

Entwicklung von Katalysatoren für den Einsatz in der HT-PEM-Brennstoffzelle

Der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover

zur Erlangung des Grades

Doktor der Naturwissenschaften

Dr. rer. nat.

genehmigte Dissertation

von

Dipl.-Chem. Mirko Herrmann

geboren am 23.07.1977 in Wolfsburg

2010

Referent: Prof. Dr. Michael Wark
Korreferent: Prof. Dr. Jürgen Caro
Tag der Promotion: 13.07.2010

Veröffentlichungen über den Inhalt der Arbeit sind nur mit schriftlicher Genehmigung der Volkswagen AG zugelassen.

Die Ergebnisse, Meinungen und Schlüsse dieser Dissertation sind nicht notwendigerweise die der Volkswagen AG.

Zusammenfassung

Zurzeit sind die Leistungsdichten der Nieder-Temperatur-Polymer-Elektrolyt-Membran-Brennstoffzelle (NT-PEM-Brennstoffzelle) mit bis zu $1,0 \text{ W cm}^{-2}$ etwa doppelt so hoch wie bei der Hoch-Temperatur-Polymer-Elektrolyt-Membran-Brennstoffzelle (HT-PEM-Brennstoffzelle, bis zu $0,5 \text{ W cm}^{-2}$) der Firma Volkswagen. Durch den Einsatz von Legierungskatalysatoren sollen die Leistungsdichten und die Langzeitstabilitäten der HT-PEM-Brennstoffzelle verbessert werden. Der Anspruch besteht darin, dass die Leistungsdichte der HT-PEM-Brennstoffzelle konkurrenzfähig zur NT-Brennstoffzelle wird und zusätzlich ein maschinelles Herstellungsverfahren für die Elektroden zu finden. Von den vier untersuchten Herstellungsverfahren (Ziehvakuum, CCM (engl.: catalyst coated membrane), Siebdruck und Sprühverfahren) weist das Ziehvakuumverfahren in Punkto Reproduzierbarkeit der Leistungsdichte und Tauglichkeit für eine maschinelle Herstellung der Elektroden die besten Ergebnisse auf. Für die Leistungssteigerung der Brennstoffzelle werden die Einflüsse der Faktoren wie Aktivitätsänderung durch Verschiebung der Leerstellendichten des 5d-Orbitalbandes vom Platin, die Verschiebung des Sauerstoffreduktionspotentials und der Einfluss der Oberflächensammensetzung untersucht. Die Verschiebung der Leerstellendichte hat einen Einfluss auf die Platin-Platinabstände und je nach verwendetem Übergangsmetall in der Legierung führt dieses entweder zur Kompression oder zur Expansion der Platin-Platinabstände auf der Oberfläche. Von den möglichen Übergangsmetallen werden die Metalle Nickel, Cobalt, Ruthenium und Iridium ausgewählt. Die Legierungskatalysatoren mit einem Bestandteil von Iridium zeigen die höchsten Langzeitstabilitäten (Degradation von $0,22 \text{ mW cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$). Hingegen zeigen die Legierungskatalysatoren mit einem Anteil von Nickel und/oder Cobalt die höchsten Leistungsdichten ($0,71 \text{ W cm}^{-2}$). Die Oberflächensammensetzung des Katalysators PtNiCo 3:0,5:0,5 wird durch eine Behandlung mit den jeweiligen Salzen und Säuren der Metalle Ruthenium, Iridium, Gold und Platin verändert. Durch die Behandlung mit Iridium wird auf Kosten der Leistungsdichte die Langzeitstabilität erhöht, hingegen weist die Behandlung mit Platin (Hexachloroplatin(IV)säure) eine Zunahme der Leistungsdichte auf. Dabei zeigt der Katalysator PtNiCo-Pt bei einzelnen 10 cm^2 -Testzellen eine Leistungsdichte von $0,9 \text{ W cm}^{-2}$ (bei $0,6 \text{ V}$) und $1,19 \text{ W cm}^{-2}$ (bei $0,5 \text{ V}$) und bei einer 406 cm^2 -Zellfläche von $0,6 \text{ W cm}^{-2}$ (bei $0,6 \text{ V}$). Es wurden aus der Literatur noch keine vergleichbaren Leistungsdichten für eine HT-PEM-Brennstoffzelle mit den Reaktionsgasen Wasserstoff und Luft gefunden. Damit sind die erreichten Leistungsdichten weltweit die höchsten Leistungsdichten für eine HT-PEM-Brennstoffzelle. Die höchste Laufzeit einer 50 cm^2 -Zelle beträgt zurzeit etwa 5251 h und die einer 406 cm^2 -Zelle ca. 3900 h.

Schlagwörter: PEM, Brennstoffzelle, Katalysatoren

Abstract

Actually the power density of low temperature polymer electrolyte membrane fuel cell (LT-PEM Fuel Cell) is 1.0 W cm^{-2} that means round about the doubled rate of the high temperature polymer electrolyte membrane fuel cell (HT-PEM Fuel Cell, up to 0.5 W cm^{-2}) of the Volkswagen AG. Applying alloyed platinum catalysts the power density and long term stability of the HT-PEM Fuel Cell shall be improved. The goal is to achieve a power density competitive to the LT-PEM Fuel Cell and additionally to adopt an automatic manufacturing process for electrodes. Investigating four different manufacturing processes (doctor blade, CCM (catalyst coated membrane), screen processing and spray coat method) the doctor blade method shows the best results in reproducible power densities and adoptability to automatic manufacture processing for the electrodes. For increasing the power density of the fuel cells different factors like variation of activity by shifting the vacancy density of the platinum 5d orbital, the deferment of the oxygen reduction potential and the effect of surface composition are investigated. The shifting of vacancy density leads to different distances between the platinum atoms. Depending on the used transition metal a compression or expansion of the Pt-Pt-distance is resulting. In this work the transition metals Nickel, Cobalt, Ruthenium and Iridium are chosen. The alloy catalyst containing Iridium shows the highest long term stability (degradation of $0.22 \text{ mW cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$) whereas the alloy catalyst with Nickel and/or Cobalt demonstrates the best power density (0.71 W cm^{-2}). The surface composition of a PtNiCo catalyst with the ratio 3:0,5:0,5 is modified by wet treatment with the salts of the corresponding acids of Ruthenium, Iridium, Gold and Platinum. The treatment with the iridium salt results in better stability at the cost of power density while conditioning with platinum (hexachloroplatinum(IV)acid) lead to an increased power density. In some test cells with an active area of 10 cm^2 this catalyst peak out power densities up to 0.9 W cm^{-2} (at 0.6 V) and 1.19 W cm^{-2} (at 0.5 V) and in a test cell with an active area of 406 cm^2 up to 0.6 W cm^{-2} (at 0.6 V). Comparable power densities of a HT-PEM fuel cell driven with air and hydrogen are not known in literature meaning that these power densities are the best reported results worldwide. In this work the longest runtime of a test cell with an active area of 50 cm^2 was 5251 hours and of a test cell with an active area of 406 cm^2 3900 hours.

Keywords: PEM, fuel cell, catalyst

Danksagung

Diese Dissertation entstand in der Abteilung Brennstoffzellenforschung (K-EFAB/B) der Volkswagen AG am Standort Isenbüttel.

Für das außerordentliche Engagement und die unkomplizierten Problemlösungen bei der universitären Betreuung seitens der Leibniz Universität Hannover gilt mein besonderer Dank Herrn Professor Dr. Michael Wark und Herrn Professor Dr. Jürgen Caro. Des Weiteren möchte ich mich noch einmal besonders bei Herrn Professor Dr. Michael Wark und Herrn Professor Dr. Jürgen Caro für die hervorragenden fachlichen Anregungen und den zahlreichen konstruktiven Gesprächen bedanken. Dem Herrn Professor Dr. Hitzmann danke ich für das Interesse an meiner Arbeit.

Meinen Vorgesetzten Herrn Dr. Huslage und Herrn Dr. Seyfried möchte ich für die Möglichkeit danken, meine Dissertation bei der Volkswagen AG anfertigen zu können. Meinem Betreuer bei der Volkswagen AG Dr. Gerold Hübner möchte ich für den fachkundigen Beistand und die stets konstruktiven Gespräche danken. Für die stets gute und angenehme Arbeitsatmosphäre sowie die vielen fachlichen Diskussionen möchte ich mich bei meinen Bürokollegen Dr. Ulrich Mähr, Dr. Rouven Scheffler und Oliver Gröger bedanken und natürlich auch bei allen anderen Kollegen in der Abteilung K-EFAB, die direkt oder indirekt zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Herrn Dr. Andreas Huth möchte ich für die Hilfe und den fachlichen Diskussionen über die Impedanzspektroskopie danken. Mein besonderer Dank gilt Dr. Rouven Scheffler für die unkomplizierte Hilfsbereitschaft in Notfällen.

Bei Herrn Dr. Armin Feldhoff und Herrn Frank Steinbach möchte ich mich für die Hilfe bei Aufnahmen am Transmissionselektronenmikroskop und den zahlreichen Diskussionen bei der Auswertung von den XRD-, TEM- und EDX-Ergebnissen bedanken.

Ganz herzlich möchte ich mich bei meinen Eltern, meinem Bruder und meiner Schwägerin für ihre moralische und fachliche Unterstützung während meiner gesamten Promotionszeit bedanken, ohne diese Unterstützung hätte sich der Promotionsweg schwieriger gestaltet.

Mirko Herrmann

„Sitting before an open fire I have often dreamed of converting the stored-up energy of the coal into some form of energy even more useful to man than heat. We know that, theoretically at least, all of nature's forces are interconvertible; why should not the potential energy of coal be converted directly into electricity instead of into heat?"

William W. Jacques

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung.....	1
2 Grundlagen.....	5
2.1 Geschichte der Brennstoffzellen-Technologie	5
2.2 Aufbau und Funktionsweise der PEM-Brennstoffzelle	6
2.3 Thermodynamische und kinetische Grundlagen	8
2.3.1 Reaktionsmechanismus der Anodenseite	11
2.3.2 Reaktionsmechanismus der Kathodenseite	11
2.3.3 Bereiche der Strom-Spannungs-Kennlinie (SSK)	14
2.3.4 Einfluss der Leerstellen im d-Orbitalband.....	16
2.4 Polymer-Elektrolyt-Membran (PEM)	23
3 Experimentelles	25
3.1 Herstellung der MEA.....	25
3.1.1 Herstellung von Elektrodenmaterial.....	25
3.1.1.1 Siebdruckverfahren	28
3.1.1.2 Ziehrakelverfahren.....	28
3.1.1.3 Sprühverfahren.....	30
3.1.1.4 CCM-Verfahren	30
3.1.2 Präparation der PBI-Membran	31
3.1.3 Einstellung des Säure-Platinverhältnis	33
3.2 Analytische Methoden.....	34
3.2.1 Prüfstandsbetrieb.....	34
3.2.2 Prüfprogramme.....	36
3.2.2.1 Einfahrprogramm.....	37
3.2.2.2 Strom-Spannungs-Kennlinie (SSK)	40
3.2.2.3 Temperaturprogramm.....	41
3.2.2.4 Reinigungsprogramm 1	43
3.2.2.5 Reinigungsprogramm 2	48
3.2.2.6 Tafel	49
3.3 Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS).....	51
3.4 Transmissionselektronenmikroskopie	59
3.4.1 Hellfeld- und Dunkelfeldabbildung.....	62

3.4.2 Raster-Transmissionselektronenmikroskopie (STEM)	65
3.5 Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDXS)	65
3.6 Wellenlängendispersive Röntgenspektroskopie (WDX)	67
3.7 Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD)	68
3.8 Zyklovoltametrie (CV)	70
4 Ergebnisse und Diskussion.....	72
4.1 Vergleich der Herstellungsverfahren	72
4.2 Membran	78
4.3 Säure-Platinverhältnis	81
4.4 Katalysatoren	87
4.4.1 Auswahlkriterien für die Legierungskatalysatoren	87
4.4.2 Bewertung der Legierungskatalysatoren	91
4.5 Untersuchung der Katalysatoroberflächen	123
4.6 Symmetrie-Untersuchungen.....	140
4.7 Oberflächeneffekt.....	145
4.7.1 Zusammenhänge	145
4.7.2 Einfluss der Temperatur.....	148
4.7.2.1 Temperaturvariation im normalen Zellbetrieb.....	149
4.7.2.2 Temperaturvariation mit Stickstoffatmosphäre	155
4.7.3 Einfluss der Reinigungsspannung.....	159
4.7.4 Einfluss des Produktwassers	161
4.7.5 Ursache für den Oberflächeneffekt und den Reinigungseffekt.....	162
4.8 Stationärbetrieb	169
4.8.1 Ergebnisse des Langzeittests	169
4.8.2 Untersuchung einer stationärbetriebenen MEA.....	175
4.8.2.1 Untersuchung der Kathodenseite	176
4.8.2.2 Untersuchung der Anodenseite	180
4.8.2.3 Untersuchung der PBI-Membran	187
5 Zusammenfassung und Ausblick	195
Anhang	202
A Literaturverzeichnis.....	202
B Abkürzungen und Formelzeichen	214
C Abbildungsverzeichnis	218
D Tabellenverzeichnis	228

E Publikationen.....	230
F Lebenslauf	231
G Erklärung.....	233

1 Einleitung

Brennstoffzellen dienen dazu elektrische Energie zu erzeugen. Dabei wandeln die Brennstoffzellen die chemisch gespeicherte Energie des Treibstoffs wie Wasserstoff, Methanol, Ethanol oder Methan mit hoher Effizienz in elektrischen Strom und Wärme um. Je nach Brennstoffzellentyp und Belastung der Brennstoffzelle können Systemwirkungsgrade von bis zu 60 % erreicht werden^{[1][2]}. Daraus ergeben sich drei mögliche Anwendungsgebiete. Zum einen, eine mobile Anwendung in transportablen Geräten (z.B. Mobiltelefone, Laptops oder explosionsgeschützte Stromerzeuger). Zum anderen, als stationäre Anwendung in einem Blockheizkraftwerk, und zum Schluss in einer automotiven Anwendung als Lieferant von elektrischer Energie. Für eine Mobilisierung der Brennstoffzelle, muss diese mit einem Elektromotor gepaart werden und aufgrund des Wirkungsgrads des Elektromotors und der Leistungselektronik sinkt der Systemwirkungsgrad auf ca. 50 bis 55 % ab^{[3][4]}. Die Brennstoffzelle wäre aufgrund des hohen Systemwirkungsgrad für eine automotive Anwendung geeignet. Die Otto-Motoren weisen zum Vergleich Wirkungsgrade von etwa 30 bis 35 % und die Diesel-Motoren bis zu 43 % auf^[5]. Ein großes Problem für die automotive Brennstoffzelle ist die Herstellung von Wasserstoff. Der Wasserstoff ist kein Primärenergieträger und wird nicht wie fossile Brennstoffe (Erdöl und Kohle) einfach gefördert bzw. abgebaut, sondern der Wasserstoff muss extra hergestellt werden. Der Wasserstoff kann zum Beispiel über die Elektrolyse von Wasser oder auch durch Reformierung von organischen Energieträgern wie Erdgas oder Petrolether hergestellt werden. Momentan werden über 90 % des Wasserstoffs mit Hilfe der Reformierung hergestellt^[4]. Eine Elektrolyse ist nur sinnvoll, wenn der Strom aus erneuerbarer Energie von Wind-, Wasser- oder Solarkraft stammt. Eine Elektrolyse mit dem Strom von Kohlekraftwerken hätte einen extrem schlechten Wirkungsgrad zur Folge. Aufgrund des schlechten Wirkungsgrads der Kohlekraftwerke (30 bis 45 %^[6]) würde der Gesamtwirkungsgrad der Brennstoffzelle auf etwa 15 bis 20 % absinken. Wird bei den Verbrennungsmotoren der Wirkungsgrad auf die reine Fortbewegung bezogen, weisen die Verbrennungsmotoren den gleichen Gesamtwirkungsgrad auf^[7]. In Punkto Effizienz hätte die Brennstoffzelle in diesem Fall keinen merklichen Vorteil gegenüber dem Verbrennungsmotor. Der entscheidende Vorteil einer Brennstoffzelle ist ein schadstofffreier Betrieb des Fahrzeugs vor Ort. Die Schadstoffe könnten so zentral an einer Stelle erzeugt und entsorgt werden. Dieser Vorteil wird mit steigender Weltbevölkerung immer wichtiger. Hochrechnungen ergeben, dass die Weltbevölkerung im Jahre 2050 die Marke von 8 bis 9 Milliarden Menschen erreicht^{[8][9]}. Mit der Weltbevölkerung steigt auch der Bedarf von Pkws an. Die Flucht aus den ländlichen Ge-

bieten in die Städte brachte in der heutigen Zeit schon sogenannte Mega-Citys mit mindestens 10 Millionen Einwohnern hervor. In diesen Mega-Citys ist die Umweltbelastung durch Autoabgase extrem hoch (starke Smogbildung). Im Gegensatz zu einer kontinuierlichen Fahrt, z.B. auf der Landstraße oder Autobahn, kommt es in Städten aufgrund der vielen Kreuzungen zu häufigem Anfahren und Abbremsen der Kraftfahrzeuge. Beim Anfahren erzeugt ein Verbrennungsmotor hohe Emissionen von Kohlenmonoxid, unverbrannten Kohlenwasserstoffen und kleinen Kohlenstoffpartikeln. In Punkto Umweltbelastung sind die Elektrofahrzeuge (mit Brennstoffzelle oder Batterie) im Vorteil. Hier kann die Brennstoffzelle zu einer Entlastung der Umwelt in diesen Städten führen, selbst wenn der Wasserstoff mit dem Strom von Kohlekraftwerke hergestellt wird, da es hier zu einer Verlagerung der Umweltbelastung kommt. Ein Wachstum der Weltbevölkerung erhöht nicht nur den Bedarf von Kraftfahrzeugen, sondern auch den Verbrauch von primären Energieträgern (Öl, Kohle, Erdgas und Holz) und elektrischer Energie. Hier liegt ein weiterer Vorteil einer Brennstoffzelle. Wird nicht nur die elektrische Energie der Brennstoffzelle, sondern zusätzlich die entstehende Wärmeenergie genutzt, werden Gesamtwirkungsgrade von über 90 % erreicht. Blockheizkraftwerke können natürlich auch effizient mit Verbrennungsmotoren gebaut werden. Das „LichtBlick-ZuhauseKraftwerk“ erzielt, mit einem Gas-Verbrennungsmotor der Firma Volkswagen, einen Gesamtwirkungsgrad bis zu 92 %^[10]. Die Nutzung der entstehenden Wärmeenergie durch Dezentralisierung der Kraftwerke erhöht den Nutzungsgrad des primären Energieträgers und spart somit Ressourcen und CO₂-Emissionen ein. Die Verwendung des Gas-Verbrennungsmotors, mit einer maximalen elektrischen Leistung von 20 kW, ist für ein Einfamilienhaus zu überdimensioniert. Diesen Bereich würden die Brennstoffzellen besser abdecken. Ein Blockheizkraftwerk mit einer Brennstoffzelle kann modular auf die gewünschte Leistung angepasst werden. Die Versorgung von Wasserstoff für die Brennstoffzellenblockheizkraftwerke kann über die Reformierung von Erdgas stattfinden. Dies hat zwei Vorteile, zum einen die Verfügbarkeit von Erdgas bei Einfamilienhäusern, zum anderen ist Erdgas viel einfacher zu handhaben als Wasserstoff.

Für eine automotive und stationäre Anwendung hat die HT-PEM-Brennstoffzelle gegenüber der NT-PEM-Brennstoffzelle (< 100 °C) den Vorteil der höheren Betriebstemperatur (120 bis 200 °C). Die höhere Temperatur hat folgende Vorteile:

- Mit steigender Temperatur verbessert sich die Wärmeabgabe an die Umgebungsluft. Dadurch können kleinere Kühlflächen eingesetzt werden, was das Gewicht und den Platzbedarf reduziert.
- Die höhere Temperatur der Abwärme ist für den Stationärbetrieb besser geeignet,

das Brauch- und Heizungswasser kann höher erwärmt werden

- Aufgrund der Betriebstemperatur von 160 °C könnte mit der Abwärme zusätzlich mechanische Energie mit einem Stirlingmotor (Wirkungsgrad von max. 32 %) erzeugt werden. Diese Bewegungsenergie kann genutzt werden, um entweder die Luft über einen Luftverdichter in den Brennstoffzellenstapel zu transportieren oder elektrische Energie über einen Generator zu erzeugen.
- Mit zunehmender Temperatur steigt die katalytische Aktivität.
- Beim Betrieb der Brennstoffzelle über dem Kondensationspunkt fällt das Produktwasser gasförmig an und kann besser aus der Reaktionszone abtransportiert werden.
- Die Toleranz gegenüber Verunreinigungen wie Kohlenmonoxid, Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxid nimmt mit steigender Temperatur zu. Das Katalysatorgift Kohlenmonoxid wird verstärkt bei der Reformierung gebildet^{[11]-[13]}.

In kommerziellen PEM-Brennstoffzellen (NT- und HT-Brennstoffzelle) werden auf Kohlenstoff geträgerte Platinkatalysatoren verwendet^{[2][14]}. Platin ist ein teures und seltenes Edelmetall. Bei steigender Nachfrage wäre aufgrund der Seltenheit des Platins ein schneller Anstieg des Platinkurses zu erwarten. Um konkurrenzfähig gegen bestehende Antriebe wie z.B. Verbrennungsmotoren zu sein, muss der Platingehalt reduziert werden, ohne Leistung einzubüßen. Die Platinkatalysatoren müssen so verändert werden, dass die Aktivität und Leistungsdichte (W cm^{-2}) erhöht wird. Eine Verbesserung der Leistungsdichte würde die Platinkosten senken und zusätzlich das Fahrzeugsystemgewicht reduzieren. Aus diesem Grunde werden verschiedene Legierungskatalysatoren für die HT-Brennstoffzelle in dieser Arbeit untersucht. Die Legierungskatalysatoren sind auf Kohlenstoff geträgerte Metallpartikeln. Die Metallpartikel sind Legierungen bestehend aus Platin und einem oder mehreren Übergangsmetallen (z.B. Nickel, Cobalt, Eisen oder Kupfer).

Die HT-PEM-Brennstoffzelle hat gegenüber der NT-Technologie zwei Nachteile. Erstens sind die Leistungsdichten von $0,2 \text{ W cm}^{-2}$ der phosphorsauren Brennstoffzellen PAFC (Elektroden sind in Phosphorsäure getaucht) noch deutlich unter der Leistungsdichte von $1,0 \text{ W cm}^{-2}$ der NT-Brennstoffzellen^[15]. Die HT-PEM-Technologie (Elektroden sind mit Phosphorsäure benetzt) der Volkswagen AG weist zurzeit eine Leistungsdichte von $0,5 \text{ W cm}^{-2}$ auf^[11]. Zweitens sind die Leistungsdichten der phosphorsauren Brennstoffzellen bei tieferen Temperaturen unter 80 °C für eine automotiv Anwendung noch zu gering. Die Ursache dafür liegt in der

niedrigen Sauerstofflöslichkeit und der Flutung von den Elektroden durch die hygroskopischen Eigenschaften der Phosphorsäure.

Damit die Leistung der HT-PEM-Technologie überhaupt mit der NT-Technologie mithalten kann, muss zuerst die Leistungsdichte der HT-PEM-Brennstoffzelle verbessert werden. Die Hauptaufgabe besteht darin, Katalysatoren zu entwickeln, die die Leistungsdichte der phosphorsauren Brennstoffzelle erhöht, um etwa an das Leistungsniveau der NT-Technologie heranzukommen. Als Nebenaufgabe wird auf die Langzeitstabilität der einzelnen Katalysatoren eingegangen. Da die Leistungsdichte der Volkswagen HT-PEM-Technologie nur etwa die Hälfte der Leistungsdichte von der NT-PEM-Brennstoffzelle beträgt, hat die Leistungssteigerung gegenüber dem Problem bei tieferen Temperaturen Priorität.

2 Grundlagen

Dieses Kapitel gibt einen Überblick über die Funktionsweise der Hoch-Temperatur-Polymer-Elektrolyt-Membran-Brennstoffzelle (HT-PEM-Brennstoffzelle). Dabei wird auf den prinzipiellen Aufbau der PEM-Brennstoffzelle, die allgemeine Funktionsweise und thermodynamischen, kinetischen Grundlagen eingegangen. Zuerst folgt ein kurzer, geschichtlicher Abriss über die Brennstoffzelle.

2.1 Geschichte der Brennstoffzellen-Technologie

Im Jahre 1801 entdeckte Johann Wilhelm Ritter, dass sich nach der Elektrolyse von angesäuertem Wasser an den Elektroden ein Potential ausbildet^[16]. 37 Jahre später im Jahr 1838 macht Sir William Grove dieselbe Beobachtung und untersucht diesen Sachverhalt genauer. Grove stellt fest, dass der abgeschiedene Wasserstoff und Sauerstoff auf der Platinoberfläche unter Erzeugung elektrischer Energie wieder miteinander reagiert^[16]. 1842 konstruierte Grove eine Batterie (Grove'sches Element) aus mehreren elektrochemischen Zellen. Weitere wesentliche Fortschritte bleiben jedoch aus. Im Jahre 1884 philosophierte Wilhelm Ostwald in seiner Veröffentlichung „Die wissenschaftliche Elektrochemie der Gegenwart und die technische der Zukunft“^{[16][17]} darüber, dass es das Ziel sein müsste, Kohlenstoff mit Sauerstoff so reagieren zu lassen, dass dabei gleich elektrische Energie entsteht. Dies setzte William Jacques 1896 um^{[2][16][18]}. Dabei wird der Kohlenstoff als Elektrode in eine Kaliumhydroxid-Schmelze getaucht und Sauerstoff in die Schmelze eingeblasen. Ein Platintiegel dient sowohl als Gefäß als auch als Elektrode. Bei der Reaktion entsteht Kaliumcarbonat was zur Degradation der Leistung führt. Erst im Jahre 1932 gelingt Francis Bacon mit der Entwicklung der alkalischen Brennstoffzelle der Durchbruch^[2]. Die alkalische Brennstoffzelle fand in der Raumfahrt die erste kommerzielle Anwendung. Auch die alkalische Brennstoffzelle hat Probleme mit der Carbonatbildung in der Kaliumhydroxidlösung. Die Reaktionsgase müssen bei diesem Brennstoffzellentyp sehr rein sein. Die hohe Reinheit der Reaktionsgase wirkt sich auf die Betriebskosten aus. Aus diesem Grunde beginnt Ende der 60iger Jahre die NASA mit der Entwicklung von Polymer-Elektrolyt-Membran-Brennstoffzellen (PEM-Brennstoffzelle). Für die PEM-Brennstoffzelle wird die Nafion®-Membran entwickelt. Ab den 90igern Jahre kommt mit der Entwicklung der PBI-Membran ein zweiter PEM-Brennstoffzellentyp hinzu^[19]. Da mit der PBI-Membran über 100 °C gearbeitet werden kann,

werden diese zwei Brennstoffzellentypen in Nieder-Temperatur-Polymer-Elektrolyt-Membran-Brennstoffzelle (NT-PEM-Brennstoffzelle) mit Betriebstemperatur unter 100 °C und Hoch-Temperatur-Polymer-Elektrolyt-Membran-Brennstoffzelle (HT-PEM-Brennstoffzelle) mit Betriebstemperatur über 100 °C eingeteilt. Zurzeit gibt es sechs erwähnenswerte Brennstoffzellentypen. Dazu zählen die Alkalische Brennstoffzelle (AFC), die Polymer-Elektrolyt-Membran Brennstoffzelle (PEMFC), die Direkt Methanol-Brennstoffzelle (DMFC), die phosphorsaure Brennstoffzelle (PAFC), die Schmelzcarbonat-Brennstoffzelle (MCFC) und die Festoxid-Brennstoffzelle (SOFC)^[2]. Für diese Arbeit ist nur der PEM-Brennstoffzellentyp von Bedeutung, deswegen wird im Weiteren nur noch auf die PEM-Brennstoffzelle eingegangen.

2.2 Aufbau und Funktionsweise der PEM-Brennstoffzelle

Im prinzipiellen Aufbau der Membran-Elektroden-Einheit kurz MEA (engl.: membrane electrode assembly) unterscheiden sich die beiden PEM-Brennstoffzellentypen nicht voneinander. Der schematische Aufbau der Brennstoffzelle ist in der Abbildung 1 dargestellt (oberes Bild). Die Brennstoffzelle besteht aus zwei Stromabnehmerplatten mit integriertem Flussfeld (siehe Abbildung 19) für die Reaktionsgase Wasserstoff und Luft bzw. Sauerstoff und einer MEA^{[20][21]}. Die MEA ist ein Verbund von zwei Elektroden mit einer Polymer-Membran. Bei der NT-Technologie wird eine sulfonierte Nafion®-Membran oder deren Derivate und bei der HT-Technologie in der Regel eine Polybenzimidazol-Membran (PBI-Membran) verwendet. Die Polymer-Membran liegt zwischen den Elektroden (Anode und Kathode). Die Elektroden bestehen aus einem gasdurchlässigen Trägermaterial, einer sogenannten GDL (engl.: gas diffusion layer)^{[22]-[25]}, auf dem das Katalysatormaterial aufgetragen ist. Die GDL hat zum einen die Aufgabe die Membran mechanisch zu stützen, zum anderen den elektrischen Strom von den reaktiven Zonen zu den Stromabnehmerplatten zuleiten und die Reaktionsgase zu verteilen. Die verwendete GDL wird durch Karbonisierung von PAN-Gewebe (PAN: Polyacrylnitril) hergestellt^[26]. Die Karbonisierung des PAN-Gewebes wird nur partiell durchgeführt um eine gewisse Stabilität des Gewebes zu erhalten. Für eine bessere elektrische Kontaktierung und für das Wassermanagement in der MEA gibt es GDLs mit einer zusätzlichen Schicht, der sogenannten mikroporösen Schicht MPL (engl.: microporous layer). Diese funktionale Schicht wird über ein Rakelverfahren auf die GDL aufgetragen und besteht im größten Teil aus Kohlenstoff, welches mit Zusätzen wie Polytetrafluorethan (PTFE) und Bindermaterial versetzt ist. Über den PTFE-Gehalt wird die Hydrophilie der MPL eingestellt. Diese MPL kann dafür sorgen, das Produktwasser schneller abzuführen oder

stärker zurückzuhalten. Im Falle der HT-Technologie ist es wichtig die Phosphorsäure der MEA zurück zuhalten. Das untere Bild zeigt einen Ausschnitt (REM-Aufnahme) einer realen MEA. Die PBI-Membran liegt in der Mitte der Aufnahme. An der PBI-Membran liegt das Katalysatormaterial (heller Bereich) der beiden Elektrodenseiten. Nach dem Katalysatormaterial folgen die MPL und anschließend das karbonisierte PAN-Gewebe.

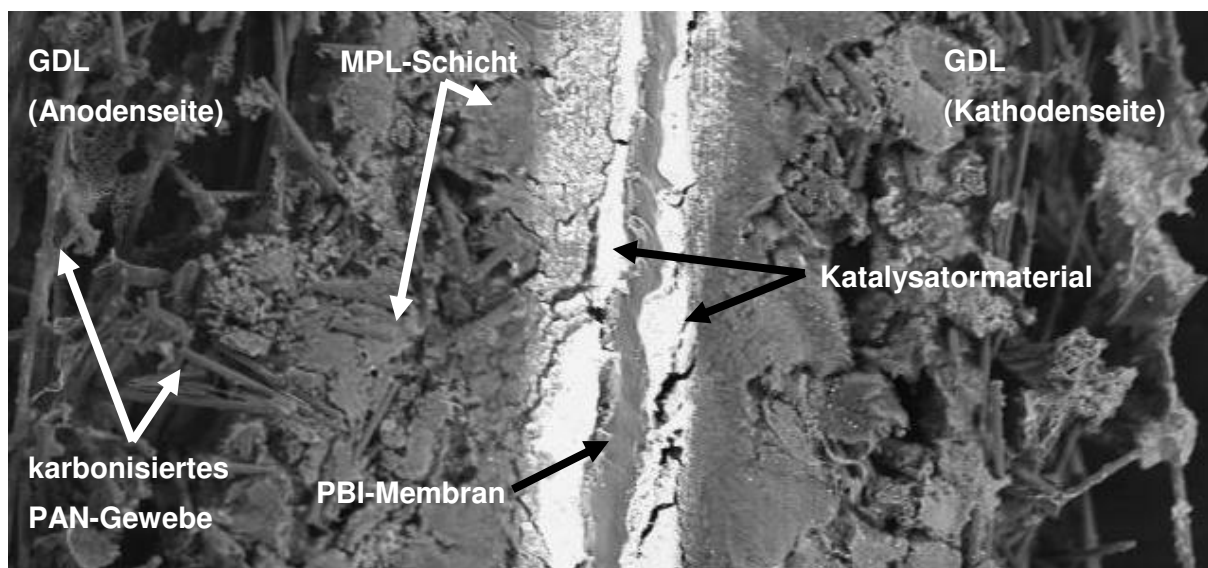
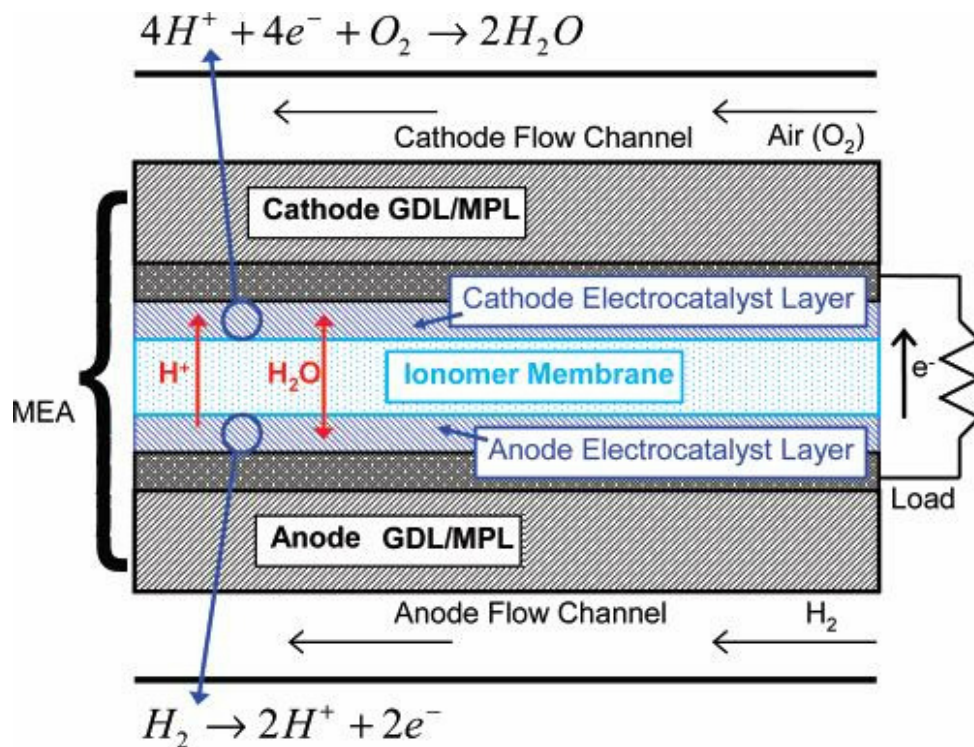


Abbildung 1: Schematischer Aufbau und Funktionsweise einer PEM-Brennstoffzelle (obere Darstellung)^[21]. Im unteren Bild ist ein Ausschnitt einer realen MEA dargestellt (REM-Aufnahme).

Das Prinzip der PEM-Brennstoffzelle funktioniert folgendermaßen. Auf der Anodenseite wird der Wasserstoff zugeführt. Dieser adsorbiert zuerst als Molekül auf der Katalysatoroberfläche und anschließend wird die H-H-Bindung aufgebrochen (Tafel-Reaktion^[1]).



Das adsorbierte Wasserstoffatom wird ionisiert und hydratisiert (Volmer-Reaktion^[1]).



Die so erzeugten Protonen wandern aufgrund eines Konzentrationsgefälles und durch das elektrische Feld durch die Membran auf die Kathodenseite. Auf der Kathodenseite wird Sauerstoff (in reiner Form oder als Luftsauerstoff) zugeführt. Dort reagieren die Protonen in einer komplizierten Reaktion mit dem adsorbierten Sauerstoff auf der Katalysatoroberfläche zu Wasser ab.



Die Gesamtreaktion liefert bei einer NT-Brennstoffzelle einer maximalen Spannung von 1,23 V und bei einer HT-Brennstoffzelle eine Spannung von 1,18 V^[2]. Die Differenz kommt dadurch zustande, da bei HT-Brennstoffzelle das Produktwasser gasförmig anfällt (ausführlicher im Kapitel 2.3).

2.3 Thermodynamische und kinetische Grundlagen

In der Chemie kommt es zu irreversiblen und reversiblen Reaktionsprozessen. Dabei kommt es drauf an, ob der Reaktionsprozess freiwillig oder nicht freiwillig abläuft. Laufen die Reaktionsprozesse freiwillig ab, entsteht bei der Reaktion Wärme (exergonisch Reaktion), die in der Regel an die Umgebung abgegeben wird. Bei einer nicht freiwilligen Reaktion wird Wärmeenergie für die Reaktion erforderlich (endergonisch Reaktion). Diesen Zusammenhang beschreibt die Freie Enthalpie G aus dem Zweiten Hauptsatz der Thermodynamik. Bei einer Reaktion kommt es vom Anfangszustand zum Endzustand zu Zustandsänderungen. Die Freie Enthalpie G (Gibb'schen Freien Reaktionsenthalpie) für Zustandsänderungen der

Reaktionsenthalpie ΔH_R und der Reaktionsentropie ΔS_R wird beschrieben mit (T ist die Temperatur):

$$\Delta G_R = \Delta H_R - T \cdot \Delta S_R \quad (2.4)$$

Bei der Freien Enthalpie G sind Temperatur und Druck konstant.

- $\Delta G < 0$: exergonisch Reaktion, die Reaktion läuft freiwillig ab
- $\Delta G = 0$: Gleichgewicht
- $\Delta G > 0$: endergonisch Reaktion, die Reaktion läuft nicht freiwillig ab

Die Nutzarbeit für die Brennstoffzelle wird durch die Änderung der Gibb'schen Freien Reaktionsenthalpie angegeben. Für eine Brennstoffzelle mit Wasserstoff und Sauerstoff werden die Bildungsenthalpien ΔH^0 der Elemente (Wasserstoff und Sauerstoff) verwendet. Die Bildungsenthalpien ΔH^0 sind für Wasserstoff und Sauerstoff definitionsgemäß Null^{[1][2]}.

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0 \quad (2.5)$$

Für eine reversible Zellspannung des Standardpotentials E_0 ergibt für eine minimale Abwärme Q der Ausdruck^{[1][2]}:

$$\Delta G = - z F E_0 \quad (2.6)$$

Mit dieser Formel kann theoretisch die maximale Zellspannung, die sogenannte thermoneutrale Zellspannung E_{th} , einer Brennstoffzelle berechnet werden (z ist die Anzahl der benötigten Elektronen pro Formelumsatz und F ist die Faraday-Konstante). Dazu wird die Gibb'sche Freie Enthalpie gleich der Reaktionsenthalpie H gesetzt. Für die Reaktion von Wasserstoff mit Sauerstoff zu Wasser ergeben sich zwei maximale Zellspannungen. Der Grund hierfür liegt beim Aggregatzustand des Produktwassers. Das Produktwasser kann in der Brennstoffzelle entweder flüssig oder auch gasförmig anfallen. Bei den NT-Brennstoffzellen fällt bei einer Temperatur bis 80 °C das Produktwasser flüssig an. Aufgrund der höheren Betriebstemperaturen bis 200 °C fällt das Produktwasser in den HT-Brennstoffzellen gasförmig an. Für flüssiges Produktwasser wird der Brennwert H_0 -285,83 kJ mol⁻¹ (früher: oberer Heizwert)

und für gasförmiges Produktwasser der Heizwert H_u -241,82 kJ mol⁻¹ (früher: unterer Heizwert) verwendet.

$$H_o = -\Delta H^0 = -z F E_{th} \Rightarrow E_{th} = 1,48 V \quad (2.7)$$

$$H_u = -z F E_{th} \Rightarrow E_{th} = 1,25 V \quad (2.8)$$

Die Formel (2.6) wird mit der Formel (2.5) gleichgesetzt und nach dem Standardpotentials E_0 aufgelöst.

$$E_0 = -\frac{\Delta G^0}{z F} = -\frac{\Delta H^0 - T \Delta S_0}{z F} \quad (2.9)$$

In realen Brennstoffzellen nimmt der Einfluss der Bewegungsenergie von Molekülen und Atomen mit abnehmender Teilchenanzahl zu. Bei der Reaktion von Wasserstoff mit Sauerstoff reagieren formal gesehen (Knallgasreaktion) zwei Wasserstoffmoleküle mit einem Sauerstoffmolekül zu zwei Wassermolekülen. Die Teilchenanzahl nimmt von drei auf zwei Moleküle ab, was eine Abnahme der Reaktionsentropie zur Folge hat. Aus diesem Grund wird die Formel (2.6) nach (2.9) umgestellt. Durch die zusätzliche Betrachtung der Reaktionsentropie ergeben sich folgende Werte für die Standardspannung E_0 des flüssigen und gasförmigen Aggregatzustands ($T = 298,15$ K):

$$E_0 = -\frac{\Delta H^0 - T \Delta S_0}{z F} = -\frac{-285,83 \text{ kJ mol}^{-1} + 48,12 \text{ kJ mol}^{-1}}{2 \cdot 96485 \text{ C mol}^{-1}} = 1,23 V \quad (\text{flüssig}) \quad (2.10)$$

$$E_0 = -\frac{\Delta H^0 - T \Delta S_0}{z F} = -\frac{-241,82 \text{ kJ mol}^{-1} + 13,24 \text{ kJ mol}^{-1}}{2 \cdot 96485 \text{ C mol}^{-1}} = 1,18 V \quad (\text{gasförmig}) \quad (2.11)$$

Werden die Wirkungsgrade auf die jeweiligen thermoneutralen Zellspannungen E_{th} bezogen, kann die NT-Technologie einen maximalen thermodynamischen Wirkungsgrad η_{th} von 83,0 % und die HT-Technologie von 94,5 % erreichen^[2].

$$\eta_{th} = \frac{\Delta G^0}{\Delta H^0} \quad (2.12)$$

2.3.1 Reaktionsmechanismus der Anodenseite

Ein möglicher Reaktionsweg ist mit der Tafel- und Volmer-Reaktion aus Kapitel 2.2 beschrieben. Ein zweiter möglicher Reaktionsweg wird von Heyrovsky vorgeschlagen^[1]. Bei diesem Reaktionsweg reagiert der adsorbierte Wasserstoff als Molekül ab. Dabei oxidiert zuerst nur ein Wasserstoffatom, das andere bleibt auf der Oberfläche adsorbiert. Dieser Reaktionsweg wird als Heyrovsky-Reaktion bezeichnet.



Das verbleibende adsorbierte Wasserstoffatom reagiert nach der Volmer-Reaktion ab. Daher wird der gesamte Mechanismus als Volmer-Heyrovsky-Mechanismus bezeichnet^[1]. Giorgi et al.^[27] haben sich mit Mechanismen ausführlicher auseinander gesetzt. Die Untersuchungen zeigen Unterschiede beim verwendeten Katalysator auf. Bei einem reinen auf Kohlenstoff geträgerten Platinkatalysatoren (Pt) liegt der Mechanismus von Tafel-Volmer vor. Bei einem Platin-Ruthenium-Katalysator (PtRu) hingegen verläuft die Reaktion über den Volmer-Heyrovsky-Mechanismus ab^[27]. In dieser Arbeit werden sowohl reine Platinkatalysatoren als auch Legierungskatalysatoren wie z.B. Platin-Ruthenium-Katalysatoren verwendet. Wie in den späteren Kapiteln 4.6 und 4.8 ausführlicher diskutiert wird, zeigen die unterschiedlichen Mechanismen auf die Leistungsdichte der Brennstoffzelle keinen sichtbaren Einfluss.

2.3.2 Reaktionsmechanismus der Kathodenseite

Der Mechanismus auf der Kathodenseite ist im Vergleich zur Anode sehr viel komplexer. Diese Komplexität ist in der Abbildung 2 schematisch dargestellt^[28]. Die Sauerstoffreduktionsreaktion ORR (engl.: oxygen reduction reaction) kann über zwei Mechanismen ablaufen. Zum einen über den 4-Elektrodenmechanismus (direkte Reaktion) und zum anderen über eine Folge von zweimal dem 2-Elektronenmechanismus (indirekte Reaktion)^{[1][29]}.

Reaktionsgleichung des 4-Elektrodenmechanismus:



Reaktionsgleichung des zweimal folgenden 2-Elektronenmechanismus:

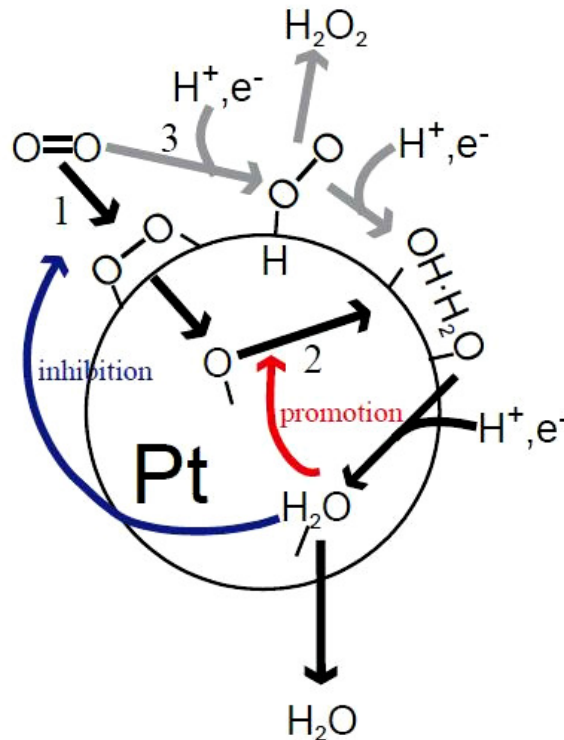


Abbildung 2: Schematische Darstellung von Reaktionswegen für die Sauerstoffreduktionsreaktion (ORR)^[28]. Die Zahlen 1 und 2 geben den Verlauf des Dissoziativen Mechanismus und die 3 den Verlauf des Assoziativen Mechanismus wieder.

Zusätzlich zu den zwei Mechanismen gibt es noch drei Modelle wie das Sauerstoffmolekül auf der Platinoberfläche adsorbieren kann. Nach Griffit adsorbieren beide Sauerstoffatome des Moleküls auf einem Metallatom M (siehe Abbildung 3)^{[1][30][31]}.

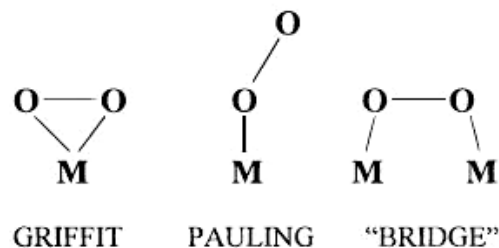


Abbildung 3: Modelle der Sauerstoffadsorption auf der Katalysatoroberfläche^{[30][31]}.

Ein weiteres Modell nach Pauling zeigt eine endständige Adsorption (Winkel 120°) des Sauerstoffmoleküls über ein Sauerstoffatom auf der Metalloberfläche^{[1][30][31]}. Als letztes Modell wird eine Brückenbindung des Sauerstoffmoleküls vorgeschlagen, welches jeweils über einen Sauerstoff an verschiedene Metallatome adsorbiert.

Zusätzlich zu der Fülle an Reaktionswegen und Mechanismen kommen die Nebenreaktionen durch das Produktwasser hinzu, welche auf der Katalysatoroberfläche wieder dissoziieren^{[32]-[37]}.

Grundlegend daraus gibt es zwei wichtige Mechanismen. Zum einen den Dissoziativen Mechanismus und zum anderen den Assoziativen Mechanismus^{[34][35][38][39]}. Der Unterschied zwischen diesen Mechanismen besteht darin, dass beim Dissoziativen Mechanismus das Sauerstoffmolekül bei der Adsorption auf der Oberfläche in zwei adsorbierte Sauerstoffatome dissoziiert. Beim Assoziativen Mechanismus dissoziiert das Sauerstoffmolekül nicht.

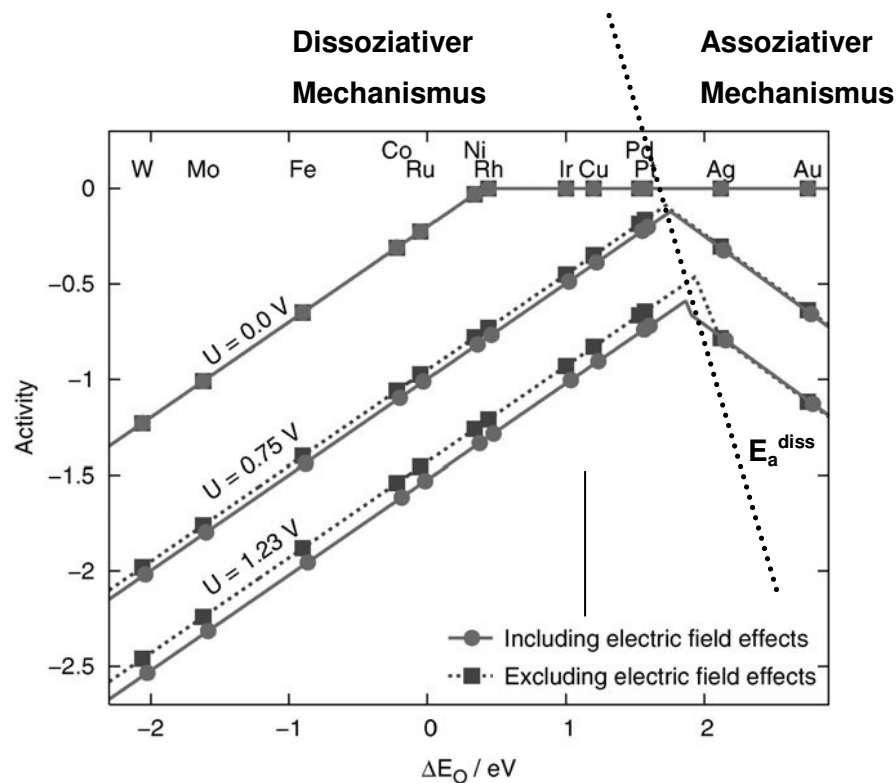


Abbildung 4: Trends der Aktivität als Funktion der Sauerstoffbindungsenergie für die Potentiale 0,0, 0,75 und 1,23 V. Die Trends werden einmal mit und einmal ohne elektrische Feldeffekte dargestellt^{[38][39]}.

Der Zusammenhang zwischen der Aktivität und der Sauerstoffbindungsenergie ΔE_O ist mit Hilfe der Dichtefunktionalrechnung für verschiedene Zellspannungen in der Abbildung 4 dargestellt^{[38][39]}. Die Dissoziationsenergie E_a^{diss} für das Sauerstoffmolekül trennt die beiden Me-

chanismen. Aus den Dichtefunktionalrechnungen von Nørskov et al.^{[38][39]} geht eine Abhängigkeit von der Zellspannung und vom verwendeten Katalysator hervor. Der Trend zeigt, dass die ORR bei einer Legierung mit Silber und Gold eher über den Assoziativen Mechanismus ablaufen sollte. Der Grund hierfür sollte in der chemischen Widerstandsfähigkeit von Silber und Gold gegenüber dem Sauerstoff liegen. Die anderen Metalle reagieren leichter mit Sauerstoff (Metalloxidbildung) und neigen mehr zum Dissoziativen Mechanismus^[39]. Des Weiteren geht aus den Dichtefunktionalrechnungen hervor, dass je nach Bedeckungsgrad der Platinoberfläche über einer Zellspannung von 0,8 V der Assoziative Mechanismus überwiegt. Die beiden Mechanismen sollten jedoch in einer realen Brennstoffzelle parallel ablaufen. Da sich beim Assoziativen Mechanismus das Sauerstoffmolekül nicht spaltet, kann sich hierbei als Nebenprodukt das Radikal $\bullet\text{OOH}$ bis hin zum Wasserstoffperoxid H_2O_2 bilden. Das Wasserstoffperoxid wurde mit Hilfe der Rotierenden Ring-Scheibenelektrode nachgewiesen.

Bei höheren Zellspannungen sollte der Assoziative Mechanismus an Bedeutung gewinnen. Bis auf die Strom-Spannungs-Kennlinien werden die Untersuchungen für die Arbeit bei 0,6 V durchgeführt. Nach der Dichtefunktionalrechnung von Nørskov sollte für die verwendeten Katalysatoren der Dissoziative Mechanismus vorliegen.

2.3.3 Bereiche der Strom-Spannungs-Kennlinie (SSK)

Die Abbildung 5 zeigt eine Strom-Spannungs-Kennlinie (SSK) einer Brennstoffzelle. Dargestellt sind die einzelnen Verluste einer Brennstoffzelle^{[1][3][40][41]}. Darin sind zuerst die thermoneutrale Zellspannung E_{th} und das Standardpotential E_0 aufgetragen, diese sind im Kapitel 2.3 näher beschrieben. Das Standardpotential E_0 gilt für einen idealen Zustand in der Brennstoffzelle. In einer realen Brennstoffzelle weicht die maximale Spannung von dem Standardpotential ab. Diese Spannung wird als Leerlaufspannung U_0 (engl.: open circuit voltage OCV) oder als sogenannte Nernstspannung E_N bezeichnet^{[1][3][40][41]}. Die Nernstspannung reduziert das Standardpotential durch Abweichungen von den Standardbedingungen durch die Berücksichtigung von Prozessgrößen wie Druck p und Temperatur T (allgemeine Gaskonstante R).

$$E_N = E_0 - \frac{R T}{z F} \cdot \sum v_i \cdot \ln\left(\frac{p_i}{p_0}\right) \quad (2.17)$$

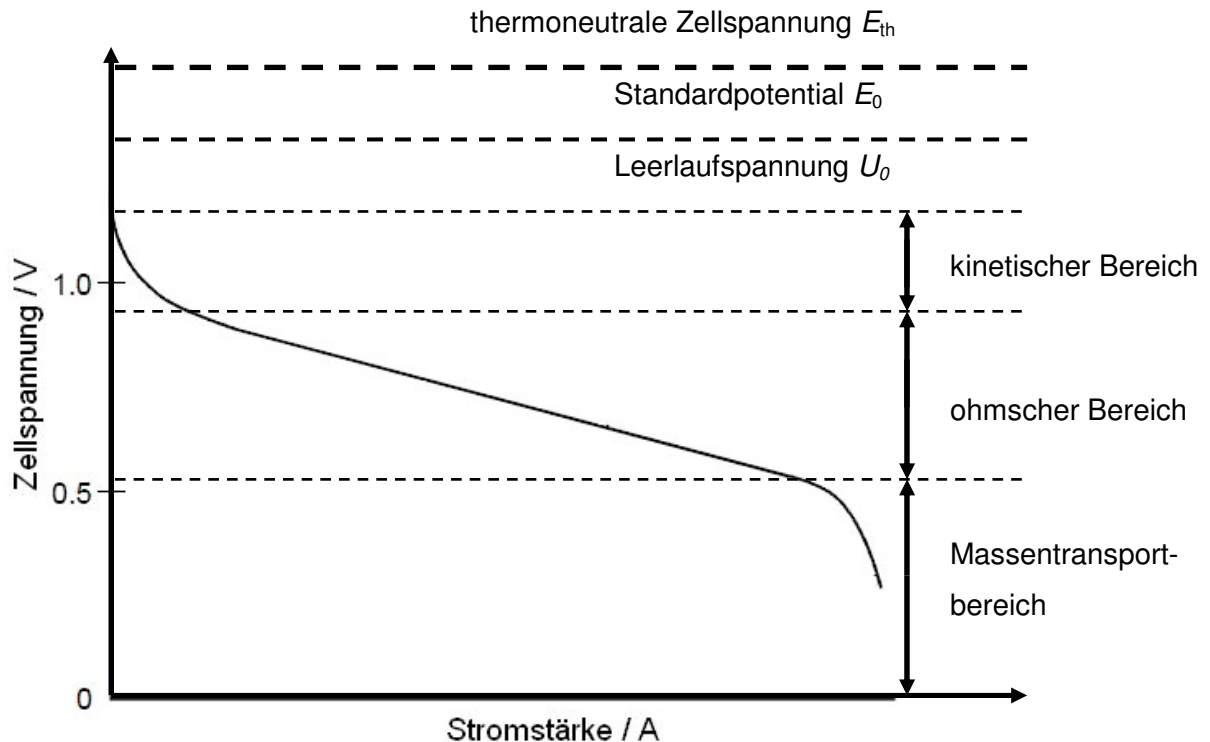


Abbildung 5: Strom-Spannungs-Kennlinie (SSK) einer Brennstoffzelle.

Die resultierende Spannung der Brennstoffzelle ist die Leerlaufspannung U_0 oder Nernstspannung. Der Bereich zwischen der Leerlaufspannung und der Spannung 0 V wird in kinetischer Bereich, ohmscher Bereich und Massentransportbereich eingeteilt.

Im kinetischen Bereich treten Aktivierungsüberspannungen (η_A) (auch als bezeichnet als Durchtrittsüberspannung) auf. Wird die Brennstoffzelle mit Reaktionsgasen beschickt, adsorbieren die Reaktanten zuerst auf der Katalysatoroberfläche und es erfolgt ein geringer Umsatz. Dabei bildet sich die Leerlaufspannung aus und des Weiteren bildet sich mit Hilfe des Elektrolyten an der geladenen Katalysatoroberfläche (positiv aufgeladene Elektrode Anode und negativ aufgeladene Elektrode Kathode) eine elektrolytische Doppelschicht^[1]. Die gebildete Phasengrenze zwischen Elektrode und Elektrolyt ist ein Grund für die Aktivierungsüberspannungen. Hinzu kommt noch der Einfluss von Mischpotentialen, die durch die Diffusion der Reaktionsgase auf die jeweiligen anderen Reaktionsseiten entstehen^[42]. Gelangt zum Beispiel Wasserstoff auf die Kathodenseite, wird dieser dort oxidiert. Es bildet sich ein Mischpotential aus, was eine Herabsetzung der Leerlaufspannung oder auch Ruhespannung zur Folge hat.

Im ohmschen Bereich treten Widerstandsüberspannungen (η_w) in der Zelle auf. Die Verluste entstehen durch ohmsche Widerstände in der Brennstoffzelle. Dazu zählen die Widerstände von den Gasdiffusionsschichten, den Stromabnehmerplatten, der Flussfeldern und dem elektrischen Widerstand des Elektrolyten, sowie die resultierende Kontaktwiderstände zwischen den einzelnen Bauteilen.

Im letzten Bereich, dem Massentransportbereich, treten Diffusionsüberspannungen (η_D) auf. Diese lassen sich durch unzureichende Transportprozesse bei hohen Stromdichten erklären. Der Transport der Reaktionsgase (Wasserstoff und Sauerstoff) zur Reaktionszone bzw. der Abtransport der Produkte wie Produktwasser und Stickstoff (angereichert aus der Luft) aus der Reaktionszone laufen zu langsam ab und bewirken dadurch eine starke Abnahme der Zellspannung. Die Zellspannung wird durch die unzureichenden Transportprozesse limitiert.

2.3.4 Einfluss der Leerstellen im d-Orbitalband

Durchgeführte Dichtefunktionalrechnungen zeigen, dass die elektronischen Eigenschaften einer Katalysatoroberfläche durch Änderung der Atomabstände beträchtlich modifiziert werden können^{[43]-[48]}. Die Übergangsmetallatome verändern die Leerstellendichte des d-Orbitalband im Platinkristallgitter. Die Leerstellendichte des d-Orbitalbands kann dabei je nach Übergangsmetall erhöht oder verringert werden^{[49][50]}. Es kommt zu einer Verschiebung des d-Bandzentrums vom Platin. Die Veränderung der energetischen Lage des d-Bandzentrums wirkt sich auf die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Oberfläche aus. Die Geometrie des Oberflächengitters beeinflusst die Bindungsstärke der Adsorbaten (siehe Abbildung 7). Die Abstände der Platinatome auf der Katalysatoroberfläche kann je nach verwendetem Übergangsmetall komprimiert oder expandiert werden. Die Abbildung 6 zeigt die Kompression und Expansion der Platinatomabstände auf der Oberfläche. Das Platin liegt als Monolagen auf einem reinen Metallkern vor.

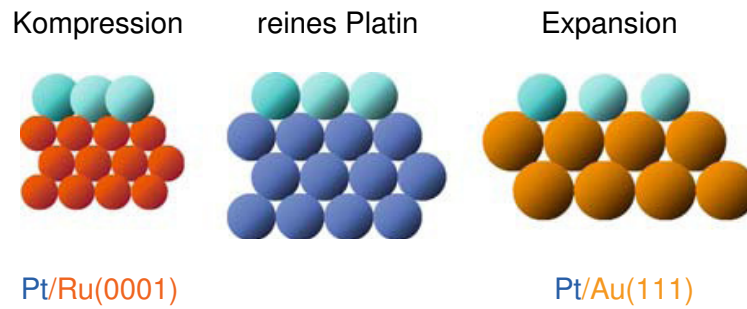


Abbildung 6: Schematische Darstellung der Kompression (links) und Expansion (rechts) einer Monolage Platin auf reinen Übergangsmetall (pseudomorphe Monoschicht)^[43] (eigene Darstellung).

Die Abbildung 7 zeigt die Änderung der Platinabstände von verschiedenen Platin-Übergangsmetalllegierungen. Die meisten der dargestellten Übergangsmetalle verringern die Pt-Pt-Abstände und führen zu einer Kompression der Oberfläche. Die positive Änderung der Adsorptionsenergie beschreibt eine Abnahme und die negative Änderung eine Zunahme der Bindungsstärke von CO auf der Platinoberfläche.

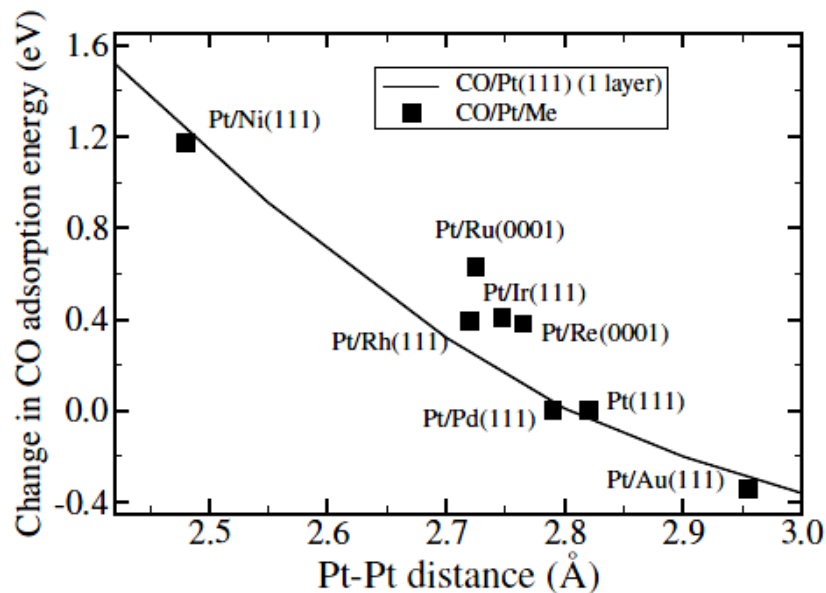


Abbildung 7: Errechnete Änderung der Adsorptionsenergien von Kohlenmonoxid (CO) auf einer Pt(111)-Fläche als Funktion der Pt-Pt-Abstände^[49].

Bei der Adsorption von Sauerstoff auf der Platinoberfläche bilden die bindenden 2π -Orbitale des Sauerstoffmoleküls eine Bindung zur Platinoberfläche aus. Dazu wird Elektronendichte von 2π -Orbitalen des Sauerstoffmoleküls auf das $5d_{z^2}$ -Orbital des Platins abgegeben (sogenannte π -Hinbindung). Über das $5d_{yz}$ -Orbital des Platins findet eine Rückbindung zum antibindenden Orbital $2\pi^*$ vom Sauerstoff statt^{[50][51]}. Hierbei wird Elektronendichte vom Platin zum Sauerstoff zurückgeführt. Die Rückbindung hat einen Einfluss auf die Bindung vom Sauerstoff zum Platin, diese kann die Bindung schwächen oder verstärken (siehe Abbildung 8). Mit steigender Anzahl der Leerstellen wird die Hinbindung größer und die Adsorption von Sauerstoffmolekülen nimmt zu. Im Gegenzug wird die Rückbindung immer schwächer, was dann zu einer Abnahme der Aktivität führt.

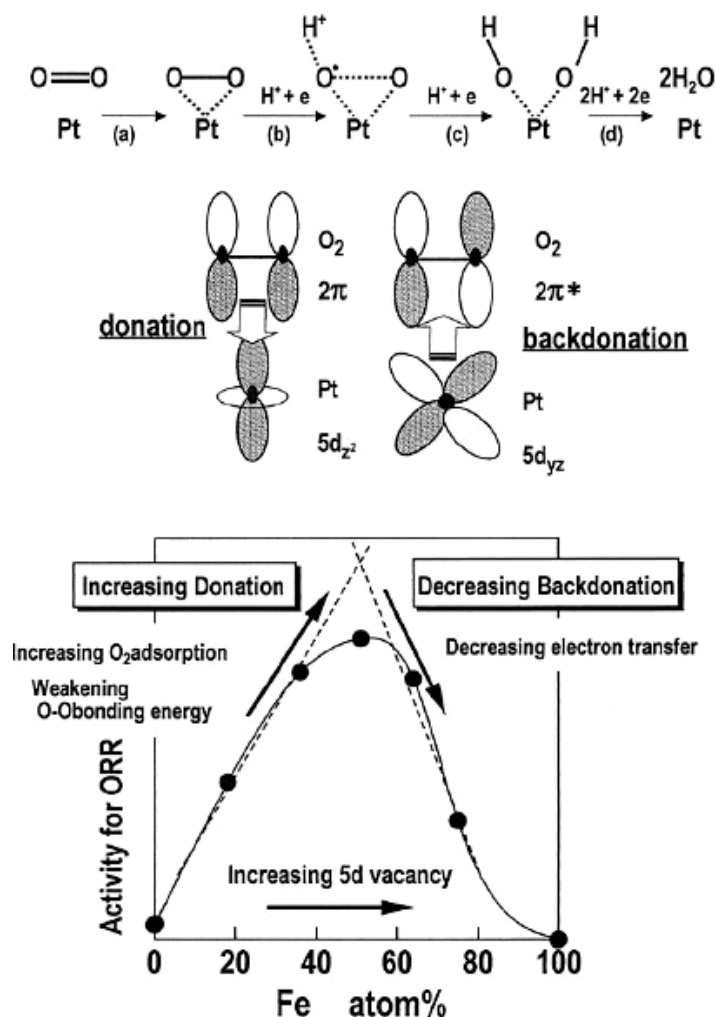


Abbildung 8: Einfluss der Leerstellen des 5d-Orbitalbands auf die Hin- und Rückbindung des Sauerstoffmoleküls auf der Oberfläche^[50].

Die Addition von Ni, Co und Fe (30 bis 50 Atom-%) zum Platin erhöht die Anzahl der 5d Leerstellen auf der Oberfläche. Die Erhöhung der 5d Leerstellen führt dazu, dass die Hinbindung vom Sauerstoff zur Oberfläche stärker ausgebildet wird. Dies erhöht zum einen die Adsorption von Sauerstoff auf der Oberfläche und zum anderen wird die O-O Bindung gelockert. Adsorbieren die Sauerstoffmoleküle zu stark auf der Oberfläche, kommt es zur Bildung von Metalloxiden. Dies hat eine Abnahme der Aktivität bzw. der Stromdichte zur Folge. Mit der Erhöhung des Übergangsmetallanteils von Ni, Co und Fe nimmt der Platinanteil folglich ab. Da die ORR hauptsächlich am Platin abläuft, muss folglich auch die Aktivität mit sinkendem Platinanteil abnehmen.

Das Zusammenspiel von Hin- und Rückbindung ist abhängig von dem verwendeten Übergangsmetall in der Legierung. Exemplarisch ist dieses Verhalten in Abbildung 9 für die Übergangsmetalle Nickel, Eisen und Cobalt dargestellt^[50]. Das Maximum der kinetischen Stromdichte (j_k) ist bei jedem Übergangsmetall verschieden. Die Pt-Fe-Legierung weist das Maximum bei einem Eisenanteil von ca. 50% Atom-% auf. Bei der Pt-Ni-Legierung verschiebt sich das Maximum zu einem geringerem Übergangsmetallanteil (Nickelanteil: 30% Atom-%).

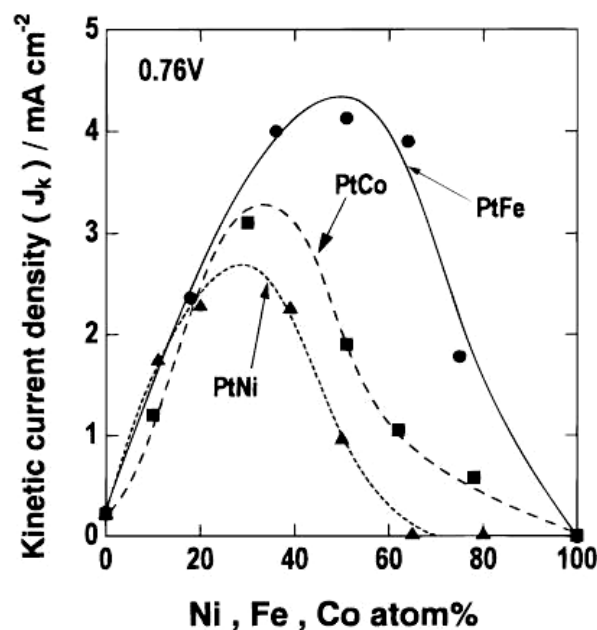


Abbildung 9: Kinetische Stromdichte j_k als Funktion des Übergangsmetallanteils für die ORR bei 0,76 V^[50].

Für eine maximale Stromdichte nimmt der Übergangsmetallanteil vom Nickel über Cobalt bis zum Eisen zu. Dies könnte mit den 3d Orbitalen von den Metallen (Ni: 3d⁸, Co: 3d⁷ und Fe: 3d⁶) zusammenhängen. Die Metalle Ni, Co und Fe entziehen dem Platin Elektronendichte.

Ein Bestreben dieser Metalle wäre die Ausbildung der vollen $3d^{10}$ -Schale. Das Nickel benötigt nur zwei Elektronen für eine volle 3d-Schale, deswegen sollte Nickel die größere Affinität zur Aufnahme von Elektronen aufweisen. Das Cobalt benötigt drei Elektronen und das Eisen vier Elektronen für die volle Schale. Die unterschiedliche Affinität der Metalle könnte dafür Verantwortlich sein, dass sich die maximale Aktivität mit dem Metallanteil verschiebt.

Aus der Betrachtung der ORR kann auf drei mögliche limitierende Reaktionsschritte geschlossen werden. Diese limitierenden Reaktionsschritte sind zum einen der Abbau von O_{ads}^{-II} und OH_{ads}^{-I} auf der Oberfläche, die Dissoziation von O_2 und die Protonierung vom adsorbierten O_2 ^[46]. Für eine gute Performance des Katalysators muss eine gute Balance zwischen Aktivierungsenergie der O_2 -Dissoziation und Aktivierungsenergie der OH-Bildung^{[52]-[55]} bestehen. In Abbildung 10 ist der Zusammenhang zwischen O_2 -Dissoziation, OH-Bildung und kinetische Stromdichte dargestellt. Die Messungen wurden an pseudomorphe Monoschichten durchgeführt^{[43][54]}.

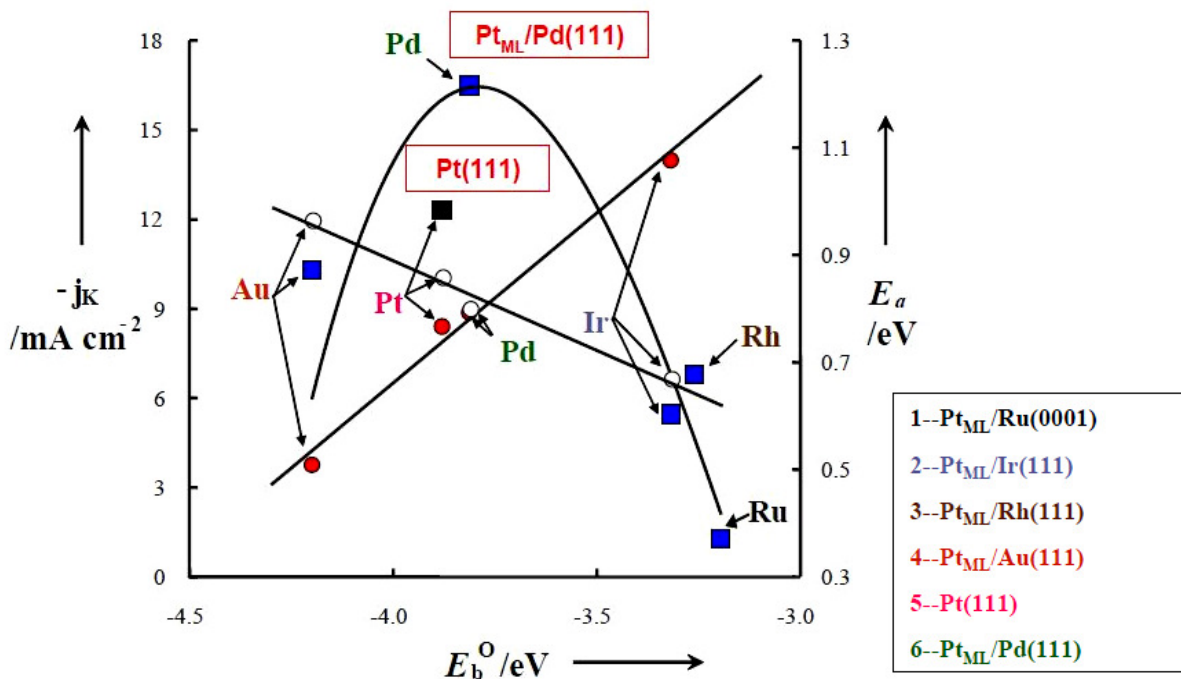


Abbildung 10: Kinetische Stromdichte j_k (Quadrat) bei 0,8 V für die O_2 -Reduktion und die Aktivierungsenergien für O_2 -Dissoziation und OH-Bildung (volle Kreise) als Funktion der errechneten Bindungsenergien von atomarem Sauerstoff E_b^O (leere Kreise) auf der Oberfläche^{[53][55]}.

Auf eine pseudomorphe Monolage (ML) wie Platin auf Gold ($\text{Pt}_{\text{ML}}/\text{Au}(111)$) bindet atomarer Sauerstoff stärker als bei reinem Platin. Aufgrund der Expansion der Oberfläche fördert Gold bei $\text{Pt}_{\text{ML}}/\text{Au}(111)$ die Bindungsbrechung des Sauerstoffmoleküls, dies geht jedoch auf Kosten der Protonierung des atomaren Sauerstoffs zu OH, OOH, H_2O und H_2O_2 . Eine langsame Protonierung von $\text{O}_{\text{ads}}^{-II}$ und $\text{OH}_{\text{ads}}^{-I}$ führt zu einer stärkere Bedeckung der Oberfläche durch $\text{O}_{\text{ads}}^{-II}$ und $\text{OH}_{\text{ads}}^{-I}$.



Dies behindert eine weitere Adsorption von Sauerstoff auf der Oberfläche^{[52][56]}. Bei $\text{Pt}_{\text{ML}}/\text{Ru}$, $\text{Pt}_{\text{ML}}/\text{Rh}$ und $\text{Pt}_{\text{ML}}/\text{Ir}$ bindet atomarer Sauerstoff weniger stark auf der Oberfläche als auf Platin. Aufgrund der Kompression der Oberfläche wird das adsorbierte Sauerstoffmolekül nicht so stark gespannt, was die Bindungsbrechung des Sauerstoffs entgegenwirkt. Im Gegenzug wird die Protonierung der Sauerstoffspezies verbessert^{[52][56]}. Der Balanceakt besteht darin, die Aktivierungsenergie für die O_2 -Dissoziation zu senken, ohne dabei die Aktivierungsenergie der OH-Bildung zu erhöhen. Die höchste kinetische Stromdichte j_k zeigt der Katalysator $\text{Pt}_{\text{ML}}/\text{Pd}(111)$. Im Gegensatz zu den anderen Katalysatoren ist beim $\text{Pt}_{\text{ML}}/\text{Pd}(111)$ die Balance zwischen Bindungsbrechung und OH-Bildung am besten ausgeglichen. Die Bildung von H_2O_2 ist bei $\text{Pt}_{\text{ML}}/\text{Ru}(0001)$ und $\text{Pt}_{\text{ML}}/\text{Ir}(111)$ höher als bei den anderen Pt_{ML} . Ein Palladium- oder $\text{Pt}_{\text{ML}}/\text{Palladium}$ -Katalysator ist für die HT-Brennstoffzelle nicht geeignet. In der heißen Phosphorsäure sind diese Katalysatoren nicht beständig. Die Stromdichten der Testzellen degradierten innerhalb 2 h um ca. 50 bis 70 %. Die Testzellen können mit der hohen Degradation nicht auf ihr Maximum eingefahren werden. Bei einer Platin-Palladiumlegierung (PtPd 3:1) sollte sich wie bei den PtNiCo Katalysatoren die Kern-Schalen-Partikeln ausbilden, was die Metallpartikel wiederum stabilisiert. Wegen der schlechten Leistungsdichte von 0,18 bis 0,25 W cm^{-2} und der extrem hohen Degradation der verwendeten Palladiumkatalysatoren wurden Platin-Palladium-Katalysatoren für die phosphorsaure Brennstoffzelle nicht weiter fokussiert.

In den oberen Metalllagen kann die Bildung von Mischpotentialen aufgrund der verschiedenen Metalle problematisch werden. Eine Platinlegierung mit unedleren Metallen (z.B. Nickel, Cobalt, Kupfer oder Eisen) würde das Standardauflösungspotential von Platin herabsetzen^[57] und die Auflösung des Platins an der Oberfläche begünstigen. Aufgrund der niedrigeren

Standardauflösungspotentiale der unedleren Metalle werden hauptsächlich diese am Anfang aufgelöst. Es bildet sich ein Kern/Schalen-Modell aus^{[43][58]-[63]}. Durch Verwendung von edleren Metallen wie Au würde das Standardauflösungspotential 1,18 V vom Platin in Richtung 1,5 V des Goldes verschoben (Standardauflösungspotentiale für reine Metalle bei pH 0^{[64][65]}). Die Anhebung des Standardauflösungspotentials durch Au stabilisiert den Katalysator^{[66]-[70]}. In der Abbildung 11 ist das Verhalten des Mischpotentials zwischen Kupfer und Platin dargestellt^[57]. Die Abnahme des Kupferanteils in den Metallagen führt zu einer positiven Verschiebung des Auflösungspotentials E_{critical} von Kupfer hin zum Platin^{[57][71]}.

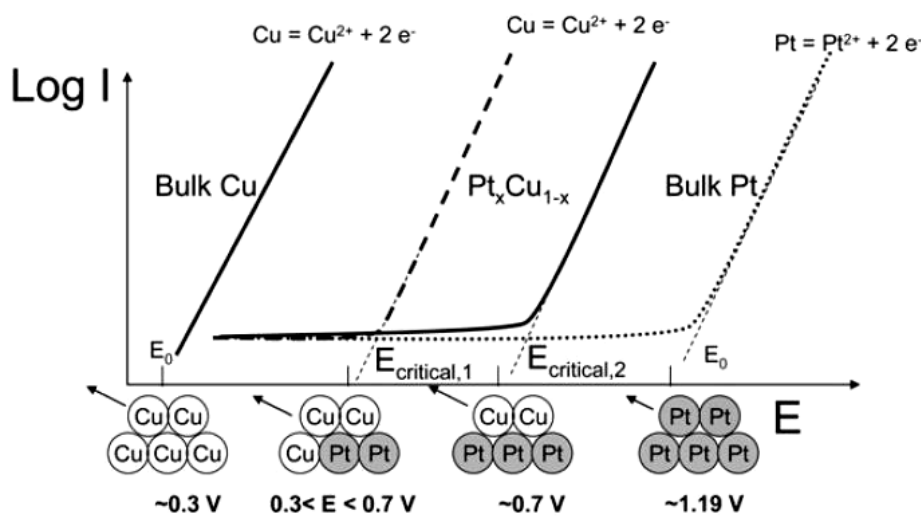


Abbildung 11: Abhängigkeit der Oberflächenzusammensetzung (Kupfer zu Platin) gegenüber dem kritischen Standardauflösungspotential von Kupfer^[57].

2.4 Polymer-Elektrolyt-Membran (PEM)

Die verwendete Polymer-Elektrolyt-Membran (PEM) der HT-PEM-Brennstoffzelle besteht aus einer Polybenzimidazol-Membran kurz PBI-Membran^{[11][12][72]-[74]}. Dieser Membrantyp wird in dieser Arbeit, bis auf Referenzmessungen, durchgehend verwendet. Der Schwerpunkt der Arbeit liegt bei den Katalysatoren, deswegen wird zum Verständnis die PBI-Membran nur in groben Zügen erklärt. Detaillierte Informationen finden sich zu dem Thema in der Arbeit von Scheffler^[75] und in der Literatur^{[11][12][72]-[74]} wieder. Das Polybenzimidazol wird aus den Edukten 3,3'-Diaminobenzidin-Tetrahydrochlorid und Isophthalsäure dargestellt (siehe Abbildung 12).

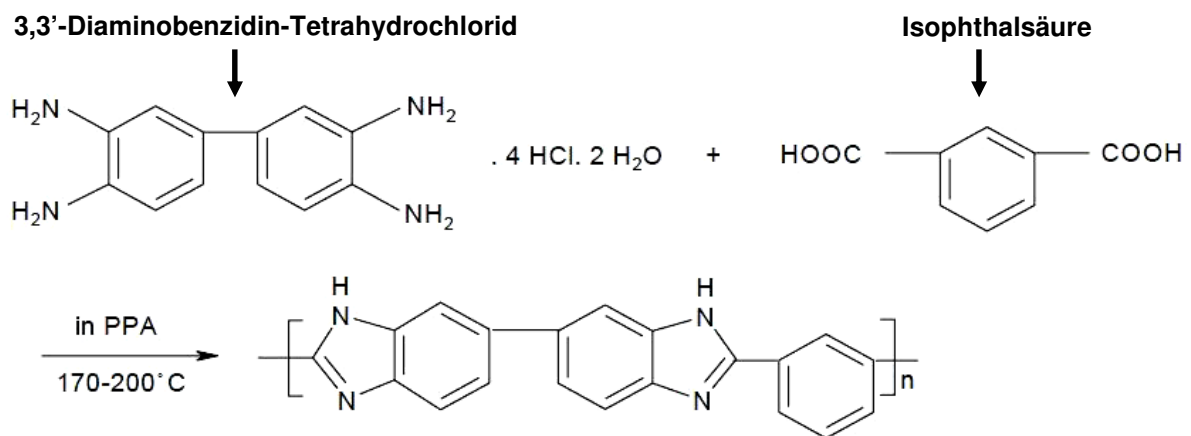


Abbildung 12: Schematische Darstellung der Synthese von PBI^[76].

Um eine Protonleitfähigkeit zu generieren, wird die PBI-Folie mit Phosphorsäure imprägniert (siehe Kapitel 3.1.2). Dabei liegt die Phosphorsäure im Überschuss vor (ca. 740 Phosphorsäuremoleküle pro PBI-Einheit). Die basischen Stickstoffgruppen des PBI sollten so vollständig mit der Phosphorsäure abreagiert sein. In der Abbildung 13 ist schematisch die Protonleitung dargestellt. Im PBI- H_3PO_4 -System findet die Protonleitung über eine Kombination vom Grotthus-Mechanismus (Proton-Hopping) und vom Vehikelmehanismus (Diffusion) statt^{[12][15][73]}. Der Grotthus-Mechanismus (Proton-Hopping) dominiert^{[12][15][73]}.

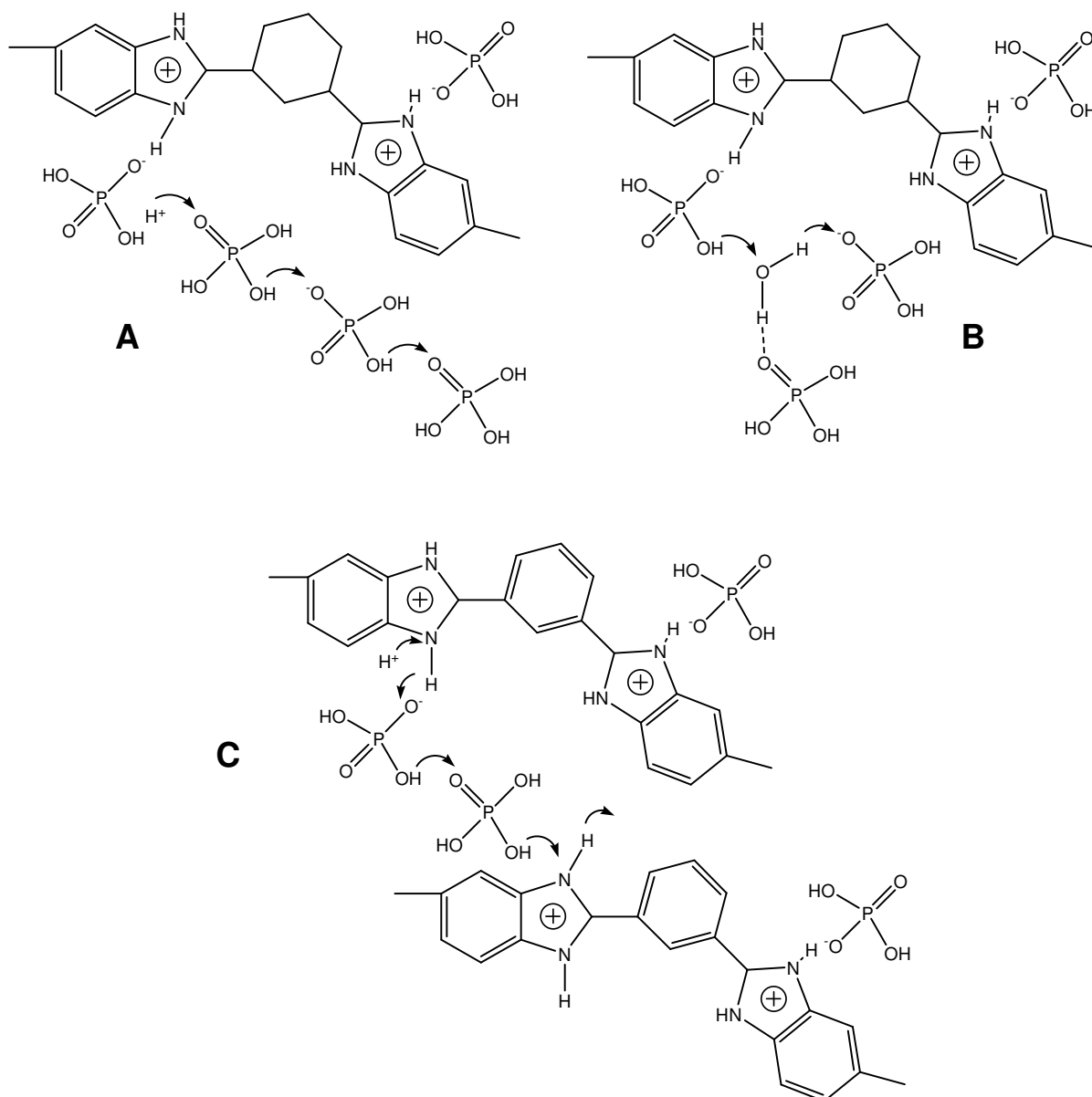


Abbildung 13: Schematische Darstellung der Protonenleitung im PBI- H_3PO_4 -System über verschiedene Hopping-Pfade. Hopping-Pfad A: Protonenleitung entlang der Phosphorsäuremoleküle/Phosphatanion. B: Protonenleitung entlang von Phosphorsäure und Wasser. C: Protonenleitung entlang der Phosphorsäuremoleküle und der Benzimidazolringe^[75].

Die dargestellte Protonenleitung in Abbildung 13 zeigt drei mögliche Hopping-Pfade, die zu einer Protonenleitung führen. Mit A ist der Protonentransport über die Phosphorsäuremoleküle bzw. Dihydrogenphosphat-Ion (H_2PO_4^-) gekennzeichnet. Der Hopping-Pfad B zeigt den Protonentransport entlang von Wasser- und Phosphorsäuremolekülen. Der letzte Protonentransport findet über die Phosphorsäuremoleküle und die Benzimidazolringe statt. Dieser ist mit C gekennzeichnet^{[12][15][73]}.

3 Experimentelles

3.1 Herstellung der MEA

Die MEA (engl.: membrane electrode assembly) besteht aus zwei Elektroden, der Anode und der Kathode, und einer mit Phosphorsäure imprägnierte Polybenzimidazol-Membran (PBI-Membran).

3.1.1 Herstellung von Elektrodenmaterial

Als Basis der Elektroden wird eine Gasdiffusionsschicht GDL^{[22][77]} (engl.: gas diffusion layer) mit einer aufgeprägten Mikroporöschicht MPL verwendet. Diese GDL hat die Aufgabe die Membran mechanisch zu stützen, die Reaktionsgase zu verteilen und einen elektrischen Kontakt zwischen Katalysatormaterial und Flussfeld herzustellen. Die MPL besitzt einen Polytetrafluorethylenanteil (PTFE-Anteil) von 20 Gew.-%, diese PTFE-Schicht fungiert als eine Sperrschicht für Wasser und Phosphorsäure. Die GDL mit MPL wird mit Katalysatormaterial beschichtet. Dazu gibt es eine Vielzahl an Beschichtungsverfahren wie das Siebdruck-, das Ziehrakel- oder das Sprühverfahren für die GDL, sowie ein CCM-Verfahren (engl.: catalyst coated membrane), bei dem das Katalysatormaterial direkt auf die Membran beschichtet wird. Die Herstellung der Elektrodenpaste und der Katalysatorschicht ist mit den Patenten DE102004024844A1^[78] und DE102004024845A1^[79] durch die Volkswagen AG geschützt.

Für das Siebdruck- und Ziehrakelverfahren wird die Elektrodenpaste aus vier Komponenten hergestellt (siehe Tabelle 1).

Tabelle 1: Übersicht der Pastenkomponenten

Pastenkomponente	relativer Wert / Gew.-%
Katalysatorpulver	100
PBI-Lösung	2,36 bis 3,26
DMAc	277,77 bis 555,55
Porenbildner	46,11 bis 66,11

Die Masse des Katalysators wird als Fixpunkt gewählt. Die anderen drei Komponenten werden relativ zu diesen 100 % Katalysatormasse berechnet. Eine Übersicht der verwendeten Katalysatorpulver ist in Tabelle 2 aufgeführt. Die Metalle (Pt = Platin, Pd = Palladium, Ru = Ruthenium, Ir = Iridium, Co = Cobalt und Ni = Nickel) mit den zugehörigen Massenanteilen und Atomverhältnissen sind den jeweiligen Katalysatornamen zugeteilt. Das Atomverhältnis gibt das molare bzw. atomare Verhältnis von Platin zu einem oder zwei Metallen wieder. Die PBI-Lösung wird aus festem PBI-Pulver und einem Lösemittel wie N,N-Dimethylacetamid (DMAc) hergestellt. Die fertige PBI-Lösung hat einen PBI-Gehalt von 5 %. Für eine pastenförmige Suspension der Feststoffe wird, ebenfalls wie bei der PBI-Lösung, das DMAc (N,N-Dimethylacetamid) verwendet. Die Menge des Suspensionsmittels ist abhängig von dem verwendeten Katalysatorpulver. Die Viskosität der Paste schwankt aufgrund der unterschiedlichen Beladung und Dichte der Katalysatoren. Als Porenbildner wird ein leicht zersetzliches Salz wie Ammoniumoxalat, Ammoniumcarbonat oder Ammoniumnitrat eingesetzt, welches bei höheren Temperaturen nahezu rückstandslos in gasförmige Bestandteile zerfällt. Zum Beispiel zerfällt das Ammoniumcarbonat $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ab einer Temperatur von ca. 60 °C^[51] in die Bestandteile Ammoniak (NH_3), Wasser (H_2O) und Kohlendioxid (CO_2).

Tabelle 2: Übersicht der verschiedenen Katalysatorentypen

Katalysatorname	Metall	Massenanteil / %	Atomverhältnis Pt : X : Y
Standardkatalysator Pt	Pt	54,5	
	Pd	38,1	
PtRu 3:1	Pt	54,9	3 : 1
	Ru	9,5	
PtNiCo 3:0,5:0,5	Pt	54,3	3 : 0,5 : 0,5
	Co	3,7	
	Ni	3,4	

PtCo 3:1	Pt	46,8	3 : 1
	Co	4,9	
PtIr 3:1	Pt	44,6	3 : 1
	Ir	13,2	
Pt-HT	Pt	61,6	
PtRuIr 3:0,5:0,5	Pt	45	3 : 0,5 : 0,5
	Ru	3,7	
	Ir	7,1	
PtNiCo 2:1:1	Pt	48,2	2 : 1 : 1
	Co	7,3	
	Ni	7,3	
PtNiCo 3:1:1	Pt	50,1	3 : 1 : 1
	Co	5	
	Ni	5	
PtIr 2:1	Pt	42,6	2 : 1
	Ir	17,8	
PtRu 1:1	Pt	40,8	1 : 1
	Ru	21,1	

Nachdem die Paste auf die GDL aufgetragen ist, muss das Suspensionsmittel DMAc wieder entfernt werden. Dies geschieht in einem Vakuumofen Heraeus Vacutherm VT6130 M der Firma Thermo Scientific bei einer Temperatur von 150 °C und einem Druck von 100 mbar. Die Elektroden werden 17 bis 20 h lang in Ofen getrocknet, um über das angelegte Vakuum das DMAc weitestgehend zu evakuieren. Während der Trocknung zersetzt sich der Porenbildner und die entstehenden Gase erzeugen Poren. Diese Poren sollen den Gastransport in die Tiefe der Katalysatorschicht verbessern. Nach Beendigung der Trocknung wird das Elektrodenmaterial erst auf mindestens 80 °C herunter gekühlt, bevor ein Druckausgleich auf Atmosphärendruck vollzogen wird. Dies dient zur Sicherheit, da sich die Katalysatorschicht bei hohen Temperaturen, weit über 100 °C, während der Belüftung entzünden kann.

3.1.1.1 Siebdruckverfahren

Für das Siebdruckverfahren wird die GDL auf einen Substrathalter gelegt. Der Substrathalter ist ein auf Schienen geführter Vakuumschisch. Über die Schienen wird der Tisch in bzw. aus dem Druckbereich geschoben. Das Vakuum hat zum einen die Aufgabe, die GDL für die Bedruckung zu fixieren und zum anderen das überflüssige DMAc abzusaugen. Befindet sich der Vakuumschisch im Druckbereich, fährt das Sieb auf den Substrathalter herunter. Die Paste wird auf dem Sieb vorgelegt, bevor der Druckvorgang gestartet wird. Beim Druckvorgang fährt die Rakel zuerst auf einer Seite des Siebes herunter. Anschließend erfolgt eine horizontale Bewegung zur anderen Seite des Siebes (siehe Abbildung 14). Durch einen leichten Druck der Rakel auf das Sieb, wird die Paste in die Maschen des Siebes gedrückt. Aufgrund der Absaugung des DMAc durch den Vakuumschisch, entsteht ein ausgeprägtes Siebdruckmuster, welches ein negatives Abbild der Siebmaschen darstellt.

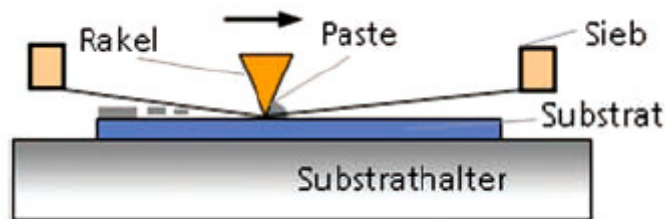


Abbildung 14: Schematische Darstellung des Siebdruckens^[80].

Die Siebdruckanlage ist speziell auf die Anforderungen der Elektrodenpaste von der Firma Alraun Technik angefertigt.

3.1.1.2 Ziehrakelverfahren

Für das Ziehrakelverfahren werden einstellbare Filmaufziehrakel des Typs 3545 von der Firma Elcometer verwendet. Um die verschiedenen Brennstoffzellengrößen abzudecken, werden zwei Ziehrakel mit den Breiten 125 mm und 250 mm benötigt. Die einstellbare Ziehrakel besteht zum einen aus dem massiven, keilförmigen Rakel und zum anderen aus zwei ko-

nisch geschliffenen Füßen (siehe Abbildung 15). Durch verschieben der Füße wird die Spaltweite variiert. Die Spaltweite kann entweder stufenlos oder stufenweise über die Skalierung an den Füßen, in Intervallschritten von 10 μm , zwischen 0 bis 250 μm eingestellt werden.

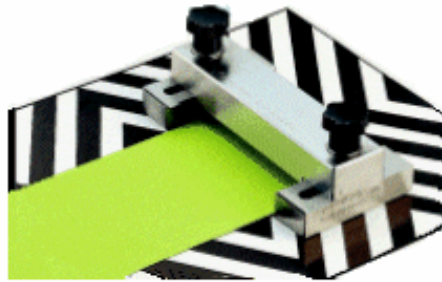


Abbildung 15: Zieh rakel des Typs 3545^[81].

Die Keilform der Rakel bildet mit den Füßen einen gewissen Vorratsraum. Für die Beschichtung mit einer Zieh rakel wird zuerst die GDL auf eine Glasplatte gelegt und mit einer Glättungsplatte beschwert. Die Glättungsplatte wird benötigt, um die leicht wellige GDL in Form zu bringen und zu halten. Die Zieh rakel wird direkt auf die GDL gelegt und der Vorratsraum mit Paste befüllt. Durch eine horizontale Bewegung entlang der GDL wird über die Spaltweite ein Film mit einer gewissen Schichtdicke ausgezogen (siehe Abbildung 16). Die Glättungsplatte wird dabei über die Füße mitbewegt.

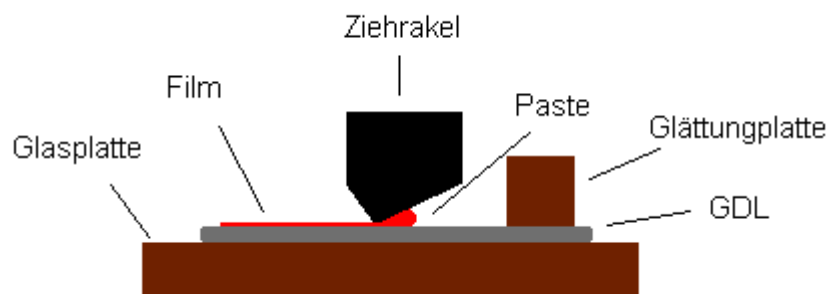


Abbildung 16: Schematische Darstellung des Zieh rakel in der Seitenansicht.

Die Genauigkeit der Skalierung wird mit einer Fühlerlehre (eine Maßlehre aus gehärteten Blechstreifen mit unterschiedlichen Dicken) an einer Anreißplatte überprüft. Dazu wird die Ziehrakel auf die Spaltmaße 100 μm , 150 μm und 200 μm eingestellt und vermessen. Die Skalierungen der beiden Ziehrakeln zeigt für die Herstellung der Elektroden eine ausreichende Genauigkeit.

3.1.1.3 Sprühverfahren

Für das Sprühverfahren wird im Gegensatz zum Siebdruck- oder Ziehrakelverfahren keine hochviskose Paste verwendet, sondern viel mehr eine sehr dünnflüssige Suspension von Flüssigkeit und Katalysatorpulver. Als Flüssigkeit wird Hexan, Heptan und Mischungen beider Stoffe verwendet. Damit der Katalysator aufgrund seiner hohen Dichte nicht sedimentiert, muss das Gemisch ständig unter kräftigem Rühren in Bewegung gehalten werden. Die so erhaltende dünnflüssige Suspension wird mit Hilfe einer Airbruch-Pistole der Firma Revell auf das GDL-Material aufgesprüht. Als Triebgas wird Stickstoff verwendet. Die Platinbeladung wird über die Sprühdauer und der verwendeten Flüssigkeit eingestellt. Dazu ist der Dampfdruck der Flüssigkeit entscheidend. Bei Flüssigkeiten mit hohen Dampfdrücken kann es dazu kommen, dass die aufgesprühte Schicht zu schnell trocknet, so dass bei mehrfachem Besprühen ein Teil der trockenen Schicht durch das Treibgas abgetragen wird.

3.1.1.4 CCM-Verfahren

Für die Herstellung einer CCM (engl.: catalyst coated membrane) wird eine mit Phosphorsäure imprägnierte Membran zwischen zwei Kunststoffrahmen gespannt. Die Kunststoffrahmen besitzen jeweils eine Aussparung von 3,5 cm x 3,5 cm. Die so fest eingespannte Membran wird abwechselnd auf beiden Seiten mit Katalysatorpulver bestreut und durch leichtes Rütteln das überflüssige Katalysatorpulver entfernt. Die Aussparungen dienen zur Begrenzung der reaktiven Fläche auf der Membran.

3.1.2 Präparation der PBI-Membran

Als Ausgangsmaterial für die PBI-Membranen dient eine trockene PBI-Folie. Die PBI-Folie kann im trockenen Zustand keine Protonen leiten. Um eine Protonenleitfähigkeit zu gewährleisten muss die PBI-Folie mit einem Elektrolyt wie z.B. Phosphorsäure (85 Gew.-%, Appli-Chem) imprägniert werden. Dazu wird die PBI-Folie (Abmaße: 3,1 cm x 3,1 cm) in eine PTFE-Schale gelegt und mit 5 ml 85 Gew.-% Phosphorsäure benetzt. Eine weitere PTFE-Schale wird auf die PBI-Folie gelegt. Dieses Schalenpaket soll ein mögliches Aufrollen oder Zusammenfallen der PBI-Membran verhindern. Gefaltete oder aufgerollte PBI-Membranen können während dem Imprägnierungsprozess Beschädigungen erlangen. Die Protonenleitfähigkeit nimmt mit steigender Phosphorsäurebeladung zu, jedoch nimmt die mechanische Stabilität ab^[82]. Damit die PBI-Folie ausreichend mit Phosphorsäure imprägniert werden kann, wird zu diesem Zweck das Schalenpaket unter vermindertem Druck erhitzt^[75]. Dies geschieht in dem Vakuumofen Heraeus Vacutherm VT6130 P-BL der Firma Thermo Scientific. Das Schalenpaket wird 2 h lang bei einem Druck von ca. 30 mbar und einer Temperatur von 100 °C in den Vakuumofen gestellt. Nach den 2 h wird das Schalenpaket zum Abkühlen aus dem Ofen genommen. Die Abkühlzeit beträgt bei Raumtemperatur ca. 30 min. Während der Imprägnierung mit Phosphorsäure im Vakuumofen quillt die PBI-Folie stark auf und nimmt für eine weitere Verwendung zu viel Phosphorsäure auf. Dieser Überschuss wird über zwei Behandlungsschritte entfernt. Beim ersten Behandlungsschritt wird die oberste PTFE-Schale abgenommen und durch Abtropfen ein Teil der Phosphorsäure entfernt. Dieser Behandlungsschritt ist nur ein grober Schritt um den größten Anteil an Phosphorsäure zu entfernen. Mit dem zweiten Behandlungsschritt, dem Folienabzugsverfahren, kann die gewünschte Säuremasse genauer eingestellt werden. Für das Folienabzugsverfahren wird die PBI-Membran mit Hilfe einer Hilfsfolie von der PTFE-Schale abgenommen. Die Hilfsfolie besteht aus zwei handelsüblichen PE-Folien, die an einer Stelle zusammen geschweißt sind (siehe Abbildung 17). Die Funktionsweise des Folienabzugsverfahrens besteht darin, dass durch Physisorption ein Teil der Phosphorsäure vom dünnen Oberflächenfilm der PBI-Membran an den PE-Folien haften bleibt. Beim Auseinanderklappen der Folien wird die freie Folienseite mit einem fusselfreien Tuch abgewischt, wieder zusammengeklappt und nochmals aufgeklappt, um die andere Folienseite abzuwischen. Das Gewicht der PE-Folie mit Membran und Phosphorsäure wird vor dem Vorgang bestimmt, so kann die abgenommene Säuremasse bei jedem Abwischschritt bestimmt werden. Den Verlust an Phosphorsäure im Oberflächenfilm gleicht die PBI-Membran aus, indem Phosphorsäure aus dem Inneren der Membran an die Oberfläche abgegeben wird. Durch diese Abgabe zieht sich die PBI-

Membran zusammen. Diese Prozedur wird solange wiederholt bis die gewünschte Säuremasse erreicht ist. Nach jeder Prozedur kann die noch verbliebene Säuremasse mit einer Feinwaage ermittelt werden. Damit kann die Säuremasse für die Herstellung einer MEA genauer eingestellt und die tatsächliche verbaute Säuremasse präziser ermittelt werden.

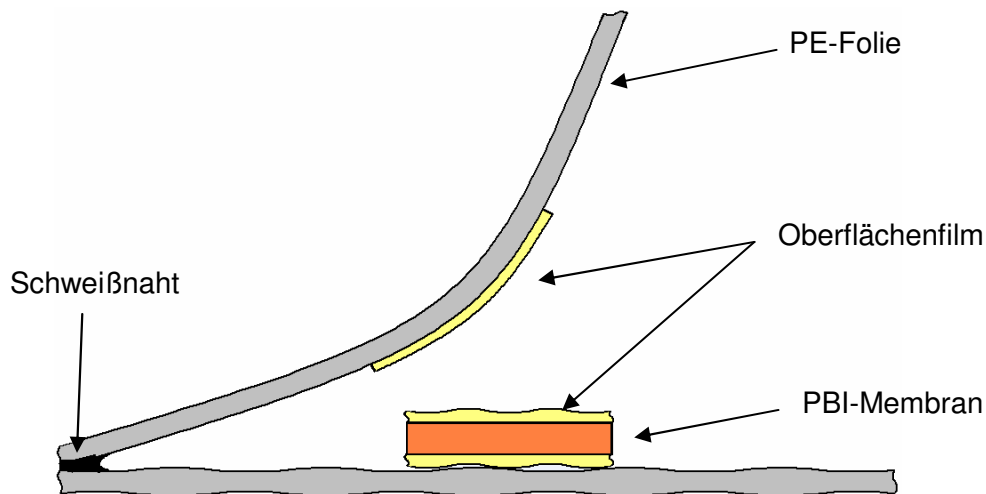


Abbildung 17: Schematischer Aufbau des Folienabzugsverfahrens.

Für die Auswertungen der Versuche werden zum einen die absoluten Säuremassen und zum anderen die relativen Säuremassen (Beladungsgrad der Membran) verwendet. Der Beladungsgrad BG einer Membran beschreibt den prozentualen Anteil der Phosphorsäuremasse $m_{(H_3PO_4)}$ zur Gesamtmasse (Phosphorsäure + trockene Membran $m_{(trockene\ Membran)}$).

$$BG (\%) = \frac{m_{(H_3PO_4)}}{m_{(H_3PO_4)} + m_{(trockene\ Membran)}} \cdot 100 \quad (3.20)$$

Kontrollversuche mit reiner Phosphorsäure zeigen nach der Imprägnierungsprozedur eine Aufkonzentration der Phosphorsäure von 85 auf 96 Gew.-%. Die Konzentration wird per Titration bestimmt. Alle Membranen für die Untersuchungen werden exakt mit der Imprägnierungsprozedur präpariert, somit kann für die Phosphorsäuremasse näherungsweise ein Korrekturfaktor von 0,96 angenommen werden. Bis auf Vergleichsmessungen mit anderen Membrantypen wird für die Arbeit ausschließlich die PBI-Folien der Charge 579 von der Firma Sartorius verwendet.

3.1.3 Einstellung des Säure-Platinverhältnis

Für die Untersuchungen ist es wichtig, dass die Testzellen nicht nur ihre maximale Leistung erreichen können, sondern auch innerhalb einer Messreihe eine vergleichbare Leistungsdichte vorweisen. Um eine hohe Reproduzierbarkeit zu erlangen, wird ein optimales Verhältnis zwischen Säuremasse und Katalysatormasse benötigt. Zum einen darf die Katalysatorschicht nicht vollständig mit Phosphorsäure geflutet sein. Zum anderen würde eine vollständige Flutung die Reaktionszone, aufgrund der geringeren Sauerstofflöslichkeit und der längeren Diffusionswege, in Richtung MPL verschieben^[83]. Der Sauerstoffgehalt nimmt rapide über die Wegstrecke ab, so dass viele reaktive Zentren ungenügend mit Sauerstoff versorgt werden. Die Poren der trockenen Elektroden ziehen durch Kapillarkräfte die Phosphorsäure aus der Membran heraus. Bei einer wenig imprägnierten Membran könnte dies zu zwei Problemen führen. Erstens würde die Leiffähigkeit der Membran durch die Abgabe von Phosphorsäure an die Elektroden stark absinken^[82]. Zweitens könnte es zu Inselbildung oder Filmabrissen der Phosphorsäure in der Katalytischenschicht kommen. Eine ungenügende Protonenleitfähigkeit hätte einen Verlust von aktiver Fläche zur Folge.

Um das Porenvolumen des Standardkatalysators Pt (reiner Platinkatalysator) in technischer Form zu ermitteln, wird 1 g Katalysatorpulver in einem Achatmörser vorgelegt. Unter leichtem Mörsern wird mit Hilfe einer Pipette der Firma Eppendorf 85 Gew.-% Phosphorsäure gegeben. Dies geschieht solange in 50 µl Schritten bis das Katalysatorpulver einen Schmierfilm bildet. Für 1 g Standardkatalysatorpulver wird 1,685 bis 1,85 g Phosphorsäure (1 bis 1,1 ml) benötigt. Um eine Protonenleitfähigkeit der Membran zu gewährleisten, muss eine gewisse Phosphorsäuremasse in der PBI-Membran vorhanden sein. An einer PBI-Einheit werden zwei Phosphorsäuremoleküle über eine Säure-Basen-Reaktion chemisch an den Stickstoffgruppen gebunden. Als Annahme werden 2 bis 4 weitere Phosphorsäuremoleküle benötigt, um eine ausreichende Protonenleitfähigkeit in der Membran zu gewährleisten. Über die Massen vom Platin aus den Katalysatorschichten und der trocknen Membran wird für eine ideale Brennstoffzelle ein Verhältnis von Säuremasse zu Platinmasse von 4 und 6 errechnet. Die Säuremasse in der Brennstoffzelle ist 4 bis 6mal höher als die Platinmasse in den Elektroden. Je nach Katalysatorsorte liegt der Faktor des Verhältnisses zwischen 4 und 6. In dieser Arbeit wird der Faktor 5 mit einer Abweichung von ± 1 verwendet.

3.2 Analytische Methoden

3.2.1 Prüfstandsbetrieb

Die experimentellen Versuche an den Brennstoffzellen werden mit Prüfständen von der Firma FuelCon inklusiver Prüfstandssoftware „FuelWork“ durchgeführt (siehe Abbildung 18).

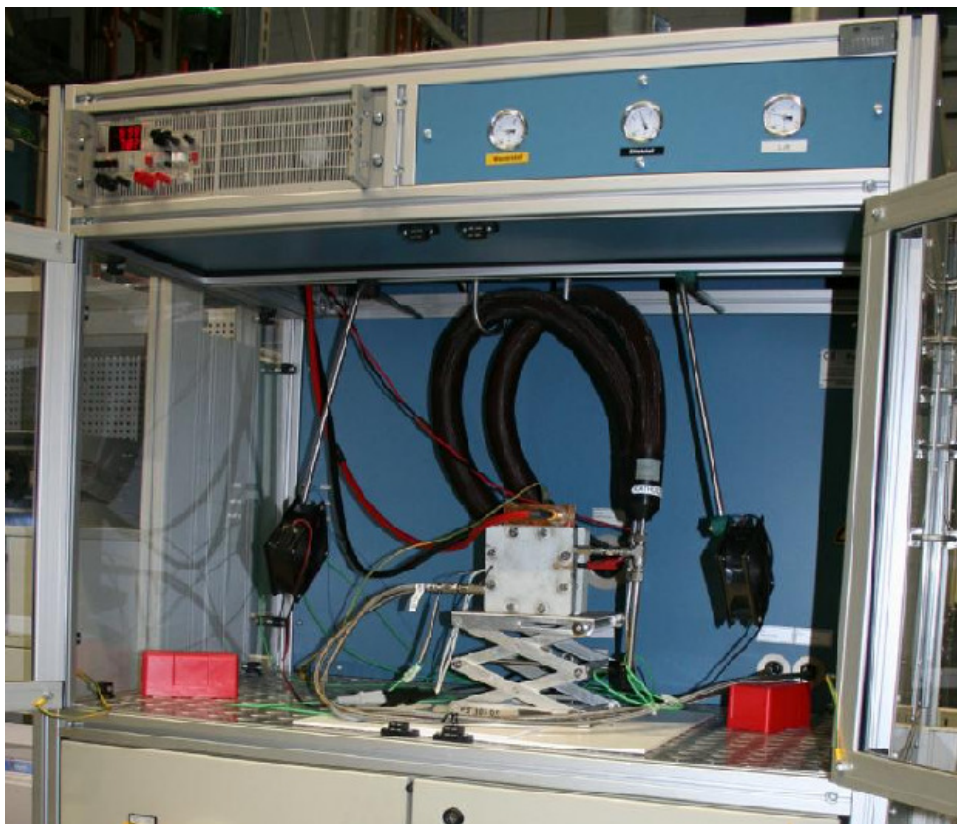


Abbildung 18: Prüfstand der Firma FuelCon

Aufgrund der Prüfstandsbeschaffenheit müssen die Testzellen mit einem Mindestvolumenstrom betrieben werden. Dieser ist jedoch von der jeweiligen Reaktionsseite der Brennstoffzelle abhängig. Die Anodenseite hat einen Mindestvolumenstrom von $0,1 \text{ NI min}^{-1}$ (Normliter pro Minute), die Kathodenseite hingegen einen Mindestvolumenstrom von $0,33 \text{ NI min}^{-1}$. Auf der Anodenseite wird Wasserstoff und auf der Kathodenseite Luft als Reaktionsgas verwendet. Die Angabe NI (Normliter) gibt das physikalische Volumen eines idealen Gases bei einer Temperatur von $0 \text{ }^{\circ}\text{C}$ und einem Druck von $1,013 \text{ bar}$ (1 atm) an. Mit den Mindestvolumina für Anode $0,1 \text{ NI min}^{-1}$ und Kathode $0,33 \text{ NI min}^{-1}$ kann bei der verwendeten Stöchiometrie

λ (Lambda) von Anodenseite 1,5 und Kathodenseite 2,0 eine maximale Stromstärke von 10 A aus der Brennstoffzelle gezogen werden. Das Lambda λ gibt wie in der Motorentechnik das stöchiometrisches Verhältnis von Luft zu Kraftstoff an. Wird die Testzelle so belastet, dass die Stromstärke über 10 A ansteigt, regelt der Prüfstand automatisch die Volumenströme für Anode und Kathode nach. Die Nachregelung der Volumenströme ist abhängig von den Werten der Stöchiometrie λ für Anode und Kathode. Würde die Brennstoffzelle mit einem λ von jeweils 1 betrieben werden, käme es zu einem vollständigen Umsatz der Reaktionsgase. Auf Kathodenseite würde sich der gesamte Sauerstoff der Luft verbrauchen und nur noch Stickstoff, bzw. über 100 °C Betriebstemperatur noch zusätzlich Wasserdampf, übrig bleiben. Auf der Anodenseite kommt es ebenfalls zu einem Gesamtverbrauch des Reaktionsgases Wasserstoff, hier würde jedoch der Gasdruck über die Reaktionsstrecke abnehmen und eine Druckdifferenz zwischen Anode und Kathode bilden. Dadurch würde verstärkt Luft auf die Anodenseite diffundieren und dort durch eine Nebenreaktion auf der Platinoberfläche ein Mischpotential ausbilden. Mischpotentiale könne die Brennstoffzelle nachhaltig schädigen. Aus diesem Grund werden die Testzellen überstöchiometrisch mit $\lambda_{\text{H}_2} = 1,5$ und $\lambda_{\text{O}_2} = 2,0$ betrieben^[84].

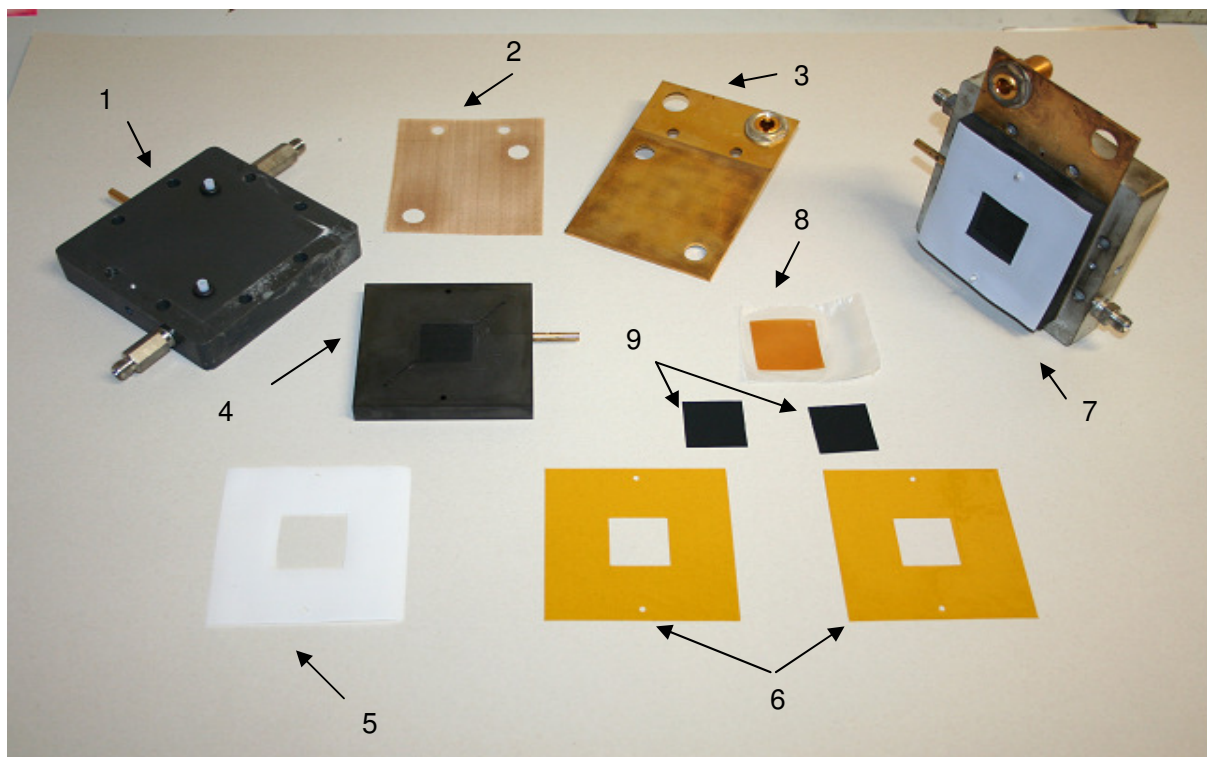


Abbildung 19: Aufbau einer Brennstoffzellenhardware sowie die Einzelkomponenten zum Aufbau einer funktionsfähigen Brennstoffzelle.

Die Brennstoffzellenhardware besteht zu erst aus einer Aluminiumgrundplatte (1), in der zwei Anschlüsse für Gaskanäle wie Gaseingang und Gasausgang eingefasst sind. Für die Anode und die Kathode wird jeweils eine Grundplatte benötigt. Auf dieser Grundplatte wird eine vergoldete Stromabnehmerplatte (3) gelegt, diese wird jedoch noch mit einem elektrischen Isolator (2), einer faserverstärkten PTFE-Folie, von der Grundplatte getrennt. Des Weiteren hat die Stromabnehmerplatte zwei Löcher für die jeweiligen Gaskanäle. Auf diesem Verbund kommt eine Graphitplatte (4), in der die Gaskanäle für Ein- und Ausgang, eine Kontaktstelle zum Abgreifen der Zellspannung und ein Flussfeld für die Reaktionsgase eingearbeitet sind. Aus Membran (8), Elektroden (9) und Kaptonrahmen (6) wird die Elektronen-Membran-Einheit (MEA) hergestellt. Die PTFE-Rahmen (5) haben zwei Aufgaben, zum einen als Dichtung in der Brennstoffzellenhardware und zum anderen als Abstandshalter, um die MEA beim Verschrauben nicht zu zerdrücken. Jedoch benötigt die MEA eine genügend große Verpressung zur Abdichtung der Brennstoffzelle sowie einen ausreichenden Anpressdruck an das Graphitflussfeld, für eine gute elektrische Leitfähigkeit. Über die PTFE-Foliendicke kann die Verpressung stufenweise verändert werden. Für die verwendeten Gas-Diffusions-Elektroden (GDE) wird eine PTFE-Folie mit einer Stärke von 200 μm benötigt. Zur Fertigstellung einer Testzelle wird die MEA zwischen den zwei vormontierten Hardwarehälften (7) gelegt und verschraubt.

3.2.2 Prüfprogramme

Für eine quantitative Untersuchung der Brennstoffzellen werden verschiedene Prüfprogramme verwendet, die in Tabelle 3 aufgelistet sind. Die Programme werden jeweils für die entsprechenden Untersuchungen angepasst. Mit der verwendeten Software ist es möglich Programmbausteine zu kombinieren, um so Programmpunkte hinzuzufügen oder zu entfernen. So kommt es dazu, dass einige Prüfprogramme eine oder mehreren Unterprogrammen beinhalten.

Tabelle 3: Auflistung der verwendeten Prüfprogramme

Anzahl	Programmname	Unterprogramme
1	Einfahrprogramm	Strom-Spannungs-Kennlinie (SSK)
2	Strom-Spannungs-Kennlinie (SSK)	
3	Temperaturprogramm	
4	Reinigungsprogramm 1	Einfahrprogramm Temperaturvariation 1 Potentialvariation Stickstoffsprung Druckvariation
5	Reinigungsprogramm 2	Temperaturvariation 1 Temperaturvariation 2
6	Tafel	

3.2.2.1 Einfahrprogramm

Das Einfahrprogramm wird dazu benötigt die Zelle möglichst schnell und reproduzierbar auf maximale Leistung zu bekommen. Dafür enthält das Einfahrprogramm einen stationären und einen variablen Lastbereich, der in Intervallen Potentialsprünge durchführt. Nachdem die Testzelle angeschlossen ist, werden die Gasventile für Stickstoff der Anode und Kathode geöffnet und ein Druck von 1,5 bar innerhalb von 150 s aufgebaut. Unter Stickstoffatmosphäre wird die Testzelle auf 140 °C aufgeheizt. Sind die 140 °C erreicht, werden die Reaktionsgase über die entsprechenden Ventile zugeführt und die Stickstoffventile geschlossen. Der Spülvorgang mit den Reaktionsgasen dauert 300 s. Anschließend wird die Zelle weiter auf 160 °C aufgeheizt. Nach dem Erreichen der 160 °C gibt es eine Wartezeit von 300 s, bevor der nächste Programmpunkt angefahren wird.

Zur Vereinfachung ist der Start der Brennstoffzelle ab 160 °C als Teilauszug des Einfahrprogramms in Abbildung 20 dargestellt. Dazu ist der Teilauszug in vier Teile aufgeteilt, einmal in das Druckpaket, die Strom-Spannungs-Kennlinie (SSK), das Potentialpaket und der stationäre Betrieb.

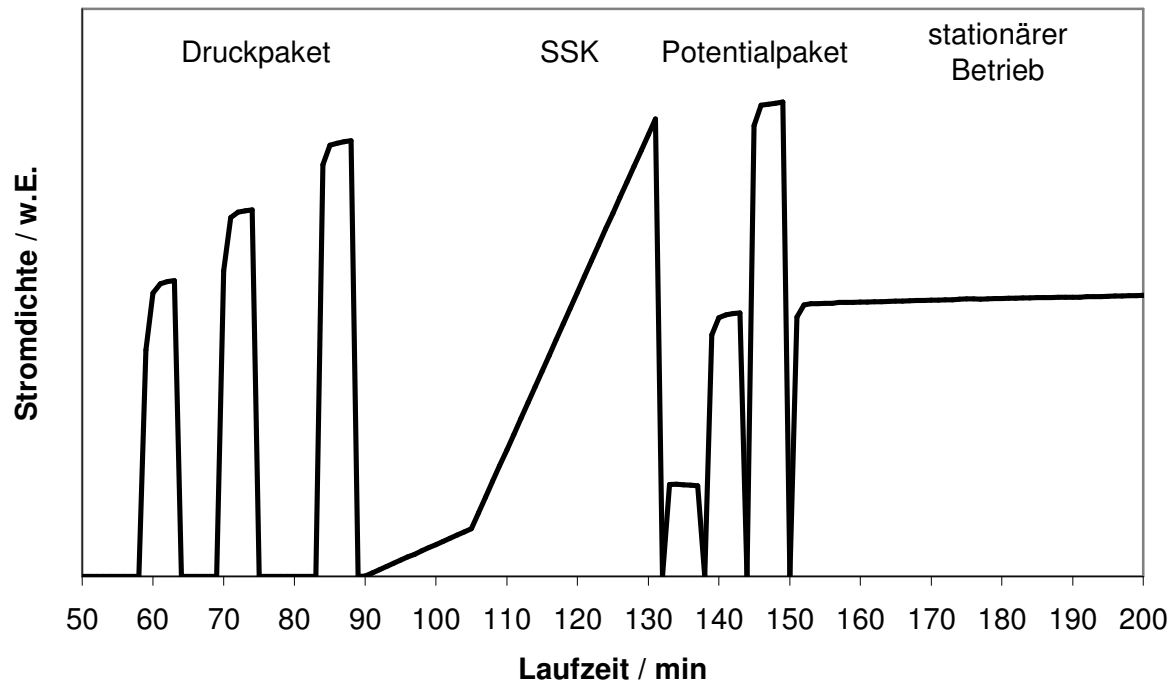


Abbildung 20: Ein Teilauszug des Einfahrprogramms.

Die vier Unterteilungen sind zur besseren Übersicht tabellarisch aufgelistet (siehe Tabelle 4) und finden sich in der Spalte „Unterteilungen“ wieder. In der Spalte „Programmpunkt“ finden sich die verwendeten Zellspannungen und Betriebsdrücke wieder. Die Bezeichnung Ruhespannung gibt die Zellspannung wieder, die sich einstellt, wenn die Testzelle nicht durch einen elektrischen Verbraucher belastet wird. Die Höhe der Ruhespannung variiert mit der verwendeten Katalysatorsorte, dem Betriebsdruck und dem Gasvolumenstrom. Somit gibt die Ruhespannung jeweils die maximale Zellspannung einer Testzelle im unbelasteten Zustand an.

Tabelle 4: Programmpunkte und zeitlicher Ablauf des Teilauszugs

Unterteilungen	Programmpunkt	Zeit / s
Druckpaket	0,5 V	300
	Ruhespannung	60
	Druckaufbau auf 2,0 bar	600
	0,5 V	300
	Ruhespannung	60
	Druckaufbau auf 2,5 bar	600
	0,5 V	300
	Ruhespannung	60
SSK	Strom-Spannungs-Kennlinie	variabel
Potentialpaket	Ruhespannung	60
	0,7 V	300
	Ruhespannung	60
	0,6 V	300
	Ruhespannung	60
	0,5 V	300
	Ruhespannung	60
stationärer Betrieb	0,6 V	7200

Das Druckpaket wird nur einmal beim Starten der Testzelle durchgeführt, die SSK, das Potentialpaket und der stationärer Betrieb werden hingegen in einem gewissen Intervall wiederholt. In Abbildung 21 ist der Verlauf für ein Intervall dargestellt. Das Intervall besteht insgesamt aus einer SSK, drei Potentialpakete und drei stationäre Bereiche. Das Intervall beginnt mit der SSK, wechselt dann in das Potentialpaket und wird schließlich im stationären Betrieb weitergeführt. Die nächsten vier Programmteile bestehen nur noch aus einem Wechsel von dem Potentialpaket und dem stationären Betrieb. Das nächste Intervall beginnt wieder mit der SSK an.

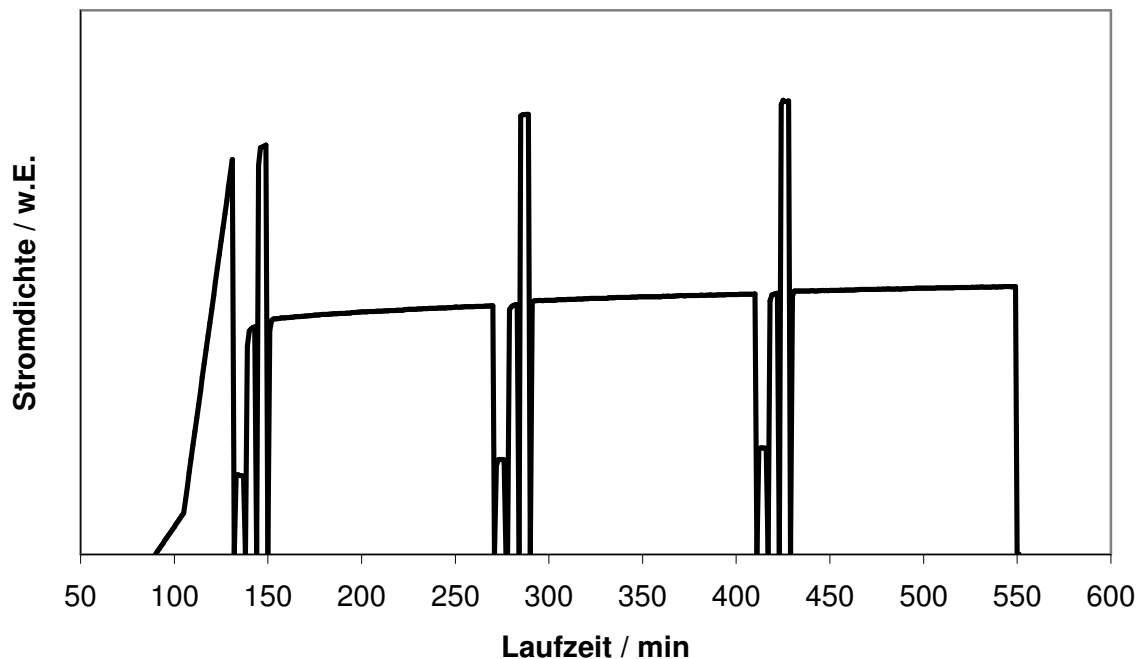


Abbildung 21: Ein komplettes Intervall des Einfahrprogramms bestehend aus einer SSK, drei Potentialpakete und drei stationäre Betriebe.

3.2.2.2 Strom-Spannungs-Kennlinie (SSK)

Für die Strom-Spannungs-Kennlinie (siehe Abbildung 22) werden die Brennstoffzellen galvanostatisch (stromgeführt) betrieben. Die Testzelle wird dazu stufenweise belastet. Um den kinetischen Bereich zwischen Ruhespannung und ca. 0,8 V besser aufzulösen, wird die Stromstärke der Brennstoffzelle im Bereich von 0,0 A bis 1,5 A mit einem Intervall von 0,1 A pro Minute betrieben. Ab einer Stromstärke von 1,5 A ändert sich das Intervall von 0,1 A auf 0,5 A pro Minute. Die Testzelle wird nun mit dem Intervall 0,5 A min⁻¹ solange belastet, bis die Zellspannung 0,5 V erreicht. Für die grafische Darstellung wird die Spannung gegen die Stromdichte aufgetragen.

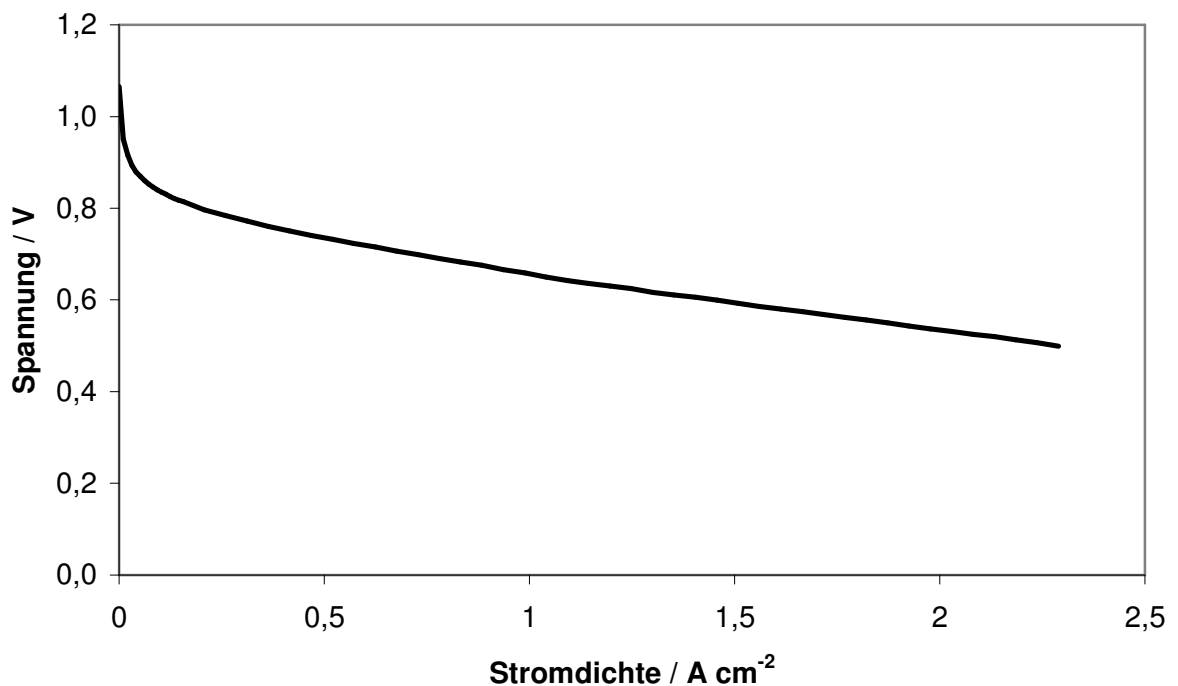


Abbildung 22: Typischer Verlauf einer Strom-Spannungs-Kennlinie.

3.2.2.3 Temperaturprogramm

Das Temperaturprogramm dient dazu, die Auswirkungen der Startvorgänge auf die Brennstoffzelle eines Fahrzeuges zu untersuchen. Beim Starten und Betrieb des Fahrzeuges unterhalb der Siedetemperatur des Produktwassers, reichert sich die Phosphorsäure in der katalytischen Schicht verstärkt mit Wasser an. Dies kann zu einer Degradation der Leistungsdichte führen. Die Testzellen werden deshalb auf ihre Temperaturzyklenfestigkeit getestet. Die Brennstoffzelle wird dazu abwechselnd, bei einer konstanter Last von 0,6 V, zwischen den Temperaturen von 160 °C und 40 °C betrieben.

Zuerst wird bei der Testzelle mit Stickstoff, innerhalb von 30 s, ein Betriebsdruck von 1,5 bar aufgebaut. Nun wird die Temperatur 3600 s lang stufenweise auf 160 °C erhöht. Die Temperatur von 160 °C wird noch für 300 s gehalten, bevor die Gaszufuhr auf Wasserstoff und Luft umgeschaltet wird. Um den Stickstoff aus den Zugangsleitungen zu bekommen, werden diese 300 s lang mit den jeweiligen Reaktionsgasen gespült. Nun wird die Zellspannung der Testzelle über die Last auf 0,6 V eingestellt und 300 s lang betrieben. Anschließend wird die

Last weggeschaltet. Bei der Brennstoffzelle stellt sich nun für 60 s die Ruhespannung ein. Der Betriebsdruck wird innerhalb von 360 s auf 2,5 bar erhöht. Die Testzelle wird nun, wie in Tabelle 5 beschrieben, zyklisch betrieben. In Tabelle 5 ist ein zeitlicher Verlauf eines Zyklus detailliert aufgelistet. Aufgrund der Prüfstandregelung kann es dazu kommen, dass die Brennstoffzellen bei tieferen Temperaturen wegen des Regelkreises der Heizkartuschen knapp über der eingestellten Temperatur gehalten werden. Das Programm würde nun solange die Temperatur abfragen, bis diese exakt oder knapp unter der eingestellten Temperatur ist. Um dies zu verhindern, wird die Dauer bei allen Temperaturwechseln begrenzt.

Tabelle 5: Detaillierte Auflistung eines Zyklus

Programmpunkt	Zellspannung	Zeit / s
	Temperatur	
Temperatur	160 °C	
	0,6 V	40
Potentialsprung	0,95 V	20
	0,6 V	7080
Temperaturwechsel	40 °C	max. 5400
Temperatur	40 °C	
	0,6 V	7200
Temperaturwechsel	160 °C	max. 5400

Die Abbildung 23 zeigt exemplarisch einen Teilauszug der Temperaturzyklenkurve. Dargestellt sind 4 Zyklen, die den Programmablauf von Tabelle 5 zeigen. Die Zyklenanzahl ist im Programm auf maximalen 3000 Zyklen begrenzt. Diese maximale Anzahl der Zyklen ist für eine ausführliche Untersuchung der Brennstoffzellen ausreichend.

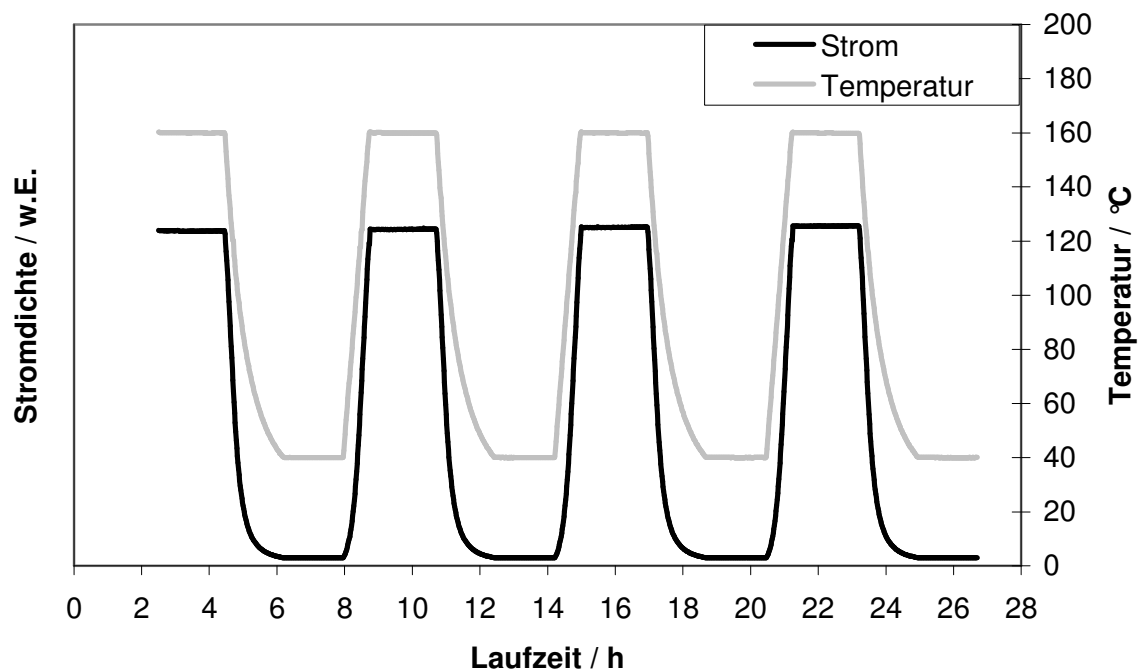


Abbildung 23: Teilausschnitt des Temperaturzyklus, die Brennstoffzelle wird konstant bei 0,6 V betrieben, während die Temperatur in gleichmäßigen Zeitabständen zwischen 160 °C und 40 °C variiert.

3.2.2.4 Reinigungsprogramm 1

Für diese Arbeit werden zwei verschiedene Reinigungsprogramme verwendet. Das Reinigungsprogramm 1 wird zum einen dazu verwendet eine Druckabhängigkeit und zum anderen eine Potentialabhängigkeit des Oberflächeneffektes zu untersuchen. Das Reinigungsprogramm 2 wird verwendet, um bei gleichen Bedingungen den Einfluss von Produktwasser im Normalbetrieb mit Reaktionsgasen und Betrieb unter Stickstoffatmosphäre zu untersuchen. Das Reinigungsprogramm 1 beinhaltet zum einen das Einfahrprogramm, die Temperaturvariation 1, die Potentialvariation, den Stickstoffsprung und die Druckvariation. Das Einfahrprogramm wird für die Konditionierung der Testzelle verwendet, dabei wird der Ablauf des Einfahrprogramms bis zum vollendetem vierten Intervall verwendet. Die Brennstoffzelle wird dann automatisch in der Temperaturvariation 1 weiterbetrieben. Die Temperaturvariation 1 ist ähnlich wie das Temperaturprogramm, nur mit dem Unterschied, dass der Tempera-

turwechsel nicht konstant zwischen 160 °C und 40 °C wechselt, sondern zwischen 160 °C und einer variablen Temperatur (siehe Tabelle 6) stattfindet. Die Markierung x °C in der Spalte „Zellspannung / Temperatur“ steht für eine variable Temperatur des jeweiligen Zyklus. Für die Temperaturvariation 1 werden neun Zyklen gefahren, die jeweiligen Temperaturen sind 40 °C, 40 °C, 40 °C, 100 °C, 110 °C, 120 °C, 130 °C, 140 °C und 150 °C.

Tabelle 6: Programmablauf eines Temperaturzyklus der Temperaturvariation 1

Programmpunkt	Zellspannung Temperatur	Zeit / s
Temperaturwechsel	x °C	max. 5400
Temperatur	x °C	
	0,6 V	900
Temperaturwechsel	160 °C	max. 5400
	0,6 V	600
Potentialsprung	0,95 V	20
	0,6 V	600

Eine zeitliche Abfolge der Temperaturvariation ist in Abbildung 24 dargestellt. Dafür wird der Temperaturverlauf gegenüber der Zeitachse aufgetragen. Mit steigender Temperatur verkürzt sich die Abkühl- und Aufheizphase im Zyklus, dies hat zur Folge, dass die Zyklen auf der Zeitachse dichter aneinander rücken. Der Verlauf beginnt mit dem Temperaturzyklus (40 °C / 160 °C), welcher dreimal hintereinander wiederholt wird. Weiter geht es mit dem Temperaturzyklus (100 °C / 160 °C), die Temperatur wird pro Zyklus nun bis zum Temperaturzyklus (150 °C / 160 °C) jeweils um 10 °C erhöht.

Ist der letzte Temperaturzyklus der Temperaturvariation durchlaufen wird die Testzelle mit der Potentialvariation weiter betrieben.

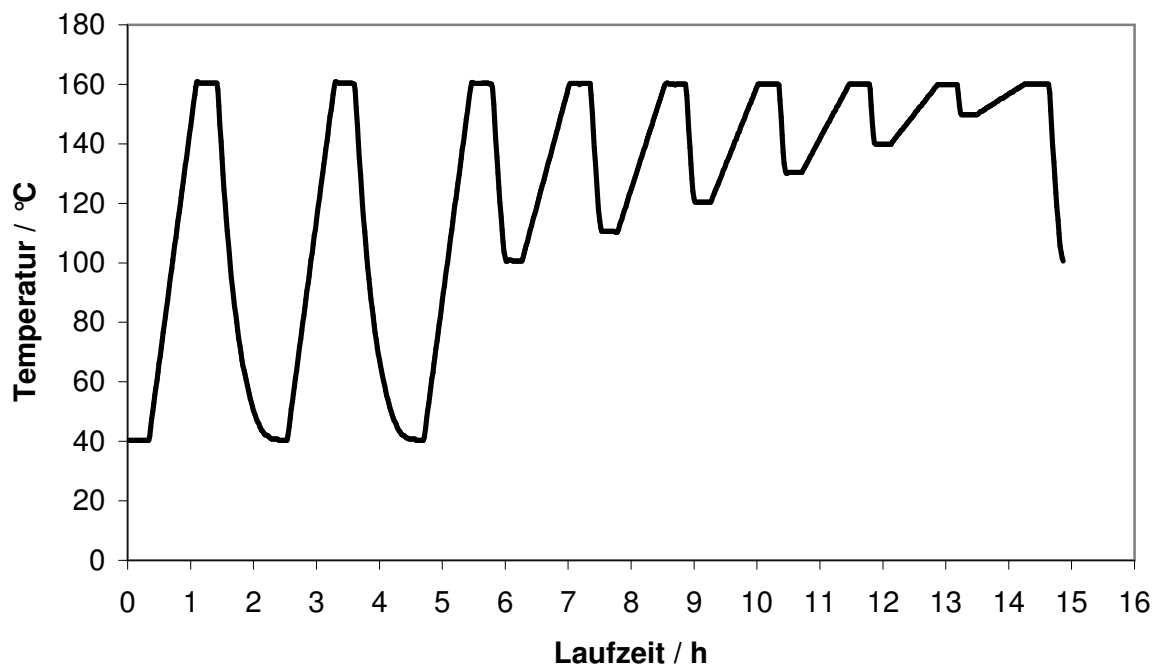


Abbildung 24: Zeitlicher Verlauf der Temperaturvariation 1. Die Temperaturabfolge fängt an der linken Seite an.

Bei der Potentialvariation wird die Brennstoffzelle wie beim Temperaturprogramm zyklisch abgekühlt und aufgeheizt, jedoch wird die Temperatur von 40 °C auf 100 °C geändert. Das neue Temperaturintervall erstreckt sich nun zwischen 100 °C und 160 °C. Um das Verhalten der Potentialsprünge auf den Temperaturzyklus zu untersuchen, bleibt das Temperaturintervall konstant. Somit wird gewährleistet, dass die Testzelle für jeden Potentialsprung unter konstanten Bedingungen konditioniert ist. Die Höhe des Potentialsprungs ändert sich dabei mit jedem Temperaturzyklus (siehe Tabelle 7 unter Spalte „Programmpunkt“). Für die Untersuchung der Potentialabhängigkeit auf den Temperaturzyklus werden die Potentiale zwischen 0,7 V und 0,975 V untersucht. Für eine genauere Betrachtung wird der Bereich in insgesamt elf verschiedene Potentialsprünge aufgeteilt. Die Reihenfolge dieser Potentialsprünge mit den jeweiligen Zellspannungen sind in der Tabelle 8 aufgelistet.

Tabelle 7: Programmablauf eines Potentialzyklus der Potentialvariation

Programmpunkt	Zellspannung	Zeit / s
	Temperatur	
Temperaturwechsel	100 °C	max. 5400
Temperatur	100 °C	
	0,6 V	900
Temperaturwechsel	160 °C	max. 5400
	0,6 V	600
Potentialsprung	x V	10
	0,6 V	600

Tabelle 8: Zellspannungen für die jeweiligen Potentialsprünge

Potentialsprung	Zellspannung
1.	0,7 V
2.	0,75 V
3.	0,775 V
4.	0,8 V
5.	0,825 V
6.	0,85 V
7.	0,875 V
8.	0,9 V
9.	0,925 V
10.	0,95 V
11.	0,975 V

In der Abbildung 25 ist der gesamte Verlauf der Potentialvariation dargestellt. Die Potentialvariationsreihe fängt auf der linken Seite mit dem Potential von 0,7 V an (Potentialsprung 1) und endet auf der rechten Seite mit dem Potential von 0,975 V (Potentialsprung 11).

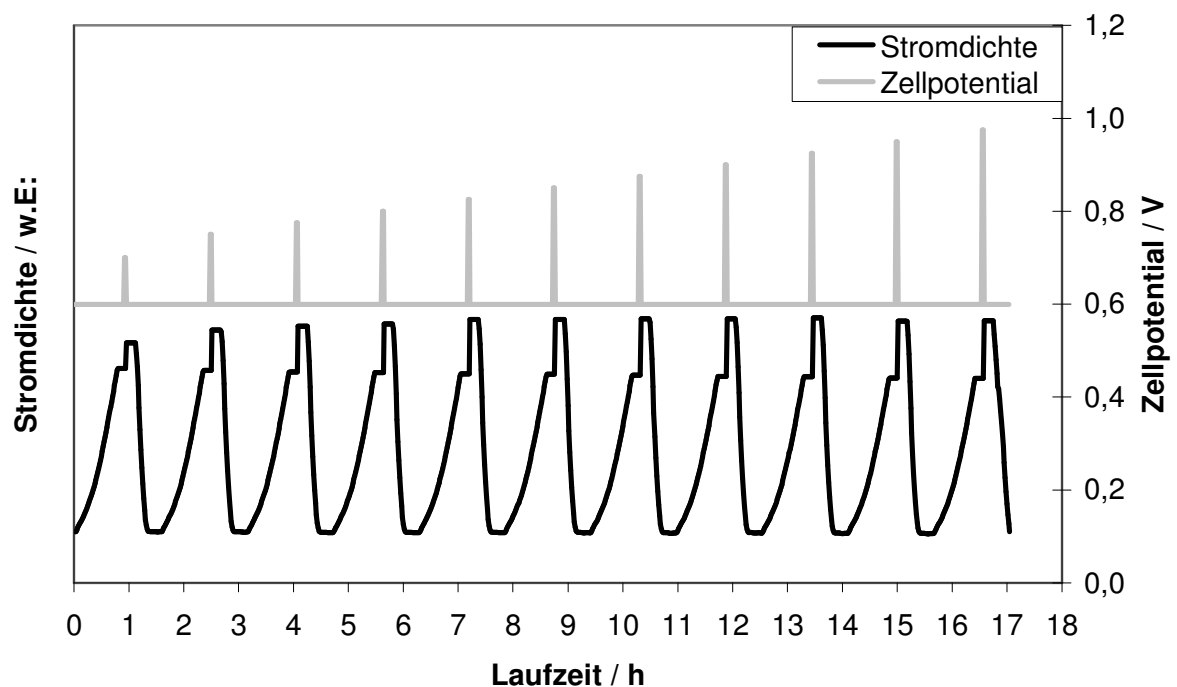


Abbildung 25: Zeitlicher Verlauf der elf Potentialsprünge, jeder Zyklus durchläuft das Temperaturintervall (100 °C / 160 °C) bevor der Potentialsprung eintritt. Die Potentialvariationsabfolge fängt auf der linken Seite an.

Mit Hilfe des Stickstoffsprungs kann der Einfluss der Temperatur auf den Temperaturzyklus untersucht werden, da beim Betrieb mit Stickstoff die Bildung von Produktwasser verhindert wird. Dazu wird die Brennstoffzelle zum einen mit dem Temperaturzyklus (100 °C / 160 °C) betrieben und zum anderen, während der Aufheiz- und Abkühlphase, durchgehend mit Stickstoff gespült (siehe Abbildung 26). Die Testzelle hat vor dem Programmpunkt „Stickstoffsprung“ einen Betriebsdruck von 2,5 bar, eine Zellspannung von 0,6 V und eine Temperatur von 160 °C. Zuerst werden beide Gaszufuhren von Reaktionsgasen auf Stickstoff gestellt und die Testzelle 300 s lang gespült. Zusätzlich zur Stickstoffspülung werden die restlichen Reaktionsgase im Katalysatorraum durch Belastung der Brennstoffzelle entfernt, dazu wird die Zellspannung auf einen konstanten Wert von 0,6 V eingestellt. Der Zustand wird 600 s lang gehalten, bevor ein Temperaturwechsel eintritt. Hat die Testzelle die Temperatur von 100 °C erreicht, erfolgt nach 900 s ein weiterer Temperaturwechsel zu 160 °C. Ist die Temperatur von 160 °C erreicht, wird diese noch 300 s lang gehalten, bevor wieder auf Reaktionsgasen umgestellt wird. Die Wartezeit zur Spülung mit Reaktionsgasen beträgt 900 s. Während der ganzen Zeit bleibt die Zellspannung auf 0,6 V eingestellt. Es erfolgt ein Potentialsprung vom Potential 0,6 V auf 0,95 V. Das Potential von 0,95 V wird für 10 s gehalten und anschließend

wieder für 600 s auf 0,6 V zurückgestellt.

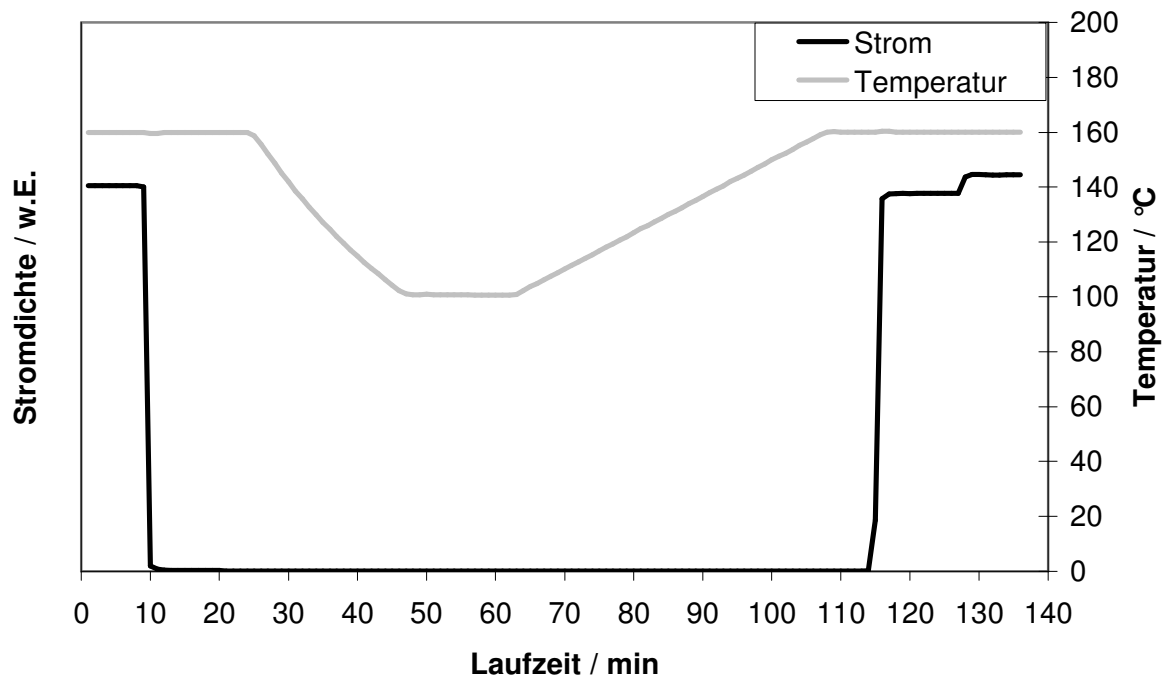


Abbildung 26: Zeitliche Darstellung des Stickstoffsprungs mit den Verläufen von Stromstärke (durchgezogene Linie) und Temperatur (gestrichelte Linie).

Mit der Druckvariation wird der Einfluss des Betriebsdrucks auf die Temperaturzyklen untersucht. Der Kondensationspunkt des Produktwassers ist druckabhängig. Mit steigendem Druck verschiebt sich dieser zu höheren Temperaturen. Es werden die Betriebsdrücke 1,5; 2,5; und 3,0 bar untersucht. Um den Einfluss auf die Temperatur zu untersuchen wird der gesamte Programmverlauf von Temperaturvariation 1 verwendet. Nur mit dem Unterschied, dass für jede Versuchsreihe die Drücke der Reaktionsgasen variiert werden. Die Versuchsreihe für den Betriebsdruck von 2,5 bar wird durch das Programm Temperaturvariation 1 schon abgedeckt. Daraus folgen nur noch zwei weitere Versuchsreihen für 1,5 und 3,0 bar.

3.2.2.5 Reinigungsprogramm 2

Das Reinigungsprogramm 2 besteht aus zwei Unterprogrammen, zum einen die Temperaturvariation 1 und zum anderem die Temperaturvariation 2. Der Druck von 2,5 bar ist ent-

spricht dem Systemdruck der Volkswagen-HT-PEM-Brennstoffzelle für die automotiv Anwendung. Für das Reinigungsprogramm 2 wird ein Betriebsdruck von 2,5 bar verwendet. Die Temperaturvariation 2 ist eine Mischung aus der Temperaturvariation 1 und dem Stickstoffsprung. Dazu wird der Temperaturverlauf der Temperaturvariation 1 verwendet und für jeden Temperaturzyklus einen Stickstoffsprung durchgeführt (siehe Abbildung 27). Für beide Temperaturvariationen werden für die Temperaturzyklen die Temperaturen 100 °C, 110 °C, 120 °C, 130 °C, 140 °C und 150 °C verwendet.

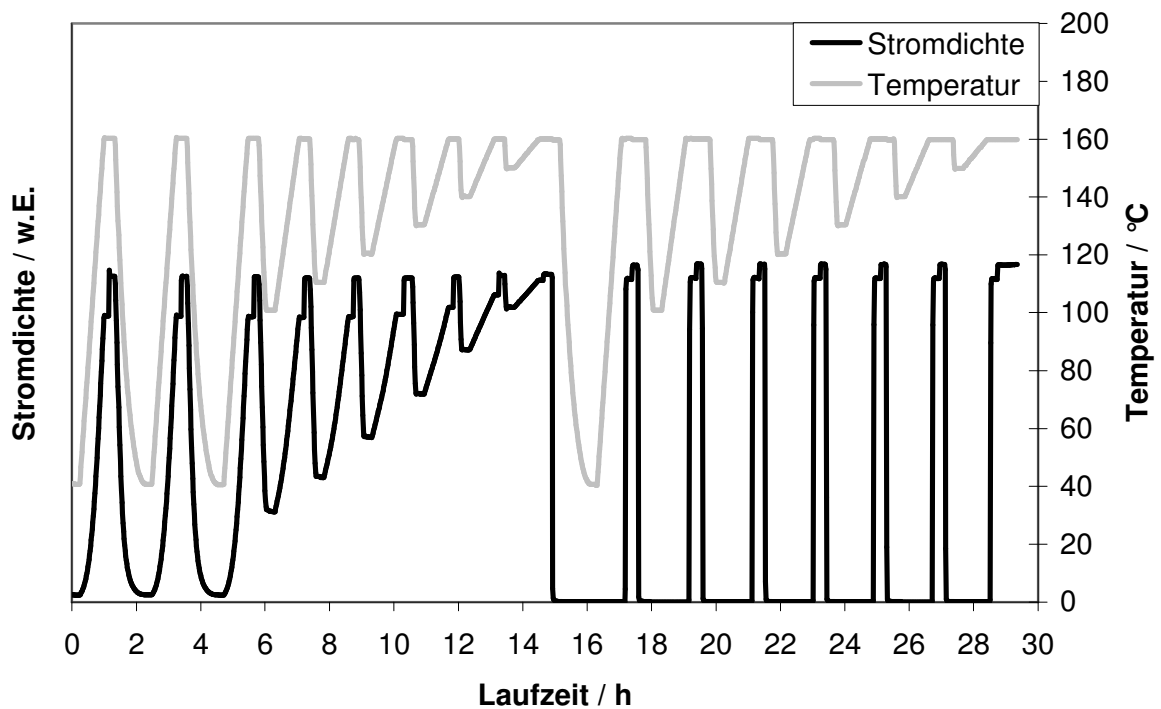


Abbildung 27: Darstellung des Reinigungsprogramms 2 mit den zwei Unterprogrammen Temperaturvariation 1 (linke Seite, von 0 bis 16 h) und Temperaturvariation 2 (rechte Seite, ab 16 h). Die Temperaturabfolge beginnt für jede Temperaturvariation links.

3.2.2.6 Tafel

Mit dem Programm Tafel wird eine Strom-Spannungs-Kennlinie für die Tafel-Gleichung im kinetischen Bereich aufgenommen. Dafür wird die Strom-Spannungs-Kennlinie bei höheren Potentialen gemessen. Der Bereich der Potentiale erstreckt sich zwischen 0,6 V und 0,95 V.

Für die Messungen wird eine Anlage vom Typ IM6 Zahner-elektrik verwendet. Wie in Tabelle 9 aufgelistet, beginnt die Messung mit einem Potential von 0,6 V und wird stufenweise um jeweils 0,025 V erhöht. Für den ersten Zyklus gibt es fünfzehn Potentialssprünge bis das Potential wieder stufenweise um 0,025 V verringert wird. Hat die Testzelle wieder 0,6 V erreicht, wird das Potential noch einmal stufenweise auf 0,95 V erhöht (siehe Abbildung 28). Somit ergeben sich drei Potentialzyklen mit insgesamt 43 Potentialsprüngen. Die Potentialsprünge werden durch die Anlage IM6 Zahner-elektrik dynamisch gefahren, dass heißt jedes Potential wird für mindestens 10 s und maximal 40 s lang gehalten. Dabei wird überprüft ob sich die Stromstärke innerhalb 1 s nicht mehr als eine Größenordnung von 1 mA ändert. Bleibt die Stromstärke für diese Zeit konstant wird nach mindestens 10 s das nächste Potential angefahren.

Tabelle 9: Potentialsprünge für einen Zyklus des Tafel-Programms

Potentialsprung Nr.	Zellspannung
1	0,6 V
2	0,625 V
3	0,65 V
4	0,675 V
5	0,7 V
6	0,725 V
7	0,75 V
8	0,775 V
9	0,8 V
10	0,825 V
11	0,85 V
12	0,875 V
13	0,9 V
14	0,925 V
15	0,95 V

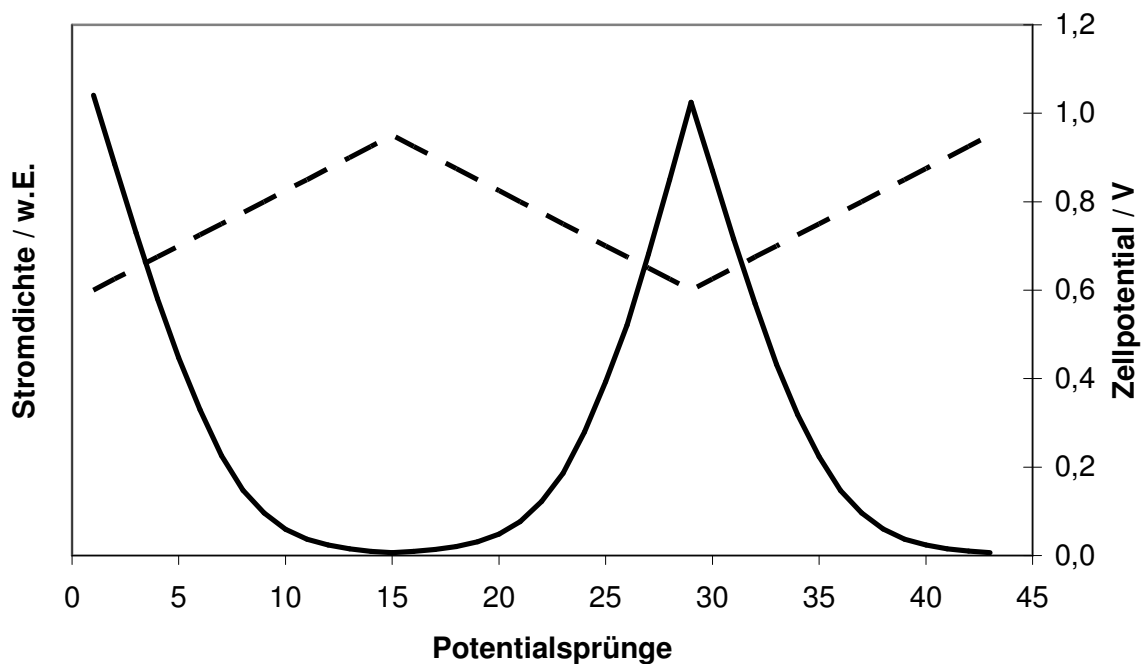


Abbildung 28: Stromverlauf (durchgezogene Linie) und Zellspannungen (gestrichelte Linie) aufgetragen über die 43 Potentialsprünge.

Die SSK wird bewusst von dem Potential 0,6 V gestartet um den kinetischen Verlauf des Reinigungseffektes zu untersuchen (Kapitel 4.7). Würde die SSK wie beim Strom-Spannungs-Kennlinien-Programm von hohen zu niedrigen Potentialen gefahren werden, würde dies den Reinigungseffekt neutralisieren.

3.3 Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS)

In einer Brennstoffzelle befinden sich eine Reihe von ohmschen Widerständen (Wirkwiderstände) wie zum Beispiel Membranwiderstand, Durchtrittswiderstände an den Elektroden und Kontaktwiderstände. Diese können nicht einfach mit einem Widerstandsmessgerät gemessen werden, da die Elektroden mit der Phosphorsäure und der Membran wie ein Elektrolytkondensator wirken und somit einen kapazitiven Widerstand (kapazitiven Blindwiderstand) erzeugen. Der resultierende Widerstand aus Blind- und Wirkwiderstand wird als Scheinwiderstand oder Impedanz bezeichnet. Blindwiderstände (kapazitiver Widerstand und induktiver Widerstand) haben im Gegensatz zu Wirkwiderständen eine Phasenverschiebung zwi-

schen Spannung und Strom. Auf Grund des unterschiedlichen Verhaltens der Widerstände kann mit Hilfe der Elektrochemischen Impedanzspektroskopie (EIS) der Scheinwiderstand in Blindwiderstände und Wirkwiderstände aufgeteilt werden^{[85]-[88]}. Für die Aufteilung eignet sich am besten eine sinusförmige Wechselspannung (siehe Abbildung 29). Dazu wird eine Wechselspannung an die Brennstoffzelle angelegt und die resultierende Stromantwort gemessen. Aus dem zeitlichen Verlauf der Wechselspannung und dem Strom kann die Phasenverschiebung zwischen Spannung und Strom berechnet werden. Der Wert der Phasenverschiebung ist frequenzabhängig. Die Periodendauer T gibt die Zeit an, die eine volle Sinusperiode benötigt.

Bei einer Phasenverschiebung von 0° sind nur noch Wirkwiderstände vorhanden und somit leicht zu bestimmen. Um den Verlauf der Phasenverschiebung zu ermitteln wird die Frequenz der Wechselspannung stufenweise in einem Bereich von 10 mHz bis 40 kHz verändert.

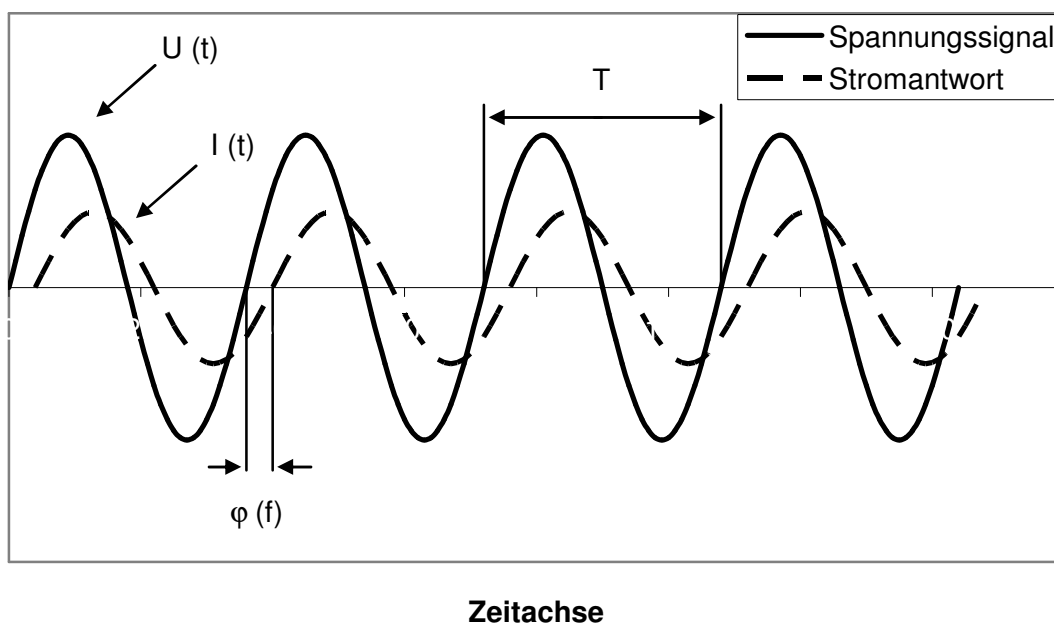


Abbildung 29: Zeitlicher Verlauf der Impedanzspektroskopie. Die sinusförmige Wechselspannung $U(t)$ (Spannungssignal) wird vorgelegt und die resultierende Stromantwort $I(t)$ gemessen. Die Phasenverschiebung $\varphi(f)$ zwischen Spannung und Strom gibt die Frequenzabhängigkeit wieder. Die Periodendauer T gibt die Zeit einer Sinusperiode wieder, diese ist Frequenzabhängig.

Die Periodendauer T ist abhängig von der verwendeten Frequenz f der Wechselspannung.

$$T = \frac{1}{f} \quad (3.21)$$

Die Frequenz f beschreibt bei sinusförmigen Schwingungen die Anzahl der Perioden pro Zeit. Dabei durchläuft jede Periode den Bereich 2π der sin-/cos –Funktion. Daraus ergibt sich die Kreisfrequenz ω .

$$\omega = 2\pi f \quad (3.22)$$

Für nur reine ohmsche Widerstände R , mit einer Phasenverschiebung von 0° , kann das Ohmsche Gesetz für Gleich- und Wechselstrom angewendet werden.

$$R = \frac{U}{I} \quad (3.23)$$

Der Wirkwiderstand R ist der Quotient von Spannung U zu Strom I .

Bei Impedanzen Z (Scheinwiderstände) kommt es durch die Phasenverschiebung φ zu einer zeitlichen Veränderung der Momentanwerte von Spannung und Strom. Diese Veränderung erfolgt durch die sinusförmige Wechselspannung periodisch. Die Impedanz Z ist der Gesamtwiderstand und wird aus einem Realteil R (Wirkwiderstand) und einem Imaginärteil iX (Blindwiderstand) gebildet (siehe Abbildung 30).

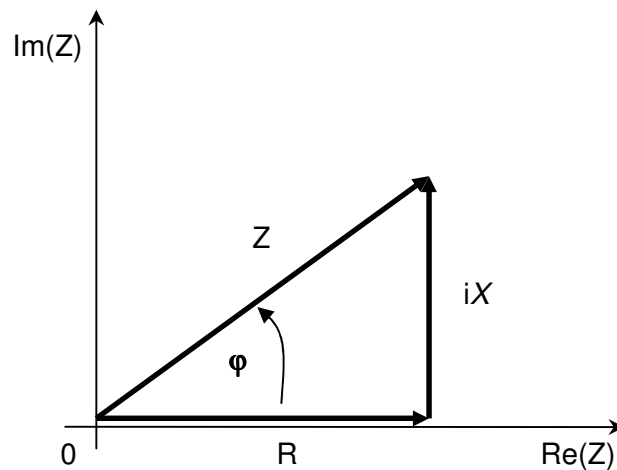


Abbildung 30: Zeigerdiagramm der Impedanz Z gebildet aus einem Realteil R auf der Realen Achse $\text{Re}(Z)$ und einem resultierendem Imaginärteil iX aus kapazitivem und induktivem Blindwiderstand auf der imaginären Achse $\text{Im}(Z)$. Der Phasenverschiebungswinkel φ kann einen Betrag zwischen -90° (hoher kapazitiver Anteil) und $+90^\circ$ (hoher induktiver Anteil) einnehmen

Die Impedanz Z ist analog zum ohmschen Gesetz der Quotient aus Spannung und Strom, jedoch sind Spannung und Strom die Momentanwerte eines bestimmten Zeitpunkts t .

$$Z(t) = \frac{U(t)}{I(t)} \quad (3.24)$$

Die zeitlich periodische Veränderung der Momentanwerte von Spannung und Strom durch den sinusförmigen Verlauf wird durch die Kreisfrequenz ω beschrieben. Der Strom hat eine weitere Abhängigkeit durch die Phasenverschiebung φ .

$$U(t) = \bar{U} \sin(\omega t) \quad (3.25)$$

$$I(t) = \bar{I} \sin(\omega t + \varphi) \quad (3.26)$$

In die Formel (3.24) für die Impedanz werden die erweiterten Formen für Spannung und Strom eingesetzt und es ergibt sich folgender Ausdruck:

$$Z(t) = \frac{U(t)}{I(t)} = \frac{\overline{U} \sin(\omega t)}{\overline{I} \sin(\omega t + \varphi)} \quad (3.27)$$

Als Bindeglied zwischen trigonometrischen Funktionen und komplexen Zahlen wird die Eulersche Identität verwendet. Die Eulersche Identität bezeichnet die Formel:

$$e^{ix} = \cos(x) + i \cdot \sin(x) \quad (3.28)$$

Durch Umformung der Formel (3.27) mit Hilfe der Eulerschen Identität ergibt sich für die Impedanz ein neuer Ausdruck:

$$Z(\omega) = \frac{\overline{U}}{\overline{I}} e^{-i\varphi} = \overline{Z} e^{-i\varphi} \quad (3.29)$$

Die Impedanz Z ist somit eindeutig durch die Phasenverschiebung und dessen Betrag von $\overline{Z}$ definiert. Die Phasenverschiebung φ und der Betrag $\overline{Z}$ haben eine Abhängigkeit von der verwendeten Frequenz. Aufgrund dieser Frequenzabhängigkeit ist es möglich mit der Elektrochemischen Impedanzspektroskopie eine Identifizierung der drei wesentlichen Bausteine des Wechselstromkreises durchzuführen. Im Idealfall erzeugen die drei Bausteine ohmscher Widerstand, kapazitiver Widerstand und induktiver Widerstand jeweils eine charakteristische Phasenverschiebung.

Ein idealer ohmscher Widerstand erzeugt keine Phasenverschiebung zwischen Spannung und Strom. Hat der Impedanzwert eine Phasenverschiebung von 0° , hebt sich der kapazitive Widerstand mit dem induktiven Widerstand gegenseitig auf. Im diesem Fall kann der ohmsche Widerstand gleich dem Impedanzwert gleich gesetzt werden.

$$Z = \overline{Z} = R \quad (3.30)$$

Ein idealer kapazitiver Blindwiderstand, wie ein Kondensator, erzeugt hingegen bei einer

sinusförmigen Wechselspannung eine Phasenverschiebung von -90° , das bedeutet, dass der Strom der Spannung um 90° vorseilt. In einem Wechselstromkreis ist der imaginäre kapazitive Blindwiderstand reziprok zu der Anregungsfrequenz f und der Kapazität C des Kondensators. Mit steigender Frequenz sinkt der Widerstand des Kondensators und bei sehr hohen Frequenzen wirkt der Kondensator wie ein Kurzschluss.

$$Z = X_c = \frac{1}{i \omega C} \quad (3.31)$$

Ein idealer induktiver Blindwiderstand, wie eine Spule, erzeugt bei einer sinusförmigen Wechselspannung eine Phasenverschiebung von $+90^\circ$. Im diesem Fall eilt die Spannung dem Strom um 90° voraus. Der Blindwiderstand X_L steigt proportional mit der Frequenz der Wechselspannung oder durch Erhöhung der Induktivität L von der Spule an.

$$Z = X_L = i \omega L \quad (3.32)$$

Die Impedanzanlage IM6 Zahner-elektrik der Firma Zahner kann direkt an die Stromabnehmerplatten der Brennstoffzelle angeschlossen werden, ohne dabei die Brennstoffzelle selbst umzubauen. So ist es möglich an jeder beliebigen Testzelle und zur jeder beliebigen Zeit eine *In-Situ*-Messung der Impedanz durchzuführen, ohne die Brennstoffzelle mechanisch zu verändern. Für eine Auswertung der Impedanzspektren gibt es eine Vielzahl von Darstellungsmöglichkeiten wie zum Beispiel das Bode-Diagramm oder das Nyquist-Diagramm. In dieser Arbeit wird, wie in Abbildung 31 dargestellt, ausschließlich das Bode-Diagramm verwendet. Im Bode-Diagramm werden die Impedanz Z und die Phasenverschiebung φ gegen die Frequenz f (logarithmische Darstellung) aufgetragen. An Hand dieser Auftragung können frequenzabhängige Prozesse eines elektrochemischen Systems anschaulicher dargestellt werden^[89].

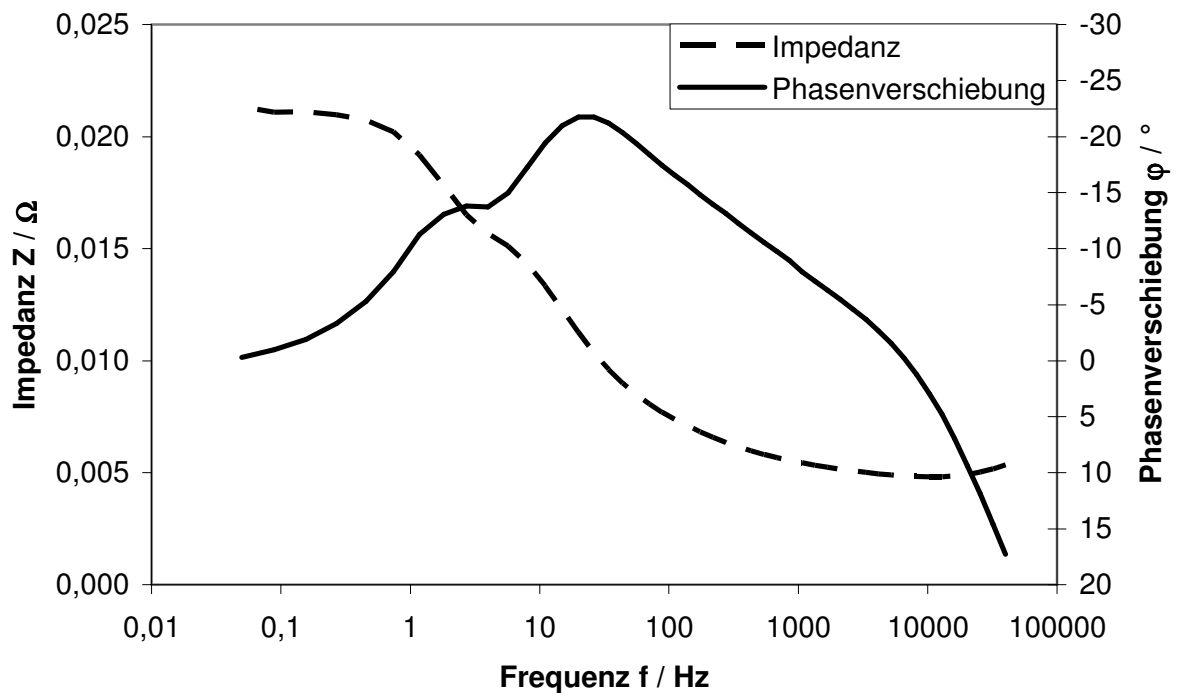


Abbildung 31: Darstellung eines Bode-Diagramms für eine Brennstoffzelle. Die Impedanz Z (linke Achse) und die Phasenverschiebung φ (rechte Achse) sind gegen die Frequenz mit logarithmischer Einteilung aufgetragen.

In Abbildung 31 ist zu erkennen, dass der Verlauf der Phasenverschiebung zweimal den Wert Null einnimmt. Dies geschieht einmal bei sehr kleinen Frequenzen unter 1 Hz und bei hohen Frequenzen größer 1000 Hz. Dieser Sachverhalt lässt sich anhand des Ersatzschaltbild aus Abbildung 32 erklären.

Das Ersatzschaltbild zeigt eine MEA der phosphorsauren Hoch-Temperatur-Brennstoffzelle. Die MEA ist in drei Bereiche eingeteilt (Kathode, Membran und Anode). Die zwei Parallelschaltungen geben die Doppelschichten und Diffusionsprozesse der Kathode (links) und Anode (rechts) wieder. Die Membran ist mit Phosphorsäure durchtränkt und bildet so den Elektrolytwiderstand, der als Membranwiderstand bezeichnet wird. Die solvatisierten Ionen müssen bei dem Transport durch die Membran einen Widerstand überwinden. Dieser ist vergleichbar mit einem ohmschen Widerstand. Bei sehr niedrigen Frequenzen, kleiner als 1 Hz, ähnelt die Wechselspannung immer mehr der Gleichspannung. Dies hat Auswirkungen auf die Phasenverschiebung und dem Blindwiderstand X_C . Die Phasenverschiebung bei sehr niedrigen Frequenzen geht gegen 0° und der Blindwiderstand wird sehr hochohmig. Liegen in einer Parallelschaltung niederohmige gegen hochohmige Widerstände vor, kann zur Ver-

einfachung die Parallelschaltung des hochohmigen Widerstands weggelassen werden. Somit gibt die Impedanz bei sehr niedrigen Frequenzen die ohmschen Gesamtwiderstände wieder.

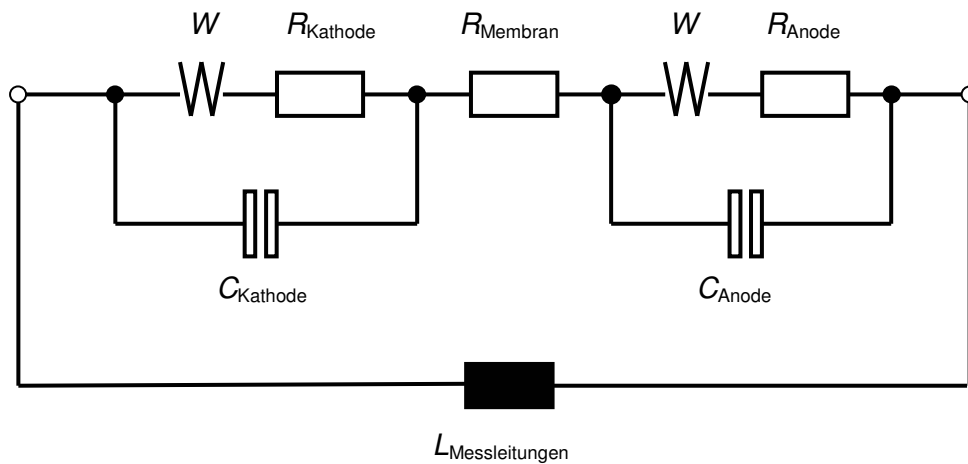


Abbildung 32: Ersatzschaltbild einer MEA von einer phosphorsauren HT-Brennstoffzelle. Die Parallelschaltung der Durchtrittswiderstände R_{Kathode} und R_{Anode} mit den dazugehörigen Kapazitäten C_{Kathode} und C_{Anode} stellen die Doppelschichten der jeweiligen Reaktionsseite dar. Die zugehörigen Diffusionsprozesse werden mit W und der Membranwiderstand mit R_{Membran} gekennzeichnet. Induktivitäten von Messleitungen werden mit $L_{\text{Messleitungen}}$ gekennzeichnet.

Die Phasenverschiebung von 0° bei der hohen Frequenz ($> 5000 \text{ Hz}$) gibt die Resonanz eines LC-Schwingkreises wieder. Bei der Resonanzfrequenz heben sich die Beträge von Kapazität der Doppelschichten mit der Induktivität der Messleitungen auf und die Impedanz kann mit einem ohmschen Widerstand gleichgesetzt werden. Die kapazitiven Blindwiderstände werden bei sehr hohen Frequenzen sehr klein und schließen dabei die Parallelschaltungen kurz. In diesem Fall gibt die gemessene Impedanz den Membranwiderstand R_{Membran} wieder. Das Maximum im Bereich zwischen 10 bis 100 Hz zeigt das Verhalten der Durchtrittswiderstände. Im Bereich zwischen 1 bis 10 Hz wird der Einfluss der Diffusionswiderstände sichtbar. Die Ausprägung der Kurve in diesem Bereich ist abhängig von der Stromstärke. Mit steigender Strömstärke steigt der Diffusionswiderstand an und die Ausprägung wird stärker.

3.4 Transmissionselektronenmikroskopie

Für die Brennstoffzelle werden pulverförmige auf Kohlenstoff geträgerte Platin- und platinhaltige Partikel verwendet. Dessen Partikeldurchmesser besitzen nach Herstellerangabe eine Größenordnung von 2 bis 6 nm. Aufgrund des geringen Partikeldurchmessers wird für die Untersuchungen die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) verwendet^{[91]-[94]}. Die Rasterelektronenmikroskopie (REM) kann diese Partikeldurchmesser nicht mehr ausreichend auflösen. Ein weiterer Vorteil des TEM ist die Untersuchung von einzelnen Partikeln, an denen zusätzlich mit Hilfe eines integrierten EDX-Detektors (EDX: engl. energy dispersive x-ray spectroscopy) eine Elementanalyse des Partikels durchgeführt werden kann. Für die Arbeit werden alle TEM-Untersuchungen mit dem Feldemissions-Transmissionselektronenmikroskop JEM-2100F-UHR der Firma JEOL mit einem Schottky-Feldemitter (ZrO/W(100)) und einer Beschleunigungsspannung von 200 kV verwendet.

Prinzipiell sind das Transmissionselektronenmikroskop und das Lichtmikroskop gleich aufgebaut^{[91]-[94]}. Durch Objektive wird ein vergrößertes, reelles Zwischenbild erzeugt welches mit Hilfe von Projektlinen weiter vergrößert wird. Das Lichtmikroskop hat im Gegensatz zum Transmissionselektronenmikroskop ein geringeres Auflösungsvermögen. Das Auflösungsvermögen bestimmt den kleinsten Abstand zweier noch getrennt wahrnehmbarer punktförmiger Objekteinheiten.

$$d_0 = \frac{0,6 \lambda}{n \sin \alpha} \quad (3.33)$$

(d_0 : minimaler Abstand zwischen zwei Punkten, λ : Wellenlänge des Lichts, n : Brechungsindex des Mediums zwischen Objektiv und Objektiv, α : Winkel zwischen der Mittelachse und den Randstrahlen der Linse). Die numerische Apertur $n \sin \alpha$ erreicht durch den Brechungsindex bei einem Ölimmersionsobjektiv (zwischen Objektivfrontlinse und Deckglas befindet sich Immersionsöl) einen maximalen Wert von 1,4. Würde die Probe z.B. mit rotem Licht der Wellenlänge von 700 nm bestrahlt werden, hätte das Auflösungsvermögen im idealen Fall eine Größenordnung von ca. 300 nm^[90]. Zur Verbesserung des Auflösungsvermögens wird demzufolge eine kürzere Wellenlänge benötigt, wie z.B. durch Elektronenwellen.

Die Wellenlänge λ für die Elektrodenwellen kann mit der de-Broglie-Relation(3.34) berechnet werden.

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad (3.34)$$

Die Wellenlänge λ bildet sich aus dem Planckschen Wirkungsquantum h dividiert durch den Impuls p . Die Energie eines Elektrons, welches eine Potentialdifferenz durchläuft, ist gleich eV , wobei e der Betrag der Elektronenladung und V die Beschleunigungsspannung ist. Hat das Elektron die Potentialdifferenz durchlaufen, liegt die Energie vollständig als kinetische Energie E_{kin} vor.

$$E_{kin} = \frac{p^2}{2 m_e} \quad (3.35)$$

(m_e : Masse vom Elektron). Durch gleichsetzen der zwei Energien und durch Umstellen nach p ergibt sich:

$$p = (2 m_e eV)^{1/2} \quad (3.36)$$

Der Impuls p wird in die Gleichung (3.34) eingesetzt.

$$\lambda = \frac{h}{(2 m_e eV)^{1/2}} \quad (3.37)$$

($h = 6,626 \cdot 10^{-34}$ J s, $e = 1,60 \cdot 10^{-19}$ C, $m_e = 9,11 \cdot 10^{-31}$ kg und $V = 200$ kV^[90])

Bei der verwendeten Beschleunigungsspannung von 200 kV beträgt die Größenordnung vom Auflösungsvermögen des Transmissionselektronenmikroskops 0,0027 nm. Die elektromagnetischen Linsen im TEM sind keine idealen Linsen und deswegen kommt es zu Abbildungsfehlern, was eine Auflösung im TEM deutlich begrenzt. Zu den wichtigsten Abbildungsfehlern zählt der Öffnungsfehler (sphärische Aberration), der Farbfehler (chromatische Aber-

ration) und der Astigmatismus^[95]. Deswegen erreichen die Transmissionselektronenmikroskope zurzeit nur ein Auflösungsvermögen von 0,1 bis 0,2 nm. Das verwendete TEM hat eine Punktauflösung von 0,19 nm. Die Transmissionselektronenmikroskope hat eine 1000fach höhere Auflösung als Lichtmikroskope.

In Abbildung 33 ist ein exemplarischer Aufbau eines Transmissionselektronenmikroskops dargestellt. In der Elektronenkanonenkammer treten durch anlegen der hohen Beschleunigungsspannung Elektronen aus der Kathode. Dabei entsteht ein Elektronenstrahl, der durch die elektromagnetischen Linsen (Kondensorlinse) beeinflusst werden kann. Über die Linsen wird der Elektronenstrahl auf die Proben gelenkt und fokussiert. Die ungestreuten Elektronen werden über weitere Linsen auf einen Leuchtschirm gerichtet. Die Informationen auf dem Leuchtschirm werden mit einer CCD-Kamera (CCD engl. charge-coupled device) aufgenommen.

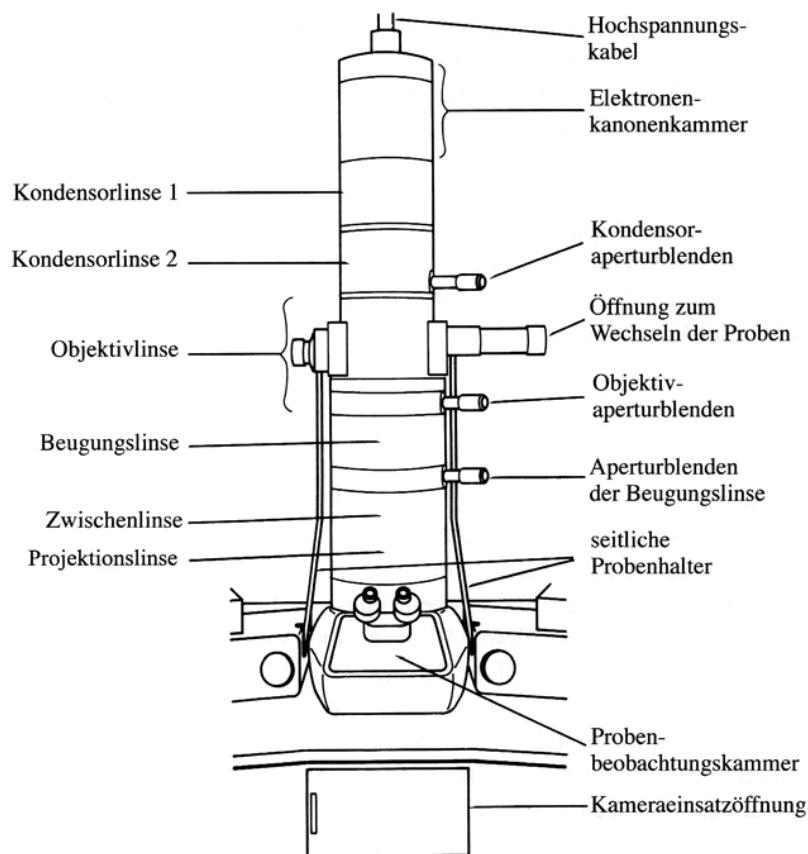


Abbildung 33: Exemplarischer Aufbau eines Transmissionselektronenmikroskops^[91].

3.4.1 Hellfeld- und Dunkelfeldabbildung

Die Elektronen werden beim Passieren der Probe durch Wechselwirkung mit den Atomen abgelenkt („gestreut“). Der Ablenkungswinkel ist abhängig von der Kernladungszahl und der Anzahl der passierten Atome. Über die Aperturblende (siehe Abbildung 33) können die stärker abgelenkten Elektronen aus dem Strahlengang entfernt werden. Die Größe der Aperturblende bestimmt die Stärke des Streuabsorptionskontrastes. Die Objektdetails für die verantwortlichen starken Ablenkungen erscheinen im elektrochemischen Bild dunkel. Werden für Abbildungen ungestreute Elektronen verwendet, werden diese als Hellfeldabbildungen bezeichnet. Wird die Aperturblende so verschoben, dass nur noch die gestreuten Elektronen durch den Strahlengang gelassen werden, werden diese Abbildungen als Dunkelfeldabbildungen bezeichnet. In Abbildung 34 sind exemplarisch für das Hellfeld und das Dunkelfeld je eine TEM-Aufnahme dargestellt. Die linke Aufnahme zeigt eine Dunkelfeldabbildung von Platinkatalysatormaterial (auf Kohlenstoff geträgerte Platinpartikel). Die hellen Bereiche in der Aufnahme geben die gestreuten Elektronen der Platinpartikel wieder. Aufgrund der Aperturblende gelangen die ungestreuten Elektronen für das Dunkelfeld nicht in den Strahlengang und somit sind die Bereiche dunkel. In der rechten TEM-Aufnahme ist eine Hellfeldabbildung von Platinkatalysatormaterial abgebildet. In der Hellfeldabbildung werden an den Platinpartikel gestreuten Elektronen als dunkle Bereiche dargestellt.

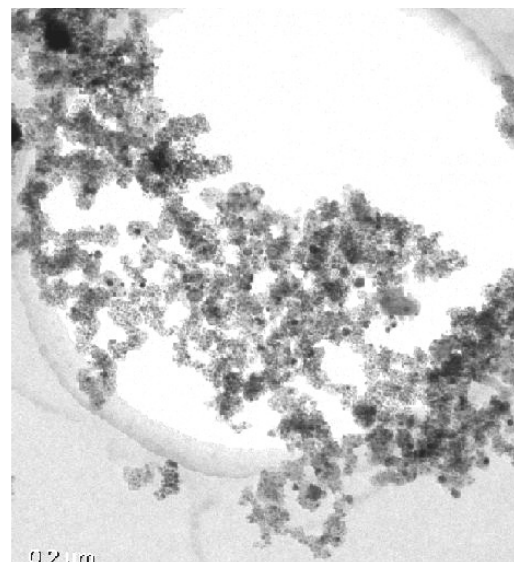
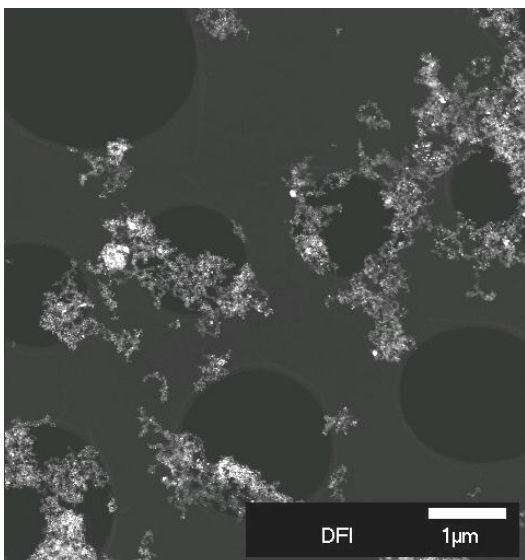


Abbildung 34: Linke Aufnahme zeigt eine Dunkelfeldabbildung (1 µm) und rechte Aufnahme zeigt eine Hellfeldabbildung (0,2 µm).

In den Hellfeldabbildungen können bei einer Hochauflösung die Kristallgitter der Metallpartikel und die turbostratische Mikrostruktur des Kohlenstoffträgers dargestellt werden. Zum Beispiel lässt sich damit unterscheiden, ob die Metallpartikel vom Kohlenstoff geträgertem Katalysator stammen oder sich durch Auflösung und Abscheidung während des Betriebs gebildet haben (siehe Kapitel 4.8.2.3). Kohlenstoff der durch eine Pyrolyse von gasförmigen oder flüssigen Kohlenwasserstoffen hergestellt wird, weist eine sogenannte turbostratische Mikrostruktur auf, d.h. der Pyrokohlenstoff besteht auf der nm-Skala aus Bereichen, in denen Graphenebenen nahezu parallel und äquidistant zueinander liegen. In der hochaufgelösten Hellfeld-TEM-Aufnahme sind die Metallpartikel und die Schichten des turbostratischen Kohlenstoffs zu erkennen (siehe Abbildung 35).

Die Dunkelfeldabbildungen eignen sich dazu größere Bereiche der Probe zu untersuchen. Der Grund hierfür liegt in der hohen Masse und der Kristallstruktur der Metallpartikel. Hier kommt es zur einer stärkeren Beugung und Streuung als beim turbostratischen Kohlenstoff. Der Kohlenstoff kann so aus der Aufnahme ausgeblendet werden. Die Dunkelfeldabbildungen werden für die Flächenuntersuchungen der MEA-Probe in Kapitel 4.8.2 verwendet.

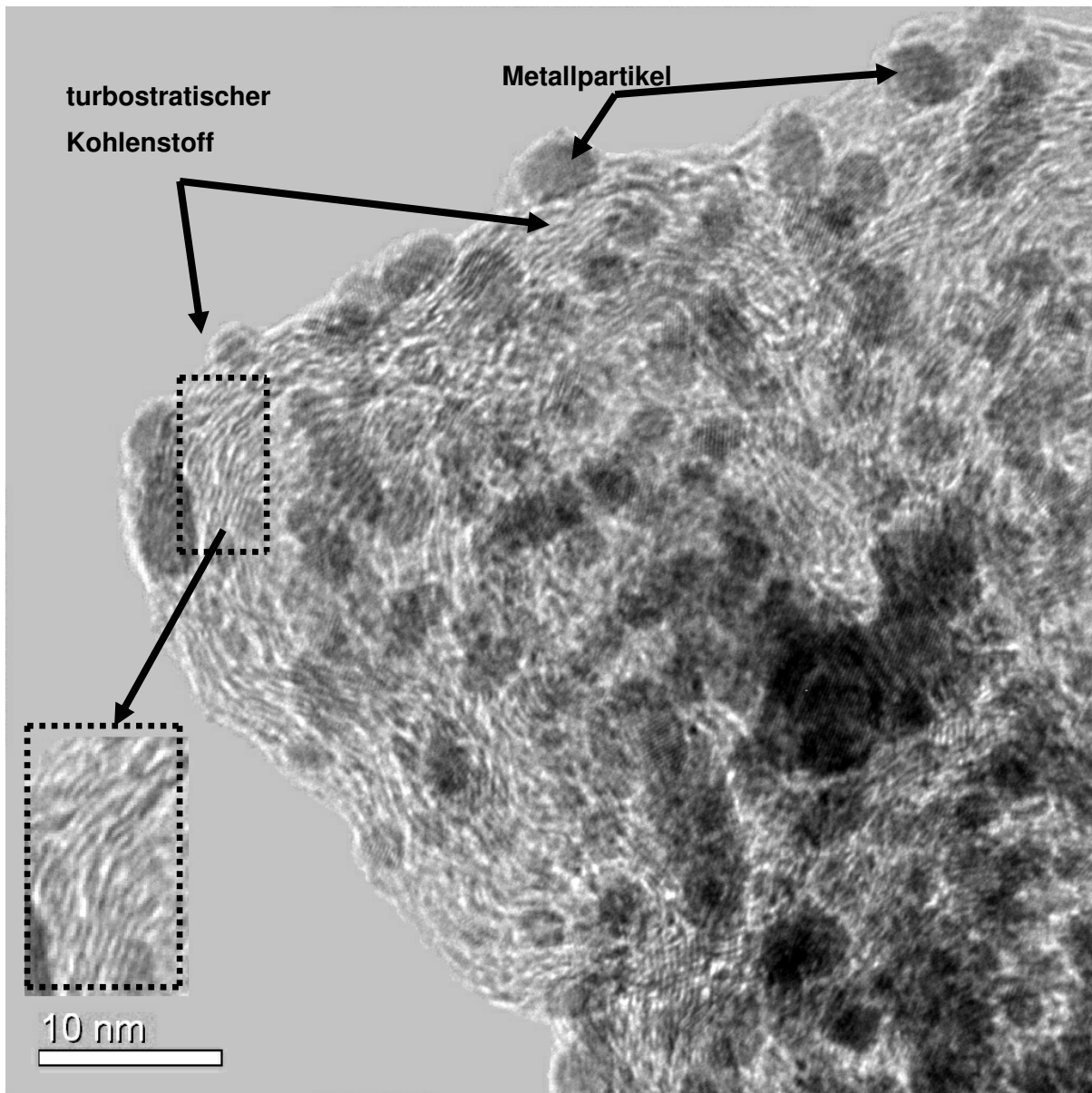


Abbildung 35: Hochaufgelöste Hellfeld-TEM-Aufnahme vom Standardkatalysator (Pt-Katalysator) (Maßstab 10 nm).

3.4.2 Raster-Transmissionselektronenmikroskopie (STEM)

Das verwendete Feldemissions-Transmissionselektronenmikroskop kann auch als Raster-Transmissionselektronenmikroskop STEM (engl.: scanning transmission electron microscopy) verwendet werden. Der STEM-Modus wird verwendet um hohe räumliche Auflösungen für Bereiche mit nanoskaligen Partikel zu erreichen. Je nach der Durchstrahlbarkeit einer Probe, kann mit Hilfe des Rasterverfahrens mehr Informationen von den ungestreuten und gestreuten Elektronen über die Kontrastinformationen erhalten werden. In diesem Abbildungsmodus erscheinen schwerere Elemente heller als leichtere Elemente.

3.5 Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDXS)

Mit Hilfe der energiedispersiven Röntgenspektroskopie EDXS^{[93][96]} (engl.: energy dispersive x-ray spectroscopy) lassen sich kleine Bereiche von einer Probe auf ihre chemische Zusammensetzung sowohl quantitativ als auch qualitativ analysieren, ohne diese zu zerstören. Die EDX-Spektroskopie wird mit Hilfe eines EDX-Detektors, welches im dem Feldemissions-Transmissionselektronenmikroskop JEM-2100F-UHR integriert ist, durchgeführt. Mit der Kombination von TEM mit EDX lässt sich während einer TEM-Messung *in-situ* eine Elementaranalyse des Probenbereiches durchführen. Diese Kombination ist für die Untersuchungen von den verwendeten Legierungskatalysatoren besonders gut geeignet.

Ein EDX-Detektor besteht aus einem lithiumdotierten Silizium- oder einem hochreinen Germaniumeinkristall^[94]. Der Einkristall ist beidseitig mit Gold bedampft, dabei dient jede Seite als Elektrode. An diesen Goldelektroden wird eine Hochspannung angelegt. Treffen nun Röntgenstrahlen auf den Detektor kommt es zu einer Anhebung von Valenzelektroden in das Leitungsband des Detektors. Die entstandenen Elektronen-Loch-Paare werden durch die Hochspannung zuerst getrennt bevor sie wieder rekombinieren können. Der resultierende Stromfluss ist proportional zur Stärke der Energie des einfallenden Röntgenquants. Die entstehenden Impulse werden noch verstärkt um die Signale auswerten zu können.

Hochenergetische Elektronen (Primärelektron) sind in der Lage durch inelastische Wechselwirkungen mit den Elektronenhüllen der Atome Elektronen aus einer inneren Schale eines

Atoms herauszuschlagen (siehe Abbildung 36). Dieser Zustand ist nicht stabil und wird durch einen Übergang von Elektronen aus einer energetisch höheren Schale verändert. Bei dem Übergang von einem energetischen höheren Niveau zu einem niedrigen Niveau wird Energie freigesetzt. Diese Energie wird durch Emission in Form eines Röntgenquants oder eines Sekundärelektrons (auch Augerelektron genannt) abgegeben. Diese Energien sind charakteristisch für die energetischen Abstände der beteiligten Elektronenzustände und somit auch für das Element. Der Auger-Effekt tritt überwiegend bei den leichteren Elementen auf.

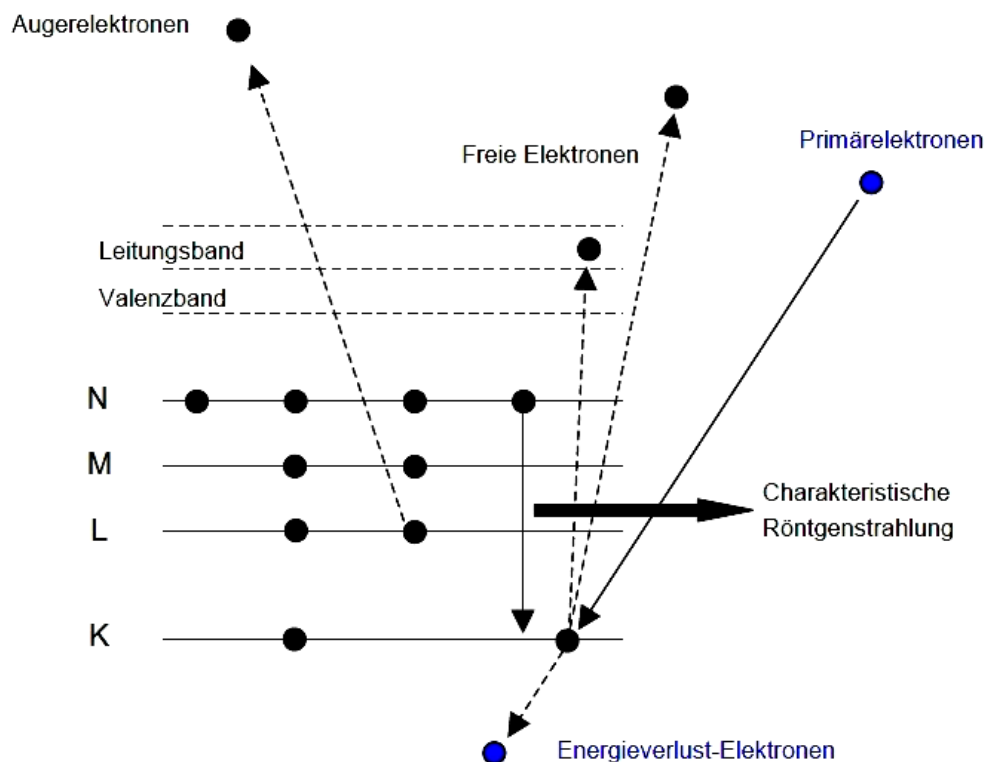


Abbildung 36: Schematische Darstellung der inelastischen Wechselwirkung eines Primärelektrons mit einem Elektron aus der Inneren Schale^[94].

Für jedes Element ergibt sich ein charakteristisches Röntgenemissionsspektrum, welches aus Liniengruppen verschiedener Frequenzen besteht. Diese Liniengruppen werden auch als K-, L-, M-, N-, ... Serien bezeichnet. Gibt es einen Übergang eines äußeren Elektrons auf die K-Schale (Hauptquantenzahl $n = 1$), so wird Röntgenquant mit einer charakteristischen Wellenlänge emittiert. Ist der Übergang nur auf die L-Schale, besitzt das Röntgenquant entsprechend weniger Energie.

3.6 Wellenlängendispersive Röntgenspektroskopie (WDX)

Bei der wellenlängendispersive Röntgenspektroskopie WDX (engl.: wavelength dispersive x-ray) wird, wie bei der EDX-Spektroskopie, eine Elektronenstrahlung auf das Probenmaterial gerichtet. Der Unterschied zum EDX ist die Aufarbeitung der emittierenden Röntgenstrahlung, diese wird durch Beugung an natürlichen oder synthetischen Kristallen in ihre spektralen Bestandteile zerlegt^{[93][96]}. Das WDX-Spektrometer fährt die charakteristischen Wellenlängen der verschiedenen Elemente nacheinander ab und lenkt die gebeugte Strahlung in ein Zählrohr. Durch diese Messmethode ist WDX langsamer als EDX, jedoch liefert WDX dadurch eine feinere Auflösung der einzelnen Linien. Die WDX-Methode eignet sich dazu den Platin- und Phosphorgehalt (Phosphor von der Phosphorsäure) in einer MEA zu untersuchen, um eine über die Wegstrecke aufgelöste Verteilung von Platin und Phosphorsäure zu erhalten (siehe Abbildung 37).

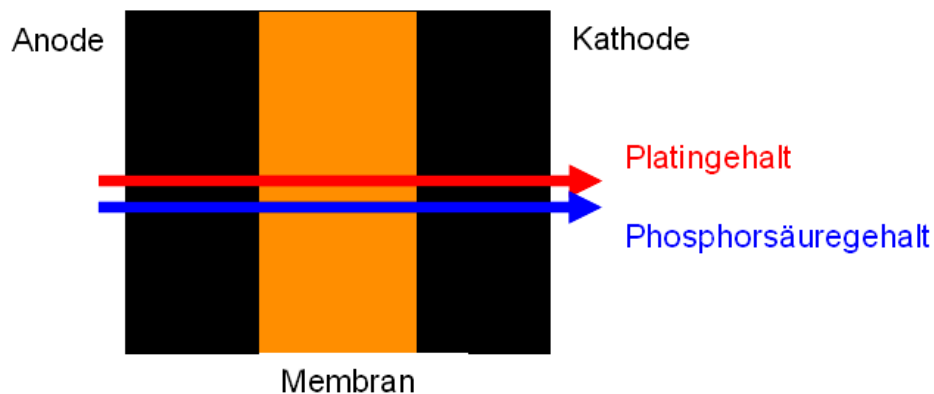


Abbildung 37: Schema über die Durchführung der WDX-Linienprofile über eine MEA für Platin und Phosphorsäure.

Die WDX-Analysen werden mit einer Elektronenstrahl-Mikrosonde des Typs Cameca SX100 mit „PeakSight“ Operationssystem durchgeführt (Röntgen-Linien für Phosphorsäure $K\alpha$ und für Platin $M\alpha$ und verwendete WDX-Kristalle Sp1 TAP($2d = 25,745$) und Sp3 LPET ($2d = 8,75$)).

3.7 Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD)

Mit Hilfe der Röntgenpulverdiffraktometrie XRD (engl.: x-ray diffractometry) lässt sich auf die atomare Struktur von Materie blicken. Für die XRD-Messung wird eine Röntgenstrahlung mit einer ungefähren Wellenlänge von 100 pm auf das Probenmaterial gerichtet, dabei kommt es zur Beugung der Röntgenstrahlung mit den Kristallgittern. Es ergeben sich Beugungsmuster bei den Kristallen mit Fernordnung, diese Beugungsmuster korrelieren nach der Bragg-Theorie mit dem Kristallgitter. Die XRD-Analyse ist besonders gut für feines Kristallpulver geeignet und eine gute Analysenmethode für die verwendete auf Kohlenstoff geträgerten Platinkristalle. Mit der XRD-Analyse werden Informationen über eine Vielzahl von Partikel aufgenommen. So kann z.B. die durchschnittliche Partikelgröße bestimmt und die Pulverprobe auf Homogenität und Kristallinität untersucht werden. Des Weiteren werden Informationen über die Kristallstruktur erhalten. Über das Beugungsmuster kann durch Auswahl einer geeigneten Gittersymmetrie im Idealfall die Raumgruppe gefunden werden. Für die XRD-Messungen wird in der Regel monochromatisches Licht verwendet. Bei der Betrachtung der Reflexion zweier paralleler Röntgenstrahlen derselben Wellenlänge an einem Kristallgitter zeigt sich, ob sich die zwei Strahlen destruktiv oder konstruktiv verstärken^{[90][97]}. In Abbildung 38 ist die Röntgenbeugung an einem Kristallgitter dargestellt. Beim Vergleich von Strahl 1 mit Strahl 2 zeigt sich, dass der Strahl 1 am Atom ankommt während der Strahl 2 noch unterwegs ist, da dieser bis zum Atom der unteren Kristallebene einen weiteren Weg hat.

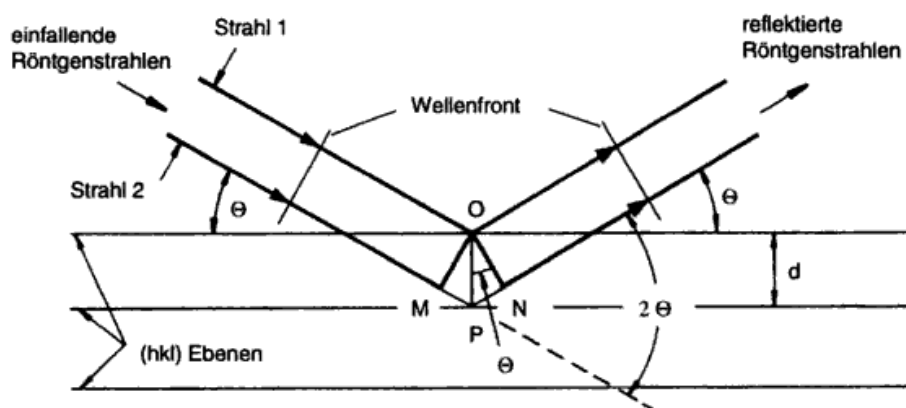


Abbildung 38: Röntgenbeugung am Kristallgitter mit einem ganzzahligen Vielfachen der Wellenlänge^[97].

Anhand des längeren Weges durch die Kristallebenen kommt es zu einer Phasenverschie-

bung der beiden Röntgenstrahlen. Bei einer destruktiven Verstärkung heben sich die Wellen teilweise gegeneinander auf. Dies kann bis zur vollständigen Auslöschung gehen. Somit nimmt die Intensität bei einer destruktiven Verstärkung ab. Bei der konstruktiven Verstärkung ist die Phasenverschiebung 360° , was einer Wellenlänge λ der Röntgenstrahlung entspricht. Die Wegdifferenz der beiden Strahlen wird somit über den Netzgitterabstand d der Kristallebenen und dem Einstrahlwinkel θ beschrieben. Der Winkel θ wird als Glanzwinkel oder Bragg'scher Winkel bezeichnet, da es für die meisten Winkel kein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge gibt^[90].

$$MP + PN = 2 d \sin \theta \quad (3.38)$$

Ist die Weglängendifferenz ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge ($n = 1, 2, 3, \dots$), ergibt sich das Bragg'sche Gesetz:

$$n \lambda = 2 d \sin \theta \quad (3.39)$$

Reflexe mit $n = 1, 2, 3, \dots$ heißen auch Reflexe erster, zweiter und dritter Ordnung. Jeder Reflex gehört zu einem bestimmten Netzgitterabstand, somit kann über die Wellenlänge und dem Glanzwinkel der Netzgitterabstand der Partikel ermittelt werden.

Der Abstand d_{hkl} zwischen den Gitterebenen kann praktischerweise über die Miller'schen Indizes (h , k und l) ausgedrückt werden. Für ein kubisches Gitter im dreidimensionalen Raum gilt für den Abstand d zwischen den (hkl) -Ebenen:

$$d_{hkl} = \frac{a}{(h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}} \quad (3.40)$$

Die Gitterkonstante des Kristalls ist mit a gekennzeichnet.

Die Gleichung (3.39) wird nach d umgestellt und in dann die Gleichung (3.40) eingefügt. Anschließend wird die erhaltene Gleichung weiter nach θ umgestellt.

$$\sin \theta_{hkl} = (h^2 + k^2 + l^2)^{1/2} \frac{\lambda}{2a} \quad (3.41)$$

Die Gleichung (3.41) dient zur Auswertung der gemessenen XRD-Diffraktogramme. Für die Auswertung werden die Miller'sche Indizes chronologisch in einer Tabelle aufgelistet und für jedes Indize der Glanzwinkel berechnet. Aus dieser Matrix kann nun in den Spektren zu jedem Peak über den Glanzwinkel die Miller'schen Indizes zugeordnet werden.

Für diese Arbeit erfolgen die XRD-Messungen mit dem Messgerät Brunker D8 Advance der Firma Brunker AXS. Das XRD-Messgerät arbeitet mit der Bragg-Brentano-Geometrie. Die Spektren werden mit der Topas-Software der Firma Brunker AXS ausgewertet. Für die Auswertung werden zwei Methoden verwendet, zum einen die Pawley-Methode und zum anderen die Rietveld-Methode. Die Pawley-Methode, bei der für jede Phase lediglich eine Symmetrie vorgegeben und die Abmessung der Elementarzelle variiert wird, liefert bei den Katalysatorproben die überzeugenderen Ergebnisse als die Rietveld-Methode, bei der Atompositionen in der Elementarzelle als weitere Parameter variiert werden. Die Methode von Pawley wird daher für die Untersuchungen verwendet. Aufgrund der Probleme mit dem Kohlenstoff von der MPL, wird XRD nur ergänzend zum TEM verwendet (siehe Kapitel 4.4).

3.8 Zyklovoltametrie (CV)

Die Strom-Spannungscharakteristik von Metalloberflächen der Katalysatoren kann mit Hilfe der Zyklovoltametrie CV (engl.: cyclo voltammetry) untersucht werden^{[1][98]}. Für die Messungen wird ein Potential-Zeit-Verlauf (Dreiecksspannung) an der Arbeitselektrode vorgegeben und der resultierende Strom-Potential-Verlauf aufgenommen. Sind während der Messung keine Stoffe in der Lösung, die in dem Potentialbereich elektrochemisch umgesetzt werden, so entsprechen die Ströme dem Auf- und Abbau von den Wasserstoff- und Sauerstoff-Deckschichten (siehe Abbildung 39).

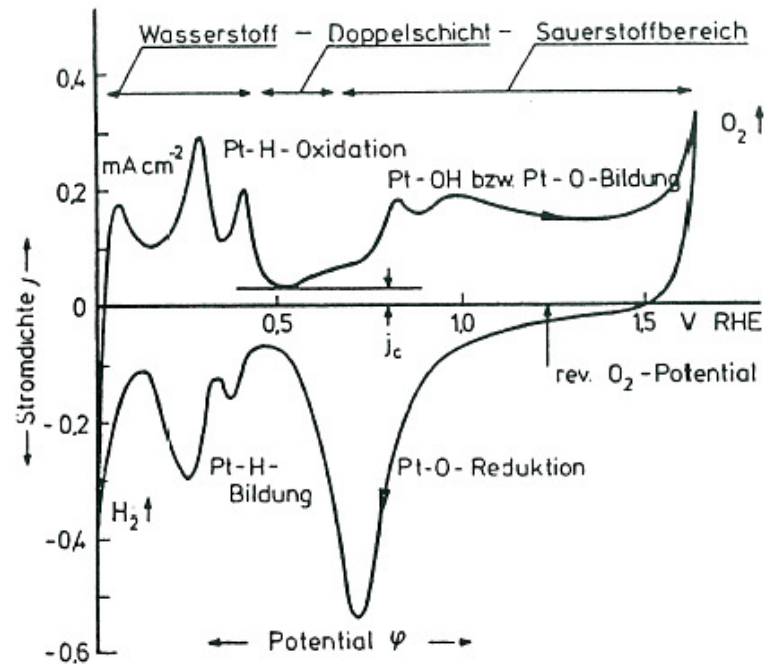


Abbildung 39: Darstellung eines Deckschichtdiagramm von Platin in einer verdünnten 1 N Kaliumhydroxid-Lösung^[1].

Unter der Annahme, dass die Elektrodenoberfläche im Wasserstoffadsorptionsbereich vollständig mit Wasserstoffatomen bedeckt ist, kann durch eine rechnergestützte Auswertung die Fläche von der Deckschicht der Elektrodenfläche und dessen Kapazität berechnet werden.

Die CV-Messungen werden an kompletten Brennstoffzellen durchgeführt. Aufgrund der hohen Konzentration der Phosphorsäure, der technischen Reinheit der Gase und der sehr großen Metalloberflächen der Elektroden ist eine qualitative Messung für die elektrochemischen Prozesse in den Brennstoffzellen nicht direkt möglich (ausführlicher in Kapitel 4.5).

Die CV-Messungen an den Brennstoffzellen sind jedoch hinreichend für eine quantitative, reproduzierbare Analyse der Säurebewegung über einen gewissen Zeitraum.

Zusätzlich zur Bestimmung der Säurebewegung veranschaulicht das Deckschichtdiagramm von der Verschiebung des Sauerstoffreduktionspotentials (siehe Kapitel 4.4.2).

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Vergleich der Herstellungsverfahren

Frühere Untersuchungen aus der Dissertation von R. Scheffler zeigen, dass die verwendeten Siebdruckelektroden eine geringere Reproduzierbarkeit der Leistungsdichten aufweisen und außerdem zu Beschädigungen an den PBI-Membranen führen kann^[75]. Insbesondere für die neuentwickelte AB-PBI-Membran ist die Oberfläche von Siebdruckelektroden problematisch^[75]. Das Siebdruckmuster zerstört die AB-PBI-Membran in vielen Fällen schon beim Erwärmen der Brennstoffzelle. Als Aufgabe resultiert daraus die Elektrodenoberfläche so zu verändern, dass es zu keiner Beschädigung der Membran kommt und des Weiteren eine Steigerung der Reproduzierbarkeit der Leistungsdichten zur Folge hat. Ein zusätzliches Kriterium ist die Durchführbarkeit und Tauglichkeit einer maschinellen Fertigung für die Elektroden. Dazu werden vier verschiedene Herstellungsverfahren miteinander verglichen. Neben den standardmäßigen Siebdrucken wird noch das Zieh rakel, CCM- (engl.: catalyst coated membrane) und das Sprühverfahren angewendet.

Die Elektroden werden wie in Kapitel 3.1.1 beschrieben hergestellt. Es werden vier verschiedene Katalysatoren verwendet, um einen möglichen Einfluss des Katalysators auf das Herstellungsverfahren zu untersuchen. Der Standardkatalysator Platin (Pt) und drei Legierungskatalysatoren wie Platin-Ruthenium (PtRu), Platin-Nickel-Cobalt (PtNiCo) und ein mit Platin präparierter Platin-Nickel-Cobalt (PtNiCo-Pt).

Die Platinmasse pro Flächeneinheit der Elektroden wird auf $1,5 \text{ mg cm}^{-2} \pm 0,1 \text{ mg cm}^{-2}$ festgelegt. Die Membran wird, wie im Kapitel 3.1.2 beschrieben, präpariert. Über das Folienabzugsverfahren (Kapitel 3.1.3) wird das optimale Säureverhältnis eingestellt. Die Testzellen werden mit dem Einfahrprogramm bei 2,5 bar und 160 °C betrieben. Für einen Vergleich der Testzellen wird die maximale Leistungsdichte in den jeweiligen Kurvenverläufen bei 0,6 V betrachtet. Wird der Zeitverlauf der Testläufe betrachtet, so zeigt sich, dass der Zeitpunkt des Leistungsmaximums bei den Brennstoffzellen variiert. In der Regel tritt das Maximum zwischen dem dritten und fünften Intervall des Einfahrprogramms auf.

Für den Vergleich werden die Leistungsdichten der einzelnen Versuchsreihen experimentell bestimmt und für jede Reihe die jeweilige Standardabweichung ermittelt. Die Standardab-

weichung wird mit der Formel (4.42) ermittelt.

$$a = \sqrt{\frac{n \sum x^2 - (\sum x)^2}{n(n-1)}} \quad (4.42)$$

Aus dem Verhältnis von Standardabweichung zu durchschnittliche Leistungsdichte wird durch Multiplikation 100 die relative Abweichung berechnet. In Tabelle 10 sind die durchschnittliche Leistungsdichte, Standardabweichung, relative Abweichung der jeweiligen Katalysatoren und das Herstellungsverfahren aufgeführt. Ein Vergleich der relativen Abweichungen zeigt deutliche Unterschiede zwischen den Herstellungsverfahren.

Tabelle 10: Auflistung der Herstellungsverfahren mit jeweiligen Katalysatoren, durchschnittlichen Leistungsdichten, Standardabweichung und relative Abweichung

Herstellungsverfahren	Katalysator	Leistungsdichte / W cm ⁻²	Standardabweichung <i>a</i> / W cm ⁻²	relative Abweichung / %
Ziehrakel	Pt	0,53	0,035	6,62
	PtRu	0,65	0,040	6,10
	PtNiCo	0,71	0,042	5,85
	PtNiCo-Pt	0,82	0,043	5,20
CCM	Pt	0,39	0,137	34,92
Siebdruck	Pt	0,50	0,054	10,74
Sprüh	PtNiCo	0,65	0,045	7,02
	PtRu	0,51	0,128	24,89

Die Ziehrakelmethode zeigt bei allen vier verwendeten Katalysatoren die geringste und konstanteste relative Abweichung. Die Standardabweichung erhöht sich mit steigender Leistungsdichte. Die Steigerung der Leistungsdichte erfolgt über eine Veränderung der Kinetik in der ORR. Die Änderung der Reaktionskinetik hat keinen entscheidenden Einfluss auf die Standardabweichung. Die Auswirkung ist in Abbildung 40 mit der durchschnittlichen Leistungsdichte und der relativen Abweichung dargestellt. Die relative Abweichung sinkt mit steigender Leistungsdichte. Werden Katalysatoren mit hohen Leistungsdichten verwendet, verringert sich die relative Abweichung und die Reproduzierbarkeit wird erhöht. Im Vergleich mit den anderen Herstellungsverfahren zeigen die Katalysatoren mit dem Ziehrakelverfahren

jeweils die höchste Leistungsdichte, z.B. Pt: Ziehrakel $0,53 \text{ W cm}^{-2}$, CCM $0,39 \text{ W cm}^{-2}$ und Siebdruck $0,50 \text{ W cm}^{-2}$. Die Ziehrakelelektroden weisen weder ein Siebdruckmuster auf, noch wird die Katalysatorschicht zusätzlich durch ein Vakuum komprimiert. Die Brennstoffzellen mit AB-PBI-Membranen werden durch die Ziehrakelelektroden, im Gegensatz zu den Siebdruckelektroden, nicht mehr beim Erwärmen der Brennstoffzelle beschädigt.

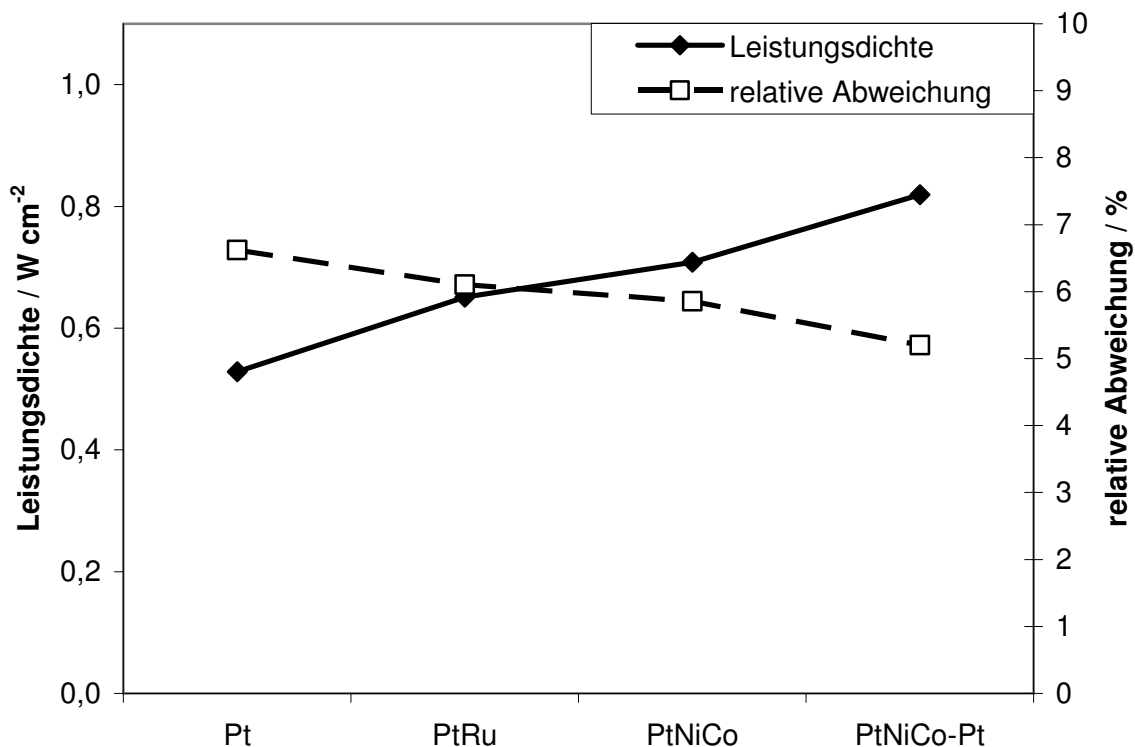


Abbildung 40: Abhängigkeit der Leistungsdichte zu der relativen Abweichung von vier verschiedenen Katalysatoren.

Das CCM-Verfahren hat die größte relative Abweichung. Für die NT-Brennstoffzellen ist das CCM-Verfahren eine gängige Methode zur Herstellung einer MEA. Im Gegensatz zur HT-Technologie, wird hier eine trockene Membran mit Katalysatormaterial beschichtet. Es gibt viele Methoden eine MEA über das CCM-Verfahren herzustellen. Grundsätzlich können die Methoden in zwei Methoden aufgeteilt werden. Zum einen durch eine direkte Beschichtung, bei der die Nafion®-Membran direkt mit Katalysatormaterial z.B. über ein Sprühverfahren beschichtet wird. Zum anderen durch eine indirekte Beschichtung, hier wird zu erst ein Träger beschichtet, dies kann eine Trägerfolie oder eine Beschichtungswalze sein. Anschließend wird das Katalysatormaterial vom Träger auf die Nafion®-Membran übertragen. Bei der

HT-PEM-Brennstoffzelle wird eine mit Phosphorsäure imprägniert PBI-Membran verwendet. Dies führt zu einigen Problemen. Der Oberflächenfilm der Membran ist nicht homogen verteilt, was zur Folge hat, dass die Membran ungleichmäßig Phosphorsäure an das Katalysatormaterial abgibt und die Membran inhomogen schrumpft. Durch starke Verzerrungen kann es zu Undichtigkeiten der MEA und zur Beschädigungen der Membran beim Verpressen kommen. Die CCM-Methode wird in dieser Arbeit für die HT-MEAs ausschließlich händisch durchgeführt. Dies hat einen erheblichen Einfluss auf die gleichmäßige Beschichtung und Reproduzierbarkeit der Leistungsdichte. Die Technisierung der CCM-Methode würde die relative Abweichung deutlich verringern, jedoch ist der technische Aufwand für eine maschinelle Fertigung im Rahmen dieser Arbeit zu groß. Aufgrund des unterschiedlichen Verhalten der PBI-Membran zur Nafion®-Membran, können die bestehenden CCM-Maschinen der NT-Technologie nicht für die HT-MEA verwendet werden. Ein CCM-Laborbeschichter eigens für die HT-MEAs zu entwickeln, würde nach einer groben Schätzung eines Maschinenherstellers weit über 200000 € kosten. Bis auf einen Dosierer für das pulverförmige Katalysatormaterial, müssten die restlichen Bauteile erst konstruiert und gebaut werden. Es bestand keine Möglichkeit für eine maschinelle CCM-Beschichtung der HT-MEAs.

Das Siebdruckverfahren zeigt, als einziges halbautomatisches Verfahren, die zweitbeste relative Abweichung. Beim Siedrucken kommt es aufgrund der Eigenschaften der verwendeten Pasten zu ungleichmäßige Beschichtung der GDL, sowie zu scharfkantige Muster die evtl. eine Beschädigung der Membran hervorrufen können. Ein weiterer Nachteil des Siebdruckverfahrens ist die blattweise Beschichtung der GDL, was zu einem langsameren und diskontinuierlichen Betrieb führt.

Das Sprühverfahren zeigt starke Schwankungen in der relativen Abweichung. Die Ursache liegt hier eindeutig in der präparativen Fertigung der Elektroden. Die GDL wird händisch mit einer Airbrush-Pistole der Firma Revell beschichtet. Um die angestrebte Platinmasse zu erreichen, muss die GDL teilweise mehrfach beschichtet werden. Dabei besteht die Gefahr, dass die aufgetragene Katalysatorschicht zum Teil wieder abgetragen wird. Eine ungleichmäßige Beschichtung führt zu stärkern Abweichungen.

Zusammenfassend ist das Ziehrakelverfahren von den vier untersuchten Herstellungsverfahren in Punkto Leistungsdichte und Reproduzierbarkeit für Herstellung der Elektroden am besten geeignet. Mit der Methode lassen sich technisch relativ einfach Elektroden herstellen, die ein hohes Maß an Reproduzierbarkeit aufweisen. Das Potential des Sprühverfahrens kann mit der vereinfachten Apparatur nicht ausreichend untersucht werden. Die Vorteile dieser Herstellungsverfahren liegen in der schnellen Verarbeitung der Elektroden sowie den möglichen Aufbau von mehreren funktionalen Schichten. Beim Einsatz einer automatischen

Sprühanlage ist davon auszugehen, dass sich die Qualität der Elektroden verbessern würde. Das Sprühverfahren wird zukünftig an Bedeutung gewinnen. Für diese Arbeit wird zur Herstellung der Elektroden das Ziehrakelverfahren angewendet.

Das Ziehrakelverfahren ist für eine konstante und gleichmäßige Beschichtung der GDL sehr gut geeignet. Aus diesem Grund wird das Ziehrakelverfahren verwendet, um die Elektrodenherstellung auf einen größeren Maßstab zu heben. Die Elektrodenfläche für einen PKW, mit dem Volkswagen-HT-Brennstoffzellensystem, beträgt etwa 300000 cm^2 (30 m^2). Diese Elektrodenflächen händisch herzustellen, wäre für eine Massenproduktion viel zu teuer und zu aufwändig. Die Tauglichkeit des Ziehrakelverfahrens wird an einer Laborbeschichtungsanlage getestet (siehe Abbildung 41). Die maschinell, hergestellten Elektroden werden in erster Linie für die 406 cm^2 Einzelzellen (D4-Format) und für den D4-Brennstoffzellenstapel (122 Zellen, Einzelzellgröße 406 cm^2) verwendet. Dabei zeigen die Elektroden die gleichen Eigenschaften, wie die Ziehrakelelektroden, die mit der Ziehrakel gefertigt werden. Aufgrund der guten Leistungsdichte, Reproduzierbarkeit und Schonung der Membran durch die homogenere und nicht komprimierte Oberfläche ist das Ziehrakelverfahren, händisch sowie maschinell, zurzeit das beste Elektrodenherstellungsverfahren. Für die Verifizierung der Ergebnisse wurden ca. 250000 cm^2 Elektrodenfläche hergestellt (Laborbeschichtungsanlage: ca. 160000 cm^2 und händischen Herstellung: ca. 90000 cm^2).

In Abbildung 41 (untere Abbildung) ist ein schematischer Aufbau der Laborbeschichtungsanlage dargestellt. Die GDL wird als Rollenware in die Maschine eingespannt. Dazu wird die GDL-Bahn über Umlenkrollen zwischen Antriebwalze und Messerrakel eingefädelt. Über ein Zugwerk wird die GDL-Bahn gespannt, was zur Glättung der GDL und zum Ausbalancieren der Bahn dient. Das Zugwerk besitzt dazu eine zusätzliche Kantensteuerung. Vor der Messerrakel ist ein Vorratsgerät für die Elektrodenpaste angebracht. Über zwei Justierschrauben, inkl. Messuhren, wird die Spaltenweite für die Beschichtung eingestellt. Lösemiteldämpfe und gasförmige Zerfallsprodukte des Porenbildners (z.B. NH_3 und CO_2) werden über eine Absaugung entfernt. Mit Hilfe eines Umlufttrockners wird das Lösemittel aus der beschichteten GDL entfernt. Die beschichtete GDL kann nach dem Trocknungsprozess in die entsprechenden Elektrodengrößen geschnitten werden.



Abbildung 41: Fertigung von Elektroden an einer kontinuierlichen Laborbeschichtungsanlage. Das Bild links oben zeigt Antriebswalzen, Umlenkrollen und das Messerrakel, rechts oben: Umlufttrockner mit einer Elektroden-Bahn, links und rechts mittig: Beschichtungswerk während des Betriebs, unten: beschichtete GDL. Schematische Darstellung der Laborbeschichtungsanlage (untere Abbildung).

4.2 Membran

Die Untersuchungen für diese Arbeit werden ausschließlich mit der PBI-Membran der Charge 579 von der Firma Sartorius durchgeführt. Nur für Referenzmessungen werden zusätzlich die PBI-Membranen der Firma Membrana und die im Hause entwickelte AB-PBI-Membran^[75] verwendet. Für die Untersuchungen an den Brennstoffzellen ist es wichtig, reproduzierbare Bedingungen zu schaffen. Zuerst wird die Lagerfähigkeit der imprägnierten PBI-Membranen untersucht. Für diesen Versuch werden acht Membranen mit den Maßen $3,1 \times 3,1 \text{ cm}^2$ nach der Präparationsvorschrift in 3.1.2 mit Phosphorsäure imprägniert und anschließend mit einer Phosphorsäuremasse von $400 \text{ mg} \pm 15 \text{ mg}$ in Polyethylen-Tüten (Polyethylen: PE) eingeschweißt. Die eingeschweißte Phosphorsäuremasse gibt die Säuremasse am Tag Null wieder. Aus den acht PBI-Membranen werden an unterschiedlichen Tagen mit Standardplatinelektroden Testzellen hergestellt (siehe Abbildung 42) und mit dem Einfahrprogramm betrieben. Der Verlauf der verbauten Säuremasse und der maximalen Leistungsdichten der einzelnen Testzellen sind in der Abbildung 42 dargestellt. Es zeigt sich, dass die Membranen während der Lagerung in den PE-Folien an Phosphorsäure und Leistungsdichte verlieren.

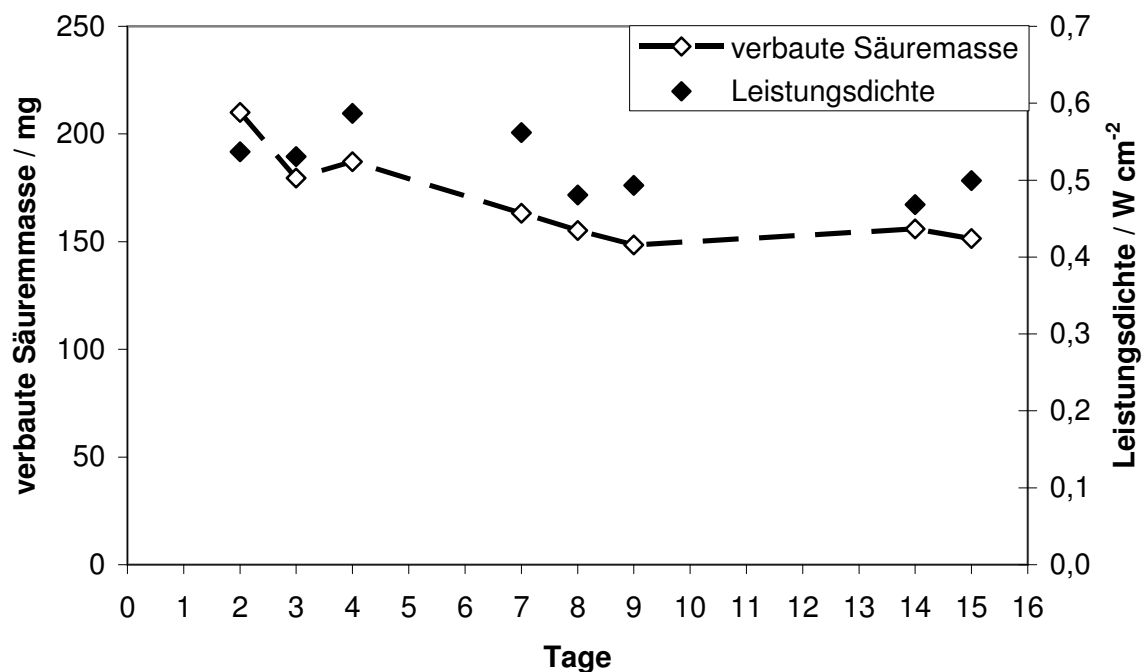


Abbildung 42: Verbaute Säuremassen und Leistungsdichten der Testzellen bei unterschiedlichen Lagerungszeiten.

Werden die Leistungsdichten mit der verbauten Säuremasse miteinander verglichen, zeigt sich, dass sich die acht Testzellen in zwei Bereiche aufteilen. Einen trockneren Säurebereich und einen optimalen Säurebereich. Der Faktor des Säureverhältnisses beträgt für den trockenen Säurebereich < 4 und für den optimalen Säurebereich 4,5 bis 6. Das Säureverhältnis zwischen 4,5 bis 6 ist für den Standardplatinkatalysator ein optimaler Säurebereich für eine maximale Leistungsdichte. Unter einem Verhältnis von 4, kann dies aufgrund mangelnder Phosphorsäure nicht erreicht werden.

Ein weiter Lagerungsversuch ist in Abbildung 43 dargestellt. Dazu werden wiederum acht PBI-Membranen imprägniert und mit Säuremassen von $400 \text{ mg} \pm 15 \text{ mg}$ in PE-Folie eingeschweißt. Bei diesem Versuch der Einfluss von Wasser in Form von Luftfeuchtigkeit auf die Membranfläche untersucht. Die imprägnierten Membranen haben zu Beginn der Versuchsreihe eine Fläche von $19 \text{ cm}^2 \pm 1 \text{ cm}^2$. Die acht Membranen werden in zwei Gruppen unterteilt. Eine Gruppe bestehend aus vier Membranen wird in einem Exsikkator mit dem Trocknungsmittel Kieselgel (Trockenperlen Orange der Firma Fluka) für 28 Tage gelagert. Die andere Gruppe wird offen an der Raumluft bei $23 \text{ °C} \pm 2 \text{ °C}$ und $55 \% \pm 5 \%$ relativer Feuchte gelagert.

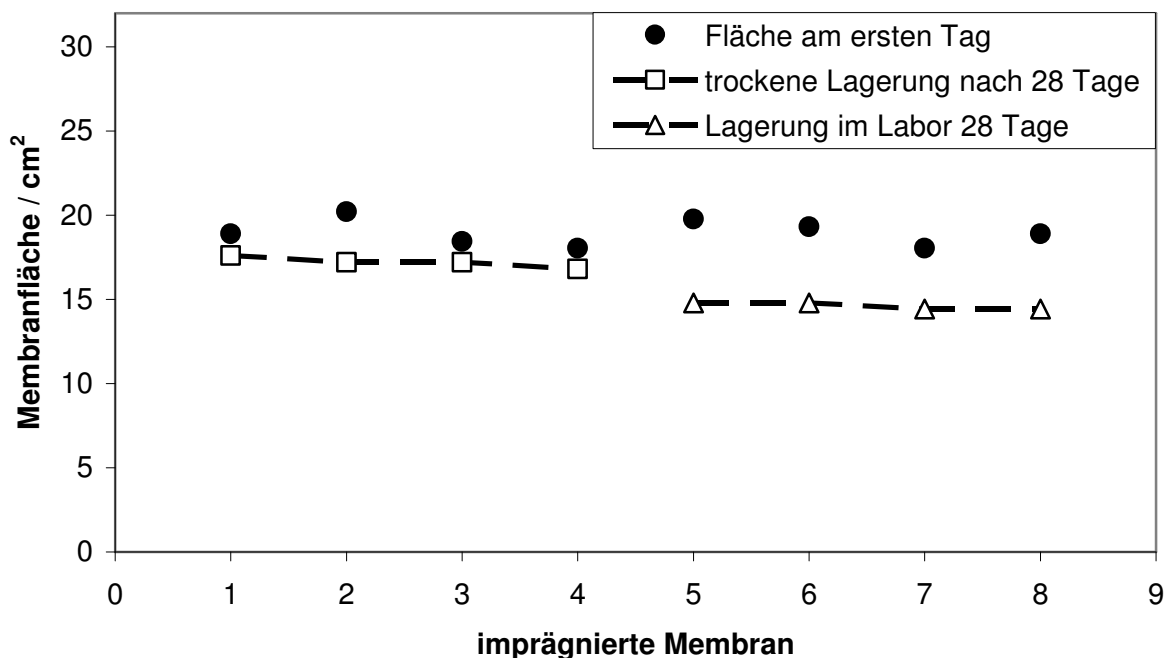


Abbildung 43: Änderung der Membranfläche nach 28 Tagen bei unterschiedlicher Lagerung (Quadrat: trockene Lagerung über Trockenperlen im Exsikkator, Dreieck: Lagerung an der Raumluft bei 25 °C und ca. 55 % relativer Feuchte).

Nach der Imprägnierung verringert sich bei allen Membranen die Membranfläche. Bei den trocken gelagerten Membranen ist die Flächenabnahme im Vergleich zu der anderen Gruppe deutlich geringer. Unter den jeweiligen konstanten Bedingungen stellt sich bei beiden Gruppen ein Gleichgewicht zwischen Phosphorsäure und Membran ein. Die vier Membranen an der Laborluft nehmen über die Schweißnähte der PE-Folie Luftfeuchtigkeit auf. Die Verdünnung der Phosphorsäure führt dazu, dass die höher konzentrierte Phosphorsäure aus der Membran in die verdünnte Phosphorsäure der PE-Folie abgegeben wird.

Nicht nur die Lagerung der Membran ist entscheidend für reproduzierbare Bedingungen, sondern auch die Säuremasse. Um eine definierte Säuremasse einzustellen wird das Folienabzugsverfahren aus 3.1.2 verwendet. Das Verfahren wird mit der hauseigenen Methode verglichen (siehe Abbildung 44). Bei der hauseigenen Methode wird die Phosphorsäure über Zellstofftücher direkt von der Membran entnommen. Die Brennstoffzellen werden mit dem Einfahrprogramm und Standardelektroden betrieben. Das Folienabzugsverfahren zeigt im Gegensatz zur herkömmlichen Methode eine sehr gute Reproduzierbarkeit der Leistungsdichte und eine geringe relative Abweichung.

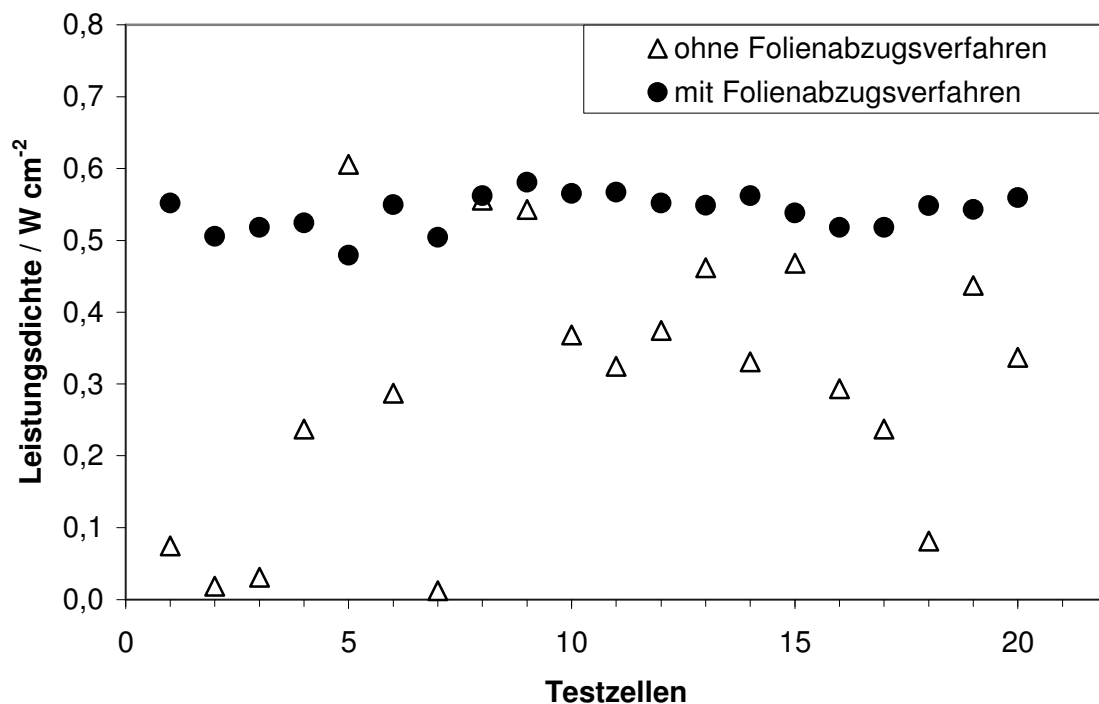


Abbildung 44: Vergleich der Reproduzierbarkeit von Leistungsdichten durch Einführung des Folienabzugsverfahrens.

Bei der hauseigenen Methode wird durch die Zellstofftücher die Phosphorsäure ungleichmäßig entfernt. Dabei wird von einigen Bereichen der Membran die Phosphorsäure zu stark entfernt. Diese relativ großen Bereiche (bis zu mehreren cm^2) sind, aufgrund der Lichtreflexion des Oberflächenfilmes der Phosphorsäure, mit dem bloßen Auge sichtbar. Es kommt nicht nur zu einer ungleichmäßigen Verteilung des Oberflächenfilmes der Phosphorsäure, sondern auch zur ungenaueren Einstellung der Phosphorsäuremasse. Die Entnahme der Phosphorsäure direkt mit den Zellstofftüchern ist weit aus unkontrollierter als mit den Folienabzugsverfahren. Mit dem Folienabzugsverfahren wird die Phosphorsäure nicht direkt von der Membran entnommen, sondern über eine Hilfsfolie. Der Phosphorsäurefilm zwischen der Hilfsfolie und Membran bildet einen Gleitfilm, der verhindert, dass die Membran beim Zusammenziehen an der PE-Folie haften bleibt. Mit dem Folienabzugsverfahren wird eine zu starke partielle Entnahme von Phosphorsäure verhindert. Die homogenere Phosphorsäureverteilung des Oberflächenfilmes und somit auch in der Membran bewirken die gute Reproduzierbarkeit der Leistungsdichten der Testzellen.

Zusammenfassend ergibt sich aus den Untersuchungen, dass für reproduzierbare Bedingungen, zum einen die Membran für jede Testzelle immer neu imprägniert und noch am selben Tag verbaut wird. Des Weiteren werden die Säuremasse für alle Membranen mit dem Folienabzugsverfahren eingestellt. Eine trockene Lagerung der Membranen in PE-Folien ist für einen Zeitraum von bis 28 Tage nachgewiesen und wird zum Teil für das D4-Format (D4: 4. Generation des Brennstoffzellenstapelkonzeptes mit einer Zellfläche von 406 cm^2) angewendet.

4.3 Säure-Platinverhältnis

Wie im Kapitel 4.2 beschrieben ist, gibt es ein optimales Verhältnis zwischen Phosphorsäuremasse und Platinmasse. Um den Einfluss der Säuremasse auf die Platinmasse zu untersuchen, werden Standard-MEAs (Elektroden mit Pt-Katalysator und PBI-Membran) mit dem Einfahrprogramm betrieben. In Abbildung 45 sind die ermittelten Leistungsdichten der Testzellen gegen die Säure-Platinverhältnisse aufgetragen. Es zeigt sich deutlich, dass das berechnete Verhältnis (Verhältnis: 4 bis 6), aus dem Kapitel 3.1.3 für die optimale Säuremasse, sich in Brennstoffzellen wieder spiegelt. Der Trend der Leistungsdichte zeigt, dass die besten Leistungen der Brennstoffzellen im Verhältnis zwischen 4 und 6 liegen.

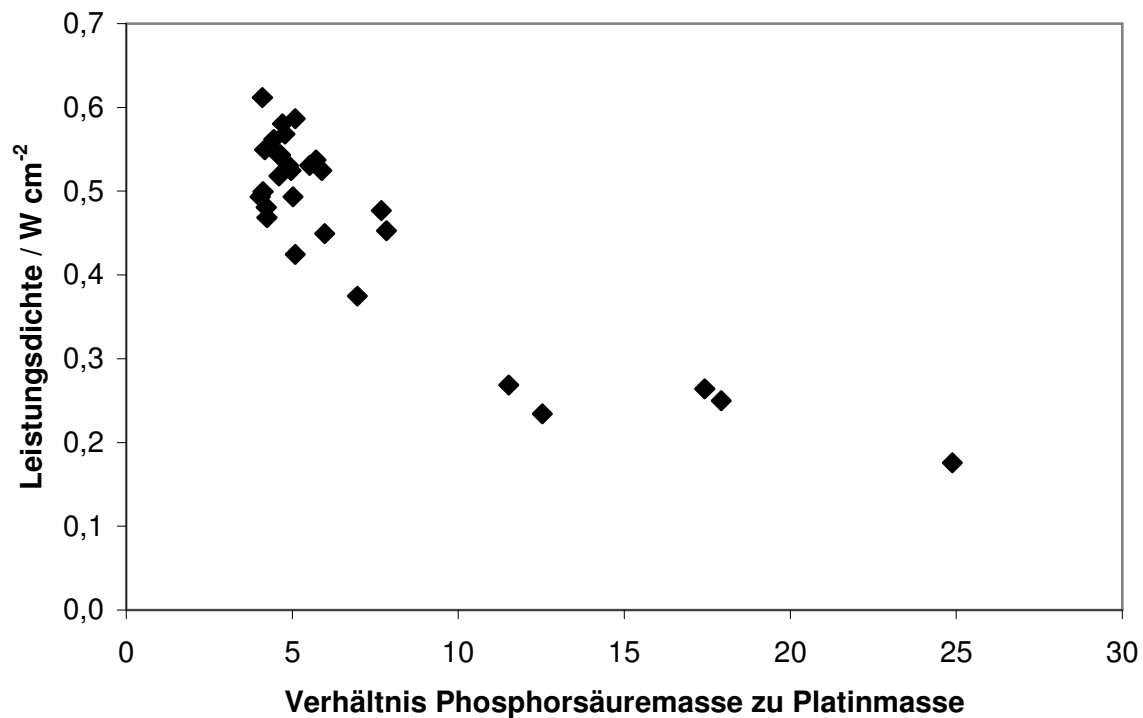


Abbildung 45: Leistungsdichte aufgetragen gegen das Verhältnis von Phosphorsäuremasse zu Platinmasse.

Mit steigendem Säure-Platinverhältnis (Verhältnis: > 6) steigt die Wahrscheinlichkeit, dass durch eine starke Flutung der Elektroden die Phosphorsäure durch die MPL gedrückt und somit aus der Reaktionszone entfernt wird. Dies ist ein irreversibler Prozess und bei den Temperaturzyklen sehr problematisch, da das entstehende Produktwasser zusätzlich zur Flutung beiträgt. Ein anderes Extrema ist ein zu kleines Säure-Platinverhältnis (Verhältnis: < 4). Wird zu wenig Säuremasse verbaut, kann es während des Betriebs zu Abrissen vom Phosphorsäurefilm und zur Leitfähigkeitsabnahme der Membran kommen (siehe 3.1.3). Beide Ereignisse führen zu Leistungsverlusten in der Brennstoffzelle. Besonders bei Temperaturzyklen ist ein Leistungseinbruch zu beobachten, da sich bei der Abkühlphase die Phosphorsäure durch das Produktwasser verdünnt und somit in der Katalysatorschicht verteilt. Beim Erwärmen der Brennstoffzelle verdampft das Produktwasser und aufgrund mangelnder Säure erhalten einige Bereiche keine elektrolitische Anbindung zur Membran. Es kommt zum Filmabriss. In der Abbildung 46 sind die beiden Extrema dargestellt. Das linke Bild zeigt eine MEA mit zu wenig Phosphorsäure. Auf der rechten Seite ist eine geflutete MEA dargestellt.

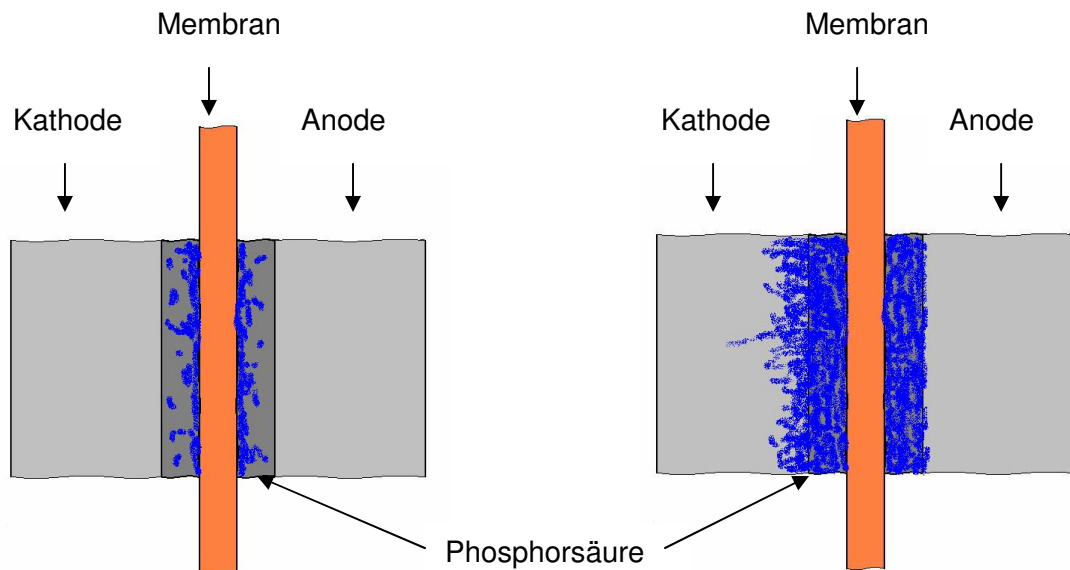


Abbildung 46: Links: MEA mit zu wenig Säuremasse (Säure-Platinverhältnis < 4) und rechts: geflutete MEA mit zu viel Säuremasse (Säure-Platinverhältnis > 6).

Die Verteilung von Platin und Phosphorsäure in einer MEA kann mit Hilfe der WDX-Spektroskopie untersucht werden. Dazu wird ein Querschnitt von einer MEA auf Platin und dem Element Phosphor der Phosphorsäure untersucht (siehe REM-Aufnahme in Abbildung 47). Zur Bestimmung des Platin- und Phosphorgehalts über eine Wegstrecke gibt es zwei Präparationsmethoden. Zum einen die „Direkte Methode“, bei der ein dünner Streifen vom Querschnitt entnommen wird. Bei dieser Methode wird aufgrund der empfindlichen Membran die mechanische Belastung durch den Skalpell-Schnitt so groß, dass das Katalysatormaterial über die Membran verschmiert und die Messung damit verfälscht wird. Eine bessere aber auch aufwendigere Methode ist die „Einbettungsmethode“, dazu wird der entnommene Streifen in Kunstharz (Produktname: Araldit) eingebettet und nach dem Aushärten mit einer Polierscheibe (Schleifmittel: Diamant) poliert. Durch die Fixierung mit Kunstharz und Polierens des Streifens ist das Überschmieren weitaus weniger ausgeprägt.

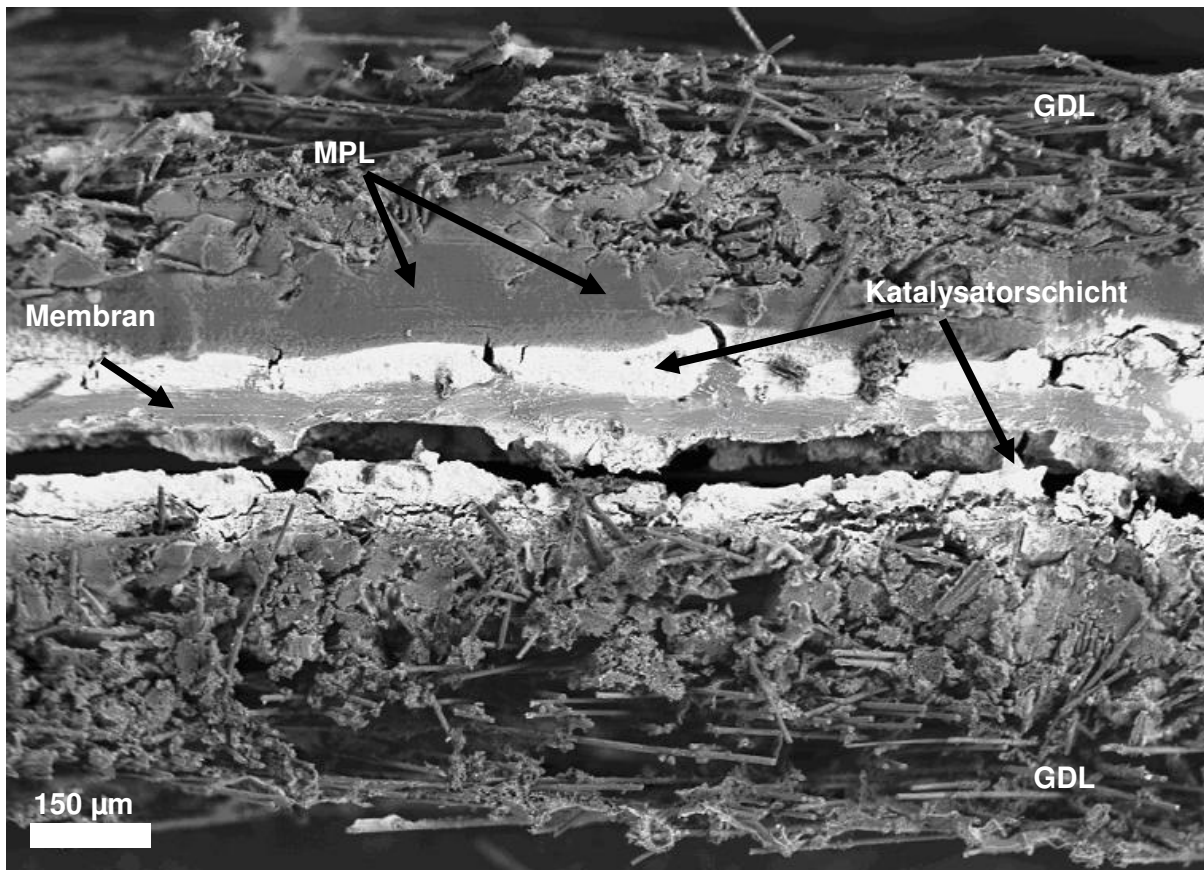


Abbildung 47: REM-Aufnahme vom Querschnitt einer MEA (Maßstab 150 µm), zwischen den beiden GDLs der Elektroden liegt die PBI-Membran und ist von beiden Seiten mit Katalysator (helle Streifen) bedeckt. Teilweise dringt die MPL tief in das GDL-Gewebe ein.

Die Abbildung 48 zeigt den Messbereich an, die Messstrecke ist mit einem Pfeil gekennzeichnet. Die Verteilungen von Platin und Phosphor über die Messstrecke ist in Abbildung 49 dargestellt.

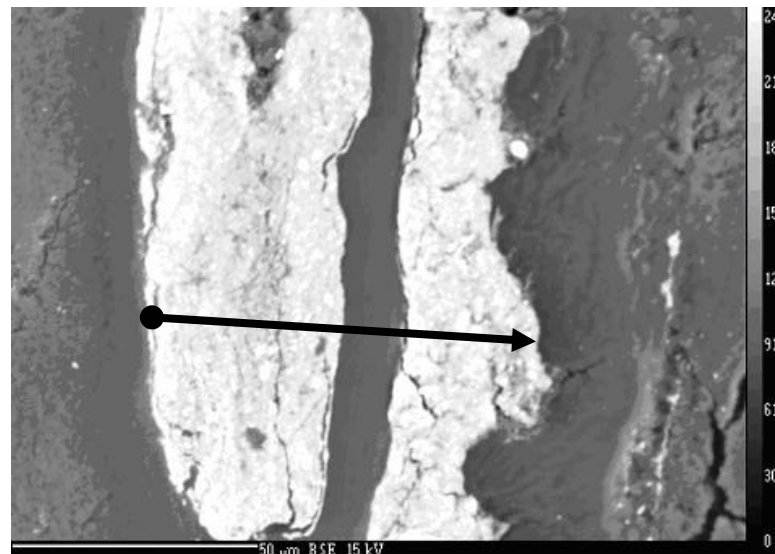


Abbildung 48: REM-Aufnahme der Messprobenbereichs mit eingezeichneter Messstrecke (Pfeil).

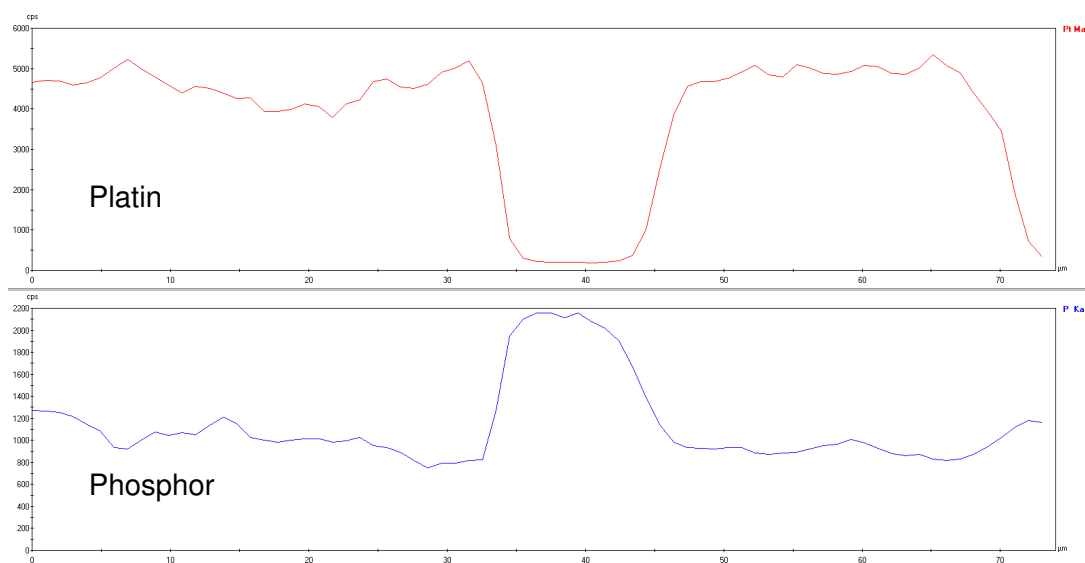


Abbildung 49: Verteilung von Platin (oberer Verlauf) und Phosphor (unterer Verlauf) über die Messstrecke.

Die Messungen sind an Standard-MEAs durchgeführt. Die Betriebsdauer der vermessenen Brennstoffzelle (oberen zwei Abbildungen) beträgt ca. 200 h. Die Verteilung des Platins zeigt sehr deutlich, dass das Platin ausschließlich im Katalysatormaterial zu finden ist. Gut zu er-

kennen ist der Einbruch des Verlaufs vom Platin im Bereich der Membran. Mit der Verteilung des Phosphors bestätigt sich die Annahme, dass die Poren der Katalysatorschicht die Phosphorsäure wie ein Schwamm aufsaugt. Die gemessene Phosphorsäureverteilung ist in den Katalysatorschichten relative homogen. Im Bereich der Membran ist die Phosphorsäurekonzentration ungefähr doppelt so groß wie in der Katalysatorschicht. Alle WDX-Messungen zeigen, wie im Kapitel 3.1.3 angenommen, dass sich in der Membran mehr Phosphorsäure befindet, als nur die chemisch gebundenen Phosphorsäuremoleküle an den Stickstoffgruppen des PBIs. Mit der durchgeführten WDX-Analyse kann nur ein Trend der Elementverteilung innerhalb eines Spektrums aufgezeigt werden. Eine quantitative Bestimmung der Atom-% oder Gew.-% von Platin zu Phosphor aus den Intensitäten der Spektren kann nicht durchgeführt werden. Dies ist aufgrund der Verwendung von zwei verschiedenen Spektrometern mit den Kristallen TAP für das Element Platin und LPET für das Element Phosphor nicht möglich. Des Weiteren können die MEA-Proben durch die Phosphorsäure nicht ausreichend poliert (glatte Oberflächen) werden, um eine quantitative Analyse mit WDX durchzuführen.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die Annahmen und Berechnungen aus dem Kapitel 3.1.3 für das Säure-Platinverhältnis im Kurvenverlauf der WDX-Messungen wieder zu finden sind. In der PBI-Membran liegt im Gegensatz zur Katalysatorsicht mehr Phosphorsäure vor.

4.4 Katalysatoren

Aus der durchgeführten Literaturrecherche ergibt sich eine Vielzahl von Faktoren, die einen Einfluss auf die Aktivität des Katalysators zeigen. Für ein Auswahlkriterium der Katalysatoren werden drei Faktoren in Betracht gezogen. Der Erste ist der Einfluss auf die Aktivität durch die Änderung der Leerstellen im d-Orbitalband des Platins^{[44]-[47][49][50][56][99]}. Als Zweites, eine Verschiebung des Sauerstoffreduktionspotentials zu höheren Potentialen^{[100][102]} und drittes die Oberflächenstruktur bzw. Oberflächenzusammensetzung der Metallpartikel^{[52][57][103]}.

4.4.1 Auswahlkriterien für die Legierungskatalysatoren

Die Literaturrecherche zeigt einige potentielle Legierungskatalysatoren auf, die für die HT-Brennstoffzelle in Betracht kommen^{[46][104][105]} (siehe Abbildung 50).

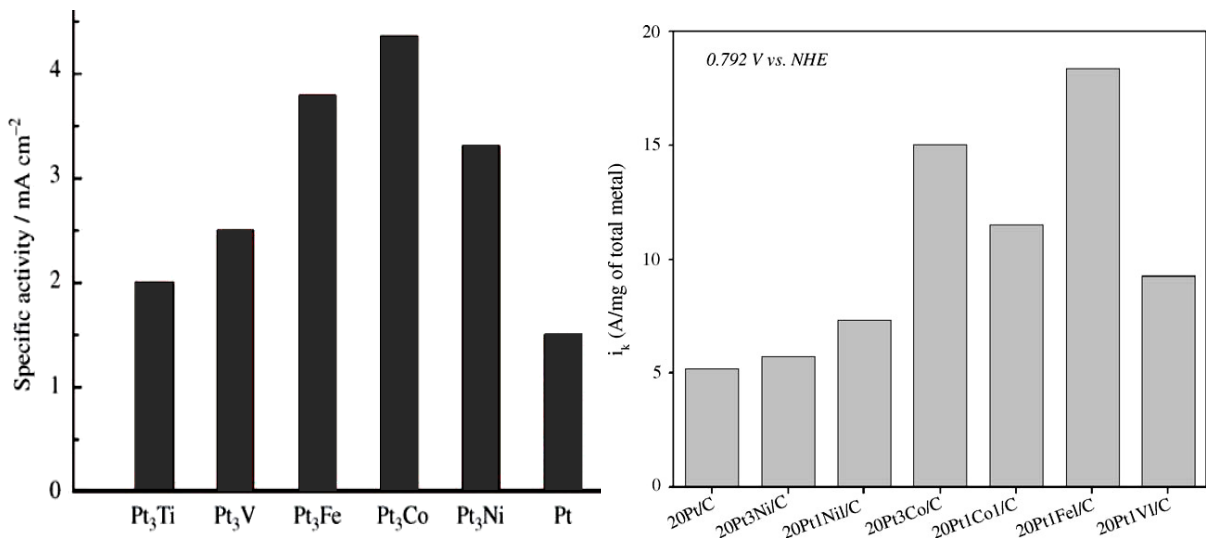


Abbildung 50: Spezifische Aktivität von Pt, PtM und Pt₃M Elektroden als Funktion der kinetischen Stromdichte der ORR bei 0,9 V^[46] (linke Abbildung) und bei 0,792 V^[105] (rechte Abbildung).

Für eine hohe Leistungsdichte wird eine hohe Aktivität des Katalysators benötigt. Deswegen kommen aus den dargestellten Aktivitäten nur die Katalysatoren Pt-Co, Pt-Fe, Pt-Ni in eine

engere Auswahl (siehe Abbildung 50). Die dargestellten Aktivitäten sind alle für die NT-PEM-Brennstoffzellen, auf Wasserbasis, gemessen. Die Aktivitäten der Katalysatoren könnten sich wegen der Phosphorsäure bei der HT-PEM-Brennstoffzelle ganz anders verhalten. Parallelen zur Aktivität von den Legierungskatalysatoren der phosphorsauren Brennstoffzelle (PAFC) zu der HT-PEM-Brennstoffzelle, können aufgrund der höheren Betriebstemperatur von bis zu 220 °C^[15] und der höheren Konzentration von Phosphorsäure nicht so einfach gezogen werden. Zum einen greift die Phosphorsäure mit steigender Temperatur den Katalysator stärker an, was dazu führt, dass mehr auf Stabilität der Katalysatoren geachtet werden muss als auf die Aktivität. Zum anderen sind die Elektroden in Phosphorsäure getaucht. Aufgrund der höheren Phosphorsäurekonzentration und der schlechten Sauerstofflöslichkeit^{[83][106]-[108]} adsorbiert im Vergleich zur HT-PEM mehr Phosphorsäure auf der Oberfläche. Die Elektroden in der HT-PEM-Brennstoffzelle sind eher mit Phosphorsäure benetzt und nicht vollständig in Phosphorsäure eingetaucht. Dies führt dazu, dass die Phosphorsäure in der HT-PEM-Brennstoffzelle viel mehr als dünner Film vorliegt und die Sauerstoffkonzentration wegen der kürzern Diffusionswege höher ist. Dies beeinflusst die Aktivität des Katalysators. Eine quantitative Aussage über die Aktivität der Katalysatoren für die HT-Brennstoffzelle kann nicht gemacht werden, es dient nur zur Orientierung.

In Betracht des stark sauren Milieus werden die Legierungen mit Cobalt und Nickel aufgrund ihrer höheren Widerstandsfähigkeit gegen nichtoxidierende Säure gegenüber dem Eisen bevorzugt^[109]. Das Eisen löst sich unter der Bildung von Eisen(II)phosphat leichter auf.

Der Katalysatortyp PtNi zeigt im Vergleich zum Katalysatoren PtV in einigen Artikeln^{[46][105]} mal eine bessere und wiederum eine schlechtere Aktivität. Aus diesem Grund wird der Katalysator PtNi ausselektiert. Jedoch zeigen ternäre Legierungen von Platin mit Nickel und Cobalt in den Artikeln relativ konstante und hohe Aktivitäten^[104]. Der Katalysator PtNi wird gegen den PtNiCo ersetzt.

Ein weiteres Kriterium ist die Umweltverträglichkeit des Katalysators. Bei der Verwendung von Pt-Co und Pt-Ni-Co Katalysatoren können aus den Metallpartikeln die unedlen Bestandteile wie Cobalt und Nickel herausgelöst und über flüssiges Produktwasser an die Umwelt abgegeben werden. Dies wären verstärkt bei der automotiven Anwendung der Fall und ein Problem. Bei einer stationären Anwendung, könnte die Brennstoffzelle so betrieben werden, dass in der Zelle kein flüssiges Produktwasser entsteht. Das heißt, dass die Betriebstemperatur über dem Siedepunkt des Wassers liegt und so die gelösten Metalle nicht heraus gespült werden. Jedoch ist auch anzumerken, dass die Löslichkeitsprodukte von Nickelphosphat ($\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$: $4,73 \times 10^{-32} \text{ mol}^5 \text{ l}^{-5}$) und Cobaltphosphat ($\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$: $2,05 \times 10^{-35} \text{ mol}^5 \text{ l}^{-5}$) sehr klein sind^[110] und sich die Phosphate nur gut in heißer konzentrierter Phosphorsäure lösen. Das

heißt, dass die Abgabe von Nickel und Cobalt in Form von gelösten Phosphaten gering ausfallen sollte. Dennoch sollen zwei Ansätze die Problematik lösen. Zum einen wird der Katalysator PtNiCo behandelt um die Oberfläche von den Metallen Nickel und Cobalt zu befreien (siehe Kapitel 4.5). Zum anderen werden zusätzlichen zu den zwei ausgesuchten Katalysatoren (PtCo und PtNiCo) noch Legierungskatalysatoren mit edleren Bestandteilen untersucht. Dazu eignen sich wie in Abbildung 51 dargestellt die Übergangsmetalle Ruthenium, Iridium und Rhodium. Diese Metalle haben ähnliche Chemisorptionsenergien wie Nickel und Cobalt. Aufgrund des sehr hohen Metallpreises von Rhodium^[111], werden nur die Metalle Ruthenium und Iridium verwendet.

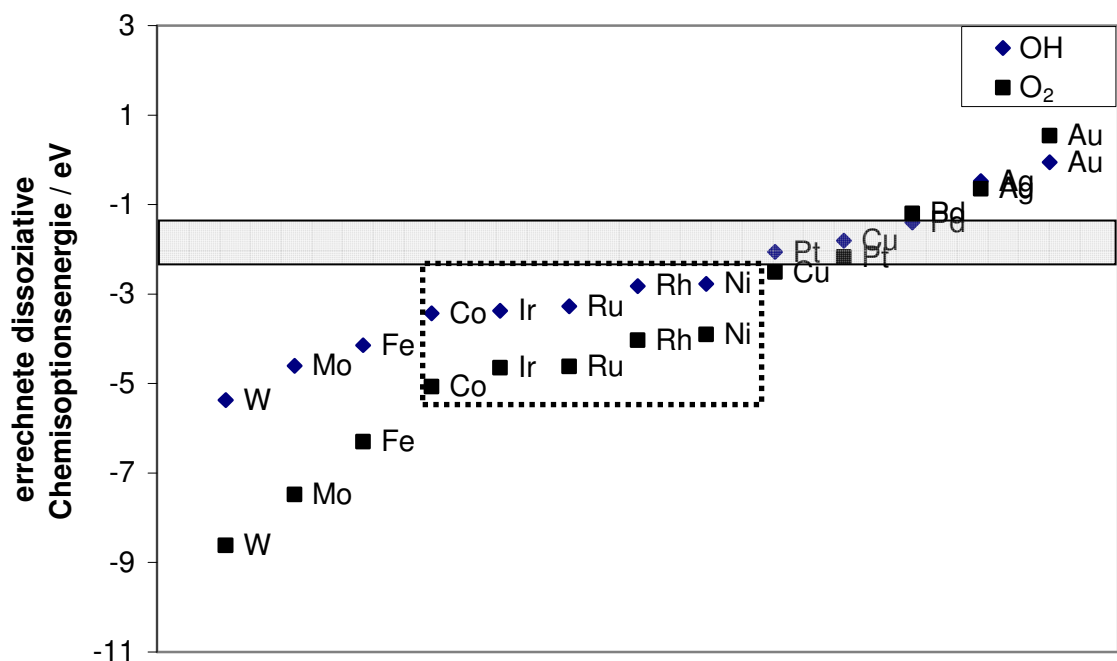


Abbildung 51: Aus Dichtefunktionalrechnungen ermittelte dissoziative Chemisorptionsenergien für verschiedene Übergangsmetalle, dargestellt für die Adsorbate O₂ und OH. Der grau markierter Bereich zwischen -1 bis -2 eV gibt die Brønsted–Evans–Polanyi-Beziehung wieder^[112].

Bei der Heterogenen Katalyse adsorbiert in der Regel ein Adsorbat (flüssig oder gasförmig) auf die Oberfläche des festen Katalysators, sowie es bei der Brennstoffzelle der Fall ist. Die Adsorbate dürfen nicht zu schwach oder zu stark auf der Oberfläche adsorbieren. Adsorbate, die zu stark adsorbieren, blockieren aktive Zentren und werden als Katalysatorgifte bezeichnet. Katalysatorgifte für die Brennstoffzelle sind in erster Linie Kohlenmonoxid (CO) und Schwefeldioxid (SO₂)^{[13][113][114]}, diese können über die Luft auf den Katalysator gelangen. Um

eine bestmögliche Aktivität des Katalysators zu erreichen, ist eine optimale Adsorptionsenergie vom Adsorbat auf die Katalysatoroberfläche von Nöten. Für einen optimalen Katalysator kann als universales Kriterium die Brønsted–Evans–Polanyi-Beziehung verwendet werden^{[112][115]–[118]}. Die Brønsted–Evans–Polanyi-Beziehung gibt für die optimale Adsorptionsenergie einen Bereich von -1 bis -2 eV an^[112]. Aus Dichtefunktionalrechnungen können für verschiedene Übergangsmetalle die dissoziativen Chemisorptionsenergien der Adsorbaten O₂ und OH berechnet werden^{[47][112][118]}. In Abbildung 51 sind die berechneten Adsorptionsenergien für einige Übergangsmetalle dargestellt. Bei einer positiven Adsorptionsenergie, wie beim Gold, wird bei der Adsorption auf der Oberfläche Energie benötigt. Ist die Adsorptionsenergie negativ, verläuft die Adsorption freiwillig ab und es wird Energie abgegeben.

In der Literatur wird ein Einfluss vom Metallanteil bzw. vom Atomverhältnis der Legierung auf die Aktivität des Katalysators beschrieben^{[46][52][55][103]–[105]}. Aus den Literaturwerten ergeben sich für die ausgesuchten Legierungskatalysatoren zwei optimale Atomverhältnisse Pt/M 3:1 und 1:1. Die Atomverhältnisse unterscheiden sich je nach Übergangsmetall. Ein Vergleich Katalysatoren PtNi und PtCo zeigt, dass das optimale Atomverhältnis beim PtNi 1:1 und beim PtCo 3:1 ist. Somit wird für den Katalysator PtNiCo sowohl 3:1 als auch 1:1 und für den PtCo nur das Verhältnis von 3:1 verwendet.

Mit steigender Phosphorsäurekonzentration nimmt die Löslichkeit und die Diffusionsgeschwindigkeit von Sauerstoff in Phosphorsäure^{[83][106]–[108]} ab. Bei einer Betriebstemperatur von 160 °C konzentriert sich die Phosphorsäure, durch Dehydrierung, in der MEA auf und fängt ab 120 °C an Di-Phosphorsäure (Pyrophosphorsäure)^[119] zu bilden. Zwischen Phosphorsäure und Gasraum bildet sich ein Zweiphasenfilm aus. Aufgrund der langsamen Diffusionsgeschwindigkeit nimmt die Sauerstoffkonzentration über die Wegstrecke des Phosphorsäurefilms stark ab^[83]. Somit ist es notwendig möglichst viel Platinmasse in diese schmale Reaktionsschicht hinein zupacken. Bei einem weniger beladenen Platinkatalysator (z.B. 10 Gew.-%) würden die meisten Platinpartikel nicht ausreichend oder gar nicht mit Sauerstoff versorgt werden, da hier die schlechte Sauerstofflöslichkeit und die langsame Diffusionsgeschwindigkeit die limitierenden Faktoren sind.

Die Platinbeladung des Standardkatalysators wird deswegen auf ca. 55 Gew.-% festgelegt. Die restlichen Gewichtsprozent beinhalten die Masse des Kohlenstoffs (Trägermaterial). Bei den Legierungskatalysatoren wird darauf geachtet, dass die Gewichtsprozent aller Metalle des Katalysators in einem Bereich von 60 bis 62 Gew.-% liegen. Es wird versucht den Platinanteil bei ca. 53 Gew.-% $\pm$ 3 Gew.-% zu halten. Dies ist jedoch bei einer Legierung mit Iridium nicht möglich, da die Molmasse von 192,2 g mol⁻¹ des Elements^[109], im Gegensatz zu den anderen, deutlich höher ist. Iridium ist ca. 3,5mal schwerer als Nickel und Cobalt, und

ca. doppelt so schwer wie Ruthenium.

4.4.2 Bewertung der Legierungskatalysatoren

Als Referenzkatalysator wird der Standardkatalysator mit reinem Platin verwendet. In Tabelle 11 sind für diese Arbeit die verwendeten Katalysatoren, mit den zugehörigen Atomverhältnissen und Abkürzungen, aufgelistet. Als Grundmaterial für den Pt-HT Katalysator wird der Standardkatalysator Pt verwendet. Durch eine Hochtemperatur-Behandlung wird aus dem Pt schließlich der Pt-HT Katalysator hergestellt. Bei der Hochtemperatur-Behandlung kommt es zur Sinterung der Partikel, so dass sich die mittlere Partikelgröße vergrößert. Der Pt-HT dient mit als Referenzkatalysator, da die meisten Legierungskatalysatoren im Durchschnitt größere Partikeldurchmesser besitzen als der Standardkatalysator.

Tabelle 11: Zusammenstellung der Katalysatoren mit zugehörigen Atomverhältnissen und Abkürzungen.

Katalysator	Atomverhältnis Platin:Metall:Metall	Abkürzung
Platin		Pt
Platin-Hochtemperatur		Pt-HT
Platin-Cobalt	3:1	PtCo 3:1
Platin-Nickel-Cobalt	3:0,5:0,5	PtNiCo 3:0,5:0,5
	3:1:1	PtNiCo 3:1:1
	2:1:1	PtNiCo 2:1:1
Platin-Ruthenium	3:1	PtRu 3:1
	1:1	PtRu 1:1
Platin-Iridium	3:1	PtIr 3:1
	2:1	PtIr 2:1
Platin-Ruthenium-Iridium	3:0,5:0,5	PtRuIr 3:0,5:0,5

Die verschiedenen Katalysatoren werden mit dem Einfahrprogramm bei 160 °C und 2,5 bar betrieben. Für einen Vergleich werden die maximalen Leistungsdichten verwendet. Es werden mindestens drei Testzellen pro Katalysatorsorte vermessen. In Abbildung 52 sind die

gemessenen Leistungsdichten der Katalysatoren in zunehmender Leistungsdichte aufgereiht. Aus der Aufreihung sind drei Leistungsdichteniveaus zu erkennen. Im Leistungsdichtebereich von $0,52$ bis $0,53 \text{ W cm}^{-2}$ liegen die Katalysatoren Pt, Pt-HT, PtIr 3:1, PtIr 2:1. Die Iridiumlegierungen und die größeren Partikel des Pt-HT zeigen auf die Leistungsdichte keinen sichtbaren Einfluss. Der Einfluss der Partikelgröße wird später anhand der TEM und XRD Analysen genauer untersucht (ab S.112). Aufgrund der minimalen Differenz von $0,1 \text{ W cm}^{-2}$ liegen die vier Katalysatoren quasi auf gleichem Niveau. Im nächsten Bereich bei $0,64 \text{ W cm}^{-2} \pm 0,01 \text{ W cm}^{-2}$ liegen die drei Katalysatoren PtNiCo 2:1:1, PtRu 1:1 und PtRu 3:1. Im letzten Bereich bei ca. $0,71 \text{ W cm}^{-2}$ liegen die letzten drei Katalysatoren PtCo 3:1, PtNiCo 3:1:1 und PtNiCo 3:0,5:0,5.

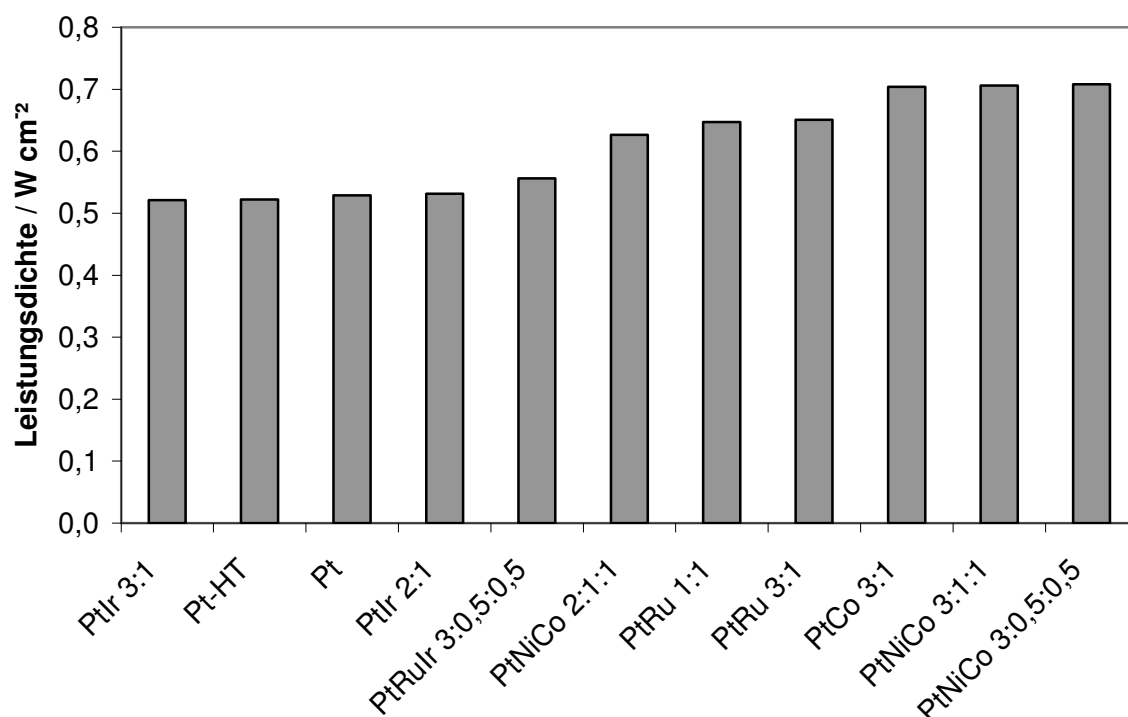


Abbildung 52: Übersicht der durchschnittlichen Leistungsdichten von den ausgewählten Katalysatoren.

Im Gegensatz zum Iridium erhöht das Ruthenium die Leistung des Katalysators, auffällig ist, dass es zwischen den zwei Atomverhältnissen 3:1 und 1:1 zu keinem wesentlichen Unterschied in der Leistungsdichte kommt. Nach der Abbildung 53^[103] sollte dies jedoch der Fall sein.

Die Katalysatoroberfläche bzw. Oberflächenzusammensetzung^{[52][55][57][103]} hat einen Einfluss auf den Bedeckungsgrad von $\text{OH}_{\text{ads}}^{-I}$ auf der Katalysatoroberfläche. Ein hoher Bedeckungsgrad von $\text{OH}_{\text{ads}}^{-I}$ auf der reinen Platinoberfläche, hemmt die ORR^{[120][121]}. Besteht die Katalysatoroberfläche nicht aus reinem Platin, sondern aus einer Legierung mit Übergangsmetallen, beeinflussen die Übergangsmetalle den Bedeckungsgrad von $\text{OH}_{\text{ads}}^{-I}$ auf der Oberfläche. Adsorbieren Sauerstoffspezies wie $\text{O}_{\text{ads}}^{-II}$ oder $\text{OH}_{\text{ads}}^{-I}$ stärker auf dem Übergangsmetall M, kommt es zu einer Abnahme der OH-Bedeckung auf Pt. Dies geschieht aufgrund der seitlichen Abstoßung zwischen $\text{OH}_{\text{ads}}^{-I}$ auf Pt und den adsorbierten $\text{O}_{\text{ads}}^{-II}$ und $\text{OH}_{\text{ads}}^{-I}$ auf den benachbarten Oberflächenatomen^[103].

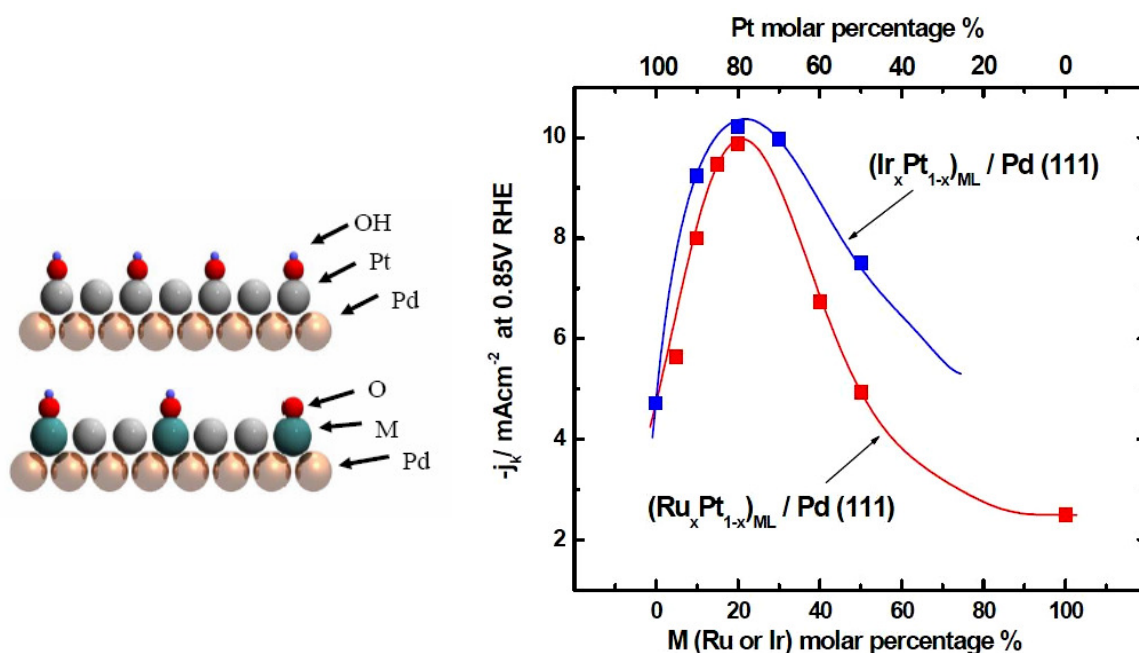


Abbildung 53: Linke Darstellung zeigt ein Modell der OH-Bedeckung auf Pt/Pd(111) und PtM/Pd(111), im rechten Diagramm ist der Zusammenhang zwischen kinetischen Stromdichte j_k und Oberflächezusammensetzung (Mol-Prozent % der Metalle Ru und Ir) dargestellt^[103].

Die Übergangsmetalle haben die Aufgabe die OH-Bedeckung auf der Oberfläche zu verringern. Die linke Darstellung in Abbildung 53 zeigt ein Modell der Abstoßung auf der Katalysatoroberfläche. Bei der oberen Katalysatorfläche sind die OH-Moleküle dicht auf der Oberfläche gepackt. Dies führt zu einer sterischen Hinderung von freien Platinatomen und aktive Fläche geht verloren. Auf der unteren Katalysatoroberfläche adsorbieren die Sauerstoffspe-

zies O_{ads}^{-II} und OH_{ads}^{-I} bevorzugt auf die Übergangmetallatome. Aufgrund der Abstoßung zwischen $OH_{ads}^{-I} - OH_{ads}^{-I}$ und $OH_{ads}^{-I} - O_{ads}^{-II}$ bleiben vermehrt Platinatome für die ORR frei, dadurch wird die Aktivität des Katalysators erhöht. Hier ist wieder eine gute Balance der Metallkonzentrationen auf der Oberfläche entscheidend. Der Zusammenhang der Oberflächenkonzentration ist für zwei pseudomorphe Monolagen $(Ir_xPt_{1-x})_{ML}$ / Pd(111) und $(Ru_xPt_{1-x})_{ML}$ / Pd(111) im rechten Diagramm der Abbildung 53 dargestellt. Die Verläufe der zwei verschiedenen pseudomorphen Monolagen machen den Einfluss der Metallkonzentration in der Katalysatoroberfläche deutlich. Mit steigender Übergangsmetallkonzentration nimmt die kinetische Stromdichte zunächst zu. Ein Maximum der kinetischen Stromdichte zeigen beide Metalle (Ru und Ir) bei einem Metallanteil von 20 bis 25 Atom-%. Wird der Übergangsmetallanteil weiter erhöht, sinkt aufgrund des abnehmenden Platingehalts die kinetische Stromdichte ab.

Des Weiteren ist für den Effekt der Abstoßung nicht nur die Konzentration der Übergangsmetalle entscheidend, sondern auch welche Übergangsmetalle verwendet werden. Für einige Übergangsmetalle ist, für ein Metallanteil von 20 Atom-% (siehe Abbildung 54), die kinetische Stromdichte j_k als Funktion der errechneten Wechselwirkungsenergien zwischen $OH_{ads}^{-I} - OH_{ads}^{-I}$ und $OH_{ads}^{-I} - O_{ads}^{-II}$ dargestellt^[103]. Ist die Bindung des OH_{ads}^{-I} zum Übergangsmetall M (z.B. Au) schwächer als beim Pt, kommt es zu einer höheren Bedeckung des Platins. Dies führt zu einer Abnahme der Aktivität. Bindet das OH_{ads}^{-I} stärker an das Übergangsmetall (z.B. Rh, Ru, Ir, Re und Os) als an das Platin, kommt es zur Abstoßung und zur Erhöhung der Aktivität. Die Bindungsstärke nimmt Einfluss auf die Aktivität des Katalysators. Das OH_{ads}^{-I} ist beim Metall Rhodium (Rh) im Vergleich zum Ru und Ir schwächer adsorbiert. Die höhere Aktivität wird beim Ru und Ir beobachtet. Bei den Metallen Osmium (Os) und Rhenium (Re) adsorbiert das O_{ads}^{-II} , im Vergleich zu den Metallen Rh, Ru und Ir, am stärksten. Die größere Abstoßung hat eine Steigerung der Aktivität zur Folge^[103] (siehe Abbildung 54).

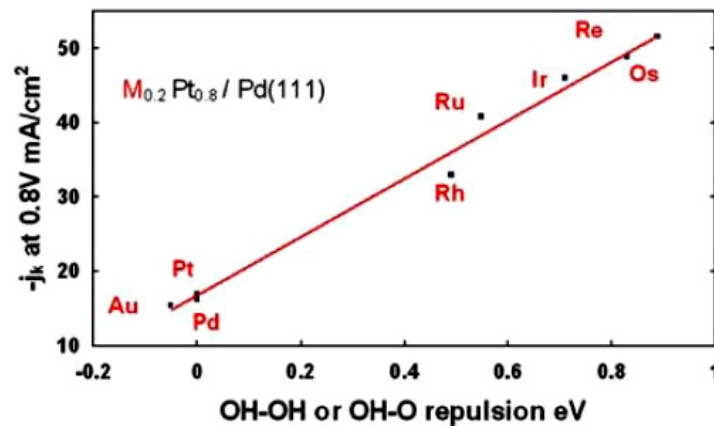


Abbildung 54: Kinetische Stromdichte j_k bei 0,8 V als Funktion errechnete Energien der Wechselwirkungen zwischen $OH_{ads}^{-I} - O_{ads}^{-II}$ und $OH_{ads}^{-I} - O_{ads}^{-II}$ [103].

Der Einfluss der Übergangsmetalle, bei pseudomorphen Metalllagen, auf die Oberfläche nimmt mit steigender Anzahl der Metalllagen an Platin ab. Liegt ein Übergangsmetallkern vor und ist dieser mit mehreren Platinlagen ummantelt, würde der Einfluss des Übergangsmetalls auf das Platin maximal bis zur vierten Platinlage reichen^[49].

Bei genauerer Betrachtung zeigt sich, dass ein direkter Vergleich nicht möglich ist. In Abbildung 53 ist die katalytische Schicht auf einem Palladiumkern aufgetragen, hingegen besteht der Kern des verwendeten Katalysators vollständig aus der Metalllegierung PtRu. Wie schon erwähnt kann das Kernmaterial die Eigenschaften der Oberfläche bis zur vierten Metallschicht beeinflussen. Die Legierung PtRu zeigt im Gegensatz zur Abbildung 53 eher das Verhalten des Katalysators PtFe in Abbildung 55^[50] (Abbildung 55 entspricht der Abbildung 9 inklusiver eigener Leistungsdichten aus Abbildung 52). Dieses Verhalten zeigt sich auch bei dem Katalysator PtRuIr 3:0,5:0,5, hier liegt der Rutheniumanteil bei 12,5 Atom-%. Wird der Kurvenverlauf vom Katalysator PtFe aus Abbildung 55 mit der Leistungsänderung zwischen Pt, PtRuIr und PtRu verglichen, zeigt sich, dass der geringe Metallanteil von ca. 12,5 Atom-% bei beiden Legierungskatalysatoren nur eine leichte Verbesserung der Leistung mit sich bringt. Die Leistungsdichte des Standardkatalysators Pt ist mit dem gestrichelten Pfeil gekennzeichnet (bei 0,53 W cm⁻²).

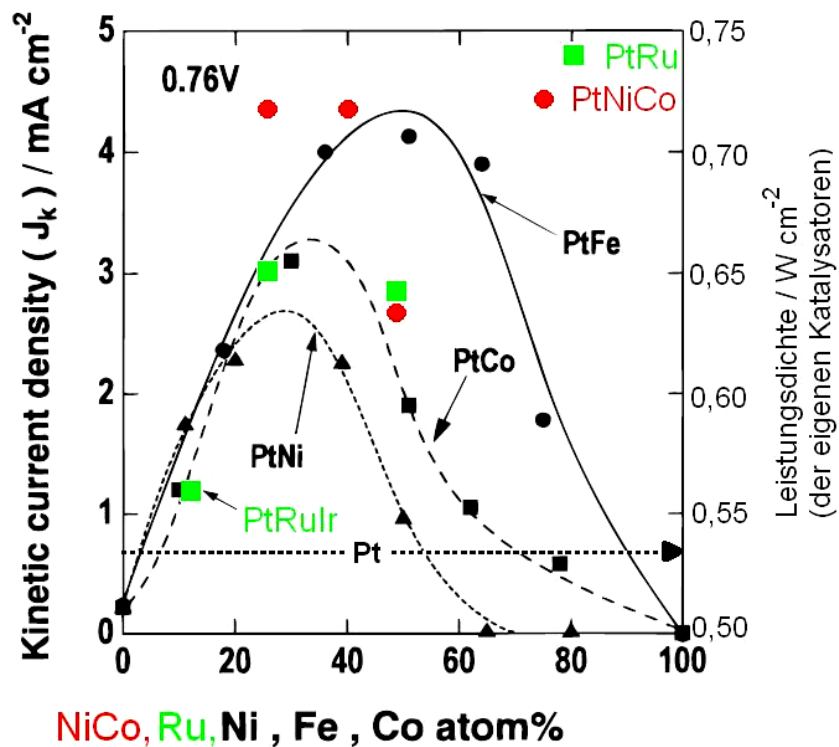


Abbildung 55: Kinetische Stromdichte j_k als Funktion der Übergangsmetallanteile für die ORR bei 0,76 V^[50] inklusive der Leistungsdichten der Katalysatoren PtRu und PtNiCo aus Abbildung 52.

Der Leistungszuwachs von PtRuIr und PtRu beträgt 5,66 % und 22,65 %. Die Katalysatoren mit Nickel und/oder Cobalt verhalten sich wie in Abbildung 55 dargestellt. Bei einem Übergangsmetallanteil von 25 bis 40 Atom-% (3:1 und 3:1:1) zeigen die Brennstoffzellen der Katalysatoren PtCo 3:1, PtNiCo 3:1:1 und PtNiCo 3:0,5:0,5 keine Veränderung mehr in der maximalen Leistungsdichte. Erst mit steigendem Übergangsmetallanteil (> 40 Atom-%) von Nickel und Cobalt, wie beim PtNiCo 2:1:1, nimmt die Leistungsdichte ab.

In Abbildung 56 ist eine Aufnahme eines Deckschichtdiagramms von Platin dargestellt. Es bilden sich drei Bereiche aus. Ein Bereich gibt die Bedeckung der Platinoberfläche mit Wasserstoff an. Im zweiten Bereich bildet sich eine Doppelschicht durch die Pt-H-Oxidation an der Platinoberfläche aus. Im letzten Bereich, dem Sauerstoffbereich, kommt es zur Bildung von Pt-OH und Pt^{II}-O^{II}. Die OH-Bildung fängt bei ca. 0,6 V an, wenn eine Standard-Wasserstoffelektrode (SHE) als Referenz verwendetet wird^{[1][33]}.

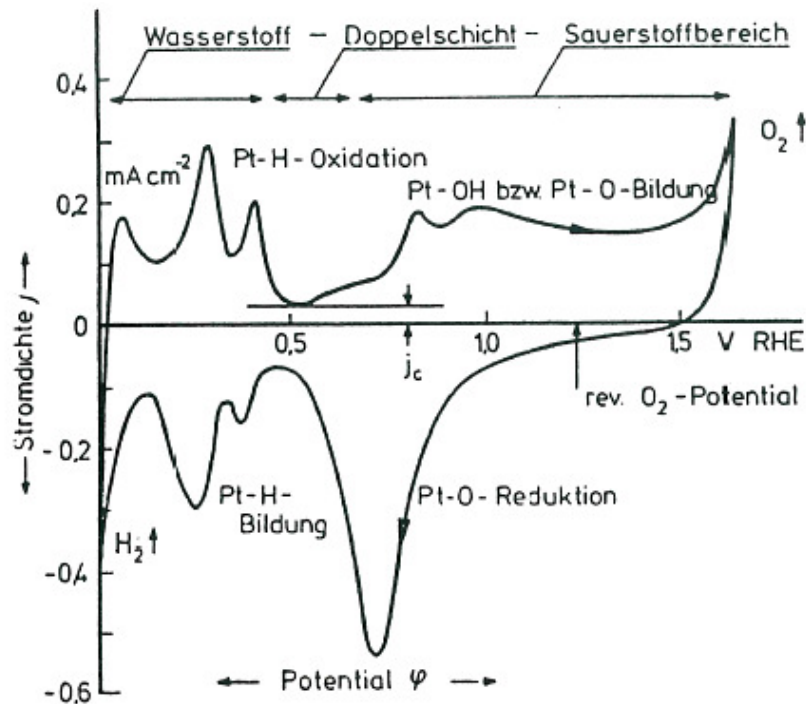


Abbildung 56: Deckschichtdiagramm von Platin in einer 1 N Kaliumhydroxid-Lösung^[1].

Die Änderung der Leerstellen hat einen Einfluss auf das Potential der OH-Bildung. Durch Legierungen oder pseudomorphe Monolagen mit Übergangsmetallen wie z.B. Nickel, Cobalt, Kupfer oder Eisen wird das Potential für die OH-Bildung zu höheren Potentialen verschoben (siehe Abbildung 59)^{[32][100]}. Die Erhöhung des Potentials der OH-Bildung verbessert die Aktivität des Katalysators und verringert die Überspannung der Sauerstoffreduktion am Platin^[32]. Die Reduzierung der Überspannung erhöht im Gegenzug den Wirkungsgrad der Brennstoffzelle.

Wie die Artikel von Xu et al.^[122] und J. Roques, A. B. Anderson^[102] zeigen, beeinflusst die Kompression der Katalysatoroberfläche die Bindungsstärken von OH_{ads}^{-I} und O_{ads}^{-II} auf der Oberfläche. Die Potentialverschiebung zeigt eine Abhängigkeit von der Konzentration der Übergangsmetalle^{[102][122]}. Mit steigender Konzentration der Übergangsmetalle in der Legierung erhöht sich die Potentialverschiebung. Das Maximum wird letztendlich bei einer pseudomorphen Monolage erreicht.

In den Strom-Spannungs-Kennlinien (SSK) sind die Verschiebung des Sauerstoffreduktionspotentials und die Einflüsse der d-Orbitalleerstellen sichtbar. Dafür sind in Abbildung 57 die SSKs der Katalysatoren Pt und PtNiCo 3:0,5:0,5 dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen,

dass der Verlauf der Stromdichte des PtNiCo 3:0,5:0,5 höher liegt, als die des Standardkatalysators. Die Reduzierung der Überspannung und die Veränderung der d-Orbitalleerstellen durch die Übergangsmetalle Nickel und Cobalt, finden sich im kinetischen Bereich der SSK wieder. Im kinetischen Bereich von 0,8 bis 1,1 V kommt es zur Bildung von Pt-OH bzw. Pt^{II}-O^{II}. Hier ist der Einfluss der Verschiebung des Sauerstoffreduktionspotentials am größten. Die Stromdichte des PtNiCo im Potentialbereich von 0,75 bis 0,9 V ist zweimal höher als beim Standardkatalysator.

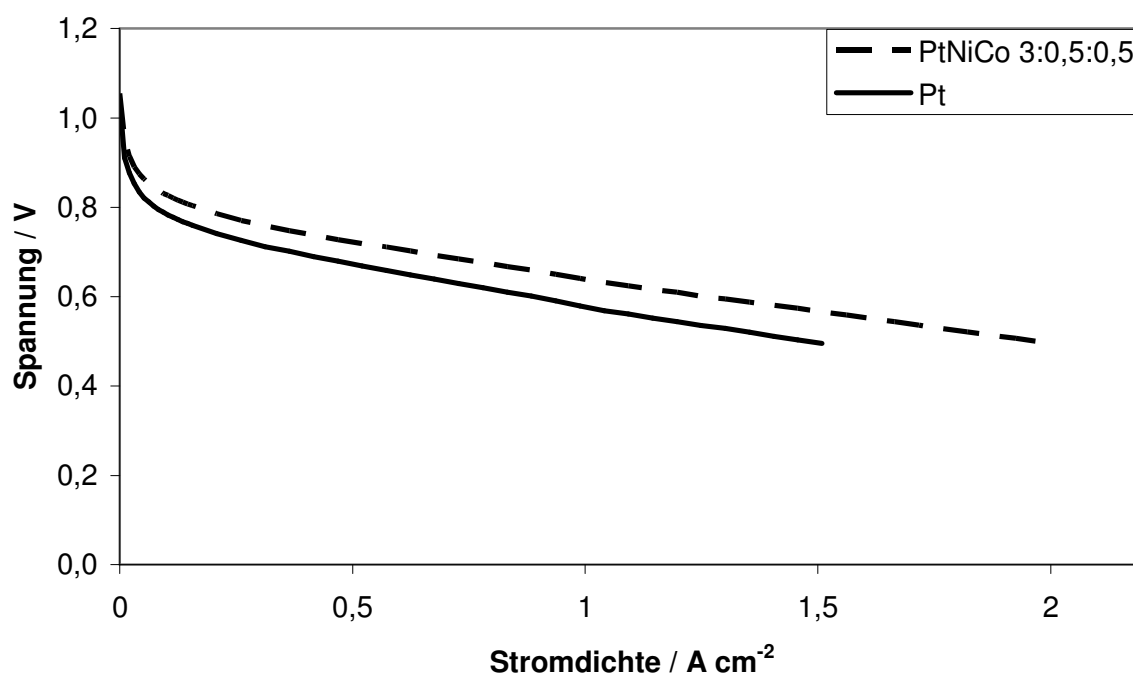


Abbildung 57: Strom-Spannungs-Kennlinie (SSK) der Brennstoffzellen Pt (durchgezogene Linie) und PtNiCo 3:0,5:0,5 (gestrichelte Linie), Spannung / V ist aufgetragen gegen die Stromdichte / A cm⁻².

Für den Vergleich mit der Abbildung 59^[100] wird als Referenzpunkt die Stromdichte des Standardkatalysators bei 0,8 V verwendet. Aus den resultierenden Potentialen der Katalysatoren wird eine Differenz errechnet und mit der aus der Literatur^[100] verglichen. Bei einer Stromdichte von 0,073 A cm⁻² ergibt sich eine Potentialdifferenz von 0,041 V. Diese Differenz liegt zwischen den Ergebnissen von PtCo (650) und PtCo aus Abbildung 59. Über Behandlungsschritte, sowie Temperaturen möglicher Wärmebehandlungen, liegt von Seiten des Herstellers keine Information vor.

Für einen direkten Vergleich der Abbildung 56 mit Abbildung 59 ist darauf zu achten, dass

zwei unterschiedliche Referenzelektroden angegeben sind. Die Standardwasserstoffelektrode hat ein definiertes Potential von 0 V. Die gesättigte Kalomel-Elektrode hat bei einer Temperatur von 25 °C im Bezug auf die Standardwasserstoffelektrode ein Potentialunterschied von 0,244 V^[123]. In Abbildung 59 ist eine gesättigte Kalomel-Elektrode verwendet, für einen Vergleich müssen die Werte aus Abbildung 59 mit 0,244 V addiert werden.

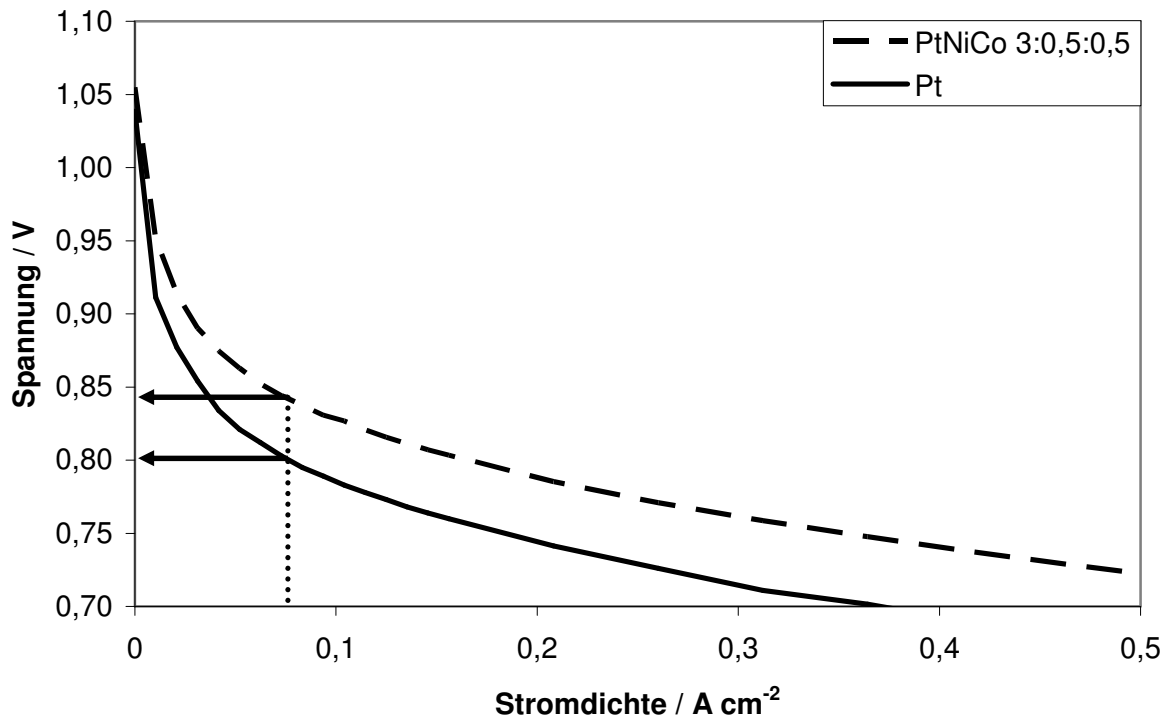


Abbildung 58: Detaillierte Darstellung der Abbildung 57 für den Potentialbereich von 0,7 bis 1,1 V. Die gepunktete Linie (senkrecht) markiert eine Stromdichte von 0,073 A cm⁻². Die Pfeile (waagrecht) markieren die Spannungen der jeweiligen Katalysatoren.

Die Verschiebung des Sauerstoffreduktionspotentials ist bei Nickel etwas stärker ausgeprägt, als beim Cobalt^[100], dieser Trend findet sich auch bei der Nickel-Cobalt-Legierung des Katalysators PtNiCo 3:0,5:0,5 wieder (siehe Abbildung 60). Die Zumischung von Nickel erhöht die Verschiebung auch in einer ternären Legierung. Als Annahme wird davon ausgegangen, dass der Hersteller die Katalysatoren PtCo 3:1 und PtNiCo 3:0,5:0,5 auf die gleiche Weise herstellt hat. Bei verschiedenen Temperaturen der Wärmebehandlungen zeigt der PtCo zum PtCo (650) eine andere Verschiebung und Stromdichte. Die Wärmebehandlung beeinflusst die Katalysatoroberfläche, es kommt zu einer Entmischung der Legierung an der Oberfläche^{[124]-[131]} (siehe Kapitel 4.8) und dass führt zu einer Veränderung der Oberflächeneigen-

schaften. Der Wert in Klammern der Katalysatoren PtFe (600) und PtCo (650) gibt die Temperatur der Wärmebehandlung an, die Temperatur der restlichen Katalysatoren aus der Literaturquelle beträgt 900 °C.

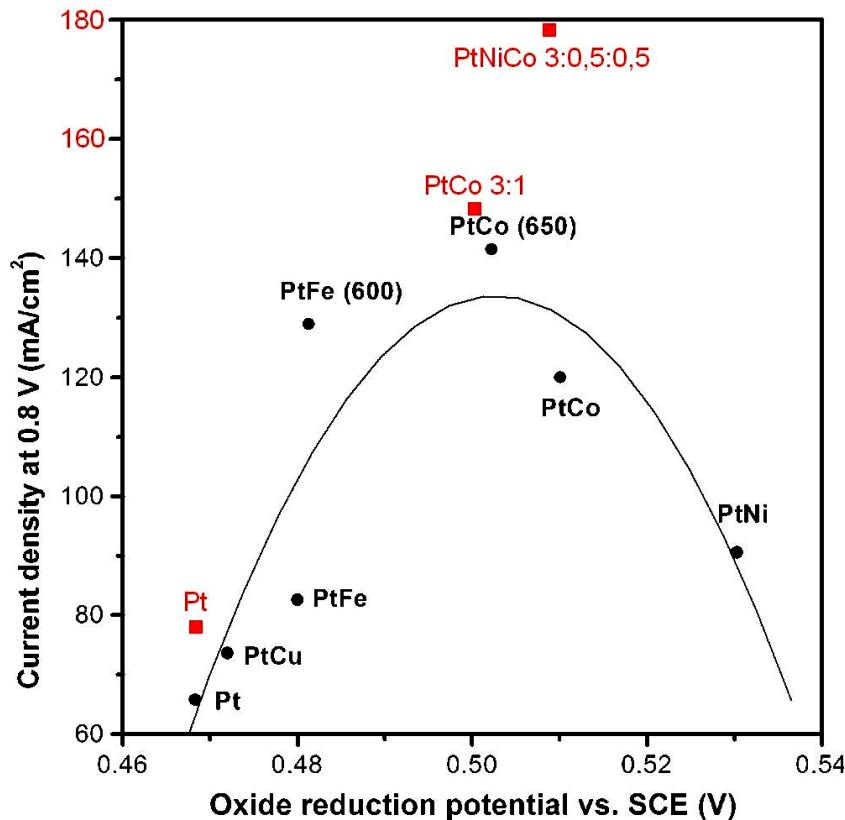


Abbildung 59: Zusammenhang zwischen der elektrochemischen Performance der Katalysatoren von Brennstoffzellen und den Sauerstoffreduktionspotentialen erhalten aus den CV-Studien für Pt/C und PtM/C- Katalysatoren. Die Stromdichte / mA cm^{-2} (current density) bei 0,8 V als Funktion vom Sauerstoffreduktionspotential (Referenz: gesättigte Kalomel-Elektrode) (oxide reduction potential vs. SCE / V)^[100]. Eigene Werte aus der Arbeit sind rot dargestellt.

Da in der Abbildung 59 kein direkter Wert für den PtNiCo Katalysator angegeben ist, wird zur Kontrolle die Potentialdifferenz zwischen den Katalysatoren PtCo 3:1 und Pt berechnet. Es ergibt sich eine Potentialdifferenz von 0,03 V. Dieser Wert 0,03 V liegt nahe am Literaturwert des PtCo (650)^[100] (graphische Auswertung: 0,034 V).

Die Literaturwerte stammen, im Gegensatz zu den eigenen Werten, von NT-Brennstoffzellen. Aus diesem Grunde kann nur der Trend der Verschiebung und nicht ein quantitativer Vergleich der Ergebnisse angestellt werden.

In Abbildung 60 sind die Verläufe der Stromdichten von PtNiCo 3:0,5:0,5 und PtCo 3:1 dar-

gestellt. Die Stromdichte des PtNiCo liegt im Vergleich zum PtCo, beim gleichen Platinanteil von 75 Atom-%, wie erwartet höher. Bei dem Potential von 0,8 V hat der PtCo 3:1 eine Stromdichte von $0,135 \text{ A cm}^{-2}$. Bei gleicher Stromdichte liegt das Potential des PtNiCo 3:0,5:0,5 bei 0,809 V. Die Potentialdifferenz zwischen PtNiCo und PtCo beträgt 0,09 V. Damit verläuft der Trend der Verschiebung des Sauerstoffpotentials wie in Abbildung 59 gemessen und dargestellt ist.

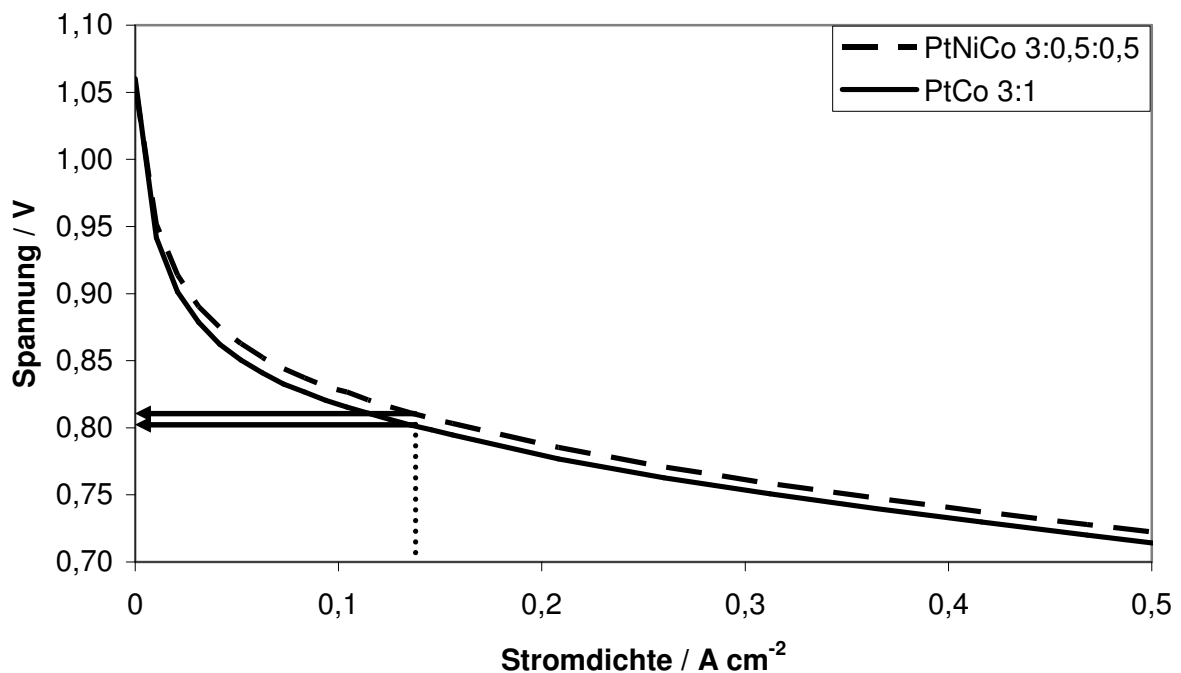


Abbildung 60: Detaillierte Darstellung der SSKs von PtCo 3:1 und PtNiCo 3:0,5:0,5 für den Potentialbereich von 0,7 bis 1,1 V. Die gepunktete Linie (senkrecht) markiert eine Stromdichte von $0,135 \text{ A cm}^{-2}$. Die Pfeile (waagrecht) markieren die Spannungen der jeweiligen Katalysatoren.

Im kinetischen Bereich kann der Einfluss von Übergangsmetallen auf die Leistungsdichte beobachtet und nachgewiesen werden. Eine Brennstoffzelle in einer automotive oder stationäre Anwendung wird in einem Potentialbereich zwischen 0,4 bis 0,8 V betrieben. In diesem Potentialbereich liegt der ohmsche Bereich einer Brennstoffzelle. Zwischen den Potentialen 0,5 bis 0,7 V zeigen die SSKs der Brennstoffzellen Pt, PtCo 3:1 und PtNiCo 3:0,5:0,5 einen linearen Verlauf. In Abbildung 57 ist deutlich zu erkennen, dass die zwei SSKs in diesem Bereich unterschiedliche Steigungen aufweisen. Zur genaueren Betrachtung werden die SSKs für Pt, PtCo 3:1 und PtNiCo 3:0,5:0,5 für den Potentialbereich von 0,4 bis 0,8 V in Abbildung 61 dargestellt. Die Steigungen m der Katalysatoren wird für den linearen, ohm-

schen Bereich (0,5 bis 0,7 V) berechnet.

Es ergeben sich für m folgende Werte: Pt = $-0,179 \text{ V A}^{-1} \text{ cm}^2$, PtCo 3:1 = $-0,149 \text{ V A}^{-1} \text{ cm}^2$ und PtNiCo 3:0,5:0,5 = $-0,147 \text{ V A}^{-1} \text{ cm}^2$. Die Abweichung der Steigung von PtCo zu PtNiCo beträgt 1,35 %. Aufgrund der Ventilsteuerung des Prüfstands kommt es während der SSK zu leichten Druckschwankungen, somit kann die geringe Abweichung von 1,35 %, auch durch das Regeln des Normvolumenstroms verursacht werden. Die SSK der Brennstoffzellen von PtCo 3:1 und PtNiCo 3:0,5:0,5 werden in diesem Bereich daher als parallel angesehen.

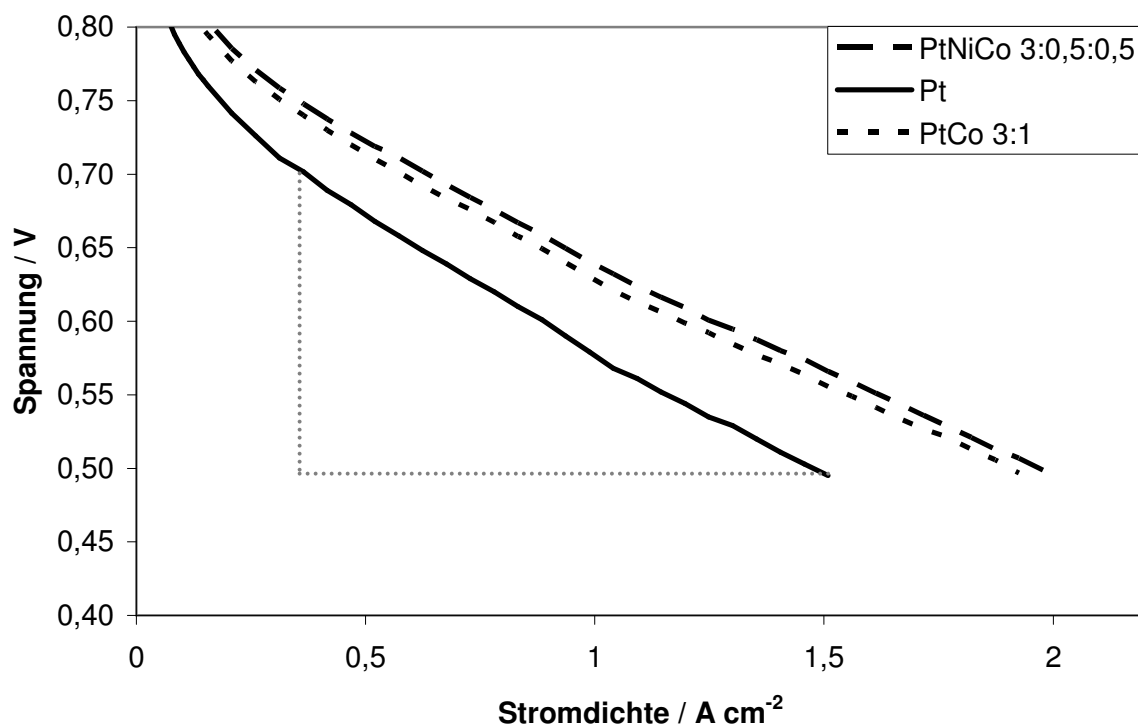


Abbildung 61: Detaillierte Darstellung der SSKs von Pt, PtCo 3:1 und PtNiCo 3:0,5:0,5 für den Potentialbereich von 0,4 bis 0,8 V. Die grau, gepunkteten Linien markieren das Steigungsdeck des ohmschen Bereichs zwischen 0,5 bis 0,7 V.

Ein Vergleich des Kurvenverlaufs der SSK zwischen Pt und PtNiCo 3:0,5:0,5 zeigt jedoch einen deutlichen Unterschied. Die Steigungen weichen um 21,77 % von einander ab. Im ohmschen Bereich verlaufen die SSKs nicht parallel zueinander. Eine Brennstoffzelle mit einem reinen Platinkatalysator zeigt eine stärker negative Steigung als eine Platinlegierung mit Cobalt oder Nickel/Cobalt. Dies hat zur Folge, dass die SSKs auseinander laufen. Bei tieferen Potentialen, wie im Falle des ohmschen Bereichs der Brennstoffzelle, nimmt der Einfluss durch die Verschiebung vom Sauerstoffpotential ab. Dies wird daran fest gemacht, dass

theoretisch die SSK-Verläufe aller Katalysatoren parallel zu einander verlaufen sollten, wie es z.B. bei den Brennstoffzellen mit den Katalysatoren PtCo 3:1 und PtNiCo 3:0,5:0,5 der Fall ist. Die größere negative Steigung beim Standardkatalysator (Pt) verdeutlicht, dass die Einflüsse von Atomabständen, Änderung der Adsorptionsenergie von Sauerstoffspezies auf der Oberfläche und die Oberflächenstruktur mit abnehmendem Potential immer stärker werden. Haben die Katalysatoren in den Brennstoffzellen einen ähnlich starken Einfluss auf die ORR, was bei den Katalysatoren PtCo 3:1 und PtNiCo 3:0,5:0,5 der Fall ist, verlaufen die SSKs parallel zueinander. Der Unterschied der SSKs wird dann hauptsächlich durch die stärkere Verschiebung vom Sauerstoffreduktionspotential bewirkt. Bei dem Katalysator PtNiCo 3:0,5:0,5 sollte sich aufgrund des etwas kleinern Atomradius des Nickels (Nickel: 124 pm, Cobalt: 125 pm^[109]) im Vergleich zum PtCo 3:1 die Atomabstände in der Legierung etwas unterscheiden und somit den Verlauf der SSK zusätzlich beeinflussen.

Das Element Iridium zeigt bei den Katalysatoren PtIr 3:1 und PtIr 2:1 weder in der Leistungsdichte noch im Kurvenverlauf der SSK einen Unterschied zum Standardkatalysator Pt.

Zu den Untersuchungen der Leistungsdichte, werden die Legierungskatalysatoren auch auf Reproduzierbarkeit untersucht, in Tabelle 12 sind die entsprechenden Standardabweichungen und relativen Abweichungen aufgelistet. Alle Katalysatoren zeigen eine gute bis sehr gute Reproduzierbarkeit der Leistungsdichte. Die durchschnittliche relative Abweichung liegt bei $4,88 \pm 2,1$ %. Die Ziehrahkelmethode zeigt wieder eine konstante und gute Reproduzierbarkeit der Leistungsdichte. Die Legierungen mit Iridium haben im Vergleich zu den anderen Katalysatoren die geringste relative Abweichung ($2,88 \pm 0,48$ %). Die relative Abweichung des Katalysators PtRu 1:1 ist mit Vorsicht zu genießen, da hier nur drei Testzellen vermessen und für eine statistische Auswertung nicht ausreichend sind. Um die Aussagekraft der relativen Abweichung zu überprüfen, wird der Katalysator Pt mit dem PtIr 3:1 verglichen.

Tabelle 12: Leistungsdichten der Katalysatoren mit zugehörigen Standardabweichungen a und relativen Abweichungen.

Katalysator	Leistungsdichte / W cm ⁻²	Standardabweichung a	relative Abweichung / %
PtIr 3:1	0,52	0,018	3,40
Pt-HT	0,52	0,043	8,30
Pt	0,53	0,035	6,62
PtIr 2:1	0,53	0,013	2,47
PtRuIr 3:0,5:0,5	0,56	0,015	2,76

PtNiCo 2:1:1	0,63	0,046	7,27
PtRu 1:1	0,65	0,014	2,23
PtRu 3:1	0,65	0,040	6,10
PtCo 3:1	0,70	0,032	4,48
PtNiCo 3:1:1	0,71	0,030	4,24
PtNiCo 3:0,5:0,5	0,71	0,041	5,85

Für eine bessere statistische Auswertung werden die Ergebnisse von jeweils 21 Testzellen verwendet. In Abbildung 62 sind die Leistungsdichten für den PtIr 3:1 Katalysator dargestellt. Die gestrichelte Linie gibt die durchschnittliche Leistungsdichte der 21 Testzellen wieder. Bis auf drei kleinere Ausreißer (Testzelle 9, 17 und 20) liegen die Leistungsdichten (Balken) der Testzellen sehr nah am Durchschnitt.

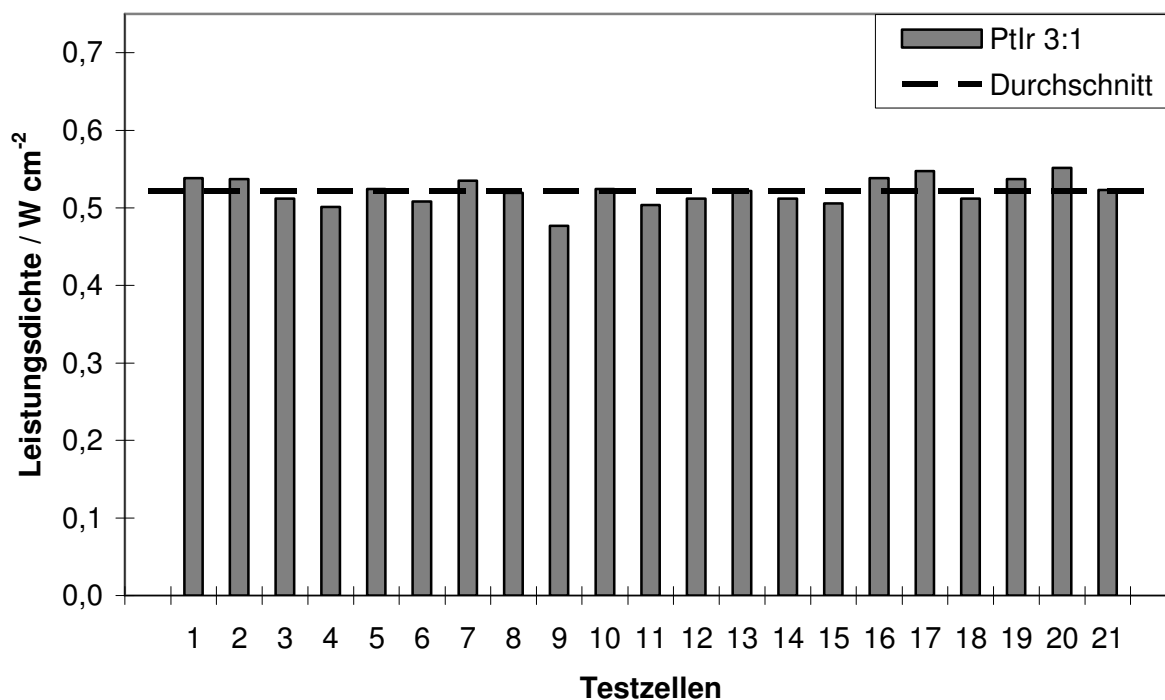


Abbildung 62: Leistungsdichten der 21 Testzellen mit dem PtIr 3:1 Katalysator. Die gestrichelte Linie gibt den Leistungsdichtendurchschnitt wieder.

Zum Vergleich sind in Abbildung 63 die Leistungsdichten für den Standardkatalysator dargestellt. Die Abweichungen vom Durchschnitt sind beim Pt sehr viel stärker ausgeprägt, als beim PtIr 3:1 (Standardabweichung σ : Pt = $\pm 0,039$ W cm⁻² und PtIr 3:1 = $\pm 0,018$ W cm⁻²)

Bei dem Katalysator PtIr 3:1 liegen fünf Testzellen und beim Pt drei Testzellen genau auf den Durchschnitt. Aus den Beobachtungen kann daraus geschlossen werden, dass das Iridium einen zusätzlichen Einfluss auf Reproduzierbarkeit der Brennstoffzellen aufweist. Sowohl das Ruthenium und Nickel/Cobalt zeigen dieses Verhalten nicht. Die 18 Testzellen vom PtRu 3:1 und die 11 Testzellen vom PtNiCo 3:0,5:0,5 zeigen ein ähnliches Verhalten der Leistungsdichte wie beim Pt in Abbildung 63. Aufgrund der Inhomogenität der GDL, samt MPL, sollten statistisch die Katalysatoren mit Iridium, bei den 29 Testzellen, stärkere Ausreißer vorweisen^{[23]-[25][133]}. Da dies nicht der Fall ist, verhärtet sich der Verdacht, dass evtl. die hohe Säurebeständigkeit bzw. chemische Widerstandsfähigkeit (Inertheit) des Iridiums einen zusätzlichen Einfluss auf die Reproduzierbarkeit hat (siehe S.138).

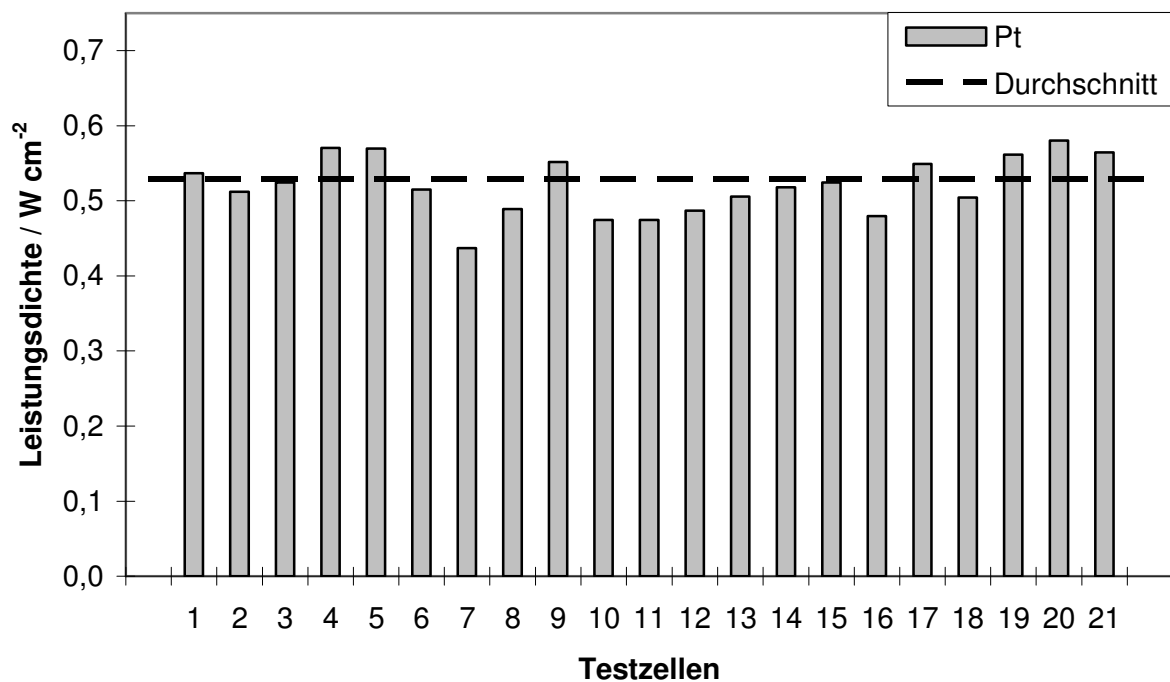


Abbildung 63: Leistungsdichten der 21 Testzellen mit dem Pt Katalysator. Die gestrichelte Linie gibt den Leistungsdichtendurchschnitt wieder.

Auf Hinsicht der Langlebigkeit von Brennstoffzellen für das Auto und einen möglichen Stationärbetrieb in Blockheizkraftwerken werden die Katalysatoren auf Langzeitstabilität untersucht. Der Langzeittest wird mit dem Einfahrprogramm durchgeführt. Aufgrund der vielen Potentialwechsel mit Ruhespannung werden die Brennstoffzellen, im Gegensatz zum konstanten Betrieb, in kürzester Zeit stark beansprucht. Die Testzellen werden mindestens 180 h mit dem Einfahrprogramm betrieben.

Zur besseren Übersicht werden die SSKs und die Potentialpakete aus den Kurvenverläufen herausgenommen. In Abbildung 64 und Abbildung 65 sind die vereinfachten Kurvenverläufe der Leistungsdichten über die Laufzeit dargestellt. Bei der Auswertung der Langzeitversuche zeigt sich, dass die Legierungskatalysatoren mit Iridium wieder von den anderen Katalysatoren abweichen. Ein Vergleich von PtIr 3:1 mit dem Standardkatalysator Pt zeigt das unterschiedliche Verhalten durch Iridium (siehe Abbildung 64). Die Iridium-Legierungskatalysatoren zeigen beim verwendeten Testprogramm die höchste Stabilität. Das Plateau der maximalen Leistungsdichte erstreckt sich beim PtIr 3:1 über ca. 60 h, hingegen beim Pt nur ca. 40 h. Danach erfolgt eine lineare Degradation der Leistungsdichte. Die Degradation beschreibt die Abnahme der Leistungsdichte pro Stunde ($\text{mW cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$). Die Degradation von $-0,22 \text{ mW cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$ des PtIr 3:1 ist im Vergleich zum Pt ($-0,55 \text{ mW cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$) um ca. 2,5mal geringer.

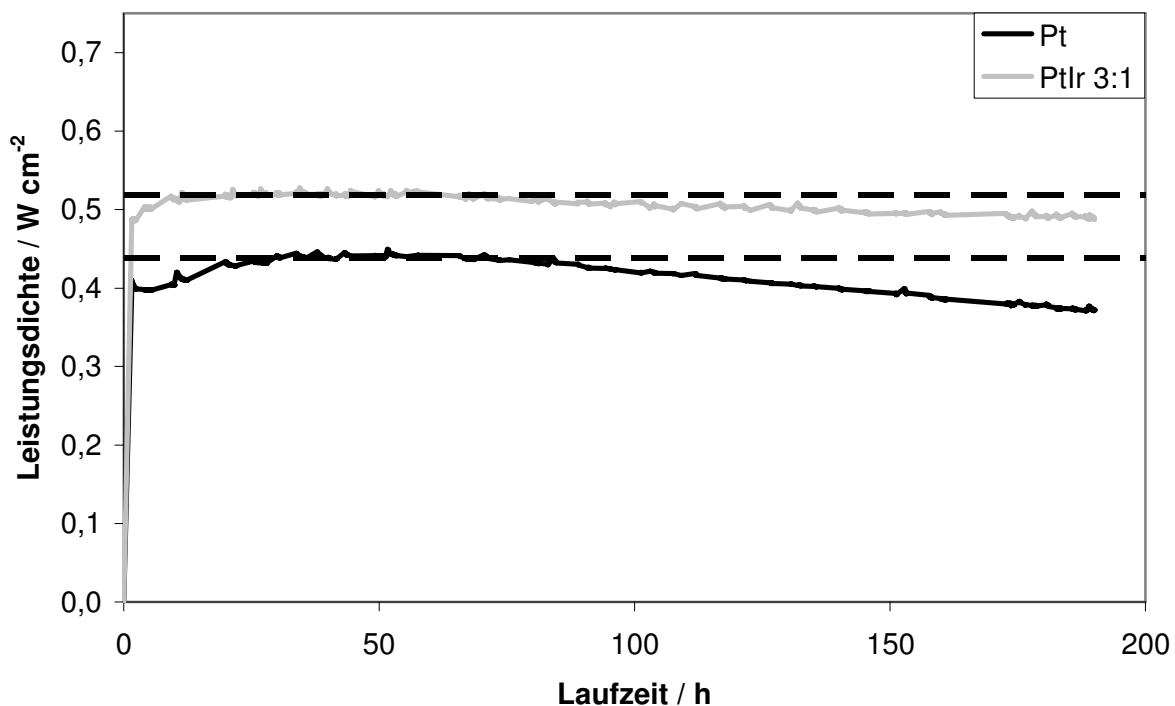


Abbildung 64: vereinfachte Darstellung der Leistungsdichten von Pt und PtIr 3:1 aufgetragen über die Laufzeit (ohne SSKs und Potentialpakete).

Ein deutlicherer Einfluss des Iridiums auf die Stabilität wird aus Abbildung 65 deutlich. Hier werden die Katalysatoren PtRu 3:1 und PtRuIr 3:0,5:0,5 miteinander verglichen. Beide Katalysatoren besitzen einen Platinanteil von 75 Atom-%, der Unterschied besteht in der Zusam-

mensetzung des Übergangsmetallanteils. Im PtRuIr 3:0,5:0,5 sind 12,5 Atom-% Ruthenium gegen 12,5 Atom-% Iridium ersetzt. Diese 12,5 Atom-% Iridium beeinflussen, wie oben beschrieben, die Eigenschaften des PtRu Katalysators. Die Leistungssteigerung ist bei PtRuIr 3:0,5:0,5, im Gegensatz, zum PtRu 3:1 sehr viel schlechter, nur 5,66 % anstatt 22,65 %. Die relative Abweichung verringert sich aufgrund des Iridiums um mehr als die Hälfte, von 6,1 % auf 2,76 %. Bei den Langzeituntersuchungen zeigt die Legierung mit Iridium einen weiteren Vorteil. Wie in Abbildung 65 dargestellt erhöht das Iridium, auf Kosten der Leistungsdichte, die Stabilität des Katalysators. Das Plateau der Leistungsdichte vergrößert sich von 13,0 h (PtRu 3:1) auf 29,8 h und die Degradation von $1,31 \text{ mW cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$ (PtRu 3:1) sinkt um das 3,6fache auf $0,36 \text{ mW cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$ (PtRuIr 3:0,5:0,5) ab. Zusammenfassend kann gesagt werden, dass Iridium bei einem Bestandteil von 12,5 bis 33 Atom-% den Katalysator in Punkto Stabilität und Reproduzierbarkeit verbessert. Der Stabilitätseffekt des Iridiums wird abschließend im Kapitel 4.5 diskutiert.

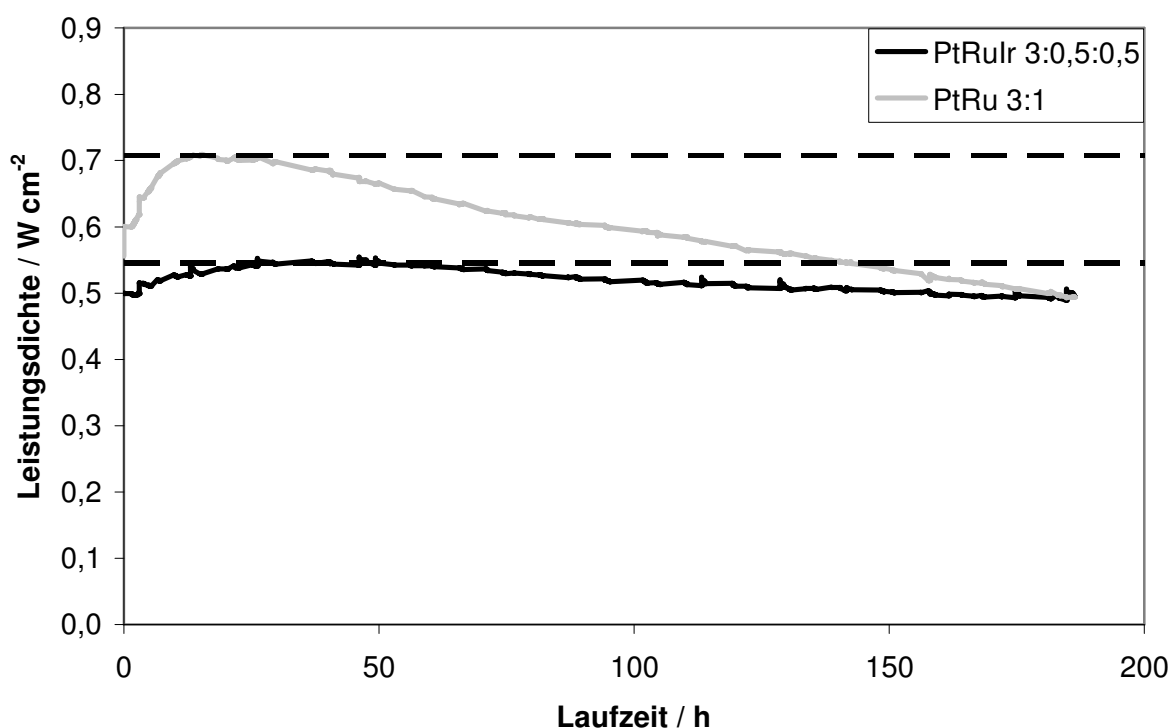


Abbildung 65: vereinfachte Darstellung der Leistungsdichten von PtRu 3:1 und PtRuIr 3:0,5:0,5 aufgetragen über die Laufzeit (ohne SSKs und Potentialpakete).

Die Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) ist eine bekannte Messmethode für eine *In-Situ*-Untersuchung an Brennstoffzellen. Die Testzellen werden in einem Frequenzbereich

von 70 mHz bis 40 kHz untersucht. Erreichen die Testzellen, wie der Katalysator PtNiCo 3:0,5:0,5, bei 70 mHz nicht eine Phasenverschiebung von 0 °, wird der Frequenzbereich auf 10 mHz bis 40 kHz erweitert. Die Amplitude der Wechselspannung beträgt 10 mV. Die Brønsted–Evans–Polanyi-Beziehung zeigte den Einfluss der Adsorptionsenergien von Sauerstoffspezies auf die Metalloberfläche. Um einen Einfluss von Sauerstoff auf die Impedanzspektroskopie zu untersuchen, werden zusätzlich zum Betriebsdruck von 2,5 bar noch die Drücke 1,5, 2 und 3 bar untersucht. Die Druckänderung verändert den Sauerstoffpartialdruck in der Brennstoffzelle. Die Impedanzspektroskopie wird für jede Katalysatorsorte an jeweils vier Testzellen durchgeführt. In Abbildung 66 sind die Impedanzspektren der Betriebsdrücke 1,5, 2, 2,5 und 3 bar einer Brennstoffzelle mit dem Katalysator PtRu 3:1 dargestellt. Die gestrichelten Linien geben den Verlauf der Impedanz Z und die durchgezogenen Linien den Verlauf der Phasenverschiebung ϕ über die Frequenz wieder.

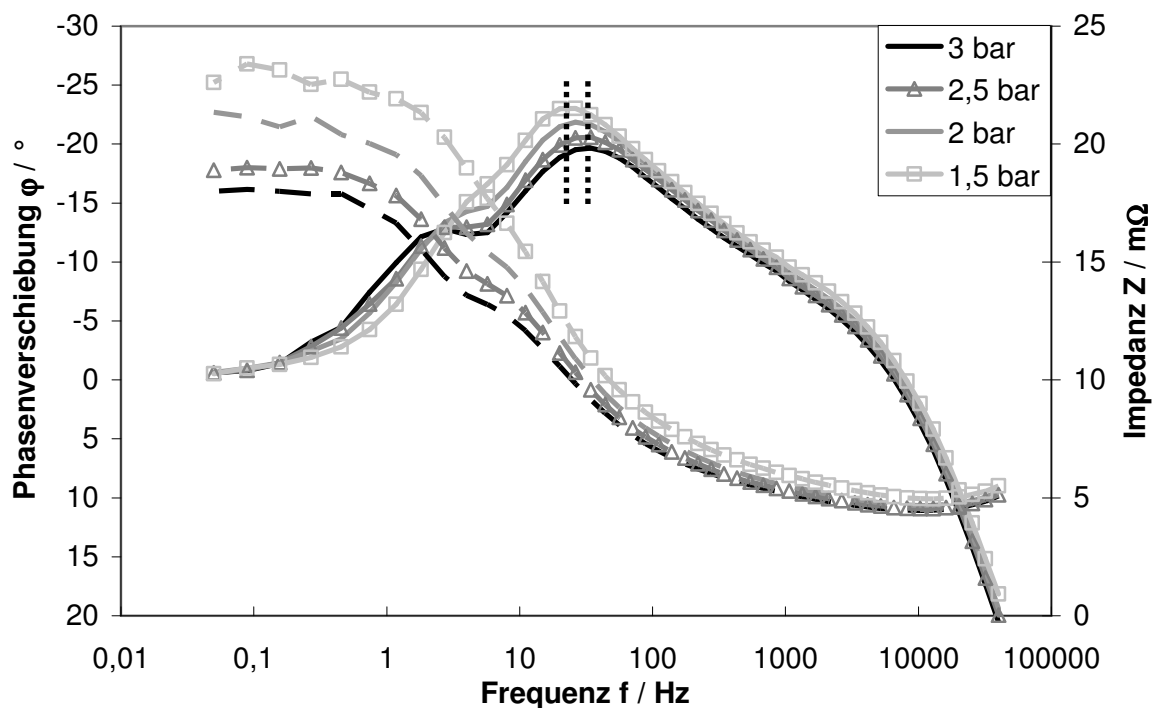


Abbildung 66: Phasenverschiebungen (gestrichelte Linie) und Impedanzen (durchgezogene Linie) von dem Katalysator PtRu 3:1 bei verschiedenen Betriebsdrücken als Funktion der Frequenz (logarithmische Darstellung). Die senkrecht, gepunktete Linien markieren die Maxima der Betriebsdrücke 1,5 und 3 bar.

Es ist deutlich zu erkennen, dass der Gesamtwiderstand der Brennstoffzelle mit steigendem

Partialdruck des Sauerstoffs abnimmt. Der Gesamtwiderstand (Phasenverschiebung 0° im Bereich 70 bis 100 mHz) sinkt von $22,6 \text{ m}\Omega$ (1,5 bar) auf $18 \text{ m}\Omega$ (3 bar) ab. Im Gegenzug steigt die Stromdichte der Brennstoffzelle von $0,72 \text{ A cm}^{-2}$ (1,5 bar) auf $1,17 \text{ A cm}^{-2}$ (3 bar) an. Die Erhöhung des Sauerstoffpartialdrucks hat eine Erhöhung der Stromdichte in der Brennstoffzelle zur Folge. Dadurch wird pro Zeiteinheit mehr Produktwasser produziert. Die aufkonzentrierte Phosphorsäure nimmt in einer Gleichgewichtsreaktion mehr Wasser auf. Die Protonenleitfähigkeit verbessert sich mit steigendem Wassergehalt^[86]. Eine bessere Protonenleitfähigkeit trägt zur Abnahme des Gesamtwiderstandes bei^[86]. Erwartungsgemäß sollte sich dieses Verhalten beim Membranwiderstand zeigen, der Membranwiderstand nimmt wie zu erkennen ab. Der größere Einfluss auf den Gesamtwiderstand wird jedoch durch die Diffusionsvorgänge verursacht. Mit steigendem Sauerstoffpartialdrucks werden die Diffusionsprozesse der Sauerstoffspezies für die ORR verbessert. Der gemessene Gesamtwiderstand verringert sich um einen Betrag von $4,6 \text{ m}\Omega$, der Membranwiderstand hingegen verringert sich nur um einen Betrag von $0,5 \text{ m}\Omega$. Die Differenz von $4,1 \text{ m}\Omega$ wird als Restwiderstände bezeichnet und beinhaltet die Diffusionsvorgänge in der Brennstoffzelle. Die Kathodenprozesse bei einer Frequenz unterhalb 3 Hz sind den Diffusionsvorgängen zuzuordnen. Wie in der Abbildung 66 dargestellt ist, verbessern sich die Diffusionsvorgänge mit steigendem Druck, was sich im Kurvenverlauf in Form einer Krümmung zu einem zweiten Maximum ausbildet.

Der Einfluss des Sauerstoffpartialdrucks sollte sich nur an der Kathode auswirken. Die chemische Reaktion an den Kathoden finden sich im Frequenzbereich 3 bis 200 Hz des Impedanzspektrums wieder^[86]. Die senkrecht, gepunkteten Linien markieren die Maxima der Impedanzkurven von den Betriebsdrücken 1,5 und 3 bar. Die Untersuchungsergebnisse zeigen, dass sich das Maximum von 1,5 bar mit steigendem Druck zu höheren Frequenzen verschiebt. Die Frequenzverschiebung zeigt keine lineare Abhängigkeit zum Betriebsdruck. Bis zu einem Druck von 2,5 bar verschiebt sich das Maximum zu höheren Frequenzen. Ab einem Druck von 2,5 bar wird keine signifikante Verschiebung mehr festgestellt (Vergleich 2,5 zu 3 bar), was bedeutet, dass sich die Sauerstoffkonzentration nicht mehr limitierend auf die ORR auswirkt. Der gewählte Betriebsdruck von 2,5 bar kann somit für weitere Untersuchungen verwendet werden.

Die Auswertung der verschiedenen Katalysatoren zeigt, dass die Maxima im Kathodenbereich leicht unterschiedliche Frequenzen ausweisen. Jedoch weisen die Maxima keinen signifikanten Unterschied auf. In Abbildung 67 sind die Phasenverschiebungen und Impedanzen der Katalysatoren Pt und PtNiCo 3:0,5:0,5 als Funktion der Frequenz dargestellt. Im Ka-

thodenbereich (3 bis 200 Hz) kommt es durch Änderung der kinetischen Eigenschaften des Katalysators PtNiCo 3:0,5:0,5 zu einer Verschiebung, um ca. 6 Hz in Richtung kleinerer Frequenzen. Für Rückschlüsse auf die Kinetik ist die Verschiebung jedoch nicht signifikant genug. In einer Messreihe der vier Testzellen treten zwischen den Maxima teilweise Abweichungen von ± 2 Hz auf. Die Verschiebung der Frequenz gibt nur ein Trend wieder, dass es durch den Legierungskatalysator zu Veränderungen in den Kathodenprozessen kommt. Im Anodenbereich verhalten sich beide Katalysatoren im Frequenzbereich von 1 bis 10 kHz identisch.

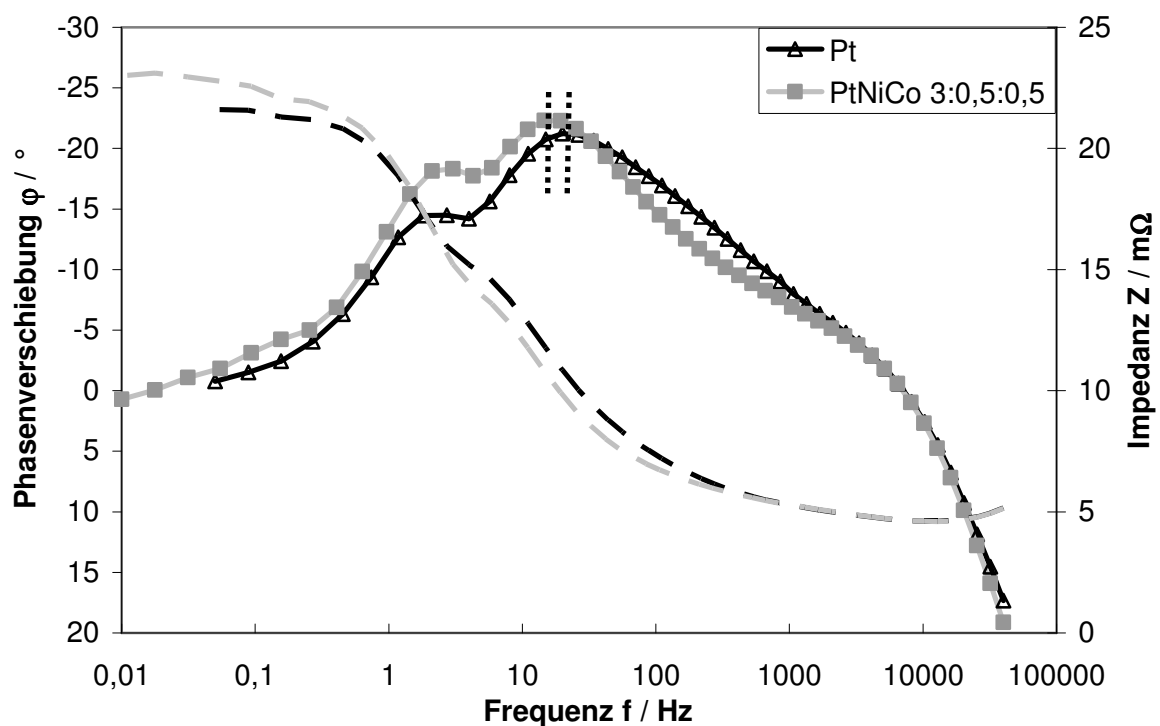


Abbildung 67: Phasenverschiebungen (gestrichelte Linie) und Impedanzen (durchgezogene Linie) der Katalysatoren Pt und PtNiCo 3:0,5:0,5 als Funktion der Frequenz (logarithmische Darstellung). Die senkrecht, gepunktete Linien markieren jeweils die Maxima der Phasenverschiebung.

In Abbildung 68 sind die Phasenverschiebungen und Impedanzen der Katalysatoren Pt und PtIr 3:1 als Funktion der Frequenz dargestellt. Bezogen auf den zeitlichen Verlauf (Frequenz) gleichen sich die Impedanzspektren der Katalysatoren Pt und PtIr 3:1 in den Bereichen der Anode und Kathode sowie im Bereich des Membran- und Gesamtwiderstand.

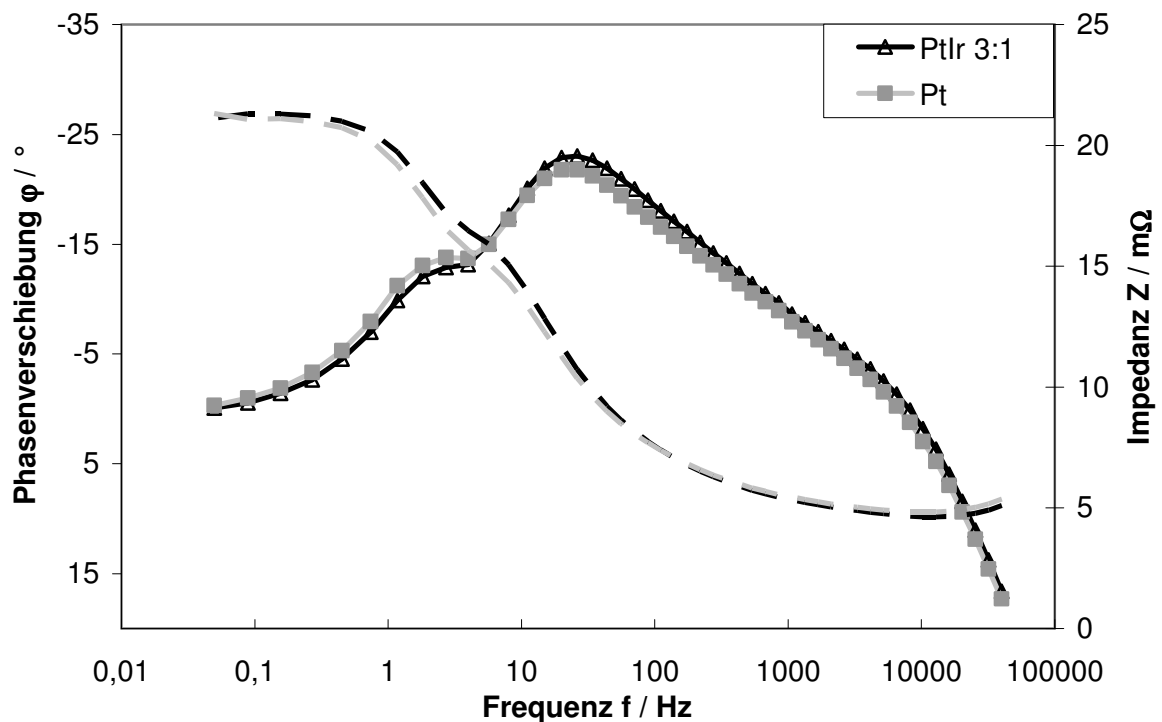


Abbildung 68: Phasenverschiebungen (gestrichelte Linie) und Impedanzen (durchgezogene Linie) der Katalysatoren Pt und PtIr 3:1 als Funktion der Frequenz (logarithmische Darstellung). Die senkrecht, gepunktete Linien markieren jeweils die Maxima der Katalysatoren.

Eine wichtige Aussage für die HT-PEM-Brennstoffzelle kann mit der Impedanzspektroskopie über die Membranwiderstände getroffen werden. Die Membranen der MEAs sind mit Phosphorsäure imprägniert und die Phosphorsäure ist für die Protonenleitfähigkeit in der Membran zuständig. Es ist wichtig, dass in allen MEAs der Testzellen die optimalen Phosphorsäuremasse vorliegen. Die Testzellen weisen im Frequenzbereich zwischen 8 bis 12 kHz einen Membranwiderstand von $5 \text{ m}\Omega \pm 1 \text{ m}\Omega$ auf. Der Wert von $5 \text{ m}\Omega$ des Membranwiderstands zeigt, dass mit Hilfe des Folienabzugsverfahrens die MEAs der Brennstoffzellen immer mit dem optimalen Verhältnis zwischen Phosphorsäure und Platin hergestellt sind. Nach Huth^[86] zeigt der Membranwiderstand in einem Bereich von 3 bis $6 \text{ m}\Omega$ keinen Einfluss auf die Leistungsdichte einer Brennstoffzelle. Im Bereich 6 bis $8 \text{ m}\Omega$ nimmt die Leistungsdichte leicht ab und über $8 \text{ m}\Omega$ nimmt der Verlust an Leistungsdichte mit steigendem Widerstand zu^[86]. Schlechte Leistungsdichten weisen Brennstoffzellen mit Widerstandswerten von $> 14 \text{ m}\Omega$ auf.

Die Partikelgröße des aktiven Materials eines Katalysators ist maßgebend für die Aktivität eines Katalysators. Die Aktivität ist ein Maß für den Nutzungsgrad des aktiven Materials des Katalysators. Je höher die Aktivität eines Katalysators ist, desto besser wird das aktive Material, z.B. Platin für die HT-PEM-Brennstoffzelle, ausgenutzt. In einer automotiven Anwendung würde ein Zunahme der Aktivität eine Abnahme von Raumbedarf und Gewicht im Fahrzeug bedeuten und somit die Systemkosten und den Verbrauch durch eine Systemgewichtsreduzierung senken.

Zur Bestimmung der Partikelgröße werden die Methoden TEM und XRD verwendet und miteinander verglichen. Dazu werden die Referenzkatalysatoren Pt und Pt-HT und die Legierungskatalysatoren mit einem Platinanteil von 75 Atom-% (PtRu 3:1, PtIr 3:1, PtRuIr 3:0,5:0,5 und PtNiCo 3:0,5:0,5) verwendet.

In den Abbildungen Abbildung 69 bis Abbildung 74 sind jeweils auf der linken Seite die Hellfeld-TEM-Aufnahmen und rechts die statistische Partikelverteilung als Funktion der Partikeldurchmesser für die sechs Katalysatoren dargestellt. Für die statistische Partikelverteilung werden, je nach Qualität der TEM-Aufnahme, 140 bis 220 Partikel für die Auswertung in Betracht gezogen. Die Schwierigkeit bei der Auswertung ist, dass die Partikel nicht immer eindeutig zu erkennen sind, da TEM eine Durchstrahlmethode ist, kommt es zu Schattenbildung und zu Überlagerung von Informationen in der TEM-Aufnahme. Des Weiteren kann nur ein sehr kleiner Teil der Partikel für die statistische Verteilung heran gezogen werden. Dies zeigt sich in einer Beispielrechnung, die Annahmen sind: ein Partikel besteht aus 4000 Atomen und der Platingehalt beträgt $1,5 \text{ mg cm}^{-2}$. Daraus ergibt sich eine Partikelanzahl von $1,15 \times 10^{15}$ pro cm^2 Katalysatorfläche. Die tatsächliche Partikelanzahl ist also ein Vielfaches von dem was für die Statistik verwendet wird.

Jedoch kann bei der Auswertung von den TEM-Aufnahmen die Tendenz der Partikelverteilung graphisch beobachtet werden. Die Tendenzen der unterschiedlichen Katalysatoren kann in den insgesamt 222 TEM-Aufnahmen durchgehend beobachtet werden. Der Vorteil der TEM-Mikroskopie, gegenüber dem XRD liegt, in der bildlichen Darstellung der Probe und optischen Auswertung von einzelnen Bereichen.

Wenn ein EDX-Detektor im TEM integriert ist, kann zusätzlich zur bildlichen Darstellung noch eine *In-Situ* Elementanalyse an dem beobachteten Bereich durchgeführt werden.

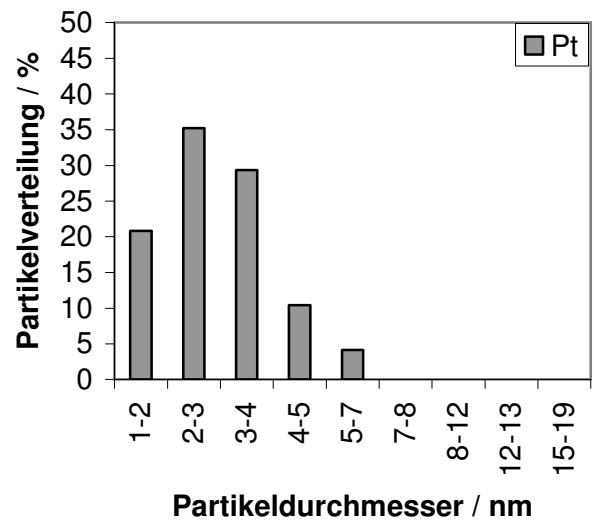
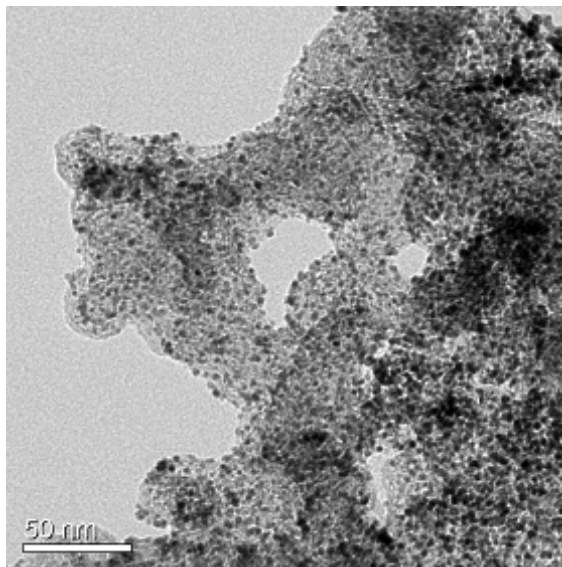


Abbildung 69: Links: Hellfeld-TEM-Aufnahme des Katalysators Pt (Maßstab: 50 nm). Rechts : statistische Partikelverteilung / % der Partikeldurchmesser / nm des Katalysators.

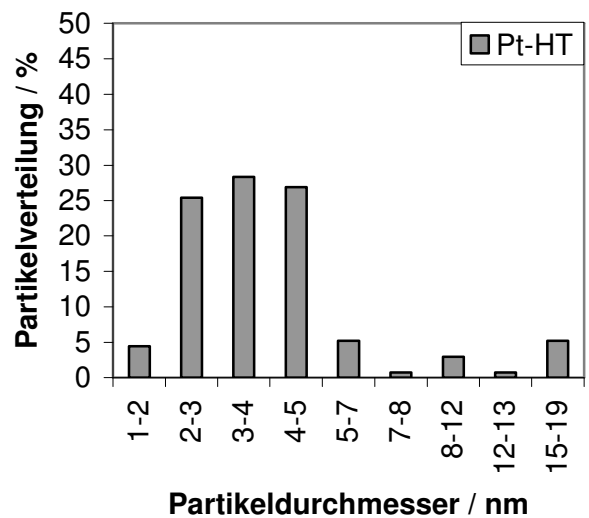
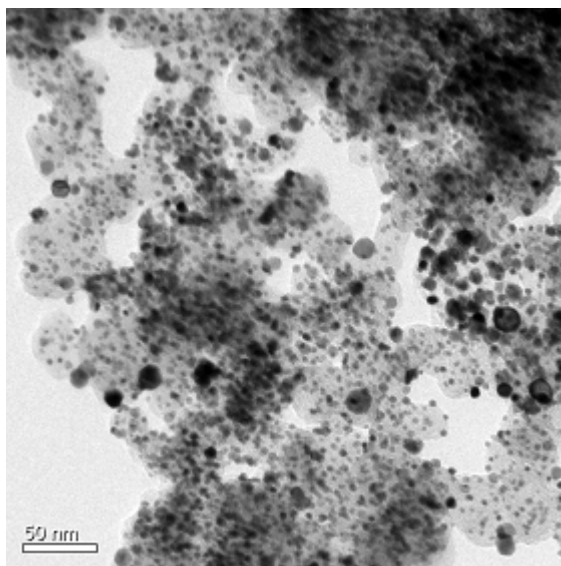


Abbildung 70: Links: Hellfeld-TEM-Aufnahme des Katalysators Pt-HT (Maßstab: 50 nm). Rechts : statistische Partikelverteilung / % der Partikeldurchmesser / nm des Katalysators.

Ein Vergleich der TEM-Aufnahmen von Pt und Pt-HT zeigt, wie sich die Wärmebehandlung des Herstellers auf den Standardkatalysator Pt (Ausgangsmaterial) auswirkt. Beim Standardkatalysator liegt der größte Teil der Partikel (85,4 %) im Bereich 1 bis 4 nm homogen verteilt vor. Die maximal gefundene Partikelgröße beträgt etwa. 7 nm. Durch die Wärmebehandlung kommt es beim Standardkatalysator Pt zu Agglomeration der Platinpartikel. Die

meisten Partikel (80,6 %) finden sich im Bereich von 2 bis 5 nm wieder und darüber hinaus weisen 9,7 % der Platinpartikeln Partikeldurchmesser im Bereich von 8 bis 19 nm auf. Dabei finden sich 5,2 % der Partikel im Bereich 15 bis 19 nm wieder. Aus den TEM-Aufnahmen wird deutlich, warum sich die Leistungsdichten von Pt und Pt-HT kaum unterscheiden. Die mittlere Partikelgröße aus der XRD-Untersuchung ist beim Pt-HT zwar größer (Pt: 4 nm und Pt-HT: 6 nm, siehe Tabelle 13), jedoch weisen 58,2 % der Partikel eine Größe von 1 bis 4 nm auf (Pt: 85,4 %). Eine Betrachtung der mittleren Partikelgröße aus den TEM-Ergebnissen für den Partikelbereich 1 bis 7 nm des Katalysators Pt zeigt, dass die mittlere Partikelgröße für Pt 2,9 nm und für Pt-HT 3,6 nm beträgt. Der größte Teil der Platinpartikel von Pt und Pt-HT liegen im identischem Bereich, die 9,7 % der Partikelgrößen zwischen 8 bis 19 nm verzerren die mittlere Partikelgröße aus den XRD-Messungen. Aus diesem Grund liegen die Leistungsdichten bei scheinbar unterschiedlicher mittlerer Partikelgröße auf dem gleichen Niveau.

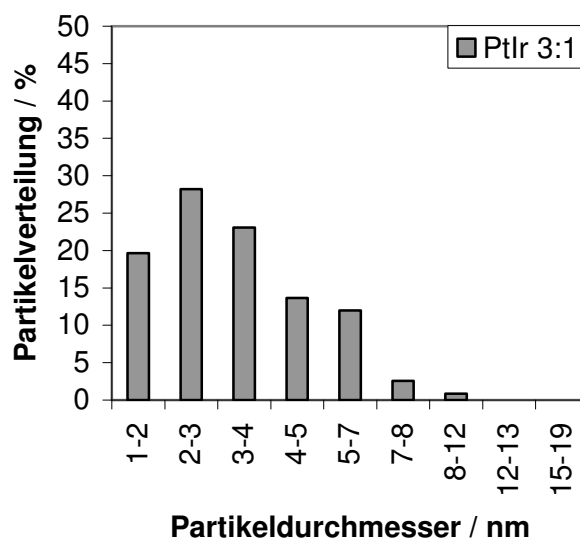
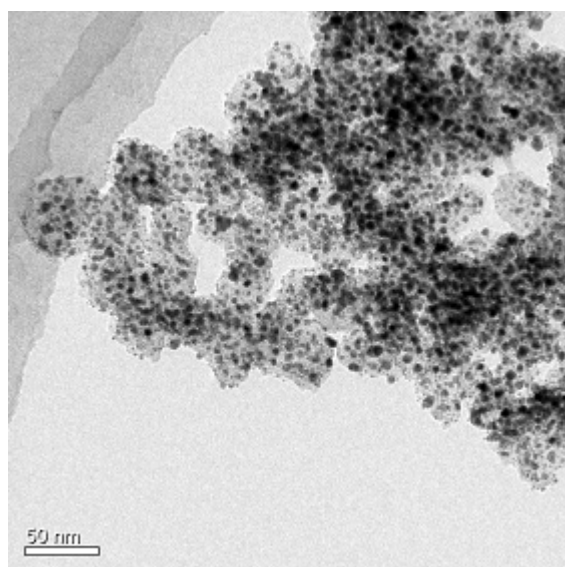


Abbildung 71: Links: Hellfeld-TEM-Aufnahme des Katalysators PtIr 3:1 (Maßstab: 50 nm). Rechts: statistische Partikelverteilung / % der Partikeldurchmesser / nm des Katalysators.

Die Katalysatoren PtIr 3:1, PtRu 3:1 und PtRuIr 3:0,5:0,5 weisen nahezu eine Gauß-Verteilung auf. Die Katalysatoren zeigen in den TEM-Aufnahmen eine relativ homogene Verteilung von Partikeln im Bereich 1 bis 5 nm und nur vereinzelt finden sich Partikelgrößen von 8 bis 12 nm wieder. Beim PtRu 3:1 werden noch vereinzelt Partikel mit Durchmesser von 15 bis 19 nm gefunden. Beim Katalysator PtNiCo 3:0,5:0,5 ist die Partikelverteilung breiter als bei den anderen Legierungskatalysatoren. Der Hauptteil der Partikel liegt nicht mehr

im Bereich 1 bis 4 nm, sondern verschiebt sich mit einem Anteil von 58,5 % zu dem Bereich 4 bis 8 nm. Von der ausgewerteten TEM-Fläche sind 9,1 % der Partikel > 8 nm.

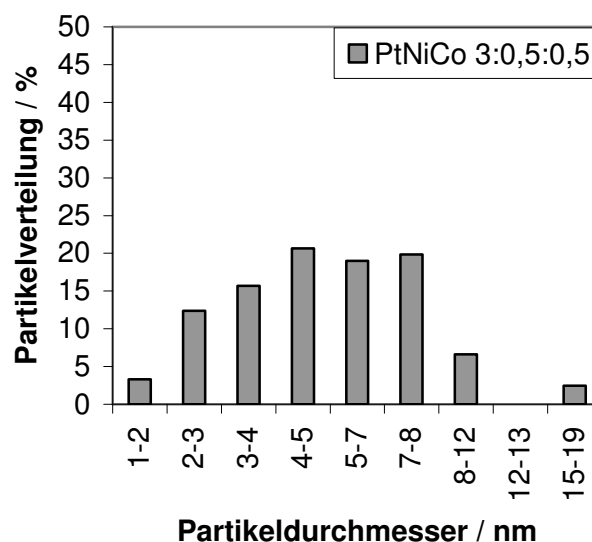
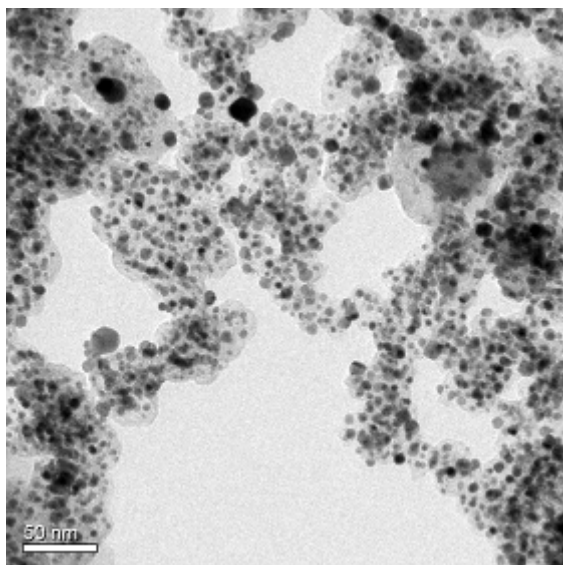


Abbildung 72: Links: Hellfeld-TEM-Aufnahme des Katalysators PtNiCo 3:0,5:0,5 (Maßstab: 50 nm). Rechts : statistische Partikelverteilung / % der Partikeldurchmesser / nm des Katalysators.

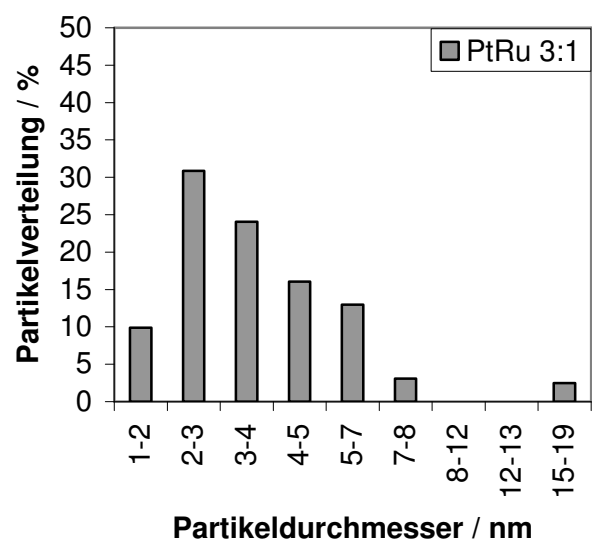
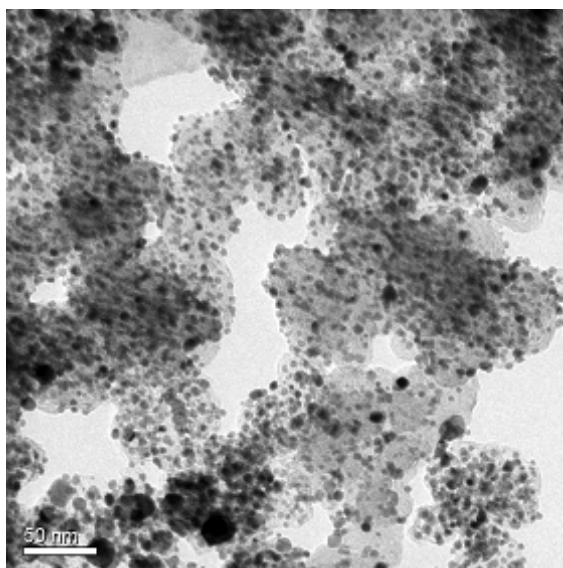


Abbildung 73: Links: Hellfeld-TEM-Aufnahme des Katalysators PtRu 3:1 (Maßstab: 50 nm). Rechts : statistische Partikelverteilung / % der Partikeldurchmesser / nm des Katalysators.

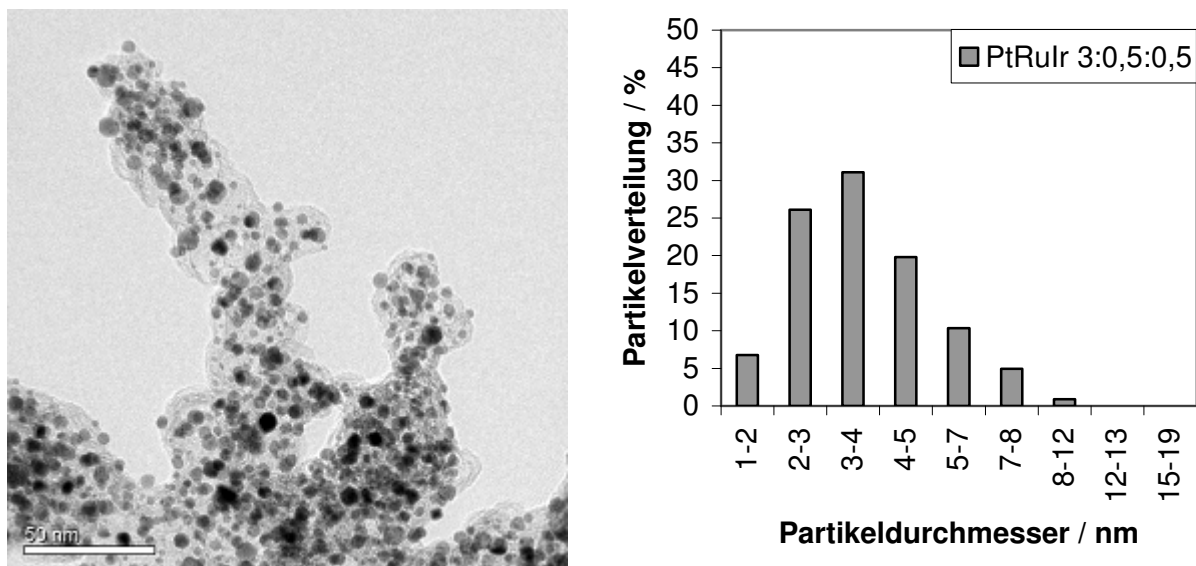


Abbildung 74: Links: Hellfeld-TEM-Aufnahme des Katalysators PtRuIr 3:0,5:0,5 (Maßstab: 50 nm). Rechts: statistische Partikelverteilung / % der Partikeldurchmesser / nm des Katalysators.

Aus den ausgewerteten Partikeldurchmessern der TEM-Aufnahmen wird die mittlere Partikelgröße der einzelnen Katalysatoren berechnet (siehe Tabelle 13).

Beim XRD werden für die Partikeldurchmesser alle Partikel verwendet, die sich im Strahlengang befinden. Im Gegensatz zum TEM wird beim XRD viel mehr Probenmaterial vermessen, so dass mehr Partikel für die statistische Verteilung zur Verfügung stehen. In Abbildung 75 sind XRDs für die Katalysatoren Pt-HT (schwarze Linie) und PtNiCo 3:0,5:0,5 (graue Linie) dargestellt. Die Werte in Klammern geben die Miller'sche Indizes der einzelnen Peaks wieder. Die Intensität der Peaks ist abhängig von der Masse der verwendeten Probe. Der Vergleich der beiden Katalysatoren zeigt, dass beide Katalysatoren dieselbe Kristallstruktur (Miller'sche Indizes) und Raumgruppe $Fm\bar{3}m$ besitzen, jedoch sich das 2θ der Peaks um 1 bis 2 ° Grad verschieben. Eine Verschiebung von 2θ kann bei gleichen Miller'schen Indizes nach den Formeln (3.40) und (3.41) nur auf eine Änderung der Netzgitteranstände zurückgeführt werden. Nach der Literatur verändern die Übergangsmetalle im Partikel die Atomabstände zwischen den Platinatomen^{[43]-[49]}. Durch die Kompression der Metalle Nickel und Cobalt auf die Platinatomabstände verringert der Netzgitterabstand d . Nach der Formel (3.40) verringert sich der Netzgitterabstand mit kleiner werdenden Gitterkonstante a . Die Gitterkonstante kann mit dem XRD ermittelt werden.

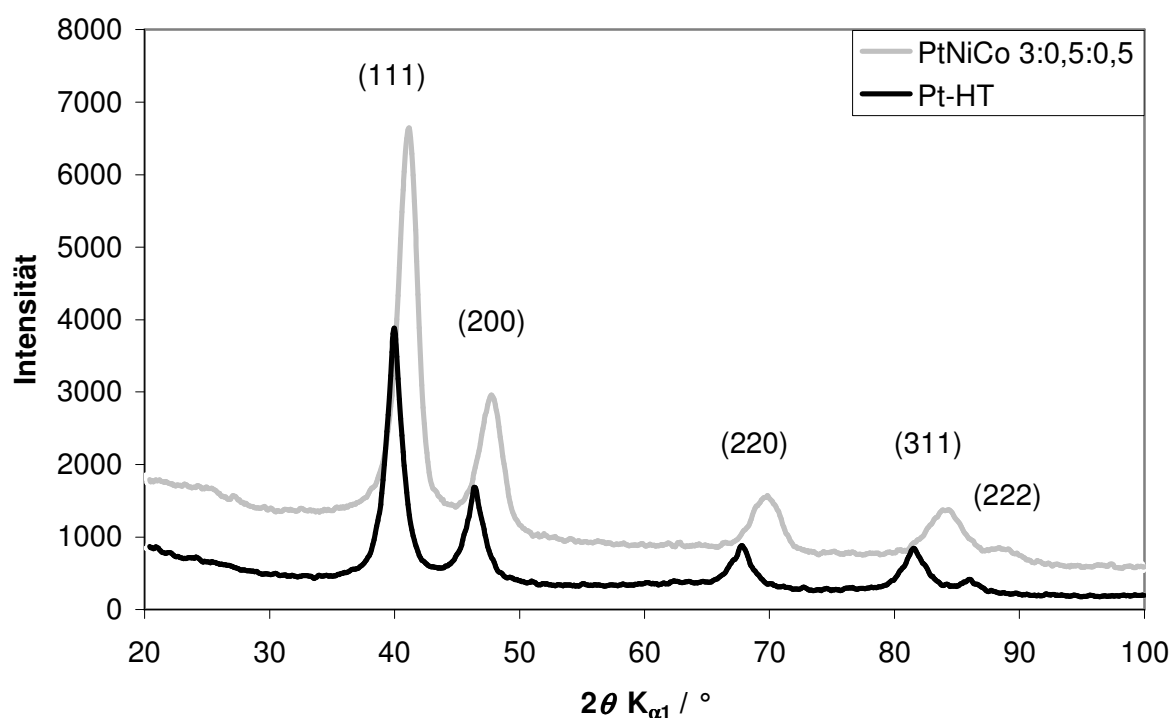


Abbildung 75: XRD-Messungen für die Katalysatoren Pt-HT (schwarze Linie) und PtNiCo 3:0,5:0,5 (graue Linie). Miller'sche Indizes sind in Klammer gesetzt.

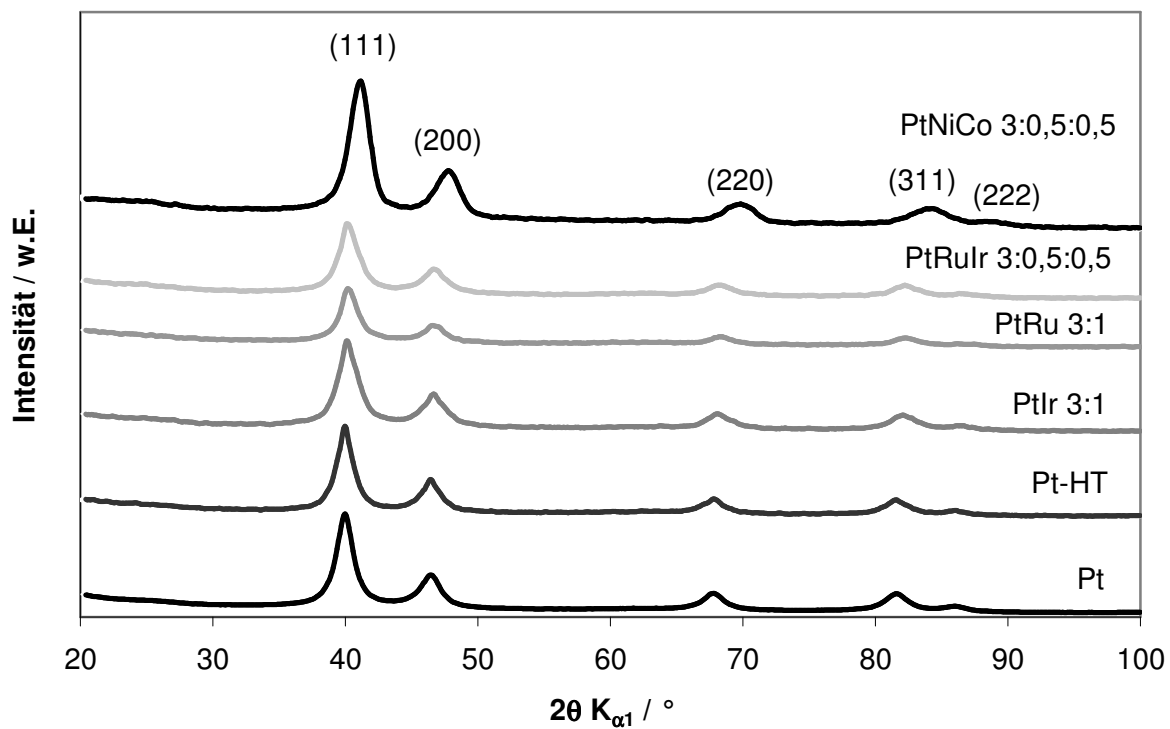
Eine Kompression oder Expansion der Platinabstände hat eine Veränderung der Gitterkonstante im Platinpartikel zur Folge. Laut Literatur, führen die Übergangsmetalle Ni, Co, Ru und Ir zu einer Kompression der Platinabstände^{[43]-[48][100][132][134]}. Dieses Verhalten spiegelt sich in den gemessenen Gitterkonstanten aus Tabelle 13 wieder. Dabei zeigen Legierungen mit Nickel und Cobalt die größten Änderungen der Gitterkonstante. Der Trend wird durch die Literatur bestätigt^{[100][132][134]}. Die Gitterkonstante a von PtNiCo 3:0,5:0,5 ist im Vergleich zum Referenzkatalysator Pt-HT um 0,1 Å kleiner. Die Kompression der Platinabstände durch die Übergangsmetalle ist die Ursache der Verschiebung der Peaks zu höheren 2θ -Werten.

Die Veränderung der Platinabstände hat einen Einfluss auf die Adsorptionsenergien und Dissoziationsenergien von Reaktanten ($H_{2,ads}$, $O_{2,ads}$, OH_{ads} , O_{ads} und H_2O_{ads}) auf der Platinoberfläche (siehe Kapitel 2.3.4).

Tabelle 13: Ergebnisse von TEM und XRD

Katalysator	XRD (Pawley-Methode)		TEM
	mittlere Partikelgröße / nm	Gitterkonstante / Å	mittlere Partikelgröße / nm
Pt	4	3,93	2,9
Pt-HT	6	3,92	4,6
PtIr	5	3,89	3,4
PtRu	6	3,9	3,9
PtRuIr	4	3,89	3,8
PtNiCo	6	3,82	5,6

Die mittleren Partikelgrößen von TEM und XRD sind in Tabelle 13 aufgelistet. Die graphisch, ausgewerteten Partikelgrößen vom TEM stimmen nur teilweise mit dem vom XRD überein. Eine ähnliche Aussage über die mittlere Partikelgröße von XRD und TEM findet sich bei Min et al. ^[132] wieder. Dort weisen die mittleren Partikelgrößen von TEM im Vergleich zu XRD mal größere und kleinere Werte auf und es kommt nur teilweise zu einer Übereinstimmung der Partikelgröße.

**Abbildung 76: XRD-Messungen der sechs Katalysatoren.**

Alle XRD-Diffraktogramme der Katalysatoren sind in der Abbildung 76 zusammengefasst dargestellt. Alle Katalysatoren besitzen die Miller'schen Indizes (111), (200), (220), (311) und (222), diese sind aufgrund der verwendeten Darstellung nicht immer eindeutig zu erkennen.

Bei der Untersuchung vom Katalysatormaterial der Elektroden kommt es zu einer fehlerhaften Bestimmung der mittleren Partikelgröße. Ein Grund hierfür liegt am Material der MPL. Eine XRD-Messung am reinen MPL-Material weist im XRD-Diffraktogramm drei Peaks in Bereichen 22 bis 27, 42 bis 46 und 54 bis 55 auf. Das Material der MPL beeinflusst die Intensität und führt bei den Elektrodenproben dazu, dass die Berechnung der mittleren Partikelgröße fehlerhaft ist. Die Intensität hängt von der Materialmasse ab und fällt bei Elektrodenprobe unterschiedlich stark aus. Bei der Entnahme vom Katalysatormaterial einer Elektrode besteht die Gefahr den Kohlenstoff der MPL mit zu entnehmen. Der Reflex in der Abbildung 77 kann nicht eindeutig zugeordnet werden, dieser kann entweder vom MPL-Material oder von Verunreinigungen aus der MEA stammen. Diesen Reflex zeigen nur Proben von betriebenen Elektroden bzw. MEAs. Haben die Verunreinigungen kristalline oder amorphe Strukturen, wie der amorphe Kohlenstoff der MPL oder die amorphe PBI-Membran, wird dies mit dem XRD erfasst.

Am Beispiel vom Katalysator PtIr 3:1 wird der Einfluss der Verunreinigungen dargestellt. Der pulverförmige Katalysator PtIr 3:1 hat eine mittlere Partikelgröße von 5 nm. Das Katalysatormaterial von einer Kathodenelektrode aus einer betriebenen MEA weist im XRD eine mittlere Partikelgröße von 4 nm auf. Das Anodenmaterial weist jedoch eine mittlere Partikelgröße von 9 nm auf. Die Vergrößerung der Partikel aufgrund des Betriebs der Brennstoffzelle kann mit der graphischen Auswertung von den TEM-Aufnahmen nicht bestätigt werden. In den TEM-Aufnahmen ist die Vergrößerung der mittleren Partikelgröße von 5 nm auf 9 nm nicht zu erkennen. Parallel zum PtIr 3:1, weist eine betriebene MEA mit dem Katalysator PtNiCo-Pt auf der Anode eine mittlere Partikelgröße von 4 nm und auf der Kathode von 5 nm auf. Die mittlere Partikelgröße des pulverförmigen PtNiCo-Pt beträgt 6 nm, die Abnahme der mittleren Partikelgröße auf Anode und Kathode wird durch die Bildung der Kern-Schalen-Partikel verursacht. Dabei werden Nickel und Cobalt von der Phosphorsäure aufgelöst.

Es kann bei einer Probenentnahme an Elektroden bzw. MEAs nicht ausgeschlossen werden, dass das MPL-Material bzw. sonstige Verunreinigungen mit entnommen werden. Hingegen zeigen sich bei XRD-Untersuchungen am reinen Katalysatormaterial keine Probleme.

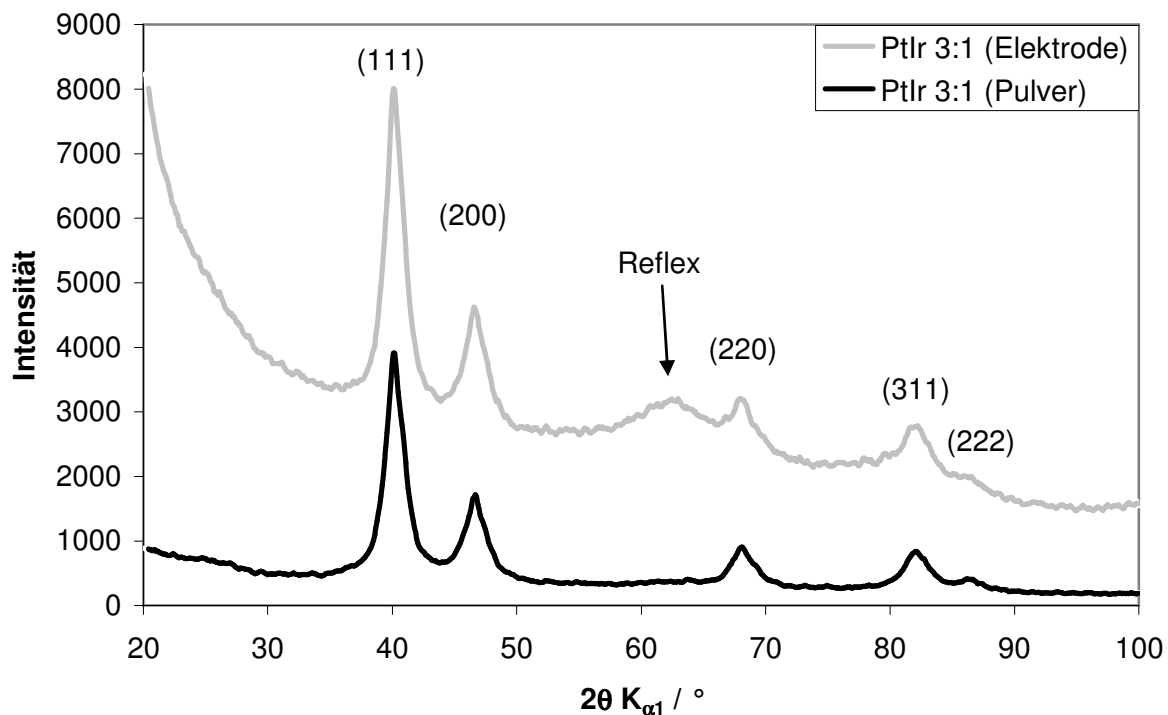


Abbildung 77: XRD-Messungen vom Katalysator PtIr 3:1. Schwarze Linie: Probe des pulverförmigen Katalysators. Graue Linie: Probe von der Katalysatorschicht einer Elektrode. Miller'sche Indizes sind in Klammer gesetzt. Der Reflex markiert den Einfluss von Verunreinigungen.

Die spezifische Aktivität für die HT-PEM-Brennstoffzelle wird definiert durch die Stromdichte / A cm^{-2} pro Gramm Platin. Je höher die spezifische Aktivität eines Katalysators ist, desto besser ist die Ausnutzung des Platins. Da die Reaktionen nur auf der Katalysatoroberfläche stattfinden, wird eine möglichst große Oberfläche benötigt. Dabei ist das Verhältnis von Partikeloberfläche zu Partikelvolumen wichtig. Das Partikelvolumen sollte im Verhältnis zur Partikeloberfläche möglichst klein sein^[135]. Für die MEAs werden Elektroden mit einem Platingehalt von $1,5 \text{ mg cm}^{-2} \pm 0,1 \text{ mg cm}^{-2}$ verwendet. Die Platinmasse ist relativ konstant, aus diesem Grund kann die spezifische Aktivität mit der Leistungsdichte gleichgesetzt werden. Dazu sind in Abbildung 78 die Leistungsdichten der Katalysatoren zu den jeweiligen mittleren Partikelgrößen zugeordnet. Die dargestellten Leistungsdichten zeigen einen gegenläufigen Trend. Bei genauerer Betrachtung zeigt sich, dass ein Vergleich der Katalysatoren wegen den diskutierten Effekten in den Kapiteln 2.3.4 und 4.4.2 nicht zulässig ist. Eine Untersuchung der spezifischen Aktivität als Funktion der Partikelgröße bzw. Oberfläche benötigt einen oder mehrere Katalysatoren mit unterschiedlichen mittleren Partikelgrößen.

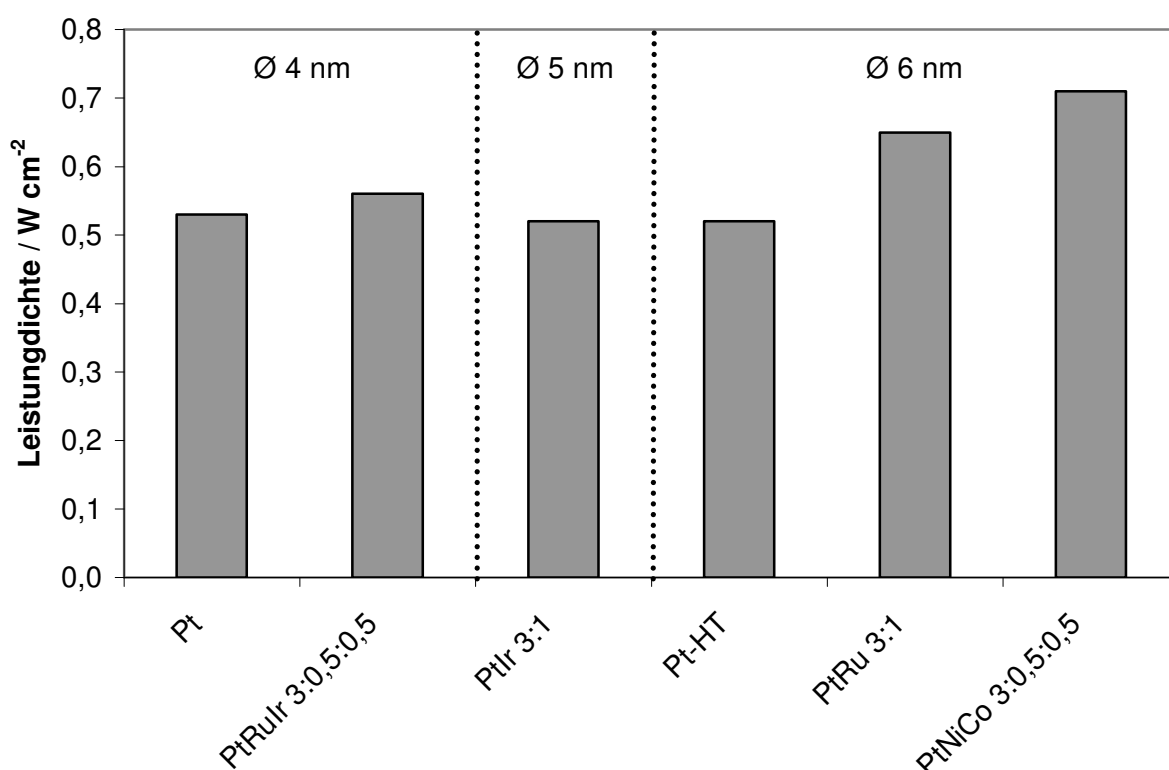


Abbildung 78: Die Leistungsdichten der Katalysatoren als Funktion der jeweiligen mittleren Partikelgrößen (XRD-Messung).

Aus der Abbildung 78 können nur die Katalysatoren Pt und Pt-HT miteinander verglichen werden. Die Leistungsdichte des Pt-HTs verringert sich nur um $0,01 \text{ W cm}^{-2}$ (1,88 %), hingegen ist die mittlere Partikelgröße um 50 % von 4 auf 6 nm erhöht. Wie zu erwarten ist, verringert sich die Metalloberfläche mit steigender mittleren Partikelgröße (siehe Tabelle 14). Die Metallflächen der Katalysatoren werden mit Hilfe von CO-BET-Messungen bestimmt und betragen für den Katalysator Pt $123,9 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ und Pt-HT $69,6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Daraus ergibt sich eine Flächenreduzierung um $54,3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Eine Abnahme der Metalloberfläche von 43,83 % sollte einen viel stärkeren Einfluss auf die Leistungsdichte vorweisen.

Für eine Abschätzung der Metalloberflächen wird eine Überschlagsrechnung mit den Partikeldurchmesser 4 und 6 nm am Partikelmodell Oktaederstumpf (engl.: cubo octahedral, ein Polyeder mit 6 Quadraten und 8 Sechsecken)^[137] durchgeführt. Mit dem Partikelmodell Oktaederstumpf lassen sich die Gesamtatome sowie die Oberflächenatome einer Partikelgröße einfacher berechnen. Für ganze Atome in den Quadraten und den Sechsecken ergeben sich aus dem Partikelmodell Oktaederstumpf neue Partikelgrößen. Für die 4 nm wird 3,51 nm mit 1289 Atomen und für 6 nm nun 5,94 nm mit 6266 Atomen verwendet. Die Partikelgröße 3,51 nm hat 613 und die Partikelgröße 5,94 nm hat 1672 Platinoberflächenatome. Für die

Berechnung stehen alle Partikel auf einer quadratischen Fläche. Bei einem Platindurchmesser von $270 \text{ pm}^{[51]}$ ergeben sich die Flächen $59,83 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ für $3,51 \text{ nm}$ und $106,62 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ für $5,94 \text{ nm}$. Die Fläche in der Überschlagsrechnung nimmt von $106,62 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ auf $59,83 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ um $46,8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (43,89 %) ab. Die Oberflächenabnahme aus der Überschlagsrechnung stimmt gut mit der Oberflächenabnahme aus den CO-BET-Messungen überein, aber die abgeschätzten Metalloberflächen weichen bis zu $17 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ab. Dennoch zeigen die abgeschätzten Oberflächen deutlich, dass die gemessenen Metalloberflächen vorliegen könnten.

Dieses Verhalten und das Verhalten aus der TEM-Untersuchung werfen die Vermutung auf, dass die Leistungsdichte nur durch einen kleinen Teil des Katalysators erzeugt wird. Dieser Sachverhalt wird im Kapitel 4.8.2 mit TEM-Aufnahmen genauer untersucht. Das Katalysatormaterial der Elektrode wird nicht gleichmäßig für die Reaktion ausgenutzt. Durch Poren und Gaskanäle haben einige Bereiche in der Katalysatorschicht einen besseren Stofftransport, wie z.B. Transport von Sauerstoff und Produktwasser oder kürzere Diffusionswege der Reaktionsgase durch die Phosphorsäure) als andere Bereiche. Dass der Vergleich zwischen zwei unterschiedlichen Katalysatoren unzulässig ist, zeigen die Katalysatoren Pt-HT und PtRu 3:1. Beide Katalysatoren besitzen ungefähr die gleiche Metalloberfläche (Pt-HT: $69,6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ und PtRu 3:1: $67,3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) und mittlere Partikelgröße von 6 nm . Die Änderung der Oberflächeneigenschaften des Katalysators durch die Übergangsmetalle hat eine Erhöhung der Leistungsdichte zur Folge. Aus diesem Grunde können nur gleiche Katalysatoren mit verschiedenen mittleren Partikelgrößen verglichen werden. Die N_2 -BET-Untersuchungen der Katalysatoroberfläche hat keine nennenswerte Aussagekraft über die Katalysatoren. Es ist kein Einfluss der Katalysatoroberfläche auf die Leistungsdichte aller gemessenen Katalysatoren zu erkennen.

Tabelle 14: Charakteristische Werte für die Katalysatoren Pt, PT-HT und PtRu 3:1.

Katalysator	mittlere Partikelgröße / nm	Leistungsdichte / W cm^{-2}	Metalloberfläche (CO BET) / $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$	Katalysatoroberfläche (N_2 BET) / $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$
Pt	4	0,53	123,9	285
Pt-HT	6	0,52	69,6	312,9
PtRu 3:1	6	0,65	67,3	277

Beide Methoden weisen bei der Untersuchung des Katalysatormaterials Stärken und Schwächen auf. Jedoch ist eine Methode nicht ausreichend für die Untersuchung und Charakteri-

sierung der Katalysatoren. Aus den TEM-Aufnahmen kann, aufgrund des kleinen Beobachtungsausschnitts, zwar nur die Tendenz der mittleren Partikelgröße ermittelt werden, jedoch schafft das TEM eine bildliche Darstellung der Verteilung der Partikel. Mit dem XRD wird nur die mittlere Partikelgröße ermittelt ohne eine Verteilung der Partikeldurchmesser auf zu zeigen. Erst die Kombination von TEM und XRD liefert für die Untersuchungen an den Katalysatoren ausreichende Informationen.

4.5 Untersuchung der Katalysatoroberflächen

In dem Kapitel 2.3.4 ist der prinzipielle Zusammenhang von der Katalysatoroberfläche zum Bedeckungsgrad und Aktivität dargestellt. In diesem Kapitel wird das Verhalten von verschiedenen Fremdatomen auf der Oberfläche der verwendeten Legierungskatalysatoren untersucht. Dazu wird ein Legierungskatalysator als Basiskatalysator verwendet und dessen Oberfläche durch Salze und Säuren von Übergangsmetallen verändert. Die Änderungen auf der Katalysatoroberfläche werden mit Hilfe einer elektrochemischen Abscheidung vollzogen. Mit dieser Methode werden spannungsfrei Metalle auf der Katalysatoroberfläche ausgetauscht. Der Austausch geschieht über Redoxvorgänge bei dem das Metall auf der Oberfläche durch Oxidation in Lösung geht und sich im Gegenzug das gelöste Metall-Ion durch Reduktion auf der Oberfläche abscheidet. Dies geschieht aufgrund von unterschiedlicher Standardpotentiale der einzelnen Metalle. Liegen edle Metalle (positives Standardpotential) als Ionen gelöst in einer wässrigen Salzlösung oder in einer wässrigen Säure (z.B. Tetrachlorogoldsäure HAuCl_4 oder Hexachloroplatin(IV)säure H_2PtCl_6) vor, kommt es aufgrund der unterschiedlichen Standardpotentiale zum Austausch der Metalle. Das edlere Metall mit dem positiveren Standardpotential scheidet sich auf der Oberfläche ab und im Gegenzug geht das unedlere Metall in Lösung, voraus gesetzt die unedlen Kationen weisen mit den Anionen eine gute Löslichkeit auf.

Notwendige Bedingung für die Untersuchungsreihe ist ein Legierungskatalysator mit unedleren Übergangsmetallen (Metalle mit einem negativen Standardpotential). Aus den dargestellten Katalysatoren in Tabelle 12 werden die unedlen Legierungskatalysatoren PtCo 3:1, PtNiCo 3:0,5:0,5, PtNiCo 3:1:1 und PtNiCo 2:1:1 in eine engere Auswahl genommen. Als weiteres Auswahlkriterium wird die maximale Leistungsdichte bei Katalysatoren mit einem Platinanteil von 75 Atom-% gesetzt. Die Wahl zum Basiskatalysator fällt auf den Katalysator PtNiCo 3:0,5:0,5.

Aus der Elektrochemischen Spannungsreihe ergeben sich einige Metalle, die sich für die Untersuchung an dem PtNiCo 3:0,5:0,5 eignen. Jedoch werden für die Untersuchungsreihe im Rahmen dieser Arbeit nur die Metalle Ruthenium, Iridium, Gold und Platin in Betracht gezogen. Dazu können die Metalle Ruthenium, Iridium und Platin zum Abgleich der Leistungsdichten zu den bestehenden Daten von den Katalysatoren wie Pt, PtRu 3:1 PtIr 3:1 und Pt verwendet werden. Aus der Literatur wird entnommen, dass der Zusatz von Gold eine Verbesserung und Stabilisierung der Leistung in der Brennstoffzelle zur Folge hat^{[66]-[70]}. Aus diesem Grund wird das Element Gold zusätzlich zu den drei anderen Metallen verwendet.

Für die Untersuchung einer reinen Platinoberfläche wird der Basiskatalysator zum einen mit der Hexachloroplatin(IV)säure und zum anderem mit der Salpetersäure behandelt. Eine verdünnte Salpetersäure löst, im Gegensatz zur Salzsäure, die Metalle Nickel und Cobalt leicht auf. Theoretisch sollte bei beiden Oberflächen eine reine Platinoberfläche entstehen, jedoch geschieht das auf unterschiedlicher Weise. Mit der Hexachloroplatin(IV)säure werden unedle Metalle gegen Platin ausgetauscht, mit der Salpetersäure hingegen, werden die unedlen Metalle nur von der Oberfläche aufgelöst. In der Tabelle 15 sind die Salze und Säuren mit Summenformel und Hersteller für die Untersuchungsreihe dargestellt.

Tabelle 15: Verwendete Salze und Säuren für die Oberflächenuntersuchungen

Element / Molekül	Salz / Säure	Summenformel	Hersteller
Ir	Iridiumchlorid anhydrous	IrCl_3	Alfa Aesar
Ru	Rutheniumchlorid	RuCl_3	Aldrich
Pt	Hexachloroplatin(IV)säure Hydrat	$\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	Fluka
Au	Hexachlorogold(III)säure Hydrat	$\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	AppliChem
HNO_3	Salpetersäure	HNO_3	Fluka

Der Basiskatalysator PtNiCo 3:0,5:0,5 wird mit den entsprechenden Salzen und Säuren wie folgt präpariert:

Zuerst werden wässrige Lösungen mit einer Metallkonzentration von $28 \text{ mmol l}^{-1} \pm 1 \text{ mmol l}^{-1}$ hergestellt, dazu werden die Salze und Säuren in deionisiertem Wasser (Leitfähigkeit $< 0,2 \mu\text{S cm}^{-1}$) gelöst. Die Salpetersäure wird mit deionisiertem Wasser auf die Konzentration von $28 \text{ mmol l}^{-1} \pm 1 \text{ mmol l}^{-1}$ verdünnt. In einem 300 ml Becherglas werden 100 ml der wässrigen Lösung vorgelegt und mit einem Magnetrührer bei 700 bis 800 U min^{-1} gerührt. Zu der Lösung wird portionsweise 4 g des Katalysators PtNiCo 3:0,5:0,5 hinzugegeben und die Suspension 90 min lang gerührt. Anschließend erfolgt eine Zugabe von 100 ml deionisiertem

Wasser. Die verdünnte Suspension wird über Nacht (ca. 18 h) gerührt, die Rührerdrehzahl beträgt ca. 300 bis 400 U min⁻¹. Das entstandene Produkt wird anschließend mehrfach mit deionisiertem Wasser gewaschen, filtriert und getrocknet. Die Trocknung findet bei Raumtemperatur in einem gasdichten Behälter (z.B. Exsikkator) statt, dabei wird das Produkt mit Hilfe vom Kieselgel (Trockenperlen Orange) getrocknet. Die Trocknungsdauer beträgt 2 bis 3 Tage. Der getrocknete Katalysator wird für die Pastenherstellung zuvor in einem Achat-Mörser unter leichtem Druck zerstoßen. Die Weiterverarbeitung des präparierten Katalysatormaterials zu Elektroden ist im Kapitel 3.1.1 ausführlich beschrieben. Damit möglichst nur die Oberfläche des Katalysators verändert wird, wird eine niedrige Konzentration (28 mmol l⁻¹) vom Metallgehalt und Salpetersäure verwendet. Die Metallkonzentration wird über das Verhältnis vom Platin im Katalysator zum Platin in der Hexachloroplatin(IV)säure bestimmt. Dazu wird ein Verhältnis von 3:1 gewählt. Die 4 g des Basiskatalysators besitzen eine Platinmasse von 2,18 g, daraus ergibt eine Platinmasse für die Hexachloroplatin(IV)säure von 0,55 g. Die 0,55 g Platin entsprechen einer Stoffmenge von 2,8 mmol, bezogen auf die 100 ml Lösung ergibt sich die Konzentration von 28 mmol l⁻¹. Für die Gewichtsbestimmung des Metalls zur Herstellung der Maßlösung, wird darauf geachtet, dass die Salze und Säuren möglichst nicht als Hydrate vorliegen. Dafür wird für das Element Iridium das Salz Iridiumtrichlorid anhydrous verwendet. Alle Salze und Säuren sind, bis auf das Iridiumtrichlorid anhydrous, in Wasser leicht löslich. Das Iridiumtrichlorid Hydrat löst sich im Gegensatz zum Iridiumtrichlorid anhydrous in Wasser leicht auf, dieses wird mit einer Nassmethode^[51] hergestellt. Um diesen Fehler zu beheben wird das Iridiumtrichlorid anhydrous in einer verdünnten Salzsäure^[51] (ca. 12 % Salzsäure) 2 h lang gekocht und eingedampft. So kann das nicht lösliche Iridiumtrichlorid anhydrous in einen wasserlöslichen Iridium-Chlor-Wasser-Komplex überführt werden.

Zu jedem Element oder Molekül werden mindestens fünf Testzellen präpariert und vermessen. Die Ergebnisse der Testzellen zuzüglich des Referenzkatalysators PtNiCo 3:0,5:0,5 sind in der Tabelle 16 dargestellt.

Tabelle 16: Leistungsdichten, Standardabweichungen und relative Abweichungen der präparierten Katalysatoren.

Katalysatorbezeichnung	Leistungsdichte / W cm ⁻²	Standardabweichung <i>a</i> / W cm ⁻²	relative Abweichung / %
PtNiCo-Ir	0,64	0,0438	6,85
PtNiCo-Ru	0,64	0,0054	0,85

PtNiCo-Au	0,71	0,0534	7,53
PtNiCo-Pt	0,82	0,0426	5,19
PtNiCo-HNO ₃	0,7	0,0224	3,21
PtNiCo 3:0,5:0,5	0,71	0,0415	5,84

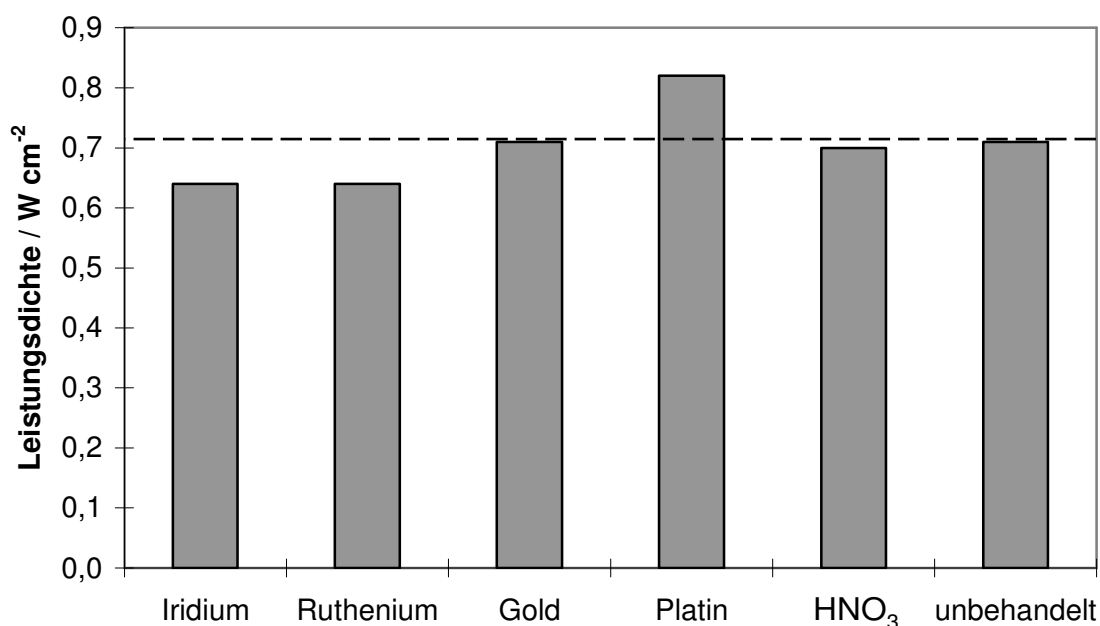


Abbildung 79: Leistungsdichten des präparierten Katalysators PtNiCo 3:0,5:0,5 mit Iridium, Ruthenium, Gold, Platin und HNO₃. Als Referenz ist der unbehandelte Basiskatalysator mit aufgeführt. Die gestrichelte Linie markiert die Leistungsdichte des unbehandelten Katalysators.

Der Basiskatalysator zeigt nach der Behandlung mit den jeweiligen Salze und Säuren eine Veränderung in der durchschnittlichen Leistungsdichte (siehe Abbildung 79). Die Referenzleistungsdichte des Basiskatalysators (PtNiCo 3:0,5:0,5, unbehandelt) liegt bei 0,71 W cm⁻² und ist in der Abbildung 79 zusätzlich mit der gestrichelten Linie markiert.

Zu erst werden die Versuche mit Hexachloroplatin(IV)säure und Salpetersäure betrachtet. Wie zuvor erwähnt, unterscheidet sich die Oberflächenänderung durch die zwei Reagenzien darin, dass sich bei der Hexachloroplatin(IV)säure nicht nur das Nickel und Cobalt von der Oberfläche gelöst wird, sondern dabei sich Platin auf der Oberfläche abscheidet. Für jedes abgeschiedene Pt⁴⁺ gehen theoretisch zwei Metallatome (stabilste Oxidationsstufe von Ni²⁺ und Co²⁺ in wässriger Lösung^[109]) in Lösung. Beide Reagenzien lösen das Nickel und Cobalt von der Oberfläche und es bilden sich Kern-Schalen-Partikel aus^{[43][58]-[63]}. Der Kern besteht weiterhin aus der ursprünglichen Legierung, hingegen wird in der Schale der Platingehalt bis

zu einer reinen Platinlage angereichert. Der mit Salpetersäure behandelte Basiskatalysator zeigt im Vergleich zum unbehandelten Katalysator kaum eine Änderung in der Leistungsdichte. Die durchschnittliche Leistungsdichte nimmt von $0,71 \text{ W cm}^{-2}$ auf $0,70 \text{ W cm}^{-2}$ nur um $0,01 \text{ W cm}^{-2}$ ab, was entspricht einer Leistungsdichtenabnahme von 1,4 %. Bei genauerer Betrachtung des Betriebs der Testzelle wird klar, warum die beiden Katalysatoren annähernd die gleiche Leistungsdichte haben sollten. Die PBI-Membran der MEA ist mit Phosphorsäure imprägniert und die Phosphorsäure löst während des Betriebes ebenfalls die Metalle Nickel und Cobalt auf. Im Betrieb befinden sich die Oberflächen der beiden Katalysatoren im gleichen stark sauren Milieu. Deswegen zeigt die Vorbehandlung der Oberfläche mit Salpetersäure im Betrieb kaum einen Einfluss auf die Leistungsdichte. Mit der Hexachloroplatin(IV)säure wird ebenfalls ein Kern-Schalen-Partikel erzeugt und es entsteht theoretisch, wie bei der Salpetersäurebehandlung, eine angereicherte bis reine Platinoberfläche. Jedoch steigt die Leistungsdichte bei der Behandlung mit der Hexachloroplatin(IV)säure von $0,71 \text{ W cm}^{-2}$ auf $0,82 \text{ W cm}^{-2}$ um $0,11 \text{ W cm}^{-2}$ an. Dies entspricht einer Leistungssteigerung von 15,5 %. Die maximal gemessene Leistungsdichte von einzelnen Testzellen mit dem Basiskatalysator und dem PtNiCo-Pt betragen $0,79 \text{ W cm}^{-2}$ und $0,9 \text{ W cm}^{-2}$. Wäre die Bedingung nur eine reine Platinoberfläche zu haben, müssten alle drei Katalysatoren die gleiche Leistungsdichte vorweisen.

Der einzige Unterschied besteht darin, dass sich Platin auf der Oberfläche abscheidet. Zum einen kann die Leistungssteigerung nur die Folge der Vergrößerung der katalytischen Oberfläche sein. Zum anderen könnte die veränderte Oberflächenstruktur einen großen Einfluss auf die Leistungsdichte nehmen. In der Literatur gibt es zahlreiche Untersuchungen, die einen Einfluss der verschiedenen Kristalloberflächen auf die Aktivität zeigen^{[136]-[138]}. Diese Untersuchungen werden an Kristallflächen von Platineinkristallen mit Hilfe der Zyklovoltametrie (CV) durchgeführt. Dazu werden die Kristallflächen des Platineinkristalls mit den Miller'schen Indizes (111), (100) und (110) verwendet. Diese Flächen weisen je nach verwendetem Elektrolyt unterschiedliche Aktivitäten auf. Im sauren Milieu werden die Säuren H_2SO_4 , HClO_4 und H_3PO_4 als Elektrolyt verwendet. Für die Phosphorsäure ergibt sich aus den Untersuchungen folgende Reihenfolge der Aktivität: $\text{Pt}(111) < \text{Pt}(100) < \text{Pt}(110)$. Die Kristallflächen für die Miller'schen Indizes (111), (100) und (110) sind in der Abbildung 80 dargestellt.

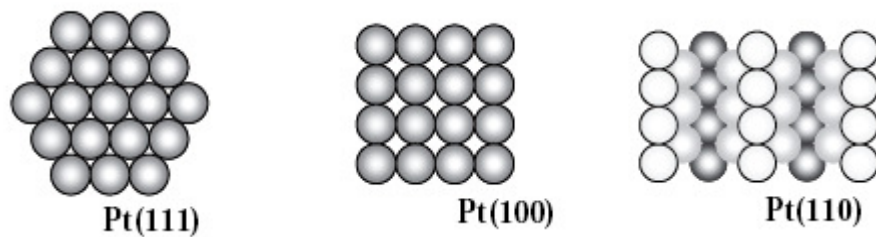


Abbildung 80: Grafische Darstellung der Kristallfläche (111), (100) und (110)^[137].

Grundlegend gibt es mehrere Faktoren, warum das abgeschiedene Platin eine Leistungssteigerung bewirkt. Zum einen ist schlicht mehr Platinmasse für Reaktion vorhanden. Zum anderen verändert sich das Legierungsverhältnis in den obersten Metalllagen hin zu einem besseren Verhältnis (siehe Kurvenverläufe in der Abbildung 16 und Abbildung 45). Als dritter Faktor spielt die sensitive Oberflächenstruktur des Katalysators eine Rolle (siehe Abbildung 80).

Die Untersuchung an den Kristallflächen in einer Testzelle gestaltet sich schwierig. Die Metallpartikel von den verwendeten Katalysatoren sind alle polykristallin (siehe Abbildung 76). Die polykristallinen Oberflächen spiegeln sich in der CV-Messung wieder^{[29][139]}. Die Informationen der einzelnen Kristalloberflächen überlagern sich und eine genaue Zuordnung der Kristallflächen ist nicht mehr möglich. Des Weiteren werden die Leistungsdichten im Betrieb der Testzelle bei 160 °C und einer Phosphorsäurekonzentration von 96 bis 100 Gew.-% ermittelt. Dies führt zu mehreren Problemen bei der CV-Messung. Zum einen sind die Oberflächen in der Testzelle für eine qualitative Messung viel zu groß. Die Metalloberfläche einer 10 cm² Testzelle kann je nach Katalysator zwischen 12000 bis 23000 cm² betragen. Die Metalloberfläche einer 10 cm² Testzelle wird über die Beladung von 1,5 mg cm⁻² und den jeweiligen Metalloberflächen aus den CO-BET-Untersuchungen berechnet. Die Flächen der Testzellen sind 1000 bis 10000mal größer als die untersuchten Flächen in der Literatur^[136]^[138]. Zum anderen ist die Verwendung einer Referenzelektrode in der MEA schwierig zu realisieren. Die Referenzelektrode darf nicht dicker als 200 µm (200 µm beträgt der PTFE-Rahmen) sein. Zusätzlich muss die Referenzelektrode die Belastung durch die Verpressung der MEA aushalten und bei einer Temperatur von ≥ 160 °C einsatzfähig sein. Eine Referenzelektrode wird benötigt um einen möglichen Einfluss des Membranwiderstands auf die CV-Messung auszuschließen. Bislang konnte noch keine passende Referenzelektrode gefunden oder entwickelt werden. Ein drittes Problem ist die sehr hohe Phosphorsäurekonzentration (ca. 96 bis 100 Gew.-%) und die Bildung von Di-Phosphorsäure (Pyrophosphorsäure)^[119] ab 120 °C. Die Zyklovoltametrie-Messungen werden in der Regel bei Raumtemperatur

durchgeführt^{[136]–[138]}. Daraus resultiert, dass die Zyklovoltametrie für die Kristallflächenuntersuchung in den Testzellen nicht verwendet werden kann.

Daher werden die SSKs und die relativen Abweichungen der Katalysatoren PtNiCo 3:0,5:0,5 und PtNiCo-Pt miteinander verglichen. In dem kinetischen Bereich zwischen Potentialen von 0,825 V bis U_0 zeigen beide Katalysatoren die gleiche Abhängigkeit der Leistungsdichte vom Potential der Brennstoffzelle (siehe Abbildung 81). Dies deutet darauf hin, dass sich beide Katalysatorenoberflächen in der Metallzusammensetzung ähneln. Erst unterhalb vom Potential 0,825 V weisen die Katalysatoren ein unterschiedliches Verhalten auf. Im kinetischen Bereich ist die Stromdichte und somit der Umsatz bezogen auf die Oberfläche im Vergleich zu hohen Stromdichten im ohmschen Bereich gering. Die sensitive Veränderung der Oberfläche sollte sich bei geringen Stromdichten aufgrund der großen Metalloberfläche nicht besonders bemerkbar machen. Für die Reaktion steht immer genügend Katalysatoroberfläche zu Verfügung. Das zeigt sich auch in den SSKs der Abbildung 81.

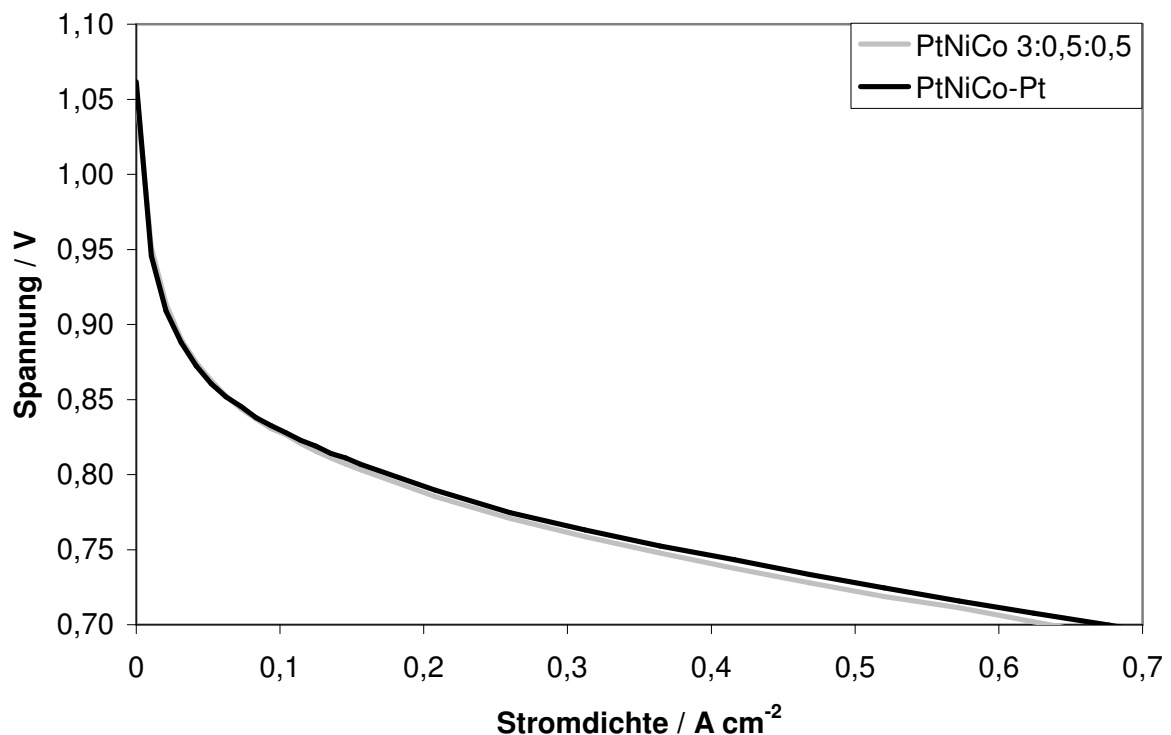


Abbildung 81: Detaillierte Darstellung der SSKs aus der Abbildung 82 für den Potentialbereich von 0,7 bis 1,1 V.

Mit steigenden Stromdichten sollte sich die sensitive Veränderung der Katalysatoroberfläche bemerkbar machen. Je höher die Stromstärke und somit der Umsatz auf der Oberfläche ist,

desto mehr Platinfläche wird für die Reaktion benötigt. Die unterschiedlichen Aktivitäten der Kristallflächen des Platins werden mit steigender Stromdichte immer wichtiger. Im Bereich von 0,5 bis 0,7 V beträgt die Steigung des Katalysators PtNiCo-Pt - $0,128 \text{ V A}^{-1} \text{ cm}^2$ (Steigung des PtNiCo 3:0,5:0,5: - $0,149 \text{ V A}^{-1} \text{ cm}^2$). Die Zunahme des Platingehalts durch Abscheidung von Platin auf der Oberfläche und die Veränderung der Metalloberfläche aufgrund der Behandlung des Basiskatalysators mit der Hexachloroplatin(IV)säure zeigt sich erst im ohmschen Bereich der SSK (siehe Abbildung 82). In Kapitel 2.3.4 sind die Ergebnisse zur Oberflächenstruktur und dessen Einfluss auf die Oberflächenreaktion für die wässrige NT-PEM-Brennstoffzelle dargestellt worden. Ein Vergleich der Ergebnisse aus dem Kapitel 2.3.4 mit der Abbildung 79 zeigt, dass sich das Verhalten der Oberfläche bei der NT-PEM-Brennstoffzelle nicht mit dem Verhalten der HT-PEM-Brennstoffzelle deckt. Bei der HT-PEM-Brennstoffzelle zeigt eine reinere Platinoberfläche die besten Leistungen. Die Phosphorsäure der HT-PEM-Brennstoffzelle liegt im Vergleich zum gelösten Sauerstoff als Überschuss vor und adsorbiert über die Sauerstoffmoleküle der Phosphorsäure auf der Platinoberfläche. Die adsorbierte Phosphorsäure scheint den Effekt der Abstoßung zwischen den Sauerstoffspezies auf der Katalysatoroberfläche aufzuheben.

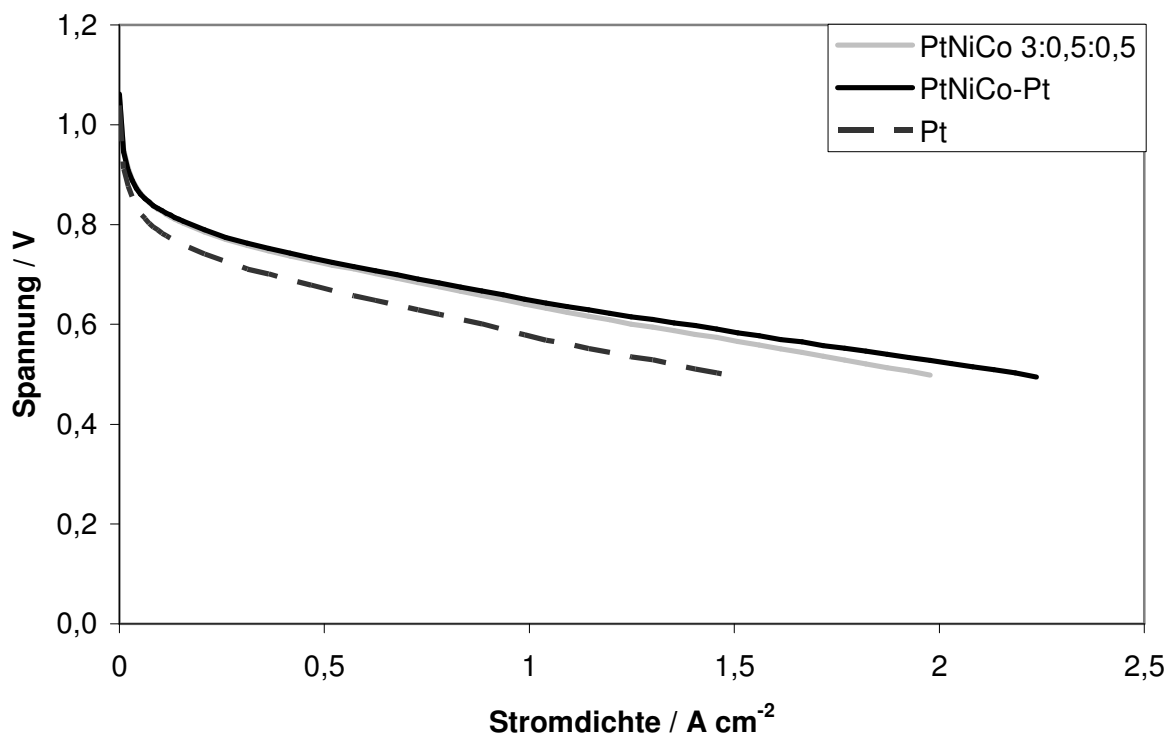


Abbildung 82: Strom-Spannungs-Kennlinie (SSK) der Brennstoffzellen PtNiCo 3:0,5:0,5 (graue Linie), PtNiCo-Pt (schwarze Linie) und Pt (gestrichelte Linie), Spannung / V ist aufgetragen gegen die Stromdichte / A cm^{-2} .

Für die Berechnung der relativen Abweichung des PtNiCo-Pt werden die Leistungsdichten von 36 Testzellen verwendet (siehe Abbildung 83). Die relative Abweichung des Basiskatalysators wird durch 11 Testzellen bestimmt. Die relative Abweichung 5,19 % vom PtNiCo-Pt ist vergleichbar mit den 5,84 % des Basiskatalysator (PtNiCo 3:0,5:0,5).

Aus der Abbildung 83 ist deutlich zu erkennen, dass es durch die Behandlung mit Hexachloroplatin(IV)säure immer zu einer Verbesserung der Leistungsdichte des Basiskatalysator PtNiCo 3:0,5:0,5 kommt. Der Katalysator PtNiCo-Pt zeigt im Vergleich zu den anderen verwendeten Katalysatoren die höchste Leistungsdichte. Die beste Testzelle weist bei einer Zellspannung von 0,6 V eine Leistungsdichte von $0,9 \text{ W cm}^{-2}$ und bei 0,5 V eine Leistungsdichte von $1,19 \text{ W cm}^{-2}$ auf.

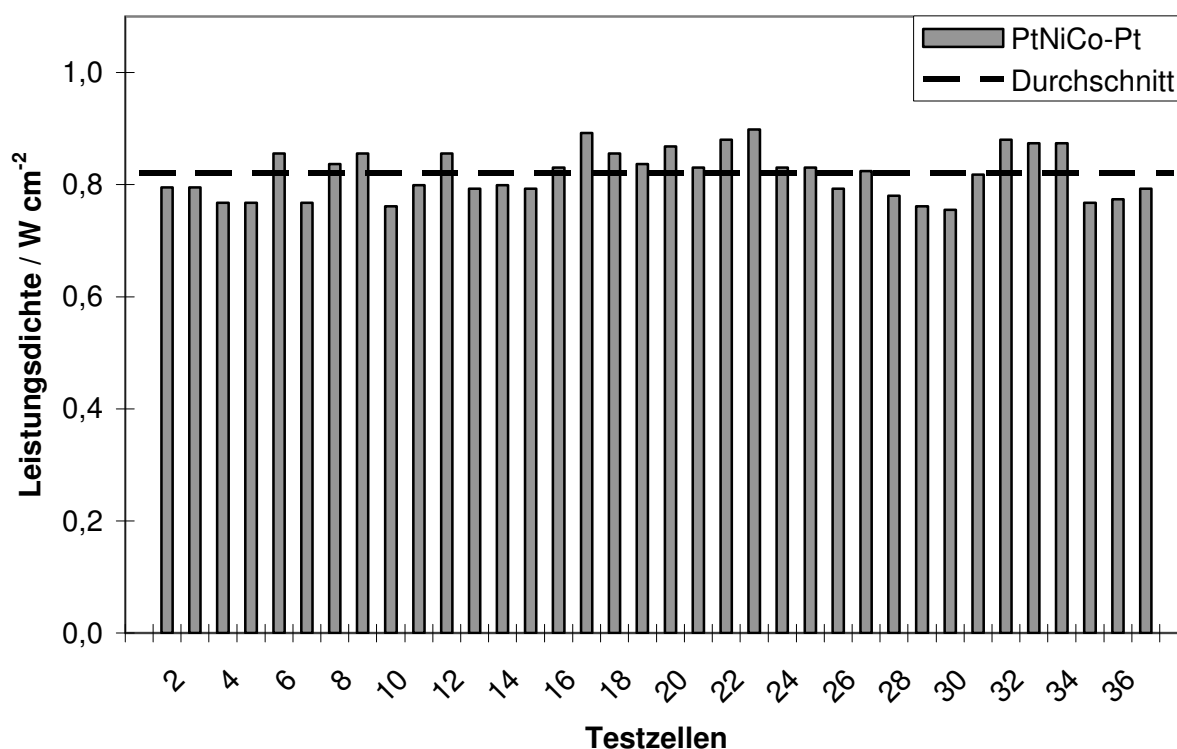


Abbildung 83: Leistungsdichten der 36 Testzellen mit dem PtNiCo-Pt Katalysator. Die gestrichelte Linie gibt den Durchschnitt der Leistungsdichten wieder.

Eine andere extreme Veränderung die durch Behandlung mit den Salzen und Säuren resultiert zeigen die Versuche mit den Elementen Ruthenium und Iridium. Durch beide Elemente resultiert gleichermaßen eine Reduzierung der durchschnittlichen Leistungsdichte des Basis-

katalysators. Die Leistungsdichten der behandelten Katalysatoren PtNiCo-Ir und PtNiCo-Ru betragen jeweils $0,64 \text{ W cm}^{-2}$. Die Leistungsdichte des Katalysator PtRu 3:1 ($0,65 \text{ W cm}^{-2}$) wird als Referenz für den Katalysator PtNiCo-Ru herangezogen. Das abgeschiedene Ruthenium auf der Metalloberfläche, durch die Behandlung mit Rutheniumtrichlorid, zeigt annähernd die gleiche Leistungsdichte wie der Referenzkatalysator PtRu 3:1. Im Gegensatz zum Ruthenium hat der mit Iridiumtrichlorid behandelte Basiskatalysator eine höhere Leistungsdichte als der Referenzkatalysator PtIr 3:1. Die Leistungsdichte des PtNiCo-Ir ist mit $0,64 \text{ W cm}^{-2}$ um $0,12 \text{ W cm}^{-2}$ höher als die des PtIr 3:1 ($0,52 \text{ W cm}^{-2}$). Die behandelten Basiskatalysatoren zeigen mit Iridium sowie Ruthenium die gleichen Verläufe in den SSKs. In Abbildung 84 sind die SSKs des Basiskatalysators, des PtNiCo-Ir und dem Referenzkatalysator PtIr 3:1 dargestellt. Die Abscheidung von Iridium sowie Ruthenium auf der Metalloberfläche haben gleiche Auswirkungen auf die Stromdichte der Testzelle. Nach der Abstoßungstheorie aus dem Kapitel 2.3.4 sollte jedoch die Leistung der Brennstoffzelle durch die Elemente Iridium und Ruthenium auf der Katalysatoroberfläche im Gegensatz zu einer reinen Platinoberfläche verbessert werden.

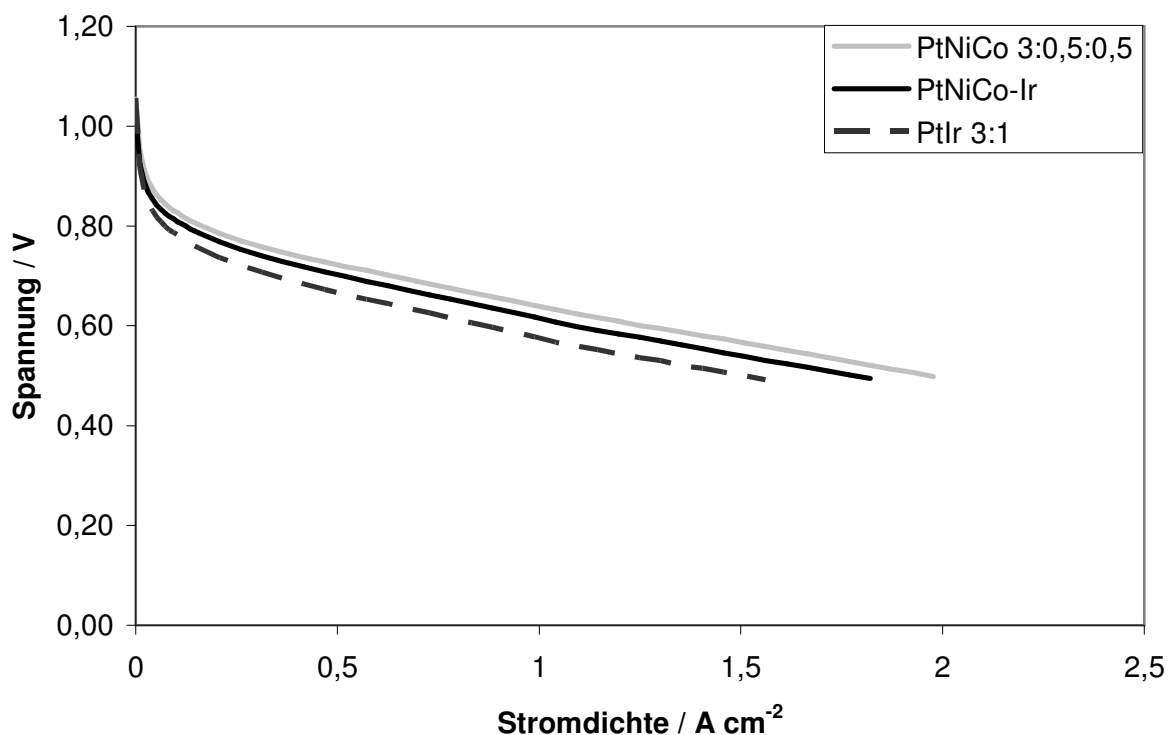


Abbildung 84: Strom-Spannungs-Kennlinie (SSK) der Brennstoffzellen PtNiCo 3:0,5:0,5 (graue Linie), PtNiCo-Ir (schwarze Linie) und Pt (gestrichelte Linie), Spannung / V ist aufgetragen gegen die Stromdichte / A cm^{-2} .

An den Katalysatoren PtNiCo-Ir, PtNiCo-Ru, PtNiCo-Pt und dem Basiskatalysator PtNiCo 3:0,5:0,5 werden die Metallpartikel mit Hilfe des EDX-Detektors untersucht. Zunächst wird die Metallverteilung der Partikel auf Homogenität untersucht. Dazu wird die Zusammensetzung von neun einzelnen Partikeln des Katalysators PtNiCo 3:0,5:0,5 bestimmt und dann mit der Zusammensetzung der Metallpartikel in einer Fläche von $1\text{ }\mu\text{m} \times 1\text{ }\mu\text{m}$ verglichen. In Tabelle 17 sind die Daten der EDX-Spektren von den neun Partikeln und der Fläche $1\text{ }\mu\text{m} \times 1\text{ }\mu\text{m}$ dargestellt. Die neun ausgesuchten Metallpartikel zeigen, bis auf die Partikel 4 und 6, eine homogene Verteilung der Elemente Pt, Ni und Co. Dies zeigt sich auch im Vergleich eines Durchschnitts der neun Partikel mit den Ergebnissen aus der $1\text{ }\mu\text{m} \times 1\text{ }\mu\text{m}$ Fläche.

Tabelle 17: Die Zusammensetzung der Elemente Co, Ni und Pt in Atomprozenten, ermittelt aus den EDX-Spektren vom Katalysator PtNiCo 3:0,5:0,5.

Spektrum	Co	Ni	Pt
Resultate in Atom-%			
Partikel 1	22,5	22,1	55,4
Partikel 2	17,5	25,2	57,3
Partikel 3	24,4	23,0	52,6
Partikel 4	14,8	18,3	66,9
Partikel 5	28,5	17,6	53,9
Partikel 6	15,4	17,7	66,9
Partikel 7	25,9	21,3	52,8
Partikel 8	23,9	17,4	58,7
Partikel 9	21,5	22,9	55,6
Durchschnitt	21,6	20,6	57,8
Standardabweichung	4,7	2,9	5,5
Max.	28,6	25,2	66,9
Min.	14,8	17,5	52,6
Fläche $1\text{ }\mu\text{m} \times 1\text{ }\mu\text{m}$	22,6	24,4	53,0

Für die K-Strahlung (der Elemente Ni und Co) ist eine Richtigkeit der Analysenergebnisse mit einem relativen Fehler von 3 bis 5 % erreichbar und für die L-Strahlung (vom Element Pt) kann der Fehler noch größer sein^[140].

Aus der EDX-Analyse ergibt sich für den Basiskatalysator ein Atomverhältnis Pt:Ni:Co von 3:1,38:1,28. Der Hersteller gibt ein Atomverhältnis von 3:0,68:0,62 an. Über die Analysenmethode gibt es keine Information vom Hersteller. Eine Analyse des absoluten Atomverhältnisses ist mit EDX nicht möglich, hierzu wäre die WDX-Analyse besser geeignet gewesen. Mit der EDX-Analyse können jedoch die Veränderungen, die durch die Behandlungen mit den Salzen und Säuren an dem Basiskatalysator entstanden sind, untersucht werden. Zuerst wird auf den Katalysator PtNiCo-Pt eingegangen. In der Tabelle 18 sind die Atomprozente der einzelnen Elemente Ni, Co und Pt aus fünf EDX-Analysen aufgelistet. Die EDX-Analysen werden jeweils an einer Fläche von 1 µm x 1 µm durchgeführt. An den Daten der Tabelle 18 wird der Austausch der Metalle Nickel und Cobalt auf der Oberfläche gegen Platin sichtbar. Durch den Austausch der Metalle verändern sich die Atomprozente der Elemente zueinander. Die Atomprozente sind relative Werte. Die gleiche Atomverteilung in Prozenten würde auch durch Auslösen der unedlen Metalle mit einer Säure wie Salpetersäure oder Phosphorsäure hervorgerufen werden. Aus der Veränderung der Atomverteilung kann somit nicht auf die absoluten Werte wie die Zunahme der Platinmasse des Katalysators geschlossen werden.

Tabelle 18: Die Zusammensetzung der Elemente Co, Ni und Pt in Atomprozenten, ermittelt aus den EDX-Spektren vom Katalysator PtNiCo-Pt.

PtNiCo-Pt			
Spektrum			
Fläche:	Co	Ni	Pt
1 µm x 1 µm	Resultate in Atom-%		
1. Fläche	13,1	13,3	73,6
2. Fläche	14,2	12	73,7
3. Fläche	13,4	13,5	73,1
4. Fläche	14,4	12,8	72,8
5. Fläche	12,8	11,4	75,8
Durchschnitt	13,6	12,6	73,8
Standardabw.	0,7	0,9	1,2
Max.	14,4	13,5	75,8
Min.	12,8	11,4	72,8

Dass die Hexachloroplatin(IV)säure nicht nur die unedlen Metalle auflöst, sondern sich Platin abscheiden müsste, zeigt der Vergleich der Leistungsdichten von PtNiCo-Pt mit den Katalysatoren PtNiCo 3:0,5:0,5 und PtNiCo-HNO₃. Die Überprüfung dieser These wird mit zwei einfachen, nasschemischen Methoden durchgeführt. Dazu werden zweimal 75 ml der Behandlungslösung als Probe aus dem Becherglas entnommen. Die Lösungen werden jeweils in ein 100 ml Becherglas gegeben und auf ca. die Hälfte des Volumens eingedampft. Die erste Probenlösung wird mit 10 ml 37 Gew.-% Salzsäure versetzt und anschließend 3 g Aluminiumfolie zu gegeben. Dabei wird das edelste Metall das Platin bevorzugt reduziert und die Metalle Nickel und Cobalt bleiben in Lösung. Nach 16 h wird wiederum 37 Gew.-% Salzsäure (40 ml) zugegeben und anschließend 2 h lang bei 60 °C erwärmt. Der Rückstand wird gewaschen und getrocknet. Die Platinmasse des Rückstandes wird gravimetrisch bestimmt und beträgt 0,129 g. Als zweite Methode wird eine Fällungsmethode gewählt. Die Hexachloroplatin(IV)säure bildet mit Ammoniumkationen (NH₄⁺) einen schwer löslichen Komplex. Die zweite Probenlösung wird portionsweise mit 10 g Ammoniumcarbonat versetzt. Dabei fällt das Ammoniumhexachloroplatinat aus und kann durch Filtration von den gelösten Bestandteilen getrennt werden. Der Filterkuchen wird mit einer gesättigten Ammoniumcarbonat-Lösung gewaschen. Danach wird der Rückstand in einem Vakuumofen bei 80 °C und einem Vakuum von 100 mbar 2 h lang erwärmt. Ab einer Temperatur von 58 °C zersetzt sich das Ammoniumcarbonat rückstandsfrei in die gasförmige Bestandteile NH₃, H₂O und CO₂. Die Gase werden über die Vakuumpumpe abgesaugt und das Platin wird aus dem zurück gebliebenen Ammoniumhexachloroplatinat wieder gravimetrisch bestimmt. Die Platinmasse beträgt 0,144 g. Aus den Platinmassen 0,129 g und 0,144 g der beiden Methoden geht hervor, dass nach der Behandlung die Konzentration der Hexachloroplatin(IV)säure um etwa ein Viertel abnimmt.

Eine genauere Bestimmung der Metallgehalte würde die ICP-Massenspektrometrie (engl.: inductively coupled plasma) liefern, diese Methode darf aufgrund fehlender Geheimhaltungsverträge jedoch nicht angewendet werden.

Die Atomprozentage aus den EDX-Spektren der Katalysatoren PtNiCo-Ru und PtNiCo-Ir sind in Tabelle 19 dargestellt. Im Gegensatz zum Katalysator PtNiCo-Pt, kann die Abscheidung der Metalle Ruthenium und Iridium auf der Katalysatoroberfläche nachgewiesen werden. Die Änderungen der Atomprozentage werden nur durch den Austausch von Nickel und/oder Cobalt gegen Ruthenium bzw. Iridium vollzogen. Die gelösten Metalle Ruthenium und Iridium liegen als Ru³⁺ und Ir³⁺ vor. Für jedes abgeschiedene Ruthenium oder Iridium gehen 1,5 Metallatome Ni und/oder Co (stabilste Oxidationsstufe von Ni²⁺ und Co²⁺ in wässriger Lösung^[109]) in Lösung. Dadurch nimmt die Gesamtstoffmenge der Partikel ab, was auch eine Erhöhung des Platingehalts zur Folge hat.

Tabelle 19: Die Zusammensetzung der Elemente Co, Ni, Ru, Ir und Pt in Atomprozenten, ermittelt aus den EDX-Spektren von den Katalysatoren PtNiCo-Ru und PtNiCo-Ir.

Spektrum	PtNiCo-Ru				PtNiCo-Ir			
Fläche:	Co	Ni	Ru	Pt	Co	Ni	Ir	Pt
1 μm x 1 μm	Resultate in Atom-%				Resultate in Atom-%			
1. Fläche	11,6	11	7,3	70,1	11,2	12	-0,5	77,3
2. Fläche	11,8	11	7,8	69,4	11,6	8,6	1,8	78
3. Fläche	10,2	10,5	10,2	69,1	13,9	11,9	4,4	70
4. Fläche	13,2	11,1	6,9	68,8	14,4	13,8	1	70,8
5. Fläche	11,2	10,7	8	70,1	13,6	12,9	1,3	72,2
Durchschnitt	11,6	10,9	8	69,5	12,9	11,9	1,6	73,6
Standardabw.	1	0,3	1,3	0,6	1,4	2	1,8	3,8
Max.	13,2	11,1	10,2	70,1	14,3	13,8	4,3	77,9
Min.	10,2	10,5	6,9	68,8	11,2	8,6	-0,5	69,9

Eine Gegenüberstellung der Daten aus den EDX-Spektren von PtNiCo-Ru und PtNiCo-Ir zeigt, dass die Atomprozentanteile von Nickel und Cobalt der jeweiligen Katalysatoren ähnliche Werte liefern. Die Atomprozentanteile der Metalle Ruthenium (Atom-%: $\bar{x}$ 8,03) und Iridium (Atom-%: $\bar{x}$ 1,6) weisen hingegen einen größeren Unterschied auf. Die geringe Abscheidung von Iridium (Atom-%: $\bar{x}$ 1,6) und die starke Abnahme der Atomprozentanteile von Nickel (24,37 zu 11,85 Atom-%) und Cobalt (22,6 zu 12,92 Atom-%) zeigen deutlich, dass bei der Überführung von Iridiumtrichlorid anhydrous zu einem wasserlöslichen Iridium-Chlor-Wasser-Komplex nach dem Eindampfen zu viel restliche Salzsäure vorhanden ist. Die Salzsäure wird zusätzlich die Metalle Nickel und Cobalt auflösen, was sich im dem höheren Platinanteil (Atom-%: 73,63) niederschlägt. Die Versuchsreihe mit dem wasserlöslichen Iridiumtrichlorid xHydrat konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr wiederholt werden.

Trotz der unfreiwilligen Salzsäurebehandlung des Katalysators PtNiCo-Ir, zeigen die wenigen Atomprozentanteile von 1,6 % des Iridiums einen großen Einfluss auf die Stabilität des Katalysators im Betrieb. Der stabilisierende Effekt des Iridiums zeigte sich schon in Abbildung 64 und Abbildung 65.

Die Katalysatoren werden auf ihre Langzeitstabilität getestet und dazu werden die Brennstoffzellen wie im Kapitel 4.4.1 beschrieben mit dem Einfahrprogramm betrieben. Wie bereits

erwähnt soll das Element Gold die Stabilität des Katalysators verbessern^{[66]-[70]}. Die Katalysatoren PtIr 3:1 und PtIr 2:1 zeigten ebenfalls eine stabilisierende Wirkung (siehe Kapitel 4.4.1). Deswegen wird der Katalysator PtNiCo-Pt (höchste Leistungsdichte) mit den Katalysatoren PtNiCo-Au und PtNiCo-Ir verglichen. Wie bei der Abbildung 64 und Abbildung 65 werden auch in Abbildung 85 für einen besseren Überblick die SSKs und die Potentialpakete aus dem Kurvenverlauf nicht dargestellt.

In der Abbildung 85 sind die Leistungsdichten der Katalysatoren PtNiCo-Pt, PtNiCo-Ir und PtNiCo-Au über die Laufzeit dargestellt. Trotz des geringen Prozentsatzes an Iridium auf der Oberfläche, zeigt der Katalysator eine enorme Steigerung der Stabilität des Basiskatalysators PtNiCo 3:0,5:0,5, jedoch ist die Leistungsdichte zunächst geringer.

Was die vereinfachte Darstellung nicht zeigt, sind die Zeiten des Ruhepotentials der Brennstoffzelle während des Betriebs. Die Brennstoffzelle mit dem Katalysator PtNiCo-Ir hat in den 401 h Betrieb eine Gesamtzeit des Ruhepotentials von 676 min und bei dem Katalysator PtNiCo 3:0,5:0,5 kommt eine Gesamtzeit nach 543 h von 897 min zusammen. Bei hohen Potentialen $> 0,8$ V kommt es verstärkt zur Platinoxid- und Radikalbildung ($\bullet\text{OH}$, $\bullet\text{OOH}$). Vor allem bei der Ruhespannung kann es nach längerer Zeit (Zeit der Ruhespannung > 1 min) zu Degradationen der Leistungsdichte kommen. Die Degradationen der Katalysatoren werden in dem linearen Bereich der Kurve berechnet. Die geringste Degradation zeigt der Katalysator PtNiCo-Ir mit $0,21 \text{ mW cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$, gefolgt vom PtNiCo 3:0,5:0,5 mit $0,43 \text{ mW cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$ und schließlich der PtNiCo-Pt mit $0,94 \text{ mW cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$. Die Degradation des PtNiCo-Ir hat mit $0,21 \text{ mW cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$ annähert die gleiche Degradation wie der Referenzkatalysator PtIr 3:1 ($0,22 \text{ mW cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$). Hier zeigt sich wieder die stabilisierende Wirkung des Iridiums auf den Katalysator. Eine leichte Veränderung der Oberfläche mit Iridium (Atom-%: $\varnothing 1,6$) reicht aus, um die Degradation von $0,43 \text{ mW cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$ auf $0,21 \text{ mW cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$ zu verringern. Des Weiteren hat die Stabilisierung des Katalysators mit Iridium wieder einen Verlust der Leistungsdichte zur Folge. Dieses Verhalten wurde zuvor auch bei dem Katalysator PtRuIr 3:0,5:0,5 beobachtet (siehe Abbildung 65). Der Katalysator PtNiCo-Au hat im linearen Bereich zwischen 95 bis 161 h eine Degradation von $0,93 \text{ mW cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$, jedoch ist im Gegensatz zu den anderen drei Katalysatoren die Degradation in den ersten 50 h am größten. Die Behandlung der Oberfläche mit Tetrachlorogold(III)säure zeigt weder auf die Leistung noch auf die Stabilität der Brennstoffzelle einen Einfluss.

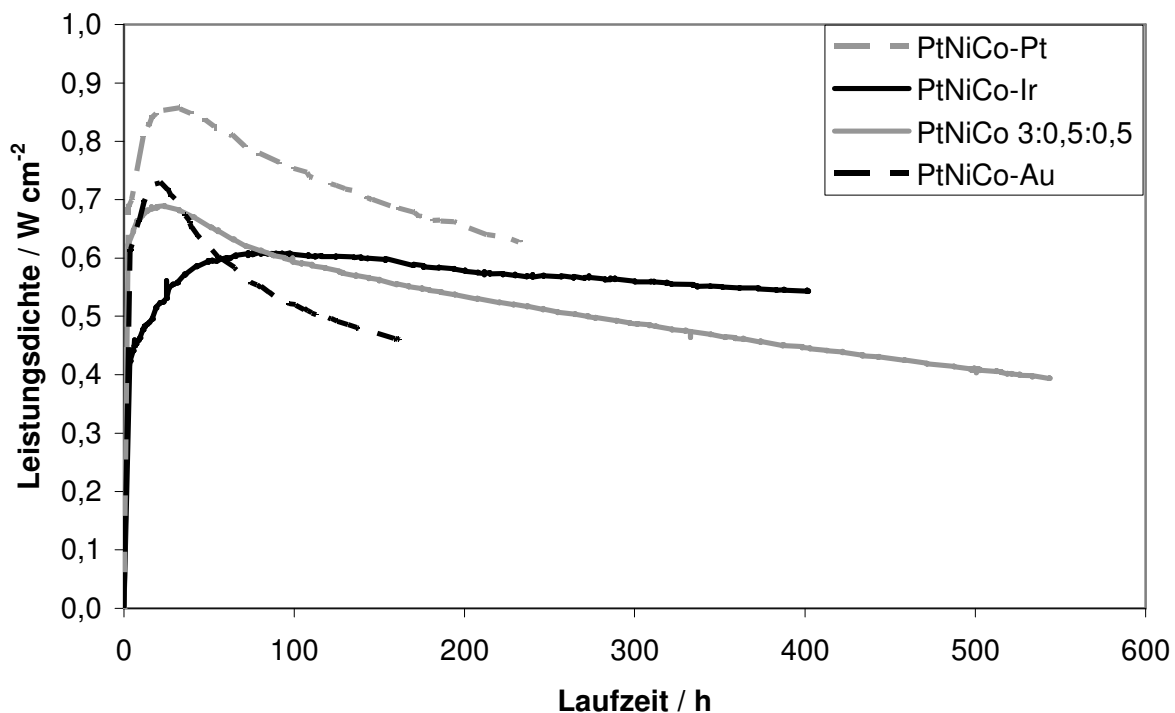


Abbildung 85: vereinfachte Darstellung der Leistungsdichten von PtNiCo-Pt, PtNiCo-Ir und PtNiCo-Au aufgetragen über die Laufzeit (ohne SSKs und Potentialpakete).

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass Iridium nicht nur einen Einfluss auf die Reproduzierbarkeit der Leistungsdichte hat, sondern auch die Stabilität des Katalysators verbessert. Ein möglicher Grund hierfür wäre die hohe chemische Widerstandsfähigkeit des Iridiums. Durch die hohe chemische Widerstandsfähigkeit bzw. Inertheit des Iridiums und der geringen Tendenz zur Entmischung^[130] der Platin-Iridium-Legierung sollte es zu keiner gravierenden Veränderung der Oberfläche bzw. in den oberen Monolagen (1 bis 4 ML) kommen. Das Iridium ist im Vergleich zum Platin gegenüber Säuren wie Königswasser oder Phosphorsäure und gegenüber Sauerstoff sehr viel inerte^{[51][109]}. Dies könnte dazu führen, dass zum einen das Iridium auf der Oberfläche kaum oder gar nicht mit der Phosphorsäure oder Sauerstoff reagiert. Theoretisch wäre auf der Oberfläche jedes dritte bzw. vierte Oberflächenatom ein Iridium. Aufgrund des hohen Anteils und der chemischen Widerstandsfähigkeit sollte das Iridium die Katalysatoroberfläche fixieren und somit die Oberflächenbewegungen, hervorgerufen durch die Oberflächenreaktion^{[141]-[146]} und der Temperatur^{[124]-[131]}, minimieren. Auf den Sachverhalt der Fluktuation von der Oberfläche und der Einfluss von der Temperatur auf die Entmischung wird im Kapitel 4.8.2.2 genauer eingegangen. Zum anderen ist Iridium inerte als Platin und aus diesem Grund sollte sich das Platin eher auflösen. Bei den Iridiumanteilen (25 und 33,33 %) sollten mögliche Kern-Schalen-Partikel ausbleiben. Die

Katalysatoroberfläche verändert sich aufgrund des Iridiums nur kaum.

Die Degradation des Basiskatalysator PtNiCo 3:0,5:0,5 ist im Vergleich zum PtNiCo-Pt um ca. 2,2mal geringer. Die SSKs und die Potentialpakete dienen dazu, die Testzelle in einer kürzeren Zeit zu beanspruchen. In einem stationären Betrieb würde eine solche Beanspruchung nicht stattfinden. Zur Kontrolle wird eine Brennstoffzelle mit dem Katalysator PtNiCo-Pt bei konstanten Bedingungen betrieben. Anstatt des Einfahrprogramms wird die Testzelle nur bei einer konstanten Zellspannung von 0,6 V betrieben. Die restlichen Parameter wie Druck, Stöchiometrie und Temperatur sind analog zum Einfahrprogramm. Für Demonstrationszwecke wird eine Testzelle aus dem leistungsstärksten Katalysator (PtNiCo-Pt) und der leistungsstärksten Membran (AB-PBI-Membran) hergestellt. In Abbildung 86 ist die Laufzeit des PtNiCo-Pt mit einer AB-PBI-Membran dargestellt. Die neu entwickelte AB-PBI-Membran dient als Referenzmembran zur PBI-Membran. Die Leitfähigkeit der AB-PBI-Membran ist sehr viel besser als die der PBI-Membran, somit kommt es zu einem Einfluss des Membranwiderstandes.

Die AB-PBI-Membran ist jedoch noch im Entwicklungsstadium und in Punkto Haltbarkeit ist die PBI-Membran der AB-PBI-Membran noch überlegen. Aus diesem Grund wurde an der AB-PBI-Membran keine Untersuchungsreihe mit den verschiedenen Katalysatoren durchgeführt. Die Degradation im linearen Bereich (600 bis 1433 h) ergibt einen Wert von $0,077 \text{ mW cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$. Die Degradation des Katalysators PtNiCo-Pt mit den SSKs und Potentialpaketen aus dem Einfahrprogramm ist um 12,2mal höher als die Degradation des PtNiCo-Pt beim konstanten Betrieb mit 0,6 V. Um die AB-PBI-Membran auf Auflösungserscheinungen zu überprüfen wird 3mal die Woche für 30 s die Ruhespannung angefahren. Kommt es zu Auflösungen an der AB-PBI-Membran diffundieren die Reaktanten stärker auf die jeweiligen anderen Seiten und bilden ein höheres Mischpotential aus. Dieses Mischpotential wirkt der Ruhespannung entgegen. Die Ruhespannung nimmt bei der AB-PBI-Zelle ab 1433 h verstärkt ab. Zu Beginn hatte die Testzelle eine Ruhespannung von ca. 0,97 V und nach 1865 h nur noch 0,795 V. Die PBI-Membran ist stabiler und weist dieses Verhalten nicht auf. Die stationär betriebenen Testzellen aus dem Kapitel 4.8 weisen noch nach bis zu 5251 h eine unveränderte Ruhespannung auf.

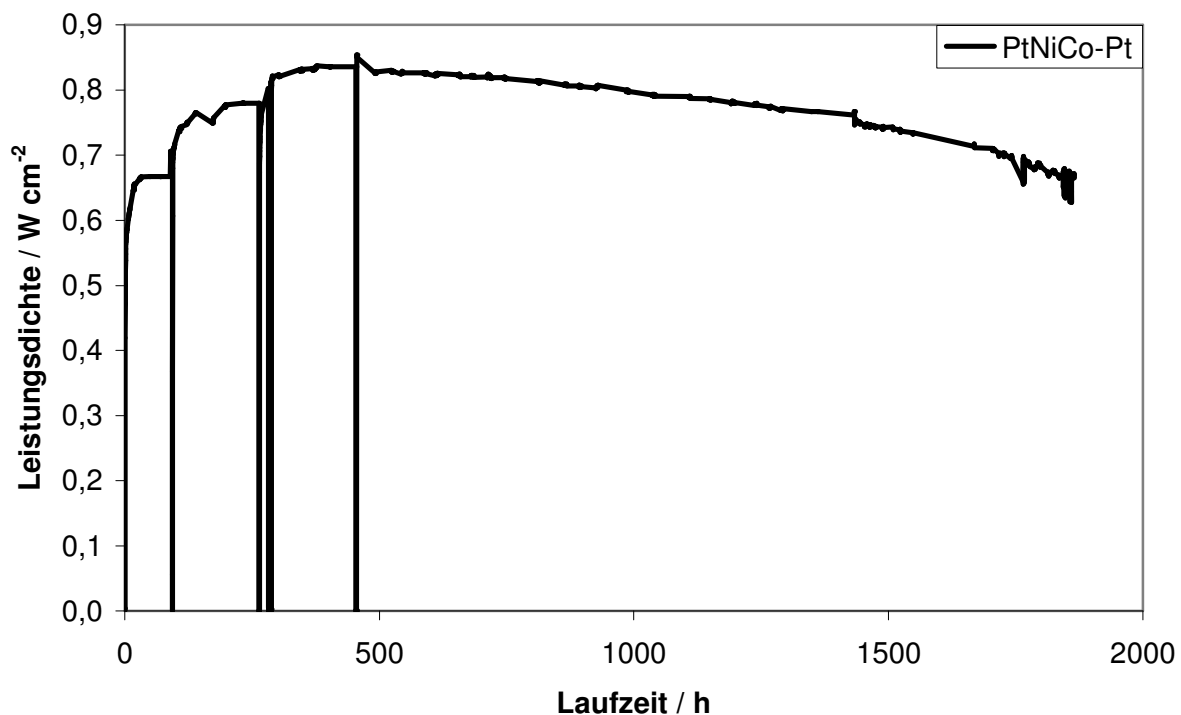


Abbildung 86: Betrieb einer Brennstoffzelle mit einer AB-PBI-Membran^[75] und dem Katalysator PtNiCo-Pt. Der Druck von Anode und Kathode ist 2,5 bar, das Potential der Brennstoffzelle wird konstant bei 0,6 V gehalten und die Temperatur beträgt 160 °C.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass durch die Behandlung der Oberfläche, mit den verwendeten Salzen und Säure, die Eigenschaften des Katalysators verändert werden können. Zum Beispiel kann die Leistungsdichte durch Veränderung der Oberfläche mit der Hexachloroplatin(IV)säure erhöht oder die Stabilität des Katalysators durch Iridium verbessert werden. Aufgrund der zielstrebigsten Veränderung der Katalysatoreigenschaften durch die Behandlungsmethode, wird diese Methode als Patent mit dem Titel „Verfahren zur Herstellung eines katalytischen Materials für Elektroden einer Brennstoffzelle“ angemeldet (amtliches Aktenzeichen DE 10 2009 057 797.1).

4.6 Symmetrie-Untersuchungen

Die Bewertung der Legierungskatalysatoren aus Kapitel 4.4.1 sind an symmetrisch aufgebauten Brennstoffzellen durchgeführt. Symmetrisch aufgebaute Brennstoffzellen bedeutet,

dass die Elektroden für Anode und Kathode mit dem gleichen Katalysator beschichtet sind. Die Symmetrie-Untersuchung dient dazu, die Einflüsse der Anode und der Kathode auf die Brennstoffzelle zu untersuchen. Das heißt, dass für die Anodenseite und die Kathodenseite jeweils verschiedene Katalysatoren verwendet werden. Die Symmetrie-Untersuchung wird mit den Katalysatoren Pt, PtIr 3:1, und PtNiCo-Pt durchgeführt, da zwischen dem Katalysator PtNiCo-Pt und den Katalysatoren Pt und PtIr 3:1 der größte Unterschied in der Leistungsdichte besteht. Dabei dient der Katalysator PtNiCo-Pt als Referenzkatalysator und wird abwechselnd für die Anoden- und Kathodenseite verwendet. Für die Herstellung der MEA komplettieren die anderen zwei Katalysatoren die jeweilige nicht belegte Elektrodenfläche. Für die Symmetrie-Untersuchung werden immer zwei Testzellen parallel gemessen. Dazu wird der Referenzkatalysator bei der ersten Brennstoffzelle auf die Anodenseite und bei der zweiten Brennstoffzelle auf die Kathodenseite verbaut. Pro Katalysator werden jeweils vier Brennstoffzellen hergestellt und vermessen. Die Testzellen werden mit dem Einfahrprogramm bis zur maximalen Leistungsdichte eingefahren. Danach werden die Testzellen mit Stickstoff gespült und auf ca. 40 °C abgekühlt. Anschließend werden die Gasanschlüsse vom Anoden- und Kathodengas getauscht und die Testzellen wieder mit dem Einfahrprogramm gestartet. Die Bezeichnung 1. Kathode beschreibt den Katalysator der zu erst auf der Kathodenseite verbaut ist. Die Bezeichnung 2. Kathode gibt den Katalysator an, der sich nach dem Tausch der Gasanschlüsse auf der Kathodenseite befindet. In der Tabelle 20 sind die Leistungsdichten der Symmetrie-Untersuchungen für die Katalysatoren Pt mit PtNiCo-Pt und PtIr 3:1 mit PtNiCo-Pt dargestellt.

Tabelle 20: Leistungsdichten der Symmetrie-Untersuchungen für Pt mit PtNiCo-Pt und PtIr 3:1 mit PtNiCo-Pt.

1. Kathode	2. Kathode	1. Kathode	2. Kathode
Katalysator		Leistungsdichte / W cm ⁻²	
PtIr 3:1	PtNiCo-Pt	0,51	0,77
PtNiCo-Pt	PtIr 3:1	0,8	0,54
PtIr 3:1	PtNiCo-Pt	0,52	0,79
PtNiCo-Pt	PtIr 3:1	0,8	0,55
Pt	PtNiCo-Pt	0,52	0,85
PtNiCo-Pt	Pt	0,77	0,6
Pt	PtNiCo-Pt	0,52	0,86
PtNiCo-Pt	Pt	0,76	0,58

Ein Abgleich der Leistungsdichten aus der Tabelle 20 mit der Tabelle 12 zeigt, dass der Katalysator auf der Kathodenseite für die Leistungsdichte der Brennstoffzelle maßgeblich verantwortlich ist.

Für den Katalysator PtIr 3:1 (jeweils auf der Kathodenseite) ergibt sich aus den vier Testzellen eine durchschnittliche Leistungsdichte von $0,53 \text{ W cm}^{-2} \pm 0,02 \text{ W cm}^{-2}$. Die durchschnittliche Leistungsdichte des PtIr 3:1 aus den symmetrisch aufgebauten Testzellen (Tabelle 12) beträgt $0,52 \text{ W cm}^{-2} \pm 0,018 \text{ W cm}^{-2}$. Der Betrag der Leistungszunahme von $0,01 \text{ W cm}^{-2}$ ist etwa die Hälfte der Standardabweichung $\pm 0,02 \text{ W cm}^{-2}$ und aus diesem Grund kann keine klare Beeinflussung des Katalysators von der Anodenseite auf die Leistung der Brennstoffzelle festgestellt werden. Liegt beim Elektrodenpaar der Katalysator PtNiCo-Pt auf der Kathodenseite, ergibt sich aus den vier Testzellen eine durchschnittliche Leistungsdichte von $0,79 \text{ W cm}^{-2} \pm 0,014 \text{ W cm}^{-2}$ (relative Abweichung 1,79 %). Die Leistungsdichte ist um $0,03 \text{ W cm}^{-2}$ niedriger als bei den symmetrischen Brennstoffzellen ($0,82 \text{ W cm}^{-2}$, relative Abweichung 5,19 %). Hingegen verringert sich die relative Abweichung von 5,19 zu 1,79 %.

Die Ergebnisse könnten daraufhin deuten, dass das Iridium auf der Anodenseite einen Einfluss auf die Leistung und die Reproduzierbarkeit der Brennstoffzelle nimmt. Für eine statistische Beweisführung sind die vier Testzellen jedoch zu wenig. Dazu müssten mindestens 10 bis 20 Testzellen betrieben und vermessen werden, was im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr realisiert wurde.

Wie bei den symmetrischen Brennstoffzellen werden die Testzellen der Symmetrie-Untersuchung mit der Impedanzspektroskopie untersucht. Auch hier zeigt sich keine Änderung des Membranwiderstands und des Anodenbereichs des Impedanzspektrums. Eine Veränderung zwischen den Maxima der Phasenverschiebung ist nicht zu beobachten. Wie im Kapitel 4.4.1 zuvor beschrieben, eignet sich die Impedanzspektroskopie für die Brennstoffzellen der Arbeit nur zur Bestimmung des Membranwiderstands und zur Untersuchung des Anodenbereichs. Die Leistungsdichten aus Tabelle 20 und die Ergebnissen der Impedanzspektren zeigen, dass der Katalysator auf der Anodenseite keinen nennenswerten Einfluss auf die Leistungsdichte der Brennstoffzelle hat. Weder der leistungsstärkste Katalysator PtNiCo-Pt noch der leistungsschwächste Katalysator PtIr 3:1 zeigen auf der Anodenseite einen Einfluss auf die Leistung der Brennstoffzelle.

Bei der Versuchsreihe mit dem Elektrodenpaar Pt mit PtNiCo-Pt fällt jedoch auf, dass der Katalysators Pt beim Wechsel von der Anodenseite zur Kathodenseite eine höhere Leistungsdichte aufweist als die durchschnittliche Leistungsdichte (Tabelle 12). Die Testzellen bei dem der Katalysator Pt zuerst auf der Anodenseite eingesetzt war und nach dem Tausch der Gasanschlüsse auf der Kathodenseite vorliegt, zeigen höhere Leistungsdichten ($0,6$ und

0,58 W cm⁻²). Um einen Einfluss des Referenzkatalysators auszuschließen, werden jeweils fünf symmetrisch aufgebaute Brennstoffzellen mit den Katalysatoren Pt und PtNiCo-Pt verwendet. Die Leistungsdichten vor (1. Kathode) und nach (2. Kathode) dem Wechsel sind in der Tabelle 21 dargestellt.

Tabelle 21: Leistungsdichten der Katalysatoren Pt und PtNiCo-Pt von symmetrisch aufgebauten Brennstoffzellen.

1. Kathode	2. Kathode	1. Kathode	2. Kathode
Katalysator		Leistungsdichte / W cm ⁻²	
Pt	Pt	0,55	0,61
Pt	Pt	0,54	0,60
Pt	Pt	0,57	0,59
Pt	Pt	0,56	0,60
Pt	Pt	0,53	0,59
PtNiCo-Pt	PtNiCo-Pt	0,86	0,89
PtNiCo-Pt	PtNiCo-Pt	0,82	0,83
PtNiCo-Pt	PtNiCo-Pt	0,84	0,87
PtNiCo-Pt	PtNiCo-Pt	0,83	0,79
PtNiCo-Pt	PtNiCo-Pt	0,90	0,83

Die fünf Testzellen mit dem Katalysator Pt zeigen durchgehend eine Verbesserung der Leistungsdichte. Drei Testzellen weisen eine Leistungssteigerung von bis zu 10,7 % auf. Im Gegensatz zum Pt zeigen die fünf Testzellen mit dem Katalysator PtNiCo-Pt diesen Trend nicht. Drei der Testzellen weisen eine Leistungssteigerung von maximal 3,5 % auf und bei zwei Testzellen ist die Leistungsdichte nach dem Wechsel geringer als vorher.

Zwei mögliche Einflussfaktoren für diesen Effekt werden zum einen auf die Verteilung der Phosphorsäure in der MEA während des Betriebs der Brennstoffzelle und zum anderen durch die Hydrierung oder Desorption von Verunreinigungen auf der Anodenseite zurückgeführt. Möglicherweise kommt es aufgrund der hohen Wasserstoffkonzentration zu einer stärkeren Desorption der Verunreinigungen von der Oberfläche.

Mit Hilfe der Zyklovoltametrie wurde der Ansatz der Phosphorsäureverschiebung in der MEA während des Betriebs untersucht. Dazu wird eine symmetrische Testzelle mit dem Standardkatalysator Pt verwendet. Die CV-Messung wird mit der Anlage von der Firma Zahner (Typ IM6 Zahner-elektrik) durchgeführt. Dazu werden eine Elektrodenfläche mit Wasserstoff und

die zu messende Elektroden­seite mit Stickstoff begast. Vor der CV-Messung werden die Elektroden­seiten mit den eingestellten Gasen 5 min gespült. Die Dreiecksspannung für die CV-Messung wird zwischen den Potentialen 0 und 1,1 V betrieben und die Vorschubsgeschwindigkeit beträgt 10 mV. Bei der CV-Messung wird die Dreiecksspannung dreimal abgefahren. Für die Berechnung der Ladungsmenge wird die Fläche vom Wasserstoffbereich des dritten Verlaufs der Dreiecksspannung verwendet. Während des Betriebs der Brennstoffzelle kommt es zu einer Verschiebung der Phosphorsäure von der Anode zur Kathode. Dies wird an der Abnahme der Ladungsmenge bei der Anode und der Zunahme der Ladungsmenge bei der Kathode deutlich (siehe Abbildung 87).

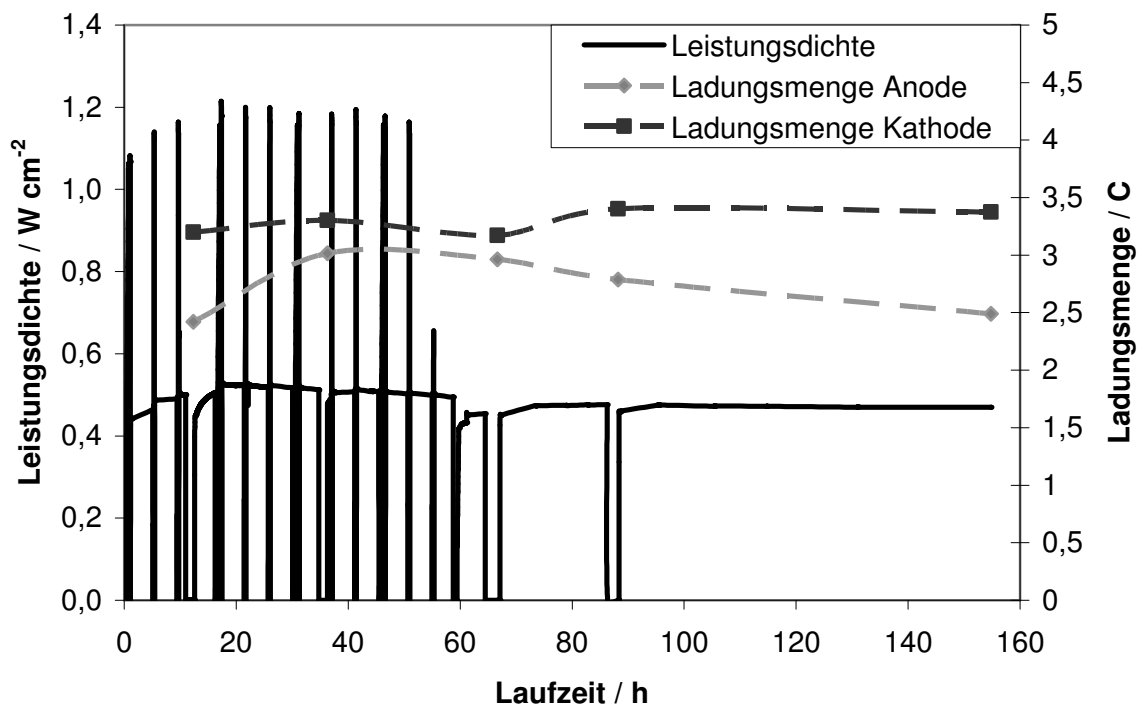


Abbildung 87: Leistungs­dichte und Ladungsmenge für Anode und Kathode des Standardkatalysators als Funktion der Laufzeit.

Die absoluten Messwerte geben eher einen Trend für den Verlauf der Ladungsmenge über die Laufzeit wieder. Wie zuvor diskutiert, kommt es bei der Anwendung der Zyklovoltammetrie an den HT-Brennstoffzellen zu Schwierigkeiten (siehe Kapitel 4.5). Ein zusätzliches Problem beim Messen der beiden Elektroden­seiten besteht darin, dass bei unzureichender Spüldauer der Restsauerstoffgehalt auf der Kathodenseite zu hoch sein kann. Dies führt zu einer fehlerhaften Flächenbestimmung über die Ladungsmenge. Ist die Spüldauer jedoch zu

lang, kommt es zu einer starken Austrocknung der PBI-Membran. Dies hat eine Abnahme der Leitfähigkeit und einen Anstieg des Membranwiderstands zur Folge. Damit würde die CV-Messung durch die veränderte Leitfähigkeit verfälscht werden.

Aus den Ergebnissen der Symmetrie-Untersuchung kann nur gezeigt werden, dass es diesen Effekt gibt und die Anode keinen maßgeblichen Einfluss auf die Leistungsdichte der Brennstoffzelle hat. Jedoch besteht aus den Ergebnissen nicht die Möglichkeit die genaueren Ursachen für diesen Effekt zu finden. Es können lediglich Überlegungen für mögliche Ursachen angestellt werden, z.B. wie die Phosphorsäureverschiebung in der MEA, die als Trend mit der CV-Messung aufgezeigt wurde.

4.7 Oberflächeneffekt

4.7.1 Zusammenhänge

Beim Betrieb der Brennstoffzellen mit einem Temperaturzyklenprogramm zeigen sich Unregelmäßigkeiten in der Leistung nachdem diese abgekühlt und wieder aufgeheizt werden. Zuerst werden die Brennstoffzellen mit einem Einfahrprogramm betrieben, um die maximale Leistungsdichte zu erlangen. Anschließend wird die Testzelle mit dem Temperaturzyklenprogramm weiter betrieben. In dem Standardzyklus wird die Zelle unter Last bei einer konstanten Spannung von 0,6 V von 160 °C auf 40 °C abgekühlt und wieder auf 160 °C erwärmt. Beim Erreichen der Endtemperatur wird diese noch 2h lang gehalten, bevor ein Temperaturwechsel stattfindet. Einige Brennstoffzellen zeigen nach dem 1. Temperaturzyklus einen Einbruch der Leistung, auch nach mehreren Zyklen steigt die Leistung nicht mehr auf die ursprünglichen 100 % an (siehe Abbildung 88). Der Fehler tritt auch auf, wenn die Zelle nur wenige Minuten bei 40 °C betrieben wird.

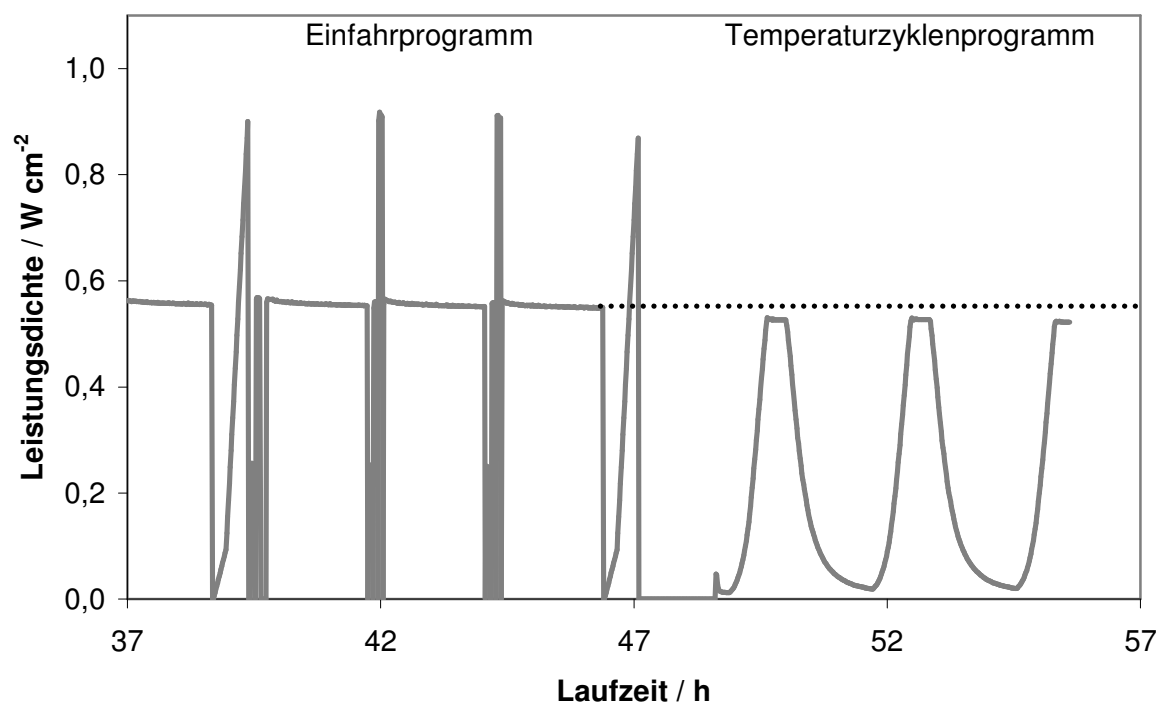


Abbildung 88: Testzelle mit einem Leistungsverlust beim Wechsel vom Einfahrprogramm (linker Teil) zum Temperaturzyklenprogramm (rechter Teil). Die gepunktete Linie gibt die Leistungsdichte vom Einfahrprogramm wieder.

Um auszuschließen, dass der Leistungseinbruch nicht von einem Fehler der elektronischen Last resultiert, wurde die Last für einen Neustart kurz ausgeschaltet. Dabei geht die Brennstoffzelle in Ruhespannung und das Potential kann bis auf 1,1 V ansteigen. Nach dem Einschalten der elektronischen Last erreichte die Zelle wieder die 100 % Ausgangsleistung. Dieser Effekt ist bei verschiedenen Katalysatoren unterschiedlich stark ausgeprägt. Hohe Potentiale an der Brennstoffzelle, die bis an die Ruhespannung reichen, haben scheinbar eine reinigende Wirkung auf die Oberfläche, die durch den Temperaturzyklus verändert wird (siehe Abbildung 89). Dieses anzulegende Potential wird als Reinigungsspannung bezeichnet.

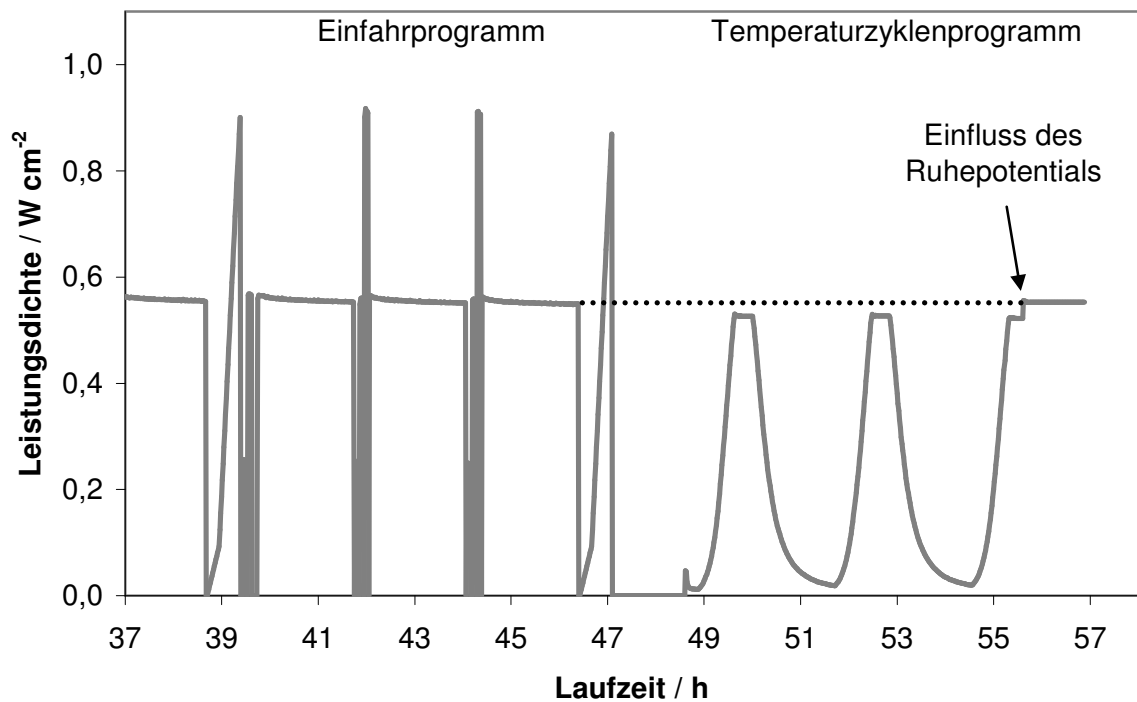


Abbildung 89: Verlauf der Testzelle aus der Abbildung 88 mit dem Einfluss vom Ruhepotential auf die Leistungsdichte. Die gepunktete Linie gibt die Leistungsdichte vom Einfahrprogramm wieder.

Die Unterschiede der zwei Programme sind zum einen, dass das Einfahrprogramm in regelmäßigen Abständen unterschiedliche Potentiale (0,5 V, 0,6 V, 0,7 V und U_0) anfährt, wobei hingegen das Temperaturzyklenprogramm konstant bei 0,6 V betrieben wird. Zum anderem bleibt die Temperatur im Einfahrprogramm konstant bei 160 °C. Im Temperaturzyklenprogramm wird die Temperatur bis auf 40 °C abgekühlt, dass hat zur Folge, dass das Produktwasser in der Brennstoffzelle kondensiert. Daraus ergeben sich drei verschiedene Faktoren, die einen Einfluss auf diesen Effekt haben könnten.

1. die Temperatur
2. eine Abhängigkeit des anliegenden Potentials
3. das Produktwasser, welches in der Brennstoffzelle kondensieren kann

Diese drei Faktoren werden im Einzelnen an verschiedenen Katalysatoren untersucht.

4.7.2 Einfluss der Temperatur

In dem Artikel von Zelenay et al.^[107] wird eine Abhängigkeit vom Bedeckungsgrad der H_3PO_4 als Funktion der Temperatur beschrieben. Die Abbildung 90 zeigt einen extrapolierten Verlauf vom Bedeckungsgrad der Phosphorsäure und der Trifluormethansulfonsäure in Abhängigkeit der Temperatur. Für die Extrapolation des Bedeckungsgrad werden die Messdaten der Adsorptionsenergien und Sauerstofflöslichkeiten bei verschiedenen Temperaturen verwendet. Die Messdaten für die Phosphorsäure stehen bis zu einer Temperatur von 55 °C und für die Trifluormethansulfonsäure bis 80 °C zur Verfügung. Der Kurvenverlauf zeigt mit steigender Temperatur eine Abnahme der Bedeckung mit Phosphorsäure von der Platinoberfläche.

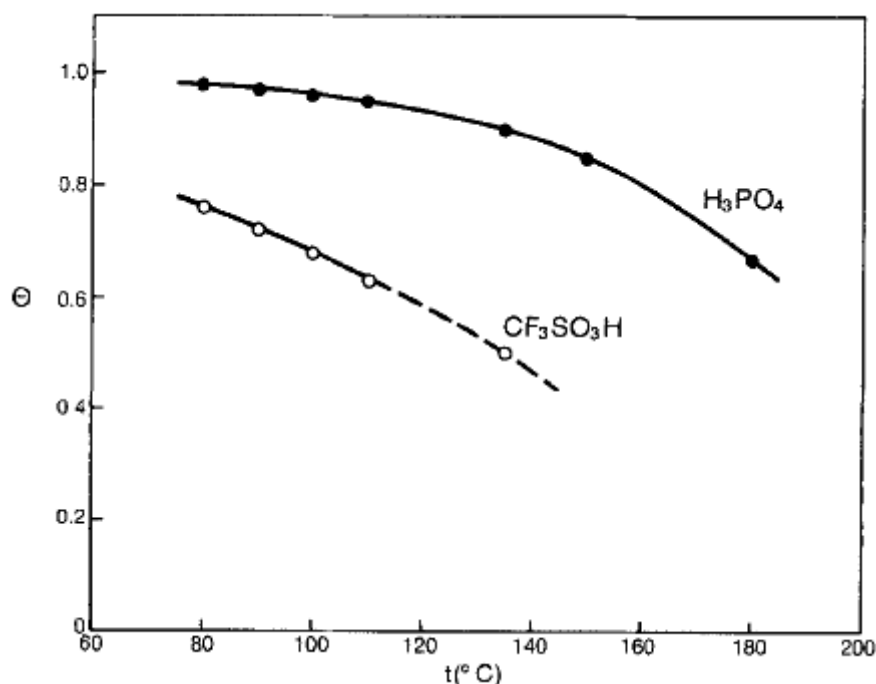


Abbildung 90: Extrapolation der Adsorptionsdaten von $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ (5 mol l⁻¹) und H_3PO_4 (98 %) für den Bedeckungsgrad θ in Abhängigkeit der Temperatur^[107].

Dieses Verhalten hat Auswirkungen auf die Temperaturzyklen, da sich der Bedeckungsgrad mit der Temperatur verändert. Daraus ergeben sich zwei Ansätze für die Untersuchung der Temperaturabhängigkeit:

1. eine Temperaturvariation im normalen Zellbetrieb
2. eine Temperaturvariation unter Stickstoffatmosphäre

4.7.2.1 Temperaturvariation im normalen Zellbetrieb

Zur Reinigung der Oberfläche wird ein Potential von 0,95 V für 20 s verwendet. Bei der Temperaturvariation im normalen Zellbetrieb werden die Brennstoffzellen mit folgenden Parametern betrieben:

Tabelle 22: Betriebsparameter für den Temperaturzyklenversuch

Parameter	Wert / Katalysator	Einheit
Druck	2,5	bar
Spannung	0,6	V
Stöchiometrie Anode (H ₂)	1,5	
Stöchiometrie Kathode (Luft)	2	
Temperatur	40, 100, 110, 120, 130, 140 und 150	°C
Katalysator	Pt, Pt-HT, PtIr 3:1, PtRu 3:1, PtCo 3:1, PtNiCo 3:0,5:0,5, PtNiCo-HNO ₃ , PtNiCo-Pt	
Reinigungsspannung	0,95	V

Die Testzelle wird zuerst mit dem Einfahrprogramm konditioniert und dann automatisch im Temperaturzyklenprogramm weiter betrieben. Im letzten Punkt des Einfahrprogramms wird die Testzelle unter Last (konstante Zellspannung 0,6 V) von 160 °C auf 40 °C abgekühlt, beim Erreichen der Temperatur wird diese noch 15 min gehalten, bevor ein weiterer Temperaturwechsel stattfindet. Ist die Temperatur wieder bei 160 °C, wird die Testzelle noch 15 min stationär bei den 160 °C betrieben. Anschließend wird für 20 s die Reinigungsspannung von 0,95 V eingestellt. Nach Ablauf der 20 s wird die Zelle für weitere 15 min stationär bei einer Zellspannung von 0,6 V betrieben bevor der nächste Temperaturwechsel stattfindet (siehe Abbildung 26). Diese Prozedur wird für alle sieben Temperaturen und für alle Katalysatoren aus Tabelle 22 durchgeführt.

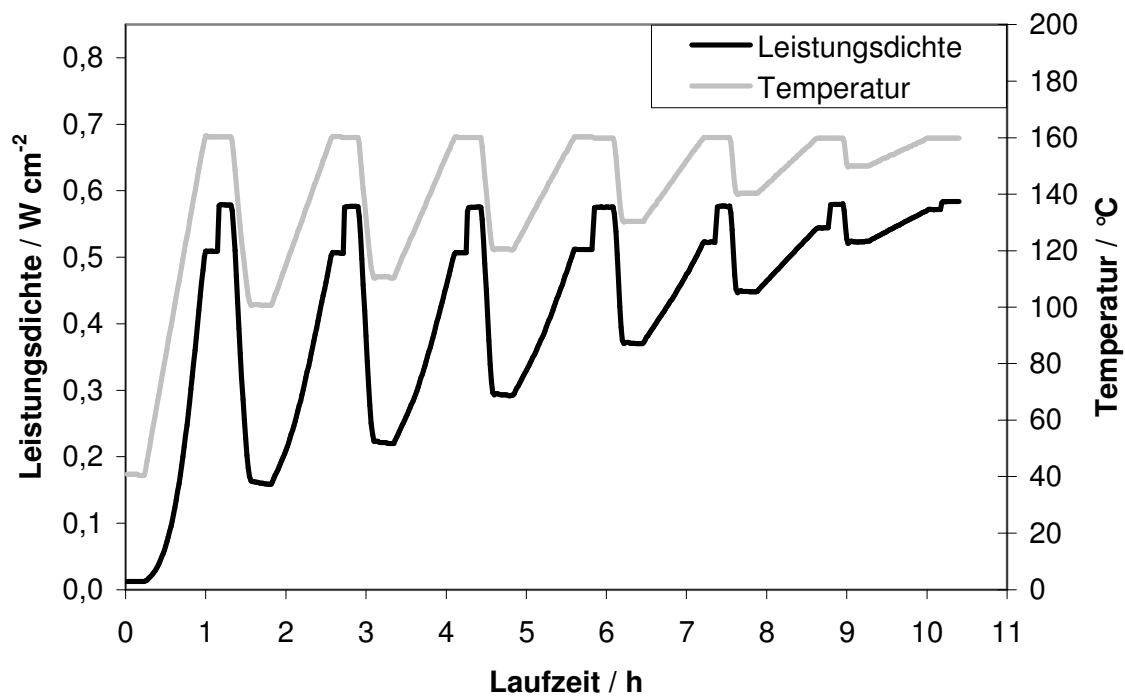


Abbildung 91: Verlauf einer Temperaturvariation im normalen Zellbetrieb bei einem Betriebsdruck von 2,5 bar, die Zellspannung beträgt konstante 0,6 V. Nach Erreichen der 160 °C wird nach 15 min die Zellspannung für 20 s auf die Reinigungsspannung 0,95 V gestellt.

Zum Vergleich der verschiedenen Katalysatoren werden die Differenzströme der jeweiligen Temperaturen miteinander verglichen. Bei dem Differenzstrom (Δ Strom) handelt es sich um die Differenz des Stroms einer Brennstoffzelle vor und nach dem Anlegen der Reinigungsspannung (siehe Abbildung 92).

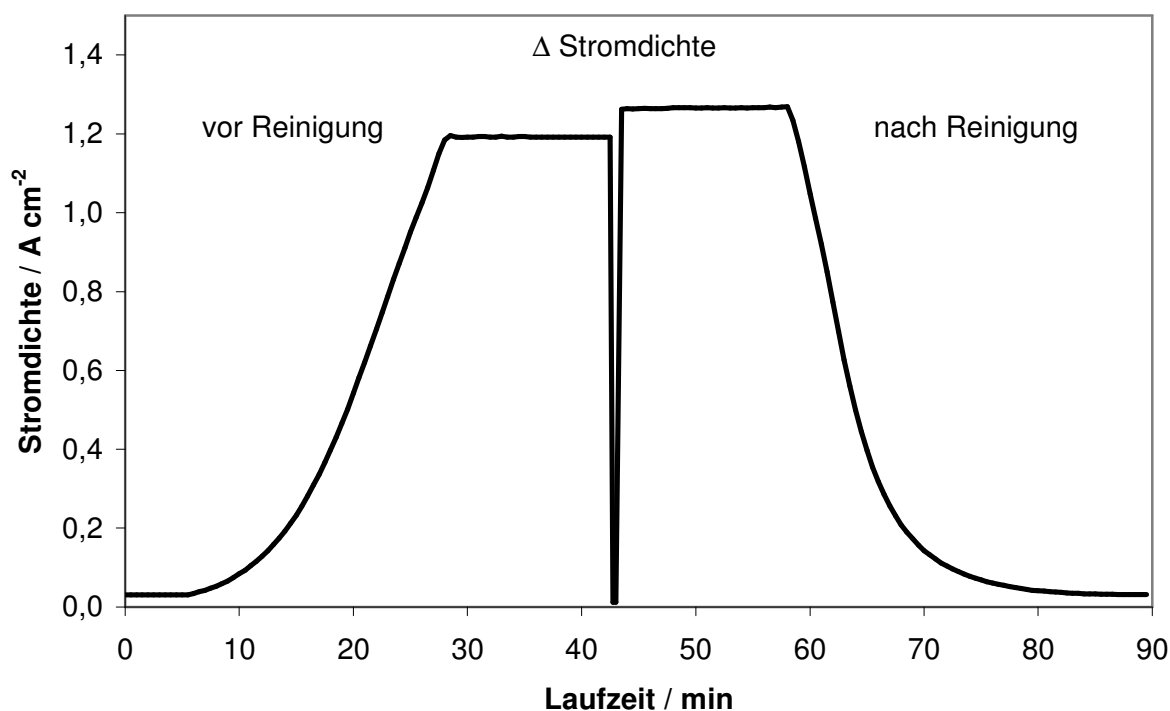


Abbildung 92: Verlauf der Stromdichte einer Testzelle bei 160 °C mit 15 min stationärem Betrieb vor und nach der Reinigungsspannung von 0,95 V. Die Differenz zwischen vor und nach der Reinigung gibt den Differenzstrom (Δ Strom) an.

Aus den Ergebnissen der Versuchsreihe zeigt sich, dass der Oberflächeneffekt bei den verschiedenen Katalysatoren unterschiedlich stark ausprägt ist. Die durchschnittlichen Differenzströme der Katalysatoren sind in Abbildung 93 für den Temperaturzyklus 160 °C – 100 °C – 160 °C aufgetragen. Ein großer Unterschied zeigt sich in der Beschaffenheit der Katalysatoren, die Katalysatoren mit hohen Leistungsdichten und unedleren Legierungsbestandteile wie Nickel und/oder Cobalt (PtCo 3:1, PtNiCo 3:0,5:0,5, PtNiCo-HNO₃ und PtNiCo-Pt) zeigen den größten Oberflächeneffekt. Die Differenzströme sind bei diesen Katalysatoren verhältnismäßig groß. Die Katalysatoren aus reinem Platin (Pt und Pt-HT) oder mit edleren Legierungsbestandteilen wie Iridium und Ruthenium (PtIr 3:1 und PtRu 3:1) weisen einen weniger großen Oberflächeneffekt auf, hier sind die Differenzströme verhältnismäßig klein.

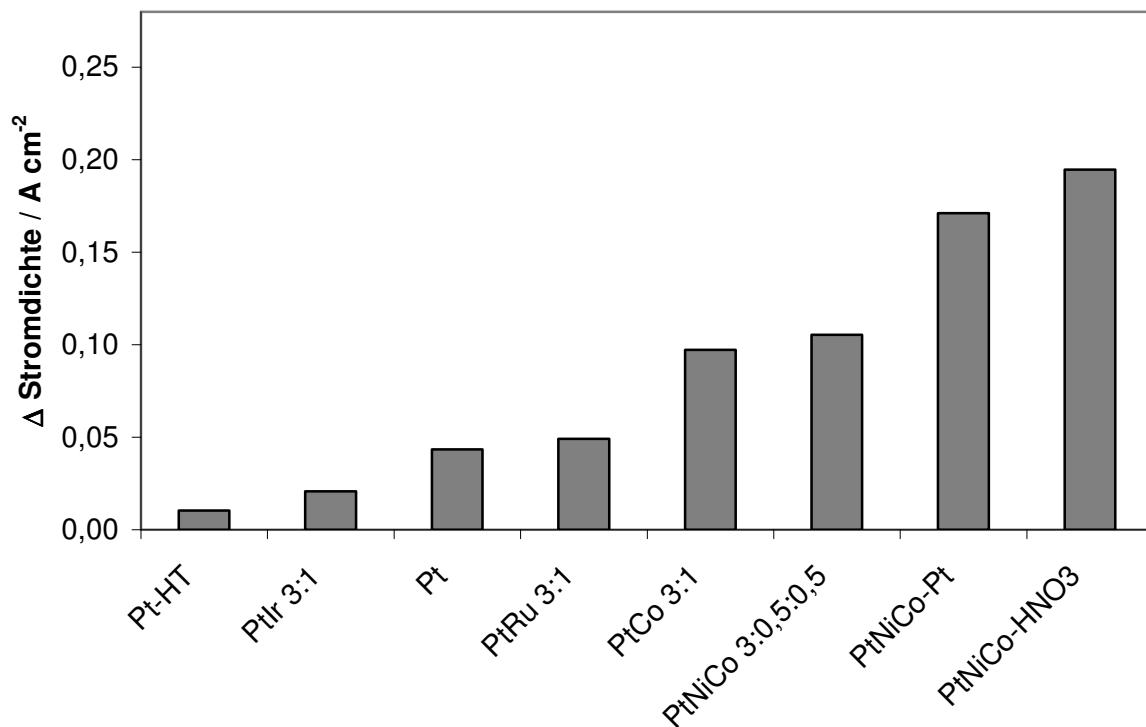


Abbildung 93: Durchschnittliche Differenzströme der verschiedenen Katalysatoren bei einem Betriebsdruck von 2,5 bar und einem Temperaturzyklus von 160 °C – 100 °C – 160 °C.

Exemplarisch sind in der Tabelle 23 für jeden Katalysator zwei Brennstoffzellen aufgelistet. Für einen Vergleich werden zwei Testzellen mit ähnlichen Stromdichten verwendet. Dabei zeigt sich, dass obwohl die Stromdichten recht ähnlich sind, die Differenzstromdichten innerhalb eines Katalysators stark von einander abweichen können. Bei einigen Zellenpaaren kommt es vor, dass die Differenzstromdichte im Vergleich zur anderen Testzellen doppelt so groß ist. Dies zeigt z.B. der Katalysator PtNiCo 3:0,5:0,5 deutlich. Bei Stromdichten von 1,18 A cm⁻² (Testzelle 1) und 1,14 A cm⁻² (Testzelle 2) weist der Katalysator PtNiCo 3:0,5:0,5 Differenzstromdichten von 0,071 A cm⁻² (Testzelle 1) und 0,14 A cm⁻² (Testzelle 2) auf. Die Differenzstromdichte der Testzelle 2 ist fast doppelt so groß wie bei der Testzelle 1. Die Leistungsdichte bzw. Stromdichte einer Brennstoffzelle gibt somit keine Aussage darüber, wie groß der Oberflächeneffekt einer Brennstoffzelle ist. Ein weiteres Beispiel dafür ist der Vergleich von dem Katalysator PtRu 3:1 mit dem PtNiCo-Pt. Beide Testzellen 2 haben eine Stromdichte von 1,18 A cm⁻². Jedoch unterschieden sich die Differenzstromdichten stark voneinander. Bei der Testzelle 2 des Katalysators PtNiCo-Pt ist die Differenzstromdichte von 0,172 A cm⁻² fast dreimal so hoch wie bei der Vergleichszelle PtRu 3:1 mit 0,06 A cm⁻².

Tabelle 23: Differenzströme und Stromdichten von zwei Testzellen pro Katalysator

Katalysator	Testzelle 1		Testzelle 2	
	Differenzstromdichte / A cm ⁻²	Stromdichte / A cm ⁻²	Differenzstromdichte / A cm ⁻²	Stromdichte / A cm ⁻²
Pt	0,030	0,92	0,057	0,94
Pt-HT	0,007	0,93	0,014	0,96
PtIr 3:1	0,005	0,84	0,036	0,89
PtRu 3:1	0,039	1,04	0,060	1,18
PtCo 3:1	0,070	1,19	0,125	1,19
PtNiCo 3:0,5:0,5	0,071	1,18	0,140	1,14
PtNiCo-HNO ₃	0,182	1,19	0,207	1,18
PtNiCo-Pt	0,171	1,17	0,172	1,18

Der Oberflächeneffekt ist bei den Katalysatoren PtCo 3:1, PtNiCo 3:0,5:0,5, PtNiCo-HNO₃ und PtNiCo-Pt am stärksten ausgeprägt. Der Oberflächeneffekt wird bei diesen Katalysatoren immer beobachtet. Des Weiteren wird bei den Katalysatoren Pt, Pt-HT, PtIr 3:1 und PtRu 3:1 der Oberflächeneffekt nicht durchgehend beobachtet. Es gibt vereinzelt Brennstoffzellen, die keinen Leistungsverlust nach einem Temperaturzyklus zeigen. Für die Stärke des Oberflächeneffektes ist, nach den oben beschriebenen Ergebnissen, einmal der Einfluss des Katalysators auf die Kinetik der OOR ausschlaggebend. Der Oberflächeneffekt zeigt eine Abhängigkeit von den verwendeten Bestandteilen der Metalllegierung eines Katalysators. Der Unterschied zwischen den zwei Testzellen eines Katalysators könnte auf eine unterschiedliche mikro- und makroskopische Struktur hindeuten. In der mikroskopischen Struktur spiegeln sich die Eigenschaften wie Inhomogenität der GDL und der Katalysatorschicht wieder^{[22]-[25][77][133]}. Die mit PTFE angereicherte MPL der GDL kann dafür sorgen, dass das Produktwasser der Brennstoffzelle besser oder schlechter über den Gasstrom abgeführt wird. Die Partikelgröße und Partikelstruktur ergeben die makroskopische Struktur. Welchen Einfluss dies haben kann, zeigt ein Vergleich der Katalysatoren von Pt mit Pt-HT. Der Unterschied der beiden Katalysatoren besteht darin, dass der Pt-HT nachträglich bei einer höheren Temperatur getempert wurde und sich dadurch die mittlere Partikelgröße erhöht hat. Als Basiskatalysator für den Pt-HT wird der Pt verwendet. Die TEM- und XRD-Analysen zeigen, dass sich die mittlere Partikelgröße des Pt (Abbildung 69) zum Pt-HT (Abbildung 70) von 4 nm auf 6 nm vergrößert hat (siehe Tabelle 13).

In der Abbildung 94 sind die Verläufe der Differenzstromdichten von den Katalysatoren

(PtNiCo-Pt und PtRu 3:1) als Funktion der Temperatur dargestellt. Bis zu einer Temperatur von ca. 120 °C bleibt die Differenzstromdichte (Δ Stromdichte) annähernd konstant. Ab 120 °C werden die Differenzstromdichten immer kleiner und streben in Richtung 160 °C eine Differenz von Null an. Das Abknicken der Kurve ab 120 °C ist weder abhängig von der Leistungsdichte der Brennstoffzelle noch von dem verwendeten Katalysator (siehe Abbildung 94). Wenn es keine Abhängigkeit von der Leistungsdichte und vom verwendeten Katalysator gibt und zusätzlich alle übrigen Parameter bei den Versuchen gleich sind, könnte der Betriebsdruck der Testzellen einen Einfluss auf den Kurvenverlauf haben. Für die Testzellen wird für Wasserstoff und Sauerstoff ein Betriebsdruck von 2,5 bar verwendet. Dabei verschiebt sich der Kondensationspunkt des Produktwassers in der Brennstoffzelle zu einer höheren Temperatur. Bei einem Betriebsdruck von 2,5 bar verschiebt sich der Kondensationspunkt von 100 °C (1 atm) auf ca. 120 °C und das hat einen Einfluss auf den Kurvenverlauf. Der Einfluss des Betriebsdrucks auf den Oberflächeneffekt wird im Kapitel 4.7.4 ausführlicher untersucht.

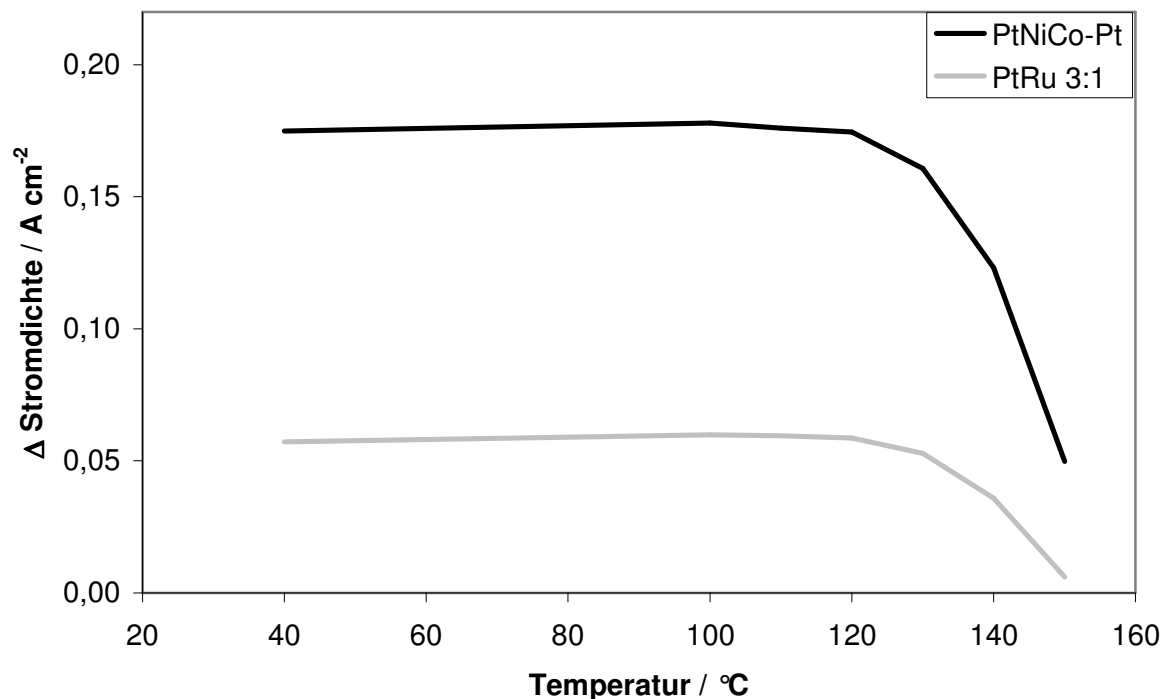


Abbildung 94: Differenzstromdichten aus der Temperaturvariation (40 °C bis 150 °C) für die Katalysatoren PtNiCo-Pt und PtRu 3:1 in Abhängigkeit der Temperatur.

4.7.2.2 Temperaturvariation mit Stickstoffatmosphäre

Bei der Temperaturvariation unter Stickstoffatmosphäre wird die Brennstoffzelle während des Abkühlens und Aufheizens mit Stickstoff gespült (Reinigungsprogramm 2). Dies dient dazu die Bildung von Produktwasser zu vermeiden. Die restlichen Betriebsparameter stimmen mit denen aus der Temperaturvariation überein. Die Testzelle wird nach dem Einfahren unter Last mit einer konstanten Zellspannung von 0,6 V betrieben und sowohl die Anodenseite als auch die Kathodenseite für 15 min mit Stickstoff gespült. Nach diesen 15 min wird die Testzelle solange abgekühlt, bis diese die vorgegebene Temperatur erreicht hat. Anschließend wird die Testzelle stationär bei dieser Temperatur für 15 min betrieben, bevor wieder ein Temperaturwechsel stattfindet. Hat die Brennstoffzelle 160 °C erreicht, werden die Gaszufuhren von Stickstoff wieder auf die Reaktionsgase (Anode: Wasserstoff und Kathode: Luft) umgestellt. Die Testzelle wird nun so 15 min betrieben, bevor für 20 s die Reinigungsspannung eingestellt wird. Nach der Reinigungsspannung wird die Testzelle für weitere 15 min stationär bei 160 °C und 0,6 V betrieben. Anschließend wird wieder mit Stickstoff gespült und diese Prozedur wird für die restlichen Temperaturen fortgeführt. Bis auf die 20 s Reinigungsspannung werden die Testzellen immer konstant auf 0,6 V gehalten.

Der Verlauf in der Abbildung 95 unterscheidet sich stark von dem Verlauf aus der Temperaturvariation in Abbildung 91. Es zeigt sich deutlich, dass die Differenzströme der jeweiligen Temperaturen relativ gleich groß zueinander sind. Aus der Abbildung 95 ist zu erkennen, dass es keine Abhängigkeit der Temperatur mit einer stickstoffgespülten Brennstoffzelle gibt. Erklären lässt sich dieses Phänomen mit dem Bedeckungsgrad der Platinoberfläche aus der Abbildung 90 und aufgrund der verwendeten Versuchsdurchführung. Beim Temperaturwechsel wird die Testzelle jedes Mal mit Stickstoff gespült. Der Stickstoff hat die Aufgabe die Reaktionsgase auf beiden Elektrodenseiten zu verdrängen und somit zu verhindern das Produktwasser entsteht. Da die Testzelle während des Versuches auf konstanten 0,6 V gehalten wird, werden auch die restlichen Reaktionsgase am und auf dem Katalysator verbraucht. Dabei entstehen auf der Katalysatoroberfläche freie Plätze, die im normalen Betrieb mit den Reaktanten Wasserstoff und Sauerstoff bedeckt sind. Die Chemisorptionsenergie von Stickstoff N_2 auf der Platinoberfläche ist im Gegensatz zum Sauerstoff O_2 positiv^[112], dass heißt die Adsorption von Stickstoff auf Platin läuft nicht freiwillig ab. Eine Koordination über Sauerstoffatome von einem Molekül wie O_2 oder einem Ion wie OH^- zum Platin, weisen negative Chemisorptionsenergien auf^[112]. Das gebildete Dihydrogenphosphat-Ion ($H_2PO_4^-$) koordiniert verbrückt und/oder endständig über den Sauerstoff des Phosphats auf der Platinoberfläche, daher sollte die Chemisorptionsenergie für das Dihydrogenphosphat-Ion ebenfalls negativ sein. Aus diesem Grund adsorbieren mehr Phosphorsäuremoleküle bzw. Dihydro-

genphosphat-Ion auf die Katalysatoroberfläche.

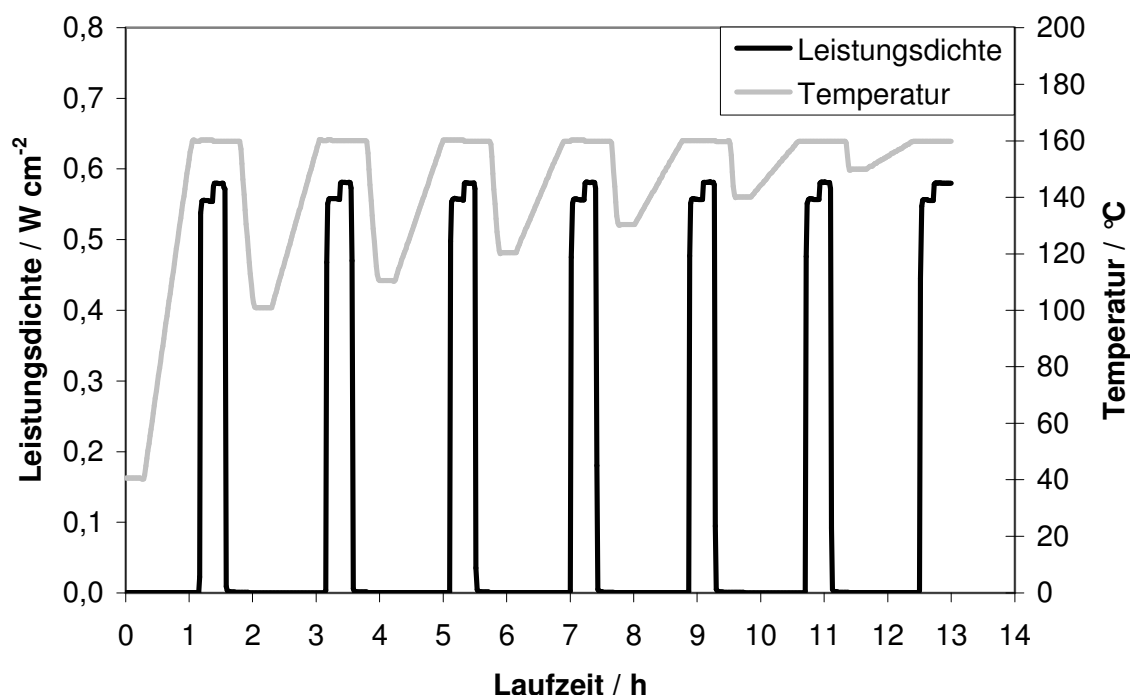


Abbildung 95: Verlauf der Temperaturvariation unter Stickstoffatmosphäre bei einem Betriebsdruck von 2,5 bar, bei Abkühlen und Aufheizen wird die Testzelle mit Stickstoff gespült und erst beim Erreichen der 160 °C werden die Reaktionsgase zugegeben, die Testzelle wird konstant bei 0,6 V betrieben. Nach 15 min erfolgt für 20 s die Reinigungsspannung.

Die Abbildung 90 zeigt eine deutliche Abhängigkeit des Bedeckungsgrades der Oberfläche mit Phosphorsäure als Funktion der Temperatur. Dennoch ist in Abbildung 95 keine Abhängigkeit von der Temperatur auf den Oberflächeneffekt sichtbar. Unabhängig auf welche Temperatur die Testzelle abgekühlt wird, beim Aufheizen auf 160 °C ist der Bedeckungsgrad der Oberfläche, der gleiche wie zuvor. Die Phosphorsäure liegt in einer so hohen Konzentration (96 bis 100 Gew.-%) vor, dass bei einer mit Stickstoff gespülten Brennstoffzelle, die Adsorption von Phosphorsäure auf die Oberfläche als pseudo-erster Ordnung betrachtet werden kann. Den größten Einfluss auf den Oberflächeneffekt hat in diesem Fall nicht die Temperatur, sondern die Verdrängung der Reaktanten Wasserstoff und Sauerstoff durch den Stickstoff.

Wie bei der Temperaturvariation im normalen Zellbetrieb, ist auch bei der Temperaturvariation mit Stickstoffatmosphäre ist der Einfluss auf die Differenzströme abhängig von dem ver-

wendeten Katalysator. Eine Übersicht der Katalysatoren ist in Abbildung 96 dargestellt. Auch in dieser Abbildung zeigt sich, dass die Katalysatoren mit unedlen Bestandteilen wie Nickel und/oder Cobalt (PtCo 3:1, PtNiCo 3:0,5:0,5, PtNiCo-HNO₃ und PtNiCo-Pt) den größeren Einfluss auf die Differenzstromdichte haben. Zum Vergleich der Katalysatoren wird der Temperaturzyklus 160 °C – 100 °C – 160 °C verwendet, da sich die maximalen Differenzstromdichten, bei einem Betriebsdruck von 2,5 bar, schon ab 100 °C zeigen. Die großen Schwankungen der Differenzstromdichten in den Zellpaaren, wie in Abbildung 93 dargestellt, zeigen sich auch bei dem Temperaturprogramm „Temperaturvariation 2“ (siehe Tabelle 24). Da es sich um die Testzellen aus der Tabelle 23 handelt, verhärtet sich der Verdacht, dass es sich um einen Struktureinfluss von der GDL und der Partikelform des Katalysators auf die Größenordnung der Differenzstromdichte handelt.

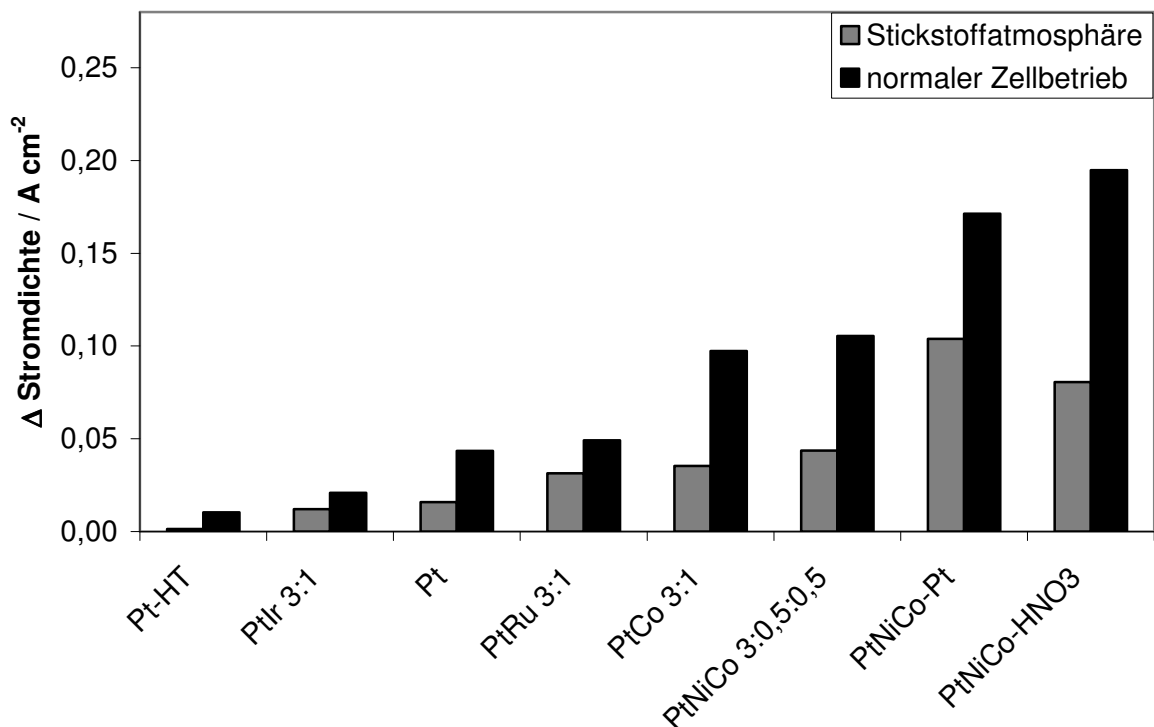


Abbildung 96: Durchschnittliche Differenzstromdichten von verschiedenen Katalysatoren bei einem Betriebsdruck von 2,5 bar, einem Temperaturzyklus von 160 °C – 100 °C – 160 °C und gespült mit Stickstoff (Stickstoffatmosphäre). Vergleichsdaten aus der Abbildung 93 für den normalen Zellbetrieb.

Die Katalysatoren mit den unedlen Legierungsbestandteilen Nickel und Cobalt weisen die größten Differenzstromdichten auf. Die Metalle Nickel und Cobalt lösen in der heißen Phosphorsäure an der Oberfläche leicht auf und hinterlassen dort Fehlstellen. Diese Oberflächen-

änderung ist im Vergleich zu den anderen edleren Katalysatoren bei den Katalysatoren mit Nickel und/oder Cobalt am stärksten. Das Aufräumen der Katalysatoroberfläche zeigt einen sehr großen Einfluss auf die Differenzstromdichte. Mit steigender Rauigkeit der Katalysatoroberflächen wird scheinbar auch der Oberflächeneffekt stärker ausgeprägt (siehe Kapitel 4.7.5).

Tabelle 24: Differenzströme und Stromdichten von Brennstoffzellen der Katalysatoren aus der Temperaturvariation 2 (Stickstoffatmosphäre).

Katalysator	Testzelle 1		Testzelle 2	
	Differenzstromdichte / A cm ⁻²	Stromdichte / A cm ⁻²	Differenzstromdichte / A cm ⁻²	Stromdichte / A cm ⁻²
Pt	0,0066	0,92	0,0250	0,94
Pt-HT	0,0	0,93	0,0027	0,96
PtIr 3:1	0,0032	0,84	0,0208	0,89
PtRu 3:1	0,0333	1,04	0,0302	1,18
PtCo 3:1	0,0187	1,19	0,0520	1,19
PtNiCo 3:0,5:0,5	0,0416	1,18	0,0458	1,14
PtNiCo-HNO ₃	0,0853	1,19	0,0760	1,18
PtNiCo-Pt	0,0832	1,17	0,1238	1,18

Das unterschiedliche Verhalten der zwei Temperaturvariationen ist an einer Testzelle in Abbildung 97 dargestellt. Der direkte Vergleich macht deutlich, dass das Produktwasser den größeren Einfluss auf die Differenzstromdichte hat. Des Weiteren verlaufen beide Kurven bis zum Kondensationspunkt von Wasser (bei 2,5 bar ca. 120 °C) annähernd linear. Ab ca. 120 °C fängt das Produktwasser an zu verdampfen und der Oberflächeneffekt nimmt mit steigender Temperatur ab. Das gasförmige Produktwasser kann nun gut vom Gasstrom abtransportiert werden. Daraus kann auf eine Gleichgewichtsreaktion von der Bedeckung der Katalysatoroberfläche mit Wasser, Sauerstoff und Phosphorsäure geschlossen werden. Die Differenzstromdichten sind konstant und verändern sich erst bei einer Verschiebung des Gleichgewichtes. Im Falle der Testzellen im normalen Zellbetrieb fängt die Verschiebung mit der Verdampfung und dem Abtransport des Produktwassers an. Die lineare Abnahme der Differenzstromdichte zwischen 130 °C bis 150 °C deutet daraufhin, dass das entstehende Produktwasser auf der Oberfläche mit steigender Temperatur schneller desorbiert.

Die Testzellen unter Stickstoffatmosphäre zeigen keine Änderung im Kurvenverlauf, da es hier zu keiner Verschiebung vom Reaktionsgleichgewicht kommt. Bei allen Testzellen wer-

den die Reaktionsgase erst bei der Temperatur von 160 °C zugegeben. Dies hat zur Folge, dass alle Testzellen bis zum Zuschalten der Reaktionsgase die gleiche Phosphorsäurebedeckung auf der Oberfläche aufweisen.

Der Oberflächeneffekt setzt sich zusammen aus dem Bedeckungsgrad der Phosphorsäure auf der Katalysatoroberfläche und dem entstehenden Produktwasser. Wie stark der Oberflächeneffekt ausgeprägt ist, ist abhängig von der Temperatur und dem Vorhandensein von Produktwasser. Wird das Produktwasser durch die Verdrängung der Reaktanten mit Stickstoff entfernt, wirkt sich dies auf den Oberflächeneffekt aus (Abbildung 97). Der Einfluss des Produktwassers ist abhängig vom Aggregatzustand. Das flüssige Produktwasser zeigt einen größeren Einfluss auf den Oberflächeneffekt als im gasförmigen Aggregatzustand.

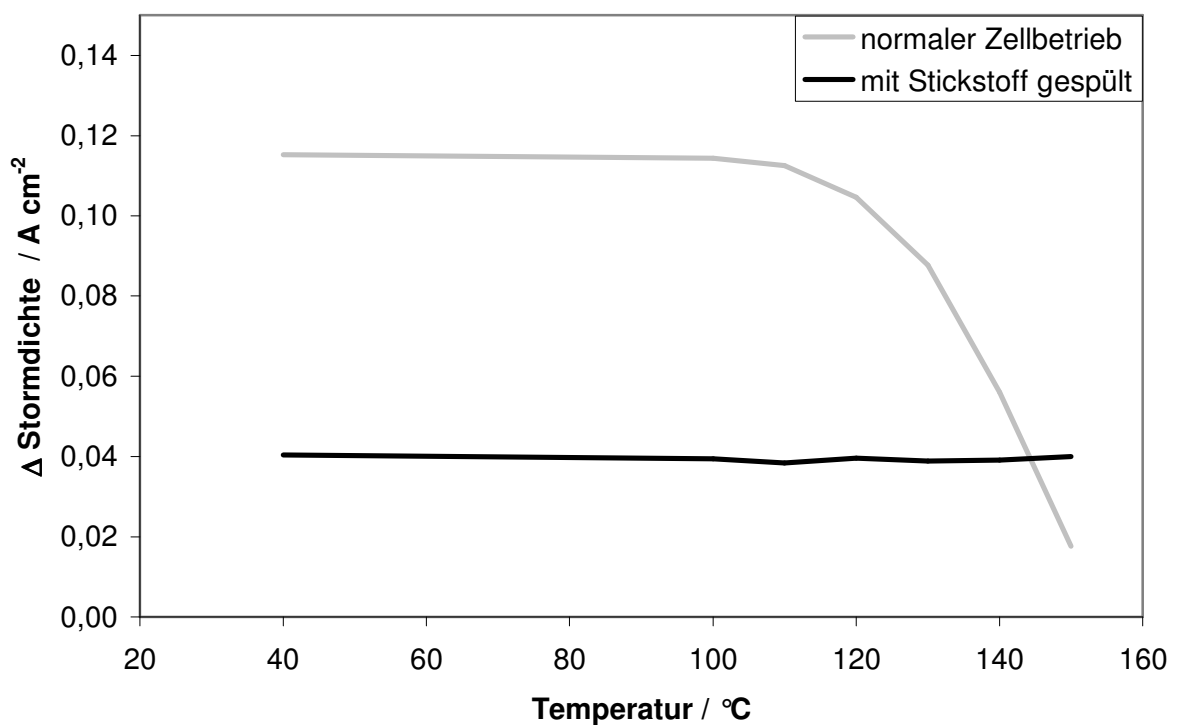


Abbildung 97: Darstellung der zwei Temperaturvariationen mit einer Testzelle. Die graue Linie gibt den Verlauf der Temperaturvariation im normalen Zellbetrieb wieder. Der Verlauf mit der schwarzen Linie gibt die Temperaturvariation mit der Stickstoffspülung wieder.

4.7.3 Einfluss der Reinigungsspannung

Für die Untersuchung des Oberflächeneffektes in Kapitel 4.7.2 wurde die Reinigungsspan-

nung auf 0,95 V gesetzt. In diesem Kapitel wird der Oberflächeneffekt in Abhängigkeit von der Reinigungsspannung untersucht. Dazu wird im Gegensatz zum Kapitel 4.7.2 die Reinigungsspannung variiert und der Temperaturzyklus konstant gehalten. Es wird der Temperaturzyklus 160 °C – 100 °C – 160 °C verwendet. Der detaillierte Ablauf der Versuche ist im Kapitel 3.2.2.4 beschrieben (Tabelle 7 und Tabelle 8). Die Brennstoffzellen werden im Normalbetrieb bei einer Zellspannung von 0,6 V betrieben. Für die Potentialabhängigkeit auf den Oberflächeneffekt wird der Einfluss der Reinigungsspannung zwischen 0,6 und 1,0 V untersucht. In der Abbildung 98 ist der zeitliche Verlauf der 11 Temperaturzyklen mit den unterschiedlichen Reinigungsspannungen dargestellt. Es zeigt sich, dass schon die Reinigungsspannung von 0,7 V einen kleinen Reinigungseffekt erzielt. Mit dieser Spannung erlangt die Testzelle ca. 91 % der Ausgangsleistungsdichte wieder. Mit steigender Reinigungsspannung verschiebt sich die Leistungsdichte der Testzelle wieder zum Ausgangsniveau vor den Temperaturzyklen.

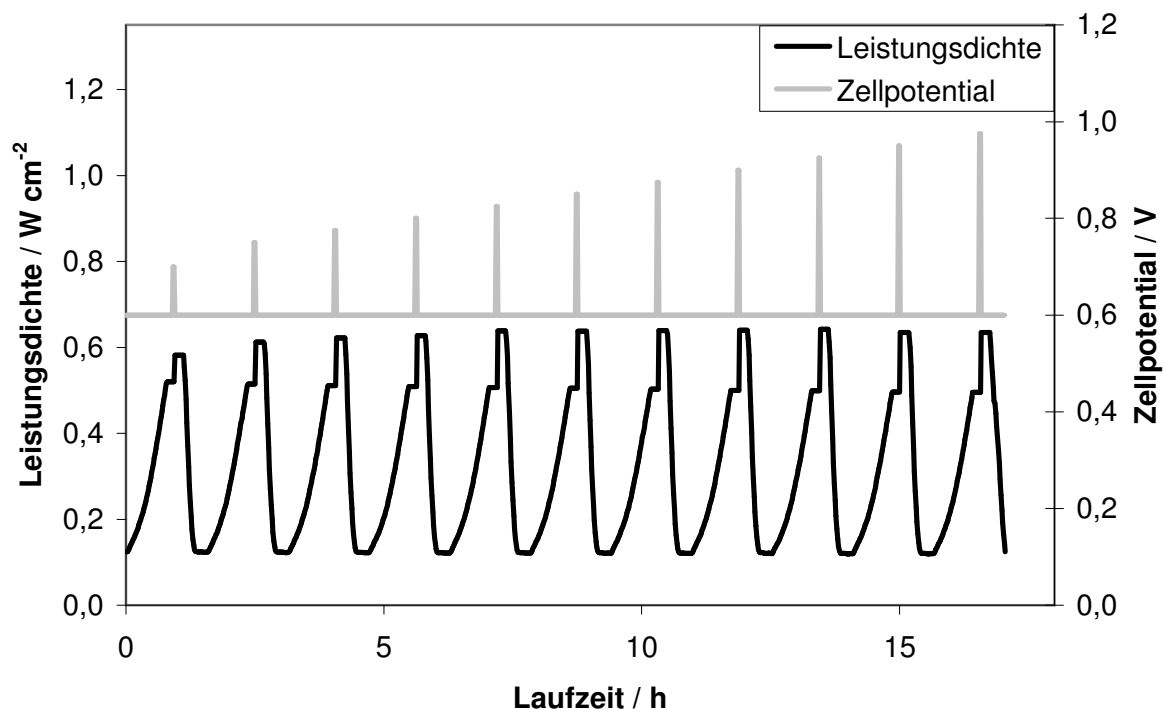


Abbildung 98: Zeitlicher Verlauf der 11 Temperaturzyklen mit den verschiedenen Reinigungsspannungen. Verlauf der Leistungsdichte (schwarze Linie) und der Zellspannungen (graue Linie).

In Abbildung 99 sind die Reinigungsspannungen als Funktion der resultierenden Differenzstromdichten dargestellt. Für eine ausreichende Wiederherstellung der Ausgangsleistungs-

dichte wird eine Reinigungsspannung von $> 0,85$ V benötigt. Ab einem Potential $> 0,9$ V weisen alle Testzellen eine Wiederherstellung der Ausgangsleistungsdichte auf.

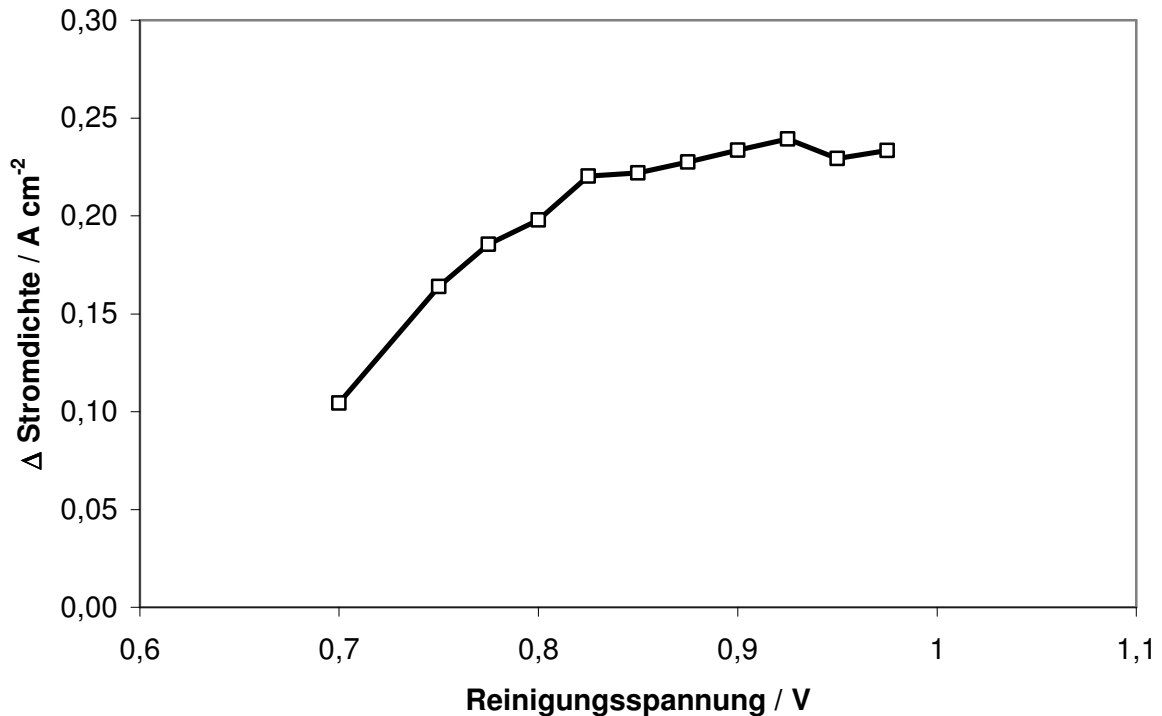


Abbildung 99: Darstellung der Differenzstromdichte als Funktion der Reinigungsspannung.

4.7.4 Einfluss des Produktwassers

Der Oberflächeneffekt ist Abhängig von der Temperatur (siehe Abbildung 97). Ab einer Temperatur von ca. 120 °C verändert sich der Kurvenverlauf der Differenzstromdichte. Dies wurde darauf zurückgeführt, dass bei 2,5 bar Betriebsdrucks das Produktwasser in der Brennstoffzelle erst ab ca. 120 °C verdampft. Für eine Überprüfung der These, dass das flüssige Produktwasser den Oberflächeneffekt maßgeblich beeinflusst, müsste die Verschiebung des Kondensationspunkts das Abknicken der Kurve von den Differenzstromdichten beeinflussen. Für diesen Zweck wird zum einen der Betriebsdruck erhöht und zum anderen erniedrigt (Druckvariation aus dem Reinigungsprogramm 1). Dafür werden zum Betriebsdruck von 2,5 bar die Drücke 1,5 und 3,0 bar gewählt. Die Drücke 1,5 und 3,0 bar werden durch den Prüfstand limitiert. In der Abbildung 99 sind die Differenzstromdichten bei den variierten Betriebsdrücken gegen die Temperatur aufgetragen. Aus den Verläufen zeigt sich, dass das

Abknicken der Kurve durch den Betriebsdruck beeinflusst wird. Bei der Druckreduzierung von 2,5 bar auf 1,5 bar besitzt die Kurve im Bereich von 70 bis 100 °C einen linearen Verlauf mit einer Steigung von Null (gestrichelte Linie). Oberhalb von 100 °C wird die Steigung zunehmend negativer (Abknicken der Kurve) und weist im linearen Bereich 120 bis 150 °C eine Steigung von $-3 \text{ mA cm}^{-2} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ auf. Bei den höheren Betriebsdrücken 2,5 und 3,0 bar verschiebt sich das Abknicken der Kurve zu höheren Temperaturen. Die Steigung Null verändert sich bei dem Druck von 2,5 bar erst oberhalb von 110 °C und bei 3,0 bar erst ab 120 °C. Die Steigungen der beiden Drücke 2,5 und 3,0 betragen im Bereich 130 bis 150 °C ca. $-5 \text{ mA cm}^{-2} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$. Die Abhängigkeit des Betriebsdrucks auf den Verlauf der Differenzstromdichte wird mit der Druckvariation verdeutlicht. Die Verschiebung des Kondensationspunkts durch Veränderung des Betriebsdrucks zeigt den zuvor angenommenen Einfluss auf die Kurve der Differenzstromdichten.

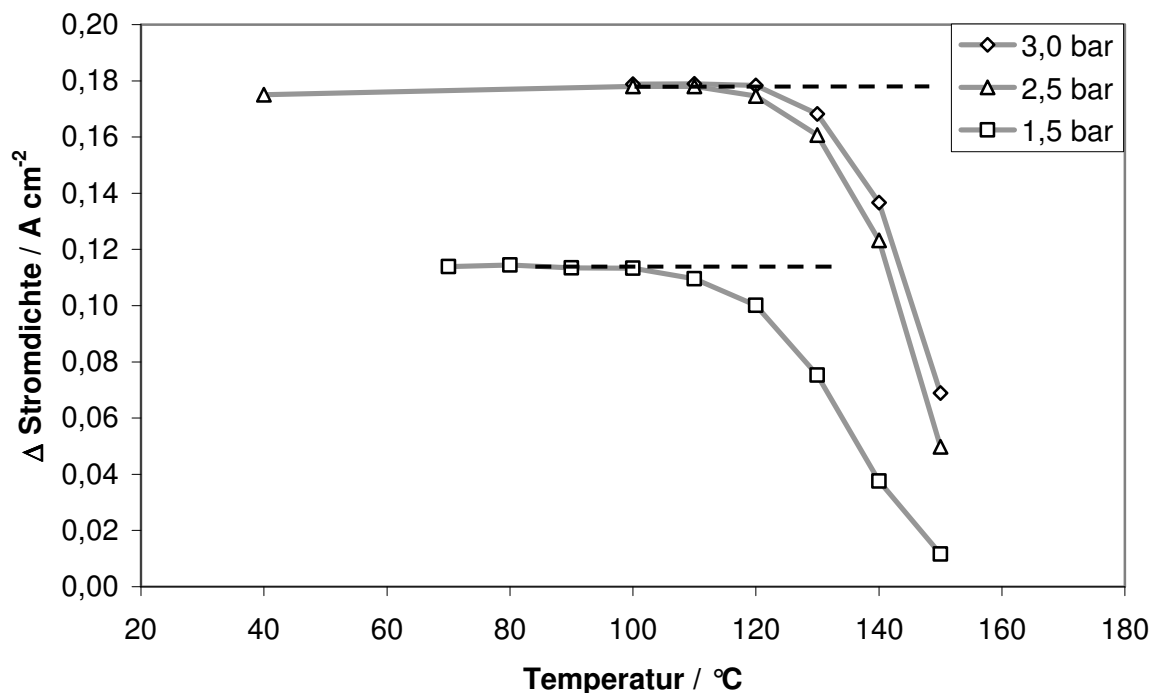


Abbildung 99: Die Differenzstromdichten bei den Betriebsdrücke 1,5; 2,5; und 3,0 bar als Funktion der Temperatur. Die gestrichelte Linie gibt den linearen Kurvenverlauf mit der Steigung Null wieder.

4.7.5 Ursache für den Oberflächeneffekt und den Reinigungseffekt

Aus den Ergebnissen der Experimente geht deutlich hervor, dass es einen Oberflächeneffekt gibt, der die Leistungsdichte der Brennstoffzellen beeinflusst. Dieser ist abhängig vom Betriebsdruck, vom Aggregatzustand des Produktwassers, dem verwendeten Katalysator und von der Betriebstemperatur der Brennstoffzelle. In der Abbildung 90 ist der Bedeckungsgrad der Phosphorsäure gegen die Temperatur aufgetragen. Die Ergebnisse von Zelenay et al.^[107] beschreiben zwar den Zusammenhang vom Bedeckungsgrad der Phosphorsäure auf einer Platinoberfläche. Dennoch sind die Ergebnisse nicht vollständig übertragbar, da es bei einer realen Brennstoffzelle im Betrieb zur Bildung von Wasser auf der Platinoberfläche kommt. Mit steigender Temperatur nimmt die Stromdichte zu und somit auch der Umsatz des Produktwassers. Im normalen Zellbetrieb (Kapitel 4.7.2.1) zeigt der Bedeckungsgrad der Phosphorsäure keinen sichtbaren Einfluss auf den Oberflächeneffekt. Erst im Zellbetrieb unter Stickstoffatmosphäre wird dieser sichtbar (Kapitel 4.7.2.2). In dem Kurvenverlauf aus Abbildung 90 kann dies jedoch nicht beobachtet werden. Der Grund hierfür ist, dass die Reaktionsgase für die Testzellen bei allen Temperaturen in der Temperaturvariation erst bei der Temperatur von 160 °C beaufschlagt werden. In diesem Falle wird der Bedeckungsgrad maßgeblich über die Verdrängung der Reaktanten durch den Stickstoff beeinflusst. Den größten Einfluss auf den Oberflächeneffekt zeigt das Vorhandensein von flüssigem Produktwasser. Wird die Testzelle bis zur Kondensation des Produktwassers abgekühlt und wieder auf 160 °C erwärmt, sollte das flüssige Produktwasser verdampft sein. Es zeigt sich dennoch, dass trotz stationären Betriebs der Testzelle die Leistungsdichte vor dem Anlegen der Reinigungsspannung geringer ist als vor dem Temperaturzyklus. Wenn das flüssige Produktwasser vollständig von der Platinoberfläche verdampft ist und sich die Brennstoffzelle im stationären Betrieb befindet, verhärte sich der Verdacht, dass sich durch das kondensierende Produktwasser die Phosphorsäure-Sauerstoffstruktur auf der Platinoberfläche verändert. Damit ist gemeint, dass sich die Dihydrogenphosphat-Ionen und die Sauerstoffmoleküle auf der Platinoberfläche verteilen und durch Wechselwirkungen zu einander eine gewisse Anordnung auf der Oberfläche schaffen. Wird die Brennstoffzelle abgekühlt, verändert sich der Bedeckungsgrad der adsorbierten Dihydrogenphosphat-Ionen zuerst aufgrund der Temperatur und später zusätzlich mit der Kondensation des Produktwassers. Dies führt dazu, dass sich die Anordnung auf der Oberfläche verändert. Angenommen die Dihydrogenphosphat-Ionen und die Sauerstoffmoleküle sind optimal auf der Platinoberfläche verteilt und der Katalysator weist eine maximale Ausnutzung der katalytischen Fläche auf, dann sollte eine Veränderung bei dieser Anordnung eine Abnahme der Leistung zur Folge haben. Die Temperatur und das flüssige Produktwasser erzeugen eine Unordnung auf der Platinoberfläche, was dazu führen würde, dass es durch die Unordnung zu Fehlstellen auf der Oberfläche und somit zum Verlust von aktiver Fläche des Katalysators kommt. Mit dem Temperaturprogramm

wird die Temperatur einer Brennstoffzelle zyklisch zwischen den Temperaturen 40 und 160 °C betrieben. In der Abbildung 100 ist die Leistungsdichte als Funktion der Laufzeit dargestellt. In jeder 160 °C-Phase erfolgt die gleiche Vorgehensweise wie in Abbildung 92. Dabei zeigt sich, dass sich die Leistungsdichte immer erst nach der Reinigungsspannung verbessert. In der Abbildung 100 ist dieses Verhalten der Testzelle zur besseren Übersicht 50mal dargestellt. Die Testzelle zeigt dieses Verhalten in den gesamten durchgeführten 100 Temperaturzyklen. Die Reinigung bzw. Neuordnung der Oberfläche erfolgt immer erst nach dem Anlegen der Reinigungsspannung und dieser Vorgang dauert nur wenige Sekunden (5 bis 20 s).

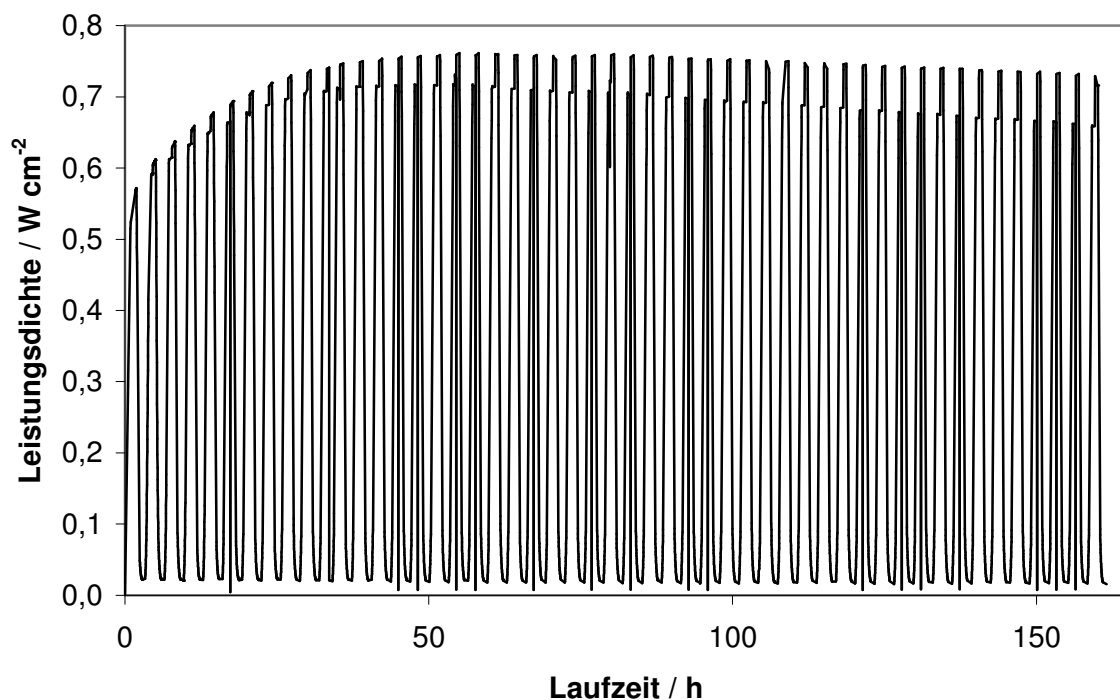
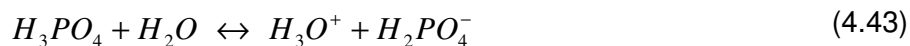


Abbildung 100: Verlauf der Leistungsdichte über die Laufzeit. Die Testzelle wird mit dem Temperaturprogramm betrieben, bei jeder 160 °C Phase wird nach 15 min für 20 s die Reinigungsspannung von 0,95 V angelegt. Vor dem Temperaturwechsel wird die Zelle für weitere 15 min bei 0,6 V betrieben.

Wie die Untersuchungen von Habib/Bockris^[147], Nart/Iwasita^[148] und Weber et al.^[149] zeigen adsorbieren auf der Platinoberfläche das Phosphorsäuremolekül (H_3PO_4) und das Dihydrogenphosphat-Ion (H_2PO_4^-). Die Konzentration des Dihydrogenphosphat-Ions ist abhängig vom pH-Wert^[51]. Die Phosphorsäure gibt ein Proton ans Wasser ab. Bei diesem pH-Wert findet nur die erste Stufe der Protonenabgabe statt.



Es adsorbieren zwei verschiedene Phosphorsäurespezies auf der Platinoberfläche. Der Unterschied besteht darin, dass das Dihydrogenphosphat-Ion auf zwei verschiedene Arten auf der Oberfläche adsorbieren kann. Zum einen endständig über ein Sauerstoffatom und zum anderen verbrückt über zwei Sauerstoffatome (siehe Abbildung 101). Das Phosphorsäuremolekül adsorbiert hingegen nur über ein Sauerstoffatom^[148].

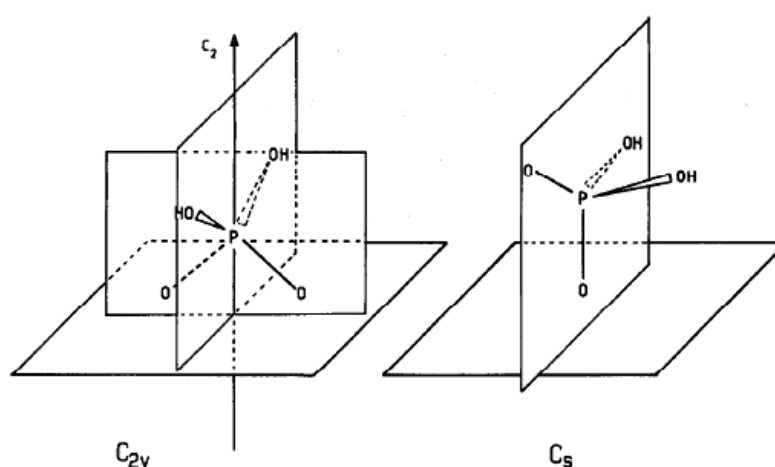


Abbildung 101: Adsorption des $H_2PO_4^-$ -Ion auf der Oberfläche unter C_{2v} (verbrückt) und C_s (endständig) Symmetrie^[148].

Das verbrückte $H_2PO_4^-$ -Ion könnte die Ursache für den Oberflächeneffekt sein. Im Gegensatz zu einem endständig koordiniertem Molekül (H_3PO_4) oder Ion ($H_2PO_4^-$), ist das verbrückte $H_2PO_4^-$ -Ion fester auf der Oberfläche gebunden und durch die Brückenbildung starr auf der Oberfläche adsorbiert. Die endständigen Moleküle können sich um ihre C_s -Achse drehen und so möglichen Zwängen ausweichen. Der Ansatz für den Oberflächeneffekt ist, dass das verbrückte $H_2PO_4^-$ -Ion durch die Temperaturänderung (Änderung des Bedeckungsgrad) und das flüssige Produktwasser die verbrückten Moleküle neu ordnen. Die verbrückten Moleküle benötigen mehr Platz auf der Platinoberfläche (2 Platinatome), dabei entstehen Fehlstellen bzw. Freiräume, die für die Reaktion nicht nutzbar sind. Aus den Untersuchungen der ORR an Platin in Phosphorsäure, Trifluormethansulfonsäure (CF_3SO_3H) und Mischungen der zwei Säuren geht hervor, dass sich der Bedeckungsgrad der Oberfläche und die Sauerstofflöslichkeit mit der Konzentration von Trifluormethansulfonsäure ändert^{[106]-[108][150]-[152]}. Der Bedeckungsgrad nimmt mit steigender Konzentration der Trifluormethansulfonsäure ab. Die Sau-

erstofflöslichkeit nimmt mit steigender Konzentration zu. Die Trifluormethansulfonsäure ist eine der stärksten Säuren^[153]. Die Trifluormethansulfonsäure wird dazu verwendet, die Dihydrogenphosphat-Ionen zu protonieren. Unterhalb eines pH-Wertes von - 0,5 liegt die Phosphorsäure vollständig als H_3PO_4 vor. Wenn alle H_2PO_4^- -Ionen protoniert sind und keine verbrückten Moleküle auf der Oberfläche vorhanden sind, sollte das einen Einfluss auf den Oberflächeneffekt haben. Für die Imprägnierung der PBI-Membranen wird eine Mischung von 80/20 aus 80 mol-% Phosphorsäure und 20 mol-% Trifluormethansulfonsäure verwendet. In der Abbildung 102 sind die Leistungsdichte von zwei Brennstoffzellen einmal mit reiner Phosphorsäure und zum anderen mit der Mischung 80/20 dargestellt. Die Abbildung zeigt die 11 Temperaturzyklen mit den verschiedenen Reinigungsspannungen (siehe Abbildung 98). Für die Testzellen wird der Katalysator PtNiCo-Pt verwendet. Es zeigt sich deutlich, dass die Testzelle mit der Mischung 80/20 keinen Oberflächeneffekt aufweist. Auch bei der Temperaturvariation im normalen Zellbetrieb (wie in Abbildung 91) zeigt die Testzelle keinen Oberflächeneffekt. Des Weiteren fällt auf, dass die Leistungsdichte des Katalysators bei der Mischung 80/20 nur noch etwa die Hälfte der Leistungsdichte im Vergleich zur Testzelle mit reiner Phosphorsäure aufweist. Der Einfluss der besseren Sauerstofflöslichkeit durch $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ kann nicht beobachtet werden.

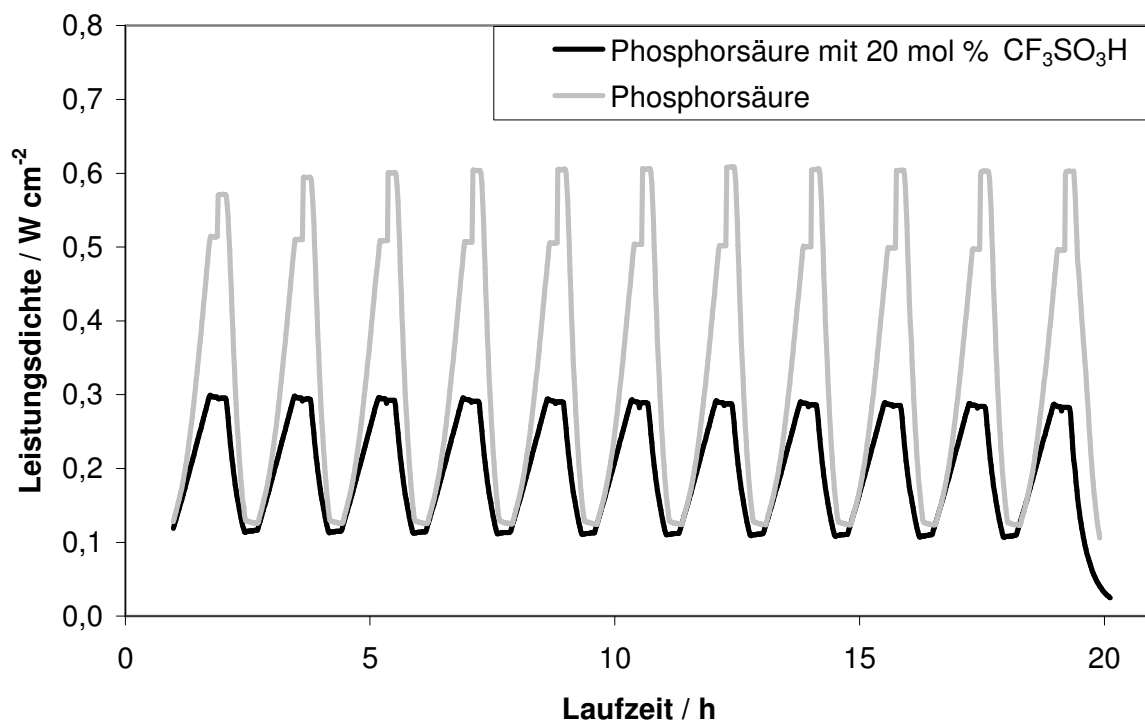


Abbildung 102: Zeitlicher Verlauf der 11 Temperaturzyklen mit den verschiedenen Reinigungsspannungen. Die schwarze Linie gibt die Leistungsdichte der Brennstoffzelle mit 20 mol % $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ wieder und die graue Linie den Verlauf mit reiner Phosphorsäure.

In der Abbildung 103 ist der Zusammenhang zwischen Bedeckungsgrad der Oberfläche mit Phosphorsäure und Trifluormethansulfonsäure als Funktion des Potentials dargestellt. Der Bedeckungsgrad der Phosphorsäure erreicht beim Potential von ca. 0,8 V ein Maximum und nimmt mit steigendem Potential wieder ab^{[107][147]}. Ein weiteres Phänomen, das ab dem Potential von 0,8 V stattfindet, ist die Änderung der Adsorption von den verbrückten H_2PO_4^- -Ionen. Über einem Potential von 0,8 V wechselt das H_2PO_4^- -Ion die Koordination von der Brückenbindung (C_{2v}) zur endständigen Bindung (C_s)^[148]. Wird die Spezies H_2PO_4^- durch die Protonierung mit $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ entfernt, verschwindet der Oberflächeneffekt. Das Phänomen des Koordinationswechsels der H_2PO_4^- -Bindung als Funktion des Potentials könnte den Reinigungseffekt erklären. Nachdem das flüssige Produktwasser verdampft ist und es zu einer Unordnung der Oberfläche gekommen ist, kann über das Potential die Koordination der verbrückten Moleküle geändert werden. Wird die Brennstoffzelle auf die Reinigungsspannung gestellt, koordinieren die H_2PO_4^- zur einfachen, endständigen Bindung. Nach der Reinigungsspannung sollten die Moleküle wieder in die Brückenkoordination gehen. Dabei könnten sich die Moleküle zu einander ausrichten und so nach der Reinigungsspannung wieder die Ausgangsleitungsichte der Brennstoffzelle erreichen.

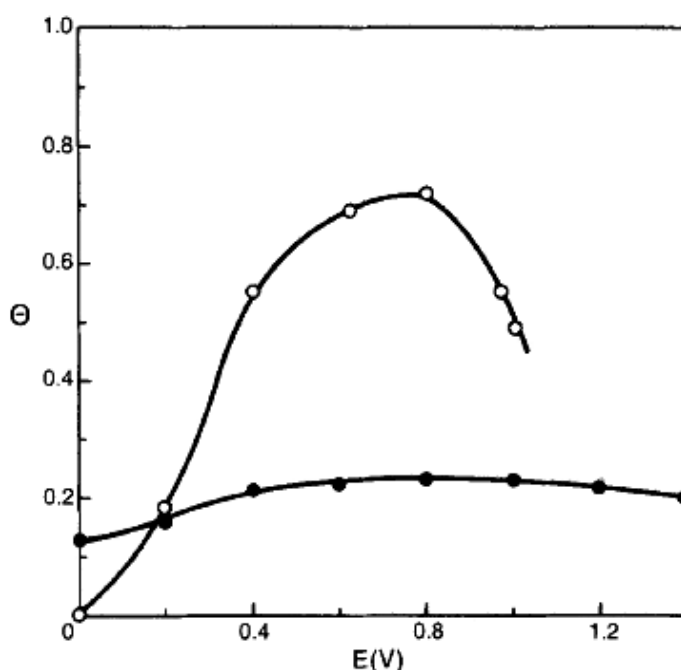


Abbildung 103: Darstellung des Bedeckungsgrads von der Phosphorsäure und der Trifluormethansulfonsäure als Funktion vom Potential^[107].

In der Abbildung 104 ist die Zellspannung gegen die logarithmische Stromdichte (ln Stromdichte) aufgetragen. Der Bereich zwischen 0,8 V und 0,95 V gibt die Tafel-Gerade wieder.

Die Testzelle wird nach dem Temperaturzyklus 160 °C – 100 °C – 160 °C anstatt der 20 s Reinigungsspannung mit dem Programm Tafel betrieben. Ein Vergleich vom Hinweg (0,6 zu 0,95 V) mit dem Rückweg (0,95 zu 0,6 V) zeigt, dass sich die Kurven ab einem Potential von 0,9 V von einander unterscheiden. Bis zu dem Potential von 0,7 V liegt die Stromdichte des Rückwegs unter der Kurve vom Hinweg. Dies ändert sich jedoch unterhalb des Potentials von 0,7 V. Nach dieser Prozedur erlangt die Testzelle wieder die Ausgangsleistung zurück.

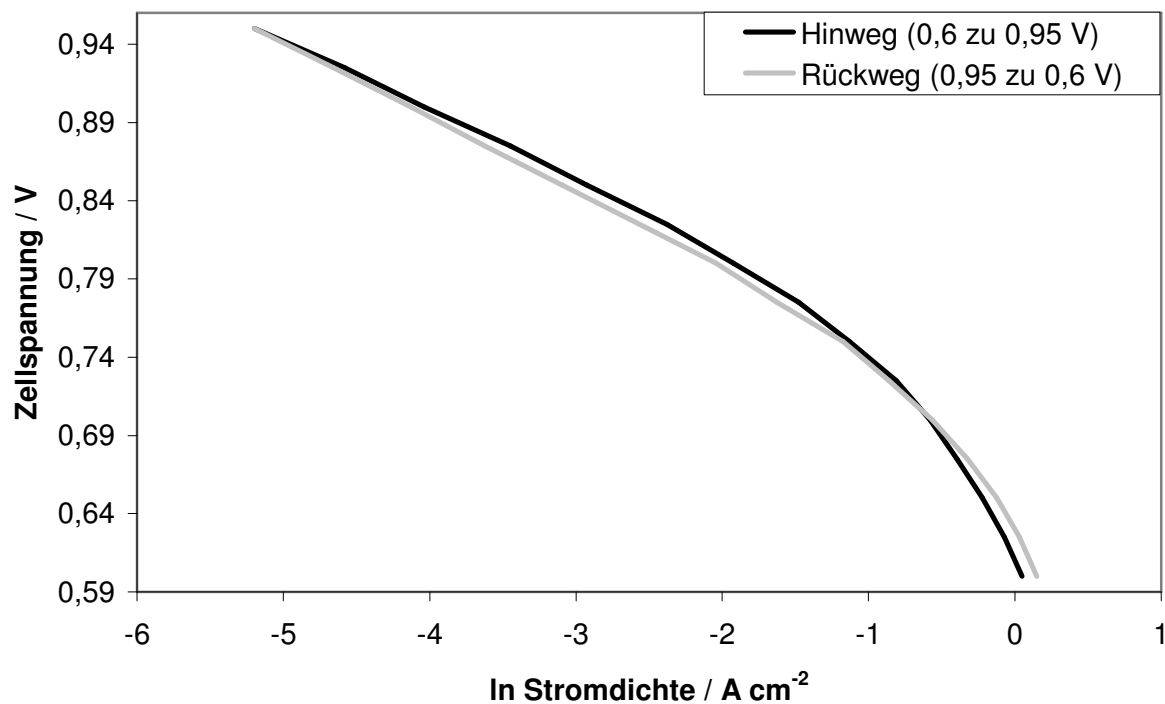


Abbildung 104: Die Zellspannung aufgetragen gegen die Logarithmische Stromdichte (Tafel-Gerade).

Der Hinweg wird ein zweites Mal vollzogen (siehe Abbildung 105). Dabei zeigt sich, dass sich die Kurven vom 1. Hinweg mit dem 2. Hinweg ab dem Potential von 0,7 V gleichen. Erst im ohmschen Bereich der Brennstoffzelle mit steigender Stromdichte wird der Oberflächeneffekt durch die Fehlstellen immer größer.

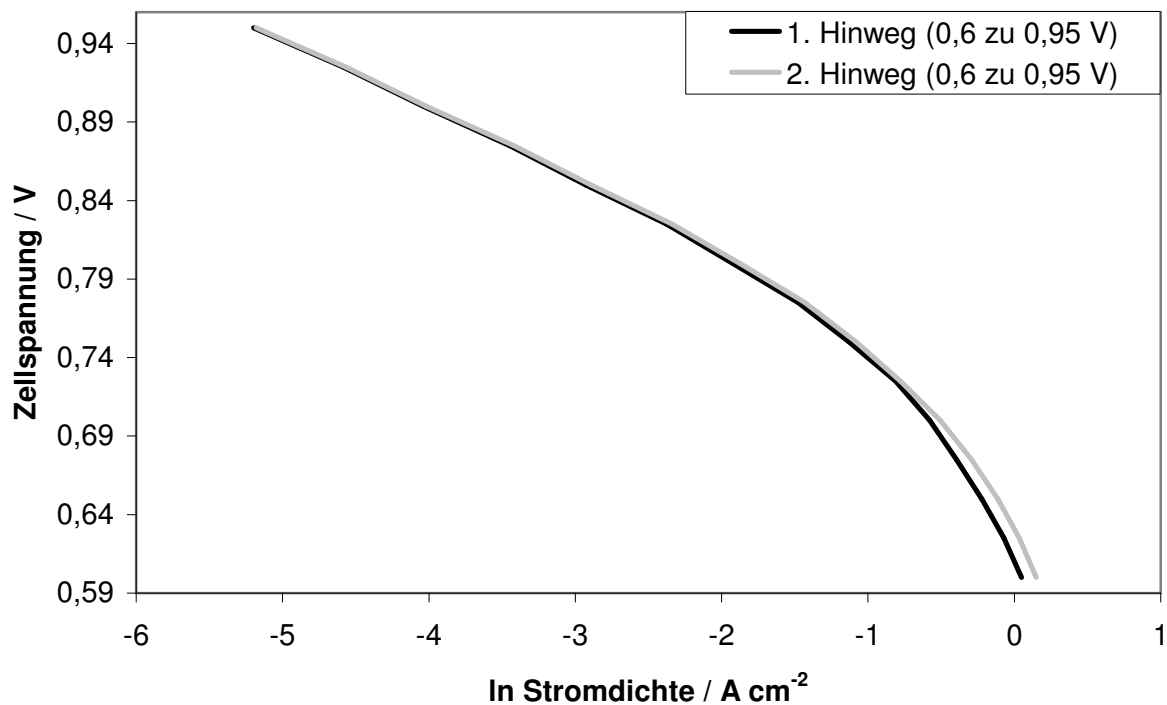


Abbildung 105: Die Zellspannung aufgetragen gegen die Logarithmische Stromdichte (Tafel-Gerade).

4.8 Stationärbetrieb

4.8.1 Ergebnisse des Langzeittests

Die Gegenüberstellung der Leistungsdichte aus Abbildung 85 mit der Leistungsdichte aus Abbildung 86 (Kapitel 4.5) zeigte den Einfluss der Ruhespannung und der Potentialpakete auf die Langzeitstabilität. Die Degradation des Katalysators PtNiCo-Pt ist bei einem konstanten potentiostatischen Betrieb mit einem Zellpotential von 0,6 V um 1/12 geringer als im Betrieb mit den SSKs und Potentialpaketen. Bei einem stationären Einsatz könnte die HT-PEM-Brennstoffzelle zum einen konstant bei einer Last oder zum anderen dynamisch je nach Energiebedarf betrieben werden. Für einen Konstantbetrieb sollte das Zellpotential einer MEA nicht zu niedrig sein ($< 0,6$ V), da mit sinkender Zellspannung auch der elektrische Wirkungsgrad abnimmt. Um einen hohen Wirkungsgrad zu erreichen, empfiehlt es sich die Brennstoffzelle bei höheren Zellspannungen zu betreiben. Die Brennstoffzellen im Stationär-

betrieb werden nicht mehr potentiostatisch (spannungsgeführt) sondern nun galvanostatisch (stromgeführt) bei $0,2 \text{ A cm}^{-2}$ betrieben^[158]. Für den Stationärbetrieb werden drei Brennstoffzellgrößen (10 cm^2 , 50 cm^2 und 406 cm^2) verwendet. Es gibt kommerzielle HT-PEM-Brennstoffzellen zu kaufen, die eine Zellgröße von etwa 50 cm^2 haben (z.B. die Celtec-P MEA von BASF hat eine Zellgröße von 45 cm^2). Daher liegt der Fokus auf der Zellgröße von 50 cm^2 . In der Abbildung 106 ist ein stationärer Betrieb einer 50 cm^2 -Brennstoffzelle mit dem Katalysator PtNiCo-Pt dargestellt. In den ersten 24 h wird die Brennstoffzelle mit dem Einfahrprogramm konditioniert und anschließend galvanostatisch bei $0,2 \text{ A cm}^{-2}$ weiter betrieben.

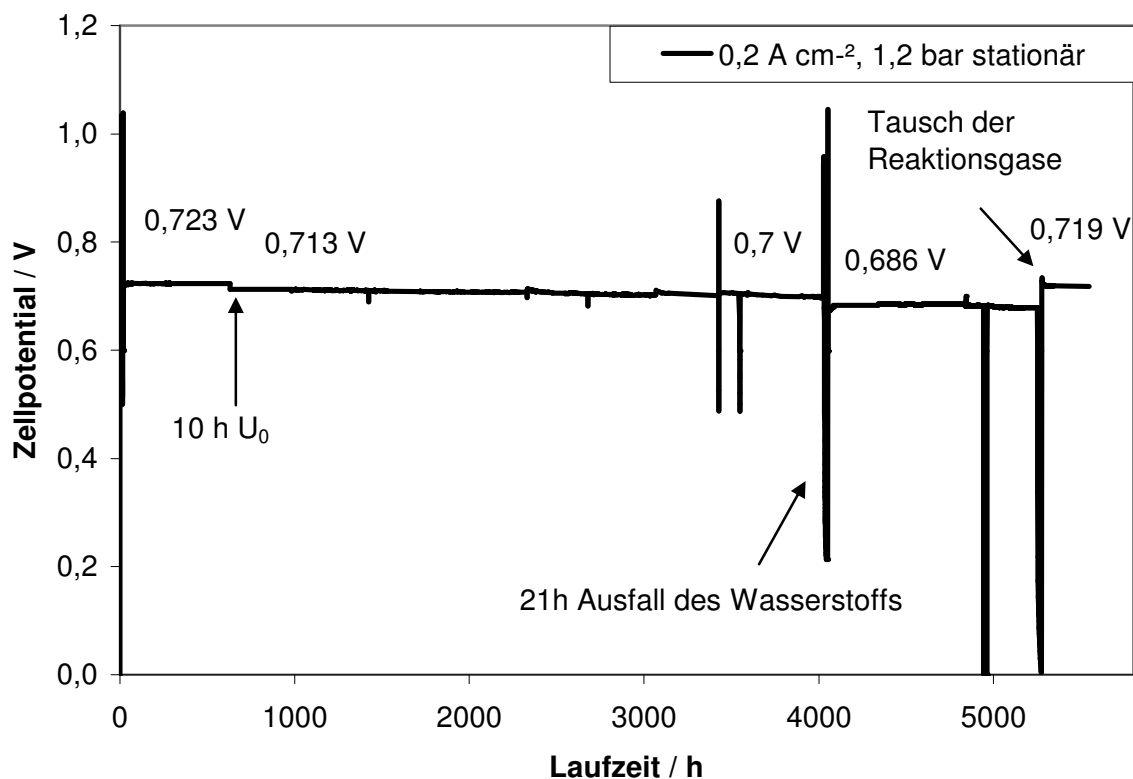


Abbildung 106: Stationärbetrieb einer 50 cm^2 -Testzelle. Betriebsparameter: Katalysator = PtNiCo-Pt, Temperatur = 160 °C , Stöchiometrie $\text{H}_2 = 1,2$ und Luft = $2,0$, Betriebsdruck = $1,2 \text{ bar}$ und Stromdichte konstant bei $0,2 \text{ A cm}^{-2}$.

Die dargestellte Laufzeit beträgt über 5345 h, was einer Laufzeit von mehr als einem halben Jahr (4380 h) entspricht. Bis zu der Laufzeit von 5251 h wird an der Testzelle nichts verändert, ab dann werden die Reaktionsgase der Testzelle getauscht. Der Tausch der Reaktionsgase wird als Kontrollexperiment für die Zuordnung der Elektroden von Anode und Kathode bei der Untersuchung an der PBI-Membran verwendet (Kapitel 4.8.2.3). Die Brennstoffzelle musste in dieser Zeit 30mal neu gestartet werden. Die 30 Neustarts sind auf Prob-

leme wie Abstürze des PCs, der elektronischen Last und der Software, sowie Fehlalarme der Sicherheitstechnik mit Prüfstandsabschaltung und Hallenabschaltungen zurückzuführen. Zwei gravierende Vorfälle sind zum einen der Ausfall der elektronischen Last für 10 h durch einen Blitzeinschlag, dabei lief die Brennstoffzelle unter Ruhespannung (U_0) für 10 h weiter. Zum anderen ein Ausfall des Wasserstoffs für 21 h. Während dieser Ausfälle kam es zu größeren Degradationen der Leistungsdichte von der Testzelle. Beim ersten Ausfall nahm die Zellspannung der Testzelle bei einer Last von $0,2 \text{ A cm}^{-2}$ um 10 mV und beim zweiten um 14 mV ab. Die Gesamtdegradation der 50 cm^2 -Zelle beträgt inklusiver Ausfälle $8,43 \mu\text{V h}^{-1}$. Sicherheitstechniken können die Brennstoffzelle schützen und diese Ausfälle verhindern. Werden die zwei Ausfälle aus der Betrachtung genommen, beträgt die Degradation nur noch $2,5 \mu\text{V h}^{-1}$. Eine kommerzielle MEA wie die Celtec-P der Firma BASF weist eine Degradation von $6 \mu\text{V h}^{-1}$ ^{[154]-[156]} auf. Im direkten Vergleich ist die Degradation der HT-MEA von der Volkswagen AG zwar um 2,4mal geringer als die Celtec-P MEA der Firma BASF, jedoch muss darauf hingewiesen werden, dass die Celtec-P MEA eine Laufzeit von 8500 h ^{[155][156]} aufweist und die Volkswagen MEA zurzeit nur etwa 5251 h.

Für eine Gegenüberstellung der hauseigenen MEA gegen eine kommerzielle MEA können die Strom-Spannungs-Kennlinien der zwei Produkte miteinander verglichen werden. Dazu sind die SSKs der Celtec-P MEA im Vergleich zur Volkswagen MEA (für 10 und 50 cm^2 -Zelle) in der Abbildung 107 dargestellt. Die Daten der Celtec-P MEA für die SSK sind aus der Produktbeschreibung entnommen^[154]. Bei der Zellspannung von $0,6 \text{ V}$ ist die Stromdichte der Volkswagen MEA für 50 cm^2 um $34,88 \%$ und für 10 cm^2 um $69,75 \%$ höher als bei der kommerziellen MEA.

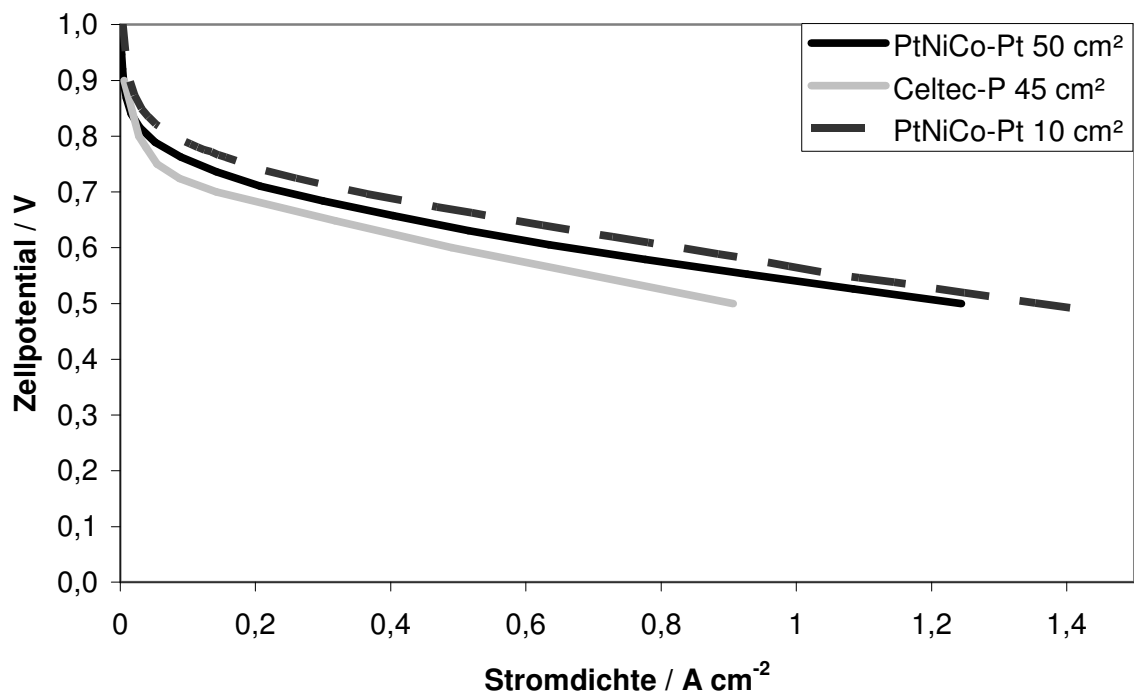


Abbildung 107: Strom-Spannungs-Kennlinien der MEA mit Celtec-P (45 cm²) im Vergleich zum Katalysator PtNiCo-Pt in der Zellgröße 10 und 50 cm². Betriebsparameter: Temperatur = 160 °C, Stöchiometrie H₂ = 1,2 und Luft = 2,0 und Betriebsdruck = 1,2 bar.

Für eine automotive Anwendung ist die Fläche der Zellgröße von 50 cm² zu klein. Das D4-Format für den automotiven Einsatz hat eine Zellgröße von 406 cm². In der Abbildung 108 ist ein Stationärbetrieb einer 406 cm² MEA mit dem Katalysator PtNiCo-Pt dargestellt. Der Betriebsdruck und die Stöchiometrie musste aufgrund des Prüfstands leicht verändert werden. Die Ventile sind für den geringen Gasdurchfluss nicht geeignet.

Die 406 cm² Testzelle in der Abbildung 108 hat mit einer Leistungsdichte von 0,6 W cm⁻² (graue Linie, bei 0,6 V, 160 °C und 2,5 bar) in dieser Zellgrößen die höchste jemals erzielte Leistung in der Volkswagen Geschichte. Bei dem Katalysator PtNiCo-Pt liegt die höchste Leistungsdichte in den 10 cm² Zellen bei 0,9 W cm⁻². Es konnten keine MEAs von anderen Herstellern oder aus der Literatur^{[11][74][167]} gefunden werden, die eine vergleichbare Leistungsdichte aufweisen. Die Leistungsdichten in den Zellflächen 10 und 406 cm² sind somit weltweit die höchsten Leistungsdichten in der HT-PEM-Technologie.

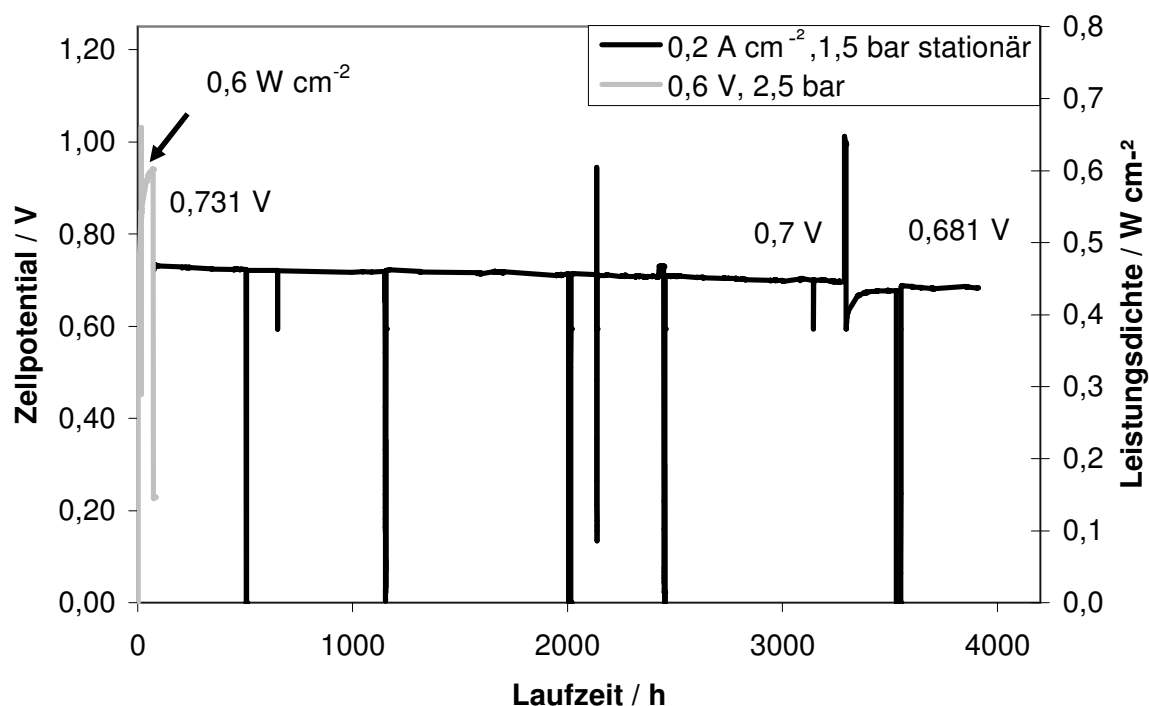


Abbildung 108: Stationärbetrieb einer 406 cm²-Testzelle. Betriebsparameter: Katalysator = PtNiCo-Pt, Temperatur = 160 °C, Stöchiometrie H₂ = 1,5 und Luft = 2,0, Betriebsdruck = 1,5 bar und Stromdichte konstant bei 0,2 A cm⁻².

Das Upscaling der aktiven Zellfläche von 10 cm² auf 406 cm² führt zu einer Abnahme der Leistungsdichte. Die durchschnittliche Leistungsdichte vom Standardkatalysator Pt und dem PtNiCo-Pt liegt bei den 10 cm² Zellen im Vergleich zu den jeweiligen 406 cm² Zellen um ca. 28 % höher. Dieser Upscaling-Effekt konnte noch nicht vollständig aufgeklärt werden. Einen Einfluss auf die verminderte Leistungsdichte hat das Material des verwendeten Flussfeldes. Das Flussfeld besteht aus einem Graphit-Kunstharz-Komposit, jedoch hat das Graphit-Kunstharz-Komposit für die 406 cm²-Zelle eine andere Zusammensetzung wie für die 10 cm²-Zellen. Die Zusammensetzung für die 406 cm²-Flussfelder musste aufgrund mechanischer Instabilität geändert werden. Das Material für die 10 cm²-Zellen weist gegenüber der 406 cm² eine bessere elektrische Leitfähigkeit auf.

Der Katalysator PtNiCo-Pt führt im Vergleich zum Standardkatalysator Pt bei den 10 cm²-Zellen zu einer durchschnittlichen Leistungssteigerung von ca. 60 % (maximale Leistungssteigerung beträgt 70 %). Die Leistungssteigerung von 60 % wird auch analog bei den 406 cm²-Zellen beobachtet. Unter gleichen Reaktionsbedingungen weist der Katalysator PtNiCo-Pt gegenüber dem Katalysator Pt unabhängig von der Zellfläche stets eine Leistungssteigerung auf.

Die 10 cm²-Testzelle in Abbildung 109 weist in den ersten 1000 h keine Degradation auf. In einem potentiostatischen Stationärbetrieb (0,6 V) beträgt die Degradation einer 406 cm² Zelle etwa 0,166 mW cm⁻² h⁻¹ (siehe Abbildung 110) und ist ca. doppelt so hoch wie bei einer 10 cm² Zelle (0,077 mW cm⁻² h⁻¹ (siehe Abbildung 86).

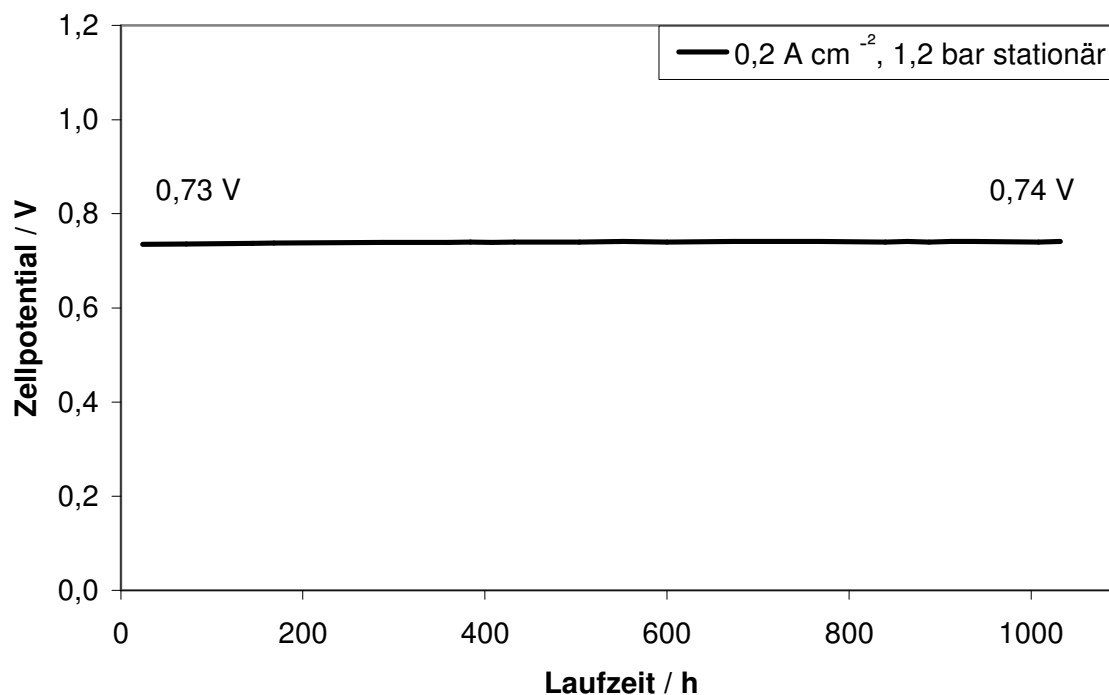


Abbildung 109: Stationärbetrieb einer 10 cm²-Testzelle. Betriebsparameter: Katalysator = PtNi-Co-Pt, Temperatur = 160 °C, Stöchiometrie H₂ = 1,2 und Luft = 2,0, Betriebsdruck = 1,2 bar und Stromdichte konstant bei 0,2 A cm⁻².

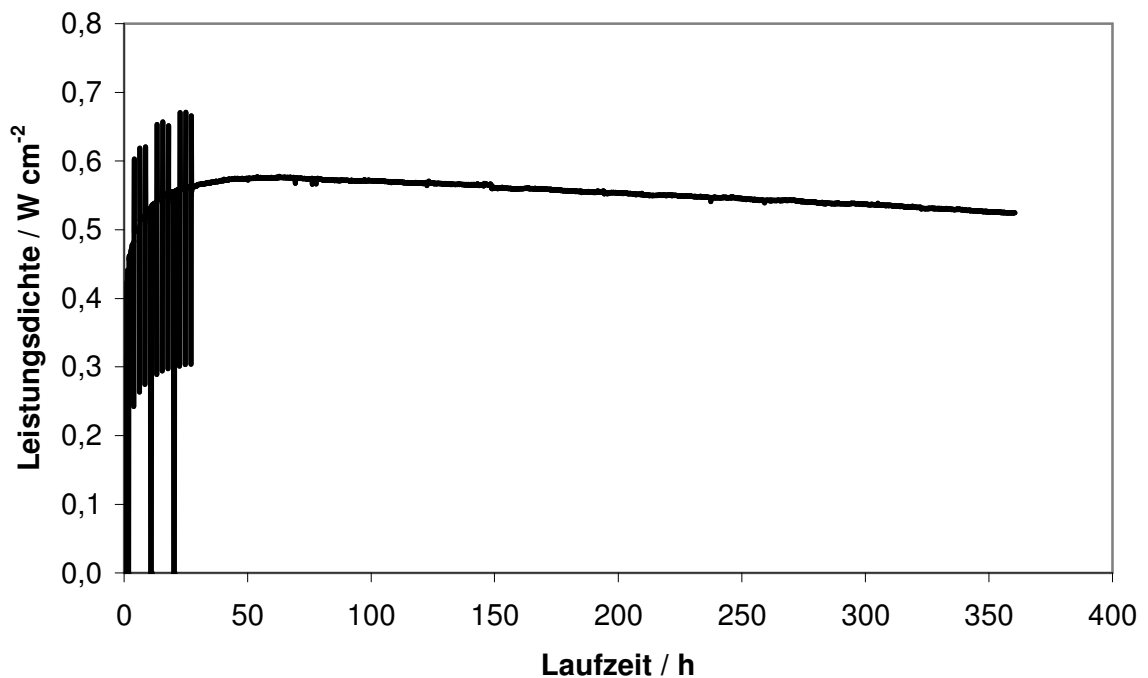


Abbildung 110: Stationärbetrieb einer 406 cm²-Testzelle. Betriebsparameter: Katalysator = PtNiCo-Pt, Temperatur = 160 °C, Stöchiometrie H₂ = 1,5 und Luft = 2,0, Betriebsdruck = 1,5 bar und Zellspannung konstant bei 0,6 V.

4.8.2 Untersuchung einer stationärbetriebenen MEA

Für das Verständnis der Degradation von der Leistungsdichte wird an einer stationär betriebenen 50 cm²-Zelle eine Untersuchung mit TEM und EDX durchgeführt. Die Testzelle ist analog zu der Testzelle aus Abbildung 106 aufgebaut und wird nach einer Betriebsdauer von 2750 h für die Untersuchung verwendet. Auch für diese Testzelle wird der Katalysator PtNiCo-Pt verwendet. Die Untersuchung mit TEM zeigt die Veränderung der Metallpartikel in der MEA. Die EDX-Analyse gibt Aufschlüsse über die Veränderungen der Zusammensetzung von den Metallpartikeln. Cheddie und Munroe^{[83][157]} beschreiben und simulieren ein Zwei-Phasen Modell für die phosphorsaure Brennstoffzelle. Im Vergleich zu Wasser (Sauerstofflöslichkeit: $1,38 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ bei 23 °C), hat die Phosphorsäure eine geringe Sauerstofflöslichkeit ($0,17 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ bei 23 °C und 85,6 Gew.-% Phosphorsäure) und einen niedrigen Diffusionskoeffizienten ($1,97 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ bei 23 °C und 85,6 Gew.-% Phosphorsäure)^{[106]-[108][150]-[152]}. Aufgrund der schlechteren Sauerstofflöslichkeit und des niedrigen Diffusionskoeffizienten bilden sich nach Cheddie und Munroe ein Zwei-Phasen Film aus. In diesem Bereich

nimmt die simulierte Sauerstoffkonzentration über die Wegstrecke von 2 mol l^{-1} auf Null ab (je nach Zellpotential innerhalb von weniger als $2 \text{ }\mu\text{m}$)^[83]. Die Elektroden in der MEA sollten nach der Theorie des Zwei-Phasen Film von Cheddie und Munroe Katalysatorbereiche aufweisen, die durch die Oberflächenreaktionen stärker beansprucht werden als andere. Die MEA in einem Stück zu untersuchen ist aufgrund der Größe von ca. 600 bis 700 μm nicht möglich. Dazu wird die MEA in die Bereiche Anode, Membran und Kathode aufgeteilt. Um die Katalysatorbereiche in der MEA zu finden und zu untersuchen, wird die MEA in einem speziellen Epoxidharz eingebettet, um die sensible Struktur zu fixieren. Die Anode, die PBI-Membran und die Kathode werden separat in Epoxidharz eingebettet und anschließend jeweils eine Probe abgeschnitten. Die GDL der zwei Elektroden werden mit einer Politur weitestgehend entfernt. Alle drei Proben werden über mehrere Stufen poliert. Ein abschließendes Dünnen auf eine Restdicke von 30 bis 70 nm wird mit Hilfe eines Argon-Ionenstrahls vorgenommen.

4.8.2.1 Untersuchung der Kathodenseite

Während der Untersuchung der Kathodenproben zeigen sich einige Auffälligkeiten in der Partikelstruktur. Es gibt Bereiche in denen sich die Metallpartikelgröße sehr stark von der Umgebung unterscheidet. Wie in der Abbildung 111 dargestellt gibt es Bereiche, die eine sehr homogene Verteilung von Metallpartikeln aufweisen. Diese Bereiche können sich über mehrere Mikrometer (μm) erstrecken und sind über die gesamte Elektrodendicke verteilt. In der Dunkelfeld-TEM-Aufnahme ist zu erkennen, dass die Metallpartikel um diese homogenen Bereiche deutlich größer sind. Die obere TEM-Aufnahme aus Abbildung 111 wird mit vier Hellfeld-TEM-Aufnahmen in der Abbildung 112 detaillierter dargestellt. An der Probenstelle gibt es Bereiche an denen die Metallpartikeln ein homogenes Bild bezüglich der Verteilung und Partikelgröße aufweisen. Die Metallpartikel in diesem Bereich weisen Partikelgröße von 2 bis 10 nm auf. Angrenzend gibt es Bereiche in denen die Metallpartikel stark agglomeriert sind. Die agglomerierten Metallpartikel weisen Partikelgrößen von 20 bis 100 nm auf. Die häufigste Partikelgröße aus der Auswertung von den TEM-Aufnahmen liegt im Bereich von 20 bis 30 nm. Eine weitere Auffälligkeit ist das Auffinden von Kohlenstoffträger ohne Metallpartikel (siehe rechte obere und untere Aufnahme aus Abbildung 112). In diesem Fall haben sich die Metalle von der Oberfläche des Kohlenstoffträgers aufgelöst. Zu erkennen sind die ehemaligen Plätze der Metallpartikel auf dem Trägermaterial (siehe rechte untere Aufnahme aus Abbildung 112, die Stelle ist mit einem Kreis markiert).

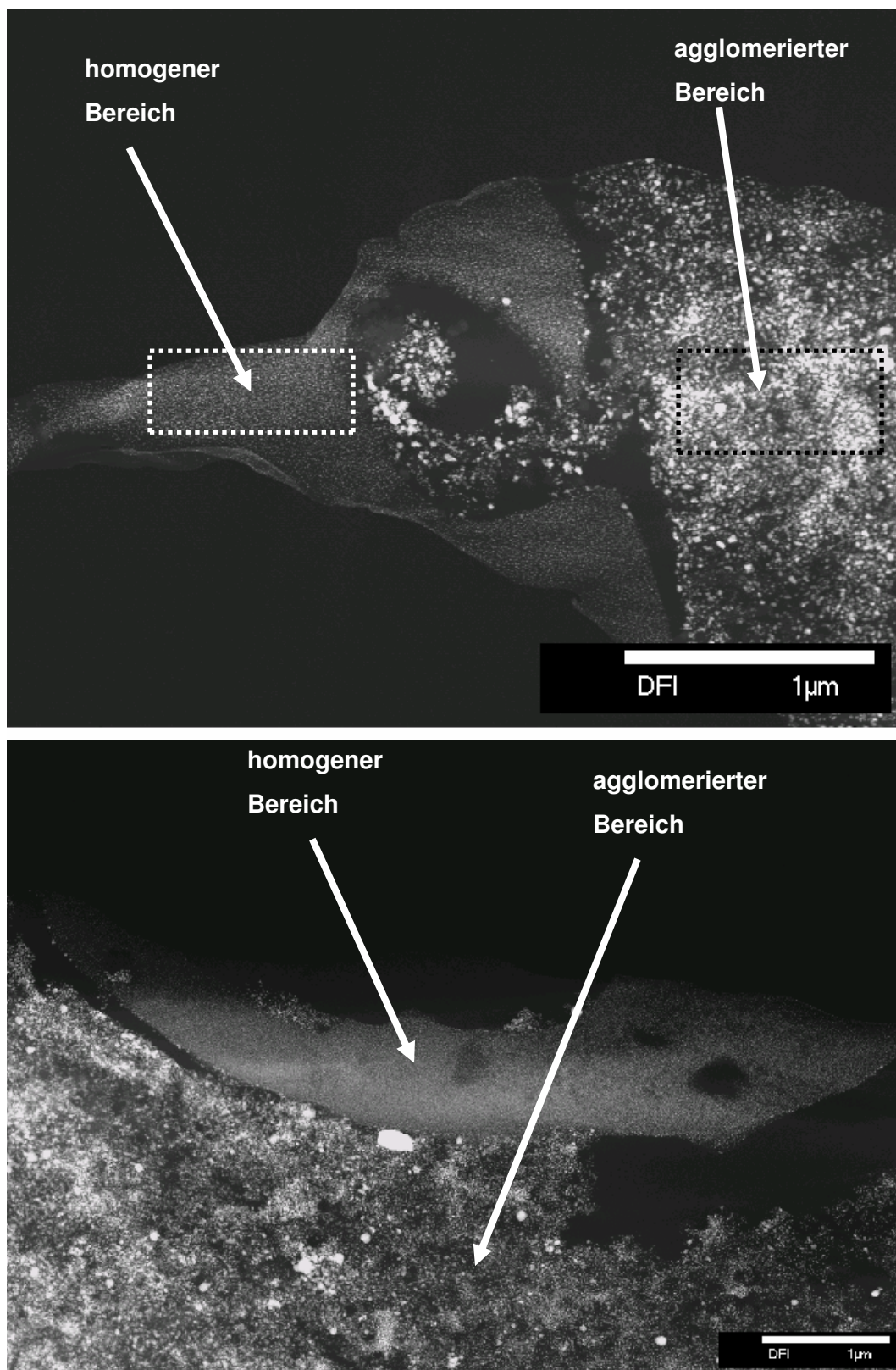


Abbildung 111: Exemplarische Dunkelfeld-TEM-Aufnahmen für die Bereiche der unterschiedlichen Metallpartikeln des Kathodenmaterials.

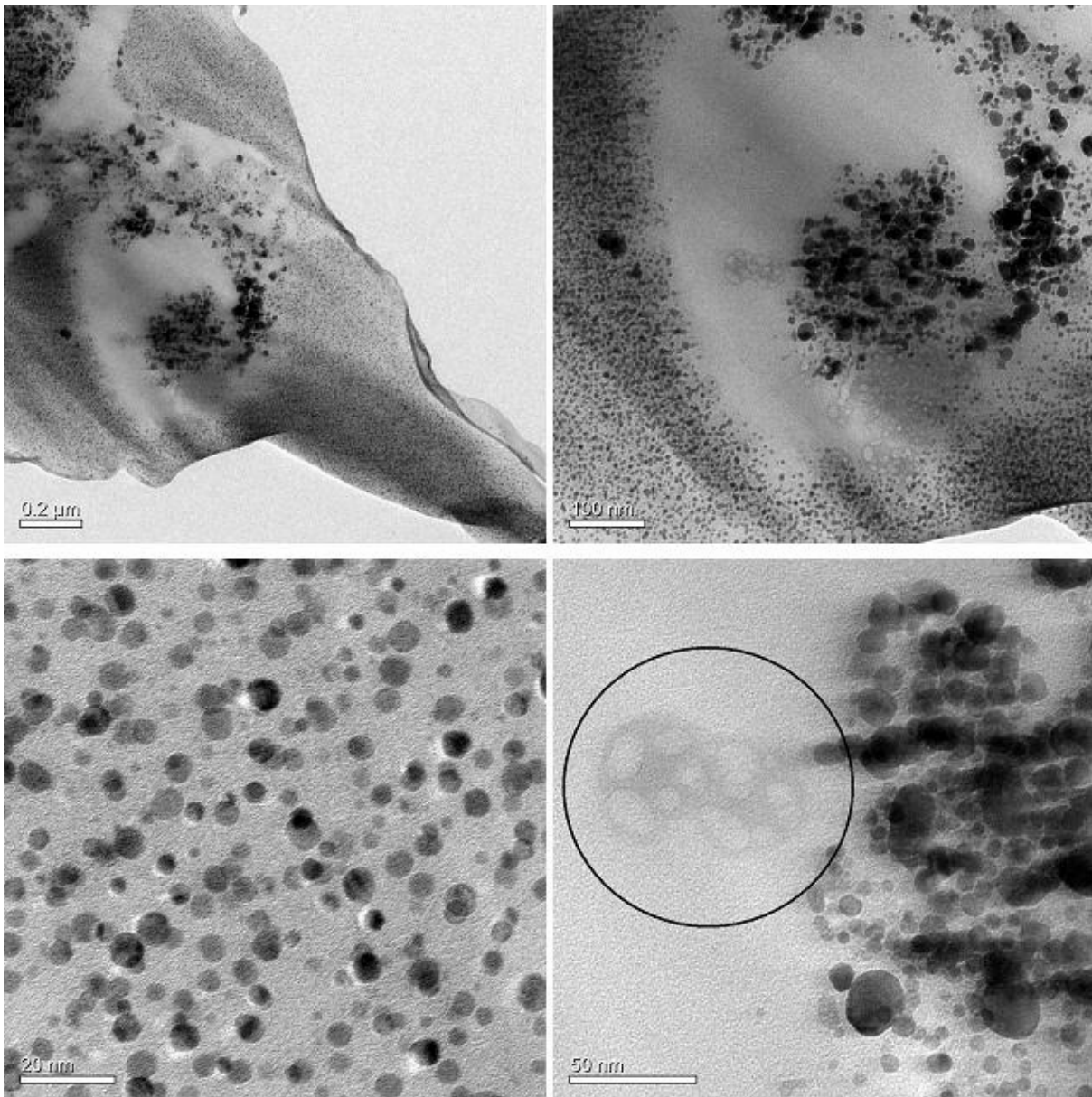


Abbildung 112: Detaillierte Hellfeld-Darstellung der oberen TEM-Aufnahmen aus Abbildung 111 mit unterschiedlichen Maßstäben (links oben 0,2 µm, rechts oben 100 nm, links unten 20 nm und rechts unten 50 nm).

Die Partikel aus der Kathodenprobe werden mit dem unbenutzten Katalysator PtNiCo-Pt als Referenzkatalysator verglichen (siehe Abbildung 113). Auf der linken Seite ist die Kathodenprobe und auf der rechten Seite der Referenzkatalysator. Der Stationärbetrieb wirkt sich auf die Metallpartikel des Katalysators aus. Der Referenzkatalysator zeigt in den TEM-Aufnahmen, bei einer mittleren Partikelgröße von 6 nm, vereinzelt Partikel mit einem Durchmesser von 15 bis 25 nm, diese größeren Partikel weisen eine gewisse statistische Verteilung auf dem Kohlenstoffträger auf (siehe rechte obere Aufnahme der Abbildung 113).

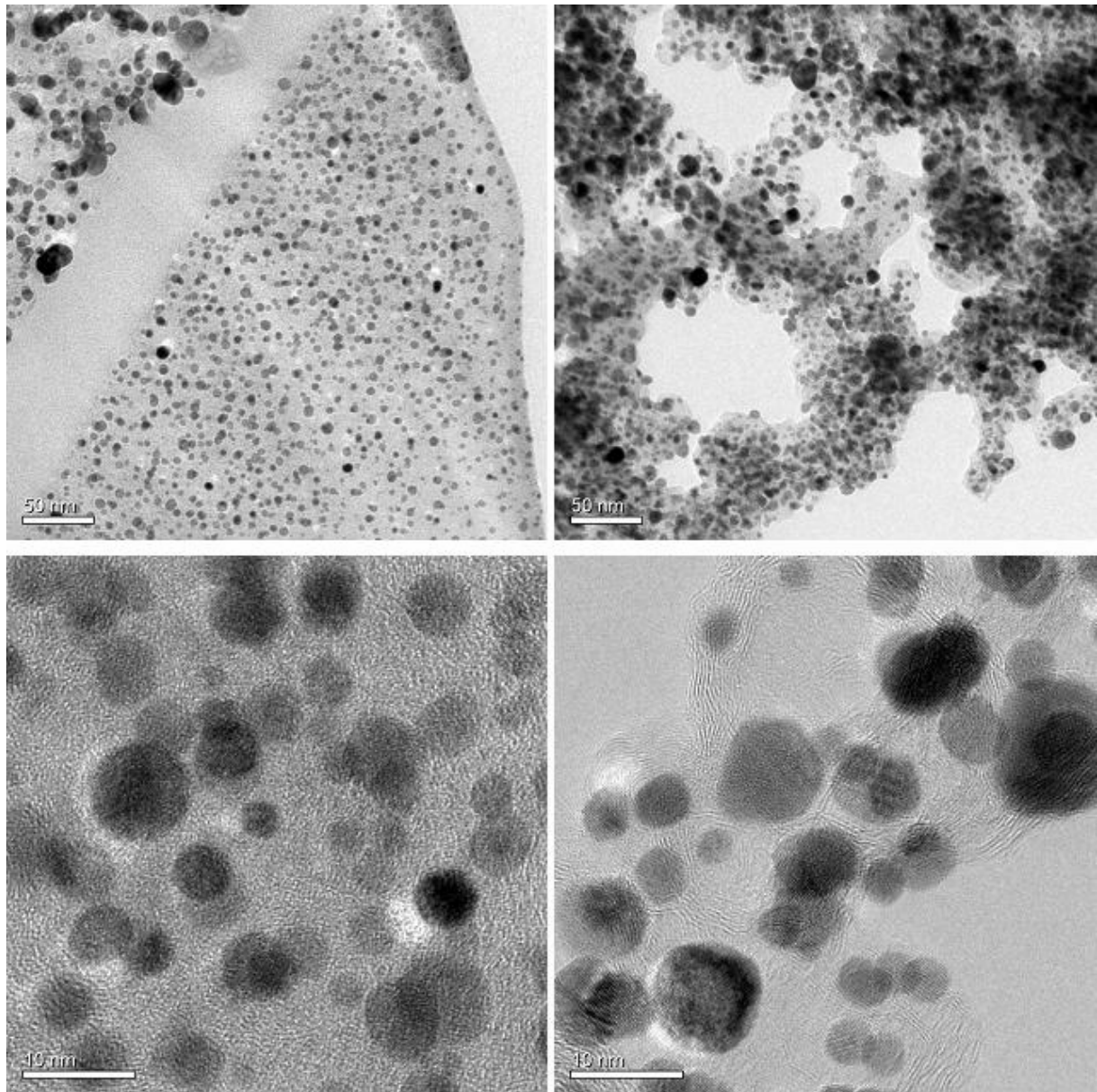


Abbildung 113: Hellfeld-TEM-Aufnahmen: linke Seite Aufnahmen der Kathodenprobe (Maßstab links oben 50 nm und links unten 10 nm), rechte Seite Aufnahme des unbenutzten Katalysators PtNiCo-Pt (Maßstab rechts oben 50 nm und rechts unten 10 nm).

Diese Partikel aus der Abbildung 113 (rechte obere Aufnahme) werden in den Bereichen mit der homogenen Partikelverteilung (z.B. linke obere Aufnahme) nicht beobachtet. Des Weiteren verändert sich auch die Partikelform. Die Partikel aus der Kathodenprobe haben im Vergleich zum Referenzkatalysator rundere Partikelformen. Beim Referenzkatalysator weisen die Partikel > 6 nm eher sechseckige Formen auf. An den agglomerierten und homogenen Bereichen wird eine EDX-Analyse durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 25 aufgeführt.

Tabelle 25: Die Zusammensetzung der Elemente Co, Ni, und Pt in Atomprozenten, ermittelt aus den EDX-Spektren von dem Katalysator PtNiCo-Pt (Kathodenseite).

Spektrum	PtNiCo-Pt		
	Co	Ni	Pt
	Resultate in Atom-%		
homogener Bereich	9,4	9,2	81,4
agglomerierter Bereich	13,5	12,3	74,2
Referenzkatalysator PtNiCo-Pt	13,6	12,6	73,8

Die Partikel in dem homogenen Bereich zeigen eine Abnahme der Nickel und Cobalt Konzentration und eine Anreicherung von Platin. Die Zusammensetzung im agglomerierten Bereich gleicht der Zusammensetzung des Referenzkatalysators. Die Änderung der Partikelform, die homogene Verteilung der Partikel und Partikelgröße, und die Zunahme des Platingehalts deuten daraufhin, dass es sich in den homogenen Bereichen um die reaktiven Zonen der Kathode handelt. Für weitere Diskussionen werden zunächst noch TEM-Aufnahmen der Anode und PBI-Membran diskutiert.

4.8.2.2 Untersuchung der Anodenseite

Analog zu der Kathodenprobe finden sich in der Anodenprobe ebenfalls Bereiche mit einer homogenen Partikelverteilung und solche mit stark agglomerierten Partikeln wieder (siehe Abbildung 114). Die Partikel im homogenen Bereich weisen vergleichbar zur Kathodenprobe Partikelgrößen von 2 bis 10 nm auf. Auch im Bereich der agglomerierten Partikel findet sich Partikelgrößen bis 100 nm und eine Anhäufung der 20 bis 30 nm Partikel wieder (siehe Abbildung 115). Ein Vergleich der TEM-Aufnahmen zeigt, dass sich die Aufnahmen der Kathode mit denen der Anode gleichen. Beide Elektroden weisen gleichermaßen homogene als auch agglomerierte Bereiche auf.

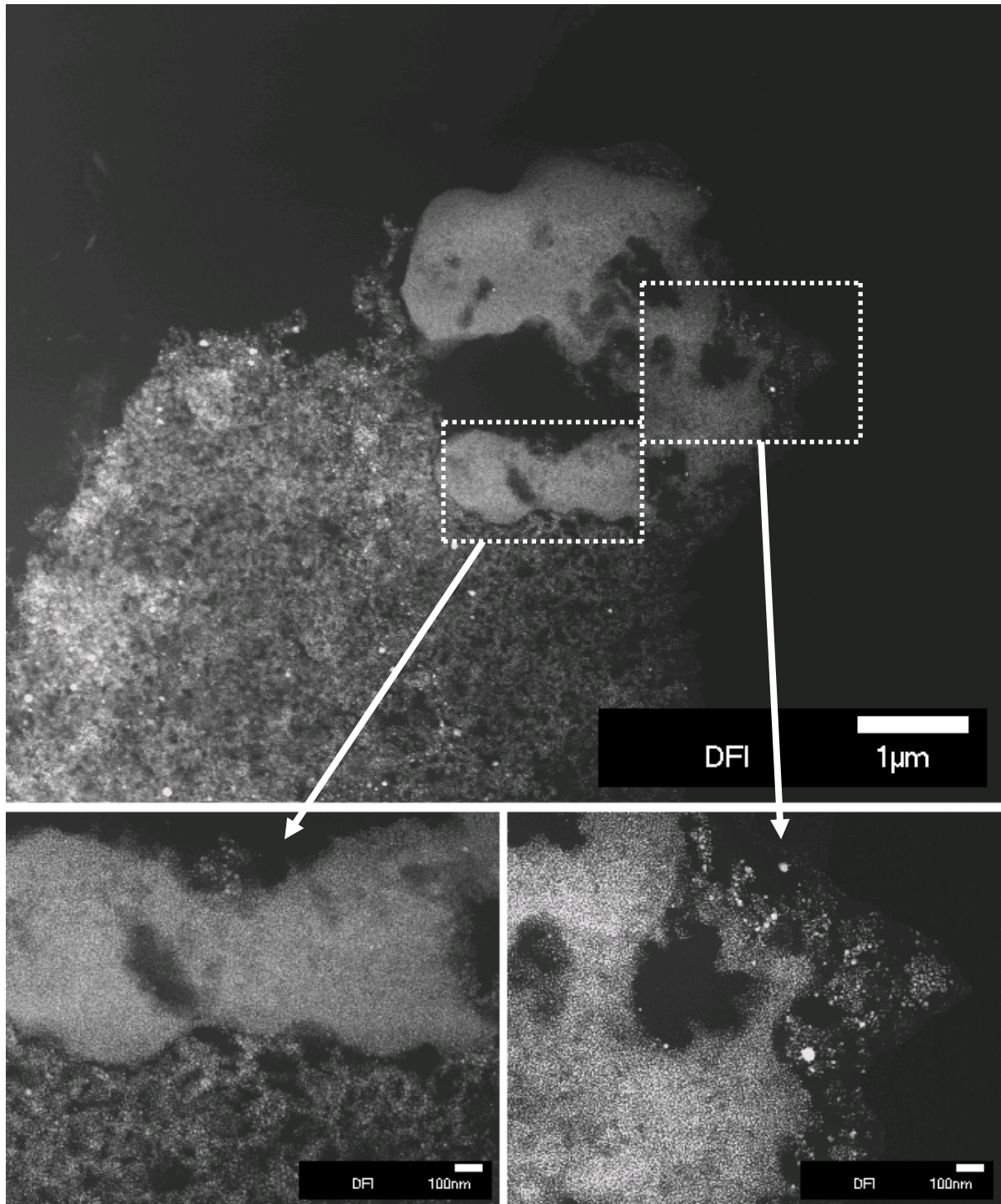


Abbildung 114: Exemplarische Dunkelfeld-TEM-Aufnahmen für die Bereiche der unterschiedlichen Metallpartikeln des Anodenmaterials. Die eingerahmten Bereiche geben detaillierte Darstellungen aus der Übersichtsaufnahme (obere Aufnahme) wieder. Maßstab untere Aufnahmen 100 nm.

In der Abbildung 115 ist für eine detaillierte Darstellung die rechte untere Aufnahme aus Abbildung 114 in vier Hellfeld-TEM-Aufnahmen aufgeteilt. Die Hellfeld-TEM-Aufnahmen sind

mit den Maßstäben 0,2 μm , 100 nm, 50 nm und 20 nm dargestellt. Die Hellfeld-TEM-Aufnahmen sind im Vergleich zu der Dunkelfeld-TEM-Aufnahme um 180 ° gedreht. Wie in der Abbildung 112, zeigen sich auch bei der Anode wieder homogene Bereiche und die agglomerierten Partikeln in den angrenzenden Bereichen. In den Aufnahmen mit dem Maßstab 20 nm für die Anode (Abbildung 115) und die Kathode (Abbildung 112) zeigt die Anodenprobe eine höhere Partikeldichte im Vergleich zu Kathodenprobe. Da beide Proben bei der TEM-Mikroskopie durchstrahlt werden, kann die höhere Partikeldichte der Anodenprobe von der Dicke der Probe resultieren.

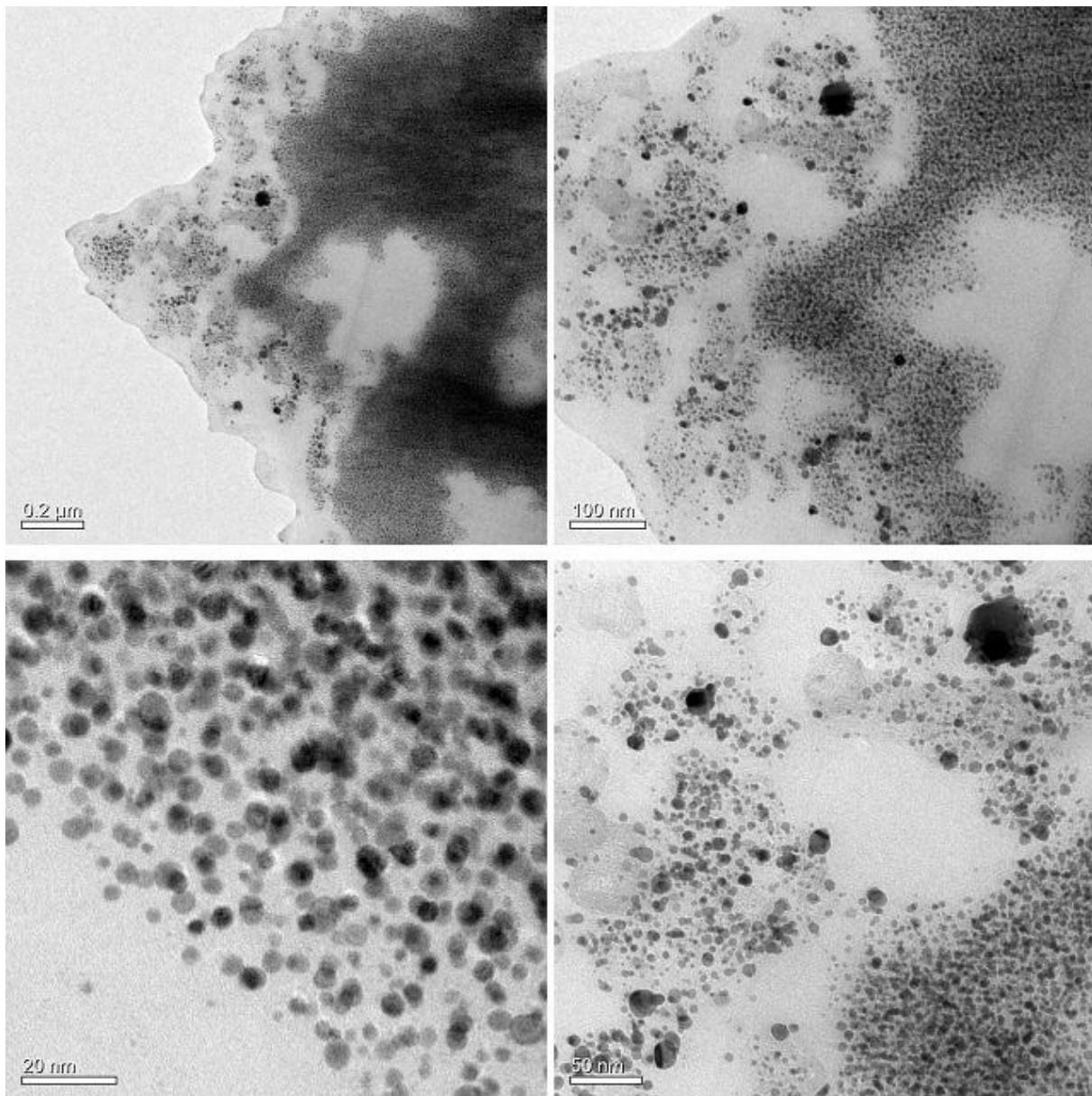


Abbildung 115: Detaillierte Hellfeld-Darstellung der oberen TEM-Aufnahmen aus Abbildung 114 mit unterschiedlichen Maßstäben (links oben 0,2 μm , rechts oben 100 nm, links unten 20 nm und rechts unten 50 nm).

Bei einer großen Restdicke der Probe liegt statistisch mehr Probenmaterial übereinander als bei einer dünnen Probe. Wird das Probenmaterial durchstrahlt ist die Wahrscheinlichkeit größer, dass sich mehr Metallpartikel im Strahlengang befinden. Das Dünnen mit dem Argon-Ionenstrahl ergibt Restdicken von 30 bis 70 nm. Einige Probenbereiche könnten somit etwa die doppelte Schichtdicke aufweisen.

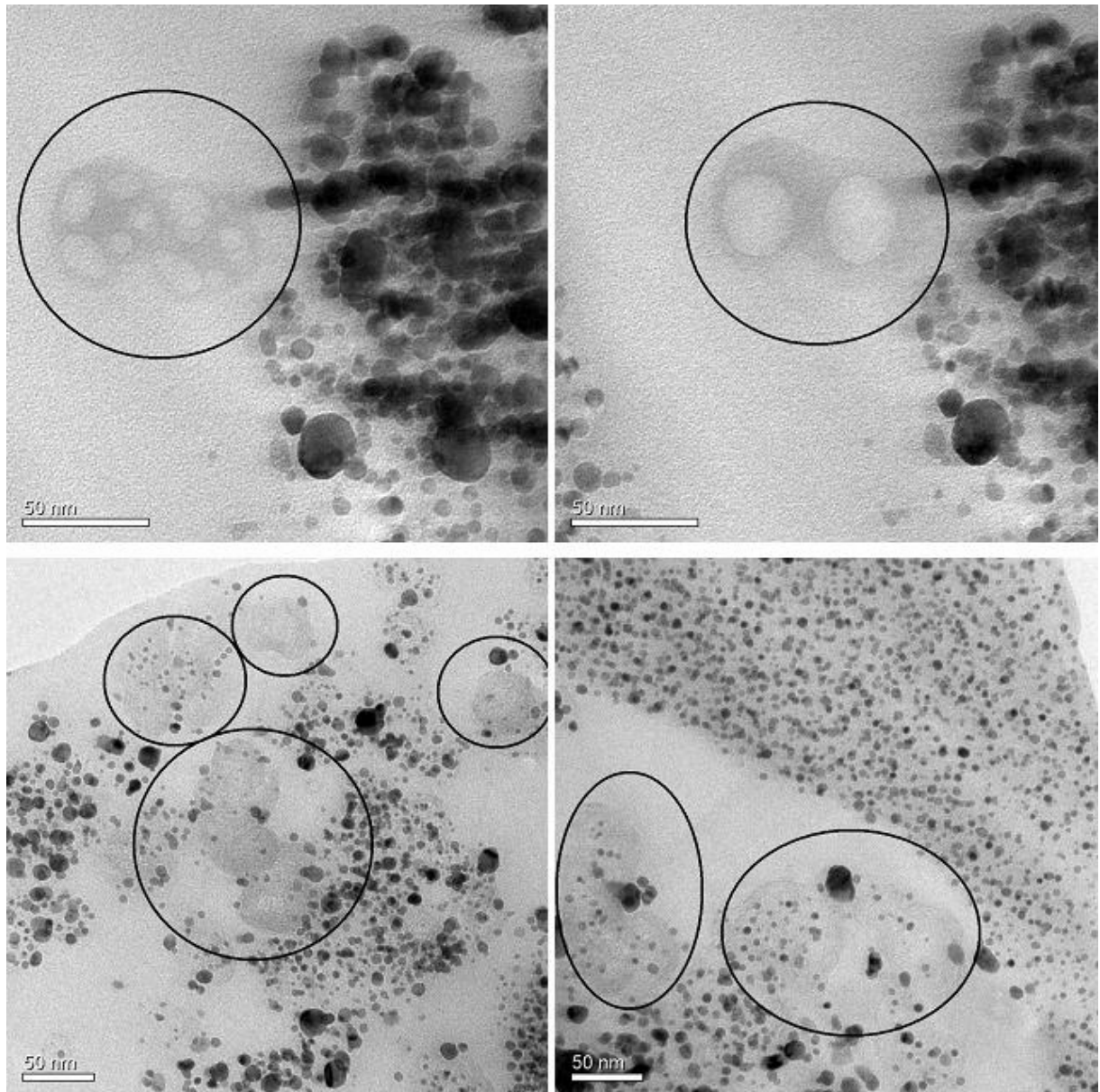


Abbildung 116: Hellfeld-TEM-Aufnahmen der Kathoden- und Anodenprobe (Maßstab 50 nm). Die linke untere Aufnahme stammt von der Anodenprobe und die restlichen Aufnahmen von der Kathodenprobe. Die markierten Bereiche zeigen den Kohlenstoffträger ohne Metallpartikel bzw. mit einer geringen Metallpartikeldichte.

In der Abbildung 116 sind Hellfeld-TEM-Aufnahmen von der Kathode und der Anode dargestellt, die den Kohlenstoffträger ohne bzw. mit sehr wenigen Metallpartikeln zeigen. Die Kohlenstoffpartikel (30 bis 50 nm) im markierten Bereich weisen im Vergleich zum Referenzkatalysator keine bis sehr geringe Metallpartikeldichten auf. In der Abbildung 112 sind TEM-Aufnahmen dargestellt, die Kohlenstoffpartikeln mit Löchern zeigen. Für die Untersuchungen eines löchrigen Kohlenstoffpartikels (rechte untere Aufnahme) wird dieser Bereich mit dem HRTEM höher aufgelöst (engl.: high resolution transmission electron microscopy). Mit dem HRTEM ist es möglich, den turbostratischen Kohlenstoffträger zu untersuchen. Der Kohlenstoffträger weist fehlgeordnete Schichtstrukturen auf, die bei höherer Auflösung sichtbar werden. Die Untersuchung der Probenstelle mit HRTEM veränderte das Kohlenstoffpartikel. In der Abbildung 116 zeigt das linke obere Bild das Kohlenstoffpartikel vor der Hochauflösung und das rechte obere Bild zeigt die Probenstelle nach der Messung. Die zwei großen, ovalen Löcher geben die zwei Messorte der Hochauflösung wieder. Die äußere Grundform bleibt erhalten, jedoch formen sich die einzelnen Löcher zu zwei großen, ovalen Löchern zusammen. Als Referenz werden in den TEM-Aufnahmen weitere Kohlenstoffpartikel untersucht, bei denen die Metallpartikeldichte nur sehr gering oder nicht mehr vorhanden ist. Eine weitere Probenstelle mit löchrigen Kohlenstoffpartikeln kann nicht aufgefunden werden. TEM-Aufnahmen für die Anode (linke untere Aufnahme) und der Kathode (rechte untere Aufnahme) sind in Abbildung 116 dargestellt. Die markierten Bereiche weisen wieder Kohlenstoffpartikel mit geringer oder keiner Metaldichte auf. Diese Probenstellen zeigen, bei gleicher Untersuchungsdauer, vor und nach der Hochauflösung keine Veränderung in ihrer Struktur. Der turbostratische Kohlenstoff ist in der Hochauflösung eindeutig zu erkennen. Die löchrigen Kohlenstoffpartikel konnten nicht ohne Zerstörung untersucht werden. Die Veränderung des Kohlenstoffpartikel deutet eher daraufhin, dass die Proben an der Stelle einfach zu stark ausgedünnt wurde und die geringe Probenmasse durch die Hochauflösung mit zu viel Energie bestrahlt wird (siehe Abbildung 116, rechte obere Aufnahme). Die Größe und Form der Löcher ähneln sich mit der Größe und Form der Metallpartikel und könnten durch die Auflösung der Metallpartikel entstanden sein (siehe Abbildung 116, linke obere Aufnahme). In den TEM-Aufnahmen der stationär betriebenen MEA finden sich immer Kohlenstoffpartikel wieder, bei denen sich die Metallpartikel vom Kohlenstoffträger gelöst haben.

Die homogenen und agglomerierten Bereiche werden mit dem EDX-Detektor auf die Zusammensetzung untersucht. Die Zusammensetzung der Elemente in den Bereichen unterscheiden sich von der Kathodenprobe (siehe Tabelle 26). Die Angaben der Zusammensetzung sind relative Angaben, das heißt sie zeigen nur einen Trend auf und keine Veränderung in der Masse. Ob in einem Partikel 10 Platinatome, 5 Nickelatome und 5 Cobaltatome

vorliegen oder 100 Platinatome, 50 Nickelatome und 50 Cobaltatome macht mathematisch keinen Unterschied, da beide Partikel für Pt:Ni:Co ein Atomverhältnis von 50:25:25 (oder 2:1:1) aufweisen. Würden in einem Bereich die Elemente der Partikel zu gleichen Teilen aufgelöst oder abgeschieden werden, kann dies nicht in den EDX-Spektren erkannt werden. Die Atomverhältnisse bleiben gleich. Es kann auch nicht unterschieden werden ob sich nur Nickel und Cobalt auflösen oder sich zusätzlich zur Auflösung Platin abscheidet. Ein Rechenbeispiel: die Startzusammensetzung beträgt 100 Platinatome, 50 Nickelatome und 50 Cobaltatome. Im ersten Fall lösen sich zwei unedle Metalle für jedes Platin auf. Für 20 abgeschiedene Platinatome ergibt sich dann die Zusammensetzung 120 Platinatome, 30 Nickelatome und 30 Cobaltatome. Das entspricht einem Atomverhältnis von 66,66:16,66:16,66 (4:1:1). Im zweiten Fall kommt es nur zur Auflösung von 25 Nickel- und 25 Cobaltatomen (100 Platinatome, 25 Nickelatome und 25 Cobaltatome). Auch hier ist das Atomverhältnis 66,66:16,66:16,66 (4:1:1). Ein direkter Vergleich der beiden homogenen Bereiche aus Kathode und Anode ist nicht zulässig.

Tabelle 26: Die Zusammensetzung der Elemente Co, Ni, und Pt in Atomprozenten, ermittelt aus den EDX-Spektren von dem Katalysator PtNiCo-Pt (Anodenseite).

Spektrum	PtNiCo-Pt		
	Co	Ni	Pt
	Resultate in Atom-%		
homogener Bereich	6,4	7,3	86,3
	3,7	5,9	90,4
agglomerierter Bereich	15,9	14,7	69,4
Referenzkatalysator PtNiCo-Pt	13,6	12,6	73,8

Um dennoch eine Aussage zu treffen, müssen die jeweiligen agglomerierten Bereiche der Kathode und Anode, und die möglichen Auflösungsmechanismen mit in Betracht gezogen werden. Zuerst wird auf die Auflösungsmechanismen eingegangen. Die Auflösung auf der Kathode geschieht durch die Oxidation von Platin mit den Sauerstoffspezies wie $\bullet\text{OH}$, $\bullet\text{OOH}$ und H_2O_2 . Diese Sauerstoffspezies werden auf der Katalysatoroberfläche bei der Reaktion von Sauerstoff mit den Protonen gebildet und können das Platin auf der Oberfläche zu Pt^{2+} und/oder Pt^{4+} oxidieren^{[159]-[162][164]}. Aus der Literatur und aus eigenen TEM-Untersuchungen am Standardplatinkatalysator Pt geht hervor, dass die größten Veränderungen an der Kathode zu finden sind^{[160][161]}. Auf der Anodenseite ist die Konzentration der Sauerstoffradikale

aufgrund der geringen Sauerstoffkonzentration sehr gering. Der Wasserstoff hat eine höhere Elektronegativität^[109] als Platin und könnte theoretisch mit dem Platin Hydride bilden. Es ist jedoch fraglich, ob diese Platinhydride in einer heißen und stark sauren Umgebung stabil wären. Viel wahrscheinlicher ist die Auflösung des Platins durch die heiße Phosphorsäure^{[164][165]}.

Ein Vergleich der agglomerierten Bereiche von Kathode und Anode zeigt deutlich, dass sich die Zusammensetzung bei der Kathodenprobe im Vergleich zum Referenzkatalysator nicht verändert. Hingegen nimmt der Anteil von Nickel und Cobalt bei der Anodenprobe zu und der Platinanteil ab.

Das lässt darauf schließen, dass sich auf der Kathodenseite durch die Phosphorsäure nicht nur die unedlen Metalle von der Oberfläche auflösen, sondern auch das Platin aufgrund der Bildung der Sauerstoffradikale. Die Auflösung der unedlen Metalle hat die Bildung von Kern-Schalen-Partikeln zur Folge. Auf der Anodenseite sind im homogenen Bereich die Anteile der unedlen Metalle im Vergleich zur Kathodenseite um zwei bis drei Prozent geringer. Hingegen steigen die Anteile der unedlen Metalle im agglomerierten Bereich an und der Platingehalt sinkt. In diesem Fall löst die Phosphorsäure hauptsächlich die unedlen Metalle wie Nickel und Cobalt von der Oberfläche auf. Aufgrund der geringen Sauerstoffradikalkonzentration kommt es nur zu einer geringen Platinauflösung. Auf der Anodenseite liegt das Reduktionsmittel Wasserstoff im Überschuss vor. Der adsorbierte Wasserstoff sollte die aufgelösten Nickel- und Cobalt-Ionen auf der Katalysatoroberfläche wieder reduzieren, dies würde den Anstieg von Nickel und Cobalt erklären. Nimmt der Anteil der unedlen Metalle zu, muss im Verhältnis der Platiningehalt sinken. Auch in diesen homogenen Bereichen bilden sich, wie bei der Kathodenseite, Kern-Schalen-Partikel aus. Zum einen resultiert die Bildung der Kern-Schalen-Partikel aus dem einfachen Auflösen der restlichen unedlen Metalle, die evt. nicht bei der Behandlung mit Hexachloroplatin(IV)säure entfernt wurden. Zum anderen werden die Kern-Schalen-Partikel durch die Phänomene der Fluktuation von der katalytischen Oberfläche^{[141]-[146]} und der Entmischung von der Legierung^{[124]-[131]} gebildet. Die Untersuchungen von Imbihl^{[141][145]} und Zheng et al.^[146] zeigen, dass es durch die Oberflächenreaktionen zu Bewegungen bzw. Fluktuationen auf der Katalysatoroberfläche kommt. Besitzen die Kern-Schalen-Partikel nur eine dünne Platinschale (1 bis 2 Monolagen Platin) würde eine Verschiebung der Platinatome auf der Oberfläche dazu führen, dass die Schalen aufgebrochen werden und so wieder die unedlen Metalle an die Oberfläche geraten. Zusätzlich zu der Oberflächenbewegung wirkt sich auch die Entmischung der Metalllegierung auf die Bildung der Kern-Schalen-Partikel aus. Mit steigender Temperatur (> 400 K) kann es je nach verwendeten Metallen zu starken Entmischungen kommen. Bei einer Nickel-Platin-Legierung reichert sich beispielweise das Platin mit steigender Temperatur an der Oberfläche an^[126]. Eine Le-

gierung von Iridium mit Platin zeigt hingegen bis zur Temperatur von 550 K zunächst eine Anreicherung von Iridium an der Oberfläche^[127]. Die Brennstoffzelle wird bei einer Temperatur von 160 °C (433 K) betrieben. Die Temperatur ist laut Literatur ausreichend hoch für eine Entmischung der Legierung. Aufgrund der Phänomene von der Fluktuation der katalytischen Oberfläche und der Entmischung der Katalysatorlegierung bilden sich über die Laufzeit der Brennstoffzelle Kern-Schalen-Partikel mit steigender Schalendicke aus. Eine dicker werdende Schale schützt den Kern vor weiteren Auflösungen, vor allem auf der Anodenseite. Auf der Kathodenseite schützt eine dicke Schale nur bedingt, da aufgrund der Sauerstoffradikale auch das Platin auflöst wird. Dieses Verhalten erklärt warum die homogenen Bereiche sowohl auf der Kathode wie auch auf der Anode vorzufinden sind.

Wenn Katalysatorbereiche über kurze Diffusionswege verfügen, ist dort der Transport von Produkten und Edukten zu und von der Oberfläche schneller als bei langen Diffusionswegen. In diesen Bereichen sollte der größte Umsatz stattfinden und die Katalysatorbereiche am stärksten beansprucht werden.

Daraus kann gefolgert werden, dass es sich bei den homogenen Bereichen auf der Kathodenseite und der Anodenseite um die reaktiven Zonen des Katalysators handelt. Denn nur bei einer starken Oberflächenbewegung, aufgrund einer besseren Aktivität durch kürzere Diffusionswege, könnten die homogenen Bereiche entstehen.

4.8.2.3 Untersuchung der PBI-Membran

Die in Epoxidharz eingebettete PBI-Membran ist mit einer exemplarischen Hellfeld-TEM-Aufnahme (obere Aufnahme) in der Abbildung 117 dargestellt. Die Aufnahme zeigt die PBI-Membran mit anhaftendem Katalysatormaterial an beiden Seiten. In den Dunkelfeld-TEM-Aufnahmen (untere Aufnahmen) ist zu erkennen, dass die rechte Seite, an der Membrangrenzfläche ein Band aus Metallpartikeln aufweist. Das Band aus Metallpartikeln findet sich jedoch nicht auf der linken Seite wieder. Um diesen Sachverhalt besser untersuchen zu können, werden jeweils vier Hellfeld-TEM-Aufnahmen mit unterschiedlichen Maßstäben für die rechte Seite (Abbildung 118) und für die linke Seite (Abbildung 119) dargestellt.

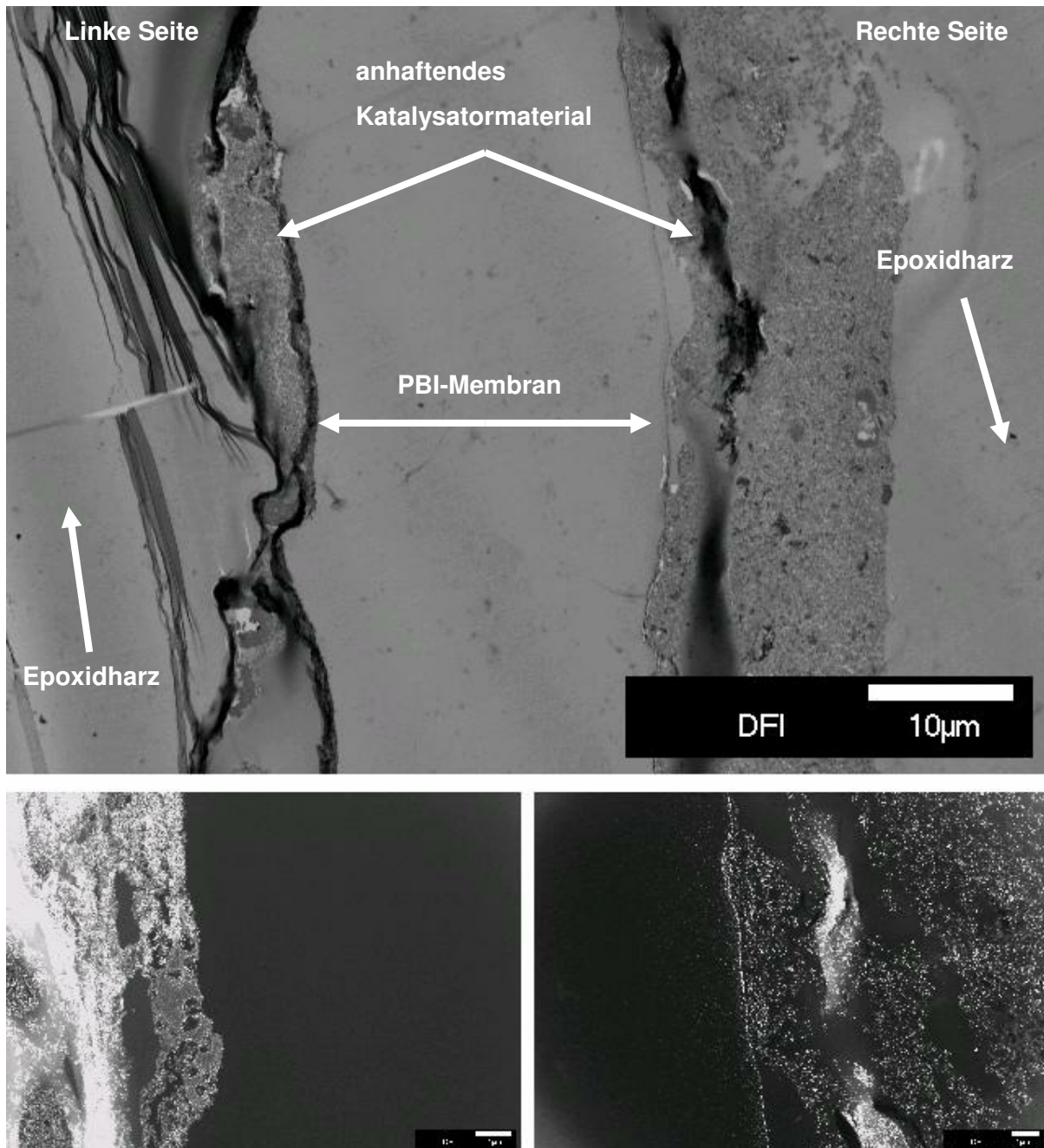


Abbildung 117: Exemplarische Hellfeld-TEM-Aufnahmen der eingebetteten PBI-Membran mit anhaftendem Katalysatormaterial (obere Aufnahme, Maßstab 10 µm). Untere Aufnahmen sind Dunkelfeld-TEM-Aufnahmen des anhaftenden Katalysatormaterials von der linken und rechten Seite (Maßstab 1 µm).

Die detaillierten Hellfeld-TEM-Aufnahmen (siehe Abbildung 118) zeigen, dass sich verstärkt Metallpartikel an der PBI-Membrangrenzfläche befinden. Die Partikelgröße dieser Metallpartikel kann aufgrund hoher Partikeldichte nicht eindeutig bestimmt werden. Das anhaftende Katalysatormaterial weist wieder eine Anhäufung größerer Partikel (20 bis 30 nm) und ver-

stärkt Kohlenstoffpartikel mit einer geringen Metallpartikeldichte auf (siehe rechte untere Aufnahme). In der PBI-Membran finden sich Metallpartikel wieder. Um ausschließen zu können, dass es sich bei den Metallpartikeln um Katalysatormaterial handelt, werden die Partikel mit dem HRTEM untersucht. Wenn es sich um geträgerte Metallpartikel handelt, müsste der turbostratische Kohlenstoff zu erkennen sein. Alle Metallpartikel in der Membran weisen keinen turbostratischen Kohlenstoff auf. Somit kann ein Präparationsfehler ausgeschlossen werden. Diese Metallpartikel haben sich in der PBI-Membran gebildet.

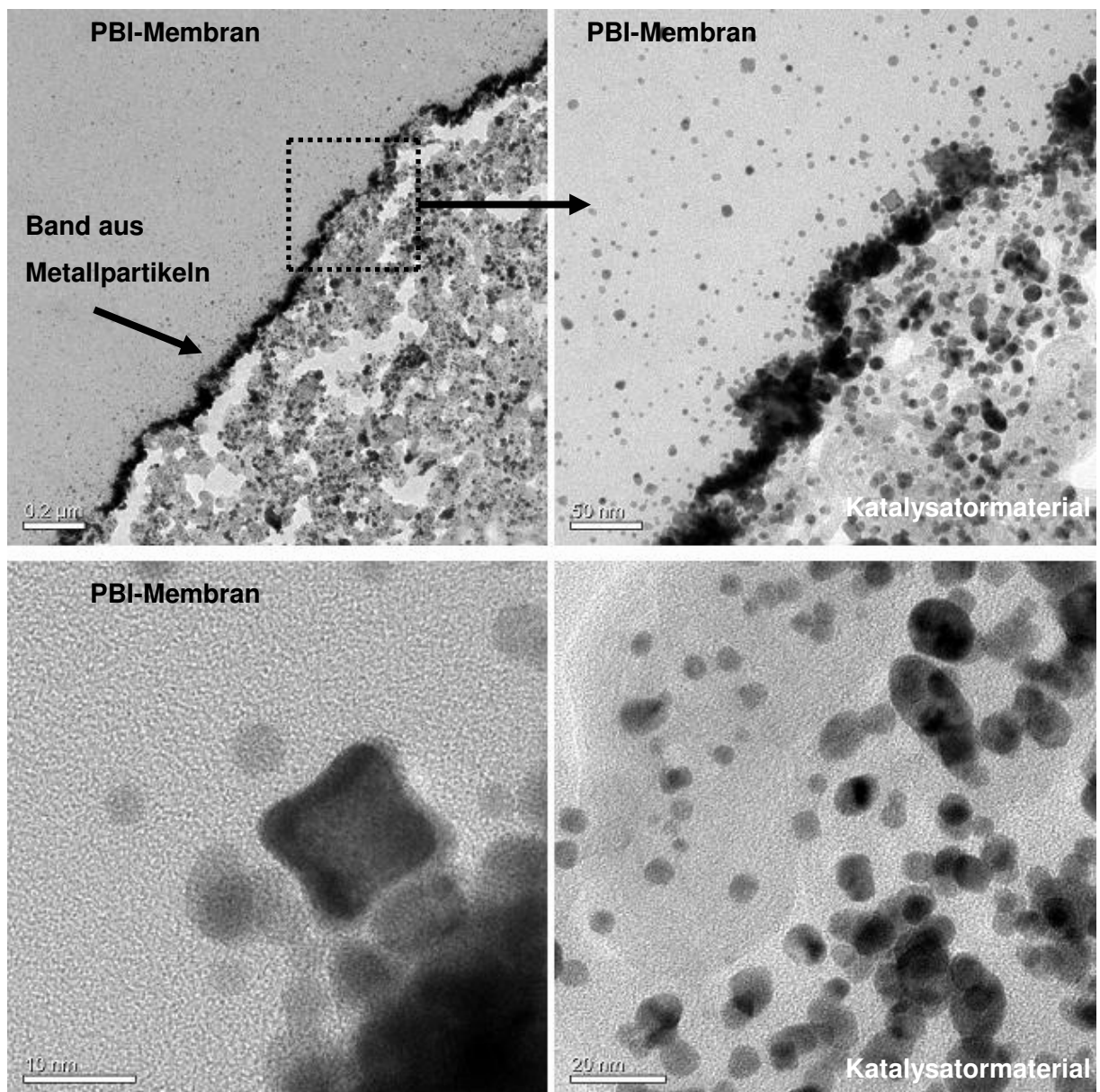


Abbildung 118: Detaillierte Hellfeld-Darstellung des anhaftenden Katalysatormaterials auf der rechten Seite aus Abbildung 117 mit unterschiedlichen Maßstäben (links oben 0,2 µm, rechts oben 100 nm, links unten 10 nm und rechts unten 20 nm).

Einige Partikel in der PBI-Membran weisen im Vergleich zum Referenzkatalysator (unbenutzter PtNiCo-Pt) ungewöhnliche Partikelformen auf (siehe linke untere Aufnahme in Abbildung 118). Diese Partikelform findet sich nur in der PBI-Membran wieder. In der Literatur wurden diese Partikel ebenfalls in der Membran beobachtet^{[161][166]}. Die Partikel in der PBI-Membran weisen zum größten Teil Partikeldurchmesser von 2 bis 10 nm auf.

Als nächstes wird das anhaftende Katalysatormaterial auf der linken Seite genauer untersucht (siehe Abbildung 119).

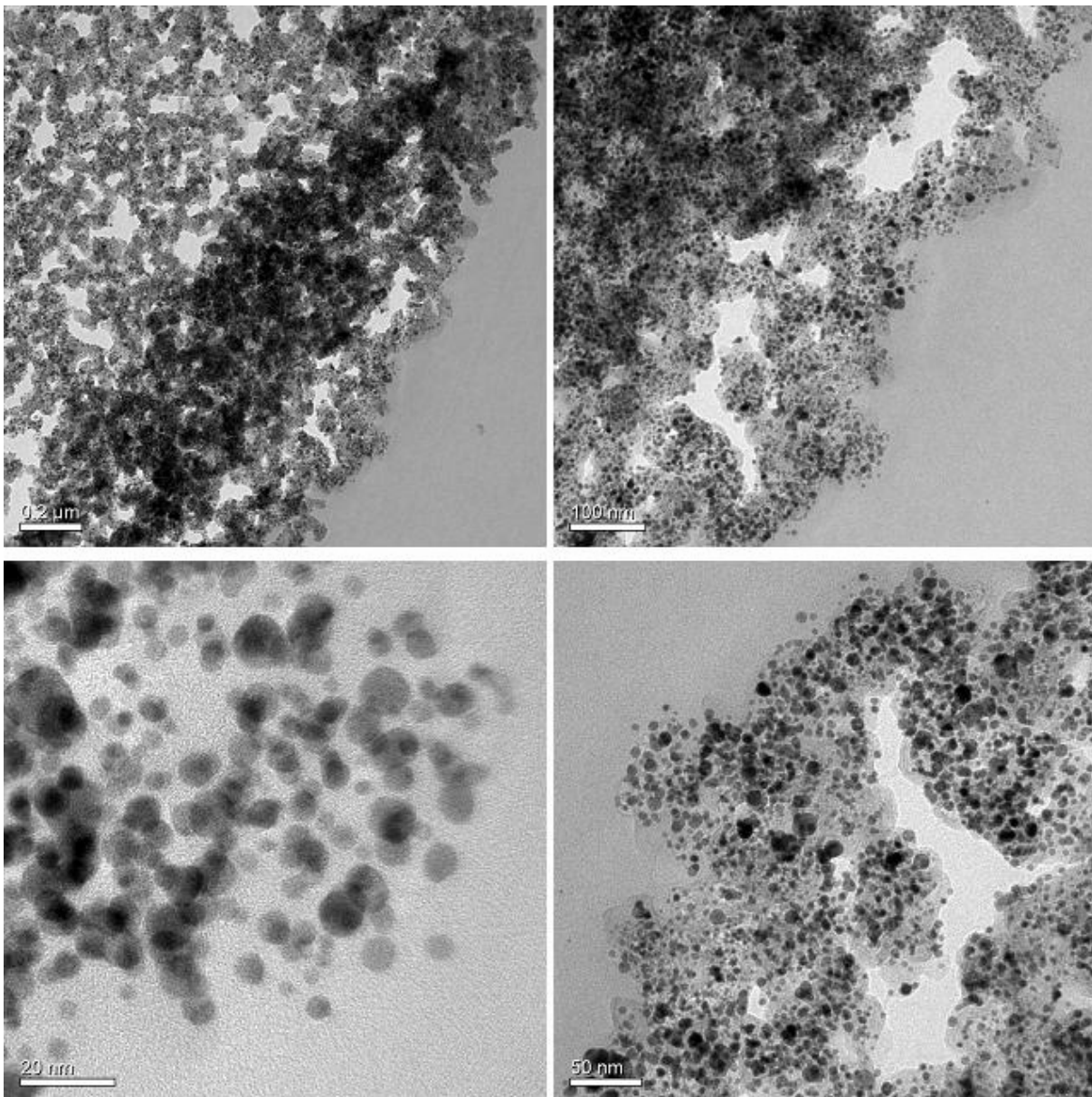


Abbildung 119: Detaillierte Hellfeld-Darstellung des anhaftenden Katalysatormaterials auf der linken Seite aus Abbildung 117 mit unterschiedlichen Maßstäben (links oben 0,2 µm, rechts oben 100 nm, links unten 20 nm und rechts unten 50 nm).

Die Hellfeld-TEM-Aufnahmen zeigen ein ganz anderes Bild, hier ist kein Band aus Metallpartikeln sichtbar. Des Weiteren ist die Anhäufung von Partikeln mit 20 bis 30 nm nicht so stark ausgeprägt wie auf der rechten Seite und die Kohlenstoffpartikeln (Trägermaterial) ohne oder mit nur sehr geringer Metallpartikeldichte sind kaum sichtbar.

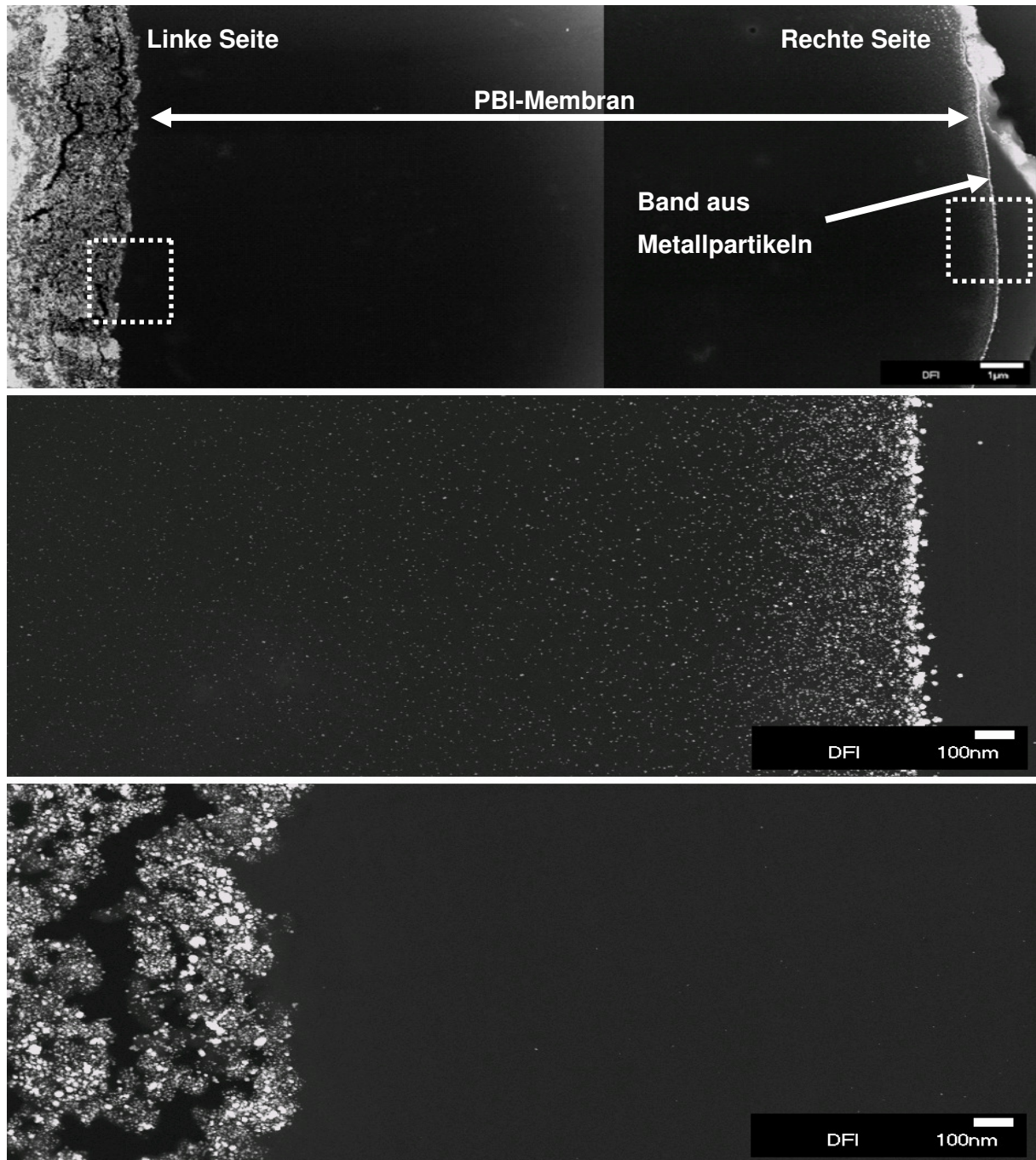


Abbildung 120: Exemplarische Dunkelfeld-TEM-Aufnahmen der eingebetteten PBI-Membran mit anhaftenden Katalysatormaterial (obere Aufnahme Maßstab 1 μm , mittlere und untere Aufnahme Maßstab 100 nm). Obere Aufnahme zeigt die gesamte PBI-Membran, die mittlere Aufnahme die rechte Seite und die untere Aufnahme die linke Seite.

Für eine bessere Übersicht ist in Abbildung 120 die gesamte Membran (obere Aufnahme), die rechte Seite (mittlere Aufnahme) und die linke Seite (untere Aufnahme) dargestellt. Die Übersichtsaufnahme für die gesamte PBI-Membran ist aus mehreren TEM-Aufnahmen zusammengesetzt. Bei der mittleren Aufnahme fehlt das anhaftende Katalysatormaterial. Die Ansammlung der abgeschiedenen Metallpartikel an der PBI-Membrangrenzfläche wird dadurch deutlicher. Die Partikeldichte nimmt in der Richtung von rechts nach links ab. In den Dunkelfeld-TEM-Aufnahmen sind vereinzelt kleine Metallpartikel (2 bis 5 nm) in der Nähe des anhaftenden Katalysatormaterials auf der linken Seite zu erkennen. Die Metallpartikel in der PBI-Membran haben eine Zusammensetzung von 88,29 Atom-% Platin, 7,59 Atom-% Nickel und 4,11 Atom-% Cobalt. Die Metalle Platin, Nickel und Cobalt liegen als Metall-Ionen hauptsächlich in der Oxidationsstufe +2 vor. In der PBI-Membran scheiden sich die gelösten Metalle (Pt^{+2} , Ni^{+2} und Co^{+2}) ab, jedoch wird der größte Teil der gelösten Metall-Ionen an Grenzfläche von der Membran zur Elektrode abgeschieden (rechte Seite). Eine Reduktion der Metall-Ionen könnte durch den Wasserstoff erfolgen, der von der Anodenseite durch die PBI-Membran hin zur Kathodenseite diffundiert.

Aus dem Vergleich der Membranuntersuchung mit den Ergebnissen der Kathoden- und Anodenuntersuchung, geht hervor dass die linke Seite die Anodenseite sein muss. Dies wird durch die Partikeldichte an der Membrangrenzfläche deutlich. Dort gibt es nahezu keine Kohlenstoffpartikel von denen die Metallpartikel aufgelöst sind. Eine weitere Auflösung der Partikel wird durch die Kern-Schalen-Partikel verhindert. Anders verhält es sich bei der Kathode. Aufgrund von Sauerstoffradikalen kommt es zur Auflösung von Platin, was die leeren Kohlenstoffpartikel bzw. die Kohlenstoffpartikel mit sehr geringer Metallpartikeldichte erklärt. Bei der hohen Wasserstoffkonzentration auf der Anodenseite würden sich die Metall-Ionen stärker abscheiden, was eine andere Partikelverteilung in der PBI-Membran aufweisen sollte.

Eine Markierung der MEA für die Anode und Kathode konnte nicht mit Erfolg durchgeführt werden. Die Markierung der eingebetteten MEA wird mehrfach poliert und zusätzlich mit einem Argon-Ionenstrahl ausgedünnt. Diese Prozeduren machen eine dauerhafte Markierung unmöglich.

Nach der These sollten jedoch die Metallpartikel auf der Anode aufgrund der Kern-Schalen-Partikel auch nach mehreren 1000 Betriebsstunden weder eine starke Auflösungserscheinung noch eine hohe Degradation der Leistungsdichte aufweisen. Bei einem Wechsel der Reaktionsgase wird die Anode zur Kathode. So sollte theoretisch eine ähnliche Leistung wie zu Beginn des stationären Betriebs erreicht werden. Bei der 50 cm^2 -Zelle in der Abbildung 106 werden daher nach 5251 h die Reaktionsgase getauscht. Zu Beginn des stationären Betriebs hat die Testzelle ein Zellpotential von 0,723 V und nach 5251 h nur noch 0,68 V. Nach dem Wechsel der Reaktionsgase weist die Testzelle jedoch ein Zellpotential von

0,719 V auf. Dies ist ein Beweis, dass sich die Metallpartikel (Kern-Schale-Partikel) auf der Anodenseite selbst nach einem 5251 h Betrieb nicht im größeren Ausmaß auflösen. Das Kontrollexperiment untermauert die These, dass die Anode auf der linken Seite liegt.

Ein weiteres Kontrollexperiment für die Zuordnung der Elektroden Seiten, wäre die Verwendung einer stationär betriebenen MEA mit unterschiedlichen Katalysatoren (asymmetrische MEA). Dazu würden sich z.B. die Katalysatoren PtRu 3:1 und PtNiCo-Pt eignen. Auf welcher Seite die jeweiligen Katalysatoren sind, würde keine große Rolle spielen. Wichtig hierbei ist die Zusammensetzung der gebildeten Metallpartikel in der PBI-Membran. Entweder besitzen die Metallpartikel in der PBI-Membran zusätzlich zum Platin entweder das Übergangsmetall Ruthenium oder die Übergangsmetalle Nickel und Cobalt. Dieses Kontrollexperiment konnte aus zeitlichen Gründen nicht mehr durchgeführt werden. Der zeitliche Aufwand für das Experiment inkl. TEM-Untersuchung und der Auswertung würde ca. 14 bis 15 Wochen (3,5 Monate) betragen.

Für die statistische und reproduzierbare Untersuchung, sowie eine ausführliche Auswertung der Phänomene in den Bereichen Anode, PBI-Membran und Kathode von der MEA, wurden insgesamt 574 TEM-Aufnahmen ausgewertet.

Zu Ergänzung zeigt die Abbildung 121 eine Dunkelfeld-TEM-Aufnahme der Metallpartikel von der PBI-Membran und vom Katalysatormaterial. Das Band der abgeschiedenen Metallpartikel befindet sich etwa in der Mitte der Aufnahme. Links bei der Aufnahme ist die PBI-Membran und rechts davon ist das anhaftende Katalysatormaterial. Die Dunkelfeld-TEM-Aufnahme zeigt die neuen Partikelformen deutlicher als die Hellfeld-TEM-Aufnahme. Im Gegensatz zur rechten Seite weist nur die Membranseite sternförmige Partikel auf.

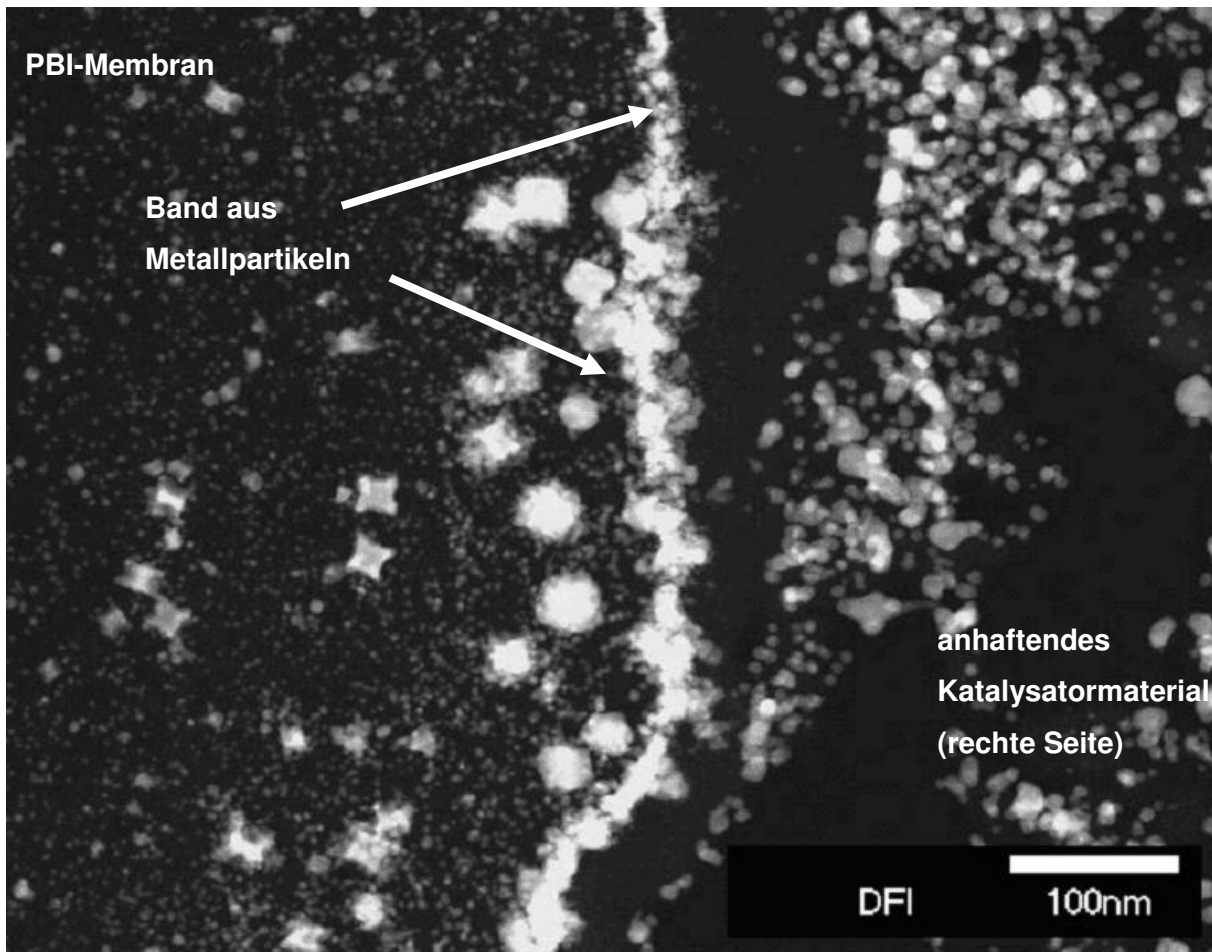


Abbildung 121: Dunkelfeld-TEM-Aufnahme des Bands aus Metallpartikeln (etwa in der Mitte), linker Bereich PBI-Membran, rechter Bereich anhaftendes Katalysatormaterial der rechten Seite.

Für die qualitativen Bewertungen der Trends und Phänomene werden für diese Arbeit insgesamt 1361 TEM-Aufnahmen ausgewertet.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Der Fokus der vorliegenden Arbeit liegt auf der Steigerung der Leistungsdichte der HT-PEM-Brennstoffzelle. Nur wenn die HT-PEM-Brennstoffzelle eine ähnliche Leistungsdichte wie die NT-Brennstoffzelle aufweist, kann die HT-PEM-Technologie konkurrenzfähig werden. Die Volkswagen-HT-PEM-Brennstoffzellen zeigen mit dem Standardkatalysator Platin Leistungsdichten von bis zu $0,5 \text{ W cm}^{-2}$ auf, was gegenüber der phosphorsauren Brennstoffzelle (PAFC) einer Leistungssteigerung um das etwa 2,5fache entspricht. Trotz der enormen Leistungssteigerung wird der Stand der Technik der NT-Brennstoffzelle mit einer Leistungsdichte von $0,9$ bis $1,0 \text{ W cm}^{-2}$ nicht erreicht.

Die Literaturrecherche zeigte, dass Übergangsmetalle als Zusatz in einem Platinkatalysator die Leistung und die Stabilität des Katalysators beeinflussen. Die Schwierigkeit besteht darin, dass der größte Teil an Ergebnissen und Theorien aus der Literatur entweder von dem NT-PEM-System mit reinem Wasser oder vom PAFC-System (Elektroden vollständig in Phosphorsäure getaucht) stammen und somit nicht immer direkt auf das HT-PEM-System übertragen werden können. Die HT-PEM-Brennstoffzelle ist ein Hybridsystem aus einer NT-PEM-Brennstoffzelle (gleicher MEA-Aufbau) und der phosphorsauren Brennstoffzelle (Elektroden sind mit der Phosphorsäure nur benetzt).

Es stechen drei grundlegende Faktoren hervor, auf die für die Diskussionen und Auswertungen der Ergebnisse eingegangen wird. Der erste Faktor ist der Einfluss auf die Aktivität durch die Änderung der Leerstellen im d-Orbitalband des Platins (Kapitel 2.3.4). Als Zweites eine Verschiebung des Sauerstoffreduktionspotentials zu höheren Potentialen (Kapitel 4.4.2) und drittens die Oberflächenstruktur (Kapitel 4.5) bzw. Oberflächenzusammensetzung der Metallpartikel (Kapitel 4.4.2).

Des Weiteren zeigt die Literaturrecherche eine größere Auswahl von Übergangsmetallen auf, die als Zusatz zum reinen Platinkatalysator eine Leistungssteigerung bewirken. Um sich auf einige Übergangsmetalle zu beschränken, werden Kriterien für eine Auswahl aufgestellt (siehe Kapitel 4.4.1). Als erstes Kriterium wird die Aktivität des Katalysators herangezogen. Die Legierungskatalysatoren müssen im Vergleich zum reinen Platinkatalysator eine höhere Aktivität aufzuweisen. Des Weiteren ist eine gute chemische Widerstandsfähigkeit gegen Säuren wichtig. Als zusätzliches Kriterium wird auf die Umweltverträglichkeit der Übergangsmetalle geachtet. Beim ersten Kriterium kommt es darauf an, dass die Reaktanten Wasserstoff und die Sauerstoffspezies optimal und weder zu stark noch zu schwach auf der Katalysatoroberfläche adsorbieren (Brønsted–Evans–Polanyi-Beziehung in Abbildung 51). Adsorbiert zum Beispiel der Sauerstoff zu stark auf der Oberfläche, kann dieser mit dem Me-

tall zu einem Metalloxid reagieren und es folgt ein Verlust von reaktiver Fläche. Aus dem Vergleich der Aktivitäten und den Chemisorptionsenergien der Brønsted–Evans–Polanyi–Beziehung fällt die engere Auswahl auf die Übergangsmetalle Nickel, Cobalt und Eisen. Gegenüber dem Eisen zeigen die Übergangsmetalle Nickel und Cobalt die höhere chemische Widerstandsfähigkeit gegen nicht oxidierende Säure wie Phosphorsäure. Aus diesem Grund fällt die Auswahl auf die Übergangsmetalle Nickel und Cobalt.

Beide Metalle sind in ionischer Form zwar relativ giftig, jedoch minimiert die schlechte Löslichkeit (Löslichkeitsprodukte von Nickelposphat ($\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$: $4,73 \times 10^{-32} \text{ mol}^5 \text{ l}^{-5}$ und Cobaltphosphat ($\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$: $2,05 \times 10^{-35} \text{ mol}^5 \text{ l}^{-5}$) der Metallphosphate in Wasser die Giftigkeit (Kapitel 4.4.1). Eine potentielle Gefahr für die Umwelt bleibt jedoch bestehen und daher wird mit zwei Ansätzen versucht die Umweltverträglichkeit des Katalysators zu verbessern. Zum einen wird eine parallele Untersuchung mit Legierungskatalysatoren wie Platin-Iridium, Platin-Ruthenium und Platin-Iridium-Ruthenium (Kapitel 4.4.1 und 4.4.2) durchgeführt. Hierbei werden die giftigen Metalle Nickel und Cobalt gegen die ungiftigeren Metallen Ruthenium und Iridium ersetzt. Zum anderen wird vor dem Einsatz in der Brennstoffzelle durch eine Behandlung der Katalysatoroberfläche, die zu einer Ausbildung von Kern-Schalen-Partikeln führt (Kapitel 4.5), ein großer Anteil von Nickel und Cobalt aus den oberen Monolagen heraus gelöst. Das Nickel und Cobalt in dem Kern wird weitestgehend von der angereicherten Schale mit Platin vor weiterer Auflösung geschützt.

Für die Bewertung der Katalysatoren ist es wichtig, Elektroden mit einer hohen reproduzierbaren Leistungsdichte herzustellen. Dazu wird zunächst auf die verschiedenen Herstellungsverfahren für die Elektrodenfertigung eingegangen. Es werden die Ziehrakel-, CCM-, Siebdruck- und Sprühverfahren untersucht (Kapitel 4.1). Die Reproduzierbarkeit (relative Abweichung) der Leistungsdichte ist die entscheidende Größe. Der Vergleich der Herstellungsverfahren zeigt, dass das Ziehrakelverfahren mit einer relativen Abweichung von $5,9 \pm 0,7 \%$ die beste Reproduzierbarkeit der vier Verfahren aufweist. Zusätzlich zur Reproduzierbarkeit der Leistungsdichten wird die Tauglichkeit für eine mögliche Massenproduktion untersucht. Die Tauglichkeit des Ziehrakelverfahrens wird mit Hilfe einer Laborbeschichtungsanlage überprüft (Abbildung 41). Die hergestellten Elektroden aus der Laborbeschichtungsanlage zeigen die gleiche Reproduzierbarkeit wie die händisch hergestellten Elektroden aus Tabelle 10.

Die Elektroden für die Bewertung der Legierungskatalysatoren werden ausschließlich mit dem Ziehrakelverfahren hergestellt. Die Legierungskatalysatoren mit Nickel und/oder Cobalt zeigen von den 11 Katalysatoren die höchsten Leistungsdichten (Kapitel 4.4.2). Die Katalysatoren PtCo 3:1, PtNiCo 3:1:1 und PtNiCo 3:0,5:0,5 weisen mit der Leistungsdichte von

0,71 W cm⁻² gegenüber dem Standardkatalysator eine Leistungssteigerung von 34 % auf. Die Einflüsse der Übergangsmetalle auf das Sauerstoffreduktionspotential sind in den Strom-Spannungs-Kennlinien deutlich sichtbar (Abbildung 58) und geben den Trend aus der Literatur für die Verschiebung des Sauerstoffreduktionspotentials wieder (Abbildung 59). Legierungskatalysatoren mit einem Anteil vom Iridium zeigen in Punkto relative Abweichung und Langzeitstabilität im Vergleich zu den restlichen Katalysatoren ein abweichendes Verhalten. Die Legierungskatalysatoren mit Iridium weisen die geringsten relativen Abweichungen (Tabelle 12) und Degradationen von der Leistungsdichte auf (Abbildung 64, Abbildung 65 und Abbildung 85). Mit Hilfe von TEM-Analysen und der Röntgendiffraktometrie XRD werden Partikelgrößen und Partikelverteilung der verschiedenen Katalysatoren untersucht (Seiten 113 bis 122). Die Kompression der Platinabstände durch den Einfluss der Übergangsmetalle auf die Leerstellen des 5d-Orbitalbandes zeigt sich in den XRD-Messungen mit der Abnahme der Gitterkonstanten vom Kristallgitter. Die ermittelten Partikelgrößen aus der TEM- und XRD-Auswertung geben keine Aufschlüsse über die Abhängigkeit der Leistungsdichte von der Partikelgröße (Abbildung 78), wobei anzumerken ist, dass alle Katalysatoren im nm-Maßstab vorliegen.

Der Effekt der Abstoßungen zwischen den Sauerstoffspezies (O_{ads}^{-II} und OH_{ads}^{-I} und/oder OH_{ads}^{-I} und OH_{ads}^{-I}) zeigt bei den NT-Brennstoffzellen einen großen Einfluss auf die Leistungsdichte (Abbildung 53 und Abbildung 54). Dabei spielt der OH-Bedeckungsgrad eine große Rolle. Für die Untersuchung des Sachverhalts wird die Katalysatoroberfläche des leistungsstärksten Katalysators PtNiCo 3:0,5:0,5 mit Salzen und Säuren von Metallen wie Ruthenium, Iridium, Gold und Platin behandelt, um auf der Oberfläche die unedlen Metalle (Nickel und Cobalt) gegen andere edlere Metalle auszutauschen (Kapitel 4.5). Die Leistungsdichte des behandelten Basiskatalysators PtNiCo 3:0,5:0,5 verändert sich abhängig vom eingesetzten Edelmetall (Abbildung 79). Die Behandlung mit Ruthenium und Iridium zeigt eine Abnahme der Leistungsdichte von 0,71 W cm⁻² auf 0,64 W cm⁻². Hingegen weist die Behandlung mit Gold und Salpetersäure keine nennenswerte Veränderung in der Leistungsdichte auf. Eine Leistungssteigerung von 0,71 W cm⁻² auf 0,82 W cm⁻² (Steigerung zum Katalysator Pt um 55 %) zeigt sich nach der Behandlung mit Platin (Hexachloroplatin(IV)säure).

Einige 10 cm²-Zellen mit dem Katalysator PtNiCo-Pt weisen bei einer Zellspannung von 0,6 V maximale Leistungsdichten bis zu 0,9 W cm⁻² und bei 0,5 V bis 1,19 W cm⁻² auf (Abbildung 82). Die beste Leistungsdichte einer 406 cm²-Zelle liegt bei 0,6 W cm⁻² (0,6 V). Es wurden aus der Literatur noch keine vergleichbaren Leistungsdichten für eine HT-PEM-

Brennstoffzelle mit den Reaktionsgasen Wasserstoff und Luft gefunden. Damit sind die erreichten Leistungsdichten von $0,9 \text{ W cm}^{-2}$ (bei 0,6 V) und $1,19 \text{ W cm}^{-2}$ (bei 0,5 V) für Laborzellen ($< 50 \text{ cm}^2$) und $0,6 \text{ W cm}^{-2}$ (0,6 V) für automotive Zellen ($> 400 \text{ cm}^2$, D4: 406 cm^2) weltweit die höchsten Leistungsdichten für eine HT-PEM-Brennstoffzelle.

Die stabilisierende Wirkung des Iridiums auf den Katalysator, wird auch nach der Behandlung der Katalysatoroberfläche mit Iridium beobachtet (Abbildung 85).

Welche Elektroden­seite (Anode oder Kathode) maßgeblich für die Leistung einer HT-PEM-Brennstoffzelle verantwortlich ist, wird anhand der asymmetrisch aufgebauten Testzellen untersucht (Kapitel 4.6). Bei den asymmetrisch aufgebauten Testzellen werden für die Elektroden­seiten unterschiedliche Katalysatoren verwendet. Aus der Auswertung der Impedanzspektren mit den zugehörigen Leistungsdichten der Katalysatoren ist kein nennenswerter Einfluss der Anodenseite der Leistung der Brennstoffzelle zu beobachten. Weder der leistungsschwächste (PtIr) noch der leistungsstärkste (PtNiCo-Pt) Katalysator weist eine Beeinflussung der Leistung auf (Tabelle 20). Nach dem Tauschen der Reaktionsgase tritt teilweise eine Zunahme der Leistungsdichte auf. Beim Standardkatalysator Pt ist dieser Effekt am stärksten ausgeprägt. Jedes Mal wenn der Standardkatalysator zuerst auf der Anodenseite und nach dem Tauschen auf der Kathodenseite vorliegt, ist die Leistungsdichte höher als die durchschnittliche Leistungsdichte des Standardkatalysators (Tabelle 21).

Des Weiteren tritt bei einigen Testzellen nach einem Temperaturzyklus eine Abnahme der Leistungsdichte auf (Kapitel 4.7). Die Abnahme kommt von einem Oberflächeneffekt, der durch die verbrückt adsorbierten Dihydrogenphosphat-Ionen ($\text{H}_2\text{PO}_4^-_{\text{ads}}$) verursacht wird. Liegen die verbrückt adsorbierten Dihydrogenphosphat-Ionen optimal verteilt auf der Oberfläche vor, kommt es infolge einer Beeinflussung durch Wasser (Kapitel 4.7.4) und/oder Temperatur (Kapitel 4.7.2) zu einer Unordnung der Dihydrogenphosphat-Ionen auf der Oberfläche. Dies hat eine Abnahme der Leistungsdichte zur Folge. Die Unordnung auf der Oberfläche ist reversibel und kann durch Anlegen einer hohen Zellspannung (die Reinigungsspannung $> 0,85 \text{ V}$ wird für einige Sekunden ($> 5 \text{ s}$) gehalten, Kapitel 4.7.3) rückgängig gemacht werden. Dabei durchlaufen die Dihydrogenphosphat-Ionen den Übergang von der Brückenbindung über eine endständige Bindung zurück zur Brückenbindung (Abbildung 101) und die Oberfläche wird neu geordnet. Die Ausgangsleistungsdichte wird wieder hergestellt. Für die Überprüfung, ob die Dihydrogenphosphat-Ionen verantwortlich für den Oberflächeneffekt sind, wird die Phosphorsäure mit 20 mol-% Trifluormethansulfonsäure ($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$) versetzt. Die $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ ist eine der stärksten Säuren und führt dazu, dass die Dihydrogenphosphat-Ionen zu Phosphorsäure protoniert werden. Nachdem alle Dihydro-

genphosphat-Ionen protoniert sind, weist die Testzelle keinen Oberflächeneffekt mehr auf (Abbildung 102), da es zu keiner Brückenbindung mehr kommen kann.

Der leistungsstärkste Katalysator PtNiCo-Pt wird für eine stationäre Anwendung untersucht. Die Testzellen werden galvanostatisch bei einer Stromdichte von $0,2 \text{ A cm}^{-2}$ und einem Betriebsdruck von 1,2 bar betrieben (Kapitel 4.8). Die längste Laufzeit einer 50 cm^{-2} -Zelle beträgt bei einer Degradation von $2,5 \mu\text{V h}^{-1}$ etwa 5251 h (Abbildung 106) und die von einer 406 cm^{-2} -Zelle beträgt bei einer Degradation von $10 \mu\text{V h}^{-1}$ etwa 3900 h (Abbildung 108). Eine 10 cm^{-2} -Testzelle weist nach der Laufzeit von 1000 h keine Degradation auf (Abbildung 109). An einer 50 cm^{-2} -Zelle wird nach 2750 h Betriebsstunden eine TEM-Analyse durchgeführt (4.8.2). Die Bewertung der Phänomene wie homogene Partikelbereiche, agglomerierte Partikelbereiche, das Auffinden von Metallpartikeln in der Membran und eines Metallbands an der Membrangrenzfläche werden anhand einer Vielzahl von TEM-Aufnahmen (insgesamt 574 Aufnahmen) aus der TEM-Analyse durchgeführt und ausgewertet.

Der leistungsstärkste Legierungskatalysator PtNiCo-Pt zeigt mit der maximalen Leistungsdichte von $0,9 \text{ W cm}^{-2}$ (bei 0,6 V) und $1,19 \text{ W cm}^{-2}$ (bei 0,5 V) deutlich, dass die HT-PEM-Brennstoffzelle in Punkto Leistungsdichte konkurrenzfähig gegenüber der NT-PEM-Brennstoffzelle sein kann. In den Punkten Platinbeladung (Platinbeladung NT-MEA: 0,3 bis 1 mg cm^{-2} und HT-MEA: 1 bis 8 mg cm^{-2}) und Tieftemperaturverhalten ist die NT-PEM-Brennstoffzelle zurzeit noch klar im Vorteil und hier bedarf es noch einigen Forschungsaufwand, um die Probleme der HT-Technologie in diesen Bereichen zu beheben. Aufgrund der zurzeit hohen Platinbeladung und des schlechten Tieftemperaturverhaltens ist die HT-PEM-Brennstoffzelle für automotive Anwendungen nicht einsetzbar.

Aus der Literatur zeigte sich, dass eine Legierung von Platin mit Eisen eine ähnliche Aktivität aufweist wie der Platin-Cobalt-Katalysator (Abbildung 50). Das Eisen wurde jedoch aufgrund der schlechteren chemischen Widerstandsfähigkeit gegen nicht oxidierende Säuren wie Phosphorsäure als Legierungsbestandteil ausgeschlossen (Kapitel 4.4.1). Den stabilisierenden Effekt durch die Bildung der Kern-Schalen-Partikel auf die Metallpartikel wurde bei der Auswahl der Legierungsbestandteile nicht mit in Betracht gezogen. Das Eisen hat gegenüber den Metallen Nickel und Cobalt zum einen den Vorteil, dass das Eisen in ionischer Form für die Umwelt nicht giftig ist und so das gebildete Eisenphosphat ($\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$) bedenkenlos über das Produktwasser an die Umwelt abgegeben werden kann. Zum anderen zeigt sich, dass sich die höchste Aktivität eines Platin-Eisen-Legierungskatalysators zwischen einem Eisenanteil von 40 bis 60 Atom-% befindet. Bei der Behandlung der Platin-Eisen-Katalysatoren mit Hexachloroplatin(IV)säure würden sich ebenfalls Kern-Schalen-Partikeln ausbilden, jedoch hätten die Kerne der Metallpartikeln im Vergleich zu den Katalysatoren mit Nickel und/oder

Cobalt einen höheren Übergangsmetallanteil (Fe: bis zu 60 Atom-%, Ni und Co: bis etwa 40 Atom-%, siehe Abbildung 55). Durch den höheren Übergangsmetallanteil verringert sich der Platinanteil im Kern, was eine Reduzierung der Platinbeladung zur Folge hat und somit auch die Herstellungskosten des Legierungskatalysators senkt. Aufgrund der hohen Aktivität des Eisens könnte das Eisen in einer Legierung mit Platin, Platin-Cobalt oder Platin-Nickel-Cobalt die Leistungsdichte der HT-PEM-Brennstoffzelle nochmals steigern.

Das Iridium zeigte auf der Oberfläche einen stabilisierenden Effekt, allerdings auf Kosten der Leistungsdichte. Wie viel Iridium auf der Oberfläche benötigt wird, kann aus den durchgeführten Experimenten nicht bestimmt werden. Hierzu müsste für die Oberflächenbehandlung eine Versuchsreihe mit unterschiedlichen Iridiumkonzentrationen durchgeführt werden. Eine reine Iridiumsalz-Lösung (z.B. Iridium(III)trichlorid) könnte jedoch dazu führen, dass auch bei geringen Iridiumkonzentrationen die unedlen Metalle auf der Oberfläche komplett gegen Iridium ausgetauscht werden. Eine Mischung aus den Salzen und/oder Säuren von Iridium und Platin sollte dies verhindern. Beide Metalle sollten sich gleichermaßen auf der Oberfläche abscheiden und so würden die Metalle Nickel und Cobalt nur anteilig gegen das Iridium ausgetauscht. Das zusätzlich abgeschiedene Platin sollte auch hier eine Steigerung der Leistungsdichte des Katalysators zur Folge haben (Abbildung 79).

Aus den TEM-Aufnahmen der MEA-Untersuchung ist mehrfach zu erkennen, dass nur ca. 2 bis 5 % der Katalysatorfläche für die Reaktion verwendet werden. Theoretisch könnte bei einer Ausnutzung des Katalysators von 100 % die Platinbeladung auf 0,06 bis 0,15 mg cm⁻² abgesenkt werden. Die Anodenseite benötigt wegen der hohen Wasserstoffkonzentration einen geringeren Platingehalt als die Kathodenseite. Aus diesem Grund könnte die Platinbeladung auf der Anodenseite massiv reduziert werden (von ca. $1,5 \pm 0,1$ mg cm⁻² auf 0,3 bis 0,5 mg cm⁻²). Auf der Kathodenseite könnte eine Strukturveränderung der katalytischen Schicht eine Reduzierung des Platingehalts bewirken. Zum einen könnte ein Schichtaufbau aus Katalysatorschichten (funktionellen Schichten) eine bessere Ausnutzung des Katalysators erzielen. Die funktionellen Schichten könnten durch hydrophile oder hydrophobe Eigenschaften den Wasser- und Phosphorsäurehaushalt beeinflussen und z.B. aus reinem Kohlenstoff oder aus einer Mischung von Kohlenstoff und PTFE bestehen. Zum anderen könnte eine höhere Porosität der Katalysatorschicht, z.B. durch Kohlenstoff-Nanoröhrchen oder Fixierung von bestehenden Poren mit Bindermaterial, zu einem besseren Transport von Edukten und Produkten führen.

Die HT-PEM-Technologie entspricht zurzeit nicht den Anforderungen für die automotive Anwendung, jedoch weist die HT-PEM-Technologie für eine stationäre Anwendung ein gutes Leistungsprofil auf. Die Langzeittests zeigen ein vielversprechendes Verhalten in den Punk-

ten Leistung und Stabilität. Die hohe Leistung des Katalysators PtNiCo-Pt kann im stationären Betrieb über mehr als 5251 h gehalten werden. Dabei ist die Degradation bei höherer Leistungsdichte geringer als bei kommerziellen HT-Brennstoffzellen (Kapitel 4.8.1). Die HT-PEM-Brennstoffzelle besitzt im Vergleich zur NT-PEM-Brennstoffzelle eine höhere Toleranz gegenüber den Katalysatorgiften CO und SO₂ und die Anzahl an Systemkomponenten ist geringer (Kapitel 1). Die Blockheizkraftwerke mit einer HT-PEM-Brennstoffzelle können mit Wasserstoff aus einer internen Erdgasreformierung gespeist werden. Viele Eigenheime besitzen einen Erdgasanschluss, was das Problem der Wasserstoffinfrastruktur löst. Der Leistungsbereich der HT-PEM-Brennstoffzelle kann beliebig über die Zellanzahl variiert werden, damit könnte die Lücke vom „LichtBlick-ZuhauseKraftwerk“ im Leistungsbereich von 1 bis 10 kW h⁻¹ geschlossen werden. Ein Brennstoffzellensystem mit 100 Zellen (Zellfläche: 100 cm²) würde den Energiebedarf eines Einfamilienhauses im Bereich von 0,2 bis 6 kW h⁻¹ abdecken und könnte beispielsweise dazu verwendet werden, um über Nacht batteriebetriebene Fahrzeuge mit einem hohen Wirkungsgrad effizient aufzuladen.

Anhang

A Literaturverzeichnis

- [1] C. H. Hamann, W. Vielstich, *Elektrochemie*, Wiley-VCH Verlag, Weinheim 1998, 3. Auflage
- [2] P. Kurzweil, *Brennstoffzellentechnik*, Vieweg & Sohn Verlag/GWV Fachverlage GmbH, Wiesbaden 2003, 1. Auflage
- [3] H. Eichlseder, M. Klell, *Wasserstoff in der Fahrzeugtechnik*, Vieweg & Teubner Verlag, (2008)
- [4] S. Geitmann, *Wasserstoff und Brennstoffzellen*, Hydrogeit Verlag, Kremen 2004, 1. Auflage
- [5] R. v. Basshuysen, *Handbuch Verbrennungsmotor: Grundlagen, Komponenten, Systeme, Perspektiven*, Friedr. Vieweg & Sohn Verlag, Wiesbaden 2007, 4. Auflage
- [6] H.-D. Schilling, *Wie haben sich die Wirkungsgrade der Kohlekraftwerke entwickelt und was ist künftig zu erwarten?*, www.energie-fakten.de Artikel vom 20. Februar (2004) 1-7
- [7] M. Lackner, F. Winter, B. Geringer, *Chemie im Motor: Verbrennungsmotoren versus Brennstoffzelle und Elektromotor*, Chemie in unserer Zeit 39 (2005) 246-254
- [8] Internet: <http://www.ijahnke.net/umwelt.html>, März 2010
- [9] H. Heitland, *Alternativen im Verkehr*, Frank & Timme Verlag, Berlin (2007), 1. Auflage
- [10] Internet: <http://www.lichtblick.de>, März 2010
- [11] Q. Li, J. O. Jensen, R. F. Savinell, N. J. Bjerrum, *High Temperature Proton Exchange Membranes based on Polybenzimidazoles for Fuel Cells*, Progress in Polymer Science 34 (2009) 449-477
- [12] Y.-L. Ma, J. S. Wainright, M. H. Litt, R. F. Savinell, *Conductivity of PBI Membranes for High-Temperature Polymer Electrolyte Fuel Cells*, Journal of The Electrochemical Society 151 (2004) A8-A16
- [13] J.-H. Wee, K.-Y. Lee, *Overview of the Development of CO-tolerant Anode Electrocatalysts for Proton-exchange Membrane Fuel Cells*, Journal of Power Sources 157 (2006) 128-135
- [14] J. Zhang, Y. Tang, C. Song, J. Zhang, *Polybenzimidazole-Membrane-based PEM Fuel Cell in the temperature range of 120–200 °C*, Journal of Power Sources 172 (2007) 163-171
- [15] B. Ruffmann, B. Rohland, *Membranen für Brennstoffzellen*, Chemie Ingenieur Technik

- 77 (2005) 539-548
- [16] M. Stöter, J. Freienberg, W. Jansen, *Die Niedertemperatur-Kohlenstoff-Brennstoffzelle*, Chemkon 15 (2008) 162-170
- [17] W. Ostwald, *Die Wissenschaftliche Elektrochemie der Gegenwart und die technische der Zukunft*, Zeitschrift für Elektrotechnik und Elektrochemie 4 (1894) 122-125
- [18] W. Jacques, *Electricities direct from Coal*, Harpers New Monthly Magazine, 94 (1896) 144-150
- [19] J.-T. Wang, R. F. Savinell, J. Wainright, M. Litt, H. Yu, *A H_2/O_2 Fuel Cell using Acid doped Polybenzimidazole as Polymer Electrolyte*, Electrochimica Acta 41 (1996) 193-197
- [20] A. Heinzel, *Stand der Technik von Polymer-Elektrolyt-Membran-Brennstoffzellen – ein Überblick*, Chemie Ingenieur Technik 81 (2009) 567-571
- [21] R. Borup, J. Meyers, B. Pivovar, et al., *Scientific Aspects of Polymer Electrolyte Fuel Cell Durability and Degradation*, Chemical Reviews 107 (2007) 3904-3951
- [22] K.-A. Starz, A. Schleunung, M. Lopez, *Katalysatorhaltiges Gasverteilersubstrat für Brennstoffzellen sowie Verfahren zu dessen Herstellung*, Patent EP 1 435 672 A1 (2004)
- [23] I. Nitta, T. Hottinen, O. Himanen, M. Mikkola, *Inhomogeneous Compression of PEMFC Gas Diffusion Layer Part I. Experimental*, Journal of Power Sources 171 (2007) 26-36
- [24] C. Pan, Q. Li, J. O. Jensen, R. He, L. N. Cleemann, M. S. Nilsson, N. J. Bjerrum, Q. Zeng, *Preparation and Operation of Gas Diffusion Electrodes for High-Temperature Proton Exchange Membrane Fuel Cells*, Journal of Power Sources 172 (2007) 278-286
- [25] T. Hottinen, O. Himanen, S. Karvonen, I. Nitta, *Inhomogeneous Compression of PEMFC Gas Diffusion Layer Part II. Modeling the Effect*, Journal of Power Sources 171 (2007) 113-121
- [26] Patent: US000000001052H1, *Method for Stabilization of Pan-based Carbon Fibers*, (1992)
- [27] L. Giorgi, A. Pozio, C. Bracchini, R. Giorgi, S. Turtu, *H_2 and H_2/CO Oxidation Mechanism on Pt/C, Ru/C and Pt-Ru/C Electrocatalysts*, Journal of Applied Electrochemistry 31 (2001) 325-334
- [28] A. Nilsson, M. Toney, H. Ogasawara, *Development and Mechanistic Characterization of Alloy Fuel Cell Catalysis*, DOE Hydrogen Program FY 2007 Annual Progress Report V.D.3 (2007) 744-747
- [29] V. Stamenkovic, T. J. Schmidt, P. N. Ross, N. M. Markovic, *Surface Composition Effects in Electrocatalysis: Kinetics of Oxygen Reduction on Well-Defined Pt₃Ni and Pt₃Co Alloy Surfaces*, The Journal of Physical Chemistry B 106 (2002) 11970-11979

- [30] R. R. Adzic, J. X. Wang, *Configuration and Site of O₂ Adsorption on the Pt(111) Electrode Surface*, The Journal of Physical Chemistry B 102 (1998) 8988-8993
- [31] E. Yeager, *Recent Advances in the Science of Electrocatalysis*, Journal of The Electrochemical Society 128 (1981) 160C-171C
- [32] J. Roques, A. B. Anderson, V. S. Murthi, S. Mukerjee, *Potential Shift for OH_(ads) Formation on the Pt Skin on Pt₃Co(111) Electrodes in Acid*, Journal of The Electrochemical Society 152 (2005) E193-E199
- [33] J. Roques, A. B. Anderson, *Theory for the Potential Shift for OH_{ads} Formation on the Pt Skin on Pt₃Cr.111. in Acid*, Journal of The Electrochemical Society 151 (2004) E85-E91
- [34] T. Jacob, W. A. Goddard, *Water Formation on Pt and Pt-based Alloys: A Theoretical Description of a Catalytic Reaction*, Journal of Chemical Physics and Physical Chemistry 7 (2006) 992-1005
- [35] T. Jacob, *The Mechanism of Forming H₂O from H₂ and O₂ over a Pt Catalyst via Direct Oxygen Reduction*, Fuel Cell 6 (2006) 159-181
- [36] R. A. Sidik, A. B. Anderson, *Density Functional Theory Study of O₂ Electroreduction when bonded to a Pt dual Site*, Journal of Electrochemical Chemistry 528 (2002) 69-76
- [37] A. B. Anderson, *O₂ Reduction and CO Oxidation at the Pt-electrolyte Interface. The Role of H₂O and OH Adsorption Bond Strengths*, Electrochimica Acta 47 (2002) 3759-3763
- [38] J. K. Nørskov, J. Rossmeisl, A. Logadottir, L. Lindqvist, *Origin of the Overpotential for Oxygen Reduction at a Fuel-Cell Cathode*, The Journal of Physical Chemistry B 108 (2004) 17866-17892
- [39] G. S. Karlberg, J. Rossmeisl, J. K. Nørskov, *Estimations of Electric Field Effects on the Oxygen Reduction Reaction based on the Density Functional Theory*, Physical Chemistry Chemical Physics 9 (2007) 5158-5161
- [40] P. K. Das, X. Li, Z.-S. Liu, *Analytical approach to Polymer Electrolyte Membrane fuel Cell Performance and Optimization*, Journal of Electroanalytical Chemistry 604 (2007) 72-90
- [41] U.S. Department of Energy, *Fuel Cell Handbook (Seventh Edition)*, (2004)
- [42] B. Schaar, *Simulation einer Hochtemperatur-PEM-Brennstoffzelle - Methoden zur Quantifizierung von Simulationsparametern und ihre Anwendung*, Martin-Luther-Universität Halle (Saale), Dissertation (2008)
- [43] R. R. Adzic, J. Zhang, K. Sasaki, M. B. Vukmirovic, M. Shao, J. X. Wang, A. U. Nilekar, M. Mavrikakis, J. A. Valerio, F. Uribe, *Platinum Monolayer Fuel Cell Electrocatalysts*, Topics in Catalysis 46 (2007) 249-262

- [44] L. A. Kibler, A. M. El-Aziz, R. Hoyer, D. M. Kolb, *Gezielte Veränderung der katalytischen Aktivität einer Palladium-Monoschicht durch Dehnung oder Kompression*, Angewandte Chemie 117 (2005) 2116-2120
- [45] M. Min, J. Cho, K. Cho, H. Kim, *Particle size and alloying effects of Pt-based alloy catalysts for fuel cell applications*, Electrochimica Acta 45 (2000) 4211-4217
- [46] V. Stamenkovic, B. S. Mun, K. J. J. Mayrhofer, P. N. Ross, N. M. Markovic, J. Rossmeisl, J. Greeley, J. K. Nørskov, *Changing the Activity of Electrocatalysts for Oxygen Reduction by Tuning the Surface Electronic Structure*, Angewandte Chemie 45 (2006) 2897-2901
- [47] B. Hammer, J. K. Nørskov, *Electronic factors determining the reactivity of metal surfaces*, Surface Science 343 (1995) 211-220
- [48] Z. Gu, P. B. Balbuena, *Atomic Oxygen Absorption into Pt-Based Alloy Subsurfaces*, The Journal of Physical Chemistry C 112 (2008) 5057-5065
- [49] A. Groß, *Reactivity of bimetallic systems studied from first principles*, Topics in Catalysis Vol. 37, No. 1 (2006) 29-39
- [50] T. Toda, H. Igarashi, H. Uchida, M. Watanabe, *Enhancement of the Electroreduction of Oxygen on Pt Alloys with Fe, Ni and Co*, Journal of The Electrochemical Society 146 (1999) 3750-3756
- [51] A. F. Hollemann, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin New York 1995, 101. Auflage
- [52] A. U. Nilekar, Y. Xu, J. Zhang, M. B. Vukmirovic, K. Sasaki, R. R. Adzic, M. Mavrikakis, *Bimetallic and Ternary Alloys for Improved Oxygen Reduction Catalysis*, Topics in Catalysis 46 (2007) 276-284
- [53] J. Zhang, M. B. Vukmirovic, Y. Xu, M. Mavrikakis, R. R. Adzic, *Controlling the Catalytic Activity of Platinum-Monolayer Electrocatalysts for Oxygen Reduction with Different Substrates*, Angewandte Chemie 44 (2005) 2132-2135
- [54] N.M. Markovic, H.A. Gasteiger, B.N. Grgur, P.N. Ross, *Oxygen reduction reaction on Pt(111): effects of bromide*, Journal of Electroanalytical Chemistry 467 (1999) 157-163
- [55] Vortrag: *Near-Surface Alloys for Improved Catalysis*, Science and Materials for Energy Symposium, 2006 APS March Meeting
http://www.americanphysicalsociety.org/meetings/multimedia/upload/Near_Surface_Alloys_for_Improved_Catalysis_Manos_Mavrikakis.pdf
- [56] J. Zhang, M. B. Vukmirovic, Y. Xu, M. Mavrikakis, R. R. Adzic, *Controlling the Catalytic Activity of Platinum-Monolayer Electrocatalysts for Oxygen Reduction with Different Substrates*, Angewandte Chemie 44 (2005) 2132-2135
- [57] P. Strasser, S. Koh, J. Greeley, *Voltammetric surface dealloying of Pt bimetallic*

- nanoparticles: an experimental and DFT computational analysis*, Physical Chemistry Chemical Physics 10 (2008) 3670-3683
- [58] P. Strasser, *Nanostrukturierte Kern-Schale-Katalysatoren für PEM-Brennstoffzellen – Hochaktive Materialien durch partielle Entlegierung*, Chemie Ingenieur Technik 81 (2009) 573-580
- [59] J.-S. Do, Y.-T. Chen, M.-H. Lee, *Effect of thermal Annealing on the Properties of $\text{Co}_{\text{rich}}^{\text{core}}\text{-Pt}_{\text{rich}}^{\text{shell}}$ / C Oxygen Reduction Electrocatalyst*, Journal of Power Sources 172 (2007) 623-632
- [60] P. Mani, R. Srivastava, Peter Strasser, *Dealloyed Pt-Cu Core-Shell Nanoparticle Electrocatalysts for Use in PEM Fuel Cell Cathodes*, The Journal of Physical Chemistry C 112 (2008) 2770-2278
- [61] J. Yang, J. Y. Lee, Q. Zhang, W. Zhou, Z. Liu, *Carbon-Supported Pseudo-Core-Shell Pd-Pt Nanoparticles for ORR with and without Methanol*, Journal of the Electrochemical Society 155 (2008) B776-B781
- [62] R. Srivastava, P. Mani, N. Hahn, P. Strasser, *Efficient Oxygen Reduction Fuel Cell Electrocatalysis on Voltammetrically Dealloyed Pt-Cu-Co Nanoparticles*, Angewandte Chemie 119 (2007) 1-5
- [63] S. Koh, J. Leisch, M. F. Toney, P. Strasser, *Structure-Activity-Stability Relationships of Pt-Co Alloy Electrocatalysts in Gas-Diffusion Electrode Layers*, The Journal of Physical Chemistry C 111 (2007) 3744-3752
- [64] J. Greeley, J.K. Nørskov, *Electrochemical Dissolution of Surface Alloys in Acids: Thermodynamic Trends from first-principles Calculations*, Electrochimica Acta 52 (2007) 5829-5836
- [65] CRC Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press, New York 1996
- [66] D. Zhao, B.-Q. Xu, *Enhancement of Pt Utilization in Electrocatalysts by Using Gold Nanoparticles*, Angewandte Chemie International Edition 45 (2006) 4955-4959
- [67] J. Zhang, K. Sasaki, E. Sutter, R. R. Adzic, *Stabilization of Platinum Oxygen-Reduction Electrocatalysts Using Gold Clusters*, Science 315 (2007) 220-222
- [68] Z.X. Liang, T.S. Zhao, J.B. Xu, *Stabilization of the Platinum-Ruthenium Electrocatalyst against the Dissolution of Ruthenium with the incorporation of Gold*, Journal of Power Sources 185 (2008) 166-170
- [69] M.Ø. Pedersen, S. Helveg, A. Ruban, I. Stensgaard, E. Lægsgaard, J.K. Nørskov, F. Besenbacher, *How a Gold Substrate can increase the Reactivity of a Pt Overlayer*, Surface Science 426 (1999) 395-409
- [70] S. Guo, Y. Fang, S. Dong, E. Wang, *High-Efficiency and Low-Cost Hybrid Nanomaterial as Enhancing Electrocatalyst: Spongelike Au/Pt Core/Shell Nanomaterial with Hol-*

- low Cavity*, The Journal of Physical Chemistry C 111 (2007) 17104-17109
- [71] N. M. Markovic, H. A. Gasteiger, P. N. Jr. Ross, *Copper Electrodeposition on Pt(111) in the Presence of Chloride and (Bi)sulfate: Rotating Ring-Pt(111) Disk Electrode Studies*, Langmuir 11 (1995) 4098-4108
- [72] R. He, Q. Li, J. O. Jensen, N. J. Bjerrum, *Doping Phosphoric Acid in Polybenzimidazole Membranes for High Temperature Proton Exchange Membrane Fuel Cells*, Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry 45 (2007) 2989-2997
- [73] R. Bouchet, E. Siebert, *Proton Conduction in Acid doped Polybenzimidazole*, Solid State Ionics 118 (1999) 287-299
- [74] J. Mader, L. Xiao, T. J. Schmidt, B. C. Benicewicz, *Polybenzimidazole/Acid Complexes as High-Temperature Membranes*, Advances in Polymer Science 216 (2008) 63-124
- [75] R. Scheffler, *Herstellung und Modifizierung von Polymerelektrolyt-Membranen für die HT-PEM-Brennstoffzelle*, Leibniz Universität Hannover, Dissertation 2009
- [76] R. He, Q. Li, G. Xiao, N. J. Bjerrum, *Proton Conductivity of Phosphoric Acid doped Polybenzimidazole and its composites with Inorganic Proton Conductors*, Journal of Membrane Science 226 (2003) 169-184
- [77] R. B. Mathur, P. H. Maheshwari, T. L. Dhami, R. K. Sharma, C. P. Sharma, *Processing of carbon composite paper as electrode for fuel cell*, Journal of Power Sources 161 (2006) 790-798
- [78] C. Jacksch, W. Zipprich, G. Hübner, *Elektrodenpaste zur Herstellung einer Katalysatorschicht für eine elektrochemische Zelle sowie Verfahren zur Herstellung einer Katalysatorschicht*, Patent DE 10 2004 024 844 A1 (2005)
- [79] C. Jacksch, W. Zipprich, G. Hübner, *Verfahren zur Herstellung einer Katalysatorschicht für elektrochemische Zellen*, Patent DE 10 2004 024 845 A1 (2005)
- [80] Broschüre vom Fraunhofer-Institut für Keramische Technologien und Systeme über Siebdrucktechnologie
http://www.ikts.fraunhofer.de/fhg/Images/Siebdrucktechnologie_tcm139-128971.pdf
- [81] Bestellkatalog für Mess- und Prüfgeräte der Firma Elcometer 2004
- [82] Q. Li, H. A. Hjuler, N. J. Bjerrum, *Phosphoric Acid doped Polybenzimidazole Membranes: Physiochemical Characterization and Fuel Cell Applications*, Journal of Applied Electrochemistry 31 (2001) 773-779
- [83] D. F. Cheddie, N. D. H. Munroe, *A two-phase model of an intermediate temperature PEM fuel cell*, International Journal of Hydrogen Energy 32 (2007) 832-841
- [84] J. Zhang, Y. Tang, C. Song, J. Zhang, *Polybenzimidazole-membrane-based PEM Fuel Cell in the Temperature Range of 120–200 °C*, Journal of Power Sources 172 (2007) 163-171

- [85] D. Ende, K-M. Mangold, *Impedanzspektroskopie*, Chemie in unserer Zeit 27 Nr.3 (1993) 134-140
- [86] A. Huth, *Untersuchung von Transportphänomenen in der HT-PEM-Brennstoffzelle*, Leibniz Universität Hannover, Dissertation 2007
- [87] H. Kuhn, *In-Situ Charakterisierung von Polymer-Elektrolyt Brennstoffzellen mittels Elektrochemischer Impedanzspektroskopie*, Universität Karlsruhe 2006
- [88] M. Ciureanu, R. Roberge, *Electrochemical Impedance Study of PEM Fuel Cells. Experimental Diagnostics and Modeling of Air Cathodes*, Journal of Physical Chemistry B 105 (2001) 3531-3539
- [89] N. Wagner, *Characterization of Membrane Electrode Assemblies in Polymer Electrolyte Fuel Cells using a.c. Impedance Spectroscopy*, Journal of Applied Electrochemistry 32 (2002) 859-863
- [90] P. W. Atkins, *Physikalische Chemie*, Wiley-VCH, Weinheim 2007, 4. Auflage
- [91] S. L. Flegler, J. W. Heckman, K. L. Klomparens, *Elektronenmikroskopie: Grundlagen-Methoden-Anwendungen*, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg 1995
- [92] L. Reimer, H. Kohl, *Transmission Electron Microscopy: Physics of Image Formation*, Springer Verlag, Berlin 2008, 5. Auflage
- [93] D. A. Skoog, J. J. Leary, *Instrumentelle Analytik: Grundlagen, Geräte, Anwendungen*, Springer Verlag, Berlin Heidelberg New York 1996, 2. Auflage
- [94] U. Wilke, *Elektronenkristallographie unter dynamischen Bedingungen und konvergenter Bestrahlung im Transmissionselektronenmikroskop: Anwendung auf Ta₂P, Sc₃Sc_{0.32}Al_{0.68}O₆ und ScGaO₃*, Rheinische Friedrich-Wilhelms Universität Bonn, Dissertation 2002
- [95] A. Adnan, *TEM-Charakterisierung von Spuren energiereicher Ionen in Polymeren*, Technische Universität Darmstadt, Dissertation 2002
- [96] S. J. B. Reed, *Electron Microprobe Analysis and Scanning Electron Microscopy in Geology*, Cambridge University Press, 2005, 2. Auflage
- [97] G. Gottstein, *Physikalische Grundlagen der Materialkunde*, Springer-Verlag, Heidelberg 2001
- [98] J. Heinze, *Cyclovoltammetrie – die „Spektroskopie“ des Elektrochemikers*, Angewandte Chemie 96 Heft 11 (1984) 823-916
- [99] T. Bligaard, J.K. Nørskov, *Ligand effects in heterogeneous Catalysis and Electrochemistry*, Electrochimica Acta 52 (2007) 5512-5516
- [100] L. Xiong, A. Manthiram, *Effect of Atomic Ordering on the Catalytic Activity of Carbon Supported PtM (M = Fe, Co, Ni, and Cu) Alloys for Oxygen Reduction in PEMFCs*, Journal of The Electrochemical Society 152 (2005) A697-A703

- [101] J. Cho, W. Roh, D.-K. Kim, J.-B. Yoon, J.-H. Choy, H. Kim, *X-Ray Absorption Spectroscopic and Electrochemical Analyses of Pt-Cu-Fe ternary Alloy Electrocatalysts supported on Carbon*, Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 94 (1998) 2835-2841
- [102] J. Roques, A. B. Anderson, *Cobalt Concentration Effect in $Pt_{1-x}Co_x$ on the reversible Potential for Forming OH_{ads} from H_2O_{ads} in Acid Solution*, Surface Science 581 (2005) 105-117
- [103] J. Zhang, M. B. Vukmirovic, K. Sasaki, A. U. Nilekar, M. Mavrikakis, R. R. Adzic, *Mixed-Metal Pt Monolayer Electrocatalysts for Enhanced Oxygen Reduction Kinetics*, Journal of the American Chemical Society 127 (2005) 12480-12481
- [104] A.K. Shukla, M. Neergat, P. Bera, V. Jayaram, M.S. Hegde, *An XPS Study on binary and ternary Alloys of Transition Metals with platinized Carbon and its bearing upon Oxygen Electroreduction in Direct Methanol Fuel Cells*, Journal of Electroanalytical Chemistry 504 (2001) 111-119
- [105] H. R. Colón-Mercado, B. N. Popov, *Stability of Platinum based Alloy Cathode Catalysts in PEM Fuel Cells*, Journal of Power Sources 155 (2006) 253-263
- [106] F. Gan, D.-T. Chin, *Determination of Diffusivity and Solubility of Oxygen in Phosphoric Acid using a transit Time on a rotating Ring-Disk Electrode*, Journal of Applied Electrochemistry 23 (1993) 452-455
- [107] P. Zelenay, B. R. Scharifker, J. O'M. Bockris, *A Comparison of the Properties of CF_3SO_3H and H_3PO_4 in Relation to Fuel Cells*, Journal of the Electrochemical Society 133 (1986) 2262-2267
- [108] M. A. Enayetullah, E. J. M. O'Sullivan, E. B. Yeager, *Oxygen Reduction on Platinum in Mixtures of Phosphoric and Trifluoromethane Sulphonic Acids*, Journal of Applied Electrochemistry 18 (1988) 763-767
- [109] E. Riedel, *Anorganische Chemie*, Walter de Gruyter Berlin New York 1990, 2. Auflage
- [110] Handbuch: *Umwelt-Technik Band1: Abfälle 12/2008*, UMTEC Institut für Umwelt- und Verfahrenstechnik der Hochschule für Technik Rapperswil, http://www.umtec.ch/fileadmin/user_upload/umtec.hsr.ch/Handbuch_Abfall.pdf, März 2010
- [111] Internet: [https://www.hmgcss.de/WCH2/HMG/edelpreis.nsf/EMPDat/\\$First?Open](https://www.hmgcss.de/WCH2/HMG/edelpreis.nsf/EMPDat/$First?Open), April 2010
- [112] T. Bligaard, J.K. Nørskov, S. Dahl, J. Matthiesen, C.H. Christensen, J. Sehested, *The Brønsted–Evans–Polanyi relation and the volcano curve in heterogeneous catalysis*, Journal of Catalysis 224 (2004) 206-217
- [113] Y. Nagahara, S. Sugawara, K. Shinohara, *The Impact of Air Contaminants on PEMFC*

- Performance and Durability*, Journal of Power Sources 182 (2008) 422-428
- [114] J. Zhang, Z. Xie, J. Zhang, Y. Tang, C. Song, T. Navessin, Z. Shi, D. Song, H. Wang, D. P. Wilkinson, Z.-S. Liu, S. Holdcroft, *High Temperature PEM Fuel Cells*, Journal of Power Sources 160 (2006) 872-891
- [115] D. Loffreda, F. Delbecq, F. Vigné, P. Sautet, *Fast Prediction of Selectivity in Heterogeneous Catalysis from Extended Brønsted–Evans–Polanyi Relations: A Theoretical Insight*, Angewandte Chemie 121 (2009) 9140-9142
- [116] M. G. Evans, M. Polanyi, *Further Considerations on the Thermo-Dynamics OF Chemical Equilibria and Reaction Rates*, Transactions of the Faraday Society 32 (1936) 1333-1360
- [117] J. N. Brønsted, *Acid and Basic Catalysis*, Chemical Review 5 (1928) 231-338
- [118] J. K. Nørskov, T. Bligaard, A. Logadottir, S. Bahn, L. B. Hansen, M. Bollinger, H. Bengaard, B. Hammer, Z. Sljivancanin, M. Mavrikakis, Y. Xu, S. Dahl, C. J. H. Jacobsen, *Universality in Heterogeneous Catalysis*, Journal of Catalysis 209 (2002) 275-278
- [119] M. K. Daletou, J. K. Kallitsis, G. Voyiatzis, S. G. Neophytides, *The Interaction of Water Vapors with H₃PO₄ imbibed Electrolyte based on PBI/Polysulfone Copolymer Blends*, Journal of Membrane Science 326 (2009) 76-83
- [120] J. X. Wang, N. M. Markovic, R. R. Adzic, *Kinetic Analysis of Oxygen Reduction on Pt(111) in Acid Solutions: Intrinsic Kinetic Parameters and Anion Adsorption Effects*, The Journal of Physical Chemistry B 108 (2004) 4127-4133
- [121] A. B. Anderson, Y. Cai, *Calculation of the Tafel Plot for H₂ Oxidation on Pt(100) from Potential-Dependent Activation Energies*, The Journal of Physical Chemistry B 108 (2004) 19917-19920
- [122] Y. Xu, A. V. Ruban, M. Mavrikakis, *Adsorption and Dissociation of O₂ on Pt-Co and Pt-Fe Alloys*, Journal of the American Chemical Society 126 (2004) 4717-4725
- [123] G. Schwedt, *Analytische Chemie: Grundlagen, Methoden und Praxis*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim 2008, 2. Auflage
- [124] C. E. Dahmani and M. C. Cadeville, J. M. Sanchez, J. L. Morán-López, *Ni-Pt Phase Diagram: Experiment and Theory*, Physical Review Letters 55 (1985) 1208-1211
- [125] F. Qin, C. Jiang, J.W. Andereg, C.J. Jenks, B. Gleeson, D.J. Sordet, P.A. Thiel, *Segregation of Pt at clean Surfaces of (Pt, Ni)₃Al*, Surface Science 601 (2007) 376-380
- [126] J. R. Kitchin, N. A. Khan, M. A. Barteau, J. G. Chen, B. Yakshinskiy, T. E. Madey, *Elucidation of the active Surface and origin of the weak Metal–Hydrogen Bond on Ni/Pt(1 1 1) bimetallic Surfaces: a Surface Science and Density Functional Theory Study*, Surface Science 544 (2003) 295-308
- [127] P.A.J. Bagot, A. Cerezo, G.D.W. Smith, *3D Atom Probe Study of gaseous Adsorption*

- on Alloy Catalyst Surfaces III: Ternary Alloys – NO on Pt–Rh–Ru and Pt–Rh–Ir*, Surface Science 602 (2008) 1381-1391
- [128] G. Wang, M.A. Van Hove, P.N. Ross, M.I. Baskes, *Quantitative Prediction of Surface Segregation in bimetallic Pt–M alloy Nanoparticles (M = Ni, Re, Mo)*, Progress in Surface Science 79 (2005) 28-45
- [129] W. Hebenstreit, G. Ritz, M. Schmid, A. Biedermann, P. Varga, *Segregation and Reconstructions of Pt_xNi_{1-x}(100)*, Surface Science 388 (1997) 150-167
- [130] A. V. Ruban, H. L. Skriver, and J. K. Nørskov, *Surface Segregation Energies in Transition-Metal Alloys*, Physical Review B 59 (1999) 15990-16000
- [131] G. Wang, M. A. Van Hove, P. N. Ross, M. I. Baskes, *Monte Carlo Simulations of Segregation in Pt-Ni Catalyst Nanoparticles*, The Journal of Chemical Physics 122 (2005) 024706-1 – 024706-12
- [132] M.-k. Min, J. Cho, K. Cho, H. Kim, *Particle Size and alloying Effects of Pt-based Alloy Catalysts for Fuel Cell Applications*, Electrochimica Acta 45 (2000) 4211-4217
- [133] S. Shimpalee, U. Beuscher, J.W. Van Zee, *Analysis of GDL flooding Effects on PEMFC Performance*, Electrochimica Acta 52 (2007) 6748-6754
- [134] A. Seo, J. Lee, K. Han, H. Kim, *Performance and Stability of Pt-based ternary Alloy Catalysts for PEMFC*, Electrochimica Acta 52 (2006) 1603-1611
- [135] C. K. Rhee, B.-J. Kim, C. Ham, Y.-J. Kim, K. Song, K. Kwon, *Size Effect of Pt Nanoparticle on Catalytic Activity in Oxidation of Methanol and Formic Acid: Comparison to Pt(111), Pt(100), and Polycrystalline Pt Electrodes*, Langmuir 25 (2009) 7140-7147
- [136] N. M. Markovic, P. N. Ross, *Surface Science Studies of Model Fuel Cell Electrocatalysts*, Surface Science Reports 45 (2002) 117-229
- [137] N. M. Markovic, T. J. Schmidt, V. Stamenkovic, P. N. Ross, *Oxygen Reduction Reaction on Pt and Pt Bimetallic Surfaces: A Selective Review*, Fuel Cells 1 (2001) 105-116
- [138] A. Tanaka, R. Adic, B. Nikolic, *Oxygen Reduction on single Crystal Platinum Electrodes in Phosphoric Acid Solutions*, Journal of the Serbian Chemical Society 64(1999) 695-705
- [139] L. J. Bregoli, *The Influence of Platinum Crystalline Size on the Electrochemical Reduction of Oxygen in Phosphoric Acid*, Electrochimica Acta 23 (1978) 489-492
- [140] F. Eggert, *Standardfreie Elektronenstrahl- Mikroanalyse*, Books on Demand GmbH, Norderstedt 2005, 1. Auflage
- [141] R. Imbihl, *Fluctuations in Catalytic Surface Reactions*, New Journal of Physics 5 (2003) 62.1-62.17
- [142] H. Wie, G. Lilienkamp, R. Imbihl, *Nucleation of Chemical Waves at Defects: A Mirror Electron Microscopy Study of Catalytic CO Oxidation on Pt(110)*, The Journal of

Chemical Physics 127 (2007) 024703-1 - 024703-8

- [143] E. Schutz N. Hartmann, Y. Kevrekidisb, Ronald Imbihl, *Catalysis on microstructured Surfaces*, Faraday Discussions 105 (1996) 47-56
- [144] R. Imbihl, *Catalysis on microstructured Bimetallic Surfaces*, Chaos 12 (2002) 182-189
- [145] R. Imbihl, *Nonlinear Dynamics on Catalytic Surfaces: The Contribution of Surface Science*, Surface Science 603 (2009) 1671-1679
- [146] H. Zheng, R. K. Smith, Y.-w. Jun, C. Kisielowski, U. Dahmen, A. P. Alivisatos, *Observation of Single Colloidal Platinum Nanocrystal Growth Trajectories*, Science 324 (2009) 1309-1312
- [147] M. A. Habib, J. O'M. Bockris, *Adsorption at the Solid/Solution Interface*, Journal of The Electrochemical Society 132 (1985) 108-114
- [148] F. C. Nart, T. Iwasita, *On the Adsorption of $H_2PO_4^-$ and H_3PO_4 on Platinum: an IN SITU FT-ir Study*, Electrochimica Acta 37 (1992) 385-391
- [149] M. Weber, F. C. Nart, I. R. de Moraes, *Adsorption of Phosphate Species on Pt(111) and Pt(100) As Studied by in Situ FTIR Spectroscopy*, The Journal of Physical Chemistry 100 (1996) 19933-19938
- [150] R. A. Munson, *Self-Dissociative Equilibria in Molten Phosphoric Acid*, The Journal of Physical Chemistry 68 (1964) 3374-3377
- [151] H. R. Kunz, G. A. Gruver, *The Effect of Electrolyte Concentration on the catalytic Activity of Platinum for electrochemical Oxygen Reduktion in Phosphoric Acid*, Electrochimica Acta 23 (1978) 219-222
- [152] J. T. Glass, G. L. Cahen, G. E. Stoner, *The Effect of Phosphoric Acid Concentration on Electrocatalysis*, Journal of The Electrochemical Society 136 (1986) 656-660
- [153] A. Streitwieser, C. H. Heathcock, *Organische Chemie*, VCH Verlag, Weinheim (1990), 2. Auflage
- [154] Prospekt: zum Produkt Celtec®-P MEA, <http://www.basf-fuelcell.com> 07.03.2010
- [155] Prospekt: zum Produkt Celtec®-P MEA, http://www.celanese.com/print/flyer_celanese_brennstoffzellen_deutsch.pdf, März 2010
- [156] A. K. Pabby, S. S. H. Rizvi, A. M. Sastre, *Handbook of Membrane Separations: Chemical, Pharmaceutical, Food, and Biotechnological Applications: Chemical, Pharmaceutical, and Biotechnological*, Crc Press Taylor & Francis Group, 2008, 1. Auflage
- [157] D. Cheddie, N. Munroe, *Mathematical Model of a PEMFC using a PBI Membrane*, Energy Conversion and Management 47 (2006) 1490-1504
- [158] A.D. Modestov, M.R. Tarasevich, V.Ya. Filimonov, N.M. Zagudaeva, *Degradation of High Temperature MEA with PBI-H3PO4 Membrane in a Life Test*, Electrochimica Acta

- 54 (2009) 7121-7127
- [159] B. Merzougui, S. Swathirajan, *Rotating Disk Electrode Investigations of Fuel Cell Catalyst Degradation Due to Potential Cycling in Acid Electrolyte*, Journal of The Electrochemical Society 153 (2006) A2220-A2226
- [160] Y. Zhai, H. Zhang, D. Xing, Z.-G. Shao, *The Stability of Pt/C Catalyst in H₃PO₄/PBI PEMFC during High Temperature Life Test*, Journal of Power Sources 164 (2007) 126-133
- [161] Y. Shao-Horn, W. C. Sheng, S. Chen, P. J. Ferreira, E. F. Holby, D. Morgan, *Instability of Supported Platinum Nanoparticles in Low-Temperature Fuel Cells*, Topcis in Catalysis 46 (2007) 285-305
- [162] P. J. Ferreira, G. J. la O', Y. Shao-Horn, D. Morgan, R. Makharia, S. Kocha, H. A. Gasteiger, *Instability of Pt/C Electrocatalysts in Proton Exchange Membrane Fuel Cells*, Journal of The Electrochemical Society 152 (2005) A2256-A2271
- [163] A. Honji, T. Mori, K. Tamura, and Y. Hishinuma, *Agglomeration of Platinum Particles Supported on Carbon in Phosphoric Acid*, Journal of The Electrochemical Society 135 (1988) 355-359
- [164] M. Watanabe, K. Tsurumi, T. Mizukami, T. Nakamura, P. Stonehart, *Activity and Stability of Ordered and Disordered Co-Pt Alloys for Phosphoric Acid Fuel Cells*, Journal of The Electrochemical Society 141 (1994) 2659-2668
- [165] G. A. Gruver, R. F. Pascoe, H. R. Kunz, *Surface Area Loss of Platinum Supported on Carbon in Phosphoric Acid Electrolyte*, Journal of The Electrochemical Society 127 (1980) 1219-1224
- [166] J. Xie, D. L. Wood, K. L. More, P. Atanassov, R. L. Borup, *Microstructural Changes of Membrane Electrode Assemblies during PEFC Durability Testing at High Humidity Conditions*, Journal of The Electrochemical Society 152 (2005) A1011-A1020
- [167] M. Li, K. Scott, *A Polymer Electrolyte Membrane for High Temperature Fuel Cells to fit Vehicle Applications*, Electrochimica Acta 55 (2010) 2123-2128

B Abkürzungen und Formelzeichen

Abkürzungen

Bzw.	Beziehungsweise
CV	Zyklovoltametrie
D4	4. Generation des Brennstoffzellenstapelkonzeptes (Zellfläche: 406 cm ²)
DMAc	Dimethylacetamid
DMFC	Direkt Methanol Brennstoffzelle
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
EIS	Elektrochemische Impedanzspektroskopie
engl.	englisch
et al.	und andere, lat. et alii
GDL	Gasdiffusionsschicht, engl. Gas Diffusion Layer
HT	Hochtemperatur-
MEA	Membran-Elektroden-Einheit
NT	Niedertemperatur
PAFC	phosphorsaure Brennstoffzelle
PEM	Polymer-Elektrolyt-Membran
PTFE	Polytetrafluorethylen
SSK	Strom-Spannungs-Kennlinie
SOFC	Oxidkeramische Brennstoffzelle, engl. Solid Oxide Fuel Cell
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
WDX	Wellenlängendispersive Röntgenspektroskopie
w.E.	willkürliche Einheit
XPS	Röntgeninduzierte Photoelektronenspektroskopie

lateinische Formelzeichen

°	Grad
A	Querschnittsfläche
C	Kapazität
E _{th}	thermoneutrale Zellspannung

E_0	Standardpotential
F	Faraday-Konstante
G^0	freie Reaktionsenthalpie
h	Planck'sche Konstante
H^0	Standardbildungsenthalpie
H_R	Reaktionsenthalpie
H_{ad}	adsorbiertes Wasserstoffatom
$H_{2,ad}$	adsorbiertes Wasserstoffmolekül
I	Stromstärke
L	Induktivität
m	Masse
N	Anzahl der Atome des Moleküls
p	Druck
R	ohmscher Widerstand
R_{Mem}	Membranwiderstand
S^0	Standardentropie
S_R	Reaktionsentropie
$\sin$	Sinus
T_P	Periodendauer
T	Temperatur
U	Spannung
U_0	Ruhespannung und Leerlaufspannung
X_C	kapazitiver Blindwiderstand
X_L	induktiver Blindwiderstand
z	Anzahl übertragender Elektronen
Z	Impedanz

griechische Formelzeichen

α	Winkel zwischen der Mittelachse und den Randstrahlen der Linse
$\varnothing$	Durchmesser
Δ	Differenz
ϵ_{rel}	relative Dielektrizitätskonstante
η_{th}	thermodynamischer Wirkungsgrad

θ	Beugungswinkel
λ	Stöchiometrie
λ_m	mittlere freie Weglänge
φ	Phasenverschiebung
ω	Kreisfrequenz

Einheiten

A	Stromstärke
C	Celsius
cm	Zentimeter
eV	Elektronenvolt
g	Gramm
h	Stunde(n)
Hz	Hertz
K	Kelvin
kHz	Kilohertz
l	Liter
m	Meter
mA	Milliampere
mHz	Millihertz
mbar	Millibar
min	Minute(n)
μm	Mikrometer
mm	Millimeter
mol	Stoffmenge in Mol
mmol	Stoffmenge in Millimol
mV	Millivolt
N	Newton
NI	Normliter
nm	Nanometer
Nm	Newtonmeter
pm	Picometer
ppm	relative Einheit der chemischen Verschiebung

s	Sekunde(n)
V	Volt
W	Watt

C Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Schematischer Aufbau und Funktionsweise einer PEM-Brennstoffzelle (obere Darstellung)^[21]. Im unteren Bild ist ein Ausschnitt einer realen MEA dargestellt (REM-Aufnahme).	7
Abbildung 2: Schematische Darstellung von Reaktionswegen für die Sauerstoffreduktionsreaktion (ORR)^[28]. Die Zahlen 1 und 2 geben den Verlauf des Dissoziativen Mechanismus und die 3 den Verlauf des Assoziativen Mechanismus wieder.	12
Abbildung 3: Modelle der Sauerstoffadsorption auf der Katalysatoroberfläche^{[30][31]}.	12
Abbildung 4: Trends der Aktivität als Funktion der Sauerstoffbindungsenergie für die Potentiale 0,0, 0,75 und 1,23 V. Die Trends werden einmal mit und einmal ohne elektrische Feldeffekte dargestellt^{[38][39]}.	13
Abbildung 5: Strom-Spannungs-Kennlinie (SSK) einer Brennstoffzelle.	15
Abbildung 6: Schematische Darstellung der Kompression (links) und Expansion (rechts) einer Monolage Platin auf reinen Übergangsmetall (pseudomorphe Monoschicht)^[43] (eigene Darstellung).	17
Abbildung 7: Errechnete Änderung der Adsorptionsenergien von Kohlenmonoxid (CO) auf einer Pt(111)-Fläche als Funktion der Pt-Pt-Abstände^[49].	17
Abbildung 8: Einfluss der Leerstellen des 5d-Orbitalbands auf die Hin- und Rückbindung des Sauerstoffmoleküls auf der Oberfläche^[50].	18
Abbildung 9: Kinetische Stromdichte j_k als Funktion des Übergangsmetallanteils für die ORR bei 0,76 V^[50].	19
Abbildung 10: Kinetische Stromdichte j_k (Quadrat) bei 0,8 V für die O₂-Reduktion und die Aktivierungsenergien für O₂-Dissoziation und OH-Bildung (volle Kreise) als Funktion der errechneten Bindungsenergien von atomaren Sauerstoff E_e^o (leere Kreise) auf der Oberfläche^{[53][55]}.	20
Abbildung 11: Abhängigkeit der Oberflächenzusammensetzung (Kupfer zu Platin) gegenüber dem kritischen Standardauflösungspotential von Kupfer^[57].	22
Abbildung 12: Schematische Darstellung der Synthese von PBI^[76].	23
Abbildung 13: Schematische Darstellung der Protonenleitung im PBI-H₃PO₄-System über verschiedene Hopping-Pfade. Hopping-Pfad A: Protonenleitung entlang der Phosphorsäuremoleküle/Phosphatanion. B: Protonenleitung entlang von Phosphorsäure und Wasser. C: Protonenleitung entlang der Phosphorsäuremoleküle und der Benzimidazolringe^[75].	24

Abbildung 14: Schematische Darstellung des Siebdruckens ^[80]	28
Abbildung 15: Ziehrakel des Typs 3545 ^[81]	29
Abbildung 16: Schematische Darstellung des Ziehrakel in der Seitenansicht.....	29
Abbildung 17: Schematischer Aufbau des Folienabzugsverfahrens.....	32
Abbildung 18: Prüfstand der Firma FuelCon	34
Abbildung 19: Aufbau einer Brennstoffzellenhardware sowie die Einzelkomponenten zum Aufbau einer funktionsfähigen Brennstoffzelle.....	35
Abbildung 20: Ein Teilauszug des Einfahrprogramms.....	38
Abbildung 21: Ein komplettes Intervall des Einfahrprogramms bestehend aus einer SSK, drei Potentialpakete und drei stationäre Betriebe.....	40
Abbildung 22: Typischer Verlauf einer Strom-Spannungs-Kennlinie.	41
Abbildung 23: Teilausschnitt des Temperaturzyklus, die Brennstoffzelle wird konstant bei 0,6 V betrieben, während die Temperatur in gleichmäßigen Zeitabständen zwischen 160 °C und 40 °C variiert.....	43
Abbildung 24: Zeitlicher Verlauf der Temperaturvariation 1. Die Temperaturabfolge fängt an der linken Seite an.	45
Abbildung 25: Zeitlicher Verlauf der elf Potentialsprünge, jeder Zyklus durchläuft das Temperaturintervall (100 °C / 160 °C) bevor der Potentialsprung eintritt. Die Potentialvariationsabfolge fängt auf der linken Seite an.	47
Abbildung 26: Zeitliche Darstellung des Stickstoffsprungs mit den Verläufen von Stromstärke (durchgezogene Linie) und Temperatur (gestrichelte Linie).....	48
Abbildung 27: Darstellung des Reinigungsprogramms 2 mit den zwei Unterprogrammen Temperaturvariation 1 (linke Seite, von 0 bis 16 h) und Temperaturvariation 2 (rechte Seite, ab 16 h). Die Temperaturabfolge beginnt für jede Temperaturvariation links.	49
Abbildung 28: Stromverlauf (durchgezogene Linie) und Zellspannungen (gestrichelte Linie) aufgetragen über die 43 Potentialsprünge.	51
Abbildung 29: Zeitlicher Verlauf der Impedanzspektroskopie. Die sinusförmige Wechselspannung $U(t)$ (Spannungssignal) wird vorgelegt und die resultierende Stromantwort $I(t)$ gemessen. Die Phasenverschiebung $\varphi(f)$ zwischen Spannung und Strom gibt die Frequenzabhängigkeit wieder. Die Periodendauer T gibt die Zeit einer Sinusperiode wieder, diese ist Frequenzabhängig.	52
Abbildung 30: Zeigerdiagramm der Impedanz Z gebildet aus einem Realteil R auf der Realen Achse $\text{Re}(Z)$ und einem resultierendem Imaginärteil iX aus kapazitivem und induktivem Blindwiderstand auf der imaginären Achse $\text{Im}(Z)$. Der Phasenverschiebungswinkel φ kann einen Betrag zwischen - 90 ° (hoher kapazitiver	

Anteil) und + 90 ° (hoher induktiver Anteil) einnehmen	54
Abbildung 31: Darstellung eines Bode-Diagramms für eine Brennstoffzelle. Die Impedanz Z (linke Achse) und die Phasenverschiebung φ (rechte Achse) sind gegen die Frequenz mit logarithmischer Einteilung aufgetragen.....	57
Abbildung 32: Ersatzschaltbild einer MEA von einer phosphorsauren HT-Brennstoffzelle. Die Parallelschaltung der Durchtrittswiderstände R_{Kathode} und R_{Anode} mit den dazugehörigen Kapazitäten C_{Kathode} und C_{Anode} stellen die Doppelschichten der jeweiligen Reaktionsseite dar. Die zugehörigen Diffusionsprozesse werden mit W und der Membranwiderstand mit R_{Membran} gekennzeichnet. Induktivitäten von Messleitungen werden mit $L_{\text{Messleitungen}}$ gekennzeichnet.	58
Abbildung 33: Exemplarischer Aufbau eines Transmissionselektronenmikroskops ^[91]	61
Abbildung 34: Linke Aufnahme zeigt eine Dunkelfeldabbildung (1 μm) und rechte Aufnahme zeigt eine Hellfeldabbildung (0,2 μm).	62
Abbildung 35: Hochaufgelöste Hellfeld-TEM-Aufnahme vom Standardkatalysator (Pt-Katalysator) (Maßstab 10 nm).	64
Abbildung 36: Schematische Darstellung der inelastischen Wechselwirkung eines Primärelektrons mit einem Elektron aus der Inneren Schale ^[94]	66
Abbildung 37: Schema über die Durchführung der WDX-Linienprofile über eine MEA für Platin und Phosphorsäure.....	67
Abbildung 38: Röntgenbeugung am Kristallgitter mit einem ganzzahligen Vielfachen der Wellenlänge ^[97]	68
Abbildung 39: Darstellung eines Deckschichtdiagramm von Platin in einer verdünnten 1 N Kaliumhydroxid-Lösung ^[1]	71
Abbildung 40: Abhängigkeit der Leistungsdichte zu der relativen Abweichung von vier verschiedenen Katalysatoren.	74
Abbildung 41: Fertigung von Elektroden an einer kontinuierlichen Laborbeschichtungsanlage. Das Bild links oben zeigt Antriebswalzen, Umlenkrollen und das Messerrakel, rechts oben: Umluftrockner mit einer Elektroden-Bahn, links und rechts mittig: Beschichtungswerk während des Betriebs, unten: beschichtete GDL. Schematische Darstellung der Laborbeschichtungsanlage (untere Abbildung). 77	
Abbildung 42: Verbaute Säuremassen und Leistungsdichten der Testzellen bei unterschiedlichen Lagerungszeiten.	78
Abbildung 43: Änderung der Membranfläche nach 28 Tagen bei unterschiedlicher Lagerung (Quadrat: trockene Lagerung über Trockenperlen im Exsikkator, Dreieck: Lagerung an der Raumluft bei 25 °C und ca. 55 % relativer Feuchte).....	79

Abbildung 44: Vergleich der Reproduzierbarkeit von Leistungsdichten durch Einführung des Folienabzugsverfahrens.....	80
Abbildung 45: Leistungsdichte aufgetragen gegen das Verhältnis von Phosphorsäuremasse zu Platinmasse.	82
Abbildung 46: Links: MEA mit zu wenig Säuremasse (Säure-Platinverhältnis < 4) und rechts: geflutete MEA mit zu viel Säuremasse (Säure-Platinverhältnis > 6).....	83
Abbildung 47: REM-Aufnahme vom Querschnitt einer MEA (Maßstab 150 µm), zwischen den beiden GDLs der Elektroden liegt die PBI-Membran und ist von beiden Seiten mit Katalysator (helle Streifen) bedeckt. Teilweise dringt die MPL tief in das GDL-Gewebe ein.	84
Abbildung 48: REM-Aufnahme der Messprobenbereichs mit eingezeichneter Messstrecke (Pfeil).	85
Abbildung 49: Verteilung von Platin (oberer Verlauf) und Phosphor (unterer Verlauf) über die Messstrecke.	85
Abbildung 50: Spezifische Aktivität von Pt, PtM und Pt₃M Elektroden als Funktion der kinetischen Stromdichte der ORR bei 0,9 V^[46] (linke Abbildung) und bei 0,792 V^[105] (rechte Abbildung).....	87
Abbildung 51: Aus Dichtefunktionalrechnungen ermittelte dissoziative Chemisorptions-energien für verschiedene Übergangsmetalle, dargestellt für die Adsorbate O₂ und OH. Der grau markierter Bereich zwischen -1 bis -2 eV gibt die Brønsted–Evans–Polanyi-Beziehung wieder^[112].....	89
Abbildung 52: Übersicht der durchschnittlichen Leistungsdichten von den ausgewählten Katalysatoren.....	92
Abbildung 53: Linke Darstellung zeigt ein Modell der OH-Bedeckung auf Pt/Pd(111) und PtM/Pd(111), im rechten Diagramm ist der Zusammenhang zwischen kinetischen Stromdichte j_k und Oberflächezusammensetzung (Mol-Prozent % der Metalle Ru und Ir) dargestellt^[103].....	93
Abbildung 54: Kinetische Stromdichte j_k bei 0,8 V als Funktion errechnete Energien der Wechselwirkungen zwischen $OH_{ads}^{-I} - O_{ads}^{-II}$ und $OH_{ads}^{-I} - O_{ads}^{-II}$ ^[103].....	95
Abbildung 55: Kinetische Stromdichte j_k als Funktion der Übergangsmetallanteils für die ORR bei 0,76 V^[50] inklusive der Leistungsdichten der Katalysatoren PtRu und PtNiCo aus Abbildung 52.	96
Abbildung 56: Deckschichtdiagramm von Platin in einer 1 N Kaliumhydroxid-Lösung^[1].	97
Abbildung 57: Strom-Spannungs-Kennlinie (SSK) der Brennstoffzellen Pt (durchgezogene Linie) und PtNiCo 3:0,5:0,5 (gestrichelte Linie), Spannung / V ist	

aufgetragen gegen die Stromdichte / A cm^{-2}	98
Abbildung 58: Detaillierte Darstellung der Abbildung 57 für den Potentialbereich von 0,7 bis 1,1 V. Die gepunktete Linie (senkrecht) markiert eine Stromdichte von $0,073 \text{ A cm}^{-2}$. Die Pfeile (waagerecht) markieren die Spannungen der jeweiligen Katalysatoren.	99
Abbildung 59: Zusammenhang zwischen der elektrochemischen Performance der Katalysatoren von Brennstoffzellen und den Sauerstoffreduktionspotentialen erhalten aus den CV-Studien für Pt/C und PtM/C- Katalysatoren. Die Stromdichte / mA cm^{-2} (current density) bei 0,8 V als Funktion vom Sauerstoffreduktionspotential (Referenz: gesättigte Kalomel-Elektrode) (oxide reduction potential vs. SCE / V) ^[100] . Eigene Werte aus der Arbeit sind rot dargestellt.	100
Abbildung 60: Detaillierte Darstellung der SSKs von PtCo 3:1 und PtNiCo 3:0,5:0,5 für den Potentialbereich von 0,7 bis 1,1 V. Die gepunktete Linie (senkrecht) markiert eine Stromdichte von $0,135 \text{ A cm}^{-2}$. Die Pfeile (waagerecht) markieren die Spannungen der jeweiligen Katalysatoren.	101
Abbildung 61: Detaillierte Darstellung der SSKs von Pt, PtCo 3:1 und PtNiCo 3:0,5:0,5 für den Potentialbereich von 0,4 bis 0,8 V. Die grau, gepunkteten Linien markieren das Steigungsdeck des ohmschen Bereichs zwischen 0,5 bis 0,7 V.....	102
Abbildung 62: Leistungsdichten der 21 Testzellen mit dem PtIr 3:1 Katalysator. Die gestrichelte Linie gibt den Leistungsdichtendurchschnitt wieder.	104
Abbildung 63: Leistungsdichten der 21 Testzellen mit dem Pt Katalysator. Die gestrichelte Linie gibt den Leistungsdichtendurchschnitt wieder.	105
Abbildung 64: vereinfachte Darstellung der Leistungsdichten von Pt und PtIr 3:1 aufgetragen über die Laufzeit (ohne SSKs und Potentialpakete).....	106
Abbildung 65: vereinfachte Darstellung der Leistungsdichten von PtRu 3:1 und PtRu 3:0,5:0,5 aufgetragen über die Laufzeit (ohne SSKs und Potentialpakete).....	107
Abbildung 66: Phasenverschiebungen (gestrichelte Linie) und Impedanzen (durchgezogene Linie) von dem Katalysator PtRu 3:1 bei verschiedenen Betriebsdrücken als Funktion der Frequenz (logarithmische Darstellung). Die senkrecht, gepunktete Linien markieren die Maxima der Betriebsdrücke 1,5 und 3 bar.	108
Abbildung 67: Phasenverschiebungen (gestrichelte Linie) und Impedanzen (durchgezogene Linie) der Katalysatoren Pt und PtNiCo 3:0,5:0,5 als Funktion der Frequenz (logarithmische Darstellung). Die senkrecht, gepunktete Linien markieren jeweils die Maxima der Phasenverschiebung.	110
Abbildung 68: Phasenverschiebungen (gestrichelte Linie) und Impedanzen	

(durchgezogene Line) der Katalysatoren Pt und PtIr 3:1 als Funktion der Frequenz (logarithmische Darstellung). Die senkrecht, gepunktete Linien markieren jeweils die Maxima der Katalysatoren.....	111
Abbildung 69: Links: Hellfeld-TEM-Aufnahme des Katalysators Pt (Maßstab: 50 nm). Rechts : statistische Partikelverteilung / % der Partikeldurchmesser / nm des Katalysators.	113
Abbildung 70: Links: Hellfeld-TEM-Aufnahme des Katalysators Pt-HT (Maßstab: 50 nm). Rechts : statistische Partikelverteilung / % der Partikeldurchmesser / nm des Katalysators.	113
Abbildung 71: Links: Hellfeld-TEM-Aufnahme des Katalysators PtIr 3:1 (Maßstab: 50 nm). Rechts : statistische Partikelverteilung / % der Partikeldurchmesser / nm des Katalysators.	114
Abbildung 72: Links: Hellfeld-TEM-Aufnahme des Katalysators PtNiCo 3:0,5:0,5 (Maßstab: 50 nm). Rechts : statistische Partikelverteilung / % der Partikeldurchmesser / nm des Katalysators.....	115
Abbildung 73: Links: Hellfeld-TEM-Aufnahme des Katalysators PtRu 3:1 (Maßstab: 50 nm). Rechts : statistische Partikelverteilung / % der Partikeldurchmesser / nm des Katalysators.	115
Abbildung 74: Links: Hellfeld-TEM-Aufnahme des Katalysators PtRuIr 3:0,5:0,5 (Maßstab: 50 nm). Rechts : statistische Partikelverteilung / % der Partikeldurchmesser / nm des Katalysators.....	116
Abbildung 75: XRD-Messungen für die Katalysatoren Pt-HT (schwarze Linie) und PtNiCo 3:0,5:0,5 (graue Linie). Miller'sche Indizes sind in Klammer gesetzt.....	117
Abbildung 76: XRD-Messungen der sechs Katalysatoren.	118
Abbildung 77: XRD-Messungen vom Katalysator PtIr 3:1. Schwarze Linie: Probe des pulverförmigen Katalysators. Graue Linie: Probe von der Katalysatorschicht einer Elektrode. Miller'sche Indizes sind in Klammer gesetzt. Der Reflex markiert den Einfluss von Verunreinigungen.	120
Abbildung 78: Die Leistungsdichten der Katalysatoren als Funktion der jeweiligen mittleren Partikelgrößen (XRD-Messung).	121
Abbildung 79: Leistungsdichten des präparierten Katalysators PtNiCo 3:0,5:0,5 mit Iridium, Ruthenium, Gold, Platin und HNO ₃ . Als Referenz ist der unbehandelte Basiskatalysator mit aufgeführt. Die gestrichelte Linie markiert die Leistungsdichte des unbehandelten Katalysators.	126
Abbildung 80: Grafische Darstellung der Kristallfläche (111), (100) und (110) ^[137]	128
Abbildung 81: Detaillierte Darstellung der SSKs aus der Abbildung 82 für den	

Potentialbereich von 0,7 bis 1,1 V.....	129
Abbildung 82: Strom-Spannungs-Kennlinie (SSK) der Brennstoffzellen PtNiCo 3:0,5:0,5 (graue Linie), PtNiCo-Pt (schwarze Linie) und Pt (gestrichelte Linie), Spannung / V ist aufgetragen gegen die Stromdichte / A cm ⁻²	130
Abbildung 83: Leistungsdichten der 36 Testzellen mit dem PtNiCo-Pt Katalysator. Die gestrichelte Linie gibt den Durchschnitt der Leistungsdichten wieder.	131
Abbildung 84: Strom-Spannungs-Kennlinie (SSK) der Brennstoffzellen PtNiCo 3:0,5:0,5 (graue Linie), PtNiCo-Ir (schwarze Linie) und Pt (gestrichelte Linie), Spannung / V ist aufgetragen gegen die Stromdichte / A cm ⁻²	132
Abbildung 85: vereinfachte Darstellung der Leistungsdichten von PtNiCo-Pt, PtNiCo-Ir und PtNiCo-Au aufgetragen über die Laufzeit (ohne SSKs und Potentialpakete).....	138
Abbildung 86: Betrieb einer Brennstoffzelle mit einer AB-PBI-Membran ^[75] und dem Katalysator PtNiCo-Pt. Der Druck von Anode und Kathode ist 2,5 bar, das Potential der Brennstoffzelle wird konstant bei 0,6 V gehalten und die Temperatur beträgt 160 °C.	140
Abbildung 87: Leistungsdichte und Ladungsmenge für Anode und Kathode des Standardkatalysators als Funktion der Laufzeit.	144
Abbildung 88: Testzelle mit einem Leistungsverlust beim Wechsel vom Einfahrprogramm (linker Teil) zum Temperaturzyklenprogramm (rechter Teil). Die gepunktete Linie gibt die Leistungsdichte vom Einfahrprogramm wieder.	146
Abbildung 89: Verlauf der Testzelle aus der Abbildung 88 mit dem Einfluss vom Ruhepotential auf die Leistungsdichte. Die gepunktete Linie gibt die Leistungsdichte vom Einfahrprogramm wieder.	147
Abbildung 90: Extrapolation der Adsorptionsdaten von CF ₃ SO ₃ H (5 mol l ⁻¹) und H ₃ PO ₄ (98 %) für den Bedeckungsgrad θ in Abhängigkeit der Temperatur ^[107]	148
Abbildung 91: Verlauf einer Temperaturvariation im normalen Zellbetrieb bei einem Betriebsdruck von 2,5 bar, die Zellspannung beträgt konstante 0,6 V. Nach Erreichen der 160 °C wird nach 15 min die Zellspannung für 20 s auf die Reinigungsspannung 0,95 V gestellt.	150
Abbildung 92: Verlauf der Stromdichte einer Testzelle bei 160 °C mit 15 min stationärem Betrieb vor und nach der Reinigungsspannung von 0,95 V. Die Differenz zwischen vor und nach der Reinigung gibt den Differenzstrom (Δ Strom) an.....	151
Abbildung 93: Durchschnittliche Differenzströme der verschiedenen Katalysatoren bei einem Betriebsdruck von 2,5 bar und einem Temperaturzyklus von 160 °C – 100 °C – 160 °C.....	152
Abbildung 94: Differenzstromdichten aus der Temperaturvariation (40 °C bis 150 °C)	

für die Katalysatoren PtNiCo-Pt und PtRu 3:1 in Abhängigkeit der Temperatur.....	154
Abbildung 95: Verlauf der Temperaturvariation unter Stickstoffatmosphäre bei einem Betriebsdruck von 2,5 bar, bei Abkühlen und Aufheizen wird die Testzelle mit Stickstoff gespült und erst beim Erreichen der 160 °C werden die Reaktionsgase zugegeben, die Testzelle wird konstant bei 0,6 V betrieben. Nach 15 min erfolgt für 20 s die Reinigungsspannung.	156
Abbildung 96: Durchschnittliche Differenzstromdichten von verschiedenen Katalysatoren bei einem Betriebsdruck von 2,5 bar, einem Temperaturzyklus von 160 °C – 100 °C – 160 °C und gespült mit Stickstoff (Stickstoffatmosphäre). Vergleichsdaten aus der Abbildung 93 für den normalen Zellbetrieb.....	157
Abbildung 97: Darstellung der zwei Temperaturvariationen mit einer Testzelle. Die graue Linie gibt den Verlauf der Temperaturvariation im normalen Zellbetrieb wieder. Der Verlauf mit der schwarzen Linie gibt die Temperaturvariation mit der Stickstoffspülung wieder.	159
Abbildung 98: Zeitlicher Verlauf der 11 Temperaturzyklen mit den verschiedenen Reinigungsspannungen. Verlauf der Leistungsdichte (schwarze Linie) und der Zellspannungen (graue Linie).	160
Abbildung 99: Darstellung der Differenzstromdichte als Funktion der Reinigungsspannung.	161
Abbildung 100: Verlauf der Leistungsdichte über die Laufzeit. Die Testzelle wird mit dem Temperaturprogramm betrieben, bei jeder 160 °C Phase wird nach 15 min für 20 s die Reinigungsspannung von 0,95 V angelegt. Vor dem Temperaturwechsel wird die Zelle für weitere 15 min bei 0,6 V betrieben.	164
Abbildung 101: Adsorption des H_2PO_4^- -Ion auf der Oberfläche unter den C_{2v} (verbrückt) und C_s (endständig) Symmetrien ^[148]	165
Abbildung 102: Zeitlicher Verlauf der 11 Temperaturzyklen mit den verschiedenen Reinigungsspannungen. Die schwarze Linie gibt die Leistungsdichte der Brennstoffzelle mit 20 mol % $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ wieder und die graue Linie den Verlauf mit reiner Phosphorsäure.....	166
Abbildung 103: Darstellung des Bedeckungsgrads von der Phosphorsäure und der Trifluormethansulfonsäure als Funktion vom Potential ^[107]	167
Abbildung 104: Die Zellspannung aufgetragen gegen die Logarithmische Stromdichte (Tafel-Gerade).	168
Abbildung 105: Die Zellspannung aufgetragen gegen die Logarithmische Stromdichte (Tafel-Gerade).	169
Abbildung 106: Stationärbetrieb einer 50 cm ² -Testzelle. Betriebsparameter:	

Katalysator = PtNiCo-Pt, Temperatur = 160 °C, Stöchiometrie H_2 = 1,2 und Luft = 2,0, Betriebsdruck = 1,2 bar und Stromdichte konstant bei 0,2 A cm ⁻² .	170
Abbildung 107: Strom-Spannungs-Kennlinien der MEA mit Celtec-P (45 cm ²) im Vergleich zum Katalysator PtNiCo-Pt in der Zellgröße 10 und 50 cm ² . Betriebsparameter: Temperatur = 160 °C, Stöchiometrie H_2 = 1,2 und Luft = 2,0 und Betriebsdruck = 1,2 bar.	172
Abbildung 108: Stationärbetrieb einer 406 cm ² -Testzelle. Betriebsparameter: Katalysator = PtNiCo-Pt, Temperatur = 160 °C, Stöchiometrie H_2 = 1,5 und Luft = 2,0, Betriebsdruck = 1,5 bar und Stromdichte konstant bei 0,2 A cm ⁻² .	173
Abbildung 109: Stationärbetrieb einer 10 cm ² -Testzelle. Betriebsparameter: Katalysator = PtNiCo-Pt, Temperatur = 160 °C, Stöchiometrie H_2 = 1,2 und Luft = 2,0, Betriebsdruck = 1,2 bar und Stromdichte konstant bei 0,2 A cm ⁻² .	174
Abbildung 110: Stationärbetrieb einer 406 cm ² -Testzelle. Betriebsparameter: Katalysator = PtNiCo-Pt, Temperatur = 160 °C, Stöchiometrie H_2 = 1,5 und Luft = 2,0, Betriebsdruck = 1,5 bar und Zellspannung konstant bei 0,6 V.	175
Abbildung 111: Exemplarische Dunkelfeld-TEM-Aufnahmen für die Bereiche der unterschiedlichen Metallpartikeln des Kathodenmaterials.	177
Abbildung 112: Detaillierte Hellfeld-Darstellung der oberen TEM-Aufnahmen aus Abbildung 111 mit unterschiedlichen Maßstäben (links oben 0,2 µm, rechts oben 100 nm, links unten 20 nm und rechts unten 50 nm).	178
Abbildung 113: Hellfeld-TEM-Aufnahmen: linke Seite Aufnahmen der Kathodenprobe (Maßstab links oben 50 nm und links unten 10 nm), rechte Seite Aufnahme des unbenutzten Katalysators PtNiCo-Pt (Maßstab rechts oben 50 nm und rechts unten 10 nm).	179
Abbildung 114: Exemplarische Dunkelfeld-TEM-Aufnahmen für die Bereiche der unterschiedlichen Metallpartikeln des Anodenmaterials. Die eingerahmten Bereiche geben detaillierte Darstellungen aus der Übersichtsaufnahme (obere Aufnahme) wieder. Maßstab untere Aufnahmen 100 nm.	181
Abbildung 115: Detaillierte Hellfeld-Darstellung der oberen TEM-Aufnahmen aus Abbildung 114 mit unterschiedlichen Maßstäben (links oben 0,2 µm, rechts oben 100 nm, links unten 20 nm und rechts unten 50 nm).	182
Abbildung 116: Hellfeld-TEM-Aufnahmen der Kathoden- und Anodenprobe (Maßstab 50 nm). Die linke untere Aufnahme stammt von der Anodenprobe und die restlichen Aufnahmen von der Kathodenprobe. Die markierten Bereiche zeigen den Kohlenstoffträger mit wenig bis keine Metallpartikeldichte.	183
Abbildung 117: Exemplarische Hellfeld-TEM-Aufnahmen der eingebetteten PBI-	

Membran mit anhaftenden Katalysatormaterial (obere Aufnahme, Maßstab 10 µm). Untere Aufnahmen sind Dunkelfeld-TEM-Aufnahmen des anhaftenden Katalysatormaterials von der linken und rechten Seite (Maßstab 1 µm).	188
Abbildung 118: Detaillierte Hellfeld-Darstellung des anhaftenden Katalysatormaterials auf der rechten Seite aus Abbildung 117 mit unterschiedlichen Maßstäben (links oben 0,2 µm, rechts oben 100 nm, links unten 10 nm und rechts unten 20 nm).	189
Abbildung 119: Detaillierte Hellfeld-Darstellung des anhaftenden Katalysatormaterials auf der linken Seite aus Abbildung 117 mit unterschiedlichen Maßstäben (links oben 0,2 µm, rechts oben 100 nm, links unten 20 nm und rechts unten 50 nm).	190
Abbildung 120: Exemplarische Dunkelfeld-TEM-Aufnahmen der eingebetteten PBI- Membran mit anhaftenden Katalysatormaterial (obere Aufnahme Maßstab 1 µm, mittlere und untere Aufnahme Maßstab 100 nm). Obere Aufnahme zeigt die gesamte PBI-Membran, die mittlere Aufnahme die rechte Seite und die untere Aufnahme die linke Seite.	191
Abbildung 121: Dunkelfeld-TEM-Aufnahme des Bands aus Metallpartikeln (etwa in der Mitte), linker Bereich PBI-Membran, rechter Bereich anhaftendes Katalysatormaterial der rechten Seite.	194

D Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Übersicht der Pastenkomponenten.....	26
Tabelle 2: Übersicht der verschiedenen Katalysatorentypen	26
Tabelle 3: Auflistung der verwendeten Prüfprogramme	37
Tabelle 4: Programmpunkte und zeitlicher Ablauf des Teilauszugs	39
Tabelle 5: Detaillierte Auflistung eines Zyklus.....	42
Tabelle 6: Programmablauf eines Temperaturzyklus der Temperaturvariation 1	44
Tabelle 7: Programmablauf eines Potentialzyklus der Potentialvariation	46
Tabelle 8: Zellspannungen für die jeweiligen Potentialsprünge.....	46
Tabelle 9: Potentialsprünge für einen Zyklus des Tafel-Programms	50
Tabelle 10: Auflistung der Herstellungsverfahren mit jeweiligen Katalysatoren, durchschnittlichen Leistungsdichten, Standardabweichung und relative Abweichung	73
Tabelle 11: Zusammenstellung der Katalysatoren mit zugehörigen Atomverhältnissen und Abkürzungen.	91
Tabelle 12: Leistungsdichten der Katalysatoren mit zugehörigen Standardabweichungen a und relativen Abweichungen.....	103
Tabelle 13: Ergebnisse von TEM und XRD.....	118
Tabelle 14: Charakteristische Werte für die Katalysatoren Pt, PT-HT und PtRu 3:1... 	122
Tabelle 15: Verwendete Salze und Säure für die Oberflächenuntersuchung	124
Tabelle 16: Leistungsdichten, Standardabweichungen und relative Abweichungen der präparierten Katalysatoren.....	125
Tabelle 17: Die Zusammensetzung der Elemente Co, Ni und Pt in Atomprozenten, ermittelt aus den EDX-Spektren vom Katalysator PtNiCo 3:0,5:0,5.	133
Tabelle 18: Die Zusammensetzung der Elemente Co, Ni und Pt in Atomprozenten, ermittelt aus den EDX-Spektren vom Katalysator PtNiCo-Pt.....	134
Tabelle 19: Die Zusammensetzung der Elemente Co, Ni, Ru, Ir und Pt in Atomprozenten, ermittelt aus den EDX-Spektren von den Katalysatoren PtNiCo-Ru und PtNiCo-Ir.	136
Tabelle 20: Leistungsdichten der Symmetrie-Untersuchungen für Pt mit PtNiCo-Pt und PtIr 3:1 mit PtNiCo-Pt.....	141
Tabelle 21: Leistungsdichten der Katalysatoren Pt und PtNiCo-Pt von symmetrisch aufgebauten Brennstoffzellen.....	143
Tabelle 22: Betriebsparameter für den Temperaturzyklenversuch	149

Tabelle 23: Differenzströme und Stromdichten von zwei Testzellen pro Katalysator.	153
Tabelle 24: Differenzströme und Stromdichten von Brennstoffzellen der Katalysatoren aus der Temperaturvariation 2 (Stickstoffatmosphäre).	158
Tabelle 25: Die Zusammensetzung der Elemente Co, Ni, und Pt in Atomprozenten, ermittelt aus den EDX-Spektren von dem Katalysator PtNiCo-Pt (Kathodenseite).....	180
Tabelle 26: Die Zusammensetzung der Elemente Co, Ni, und Pt in Atomprozenten, ermittelt aus den EDX-Spektren von dem Katalysator PtNiCo-Pt (Anodenseite).....	185

E Publikationen

- Erfindungsmeldung mit amtlichen Aktenzeichen: 10 2008 009 437.4
„Membran-Elektroden-Einheit für eine HT-PEM-Brennstoffzelle sowie ein Verfahren zu ihrer Herstellung“
- Erfindungsmeldung mit amtlichen Aktenzeichen: 10 2009 001 141.2
„Verfahren zur Herstellung einer Polymerelektrolytmembran“
- Erfindungsmeldung mit amtlichen Aktenzeichen: 10 2009 001 137.4
„Polymerelektrolytmembran für Brennstoffzellen und Verfahren zu ihrer Herstellung“
- Erfindungsmeldung mit amtlichen Aktenzeichen: DE 10 2009 057 797.1
„Verfahren zur Herstellung eines katalytischen Materials für Elektroden einer Brennstoffzelle“
- A. Kamat, M. Herrmann, T. Demian, U. Krewer, O. Klein, S. Scholl, „*Experimental investigations into phosphoric acid adsorption on platinum catalyst in a high temperature PEM fuel cell*“ eingereicht bei Electrochimica Acta

F Lebenslauf

Persönliche Information

Name: Mirko Herrmann
Geburtsdatum: 23.07.1977
Geburtsort: Wolfsburg
Familienstand: ledig

Schulbildung

1984 bis 1986 Grundschole Hehlingen
1986 bis 1988 Grundschole 9 Hellwinkelschole in Wolfsburg
1988 bis 1990 Orientierungsstufe Hellwinkelschole in Wolfsburg
1990 bis 1994 Ferdinand-Porsche-Realschole in Wolfsburg
1994 bis 1997 Abitur an der Berufsbildenden Schole 2 in Wolfsburg

Wehrdienst

07/97 bis 04/98 Wehrdienst in der Kaserne Augustdorf
Ausbildung zum Panzerschlosser

Ausbildung

09/98 bis 02/01 Ausbildung zum Energieelektroniker Fachrichtung
Betriebstechnik im Volkswagenwerk Wolfsburg

Beschäftigung

02/01 bis 10/01 Beschäftigung als Güteprüfer im Volkswagenwerk Wolfsburg
(Forschung und Entwicklung)

Studium

10/01 bis 10/06 Chemie Studium an der Technischen Universität
Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig
Abschluss: Diplom Chemie (Note: Sehr gut)
Diplomarbeit mit dem Thema: „*Oxidation von Alkoholen und Kohlenhydraten mit Edelmetall-Katalysatoren*“

Beschäftigung

10/06 bis 06/07 Beschäftigung als Fachkraft im Volkswagenwerk Wolfsburg
(Forschung und Entwicklung)

Promotion

Seit 06/07 Promotion mit dem Thema: „*Entwicklung von Katalysatoren für den Einsatz in der HT-PEM-Brennstoffzelle*“ bei der Volkswagen AG;
universitäre Betreuung durch Prof. J. Caro und Prof. M. Wark am
Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie an der Leibniz
Universität Hannover

G Erklärung

Hierdurch erkläre ich, dass die Dissertation

„Entwicklung von Katalysatoren für den Einsatz in der HT-PEM-Brennstoffzelle“

selbstständig verfasst und alle benutzten Hilfsmittel sowie evtl. zur Hilfeleistung herangezogene Institutionen vollständig angegeben wurden.

Die Dissertation wurde nicht schon als Diplom- oder ähnliche Prüfungsarbeit verwendet.

Wolfsburg, den 13.07.2010

Mirko Herrmann