktivität und Selektivität sowie Stabilität besitzen. So bietet die Exposition bestimmter Kristallflächen eine weitere Möglichkeit, Katalysatormaterial einzusparen und somit die Kosten der Katalysatorschicht zu reduzieren.

Platin besitzt eine flächenzentrierte Struktur (fcc). Unter thermodynamischer Kontrolle werden sphärische Partikel, bestehend aus niedrig induzierten Flächen wie Pt{100} oder Pt{111}, erhalten. Es gibt viele Untersuchungen zur katalytischen Aktivität der verschiedenen kristallographischen Ebenen, die aufzeigen, dass es sich bei der ORR an Platin um eine struktursensitive und vom Elektrolyten abhängige Reaktion handelt.⁸² Hierbei zeigt die Pt {100} Oberfläche in H₂SO₄ eine höhere Aktivität als die Pt{111} Fläche. Der Grund für diesen Effekt ist hauptsächlich die unterschiedlich starke Adsorption des inhibierenden Bisulfat-Anions.⁹⁶ Wird hingegen HClO₄ als Elektrolyt verwendet, steigt die katalytische Aktivität in der Reihenfolge: Pt{110}>Pt{111}>Pt{100}. Verantwortlich hierfür ist zum einen die Wechselwirkung der unterschiedlichen Flächen mit O₂ sowie eine unterschiedliche Adsorptionsstärke für OH. Die verschiedenen Adsorptionsstärken bestimmter Kristallebenen können zur Liganden kontrollierten Synthese von vorzugsorientierten Nanokristallen verwendet werden. Hierbei werden die Oberflächenenergien einzelner Flächen und damit ihr Wachstum durch Adsorption des Liganden verändert.

Neben den thermodynamisch begünstigten Flächen weisen beim Platin jedoch vor allem unkonventionelle Nanokristalle bestehend aus hochinduzierter Flächen außergewöhnliche katalytische Eigenschaften und Stabilitäten auf. Durch ihre hohe Oberflächenenergie ist jedoch die Synthese solcher Systeme erschwert. Um ein Minimum in der Gesamtoberflächenenergie zu erreichen, wachsen die Atome aus thermodynamischer Sicht zu Cuboktaedern mit {111} und {100} Flächen zusammen. Bei der Herstellung aus einer Lösung oder durch

Nachbehandlungsschritte kann sich durch Wechselwirkungen mit Reagenzien die Bildungsenergie bestimmter Ebenen ändern. Hierdurch können auch andere Kristallformen entstehen. Tian et al.⁹⁷ legten an auf Glaskohlenstoff abgeschiedene sphärische Pt-Partikel mit einem Durchmesser von 750 nm in H₂SO₄ und Ascorbinsäure Rechteckpulse an. Als Ergebnis erhielten sie tetrahexahedrale Nanopartikel. Hierbei handelt es sich um Tetraeder, auf dessen Seiten sechseckige Pyramiden sitzen und welche von {730}, {210} und {520} Flächen begrenzt sind (Abbildung 11).

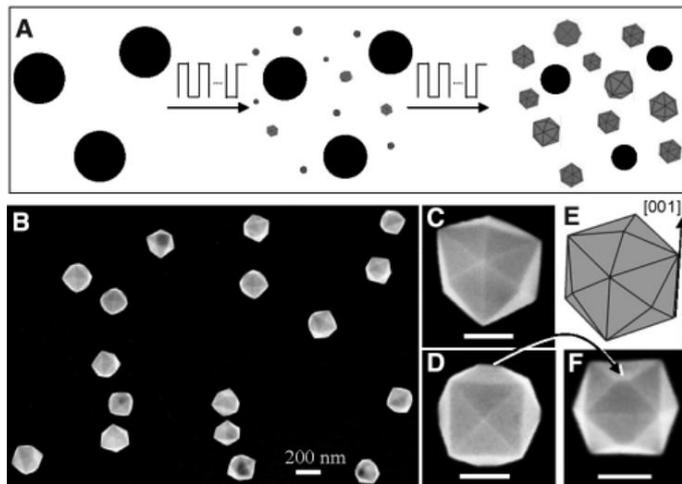


Abbildung 11: Schema des Syntheseverfahrens und der Struktur der THH-Nanopartikel

Die Form entsteht hierbei durch die Adsorption und Desorption von Sauerstoff während der Rechteckpulse. Aufgrund dessen, dass die hochinduzierten Flächen eine Vielzahl von Ecken- und Kantenplätze besitzen, welche stabile Pt-O Bindungen eingehen, werden diese geschützt. Die Größe der THH-Partikel und deren Reinheit werden durch die Anzahl der angelegten Rechteckpulse bestimmt. Die hergestellten THH-Nanopartikel zeigen eine außergewöhnliche spezifische Aktivität (pro Oberflächeneinheit) und eine extreme Stabilität. Die Aktivität bei der Oxidation von Ethanol liegt 200% höher als bei kommerziellen Pt/C Katalysatoren. Das Problem jedoch ist, dass aufgrund der großen Partikelgröße die massenspezifische Aktivität sehr gering ist. Des Weiteren sind die Partikel auf Glaskohlenstoff hergestellt, was eine potentielle Anwendung einschränkt.

Um den Anforderungen einer potentiellen Anwendung näher zu kommen, wurden von der Gruppe durch eine Formumwandlung von kubischen Partikeln THH-Partikel mit einer Größe von 10 nm hergestellt.⁹⁸ Um eine Agglomeration zu verhindern, positionierten sie hierbei kubische Platin-Nanopartikel auf Kohlenstoff-Nanoröhrchen. Durch das anschließende Anlegen von Rechteckpulsen erhielten Sie THH-Nanopartikel. Eine Formumwandlung ist jedoch nur auf dem entsprechenden Trägermaterial mit einer geringen Platin-Beladung und mit kubischen Partikeln als Ausgangsmaterial möglich.

In einer weiteren Arbeit stellte die Gruppe Platin-Nanopartikel mit hochinduzierten Flächen mit Größen zwischen 2 nm und 10 nm auf Kohlenstoffpartikeln her.⁹⁹

Des Weiteren stellte die Gruppe Palladium¹⁰⁰ und Platin-Nanostäbchen¹⁰¹ bestehend aus hochinduzierten Flächen auf Glaskohlenstoff her. Hierbei ist die Synthese ähnlich der der THH-Nanopartikel. Der einzige Unterschied ist, dass das Glaskohlenstoffplättchen vor der Anlegung der Rechteckpulse 3 – 5 h der Luft ausgesetzt ist. Aufgrund der resultierenden geringeren

Aktivität der Oberfläche und dadurch schwierigeren Kristallbildung erhielten Sie statt THH-Nanopartikel Platin-Nanostäbchen (siehe Abbildung 12).

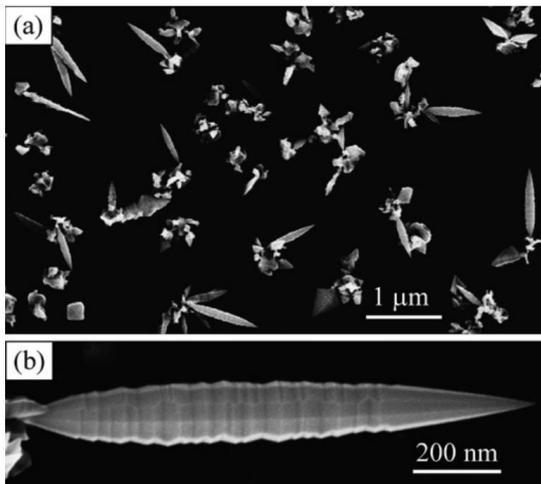


Abbildung 12: REM-Bilder der Platin-Nanostäbchen hergestellt auf Glaskohlenstoff

Wie auf dem REM-Bild in Abbildung 12 a) zu sehen, erhielten Sie neben den Platin-Nanostäbchen weitere undefinierte Strukturen.

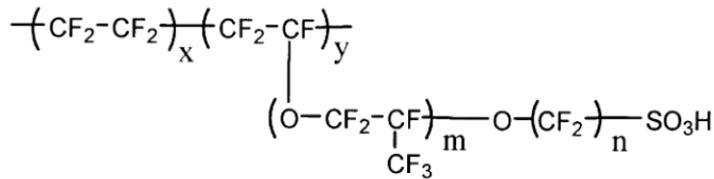
Die Gruppe um Shi-Gang Sun stellten somit unterschiedliche Platin-Nanopartikel bestehend aus hochinduzierten Flächen her. Als Elektrolytsystem zur Herstellung der sphärischen Ausgangspartikel verwendeten Sie jedoch ausschließlich Elektrolyte auf Basis der Hexachloroplatinsäure. Aufgrund der freien Chlorid-Ionen könnte dies die katalytische Aktivität einschränken. Zudem stellten Sie noch keine Platin-Nanopartikel mit hochinduzierten Flächen direkt auf einer Gasdiffusionselektrode für eine Brennstoffzellenanwendung her.

2.1.3.4. Membran

Die Hauptaufgaben der Membran in der PEM-Brennstoffzelle ist es, Protonen von der Anode zur Kathode zu transportieren und die Reaktionsräume zu separieren. Meist werden hierfür perfluorierte, sulfonsäurefunktionalisierte Polymermembrane (PFSA membranes) verwendet. Ursprünglich wurde diese Art der Membran von der Firma DuPont unter dem Handelsnamen Nafion[®] entwickelt. Unterschiedliche Hersteller bieten verschiedene Variationen an, welche prinzipiell alle aus drei Bereichen bestehen:

1. Ein Polytertrafluorethylen (PTFE) ähnliches Rückgrat
2. $-O - CF_2 - CF - O - CF_2 -$ Seitenketten, welche das Rückgrat mit dem dritten Bereich verbinden und
3. Ionencluster bestehend aus Sulfonsäuregruppen.

Die Primärstruktur von PFSA Membranen verschiedener Hersteller ist in Abbildung 13 dargestellt.



Nafion [®] 117	$m \geq 1, n=2, x=5-13.5, y=1000$
Flemion [®]	$m=0, 1; n=1-5$
Aciplex [®]	$m=0, 3; n=2-5, x=1.5-14$
Dow membrane	$m=0, n=2, x=3.6-10$

Abbildung 13: Primärstruktur verschiedener PFSA Membrane¹⁰²

Es ist bei allen Hersteller immer derselbe prinzipielle Aufbau zu erkennen. Lediglich eine Variation in der Länge der Seitenketten und des Rückgrats sowie in der Anzahl der Sulfonsäuregruppen unterscheidet die Membrane.

Die Protonenleitfähigkeit dieses Membrantyps ist nur bei ausreichendem Wassergehalt gegeben. Die Wassermoleküle werden von dem hydrophoben Rückgrat abgestoßen und wandern zu den hydrophilen Sulfonsäuregruppen. Es bilden sich wassergefüllte Kanäle und die Membran quillt auf. Anschließend werden die Protonen dieser Ionencluster durch Anbindung an die Wassermoleküle mobil und wandern so in einem Grotthus Mechanismus ähnlichen Vorgang zwischen den Sulfonsäuregruppen.¹⁰³

PFSA Membranen besitzen aufgrund des PTFE Rückgrats eine hohe mechanische Stabilität und sind chemisch sowohl in oxidativer als auch in reduktiver Umgebung beständig. Des Weiteren besitzen Sie eine hohe Protonenleitfähigkeit, die je nach Anzahl der Sulfonsäuregruppen, Temperatur und Druck variieren kann.¹⁰³

Neben den Vorteilen weisen die momentan verwendeten Membransysteme auch einige Nachteile auf. Die Materialkosten sind relativ hoch und die Anwendung ist auf einen geringen Temperaturbereich beschränkt. So sinkt die Protonenleitfähigkeit von Nafion bei einer Temperatursteigerung von 60 °C auf 80 °C um ein zehnfaches.¹⁰² Dem hingegen steigt mit einer Temperaturerhöhung die Reaktionsrate der Brennstoffzellenreaktion deutlich. Probleme, die im Zuge einer Katalysatorvergiftung (z.B. mit CO) oder Überschwemmung der Katalysatorschicht entstehen, werden minimiert.¹⁰³

Neben dem Austrocknen der Membran und damit verminderten Protonenleitfähigkeit bei höheren Temperaturen setzt die PFSA Membran bei Temperaturen über 150 °C toxische und korrosive Gase frei. Dies muss vor allem bei möglichen Unfällen sowie dem Recycling der Materialien berücksichtigt werden.¹⁰³

Im Rahmen der Arbeit wurden Nafion-Membrane der Firma Du Pont verwendet. Bei der Nomenklatur der verschiedenen Typen handelt es sich um eine dreistellige Zahl. Hierbei ergeben die ersten beiden Zahlen multipliziert mit 1000 das Äquivalentgewicht (in g Nafion pro Mol Sulfonsäuregruppen). Die letzte Zahl gibt die Dicke in mil (milli-inch) an.

2.2. GALVANISCHE ABSCHIEDUNG

Eine elektrochemische Abscheidung kann sowohl unter Konstanthaltung des Stroms (galvanostatisch) als auch der Spannung (potentiostatisch) erfolgen. Im Falle der galvanostatischen Abscheidung wird der geflossene Strom vorgegeben und die dazugehörige Spannung stellt sich ein. Unter potentiostatischen Bedingungen wird die Potentialdifferenz zwischen Kathode und einer Bezugs elektrode festgelegt und die geflossene Strommenge passt sich an.

In Rahmen dieser Arbeit wurde die galvanische Abscheidung zur Herstellung von Katalysator-Nanopartikel auf Gasdiffusionselektroden verwendet. Die für dieses Verfahren notwendigen meist wässrige Elektrolyte enthalten das abzuscheidende Metall als Salz oder als lösliche Anode und besitzen eine gute Leitfähigkeit. Wird nun durch einen von außen aufgezwungenen Potentialunterschied das elektrochemische Potential zwischen Anode und Kathode aus dem Gleichgewicht gebracht, kommt es zu einem Stromfluss im Elektrolyten. Unter der Einwirkung des elektrischen Stroms wandern die Ionen im Elektrolyten zu den Elektroden. Es kommt zur Metallabscheidung an der Kathode und zur Sauerstoffentwicklung oder Oxidation anderer Anionen an der Anode.¹⁰⁴ Abhängig von dem stattfindenden Anodenprozess unterscheidet man die galvanische Abscheidung in eine mit löslicher oder unlöslicher Anode. Im Falle einer unlöslichen Anode stellt die Oxidation des Lösemittels (meist Wasser zu Sauerstoff) den dominierenden Anodenprozess dar.

Neben der Metallreduktion sind auch weitere Kathodenprozesse wie z.B. die Reduktion von Wasser zu Wasserstoff möglich. Die Menge an Strom, welche zur kathodischen Metallreduktion verwendet wird, ist hierbei als kathodische Stromausbeute definiert.

Die elektrochemische Gesamtreaktion setzt sich aus dem Stofftransport im Elektrolyten und den Elektrodenprozessen zusammen. Grundsätzlich wird die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion durch den langsamsten Schritt bestimmt. Der Stofftransport kann auf drei verschiedene Arten erfolgen. Die Migration als Bewegung von geladenen Teilchen in einem elektrischen Felde, die Diffusion aufgrund eines Konzentrationsgradienten und durch freie sowie erzwungene Konvektion (durch Wärmegradienten oder Elektrolytbewegung).

Die an der Kathode umgesetzte Stoffmenge n ist hierbei nach dem 1. Faraday'schen Gesetz der durch den Elektrolyten geflossenen Ladung Q proportional:

$$n \sim Q \quad (12)$$

Entsprechend wird an der Anode die gleiche Ladungsmenge umgesetzt wie an der Kathode.

Nach dem 2. Faraday'schen Gesetz werden zur Abscheidung von einem Mol eines Stoffes ein ganzzahliges vielfaches der Faradaykonstante F benötigt ($F = e \cdot N_A = 96,487 \text{ C}$):

$$Q = I \cdot t = n \cdot z \cdot F \quad (13)$$

I ist hierbei die Stromstärke, t die Zeit und z die Anzahl der übertragenen Elektronen.

Durch die Stromlinienverteilung zwischen den Elektroden wird die Schichtdickenverteilung des Niederschlages bestimmt. Entscheidend für eine homogene Verteilung sind die Geometrie und Morphologie der Elektroden sowie deren Anordnung zueinander. Ohne den Einsatz zusätzlicher Hilfsanoden und Elektrolytzusätze konzentrieren sich im Falle planarer Elektroden die

Stromlinien vor allem an den Ecken und Rändern, was dort in einer erhöhten Metallabscheidung resultiert.

2.2.1. ABSCHIEDUNG MIT GLEICHSTROM

Im einfachsten Fall wird zur galvanischen Abscheidung ein konstanter kathodischer Strom verwendet. Hierbei nähert sich unter Stromfluss die Konzentration der Kationen gemäß Abbildung 14 mit zunehmendem Kathodenabstand der Konzentration des bulk Elektrolyten an. Die Neigung des Konzentrationsgradienten in der Nähe der Kathodenoberfläche ist hierbei abhängig von der angelegten Stromdichte.

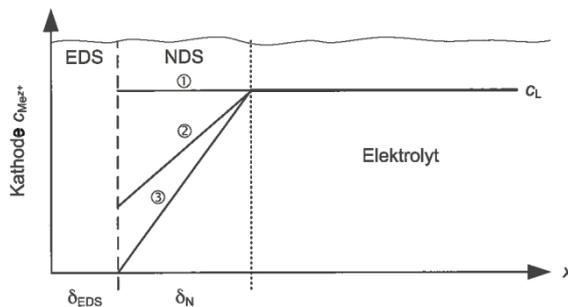


Abb. 5.5b: Veranschaulichung des Konzentrationsverlaufs in der NERNST'schen Diffusionsschicht
 ①: ohne Strom ($c_K = c_L$)
 ②: bei kleinen Strömen ($c_K < c_L$)
 ③: im Grenzstrombereich ($c_K = 0$)

Abbildung 14: Konzentrationsprofil der Metallionen während der Gleichstromabscheidung¹⁰⁵

Durch Konvektion, Migration sowie Diffusion gelangen die Metallionen zunächst in die Nähe der Kathode. In der Elektrodennähe (der Nernst'schen Diffusionsschicht δ_N , NDS Abbildung 14) herrscht praktisch keine Konvektion mehr und das Metallion kann ausschließlich über Diffusionsprozesse wandern. Zwischen der Nernst'schen Diffusionsschicht und der Elektrodenoberfläche befindet sich zusätzlich noch die Helmholtz'sche Doppelschicht δ_{EDS} . In dieser Schicht sind die Ionen noch unbeweglicher als in der Diffusionsschicht (Diffusionsüberspannung) und es resultiert die Durchtrittsüberspannung. Die elektrolytische Doppelschicht entsteht in Folge einer Ansammlung von Elektronen und Metallkationen an der Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt und gleicht einem Plattenkondensator. Zur Beschreibung dieser Grenzfläche werden basierend auf umfangreichen Untersuchungen drei Modellvorstellungen beschrieben: Das Helmholtz-Perrin-Modell, das Gouy-Chapman-Modell sowie das Stern-Graham-Modell. Für eine ausführliche Beschreibung der Modelle darf hierbei auf die weiterführende Literatur verwiesen werden.^{105,106}

Die Grenzstromdichte eines Systems hängt von der Zusammensetzung und den Transporteigenschaften des Elektrolyten sowie den hydrodynamischen Bedingungen ab. Im Falle eines schnellen und reversiblen Elektronenübergangs ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Reaktion im Bereich der Grenzstromdichte die Diffusion. Man spricht dann von Diffusionsgrenzstrom.

In diesem Fall lässt sich die Grenzstromdichte über das 1. Fick'sche Gesetz ableiten und ist wie folgt definiert:¹⁰⁷

$$i_{gr} = z \cdot F \cdot D \cdot \frac{c_0}{\delta_N} \quad (14)$$

Hierbei ist z die Anzahl der Elektronen, F die Faradaykonstante, D der Diffusionskoeffizient, c_0 die Metallionenkonzentration im bulk Elektrolyten und δ_N die Dicke der Nernst'schen Diffusionsschicht.

Ist die Grenzstromdichte erreicht, wird jedes sich an der Kathode befindliche Metallion unmittelbar reduziert (siehe Abbildung 14). Eine weitere Erhöhung der Stromdichte führt zu Nebenreaktionen wie der Wasserstoffentwicklung. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt stellt somit der diffusionsbedingte Antransport der Ionen aus dem Inneren des Elektrolyten dar.

In Gleichung (14) ist zu erkennen, dass sich durch Variation der Abscheidebedingungen die Diffusionsgrenzstromdichte beeinflussen lässt. Elektrolytbewegung resultiert aufgrund der Verringerung der Nernst'schen Diffusionsschicht in einer Verkürzung von Diffusionswegen. Die Temperatur des Elektrolyten hängt hingegen mit dem Diffusionskoeffizienten zusammen.

Die Abscheidebedingungen haben nicht nur einen Einfluss auf die limitierende Grenzstromdichte der Abscheidung, sondern auch auf deren Überspannung. Diese besitzt Ihrerseits einen entscheidenden Einfluss auf die Keimbildungs- und Wachstumsprozesse der Niederschläge (siehe Kapitel 2.2.2.). Als Überspannung wird hierbei die Differenz der Versuchselektrode unter Stromfluss und deren Ruhepotential bezeichnet. Die Gesamtüberspannung des Systems ergibt sich aus der Summe der Konzentrationsüberspannung η_c , der Durchtrittsüberspannung η_d , der Diffusionsüberspannung η_D , der Kristallisationsüberspannung η_K , der Widerstandüberspannung η_W und der Reaktionsüberspannung η_R :

$$\eta_{ges} = \eta_c + \eta_d + \eta_D + \eta_K + \eta_W + \eta_R \quad (15)$$

Durch Variation der Abscheide- und Prozessparameter lassen sich die Teil- und damit auch die Gesamtüberspannung gezielt beeinflussen. Für eine hohe Nukleationsrate sollte die Gesamtüberspannung des Systems hoch sein, wobei den entscheidenden Einfluss hierbei in der Regel die Diffusions- und Durchtrittsüberspannungen besitzen. Die Durchtrittsüberspannung beschreibt hierbei den Übergang der Metallionen durch die elektrolytische Doppelschicht. Vor allem für die Beschreibung der Elektrokristallisation ist diese Überspannung wichtig.¹⁰⁵

Eine Übersicht des Einflusses verschiedener Elektrolyt- bzw. Prozessparameter auf die Morphologie der galvanischen Niederschläge ist in Abbildung 15 dargestellt:

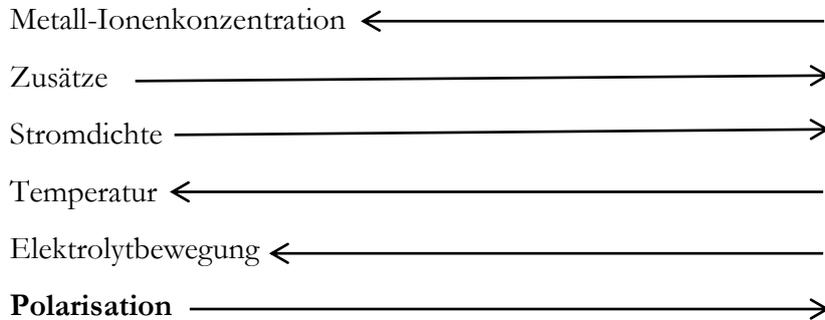
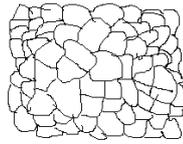
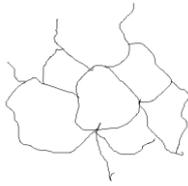


Abbildung 15: Zusammenhang zwischen Abscheidebedingungen und Überspannung

Eine Verringerung der Elektrolyttemperatur führt zu einer Erhöhung aller Polarisationsarten, was in feinkörnigeren Niederschlägen resultiert. Zudem wird die Adsorption und somit die Wirksamkeit von Inhibitoren erhöht sowie der Konzentrationsgradient vor der Kathodenoberfläche aufgrund der langsameren Ionenbewegung gesenkt. Eine Steigerung der Stromdichte führt aufgrund der Reduktion der Metallionenkonzentration an der Kathodenoberfläche (vgl. Abbildung 14) zu einer Erhöhung der Konzentrationsüberspannung. Des Weiteren kommt es zu einer lokalen Senkung des pH-Wertes unmittelbar an der Kathode und einer besseren Haftung von ad-Atomen, was in einer geminderten Oberflächendiffusionsgeschwindigkeit resultiert. Eine Erhöhung der Stromdichte geht jedoch vor allem einher mit einer Erhöhung der Feldstärke in der Doppelschicht. Die an der Kathode befindlichen Metallionen werden an ihrer Auftreffstelle sofort reduziert.

Weitere Einflüsse auf die Keimbildungsrate besitzen die Kristallstruktur des Kathodenmaterials und des abzuscheidenden Metalls sowie auf der Kathodenoberfläche adsorbierte Fremdatome. Bei sehr dünnen Schichten bzw. Nanopartikel nehmen diese meist die Orientierung des Substrates an. Ein feinkristallines Substrat führt somit zu feinkristallinen Schichten. Erst durch das Abscheiden dickerer Schichten setzt sich die Eigenstruktur schließlich durch.¹⁰⁵ Die Wachstumsprozesse an der Grenzfläche Kathode/Schicht lassen sich unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Bindungskräfte zwischen den Atomen einer Schicht und denen mit dem Substrat durch drei Modellvorstellungen beschreiben: Dem Volmer-Weber-Modell, dem Frank-van-der-Merwe Modell und dem Stranski-Krastanov-Modell. Auch hier soll für eine detaillierte Modellbeschreibung auf weiterführende Literatur verwiesen werden.¹⁰⁵

2.2.2. ELEKTROKRISTALLISATION

Abbildung 16 zeigt die kinetische Betrachtung der Keimbildung und des Keimwachstums nach der klassischen Keimbildungstheorie für die Kondensation aus der Gasphase oder die Erstarrung einer Schmelze:

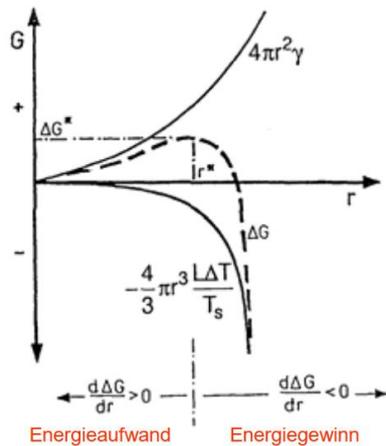


Abbildung 16: Betrachtung der Keimbildung und des Keimwachstums nach der klassischen Keimbildungstheorie¹⁰⁷

Hierbei wird die Freie Keimbildungsenthalpie von der Volumenenergie $\Delta G_{\text{Volumen}}$ und der Grenzflächenenergie $\Delta G_{\text{Oberfläche}}$ bestimmt. Bei der Keimbildung bedeutet die Schaffung einer neuen Oberfläche zu Beginn ein Energieaufwand. Die Entstehung eines neuen Volumens geht hingegen mit einem Energiegewinn einher. Bis zum kritischen Keimradius r^* überwiegt der Energieaufwand. Hat der Keim hingegen diesen Radius erreicht, ist er stabil. Für einen feinkörnigen Niederschlag sollte der kritische Keimradius des Systems möglichst gering sein. Wachstumsfähige Keime müssen mindestens diesen Radius erreichen, wozu die Keimbildungsarbeit ΔG^* nötig ist.¹⁰⁷ Diese ist nach Volmer folgendermaßen definiert:¹⁰⁶

$$\Delta G^* = \frac{4\omega\sigma^3}{3} \frac{v_{II}^2}{(G_r - G_\infty)^2} \quad (16)$$

Hierbei ist ω ein geometrischer Faktor, σ die Oberflächenenergie, v_{II}^2 das Molvolumen, G_r das thermodynamische Potential des Kristallkeims und G_∞ das thermodynamische Potential eines unendlich großen Kristalls.

Die Keimbildungshäufigkeit ist wie folgt definiert:¹⁰⁶

$$J = C \cdot e^{-\frac{\Delta G^*}{kT}} \quad (17)$$

Hierbei ist C eine Konstante, k die Boltzmannkonstante und T die Temperatur.

Bei der klassischen Kristallisation sind neutrale Atome bereits in der flüssigen oder Gasphase vorgebildet. Im Falle der Elektrokristallisation müssen diese neutralen Teilchen hingegen erst aus solvatisierten Metallionen entstehen. Neben den Gitterkräften des Kristalls wirken elektrostatische Anziehungskräfte. Zusätzlich befinden sich weitere Ionen sowie neutrale Moleküle in der Elektrolytlösung, welche infolge von Inhibitionsprozesse die Elektrokristallisation deutlich stärker beeinflussen als die klassische Kristallisation.¹⁰⁶

Ist einem Elektrolyten kein Komplexbildner zugegeben, erfolgt die Abscheidung einfacher Salze aus ihrem Aquakomplex. Wie in Abbildung 17 zu sehen, gelangt das sich im Elektrolytinneren befindliche hydratisierte Metallion über Konvektion, Migration sowie Diffusion zu der an der Kathode befindlichen Nernst'schen Diffusionsschicht.

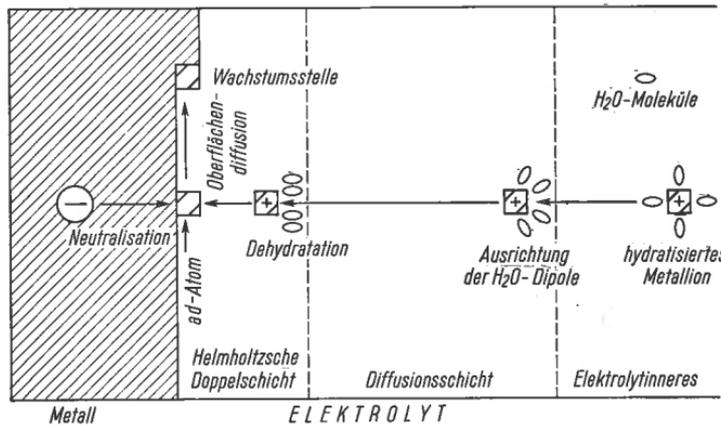


Abbildung 17: Schematische Darstellung der Metallabscheidung¹⁰⁴

Das Metallion tritt in die Diffusionsschicht ein, in welcher die Wanderungsgeschwindigkeit ausschließlich über Diffusionsprozesse bestimmt wird. Die Ausdehnung dieser Doppelschicht wird hauptsächlich von der Konvektion der Lösung beeinflusst. Die Stärke des elektrischen Feldes in der Diffusionsschicht reicht nicht aus, um die Metallionen von Ihrer Hydrathülle zu befreien. Es tritt lediglich eine Ausrichtung der Dipole ein. Von der diffusen Doppelschicht geht es anschließend in die starre Helmholtzsche Doppelschicht über, in welcher Feldstärken von bis zu 10^7 V/cm herrschen. Es resultiert eine Abstreifung der Hydrathülle. Die Energie, welche für diesen Schritt benötigt wird, variiert von Metall zu Metall und äußert sich in einer unterschiedlichen Durchtrittsüberspannung. Aufgrund der extremen Feldstärken tritt das Ion unmittelbar an der Auftreffstelle durch die Doppelschicht. Es wird neutralisiert und von der Kathodenoberfläche adsorbiert (ad-Atom). Als neutrales ad-Atom kann es unabhängig von der Feldstärke über die Kathodenoberfläche diffundieren und an einer Wachstumsstelle in das Kristallgitter der Oberfläche eingebaut werden.¹⁰⁴

Direkt vor seinem Einbau muss das Teilchen einen Adsorptionsfilm an der Oberfläche der Kathode beiseiteschieben und bei seinem Einbau in das Metallgitter Sorbate verdrängen. Hierbei kann es sich um Wassermoleküle oder um Inhibitoren handeln.¹⁰⁶ Als Kristallisation bezeichnet man hierbei den Einbau des ad-Atoms in das Kristallgitter.

Dies kann entweder durch den Einbau in das vorhandene Kristallgitter des Substrats oder durch Keimbildung oder Keimwachstum der Schicht geschehen. Bei der Abscheidung auf fremdartigen Substraten ist hierbei ein Einbau nicht ohne weiteres möglich. In diesem Fall verläuft die Abscheidung in der Regel über Keimbildung und Keimwachstum. Die ad-Atome bilden Atomverbände, welche ab einer kritischen Größe auf dem Substrat abgeschieden werden. Dieser Vorgang wird als Nukleation bezeichnet.

Die Gesetzmäßigkeiten der allgemeinen Keimbildungstheorie dürfen unter Berücksichtigung bestimmter Einschränkungen auch für die Elektrokristallisation angewendet werden. Verwendet man in Gleichung (16) statt des thermodynamischen Potentials die elektrochemischen Potentiale der Ionen, erhält man:

$$\Delta G^* = \frac{4\omega\sigma^3v^2}{3n_i^2 \left[z_i F \eta + \Delta\mu_{Me^+} + RT \ln \frac{a'_{Me^+}}{a_{Me^+}} \right]^2} \quad (18)$$

Hierbei ist n_i die Molzahl, z_i die Wertigkeit und η die kathodische Metallüberspannung, welche aus der Differenz der Galvanispannungen bestimmt werden kann. Sie entspricht der Übersättigung $G_r - G_\infty$ der klassischen Keimbildungstheorie. Der zweite und dritte Summand in der Klammer (chemisches Potential und Aktivitäten der Metallionen an der Kathode und im Elektroyten) sind hierbei im Gleichgewicht vernachlässigbar. Nach Gleichung (18) resultiert eine hohe kathodische Überspannung in einer geringeren Keimbildungsarbeit, was nach Gleichung (17) mit einer höheren Keimbildungshäufigkeit zusammenhängt.¹⁰⁶

Prinzipiell handelt es sich bei der Keimbildung und dem Keimwachstum um konkurrierende Vorgänge, welche von einer Vielzahl von Faktoren beeinflusst werden können.¹⁰⁸¹⁰⁹ Für die Anwendung als Katalysatormaterial ist es wichtig, den Prozess der galvanischen Abscheidung so zu steuern, dass eine hohe Keimbildungsrate erreicht wird. Im Allgemeinen wird dies durch eine hohe Population an ad-Atomen, eine geringe Oberflächendiffusionsgeschwindigkeit und eine hohe Überspannung während der galvanischen Abscheidung erreicht. Die Belegung an ad-Atomen ist abhängig von der angelegten Stromdichte (hohe Stromdichte = hohe Population). Die Änderung der Oberflächendiffusionsgeschwindigkeit wird vor allem durch inhibierende Stoffe an der Oberfläche (sowie in geringerem Maße von der Temperatur) beeinflusst und kann daher nur schwer gesteuert werden. Da die Adsorption solcher Stoffe prinzipiell potentialabhängig ist, kann sie je nach angelegtem Strom die Oberflächendiffusionsgeschwindigkeit verändern.¹⁰⁸

Für die Bestimmung der Kristallisationsüberspannung wird ein konstanter Abstand $2x_0$ zwischen zwei Wachstumsstellen sowie eine ad-Atom Konzentration c_{ad}^0 an der Wachstumsstelle und c_{ad} zwischen den Wachstumsstellen angenommen. Das Maximum der ad-Atom Konzentration wird genau zwischen zwei Wachstumsstellen bei x_0 erreicht. Der Verlauf der ad-Atom Konzentration für verschiedene Oberflächendiffusionsgeschwindigkeiten ist in Abbildung 18 dargestellt (von 1-7 nimmt die Geschwindigkeit hierbei zu):¹⁰⁸

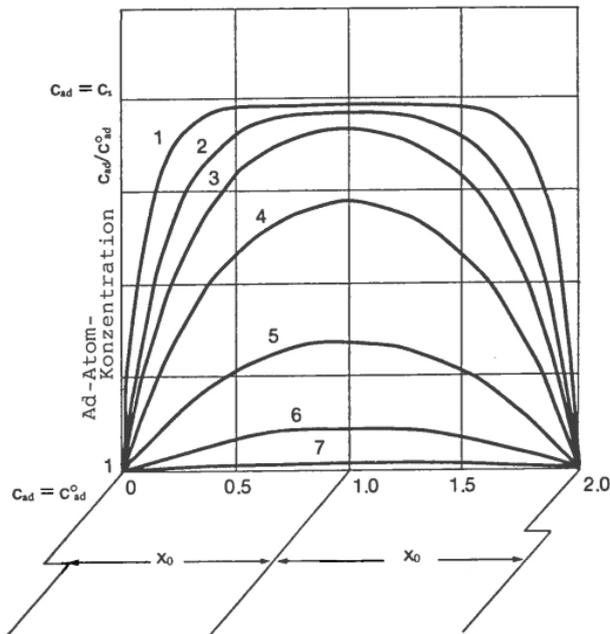


Abb. 3.1: Konzentrationsprofile der Ad-Atome
 Von 1 nach 7 nimmt die Geschwindigkeit der Oberflächendiffusion zu
 $2x_0$: Abstand zwischen zwei Wachstumsstufen
 c_{ad}^0 : Ad-Atom-Konzentration an einer Wachstumsstufe
 c_{ad} : Ad-Atom-Konzentration zwischen Wachstumsstufen
 c_s : Sättigungskonzentration der Ad-Atome zwischen Wachstumsstufen

Abbildung 18: Konzentrationsprofil der ad-Atome¹⁰⁸

Es ist eine deutliche Abhängigkeit der ad-Atom Konzentration von der Oberflächendiffusionsgeschwindigkeit zu erkennen. Das Konzentrationsverhältnis der ad-Atom Konzentrationen an der Wachstumsstelle und zwischen den Wachstumsstellen hängt über folgende Beziehung mit der Kristallisationsüberspannung zusammen:

$$\eta_k = \frac{RT}{ZF} \ln \frac{c_{ad}^0}{c_{ad}} \quad (19)$$

Je größer c_{ad} , desto negativer ist also die Kristallisationsüberspannung. Vergleicht man das Ganze mit Abbildung 18, erkennt man, dass eine hohe Kristallisationsüberspannung durch geringe Oberflächendiffusionsgeschwindigkeit erreicht wird.¹⁰⁸

Die Keimbildungsgeschwindigkeit wird durch folgende Gleichung ausgedrückt⁴¹:

$$v = k_1 \exp \left[\frac{-bs\varepsilon^2}{zekT\eta} \right] \quad (20)$$

Hierbei ist k_1 ein Proportionalitätsfaktor, b ein geometrischer Faktor, s die Fläche, welche von einem Atom benötigt wird, ε ist die spezifische Stufenenergie der Keime, k die Boltzmann Konstante, z die Ladung des Ions, e die Elementarladung, T die Temperatur und η die Überspannung, welche durch die Tafel- Gleichung definiert ist⁴¹:

$$\eta = \alpha + \beta \log i \quad (21)$$

Bei α und β handelt es sich um konstante Größen und i ist die Stromdichte. Es ist zu erkennen, dass eine Erhöhung der verwendeten Stromdichte in einer Zunahme der Überspannung resultiert. Diese führt nach Gleichung (20) zu einem Anstieg der Keimbildungswahrscheinlichkeit.

In jedem System wird sich ein Gleichgewicht zwischen Keimbildung und Keimwachstum einstellen. Der einzige Parameter, welcher sich von außen durch eine geeignete Wahl der Parameter gezielt beeinflussen lässt, ist hierbei die Überspannung.¹⁰⁸

2.2.3. ABSCHIEDUNG MIT PULSSTROM UND IHR EINFLUSS AUF DIE KRISTALLISATION

Bei der Verwendung von Pulsstrom zur galvanischen Abscheidung besteht die Möglichkeit, den Strom als nahezu jede beliebige Funktion der Zeit vorzugeben. Zum Einsatz kommen jedoch meist unipolare periodische Rechteckpulse, welche durch eine Pulspause voneinander getrennt sind (siehe Abbildung 19). Es können aber auch rampen-, sinus- oder trapezförmige Pulse verwendet werden.

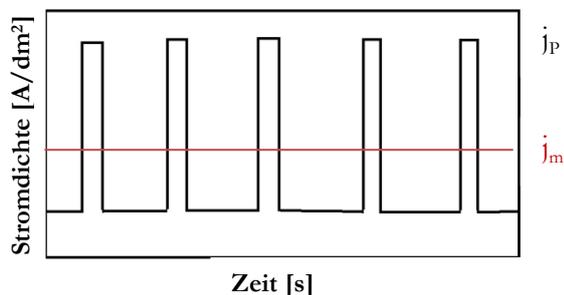


Abbildung 19: Strom als Funktion der Zeit bei der galvanischen Pulsabscheidung mit periodisch rechteckförmigen Strompulsen

In Abbildung 19 steht j_p für die maximale kathodische Pulsstromdichte und j_m für die mittlere Stromdichte. Diese entspricht dem Strom, welcher über die Zeit gemittelt geflossen ist und kann als Vergleich zur Gleichstromabscheidung verwendet werden:

$$j_m = j_p \cdot \frac{t_{on}}{t_{on} + t_{off}} \quad (22)$$

Das Verhältnis von Strompuls zur Strompause wird durch das Tastverhältnis („duty cycle“) definiert:

$$t_g = \frac{t_{on}}{t_{on} + t_{off}} \quad (23)$$

Infolge der periodischen Veränderung der Metallionen-Konzentration in der Kathodennähe wird bei der Pulsstromabscheidung, wie in Abbildung 20 zu sehen, die Nernst'sche Diffusionsschicht δ_N in zwei Diffusionsschichten aufgeteilt (δ_P und δ_S):

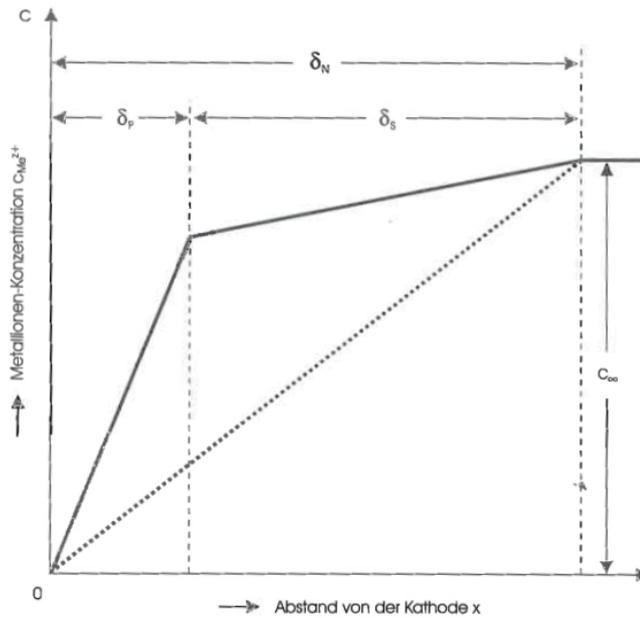


Abb. 5.6: Aufbau der Diffusionsschicht bei der Pulsstrom-Elektrolyse (δ_N : NERNSTSCHE Diffusionsschicht, δ_s : stationäre Diffusionsschicht, δ_p : pulsierende Diffusionsschicht im quasi-stationären Zustand) [4.22]

Abbildung 20: Konzentrationsprofil der galvanischen Pulsabscheidung gegen Pulsende¹⁰⁵

Direkt an der Kathode befindet sich die pulsierende Diffusionsschicht δ_p , dessen Ausdehnung von der Länge des Pulses abhängt und sich periodisch mit der Pulsfrequenz auf- und abbaut. Da bei kurzen Pulsen die Dicke dieser Schicht nicht ausreicht, um sich bis in Bereiche auszudehnen, wo Konvektion und Migration den Stofftransport bestimmen, existiert noch eine weitere stationäre Diffusionsschicht δ_s . Diese entspricht der Diffusionsschicht von der Gleichstromabscheidung. Die Verarmung der Metallionen in δ_p limitiert bei der Pulsabscheidung die Grenzstromdichte. Die mittlere Stromdichte wird hingegen von der Verarmung in der stationären Diffusionsschicht limitiert. Aufgrund des sehr hohen Konzentrationsgefälles in der pulsierenden Diffusionsschicht kann die Grenzstromdichte bei der Pulsabscheidung bis zum 10000 fachen der Grenzstromdichte der Gleichstromabscheidung betragen, ohne das Nebenreaktionen signifikant zunehmen.¹⁰⁸

Der Gesamtstrom bei der Pulsabscheidung setzt sich aus zwei Teilen zusammen: einem kapazitiven und einem faradayschen Anteil. Der kapazitive Anteil wird hierbei zum Auf- und Entladen der elektrolytischen Doppelschicht benötigt, wohingegen der faradaysche Anteil für die eigentliche Metallreduktion verantwortlich ist. Pulsdauern bzw. Pulspausen, welche kürzer sind als die Zeiten, welche zur Auf- und Entladung der Doppelschicht benötigt werden, sind zu vermeiden (siehe Abbildung 21). Ist dies nicht der Fall, tritt eine Konvergenz in Richtung Gleichstromabscheidung ein.^{105,109,108}

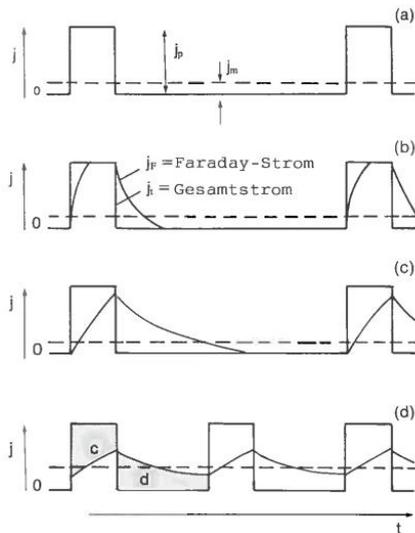


Abb. 4.2: Dämpfung des Faraday'schen Stroms
 (a) $t_c \ll T_{on}$; keine Dämpfung (idealer Fall)
 (b) $t_c < T_{on}$; geringe Dämpfung
 (c) $t_c > T_{on}$;
 (d) $t_c \gg T_{on}$ und $t_d \gg T_{off}$
 Bei (c) und (d) starke Dämpfung

Abbildung 21: Dämpfung des Faraday'schen Stroms aufgrund der Doppelschichtkapazität ¹⁰⁹

Die Verwendung bipolarer Pulse, bei denen der Strom sowohl anodisch wie auch kathodisch geschaltet ist, bietet eine weitere Möglichkeit, die Eigenschaften des Niederschlags gezielt zu beeinflussen. An Stellen, wo kathodisch aufgrund ungleichmäßiger Stromlinienverteilung zu viel Material abgeschieden wurde, kommt es während des anodischen Pulses zu einer Materialauflösung, was in einer verminderten Oberflächenrauigkeit resultiert. Es gilt hierbei zu berücksichtigen, dass vor allem sehr edle Metalle anodisch nur sehr schwer wieder aufgelöst werden können. Jedoch können unedlere Verunreinigungen oder Inhibitoren aus der Schicht während des anodisch geschalteten Pulses entfernt werden.

2.2.3.1. Einfluss der Pulsstromdichte auf die Keimbildung

Um den Einfluss der Pulsstromdichte auf die Keimbildungswahrscheinlichkeit zu untersuchen, gibt es zwei unterschiedliche Möglichkeiten. Zum einen kann die Pulsstromdichte unter Konstanthaltung der Pulsdauer und der mittleren Stromdichte untersucht werden (Abbildung 22 a) oder unter Konstanthaltung der Coulomb-Zahl je Puls und der mittleren Stromdichte (Abbildung 22 b):

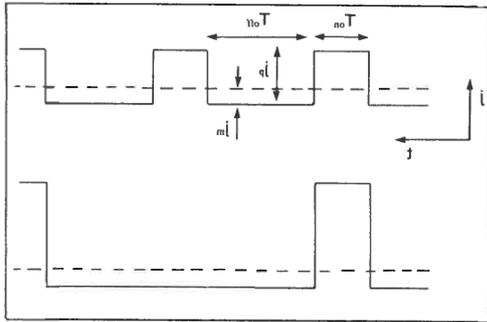


Abbildung 22: Schema zur Untersuchung des Einflusses einer Änderung der Pulsstromdichte¹⁰⁸

Bei der zweiten Möglichkeit treffen hierbei physikalisch betrachtet die gleiche Anzahl an Atomen mit unterschiedlicher Energie auf die Kathodenoberfläche.¹⁰⁸

Aufgrund der Relaxation der Metallionenkonzentration während der t_{off} Zeit und des starken Konzentrationsgefälles in der pulsierenden Diffusionsschicht liegt die limitierende Grenzstromdichte der Abscheidung mit gepulstem Strom deutlich über der der Gleichstromabscheidung. Dies führt zu einer erhöhten ad-Atom Konzentration, was gemäß Gleichung (19) in einem Anstieg der Überspannung resultiert. Nach Gleichung (20) kommt es somit zu einem Anstieg in der Keimbildungsgeschwindigkeit.^{41,108}

Das Verhältnis der Grenzstromdichte der Pulsabscheidung zur Gleichstromabscheidung wurde von Cheh et al.¹¹⁰ bestimmt:

$$\frac{(i_p)}{(i_{DC})} = \frac{1}{1 - 8/\pi^2 \sum_{j=1}^{\infty} 1/(2j-1)^2 ((\exp[(2j-1)^2 a\theta_2] - 1)/(\exp[(2j-1)^2 a\theta] - 1))} \quad (24)$$

Für verschiedene Pulsperioden $a\theta$ und Tastverhältnisse θ_1/θ ist das Verhältnis in Abbildung 23 dargestellt:

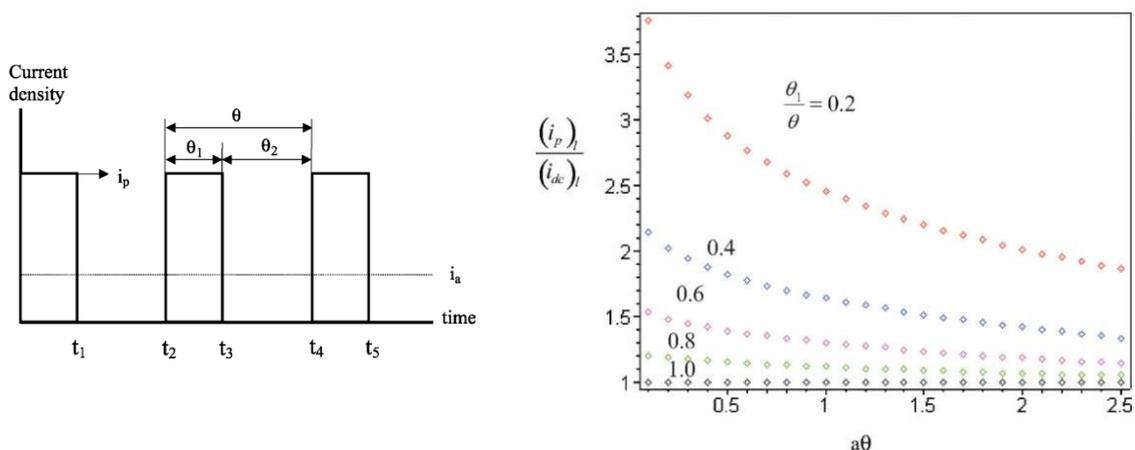


Abbildung 23: a) Pulsparameter und b) das Verhältnis der Grenzstromdichte der Pulsabscheidung zur Gleichstromabscheidung

Es ist zu erkennen, dass die Grenzstromdichte der Pulsabscheidung immer über der Gleichstromabscheidung liegt.

2.2.3.2. Einfluss der Pulspause auf die Keimbildung

Über den Einfluss der Pulspause auf die Keimbildungswahrscheinlichkeit der galvanischen Pulsabscheidung kann aufgrund der Vielzahl von unterschiedlichen Effekten keine allgemein gültige Aussage getroffen werden. Während der Pulspause finden sowohl die vollständige Entladung der elektrolytischen Doppelschicht wie auch die Relaxation der Metallionenkonzentration an der Kathode statt. Um eine Dämpfung des Stromes und somit eine Konvergenz in Richtung Gleichstromabscheidung zu vermeiden, sollten deshalb grundsätzlich Pulsphasen vermieden werden, welche kürzer sind als die Zeit, welche zur Entladung der elektrolytischen Doppelschicht benötigt wird (siehe Abbildung 21).

Kommt es während der Pulspause zu einer Rekristallisation des Systems, führt eine Verlängerung der Pulspause aufgrund der thermodynamischen Stabilität größerer Körner zu einer Kornvergrößerung. Weitere Effekte, zu denen es während der Pulspause kommen kann, ist das Herauslösen von unedlen Legierungsbestandteilen, stromlose Austauschreaktionen oder die Anlagerung von Inhibitoren. Dies führt dazu, dass aktive Wachstumsstellen blockiert werden und es beim nächsten Puls zu einer vermehrten Keimbildung kommt.¹⁰⁸

2.2.3.3. Einfluss der Pulsdauer auf die Keimbildung

Eine kurze Pulszeit führt zu einem starken Konzentrationsgefälle in der pulsierenden Diffusionsschicht, was in einer Steigerung der limitierenden Grenzstromdichte der Pulsabscheidung resultiert.¹⁰⁸ Bei einer Aufrechterhaltung des Strompulses sinkt die Metallionenkonzentration an der Kathode und die Kinetik der Abscheidung wechselt von ladungs- zu diffusionslimitiert, was in einem vermehrten Kristallwachstum resultiert. Jedoch sollte auch hier, um eine Konvergenz in Richtung Gleichstromabscheidung durch Dämpfung des Faraday'schen Stromes zu vermeiden, die Pulszeit nicht kürzer gewählt werden als die Zeit, welche zur Ladung der elektrolytischen Doppelschicht benötigt wird (siehe Abbildung 21).

2.2.4. LEGIERUNGSABSCHEIDUNG

Bei der Abscheidung von Legierungsschichten werden zwei oder mehr Legierungselemente simultan aus demselben Elektrolyten abgeschieden. Vorhersagen über die Abscheidung lassen sich theoretisch aus den Stromdichte-Potentialkurven treffen. Für eine gemeinsame Legierungsabscheidung sollten die Teilstromdichten beider Elemente möglichst nahe beieinander liegen. Ein Beispiel dafür ist in Abbildung 24 dargestellt:

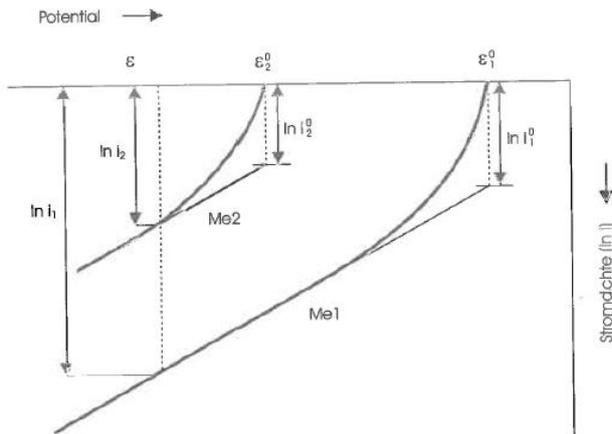


Abbildung 24: Stromdichte Potentialkurven zweier Metalle ¹⁰⁵

Bei der in Abbildung 24 dargestellten Potentialkurven gilt: $\epsilon_1^0 > \epsilon_2^0$, $i_1^0 > i_2^0$ und $\alpha_1 = \alpha_2$. Das Metall 1 ist also edler als Metall 2 und besitzt die höhere Austauschstromdichte. Der Durchtrittskoeffizient beider Abscheidungen ist identisch. Für das Verhältnis der beiden kathodischen Stromdichten gilt:¹⁰⁵

$$\frac{i_1}{i_2} = \frac{i_1^0}{i_2^0} e^{\frac{(1-\alpha) \cdot z \cdot F}{RT} \cdot (n_{D,2} \cdot n_{D,1})} \quad (25)$$

Somit hängt das Verhältnis $\frac{i_1}{i_2}$ von den Austauschstromdichten und den Gleichgewichtspotentialen ab. Je größer die Austauschstromdichte von Metall 1 gegenüber der von Metall 2 ist und je positiver das Gleichgewichtspotential, desto mehr wird dieses Metall in die Legierungsschicht eingebaut.¹⁰⁵

Wie in Abbildung 25 zu sehen, sind bei der Abscheidung von Legierungssystemen die Austauschstromdichten und somit die Steigung der Stromdichte-Potential-Kurven beider Metalle normalerweise nicht identisch.

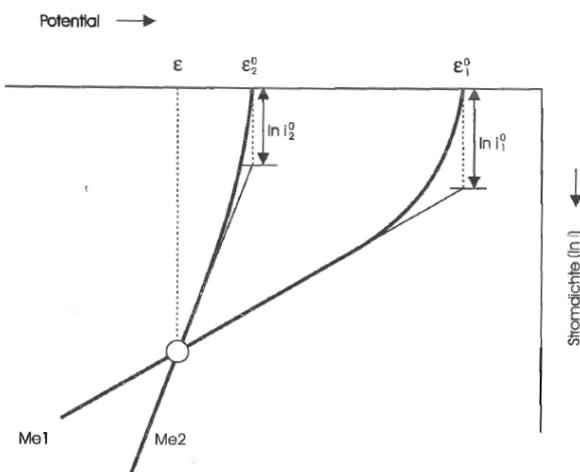


Abbildung 25: Gleichzeitige Abscheidung zweier Metalle: $\alpha_1 \ll \alpha_2$ ¹⁰⁵

In Abbildung 25 wird ab dem Potential ϵ_1^0 die edlere Legierungskomponente Me 1 elektrochemisch abgeschieden. Ab dem Potential ϵ_2^0 wird auch das Me 2 in die Legierungsschicht mit eingebaut. Bis zum Potential ϵ wird das Me 1 im Verhältnis der Teilstromdichten bevorzugt

abgeschieden. Bei einer weiteren Potentialerhöhung nimmt der Anteil an Me 2 aufgrund der höheren Austauschstromdichte zu. Direkt beim Potential ε sind die Austauschstromdichten beider Metalle identisch und die Zusammensetzung der Schicht ist 1:1.¹⁰⁵

Eine Annäherung der Stromdichte-Potentialkurven verschiedener Legierungsbestandteile lässt sich z.B. durch Variation der Metallionenkonzentration im Elektrolyten oder durch eine Verringerung des Potentials der edleren Komponente durch Komplexierung erreichen. Hierdurch ändert sich sowohl das Abscheidepotential wie auch die freie Metallionenkonzentration im Elektrolyten.

Die Lage der verschiedenen Potentiale lässt sich nicht immer aus der Lage der Normalpotentiale vorhersagen. Das edlere Metall wird nicht zwangsweise bevorzugt in die Schicht eingebaut. Eine Abweichung ist möglich, wenn z.B. die Reaktion des einen Metalls diffusionslimitiert und die des anderen durchtrittskontrolliert abläuft..¹⁰⁵

3. EXPERIMENTELLER TEIL

3.1. VERWENDETE GERÄTE

Folgende Geräte wurden im Rahmen der Arbeit zur Charakterisierung des Substrats und der Katalysator-Nanopartikel verwendet:

Methoden	Gerät
PROBENVORBEREITUNG UND PROBENDARSTELLUNG	
Elektrochemische Vorbehandlung	Biologic SP 150 Potentiostat mit 20 A Booster Software EC-lab
Galvanische Abscheidung/Rechteckpulse	Biologic SP 150 Potentiostat mit 20 A Booster Software EC-lab
MIKROSKOPISCHE UND SPEKTROSKOPISCHE VERFAHREN	
Rasterelektronenmikroskopie	Supra VP55 der Firma Zeiss
Böschungsschnitt	Hitachi IM4000 plus
Focused Ion Beam	Zeiss Auriga 60 Crossbeam
Induktiv gekoppelte Plasma Emissionsspektroskopie (ICP-OES)	ICP-OES ICAP 6300 DUO der Firma Thermo Fisher
Röntgenfluoreszenzspektroskopie (RFA)	Fischerscope X-Ray XDYM der Firma Fischer
Röntgendiffraktometrie	D8 Discover Da Vinci von Bruker AXS
IR-Spektroskopie	Frontier IR microscope Spotlight 200 (MCT), Perkin Elmer
Kontaktwinkelmessungen	DataPhysics SCA20
ELEKTROCHEMISCHE VERFAHREN	
Cyclovoltammetrie	Biologic SP 150 Potentiostat mit 20 A Booster Software EC-lab
Ultraschallsprühen	Exacta Coat, Sono-Tek
Heißpressen	LaboPress P 300 S, Vogt
Brennstoffzellencharakterisierung	Zelle: baltic FuelCells GmbH Teststand: 0801-030 von der Firma MS2 Engineering und Anlagenbau in Kirchheim

Tabelle 1: Im Rahmen der Arbeit verwendete Geräte

3.2. PROBENVORBEREITUNG UND PROBENDARSTELLUNG

Im folgenden Kapitel soll die Herstellung der Gasdiffusionselektroden erläutert werden. Diese umfasst neben der galvanischen Pulsabscheidung von Platin und Platin/Kobalt-Partikeln (Kapitel 3.2.2.) eine Aktivierung des Substrats (Kapitel 3.2.1.). Alle Potentiale sind gegen die Normalwasserstoffelektrode NHE angegeben.

3.2.1. AKTIVIERUNG DER GASDIFFUSIONSELEKTRODE

Wie in Kapitel 2.1.3.2.1. bereits erläutert ist für eine homogene sowie feinkörnige Abscheidung eine Aktivierung der MPL notwendig. Im Rahmen der Arbeit wurden sowohl unterschiedliche elektrochemische Vorbehandlungsmöglichkeiten wie auch die Aktivierung mittels eines Sauerstoff/Argon Plasmas untersucht. Auf eine chemische Vorbehandlung wurde aufgrund des schlecht kontrollierbaren Prozesses und der für PTFE benötigten aggressiven Oxidationsreagenzien bewusst verzichtet.

3.2.1.1. *Elektrochemische Vorbehandlung*

Im Rahmen der Arbeit wurden verschiedene elektrochemische Vorbehandlungsmöglichkeiten untersucht. Dies erfolgte durch Anlegen eines konstanten kathodischen bzw. anodischen Potentials sowie eines zyklischen Potentials in 0,5 M H_2SO_4 . Bei der zyklischen Vorbehandlung wurde das obere Umkehrpotential, die Zyklenanzahl sowie die Vorschubgeschwindigkeit variiert und deren Einfluss untersucht. Im Falle des konstanten anodischen Potentials wurde die Spannung und die Zeit variiert. Für die Aktivierung wurde eine Dreielektrodenanordnung aus der GDL als Arbeitselektrode, einem Platinnetz als Gegenelektrode und einer Kalomelreferenzelektrode mit Haber-Luggin-Kapillare verwendet.

Die Zyklenanzahl wurde bei einem oberen Umkehrpotential von 1,44 V, einem unteren Umkehrpotential von -0,06 V und einer Vorschubgeschwindigkeit von 1000 mV/s zwischen 10 und 1000 variiert. Die kathodische Aktivierung erfolgte durch Anlegen eines Potentials von 5 V für 30 Sekunden in 0,5 H_2SO_4 . Im Falle der anodischen Aktivierung wurde für 2 bzw. 5 Sekunden ein anodisches Potential von 1,44 V oder 1,64 in 0,5 M H_2SO_4 angelegt.

3.2.1.2. *Plasmavorbehandlung*

Unter Plasma versteht man einen hoch energetischen Zustand eines Gases, welches aus ionisierten Partikeln, Elektronen und Neutralteilchen besteht. Bei der Plasmaaktivierung handelt es sich um einen industriell etablierten, einfach zu handhaben, reproduzierbaren, zeiteffizienten, umweltfreundlichen und oberflächensensitiven Prozess. Das Verfahren wird in der Industrie vor allem zum Aktivieren von Kunststoffoberflächen verwendet. Eingeführte funktionelle Gruppen sorgen hierbei im anschließenden Beschichtungs- oder Klebeprozess für eine Haftung der Flüssigkeit. Im Gegensatz zur Aktivierung wird beim Plasmaätzen das Material vom festen in den gasförmigen Zustand überführt und anschließend abgesaugt.

Durch eine geeignete Wahl der Plasmaparameter lässt sich die Veränderung der Oberflächenenergie und damit der Beschichtungsprozess gezielt beeinflussen. Hierbei kann die Oberflächenveränderung durch eine Variation des Prozessgases (z.B. Ar, N₂, O₂, CO₂, NH₃ oder H₂O) und der angelegten Plasmaparameter (Druck, Frequenz, Zeit, Stöchiometrie bei verschiedenen Gasen, Gasfluss) unterschiedlich ausfallen. Durch die Plasmavorbehandlung (-reinigung) kann auf die an einer GDL schwierig umsetzbaren galvanisch üblichen Reinigungs- und Aktivierungsschritte (Entfetten, Dekapieren usw.) verzichtet werden.

Für eine Vorbehandlung der Gasdiffusionslagen wurden DIN A4 Probenhalter aus Edelstahl angefertigt. Das Substrat wurde mittels Klammern fixiert. In der Kammer war es möglich, zwei Proben simultan um die Plasmaquelle anzuordnen (siehe Abbildung 26).



Abbildung 26: Probenhalter und Plasmakammer zum Ätzen von DIN A4 Proben

Der Druck während der Plasmavorbehandlung betrug 3×10^{-2} mbar mit Argon und Sauerstoff im Verhältnis 4:3. In einer Mischung beider Gase sorgt Sauerstoff für eine Aktivierung/Ätzung des PTFEs und Argon für ein stabiles Plasma.¹¹¹ Bei der Plasmaquelle handelt es sich um einen gepulsten Gleichstrom mit einer Frequenz von 150 kHz und einer Pulsdauer von 1,5 μ s. Sowohl für die galvanische Abscheidung als auch in der Brennstoffzellencharakterisierung zeigte die ausgewählte Plasmazeit einen maßgeblichen Einfluss. Deshalb wurde sie zwischen 2 und 15 Minuten variiert.

3.2.2. GALVANISCHE ABSCHIEDUNG

Für die galvanische Katalysatorherstellung wurden verschiedene kommerziell erhältliche Gasdiffusionsschichten als Kathodenmaterial verwendet und auf eine homogene sowie feinkörnige Abscheidung hin untersucht. Aufgrund der in Kapitel 2.1.3.2. aufgeführten Vorteile wurden nur Gasdiffusionslagen aus einem Zweischichtsystem mit makroporösem Trägermaterial und mikroporöser Schicht verwendet. Von der Firma Freudenberg werden Gasdiffusionslagen mit unterschiedlich hydrophober Ausstattung angeboten (H2315 C8, H2315 C4 und H2315 C6). Der Type C4 besitzt hierbei keine hydrophobe Imprägnierung der Kohlenstofffasern und ist bei der MPL etwas weniger hydrophob. Die Typen C6 und C8 besitzen eine vergleichbare Ausrüstung, jedoch hat C6 eine etwas weniger glatte Oberfläche. Des Weiteren wurden für die galvanische Abscheidung Gasdiffusionslagen der SGL Group verwendet (SGL 34BC, SGL 20BC, SGL 25BC, SGL 24BC, SGL 10BB, SGL 21BC). Ein platinirtes Titan Netz diente

während der galvanischen Abscheidung als Anode. Als Kathode wurde die Gasdiffusionselektrode mit einer Metallplatte als Stromkollektor verwendet.

Zu Beginn der Arbeit wurde festgestellt, dass aufgrund der schlechten Leitfähigkeit der MPL und ihres hydrophoben Charakters ohne eine entsprechende Abschirmung der Stromlinien überwiegend die Rückseite und damit das Trägermaterial der Gasdiffusionsschicht beschichtet wird. Mit dem in Abbildung 27 dargestellten Teflon Halter wurde versucht, die Rückseite der GDL abzuschirmen.



Abbildung 27: Teflonhalter mit einer Probengröße von 4,2 cm²

Mit Hilfe eines Schraubgewindes war es möglich, die Gasdiffusionslage von hinten an das Titanblech anzupressen. Am Substrat war vorne ein Dichtring eingelassen. Wegen der Flexibilität und der nicht ganz planaren Oberfläche der Gasdiffusionslage wurde mit Hilfe des Halters jedoch keine hundertprozentige Dichtheit erreicht. Auch das Upscaling auf größere Proben mit einer quadratischen Form gestaltet sich als schwierig. In den weiteren Versuchen wurde deshalb die Gasdiffusionslage mittels eines Kupferklebebandes auf einem Metallträger fixiert. Anschließend wurde der Träger sowie das Kupferband mit Hilfe eines chemisch beständigen Klebebandes abgeschirmt (siehe Abbildung 28). Somit war es möglich, der galvanischen Abscheidung ausschließlich die MPL der Gasdiffusionslage zur Verfügung zu stellen.

Für erste Versuche wurde eine aktive Kathodenoberfläche von 4 cm² verwendet. Im Laufe der Arbeit erfolgte ein Upscaling der Probengröße auf 36 cm² für eine Charakterisierung im Brennstoffzellenbetrieb und schließlich auf DIN A4 (siehe Abbildung 28).

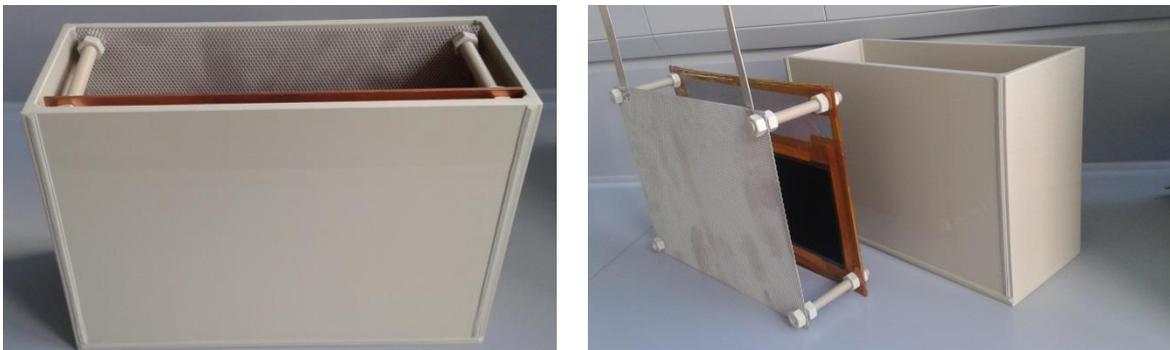


Abbildung 28: Abscheidezelle mit einem Elektrolytvolumen von 10 l

Hierbei war es durch Fixierung der Anode und Kathode möglich, eine parallele Anordnung sicherzustellen sowie den Elektrodenabstand gezielt einzustellen. Durch Abschirmung der Stromlinien mittels einer 1 cm starken nichtleitenden Blende sowie durch Verwendung einer

zusätzliche Hilfsanode wurde die Homogenität der Abscheidung auf DIN A4 deutlich verbessert.

Als Steuerungseinheit aller elektrochemischen Experimente diente ein Biologic SP 150 Potentiostat mit einem 20 A Booster unter Steuerung der Software EC-lab[®]. Um die Eindringtiefe des Elektrolyten zu erhöhen und entstehende Wasserstoffblasen vor und in der porösen Struktur der GDL zu zerstören, wurde die Abscheidung im Ultraschallbad durchgeführt.

Für die galvanische Platinabscheidung der Katalysatorpartikel wurde folgender Elektrolyt auf Basis von Dinitrodiamminplatin(II) (Platin P-Salz) verwendet:

1 g/L Pt als $\text{Pt}(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_3)_2$

70 g/L $\text{NaCH}_3\text{COO}^-$

100 g/L Na_2CO_3

Netzmittel FC-4430 3MTM

Folgender Elektrolyt wurde für die Platin/Kobalt-Abscheidung verwendet:

10 g/L Pt als $\text{Pt}(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_3)_2$

0,5 g/L - 2 g/L Co als CoSO_4

70 g/L NaCH_3COO

100 g/L Na_2CO_3

70 mL $\text{N}(\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH})_3$

Der Einfluss der verschiedenen Abscheide- und Prozessparameter auf die Eigenschaften der Niederschläge wurde unter Variation eines Parameters und Konstanthaltung der jeweils anderen untersucht.

3.2.2.1. Selektives Entlegieren der Platin/Kobalt Elektroden

Das selektive Herauslösen der Kobalt-Ionen aus der Oberfläche der Gasdiffusionselektrode wurde sowohl auf chemischem wie auch auf elektrochemischem Wege versucht. Für ein chemisches Entlegieren wurden die Elektroden 5 h mit 0,5 M H_2SO_4 behandelt. Ein elektrochemisches Herauslösen erfolgte durch Anlegen eines zyklischen Potentials in 0,5 M H_2SO_4 :

- 3 Zyklen von 0 V bis 1,44 V bei 100 mV/S
- 200 Zyklen von 0 V bis 1,44 V bei 200 mV/S
- 3 Zyklen von 0 V bis 1,44 V bei 100 mV/S

3.2.2.2. Herstellung der Platin-Nanostäbchen

Die Platin-Nanostäbchen wurden nach dem von Tian et al.⁹⁸ entwickelten Verfahren hergestellt. Das Ausgangsmaterial für die Herstellung bilden hierbei auf der MPL abgeschiedene sphärische

Nanopartikel. Diese wurden aus dem im vorherigen Kapitel dargestellten Elektrolyten mit einer Pulszeit von 5 ms, einer Pulspause von 195 ms und einer maximalen kathodischen Pulsstromdichte von 300 A/dm^2 direkt auf der MPL abgeschieden. Nach der galvanischen Abscheidung erfolgte nass in nass die Anlegung der Rechteckpulse in $0,1 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 30 \text{ mM}$ Ascorbinsäure für die Dauer von einer Stunde. Das obere Umkehrpotential betrug hierbei $1,2 \text{ V}$ und das untere Umkehrpotential $-0,20 \text{ V}$. Die Frequenz lag bei 10 Hz . Um die Stabilität der dargestellten Partikel beurteilen zu können, wurde durch Zyklisieren in N_2 gesättigter $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ ein beschleunigter Alterungstest (vgl. hierzu Kapitel 3.4.3.3.) durchgeführt und die mögliche Abnahme der elektrochemisch aktiven Platinoberfläche beurteilt.

3.3. MIKROSKOPISCHE UND SPEKTROSKOPISCHE VERFAHREN

3.3.1. RASTERELEKTRONENMIKROSKOPIE (REM)

Im Unterschied zur Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) müssen die Proben für die Rasterelektronenmikroskopie (REM) nicht elektronenstrahldurchlässig sein. Dies lässt flexiblere Probengeometrien zu und deren Präparation wird dadurch deutlich vereinfacht. Jedoch führt die geringere Energie des Elektronenstrahls auch zu einer schlechteren Auflösung im Nanometerbereich. Um Wechselwirkungen mit Luftmolekülen zu vermeiden, findet der Vorgang im Hochvakuum statt. Eine Elektronenkanone emittiert einen Elektronenstrahl, welcher mit Hilfe von Linsen fokussiert wird. Anschließend wird die Probe Punkt für Punkt abgerastert. Beim Auftreffen des Elektronenstrahls auf die Probe sind die in Abbildung 29 dargestellten Wechselwirkungen mit den Atomen der Probe möglich.

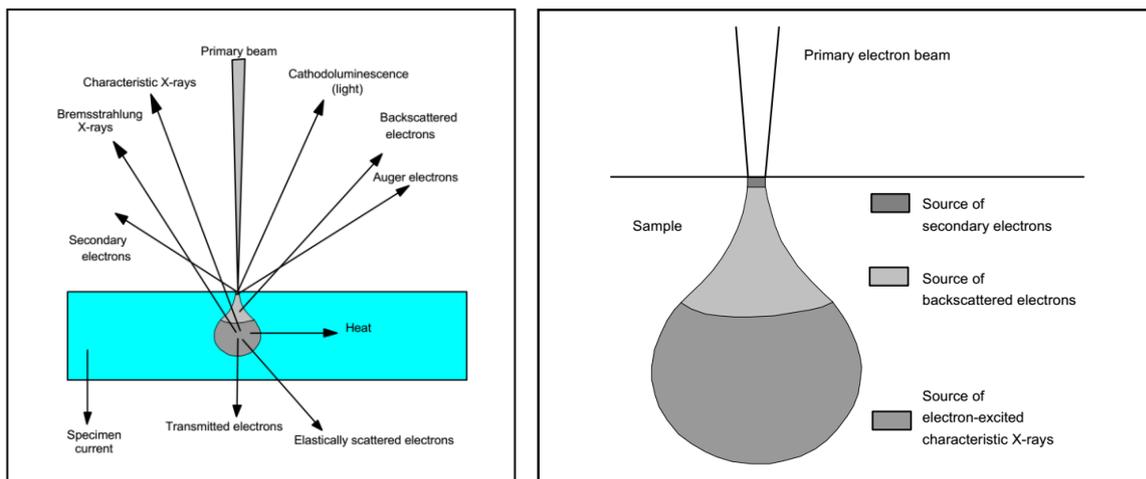


Abbildung 29: Mögliche Wechselwirkungen des Elektronenstrahls mit den Atomen der Probe¹¹²

Für die Interpretation werden meist die Sekundärelektronen, die Rückstreuungselektronen sowie die charakteristische Röntgenstrahlung mit verschiedenen Detektoren erfasst und zur Signalauswertung verwendet.

Sekundärelektronen entstehen durch das Herausschlagen von Elektronen in Folge von Wechselwirkungen der Primärelektronen des Elektronenstrahls mit den Elektronen der Probenatome. Sie besitzen eine relativ geringe Energie, weshalb sie nur von der Oberfläche der Probe austreten können. Somit liefert deren Detektion den besten Oberflächenkontrast. Erhabene Stellen der Probe emittieren deutlich mehr Sekundärelektronen. Sie erscheinen im dazugehörigen Bild hell.¹¹² Die Auflösung des Bildes wird hierbei vor allem vom Durchmesser des Elektronenstrahls limitiert. Jedoch hängt auch die Intensität des Signals von der eingestrahlten Elektronenmenge ab, weshalb ein geeigneter Kompromiss zwischen Tiefenschärfe und Auflösungsvermögen erforderlich ist.

Bei den Rückstreuелеktronen handelt es sich um elastisch (am Atomkern) oder inelastisch (an der Atomhülle) gestreute Primärelektronen. Sie besitzen eine hohe Energie. Die Auflösung, welche durch deren Detektion erreicht werden kann, hängt von der Größe der Streubirne (siehe Abbildung 29) ab. Diese und somit der erhaltene Materialkontrast im visuellen Bild wird von der Energie des eingesetzten Primärstrahls und der Ordnungszahl der detektierten Elemente bestimmt. Durch schwere Atome werden die Elektronen mehr zurückgestreut und sie erscheinen im Bild hell.¹¹²

Proben, welche im REM untersucht werden, sollten daher zwingend eine Vakuumbeständigkeit und elektrische Leitfähigkeit besitzen.¹¹²

3.3.1.1. Messungen

Durchgeführt wurden die REM Messungen im Rahmen dieser Arbeit an einem Supra VP55 der Firma Zeiss. Hierzu wurden die Gasdiffusionslagen mit Hilfe von Silberleitlack auf entsprechende Probenhalter fixiert und in die Vakuumkammer eingeschleust. Die Primärelektronen wurden mit einer Beschleunigungsspannung von 10 kV auf die Probe geschossen. Durch Detektion der Sekundärelektronen (Inlense Detektor) war eine bis zu 200000 fache Vergrößerung möglich. Die Aufnahme der Bilder erfolgte jeweils mit einer 100, 1000, 20000, 100000 und 200000fachen Vergrößerung.

3.3.1.2. Focused Ion Beam (FIB)

Für die Aufnahme eines FIB-Schnittes wurde die Probe aufgrund Ihrer porösen Struktur zuvor eingebettet (vgl. Kapitel 3.3.1.4.). Das Arbeitsprinzip des Focused Ion Beams ähnelt dem des REM. Jedoch wird anstelle des Elektronenstrahls ein Ionenstrahl (Gallium oder Helium) verwendet. Dieser wird mit Hilfe von Linsen fokussiert und auf die Oberfläche gelenkt. Austretende Sekundärelektronen erlauben, wie im Falle des REM, eine visuelle Darstellung der Probenoberfläche. Zusätzlich führt der Ionenstrahl zu einem äußerst präzisen Materialabtrag. Durch Einstellung der Stärke des Ionenstrahls kann die Tiefe des Materialabtrags und damit des Schnitts gesteuert werden.

3.3.1.3. Aufnahmen am Böschungsschnitt

Eine Probenuntersuchung senkrecht zur Oberfläche kann mit Hilfe eines Ionenstrahl-Böschungsschnittes erfolgen. Im Gegensatz zum FIB-Schnitt sind hierbei tiefere Eindringtiefen

möglich. Hierzu wird die Oberfläche unter einem kleinen Winkel mit einem Ionenstrahl keilförmig abgetragen. Um eine Redeposition von Material während der Präparation zu verhindern, wird die Oberfläche zuvor mit einer Petropoxy Schicht und einer Glasplatte versehen. Anschließend erfolgt bei 130°C für 5 Minuten ein thermisches Aushärten des Materials. Das zusätzlich aufgebrachte Glas sorgt für einen weiteren Schutz der Oberfläche vor dem Ionenstrahl. Zudem wird der sogenannte „Curtaining-Effekt“ durch die glatte Oberfläche vermieden. Dieser führt bei Ionenstrahl oder FIB-Schnitten an nicht ganz planaren Proben zu einer unregelmäßigen Querschnittsoberfläche und somit zu Abbildungsproblemen. Eine aufgelegte Titanmaske dient im Schneidprozess als Präparationskante. Mit einer Beschleunigungsspannung von 3 kV wurde der Ionenstrahl erzeugt, welcher anschließend in einer oszillierenden Bewegung Material abträgt.

3.3.1.4. Aufnahmen am Querschliff

Für die Aufnahmen am Querschliff wurden die Proben mit Hilfe des Kalteinbettmittels EpoFix fixiert und ausgehärtet. Anschließend erfolgte die Präparation durch Schleifen und Polieren mit SiC Papier und Diamantpaste. Für die Endpräparation wurde kolloidales SiO₂ verwendet.

3.3.2. INDUKTIV GEKOPPELTE PLASMA EMISSIONSSPEKTROSKOPIE (ICP-OES)

Zur Bestimmung des Kobaltgehalts in den Legierungssystemen wurde im Rahmen der Arbeit die Optische Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma verwendet. Aufgrund der geringen Kobaltmenge in der Legierungsschicht wurde die Messung mit Hilfe der Röntgenfluoreszenzspektroskopie (RFA) als zu ungenau angenommen. Für die Bestimmung der Platin-Flächenbelegung wurde hingegen die zerstörungsfreie Messung mittels RFA bevorzugt. Die benötigten Kalibrierstandards für die RFA-Messungen wurden ebenfalls durch ICP-OES hergestellt.

Bei der Methode wird die aufgeschlossene Probenlösung über ein Zerstäubersystem in ein induktiv gekoppeltes Argonplasma eingebracht. Durch die Energie des Plasmas gehen die Elektronen der enthaltenen Elemente von einem Orbital im Grundzustand in einen angeregten Zustand über, welcher nur eine begrenzte Lebensdauer hat. Die Atome fallen in ihren Grundzustand zurück. Hierbei emittieren sie ein elementspezifisches Linienspektrum und die Lichtintensität wird detektiert. Diese Intensität ist proportional zur Anzahl der angeregten Atome eines Elements. Somit kann neben der qualitativen Bestimmung eine quantitative Bestimmung durch zuvor aufgenommene Kalibrierkurven erfolgen.

3.3.2.1. Messungen

Die ICP-OES Analyse erfolgte an einem ICAP 6300 DUO der Firma Thermo Fisher. Zur Bestimmung des Platin und Kobaltgehalts wurde die Katalysatorschicht in Königswasser gelöst und im Spektrometer zerstäubt. Durch einen Vergleich mit Eichkurven bekannter Konzentration kann die quantitative Zusammensetzung bestimmt werden.

3.3.2.2. Herstellung von RFA Kalibrierstandards

Zur Herstellung der RFA Kalibrierstandards wurde die Messung der Platin-Flächenbelegung entsprechend Kapitel 3.3.2.1. durchgeführt. Hierzu wurden für eine Zweipunktkalibrierung Platin-Flächenbelegungen im unteren und oberen Bereich der im Laufe der Arbeit hergestellten Gasdiffusionselektroden ausgewählt. Die Standards sind in Abbildung 30 dargestellt.

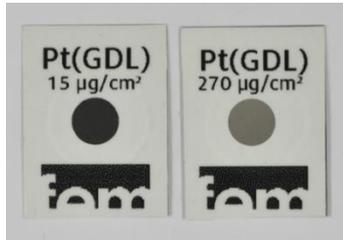


Abbildung 30: Hergestellte RFA-Kalibrierstandards

Um eine planare Fläche während der Messung sicherzustellen, wurde die Gasdiffusionselektrode mit einem gelochten Edelstahlblech fixiert.

3.3.3. RÖNTGENFLUORESZENZSPEKTROSKOPIE (RFA)

Mit Hilfe der Röntgenfluoreszenzspektroskopie lassen sich zerstörungsfrei Elementzusammensetzungen, Schichtdicken sowie Flächenbelegungen bestimmen.

Durch Röntgenstrahlen erfolgt eine Probenanregung und Elektronen aus dem Inneren werden entfernt. Diese Elektronenlöcher werden anschließend durch Zurückfallen von Elektronen aus höheren Energieniveaus aufgefüllt. Die überschüssige Energie wird in Form elementcharakteristischer Fluoreszenzstrahlung emittiert und detektiert. Durch Bestimmung der Energie und Intensität dieser Strahlung können qualitative und quantitative Aussagen getroffen werden. Eine qualitative Bestimmung kann hierbei bei Messungen im Vakuum ab dem Element Natrium und außerhalb des Vakuums ab Phosphor erfolgen. Die Detektion leichterer Elemente ist aufgrund Adsorption der emittierten Strahlung von der Umgebung nicht möglich.

Für eine quantitative Bestimmung der Flächenbelegung oder Schichtdicke müssen als Referenz Kalibrierproben bekannten Gehalts bzw. Schichtdicken vermessen werden.

3.3.3.1. Messungen

Die Platin-Flächenbelegungen der Gasdiffusionselektroden wurden zerstörungsfrei mittels RFA bestimmt. Als Messgerät wurde das Fischerscope X-Ray XDYM der Firma Fischer aus Sindelfingen verwendet. Um eine Sättigungsdicke sowie planare Probe zu erhalten, wurde die Gasdiffusionselektrode auf einem Eisenblech fixiert und anschließend cm für cm durch ein entsprechendes XY-Array abgerastert. Für Proben mit einer Größe von 5 cm x 5 cm wurden 25 Messpunkte angesetzt. Um eine möglichst große Fläche zu erfassen, wurde der Kollimator des Systems (der Messfleck) maximal eingestellt.

Vor der ersten Messung und in regelmäßigen Abständen erfolgte eine Kalibrierung des Gerätes durch die mittels ICP-OES hergestellten Kalibrierstandards. Anschließend konnte die

Platinflächenbelegung beliebiger Probengrößen zerstörungsfrei bestimmt werden. Des Weiteren wurde um metallische Verunreinigungen auszuschließen von jeder Probe ein Elementspektrum aufgenommen.

3.3.4. RÖNTGENDIFFRAKTOMETRIE (XRD)

Die Röntgendiffraktometrie ist die Beugung von Röntgenstrahlen an kristallinen Verbindungen. Kristalline Verbindungen zeichnen sich durch eine periodische dreidimensionale Anordnung der Atome aus. Die kleinste periodische Einheit wird Elementarzelle genannt. Charakterisiert ist die Elementarzelle durch die Gitterkonstanten a , b , c (Beträge der Basisvektoren) und die von den Basisvektoren aufgespannten Winkel α , β , γ .^{114,113}

Trifft nun Röntgenstrahlung auf einen Kristall, lassen sich Interferenzerscheinungen (Beugung) durch Reflexion der Strahlung an verschiedenen Ebenen beobachten. Diese Ebenen von Atomen nennt man Netzebenen. Zu jeder Netzebene gibt es eine Schar paralleler Ebenen. Einfallende Röntgenstrahlen werden an verschiedenen Netzebenen reflektiert und können interferieren. Beträgt der Gangunterschied zweier Röntgenstrahlen ein Vielfaches der Wellenlänge kommt es zu konstruktiver Interferenz. Ein entsprechender Zusammenhang wird durch die Bragg-Gleichung beschrieben:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (26)$$

Hierbei muss der Einfallswinkel der Röntgenstrahlung einen ganz bestimmten Wert annehmen, bei dem der Gangunterschied $2d \sin \theta$ einer an der nächst tiefer im Gitter liegenden Ebene reflektierten Welle ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge beträgt.¹¹³ Der Winkel, an dem konstruktive Interferenz auftritt wird als Bragg'scher oder Glanz- Winkel bezeichnet. Bei bekannter Indizierung lassen sich aus diesem die Gitterparameter bestimmen. Durch Variation des Einfallswinkels und Messung der dazugehörigen gebeugten Röntgenstrahlung kann das vollständige Röntgendiffraktogramm einer Probe aufgezeichnet werden.

Aus den relativen Intensitäten der verschiedenen Reflexe im Diffraktogramm lässt sich durch Abgleich mit Datenbanken feststellen, ob im vermessenen Material eine Vorzugsorientierung (Textur) vorhanden ist.

Aus der Breite eines Reflexes können Informationen über die Mikrostruktur (Kristallitgröße, Mikrospannungen, Versetzungsdichte) gewonnen werden. Ein Problem in der Literatur ist hierbei, dass die Begriffe Kristallitgröße und Partikelgröße oft nicht klar voneinander abgegrenzt werden.

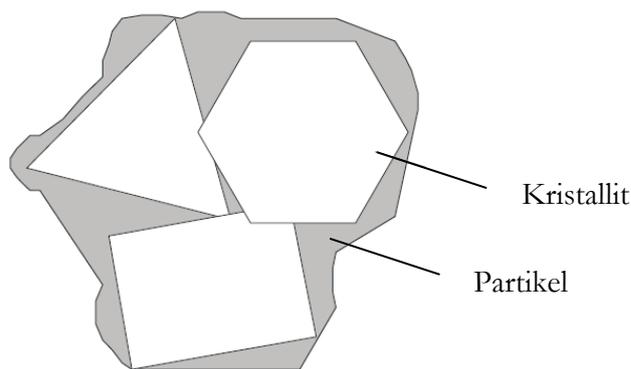


Abbildung 31: Schematische Darstellung der Partikelgröße und der Kristallitgröße¹¹⁵

Ein Partikel kann demnach aus mehreren Kristalliten aufgebaut sein. Diese sind durch amorphe oder kristalline Bereiche voneinander getrennt. Zugänglich über das Röntgendiffraktogramm einer Probe ist die Größe der kohärent streuenden Bereiche, die Kristallitgröße und nicht die Partikelgröße. Weicht der Einstrahlwinkel vom Bragg-Winkel ab und der Gangunterschied zwischen einer an der nächst tiefer im Gitter liegenden Ebene reflektierten Welle beträgt $1,1 \lambda$, ist der Gangunterschied an der 6. Ebene $5,5 \lambda$. Es kommt zur destruktiven Interferenz. Je näher sich der 2θ Wert am Bragg-Winkel befindet, desto tiefer liegt die Ebene, welche für eine destruktive Interferenz benötigt wird (z.B. bei $1,0001 \lambda$ wird die Streuung der 1. Ebene von der 5001 Ebene mit einem Phasenunterschied von $5000,5 \lambda$ gelöscht). Je kleiner die Kristallite sind, desto früher fehlen die Ebenen, um diese Phasenverschiebungen auszulöschen. Es kommt somit mit abnehmender Kristallitgröße zu einer zunehmenden Verbreiterung der Reflexe.¹¹⁵

3.3.4.1. Messungen

Die Röntgendiffraktometrie wurde im Rahmen der Arbeit zur Bestimmung der Kristallitgröße und der Legierungszusammensetzung der Pt/Co Proben verwendet. Um Einflüsse des Trägermaterials zu minimieren, wurden das Katalysatormaterial und die MPL mit Hilfe von Isopropanol und Ultraschall von dem Kohlenstoffsubstrat abgelöst. Anschließend wurden die Pulverproben mit Schliff fett auf Si-Einkristallprobenträger (ZDP) fixiert. Die Röntgendiffraktogramme wurden an einem Röntgendiffraktometer D8 Discover Da Vinci von Bruker AXS gemessen.

Der $\text{Cu K}\alpha$ Primärstrahl wurde mit einem Göbelspiegel parallel ausgerichtet und durch einen 0,5 mm Kollimator und eine Ringblende für eine orts aufgelöste Messung begrenzt. Der qualitative Phasenbestand wurde mit der Software DIFFRAC.EVA 4.2 von Bruker AXS durch Abgleich der Reflexe mit der ICDD-PDF-2 Datenbank bestimmt.

3.3.4.1.1. Bestimmung der Kristallitgröße mit Hilfe der Scherrer-Gleichung

Im Rahmen der Arbeit wurden zwei unterschiedliche Verfahren zur Bestimmung der Kristallitgröße verwendet. Ursprünglich wurden die Kristallitgrößen (vgl. hierzu Kapitel 4.2.3. und 4.2.4.) mit Hilfe der WPPM Methode in der Software PM2K bestimmt.¹¹⁸ Im Rahmen des Kapitels 4.3.4. wurde die Kristallitgröße hingegen über die Scherrer-Gleichung in der Software TOPAS 5 bestimmt. Es muss deshalb berücksichtigt werden, dass sich die Werte der

verschiedenen Kapitel nicht exakt miteinander vergleichen lassen. Im Rahmen der Arbeit war jedoch immer nur ein direkter Vergleich der in einem Kapitel angegebenen Werte wichtig.

Ein Vergleich verschiedener Kristallitgrößen (z.B. Literaturwerten) ist grundsätzlich nur bedingt möglich. Verantwortlich hierfür sind die unterschiedlichen zur Bestimmung verwendeten oft physikalisch sehr komplexen Verfahren sowie die Variation der Messparameter. So wird z.B. nicht von allen Verfahren die Anisotropie der Kristallitgröße berücksichtigt, wodurch Unterschiede in den Werten resultieren. Auch die Halbwertsbreite der Reflexe lässt sich durch unterschiedliche Verfahren anpassen. Des Weiteren lässt sich die Kristallitgröße sowohl anzahl- wie auch volumengemittelt angeben. Über die Software PM2K erhält man die anzahlgemittelte Kristallitgröße. Die in TOPAS bestimmten Kristallitgrößen sind hingegen volumengemittelt angegeben. Da größere Kristallite stärker ins Gewicht fallen, sind sie im Vergleich zu den anzahlgemittelten Kristallitgrößen immer höher.

Wie bereits erläutert wird bei einer sehr geringen Kristallitgröße der Probe eine deutliche Verbreiterung der Reflexe im Diffraktogramm beobachtet. Ein entsprechender Zusammenhang wird über die Scherrer-Gleichung beschrieben:¹¹⁵

$$L_{vol} = \frac{K \cdot \lambda}{\beta_{FWHM} \cdot \cos \theta} \quad (27)$$

Hierbei ist β die Halbwertsbreite des Reflexes, K die Scherrer-Konstante, welche von der Kristallform abhängt, L die Ausdehnung des Kristalls senkrecht zur Netzebene, λ die Wellenlänge der verwendeten Röntgenstrahlung und θ der Bragg-Winkel.

Üblicherweise wird für sphärische Kristallite willkürlich eine Scherrer-Konstante von 0,89 und für würfelförmige Kristallite von 0,94 angenommen.¹¹⁵

Die Bestimmung der Kristallitgröße über die Scherrer-Gleichung erfolgte mit Hilfe der Software TOPAS 5. Der Geräteanteil an der Reflexverbreiterung wurde im Fundamentalparameteransatz berücksichtigt. Des Weiteren lässt sich proben- und präparationsbedingt (Streupräparat, feste Divergenzblende) die Rietveldanalyse quantitativ nicht mit dem Strukturdatensatz berechnen. Daher wurde die Mikrostruktur durch einzelne Reflexe (Peaks Phase) berechnet.

Die Röntgendiffraktogramme wurden in Bragg-Brentano-Geometrie mit den in Tabelle 3 dargestellten Parametern aufgenommen.

Röntgenröhre	Cu K α 40kV/40mA
Goniometerradius	410 mm
Messbereich	10-110° 2 Θ
Schrittweite	0,01° 2 Θ
Zählzeit	5 s
Optik Primärstrahl	Divergenzblende 0,3° Sollerblende 2,5°
Optik Sekundärstrahl	Streustrahlblende 9,0 mm Detektoreintrittsblende 9,0 mm
Detektor	Lynxeye XE-T 1D High Resolution Mode

Tabelle 2: Messbedingungen der Röntgendiffraktometrie

3.3.4.1.2. Bestimmung der Kristallitgröße in der Software PM2K

Die Röntgendiffraktogramme für die Bestimmung der Kristallitgröße in der Software PM2K wurden in Bragg-Brentano-Geometrie mit den in Tabelle 3 dargestellten Parametern aufgenommen.

Röntgenröhre	Cu K α 40kV/40mA
Messbereich	10-100° 2 Θ
Schrittweite	0,01° 2 Θ
Zählzeit	2s
Sollerblenden	2,5° primär und sekundär
Divergenzblende	0,6°
Goniometerradius	290 mm
K β -Filter	Ni-Filter sekundärseitig
Detektor	Lynxeye 1D Diskriminierung

Tabelle 3: Messbedingungen der Röntgendiffraktometrie

Die Kristallitgröße wurde anschließend mit Hilfe der WPPM-Methode (Whole Powder Pattern Modelling) in der Software PM2K bestimmt.^{116,117}

Vom LaB₆-Standard wurde unter identischen Bedingungen und Präparation ebenfalls ein Röntgendiffraktogramm aufgenommen. Mit Hilfe der <110>, <111>, <110>, <300>, <310> und <321> Reflexen von LaB₆ wurde anschließend die Caglioti-Funktion, die

Wellenlängenanteile und die Tangens-Korrekturfunktion für die verwendete Messkonfiguration erstellt.

Die Diffraktogramme der Proben wurden unter Berücksichtigung der Korrekturfunktionen der Messkonfiguration des Diffraktometers auf die Kristallitgrößenverteilung der Pt-Phase ausgewertet. Folgende Parameter wurden hierbei berücksichtigt:

- Polynomfunktion des Untergrundes 6. Grades (Chebyshev-Polynom)
- Sphärische Form der Pt-Kristallite
- Lognormalverteilung der Kristallitgrößenverteilungsfunktion
- Lorentz-Polarisationsfaktor der Röntgenstrahlung (26,57)
- Präparationsfehler und Diffraktometer-Offset
- Reflexe der Kohlenstoff-Phase (Graphit, orthorhombisch)

3.3.4.1.3. Bestimmung von Legierungszusammensetzungen mit Hilfe der Vegard'schen Regel

Legierungen in binären Systemen bilden Mischkristalle, sofern die Kristallgitter und das Verhältnis der beiden Ionenradien es zulassen.¹¹⁹ Vegard beschreibt eine lineare Anhängigkeit des Gitterparameters für Mischkristalle zweier Legierungselemente (A und B) für kubische, isotype Verbindungen:

$$\alpha_{AB} = \alpha_A(1 - x_B) + \alpha_B \cdot x_B \quad (28)$$

Genauere Messungen der Gitterkonstanten zeigen jedoch leichte Abweichungen vom streng linearen Verlauf. Grund hierfür sind vor allem unterschiedliche Bindungskräfte zwischen den Atomen der verschiedenen Legierungselemente.

Bei manchen Mischkristallsystemen kann es durch Ordnungsvorgänge zu Überstrukturen kommen. Solche sind durch zusätzliche Reflexe im Diffraktogramm zu erkennen. Bei statistisch verteilten Mischkristallen beträgt die Wahrscheinlichkeit, an einer bestimmten Position eines der Legierungselemente anzutreffen, dem Mischungsverhältnis. Bei Überstrukturen hingegen besetzt jedes Element bestimmte Positionen im Kristall, die zu einer Symmetrieänderung führen.¹¹⁹

Für die Bestimmung der Legierungszusammensetzung wurden ebenfalls die in Tabelle 2 beschriebenen Messparameter verwendet.

3.3.5. IR-SPEKTROSKOPIE

Die IR-Spektroskopie kann sowohl zur Strukturaufklärung wie auch zur quantitativen Analyse verwendet werden. Energetisch liegt Infrarot-Strahlung im Bereich der zur Anregung von Schwingungen erforderlichen Energie. Da Molekülschwingungen grundsätzlich mit einer Änderung der Bindungslänge der Moleküle einhergehen, sind die Schwingungsübergänge von Rotationsübergängen überlagert. Man erhält somit keine einzelnen Linien, sondern Banden, welche sich bei ausreichender Auflösung aus der Gasphase den einzelnen Rotationszuständen zuordnen lassen.¹²⁰ Zu berücksichtigen ist, dass nur Schwingungen IR-aktiv sind, bei welchen sich das Dipolmoment während der Bewegung der Moleküle verändert. Nur mit einem oszillierenden Dipol kann die elektromagnetische Strahlung in Wechselwirkung treten. So beeinflusst z.B. die Schwingung eines homoatomaren zweiatomigen Moleküls das Dipolmoment nicht. Sie ist somit

IR-inaktiv. Für die Schwingungsübergänge erhält man durch Lösen der Schrödinger-Gleichung für den harmonischen Oszillator die spezielle Auswahlregel:

$$\Delta v = \pm 1 \quad (29)$$

Mit v als Schwingungsquantenzahl. Wobei $\Delta v = 1$ einer Adsorption und $\Delta v = -1$ einer Emission entspricht. Bei Raumtemperatur liegen die meisten Moleküle im Grundzustand vor, weshalb der wichtigste Übergang im Schwingungsspektrum daher der Grundübergang $0 \rightarrow 1$ ist.¹¹⁴ Wie bereits erläutert beinhaltet ein in der Gasphase aufgenommenes Schwingungsspektrum eine zusätzliche Rotationsfeinstruktur. Hierfür lauten die entsprechenden Auswahlregeln:

$$\Delta J = \pm 1 \quad (30)$$

Mit J als Rotationsquantenzahl. Liegt das Dipolmoment parallel zur Hauptrotationsachse, ist auch der Übergang:

$$\Delta J = 0 \quad (31)$$

möglich. Somit erhält man ein Rotationsschwingungsspektrum bestehend aus drei verschiedenen Banden (Abbildung 32).

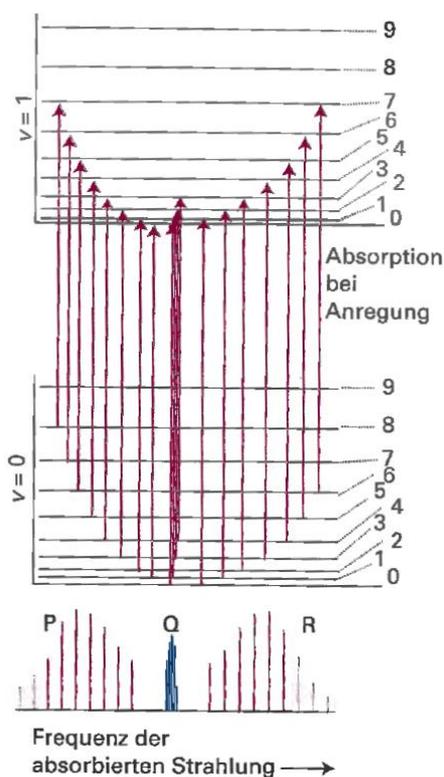


Abbildung 32: Die Entstehung des P-, Q- und R-Zweiges im Rotationsschwingungsspektrum¹¹⁴

Der P-Zweig besteht aus Rotationsschwingungsübergängen mit $\Delta J = -1$, der Q-Zweig enthält Übergänge mit $\Delta J = 0$ und der R-Zweig, welche mit $\Delta J = +1$.¹¹⁴ Die Lage der IR-Bande ist abhängig von der Stärke der chemischen Bindung und der Atommasse. Je stärker die chemische Bindung (größer die Kraftkonstante der Schwingung) und je kleiner die Masse der Atome, desto mehr liegt die Bande im Bereich großer Wellenzahlen. Die Intensität eines Schwingungs-Rotations-Übergangs ist proportional zum Quadrat des Übergangsdipolmoments (weshalb vor

allem polare Moleküle intensive Banden zeigen) multipliziert mit der Population des unteren Zustandes.

3.3.5.1. Messungen

Mit Hilfe der IR-Spektroskopie wurde im Rahmen der Arbeit der Einfluss der Aktivierung auf die chemische Zusammensetzung der Gasdiffusionsschicht bestimmt. Hierfür wurden von den mit unterschiedlichen Plasmazeiten aktivierten Substraten ATR-IR-Spektren aufgenommen.

3.3.6. KONTAKTWINKELMESSUNGEN

Der Kontaktwinkel (θ) bezeichnet den Winkel, welcher beim Aufbringen eines Flüssigkeitstropfens auf einen Festkörper von Tropfen und Substrat eingeschlossen wird. Damit bildet θ ein Maß für die Benetzbarkeit einer Oberfläche. Je nach erhaltenem Winkel spricht man von einer hydrophilen, hydrophoben oder superhydrophoben Oberfläche.

Eine Oberfläche gilt hierbei im Falle von Wasser als Benetzungsmittel bei einem Kontaktwinkel von unter 90° als hydrophil und damit gut benetzbar. Übersteigt der Kontaktwinkel diesen Wert spricht man von hydrophoben Oberflächen. Bei superhydrophoben Oberflächen nähert sich der Wert dem Grenzwert von 180° an.

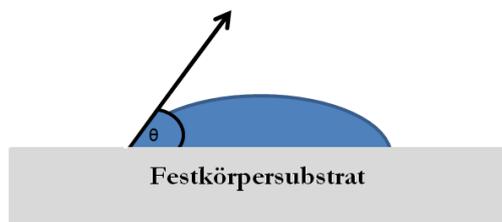


Abbildung 33: Schema zur Bestimmung des Kontaktwinkels

Aus dem resultierenden Kontaktwinkel lässt sich z.B. die Oberflächenenergie des Feststoffes bestimmen. Nach der Young'schen Gleichung hängt der Kontaktwinkel einer idealen Oberfläche (ohne Rauigkeit) mit der Oberflächenspannung der verwendeten Flüssigkeit σ_l , der Grenzflächenspannung zwischen Festkörper und Flüssigkeit σ_{sl} und der Oberflächenenergie des Festkörpers σ_s zusammen:

$$\sigma_s = \sigma_{sl} + \sigma_l \cdot \cos\theta \quad (32)$$

Überall dort, wo ein guter oder schlechter (Lotuseffekt) Phasenkontakt zwischen Flüssigkeit und Feststoff gefordert ist, spielt die Interpretation des Kontaktwinkels eine große Rolle. Durch Veränderungen in der Morphologie und der Zusammensetzung der Oberfläche lässt sich der Kontaktwinkel gezielt beeinflussen.

3.3.6.1. Messungen

Zur Bestimmung des Kontaktwinkels wurden Tropfen mit destilliertem Wasser ($1,5 \mu\text{l}$) auf die verschiedenen Substrate aufgebracht und mit einem Kontaktwinkelmessgerät (DataPhysics SCA20) anschließend θ bestimmt. Hierzu werden Tangenten an das Tropfenprofil angelegt und

der Winkel zwischen ihnen und dem Substrat gemessen. Der angegebene Wert entspricht hierbei dem Mittelwert aus zehn über die Probe verteilten Messungen.

3.4. ELEKTROCHEMISCHE VERFAHREN

Alle Potentiale der elektrochemischen Messungen sind gegen die Normalwasserstoffelektrode (NHE) angegeben.

3.4.1. CYCLOVOLTAMMETRIE

Mit Hilfe der Cyclovoltammetrie lassen sich Informationen über die Thermodynamik von Redoxprozessen sowie die Kinetik von Elektronentransferreaktionen und angekoppelten elektrochemischen Reaktionen erhalten. Hierbei wird einer Arbeitselektrode ausgehend von einem Anfangspotential ein sich linear mit einer bestimmten Vorschubgeschwindigkeit änderndes Potential aufgeprägt. Dieses wandert zwischen einem oberem und unterem Umkehrpunkt zyklisch hin und her.¹²¹

Zur Aufnahme des Cyclovoltammogramms wird meist eine drei Elektrodenanordnung aus Arbeits-, Gegen- und Referenzelektrode verwendet. An der Arbeitselektrode findet die Reaktion von Interesse statt. Zwischen ihr und einer Referenzelektrode mit konstantem Potential wird die Spannung angelegt. Der Strom, welcher zur Aufrechterhaltung dieser Spannung nötig ist, fließt zwischen Arbeits- und Gegenelektrode. Dieser wird während der Messung registriert und gegen die Spannung aufgetragen. Wenn im gewählten Potentialbereich eine elektrochemische Reaktion abläuft, erhält man die in Abbildung 34 dargestellte typische Form eines Cyclovoltammogramms.

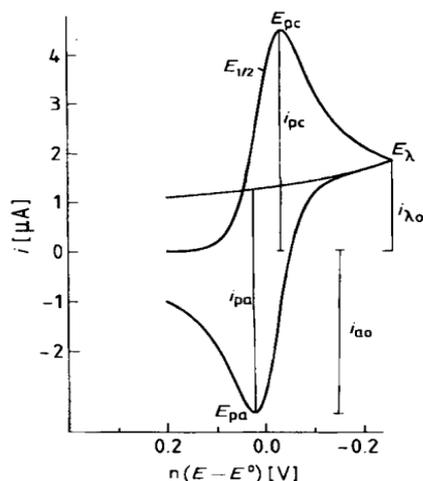


Abbildung 34: typisches Cyclovoltammogramm eines reversiblen Ein-Elektronen-Übergangs¹²¹

Das dargestellte Cyclovoltammogramm zeigt einen reversiblen ungehemmten Ein-Elektronen-Übergang. An den Potentialgrenzen befinden sich das obere und untere Umkehrpotential. Dazwischen sind die anodischen und kathodischen Spitzenpotentiale und das Halbstufenpotential. Wird das Potential erreicht, an welchem eine elektrochemische Reaktion stattfindet, steigt der registrierte Strom an und erreicht am Spitzenpotential sein Maximum.

Anschließend fällt er diffusionskontrolliert wieder ab. Neben den Umkehrpotentialen stellt die Vorschubgeschwindigkeit eine wichtige Größe während der cyclovoltammetrischen Messung dar:

$$v = \frac{dE}{dt} [V/s] \quad (33)$$

Durch Variation der Vorschubgeschwindigkeit besteht die Möglichkeit, Elektrodenreaktionen sowohl durchtritts- wie auch diffusionskontrolliert ablaufen zu lassen. Die entsprechenden Merkmale dominieren im CV.¹²¹

Für die Separation des anodischen und kathodischen Peaks ergibt sich für einen reversiblen Ein-Elektronen-Übergang ein Abstand von 59 mV. Im Falle eines kinetisch gehemmten Ladungsübergangs zwischen Elektrolyt und Elektrode oder Verluste infolge des Massentransports wird der Abstand größer.^{121,122}

3.4.1.1. Deckschichtdiagramm von Platin

Da die in einer Brennstoffzelle ablaufenden Prozesse ausschließlich auf die Oberfläche des Katalysators begrenzt sind, ist die Bestimmung der elektrochemisch aktiven Oberfläche eine wichtige Charakterisierungsmethode beim Vergleich verschiedener Elektroden. Für ein möglichst großes Oberflächen-/Mengen-Verhältnis der Platin-Nanopartikel sollten hierzu die Partikel möglichst klein sein.

Wird eine cyclovoltammetrische Messung in wässriger Lösung durchgeführt, welcher keine weiteren redoxaktiven Spezies zugesetzt sind, resultieren die erhaltenen Ströme aus dem Auf- und Abbau von Wasserstoff- und Sauerstoff-Adsorptionsschichten.

Durch Interpretation des so erhaltenen Deckschichtdiagramms und des Phänomens der Unterpotentialabscheidung von Wasserstoff (H_{upd}) auf den Platinpartikeln lässt sich die elektrochemisch aktive Platinoberfläche bestimmen. Die Abscheidung des Wasserstoffs findet hierbei bei positiveren Potentialen statt, wie sie nach dem Normalpotential der Wasserstoffentwicklung zu erwarten wäre. Metalle wie Platin, Palladium oder Iridium zeigen ausgeprägte H_{upd} Merkmale. Im Vergleich zu anderen oberflächenanalytischen Verfahren (wie z.B. BET) werden bei dieser Methode nur Oberflächen erfasst, die dem Elektrolyten zugänglich sind.

In Abbildung 35 ist ein typisches Deckschichtdiagramm von Platin in 1 N KOH dargestellt:

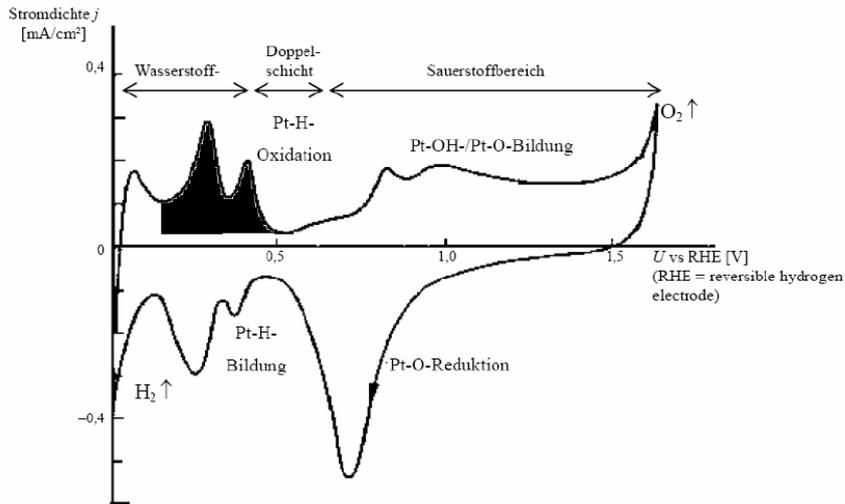


Abbildung 35: Deckschichtdiagramm von Platin¹³

Hierbei sind drei charakteristische Bereiche zu erkennen: Der Wasserstoff-, der Doppelschicht- und der Sauerstoffbereich. Im Sauerstoffbereich findet die Bildung von Platinoxid über mehrere Zwischenstufen und beim Potentialdurchlauf in umgekehrter Richtung die Reduktion statt. Der Doppelschichtbereich entspricht der Aufladung der Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt. Im Wasserstoffbereich findet die Adsorption von Wasserstoffatomen an den verschiedenen kristallographischen Orientierungen des Platins und schließlich die Wasserstoffentwicklung statt.¹³ Die verschiedenen niederindizierten kristallographischen Ebenen des Platins besitzen, wie in Abbildung 36 zu sehen, eine unterschiedliche Potentiallage für die Wasserstoffadsorption. Hierdurch ergibt sich für eine polykristalline Platinoberfläche das in Abbildung 35 dargestellte charakteristische Deckschichtdiagramm.

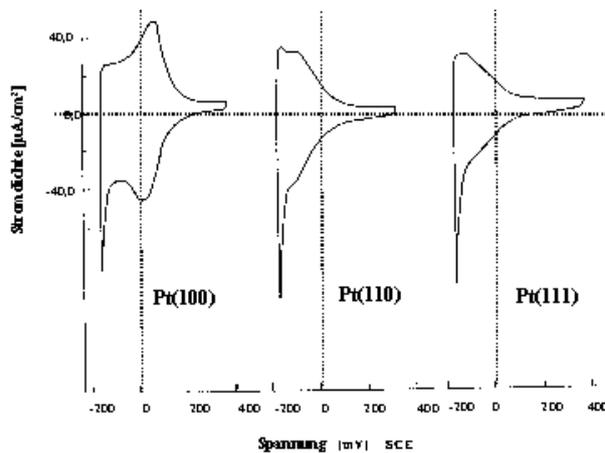


Abbildung 36: Cyclovoltammogramme der verschiedenen niederindizierten kristallographischen Orientierungen des Platins in 1 M HClO₄ aufgenommen mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 50 mV/s

Der bei dem niedrigsten Potential liegende Peak wird hierbei der Adsorption und Desorption von Wasserstoff an der (110) Ebene zugeordnet. Der Peak beim höchsten Potential gehört der (100) Ebene. Der Peak des Pt(111) befindet sich zwischen den beiden anderen, ist verhältnismäßig breit und es kommt zu Überlagerungen der Peaks im Deckschichtdiagramm.

Bei der Bestimmung der elektrochemisch aktiven Platinoberfläche geht man nun davon aus, dass jedes Platinoberflächenatom ein Wasserstoffatom adsorbiert, bevor die Wasserstoffentwicklung stattfindet. Aus der Anzahl der Platinoberflächenatome und der Elementarladung ergibt sich somit für eine Monolage Wasserstoff auf einer polykristallinen Platinelektrode eine Ladung von:

$$Q = 210 \frac{\mu\text{C}}{\text{cm}^2} \quad (34)$$

Durch Integration des Wasserstoffdesorptionspeaks der Probe und Division durch die Scangeschwindigkeit lässt sich die Ladungsmenge der Probe bestimmen:

$$Q = \frac{1}{V_b} \int_{E_1}^{E_2} I dE \quad (35)$$

Durch einen Vergleich der durch Integration bestimmten Ladungsmenge der Probe mit dem Referenzwert für eine polykristalline Platinelektrode lässt sich die elektrochemisch aktive Oberfläche bestimmen.

Für eine Integration kann hierbei sowohl der Wasserstoff Adsorptions- wie auch der Wasserstoff-Desorptionsbereich verwendet werden. Der Desorptionspeak besitzt hierbei den Vorteil, dass er durch eine Wasserstoffbildung und Oxidation weniger verfälscht wird als der Adsorptionspeak. Entstandener Wasserstoff diffundiert von der Probe weg und steht damit nur noch in geringerem Umfang für eine Rückoxidation zur Verfügung. Für eine Wasserstoffbildung kann hingegen die ganze Monolage Wasserstoffatome verwendet werden. Im Rahmen der Arbeit wurde aus diesem Grund der Wasserstoffdesorptionspeak zur Bestimmung der elektrochemisch aktiven Oberfläche verwendet. Prinzipiell lassen sich durch die Methode nur bedingt exakte Absolutwerte berechnen. Jedoch kann man durch die Konstanthaltung der Messparameter und vor allem des unteren Umkehrpotentials Elektroden untereinander vergleichen.

3.4.1.2. Halbzellenmessung

Für eine erste Charakterisierung der Elektroden wurden Halbzellenmessungen in N_2 gesättigter 0,5 M H_2SO_4 durchgeführt. Sofern nichts anderes erwähnt, wurden die Messungen um Änderungen in der Oberflächenzusammensetzung und – energie zu minimieren nass in nass nach der Abscheidung durchgeführt. Die Lösung wurde vor jeder Messung 30 Minuten mit N_2 gesättigt. Die Kurven wurden bei 25°C und, sofern nichts anderes angegeben, mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV/s aufgenommen. Als Steuerungseinheit der elektrochemischen Experimente diente ein Biologic SP 150 Potentiostat mit einem 20 A Booster unter Steuerung der Software EC-lab. Eine Kalomelelektrode mit Haber Luggin-Kapillare wurde als Referenzelektrode verwendet. Als Gegenelektrode diente ein Platinnetz. Alle angegebenen Spannungen wurden gegen die Normal Wasserstoffelektrode (NHE) umgerechnet (SCE + 0,241 V). Da die Wahrscheinlichkeit von Veränderungen der Platinoberfläche im Sauerstoffbereich höher ist, wurde zu Beginn jeweils ausschließlich der Wasserstoff- und Doppelschichtbereich des CVs aufgenommen. Das untere Umkehrpotential wurde so gewählt, dass noch keine Wasserstoffentwicklung zu erkennen ist. Für Messungen auf Glaskohlenstoff wurden Substrate der Firma Sigradur verwendet. Diese wurden vor den Messungen mit Aluminiumoxidpaste ($1 \mu - 0,05 \mu$) poliert.

3.4.1.3. In-situ CV-Messung

Für die Bestimmung der in der Brennstoffzelle nach der Kontaktierung mit ionenleitendem Polymer tatsächlich vorhandenen elektrochemisch aktiven Oberfläche sowie zur Beurteilung von Alterungsbeständigkeiten und Katalysator Agglomeration wurden In-situ CV-Messungen durchgeführt. Die ECSA [m_{Pt}^2/g_{Pd}] der getesteten Kathoden wird auch hierbei durch einen Vergleich der Wasserstoffdesorptionspeaks des H_{upd} -Bereiches bestimmt. Die Cyclovoltammogramme wurden bei 100 mV/s aufgenommen.

3.4.2. BRENNSTOFFZELLECHARAKTERISIERUNG

Mit Hilfe der Aufnahme von Brennstoffzellenkennlinien lassen sich die Leistungen verschiedener Elektroden beurteilen und vergleichen. Hierzu wird der Widerstand am System verändert und die dazugehörige Spannung sowie der Strom registriert und gegeneinander aufgetragen. Durch die bei unterschiedlichen Stromdichten dominierenden Prozesse erhält man die in Kapitel 2.1.2. bereits beschriebene typische Form der Brennstoffzellen-Polarisationskurve.

Die Brennstoffzellencharakterisierung sowie die Kontaktierung mit ionenleitendem Polymer wurden im Rahmen des Projekts ISECD und der Arbeit am Zentrum für Brennstoffzellentechnik GmbH ZBT in Duisburg unter der Leitung von Dr. Ivan Radev durchgeführt.

3.4.2.1. Kontaktierung mit ionenleitendem Polymer

Für eine Erhöhung der mechanischen Stabilität der Elektroden sowie eine Ausweitung des Dreiphasenraums ist eine Kontaktierung der Katalysator-Nanopartikel mit ionenleitendem Polymer nötig. Viele Forschergruppen beschäftigen sich hierbei mit dem Einfluss des Ionomergehalts auf die Leistung in der Brennstoffzelle. Aufgrund dessen, dass die Morphologie, Zusammensetzung, Beladung und Partikelgröße je nach Herstellungsmethode und verwendetem Substrat variieren, zeigen alle Veröffentlichungen einen unterschiedlichen Bereich der optimalen Ionomer Verteilung/Beladung. Jedoch wird durch die entsprechenden Ergebnisse deutlich, dass durch eine optimale an die entsprechende Elektrode angepasste Ionomerbeladung die Leistung der Brennstoffzelle signifikant gesteigert werden kann. Ein zu geringer Ionomeranteil kann hierbei zu einer Separation der Elektrodenräume und einem geringen Katalysatorausnutzungsgrad führen. Ohm'sche – und Diffusionsverluste resultieren hingegen bei einem Überschuss an Ionomer.

Vor der Brennstoffzellenmessung wurde die Ionomer Dispersion Aquivion D83-06A mittels Ultraschallsprühen (Exacta Coat, Sono-Tek) auf die galvanisch hergestellten Elektroden aufgebracht. Dieses Ionomer besitzt aufgrund seines sehr geringen Äquivalentgewichtes von 790 g/mol (SO_3H) eine sehr gute Protonenleitfähigkeit. Durch das automatisierte Verfahren kann eine homogene sowie gleichmäßige Verteilung sichergestellt werden. Die Beladung des Ionomers wird durch Variation der Sprühzyklen einer konstanten Dispersion gravimetrisch bestimmt.

Am ZBT liegen umfangreiche Erfahrungen zu Leistungssteigerungen von Elektroden in Folge der Verwendung von gradierten Katalysator- und Ionomerschichten vor. Die Steigerung der Ionomer- und Katalysatorbeladung in Richtung Polymermembran zeigt hierbei eine signifikante Erhöhung der katalytischen Aktivität bei den Standard-Kathoden des ZBTs. Die erhöhte

Konzentration an der Membran Grenzfläche resultiert hierbei in einer Steigerung der Ionenleitfähigkeit und des Katalysatorausnutzungsgrads. Porösere Strukturen in Richtung Trägermaterial führen hingegen zu einer Senkung von Diffusionslimitierungen. Dieses Konzept sollte auf die galvanisch hergestellten Elektroden übertragen werden. Da sich im Rahmen der Arbeit die Katalysatorpartikel bereits auf dem Gasdiffusionssystem befinden, kann die Erzeugung von gradierten Profilen ausschließlich über die Ionomer Komponente erfolgen. Das Ziel war, Schichten mit der höchsten Ionomerkonzentration in der Nähe der Membran (gradierte Schichten 0,05, 0,15 und 0,25 mg/cm²) sowie genau umgekehrt (0,25, 0,15 und 0,05 mg/cm² anti-gradiert) herzustellen. Die gesamt Ionomerbeladung betrug jeweils 0,4 mg/cm².

3.4.2.2. Kennlinien

Die getesteten MEAs bestanden aus einer galvanisch hergestellten Kathode, einer Standard ZBT Anode (0,18mg_{Pt}/cm², 40gw%Pt/Vulcan XC72R, Johnson Matthey) und einer Nafion Membran 212 (50.8 µm Dicke). Für einen verbesserten Kontakt in der Dreiphasengrenzfläche erfolgte ein Heißpressen der verschiedenen Komponenten bei 140°C und einem Druck von 5 kN für 10 Minuten (LaboPress P 300 S, Vogt). Die Brennstoffzellencharakterisierung erfolgte anschließend in einer 25 cm² großen Zelle (baltic FuelCells GmbH). Sofern nicht anders erwähnt, betrug die Zelltemperatur 80°C, die relative Feuchtigkeit 65%, die Gasstöchiometrie für Luft und Wasserstoff 9,0 und der Gasdruck 2,5 atm. abs.. Der verwendete Teststand (0801-030) ist von der Firma MS2 Engineering und Anlagenbau in Kirchheim, Deutschland. Die elektrochemischen Messungen erfolgten mit einer Zennium Workstation, einem PP201 Potentiostaten sowie der elektronischen Last EL300 (Zahner-Elektrik GmbH & Co. KG).

Die Polarisationskurven wurden im galvanischen Modus mit einer Haltezeit von 5 Minuten je Punkt aufgenommen. Ein Leistungsvergleich verschiedener MEAs erfolgt durch einen Vergleich Ihrer Stromdichten bei 0,6 V ($j_{0,6V}$).

3.4.2.3. AST

Die Langzeitstabilität aller Elektroden wurde durch einen beschleunigten Alterungstest (AST) untersucht. Hierzu wurden Polarisationskurven und Cyclovoltammogramme vor und nach dem AST aufgenommen. Dieser besteht aus 1000 Zyklen zwischen 0.4 und 1.4 V (vs. NHE) in einer 25 cm² großen Zelle mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 1 V/s bei 80°C, einem Gasstrom von 11 L/h H₂ und N₂ und einer relativen Feuchte von 65%. Der Leistungsverlust in Folge des AST ist hierbei folgendermaßen beschrieben:

$$100 \cdot \frac{j_{0,6V \text{ vor AST}} - j_{0,6V \text{ nach AST}}}{j_{0,6V \text{ vor AST}}} \quad (36)$$

Der Verlust in der elektrochemisch aktiven Oberfläche in Folge des AST ist folgendermaßen definiert:

$$100 \cdot \frac{ECSA_{\text{vor AST}} - ECSA_{\text{nach AST}}}{ECSA_{\text{vor AST}}} \quad (37)$$

4. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

4.1. ABSCHIEDUNG AUF UNBEHANDELTEN

GASDIFFUSIONSLAGEN

Zu Beginn der Arbeit wurde versucht, auf unbehandelten kommerziell erhältlichen Gasdiffusionslagen eine homogene sowie feinkörnige Abscheidung zu erreichen. Für eine geringe Partikelgröße bei einer für die Brennstoffzellencharakterisierung notwendigen Flächenbelegung ($0,1 \text{ mg/cm}^2 - 0,3 \text{ mg/cm}^2$) ist hierbei eine ausreichend tiefe Eindringtiefe des Elektrolyten während des Abscheidungsprozesses notwendig. Hierfür wurden unterschiedlich hydrophob ausgestattete GDLs verschiedener Hersteller verwendet. Aufgrund der in Kapitel 2.1.3.2. erläuterten Vorteile bestanden alle aus einem Zweischichtsystem (makroporöse und mikroporöse Schicht).

4.1.1. FIRMA FREUDENBERG

Von der Firma Freudenberg (Freudenberg Fuel Cell Products, 69465 Weinheim) werden die in Abbildung 37 dargestellten Gasdiffusionslagen mit unterschiedlicher Ausstattung angeboten:

PRODUCT NAME	H23 H24	H14	H15	H23I6	H23C2 H24C2	H23C4 H24C4	H23C9	H23C6	H23C7	H23C8	H23C3 H24C3	H23C5 H24C5	H14C7	H14C9	H15C9
FORMER NAME	H2315 H2415	H1410	H1411	H2315 I6	H2315 C2 H2415 C2	H2315 C4 H2415 C4	H2315 I4 C9	H2315 I2 C6	H2315 I2 C7	H2315 I2 C8	H2315 I2 C3 H2415 I2 C3	H2315 C5 H2415 C5	H1410 I2 C7	H1410 I4 C9	H1411 I4 C9
HYDROPHOBIC TREATMENT				■				■	■	■	■	■		■	■
MICROPOROUS LAYER					■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
Thickness @ 0.025 MPa (Internal*) in µm	210	150	155	210	255	255	250	250	250	230	290	270	175	180	185
Thickness @ 1 MPa (Internal*) in µm	170	115	120	175	215	215	210	210	210	200	230	215	145	150	150
Area weight (DIN EN ISO 29073-1) in g/m²	95	65	65	115	135	135	135	135	135	135	150	130	100	100	95
Compression Set @ 1 MPa (Internal*) in µm	2	1.5	4	3	8	8	8	8	9	3	25	15	8	7	8
TP electrical resistance @ 1 MPa (Internal*) in mΩ·cm²	4.5	4	5.5	7	10	8	8	8	7	8	9	9	6	7	7.5
IP electrical resistance (Internal*) in Ω	0.8	1.1	1.2	0.8	0.8	0.8	0.7	0.7	0.7	0.8	0.6	0.7	1.0	1.0	1.1
TP air permeability** (DIN EN ISO 9237) in l/m²·s	400	570	600	160	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
TP air permeability acc. to Gurley (ISO 5636-5) in s	-	-	-	-	70	50	30	70	50	90	35	40	50	30	40
IP air permeability @ 1 MPa (Internal*) in µm²	4.2	4.0	7.0	1.7	2.5	2.5	2.0	1.8	1.9	1.5	1.5	2.5	1.0	1.5	3.5
Tensile strength (DIN EN ISO 29073-3) in N/50 mm	25	20	20	80	80	60	70	70	70	70	110	70	70	70	70

* Freudenberg internal measurement standard
 ** at 200 Pa pressure drop
 TP = through-plane, IP = in-plane
 (Rev. 05 – 12.12.2014)

All values represent averages which are subject to usual production tolerances. The values do not represent specifications.
 Any warranty and liability is subject to Freudenberg FCCT SE & Co. KG's General Terms of Delivery and Payment applicable at the date of delivery.

Abbildung 37: Gasdiffusionslagen der Firma Freudenberg¹²³

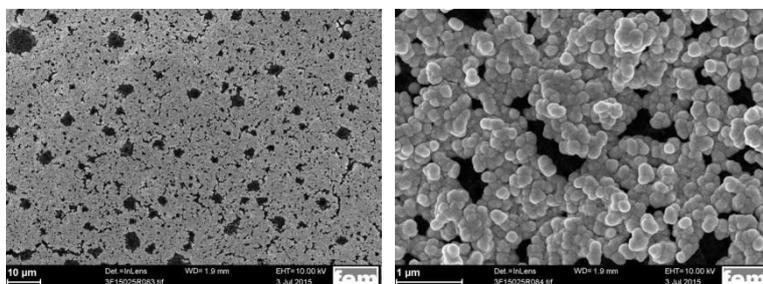
Die dargestellten Gasdiffusionslagen sind hierbei durch ihren Aufbau (Einschicht, Zweischicht), der Dicke, der Porosität sowie ihrer unterschiedlichen hydrophoben Ausstattung auf die verschiedenen Brennstoffzellenanwendungen angepasst. Wie in Abbildung 38 zu sehen, sind für eine Herstellung von Gasdiffusionselektroden vor allem die Freudenbergtypen H23C8, H23C4 und H23C6 geeignet.

LT-PEMFC: (Auto)Motive	H23C6	in particular suitable for GDE
	H23C7	
	H23C8	very smooth coating surface, suitable for GDE
	H23C9	
	H14C7	thin GDL substrate
	H14C9	thin GDL substrate
	H15C9	thin GDL substrate
LT-PEMFC: Stationary CHP High Humidification	H23C2 / H24C2	
	H23C4 / H24C4	in particular suitable for GDE
	H23C6	in particular suitable for GDE
	H14C9	thin GDL substrate
	H15C9	thin GDL substrate
LT-PEMFC: Stationary CHP Low Humidification	H23C3 / H24C3	very dry operating conditions
	H23C5 / H24C5	
LT-PEMFC: Back-up / Air-cooled / Off-Grid	H23C3 / H24C3	very dry operating conditions
	H23C5 / H24C5	
HT-PEMFC	H23C2 / H24C2	
	H23C4 / H24C4	in particular suitable for GDE
Active DMFC	H23C4 / H24C4	in particular suitable for GDE
Electrolysis	H23I6	
	H23I6	

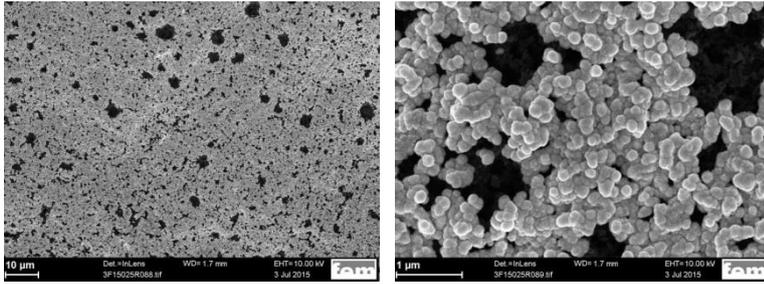
Abbildung 38: Anwendungsgebiete der verschiedenen GDL-Typen

Der Typ C4 besitzt hierbei keine hydrophobe Imprägnierung der Kohlenstofffasern und ist bei der MPL etwas weniger hydrophob. Die Typen C6 und C8 besitzen eine vergleichbare Ausrüstung. C6 besitzt nur eine etwas weniger glatte Oberfläche. Um den Einfluss der verschiedenen Oberflächenbeschaffenheiten auf die galvanische Abscheidung beurteilen zu können, wurden von den drei unterschiedlichen Substraten Deckschichtdiagramme und REM-Bilder mit einer Platin-Flächenbelegung von $0,3 \text{ mg/cm}^2$ aufgenommen. Die REM-Bilder in Abbildung 39 zeigen den Einfluss der verschiedenen Substrate auf die Homogenität und Partikelgröße der galvanischen Abscheidung.

Freudenberg H23C4:



Freudenberg H23C6:



Freudenberg H23C8:

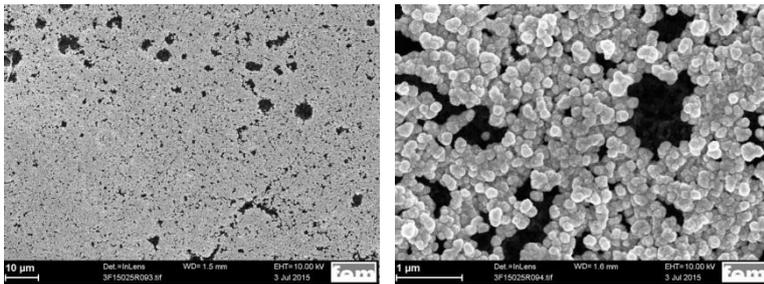


Abbildung 39: Einfluss der verschiedenen GDL-Typen a) H23C4 b) H23C6 und c) H23C8 auf die galvanische Abscheidung

In den REM-Bildern ist auf allen drei Substraten eine Aggregation und Cluster Bildung der Katalysatorpartikel sowie unbeschichtete Stellen der MPL zu erkennen. Betrachtet man die mit einer geringeren Vergrößerung aufgenommenen Bilder in der linken Spalte, scheint die homogenste Abscheidung auf dem GDL-Typ H23C8 möglich zu sein. Die etwas glattere Oberflächenstruktur könnte hierbei in einer etwas breiteren Benetzung mit Elektrolyten resultieren. Dies würde dazu führen, dass nicht ausschließlich auf den Erhöhungen abgeschieden wird.

Durch Aufnahmen im Rasterelektronenmikroskop lässt sich nur von einem kleinen Ausschnitt der Gasdiffusionsschicht ein optischer Eindruck gewinnen. Um den Substrateinfluss auf die galvanische Abscheidung näher beurteilen zu können, wurde deshalb Cyclovoltammogramme der verschiedenen GDL-Typen aus Abbildung 39 mit einer Platin-Flächenbelegung von $0,3 \text{ mg/cm}^2$ aufgenommen (Abbildung 40).

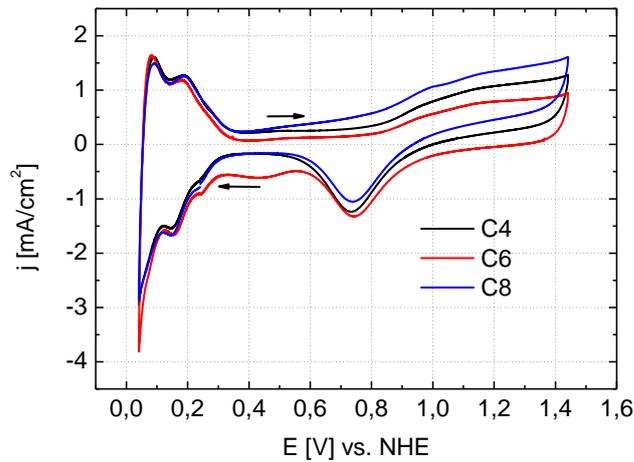


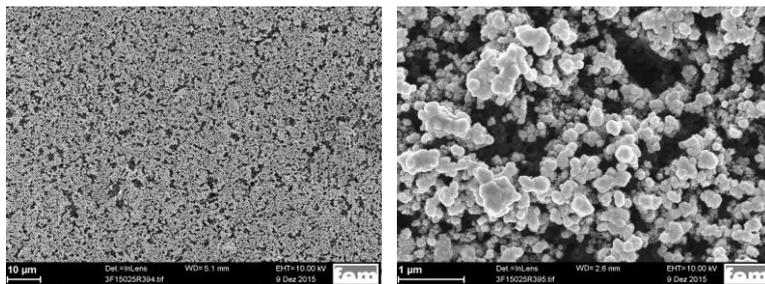
Abbildung 40: Einfluss der verschiedenen GDL-Typen auf das Cyclovoltammogramm

In den Cyclovoltammogrammen ist kein entscheidender Substrateinfluss auf die elektrochemisch aktive Platinoberfläche (Wasserstoffdesorptionspeak des H_{upd} Bereiches) zu erkennen. Der größere Doppelschichtstrom der C6 Elektrode könnte aus der etwas rauerer Oberfläche resultieren.

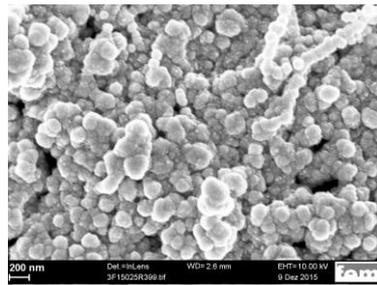
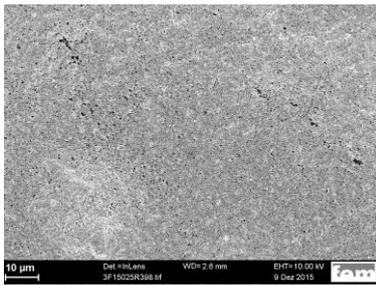
4.1.2. FIRMA SGL GROUP

Die Abscheidungen der Katalysator-Nanopartikel auf den unbehandelten Gasdiffusionsschichten der Firma Freudenberg zeigen auf keiner eine komplett homogene Abscheidung. Auf den REM-Bildern sind deutlich Bereiche der MPL zu erkennen, auf denen sich kein Katalysatormaterial befindet. Als weiteres Substratmaterial wurden deshalb Sigratec[®] GDLs der SGL Group verwendet und auf eine homogene Abscheidung untersucht. Die verschiedenen GDL-Typen sind auch bei diesem Hersteller auf unterschiedliche Brennstoffzellenanwendungen und Feuchtigkeitsbedingungen im Betrieb angepasst. Die Typenbezeichnung besteht hierbei aus einer Zahl gefolgt von einer Buchstabenkombination. Die Zahl steht für die Eigenschaften der GDL wie Material, Dicke, Porosität sowie hydrophober Ausstattung und die Buchstabenkombination gibt den Schichtaufbau (Einschicht, Zweischicht) wieder. Für die galvanische Abscheidung wurden nur GDLs bestehend aus einem Zweischichtsystem (BC) verwendet (SGL 34BC, SGL 20BC, SGL 25BC, SGL 24BC, SGL 10BC, SGL 21BC). Abbildung 41 zeigt REM-Bilder von Platin-Nanopartikel auf den unterschiedlichen Gasdiffusionslagen.

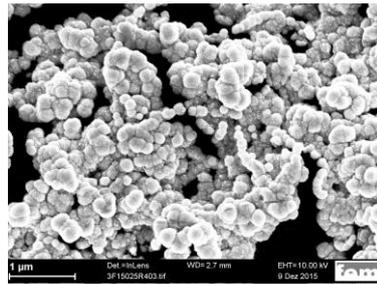
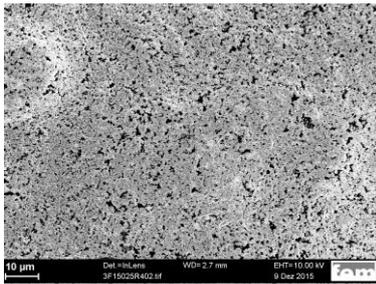
SGL 21BC:



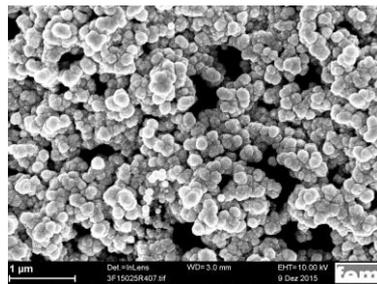
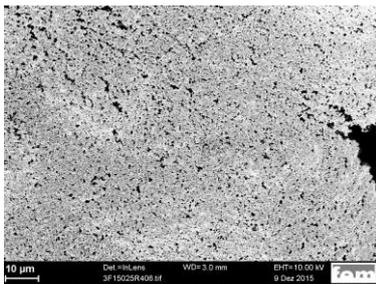
SGL 10BC:



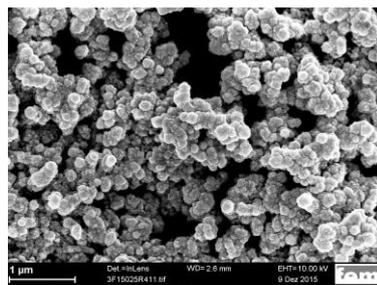
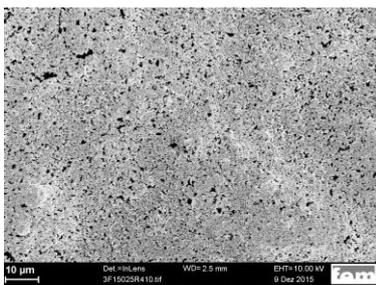
SGL 24BC:



SGL 25BC:



SGL 20BC:



SGL 34BC:

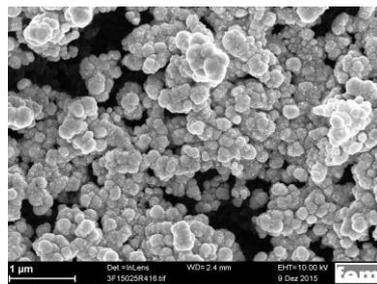
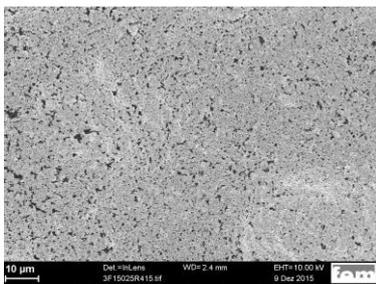


Abbildung 41: REM-Bilder von Platin-Nanopartikel abgeschieden auf verschiedenen Gassdiffusionssystemen der SGL Group

Die zusätzliche Schicht resultiert in einer Abnahme des Kontaktwinkels von $\theta = 153^\circ$ auf $\theta = 135^\circ$. Durch den hydrophileren Charakter könnte der Beschichtungsprozess positiv beeinflusst werden. Um die Dicke der zusätzlichen Schicht nach dem Trocknungsprozess zu bestimmen, wurde der im Lichtmikroskop in Abbildung 43 dargestellte Querschliff angefertigt.

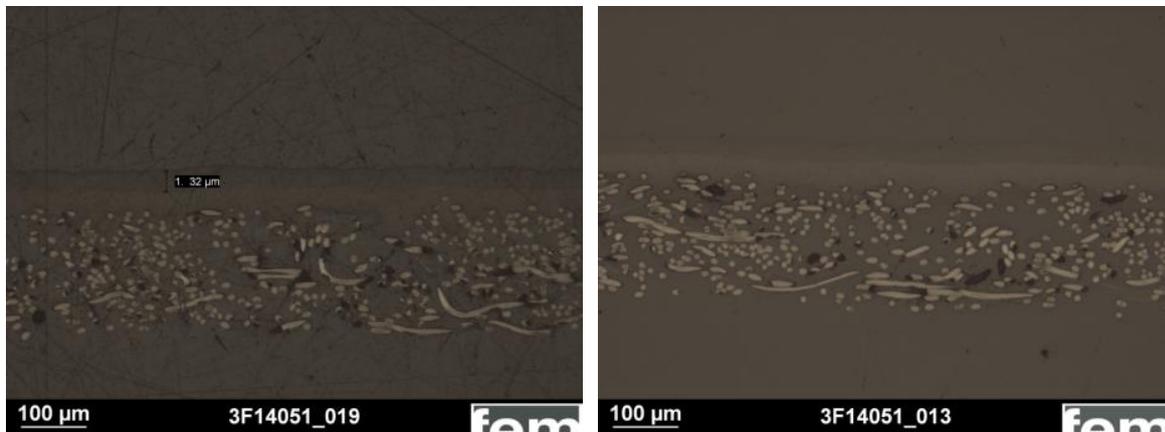


Abbildung 43: MPL mit zusätzlicher Schicht im Querschliff

Im Querschliff in Abbildung 43 ist zu erkennen, dass die zusätzliche Schicht eine Dicke von etwa $30\ \mu\text{m}$ besitzt. In Abbildung 44 sind REM-Bilder der Oberfläche nach dem Trocknungsprozess dargestellt.

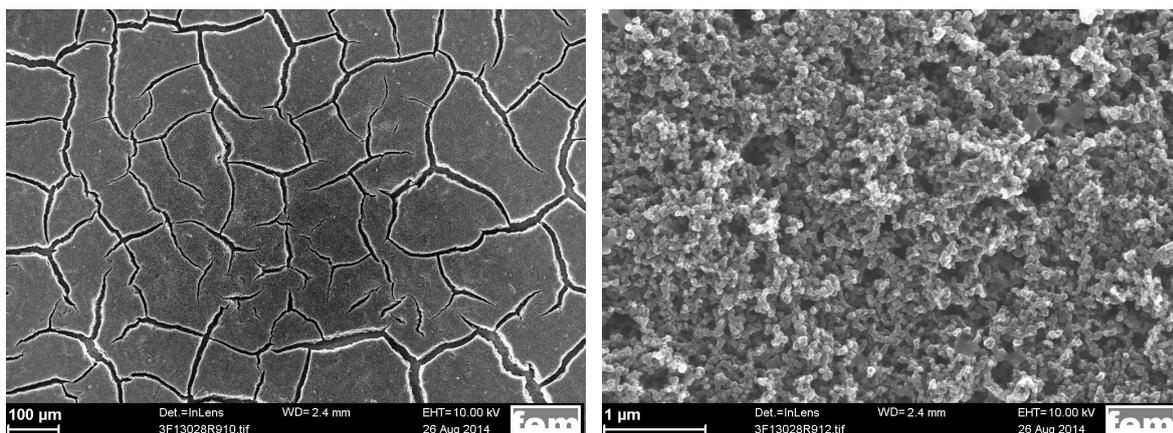


Abbildung 44: REM-Bilder der zusätzlichen Schicht

In den REM-Bildern wird die Komplexität der MPL-Herstellung nochmals deutlich. Nach dem Trocknungsprozess ist eine deutliche Rissbildung zu erkennen, welche mit Sicherheit nicht reproduzierbar darstellbar ist. Aufgrund dessen, dass sich unter der zusätzlichen hydrophilen Schicht eine intakte rissfreie MPL befindet, welche für ein optimales Wassermanagement sowie für den An- und Abtransport von Produkten und Edukten sorgen kann, wurde trotzdem eine galvanische Abscheidung auf der zusätzlichen Schicht durchgeführt. Es könnte sogar möglich sein, dass sich die Risse auf die Eindringtiefe des Elektrolyten während der Abscheidung und somit auf die Partikelgröße positiv auswirken. Des Weiteren könnte es durch die entstandenen unterschiedlich großen Poren/Risse zu getrennten Räumen für den Flüssigkeit- und Gastransport kommen. Dies würde vor allem bei hohen Stromdichten in einer Leistungssteigerung der Brennstoffzelle resultieren. Forner-Cuenca et al.¹²⁴ aktivierten mittels Ionenstrahl Bereiche des Gasdiffusionssystems und führten anschließend eine Graft Polymerisation durch.

Durch die hydrophilen Kanäle erhielten Sie separierte Räume für den Wasser- und Gastransport, was zu einer deutlichen Leistungssteigerung führt.

REM-Bilder mit einer Platin-Flächenbelegung von a) $0,1 \text{ mg/cm}^2$ und b) $0,3 \text{ mg/cm}^2$ auf der zusätzlichen Schicht sind in Abbildung 45 dargestellt.

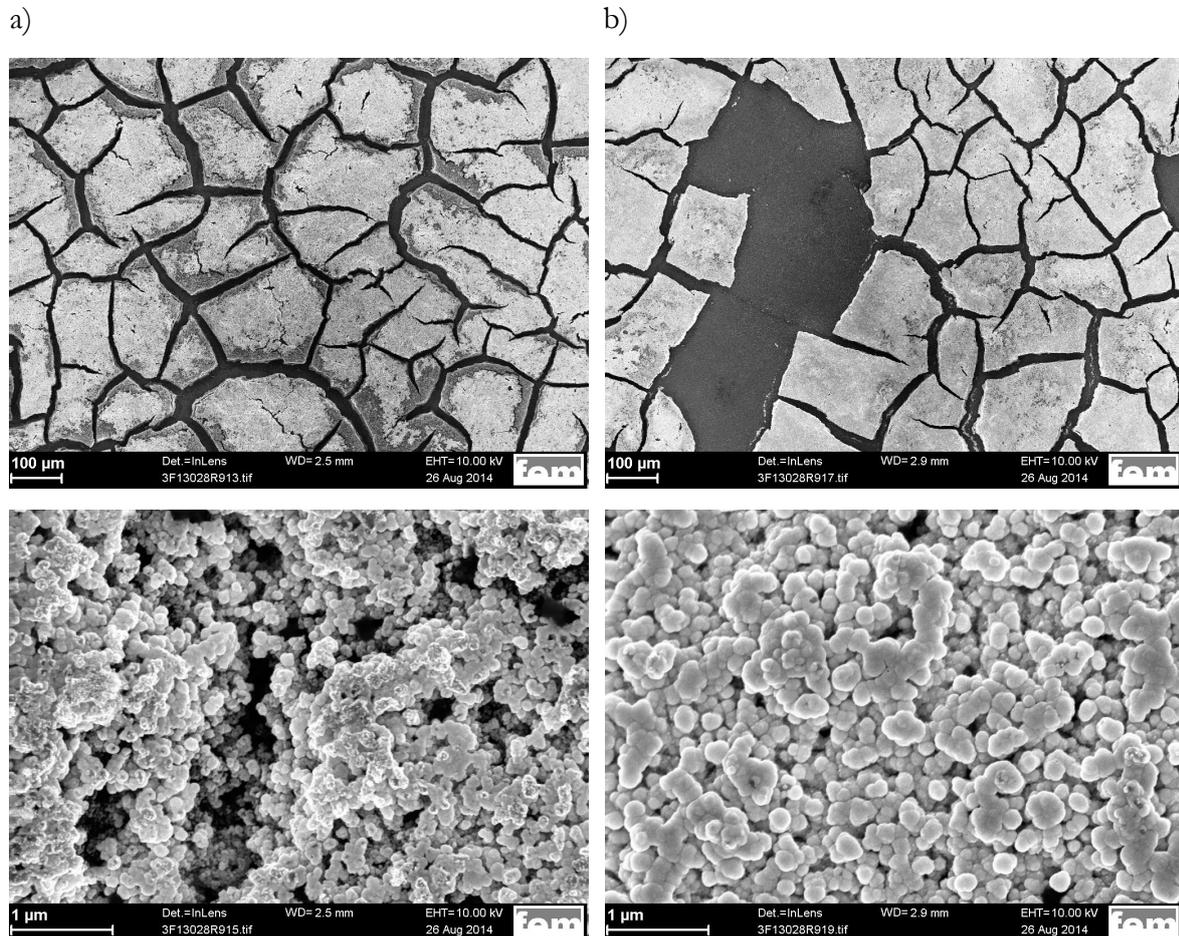


Abbildung 45: REM-Bilder von der auf der zusätzlichen Schicht abgeschiedenen Platinpartikel mit einer Flächenbelegung von a) $0,1 \text{ mg/cm}^2$ und b) $0,3 \text{ mg/cm}^2$

Die REM-Bilder in der unteren Zeile zeigen eine etwas homogenere Abscheidung im Vergleich zu den kommerziellen Systemen aus Abbildung 39 und 41. Es kommt jedoch vor allem bei längeren Abscheidezeiten vermutlich durch ein Aufquellen der Nafion Komponente zu einer deutlichen Ablösung der zusätzlichen Schicht. Noch deutlicher wird das Problem im Querschliff (Abbildung 46).

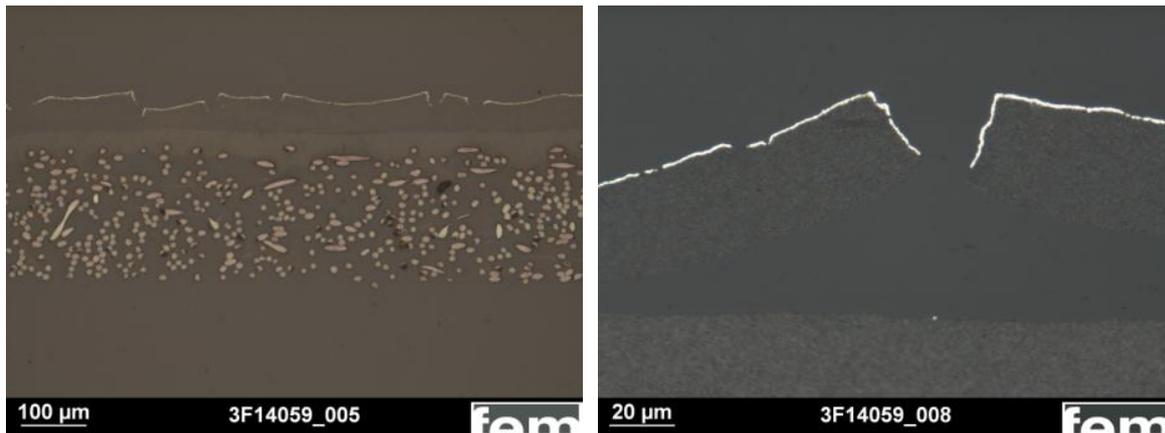


Abbildung 46: Querschliff der zusätzlich aufgebrachten Schicht nach der galvanischen Beschichtung

Im Unterschied zu Abbildung 43 besteht keine durchgängige Verbindung mehr zwischen MPL und zusätzlicher Schicht. Im Betrieb ist von deutlichen Diffusionslimitierungen und Akkumulation von Prozesswasser auszugehen.

Aufgrund der nicht vorhandenen Stabilität der zusätzlichen Schicht im galvanischen Bad sowie der in Kapitel 2.1.3.3.1. erläuterten Nachteile einer Abscheidung in der Nafion Komponente wurde keine Optimierung der Zusammensetzung sowie des Rakelprozesses durchgeführt. Stattdessen wurde versucht, eine kommerzielle MPL mittels elektrochemischer Methoden und im Sauerstoff/Argon Plasma für die galvanische Abscheidung zu aktivieren.

4.2.2. ELEKTROCHEMISCHE VORBEHANDLUNG

Mit Hilfe von elektrochemischen Aktivierungsmethoden wurde versucht, die galvanische Abscheidung auf einem kommerziellen Zweischichtsystem (Freudenberg H23C8) zu optimieren. Eingeführte funktionelle Gruppen können hierbei im anschließenden Beschichtungsprozess aufgrund der erhöhten Hydrophilie für eine bessere Benetzung mit Elektrolyten sorgen sowie als Nukleationspunkte dienen. Das Resultat wäre eine höhere Keimbildungsrate und homogenere Abscheidung. Hierzu wurden verschiedene elektrochemische Vorbehandlungsmöglichkeiten untersucht. Zum einen durch Anlegen eines konstanten kathodischen bzw. anodischen Potentials sowie eines zyklischen Potentials in 0,5 M H₂SO₄.

4.2.2.1. Konstantes kathodisches Potential

Ist die Gasdiffusionselektrode als Kathode geschaltet und dem Elektrolyten sind keine weiteren redoxaktiven Substanzen zugegeben, erfolgt ausschließlich die Umsetzung des Lösemittels zu Wasserstoff am Substrat. Dieser besitzt die Möglichkeit, Verunreinigungen aus dem Herstellungsprozess (Fette, Öle usw.) zu unterwandern und abzusprengen. Die kathodische Aktivierung erfolgte potentialgesteuert durch Anlegen von 5 V für 30 Sekunden in 0,5 M H₂SO₄. REM-Bilder nach der Behandlung sind in Abbildung 47 dargestellt.

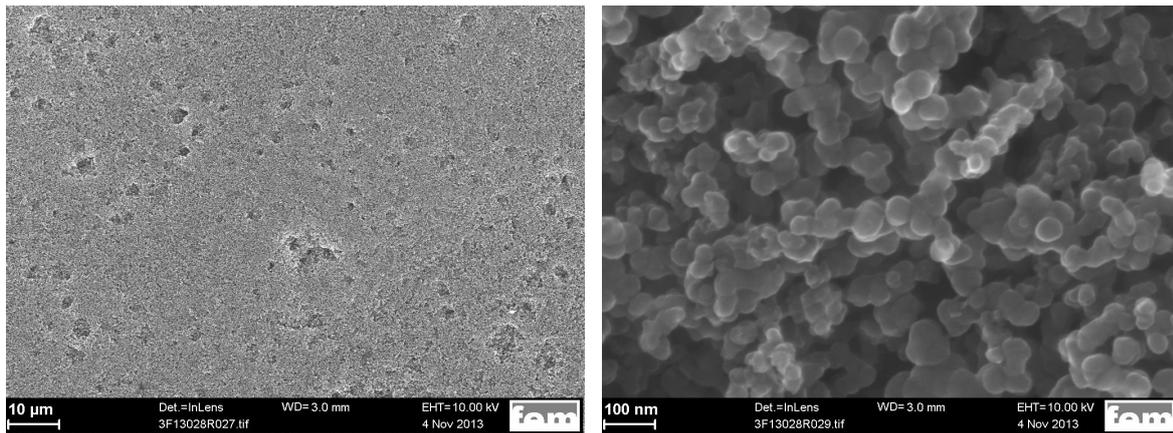


Abbildung 47: REM-Bilder nach der kathodischen Vorbehandlung

Durch die kathodische Vorbehandlung kommt es zu keinen morphologischen oder chemischen Veränderungen am Substrat. Auf die Hydrophilie und damit die Benetzung mit Elektrolyten während der Abscheidung wird somit kein Einfluss genommen. In Abbildung 48 ist deshalb keine positive Veränderung im Beschichtungsprozess zu erkennen.

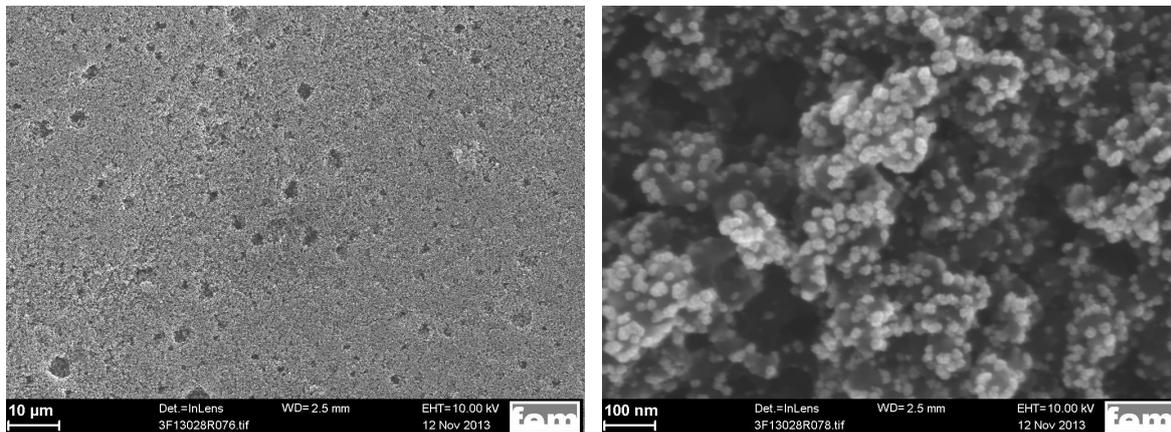


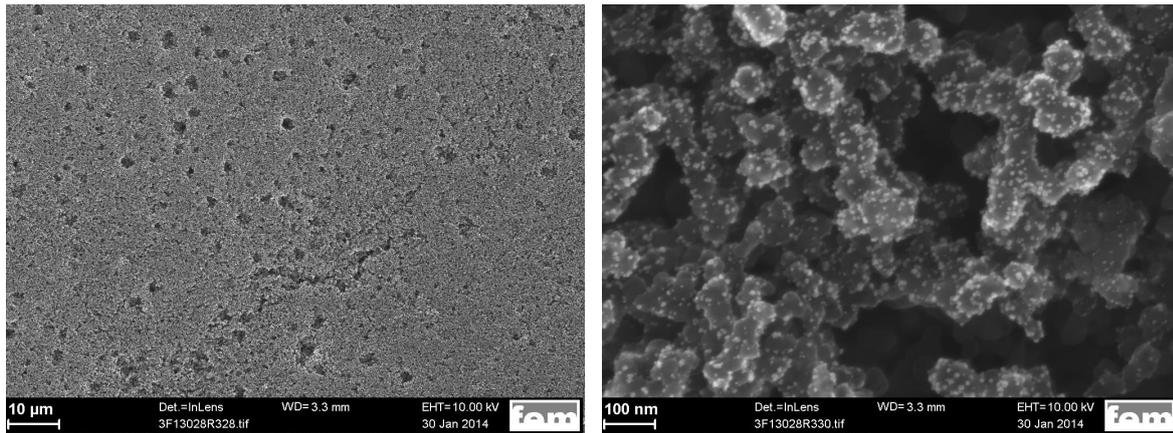
Abbildung 48: REM-Bilder von Platin-Nanopartikeln auf der kathodisch vorbehandelten Gasdiffusionslage

Die Platinpartikel werden ausschließlich auf den Erhöhungen der MPL abgeschieden.

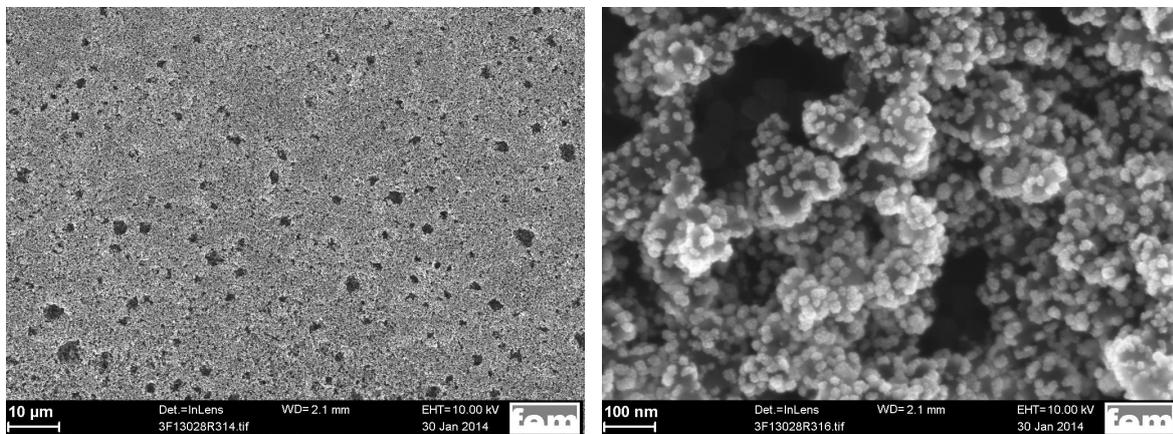
4.2.2.2. Konstantes anodisches Potential

Wird die Gasdiffusionsschicht hingegen als Anode geschaltet, entsteht am Substrat Sauerstoff. Neben dem Entfernen von Verunreinigungen kann es infolge von Oxidationsprozessen zu Veränderungen der Oberfläche der MPL kommen. Im Falle der anodischen Aktivierung wurde für 2 bzw. 5 Sekunden ein anodisches Potential von 1,44 V oder 1,64 V (Bereich der beginnenden Sauerstoffentwicklung am Substrat) in 0,5 M H₂SO₄ angelegt.

5 Sekunden anodisch bei 1,64 V:



2 Sekunden anodisch bei 1,64 V:



5 Sekunden anodisch bei 1,44 V:

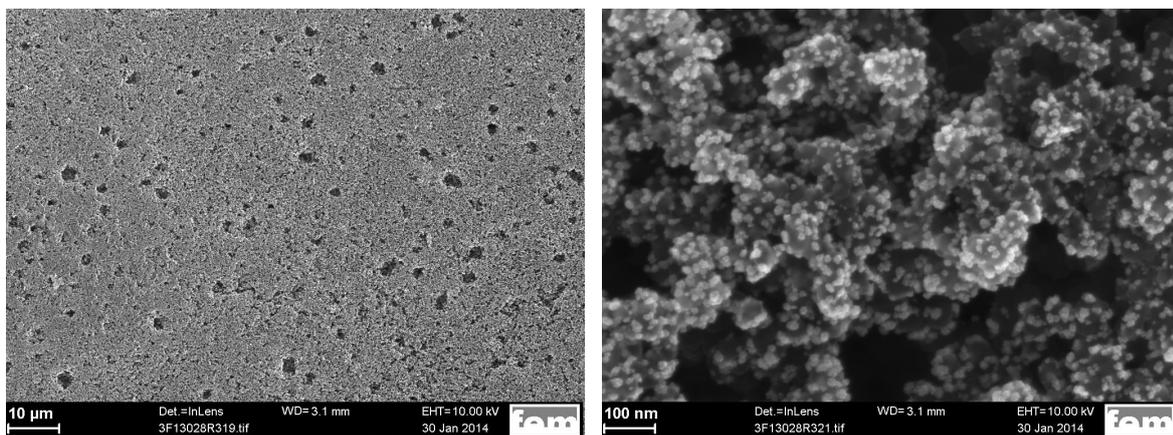


Abbildung 49: REM-Bilder von Platin-Nanopartikel abgeschieden auf den unterschiedlich anodisch vorbehandelten Gasdiffusionslagen

Vergleicht man hierbei die anodisch vorbehandelten Gasdiffusionslagen mit den kathodisch vorbehandelten Gasdiffusionslagen aus Abbildung 48, ist ein Unterschied in der Rauigkeit der Substrate zu erkennen. Durch das anodische Potential kann es zu einer Korrosion der Kohlenstoffpartikel in der MPL kommen, was in einer Aufrauung der Struktur resultiert.

Zusammenfassend ist auf den anodisch vorbehandelten Substraten eine höhere Abscheiderate sowie eine etwas tiefere Elektrolyt-Eindringtiefe als auf den kathodisch vorbehandelten Substraten möglich. Jedoch ist auf keinem der Gasdiffusionssysteme eine komplett homogene Abscheidung und ausreichend tiefe Eindringtiefe des Elektrolyten zu erkennen.

4.2.2.3. Zyklisches Potential

Im Falle der zyklischen Vorbehandlung wurde der Einfluss der Zyklanzahl auf die Oberfläche der GDL und den Beschichtungsprozess untersucht. Als oberes Umkehrpotential wurde das Potential der beginnenden Sauerstoffentwicklung (1,64 V) und als unteres Umkehrpotential -0,06 V gewählt. Die Vorschubgeschwindigkeit betrug 1 V/s. Für die Aktivierung wurde eine Dreielektrodenanordnung aus der GDL als Arbeitselektrode, einem Platinnetz als Gegenelektrode und einer Kalomelreferenzelektrode mit Haber-Luggin-Kapillare verwendet. Die Zyklanzahl wurde zwischen 10 und 1000 variiert. Das Deckschichtdiagramm einer Aktivierung mit 500 Zyklen zwischen -0,06 V und 1,64 V ist in Abbildung 50 dargestellt.

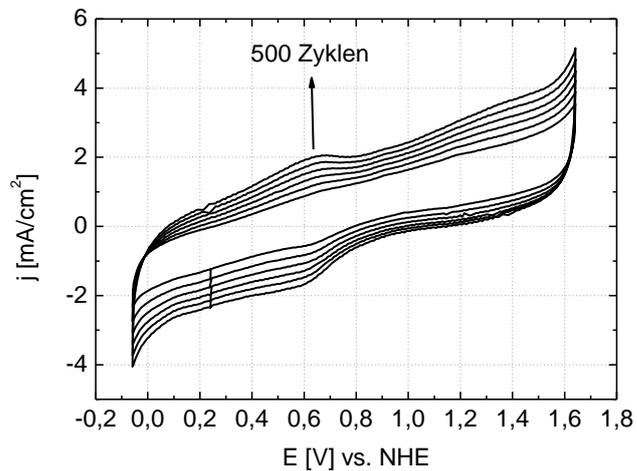


Abbildung 50: Deckschichtdiagramm der Aktivierung mit 500 CV Zyklen

Es ist eine deutliche Zunahme der Doppelschichtkapazität durch die elektrochemische Vorbehandlung zu erkennen. Des Weiteren erscheinen im Bereich von 0,5 V – 0,8 V Peaks von sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen.

In Abbildung 51 ist der Einfluss der unterschiedlichen Anzahl an Aktivierungszyklen auf das Deckschichtdiagramm nach der Platinabscheidung dargestellt.

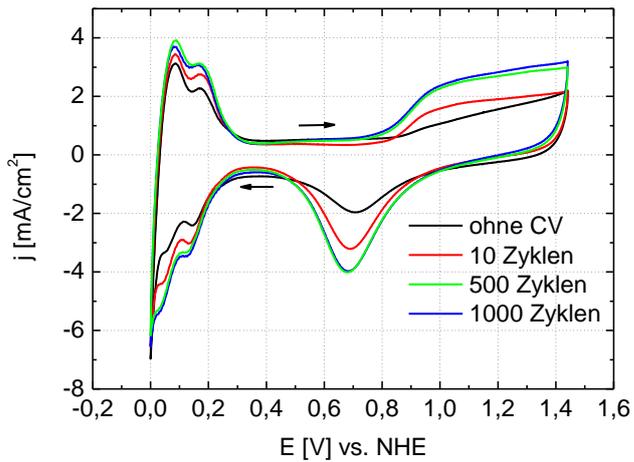


Abbildung 51: Deckschichtdiagramme von Platin auf mit unterschiedlicher Zyklenanzahl aktivierten Gasdiffusionssystemen in 0,5 M H₂SO₄

Eine Erhöhung der Anzahl an Aktivierungszyklen von 10 auf 500 resultiert in einer Vergrößerung der elektrochemisch aktiven Platinoberfläche. Eine weitere Steigerung auf 1000 Zyklen besitzt hingegen keinen weiteren Effekt mehr. In Abbildung 52 ist der Kontaktwinkel einer a) unbehandelten Probe und b) nach 500 CV Zyklen dargestellt.

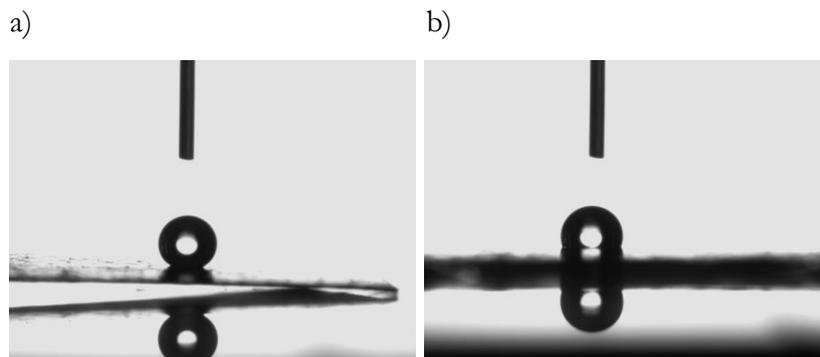
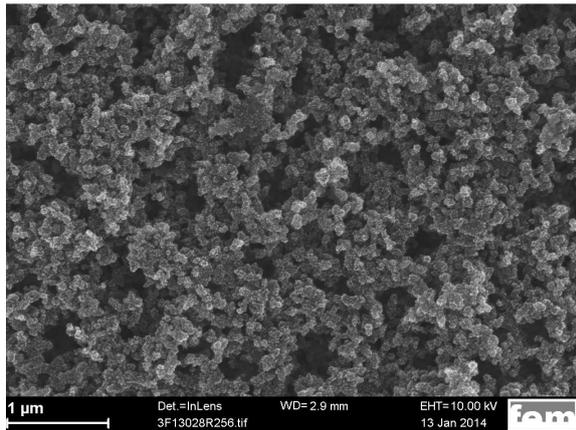


Abbildung 52: Kontaktwinkel einer a) unbehandelten GDL und b) nach 500 CV Zyklen

Die elektrochemische Vorbehandlung führt zu einer Abnahme des Kontaktwinkels von $\theta = 153^\circ$ auf $\theta = 108^\circ$, was in einer besseren Benetzbarkeit während der galvanischen Abscheidung resultiert. In Abbildung 53 sind REM-Bilder von Platin-Nanopartikel auf einer mit a) 10 Zyklen aktivierten Gasdiffusionsschicht und einer mit b) 500 Zyklen aktivierten Gasdiffusionsschicht dargestellt.

a)



b)

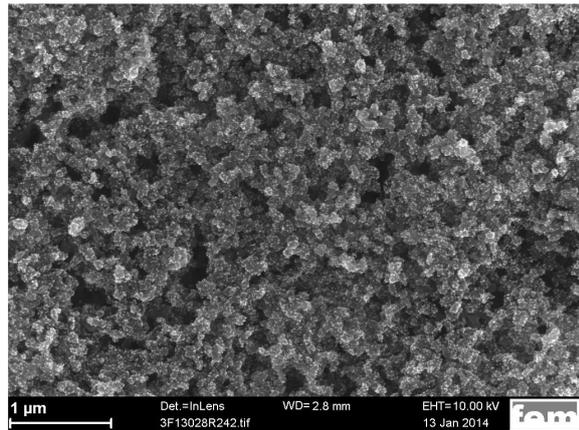


Abbildung 53: REM-Bilder von Platin-Nanopartikel auf einer a) mit 10 Zyklen aktivierten GDL und b) mit 500 Zyklen aktivierten GDL

Es ist zu erkennen, dass sich vor allem die Eindringtiefe der Katalysatorpartikel durch die höhere Anzahl an Aktivierungszyklen steigern lässt. Die Vergrößerung der für die Abscheidung verfügbaren Fläche verringert die Agglomeration des Katalysatormaterials. Des Weiteren können eingeführte funktionelle Gruppen als Nukleationspunkte dienen und damit die Keimbildungsrate positiv beeinflussen. Jedoch sind auch trotz elektrochemischer Vorbehandlung, vor allem in den Vertiefungen der MPL, Stellen ohne Katalysatormaterial zu erkennen. Ein ausschließliches Einführen von funktionellen Gruppen scheint für die Abscheidung von $0,3 \text{ mg/cm}^2$ Platin mit einer geringen Partikelgröße nicht auszureichen. Es ist davon auszugehen, dass in dem Kohlenstoff/Teflon-Kompositmaterial die Kohlenstoffpartikel von der Polymerkomponente passiviert sind. Somit stehen die leitfähigen Bereiche der Abscheidung nicht komplett zur Verfügung. Deshalb wurde im Rahmen der Arbeit nach einer Möglichkeit gesucht, den Beschichtungsprozess durch ein selektives oberflächliches Ätzen (Abtragen) der Polymerkomponente positiv zu beeinflussen.

4.2.3. VORBEHANDLUNG DURCH PLASMAÄTZEN

Bei der Plasmaaktivierung von Polymeroberflächen sowie Polymer-Kompositmaterialien für anschließende Klebe- und Beschichtungsprozesse handelt es sich um ein in der Industrie etabliertes Verfahren. Je nach Prozessparameter und –gase kann es hierbei zu einer Änderung der Morphologie oder der chemischen Zusammensetzung des Substrats durch die Einführung funktioneller Gruppen oder der Degradation der Polymerkomponente an der Oberfläche kommen.

Für ein effektives Ätzen des inerten PTFE Materials der MPL wurde im Rahmen der Arbeit ein Gemisch aus Sauerstoff und Argon als Prozessgas verwendet. In einer Mischung beider Gase sorgt Sauerstoff für eine Aktivierung/Ätzung des PTFEs und Argon für ein stabiles Plasma. Im Laufe der Arbeit hat sich gezeigt, dass die Plasmazeit einen entscheidenden Einfluss auf die galvanische Abscheidung und die Brennstoffzellenleistung besitzt. Sie wurde deshalb zwischen 2 und 15 Minuten variiert und ihr Einfluss untersucht. Der Effekt der Plasmavorbehandlung auf

die Oberfläche des Substrats wurde mittels REM, IR-Spektroskopie, Cyclovoltammetrie und Kontaktwinkelmessungen analysiert.

Zu Beginn wurde die aus der Plasmavorbehandlung resultierende Änderung der Oberfläche der Gasdiffusionsschicht mittels optischen Verfahren untersucht. In Abbildung 54 ist mit zunehmender Plasmazeit ein deutlicher Farbwechsel der MPL von grau nach schwarz zu erkennen.

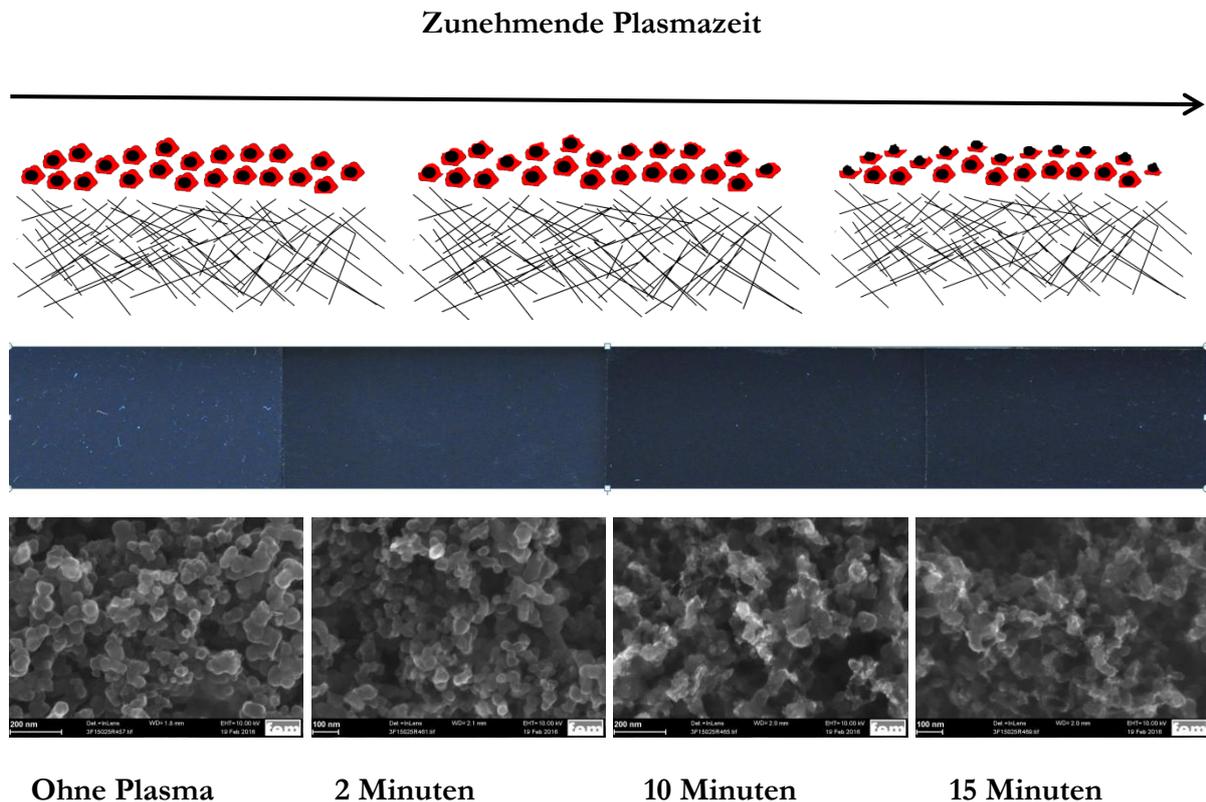
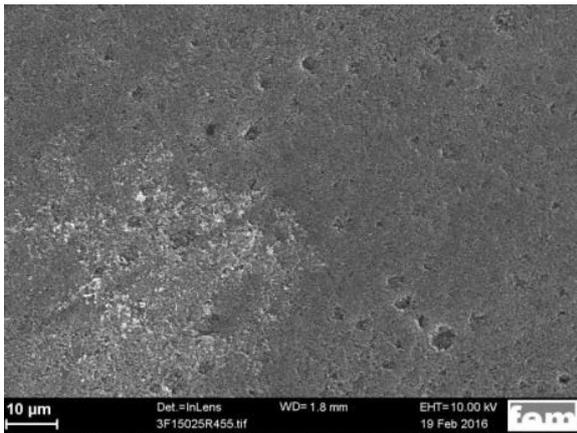


Abbildung 54: Einfluss der Plasmavorbehandlung auf die Oberfläche der MPL

Der Farbwechsel spricht für eine mit der Plasmazeit zunehmende, sukzessive Degradation des PTFEs auf der Oberfläche. Durch die freigelegten Kohlenstoffpartikel erscheint die MPL anschließend schwarz. Bei einer kurzen Plasmazeit ist davon auszugehen, dass eine entsprechende Freilegung noch nicht vollständig erfolgt ist. Häufig wird von einer Braunfärbung des PTFEs durch eine Sauerstoff Plasmabehandlung berichtet. Nach einer Ätzeit von 15 Minuten wurde dies an den Proben noch nicht beobachtet. Die gleichmäßige kontinuierliche Struktur in dem REM-Bild der unbehandelten MPL in Abbildung 54 deutet ebenfalls darauf hin, dass die Kohlenstoffpartikel durch PTFE passiviert sind. Die Plasmavorbehandlung führt durch eine Aufrauung zu einer Zerstörung dieser Struktur.

Wie in den mit einer geringeren Vergrößerung aufgenommenen REM-Bildern in Abbildung 55 zu erkennen, resultiert die Plasmavorbehandlung des Weiteren in einer Einebnung der Oberfläche im Mikro-Bereich. Dies könnte in einem verbesserten Kontakt zwischen GDL und Membran resultieren. Im Nano-Bereich hingegen kommt es zu einer Aufrauung der Oberfläche, wodurch der Abscheidung eine größere Oberfläche zur Verfügung steht.

a)



b)

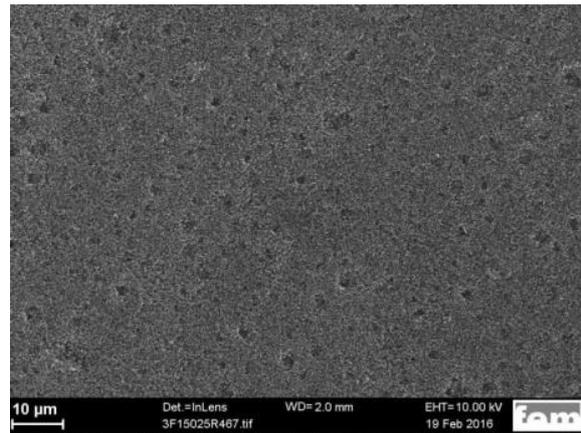
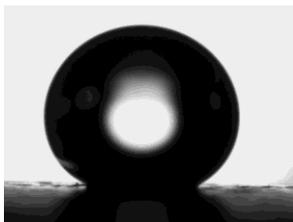


Abbildung 55: Einfluss der Plasmavorbehandlung auf die Oberfläche der MPL

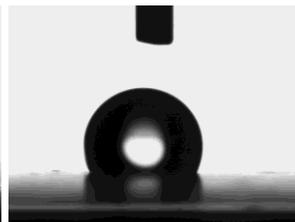
a) unbehandelt b) 15 Minuten Plasmaätzen

Kontaktwinkelmessungen der a) unbehandelten GDL und nach einer Ätzdauer von b) 2 Minuten c) 10 und d) 15 Minuten sind in Abbildung 56 dargestellt.

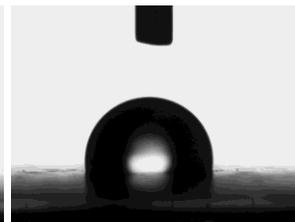
a)



b)



c)



d)

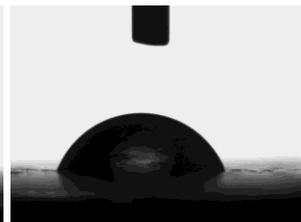


Abbildung 56: Bilder der Kontaktwinkel von Wassertropfen auf der MPL-Oberfläche: a) unbehandelt und eine Plasmaätzdauer von b) 2 Minuten c) 10 Minuten und d) 15 Minuten

Die unbehandelte Oberfläche besitzt einen sehr hydrophoben Charakter, welcher sich durch einen relativ hohen Kontaktwinkel von $\theta = 153^\circ$ auszeichnet. Die Plasmavorbehandlung resultiert in einer Verringerung des Kontaktwinkels auf $\theta = 118^\circ$ nach 2 Minuten, $\theta = 102^\circ$ nach 10 Minuten und $\theta = 72^\circ$ nach 15 Minuten Ätzdauer. Die Benetzbarkeit der Oberfläche kann hierbei sowohl durch eine Änderung der Oberflächenmorphologie als auch durch das Einführen von sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen oder einer Kombination aus beidem beeinflusst werden. Durch die Messung der Kontaktwinkeln ist zu erkennen, dass die Plasmavorbehandlung deutlich effektiver die Hydrophobie senkt als die elektrochemische Vorbehandlung in Kapitel 4.2.2.

Mit Hilfe von visuellen Verfahren lassen sich zwar Aussagen über eine Änderung der Morphologie der Probe, jedoch nicht über Veränderungen in der chemischen Zusammensetzung treffen. Für Untersuchungen der chemischen Zusammensetzung der Probe und der Kinetik des Elektronentransfers zwischen Elektrode und Elektrolyt wurden cyclovoltammetrische Messungen und IR-Spektroskopie verwendet.

Die IR-Spektroskopie wird von verschiedenen Gruppen zur Untersuchung der Oberflächenzusammensetzung von PTFE Substraten vor und nach verschiedenen Aktivierungsverfahren verwendet.^{125,126,127,111} Die Vielfalt an Verfahren sowie Variation der

Parameter resultieren hierbei in verschiedenen Veränderungen im Spektrum. Die PTFE typischen Banden im höheren Wellenzahlbereich liegen bei 1150 cm^{-1} (symmetrische CF_2 -Streckschwingung) und 1200 cm^{-1} (antisymmetrische CF_2 -Streckschwingung).¹²⁵ Wang et al.¹²⁵ aktivierten PTFE Filme mit einer Mischung aus Kaliumpermanganat und Salpetersäure und untersuchten den Einfluss der Temperatur und der Oxidationszeit auf das IR-Spektrum. Mit zunehmender Ätzzeit sowie Temperatur stellten sie eine Abnahme in der Intensität der typischen PTFE Banden und neue Banden im Bereich der C-OH und C=O Schwingungen fest. Die Zunahme der Hydrophilie resultiert in Ihrem Fall also aus einer Kombination von Defluorierung und eingeführten sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen. $\text{H}_2\text{O}/\text{Ar}$ als Prozessgas einer Plasmabehandlung verwendeten Xu et al.¹¹¹ zur Aktivierung von PTFE Substraten. Das IR-Spektrum der behandelten Proben enthält bei Ihnen Beiträge von sp^2 und sp^3 hybridisierten -C-H Bindungen und -O-H Bindungen. Wie et al.¹²⁶ behandelten ebenfalls PTFE Substrate im Sauerstoffplasma. Im IR-Spektrum ist in Ihrem Fall eine deutliche, sukzessive mit der Plasmazeit zunehmende, C=O Bande einer Carboxyl-Gruppe zu erkennen.

Abbildung 57 zeigt ein im Rahmen der Arbeit aufgenommenes IR-Spektrum einer unbehandelten Probe und Spektren von Proben nach unterschiedlich langen Plasmazeiten.

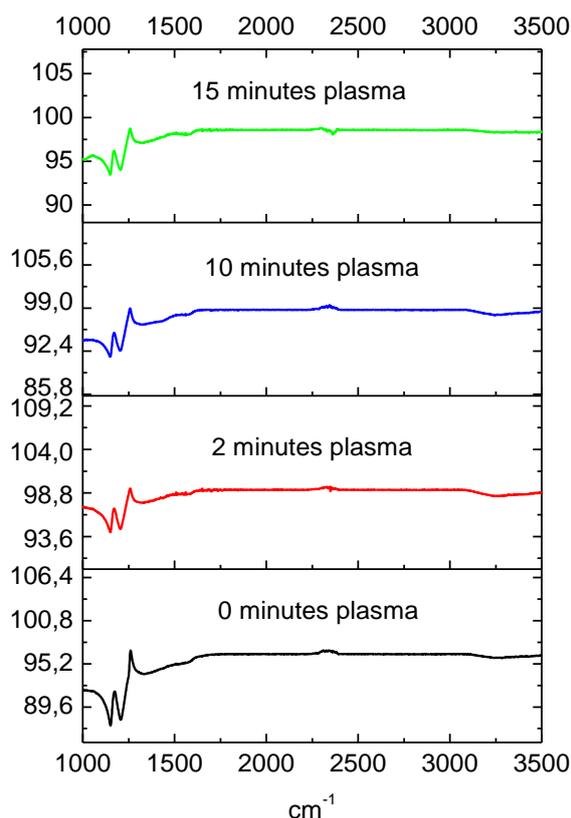


Abbildung 57: IR-Spektren der unterschiedlich vorbehandelten GDLs

Alle Spektren in Abbildung 57 zeigen die charakteristischen PTFE Banden bei 1200 cm^{-1} und bei 1150 cm^{-1} . Durch die Plasmavorbehandlung kommt es zu einer Abnahme in der Intensität dieser Banden, was für eine Degradation von PTFE an der Oberfläche der MPL spricht. Es sind jedoch keine Banden von Hydroxyl- bzw. Carbonylgruppen zu erkennen. Die Zunahme der Oberflächenenergie und somit der Hydrophilie resultiert somit vermutlich nicht aus neu gebildeten funktionellen Gruppen.

Cyclovoltammetrische Messungen können Auskunft über funktionelle Gruppen sowie Diffusions- und Durchtrittsvorgänge im Elektrolyten und der Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt geben. Eine Serie von Cyclovoltammogrammen der unbeschichteten Kohlenstoffelektroden in N_2 gesättigter 0,5 M H_2SO_4 sind in Abbildung 58 dargestellt. Resultierend aus der vermutlich durch freigelegte Kohlenstoffpartikel vergrößerten elektrochemisch aktiven Oberfläche zeigen die aktivierten Elektroden einen signifikanten Anstieg in der Doppelschichtkapazität mit zunehmender Plasmazeit.

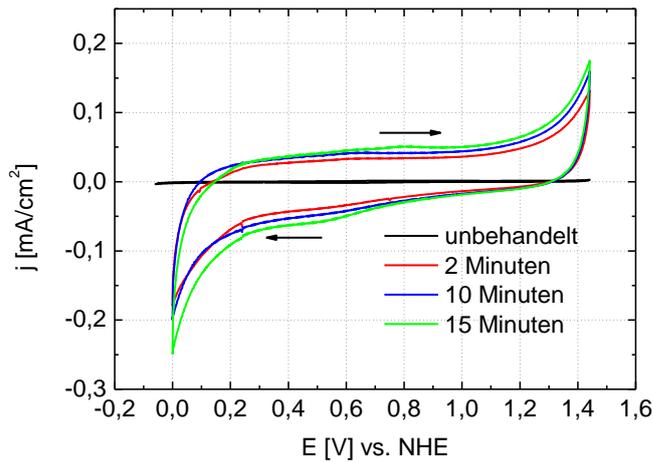


Abbildung 58: Cyclovoltammogramme der unbehandelten und plasmabehandelten Gasdiffusionselektroden in 0,5 M H_2SO_4 aufgenommen mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV/s

Neben der Umladung der elektrochemischen Doppelschicht ist ein mit kleiner werdendem Potential steigender kathodischer Strom zu erkennen ($< 0,2$ V vs. NHE). Dieser könnte aus einer Reduktion von eingeführten Oberflächengruppen stammen. Allerdings müsste der Anstieg dann nur in den ersten Zyklen sichtbar sein und mit zunehmender Zyklenanzahl abnehmen. Dies ist jedoch nicht der Fall. Eine weitere Möglichkeit wäre eine Wasserstoffentwicklung an Kohlenstoff. Dies wäre jedoch sehr überraschend, da die Wasserstoffentwicklung an diesem Material normalerweise eine deutlich höhere Überspannung besitzt. Der Anstieg des anodischen Stroms mit höher werdendem Potential (> 1 V vs. NHE) kann durch eine Sauerstoffentwicklung und/oder einer Kohlenstoffkorrosion der freigelegten Partikel verursacht werden. Während die ersten 2 Minuten im Plasma einen entscheidenden Einfluss auf die Form des CVs in Abbildung 58 besitzen, sind die nächsten Minuten weitaus weniger effektiv. Es scheint so, als ob unter den verwendeten Plasmaparametern die maximale Ätztiefe relativ schnell erreicht ist.

Des Weiteren wurde der Effekt der Plasmavorbehandlung mittels Cyclovoltammetrie und Fe^{2+}/Fe^{3+} Ionen als Redoxprobe untersucht. Abbildung 59 zeigt die Entwicklung des Cyclovoltammogramms als eine Funktion der Plasmazeit.

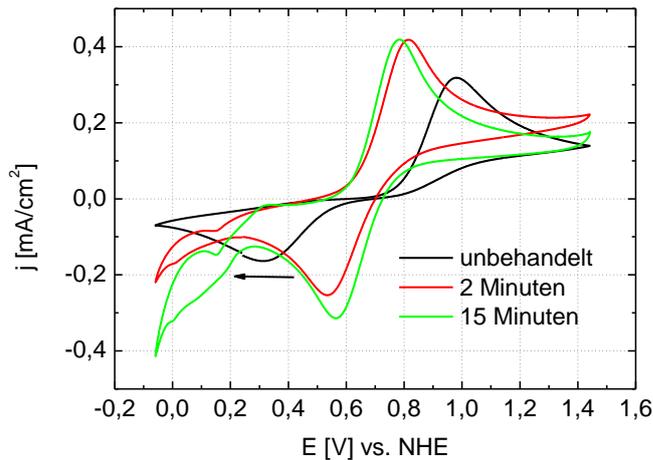
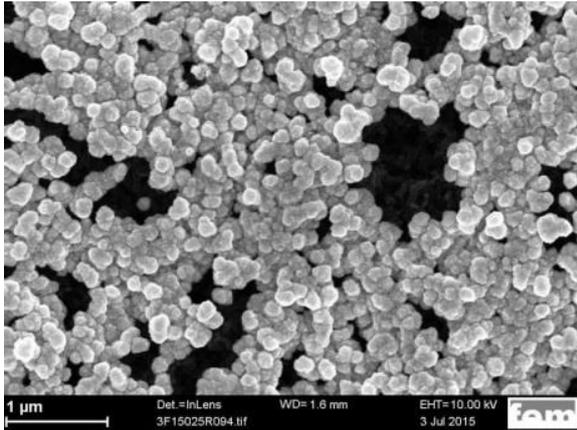


Abbildung 59: Cyclovoltammogramme der unterschiedlich aktivierten Elektroden mit $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ Ionen als Redoxprobe in $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0,005 \text{ M Fe}^{2+}$ ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) aufgenommen mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV/s

Allgemein ergibt sich für die Separation des anodischen und kathodischen Peaks unter komplett reversiblen Bedingungen für einen Ein-Elektronenübergang (z.B. $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$) ein Abstand von 59 mV . Im Falle eines kinetisch gehemmten Ladungsdurchtritts zwischen Elektrolyt und Elektrode oder Verluste in Folge von Diffusionslimitierungen wird der Abstand größer. Das Cyclovoltammogramm der unbehandelten MPL zeigt eine sehr ausgeprägte Peakseparation von 670 mV , was für einen gehemmten Ladungsübergang spricht. Ohne Veränderungen im Elektrolyten oder der Vorschubgeschwindigkeit führen zwei Minuten Plasmavorbehandlung zu einer deutlichen Annäherung der beiden Peaks zu 280 mV und einem Anstieg der Strombeiträge. Eine weitere Erhöhung der Plasmazeit führt zu einer weiteren Annäherung der beiden Peaks, jedoch deutlich weniger ausgeprägt als die ersten zwei Minuten (vgl. Abbildung 59).

Abbildung 60 zeigt REM-Bilder von Platin-Nanopartikel auf a) einer unbehandelten GDL und b) einer 15 Minuten plasmageätzten GDL. Im Falle der aktivierten Elektrode steht der galvanischen Abscheidung in der erzeugten hydrophilen Schicht eine größere Oberfläche zur Verfügung. Es ist ein deutlicher Unterschied in der Partikelgröße und der Homogenität der Abscheidung bei gleicher Flächenbelegung von $0,3 \text{ mg/cm}^2$ Platin zu erkennen.

a)



b)

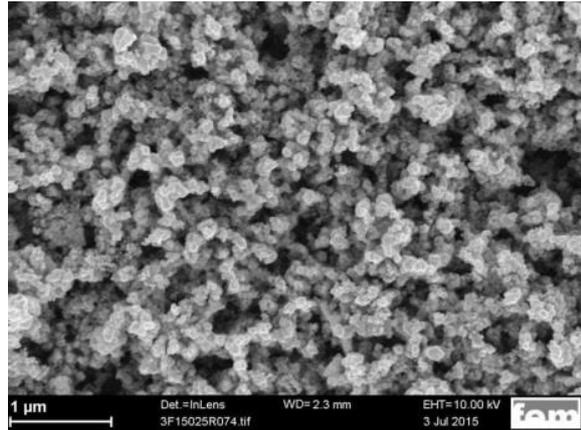


Abbildung 60: REM-Bilder der auf der Gasdiffusionsschicht abgeschiedenen Platin-Nanopartikel mit einer Flächenbelegung von $0,3 \text{ mg/cm}^2$ a) Gasdiffusionsschicht nicht vorbehandelt b) Vorbehandlung durch 15 Minuten Plasmaätzen im Sauerstoff/Argon Plasma

Bei der unbehandelten Probe sind auf dem REM-Bild deutlich Bereiche zu erkennen, auf welchen sich keine Partikel befinden. Vergleicht man makroskopisch die beiden Proben aus Abbildung 60, zeigt die unbehandelte Probe einen metallisch silberfarbenen Überzug, wohingegen die Plasma behandelte Probe deutlich dunkler (grau/schwarz) erscheint. Die kleinere Partikelgröße lässt den Niederschlag transparent erscheinen.

Je nach Substrat, Prozess- und Elektrolytparameter zeigen die Abscheidungen der Platin-Nanopartikel auf der GDL Stromausbeuten von $\sim 5\%$ - $\sim 30\%$. Die Stromausbeute wird hierbei aus dem Quotient der tatsächlich abgeschiedenen Menge und der nach dem Faraday'schen Gesetz theoretisch möglichen Menge berechnet:

$$\text{Stromausbeute} = \frac{m_{ab} \cdot z \cdot F}{Q \cdot M} \cdot 100\% \quad (38)$$

Hierbei ist m_{ab} die Gesamtmasse an abgeschiedenem Material in [g], z die für die Reduktion erforderlichen Elektronen, F die Faraday Konstante, Q die geflossene Ladungsmenge in [As] und M die Molmasse (bei Legierungen die mittlere Molmasse entsprechend ihrem Stoffmengenanteil). Die geflossene Ladung ergibt sich durch Integration der Pulsabfolge:

$$Q = I_{max} \cdot t(on) \cdot \text{Pulsanzahl} \quad (39)$$

Hierbei ist I_{max} der maximale Pulsstrom in [A] und $t(on)$ die Pulsdauer.

Die Stromausbeute bei Verwendung des Plasma behandelten Substrats liegt unter sonst gleichen Abscheidebedingungen immer deutlich über der von dem unbehandelten Substrat. Hierbei können verschiedene Gründe für die geringeren Überspannungseffekte der Metallabscheidung in Frage kommen. Aufgrund der Veränderungen in der Oberflächenenergie und Morphologie wird vor allem auf die Durchtrittsüberspannung der Abscheidung Einfluss genommen. Eine Verringerung dieser Polarisationsart führt zu einer Erhöhung der Austauschstromdichte der Metallabscheidung, was in einer geringeren Wasserstoffentwicklung resultiert (vgl. hierzu Gl. (10)).

Die elektrochemisch aktive Platinoberflächen der mit unterschiedlichen Plasmazeiten aktivierten Elektroden wurden mittels Integration des Wasserstoffdesorptionspeaks aus dem H_{upd} Bereich des Deckschichtdiagramms bestimmt. Die Cyclovoltammogramme in Abbildung 61 zeigen den Einfluss der Plasmazeit (2 Minuten, 10 Minuten und 15 Minuten) auf die elektrochemisch aktive Oberfläche von $0,3 \text{ mg/cm}^2$ Platinelektroden.

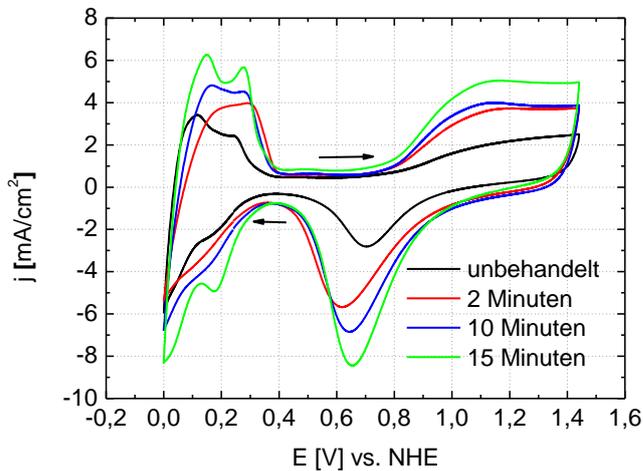


Abbildung 61: Einfluss der Plasmazeit auf die elektrochemisch aktive Oberfläche der Platinelektroden in $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ aufgenommen mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV/s

Aufgrund der durch die Plasmavorbehandlung erzeugten hydrophilen Schicht ist auf den aktivierten Elektroden eine deutlich feinkörnigere Abscheidung möglich. Eine 15 minütige Aktivierung resultiert hierbei in der maximalen elektrochemisch aktiven Oberfläche. Elektroden, welche 15 Minuten aktiviert wurden, zeigten im Vergleich zu 10 minütig aktivierten Elektroden schlechtere Leistungen im Brennstoffzellenbetrieb. Deshalb wurde die Aktivierungszeit nicht mehr weiter erhöht (siehe hierzu Kapitel 4.6.).

Neben dem Anstieg im Wasserstoffbereich des CVs ist zu erkennen, dass die Plasmavorbehandlung aufgrund der Erhöhung der elektrochemisch zugänglichen Fläche und der Aufrauung der Oberfläche in einem etwas erhöhten Doppelschichtstrom resultiert. Jedoch sind keine Peaks sauerstoffhaltiger funktioneller Gruppen im Bereich von $\sim 0,3 \text{ V} - 0,5 \text{ V}$ zu erkennen. Die elektrochemisch aktiven Platinoberflächen der verschiedenen Elektroden sind in Tabelle 4 aufgelistet.

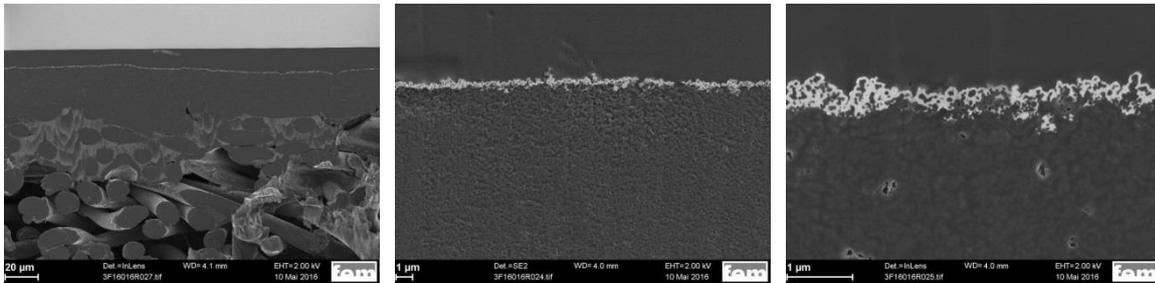
Plasmazeit [min.]	Elektrochemisch aktive Oberfläche [cm ² _{platinum} /cm ² _{Electrode}]	Elektrochemisch aktive Oberfläche [m ² _{platinum} /g _{platinum}]
0	34.4	11.5
2	44.8	14.9
10	55.1	18.4
15	69.2	23.1

Tabelle 4: Elektrochemisch aktive Platinoberflächen (ECSAs) der verschiedenen Elektroden (aus Abbildung 61)

Die CVs in Abbildung 61 zeigen im Allgemeinen einen wenig ausgeprägten Doppelschichtbereich, einen mehr oder weniger scharfen H_{upd} Bereich, einen breiten Platinoxidationspeak und einen scharfen Reduktionspeak der Platinoxide. Das CV der 15 minütig vorbehandelten Elektrode zeigt hierbei die ausgeprägtesten Merkmale. Dies kann vermutlich vor allem durch die gute Benetzung mit dem Elektrolyten sowie geringere ohmsche Einflüsse begründet werden.

Die Eindringtiefe des Katalysatormaterials in die mikroporöse Struktur des Substrats wurde mittels REM-Bildern am FIB-Schnitt, Querschliff und Böschungsschnitt untersucht. Es gilt hierbei auszuschließen, dass es durch die Aktivierung zur Abscheidung an nicht aktiven Positionen innerhalb der porösen Struktur der MPL kommt. Abbildung 62 zeigt Aufnahmen vom Rasterelektronenmikroskop am Böschungsschnitt von 0,3 mg/cm² Platin auf einer a) unbehandelten GDL und b) einer 15 Minuten plasmabehandelten GDL.

a)



b)

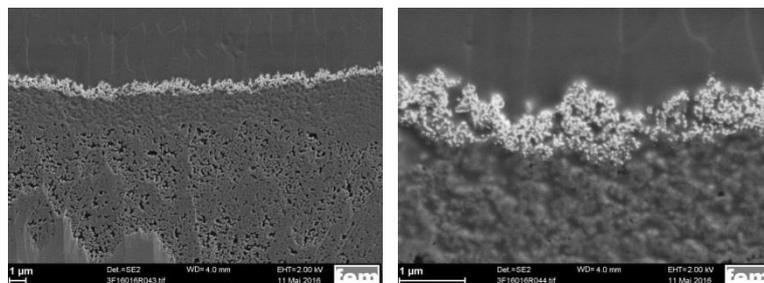
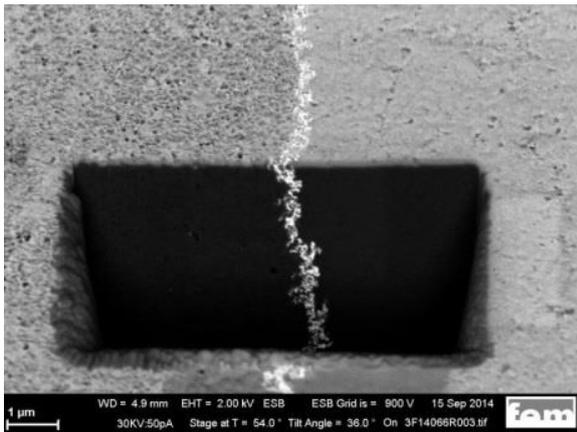


Abbildung 62: Böschungsschnitt von 0,3 mg/cm² Platin auf a) einer unbehandelten MPL und b) 15 Minuten plasmabehandelten MPL

In den Bildern ist zu erkennen, dass sich die Eindringtiefe des Katalysatormaterials durch die Plasmavorbehandlung zwar erhöhen lässt, jedoch befindet sich die Katalysatorschicht (0,2 μm - 0,5 μm) trotzdem ausschließlich auf der Oberfläche der MPL. Auf der Platinschicht befindet sich eine Petropoxyschicht ($\sim 10 \mu\text{m}$ - $15 \mu\text{m}$), welche die Redeposition von Material während dem Sputtern bei der Präparation verhindern soll. In dem ersten Bild in Abbildung 62 a) ist noch einmal der deutliche Einfluss der MPL auf die Einebnung der Oberfläche des Zweischichtsystems und die verminderte Porosität zu erkennen. Abbildung 63 zeigt Aufnahmen am a) FIB-Schnitt und b) Querschliff einer 0,3 mg/cm^2 Platinschicht auf einer plasma-behandelten MPL.

a)



b)

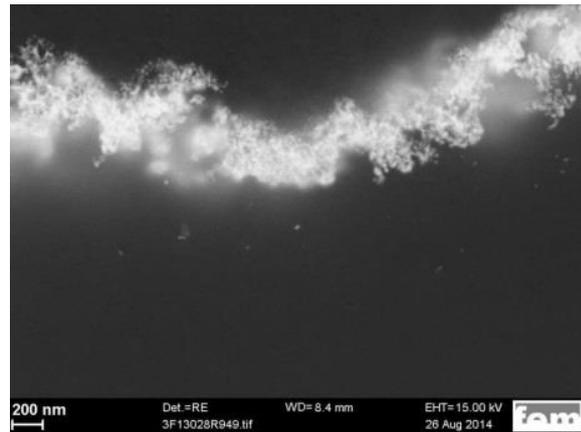


Abbildung 63: REM-Bilder am a) FIB-Schnitt und b) Querschliff von 0,3 mg/cm^2 auf einer 15 minütig plasmabehandelten MPL

Auch diese Bilder zeigen, dass das Katalysatormaterial trotz Plasmavorbehandlung ausschließlich auf der Oberfläche der MPL abgeschieden wird.

Die Kristallitgrößen der auf einer unbehandelten GDL und einer 15 Minuten Plasma geätzten GDL abgeschiedenen Platin-Nanopartikel wurden aus den Röntgendiffraktogrammen mit Hilfe der WPPM-Methode in der Software PM2K[®] bestimmt.¹¹⁶ Es ergibt sich, wie in Abbildung 64 zu sehen, für beide Proben eine identische Kristallitgrößenverteilung von 1 nm bis 5 nm mit einer mittleren Korngröße von 2 nm.

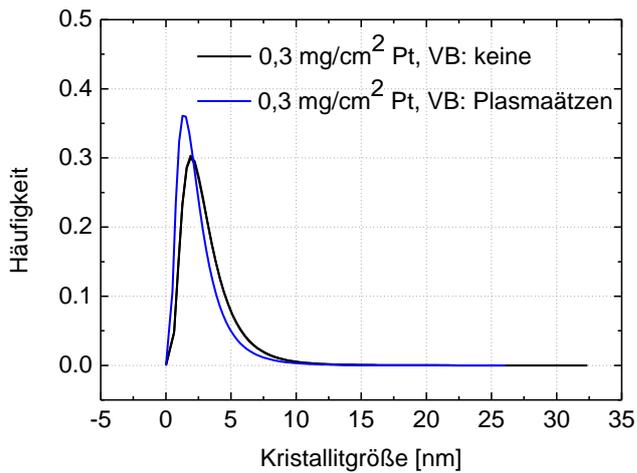
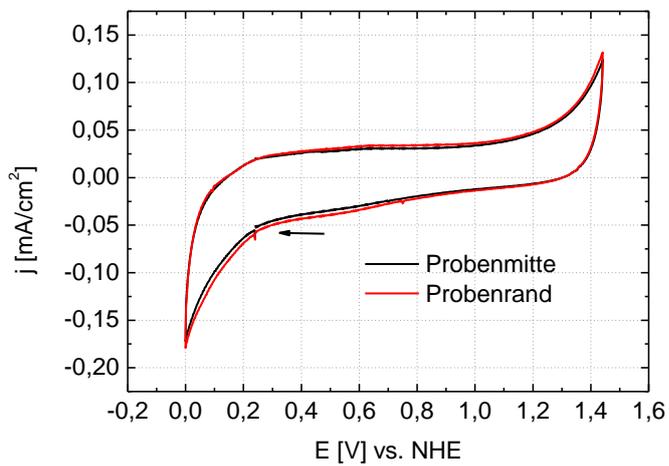


Abbildung 64: Kristallitgrößenverteilung der Platin-Nanopartikel auf einem unbehandelten Substrat und einem plasmabehandelten Substrat

Mit Hilfe der Cyclovoltammetrie wurde die Homogenität der Plasmavorbereitung auf großen Proben (DIN A4) sowie deren Alterungsbeständigkeit beurteilt. Hierzu wurden von unterschiedlich alten Proben sowie an unterschiedlichen Positionen der DIN A4 Probe Cyclovoltammogramme aufgenommen. Die in Abbildung 65 a) dargestellten Kurven von unterschiedlichen Positionen der DIN A4 Probe weisen keinen Unterschied auf. Somit kann von einem gleichmäßigen Ätzangriff ausgegangen werden.

a)



b)

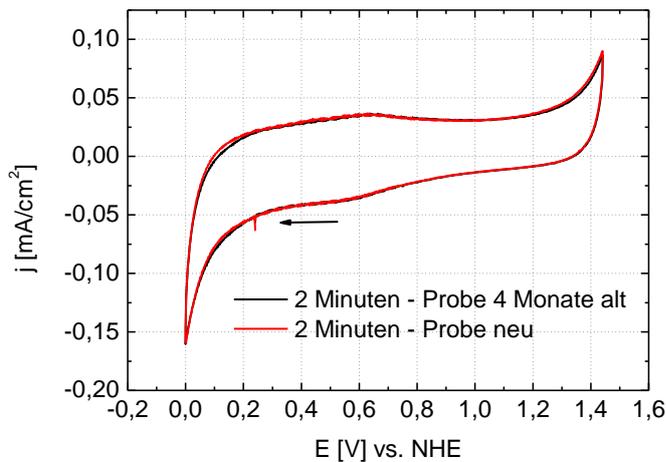


Abbildung 65: Deckschichtdiagramme zur Untersuchung der Homogenität sowie der Lagerstabilität der Plasmavorbehandlung: a) Kurven aufgenommen von unterschiedlichen Positionen der Probe b) Kurven einer frisch geätzten Probe und einer 4 Monate alten Probe

Das Cyclovoltammogramm in Abbildung 65 b) zeigt auch nach 4 monatiger Lagerung keinen Unterschied zu der frisch geätzten Probe. Es kann somit von einer sehr guten Lagerstabilität ausgegangen werden. In der Literatur wird hingegen oft von nicht alterungsbeständigen Effekten bei der Plasmavorbehandlung berichtet.^{111,128} Dies kommt jedoch vor allem dann zustande, wenn die Veränderung der Oberflächenhydrophilie aus induzierten funktionellen Gruppen stammt, bei welchen es im Laufe der Zeit zur Abspaltung kommen kann. Xu et al.¹¹¹ stellten mit zunehmender Lagerungszeit eine konstante Abnahme der Hydrophilie bis zu einem konstant bleibenden Wert hin fest. Eine Kombination aus Plasmavorbehandlung und Adsorption verschiedener Polyelektrolyte nutzten Lappan et al.¹²⁸, um eine beständige hydrophile Oberfläche zu erhalten.

Zusammenfassend ist durch eine Aktivierung der MPL im Sauerstoff/Argon Plasma eine homogene sowie feinkörnige Abscheidung möglich. Aufgrund der Analytik ist davon auszugehen, dass die Kohlenstoffpartikel ursprünglich in dem Kompositmaterial von der Polymerkomponente passiviert sind und somit der galvanischen Abscheidung nicht zur Verfügung stehen. Die Plasmavorbehandlung führt zu einer sukzessiven Freilegung der Kohlenstoffpartikel, was in einem verbesserten Beschichtungsprozess resultiert. Die höchste elektrochemisch aktive Oberfläche der abgeschiedenen Platinpartikel ergibt sich in den Halbzellentests nach einer Plasmazeit von 15 Minuten. Des Weiteren lässt sich der Plasmaprozess homogen bis DIN A4 hochskalieren und die behandelten Proben sind lagerstabil.

4.3. ABSCHIEDUNG VON PLATIN-NANOPARTIKEL

Zu Beginn der Arbeit wurde versucht, Platin-Nanopartikel homogen und fein verteilt auf den aktivierten Elektroden abzuschleifen. Hierzu wurden die Elektrolyt- und Prozessparameter

variiert und ihr Einfluss auf die Keimbildung untersucht. Als Analysemethoden dienten hierbei vor allem die Rasterelektronenmikroskopie und die Cyclovoltammetrie.

4.3.1. VARIATION DER ELEKTROLYTPARAMETER

Für die Abscheidung von Platin-Nanopartikel als Katalysatormaterial werden in der Literatur meist Elektrolyte auf Basis der Hexachloroplatinsäure verwendet. Aufgrund der in Kapitel 2.1.3.3.1. bereits erläuterten Nachteile von freien Chlorid Ionen wurde für die galvanische Platinabscheidung folgender Elektrolyt auf Basis von Dinitrodiaminplatin(II) (Platin P-Salz) verwendet:

1 g/L Pt als $\text{Pt}(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_3)_2$

70 g/L $\text{NaCH}_3\text{COO}^-$

100 g/L Na_2CO_3

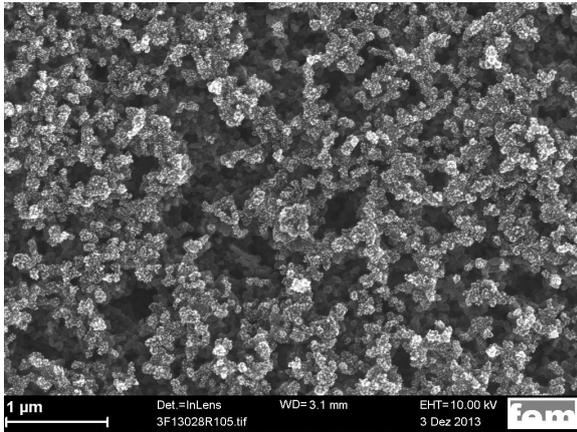
Netzmittel FC-4430 3MTM

Das Elektrolytsystem ist stabil, wodurch keine ständige Erneuerung des Bades durchgeführt werden muss. Dies ist aus ökologischen und wirtschaftlichen Gründen unbedingt notwendig. Für eine bessere Benetzung der Elektrode während der galvanischen Abscheidung wurden dem Elektrolyten 10 mL 0,1 % Tensid FC-4430 3M auf 300 mL Elektrolyt zugesetzt. Tenside besitzen die Eigenschaft, die Grenzflächenspannung zwischen zwei Systemen herabzusetzen. Aufgrund ihrer Ambivalenz (hydrophil/hydrophob) lagern sie sich an Grenzflächen (z.B. Flüssigkeit/Luft) an. Die so verringerte Oberflächenenergie der Flüssigkeit resultiert in einer leichteren Benetzbarkeit der Oberfläche. Bei dem im Rahmen der Arbeit verwendeten Netzmittel handelt es sich um ein nicht ionisches Fluortensid. Im Vergleich zu Tensiden auf Basis von Kohlenwasserstoffen oder Silikonen ist die Grenzflächenaktivität von Fluortensiden deutlich effektiver.¹²⁹ Des Weiteren wurden bei diesem Tensid keine Wechselwirkungen mit anderen Elektrolytkomponenten angenommen.

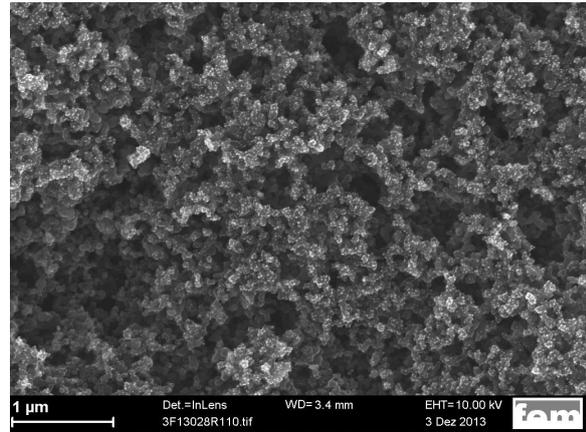
In der Literatur wird oft von einer Kornverfeinerung sowie einer Veränderung der Textur und Morphologie der Niederschläge durch den Einsatz von grenzflächenaktiven Substanzen während der elektrochemischen Abscheidung berichtet.^{130,131} Die Abscheidung in Gegenwart eines Tensids besitzt eine höhere Überspannung, was nach Kapitel 2.2. zu einer hohen Nukleationsrate während der galvanischen Abscheidung führt.¹³¹

Abbildung 66 zeigt hierbei, dass durch Zusatz von d) 10 mL 0,1%iges Tensid in 300 mL Elektrolyt auf einem unbehandelten Substrat eine deutlich homogenere Abscheidung möglich ist. Des Weiteren lässt sich die Eindringtiefe durch die bessere Benetzbarkeit erhöhen. Die REM-Bilder von b) 2 mL bzw. c) 5 mL des Tensids zeigen hingegen noch keinen signifikanten Einfluss.

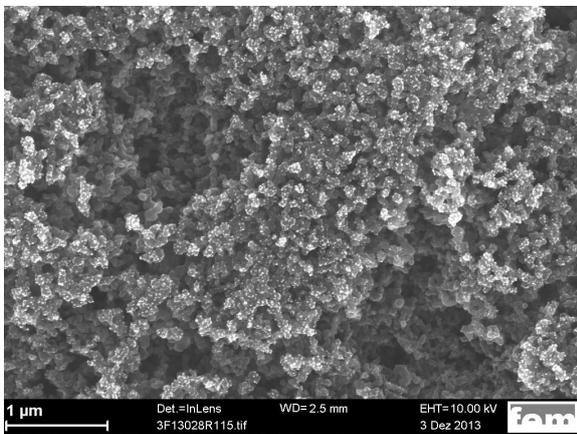
a)



b)



c)



d)

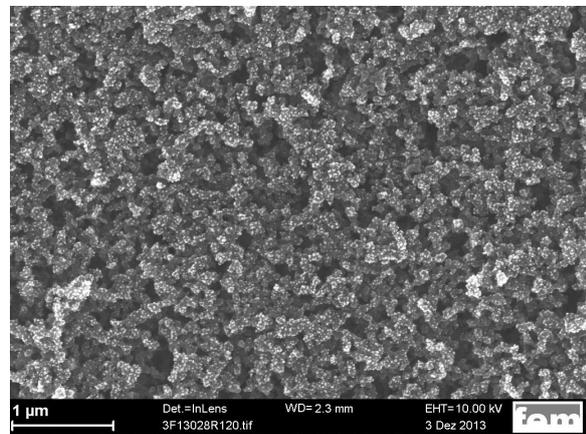


Abbildung 66: Einfluss des Tensids FC-4430 von 3M auf die galvanische Abscheidung a) ohne Tensid und b) mit 2 mL 0,1 %iges Tensid c) mit 5 mL 0,1 %iges Tensid und d) 10 mL 0,1 %iges Tensid in 300 mL Elektrolyt

Wird die Tensidmenge hingegen noch weiter erhöht, ist kein weiterer positiver Effekt mehr zu erkennen. Betrachtet man an diesem Punkt noch einmal Gleichung (18) aus Kapitel 2.2.2.,

$$\Delta G^* = \frac{4\omega\sigma^3v^2}{3n_i^2 \left[z_i F \eta + \Delta\mu_{Me^+} + RT \ln \frac{a'_{Me^+}}{a_{Me^+}} \right]^2} \quad (18)$$

wird ersichtlich, dass die Herabsetzung der Oberflächenenergie durch die Zugabe von Netzmitteln zu einer Abnahme der Keimbildungsarbeit führt. Diese hängt nach Gleichung (17) direkt mit einer höheren Keimbildungshäufigkeit zusammen:

$$J = C \cdot e^{-\frac{\Delta G^*}{kT}} \quad (17)$$

Des weiteren lassen sich die Keimbildungshäufigkeit sowie Vorzugsorientierungen der Niederschläge durch spezifische Adsorption der Tensid Moleküle an Substratpositionen oder bestimmten Kristallebenen der Niederschläge beeinflussen. Sind bestimmte Positionen blockiert, wachsen andere bevorzugt.

Der Einfluss des pH-Wertes auf die galvanische Abscheidung der Platinpartikel ist in Abbildung 67 dargestellt. Eine entsprechende Justierung erfolgte mit H_2SO_4 . Abbildung 67 zeigt Proben, welche bei a) pH 5, b) pH 4, c) pH 3, d) pH 2 und e) pH 1 abgeschieden wurden.

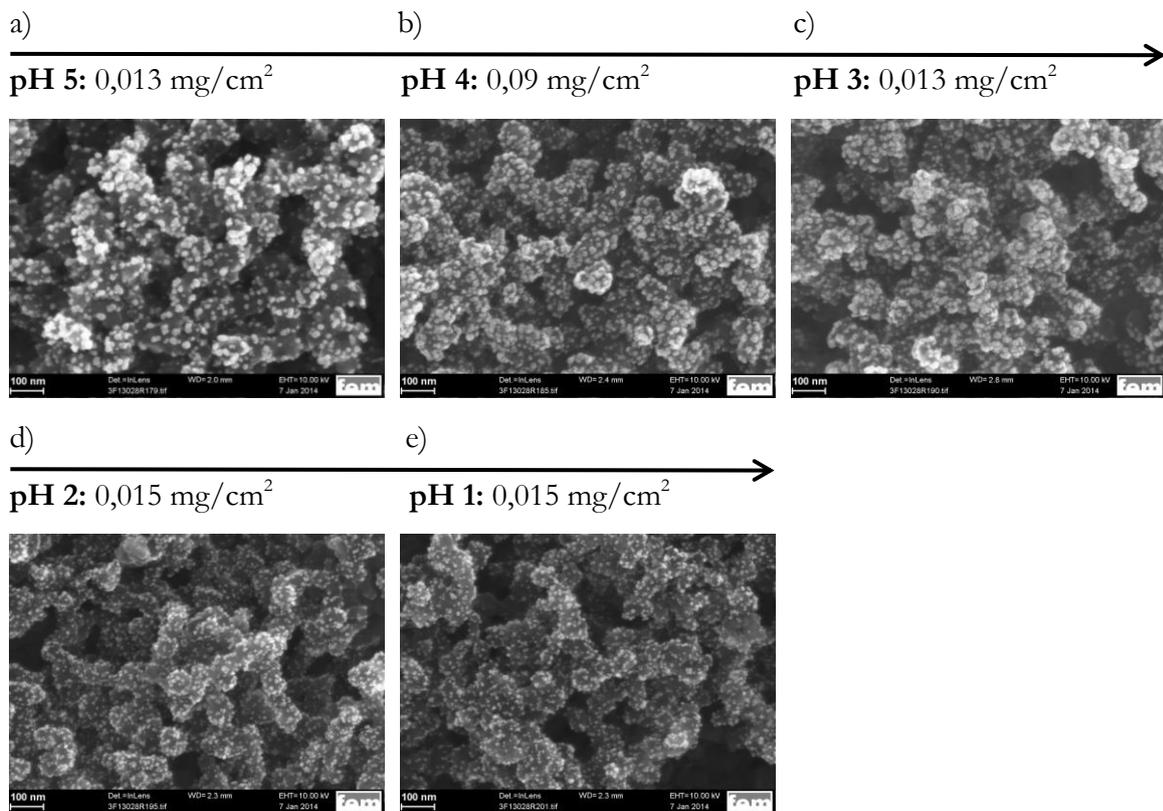


Abbildung 67: Einfluss des pH-Wertes auf die galvanische Abscheidung a) pH 5 b) pH 4 c) pH 3 d) pH 2 und e) pH 1

Berücksichtigt man hierbei noch, dass die Proben, welche bei pH 5, pH 3, pH 2 und pH 1 abgeschieden wurden, in etwa die gleiche Platin Flächenbelegung besitzen, ist die deutlich feinkörnigere Abscheidung im stark sauren pH-Bereich möglich. Für alle weiteren Versuche wurde deshalb ein pH-Wert von 1 verwendet.

Allgemein resultiert eine geringe Metallionenkonzentration im Elektrolyten in einer hohen Konzentrationsüberspannung, was mit einer hohen Keimbildungsrate und damit feinkörnigen Niederschlägen zusammenhängt. Die in Abbildung 68 dargestellte Elektrode wurde mit einer Platin Konzentration vom 1 g/L im Elektrolyten abgeschieden.

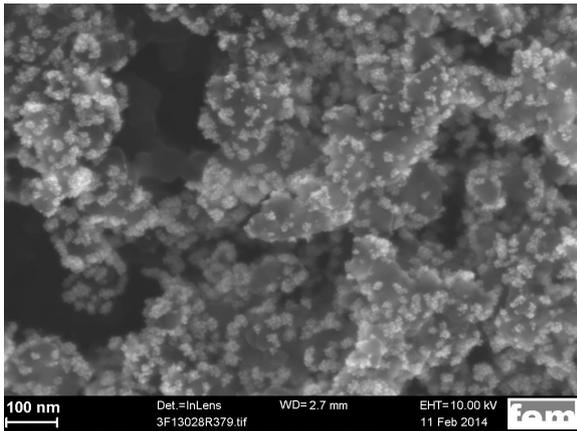


Abbildung 68: Einfluss der Metallionenkonzentration im Elektrolyten

Zusammenfassend wurden alle Elektrolytparameter so ausgewählt, dass die Polarisation während der Abscheidung möglichst hoch ist und somit die Bildung neuer Kristallkeime gegenüber dem Kristallwachstum begünstigt wird. Dem Elektrolyten wurde ein Tensid zugesetzt und die Abscheidung mit einer Metallionenkonzentration von 1 g/L Pt als $\text{Pt}(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_3)_2$ bei einem pH-Wert von 1 durchgeführt.

4.3.2. VARIATION DER PROZESSPARAMETER

Während der galvanischen Pulsabscheidung stehen die drei unabhängigen Variablen t_{on} -Zeit, t_{off} -Zeit und die kathodische Pulsstromdichte zur Verfügung. Durch Variation eines Parameters und Konstanthalten der anderen wurde der Einfluss der verschiedenen Parameter auf die Keimbildung und das Keimwachstum der Platinabscheidung untersucht. Das Ziel hierbei war es die Keimbildungsrate und somit die elektrochemisch aktive Oberfläche in Übereinstimmung mit folgender Gleichung zu steigern:

$$v = k_1 \exp \left[- \frac{b\epsilon^2}{q_{\text{mon}} k T |\eta|} \right] \quad (40)$$

Bei b handelt es sich hierbei um einen geometrischen Faktor, ϵ ist die spezifische Stufenenergie der Keime, k die Boltzmannkonstante, T die Temperatur, q_{mon} die Ladung, welche zur Abscheidung einer Monolage auf einem Quadratzentimeter benötigt wird und η ist die Überspannung, welche durch die Tafelgleichung definiert ist.

Allgemein wird eine hohe Keimbildungsrate durch eine Verringerung der Oberflächendiffusionsrate, Erhöhung der Anzahl an ad-Atomen sowie durch eine Steigerung der kathodischen Polarisation der galvanischen Abscheidung erreicht.

Einfluss der Pulszeit:

Die in Abbildung 69 dargestellten Platin-Nanopartikel wurden bei unterschiedlichen Pulsdauern unter Konstanthaltung der Pulsanzahl, Pulspause und Pulsstromdichte auf der Gasdiffusionsschicht abgeschieden. Aufgrund der höheren geflossenen Ladungsmenge wird bei einer längeren Pulsdauer mehr Platin abgeschieden (vgl. Abbildung a) und c)).

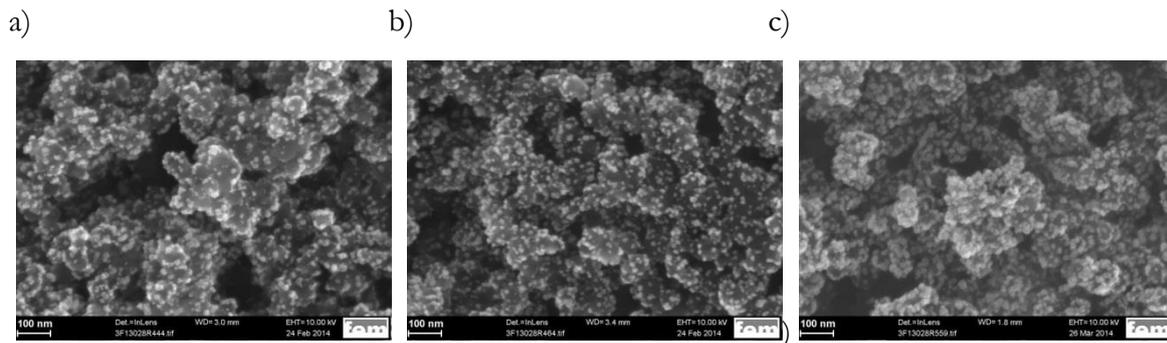


Abbildung 69: REM-Bilder der auf der Gasdiffusionsschicht abgeschiedenen Platin-Nanopartikel mit einer Pulsdauer von a) 1 ms b) 5 ms und c) 10 ms

Entscheidend für die Verwendung als Katalysatormaterial ist jedoch vor allem eine hohe Keimbildungsrate. Bei einer Zunahme der Pulsdauer von 1 ms auf 5 ms scheint die Keimbildung gegenüber dem Keimwachstum begünstigt zu werden. Bei einer weiteren Verlängerung der Pulsdauer auf 10 ms sieht es hingegen mehr nach Keimwachstum als nach der Bildung neuer Keime aus.

Eine hohe Keimbildungsrate wird im Allgemeinen durch eine kurze Pulsdauer erreicht. Bei längerer Aufrechterhaltung des Strompulses sinkt die Metallionenkonzentration in der Nähe der Elektrode und die Kinetik der Abscheidung wechselt von einer ladungslimitierten zu einer diffusionslimitierten. Vermehrtes Kristallwachstum und Wasserstoffentwicklung ist die Folge. Somit hängt auch die kathodische Stromausbeute mit der Pulsdauer zusammen. Um jedoch eine Konvergenz in Richtung Gleichstromabscheidung durch eine Dämpfung des Faraday'schen Stromes zu vermeiden, sollte die t_{on} Zeit nicht kürzer sein als die Zeit, welche zur Aufladung der elektrolytischen Doppelschicht benötigt wird.

Durch rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen lässt sich nur von einem kleinen Ausschnitt der Gasdiffusionsschicht ein optischer Eindruck gewinnen. Deshalb wurden, um den Einfluss der Pulsdauer auf die Keimbildung und das Keimwachstum näher beurteilen zu können, Deckschichtdiagramme aufgenommen. In den Cyclovoltammogrammen in Abbildung 70 ist zu erkennen, dass die elektrochemisch aktive Platinoberfläche bei einer Erhöhung der Pulsdauer von 1 ms auf 5 ms zunimmt. Das Maximum bildet dann eine Pulsdauer von 5 bzw. 7 ms. Anschließend ist wieder ein Rückgang der elektrochemisch aktiven Oberfläche zu erkennen.

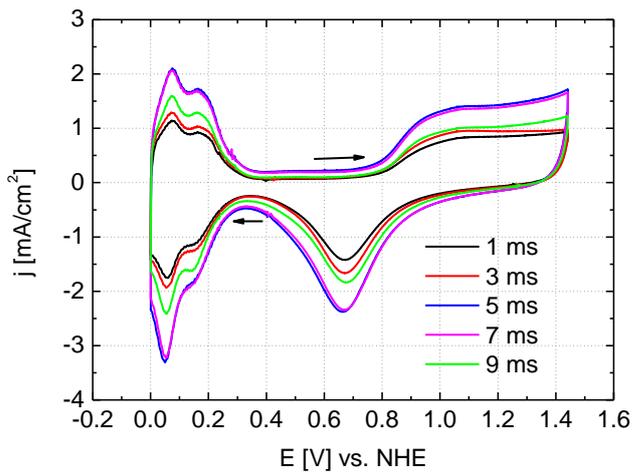


Abbildung 70: Deckschichtdiagramme von auf Glaskohlenstoff bei unterschiedlichen Pulsdauern erzeugten Platin-Nanopartikel in 0,5 M H₂SO₄ mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 500 mV/s

Einfluss der Pulspause

Die in Abbildung 71 dargestellten Platin-Nanopartikel wurden bei unterschiedlichen Pulsphasen auf der Gasdiffusionsschicht abgeschieden. Bei einer Erhöhung der Pulsphase von 95 ms auf 995 ms wird bei gleicher Pulsanzahl mehr Platin abgeschieden. Grund hierfür ist mehr Zeit für Relaxation des Systems und somit für einen Konzentrationsausgleich zwischen dem bulk Elektrolyten und der Reaktionsschicht. Somit stehen bei jedem neuen Puls mehr Metallionen für die Abscheidung zur Verfügung.

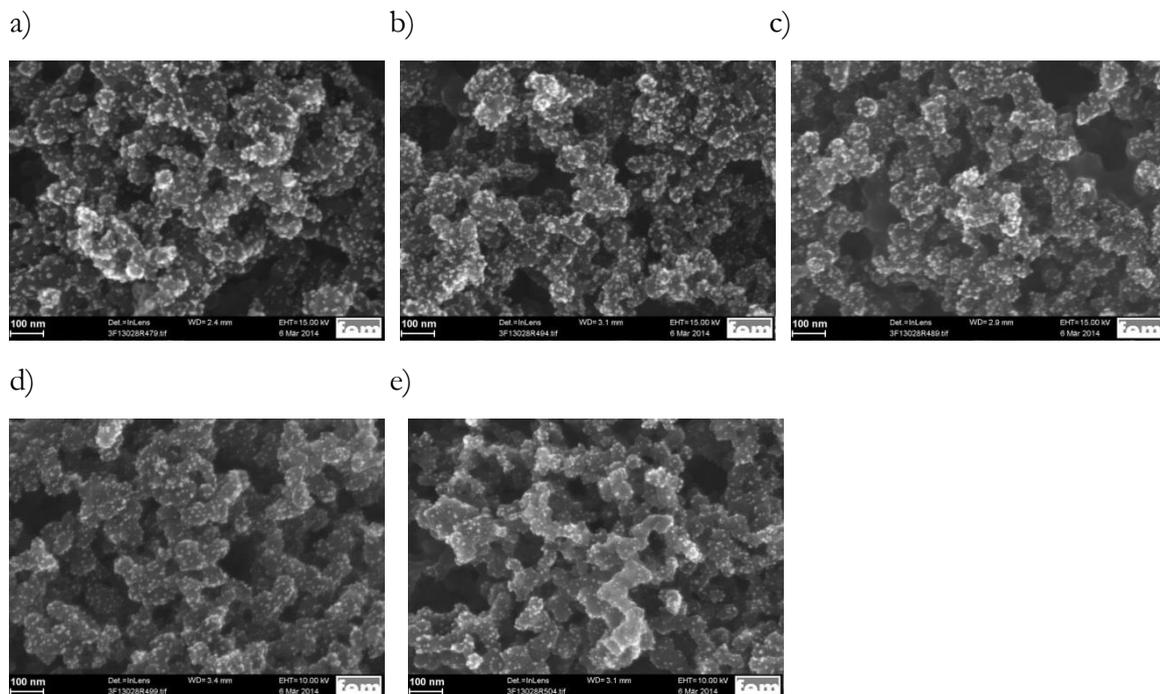


Abbildung 71: REM-Bilder der auf der Gasdiffusionsschicht abgeschiedenen Platin-Nanopartikel mit einer Pulsphase von a) 995 ms b) 795 ms c) 395 ms d) 195 ms e) 95 ms

Entscheidend für die Anwendung als Katalysatormaterial ist jedoch nicht die Menge an abgeschiedenem Material, sondern vor allem eine hohe Keimbildungsrate. Diese ist unter anderem abhängig von der Sättigung der Reaktionsschicht an Metallionen. Ist diese an Ionen verarmt, entstehen aufgrund der erhöhten Konzentrationsüberspannung bevorzugt viele Keime. Somit kann die Keimbildung gegenüber dem Keimwachstum mit abnehmender Pulspause begünstigt werden. Während der Pulspause können jedoch weitere Effekte wie Rekristallisation oder Adsorption inhibierender Stoffe auftreten, welche einen Einfluss auf die Abscheidung besitzen und berücksichtigt werden müssen. Aufgrund der Vielzahl von Effekten ist es schwierig, allgemeine Aussagen über den Einfluss der Pulspause zu treffen. Um eine Konvergenz in Richtung Gleichstromabscheidung zu vermeiden, sollte jedoch eine Dämpfung des Faraday'schen Stroms vermieden werden. Die Pulspausen sollten deshalb nicht kürzer sein als die Zeit, welche für eine Entladung der elektrolytischen Doppelschicht benötigt wird. Auch von den unterschiedlichen Pulspausen wurden für eine genauere Beurteilung Cyclovoltammogramme aufgenommen (Abbildung 72).

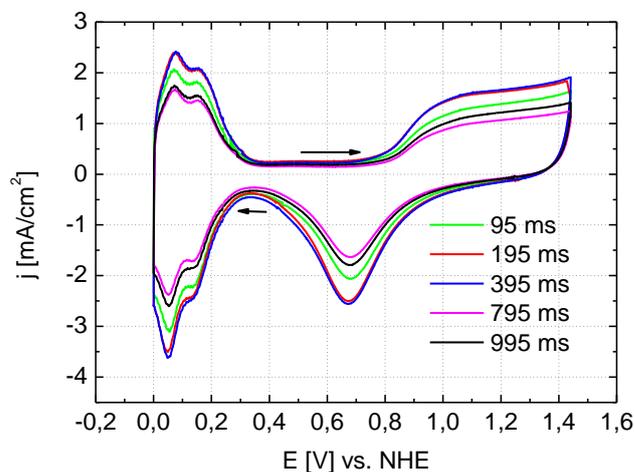


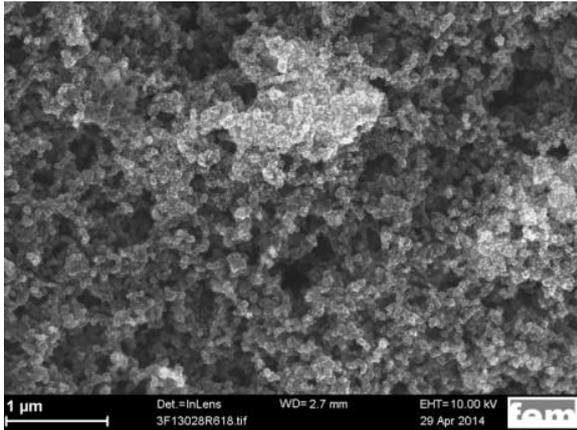
Abbildung 72: Deckschichtdiagramm von Platin auf Glaskohlenstoff in 0,5 M H_2SO_4 mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 500 mV/s

Es ist zu erkennen, dass die elektrochemisch aktive Platinoberfläche bei einer Erniedrigung der Pulspause von 995 ms auf 395 ms zunimmt. Das Maximum bildet eine Pulspause von 395 bzw. 195 ms. Anschließend nimmt die elektrochemisch aktive Oberfläche wieder ab.

Einfluss der Pulsstromdichte

Die in Abbildung 73 dargestellten Platin-Nanopartikel wurden bei unterschiedlichen maximalen Pulsstromdichten auf der unbehandelten Gasdiffusionsschicht abgeschieden.

a)



b)

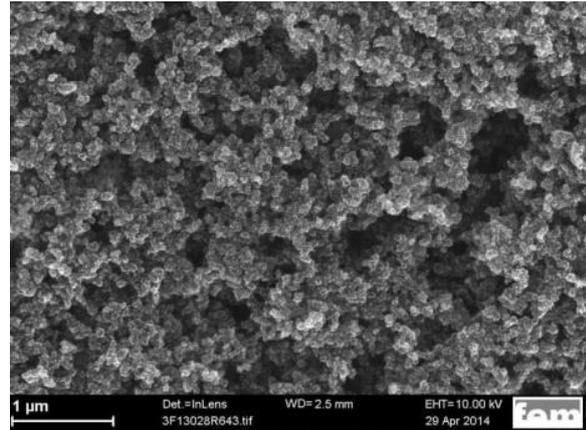


Abbildung 73: REM-Bilder der auf der unbehandelten Gasdiffusionsschicht abgeschiedenen Platin-Nanopartikel mit einer maximalen Pulsstromdichte von a) 10 A/dm² b) 400 Adm²

Während der Abscheidung wurde die mittlere Stromdichte sowie die Coulomb-Zahl je Puls konstant gehalten. Physikalisch betrachtet treffen hierbei eine gleiche Anzahl Metallionen mit unterschiedlicher Energie auf die Kathodenoberfläche.¹⁰⁸ Bei einer hohen Stromdichte werden zu Beginn alle an der Kathode befindlichen Ionen reduziert, wodurch es zur Bildung vieler Keime kommt. Die Ionen legen vor ihrem Einbau keine Oberflächendiffusion mehr zurück und werden unmittelbar an ihrer Auftreffstelle reduziert. Aus dem Elektrolyten können nicht mehr so viele Ionen nachgeliefert werden, um die Reaktionsschicht zu sättigen, wodurch auch bei den weiteren Pulsen die Keimbildung gegenüber dem Keimwachstum bevorzugt ist. Auf den REM-Bildern in Abbildung 73 ist des Weiteren zu erkennen, dass auf einer unbehandelten Gasdiffusionsschicht eine gewisse Stromdichte nötig ist, um eine homogene Abscheidung zu erreichen. Bei niedrigeren Stromdichten entstehen bevorzugt Inseln aus Katalysatormaterial. Durch Verwendung von plasmageätzten Gasdiffusionsschichten lässt sich die Stromdichte verringern.

Die Deckschichtdiagramme in Abbildung 74 zeigen eine Zunahme der elektrochemisch aktiven Platinoberfläche bei Erhöhung der maximalen Pulsstromdichte von 10 A/dm² auf 100 A/dm². Wird die Pulsstromdichte hingegen weiter erhöht, bleibt das Cyclovoltammogramm nahezu unverändert.

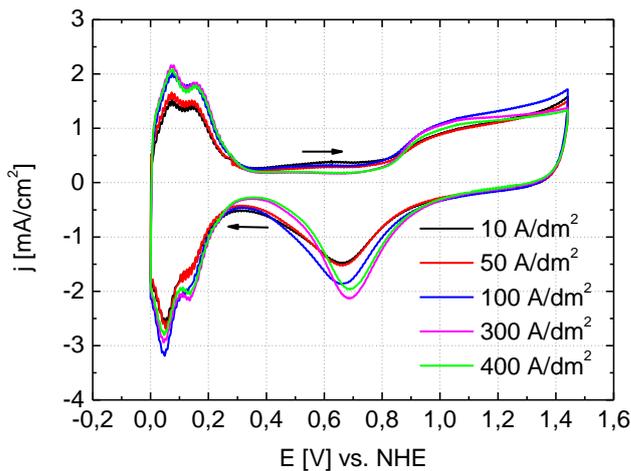
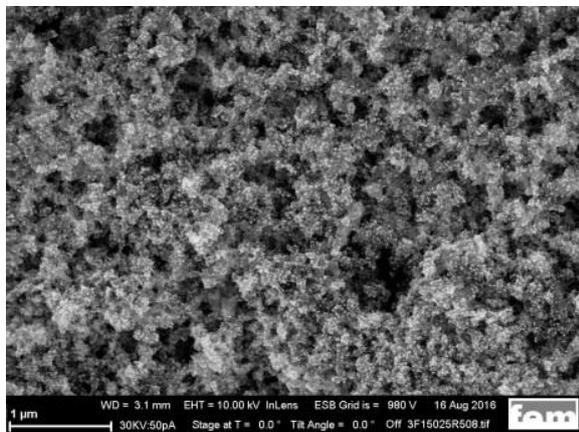


Abbildung 74: Deckschichtdiagramm von Platin auf Glaskohlenstoff in 0,5 M H_2SO_4 mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 500 mV/s

Durch Verwendung von plasmageätzten Gasdiffusionsschichten lässt sich die Pulsstromdichte verringern. Es ist auf ihnen trotz Verwendung von niedrigeren Pulsstromdichten eine homogene Abscheidung möglich. Abbildung 75 zeigt REM-Bilder von Platin-Nanopartikel, welche auf einer 15 minütig plasmageätzten GDL mit Pulsstromdichten von a) 10 A/dm² und b) 300 A/dm² abgeschieden wurden.

a)



b)

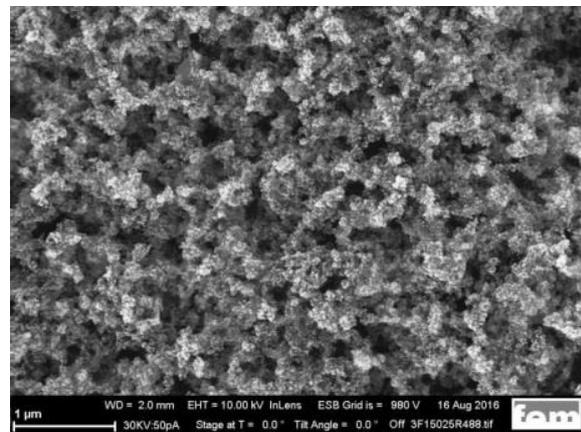


Abbildung 75: REM-Bilder der auf der plasmageätzten Gasdiffusionsschicht abgeschiedenen Platin-Nanopartikel mit einer maximalen Pulsstromdichte von a) 10 A/dm² b) 300 Adm²

Eine höhere Stromdichte resultiert in einem Anstieg der ad-Atom Konzentration sowie der Überspannung, was nach Gleichung (20) mit einer höheren Keimbildungsgeschwindigkeit zusammenhängt.

Einfluss der Elektrolyttemperatur:

Niedrige Temperaturen führen im Allgemeinen zu einer Erhöhung aller Polarisationsarten und somit zu feinkörnigen Niederschlägen. Des Weiteren ist bei einer niedrigen Elektrolyttemperatur

die Diffusionsgeschwindigkeit der Ionen im Elektrolyten gehemmt. Es kommt zu einer Verarmung der Reaktionsschicht und der Kathodenoberfläche an Metallionen, wodurch ebenfalls die Keimbildung begünstigt wird. Hinzu kommt noch, dass Inhibitoren an die Metalloberfläche stärker gebunden werden. Die in Abbildung 76 dargestellten Platin Nanopartikel wurden bei unterschiedlichen Elektrolyttemperaturen auf der Gasdiffusionsschicht abgeschieden.

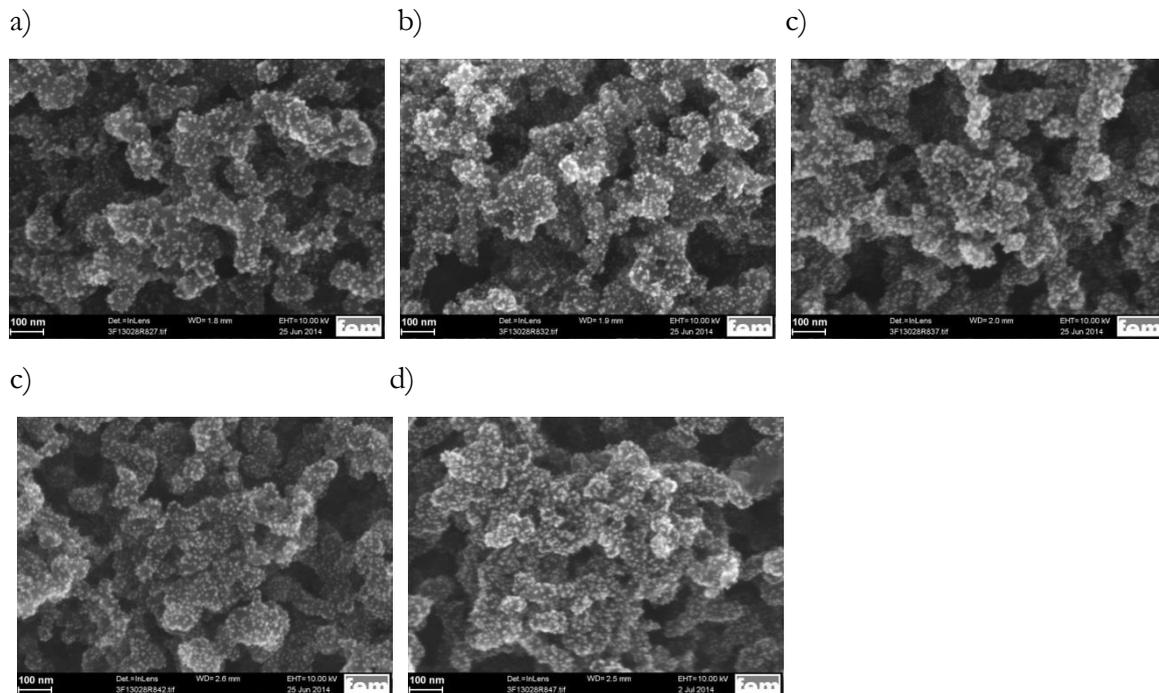


Abbildung 76: REM-Bilder der auf der Gasdiffusionsschicht abgeschiedenen Platin-Nanopartikel mit einer Elektrolyttemperatur von a) 0°C (250 Pulse) b) 10°C (100 Pulse) c) 20°C (100 Pulse) d) 40°C (40 Pulse) e) 80°C (30 Pulse)

Höhere Temperaturen resultieren aufgrund der Verringerung aller Polarisationsarten sowie Steigerung der Stromausbeute prinzipiell in einer höheren Abscheiderate. Um für einen direkten Vergleich Elektroden mit gleicher Beladung herzustellen, wurde die Pulsanzahl für die in Abbildung 76 dargestellten Elektroden entsprechend angepasst (siehe Klammern in der Bildunterschrift). In den Bildern ist kein signifikanter Temperatureinfluss in Bezug auf die Partikelgröße zu erkennen, wodurch es möglich ist, die Abscheidungen bei Raumtemperatur durchzuführen.

4.3.3. VERRINGERUNG DER PLATIN-FLÄCHENBELEGUNG

Zu Beginn der Arbeit wurde für die Brennstoffzellencharakterisierung eine Flächenbelegung von $0,3 \text{ mg/cm}^2$ Katalysatormaterial festgelegt. Nach der Optimierung der Vorbehandlung und der Platinabscheidung sowie ersten Messungen in der Brennstoffzelle erfolgte eine schrittweise Reduktion der Flächenbelegung bis $0,05 \text{ mg/cm}^2$.

Die XRD-Daten in Abbildung 77 zeigen keinen Einfluss der Platinflächenbelegung auf die entsprechende Kristallitgrößenverteilung. Die Abscheideparameter beider Proben waren identisch. Es wurde lediglich die Pulsanzahl angepasst.

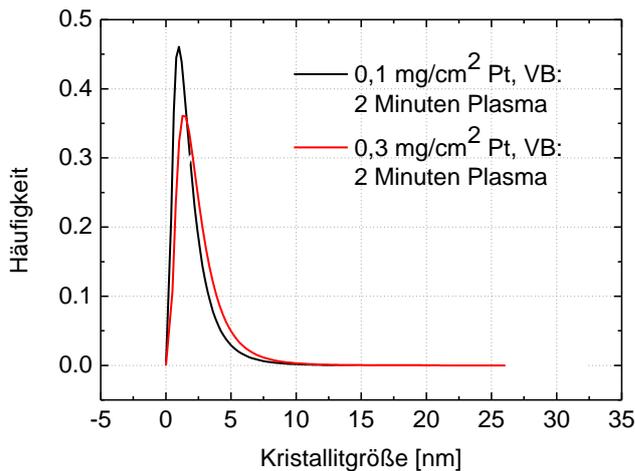


Abbildung 77: Kristallitgrößenverteilung zweier plasmageätzten Proben mit einer Platinflächenbelegung von $0,1 \text{ mg/cm}^2$ und $0,3 \text{ mg/cm}^2$

Das Cyclovoltammogramm in Abbildung 78 zeigt hingegen eine deutliche Zunahme der elektrochemisch aktiven Oberfläche bei Erhöhung der Flächenbelegung von $0,1 \text{ mg/cm}^2$ auf $0,3 \text{ mg/cm}^2$.

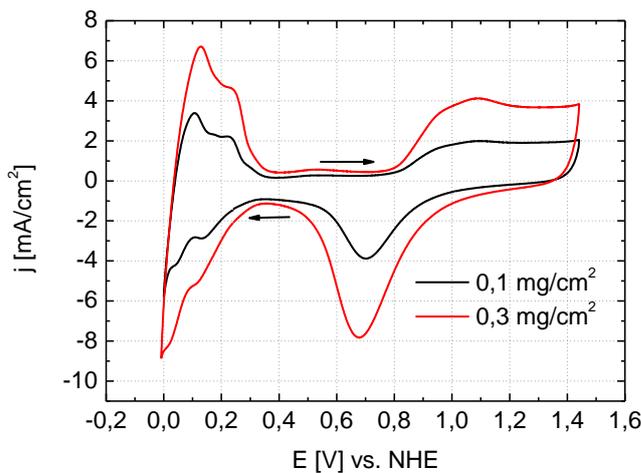


Abbildung 78: Deckschichtdiagramme zweier Proben mit einer Platin Flächenbelegung von $0,1 \text{ mg/cm}^2$ und $0,3 \text{ mg/cm}^2$

Der deutliche Anstieg in der elektrochemisch aktiven Oberfläche bei einer Zunahme der Flächenbelegung von $0,1 \text{ mg/cm}^2$ auf $0,3 \text{ mg/cm}^2$ scheint sehr ungewöhnlich, da auf den REM-Bildern eine deutliche Aggregation der Partikel zu erkennen ist. Jedoch zeigen Versuche von McBreen et al.¹³² und Paulus et al.¹³³, dass im Falle von Platinmassivelektroden Platinpartikel elektrochemisch angebunden werden, welche nicht in direktem Kontakt zum Elektrolyten stehen. McBreen et al.¹³² pressten ein Platinnetz gegen eine Nafion Membran und bestimmten mittels Cyclovoltammetrie die elektrochemisch aktive Oberfläche. Pressten Sie nun anschließend ein zweites Platinnetz gegen das erste, stellten Sie die doppelte elektrochemisch aktive Oberfläche fest, obwohl das zweite gar keinen direkten Kontakt zum Elektrolyten besitzt. Wird zwischen Platinnetz und Festelektrolyt hingegen ein Kohlenstoffvlies eingebracht, sind keine H_{upd}

Merkmale im CV zu erkennen. Mittels Modellelektroden untersuchten auch Paulus et al.¹³³ diesen Effekt. Sie stellten fest, dass im Falle der geträgerten Pt/C Katalysatoren ausschließlich die äußere Schicht elektrochemisch aktiv ist. Mittels Sputtern stellten Sie anschließend massive Platinelektroden her. Bei diesen Elektroden ist hingegen auch innenliegendes Material elektrochemisch angebunden.

4.3.4. EINFLUSS DER PROZESSPARAMETER AUF DIE KRISTALLITGRÖßE

Bisherige Untersuchungen zeigten keinen Einfluss der Substrateigenschaften oder der Flächenbelegung auf die mittels XRD bestimmten Kristallitgrößen der Proben. Deshalb wurde im Rahmen der Arbeit untersucht, ob sich die Kristallitgrößen durch die Prozessparameter der galvanischen Abscheidung beeinflussen lassen. Es wurden deshalb zwei Proben untersucht, welche bei unterschiedlichen kathodischen Pulsstromdichten (500 A/dm^2 und 10 A/dm^2) auf der MPL abgeschieden wurden.

Die Kristallitgröße wurde im Rahmen dieser Arbeit nach zwei verschiedenen Auswerterroutinen (Scherrer-Gleichung und WPPM) bestimmt. Ursprünglich wurden die Kristallitgrößen (vgl. hierzu Kapitel 4.2.3. und 4.2.4.) mit Hilfe der WPPM Methode in der Software PM2K bestimmt. Im Rahmen dieses Kapitels (4.3.4.) wurde die Kristallitgröße hingegen in der Software TOPAS 5 über die Scherrer Gleichung bestimmt. Es muss deshalb berücksichtigt werden, dass sich die Werte der verschiedenen Kapitel nicht exakt miteinander vergleichen lassen. Im Rahmen der Arbeit war jedoch immer nur ein direkter Vergleich der in einem Kapitel angegebenen Werte wichtig.

In Abbildung 79 ist das Diffraktogramm der Probe dargestellt, welche mit einer Pulsstromdichte von 500 A/dm^2 abgeschieden wurde.

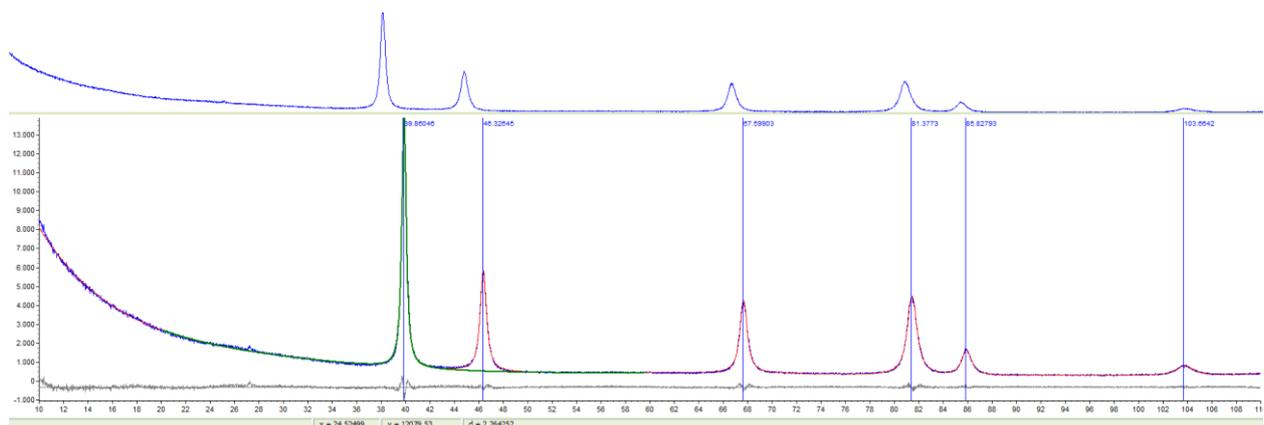


Abbildung 79: Diffraktogramm der Probe, welche bei 500 A/dm^2 abgeschieden wurde

Mit Hilfe des Pt<111> Reflexes bei einem 2 Theta Wert von 39,9 ergibt sich eine Kristallitgröße von 14,0 nm, wohingegen die Kristallitgrößen bestimmt aus dem Pt<200> und dem Pt<220> Reflex mit 9,7 nm und 9,9 nm geringer sind. Es zeigt sich somit eine Anisotropie der Kristallitgrößen der unterschiedlichen Orientierungen des Platins.

In Abbildung 80 ist das Diffraktogramm der mit 10 A/dm² Pulsstromdichte abgeschiedenen Probe dargestellt:

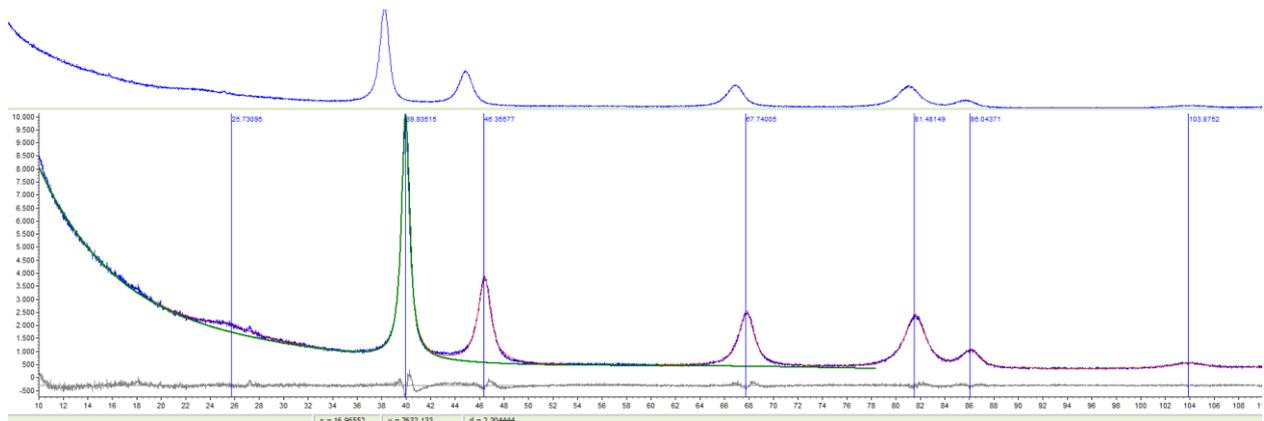


Abbildung 80: Diffraktogramm der Probe, welche bei 10 A/dm² abgeschieden wurde

Mit Hilfe des Pt<111> Reflexes bei einem 2 Theta Wert von 39,9 ergibt sich eine Kristallitgröße von 7,1 nm, wohingegen auch in diesem Fall die Kristallitgrößen, welche aus dem Pt<200> und Pt<220> Reflex bestimmt wurden, geringer sind. Für Pt<200> beträgt sie 4,6 nm und für Pt<220> 4,4 nm.

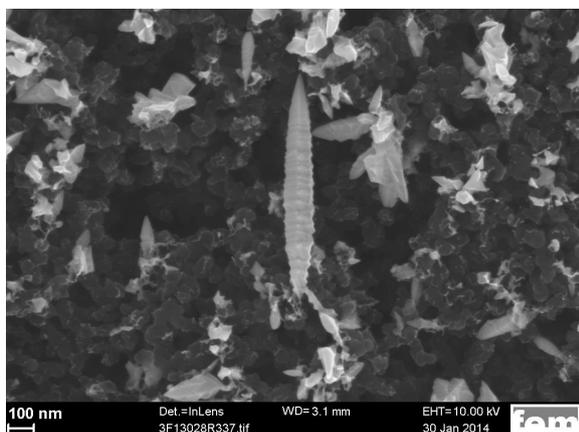
Während die Kristallitgröße weder vom Substrat noch von der abgeschiedenen Menge abhängig war, ist eine deutliche Abhängigkeit von der kathodischen Pulsstromdichte zu erkennen.

4.3.5. PLATIN-NANOSTÄBCHEN

Wie in Kapitel 2.1.3.3. erläutert, stellt die Darstellung von Platin-Nanopartikel bestehend aus hochinduzierten Flächen eine weitere Möglichkeit dar, die Stabilität und katalytische Aktivität signifikant zu verbessern. Im Rahmen der Arbeit wurde versucht, diese direkt auf der MPL für eine spätere Brennstoffzellenanwendung herzustellen.

Die ursprüngliche Idee war, tetrahedrale Partikel direkt auf der MPL herzustellen (vgl. hierzu Kapitel 2.1.3.3.3.). Aufgrund der geringen Aktivität der Oberfläche wurden jedoch stattdessen nach Anlegung der Rechteckpulse die in Abbildung 81 dargestellten Platin-Nanostäbchen erhalten.

a)



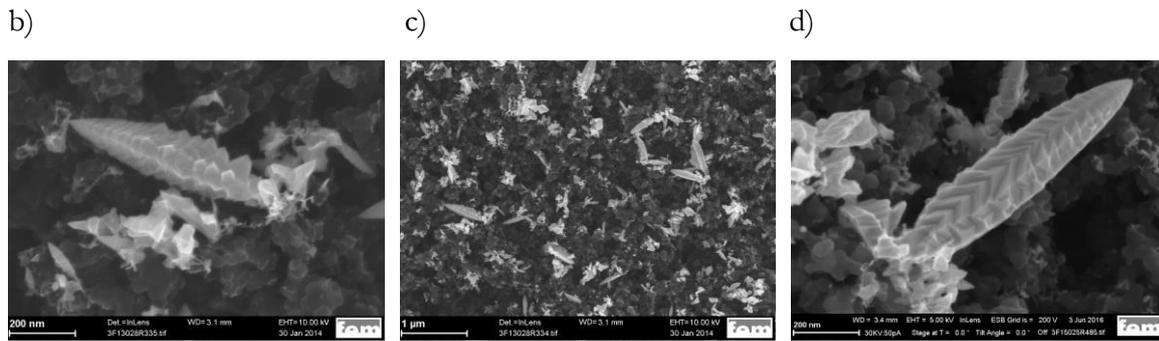


Abbildung 81: REM-Bilder der auf der MPL dargestellten Platin-Nanostäbchen

Diese Struktur wurde bereits von Zhou et al.¹⁰¹ beobachtet, wenn in ihrem Fall die Anlegung der Rechteckpulse auf Glaskohlenstoff nicht nass in nass erfolgt, sondern das Substrat mit den sphärischen Partikeln zuvor der Luft ausgesetzt wird. Aufgrund der dadurch geringeren Aktivität der Oberfläche resultiert die Anlegung der Rechteckpulse anschließend im vermehrten Kristallwachstum. Es werden anstelle von tetrahedralen Partikeln Platin-Nanostäbchen erhalten.

Neben den Platin-Nanostäbchen wurden wie bei Zhou et al. ebenfalls weitere undefinierte Strukturen erhalten (siehe Abbildung 81 c)). Die Platin-Nanostäbchen besitzen keinen gleichmäßigen Durchmesser. In der Mitte ist er am höchsten und zu den Enden hin spitzen sie sich zu. Die beiden Enden sind nicht identisch. Es handelt sich um ein scharfes und ein stumpfes Ende, welches nach dem Wachstumsursprung des Kristalls aussieht. In der Mitte der Nanostäbchen und zum stumpferen Ende hin dominiert eine Zickzack-Struktur, welche zum scharfen Ende hin ausläuft.

Zhou et al. stellten in Ihrem Fall fest, dass das scharfe Ende von dem in Abbildung 82 b) (vgl. Abbildung 81 a) dargestellten Nanostäbchen von 10 $\{410\}$ Flächen eingeschlossen ist. Das stumpfere Ende von $\{320\}$, $\{210\}$ oder $\{730\}$ Flächen und die Mitte des Stäbchens von $\{520\}$ Flächen.¹³⁴

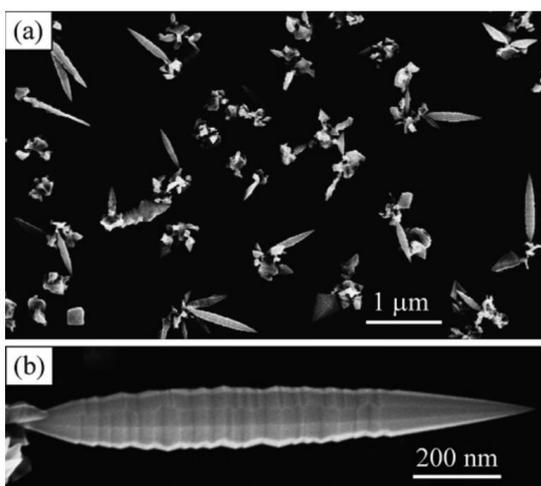
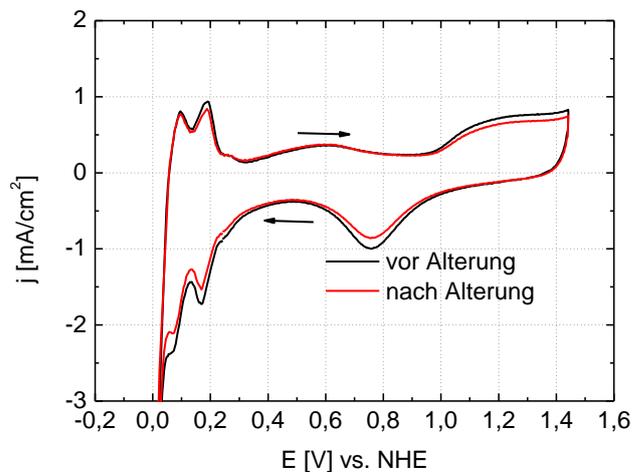


Abbildung 82: REM-Bilder der von Zhou et al. auf Glaskohlenstoff hergestellten Platin-Nanostäbchen¹³⁴

Für eine Bestimmung der elektrochemisch aktiven Platinoberfläche der sphärischen Platinpartikel und der Platin-Nanostäbchen sowie zur Beurteilung deren Stabilität wurden Cyclovoltammogramme sowie beschleunigte Alterungstests (vgl. Kapitel 3.4.2.) in N_2 gesättigter $0,5\text{ M H}_2\text{SO}_4$ durchgeführt. Aufgrund der geringen Platinbelegung wurde die Vorschubgeschwindigkeit während der Aufnahme der Cyclovoltammogramme für eine Maximierung der Ströme relativ hoch gewählt (1000 mV/s). In den CV Kurven in Abbildung 83 ist zu erkennen, dass die absoluten Ströme und so auch die elektrochemisch zugängliche Platinoberfläche im Falle der sphärischen Partikel höher sind als im Falle der Nanostäbchen. Dies resultiert vor allem aus der geringeren Partikelgröße.

a)



b)

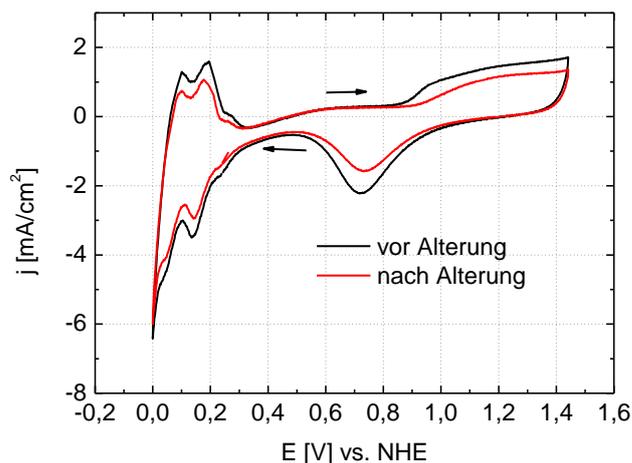


Abbildung 83: Cyclovoltammogramme und beschleunigte Alterungstests a) der Platin-Nanostäbchen und b) der sphärischen Partikel

Beide Proben besitzen eine identische Platin-Flächenbelegung von $0,02\text{ mg/cm}^2$. Für den größeren Doppelschichtstrom im Falle der Platin-Nanostäbchen könnte die aufgrund der Agglomeration der Partikel freigelegte Substratoberfläche wie auch eventuell während der Rechteckpulse eingeführte sauerstoffhaltige funktionelle Gruppen verantwortlich sein. Nach

1000 CV Zyklen ist bei den sphärischen Partikeln eine deutliche Abnahme des Wasserstoffdesorptionspeaks um 50,7 % zu erkennen. Aufgrund der hohen Anzahl an Stufen, Kanten und Ecken besitzen Platin-Nanopartikel bestehend aus hochinduzierten Flächen eine deutlich höhere Stabilität (Abnahme der elektrochemisch aktiven Oberfläche von nur 7,5 %). Auch nach dem Alterungstest sind auf den REM-Bildern unverändert Platin-Nanostäbchen zu erkennen.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass es möglich ist, Platinpartikel bestehend aus hochinduzierten Flächen direkt auf der MPL einer kommerziell erhältlichen Gasdiffusionsschicht herzustellen. Für eine Brennstoffzellenanwendung müsste jedoch die elektrochemisch aktive Oberfläche durch die Herstellung kleinerer Partikel deutlich erhöht werden. Denkbar wäre hierbei, die Oberflächenaktivität der Elektrode durch Vorbehandlungsprozesse zu verändern, um so das Wachstum der Partikel zu minimieren. Des Weiteren könnten alternative Trägermaterialien verwendet werden.

4.3.6. VERGLEICH DER ABSCHIEDUNGEN IONISCHE FLÜSSIGKEIT/WÄSSRIGES SYSTEM

Um den Einfluss des während der Beschichtung an der Kathode entstehenden Wasserstoffs auf die Struktur der Platinniederschläge zu untersuchen, wurden zwei Proben mit Röntgendiffraktometrie untersucht. Für eine Probe wurden Platinpartikel aus einem wässrigen Platin P-Salz Elektrolyten auf einem polierten Kupfersubstrat abgeschieden. Die Pulsdauer betrug hierbei 5 ms, die Pulspause 195 ms und die maximale kathodische Pulsstromdichte 100 A/dm^2 . Die andere Probe wurde nahezu wasserfrei aus einer ionischen Flüssigkeit abgeschieden. Hierzu wurde eine Mischung aus Cholinchlorid und Harnstoff (1:2) mit Platinchlorid (5 g/l Pt) versetzt. Die Abscheidung erfolgte bei einer maximalen kathodischen Pulsstromdichte von $1,5 \text{ A/dm}^2$, einer Pulsdauer von 1 Sekunde und einer Pulspause von 2 Sekunden bei 70°C .

In Abbildung 84 sind die Diffraktogramme der beiden Proben im Vergleich dargestellt. Für eine Messung in Bragg Brentano Geometrie waren die Schichten zu dünn, weshalb im streifenden Einfall gemessen wurde.

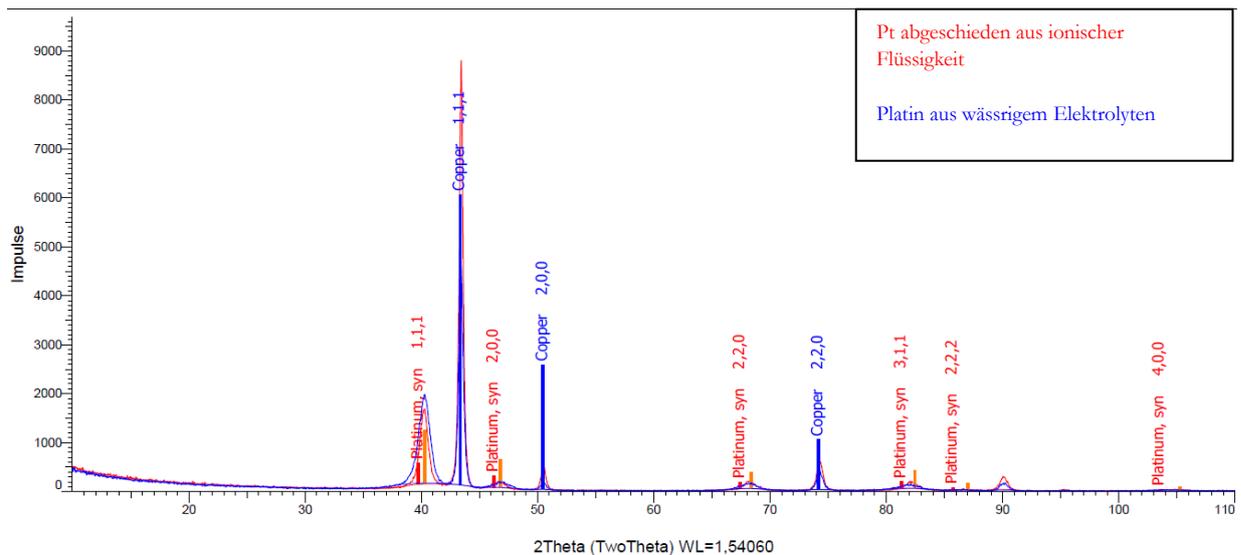


Abbildung 84: XRD der Platinproben auf Kupfer

Beide Proben zeigen einen identischen Phasenbestand aus Pt und Cu. Es sind keine weiteren Phasen zu erkennen. Durch die identische Reflexlage besitzen beide Proben identische Gitterparameter. Die Reflexe der Probe, welche aus dem wässrigen Elektrolyten abgeschieden wurde, erscheinen breiter. Sie besitzt also eine geringere Kristallitgröße.

4.4. ABSCHIEDUNG VON PLATIN/KOBALT-NANOPARTIKEL

Wie in Kapitel 2.1.3.3.2. bereits erläutert, bietet die Verwendung von Legierungssystemen aus Platin und einem 3d-Übergangsmetall eine weitere Möglichkeit, die katalytische Aktivität der Elektroden zu erhöhen. Im Rahmen der Arbeit wurde Pt_3Co als System ausgewählt (vgl. hierzu Kapitel 2.1.3.3.2.). Durch Variation der Elektrolyt- und Prozessparameter während der galvanischen Pulsabscheidung wurde versucht, Pt_3Co mit einer hohen Keimbildungsrate direkt auf der aktivierten MPL abzuscheiden. Zur Charakterisierung des Legierungssystems wurden anschließend XRD-Messungen durchgeführt.

4.4.1. VARIATION DER ELEKTROLYTPARAMETER

Zu Beginn der Arbeit wurde der Einfluss der Elektrolytparameter auf die Abscheidung des Pt/Co-Systems auf der MPL untersucht. Das Ziel hierbei war es, Pt_3Co im richtigen stöchiometrischen Verhältnis homogen mit einer hohen Keimbildungsrate direkt auf der Gasdiffusionsschicht abzuscheiden. Variiert wurden die Elektrolyttemperatur, der pH-Wert und der Kobaltgehalt im Elektrolyten. Folgender Elektrolyt auf Basis von Dinitrodiaminplatin(II) (Platin P-Salz) wurde für die Abscheidung verwendet:

10 g/L Pt als $\text{Pt}(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_3)_2$	(51,26 mmol Pt)
0,5 g/L - 2 g/L Co als CoSO_4	(8,48 mmol – 33,93 mmol Co)
70 g/L NaCH_3COO	
100 g/L Na_2CO_3	
70 mL $\text{N}(\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH})_3$	

Betrachtet man bei Legierungsabscheidungen die kathodische Gesamtstromausbeute, setzt sich diese aus den Stromausbeuten der beiden Teilreaktionen zusammen. Diese ist neben den Abscheidebedingungen und den Elektrolytparametern auch von der Schichtzusammensetzung auf der Elektrode abhängig. Besitzt die Wasserstoffentwicklung an reinen Platinschichten eine relativ geringe Überspannung, steigt sie signifikant durch das Legieren mit Kobalt an.

Abbildung 85 zeigt den Einfluss des pH-Wertes auf die Platin/Kobalt-Legierungsabscheidung unter sonst gleichen Abscheide- und Prozessparameter.

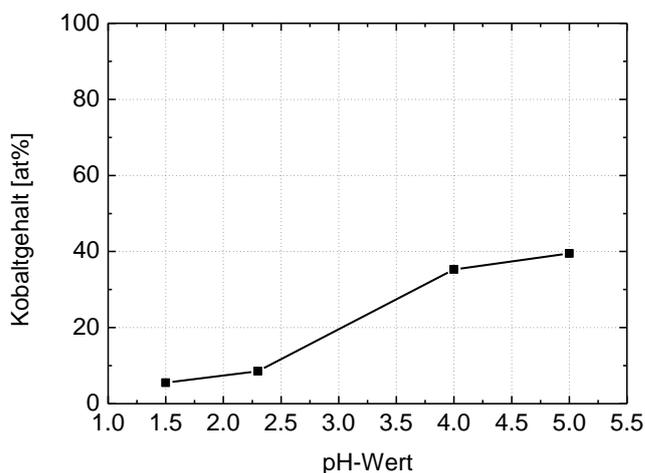


Abbildung 85: Einfluss des pH-Wertes auf den Kobaltgehalt in der Legierung

Eine hohe Polarisation der galvanischen Abscheidung bei niedrigem pH-Wert führt zur bevorzugten Abscheidung des edleren Platins. Durch Zunahme des pH-Wertes wird immer mehr das unedlere Kobalt in die Schicht mit eingebaut. Bei der Kobaltabscheidung ist man im Unterschied zu Nickel nicht auf den sauren pH-Bereich beschränkt (je nach Metallionenkonzentration fällt Ni^{2+} ab einem pH-Wert von etwa 6 als Hydroxid aus). Hierbei muss man noch berücksichtigen, dass der pH-Wert in der Diffusionsschicht aufgrund der Wasserstoffentwicklung noch deutlich höher als im bulk-Elektrolyten sein kann. Bei der Pulsabscheidung besteht jedoch während der Pulspause die Möglichkeit der Nachlieferung der Wasserstoffionen, weshalb der pH-Unterschied zwischen bulk-Elektrolyten und Diffusionsschicht bei diesem Verfahren geringer ist. Der geringe Kobaltgehalt bei sehr tiefem pH-Wert könnte auf die Korrosion des unedleren Kobalts während der Pulspause zurückzuführen sein.

Bei einem pH-Wert von 3 – 3,5 lässt sich bei den verwendeten Elektrolyt- und Prozessparameter das richtige stöchiometrische Verhältnis erzielen.

Einfluss der Elektrolyttemperatur:

Abbildung 86 zeigt REM-Bilder von Platin/Kobalt-Nanopartikel, welche bei verschiedenen Elektrolyttemperaturen auf der Gasdiffusionsschicht abgeschieden wurden. Niedrige Temperaturen führen im Allgemeinen zu feinkörnigeren Schichten und zum vermehrten Einbau des unedleren Metalls. Die Polarisation der Abscheidung ist hoch und die Diffusion der Metallionen im Elektrolyt eingeschränkt. Es kommt zu einer Verarmung der Reaktionsschicht und der Kathodenoberfläche an Metallionen (vor allem des edleren Metalls), wodurch die Keimbildung und die Abscheidung des unedleren Metalls begünstigt werden.

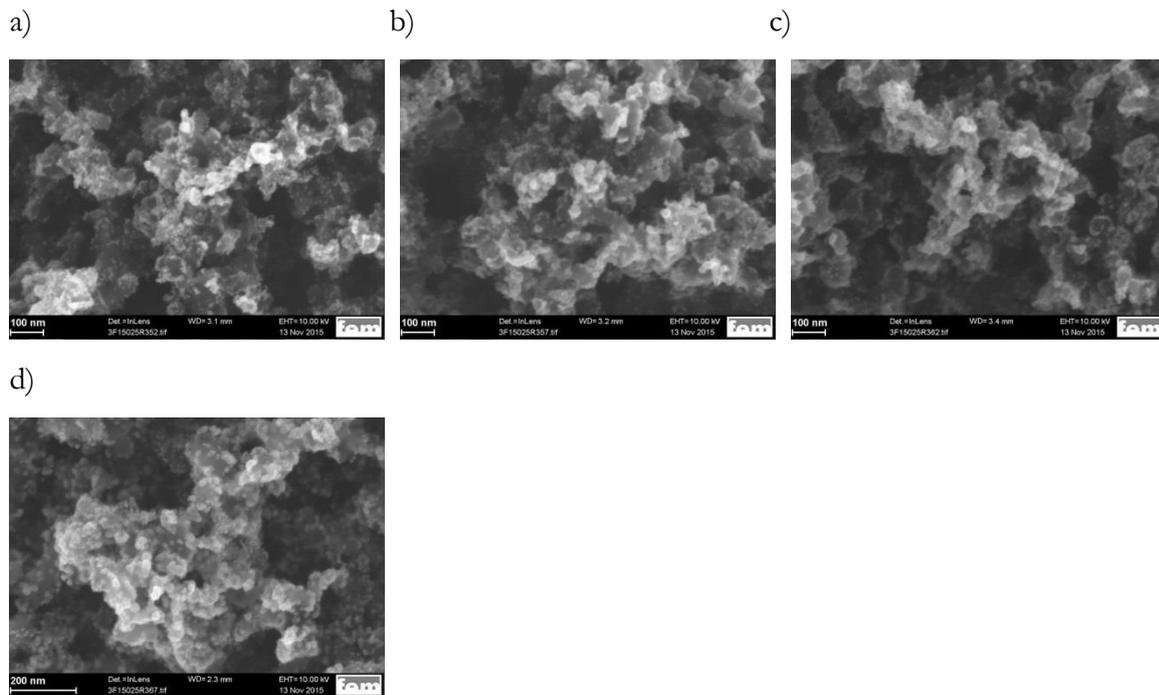


Abbildung 86: REM-Bilder der auf der Gasdiffusionsschicht abgeschiedenen Platin/Kobalt-Nanopartikel mit einer Elektrolyttemperatur von a) 10°C b) 20°C c) 30°C d) 50°C

Erst ab einer Elektrolyttemperatur von 50°C zeigen die REM-Bilder eine leichte Zunahme der Partikelgröße, wodurch eine Abscheidung bei Raumtemperatur möglich ist. Abbildung 87 zeigt keinen signifikanten Einfluss der Elektrolyttemperatur auf den Kobaltgehalt in der Schicht.

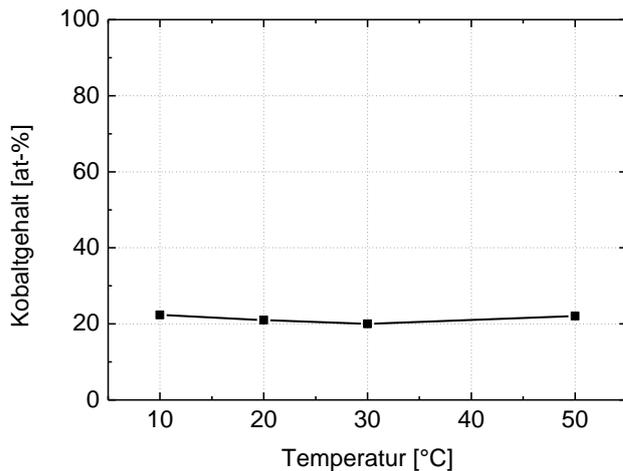


Abbildung 87: Einfluss der Elektrolyttemperatur auf den Kobaltgehalt in der Legierung

Hierbei muss man berücksichtigen, dass die Temperatur Einfluss auf alle Polarisationsarten besitzt. Werden hierbei z.B. die Abscheidungen der beiden Metalle von unterschiedlichen Mechanismen dominiert (durchtritts- und diffusionslimitiert), kann der Einfluss der Temperatur durchaus unterschiedlich sein.

Einfluss des Metallgehalts:

Abbildung 88 zeigt einen deutlichen Anstieg des Kobaltgehalts in der Katalysatorschicht mit zunehmender Kobaltkonzentration im Elektrolyten.

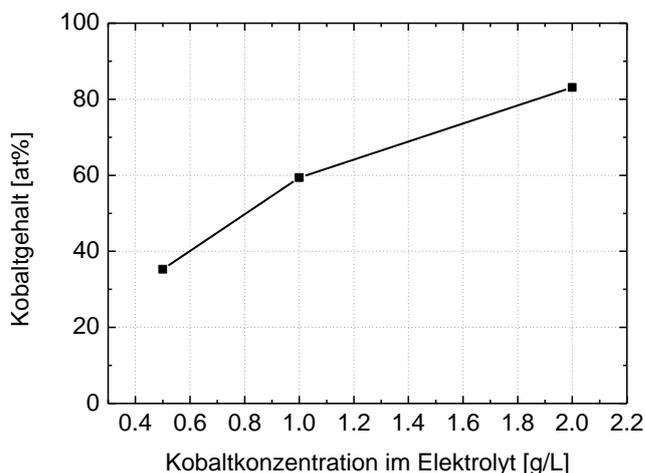


Abbildung 88: Einfluss der Kobaltkonzentration im Elektrolyt auf den Kobaltgehalt in der Legierung

Durch eine Erhöhung des Kobaltgehalts im Elektrolyten steigt die eingebaute Menge in der Schicht signifikant an. Wird die Metallionenkonzentration einer Komponente erhöht, stehen bei jedem Puls mehr Ionen dieser Art zur Reduktion zur Verfügung. Die Kinetik der Abscheidung wechselt erst später von ladungs- nach diffusionslimitiert. Dies wird durch das Betrachten der Diffusionsgrenzstromdichte aus Gleichung (14) nochmal deutlich:

$$i_{gr} = z \cdot F \cdot D \cdot \frac{c_0}{\delta_N} \quad (14)$$

Auch der Fluss der Metallionen im Elektrolyten hängt gemäß des 1. Fickschen Gesetzes von ihrer Konzentration ab:

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad (40)$$

Hierbei steht J für den Teilchenstrom, D für den Diffusionskoeffizient und $\frac{\partial c}{\partial x}$ für den Konzentrationsgradienten entgegen der Diffusionsrichtung. Ein steilerer Konzentrationsgradient führt hierbei zu einem Anstieg der Diffusionsgeschwindigkeit. Dies führt dazu, dass bei jedem neuen Puls wieder mehr Kobaltionen zur Verfügung stehen.

Des Weiteren kommt es durch die höhere Kobaltkonzentration im Elektrolyten zu einer Erhöhung des Potentials der Kobaltabscheidung. Das Ergebnis ist eine Annäherung der Teilstromdichten von Kobalt und Platin. Die theoretische Potentialerhöhung lässt sich hierbei über die Nernst-Gleichung berechnen:

$$E = E_0 + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}} \quad (41)$$

Hierbei ist E_0 das Normalpotential, R die ideale Gaskonstante, T die Temperatur, F die Faradaykonstante, z die Anzahl an übertragenen Elektronen und a die Aktivität der oxidierten und reduzierten Spezies.

Somit ergibt sich:

Berechnung der Stoffmenge an Kobalt bei den unterschiedlichen Konzentrationen:

$$0,5 \frac{g}{l} Co: n = \frac{m}{M} = \frac{0,5 g}{58,93 g/mol} = 8,48 \cdot 10^{-3} mol Co$$

$$2,0 \frac{g}{l} Co: n = \frac{m}{M} = \frac{2,0 g}{58,93 g/mol} = 3,39 \cdot 10^{-2} mol Co$$

Berechnung der Potentialerhöhung mit Hilfe der Nernst Gleichung:

$$\begin{aligned} \Delta E = E_{2,0 \frac{g}{l} Co} - E_{0,5 \frac{g}{l} Co} &= \left(-0,23 V + \frac{8,314 \frac{J}{molK} \cdot 298 K}{2 \cdot 96485 \frac{C}{mol}} \cdot \ln \frac{3,39 \cdot 10^{-2}}{1} \right) - \left(-0,23 V + \frac{8,314 \frac{J}{molK} \cdot 298 K}{2 \cdot 96485 \frac{C}{mol}} \cdot \ln \frac{8,48 \cdot 10^{-3}}{1} \right) \\ &= 0,018 V \end{aligned}$$

Somit resultiert die Erhöhung der Kobaltkonzentration im Elektrolyten von 0,5 g auf 2 g in einer theoretischen Erhöhung des Potentials der Kobaltabscheidung um 0,018 V.

4.4.2. VARIATION DER PROZESSPARAMETER

Bei der Pulsstromabscheidung betragen die maximalen Pulsstromdichten ein Vielfaches der mittleren Stromdichten der Gleichstromabscheidung. Es lassen sich somit deutlich höhere Abscheidopotentiale erreichen. Hierdurch ist es möglich, das Abscheidopotential der unedleren Komponente so weit in positive Richtung zu verschieben, dass deren Abscheidung günstiger wird. Das Wechselspiel zwischen Verarmung der Reaktionsschicht während des Pulses und Nachlieferung an Metallionen während der Pulspause macht Legierungszusammensetzungen

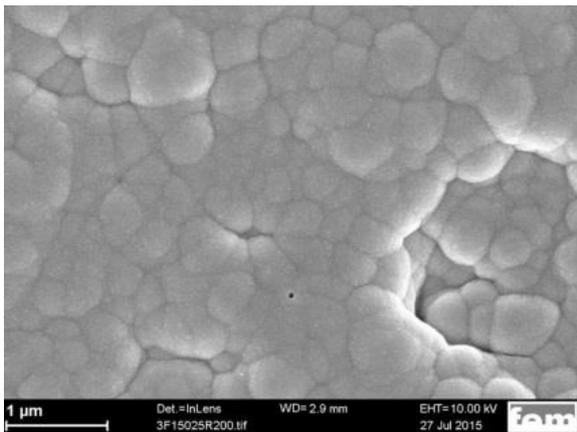
möglich, welche bei der Gleichstromabscheidung nicht erreicht werden könnten. Hierbei muss man jedoch berücksichtigen, dass der Einfluss der verschiedenen Pulsparameter auf die Abscheidungen der verschiedenen Legierungskomponenten hierbei durchaus unterschiedlich sein kann (z.B. für den Fall, dass die Abscheidung der einen Komponente durchtritts- und die der anderen diffusionslimitiert abläuft).¹⁰⁵

Einfluss der Stromdichte:

Der Einfluss der Stromdichte ist bei Legierungsabscheidungen von der Metallionenkonzentration im Elektrolyten und somit vom Abscheidemechanismus der beiden Komponenten abhängig. Prinzipiell wird jedoch bei niedrigen Stromdichten bevorzugt die edlere Komponente abgeschieden. Erreicht man bei höheren Stromdichten das Abscheidepotential der unedleren Komponente, entsteht ein Legierungssystem. Ist die edlere Komponente in deutlich geringeren Mengen im Elektrolyten enthalten und die Abscheidung erfolgt diffusionslimitiert, ist es möglich, bei hohen Stromdichten ausschließlich die unedlere Komponente abzuscheiden.

Die in Abbildung 89 dargestellten Platin/Kobalt-Nanopartikel wurden bei a) Gleichstrom und b) Pulsstrom auf der Gasdiffusionsschicht abgeschieden.

a)



b)

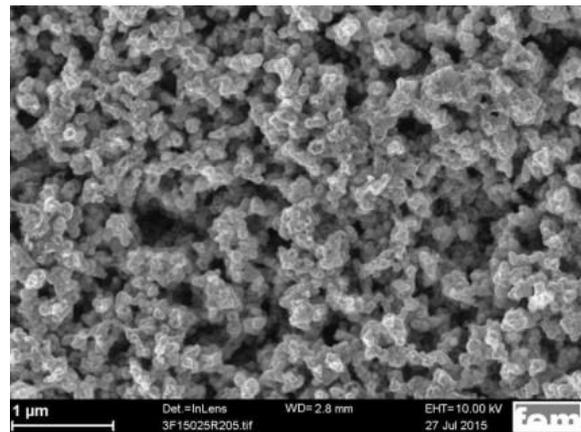


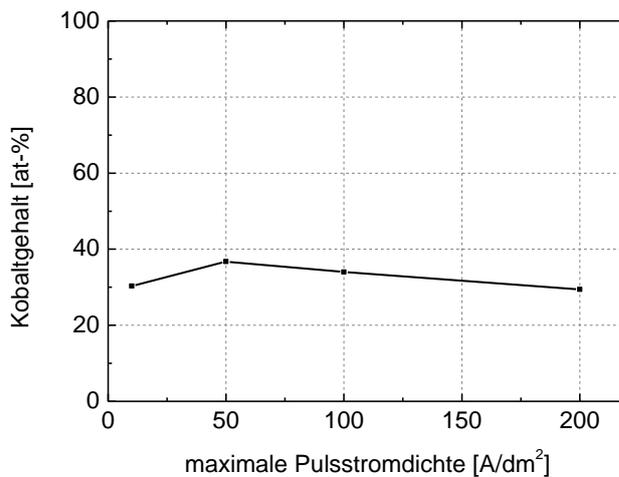
Abbildung 89: REM-Bilder von auf der Gasdiffusionsschicht mit a) Gleichstrom (1 A/dm²) und b) Pulsstrom (200 A/dm²) abgeschiedenen Platin/Kobalt-Nanopartikel

	Stöchiometrische Formel (Gleichstrom)	Stöchiometrische Formel (Pulsstrom)
XRD	Pt _{3,04} Co _{0,96}	Pt _{3,04} Co _{0,96}
ICP	Pt _{2,90} Co _{1,10}	Pt _{3,01} Co _{0,99}

Tabelle 5: Bestimmung des stöchiometrischen Verhältnisses von auf der Gasdiffusionsschicht mit Gleichstrom (1 A/dm²) und Pulsstrom (200 A/dm²) abgeschiedenen Platin/Kobalt-Nanopartikel

Durch die Verwendung von Pulsstrom ist in den REM-Bildern ein deutlich feinkörnigerer Niederschlag zu erkennen. Sowohl die XRD wie auch die ICP Daten zeigen für beide Proben das richtige stöchiometrische Verhältnis von Pt₃Co. Abbildung 90 zeigt den Einfluss der Stromdichte auf den Kobaltgehalt in der Schicht bei der Abscheidung mit a) Pulsstrom und b) Gleichstrom.

a)



b)

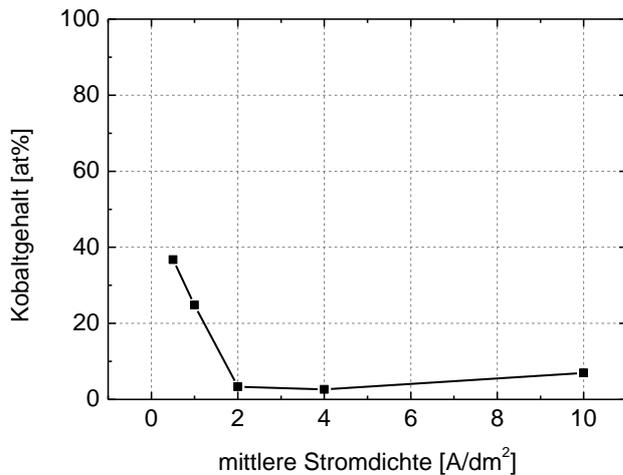


Abbildung 90: Einfluss der Stromdichte auf den Kobaltgehalt in der Legierung

Eine hohe Stromdichte während der Abscheidung führt im Allgemeinen zum vermehrten Einbau der unedleren Komponente. In Abbildung 90 ist zu erkennen, dass im Falle der Pulsabscheidung die stöchiometrische Zusammensetzung nur leicht variiert, wohingegen ein deutlicher Einfluss der Stromdichte auf den Kobaltgehalt bei der Abscheidung mit Gleichstrom zu erkennen ist. Aufgrund der deutlich geringeren Metallionenkonzentration von Kobalt im Vergleich zu Platin kann es hierbei vor allem bei der Gleichstromabscheidung möglich sein, dass die Abscheidung von Kobalt diffusionskontrolliert abläuft. Es können bei hohen Stromdichten nicht mehr genügend Kobaltionen nachgeliefert werden, wodurch fast ausschließlich Platin in die Schicht eingebaut wird.

Einfluss der Pulsdauer:

Abbildung 91 zeigt den Einfluss der Pulsdauer auf den Kobaltgehalt in der Katalysatorschicht.

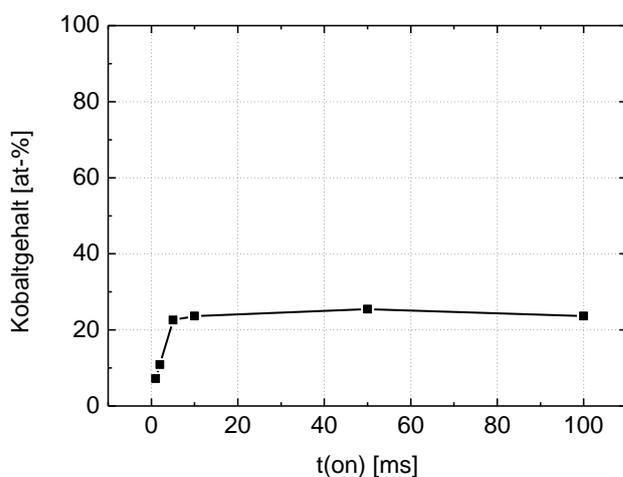


Abbildung 91: Einfluss der Pulsdauer auf den Kobaltgehalt in der Legierung

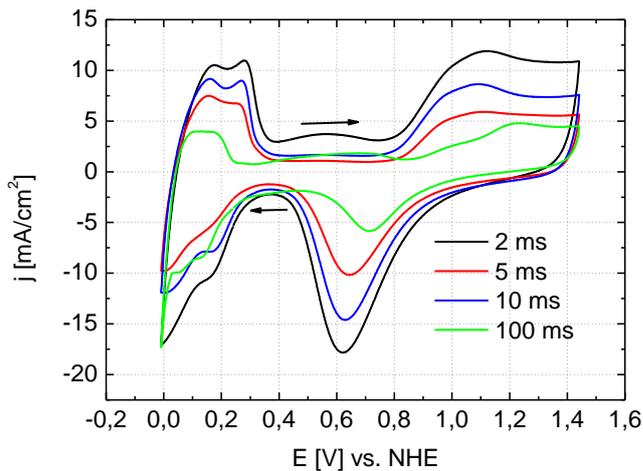


Abbildung 93: Deckschichtdiagramme von auf der Gasdiffusionsschicht bei unterschiedlichen Pulsdauern erzeugten Platin/Kobalt-Nanopartikel in 0,5 M H₂SO₄ aufgenommen mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 500 mV/s

Unter Berücksichtigung der größeren Doppelschichtkapazität im Falle einer Abscheidung bei 2 ms besitzen die Nanopartikel, welche bei 2 ms und 10 ms abgeschieden wurden, eine ähnlich große elektrochemisch aktive Oberfläche.

Eine Abscheidung bei 10 ms stellt somit einen geeigneten Kompromiss zwischen einer ausreichenden Kobaltabscheidung in einem konstanten stöchiometrischen Bereich und einer geringen Partikelgröße dar.

Einfluss der Pulspause:

Abbildung 94 zeigt den Einfluss der Pulspause auf den Kobaltgehalt in der Katalysatorschicht.

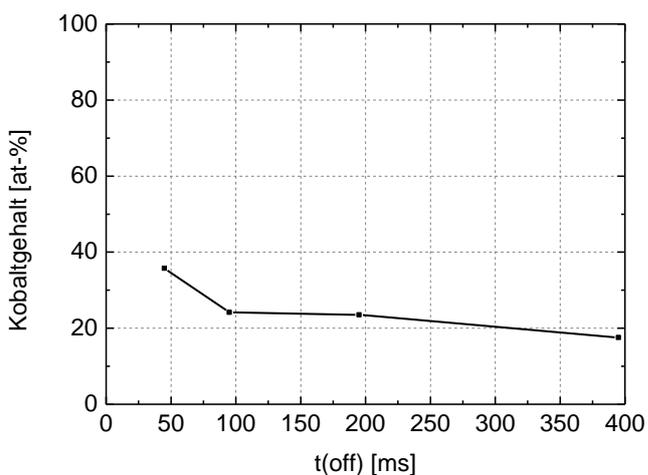


Abbildung 94: Einfluss der Pulspause auf den Kobaltgehalt

Bei einer Pulspause unter 100 ms steigt der Kobaltgehalt in der Katalysatorschicht signifikant an. Möglich wäre, dass die Relaxation des Systems noch nicht vollständig abgeschlossen ist. Dies würde aufgrund der Verarmung an Platinionen dazu führen, dass die Kinetik der

Platinabscheidung diffusionskontrolliert abläuft. Damit kann das unedlere Kobalt vermehrt in die Schicht eingebaut werden. Hat hingegen ein Konzentrationsausgleich im System vollständig stattgefunden, wird bei jedem neuen Puls bevorzugt das edlere Platin abgeschieden.

Mit Hilfe von Aufnahmen im Rasterelektronenmikroskop und CV-Messungen wurde versucht, im konstanten Bereich von 100 ms – 400 ms das Optimum im Bezug auf die Partikelgröße zu finden.

Die in Abbildung 95 dargestellten Platin/Kobalt-Nanopartikel wurden bei unterschiedlichen Pulspausen unter Konstanthaltung der Pulsdauer und Pulsstromdichte auf der Gasdiffusionsschicht abgeschieden.

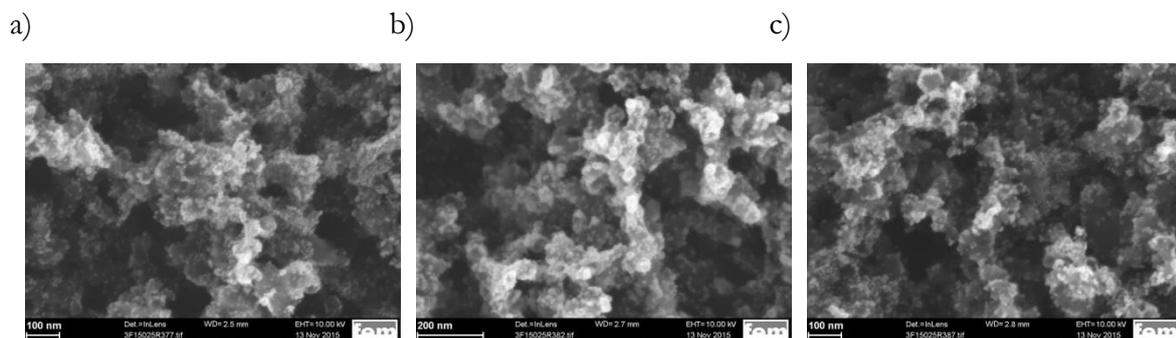


Abbildung 95: REM-Bilder der auf der Gasdiffusionsschicht abgeschiedenen Platin-Nanopartikel mit einer Pulspause von a) 95 ms b) 195 ms c) 295 ms

Eine Beurteilung des Einflusses der Pulspause auf die Partikelgröße ist in Abbildung 95 schwierig. Aufgrund dessen wurden Deckschichtdiagramme der verschiedenen Pulspausen aufgenommen.

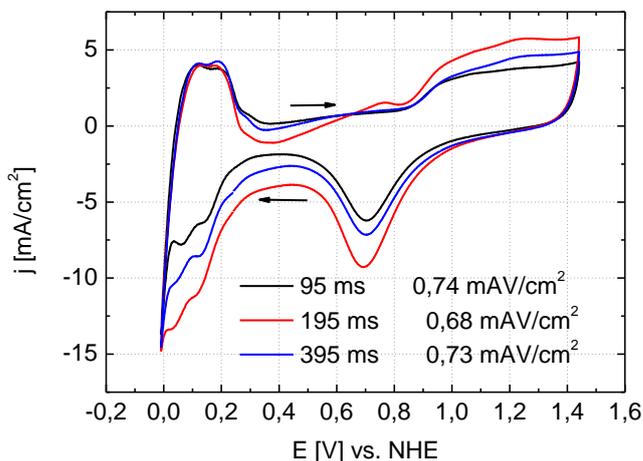


Abbildung 96: Deckschichtdiagramme von auf der Gasdiffusionsschicht bei unterschiedlichen Pulspausen erzeugten Platin/Kobalt-Nanopartikel in 0,5 M H₂SO₄

Sowohl in den CV-Messungen wie auch in den REM-Bildern ist der Einfluss der Pulspause nicht signifikant. Eine Abscheidung bei 95 ms scheint ein guter Kompromiss zwischen Partikelgröße, relativ kurzen Abscheidezeiten und dem richtigen stöchiometrischen Verhältnis zu sein.

Zusammenfassend lässt sich durch eine Abscheidung bei einem pH-Wert von 3-3,5 bei Raumtemperatur, einer Kobaltkonzentration von 0,5 g/l, einer Pulszeit von 10 ms und einer

Pulspause von 95 ms das richtige stöchiometrische Verhältnis Pt_3Co mit einer hohen Keimbildungsrate direkt auf der MPL abscheiden.

4.4.3. XRD-CHARAKTERISIERUNG

Zur Bestimmung der Legierungszusammensetzung sowie der Struktur wurden an den Pt/Co-Proben XRD-Messungen durchgeführt. Das Röntgendiffraktogramm in Abbildung 97 zeigt hierbei zwei verschiedene Proben. Die Reflexlage der Platinprobe dient als Vergleich zu der Legierungsprobe.

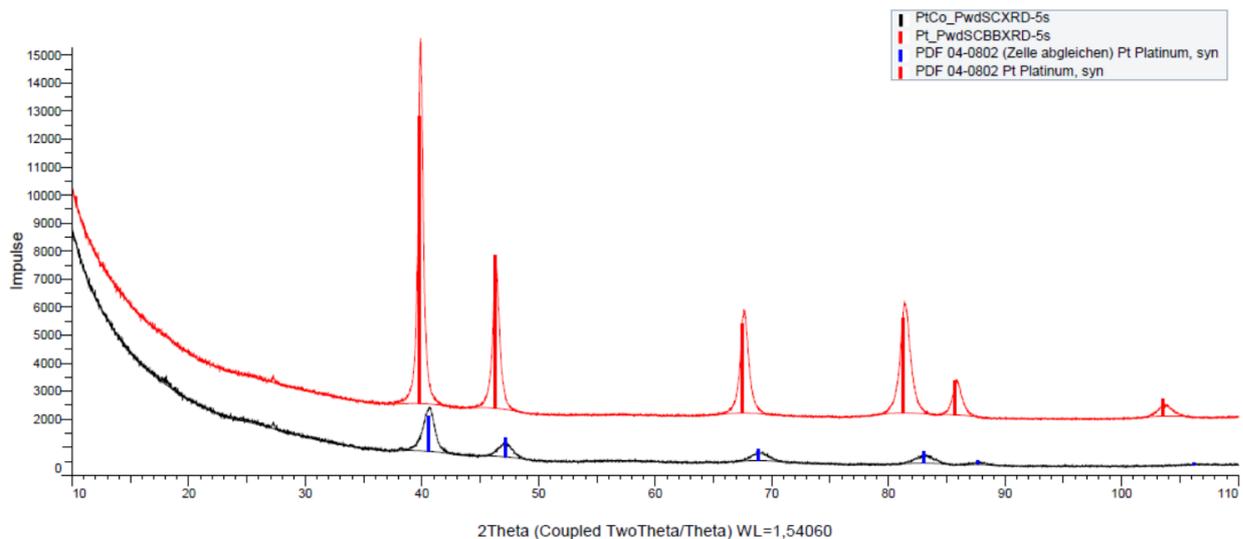


Abbildung 97: XRD einer Platinprobe und einer Pt/Co-Probe

Die Gitterparameter der reinen Platinprobe sind in guter Übereinstimmung mit den Werten aus der Datenbank. Die Anpassung der Gitterparameter von metallischem Platin an die gemessenen Pt/Co-Reflexe resultiert in einem Gitterparameter von $a = 3,85$ für den Platin/Kobalt Mischkristall. Aufgrund des kleineren Atomradius des Kobalts kommt es zu einer Verkürzung der Gitterparameter und damit zu einer Verkleinerung der Elementarzelle. Die Legierungszusammensetzung wurde mit Hilfe der Vegard'schen Regel bestimmt.

Phase/Probe	Datensatz	Gitterparameter [Å]	Zusammensetzung Pt	Zusammensetzung Co
Pt fcc	ICSD 649490	3,92	100	0
Co fcc	ICSD 52934	3,57	0	100
Probe	Rietveldanalyse	3,85	78,8	21,2

Tabelle 6: Bestimmung der Legierungszusammensetzung über die Vegard'sche Regel

Es ergibt sich somit eine berechnete Zusammensetzung von $\text{Pt}_{78,8}\text{Co}_{21,2}$ für diese Probe. Bei der Bestimmung der Legierungszusammensetzung mit Hilfe der Vegard'schen Regel muss generell berücksichtigt werden, dass es sich nur um eine Abschätzung handelt. Grund hierfür sind vor allem die unterschiedlichen Anziehungskräfte verschiedener Atome.

4.4.4. SELEKTIVES ENTLEGIEREN DER ELEKTRODEN

Die Brennstoffzellencharakterisierung zeigt für Platin/Kobalt Elektroden eine deutlich bessere Anfangsleistung als für entsprechende Platinelektroden gleicher Beladung (vgl. hierzu Kapitel 4.6.). Es ist jedoch auch ein signifikant höherer Aktivitätsverlust in Folge des beschleunigten Alterungstests zu erkennen. Das Herauslösen der unedleren Komponente durch ein selektives Entlegieren vor dem Einbau in die Brennstoffzelle bietet die Möglichkeit, einen Ionenaustausch der Membran im Betrieb zu minimieren. Hierdurch können Verluste in der Protonenleitfähigkeit vermieden werden.

Das selektive Entlegieren wurde im Rahmen der Arbeit sowohl mit Hilfe einer Säurebehandlung wie auch durch Anlegen eines zyklischen Potentials untersucht (vgl. Kapitel 3.2.2.1.). Hierbei hängt der Effekt der Entlegierung auf die anschließende Oberflächenbeschaffenheit (Porosität) von der Oberflächendiffusionsrate der Platinatome und der Korrosionsgeschwindigkeit der Kobaltionen ab. Je nach relativer Geschwindigkeit der beiden Prozesse zueinander können Pt Atome mehr oder weniger schnell freiwerdende Oberflächenpositionen besetzen und so eine fortschreitende Auflösung von Kobalt aus dem Inneren der Schicht verhindern. Beide Prozesse hängen von einer Vielzahl von Parametern (Temperatur, pH-Wert, angelegte Spannung usw.) ab.

In Abbildung 98 ist das Deckschichtdiagramm einer $0,3 \text{ mg/cm}^2 \text{ Pt}_3\text{Co}$ -Elektrode vor und nach dem Anlegen des zyklischen Potentials dargestellt.

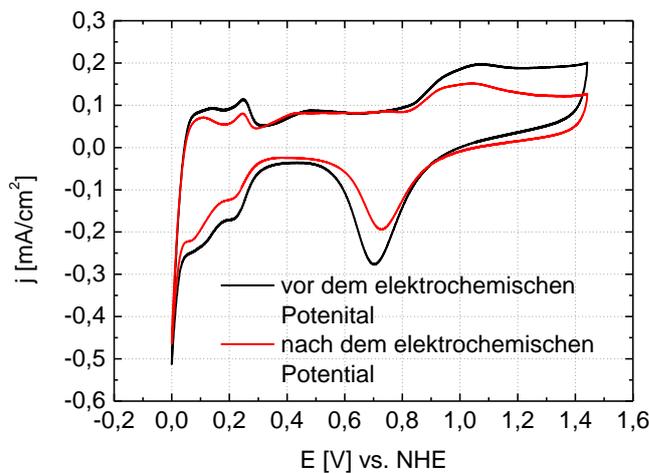


Abbildung 98: Einfluss des zyklischen Potentials auf das Deckschichtdiagramm

Es ist eine deutliche Abnahme der elektrochemisch aktiven Oberfläche sowie des Sauerstoff Oxidations- und Reduktionspeaks zu erkennen. Das angelegte elektrochemische Potential besitzt hierbei nicht nur Einfluss auf die Kobaltionen. Eine Aggregation sowie Auflösung der Platinpartikel und somit Verlust an aktiven Katalysatorpositionen ist ebenfalls denkbar. Dies würde in einer Abnahme des Wasserstoffdesorptionspeaks und des Sauerstoff Oxidationspeaks resultieren. Auch wenn zur exakten Bestimmung der ORR-Aktivität Messungen an der rotierenden Scheibenelektrode durchgeführt werden sollten, können erste Tendenzen aus dem Deckschichtdiagramm abgelesen werden. Ebenfalls ist in dem Cyclovoltammogramm ein leichter Unterschied in den Intensitäten der verschiedenen Wasserstoffdesorptionspeaks zu erkennen. Vor allem im mittleren und höheren Potentialbereich ist die Abnahme der elektrochemischen Fläche deutlicher. Neben einer Aggregation der Platinpartikel könnte es somit auch zu einer

kristallographischen Umorientierung im Zuge des elektrochemischen Entlegierens gekommen sein. Wie in Kapitel 2.1.3.3.3. erläutert, zeigt Pt{100} (Wasserstoffdesorptionspeak im höchsten Potentialbereich) in H_2SO_4 die höchste katalytische Aktivität. Dies wurde durch die geringere Inhibition mit dem Bisulfatanion begründet. Basierend darauf, müsste in H_2SO_4 das Wachstum von Pt{100} bevorzugt sein (am wenigsten inhibiert). Dies ist jedoch in Abbildung 98 nicht zu erkennen. Es können jedoch auch weitere Effekte die Umstrukturierung beeinflussen.

4.5. HOCHSKALIEREN DER PROBENGRÖßE

Neben dem Hochskalieren der Größe für den Plasmavorbehandlungsprozess erfolgte im Rahmen der Arbeit ein Upscaling der Probengröße der galvanischen Abscheidung bis DIN A4. Hierzu wurde eine Abscheidenzelle mit einem Elektrolytvolumen von 10 L verwendet (Abbildung 99).

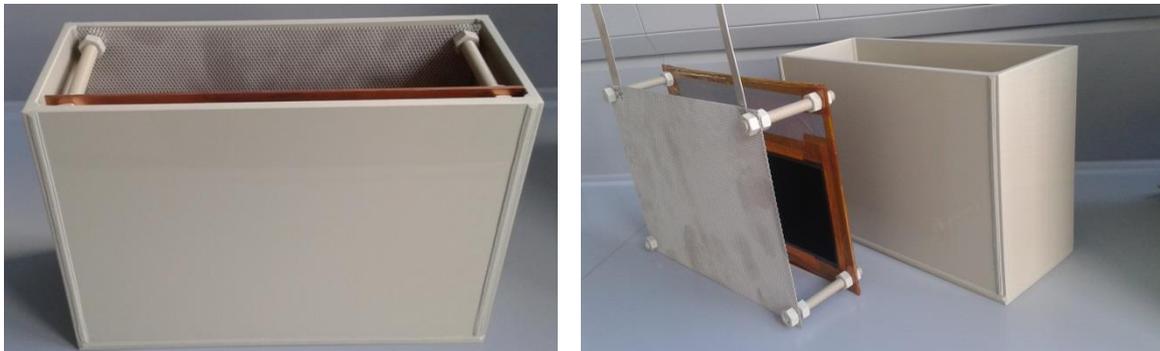


Abbildung 99: Abscheidenzelle mit einem Elektrolytvolumen von 10 L

Durch Fixierung der Anode und Kathode war es möglich, eine parallele Anordnung sicherzustellen sowie den Elektrodenabstand gezielt einzustellen. Erste Abscheidungen erfolgten auf einer Probengröße von 300 cm^2 ohne zusätzliche Hilfsanode und Abschirmung der Stromlinien. Die Homogenität der Abscheidung wurde mittels RFA-Flächenscan bestimmt (Abbildung 100).

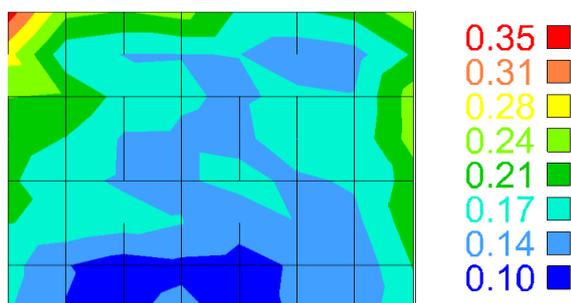


Abbildung 100: RFA-Flächenscan der Abscheidung auf einer Probengröße von 300 cm^2 ohne Abschirmung der Stromlinien

Im RFA-Flächenscan in Abbildung 100 ist am Rand der Probe eine deutlich höhere Platin-Flächenbelegung ($0,24\text{ mg/cm}^2$) als in der Mitte ($0,10\text{ mg/cm}^2$) zu erkennen. Um eine homogenere Abscheidung zu erreichen, wurden deshalb bei der nächsten Probe die Stromlinien mittels einer 1 cm starken nichtleitenden Blende abgeschirmt. Hierzu wurde auf den Rand der

GDL ein Kunststoffrahmen aufgebracht. Der RFA-Flächenscan der abgeschirmten Probe ist in Abbildung 101 dargestellt.

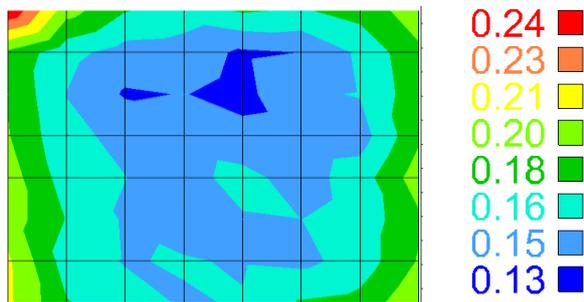


Abbildung 101: RFA-Flächenscan der Abscheidung auf einer Probengröße von 300 cm² mit Abschirmung der Stromlinien

Der Unterschied in der Platin-Flächenbelegung zwischen dem Probenrand (0,20 mg/cm²) und der Probenmitte (0,13 mg/cm²) ist deutlich geringer als in Abbildung 100. Deshalb wurden auch bei den weiteren großen Proben die Stromlinien entsprechend abgeschirmt. Ein weiteres Upscaling erfolgte schließlich auf DIN A4 (RFA-Flächenscan siehe Abbildung 102).

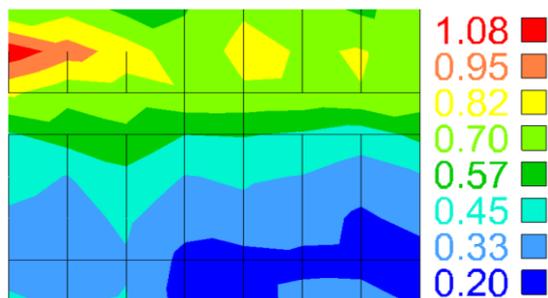


Abbildung 102: RFA-Flächenscan der Abscheidung auf einer Probengröße von DIN A4 mit Abschirmung der Stromlinien

Trotz Abschirmung der Stromlinien ist bei dem RFA-Flächenscan in Abbildung 102 am Rand der Probe eine deutlich höhere Flächenbelegung als in der Mitte zu erkennen. Neben der bei der galvanischen Prozessführung üblichen Stromlinienverteilung und dadurch vermehrten Schichtdickenverteilung am Rand (siehe Abbildung 103) verstärkt die schlechte elektrische Leitfähigkeit der Gasdiffusionsschicht mit einem spezifischen Widerstand von je nach Modell $\rho = 4 - 10 \text{ m}\Omega/\text{cm}^2$ diesen Effekt noch weiter (vor allem beim Upscaling). Für eine Optimierung der Schichtdickenverteilung wurde deshalb zwischen den beiden Elektroden eine zusätzliche Hilfsanode mit einer Größe von 25 cm² eingebracht. In Abbildung 103 ist der allgemeine Einfluss einer solchen zusätzlichen Hilfsanode dargestellt.

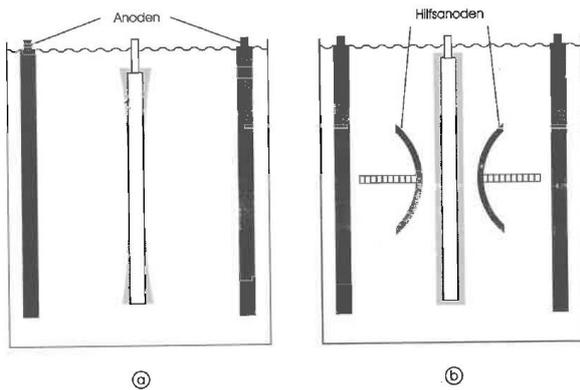


Abbildung 103: Schichtdickenverteilung a) ohne Hilfsanode und b) mit zusätzlicher Hilfsanode¹⁰⁷

Eine verstärkte Abscheidung an den Rändern und Ecken des Kathodensubstrats kann also prinzipiell durch den Einsatz einer Hilfsanode vermindert werden. In Abbildung 104 ist der RFA-Flächenscan der DIN A4 Probe von der Abscheidung mit zusätzlicher Hilfsanode dargestellt.

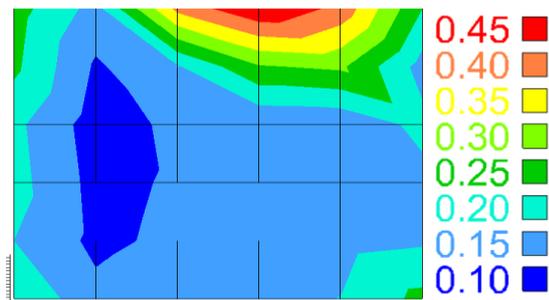


Abbildung 104: RFA-Flächenscan der Abscheidung auf einer Probengröße von DIN A4 mit Abschirmung der Stromlinien und einer zusätzlichen Hilfsanode

Die Probe besitzt in der Mitte einen relativ großen homogenen Bereich mit einer Platin-Flächenbelegung von $0,15 \text{ mg/cm}^2$. Die erhöhte Abscheidung im oberen Bereich könnte vermutlich durch die Verwendung einer konvexen Hilfsanode noch vermindert werden. Im Rahmen der Brennstoffzellencharakterisierung in Kapitel 4.6.5. wurde diese Gasdiffusions-elektrode verwendet, um den Einfluss des Upscalings auf die Brennstoffzellenleistung zu untersuchen. Hierzu wurden aus dem seitlichen Rand und der Mitte der Probe Elektroden mit einer Größe von 25 cm^2 ausgestanzt.

4.6. BRENNSTOFFZELLECHARAKTERISIERUNG

Die Brennstoffzellencharakterisierung erfolgte im Rahmen des Projekts ISECD und der Arbeit am Zentrum für Brennstoffzellentechnik GmbH in Duisburg unter der Leitung von Dr. Ivan Radev. Durch die Aufnahme von Brennstoffzellenkennlinien und Cyclovoltammogrammen wurde der Einfluss der Plasmavorbehandlung, der verschiedenen Katalysatormaterialien und Flächenbelegungen sowie des Ionomergehalts auf die Leistung untersucht. Die Brennstoffzellenleistung wird vor allem durch die langsame Kinetik der ORR limitiert. Deshalb wurden die elektrochemisch hergestellten Elektroden als Kathode in eine 25 cm^2 große Zelle eingebaut. Um

möglichst nah an einer potentiellen Anwendung zu bleiben, wurde als Brenngas an der Kathode Luft statt wie meist in der Literatur Sauerstoff verwendet. Dies erschwert jedoch einen Vergleich mit Literaturdaten. Hinzu kommen unterschiedlich verwendete Teststände, Zellen und Prozessparameter. Für eine Beurteilung der galvanisch hergestellten Elektroden wurden deshalb zusätzlich Standard-ZBT-Kathoden (Flächenbelegung $0,3 \text{ mg/cm}^2 \text{ Pt}$, $40\text{gw}\% \text{ Pt/Vulcan XC72R}$, Johnson Matthey) unter sonst identischen Bedingungen vermessen. Für die Aufnahme der Polarisationskurven wurde, soweit nicht anders angegeben, die auf die entsprechende Elektrode optimierte Ionomer-Verteilung/-Beladung, eine festgelegte Katalysatorbeladung von $0,3 \text{ mg/cm}^2$ und die zu Beginn optimierte Plasmazeit von 2 Minuten verwendet.

4.6.1. EINFLUSS DER PLASMAVORBEHANDLUNG

Obwohl die Cyclovoltammogramme in Abbildung 61 (Kapitel 4.2.3.) einen positiven Einfluss der Plasmavorbehandlung auf die elektrochemisch aktive Platinoberfläche zeigen, kann es möglich sein, dass die Leistung im Brennstoffzellenbetrieb negativ beeinflusst wird. Neben der Partikelgröße des Katalysatormaterials und der damit verbundenen elektrochemisch aktiven Fläche ist, wie in Kapitel 2.1.3.2. erläutert, ein optimaler Wasserhaushalt entscheidend für die Brennstoffzellenleistung. Generelle Aussagen über den Einfluss der zusätzlichen hydrophilen Schicht auf der Oberfläche lassen sich nur schwierig treffen. Sie könnte vor allem bei hohen Stromdichten eine Überflutung des Katalysatormaterials fördern. Es könnte jedoch auch möglich sein, dass sie vor allem unter geringer Feuchte der Brenngase (wie z.B. in der mobilen Anwendung gefordert) ein Austrocknen der Membran verhindert. Dies würde in einer erhöhten Protonenleitfähigkeit resultieren. Da es sich bei der Plasmavorbehandlung um einen sehr oberflächensensitiven Prozess handelt, könnte die verbleibende MPL für den Abtransport des Prozesswassers sorgen.

Zu Beginn wurden Plasmazeiten von 2 Minuten, 10 Minuten, 15 Minuten und eine extreme Behandlung von 60 Minuten festgelegt. In Abbildung 105 ist der Einfluss der Plasmavorbehandlung auf die aktivsten Kathoden (Pt_3Co siehe hierzu Kapitel 4.6.2.) mit einer Flächenbelegung von $0,3 \text{ mg/cm}^2$ dargestellt.

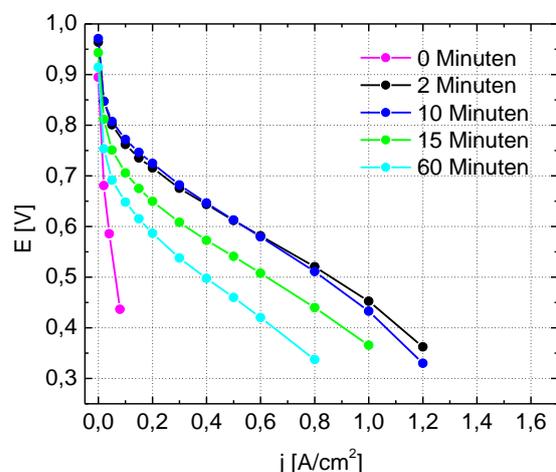


Abbildung 105: Einfluss der Plasmavorbehandlung auf die Leistung von $0,3 \text{ mg/cm}^2$ Pt_3Co -Elektroden mit einer homogenen Ionomerverteilung

Die Polarisationskurven zeigen einen extremen Einfluss der Plasmavorbehandlung auf die Leistung im Brennstoffzellenbetrieb. Das Maximum liegt bei Plasmazeiten von 2 Minuten und 10 Minuten. Diese beiden Kennlinien schneiden sich bei einer Stromdichte von etwa $0,5 \text{ A/cm}^2$. Unter $0,5 \text{ A/cm}^2$ zeigt die 10 minütig vorbehandelte GDE die bessere Leistung und über $0,5 \text{ A/cm}^2$ die 2 minütig vorbehandelte GDE. Bei geringeren Stromdichten könnte die höhere elektrochemisch aktive Platinoberfläche der 10 minütig vorbehandelten GDE von Vorteil sein. Kommt es hingegen bei höheren Stromdichten bedingt durch die gesteigerte Umsetzung zu mehr Prozesswasser, könnte sich der hydrophobere Charakter der 2 minütig vorbehandelten GDE positiv auswirken. Für diese Theorie spricht auch, dass die Kennlinie der 10 minütig vorbehandelten GDL bei höheren Stromdichten einen stärkeren Abfall zeigt. Verantwortlich hierfür könnten vor allem die Verluste in Folge der Diffusion und des Massentransports sowie aktiven Katalysatorpositionen durch die Akkumulation des Prozesswassers sein. Die Polarisationskurve der 15 minütig vorbehandelten GDL und der extremen Behandlung von 60 Minuten zeigen hingegen deutlich schlechtere Leistungen. Tabelle 7 fasst die katalytische Aktivität der verschiedenen Elektroden zusammen.

Plasma Zeit [min.]	Leistung ($j_{0,6 \text{ V}}$) [mA/cm ²]	Aktivität IR corr. ($j_{0,8 \text{ V}}$) [mA/cm ²]
0	37	9
2	538,9	66,4
10	538,5	81,7
15	323,1	28,2
60	176,2	14,6

Tabelle 7: Leistung und die IR korrigierte Aktivität der unterschiedlich vorbehandelten Pt₃Co-Kathoden

Vergleicht man hierbei die Stromdichten der verschiedenen Elektroden bei einer Spannung von 0,6 V, zeigen die Elektroden, welche 2 Minuten oder 10 Minuten vorbehandelt wurden, eine 14,5 fache höhere Leistung als die unbehandelte Elektrode. Aufgrund der Tendenz der Kurven könnte es jedoch möglich sein, dass ein Optimum in der Brennstoffzellenleistung nicht bei einer Vorbehandlungszeit von 2 oder 10 Minuten liegt. Der beste Kompromiss zwischen vorhandener elektrochemisch aktiver Oberfläche und hydrophober Ausstattung könnte sich hingegen irgendwo dazwischen befinden. Deshalb wurde basierend auf den Ergebnissen in Abbildung 105 und Tabelle 7 eine weitere Plasmavorbehandlungszeit von 5 Minuten untersucht. Abbildung 106 zeigt deren Kennlinie im Vergleich zu den 2 und 10 minütig vorbehandelten Elektroden aus Abbildung 105:

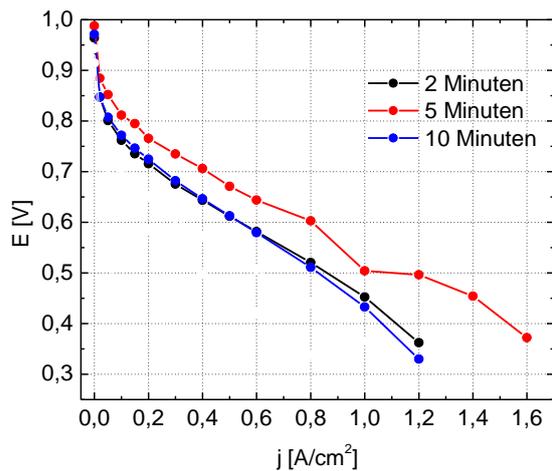


Abbildung 106: Einfluss der Plasmavorbehandlungszeit von 2 Minuten, 5 Minuten und 10 Minuten auf die Leistung von $0,3 \text{ mg/cm}^2 \text{ Pt}_3\text{Co}$ -Elektroden mit einer homogenen Ionemerverteilung

Es ist zu erkennen, dass eine 5 minütige Plasmavorbehandlungszeit in einer weiteren Leistungssteigerung resultiert. Diese Elektrode stellt somit einen geeigneten Kompromiss zwischen einer guten Benetzung während der galvanischen Abscheidung und einer ausreichenden Hydrophobizität für die Brennstoffzellencharakterisierung dar. Erst bei Stromdichten ab ca. $1,4 \text{ A/cm}^2$ zeigt die Kurve einen deutlichen Abfall. Dies könnte durch Überflutung des Katalysatormaterials sowie durch Diffusions- und Massentransport Einschränkungen zustande kommen. In Abbildung 107 und Tabelle 8 ist die Wirkung der Plasmavorbehandlung auf die elektrochemisch aktive Platinoberfläche dargestellt.

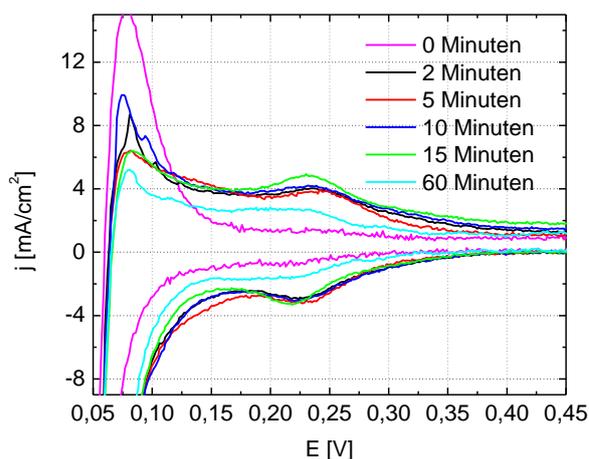


Abbildung 107: Einfluss der Plasmavorbehandlung auf die ECSA

Plasmazeit [min.]	Elektrochemisch aktive Oberfläche [m ² _{Platin} /g _{Platin}]
0	3,6
2	10,4
5	11,5
10	11,2
15	9,7
60	6,2

Tabelle 8: Einfluss der Plasmavorbehandlung auf die ECSA

Das Maximum der ECSA, welche in-situ in der Brennstoffzelle bestimmt wurde, liegt bei 5 Minuten. Prinzipiell ist der gleiche Verlauf wie bei den Kennlinien aus Abbildung 105 und 106 zu erkennen.

Die Plasmavorbehandlung kann jedoch nicht nur Einfluss auf die elektrochemisch aktive Oberfläche und die Protonenleitfähigkeit der Membran besitzen. Es kann des Weiteren möglich sein, dass die elektrische Anbindung zwischen Katalysatormaterial und MPL aufgrund der freigelegten Kohlenstoffpartikel verbessert wird. Deshalb wurden weitere Messungen durchgeführt. Um den Einfluss auf die Protonenleitfähigkeit der Membran zu untersuchen, wurden in Kapitel 4.6.6. Messungen bei unterschiedlichen Befeuchtungen der Brenngase durchgeführt. In Kapitel 4.6.7. wurde eine kommerzielle Elektrodenschicht auf eine plasmageätzte GDL aufgetragen, um den Einfluss auf die elektrische Anbindung zu untersuchen.

In Abbildung 108 sind die Kennlinien der mit verschiedenen Plasmazeiten vorbehandelten GDEs aus Abbildung 105 und 106 nach dem beschleunigten Alterungstest dargestellt.

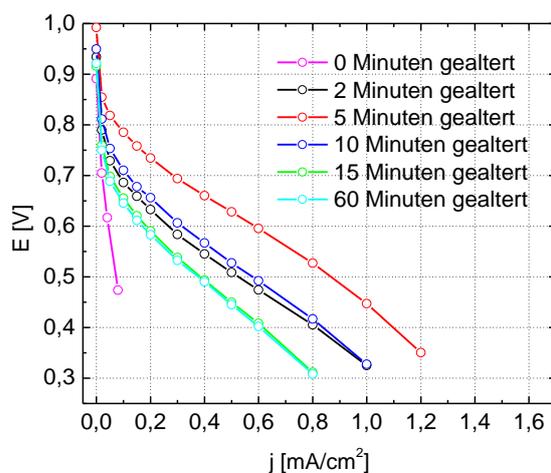


Abbildung 108: Kennlinien aus Abbildung 105 und 106 nach dem beschleunigten Alterungstest

Auch nach dem beschleunigten Alterungstest zeigt die Elektrode, welche 5 Minuten vorbehandelt wurde, die beste Leistung. Es ist jedoch bei allen Pt₃Co-Elektroden in Abbildung 108 eine deutliche Degradation zu erkennen. Auf diesen Effekt wird im folgenden Kapitel näher eingegangen.

4.6.2. EINFLUSS DES KATALYSATORMATERIALS

Wie in Kapitel 2.1.3.3.2 erläutert, zeigen in der Literatur Elektroden aus Legierungssystemen von Platin mit einem 3d-Übergangsmetall sowohl in theoretischen Berechnungen wie auch in Versuchen eine deutlich höhere katalytische Aktivität als reine Platinelektroden. Die möglichen Gründe hierfür wurden ebenfalls diskutiert. Im Rahmen der Arbeit wurde Pt₃Co auf der aktivierten MPL abgeschieden und anschließend in der Brennstoffzelle charakterisiert. Um den Einfluss der Legierungsbildung zu untersuchen, wurden die Ergebnisse anschließend mit denen von reinen Platinelektroden verglichen.

Da zu Beginn eine 2 minütige Plasmazeit als Optimum festgestellt wurde (vgl. Kapitel 4.6.1.), erfolgte die Abscheidung auf 2 minütig plasmaaktivierten Elektroden mit einer gradierten Ionomerverteilung (vgl. Kapitel 4.6.3.). Abbildung 109 zeigt den Einfluss des Katalysatormaterials auf die Brennstoffzellenleistung.

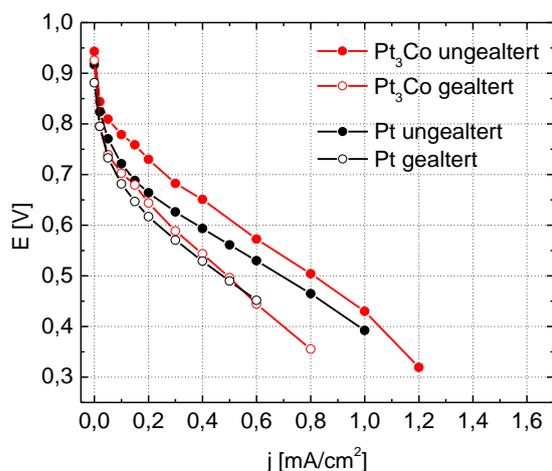


Abbildung 109: Vergleich von Pt und Pt₃Co-Elektroden mit einer Flächenbelegung von 0,3 mg/cm² auf 2 minütig vorbehandelten Elektroden und einer gradierten Ionomerverteilung

Durch die Legierungsbildung von Pt mit Co kommt es vor allem bei geringen Stromdichten zu einer deutlichen Steigerung in der Aktivität der Elektroden. Hierfür kommen die in Kapitel 2.1.3.3.2. erläuterten Gründe in Frage. Jedoch besitzen die Pt₃Co-Elektroden, wie in Abbildung 109 ebenfalls zu erkennen, einen deutlich höheren Leistungsverlust von 47 % nach dem beschleunigten Alterungstest im Vergleich zu den reinen Platinelektroden (38%). Das Resultat ist eine Annäherung der beiden Kurven. Durch die sauren Bedingungen nahe der Polymermembran sowie der hohe Feuchtigkeitsgrad und Temperatur kann es unter den elektrochemischen Bedingungen in der Brennstoffzelle zu einer Korrosion des unedleren Kobalts kommen. Die frei werdenden Co²⁺ Ionen können in Folge eines Ionenaustauschprozesses die Membran schädigen,

welche dadurch an Protonenleitfähigkeit verliert. Vergleicht man hierzu nochmals die ungealterten Kennlinien in Abbildung 109, zeigt die Pt₃Co-Kurve einen stärkeren Abfall mit steigender Stromdichte als die Polarisationskurve der Platinelektrode. Schon unmittelbar bei dem Einbau der Elektroden kann es zu dem beschriebenen Ionenaustausch kommen. Das Resultat ist vor allem bei hohen Stromdichten ein direkter Leistungsabfall.

Um diesen Ionenaustausch zu verhindern, wurden Elektroden untersucht, welche vor dem Einbau in die Brennstoffzelle elektrochemisch und chemisch selektiv entlegiert wurden (vgl. hierzu Kapitel 2.1.3.3.2.). Da diese Untersuchungen erst am Ende der Arbeit erfolgten, war die Optimierung der Plasmazeit bereits abgeschlossen. Somit erfolgte das selektive Entlegieren an Elektroden, welche 5 Minuten plasmageätzt wurden und mit einer gradierten Ionomerverteilung versehen sind (Abbildung 110).

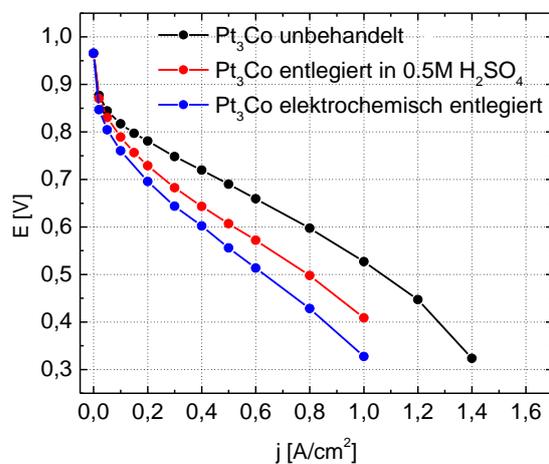
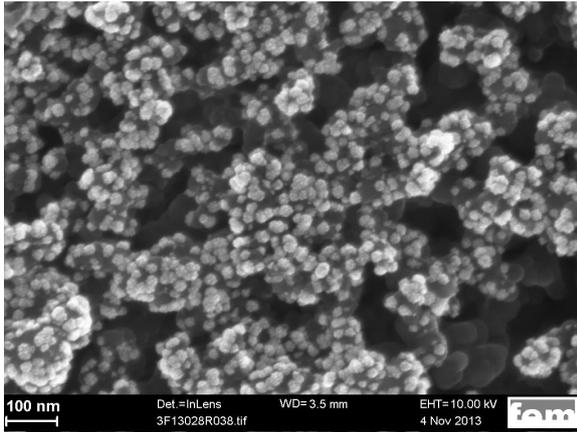


Abbildung 110: Einfluss des selektiven Entlegierens (chemisch und elektrochemisch) auf die Brennstoffzellen Leistung von 0,3 mg/cm² Pt₃Co-Elektroden mit einer gradierten Ionomerverteilung

In Abbildung 110 ist ein deutlicher Leistungsverlust der Elektroden in Folge des selektiven Entlegierens (vor allem im Falle des elektrochemischen) zu erkennen. Neben dem Auflösen der unedleren Komponente können in saurer Umgebung und unter zyklischem Potential weitere Effekte auftreten. Eine Möglichkeit wäre eine strukturelle Umorientierung der Katalysatorpartikel. Die Adsorptionsstärke des inhibierenden Bisulfatanions an die unterschiedlichen Kristallebenen des Platins zeigt deutliche Unterschiede (vgl. hierzu Kapitel 2.1.3.3.3.). Durch das Anlegen eines zyklischen Potentials kann es zu bevorzugten Wachstumsorientierungen und somit zu einer Umstrukturierung kommen. Des Weiteren ist eine Platin katalysierte Oxidation des Trägermaterials oder eine Auflösung bzw. Aggregation der Platinpartikel denkbar. In Abbildung 111 sind Platin-Nanopartikel a) vor und b) nach dem Anlegen eines zyklischen Potentials dargestellt.

a)



b)

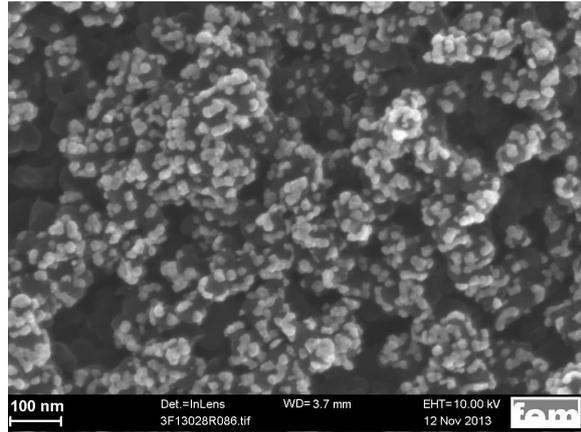


Abbildung 111: Platin-Nanopartikel a) vor und b) nach dem Anlegen eines zyklischen Potentials

Vor dem Zyklisieren handelt es sich um sphärische Platinpartikel, welche anschließend kantiger erscheinen. An der Partikelgröße ist eine teilweise Aggregation zu erkennen. Nimmt man hierzu nochmal das Cyclovoltammogramm aus Kapitel 4.4.4. vor und nach dem Zyklisieren in Betracht, ist eine Kombination aus Agglomeration, Auflösen und Umstrukturierung am wahrscheinlichsten.

Bei den Alterungstests zeigten die Elektroden, welche zuvor entleert wurden, eine höhere Stabilität als die unbehandelten Elektroden. Diese war prinzipiell von der Ionomerverteilung abhängig (siehe hierzu Kapitel 4.6.3.).

4.6.3. KONTAKTIERUNG MIT IONENLEITENDEM POLYMER

Für eine Ausweitung des Dreiphasengrenzbereichs sowie einer Stabilisierung der Elektroden wurde im Rahmen der Arbeit auf die galvanisch abgeschiedenen Katalysatorpartikel eine Ionomer Dispersion aufgesprüht. Hierzu wurde die Ionomer Dispersion Aquivion D83-06A (6 gw % PFSA) verwendet. Es handelt sich um ein kommerziell erhältliches PFSA-PTFE Co-Polymer mit einem geringen Äquivalentgewicht von 790 g/mol SO_3H , was in einer hohen Protonenleitfähigkeit resultiert. Abbildung 112 zeigt den Einfluss des Ionomergehalts (homogen verteilt) auf 2 minütig Plasma behandelten $0,3 \text{ mg/cm}^2$ Platinelektroden.

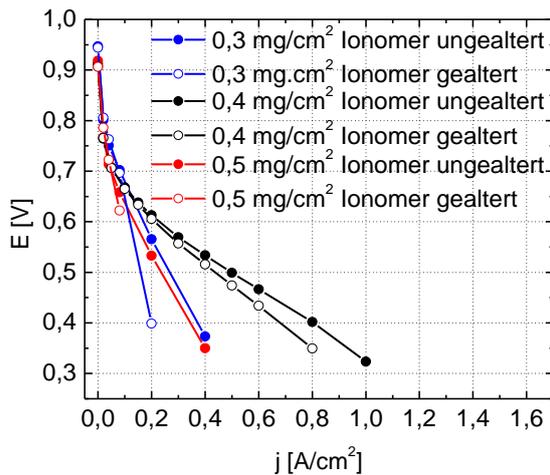


Abbildung 112: Einfluss des Ionomergehalts auf 2 minütig Plasma behandelten 0,3 mg/cm² Platinelektroden

Die Polarisationskurven zeigen in einem Ionomerbereich von 0,3 mg/cm² – 0,5 mg/cm² einen signifikanten Einfluss der Beladung auf die Leistung der Brennstoffzelle. Das Optimum befindet sich hierbei bei einer Ionomerkonzentration von 0,4 mg/cm² (siehe auch Tabelle 9).

Ionomer Beladung [mg/cm ²]	Leistung ($j_{0,6V}$) [mA/cm ²]	Aktivität IR corr. ($j_{0,8V}$) [mA/cm ²]	Alterungsbeständigkeit (Verlust bei $j_{0,6V}$ in Folge des AST) [%]
0,3	170	21,4	30,1
0,4	229,5	15,5	7,8
0,5	135,6	15,5	-

Tabelle 9: Leistung, IR korrigierte Aktivität und Alterungsbeständigkeit der verschiedenen Elektroden

Bei einer zu niedrigen Ionomerbeladung kann es möglich sein, dass nicht alle Katalysatorpartikel Kontakt zum Dreiphasenraum besitzen. Ein geringer Katalysatorausnutzungsgrad ist die Folge. Bei einem Überschuss an Aquivion resultiert hingegen ein starker Leistungsabfall der Zelle (vgl. Abbildung 112 und Tabelle 9). Es kommt zu Einbrüchen infolge des blockierten Massen- und Gastransfers sowie ohmschen Verlusten. Einen geeigneten Kompromiss zwischen einem hohen Katalysatorausnutzungsgrad und einem Minimum an Verlusten stellt ein Aquiviongehalt von 0,4 mg/cm² dar.

Dieser optimierte Ionomergehalt wurde anschließend verwendet, um den Einfluss von gradierten Ionenschichten auf die Leistung der Brennstoffzelle zu untersuchen. Abbildung 113 zeigt dies für 2 minütig plasmabehandelte 0,3 mg/cm² Platinelektroden.

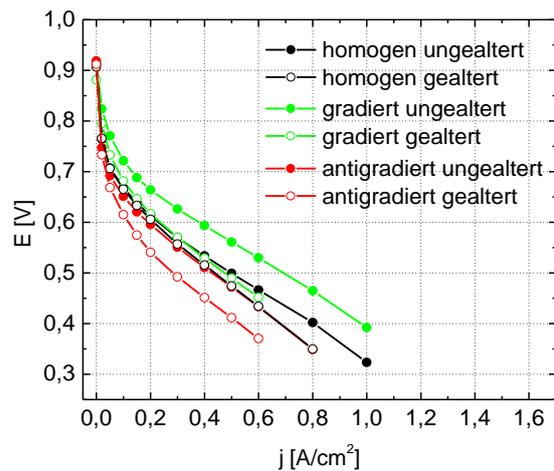


Abbildung 113: Wirkung von Ionomer Gradienten in der Kathoden-Katalysator-Schicht auf die Leistung von 2 minütig Plasma behandelten 0,3 mg/cm² Pt-Elektroden

Zur Herstellung der Ionomer Gradienten wurden drei verschiedene Konzentrationen der 5%igen Ionomerlösung, Wasser und 2-Propanol mit demselben Volumen auf die Kathode gesprüht. Es resultierten Ionomerbeladungen von 0,05 mg/cm², 0,1 mg/cm² und 0,25 mg/cm². Bei der gradierten Verteilung befindet sich hierbei die ionomerreichste Schicht in unmittelbarer Nähe der Polymermembran und genau umgekehrt für die antigradierte Verteilung. Somit soll im Falle der gradierten Verteilung sichergestellt werden, dass erhöhte Protonenleitfähigkeit genau dort vorliegt, wo sie gebraucht wird. Des Weiteren kommt es aufgrund des reduzierten Ionomergehalts innerhalb der Katalysatorschicht in diesem Bereich zu einer Reduktion von ohmschen- und Transportverlusten.

Ionomer Verteilung	Leistung ($j_{0,6V}$) [mA/cm²]	Aktivität IR corr. ($j_{0,8V}$) [mA/cm²]	Alterungsbeständigkeit (Verlust bei $j_{0,6V}$ in Folge des AST) [%]
gradiert	379,9	33,2	37,7
homogen	229,5	15,5	7,8
antigradiert	190,9	14,4	38

Tabelle 10: Leistung, IR korrigierte Aktivität und Alterungsbeständigkeit der verschiedenen Elektroden

Es zeigt sich, dass die gradierte Ionomerverteilung bei den ungealterten Elektroden in einer deutlichen Leistungssteigerung ($j_{0,6V} = 379.9 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) gegenüber der homogenen Verteilung ($j_{0,6V} = 229.5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) resultiert. Die antigradierte Verteilung zeigt hingegen eine deutlich schlechtere Leistung ($j_{0,6V} = 190.9 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$). Ersichtlich ist jedoch auch, dass die Verwendung beider Ionomer Gradienten in einer deutlich schlechteren Alterungsbeständigkeit resultiert (Verlust in Folge des AST bei beiden etwa 38%) als die homogene Verteilung (etwa 8%). Möglich könnte hierbei z.B. sein, dass es durch die geringere Ionomerbeladung innerhalb der Katalysatorschicht zu einer schnelleren Agglomeration, Umstrukturierung und Auflösung der Katalysatorpartikel

kommt. Im Falle der antigradierten Verteilung könnte des Weiteren die Haftung von Elektrode und Membran aufgrund des reduzierten Ionomergehalts an der Grenzfläche schlechter sein.

Das CV in Abbildung 114 zeigt eine deutlich größere elektrochemisch aktive Platinoberfläche bei der Verwendung der gradierten Ionomerverteilung. Die antigradierte Verteilung führt hingegen zu einer deutlichen Abnahme der elektrochemisch aktiven Oberfläche.

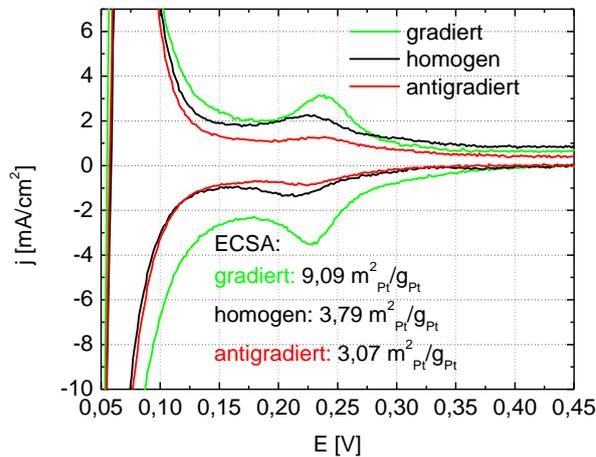


Abbildung 114: Wirkung der Ionomer Gradienten auf die ECSA

Da sich die Verwendung gradiertter Ionomerschichten auf verschiedene Katalysatormaterialien völlig unterschiedlich auswirken kann, wurde ihr Einfluss auf die Pt₃Co-Elektroden ebenfalls untersucht. Auf eine antigradierte Verteilung wurde aufgrund der schlechten Leistung im Falle der Platinelektroden verzichtet. Abbildung 115 zeigt den Einfluss von einer homogenen sowie gradierten Ionomerverteilung auf mit verschiedenen Plasmazeiten vorbehandelte Pt₃Co-Elektroden.

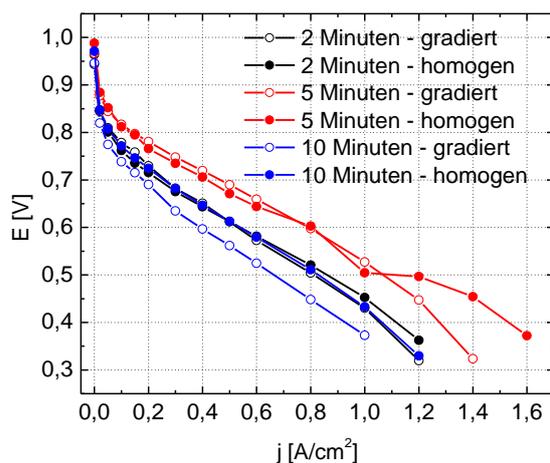


Abbildung 115: Wirkung von gradierten und homogenen Ionomerverteilungen auf mit verschiedenen Plasmazeiten vorbehandelte Pt₃Co-Elektroden

Im Vergleich zu den Platinelektroden wird im Falle der Pt₃Co-Elektroden die bessere Leistung nicht von der gradierten Ionomerverteilung, sondern von der homogenen erhalten. Eine Möglichkeit wäre, dass die erhöhte Ionomerkonzentration in unmittelbarer Nähe zur

Polymermembran durch einen Ionenaustausch mit herausgelösten Kobaltionen stärker an Protonenleitfähigkeit einbüßt. Vor allem an der Grenzfläche Katalysatorschicht/ Polymermembran sollte jedoch ein guter Protonentransport gewährleistet sein. Vergleicht man hierzu in Abbildung 116 exemplarisch die Kennlinien der 5 minütig vorbehandelten Elektrode vor und nach der Alterung, ist zu erkennen, dass die Elektrode mit einer gradierten Ionomerverteilung die deutlich schlechtere Alterungsbeständigkeit besitzen. Dies bestärkt den oberen Ansatz.

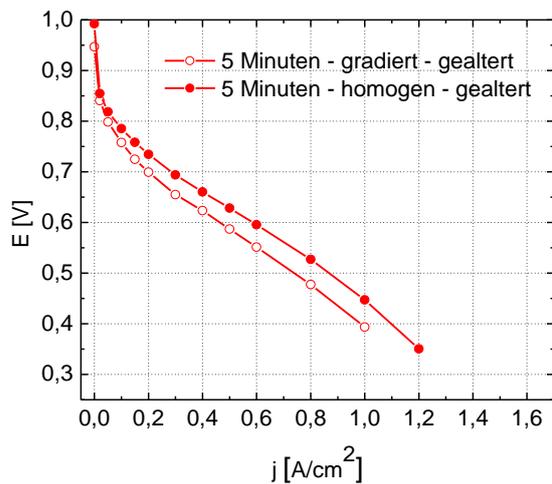


Abbildung 116: Wirkung von Ionomer-Gradienten auf die Stabilität von 5 minütig vorbehandelten 0,3 mg/cm² Pt₃Co-Elektroden

Um diesen Effekt weiter zu untersuchen, werden an diesem Punkt noch einmal die Pt₃Co-Elektroden herangezogen, welche vor ihrem Einbau chemisch bzw. elektrochemisch selektiv entlegiert wurden. Führt eine hohe Ionomerkonzentration an der Elektrodengrenzfläche im Falle der Pt₃Co-Elektroden durch Ionenaustauschprozesse zu vermehrten Verlusten in der Protonenleitfähigkeit, müsste im Falle der entlegierten Elektroden der Effekt wieder genau umgekehrt sein. Die gradierte Ionomerverteilung sollte also, wie im Falle der reinen Platin Elektroden, wieder die bessere Leistung zeigen. In Abbildung 117 sind die unbehandelte sowie die elektrochemisch und chemisch selektiv entlegierten Elektroden mit einer homogenen sowie gradierten Ionomerverteilung dargestellt.

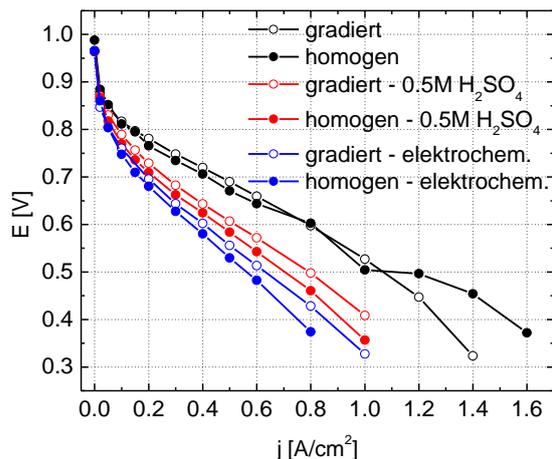


Abbildung 117: Wirkung der homogenen sowie gradierten Ionomerverteilung auf die Leistungen von unbehandelten sowie elektrochemisch und chemisch selektiv entlegierten $0,3 \text{ mg/cm}^2$ Pt_3Co -Elektroden

Neben dem bereits in Kapitel 4.6.2. erläuterten signifikanten Aktivitätsverlust in Folge des selektiven Entlegierens ist auch zu erkennen, dass im Falle der entlegierten Elektroden die gradierte Ionomerverteilung wieder die bessere Leistung zeigt. Durch die sauren Bedingungen und das zyklische Potential werden Kobaltionen während dem Entlegieren bereits im Vorfeld aus der Oberfläche herausgelöst, wodurch ihr Einfluss im Betrieb geringer ist. Die Alterungsbeständigkeit in Folge des AST ist für die selektiv entlegierten Elektroden prinzipiell höher und hängt von der Ionomerverteilung ab.

Für eine gradierte Verteilung gilt hierbei:

chemisch entleiert (26,3%) < elektrochemisch entleiert (33,9%) < unbehandelt (41,4%)

Und für eine homogene Verteilung:

chemisch entleiert (10,9%) < elektrochemisch entleiert (25,2%) < unbehandelt (27,9%)

Es ist zu erkennen, dass der Verlust im Falle der gradierten Ionomerschichten höher ist als im Falle der homogenen Ionomerschichten. Hierbei kommen neben den bei Platin bereits erläuterten Gründen auch Verluste in Folge eines Ionenaustausches an der Grenzfläche Katalysatorschicht/Membran in Frage.

4.6.4. EINFLUSS DER KATALYSATORBELADUNG

Bei der galvanischen Abscheidung von Katalysatorpartikel auf der MPL neigen die Partikel aufgrund der nur begrenzt zugänglichen Fläche ab einer gewissen Flächenbelegung deutlich zur Aggregation. Deshalb wurden auch Elektroden mit geringeren Flächenbelegungen in der Brennstoffzelle untersucht. Für die Charakterisierung wurden 2 minütig vorbehandelte Gasdiffusionsschichten und eine gradierte Ionomerverteilung verwendet. Abbildung 118 zeigt den Einfluss der Platin-Flächenbelegung auf die Leistung der Elektroden.

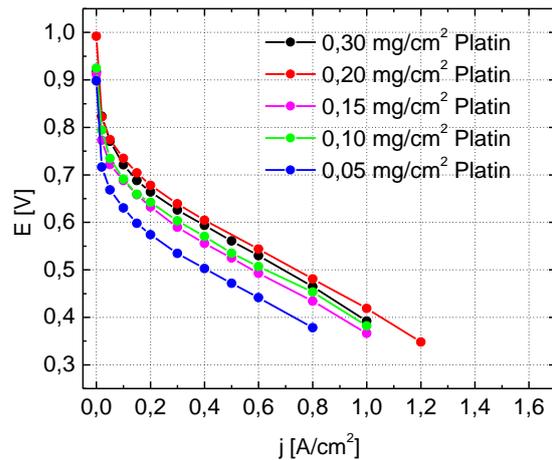
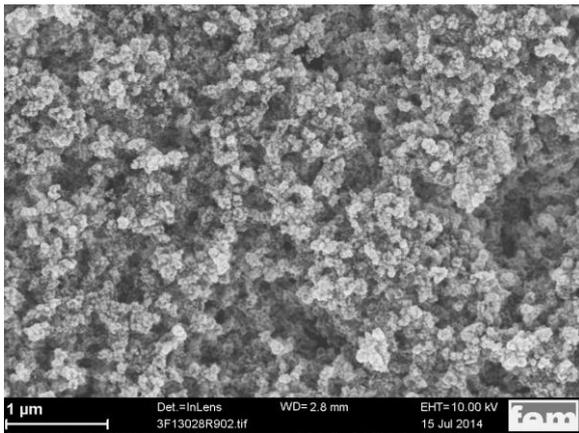


Abbildung 118: Einfluss der Platin-Flächenbelegung auf 2 minütig vorbehandelte Elektroden mit einer gradierten Ionomerverteilung

Die Polarisationskurven zeigen, dass die Platin-Flächenbelegung deutlich reduziert werden kann, ohne dass ein signifikanter Einbruch in der Leistung der PEMFC zu erkennen ist. Als Optimum zeigen sich hierbei Elektroden mit einer Flächenbelegung von $0,1 \text{ mg/cm}^2$. Erst bei einer Verringerung der Flächenbelegung auf $0,05 \text{ mg/cm}^2$ ist ein deutlicher Leistungsverlust zu erkennen. Eine Erhöhung der Platinmenge führt hierbei nicht nur bedingt durch Agglomeration der Platinpartikel zu einem Verlust an aktiver Fläche, sondern ebenfalls zu einer relativ dichten unporösen Schicht. Dies kann zu weiteren Verlusten infolge von Limitierungen im Massentransport führen. In Kapitel 4.3.3. wurden Deckschichtdiagramme von Platinelektroden mit einer Flächenbelegung von $0,1 \text{ mg/cm}^2$ und $0,3 \text{ mg/cm}^2$ gezeigt. Im Vergleich zu den Brennstoffzellentests zeigten die Elektroden mit einer Flächenbelegung von $0,3 \text{ mg/cm}^2$ im Flüssigelektrolyten eine deutlich höhere elektrochemisch aktive Oberfläche. Auch an diesem Punkt wird nochmals deutlich, dass die Ergebnisse im Flüssigelektrolyten von den Brennstoffzellenergebnissen deutlich abweichen können. Werden CV-Messungen im Flüssigelektrolyten durchgeführt, so ist es durchaus möglich, dass der Elektrolyt in die Schicht eindringen kann und somit innenliegende Platinpartikel anbinden kann, welche vom Festelektrolyten in der Brennstoffzelle keine Anbindung besitzen. Des Weiteren spielt der Massen- und Gastransport im Flüssigelektrolyten keine Rolle.

In Abbildung 119 sind REM-Bilder von Platin-Nanopartikel mit einer Flächenbelegung von a) $0,1 \text{ mg/cm}^2$ und b) $0,3 \text{ mg/cm}^2$ dargestellt.

a)



b)

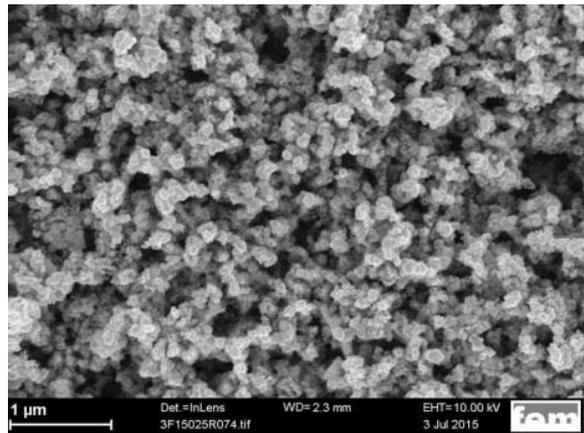


Abbildung 119: REM-Bilder mit einer Platin-Flächenbelegung von a) $0,1 \text{ mg/cm}^2$ und b) $0,3 \text{ mg/cm}^2$

Im Falle der geringeren Flächenbelegungen ($0,1 \text{ mg/cm}^2$) besteht die Katalysatorschicht noch aus einzelnen Partikeln. Eine Erhöhung der Flächenbelegung resultiert hingegen in einer deutlichen Agglomeration und Verlust an aktiver Fläche.

In Abbildung 120 sind die Alterungsbeständigkeiten der Elektroden mit unterschiedlichen Flächenbelegungen dargestellt.

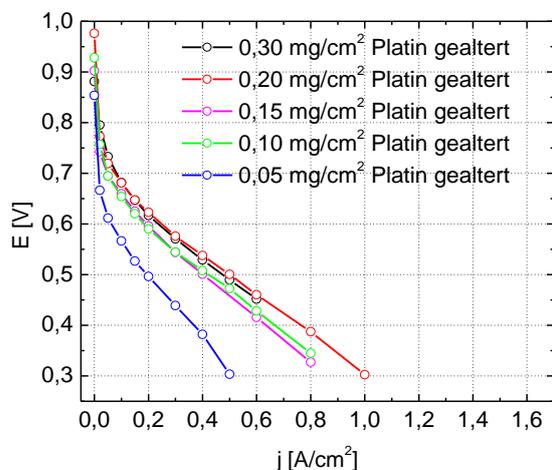


Abbildung 120: Einfluss der Platin-Flächenbelegung auf die Alterungsbeständigkeit von 2 minütig vorbehandelten Elektroden mit einer gradierten Ionomerverteilung

Die Kennlinien zeigen im Bereich von $0,1 \text{ mg/cm}^2$ - $0,3 \text{ mg/cm}^2$ trotz deutlich verringerter Partikelgröße eine ähnliche Alterungsbeständigkeit. Erst die Elektrode mit einer Flächenbelegung von $0,05 \text{ mg/cm}^2$ zeigt eine deutlich schlechtere Langzeitstabilität. Dies könnte vor allem durch die von kleineren Partikeln vermehrte Neigung zur Aggregation sowie zum Herauslösen bedingt sein.

4.6.5. UPSCALING DER PROBENGROÖBE

Wie in Kapitel 4.5. bereits erläutert, war ein Upscaling der Probengröße der galvanischen Abscheidung bis auf DIN A4 ein weiteres Ziel der Arbeit. Um den Einfluss der unterschiedlichen Substratgrößen auf die Brennstoffzellenleistung zu untersuchen, wurden von einer 25 cm² abgeschiedenen Probe und von einer DIN A4 Probe (Rand und in der Mitte) Polarisationskurven aufgenommen. In Abbildung 121 sind die Kennlinien für die unterschiedlichen Elektroden mit einer 2 minütigen Plasmazeit, einer gradierten Ionomerverteilung und einer Platin-Flächenbelegung von 0,15 mg/cm² dargestellt.

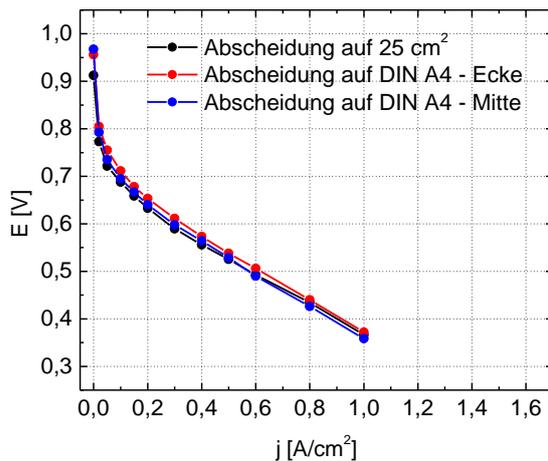


Abbildung 121: Vergleich der Leistungen von 0,15 mg/cm² Platinelektroden, welche auf einem 25 cm² großen Substrat und auf einem DIN A4 Substrat (Rand und Mitte) abgeschieden wurden

In den Polarisationskurven ist nahezu kein Unterschied zu erkennen, weshalb von einem erfolgreichen Upscaling ausgegangen werden kann.

4.6.6. EINFLUSS DES FEUCHTIGKEITSGRADES DER BRENNGASE

Der Einfluss der Plasmavorbehandlung auf den Wasserhaushalt in der Brennstoffzelle wurde durch die Aufnahme von Polarisationskurven bei unterschiedlicher Feuchtigkeit der Brenngase untersucht. Die oberflächliche hydrophile Schicht könnte vor allem bei geringen Gasfeuchten ein Austrocknen der Membran verhindern. Hierzu wurde die relative Feuchte bei der Messung von 5 minütig vorbehandelten 0,3 mg/cm² Pt₃Co-Elektroden von 65 % auf 30 % reduziert (Abbildung 122).

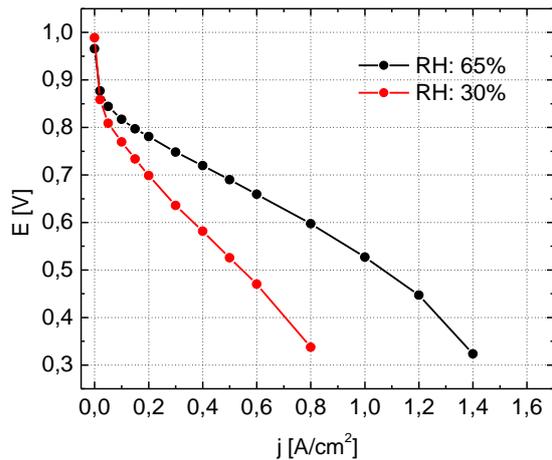


Abbildung 122: Einfluss der relativen Feuchtigkeit im Brennstoffzellenbetrieb auf die Leistung von 5 minütig vorbehandelten Pt₃Co-Elektroden

Trotz der hydrophilen Schicht auf der Oberfläche der MPL führt eine Reduktion der Gasfeuchte zu einem signifikanten Leistungsabfall in der Brennstoffzelle. Beträgt die Leistung bei 65 % Feuchte noch $j_{0,6V} = 791 \text{ mA/cm}^2$, beträgt sie bei 30 % Feuchte aufgrund der deutlich reduzierten Protonenleitfähigkeit der Membran nur noch $j_{0,6V} = 366 \text{ mA/cm}^2$.

4.6.7. PLASMAGEÄTZTE MPL MIT KONVENTIONELLER KATALYSATORSCHICHT

Um zu untersuchen, ob die Plasmavorbehandlung auch bei konventionell aufgespritzten Katalysatorschichten einen positiven Einfluss besitzt, wurden zwei identische Katalysatorschichten auf eine ungeätzte und eine 2 minütig plasmageätzte MPL aufgespritzt. Es gilt festzustellen, inwiefern die Vorbehandlung eventuell einen positiven Einfluss auf den elektrischen Kontakt zwischen MPL und Katalysatorschicht besitzt. Möglich wäre hierbei eine Reduktion von ohmschen Verlusten. In Abbildung 123 sind Kennlinien von $0,3 \text{ mg/cm}^2$ Platin auf einer unbehandelten und einer plasmabehandelten MPL dargestellt.

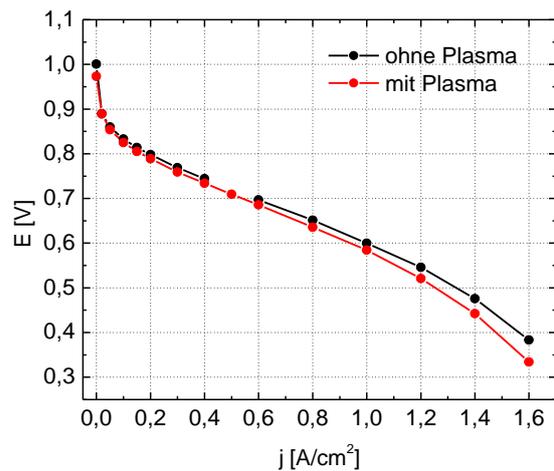


Abbildung 123: Einfluss der Plasmavorbehandlung auf eine konventionell aufgetragene Katalysatorschicht

In den Kennlinien in Abbildung 123 zeigt die plasmabehandelte MPL eine geringfügig schlechtere Leistung als die unbehandelte MPL. Da der Leistungsunterschied bei höheren Stromdichten größer wird, ist davon auszugehen, dass der hydrophilere Charakter der behandelten MPL für einen schlechteren Abtransport von Produktwasser verantwortlich ist. Zusammenfassend lässt sich somit sagen, dass die Plasmavorbehandlung zu keiner Verbesserung im Brennstoffzellenbetrieb infolge von reduzierten ohmschen Verlusten führt. Somit ist für die Leistungssteigerung ausschließlich die verbesserte galvanische Beschichtung auf der aktivierten MPL verantwortlich.

4.6.8. VERGLEICH MIT KOMMERZIELLEN ELEKTRODEN

Um den Stand der galvanisch hergestellten Gasdiffusionselektroden beurteilen zu können, wurden in Abbildung 124 die besten im Rahmen der Arbeit hergestellten Elektroden (5 Minuten Plasma, 0,3 mg/cm² Pt₃Co, homogene Ionomerverteilung) mit Standard-ZBT-Kathoden (Flächenbelegung 0,3 mg/cm² Pt, 40gw%Pt/Vulcan XC72R, Johnson Matthey) verglichen. Die Anode und Membran sowie die weiteren Testparameter waren identisch.

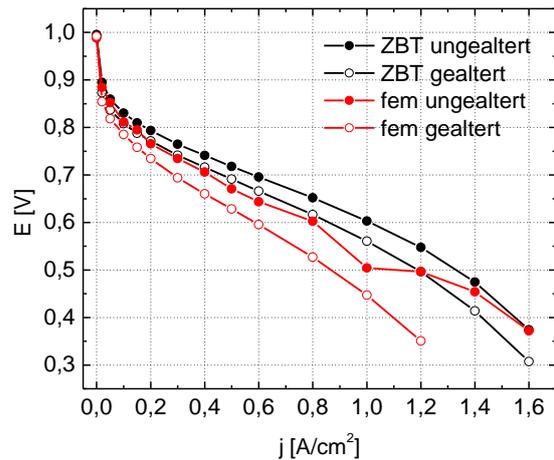


Abbildung 124: Vergleich der galvanisch hergestellten Elektroden mit Standard-ZBT-Kathoden

Die Aktivität der ungealterten Elektroden beträgt $j_{0,6V} = 815 \text{ mA/cm}^2$ für die elektrochemisch hergestellte Elektrode und $j_{0,6V} = 1011 \text{ mA/cm}^2$ für die Standard-ZBT-MEA. Wenn man hierbei berücksichtigt, dass sich im Falle der elektrochemisch hergestellten Elektroden mit einer Flächenbelegung von $0,1 \text{ mg/cm}^2$ nahezu dieselbe Leistung erzielen lässt, zeigt sich das deutliche Potential der galvanisch hergestellten Elektroden. Des Weiteren ist in Abbildung 124 zu erkennen, dass sich die galvanisch hergestellte Elektrode und die Standard ZBT Kathode bei höheren Stromdichten soweit annähern, bis sie bei $1,6 \text{ A/cm}^2$ dieselbe Leistung zeigen. Dies könnte vor allem aus der deutlich geringeren Katalysatorschichtdicke und damit verminderten Massentransport und Diffusionsverlusten der galvanisch hergestellten Elektroden resultieren.

5. ZUSAMMENFASSUNG

Im Rahmen der Arbeit wurden Pt und Pt/Co erfolgreich auf der MPL eines kommerziell erhältlichen Gasdiffusionssystems mittels Pulsstrom abgeschieden und in der Brennstoffzelle charakterisiert.

Für eine homogene sowie feinkörnige Abscheidung erfolgte zuvor eine Aktivierung des Substrats im Sauerstoff/Argon Plasma. Es hat sich gezeigt, dass die Plasmazeit einen entscheidenden Einfluss auf die galvanische Abscheidung und die Brennstoffzellenleistung besitzt. Sie wurde deshalb zwischen 2 und 15 Minuten variiert und ihr jeweiliger Einfluss untersucht. Der Effekt der Plasmavorbehandlung auf die Oberfläche des Substrats wurde mittels REM, IR-Spektroskopie, Cyclovoltammetrie und Kontaktwinkelmessungen analysiert. Es ist davon auszugehen, dass die Kohlenstoffpartikel ursprünglich in dem Kompositmaterial von der Polymerkomponente passiviert sind und somit der galvanischen Abscheidung nicht zur Verfügung stehen. Die Plasmavorbehandlung führt zu einer sukzessiven Freilegung der Kohlenstoffpartikel, was in einem verbesserten Beschichtungsprozess resultiert. Die höchste elektrochemisch aktive Oberfläche der abgeschiedenen Platinpartikel ergab sich in den Halbzellentests nach einer Plasmazeit von 15 Minuten. Der Plasmaprozess lässt sich homogen bis DIN A4 hochskalieren und die behandelten Proben sind lagerstabil.

Durch Variation der Elektrolyt- und Prozessparameter wurde anschließend versucht, Pt mit einer hohen Keimbildungsrate direkt auf den aktivierten Elektroden abzuschleiden. Als Analysemethoden dienten hierbei vor allem die Rasterelektronenmikroskopie und die Cyclovoltammetrie. Ein stabiles, chloridfreies System auf Basis von Platin P-Salz wurde als Elektrolyt verwendet. Für eine bessere Benetzbarkeit der Elektrode während der galvanischen Abscheidung wurde dem System ein Tensid zugesetzt. Alle weiteren Elektrolytparameter wurden so ausgewählt, dass die Polarisation während der Abscheidung möglichst hoch ist. Somit wird die Bildung neuer Kristallkeime gegenüber dem Kristallwachstum begünstigt. Die Abscheidung erfolgte mit einer Metallionenkonzentration von 1 g/L Pt als $\text{Pt}(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_3)_2$ und bei einem pH-Wert von 1. Als Optimum in den Prozessparametern ergab sich eine Pulsdauer von 5 ms, eine Pulspause von 195 ms und einer maximalen kathodischen Pulsstromdichte von mindestens 100 A/dm². Die Abscheidung lässt sich bei Raumtemperatur durchführen.

Weder die Variation des Substrats (aktiviert/nicht aktiviert) noch die Variation der Platin Flächenbelegung (0,1 mg/cm² oder 0,3 mg/cm²) zeigten einen Einfluss auf die mittels XRD bestimmten Kristallitgrößen der Platinpartikel. Unter allen Bedingungen wurden Platin-Nanopartikel mit einer Verteilung von 2 nm bis 5 nm abgeschieden. Von den Prozessparametern hingegen zeigte die Kristallitgröße eine deutliche Abhängigkeit.

Des Weiteren wurden im Rahmen der Arbeit Platinpartikel bestehend aus hochinduzierten Flächen direkt auf der MPL einer kommerziell erhältlichen Gasdiffusionsschicht hergestellt. Durch Anlegen von Rechteckpulsen an sphärische Platinpartikel wurden Platin-Nanostäbchen erhalten. Diese zeigten in einem beschleunigten Alterungstest eine deutlich höhere Stabilität als die sphärischen Ausgangspartikel.

Durch Variation der Elektrolyt- und Prozessparameter wurde anschließend Pt₃Co mit einer hohen Keimbildungsrate und dem richtigen stöchiometrischen Verhältnis auf den aktivierten Elektroden abgeschieden. Als Analysemethoden dienten auch hierbei vor allem die

Rasterelektronenmikroskopie und die Cyclovoltammetrie. Als Elektrolyt wurde das System der Platinabscheidung verwendet, welchem Co^{2+} als CoSO_4 zugesetzt wurde. Zusammenfassend lässt sich durch eine Abscheidung bei einem pH-Wert von 3-3,5 bei Raumtemperatur, einer Kobaltkonzentration von 0,5 g/L, einer Pulszeit von 10 ms und einer Pulspause von 95 ms das richtige stöchiometrische Verhältnis Pt_3Co mit einer hohen Keimbildungsrate direkt auf der MPL abscheiden. XRD-Messungen an den Elektroden ergaben eine vollständige Mischkristallbildung von Platin und Kobalt. Die Brennstoffzellencharakterisierung zeigte für Platin/Kobalt-Elektroden eine deutlich bessere Anfangsleistung als für entsprechende Platinelektroden gleicher Beladung. Jedoch auch einen signifikant höheren Aktivitätsverlust in Folge des beschleunigten Alterungstests. Das Herauslösen der unedleren Komponente durch ein selektives Entlegieren vor dem Einbau in die Brennstoffzelle bietet die Möglichkeit, einen Ionenaustausch der Membran im Betrieb zu minimieren. Hierdurch können Verschlechterungen in der Protonenleitfähigkeit vermieden werden. Das selektive Entlegieren wurde im Rahmen der Arbeit sowohl mit Hilfe einer Säurebehandlung wie auch durch Anlegen eines zyklischen Potentials untersucht.

Ein erfolgreiches homogenes Hochskalieren der Probengröße für die galvanische Abscheidung bis DIN A4 wurde durch die Verwendung einer nichtleitenden Blende und einer zusätzlichen Hilfsanode erreicht.

Die Brennstoffzellencharakterisierung zeigte einen signifikanten Einfluss der Plasmavorbehandlung auf die Kennlinien. Das Maximum liegt hierbei bei einer Plasmazeit von 5 Minuten. Die Leistung beträgt hierbei etwa das 18 fache der unbehandelten Elektrode. Durch die Legierungsbildung von Pt mit Co kommt es vor allem bei geringen Stromdichten zu einer deutlichen Steigerung in der Aktivität der Elektroden. Jedoch besitzen die Pt_3Co -Elektroden einen deutlich höheren Leistungsverlust von 47 % nach dem beschleunigten Alterungstest im Vergleich zu den reinen Platinelektroden (38%). Elektroden, welche vor ihrem Einbau selektiv entlegiert wurden, zeigen eine deutlich schlechtere Leistung als die unbehandelten Pt_3Co -Elektroden. Hierbei ist ein Leistungsverlust durch eine Kombination aus Agglomeration, Auflösen und Umstrukturierung der Partikel am wahrscheinlichsten. Für eine Ausweitung des Dreiphasengrenzbereichs sowie eine Stabilisierung der Elektroden wurde im Rahmen der Arbeit auf die galvanisch abgeschiedenen Katalysatorpartikel eine Ionomer-Dispersion aufgesprüht. Die Polarisationskurven zeigen in einem Ionomerbereich von $0,3 \text{ mg/cm}^2 - 0,5 \text{ mg/cm}^2$ einen signifikanten Einfluss der Beladung auf die Leistung der Brennstoffzelle. Das Optimum befindet sich bei einer Aquivion-Konzentration von $0,4 \text{ mg/cm}^2$. Dieser optimierte Ionomergehalt wurde verwendet, um den Einfluss von gradierten Ionomerschichten auf die Leistung der Brennstoffzelle zu untersuchen. Bei der gradierten Verteilung befindet sich hierbei die ionomerreichste Schicht in unmittelbarer Nähe der Polymermembran und genau umgekehrt für die antigradierte Verteilung. Bei den Platinelektroden zeigte sich, dass die gradierte Ionomerverteilung bei den ungealterten Elektroden in einer deutlichen Leistungssteigerung ($j_{0,6V} = 379.9 \text{ mA.cm}^{-2}$) gegenüber der homogenen Verteilung ($j_{0,6V} = 229.5 \text{ mA.cm}^{-2}$) resultiert. Die antigradierte Verteilung zeigt hingegen eine deutlich schlechtere Leistung ($j_{0,6V} = 190.9 \text{ mA.cm}^{-2}$). Ersichtlich ist jedoch auch, dass die Verwendung beider Ionomer Gradienten in einer deutlich schlechteren Alterungsbeständigkeit resultiert (Verlust in Folge des AST bei beiden etwa 38%) als die homogene Verteilung (etwa 8%). Im Vergleich zu den Platinelektroden wird im Falle der Pt_3Co -Elektroden die bessere Leistung nicht von der gradierten Ionomerverteilung, sondern von der homogenen erhalten. Bei den entlegierten Elektroden zeigte hingegen die gradierte Ionomer Verteilung wieder die bessere Leistung. In der Brennstoffzelle lässt sich die Platin-Flächen-

belegung deutlich reduzieren, ohne dass ein signifikanter Einbruch in der Leistung der PEMFC eintritt. Als Optimum zeigen sich hierbei Elektroden mit einer Flächenbelegung von $0,1 \text{ mg/cm}^2$. Erst bei einer Verringerung der Flächenbelegung auf $0,05 \text{ mg/cm}^2$ ist ein deutlicher Leistungsverlust zu erkennen. Eine Erhöhung der Platinmenge führt hierbei nicht nur bedingt durch Agglomeration der Platinpartikel zu einem Verlust an aktiver Fläche, sondern ebenfalls zu einer relativ dichten unporösen Schicht. Diese könnte für einen schlechteren Massen- und Gastransport sorgen. Beim Hochskalieren der Probengröße der galvanischen Abscheidung ist in den Polarisationskurven nahezu kein Unterschied zu erkennen, weshalb von einem erfolgreichen Upscaling ausgegangen werden kann. Der Einfluss der Plasmavorbehandlung auf den Wasserhaushalt in der Brennstoffzelle wurde durch die Aufnahme von Polarisationskurven bei unterschiedlicher Feuchtigkeit der Brenngase untersucht. Trotz der hydrophilen Schicht auf der Oberfläche der MPL führt eine Reduktion der Gasfeuchte zu einem signifikanten Leistungsabfall in der Brennstoffzelle. Beträgt die Leistung bei 65 % Feuchte noch $j_{0,6V} = 791 \text{ mA/cm}^2$, beträgt sie bei 30 % Feuchte aufgrund der deutlich reduzierten Protonenleitfähigkeit der Membran nur noch $j_{0,6V} = 366 \text{ mA/cm}^2$. Um zu untersuchen, ob die Plasmavorbehandlung auch bei konventionell aufgesprühten Katalysatorschichten einen positiven Einfluss besitzt, wurden zwei identische Katalysatorschichten auf eine ungeätzte und eine 2 minütig plasmageätzte MPL aufgesprüht. Hierbei ist zu erkennen, dass die plasmabehandelte MPL eine geringfügig schlechtere Leistung zeigt als die unbehandelte MPL. Somit kann davon ausgegangen werden, dass der positive Effekt der Plasmavorbehandlung ausschließlich von der galvanischen Beschichtung ausgeht. Um den Stand der galvanisch hergestellten Gasdiffusionselektroden beurteilen zu können, wurden die besten im Rahmen der Arbeit hergestellten Elektroden (5 Minuten Plasma, $0,3 \text{ mg/cm}^2 \text{ Pt}_3\text{Co}$) mit Standard-ZBT-Kathoden (Flächenbelegung $0,3 \text{ mg/cm}^2 \text{ Pt}$, 40gw%Pt/Vulcan XC72R, Johnson Matthey) verglichen. Die Aktivität der ungealterten Elektroden beträgt hierbei $j_{0,6V} = 815 \text{ mA/cm}^2$ für die elektrochemisch hergestellte Elektrode und $j_{0,6V} = 1011 \text{ mA/cm}^2$ für die Standard-ZBT-MEA. Wenn man hierbei berücksichtigt, dass sich im Falle der elektrochemisch hergestellten Elektroden mit einer Flächenbelegung von $0,1 \text{ mg/cm}^2$ nahezu dieselbe Leistung erzielen lässt, wird das enorme Potential der galvanisch hergestellten Elektroden deutlich.

6. AUSBLICK

Durch weitere Untersuchungen wie die Photoelektronenspektroskopie (XPS) könnte versucht werden, den Einfluss der Plasmavorbehandlung auf die MPL noch näher zu untersuchen. Vor allem Veränderungen in der chemischen Zusammensetzung könnten damit exakt bestimmt werden. Bei der Plasmavorbehandlung könnte sowohl die Zusammensetzung der Prozessgase wie auch die Ätzparameter variiert werden. Denkbar wäre hierbei vor allem Wasserstoff als Prozessgas. Durch TEM-Aufnahmen könnten exakte Größenverteilungen sowie eventuell vorhandene Vorzugsorientierungen der Katalysatorpartikel bestimmt werden. Somit könnte die Aktivität eventuell noch weiter gesteigert werden. Des Weiteren könnten TEM- und XPS-Messungen dazu genutzt werden, um den genauen Einfluss des selektiven Entlegierens zu untersuchen.

Im Laufe der Arbeit hat sich gezeigt, dass die auf der MPL verfügbare Fläche nicht ausreicht, um $0,3 \text{ mg/cm}^2$ mit einer geringen Partikelgröße abzuscheiden. Auch mittels Aktivierung konnte die Fläche nicht soweit erhöht werden. Es könnten alternative MPL-Systeme für die galvanische Abscheidung verwendet werden, welche mit einem geringen Anteil an Hydrophobierungsreagenz oder sogar ohne auskommen. Du et al.¹³⁵ verwendeten z.B. eine mikroporöse Schicht aus PTFE freien in-situ gewachsenen Kohlenstoff-Nanoröhrchen in der Brennstoffzelle. Mittels physikalischer Gasphasenabscheidung positionierten sie anschließend die Katalysatorpartikel auf den Enden der CNT. Denkbar wäre, solche alternativen MPL-Systeme für die galvanische Abscheidung zu verwenden. Alternativ könnte die MPL und die Katalysatorschicht sequentiell aufgebaut werden. Es könnte immer nur so viel Katalysatormaterial auf einmal abgeschieden werden, dass eine geringe Partikelgröße sichergestellt ist.

Des Weiteren wurden im Rahmen der Arbeit Platinpartikel bestehend aus hochinduzierten Flächen direkt auf der MPL einer kommerziell erhältlichen Gasdiffusionsschicht hergestellt. Für eine Brennstoffzellenanwendung müsste jedoch die elektrochemisch aktive Oberfläche durch die Herstellung kleinerer Partikel noch deutlich erhöht werden. Denkbar wäre hierbei, die Oberflächenaktivität der Elektrode durch Vorbehandlungsprozesse zu verändern, um so das Wachstum der Partikel zu minimieren. Des Weiteren könnten auch hierbei alternative Trägermaterialien verwendet werden.

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

Abbildung 1: Schema einer PEM-Brennstoffzelle

Abbildung 2: Strom-Spannungskennlinie einer Brennstoffzelle

Abbildung 3: Schema einer Brennstoffzelle

Abbildung 4: Freudenberg GDL mit MPL

Abbildung 5: Struktur der Kathode und die Wasserverteilung mit und ohne MPL

Abbildung 6: Schema des Dreiphasenraum aus ionisch - und elektrisch leitender Phase und Gasphase

Abbildung 7: Zusammensetzung der Oberfläche und des bulk Materials nach dem Sputtern und nach dem Tempern

Abbildung 8: Oberfläche der gesputterten Probe nach den elektrochemischen Messungen in HClO_4

Abbildung 9: Volcano Plot verschiedener Platin-Legierungssysteme

Abbildung 10: Phasendiagramm von Co-Pt

Abbildung 11: Schema des Syntheseverfahrens und der Struktur der THH-Nanopartikel

Abbildung 12: REM-Bilder der Platin-Nanostäbchen hergestellt auf Glaskohlenstoff

Abbildung 13: Primärstruktur verschiedener PFSA-Membrane

Abbildung 14: Konzentrationsprofil der Metallionen während der Gleichstromabscheidung

Abbildung 15: Zusammenhang zwischen Abscheidebedingungen und Überspannung

Abbildung 16: Betrachtung der Keimbildung und des Keimwachstums nach der klassischen Keimbildungstheorie

Abbildung 17: Schematische Darstellung der Metallabscheidung

Abbildung 18: Konzentrationsprofil der ad-Atome

Abbildung 19: Strom als Funktion der Zeit bei der galvanischen Pulsabscheidung mit periodisch rechteckförmigen Strompulsen

Abbildung 20: Konzentrationsprofil der galvanischen Pulsabscheidung gegen Pulsende

Abbildung 21: Dämpfung des Faraday'schen Stroms aufgrund der Doppelschichtkapazität

Abbildung 22: Schema zur Untersuchung des Einflusses einer Änderung der Pulsstromdichte

Abbildung 23: a) Pulsparameter und b) das Verhältnis der Grenzstromdichte der Pulsabscheidung zur Gleichstromabscheidung

Abbildung 24: Stromdichte Potentialkurven zweier Metalle

Abbildung 25: Gleichzeitige Abscheidung zweier Metalle: $a_1 \ll a_2$

Abbildung 26: Probenhalter und Plasmakammer zum Ätzen von DIN A4 Proben

Abbildung 27: Teflonhalter mit einer Probengröße von $4,2 \text{ cm}^2$

Abbildung 28: Abscheidezelle mit einem Elektrolytvolumen von 10 L

Abbildung 29: Mögliche Wechselwirkungen des Elektronenstrahls mit den Atomen der Probe

Abbildung 30: Hergestellte RFA-Kalibrierstandards

Abbildung 31: Schematische Darstellung der Partikelgröße und der Kristallitgröße

Abbildung 32: Die Entstehung des P-, Q- und R-Zweiges im Rotationsschwingungsspektrum

Abbildung 33: Schema zur Bestimmung des Kontaktwinkels

Abbildung 34: typisches Cyclovoltammogramm eines reversiblen Ein-Elektronen-Übergangs

Abbildung 35: Deckschichtdiagramm von Platin

Abbildung 36: Cyclovoltammogramme der verschiedenen niederindizierten kristallographischen Orientierungen des Platins in 1 M HClO_4 aufgenommen mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 50 mV/s

Abbildung 37: Gasdiffusionslagen der Firma Freudenberg

Abbildung 38: Anwendungsgebiete der verschiedenen GDL-Typen

Abbildung 39: Einfluss der verschiedenen GDL-Typen a) H23C4 b) H23C6 und c) H23C8 auf die galvanische Abscheidung

Abbildung 40: Einfluss der verschiedenen GDL-Typen auf das Cyclovoltammogramm

Abbildung 41: REM-Bilder von Platin-Nanopartikel abgeschieden auf verschiedenen Gasdiffusionssystemen der SGL Group

Abbildung 42: Kontaktwinkelmessungen der a) unbehandelten MPL und b) nach dem Aufbringen der zusätzlichen Schicht

Abbildung 43: MPL mit zusätzlicher Schicht im Querschliff

Abbildung 44: REM-Bilder der zusätzlichen Schicht

Abbildung 45: REM-Bilder von der auf der zusätzlichen Schicht abgeschiedenen Platinpartikel mit einer Flächenbelegung von a) $0,1 \text{ mg/cm}^2$ und b) $0,3 \text{ mg/cm}^2$

Abbildung 46: Querschliff der zusätzlich aufgetragenen Schicht nach der galvanischen Beschichtung

Abbildung 47: REM-Bilder nach der kathodischen Vorbehandlung

Abbildung 48: REM-Bilder von Platin-Nanopartikeln auf der kathodisch vorbehandelten Gasdiffusionslage

Abbildung 49: REM-Bilder von Platin-Nanopartikel abgeschieden auf den unterschiedlich anodisch vorbehandelten Gasdiffusionslagen

Abbildung 50: Deckschichtdiagramm der Aktivierung mit 500 CV Zyklen

Abbildung 51: Deckschichtdiagramme von Platin auf mit unterschiedlicher Zyklenanzahl aktivierten Gasdiffusionssystemen in 0,5 M H₂SO₄

Abbildung 52: Kontaktwinkel einer a) unbehandelten GDL und b) nach 500 CV Zyklen

Abbildung 53: REM-Bilder von Platin-Nanopartikel auf einer a) mit 10 Zyklen aktivierten GDL und b) mit 500 Zyklen aktivierten GDL

Abbildung 54: Einfluss der Plasmavorbehandlung auf die Oberfläche der MPL

Abbildung 55: Einfluss der Plasmavorbehandlung auf die Oberfläche der MPL a) unbehandelt b) 15 Minuten Plasmaätzen

Abbildung 56: Bilder der Kontaktwinkel von Wassertropfen auf der MPL-Oberfläche: a) unbehandelt und eine Plasmaätzdauer von b) 2 Minuten c) 10 Minuten und d) 15 Minuten

Abbildung 57: IR-Spektren der unterschiedlich vorbehandelten GDLs

Abbildung 58: Cyclovoltammogramme der unbehandelten und plasmabehandelten Gasdiffusionselektroden in 0,5 M H₂SO₄ aufgenommen mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV/s

Abbildung 59: Cyclovoltammogramme der unterschiedlich aktivierten Elektroden mit Fe²⁺/Fe³⁺ Ionen als Redoxprobe in 0,5 M H₂SO₄ + 0,005 M Fe²⁺ (FeSO₄ · 7H₂O) aufgenommen mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV/s

Abbildung 60: REM-Bilder der auf der Gasdiffusionsschicht abgeschiedenen Platin-Nanopartikel mit einer Flächenbelegung von 0,3 mg/cm² a) Gasdiffusionsschicht nicht vorbehandelt b) Vorbehandlung durch 15 Minuten Plasmaätzen im Sauerstoff/Argon Plasma

Abbildung 61: Einfluss der Plasmazeit auf die elektrochemisch aktive Oberfläche der Platinelektroden in 0,5 M H₂SO₄ aufgenommen mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV/s

Abbildung 62: Böschungsschnitt von 0,3 mg/cm² Platin auf a) einer unbehandelten MPL und b) 15 Minuten plasmabehandelten MPL

Abbildung 63: REM-Bilder am a) FIB-Schnitt und b) Querschliff von 0,3 mg/cm² auf einer 15 minütig plasmabehandelten MPL

Abbildung 64: Kristallitgrößenverteilung der Platin-Nanopartikel auf einem unbehandelten Substrat und einem plasmabehandelten Substrat

Abbildung 65: Deckschichtdiagramme zur Untersuchung der Homogenität sowie der Lagerstabilität der Plasmavorbehandlung: a) Kurven aufgenommen von unterschiedlichen Positionen der Probe b) Kurven einer frisch geätzten Probe und einer 4 Monate alten Probe

Abbildung 66: Einfluss des Tensids FC-4430 von 3M auf die galvanische Abscheidung a) ohne Tensid und b) mit 2 mL 0,1 %iges Tensid c) mit 5 mL 0,1 %iges Tensid und d) 10 mL 0,1 %iges Tensid in 300 mL Elektrolyt

Abbildung 67: Einfluss des pH-Wertes auf die galvanische Abscheidung a) pH 5 b) pH 4 c) pH 3 d) pH 2 und e) pH 1

Abbildung 68: Einfluss der Metallionenkonzentration im Elektrolyten

Abbildung 69: REM-Bilder der auf der Gasdiffusionsschicht abgeschiedenen Platin-Nanopartikel mit einer Pulsdauer von a) 1 ms b) 5 ms und c) 10 ms

Abbildung 70: Deckschichtdiagramme von auf Glaskohlenstoff bei unterschiedlichen Pulsdauern erzeugten Platin-Nanopartikel in 0,5 M H₂SO₄ mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 500 mV/s

Abbildung 71: REM-Bilder der auf der Gasdiffusionsschicht abgeschiedenen Platin-Nanopartikel mit einer Pulspause von a) 995 ms b) 795 ms c) 395 ms d) 195 ms e) 95 ms

Abbildung 72: Deckschichtdiagramm von Platin auf Glaskohlenstoff in 0,5 M H₂SO₄ mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 500 mV/s

Abbildung 73: REM-Bilder der auf der unbehandelten Gasdiffusionsschicht abgeschiedenen Platin-Nanopartikel mit einer maximalen Pulsstromdichte von a) 10 A/dm² b) 400 Adm²

Abbildung 74: Deckschichtdiagramm von Platin auf Glaskohlenstoff in 0,5 M H₂SO₄ mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 500 mV/s

Abbildung 75: REM-Bilder der auf der plasmageätzten Gasdiffusionsschicht abgeschiedenen Platin-Nanopartikel mit einer maximalen Pulsstromdichte von a) 10 A/dm² b) 300 Adm²

Abbildung 76: REM-Bilder der auf der Gasdiffusionsschicht abgeschiedenen Platin-Nanopartikel mit einer Elektrolyttemperatur von a) 0°C (250 Pulse) b) 10°C (100 Pulse) c) 20°C (100 Pulse) d) 40°C (40 Pulse) e) 80°C (30 Pulse)

Abbildung 77: Kristallitgrößenverteilung zweier plasmageätzten Proben mit einer Platinflächenbelegung von 0,1 mg/cm² und 0,3 mg/cm²

Abbildung 78: Deckschichtdiagramme zweier Proben mit einer Platin-Flächenbelegung von 0,1 mg/cm² und 0,3 mg/cm²

Abbildung 79: XRD der Probe, welche bei 500 A/dm² abgeschieden wurde

Abbildung 80: XRD der Probe, welche bei 10 A/dm² abgeschieden wurde

Abbildung 81: REM-Bilder der auf der MPL dargestellten Platin-Nanostäbchen

Abbildung 82: REM-Bilder der von Zhou et al. auf Glaskohlenstoff hergestellten Platin-Nanostäbchen

Abbildung 83: Cyclovoltammogramme und beschleunigte Alterungstests a) der Platin-Nanostäbchen und b) der sphärischen Partikel

Abbildung 84: XRD der Platinproben auf Kupfer

Abbildung 85: Einfluss des pH-Wertes auf den Kobaltgehalt in der Legierung

Abbildung 86: REM-Bilder der auf der Gasdiffusionsschicht abgeschiedenen Platin/Kobalt-Nanopartikel mit einer Elektrolyttemperatur von a) 10°C b) 20°C c) 30°C d) 50°C

Abbildung 87: Einfluss der Elektrolyttemperatur auf den Kobaltgehalt in der Legierung

Abbildung 88: Einfluss der Kobaltkonzentration im Elektrolyt auf den Kobaltgehalt in der Legierung

Abbildung 89: REM-Bilder von auf der Gasdiffusionsschicht mit a) Gleichstrom (1 A/dm^2) und b) Pulsstrom (200 A/dm^2) abgeschiedenen Platin/Kobalt-Nanopartikel

Abbildung 90: Einfluss der Stromdichte auf den Kobaltgehalt in der Legierung

Abbildung 91: Einfluss der Pulsdauer auf den Kobaltgehalt in der Legierung

Abbildung 92: REM-Bilder der auf der Gasdiffusionsschicht abgeschiedenen Platin/Kobalt-Nanopartikel mit einer Pulsdauer von a) 2 ms b) 5 ms und c) 10 ms

Abbildung 93: Deckschichtdiagramme von auf der Gasdiffusionsschicht bei unterschiedlichen Pulsdauern erzeugten Platin/Kobalt-Nanopartikel in $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ aufgenommen mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 500 mV/s

Abbildung 94: Einfluss der Pulspause auf den Kobaltgehalt

Abbildung 95: REM-Bilder der auf der Gasdiffusionsschicht abgeschiedenen Platin-Nanopartikel mit einer Pulspause von a) 95 ms b) 195 ms c) 295 ms

Abbildung 96: Deckschichtdiagramme von auf der Gasdiffusionsschicht bei unterschiedlichen Pulsphasen erzeugten Platin/Kobalt-Nanopartikel in $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$

Abbildung 97: XRD einer Platinprobe und einer Pt/Co-Probe

Abbildung 98: Einfluss des zyklischen Potentials auf das Deckschichtdiagramm

Abbildung 99: Abscheidenzelle mit einem Elektrolytvolumen von 10 L

Abbildung 100: RFA-Flächenscan der Abscheidung auf einer Probengröße von 300 cm^2 ohne Abschirmung der Stromlinien

Abbildung 101: RFA-Flächenscan der Abscheidung auf einer Probengröße von 300 cm^2 mit Abschirmung der Stromlinien

Abbildung 102: RFA-Flächenscan der Abscheidung auf einer Probengröße von DIN A4 mit Abschirmung der Stromlinien

Abbildung 103: Schichtdickenverteilung a) ohne Hilfsanode und b) mit zusätzlicher Hilfsanode

Abbildung 104: RFA-Flächenscan der Abscheidung auf einer Probengröße von DIN A4 mit Abschirmung der Stromlinien und einer zusätzlichen Hilfsanode

Abbildung 105: Einfluss der Plasmavorbehandlung auf die Leistung von $0,3 \text{ mg/cm}^2 \text{ Pt}_3\text{Co}$ Elektroden mit einer homogenen Ionomerverteilung

Abbildung 106: Einfluss der Plasmavorbehandlungszeit von 2 Minuten, 5 Minuten und 10 Minuten auf die Leistung von $0,3 \text{ mg/cm}^2 \text{ Pt}_3\text{Co}$ Elektroden mit einer homogenen Ionomerverteilung

Abbildung 107: Einfluss der Plasmavorbehandlung auf die ECSA

Abbildung 108: Kennlinien aus Abbildung 105 und 106 nach dem beschleunigten Alterungstest

Abbildung 109: Vergleich von Pt und Pt_3Co -Elektroden mit einer Flächenbelegung von $0,3 \text{ mg/cm}^2$ auf 2 minütig vorbehandelten Elektroden und einer gradierten Ionomerverteilung

Abbildung 110: Einfluss des selektiven Entlegierens (chemisch und elektrochemisch) auf die Brennstoffzellenleistung von $0,3 \text{ mg/cm}^2 \text{ Pt}_3\text{Co}$ Elektroden mit einer gradierten Ionomerverteilung

Abbildung 111: Platin-Nanopartikel a) vor und b) nach dem Anlegen eines zyklischen Potentials

Abbildung 112: Einfluss des Ionomergehalts auf 2 minütig Plasma behandelten $0,3 \text{ mg/cm}^2$ Platinelektroden

Abbildung 113: Wirkung von Ionomer-Gradienten in der Kathoden Katalysator Schicht auf die Leistung von 2 minütig Plasma behandelten $0,3 \text{ mg/cm}^2 \text{ Pt}$ -Elektroden

Abbildung 114: Wirkung der Ionomer-Gradienten auf die ECSA

Abbildung 115: Wirkung von gradierten und homogenen Ionomerverteilungen auf mit verschiedenen Plasmazeiten vorbehandelte Pt_3Co -Elektroden

Abbildung 116: Wirkung von Ionomer-Gradienten auf die Stabilität von 5 minütig vorbehandelten $0,3 \text{ mg/cm}^2 \text{ Pt}_3\text{Co}$ -Elektroden

Abbildung 117: Wirkung der homogenen sowie gradierten Ionomerverteilung auf die Leistungen von unbehandelten sowie elektrochemisch und chemisch selektiv entlegierten $0,3 \text{ mg/cm}^2 \text{ Pt}_3\text{Co}$ -Elektroden

Abbildung 118: Einfluss der Platin-Flächenbelegung auf 2 minütig vorbehandelte Elektroden mit einer gradierten Ionomerverteilung

Abbildung 119: REM-Bilder mit einer Platin-Flächenbelegung von a) $0,1 \text{ mg/cm}^2$ und b) $0,3 \text{ mg/cm}^2$

Abbildung 120: Einfluss der Platin-Flächenbelegung auf die Alterungsbeständigkeit von 2 minütig vorbehandelten Elektroden mit einer gradierten Ionomerverteilung

Abbildung 121: Vergleich der Leistungen von $0,15 \text{ mg/cm}^2$ Platinelektroden, welche auf einem 25 cm^2 großen Substrat und auf einem DIN A4 Substrat (Rand und Mitte) abgeschieden wurden

Abbildung 122: Einfluss der relativen Feuchtigkeit im Brennstoffzellenbetrieb auf die Leistung von 5 minütig vorbehandelten Pt_3Co -Elektroden

Abbildung 123: Einfluss der Plasmavorbehandlung auf eine konventionell aufgetragene Katalysatorschicht

Abbildung 124: Vergleich der galvanisch hergestellten Elektroden mit Standard-ZBT-Kathoden

TABELLENVERZEICHNIS

Tabelle 1: Im Rahmen der Arbeit verwendete Geräte

Tabelle 2: Messbedingungen der Röntgendiffraktometrie

Tabelle 3: Messbedingungen der Röntgendiffraktometrie

Tabelle 4: Elektrochemisch aktive Platinoberflächen (ECSA) der verschiedenen Elektroden (aus Abbildung 61)

Tabelle 5: Bestimmung des stöchiometrischen Verhältnisses von auf der Gasdiffusionsschicht mit Gleichstrom (1 A/dm^2) und Pulsstrom (200 A/dm^2) abgeschiedenen Platin/Kobalt-Nanopartikel

Tabelle 6: Bestimmung der Legierungszusammensetzung über die Vegard'sche Regel

Tabelle 7: Leistung und die IR korrigierte Aktivität der verschieden vorbehandelten Pt_3Co -Kathoden

Tabelle 8: Einfluss der Plasmavorbehandlung auf die ECSA

Tabelle 9: Leistung, IR korrigierte Aktivität und Alterungsbeständigkeit der verschiedenen Elektroden

Tabelle 10: Leistung, IR korrigierte Aktivität und Alterungsbeständigkeit der verschiedenen Elektroden

7. LITERATURVERZEICHNIS

1. Geitmann, S. *Wasserstoff & Brennstoffzellen Die Technik von Morgen*. (Hydrogeit Verlag, 2004).
2. Lehmann, J. & Luschtinetz, T. *Wasserstoff und Brennstoffzellen Unterwegs mit dem saubersten Kraftstoff*. (Springer-Verlag, 2014).
3. Töpler, J. & Lehmann, J. *Wasserstoff und Brennstoffzelle Technologien und Marktperspektiven*. (Springer Vieweg, 2014).
4. Thompson, S. D., Jordan, L. R. & Forsyth, M. Platinum electrodeposition for polymer electrolyte membrane fuel cells. *Electrochim. Acta* **46**, 1657–1663 (2001).
5. Lima, F. H. B., de Castro, J. F. R., Santos, L. G. R. a & Ticianelli, E. a. Electrocatalysis of oxygen reduction on carbon-supported Pt-Co nanoparticles with low Pt content. *J. Power Sources* **190**, 293–300 (2009).
6. Reiche, A. & Haufe, S. Entwicklungsstand und Anwendungen Brennstoffzellen. *Chemie in unserer Zeit* **37**, 400–411 (2004).
7. Klingele, M., Breitwieser, M., Zengerle, R. & Thiele, S. Direct deposition of proton exchange membranes enabling high performance hydrogen fuel cells. *J. Mater. Chem. A* **3**, 11239–11245 (2015).
8. Zhang, J. *PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layer*. (Springer, 2008).
9. Kurzweil, P. *Brennstoffzellentechnik*. (Springer Fachmedien, 2013).
10. <http://www.brennstoffzelle-nrw.de/brennstoffzellen/wirkungsgrad-und-gesamtsystem/?L=0%20class%3Dl>, abgerufen Oktober 2016
11. Gasteiger, H. a., Panels, J. E. & Yan, S. G. Dependence of PEM fuel cell performance on catalyst loading. *J. Power Sources* **127**, 162–171 (2004).
12. Wang, B. Recent development of non-platinum catalysts for oxygen reduction reaction. *J. Power Sources* **152**, 1–15 (2005).
13. Hamann, C. H. & Wolf, V. *Elektrochemie*. (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2005).
14. Marković, N. M., Gasteiger, H. A., Grgur, B. N. & Ross, P. N. Oxygen reduction reaction on Pt(111): effects of bromide. *J. Electroanal. Chem.* **467**, 157–163 (1999).
15. Park, S., Lee, J. W. & Popov, B. N. Effect of carbon loading in microporous layer on PEM fuel cell performance. *J. Power Sources* **163**, 357–363 (2006).
16. Bendzulla, A. *Von der Komponente zum Stack : Entwicklung und Auslegung von HT-PEFC-Stacks der 5 kW-Klasse. Schriften des Forschungszentrums Jülich* (2010).
17. Büchi, F., Inaba, M. & Schmidt, T. *Polymer Electrolyte Fuel Cell Durability*. (Springer, 2009).
18. Park, S., Lee, J.-W. & Popov, B. N. A review of gas diffusion layer in PEM fuel cells: Materials and designs. *Int. J. Hydrogen Energy* **37**, 5850–5865 (2012).
19. Zhang, F.-Y., Advani, S. G. & Prasad, A. K. Performance of a metallic gas diffusion layer for PEM fuel cells. *J. Power Sources* **176**, 293–298 (2008).
20. Fushinobu, K., Takahashi, D. & Okazaki, K. Micromachined metallic thin films for the gas diffusion layer of PEFCs. *J. Power Sources* **158**, 1240–1245 (2006).
21. You, S. J. *et al.* Fabrication of stainless steel mesh gas diffusion electrode for power generation in microbial fuel cell. *Biosens. Bioelectron.* **26**, 2142–2146 (2011).
22. Yu, E. H. & Scott, K. Direct methanol alkaline fuel cell with catalysed metal mesh anodes.

- Electrochem. commun.* **6**, 361–365 (2004).
23. Shao, Z. G. *et al.* A tubular direct methanol fuel cell with Ti mesh anode. *J. Power Sources* **160**, 1003–1008 (2006).
 24. Park, G. G. *et al.* Effect of PTFE contents in the gas diffusion media on the performance of PEMFC. *J. Power Sources* **131**, 182–187 (2004).
 25. Velayutham, G., Kaushik, J., Rajalakshmi, N. & Dhathathreyan, K. S. Effect of PTFE Content in Gas Diffusion Media and Microlayer on the Performance of PEMFC Tested under Ambient Pressure. *Fuel Cells* **7**, 314–318 (2007).
 26. Park, S., Lee, J. W. & Popov, B. N. Effect of PTFE content in microporous layer on water management in PEM fuel cells. *J. Power Sources* **177**, 457–463 (2008).
 27. Lim, C. & Wang, C. Y. Effects of hydrophobic polymer content in GDL on power performance of a PEM fuel cell. *Electrochim. Acta* **49**, 4149–4156 (2004).
 28. Moreira, J. *et al.* Influence of the hydrophobic material content in the gas diffusion electrodes on the performance of a PEM fuel cell. *Int. J. Hydrogen Energy* **28**, 625–627 (2003).
 29. Atiyeh, H. K. *et al.* Experimental investigation of the role of a microporous layer on the water transport and performance of a PEM fuel cell. *J. Power Sources* **170**, 111–121 (2007).
 30. Li, H. *et al.* A review of water flooding issues in the proton exchange membrane fuel cell. *J. Power Sources* **178**, 103–117 (2008).
 31. Kitahara, T., Konomi, T. & Nakajima, H. Microporous layer coated gas diffusion layers for enhanced performance of polymer electrolyte fuel cells. *J. Power Sources* **195**, 2202–2211 (2010).
 32. Nam, J. H., Lee, K. J., Hwang, G. S., Kim, C. J. & Kaviany, M. Microporous layer for water morphology control in PEMFC. *Int. J. Heat Mass Transf.* **52**, 2779–2791 (2009).
 33. Antolini, E., Passos, R. & Ticianelli, E. Effects of the carbon powder characteristics in the cathode gas diffusion layer on the performance of polymer electrolyte fuel cells. *J. Power Sources* **109**, 477–482 (2002).
 34. Du, H. Y., Wang, C.-H., Hsu, H.-C. & Chang, S.-T. High performance of catalysts supported by directly grown PTFE-free micro-porous CNT layer in a proton exchange membrane fuel cell. *J. Mater. Chem.* **21**, 2512–2516 (2011).
 35. Wang, X. *et al.* Micro-porous layer with composite carbon black for PEM fuel cells. *Electrochim. Acta* **51**, 4909–4915 (2006).
 36. Giorgi, L., Antolini, E., Pozio, a. & Passalacqua, E. Influence of the PTFE content in the diffusion layer of low-Pt loading electrodes for polymer electrolyte fuel cells. *Electrochim. Acta* **43**, 3675–3680 (1998).
 37. Lufrano, F., Passalacqua, E., Squadrito, G., Patti, a. & Giorgi, L. Improvement in the diffusion characteristics of low Pt-loaded electrodes for PEFCs. *J. Appl. Electrochem.* **29**, 445–448 (1999).
 38. Kong, C. S., Kim, D. Y., Lee, H. K., Shul, Y. G. & Lee, T. H. Influence of pore-size distribution of diffusion layer on mass-transport problems of proton exchange membrane fuel cells. *J. Power Sources* **108**, 185–191 (2002).
 39. Rajalakshmi, N. & Dhathathreyan, K. S. Nanostructured platinum catalyst layer prepared by pulsed electrodeposition for use in PEM fuel cells. *Int. J. Hydrogen Energy* **33**, 5672–5677 (2008).

40. Wei, Z. D. *et al.* Electrochemically synthesized Cu/Pt core-shell catalysts on a porous carbon electrode for polymer electrolyte membrane fuel cells. *J. Power Sources* **180**, 84–91 (2008).
41. Kim, H., Subramanian, N. P. & Popov, B. N. Preparation of PEM fuel cell electrodes using pulse electrodeposition. *J. Power Sources* **138**, 14–24 (2004).
42. Karimi, S. & Foulkes, F. R. Pulse electrodeposition of platinum catalyst using different pulse current waveforms. *Electrochem. commun.* **19**, 17–20 (2012).
43. Fouda-Onana, F., Guillet, N. & Almayouf, A. M. Modified pulse electrodeposition of Pt nanocatalyst as high-performance electrode for PEMFC. *J. Power Sources* **271**, 401–405 (2014).
44. Martín, A. J., Chaparro, A. M., Gallardo, B., Folgado, M. A. & Daza, L. Characterization and single cell testing of Pt/C electrodes prepared by electrodeposition. *J. Power Sources* **192**, 14–20 (2009).
45. Campagnolo, M. C., Marozzi, C. a., Chialvo, a. C. & Gennero De Chialvo, M. R. Preparation and evaluation of the electrocatalytic activity of PEMFC electrodes with highly efficient Pt utilization and without ionomer addition. *J. Power Sources* **239**, 207–216 (2013).
46. Lindeborg, R., Swoboda, A. J., Burk, J. & Buratto, S. Optimization of platinum nanoparticles for proton exchange membrane fuel cells using pulse electrochemical deposition. *RESEARCH* **6**, 9–15 (2013).
47. Mendoza, E. *et al.* Scalable fabrication of immunosensors based on carbon nanotube polymer composites. *Nanotechnology* **19**, 75102 (2008).
48. Fernández-Sánchez, C. *et al.* Plasma-activated multi-walled carbon nanotube-polystyrene composite substrates for biosensing. *Nanotechnology* **20**, 335501 (2009).
49. Guo, D. J. & Li, H. L. High dispersion and electrocatalytic properties of Pt nanoparticles on SWNT bundles. *J. Electroanal. Chem.* **573**, 197–202 (2004).
50. Saminathan, K., Kamavaram, V., Veedu, V. & Kannan, A. M. Preparation and evaluation of electrodeposited platinum nanoparticles on in situ carbon nanotubes grown carbon paper for proton exchange membrane fuel cells. *Int. J. Hydrogen Energy* **34**, 3838–3844 (2009).
51. Kim, H. & Popov, B. N. Development of Novel Method for Preparation of PEMFC Electrodes. *Electrochem. Solid-State Lett.* **7**, A71–A74 (2004).
52. Kitahara, T., Nakajima, H., Inamoto, M. & Morishita, M. Novel hydrophilic and hydrophobic double microporous layer coated gas diffusion layer to enhance performance of polymer electrolyte fuel cells under both low and high humidity. *J. Power Sources* **234**, 129–138 (2013).
53. Hsueh, Y.-C., Wang, C.-C., Liu, C., Kei, C.-C. & Perng, T.-P. Deposition of platinum on oxygen plasma treated carbon nanotubes by atomic layer deposition. *Nanotech.* **23**, 405603 (6pp) (2012).
54. Massoni, N., Beaumont-Martinent, A. & Laurent, J.-Y. Effect of an oxygen plasma treatment on the specific surface of platinum electrodeposits for fuel cells. *J. Power Sources* **166**, 68–73 (2007).
55. Chen, C., Ogino, A., Wang, X. & Nagatsu, M. Plasma treatment of multiwall carbon nanotubes for dispersion improvement in water. *Appl. Phys. Lett.* **96**, 5–7 (2010).
56. Kolacyak, D., Ihde, J., Merten, C., Hartwig, A. & Lommatzsch, U. Fast functionalization

- of multi-walled carbon nanotubes by an atmospheric pressure plasma jet. *J. Colloid Interface Sci.* **359**, 311–317 (2011).
57. Felten, A., Bittencourt, C., Pireaux, J. J., Van Lier, G. & Charlier, J. C. Radio-frequency plasma functionalization of carbon nanotubes surface O₂, NH₃, and CF₄ treatments. *J. Appl. Phys.* **98**, (2005).
 58. Ardhaoui, M. *et al.* Plasma functionalized carbon electrode for laccase-catalyzed oxygen reduction by direct electron transfer. *Bioelectrochemistry* **91**, 52–61 (2013).
 59. Siow, K. S., Britcher, L., Kumar, S. & Griesser, H. J. Plasma methods for the generation of chemically reactive surfaces for biomolecule immobilization and cell colonization - A review. *Plasma Process. Polym.* **3**, 392–418 (2006).
 60. Shao, M., Peles, A. & Shoemaker, K. Electrocatalysis on Platinum Nanoparticles : Particle Size Effect on Oxygen Reduction Reaction Activity. *Nano Lett.* **11**, 3714–3719 (2011).
 61. Taylor, E. J., Anderson, E. B. & Vilambi, N. R. K. Preparation of High-Platinum-Utilization Gas Diffusion Electrodes for Proton-Exchange-Membrane Fuel Cells. *J. Electrochem. Soc.* **139**, L45–L46 (1992).
 62. Lindeborg, R., Swoboda, a J., Burk, J. & Buratto, S. Optimization of platinum nanoparticles for proton exchange membrane fuel cells using pulse electrochemical deposition. *RESEARCH* **6**, 9–15 (2013).
 63. Paoletti, C. *et al.* Electro-deposition on carbon black and carbon nanotubes of Pt nanostructured catalysts for methanol oxidation. *J. Power Sources* **183**, 84–91 (2008).
 64. Chou, J. *et al.* Efficient Electrocatalyst Utilization: Electrochemical Deposition of Pt Nanoparticles Using Nafion Membrane as a Template. *J. Phys. Chem. B* **110**, 7119–7121 (2006).
 65. Choi, K. H., Kim, H. S. & Lee, T. H. Electrode fabrication for proton exchange membrane fuel cells by pulse electrodeposition. *J. Power Sources* **75**, 230–235 (1998).
 66. Li, J. *et al.* A study on novel pulse preparation and electrocatalytic activities of Pt/C-Nafion electrodes for proton exchange membrane fuel cell. *J. Power Sources* **186**, 320–327 (2009).
 67. Burk, J. J. & Buratto, S. K. Electrodeposition of Pt Nanoparticle Catalysts from H₂ Pt (OH)₆ and Their Application in PEM Fuel Cells. *J. Phys. Chem. C* **117**, 18957–18966 (2013).
 68. Shao, Y., Yin, G., Wang, J., Gao, Y. & Shi, P. In Situ Deposition of Highly Dispersed Pt Nanoparticles on Carbon Black Electrodes for Oxygen Reduction. *J. Electrochem. Soc.* **153**, A1261–A1265 (2006).
 69. Wang, Z. B., Yin, G. P. & Shi, P. F. Stable Pt-Ru/C Catalysts Prepared from New Precursors by Thermal Reduction for Direct Methanol Fuel Cell. *J. Electrochem. Soc.* **152**, A2406–A2412 (2005).
 70. Lu, G. J. & Zangari, G. Electrodeposition of Platinum on Highly Oriented Pyrolytic Graphite. Part 1: Electrochemical Characterization. *J. Phys. Chem. B* **109**, 7998–8007 (2005).
 71. Schmidt, T. J., Paulus, U. A., Gasteiger, H. A. & Behm, R. J. The oxygen reduction reaction on a Pt/carbon fuel cell catalyst in the presence of chloride anions. *J. Electroanal. Chem.* **508**, 41–47 (2001).
 72. Lane, R. F. & Hubbard, A. T. Electrochemistry of Chemisorbed Molecules. III. Determination of the Oxidation State of Halides Chemisorbed on Platinum. Reactivity and Catalytic Properties of Adsorbed Species. *J. Phys. Chem.* **79**, 808–815 (1975).

73. Stamenkovic, V., Markovic, N. M. & Ross, P. N. Structure-relationships in electrocatalysis : oxygen reduction and hydrogen oxidation reactions on Pt (111) and Pt (100) in solutions containing chloride ions. *J. Electroanal. Chem.* **500**, 44–51 (2001).
74. Ofstad, A. B. *et al.* Assessment of Platinum Dissolution from a Pt/C Fuel Cell Catalyst: An Electrochemical Quartz Crystal Microbalance Study. *J. Electrochem. Soc.* **157**, B621–B627 (2010).
75. Yadav, A. P., Nishikata, A. & Tsuru, T. Effect of halogen ions on platinum dissolution under potential cycling in 0.5 M H₂SO₄ solution. *Electrochim. Acta* **52**, 7444–7452 (2007).
76. Baumgartner, M. E. & Raub, C. . J. The Electrodeposition of Platinum and Platinum Alloys. *Platin. Met. Rev.* **32**, 188–197 (1988).
77. Stamenkovic, V. R. *et al.* Improved Oxygen Reduction Activity on Pt₃Ni (111) via Increased Surface Site Availability. *Science* **315**, 493–497 (2007).
78. Paulus, U. a *et al.* Oxygen Reduction on Carbon-Supported Pt - Ni and Pt - Co Alloy Catalysts. *J. Phys. Chem. B* **106**, 4181–4191 (2002).
79. Jayasayee, K., Van Anh, D., Verhoeven, T., Celebi, S. & De Bruijn, F. A. Oxygen Reduction Kinetics on Electrodeposited PtCo as a Model Catalyst for Proton Exchange Membrane Fuel Cell Cathodes: Stability as a Function of PtCo Composition. *J. Phys. Chem. C* **113**, 20371–20380 (2009).
80. Lima, F. H. B. *et al.* Pt-Co/C nanoparticles as electrocatalysts for oxygen reduction in H₂SO₄ and H₂SO₄/CH₃OH electrolytes. *Electrochim. Acta* **52**, 385–393 (2006).
81. Lima, F. H. B., de Castro, J. F. R., Santos, L. G. R. A. & Ticianelli, E. A. Electrocatalysis of oxygen reduction on carbon-supported Pt-Co nanoparticles with low Pt content. *J. Power Sources* **190**, 293–300 (2009).
82. Bing, Y., Liu, H., Zhang, L., Ghosh, D. & Zhang, J. Nanostructured Pt-alloy electrocatalysts for PEM fuel cell oxygen reduction reaction. *Chem. Soc. Rev.* **39**, 2184–2202 (2010).
83. Stamenkovic, V. R. *et al.* Trends in electrocatalysis on extended and nanoscale Pt-bimetallic alloy surfaces. *Nat. Mater.* **6**, 241–247 (2007).
84. Bligaard, T. & Nørskov, J. K. Ligand effects in heterogeneous catalysis and electrochemistry. *Electrochim. Acta* **52**, 5512–5516 (2007).
85. Kitchin, J. R., Nørskov, J. K., Barteau, M. A. & Chen, J. G. Modification of the surface electronic and chemical properties of Pt(111) by subsurface 3d transition metals. *J. Chem. Phys.* **120**, 10240–10246 (2004).
86. Hammer, B. & Nørskov, J. K. Electronic factors determining the reactivity of metal surfaces. *Surf. Sci.* **343**, 211–220 (1995).
87. Hansen M., Anderko K., *Constitution of Binary Alloys* (McGraw-Hill Book Company, 1958)
88. Chaisuban, N. & Tantavichet, N. Pulse reverse electrodeposition of Pt-Co alloys onto carbon cloth electrodes. *J. Alloys Compd.* **559**, 69–75 (2013).
89. Woo, S. *et al.* Preparation of cost-effective Pt-Co electrodes by pulse electrodeposition for PEMFC electrocatalysts. *Electrochim. Acta* **56**, 3036–3041 (2011).
90. Saejeng, Y. & Tantavichet, N. Preparation of Pt-Co alloy catalysts by electrodeposition for oxygen reduction in PEMFC. *J. Appl. Electrochem.* **39**, 123–134 (2009).
91. Moffat, T. P., Mallett, J. J. & Hwang, S.-M. Oxygen Reduction Kinetics on Electrodeposited Pt, Pt_{100-x}Ni_x, and Pt_{100-x}Co_x. *J. Electrochem. Soc.* **156**, B238–B2351

- (2009).
92. Strasser, P. Nanostrukturierte Kern-Schale-Katalysatoren für PEM-Brennstoffzellen - Hochaktive Materialien durch partielle Entlegierung. *Chemie-Ingenieur-Technik* **81**, 573–580 (2009).
 93. Oezaslan, M., Heggen, M. & Strasser, P. Size-Dependent morphology of dealloyed bimetallic catalysts: Linking the nano to the macro scale. *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 514–524 (2012).
 94. Mani, P., Srivastava, R. & Strasser, P. Dealloyed Pt - Cu Core - Shell Nanoparticle Electrocatalysts for Use in PEM Fuel Cell Cathodes. *J. Phys. Chem. C* **1**, 2770–2778 (2008).
 95. Srivastava, R., Mani, P., Hahn, N. & Strasser, P. Efficient oxygen reduction fuel cell electrocatalysis on voltammetrically dealloyed Pt-Cu-Co nanoparticles. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **46**, 8988–8991 (2007).
 96. Nenad M. Markovic, Gasteiger, H. a. & Ross, P. N. Oxygen Reduction on Platinum Low-Index Single-Crystal Surfaces in Sulfuric Acid Solution: Rotating Ring-Pt(hkl) Disk Studies. *J. Phys. Chem.* **99**, 3411 (1995).
 97. Tian, N., Zhou, Z.-Y., Sun, S.-G., Ding, Y. & Wang, Z. L. Synthesis of Tetrahedral Platinum Nanocrystals with High-Index Facets and High Electro-Oxidation Activity. *Science* **316**, 732–735 (2007).
 98. Zhou, Z. Y. *et al.* Shape transformation from Pt nanocubes to tetrahedra with size near 10 nm. *Electrochem. commun.* **22**, 61–64 (2012).
 99. Zhou, Z. Y. *et al.* High-Index Faceted Platinum Nanocrystals Supported on Carbon Black as Highly Efficient Catalysts for Ethanol Electrooxidation. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **49**, 411–414 (2010).
 100. Tian, N., Zhou, Z.-Y. & Sun, S.-G. Electrochemical preparation of Pd nanorods with high-index facets. *Chem. Commun.* 1502–1504 (2009).
 101. Zhou, Z.-Y., Tian, N., Huang, Z.-Z., Chen, D.-J. & Sun, S. G. Nanoparticle catalysts with high energy surfaces and enhanced activity synthesized by electrochemical method. *Faraday Discuss.* **140**, 81–92 (2008).
 102. Rikukawa, M. & Sanui, K. Proton-conducting polymer electrolyte membranes based on hydrocarbon polymers. *Prog. Polym. Sci.* **25**, 1463–1502 (2000).
 103. Mehta, V. & Cooper, J. S. Review and analysis of PEM fuel cell design and manufacturing. *J. Power Sources* **114**, 32–53 (2003).
 104. Dettner, H. & Elze, J. *Sonderdruck aus dem Handbuch der Galvanotechnik.* (Carl Hanser Verlag München).
 105. Kanani, K. *Galvanotechnik.* (Hanser, 2009).
 106. Fischer, H. *Elektrolytische Abscheidung und Elektrokristallisation von Metallen.* (Springer, 1954).
 107. ftp://ftp.hzg.de/pub/hort/unisono/handouts/WK_04.pdf. Abgerufen Oktober 2016
 108. Puipe, J.-C. & Leaman, F. *Pulse-Plating.* (Eugen G. Leuze Verlag KG, 1986).
 109. Hansal, W. E. G. & Roy, S. *Pulse Plating.* (Eugen G. Leuze Verlag KG, 2012).
 110. Cheh, H. Y. Electrodeposition of Gold by Pulsed Current. *J. Electrochem. Soc.* **118**, 551–557 (1971).
 111. Xu, H., Hu, Z., Wu, S. & Chen, Y. Surface modification of polytetrafluoroethylene by microwave plasma treatment of H₂O/Ar mixture at low pressure. *Mater. Chem. Phys.* **80**,

- 278–282 (2003).
112. Johnson, R. *Environmental Scanning Microscopy: An introduction to ESEM®*. (Philips Electron Optics Eindhoven, The Netherlands, 1996).
 113. Massa, W. *Kristallstrukturbestimmung*. (Springer Spektrum, 2015).
 114. Atkins, P. W. & de Paula, J. *Physikalische Chemie*. (WILEY-VCH, 2013).
 115. DIFFRAC.SUITE User Manual TOPAS 5 Technical Reference.
 116. Leoni, M., Confente, T. & Scardi, P. PM2K: a flexible program implementing Whole Powder Pattern Modelling. *Zeitschrift für Krist. Suppl.* **23**, 249–254 (2006).
 117. Leoni, M., Confente, T. & Scardi, P. PM2K : a flexible program implementing Whole Powder Pattern Modelling. *Z. Krist. Suppl.* **23**, 249–254 (2006).
 118. Scardi, P., Ortolani, M. & Leoni, M. WPPM: microstructural analysis beyond the Rietveld method. *Mater. Sci. Forum* **651**, 155–171 (2010).
 119. Kleber, W., Bausch, H. & Bohm, J. *Kleber: Einführung in die Kristallographie*. (Verlag Technik, 1998).
 120. Wedler, G. *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*. (WILEY-VCH, 2004).
 121. Heinze, J. Cyclovoltammetrie - die „Spektroskopie“ des Elektrochemikers. *Angew. Chem.* **96**, 823–916 (1984).
 122. Brown, E. R. & Large, R. F. *Physical Methods of Chemistry Part II A, Electrochemical Methods*. (Wiley Interscience, 1971).
 123. http://www.freudenbergfuelcellproducts.com/sites/default/files/2014-12-15_technical_data_sheet_gdl.pdf. Abgerufen Oktober 2016
 124. Forner-Cuenca, A. *et al.* Engineered Water Highways in Fuel Cells: Radiation Grafting of Gas Diffusion Layers. *Adv. Mater.* **27**, 6317–6322 (2015).
 125. Wang, S., Li, J., Suo, J. & Luo, T. Surface modification of porous poly(tetrafluoroethylene) film by a simple chemical oxidation treatment. *Appl. Surf. Sci.* **256**, 2293–2298 (2010).
 126. Wei, Q. F., Liu, Y., Huang, F. L. & Hong, S. H. Characterization of dynamic wetting of plasma-treated PTFE film. *Surf. Rev. Lett.* **14**, 821–825 (2007).
 127. Chien, H., Ma, K., Chung, P. & Chao, C. The Study of Surface Modification of e-PTFE Materials and Their Applications in Micro-arrayed Chips. *Chung Hua J. Sci. Eng.* **6**, 45–51 (2008).
 128. Lappan, U., Buchhammer, H.-M. & Lunkwitz, K. Surface modification of poly(tetrafluoroethylene) by plasma pretreatment and adsorption of polyelectrolytes. *Polymer (Guildf)*. **40**, 4087–4091 (1999).
 129. http://solutions.3mdeutschland.de/3MContentRetrievalAPI/BlobServlet?locale=de_DE&cmd=1269270773000&assetId=1180622237889&assetType=MMM_Image&blobAttribute=ImageFile. Abgerufen Oktober 2016
 130. Guo, C., Zuo, Y., Zhao, X., Zhao, J. & Xiong, J. Effects of surfactants on electrodeposition of nickel-carbon nanotubes composite coatings. *Surf. Coatings Technol.* **202**, 3385–3390 (2008).
 131. Gomes, A. & Da Silva Pereira, M. I. Pulsed electrodeposition of Zn in the presence of surfactants. *Electrochim. Acta* **51**, 1342–1350 (2006).
 132. McBreen, J. Voltammetric Studies of Electrodes in Contact with Ionomeric Membranes. *J.*

- Electrochem. Soc.* **132**, 1112–1116 (1985).
133. Paulus, U. A. *et al.* Fundamental investigation of catalyst utilization at the electrode/solid polymer electrolyte interface Part I . Development of a model system. *J. Electroanal. Chem.* **541**, 77–91 (2003).
 134. Z. Zhou, N. Tian, Z. Huang, D. Chen, S. S. Nanoparticle catalysts with high energy surfaces and enhanced activity synthesized by electrochemical method. *Faraday Discuss.* **140**, 81–92 (2008).
 135. Du, H.-Y. *et al.* High performance of catalysts supported by directly grown PTFE-free micro-porous CNT layer in a proton exchange membrane fuel cell. *J. Mater. Chem.* **21**, 2512 (2011).

VERÖFFENTLICHUNGEN

PAPERS

A. Egetenmeyer, M. Baumgärtner, D. Durneata, H. Natter, R. Hempelmann, I. Radev, V. Peinecke, *Galvanotechnik* 4/2016, 675-684

Ausgezeichnet mit dem Heinz-Leuze-Preis 2016

A. Egetenmeyer, M. Baumgärtner, T. Linckh, D. Durneata, H. Natter, R. Hempelmann, I. Radev & V. Peinecke, *Pulse electrodeposition of catalyst nanoparticles for application in PEM fuel cells*, Transactions of the Institute of Metal Finishing **95**, 9-19 (2017)

A. Egetenmeyer, I. Radev, D. Durneata, M. Baumgärtner, V. Peinecke, H. Natter & R. Hempelmann, *Pulse Electrodeposited Cathode Catalyst Layers for PEM Fuel Cells*, International Journal of Hydrogen Energy **42**, 13649-13660 (2017)

VORTRÄGE

A. Egetenmeyer, M. Baumgärtner, D. Durneata, H. Natter, R. Hempelmann, I. Radev, V. Peinecke, 7. Workshop Brennstoffzellen-Allianz, 06. Mai 2014 am Zentrum für Brennstoffzellentechnik in Duisburg

A. Egetenmeyer, M. Baumgärtner, D. Durneata, H. Natter, R. Hempelmann, I. Radev, V. Peinecke, ZVO-Oberflächentage 2015, 24. September 2015 in Berlin

A. Egetenmeyer, M. Baumgärtner, T. Linckh, D. Durneata, H. Natter, R. Hempelmann, I. Radev & V. Peinecke, 7th European Pulse Plating Seminar, 04. März 2016 in Baden bei Wien (Österreich)

A. Egetenmeyer, I. Radev, D. Durneata, M. Baumgärtner, V. Peinecke, H. Natter & R. Hempelmann, 21st World Hydrogen Energy Conference (WHEC) 2016, 13. Juni 2016 in Zaragoza (Spanien)