

Untersuchungen zum Einsatz von PVD-Verfahren  
zur Herstellung katalytischer Schichten für  
Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzellen

**Dissertation**

Zur Erlangung des akademischen Grades  
Doktor der Ingenieurwissenschaften  
(Dr.-Ing.)  
der Technischen Fakultät  
der Christian Albrechts-Universität zu Kiel

**Torsten Will**

Kiel

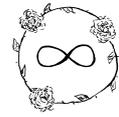
2003

1. Gutachter: Prof. Dr. F. Faupel

2. Gutachter: Prof. Dr. A. Heinzl

Datum der mündlichen Prüfung: 24.02.2004

Für Julia



<b>1 EINLEITUNG</b> .....	1
<b>2 GRUNDLAGEN</b> .....	3
<b>2.1 Funktionsweise der Brennstoffzelle</b> .....	3
<b>2.2 Verschiedene Arten der Brennstoffzelle</b> .....	5
2.2.1 Alkalische Brennstoffzelle.....	5
2.2.2 Phosphorsaure Brennstoffzelle .....	5
2.2.3 Karbonat Brennstoffzelle.....	6
2.2.4 Festelektrolyt Brennstoffzelle.....	6
2.2.5 Polymerelektrolyt Brennstoffzelle .....	6
<b>2.3 Die Polymerelektrolytmembran Brennstoffzelle</b> .....	8
2.3.1 Grundlagen.....	8
2.3.2 Polymerelektrolytmembran .....	9
2.3.3 Katalytische Schicht.....	11
<b>2.4 Möglichkeiten durch PVD-Technik</b> .....	16
2.4.1 Grundlagen.....	16
2.4.2 Bisherige Arbeiten.....	20
<b>3 METHODEN DER PROBENCHARAKTERISIERUNG</b> .....	23
<b>3.1 Röntgendiffraktometrie</b> .....	23
3.1.1 Röntgenstrahlen.....	23
3.1.2 Röntgenbeugung .....	24
3.1.3 Teilchengrößenbestimmung nach Scherrer.....	25
<b>3.2 REM</b> .....	26
<b>3.3 EDX</b> .....	28
<b>3.4 TEM</b> .....	29
<b>4 EXPERIMENTELLER TEIL</b> .....	32
<b>4.1 Messstand</b> .....	32
4.1.1 Aufbau des Messstandes .....	32
4.1.2 U/I-Kennlinie.....	36
<b>4.2 Sprühvorrichtung</b> .....	41
<b>4.3 Sputteranlage</b> .....	43
<b>4.4 Präparation der MEAs</b> .....	46
4.4.1 Grundlagen.....	46
4.4.2 Katalysatorträger .....	47

<b>4.5 Platinabscheidung mittels Sputtern</b> .....	58
4.5.1 Bestimmung der optimalen Platinmenge.....	58
4.5.2 Bestimmung der Clustergrößen .....	61
4.5.3 Schichtvarianten .....	63
4.5.4 Probleme dünner Elektrodenschichten .....	75
<b>4.6 Kohlenstoffabscheidung mittels Sputtern</b> .....	78
4.6.1 Grundlagen.....	78
4.6.2 Kohlenstoffabscheidung.....	80
<b>5. ZUSAMMENFASSUNG</b> .....	85
<b>6. AUSBLICK</b> .....	87
<b>7. LITERATUR</b> .....	88

# 1. Einleitung

Obwohl die erste Brennstoffzelle schon 1839 von C. F. Schönbein beschrieben wurde [1] und W. R. Grove 1842 die Funktionsweise der Brennstoffzelle und ihrer zugrundeliegenden Mechanismen erkannte [2], hat es doch sehr lange gedauert, bis die Entwicklungen soweit fortgeschritten waren, dass die ersten Brennstoffzellen zum Einsatz kommen konnten. Erst durch die von der NASA initiierte Forschung hat die Brennstoffzelle die Leistung und die Sicherheit erreicht, die ihren Einsatz ermöglichten. Anfang der 60er Jahre kam im Gemini-Programm erst die Polymerelektrolytmembran Brennstoffzelle und später im Apollo-Programm die Alkalische Brennstoffzelle zum Einsatz. Bedingt durch die hohen Kosten und die hohe Anfälligkeit dieser Systeme war es bis Ende der 90er Jahre nur dem Militär möglich, sie einzusetzen. Es gab bis auf den Einsatz für die Weltraumforschung und neuerdings auch den Einsatz von Polymerelektrolyt-Membran Brennstoffzellen in U-Booten, bis dahin nur konzeptionelle Überlegungen und erste Prototypen. Hierdurch konnten sehr eindrucksvoll die vielfältigen Einsatzmöglichkeiten der Brennstoffzelle aufgezeigt werden, aber weder Leistungsdichte, noch Lebensdauer erreichten Werte, die einen kommerziellen Einsatz ermöglicht hätten.

Durch den immensen Forschungsaufwand von Seiten der Universitäten und der Industrie hat sich diese Situation in den letzten Jahren geändert. Nicht nur die Vervielfachung von Leistungsdichte und Lebensdauer der Systeme, sondern auch die überraschend niedrigen Preisprognosen lassen den Einsatz von Brennstoffzellen in den nächsten Jahren als sehr wahrscheinlich erscheinen. Die durch die Leistungssteigerung und damit verbundenen Verringerung der Baugröße immer vielfältigeren Einsatzmöglichkeiten begünstigen diese Entwicklung. Es sind heute Systeme mit über 200 kW für den stationären Betrieb zur Strom- und Wärmeerzeugung verfügbar, doch die Entwicklungen gehen immer mehr in Richtung kleinerer Systeme mit ca. 3-5 kW zur energetischen Versorgung einzelner Wohneinheiten. Auch für den mobilen Einsatz ist es jetzt möglich nicht nur Busse mit Brennstoffzellen auszurüsten, sondern auch Pkws, ohne im Vergleich zu einem herkömmlichem Fahrzeug mehr Platz hierfür zu benötigen. Die Miniaturisierung ist sogar soweit fortgeschritten, dass der Einsatz von Brennstoffzellen als Batterieersatz geplant ist. Hier ist besonders der Einsatz im Notebook, bei erheblich länger Einsatzzeit im Vergleich zur Batterie, hervorzuheben.

Die Brennstoffzelle hat somit in der Zukunft ein hohes Potential für unterschiedlichste Einsatzgebiete. Aber nicht nur der hohe Wirkungsgrad, sondern auch die Tatsache, dass

Brennstoffzellen Wasserstoff abgasfrei in Energie umwandeln, macht die Brennstoffzelle für die Zukunft interessant. Die Möglichkeit Wasserstoff aus Wasser herzustellen hat schon 1874 Jules Verne zu Visionen veranlaßt: „... water decomposed into the primitive elements, and decomposed doubtless by electricity, which will then have become a powerful and manageable force... ..water will be the coal of the future.“ [3] Aber auch von wissenschaftlicher Seite wurde das Potential schon damals erkannt und von Ostwald 1895 in seiner Abhandlung über die Elektrochemie der Gegenwart und der Zukunft ähnlich beschrieben [4].

In der Tat hat die Brennstoffzelle im Hinblick auf immer knapper werdende Ressourcen an fossilen Energieträgern und der Forderung nach einer immer abgasärmeren Energieerzeugung auch hier ein großes Potential eine hohe energiewirtschaftliche Bedeutung zu erlangen. Hierzu muß es in der Zukunft gelingen, eine Kostensenkung bei gleichzeitiger Erhöhung der Leistung und der Lebensdauer zu erreichen. Eine zentrale Komponente bildet hierbei die MEA (membrane electrode assembly) mit ihre katalytischen Schicht. Da bisher keine Alternative zu Platin als Katalysator gefunden wurde, muß es gelingen die benötigte Platinmenge in den Brennstoffzellen drastisch zu reduzieren. Dies trägt nicht nur zur Kostensenkung bei, sondern sichert große Stückzahlen für die Zukunft, ohne Gefahr zu laufen, die endlichen Platinvorräte vorzeitig zu stark zu belasten [20]. Zur Realisierung dieses Zieles bieten sich PVD-Verfahren (PVD = physical vapour deposition) geradezu an, da sich mit ihnen sehr gezielt definierte Mengen von Metallen abscheiden lassen. In dieser Arbeit soll daher untersucht werden, inwiefern sich PVD-Verfahren dazu eignen, katalytische Platin-Schichten für Brennstoffzellen herzustellen und welche Möglichkeiten durch dieses Verfahren bestehen gezielt in den Aufbau der Elektrode einzugreifen, um die benötigte Platinmenge zu senken und so die Effektivität der Brennstoffzelle zu steigern. Weiterhin soll untersucht werden, ob es möglich ist mittels PVD-Technik nicht nur den Metallkatalysator abzuscheiden, sondern auch den Kohlenstoffträger. Hiermit hätte man ein sehr effektives Verfahren, um den Katalysator mitsamt Träger gezielt aufzubauen. Man könnte dabei Modifizierungen vornehmen und so Optimierungen erreichen, die mittels herkömmlicher Technik nicht möglich sind.

## 2. Grundlagen

### 2.1. Funktionsweise der Brennstoffzelle

Die einfachste Form einer Brennstoffzelle, wie sie von W. R. Grove 1839 beschrieben wurde [5], besteht aus zwei Elektroden die durch einen Elektrolyten voneinander getrennt sind (Vergleiche Abb. 2.1.). Wenn diese beiden Elektroden durch einen elektrischen Leiter verbunden werden, wird an der einen Elektrode Wasserstoff zu  $H^+$ -Ionen oxidiert, die dann durch den Elektrolyten diffundieren und zusammen, mit dem an der anderen Elektrode reduziertem Sauerstoff, zu Wasser reagieren. Der hierbei durch den elektrischen Leiter fließende elektrische Strom kann als elektrische Energie genutzt werden.

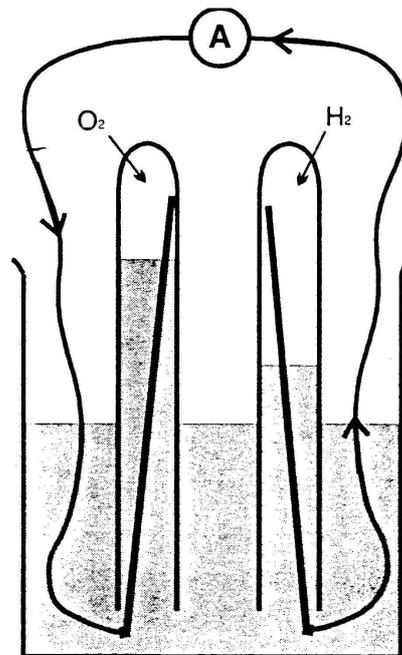


Bild 2.1.: Aufbau der ersten Brennstoffzelle [6]

Die elektrische Spannung einer solchen Brennstoffzelle liegt unter einem Volt. Schaltet man mehrere solcher Element in Reihe (heute als Stack bezeichnet), hat man die Möglichkeit auch höhere Spannungen zu erhalten.

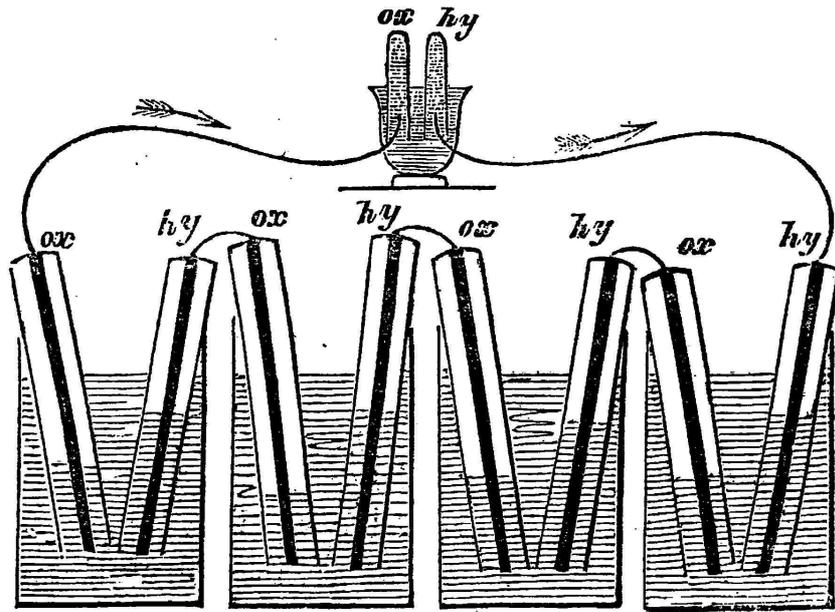


Bild 2.2.: Versuchsaufbau von W. R. Grove zur Elektrolyse von Wasser mittels Brennstoffzelle [2]

Im Laufe der Zeit wurden unterschiedliche Möglichkeiten gefunden, das Konzept der Brennstoffzelle technisch umzusetzen. Diese sollen hier kurz vorgestellt werden.

## 2.2. Verschiedene Arten der Brennstoffzelle

### 2.2.1 Alkalische Brennstoffzelle (AFC)

Bei der alkalischen Brennstoffzelle (englisch: Alkali Fuel Cell) besteht der Elektrolyt aus konzentrierter Kalilauge. Bei ca.  $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$  wird Sauerstoff an einer Elektrode aus Nickel mit Platin als Katalysator zu  $\text{OH}^-$ -Ionen reduziert, die hier die mobile Spezies im Elektrolyten bilden und zur anderen Elektrode diffundieren, wo sie zusammen mit dem dort zu  $\text{H}^+$ -Ionen oxidiertem Wasserstoff zu Wasser reagieren.

Das Hauptproblem der alkalischen Brennstoffzelle ist ihre Empfindlichkeit gegenüber Kohlendioxid. Das Kohlendioxid reagiert mit der Natronlauge zu Natriumcarbonat und Wasser, so dass der Elektrolyt an Natronlauge verarmt.



Aus diesem Grund werden bei der alkalischen Brennstoffzelle hohe Anforderungen an die Reinheit der Reaktionsgase und die Dichtheit des Systems gestellt.

Neuere Konzepte gehen dazu über den Elektrolyten regelmäßig auszuwechseln oder zu regenerieren [7]. Durch diese Maßnahme soll ein kostengünstiger Einsatz der alkalischen Brennstoffzelle ermöglicht werden, da die Kosten für reine Gase und für den erhöhten Aufwand, was die Abdichtung des Systems angeht, die Kosten des Elektrolyten um ein Vielfaches übersteigen.

### 2.2.2 Phosphorsäure Brennstoffzelle (PAFC)

Bei der Phosphorsäure Brennstoffzelle (englisch: Phosphoric Acid Fuel Cell) [7] besteht der Elektrolyt aus Phosphorsäure, die in einer Matrix aus teflongebundenem SiC fixiert ist. Die mobile Spezies bilden hier die  $\text{H}^+$ -Ionen. Die Phosphorsäure Brennstoffzelle wird bei ca.  $T = 200 \text{ }^\circ\text{C}$  betrieben, da der Elektrolyt erst bei dieser Temperatur eine gute Leitfähigkeit aufweist. Dies bringt einen entscheidenden Vorteil mit sich, da bei höherer Temperatur der störende Einfluss von Kohlenmonoxid, welches auf dem Platinkatalysator irreversibel adsorbiert, wesentlich geringer ist, als bei niedrigeren Temperaturen. Hierdurch wird der Betrieb von PAFCs mit durch Reformierprozesse hergestelltem Wasserstoff, ohne aufwendige Nachreinigungsprozesse ermöglicht. Es können hier Konzentrationen von bis zu 1 % CO zum Einsatz kommen, wohingegen zum Vergleich bei Temperaturen von ca.  $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$  schon 100 ppm CO nicht mehr toleriert werden. Dieses ermöglicht einen einfacheren Aufbau und ein weniger anfälliges System,

weshalb die PAFC wohl auch als erster Brennstoffzellentyp die Marktreife erreicht hat. So sind heute einige hundert 200 kW PAFCs der Firma ONSI als Blockheizkraftwerk im Einsatz.

### **2.2.3 Karbonat Brennstoffzelle (MCFC)**

Karbonat Brennstoffzellen (englisch: Molten Carbonate Fuel Cell) [7] arbeiten bei ca.  $T = 650\text{ °C}$  und benutzen Karbonatschmelzen als Elektrolyten, in denen  $\text{CO}_3^{2-}$ -Ionen als aktive Spezies fungieren. Diese erhöhte Temperatur hat den Vorteil, dass die Reaktionen an den Elektroden auch ohne Edelmetallkatalysatoren ablaufen und statt dessen einfache Nickelelektroden verwendet werden können. Ein weiterer Vorteil besteht darin, dass außer Wasserstoff auch andere Gase, wie zum Beispiel Methan als Reaktionsgas verwendet werden können. Diesen Vorteilen steht die hohe Korrosivität von Karbonatschmelzen gegenüber, die die Lebensdauer dieser Systeme einschränken und die Kosten erhöhen.

### **2.2.4 Festelektrolyt Brennstoffzelle (SOFC)**

Festelektrolyt Brennstoffzellen (englisch: Solid Oxide Fuel Cell) [7] arbeiten bei ca.  $T = 1000\text{ °C}$ , so dass auch hier Nickel als Katalysator eingesetzt werden kann und ein Betrieb mit anderen Gasen, als nur mit Wasserstoff möglich ist. Sie haben als Elektrolyten meist einen Sauerstoffionenleiter (z.B. Yttriumoxid stabilisiertes Zirkonoxid). Ziel ist es jedoch diesen durch einen Protonenleiter auszutauschen, der vergleichbare Leitfähigkeiten schon bei ca.  $T = 600\text{ °C}$  aufweist. Hierdurch könnte man Problemen wirkungsvoll begegnen, die bei höheren Temperaturen auftreten. Hier sind vor allem die durch die unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten der einzelnen Materialien entstehenden Spannungen beim Hochheizen und Abkühlen zu nennen, die zu Rissen in den Materialien führen. Weiterhin ist das Abdichten solcher Keramiken bei  $T = 1000\text{ °C}$  schwierig.

### **2.2.5 Polymerelektrolytmembran Brennstoffzelle (PEMFC)**

Bei der Polymerelektrolytmembran Brennstoffzelle (englisch: Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell) [7] besteht der Elektrolyt aus einer protonenleitenden Polymermembran. Ihre Betriebstemperatur liegt bei ca.  $T = 80\text{ °C}$ . Durch neue Membranmaterialien wird versucht diese Temperatur weiter zu erhöhen, da man bei  $T = 80\text{ °C}$  große Probleme mit CO-Verunreinigungen (die aus Reformprozessen herrühren) hat und schon 100 ppm CO die Leistung einschränken.

Eine spezielle Form der PEMFC ist die Direkt Methanol Brennstoffzelle (DMFC), bei der Methanol direkt auf dem Katalysator umgesetzt wird.

Tabelle 2.1.: Brennstoffzellentypen [7]

Typ	Temperatur	Katalysator basierend auf	Reaktionsgase	Elektrolyt	Mobiles Ion
AFC	80 °C	Pt	H <sub>2</sub> , O <sub>2</sub>	Kalilauge	OH <sup>-</sup>
PAFC	200 °C	Pt	H <sub>2</sub> , Luft	Schwefelsäure	H <sup>+</sup>
MCFC	650 °C	Ni	H <sub>2</sub> , Luft CH <sub>4</sub> , Luft	Karbonat- schmelze	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>
SOFC	1000 °C	Ni	H <sub>2</sub> , Luft CH <sub>4</sub> , Luft	Keramik	O <sup>2-</sup>
PEMFC	80 °C	Pt	H <sub>2</sub> , Luft (Methanol, Luft)	Polymer- membran	H <sup>+</sup>

Wenn man sich die verschiedenen Brennstoffzellentypen im Vergleich betrachtet, so stellt sich heraus, dass die Polymerelektrolytmembran Brennstoffzelle bedingt durch ihre hohe Leistungsdichte bei geringer Betriebstemperatur das größte Potential besitzt, um im Bereich kleiner Leistungen (100 W bis 5 kW) in den unterschiedlichsten Anwendungen eingesetzt werden zu können. Aus diesem Grund ist es von hoher Bedeutung ihre Funktionsweise genau zu untersuchen und sie weiter zu optimieren. Ihr Aufbau soll im folgenden detaillierter beschrieben werden.

## 2.3 Die Polymerelektrolytmembran Brennstoffzelle

### 2.2.1 Grundlagen

Die Polymerelektrolytmembran Brennstoffzelle besteht aus verschiedenen Komponenten. Hier ist als erstes die Polymerelektrolytmembran zu nennen, die als Protonenleiter den Kern der Brennstoffzelle bildet. Auf ihr sind beidseitig Elektroden aufgebracht, die aus einem Verbund von Nafionpartikeln und mikroporösen Kohlenstoffpartikeln bestehen. Diese Kohlenstoffpartikel fungieren als Trägermaterial für einen Metallkatalysator (meist Platin oder Platinlegierungen), an dem die Reaktionsgase Wasserstoff und Sauerstoff oxidiert bzw. reduziert werden. Diesen Verbund von Membran und Elektrode nennt man auch MEA (membrane electrode assembly). Auf der MEA befindet sich beidseitig ein Gasdiffusionslayer, der aus Kohlenstofffasern besteht und für eine gleichmäßige Verteilung der Reaktionsgase auf der MEA sorgen soll. Daran folgt eine Ableitelektrode, die den elektrischen Strom ableitet und in der sich Kanäle befinden, durch die die Reaktionsgase gezielt auf die MEA geleitet werden. Mehrere solcher Einheiten werden hintereinander geschaltet und bilden einen Brennstoffzellenstack. Dies geschieht indem die Rückseite der Anode die Kathode der daran folgenden MEA bildet. Eine solche Ableitelektrode nennt man Bipolarplatte.

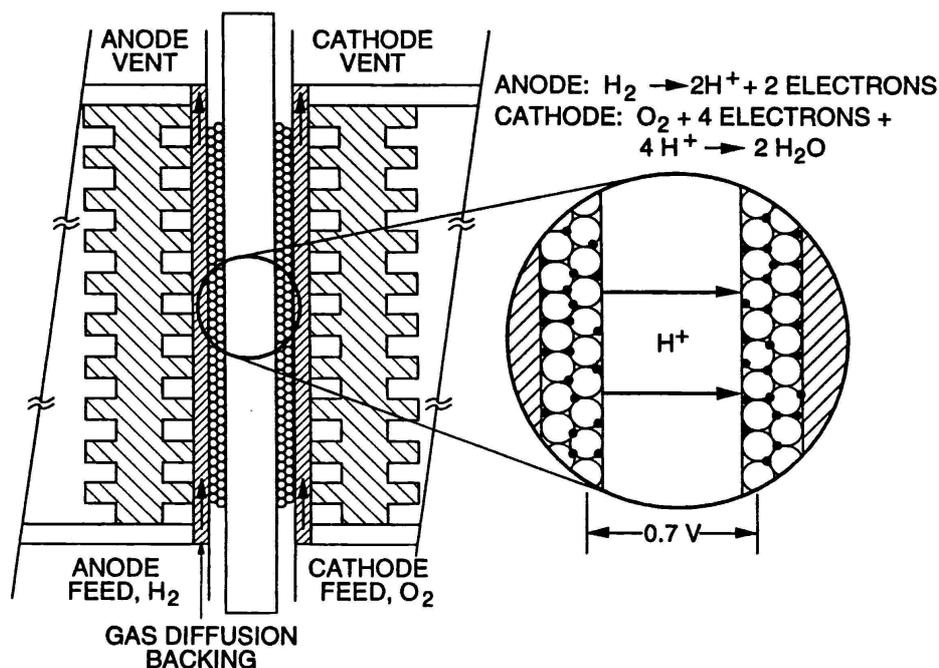


Bild 2.3.: Schematischer Aufbau einer PEMFC [11]

### 2.3.2 Polymerelektrolytmembran

Bei der Polymerelektrolytmembran Brennstoffzelle fungiert eine protonenleitende Polymermembran als Elektrolyt. Die bekannteste und hierfür am häufigsten eingesetzte Membran ist Nafion. Nafion wird seit 1972 von der Firma Dupont hergestellt und wurde ursprünglich für den Einsatz in der Chloralkalielektrolyse entwickelt.

Nafion ist als Fluoropolymer wie alle hochfluorierten Verbindungen sehr teuer. Es ist bis heute jedoch noch nicht gelungen kostengünstigere Polymere zu finden, die vergleichbare chemische Beständigkeit und Leitfähigkeit besitzen. Die einzigen konkurrenzfähigen Produkte sind die nahezu identische Aciplex-Membran der Firma Asahi und die Select-Membran der Firma Gore, die im Prinzip aus Nafion mit einer Art PTFE-Stützgewebe besteht. Durch diese stützende Wirkung ist es möglich diese Membran wesentlich dünner herzustellen, ohne dass sich dies negativ auf ihre mechanischen Eigenschaften auswirkt

Nafion besteht aus einer hydrophoben teflonartigen Hauptkette, an der sich Seitenketten befinden, an deren Enden hydrophile HSO<sub>3</sub>-Gruppen sitzen.

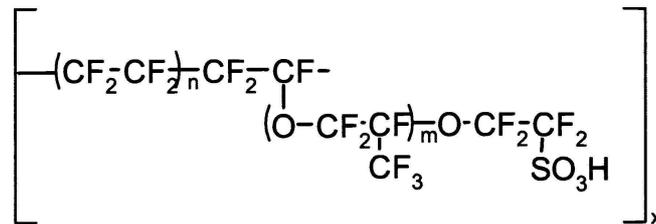


Bild 2.4.: Strukturformel von Nafion

Die Protonenleitfähigkeit von Nafion ist aber nur gegeben, wenn sich genügend Wasser in der Membran befindet und die HSO<sub>3</sub>-Gruppen hydratisiert sind. Ist dies nicht der Fall, so ist das Proton so stark an die SO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Gruppe gebunden, dass die Leitfähigkeit des Nafions gegen Null geht. Hiermit ist auch schon eines der Hauptprobleme der Polymerelektrolytmembran Brennstoffzelle beschrieben: ihr Wasserhaushalt.

Nafion kann von 0 bis 22 Moleküle Wasser pro SO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Gruppe aufnehmen und ändert damit seine Leitfähigkeit von < 0,005 bis 0,1 S cm<sup>-1</sup> [10]. Je nach Betriebszustand der Brennstoffzelle wird Wasser unterschiedlich stark aufgenommen oder abgegeben, so dass ein recht hoher apparativer Aufwand betrieben werden muss, um die eingesetzten Reaktionsgase gezielt zu befeuchten, um somit hohe Leistungsdichten erzielen zu können.

Das Verhalten wird durch den inneren Aufbau von Nafion erklärt. Da Nafion aus unterschiedlichen Regionen besteht, die einerseits hydrophil und andererseits hydrophob sind, versuchen diese unterschiedlichen Bereiche zu aggregieren. Es entstehen Cluster von  $\text{HSO}_3^-$ -Gruppen, die von Wasser umgeben sind (vergleiche Abb. 2.5.). Bei ausreichenden Wassermengen im Nafion haben diese Bereiche Kontakt und bilden protonenleitende Kanäle durch die Membran. Bei geringeren Wassermengen wird dieser Kontakt schlechter, oder ist gar nicht mehr gegeben, was sich negativ auf die Leitfähigkeit auswirkt (siehe Abb. 2.6.).

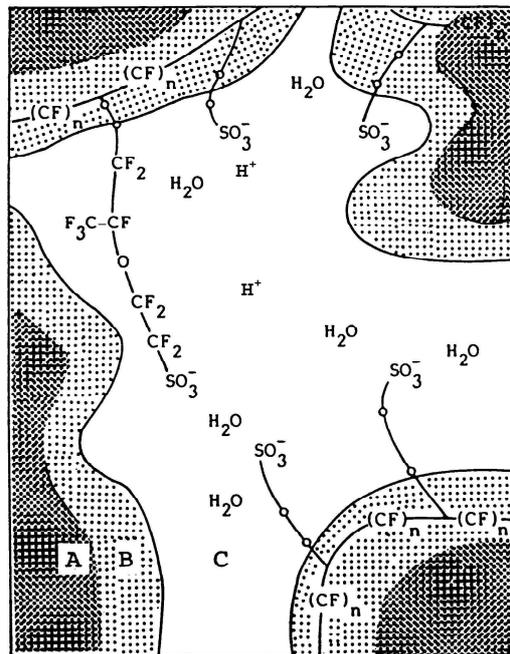


Bild 2.5.: Modell der inneren Struktur von Nafion [8]

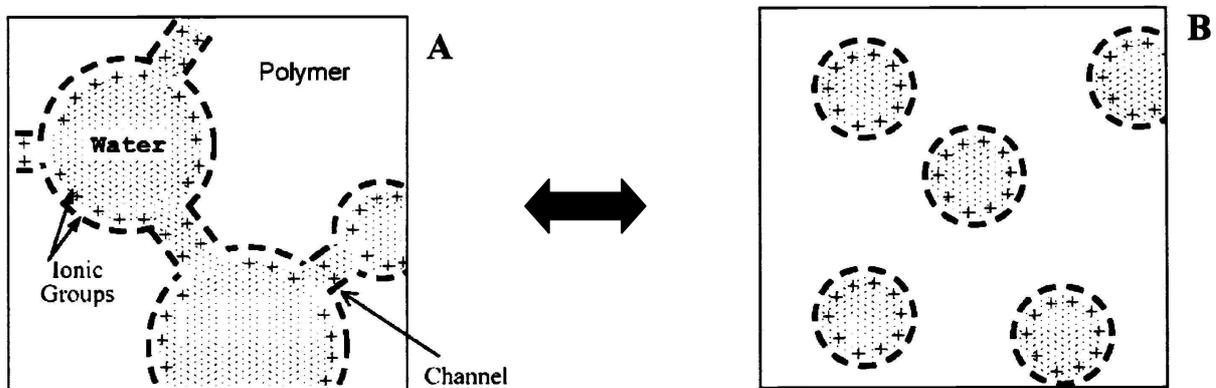


Bild 2.6.: Einfluss der Wassermenge auf die Leitfähigkeit durch die Ausbildung ionenleitender Kanäle [9]

### 2.3.3 Katalytische Schicht

Für die Kohlenstoffteilchen, aus denen die katalytische Schicht aufgebaut ist, kommt meistens Ruß zum Einsatz, der durch unvollständige Verbrennung flüssiger aromatischer Kohlenwasserstoffe hergestellt wird. Der bekannteste dieser Art ist der Ruß mit der Bezeichnung Vulkan XC-72 der Firma Cabot. In Polymerelektrolytmembran Brennstoffzellen kommt fast ausschließlich dieser Ruß zum Einsatz, da sich mit ihm höhere Leistungen erzielen lassen, als mit anderen Rußsorten oder ähnlichen Rußsorten von anderen Herstellern. Diese verschiedenen Rußsorten unterscheiden sich hauptsächlich in ihrer Teilchengröße, Oberfläche, Leitfähigkeit, und Oberflächenenergie. Hierbei sind die Werte des Vulkan XC-72 anscheinend die am besten für die Polymerelektrolytmembran Brennstoffzelle geeigneten.

Tabelle 2.2.: Daten von Vulcan XC-72 [12], [13]

Mittlere Teilchengröße	30 nm
Partikel pro Aggregat	79
Aggregatfläche	136000 nm <sup>2</sup>
Aggregatdurchmesser	294 nm
Oberfläche	254 m <sup>2</sup> /g
Elektrischer Widerstand	0,056 Ohm cm

Die einzelnen Rußpartikel aggregieren und bilden Agglomerate (siehe Abb. 2.7.), dessen Struktur sich bedingt durch die unterschiedlichen Eigenschaften der Rußsorten unterscheidet und somit Einfluss auf die Struktur und damit auf die Leistungsdichte der Brennstoffzelle haben wird.

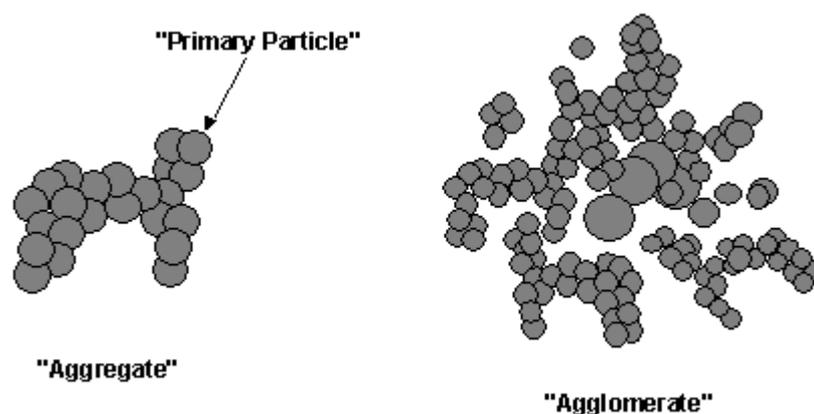


Bild 2.7.: Struktur von Vulcan XC-72 [14]

Auf dem Kohlenstoff wird Platin (oder Platinlegierungen) als Katalysator abgeschieden. Um eine möglichst große aktive Oberfläche zu erhalten, wird dabei eine feine Verteilung der Platincluster angestrebt (vergleiche Abb. 2.8).

Bei Clustern von 10 nm Größe bestehen diese aus etwa 30.000 Atomen, von denen 20 % die Oberfläche bilden. Sinkt die Clustergröße auf 5 nm, sind dies etwa 4.000 Atome, von denen schon 40 % die Oberfläche bilden und bei 2 nm Clustern sind es nur noch ca. 250 Atome von denen 80 % die Oberfläche bilden [26]. Dies hat enormen Einfluss auf die chemischen und physikalischen Eigenschaften eines Stoffes und wirkt sich somit auch auf seine katalytischen Eigenschaften aus.

Es hat sich herausgestellt, dass die optimale Clustergröße für Platin ca. 3-5 nm beträgt [19]. Eine weitere Verringerung der Teilchengröße bringt keine weitere Verbesserung mit sich. Dies wird durch eine Änderung der kristallographischen Ausrichtung der Oberflächenstruktur bei etwa 3 nm erklärt [25].



Bild 2.8.: Platin auf Kohlenstoff [7]

Bei der einfachsten Möglichkeit zum Aufbringen des Katalysators wird der Kohlenstoff mit einer Lösung aus Hexachloroplatinsäure imprägniert, getrocknet und diese dann im Ofen pyrolysiert oder mit Wasserstoff zu Platin reduziert [19]. Es gibt eine Vielzahl von Varianten, die versuchen dieses Verfahren zu optimieren. Hierbei wird durch unterschiedliche Platinkomplexe als Zwischenstufe und unterschiedliche Reduktionsmittel versucht Einfluss auf die Reaktion zu nehmen um so gezielt Teilchen einer bestimmten Clustergröße herzustellen [22][23][24].

Der so erhaltene Pt/C-Katalysator wird mit einer Nafiondispersion (Dupont) vermischt (Größe der Nafionaggregate ca. 5 nm [17]) und meist durch Rakeln oder Sprühen als ca. 5 - 50 µm dicke Schicht [11] auf die Membran aufgetragen. Dieser Verbund wird durch Heißpressen bei ca.  $T = 120-130\text{ °C}$  (Glastemperatur von Nafion) fixiert.

Durch diesen Prozess erhält die Elektrodenschicht ihre Festigkeit und ihre charakteristische Struktur. Diese Struktur ist für die an den Elektroden der Brennstoffzelle ablaufenden Vorgänge von enormer Bedeutung und bestimmt ihre Leistungsdaten, da die in der Brennstoffzelle ablaufende Reaktion  $\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$  nur an der Dreiphasen-Grenze zwischen Reaktionsgas, Elektrolyt und Katalysator erfolgen kann.

Die Elektrode muss genügende Porosität aufweisen, um dem Wasserstoff die Möglichkeit zu geben, auf einem der in der Elektrode befindlichen Platincluster reagieren zu können. Dort gibt der Wasserstoff ein Elektron ab. Dieses Elektron kann nur abgegeben werden, wenn der Platincluster, auf dem die Reaktion abläuft elektrisch leitenden Kontakt mit der Ableitelektrode hat. Weiterhin ist für die Reaktion auch ionenleitender Kontakt zum Elektrolyten notwendig, da das entstehende Proton durch den Elektrolyten auf die andere Seite der Membran gelangen muss, wo es mit einem Sauerstoffatom zu Wasser reagiert. Dieses Sauerstoffatom ist ebenfalls durch Reaktion auf einem mit Elektrolyten und Ableitelektrode in Kontakt stehendem Platincluster entstanden. Das bei der Reaktion entstehende Wasser muss die Möglichkeit haben, die Elektrode zu verlassen, ohne die Reaktionsgase auf ihrem Weg zum Katalysator zu behindern. Diese Abläufe haben zur Folge, dass über 90 % des eingesetzten Platins ungenutzt sind (siehe Abb. 2.9.) [16].

Es ist leicht zu erkennen, dass an die Elektrodenschicht einer Brennstoffzelle hohe Anforderungen gestellt werden und es keine einfache Aufgabe darstellt, die katalytische Schicht dahingehend zu optimieren.

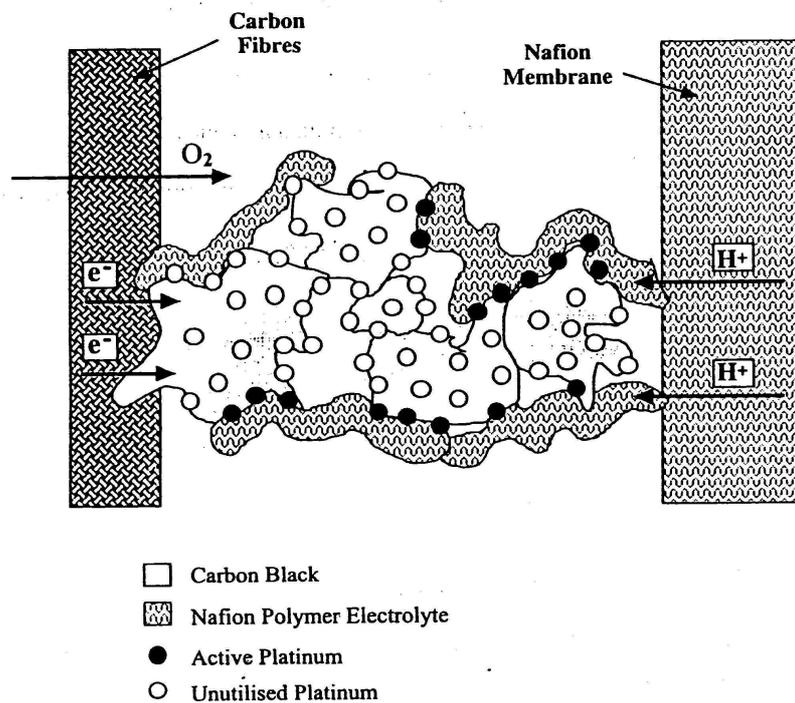


Bild 2.9.: Große Mengen des Platins bleiben ungenutzt [16]

Bei den ersten Polymerelektrolytmembran Brennstoffzellen wurde PTFE-Pulver als Binder in der katalytischen Schicht verwendet. Durch den Einsatz von Nafion an Stelle des PTFE konnte die Leistung der Brennstoffzelle nahezu verdoppelt werden [17]. Dies wird durch die Erhöhung der aktiven Elektrodenoberfläche erklärt.

Es ist fraglich, ob bei der Verwendung von PTFE als Binder nur die an der direkten Grenzfläche zur Membran befindlichen Platincluster aktiv sind, oder ob diese Zone durch einen dünnen Wasserfilm auf dem Katalysatorträger, der als Ionenleiter fungiert [27] [28], vergrößert wird (vergleiche Abb. 2.10.).

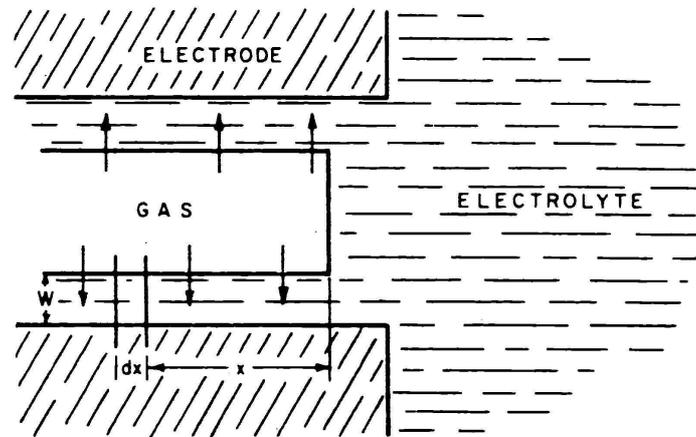


Bild 2.10.: Dünner Wasserfilm an der Dreiphasengrenze [27]

Auch für die Funktion der nafiongebundenen MEAs könnte dieser Wasserfilm eine wahrscheinlich ebensolche Funktion erfüllen und so die aktive Fläche nicht unwesentlich vergrößern.

## 2. Möglichkeiten durch PVD-Technik

### 2.4.1 Grundlagen

Mittels PVD-Technik (PVD = physical vapour deposition) können metallische oder keramische Schichten auf eine Vielzahl von Substraten aufgebracht werden. Es sind Schichten für die unterschiedlichsten Anwendungen und Anforderungen entwickelt worden. Sie kommen überall dort zum Einsatz, wo es gilt Eigenschaften wie Korrosion, tribologisches Verhalten, Biokompatibilität oder katalytische Eigenschaften zu verbessern. Da dieses Ziel durch das Aufbringen einer sehr dünnen Schicht erreicht wird, sind PVD-Verfahren ein sehr flexibler und oft kostengünstiger Weg, um die Nutzung von teuren Materialien zu optimieren, oder auch den Einsatz kostengünstiger Materialien erst zu ermöglichen. Allein durch diese Technik ist es möglich einen Verbund von Grundmaterial und Schichtsystem so aufzubauen, dass die positiven Eigenschaften beider Komponenten optimal genutzt werden können. So erschließen sich für lange bekannte Materialien neue und zum Teil noch ungeahnte Einsatzmöglichkeiten.

Das am weitesten verbreitete PVD-Verfahren ist das Sputtern. Der Sputtereffekt wurde das erste Mal 1852 von W. R. Grove (der auch die Funktionsweise der Brennstoffzelle erkannte) bei einer Gasentladungsröhre beobachtet [40].

Hierbei wird bei einem Druck von ca.  $10^{-1}$  bis  $10^{-3}$  mbar zwischen zwei Elektroden, die im Abstand von einigen Zentimetern angebracht sind, eine Spannung von einigen hundert bis einigen Tausend Volt angelegt. Hierdurch werden Elektronen von der Kathode emittiert und in Richtung des Substrates beschleunigt [41]. Diese Elektronen stoßen mit Gasatomen (meist Argon) zusammen. Je nach Energie der Elektronen werden die Gasatome angeregt, was als ein Leuchten sichtbar ist, oder ionisiert. Die so entstehenden positiven Argonionen werden in Richtung des negativ geladenen Targets beschleunigt und schlagen aus dessen Oberfläche Atome oder auch Cluster des Targetmaterials heraus, die in Richtung Substrat fliegen (siehe Abb. 2.11.). Beim Magnetronsputtern werden die Elektronen durch ein Magnetfeld welches meist durch einen Dauermagneten, der sich hinter dem Target befindet, erzeugt wird, auf Kreisbahnen gezwungen. Hierdurch erhöht sich die Elektronendichte in Targetnähe, was zur Folge hat, dass die Plasmadichte und somit auch die Sputterrate vergrößert wird.

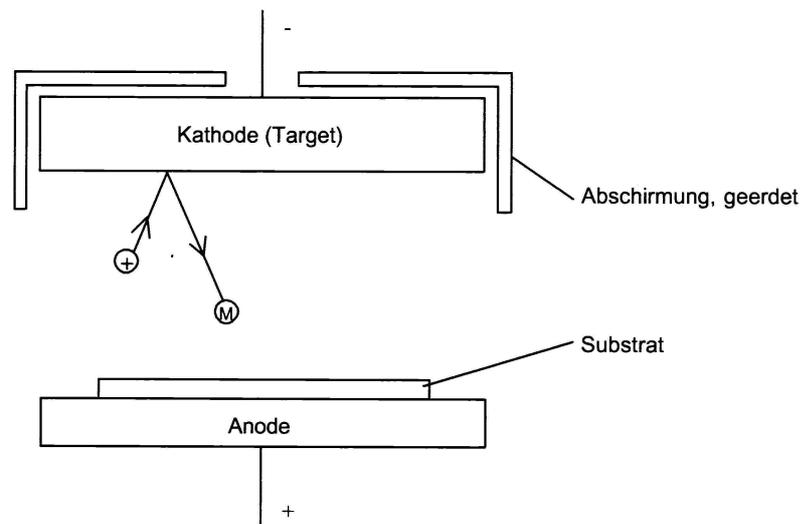


Bild 2.11.: Prinzip des Sputterns

Das zwischen den Elektroden angelegte Potential fällt nicht kontinuierlich über den zwischen ihnen befindlichen Raum ab. Wegen der unterschiedlichen Beweglichkeiten von Elektronen und Ionen kommt es zur Ausbildung von Raumladungszonen [41]. Einem steilen Abfall an der Kathode folgt ein Bereich konstanten Potentials, in dem sich die Ladungsträger hauptsächlich ungerichtet bewegen und sich gegenseitig abschirmen (siehe Abb. 2.12.). Dieser Bereich bildet den positivsten zwischen den beiden Elektroden. Daran folgt ein weiterer Abfall zur Anode hin, die obwohl sie den positiven Pol bildet, relativ zum Plasma ein negatives Potential aufweist. Ist das Substrat nicht geerdet, vergrößert sich dieses Potential auf ca.  $-30$  bis  $-40$  V [44]. In diesem Bereich können ionisierte Targetatome in Richtung Substrat beschleunigt werden, so dass sie dort mit höherer Energie auftreffen, als die neutralen Atome. Dies kann durch das Anlegen einer Spannung (Bias) so weit verstärkt werden, dass die Energie, mit der die Ionen auf das Substrat auftreffen ausreicht, um Sputterprozesse auf der Substratoberfläche zu erzielen, oder sogar Ionen unter die Substratoberfläche zu implantieren. Diese Effekte haben großen Einfluss auf die Struktur und Eigenschaften der abgeschiedenen Schicht. Somit hat man durch Wahl der Biasspannung die Möglichkeit darauf gezielt Einfluss zu nehmen.

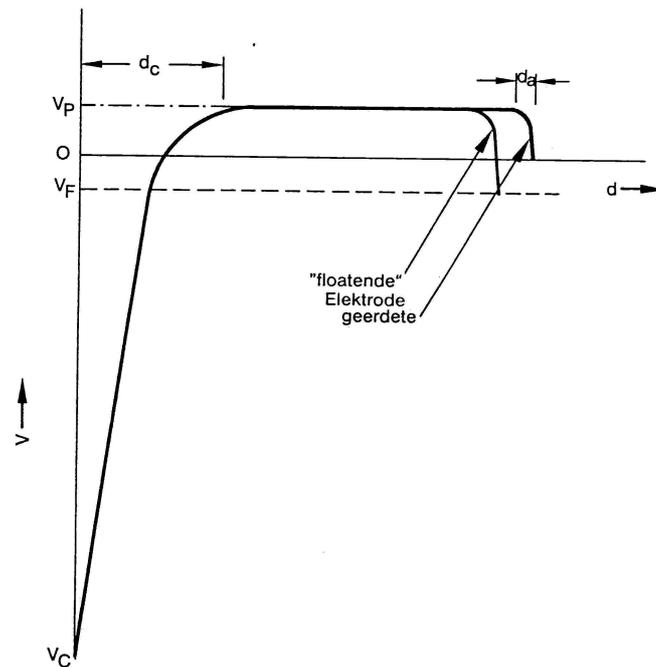


Bild 2.12.: Feldverteilung im Plasma [41]

( $V_C$  = Kathodenpotential,  $V_F$  = "floatendes" Potential,  $V_P$  = Plasmapotential)

Weitere Parameter, die Einfluss auf die Struktur des abgeschiedenen Filmes haben, sind die Substrattemperatur und der Druck. Das Modell von Thornton [29] beschreibt diese Auswirkungen (vergleiche Abb. 2.13.) und gibt an, dass für glatte, dichte Schichten hohe Substrattemperaturen erforderlich sind. Bei diesen Temperaturen führt die Diffusion der abgeschiedenen Atome zur Reorganisation der Oberfläche (Zone 2) oder sogar zur Rekristallisation (Zone 3). Andererseits lassen sich bei niedrigen Substrattemperaturen und höheren Drücken eher poröse, kolumnar gewachsene Strukturen erzeugen (Zone 1), da hier die Diffusion der abgeschiedenen Atome auf der Oberfläche gering ist und es somit zu Abschattungseffekten kommt. Durch das Auftreten von Streueffekten bei hohen Drücken werden diese Strukturen zusätzlich begünstigt.

Hohe Biasspannungen wirken einem kolumnaren Wachstum entgegen. Durch die höhere Energie der Ionen kommt es zu Resputtereffekten und zu höheren Beweglichkeiten auf der Oberfläche, was eine Einglättung der Schicht zur Folge hat. Diese Struktur findet man ähnlich auch in Zone T, die ebenfalls durch den Beschuss von Ionen höherer Energie bedingt ist.

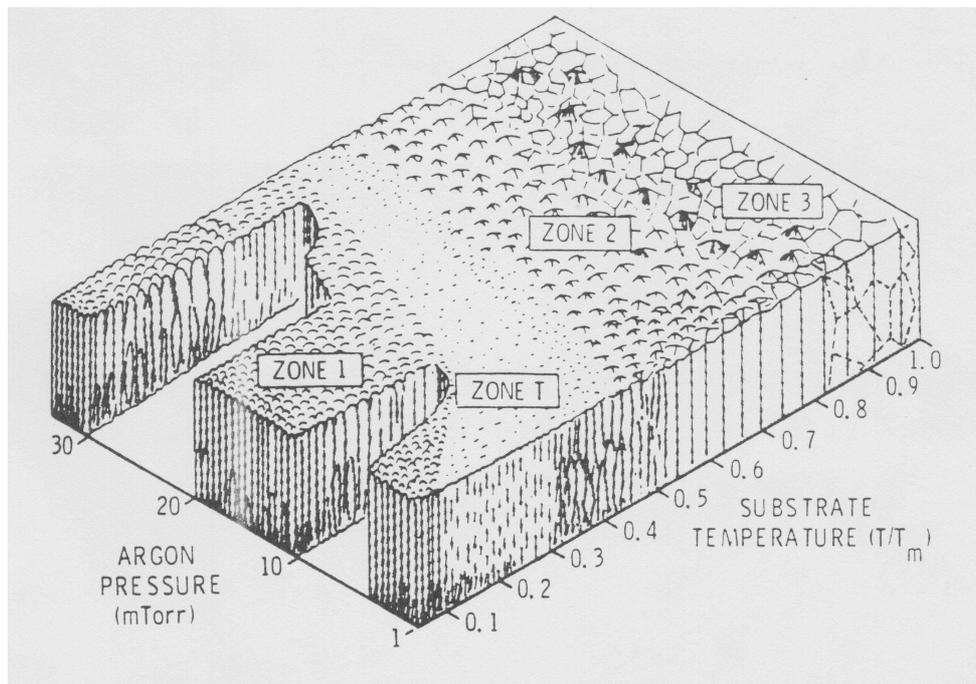


Bild 2.13.: Morphologie der Schicht nach Thornton [17]

Somit stehen verschiedene Möglichkeiten zur Verfügung, um gezielt Einfluss auf den Beschichtungsprozess nehmen zu können.

### **2.4.2 Bisherige Arbeiten**

Der Gedanke mittels Sputtertechnik den Platinkatalysator kontrolliert auf eine optimale Position abzuscheiden wurde das erste Mal 1968 von Cahan beschrieben [39]. Er untersuchte die Abscheidung von Platin auf porösem Vycor Glas und setzte dieses als Elektrode in einer Alkalischen Brennstoffzelle ein. Er erreichte hierbei mit einem Platineinsatz von ca.  $0,01 \text{ mg cm}^{-2}$  Stromdichten bis zu  $100 \text{ mA cm}^{-2}$ .

Batzold griff diesen Gedanken 1972 auf und untersuchte die Leitfähigkeit und die Oberfläche von auf Objektträgern abgeschiedenen Platinfilmen [38]. Er setzte ebenfalls Vycor als Substrat ein, dehnte seine Untersuchungen aber auch auf poröses Nickel, Teflon gebundenes Natriumtitanat und Asbest, welches er in Alkalischen Brennstoffzellen einsetzte. Mit einem Platineinsatz von  $0,9 \text{ mg cm}^{-2}$  erreichte er hiermit Stromdichten von  $100 \text{ mA cm}^{-2}$ . Durch den Einsatz von befeuchtetem Sauerstoff als Reaktionsgas konnte er die Leistungsdichte verdoppeln. Diesen Effekt schrieb er der Vergrößerung der aktiven Elektrodenoberfläche, durch die Ausbildung eines Wasserfilmes zu. Er beschrieb das Problem, dass sich das Substrat durch den Elektronenbeschuss stark erwärmt, so dass sich der Einsatz des Sputterverfahrens auf temperaturunempfindliche Materialien einschränkt.

Srinivasan beschreibt 1988 wie durch die Modifikation einer konventionellen Elektrode der Firma Prototech eine Leistungssteigerung einer Polymerelektrolytmembran Brennstoffzelle um 100 – 150 % erreicht werden kann [35]. Diese Leistungssteigerung wurde durch das Aufbringen von  $0,05 \text{ mg cm}^{-2}$  Platin mittels Sputtern auf die Prototech Elektrode, die dann auf Nafion heißgepreßt wurde, erzielt. Die Größe der so erhaltenen Platincluster wurde mittels TEM auf 2 bis einige 10 nm bestimmt. Das durch Sputtern aufgebraute Platin soll bis in einem Tiefenbereich von  $1 \text{ }\mu\text{m}$  unter der Elektrodenoberfläche lokalisiert sein. Bei mit Nafion imprägnierten Elektroden sollen aktive Platincluster bis zu einer maximalen Tiefe von  $10 \text{ }\mu\text{m}$  möglich sein.

Diese Ergebnisse wurden genauer untersucht und die Parameter für das Heißpressen und das Imprägnieren mit Nafion weiter optimiert [34]. Bei den mit Platin besputterten Elektroden ergaben sich in TEM-Aufnahmen die gleichen Platinclustergrößen (von 1,2 bis 6,2 nm) wie bei den ohne gesputtertem Platin. Als Eindringtiefe für das gesputterte Platin in die Elektrodenschicht wurden  $0,5 \mu\text{m}$  angegeben.

Der positive Einfluß, des mittels Sputtern genau an der Grenzschicht zwischen Membran und Elektrode abgeschieden Platins auf die Kinetik der Reaktion auf der Sauerstoffseite wird von Srinivasan hervorgehoben [31]. Die aktive Elektrodenoberfläche der mittels Sputtern modifizierten Elektrode ist im Vergleich zur nicht Modifizierten Elektrode fast doppelt so groß.

Die Vorgehensweise von Srinivasan wurden von S. Hirano (der zuvor Gastwissenschaftler am Institut von Srinivasan war) und F. Fujikawa auf eine Aciplex Membran der Firma Asahi übertragen [32]. Durch das Sputtern von  $0,05 \text{ mg cm}^{-2}$  Platin auf eine Elektrode der Firma E-TEK konnte eine Leistungssteigerung von 10 % erreicht werden. Es wurde die aktive Oberfläche einer mit Platin besputterten Elektrode, die ansonsten platinfrei ist beschrieben. Diese Elektrode kam aber leider nicht in einer Brennstoffzelle zum Einsatz.

1997 wurde zum ersten Mal eine katalysatorfreie Elektrode mit Platin besputtert und als Kathode in einer Polymerelektrolytmembran Brennstoffzelle eingesetzt [33]. Als Anode wurde weiterhin eine konventionelle Elektrode verwendet. Auch hier wurden die beiden Elektroden auf eine Aciplex Membran heißgepresst. Die aktive Elektrodendicke der Kathode wurde mit ca.  $1 \mu\text{m}$  angegeben. Ein Platineinsatz von  $0,1 \text{ mg cm}^{-2}$  zeigte sich als optimal. Bei  $0,04 \text{ mg cm}^{-2}$  halbierte sich die erzielte Stromdichte. Beim Einsatz von  $0,3 \text{ mg cm}^{-2}$  hingegen sank die Stromdichte im Hochlastbereich, was durch einen gehinderten Wassertransport durch die größere Platinmenge erklärt wurde.

Cha und Lee haben 1999 ein Nafion/Kohlenstoff-Gemisch auf eine Nafion Membran aufgebracht und darauf Platin gesputtert [30]. Durch wiederholtes Auftragen des Nafion/Kohlenstoff-Gemisches und erneutes Sputtern, wurden unterschiedliche Elektroden hergestellt. Mit einem Platineinsatz von  $0,043 \text{ mg cm}^{-2}$  konnte eine um den Faktor zehn höhere Leistung (bezogen auf die eingesetzte Platinmenge) als bei einer konventionell hergestellten Brennstoffzelle erreicht werden.

2002 hat O'Hayre auf das Nafion/Kohlenstoffgemisch verzichtet und Platin direkt auf Nafion gesputtert [36]. Auf das besputterte Nafion wurde direkt ein Gasdiffusionslayer aufgelegt und nicht heißgepresst. Eine solche MEA mit  $0,04 \text{ mg cm}^{-2}$  Platin zeigt im Vergleich zu einer konventionellen MEA mit  $0,4 \text{ mg cm}^{-2}$  Platin nur geringfügig schlechtere Leistungsdaten. Dieser Vergleich wurde leider bei Raumtemperatur und mit unbefeuchteten Gasen durchgeführt. Es ist daher fraglich in wieweit die dort getroffenen Aussagen unter den realen Einsatzbedingungen einer Brennstoffzelle bestätigt werden können, da unter den angegebenen Bedingungen selbst die konventionelle MEA nur eine Spitzenstromdichte von  $180 \text{ mA cm}^{-2}$  aufweist.

Haug hat das direkte Sputtern auf die Membran, das direkte Sputtern auf den Diffusionslayer und den mehrschichtigen Aufbau von Nafion/Kohlenstoff-Gemisch und Sputtern verglichen [37]. Die verwendete Nafion-Membran wurde vorher sputtergeätzt, um die Oberfläche zu erhöhen. Durch das direkte Sputtern auf den Diffusionslayer (Toray) wurden die besten Ergebnisse erzielt (maximale Stromdichte  $700 \text{ mA cm}^{-2}$ ).

Literatur, in der die Herstellung des Katalysatorträgers für Polymerelektrolytmembran Brennstoffzellen durch PVD-Technik beschrieben wird, ist bisher nicht bekannt.

Um den Elektrodenaufbau in einem Maße, welches über die Möglichkeiten der konventionellen Technik hinausgeht, gezielt zu optimieren, wäre eine Codeposition von porösem Träger und Platinkatalysator erstrebenswert. In Hinblick auf dieses Ziel soll in dieser Arbeit die Platinabscheidung auf Kohlenstoff untersucht werden. Durch die Auswirkungen unterschiedlicher Modifikationen sollen Erkenntnisse erlangt werden, die es ermöglichen die Eigenschaften der aktiven Schicht noch genauer beschreiben zu können. Weiterhin soll untersucht werden, ob es möglich ist leitfähigen Kohlenstoff, der als Katalysatorträger für die Polymerelektrolytmembran Brennstoffzelle geeignet ist, mittels sputtern abzuscheiden.

## 3. Methoden der Probencharakterisierung

Es wurden unterschiedliche bildgebende Verfahren eingesetzt, um Informationen über die Struktur der präparierten Proben zu erhalten. Hier wurden neben Lichtmikroskop vor allen Dingen Rasterelektronenmikroskop und Transmissionselektronenmikroskop verwendet.

Zur Bestimmung der Clustergröße der durch Sputtern abgeschiedenen Platincluster wurden Röntgendiffraktometrie mit Peakbreitenauswertung nach Scherrer und Transmissionselektronenmikroskop eingesetzt.

Die wichtigsten Methoden, mit denen die Proben untersucht wurden, sollen hier kurz dargestellt werden.

### 3.1. Röntgendiffraktometrie [45] [48]

#### 3.1.1 Röntgenstrahlung

Röntgenstrahlen wurden 1895 von Wilhelm Conrad Röntgen entdeckt. Es handelt sich hierbei um elektromagnetische Strahlung mit einer Wellenlänge von ca.  $10^{-8}$  bis  $10^{-13}$  m (100 – 0.001 Å), wobei für die Röntgenbeugungsuntersuchungen im allgemeinen nur die Wellenlängen von 0.2 – 2.5 Å benutzt werden.

Röntgenstrahlen entstehen, wenn hoch beschleunigte Elektronen auf Materie treffen und abgebremst werden. Hierbei entsteht ein kontinuierliches Spektrum unterschiedlicher Wellenlänge, welches als Bremsstrahlung bezeichnet wird, und ein charakteristisches, vom Anodenmaterial abhängiges Linienspektrum.

Zur Erzeugung von Röntgenstrahlung werden heute vor allem Hochvakuumröhren mit Glühkathoden aus Wolframdrahtwendeln verwendet. Sie sind mit unterschiedlichen Anodenmaterialien erhältlich, so daß verschiedene Wellenlängen zur Auswahl stehen. Da nur ca. 0.2 % der Energie in Röntgenstrahlung umgewandelt wird, bedarf es einer Kühlung, die die weitere, in Form von Wärme auftretende Energie abführt. Der Austritt der Röntgenstrahlung aus der Röhre erfolgt durch ein Berylliumfenster.

Die Isolierung des  $K_{\alpha}$ -Anteils erfolgt durch ein Filter, das aus einem Material besteht, dessen Absorptionskante zwischen der Frequenz der  $K_{\alpha}$ - und  $K_{\beta}$ -Strahlung liegt. Dies erfüllt je nach Anodenmaterial das Element, welches ein oder zwei Plätze vor diesem im Periodensystem zu finden ist. Der noch vorhandene Anteil an  $K_{\alpha_2}$ -Strahlung wird durch Beugung an einem Kristall (Monochromator) entfernt.

### **3.1.2 Röntgenbeugung** [46] [47]

Trifft ein Röntgenstrahl auf eine mit Atomen besetzte Ebene in einem Kristall, so wird er gebeugt (Abb. 3.1.). Da die Beugung an mehreren parallelen Netzebenen auftritt, kommt es zu Interferenzen, die eine Verstärkung oder Auslöschung zur Folge haben. Positive Interferenzen treten nur dann auf, wenn die Gangunterschiede zweier gebeugter Strahlen gleich oder ein ganzzahliges Vielfaches ( $n = 1, 2, 3, \dots$ ) der Wellenlänge  $\lambda$  der verwendeten Strahlung sind. Mit dem Gangunterschied  $2d \cdot \sin \theta$  ergibt sich die Braggsche Gleichung:

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin \theta \quad (3.1.)$$

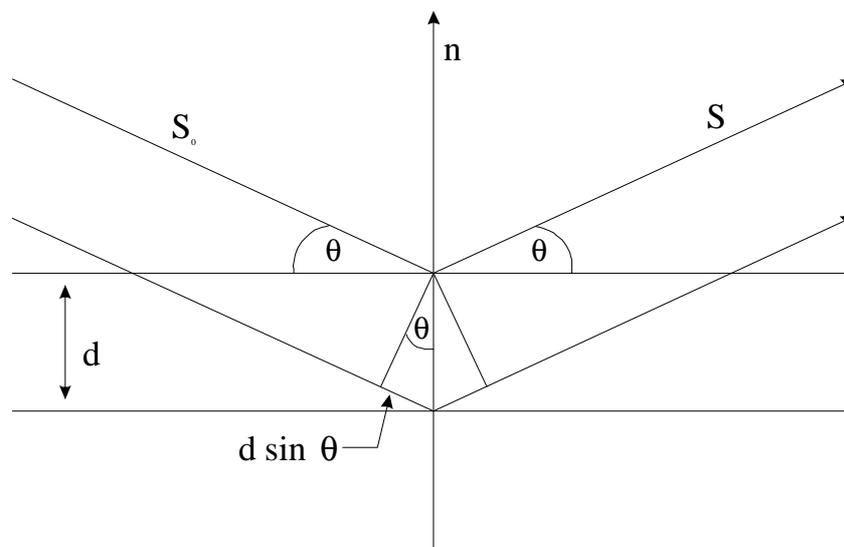


Abb. 3.1.: Röntgenbeugung an verschiedenen Netzebenen

Bei Verwendung monochromatischer Strahlung bekannter Wellenlänge und Messung des Glanzwinkels  $\theta$  lässt sich somit der Netzebenenabstand  $d$  berechnen. Diese  $d$ -Werte sind spezifisch für die Kristallstruktur und aus ihnen lassen sich die Gitterparameter berechnen.

Ein feingemahltes Pulver enthält eine sehr große Zahl kleiner Kristallite, die völlig willkürlich zueinander angeordnet sind. Daher wird das Präparat während der Aufnahme gedreht, um eine weite Variation der Kristallorientierungen zu erzielen. Wird eine solche Probe mit monochromatischem Röntgenlicht bestrahlt, wird der Röntgenstrahl an denjenigen Kristalliten gebeugt, die so orientiert sind, dass sie die Braggsche Gleichung exakt erfüllen.

Die Probe wird auf einen Probenträger aufgebracht, der dann auf einen rotierenden Probenträgerhalter eingespannt und mit Röntgenlicht bestrahlt wird. Das Beugungsdiagramm wird elektronisch schrittweise detektiert und so direkt in einer für die computergestützte Auswertung geeigneten Form erhalten.

Es wurde hier ein Seifert XRD 3003 Diffraktometer mit Rayflex Software Version 2.26 benutzt. Gemessen wurde bei 40 kV und 40 mA mit 2 mm und 1 mm Primärblenden und 0,5 mm Sekundärblende. Die Messdauer betrug 40 s pro Schritt bei einer Schrittweite von  $0,05^\circ$ .

### **3.1.3 Teilchengrößenbestimmung nach Scherrer** [50][51]

Die durch die Bragg-Gleichung beschriebene Auslöschung der nicht die Beugungsbedingung erfüllenden Wellenzüge gilt strenggenommen nur für einen unendlich großen Idealkristall. Bei kleinen Teilchengrößen ( $< 200$  nm) erfahren einige Wellenzüge anstatt einer totalen Auslöschung nur eine Schwächung, so dass es zu einer Verbreiterung des idealen Peaks kommt. Die Halbwertsbreite  $\beta_L$  ist umgekehrt proportional der Kristallitgröße. Dieser Zusammenhang wird durch die Scherrer-Gleichung beschrieben:

$$\text{Scherrer-Gleichung} \quad \beta_L = \frac{K\lambda}{D_V \cos\Theta} \quad (3.2)$$

Mit  $\lambda$  = Wellenlänge

$K = 0,94$

$\Theta$  = Glanzwinkel in rad

Wenn man Gitterfehler vernachlässigt, kann mit Hilfe der Scherrer-Gleichung die volumengemittelte Teilchengröße  $D_V$  (in Å) bestimmt werden.

Zur Bestimmung der Halbwertsbreite wurden die Peaks der Messung mit einer Lorenzfunktion (Gleichung 3.3.) angefitet und so die Halbwertsbreite der gefitteten Peaks erhalten.

$$L = \frac{C_1^{1/2}}{\pi H_K} \left/ \left( 1 + C_1 \frac{(2\Theta_i - 2\Theta_K)^2}{H_K^2} \right) \right. \quad (3.3.)$$

$$C_1 = 4$$

$$C_0 = 4 \ln 2 \text{ und } H_K = \text{FWHM}$$

$K$  repräsentiert die Miller Indices  $h k l$  des Bragg Reflexes

$i$  gibt die Schrittnummer (step) an

Die Analyse der Halbwertsbreiten und die Auswertung wurde mit Origin durchgeführt.

## 3.2. REM (Rasterelektronenmikroskop) [52]

Elektronenmikroskope sind Geräte, um Objekte mit Hilfe von Elektronenstrahlen vergrößert abzubilden. Die Grundzüge des Elektronenmikroskops wurden von E. Ruska 1931 entwickelt.

Bei Elektronenmikroskopen werden beschleunigte Elektronen zur Bilderzeugung benutzt.

Prinzipiell besteht ein Elektronenmikroskop aus den folgenden Einheiten (vergleiche Abb. 6.10.): Einer Hochvakuumapparatur, damit die freie Weglänge der Elektronen genügend groß ist und der Elektronenstrahl nicht durch Stöße mit Hintergrundgasteilchen geschwächt und aufgeweitet wird. Einer Strahlenquelle zur Erzeugung eines Elektronenstrahls, für die meist Glühkathoden aus W oder  $\text{LaB}_6$  verwendet werden. Elektronenlinsen, die auf Elektronenstrahlen ähnlich wirken, wie optische Linsen auf Lichtstrahlen. Hierfür verwendet man magnetische Linsen, die durch Magnetfelder die Bahn der Elektronen lenken.

Bei einem Rasterelektronenmikroskop (REM oder auch Scanning Electron Microscope (SEM)) wird der Elektronenstrahl auf einen kleinen Fleck des Objektes fokussiert und die auftretenden Elektronen detektiert.

Die Bilderzeugung erfolgt, indem der Elektronenstrahl, ähnlich wie bei einem Fernsehgerät, zeilenweise über das Objekt gelenkt wird und die Anzahl der emittierten Sekundärelektronen bzw. die Intensität der Strahlung gemessen und angezeigt werden.

Da die Nachweiswahrscheinlichkeit für Sekundärelektronen sehr hoch ist, kann mit einem schwachen primären Elektronenstrahl gearbeitet werden, der das Präparat nicht zerstört. Die Objektpräparation von elektrisch leitenden Proben ist relativ einfach. Sie müssen nur mit einem elektrisch leitenden Kleber auf dem Probenhalter befestigt werden.

Es wurde für diese Arbeit ein Amray 1830i mit EDAX EDX-System eingesetzt.

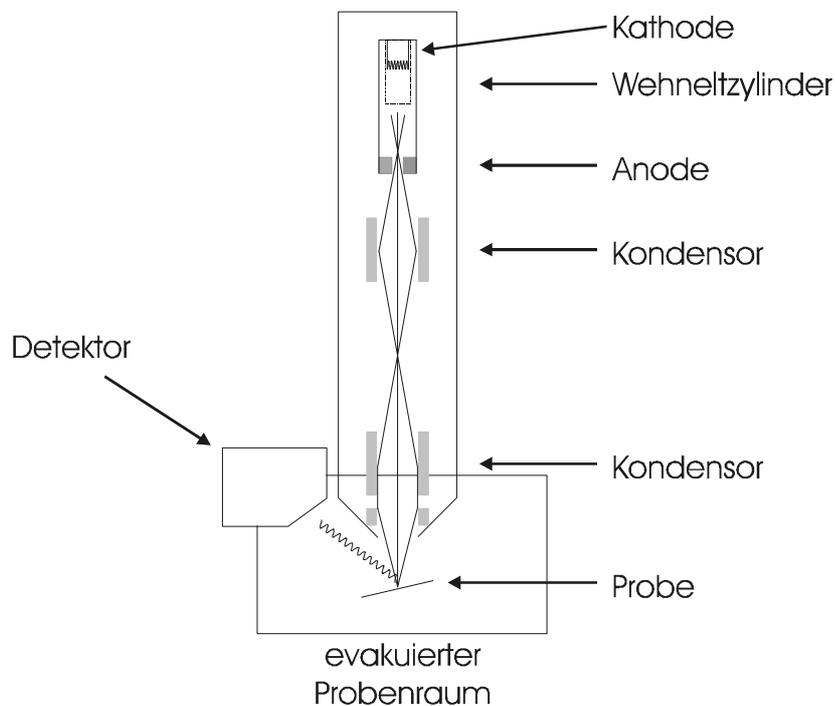


Abb. 3.4.: Schematischer Aufbau eines REM

### 3.3. EDX (Energie-Disperse Röntgenspektroskopie)

Wenn hoch beschleunigte Elektronen auf Materie treffen und abgebremst werden, entstehen Röntgenstrahlen. Sieht man von den teils komplexen Reaktionen die dabei auftreten ab, so entstehen Röntgenstrahlen nach zwei verschiedenen Mechanismen.

Wird ein rasch fliegendes Elektron beim Durchgang durch das starke Feld in der Nähe eines Atomkernes abgebremst, so kann es einen Teil seiner Energie in Form von Röntgenstrahlung der Frequenz  $\nu$  abgeben, entsprechend der Einsteinschen Beziehung  $\Delta E = h\nu$ . Die Frequenz ist somit von der verwendeten Beschleunigungsspannung abhängig. Da die Energie des Elektrons nicht in einem Schritt, sondern in mehreren Teilschritten abgegeben wird, kommt es zu einer Energieverteilung, die statistischen Gesetzen gehorcht. Die Wellenlänge der so entstehenden Strahlung ist unabhängig vom Material und wird Bremsstrahlung genannt.

Wird die Beschleunigungsspannung soweit erhöht, daß die Energie der Elektronen ausreicht, um ein kernnahes Elektron anzuregen, so überlagert sich dem kontinuierlichen Röntgenspektrum eine Linienstrahlung. Die Wellenlänge dieser Strahlung ist charakteristisch für jedes Element und wird als charakteristische Röntgenstrahlung bezeichnet (siehe Abb. 3.5.). Die charakteristische Röntgenstrahlung kann den einzelnen Elementen zugeordnet werden, so dass eine qualitative Analyse einer Probe möglich ist. Diese Analyse kann auch orts aufgelöst durchgeführt werden (mapping), so dass Elementverteilungen darstellbar sind.

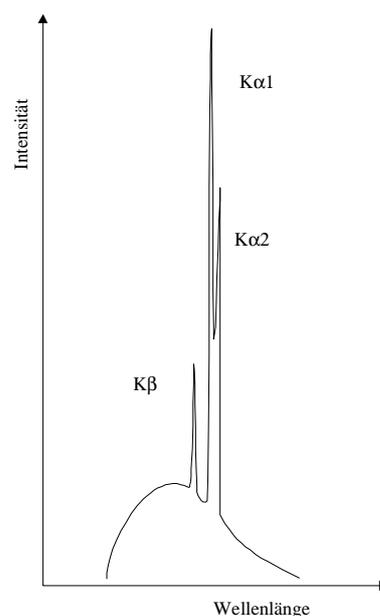


Abb. 3.5.: Charakteristische Röntgenstrahlung und Bremsstrahlung

### 3.4. TEM (Transmissionselektronenmikroskop) [53]

Ein Transmissionselektronenmikroskop ist ähnlich aufgebaut wie ein Rasterelektronenmikroskop. Der wesentliche Unterschied besteht darin, dass der Elektronenstrahl eine sehr dünne Probe durchstrahlt (siehe Abb. 3.6.).

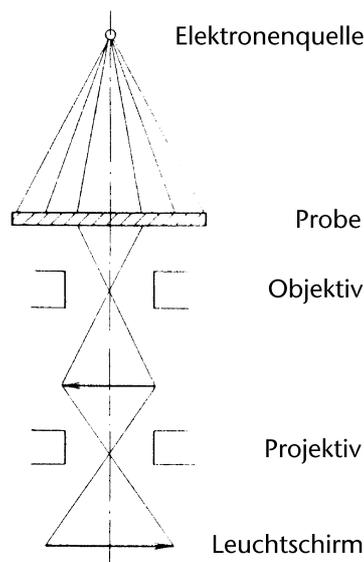


Abb. 3.6.: Prinzipieller Strahlengang im TEM

Der Elektronenstrahl wird beim Durchgang der Probe an den verschiedenen Phasen unterschiedlich stark gestreut, oder bei periodischer Anordnung auch gebeugt. Es entsteht ein Bildkontrast, der auf einem Leuchtschirm oder mittels CCD-Kamera dargestellt werden kann. Hierbei wird zwischen Streukontrast, Beugungskontrast und Phasenkontrast unterschieden. Der Streukontrast ist durch die unterschiedlichen Dichten der Materialien bedingt. Hierfür gilt nach Reimer:

$$K = \log \frac{I}{I_0} = -b \cdot d \cdot \rho \cdot \frac{Z^a}{A} \quad (3.4.)$$

Mit  $K$  = Streukontrast,  $I_0$  = die auf die Probe treffende Intensität,  $I$  = transmittierte Intensität,  $\rho$  = Dichte,  $d$  = Probendicke,  $Z$  = Kernladungszahl und  $A$  = Atomgewicht. Die Proportionalitätsfaktoren  $a$  und  $b$  sind im wesentlichen abhängig von der „Objektivblende“ und der Beschleunigungsspannung. Hohen Kontrast erhält man bei kleiner Objektivblende und niedriger Beschleunigungsspannung.

Beugungskontrast entsteht durch Beugung des Elektronenstrahles innerhalb eines kristallinen Bereiches, der so orientiert ist, dass die Braggsche Beugungsbedingung erfüllt ist.

Phasenkontrast entsteht, wenn bedingt durch lokale Dichteschwankungen, benachbarte Elektronenwellenfronten beim Durchgang durch einen amorphen Festkörper phasenverschoben sind. Durch Interferenzen kommt es zu Intensitätsänderungen und zur Ausbildung von Granularen Strukturen (speckle Muster)

Es wurde hier ein Philips CM 30 verwendet.

# 4. Experimenteller Teil

## 4.1 Messstand

### 4.1.1 Aufbau des Messstandes

Die Leistungsdaten der MEAs wurden mit einem PEMFC-Typischen Zellaufbau (siehe Abb. 4.1.) in einer elektrisch beheizbaren Testzelle gemessen (siehe Abb. 4.2).

(Zur genauen Beschreibung der Testzelle siehe Dissertation von Stefan Taudien [54].)

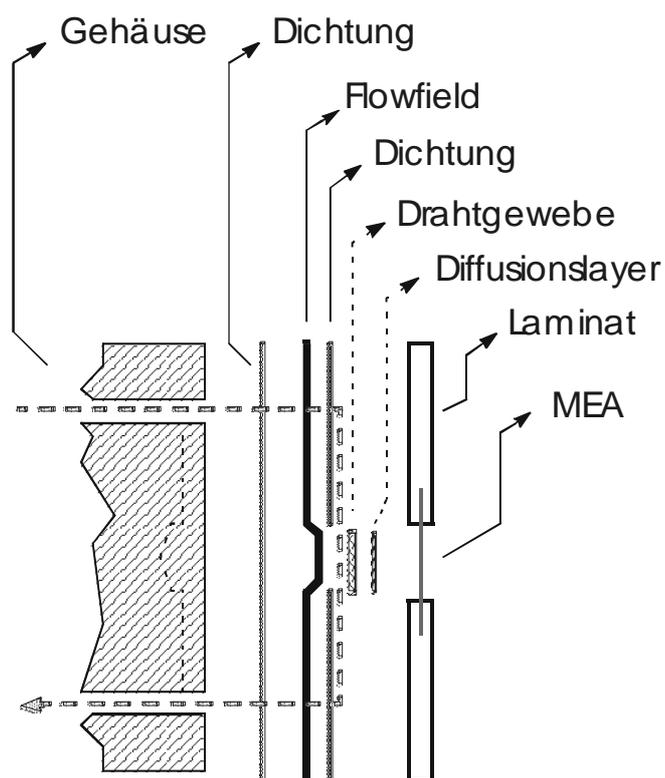


Abb. 4.1.: Aufbau der Meßzelle

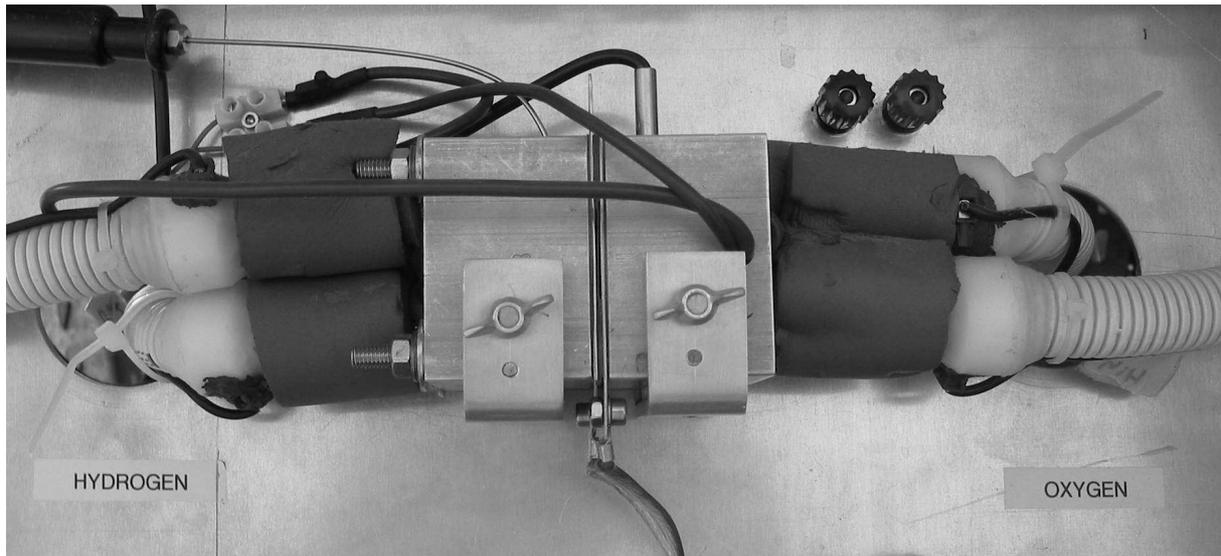


Abb. 4.2.: Testzelle zur Bestimmung der Leistungsdichten der MEAs im Teststand

Zur Vermessung der Testzellen wurde im Rahmen dieser Arbeit eine Messapparatur aufgebaut, die im Folgenden kurz beschrieben werden soll.

Der Testzelle werden die für die Brennstoffzellenreaktion notwendigen Gase über 6 mm Edelstahlrohrleitungen zugeführt. Der hierbei eingesetzte Wasserstoff (Messer Griesheim, Wasserstoff 5.0) wird einer Druckflasche entnommen. Die weiterhin benötigte Druckluft wird durch einen ölfreien Kompressor (Dürr-Technik KC15) erzeugt. Zum Spülen der Apparatur wurde Stickstoff eingesetzt. Die Gase können über ein durch Kugel- und Nadelventile regelbares Verteilersystem einzeln oder gemischt der Meßzelle zugeführt werden.

Bedingt durch den Wasserhaushalt der Brennstoffzelle [6] müssen diese Reaktionsgase befeuchtet werden, bevor man sie der Brennstoffzelle zuführen kann. Damit das in den Gasen durch die Befeuchtung enthaltene Wasser und auch das in der Brennstoffzelle erzeugte Wasser nicht auskondensiert, müssen die Rohrleitungen beheizt werden. Hierfür wurden die Edelstahlrohre zwecks elektrischer Isolation mit Kaptonklebeband mehrfach umwickelt. Auf diese isolierende Schicht wurde ein Kanthal-Heizdraht gewickelt, der durch eine weitere Lage Kaptonfolie fixiert wurde. Das Rohr wurde von einem Kunststoffschlauch umhüllt und der Zwischenraum mit einem thermisch isolierendem Granulat gefüllt (siehe Abb. 4.3). Die Enden der Schläuche wurden durch Kunststoffkappen verschlossen. In diese Kunststoffkappen wurden Lüsterklemmen, an denen der Heizdraht angeschlossen wurde, mit Hochtemperatur-Silikon eingeklebt. Der Heizdraht wurde mittels Niederspannung aus regelbaren Spannungsversorgungen auf konstanter Temperatur gehalten. Die Temperatur der Rohrleitung kann über ein Thermoelement, welches direkt auf dem Rohr befestigt wurde, auf einer Anzeige abgelesen werden.



Abb. 4.3: Konstruktion der Rohrheizung

Zur Befeuchtung der Gase werden diese nach dem Verteilersystem durch einen mit Wasser gefüllten Druckbehälter aus Edelstahl geleitet. Mittels zweier Kugelventile lassen sich die Gase auch an diesem Druckbehälter vorbeileiten, so dass sie direkt in die Testzellen geleitet werden können. Damit das in dem Druckbehälter eingeleitete Gas sich im Wasser möglichst fein verteilt und somit viel Wasser aufnehmen kann, wurde am Ende des Einleitungsrohres eine Edelstahl-Fritte aus Sintermetall angebracht.

Da die Menge des von den Gasen aufgenommenen Wassers von dessen Temperatur abhängig ist, wurden die Druckbehälter durch Niederspannung aus einem Transformator beheizt. Hierfür wurden auch die Druckbehälter zwecks elektrischer Isolation mehrfach mit selbstklebender Kaptonfolie umwickelt (siehe Abb. 4.4). Danach wurde der Druckbehälter mit Kanthal Heizdraht umwickelt und zwecks thermischer Isolierung in ein Gehäuse eingebaut, welches komplett mit einem thermisch isolierendem Granulat gefüllt wurde. Um eine bessere Durchmischung des Wassers und damit auch eine gleichmäßiger geregelte Temperatur zu erreichen, wurde unter den Druckbehältern ein Magnetrührer installiert. Es wurde in dem Druckbehälter ein elektrischer Füllstandssensor angebracht, damit rechtzeitig Wasser durch eine Verschraubung im Deckel nachgefüllt werden kann. Weiterhin ist ein Thermoelement in den Deckel des Druckbehälters eingelötet (vergleiche Abb. 4.5).

Die Temperatur des Druckbehälters konnte mittels eines Eurotherm PID Temperaturreglers von  $T = 20\text{ °C}$  bis  $100\text{ °C}$  eingestellt werden. Die Schwankungen dieser Temperatur betragen ca.  $\pm 1\text{ °C}$ .

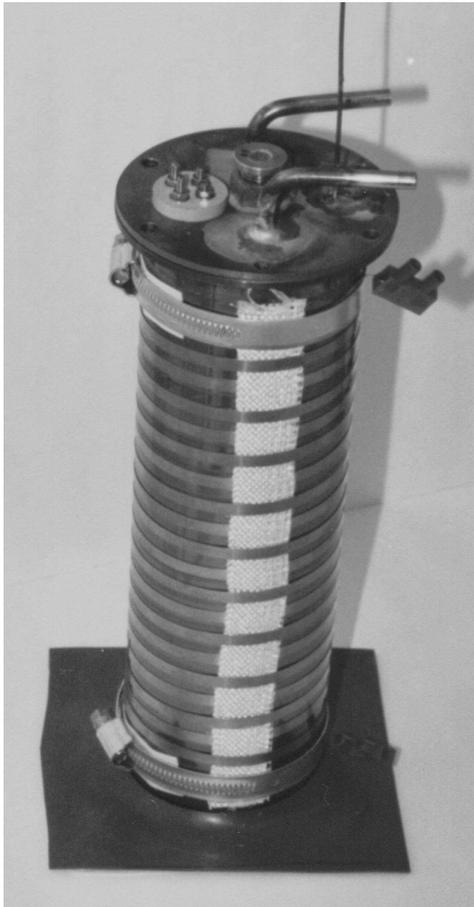


Abb. 4.4: Druckbehälter für die Befeuchtung

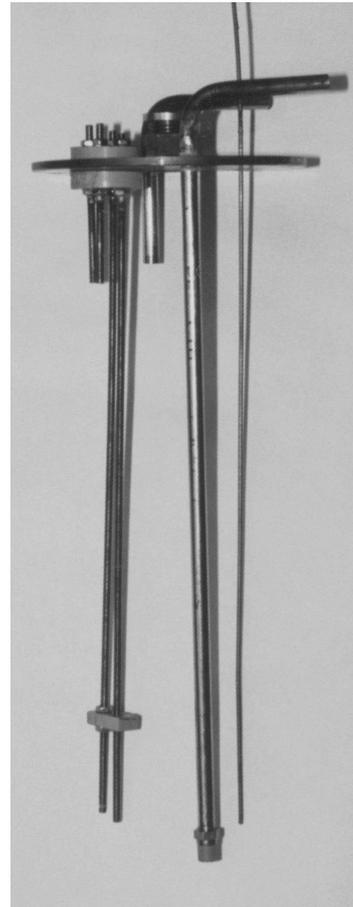


Abb. 4.5: Deckel des Druckbehälters

Das befeuchtete Gas tritt aus dem Druckbehälter aus und wird weiter zu einer Verteilereinheit geführt, von der es mittels Kugelventilen auf bis zu vier 3 mm Edelstahlrohre verteilt werden kann, die direkt in die unterschiedlichen Meßzellen münden.

Das aus den Meßzellen austretende Gas kann mittels Nadelventil im Fluß begrenzt werden. Vor dem Austritt aus dem Rohrsystem wird das Gas durch eine mit Wasser befüllte Kunststoffflasche, die als Blasenähler fungiert, geleitet. Hierdurch ist es möglich für Einstellungszwecke den Fluß der Gase abzuschätzen und die Funktion der Messzelle zu überprüfen.

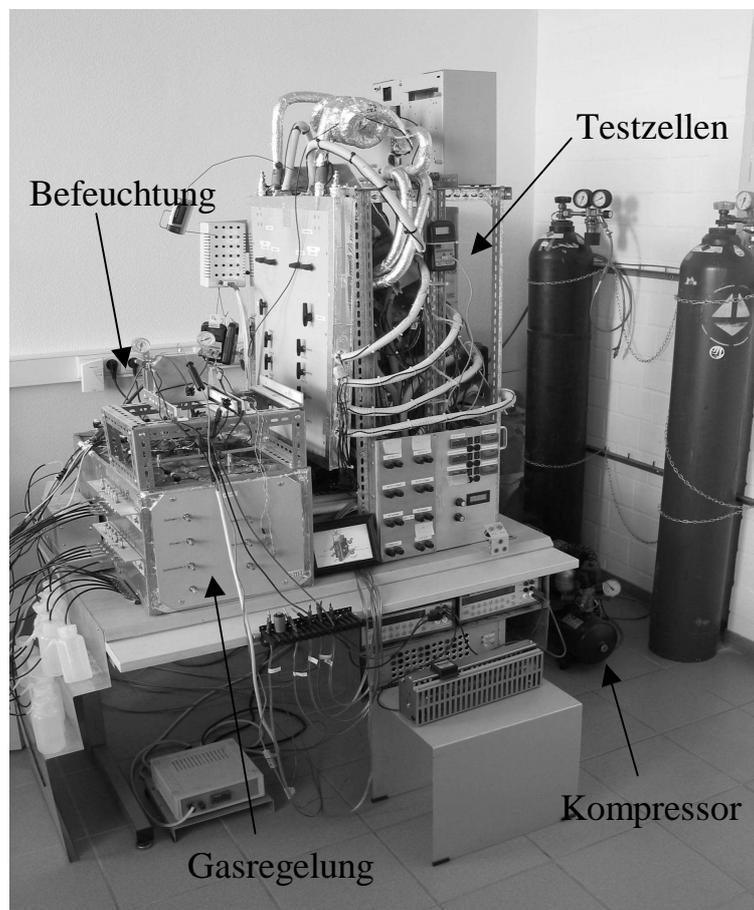


Abb. 4.6: Gesamter Messstand

### **4.1.2 U/I-Kennlinie**

Die Strom-Spannungskennlinie gibt die Stromdichte bei gewählter Spannung und somit die Leistungsdichte einer Brennstoffzelle an. Da es sich hier um die reale Leistung der Brennstoffzelle unter Betriebsbedingungen handelt, stellt dies für die Bewertung einer Brennstoffzelle die wichtigste Messung dar.

Der erste Meßwert ist im allgemeinen die OCV (open circuit voltage) der Zelle, die die Spannung ohne Last und somit ohne Stromfluss angibt. Theoretisch sollte diese Spannung bei  $T = 80\text{ °C}$  1,18 V betragen, dieser Wert wird allerdings nicht erreicht. Dies wird dadurch erklärt, dass es sich bei den gemessenen Werten um Mischpotentiale handelt, da auf der Elektrode nicht nur Pt sondern auch  $\text{PtO}_2$  vorhanden ist [56]. Die OCV wird außerdem durch Reaktionsgase, die durch "crossover" durch die Membran oder durch Undichtigkeiten der Zelle auf die andere Seite der Membran gelangen, verringert.

Die U/I-Kennlinie wird aufgenommen, indem Strom und Spannung der Brennstoffzelle bei unterschiedlichen Lasten gemessen werden. Die so erhaltene Meßkurve zeigt drei unterschiedliche Bereiche (vergleiche Abb. 4.7). Der erste Bereich ist in erster Linie durch die Überspannung des Sauerstoffes auf dem Katalysator bedingt. Der Wasserstoff hingegen weist hier nur einen geringen Einfluss durch Überspannungen auf [6]. Eine Verbesserung kann nur durch den Einsatz eines verbesserten Katalysators mit geringerer Überspannung erreicht werden. Der zweite Bereich ist im wesentlichen durch den Widerstand der Membran bestimmt. Hier wird versucht, durch den Einsatz von dünneren oder besser leitfähigeren Membranen Verbesserungen zu erzielen. Der Nachteil von dünneren Membranen ist allerdings ihre geringere mechanische Stabilität und Dichtigkeit gegenüber den Reaktionsgasen, so dass hier immer ein Kompromiß zwischen diesen unterschiedlichen Eigenschaften einzugehen ist. Der zweite Bereich ist stark vom Wasserhaushalt der Membran abhängig.

Der dritte Bereich, auch diffusionsbestimmter Bereich genannt, ist durch die ungenügende Zufuhr von Reaktionsgasen zum Katalysator bedingt. Dies ist allein durch die Ausbildung eines Wasserfilmes auf dem Katalysator zurückzuführen (auch „absaufen“ der Zelle genannt). Hierbei liegt das Problem in erster Linie auf der Sauerstoffseite, da Sauerstoff einen geringeren Diffusionskoeffizienten als Wasserstoff besitzt und an der Sauerstoff-Elektrode das Reaktionswasser erzeugt wird, welches abgeführt werden muss.

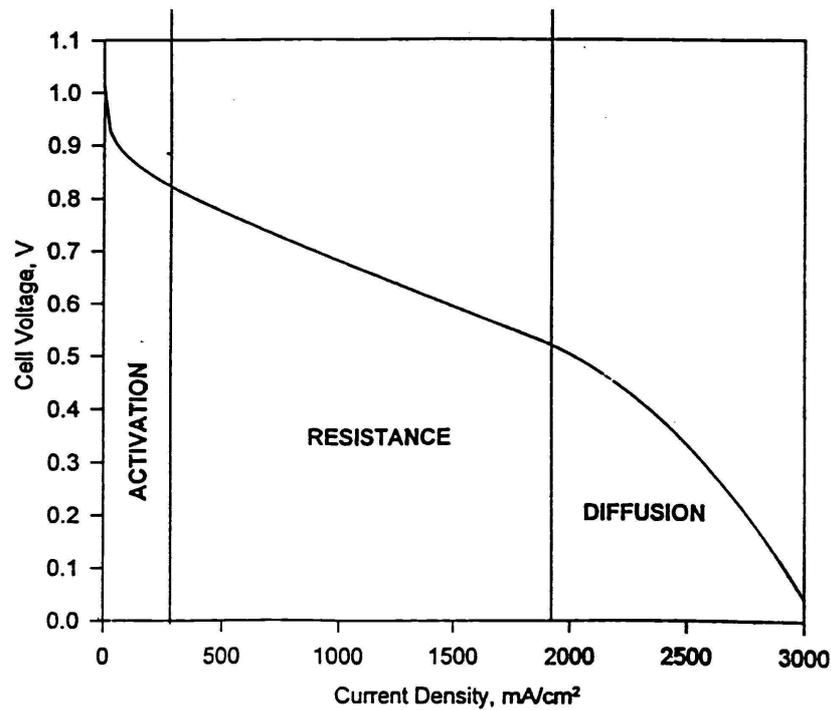


Abb. 4.7: Unterschiedliche Bereiche der U/I-Kennlinie [55]

Um mehrere Zellen gleichzeitig messen zu können, sollte die Messwertnahme computergesteuert erfolgen. Hierfür wurde eine Last eingesetzt, die aus mehreren Präzisionsdrehpotentiometern aufgebaut wurde, die mittels Schrittmotoren einstellbar waren [57]. Mit Hilfe einer Software konnten so unterschiedliche Meßprogramme ausgeführt werden. Hierfür war es möglich, Parameter wie Geschwindigkeit der Messung, Dauer der Messung, Anzahl der Meßpunkte, Häufigkeit der Messungen, Start und Endwerte frei zu wählen. Die Meßwerte für Strom und Spannung wurden von der Software jeweils aus einem Multimeter ausgelesen und protokolliert. Die Messung erfolgte spannungsgeregelt.

Im Laufe der Versuche stellte sich heraus, dass es notwendig ist den Gasfluss und die Befeuchtung für jede MEA einzeln zu optimieren. Es hat sich gezeigt, dass eine nicht optimal eingestellte Befeuchtung der Membran an kurzfristigen Schwankungen von Strom und Spannung erkennbar ist. Da diese kurzfristigen Schwankungen von der Messwertaufnahme nicht ausreichend erfasst werden, wird statt der automatischen Messwertnahme eine zeitintensivere manuelle Messwertnahme bevorzugt, um dabei jederzeit auf das Verhalten der Brennstoffzelle reagieren und Veränderungen vornehmen zu können. Durch die genaue Beobachtung aller Vorgänge während einer Messung und die Reaktion der Brennstoffzelle auf kleinste Veränderungen, erhält man somit die Möglichkeit tiefere Einblicke in die Vorgänge in der Brennstoffzelle zu erhalten.

Zur Messwertnahme wurde als Last ein Schiebewiderstand eingesetzt, der manuell eingestellt wurde. Die computergesteuerte Messwertnahme wurde modifiziert, so dass sie nur noch genutzt wurde, um nach Aktivierung per Taster die Meßwerte für Strom und Spannung jeweils aus einem Multimeter auszulesen und zu protokollieren.

Beim Aufbau des Teststandes wurde deutlich, dass nahezu alle Komponenten der Brennstoffzelle und ihrer Peripherie einen Einfluss sowohl auf die Leistungsdaten als auch auf das generelle Verhalten haben. Durch Veränderungen von Versuchsparametern und Konstruktionselementen wurde versucht herauszufinden, in welchem Maße dieser Einfluss von den einzelnen Komponenten der Brennstoffzelle und ihrer Peripherie ausgeht. Daher erfordert Aufbau und Inbetriebnahme eines Teststandes prinzipiell einen hohen Zeitaufwand. Dieser Aufwand wurde bewusst durchgeführt, denn nur so ist es möglich einen Teststand zu erhalten, der es ermöglicht maximale Leistungsdichten aus den jeweiligen MEAs zu gewinnen. Nur so können Modifikationen an der MEA richtig bewertet werden. Bei Vergleichen wie sie oft in der Literatur zwischen modifizierten MEAs und Referenz-MEAs zu finden sind [36], bei denen sogar die Referenz-MEAs nur verhältnismäßig geringe Leistungsdichten erzielen, ist es zweifelhaft, ob sich die getroffenen Aussagen auch bei hohen Leistungsdichten bestätigen lassen. Es liegen hier andere Bedingungen vor, die somit auch andere Effekte zum Tragen bringen können, die bei geringeren Leistungsdichten weniger von Bedeutung sind. Hierbei handelt es sich hauptsächlich um Effekte, die im Zusammenhang mit dem Wasserhaushalt der Membran stehen.

Nahezu alle auftretenden Schwierigkeiten bei der Optimierung des Teststandes, standen im Zusammenhang mit dem Wasserhaushalt der Membran. Die Reaktionsgase müssen die maximale Menge Wasser aufnehmen und dieses Wasser darf in keinem Teil des Rohrsystems kondensieren. Kondensiertes Wasser in den Rohrleitungen kann zu mehreren Problemen führen: die Reaktionsgase tragen zu wenig Wasser mit sich, der Gasfluß wird behindert, Wasser wird durch die Rohrleitungen gepumpt und gelangt auf die MEA oder es wird die Kondensation von weiterem Wasser begünstigt. Aus diesen Gründen muss jede Stelle des Rohrsystems, an der Wasser kondensieren kann aufgespürt und besser isoliert oder beheizt werden.

Der Wasserhaushalt stellt eines der größten Probleme der PEM-Brennstoffzelle dar. Es muß ein hoher Aufwand betrieben werden, um eine optimale Befeuchtung der Reaktionsgase zu gewährleisten und alles entstandene Reaktionswasser abzuführen. Es ist nicht immer sofort ersichtlich, ob schlechte Meßwerte durch einen konzeptionellen Fehler der MEA oder nur durch einen ungünstig eingestellten Wasserhaushalt der Membran verursacht werden. Eine meist gute

Möglichkeit, dies herauszufinden, ist die Reaktion der Brennstoffzelle auf Änderungen des Flusses zu beobachten. Hier läßt sich erkennen, ob die MEA durch erhöhten Fluß weiter ausgetrocknet wird, oder ob hierdurch kondensierte Wassertropfen weggespült oder getrocknet werden. Kondensationsprobleme innerhalb des Rohrsystems machen sich oft auch akustisch bemerkbar, so dass sie durch horchen an den Rohrleitungen mittels Stethoskop erkennbar sind. Der Wasserhaushalt hat solch großen Einfluss auf die Leistungsdaten einer Brennstoffzelle, dass durch eine zu trockene oder zu feuchte Membran nur noch ein Bruchteil der möglichen Leistungsdichten erreicht wird. Abb. 4.8 zeigt diesen enormen Einfluss des Wasserhaushaltes anhand einer Messung bei konstanter Last und unterschiedlicher Feuchte. Es wurde hier nur die Temperatur der Waschflaschen und der Gasfluss geändert.

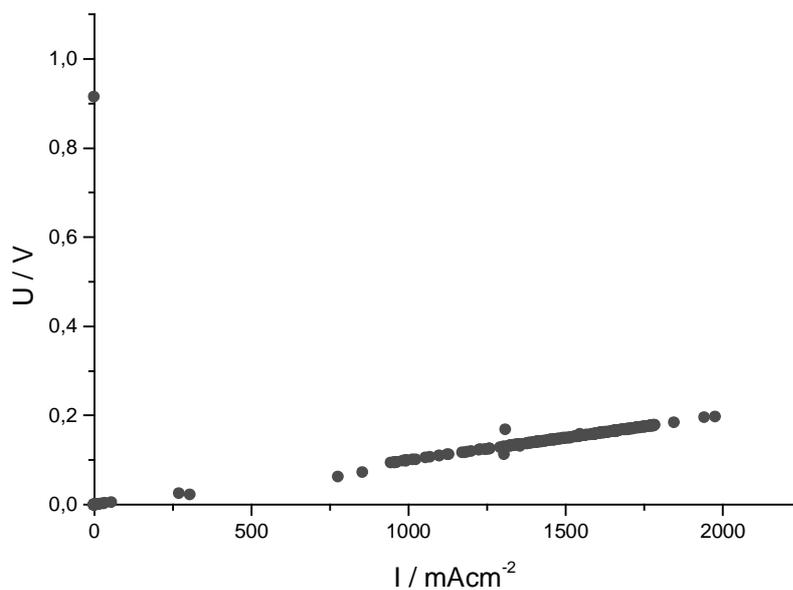


Abb. 4.8: Änderung der Zelleistung bei konstanter Last vom optimalen Arbeitspunkt bei 2000 mA zu kleineren Werten bedingt durch den Wasserhaushalt,  $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $p_{\text{H}_2} = 2,5 \text{ bar}$ ,  $p_{\text{Luft}} = 3,0 \text{ bar}$

Zur Bewertung der Funktion und Leistungsfähigkeit des Teststandes und der Testzelle wurde eine MEA Typ Gore Primea 5510 eingesetzt (hier als Gore (o.m.t.) bezeichnet). Eine Messung dieser MEA von Gore (hier als Gore (Gore) bezeichnet) wurde hierbei als Referenz herangezogen [58].

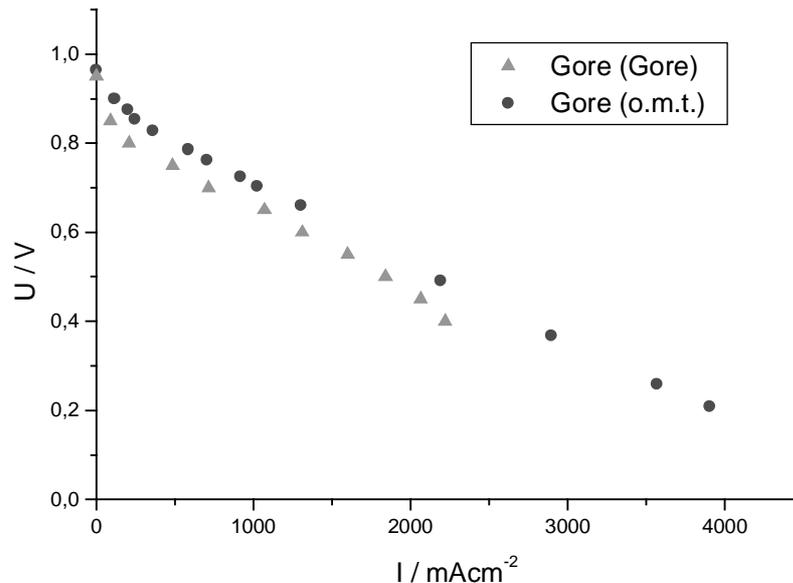


Abb. 4.9: Leistungsvergleich der im Teststand gemessenen Gore MEA mit Werten von Gore,  
 $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $p_{\text{H}_2} = 2,5 \text{ bar}$ ,  $p_{\text{Luft}} = 3,0 \text{ bar}$

Der Vergleich der beiden Messungen zeigt, dass der Teststand und die Testzellen mit der Literatur vergleichbare Leistungen ermöglichen. So kann somit ausgeschlossen werden, dass die Meßwerte mit Artefakten behaftet sind, die durch den Meßaufbau entstehen. Durch mehrmalige Reproduktion dieser Ergebnisse konnte gezeigt werden, dass ein Vergleich mit Werten aus der Literatur und auch ein Vergleich der einzelnen eigenen Messungen untereinander sinnvoll für Auswertungszwecke genutzt werden kann.

Da die Optimierung der Meßapparatur begleitend zu den unterschiedlichen Versuchen durchgeführt wurde, ist zwar sichergestellt, dass die Absolutwerte der Messungen einer Versuchsreihe untereinander vergleichbar sind, die Vergleichbarkeit der unterschiedlichen Versuchsreihen, die teilweise bei unterschiedlichem Zellaufbau durchgeführt wurden, ist manchmal jedoch nur relativ zueinander gegeben.

## 4.2 Sprühvorrichtung

Bei der konventionellen Herstellung der MEA wird der mit Platin imprägnierte Kohlenstoff mit einer Nafiondispersion vermischt und auf die Membran mittels Sprühen, Rakeln oder Siebdrucktechnik aufgetragen. Das Massenverhältnis Kohlenstoff zu Nafion ist hierbei entscheidend für die zu erzielende Leistungsdichten. Von mehreren Autoren wurde hier ein Wert von 33 % bis 40 % angegeben [59] [60] [61]. Dieser Wert wurde experimentell überprüft (siehe Dissertation Stefan Taudien [54]). Es wurden alle weiteren präparierten MEAs mit einem Massenanteil Nafion von 38 % hergestellt.

In einigen Publikationen geschieht das Auftragen der Elektrodenschicht auf die Membran durch Aufpinseln. Bei diesem Verfahren konnten jedoch bedingt durch das hohe Quellvermögen des Nafions nur stark rissige, ungleichmäßige und wenig reproduzierbare Schichten hergestellt werden.

Durch Sprühen der Kohlenstoff-Nafion-Mischung lassen sich wesentlich gleichmäßigere und reproduzierbarere Schichten erhalten. Bei Vorversuchen wurden hierzu anfangs einfache Sprühflaschen eingesetzt. Da diese aber ein äußerst ungleichmäßiges Sprühbild zeigen, wurden alle weiteren Versuche mit einem Airbrush (Harder & Steenbeck, Modell Evolution) durchgeführt. Es hat sich gezeigt, dass Parameter wie Sprühdruk, Sprühabstand und die Düsengröße mit der gesprüht wird, großen Einfluss auf die erhaltenen Schichten haben.

Um eine bessere Reproduzierbarkeit zu gewährleisten wurde zum Sprühen eine Vorrichtung aufgebaut (siehe Abb. 4.10).

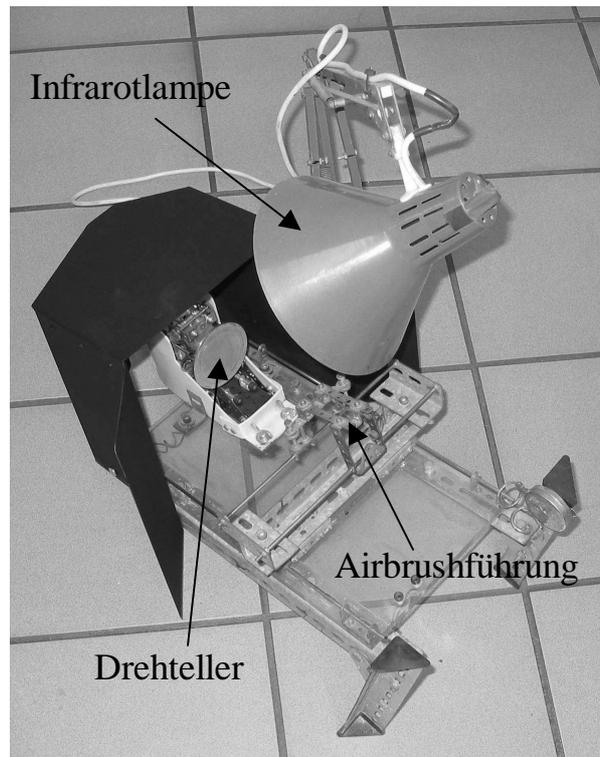


Abb. 4.10: Sprühvorrichtung

Um gleichmäßigere Schichten zu erhalten, wurde das zu besprühende Substrat auf einem Aluminiumteller, der durch einen Motor gedreht werden kann, mit einer Blende abgedeckt und fixiert. Um dem Quellen der Membran entgegenzuwirken und damit die gesprühte Schicht schneller trocknet und nicht verläuft, wurde der Drehteller durch eine Infrarotlampe angestrahlt. Der Airbrush wurde in einer Halterung fixiert, die horizontal geführt werden kann. Der Abstand der Airbrushführung zum Drehteller kann von 0 bis 25 cm eingestellt werden. Der Sprühdruck ist am Kompressor zwischen 1 bar und 10 bar frei wählbar.

Um den Einfluss der einzelnen Sprühparameter zu ermitteln, wurden unterschiedliche Schichten mit unterschiedlichen Einstellungen von Abstand, Sprühdruck und Düsendurchmesser gesprüht. Hierbei hat sich gezeigt, dass eine dünnere Düse zu einem gleichmäßigerem Sprühergebnis führt und eine zu große Düse (Durchmesser 0,6 mm) zu starken Verwirbelungen und somit zu ungleichmäßigen Schichten. Eine zu dünne Düse (Durchmesser 0,2 mm) verstopft allerdings schnell, so dass im Weiteren mit einem Düsendurchmesser von 0,4 mm gearbeitet wurde.

Bei Variationen des Sprühdruks zeigte sich ein ähnliches Ergebnis. Bei zu kleinen Sprühdruken kommt es zur Verstopfung der Düse und ein zu große Sprühdruk führt zu Verwirbelungen, die ebenfalls ein ungleichmäßiges Sprühergebnis zur Folge haben. Ein Sprühdruk von 2,1 bar erwies sich als optimal.

Bei der Variation des Abstandes wurde ein optimaler Abstand von Teller zu Düse von 15 cm ermittelt. Bei zu großem Abstand trocknet die Kohlenstoff-Nafion-Mischung zu stark, bevor sie die Drehscheibe erreicht, so dass nur schlecht haftende Schichten erhalten werden. Bei zu geringem Abstand erhält man ebenfalls sehr ungleichmäßige Schichten.

Somit ließen sich optimale Schichten bei einem Abstand von 15 cm und einem Sprühdruk von 2,1 bar mit einer 0,4 mm Düse erzeugen. Alle weiteren MEAs wurden mit diesen Parametern hergestellt.

### 4.3 Sputteranlage

Die Sputteranlage besteht aus einem Rezipienten, an den seitlich eine Turbovac 361 Turbopumpe der Firma Leybold und eine Trivac D25B Drehschieberpumpe angeschlossen sind. Die Pumpen werden automatisch über eine Turboelektronik NT 20 Steuereinheit gesteuert. Im Boden des Rezipienten befindet sich ein Ventil zur Belüftung. Es können drei unterschiedliche Gase über ein MKS Mehrkanal Gasflussregler Typ 647C seitlich eingeleitet werden. Hiermit ist es möglich die Anlage wahlweise flussgeregelt oder druckgeregelt zu betreiben. Es wurde der flussgeregelt Betrieb gewählt, da hier geringere Druckschwankungen als beim druckgeregelt Betrieb auftraten. Der Druck wurde über ein MKS Baratron Typ 627B, welches direkt an den MKS Gasflussregler angeschlossen ist, ermittelt. Im Rezipienten befindet sich ein Substrathalter, welcher vom Rest der Anlage elektrisch isoliert ist und in der Höhe verstellt werden kann. Der elektrische Anschluß für den Substrathalter befindet sich an der Unterseite des Rezipienten. Hier wird die Bias-Quelle angeschlossen, dessen anderer Pol an die Gehäusemasse angeschlossen wird. Als Bias-Quelle dient eine Statron Spannungsquelle Typ 5311.2. Hiermit ist es möglich Bias-Spannungen von  $-300\text{ V}$  bis  $+300\text{ V}$  gegenüber Gehäusepotential anzulegen.

Der Deckel des Rezipienten ist durch einen O-Ring gedichtet und kann mittels eines Flaschenzuges angehoben werden. Im Deckel befinden sich zwei Magnetron Sputterquellen Typ Stiletto ST20 der Firma AJA International, die in einem Winkel von  $60^\circ$  zueinander angeordnet sind. Der Substrathalter ist so justiert, dass er den Schnittpunkt der gedachten Verlängerungen der Sputterquellen schneidet. Die Sputterquellen erhalten ihre Spannung jeweils über ein MDX 1K Magnetron Drive der Firma Advanced Energy. Hiermit ist es möglich den Sputterprozess

Spannungsgesteuert, Stromgesteuert oder Leistungsgesteuert durchzuführen. Für alle Versuche wurde der spannungsgesteuert Betrieb gewählt.

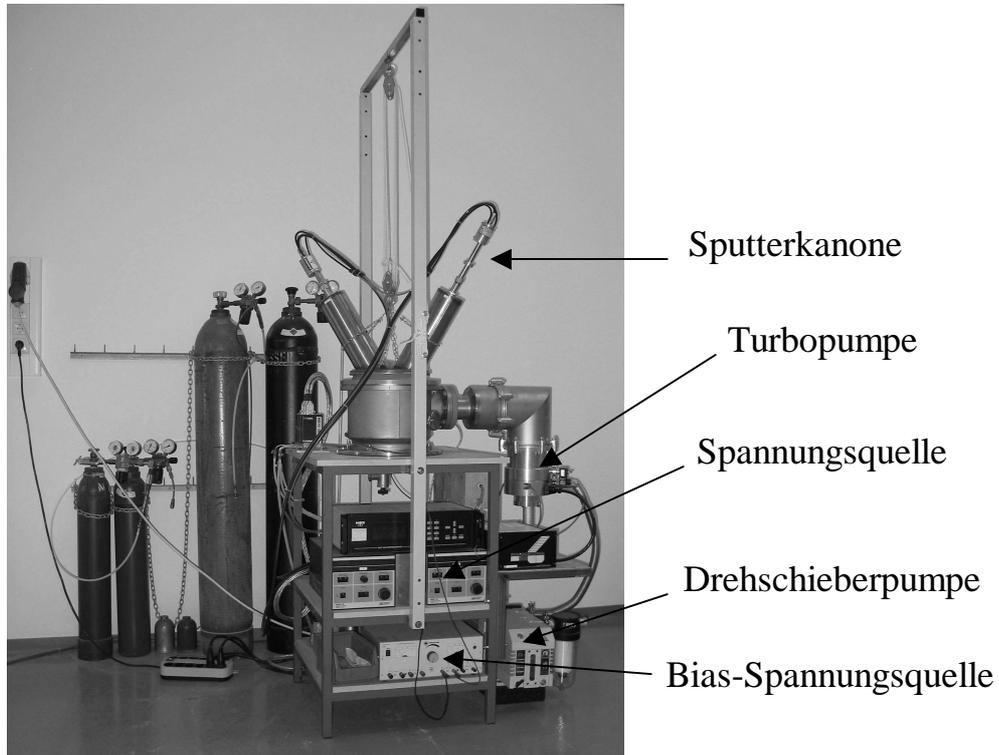


Abb. 4.11: Sputteranlage

Die Abscheiderate für Platin wurde unter unterschiedlichen Bedingungen auf einem  $4 \text{ cm}^2$  großem Edelstahlblech durch Auswiegen bestimmt (vergleiche Abb. 4.12 und Abb. 4.13).

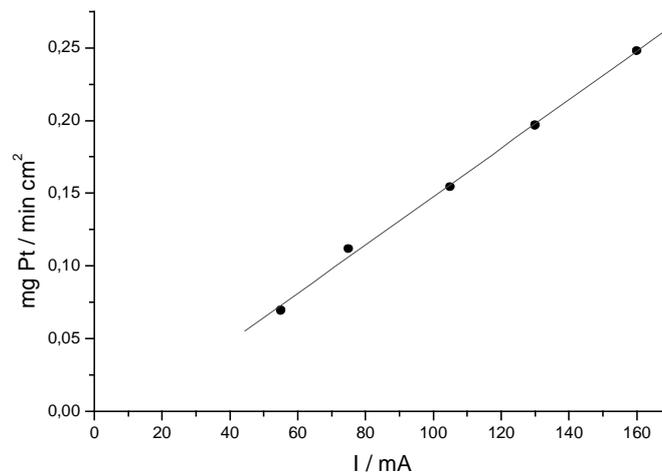


Abb. 4.12: Platinabscheidung bei 450 V, 550 V, 650 V, 750 V und 850 V  
( $p_{\text{Argon}} = 2 \times 10^{-2}$  mbar, Targetabstand = 5 cm, I = Targetstrom )

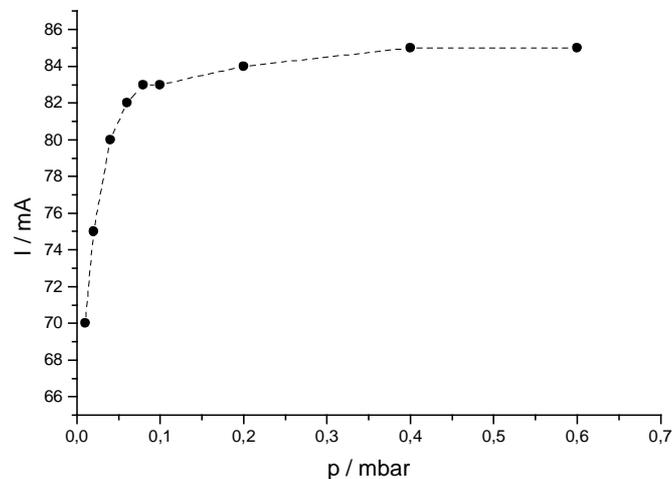


Abb. 4.13: Targetstrom bei 550 V in Abhängigkeit vom Argondruck (Targetabstand = 5 cm)

In dem Druckbereich, um  $2 \times 10^{-2}$  mbar wird die abgeschiedene Platinmenge als proportional zum Strom angenommen. Bei Druckschwankungen, die durch Restfeuchte der Nafionfolie bedingt sind, von ca.  $\pm 1 \times 10^{-2}$  mbar ergibt sich somit für die Platinabscheidung ein maximaler Fehler von 10 %.

## 4.4 Präparation der MEAs

### 4.4.1 Grundlagen

Um Verunreinigungen der Nafionfolie zu beseitigen wurde diese jeweils eine Stunde bei ca.  $T = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$  in 3%iger Wasserstoffperoxidlösung, in 0,5 molarer Schwefelsäure und in destilliertem Wasser vorbehandelt und anschließend in destilliertem Wasser aufbewahrt.

Zur Präparation der MEA wurden runde Stücke Nafion 112 mit einem Durchmesser von 16 mm aus der Nafionfolie ausgestanzt. Diese Nafionstücke wurden in eine Laminierfolie, die mit einer Ausstanzung von  $1\text{ cm}^2$  Fläche versehen wurde, 30 s bei  $115\text{ }^{\circ}\text{C}$  und 2000 N einlaminieren, so dass ein Überlapp von ca. 3 mm zwischen Nafion und Laminat entsteht. Durch dieses Vorgehen werden große Mengen Nafion eingespart und die Handhabung der Membran wesentlich vereinfacht. (Zur genaueren Beschreibung der Heißpresse und zum Einlaminieren der Membran siehe Dissertation Stefan Taudien [54].)

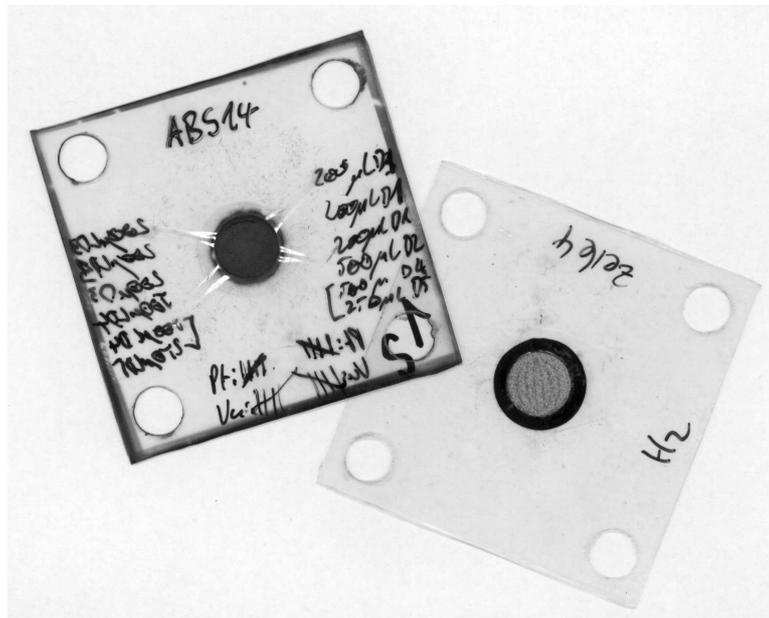


Abb. 4.14: Einlamierte MEAs

Zur Präparation der MEAs wurde das Verfahren von Cha und Lee gewählt [30]. Es wurde hierzu Vulcan XC 72 Kohlenstoffruß abgewogen und zu 38 % mit Nafiondispersion (Dupont) vermischt. Das Kohlenstoff/Nafion Gemisch wurde mit dem Airbrush auf die Membran aufgebracht und anschließend mit Platin besputtert. Durch erneutes Sprühen und Sputtern können mehrere solcher Schichten hintereinander aufgebracht werden. Um die mechanische Stabilität der Elektrodenschichten zu erhöhen, wurden die so erhaltenen MEAs bei  $T = 125\text{ °C}$  und  $F = 2000\text{ N}$  30 s lang gepresst. Hiernach wurde die MEA in die Meßzelle eingebaut und vermessen. Um eine einheitliche Wasseraufnahme der Membran zu gewährleisten, wurde die MEA vor der eigentlichen Messung einige Stunden lang bei einem Strom von ca. 1 A konditioniert.

#### **4.4.2 Katalysatorträger**

Zunächst wurden unterschiedliche Rußsorten auf ihre Eignung als Katalysatorträger für Polymerelektrolytmembran Brennstoffzellen untersucht. Hierdurch sollte die für die weiteren Versuche zu verwendende Kohlenstoffsorte ausgewählt werden. Weiterhin sollten aus diesen Untersuchungen erste Erkenntnisse über die Struktur des Kohlenstoffes und dessen Auswirkungen auf die Struktur der MEA und ihrer Leistungsdaten erhalten werden. Hierzu wurden unter anderem Herstellerangaben zur Teilchengröße, BET-Oberfläche und elektrische Leitfähigkeit - soweit verfügbar - gegenübergestellt.

Es standen folgende Kohlenstoffsorten zur Verfügung:

Cabot Inc., Vulcan XC72

Mittlere Teilchengröße: 30 nm

BET Oberfläche: 254 m<sup>2</sup>/g

Elektrischer Widerstand: 0,056 Ohm cm

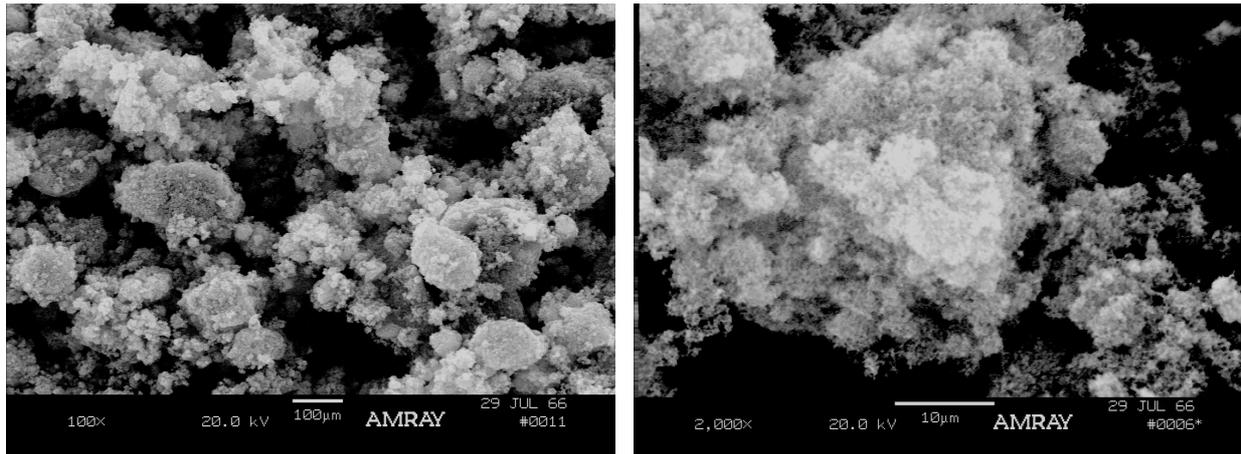


Abb. 4.15: Vulcan XC72 bei 100facher und 2000facher Vergrößerung

Degussa, Lampblack 101

Mittlere Teilchengröße: 95 nm

BET Oberfläche: 20 m<sup>2</sup>/g

Elektrischer Widerstand: 0,04 Ohm cm [83]

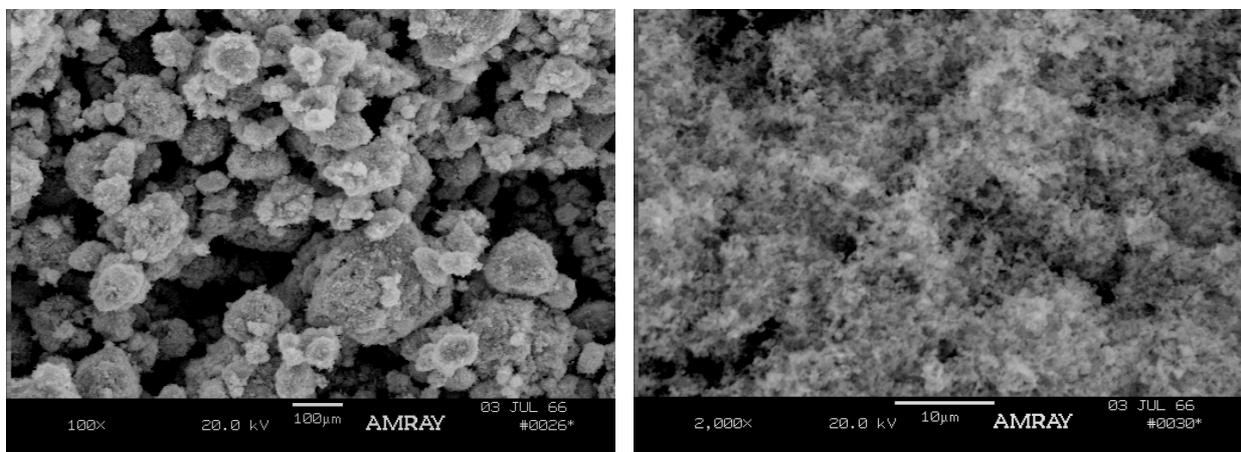


Abb. 4.16: Degussa Lampblack 101 bei 100facher und 2000facher Vergrößerung

SKW Stickstoffwerke Piesteritz GmbH, Acetylenruß P 50 uv

Mittlere Teilchengröße: 35 nm

BET Oberfläche: 65 m<sup>2</sup>/g

Elektrischer Widerstand: 0,077 Ohm cm

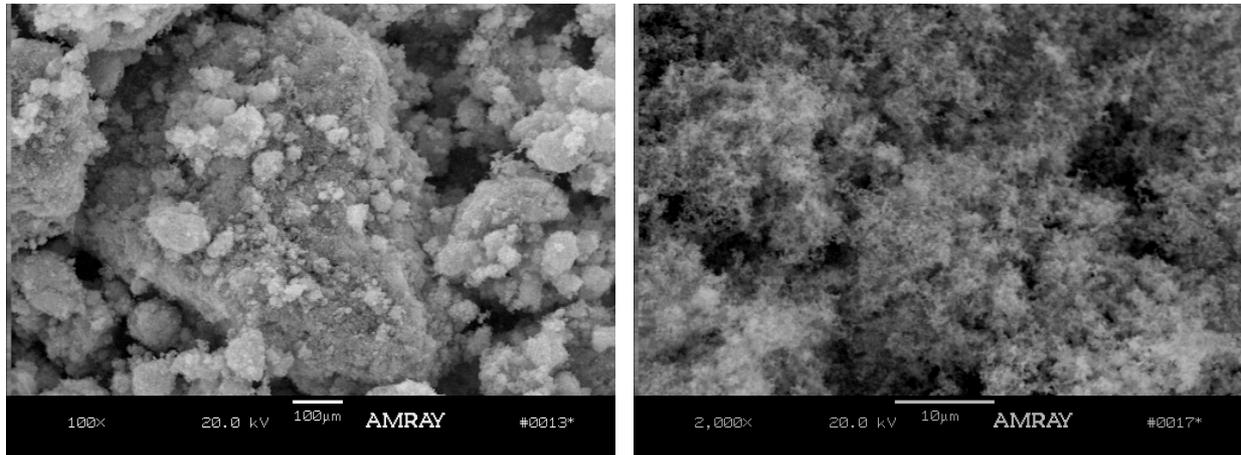


Abb. 4.17: Acetylenruß P 50 uv bei 100facher und 2000facher Vergrößerung

Alfa Aesar, Acetylene Carbon Black

Mittlere Teilchengröße: 42 nm

BET Oberfläche: 75 m<sup>2</sup>/g

Elektrischer Widerstand: 0,091 Ohm cm

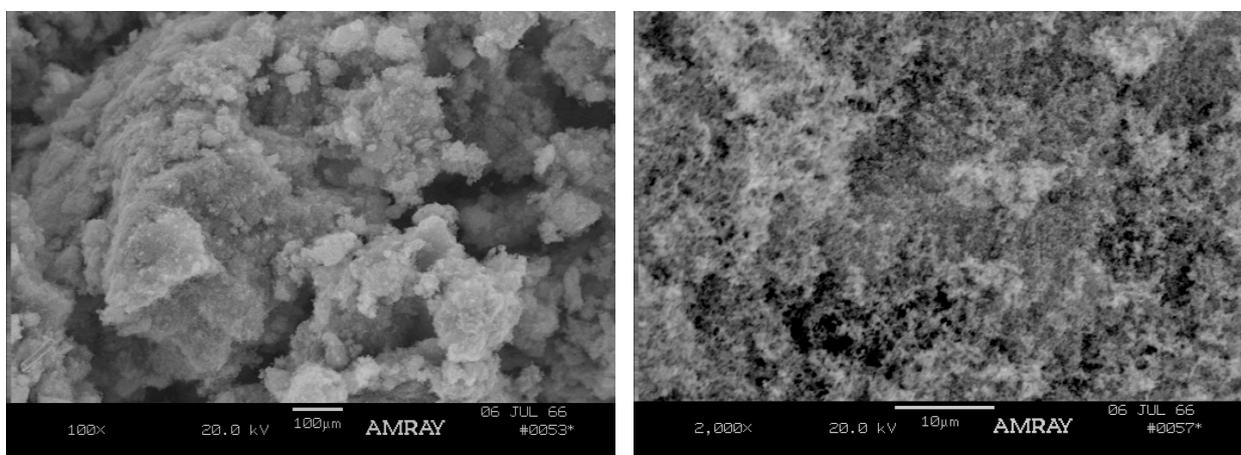


Abb. 4.18: Acetylen Carbon Black bei 100facher und 2000facher Vergrößerung

NGS Naturgraphit GmbH, Flockengraphit MF2Mittlere Teilchengröße: 4  $\mu\text{m}$ BET Oberfläche: 15  $\text{m}^2/\text{g}$ 

Elektrischer Widerstand: 0,019 Ohm cm

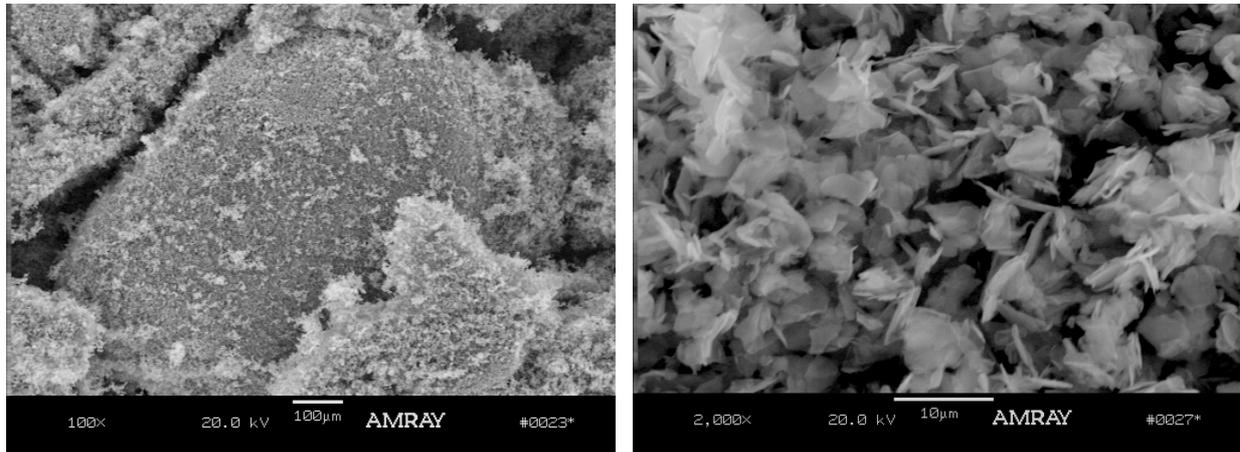


Abb. 4.19: Flockengraphit MF2 bei 100facher und 2000facher Vergrößerung

Alfa Aesar, Graphitpuder

Mittlere Teilchengröße: ? (keine Daten Verfügbar)

BET Oberfläche: ? (keine Daten Verfügbar)

Elektrischer Widerstand: ? (keine Daten Verfügbar)

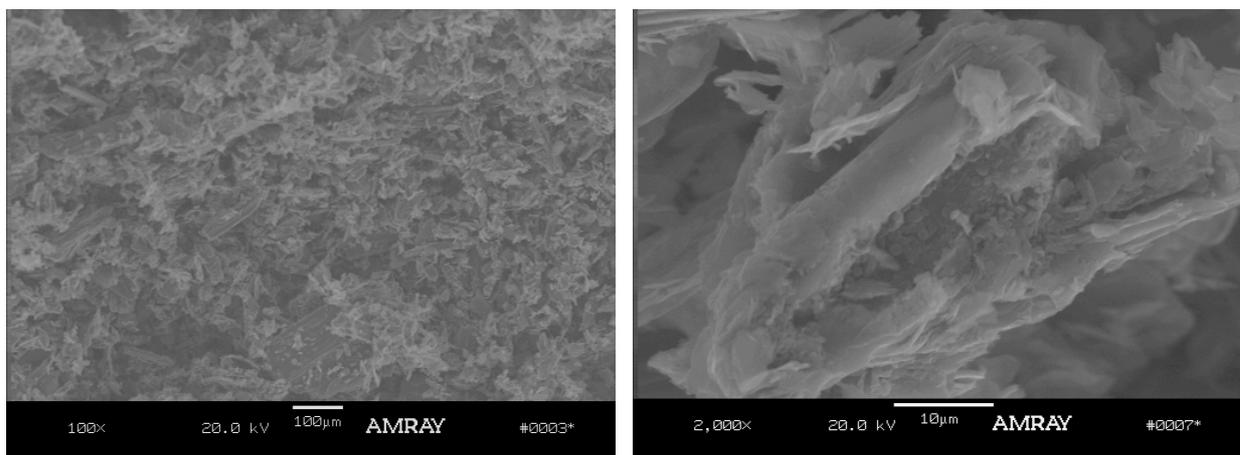


Abb. 4.20: Graphitpuder bei 100facher und 2000facher Vergrößerung

Thielmann & Cie. KG, Kolloidgraphit

Mittlere Teilchengröße: 6  $\mu\text{m}$

BET Oberfläche: ? (keine Daten Verfügbar)

Elektrischer Widerstand: ? (keine Daten Verfügbar) [84]

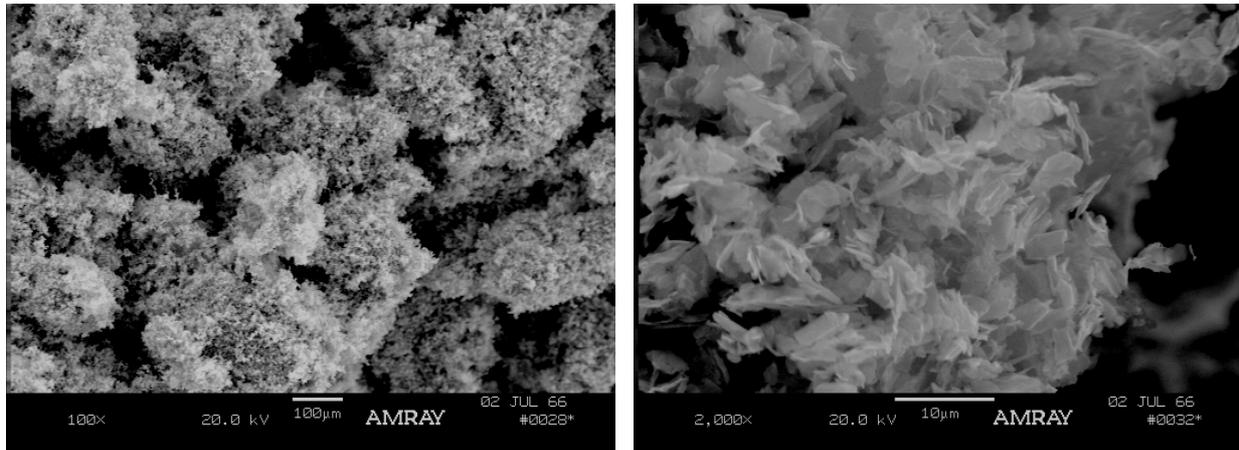


Abb. 4.21: Kolloidgraphit bei 100facher und 2000facher Vergrößerung

Thielmann & Cie. KG, Präzisionsgraphit

Mittlere Teilchengröße: 90  $\mu\text{m}$

BET Oberfläche: ? (keine Daten Verfügbar)

Elektrischer Widerstand: ? (keine Daten Verfügbar) [84]

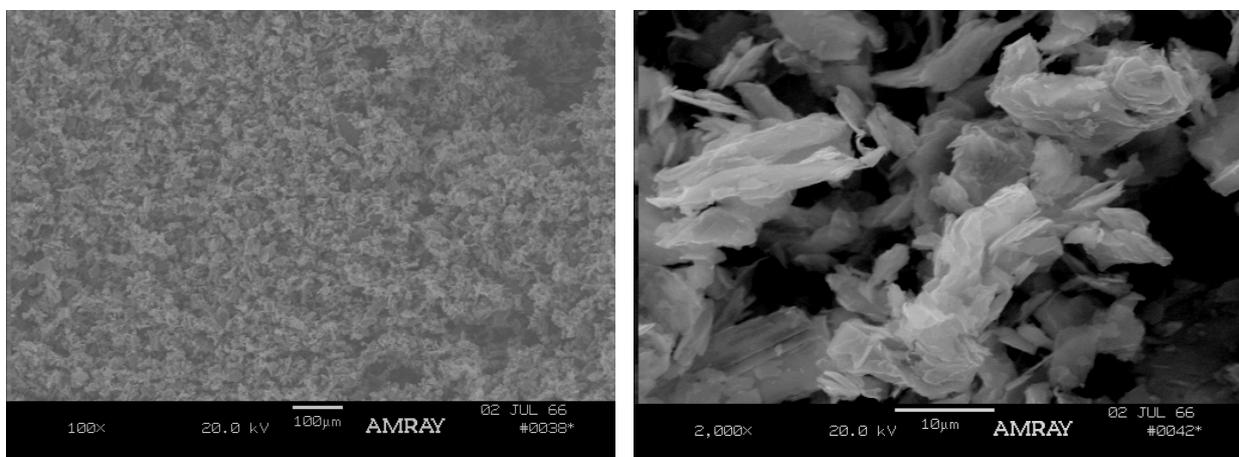


Abb. 4.22: Präzisionsgraphit bei 100facher und 2000facher Vergrößerung

Ashland Südchemie Kernfest GmbH, Kohlenstofffasern SG 249

Faserdurchmesser: 13  $\mu\text{m}$

Mittlere Faserlänge: 110  $\mu\text{m}$

BET Oberfläche: ? (keine Daten Verfügbar)

Elektrischer Widerstand: 0,003 Ohm cm

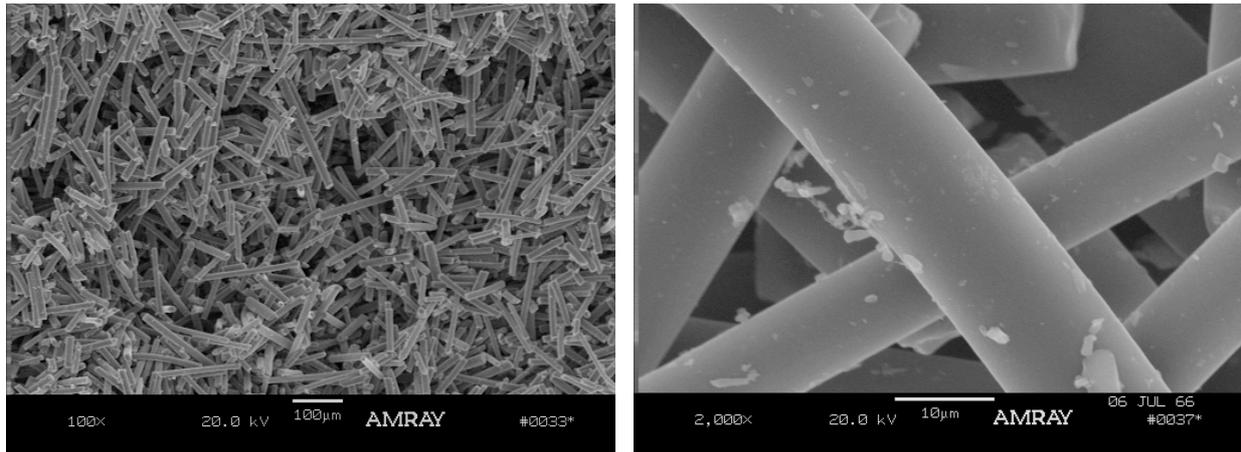


Abb. 4.23: Kohlenstofffasern bei 100facher und 2000facher Vergrößerung

Bei Sprühversuchen zeigten sich schnell die unterschiedlichen Eigenschaften dieser Kohlenstoffsorten:

Der Ruß Vulcan XC72 der Firma Cabot lässt sich gut verarbeiten und sprühen. Mit ihm lassen sich sehr gleichmäßige Schichten auftragen, die nach dem Heißpressen mechanisch äußerst stabil sind und aus denen sich der Kohlenstoff nicht auswaschen lässt.

Der Degussa Ruß neigt beim Sprühen zum Aggregieren und erschwert somit das Aufbringen gleichmäßiger Schichten. Auch längere Einwirkung von Ultraschall auf die zu sprühende Mischung bringt hierbei keine Besserung.

Die Kohlenstoffsorte von Alfa Aesar ähnelt in seinen Eigenschaften stark dem Vulcan XC72 und führt somit beim Sprühen zu guten Ergebnissen.

Der Acetylenruß von SKW zeigt die größte Neigung zur Aggregation, so dass es sich äußerst schwierig gestaltet gleichmäßige Schichten aufzubringen.

Mit den Graphitarten wie Flockengraphit, Graphitpuder, Thielmann Kolloidgraphit und Thielmann Präzisiongraphit lassen sich keine brauchbaren MEAs erhalten. Nach dem Mischen mit der Nafiondispersion und Heizpressen erhält man nur schwierig handhabbare MEAs, deren Verbund mechanisch wenig stabil ist und aus welchem der Kohlenstoff leicht ausgewaschen werden kann. Mit diesen Sorten wurden daher keine weiteren Versuche durchgeführt.

Bei der Herstellung von MEAs mit Karbonfasern besteht die Gefahr, dass diese die Membran beschädigen oder gar vollkommen durchstechen. Karbonfasern dieser Art sind daher für Brennstoffzellen absolut ungeeignet, da sie zum vorzeitigen Versagen der Membran führen können.

Mit allen handhabbaren Kohlenstoffsorten wurden MEAs präpariert, um die Auswirkungen der einzelnen Kohlenstoffsorten auf die Leistungsdichte der Brennstoffzelle bewerten zu können. Hierzu wurden 40 mg Kohlenstoff mit 46  $\mu\text{l}$  Nafiondispersion vermischt und mit Isopropanol auf 500  $\mu\text{l}$  aufgefüllt. Diese Mischung wurde auf die Membran gesprüht und anschließend mit Platin besputtert. Dieser Vorgang wurde zweimal wiederholt. Es wurde zu jeder Kohlenstoffsorte eine identische MEA mit Vulcan XC72 als Referenz präpariert und die MEAs jeweils unter gleichen Bedingungen vermessen.

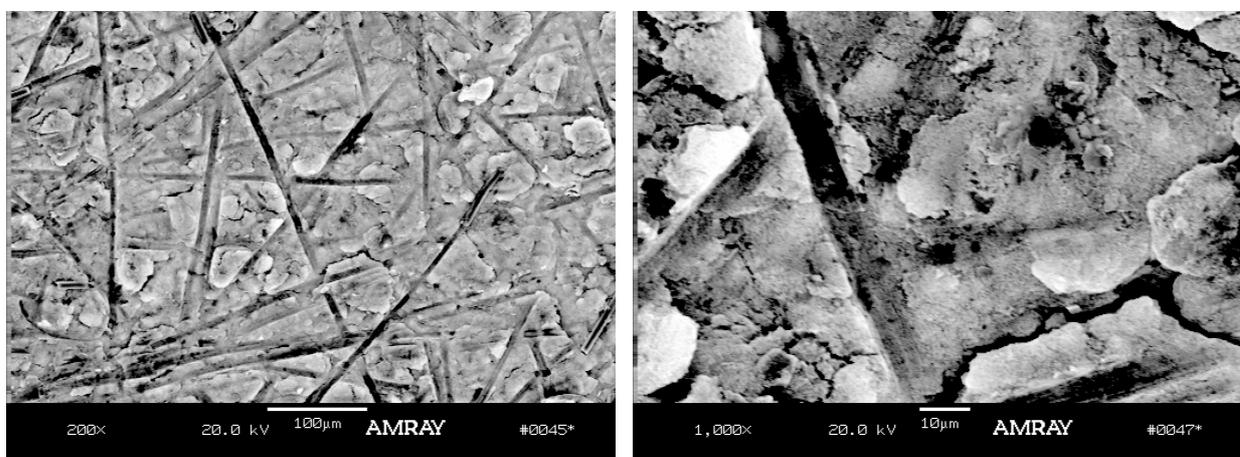


Abb. 4.24: MEA mit Vulcan XC72 bei 200facher und 1000facher Vergrößerung

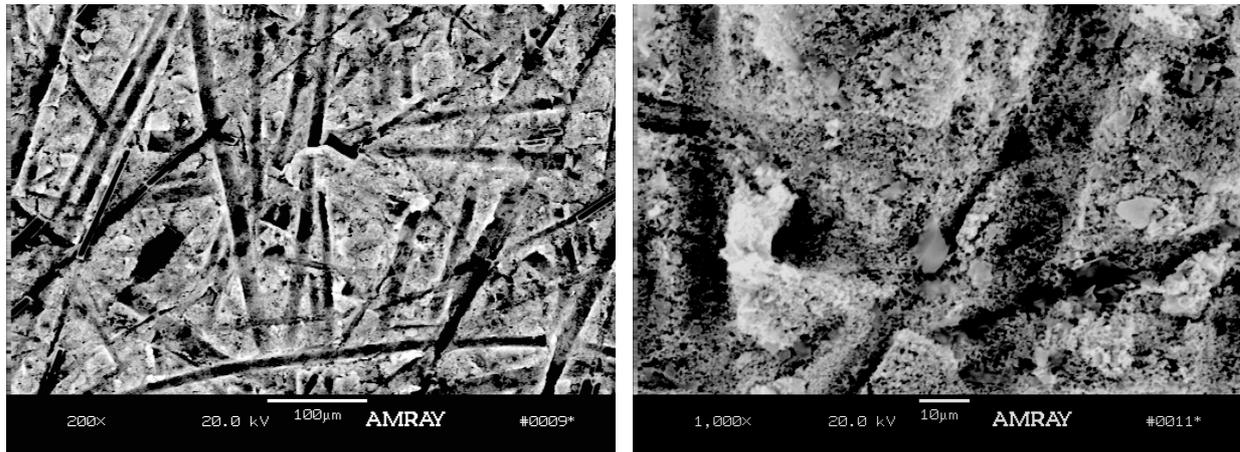


Abb. 4.25: MEA mit Degussa Lambblack 101 bei 200facher und 1000facher Vergrößerung

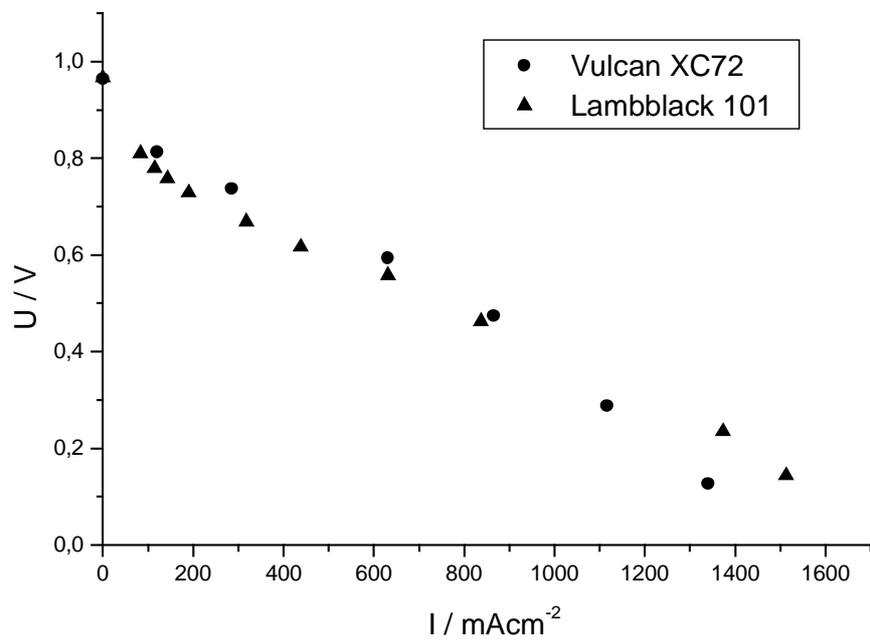


Abb. 4.26: Vergleich der U/I-Kennlinie von Vulcan XC72 und Degussa Lambblack 101,  
T = 80 °C, p<sub>H<sub>2</sub></sub> = 2,5 bar, p<sub>Luft</sub> = 3,0 bar

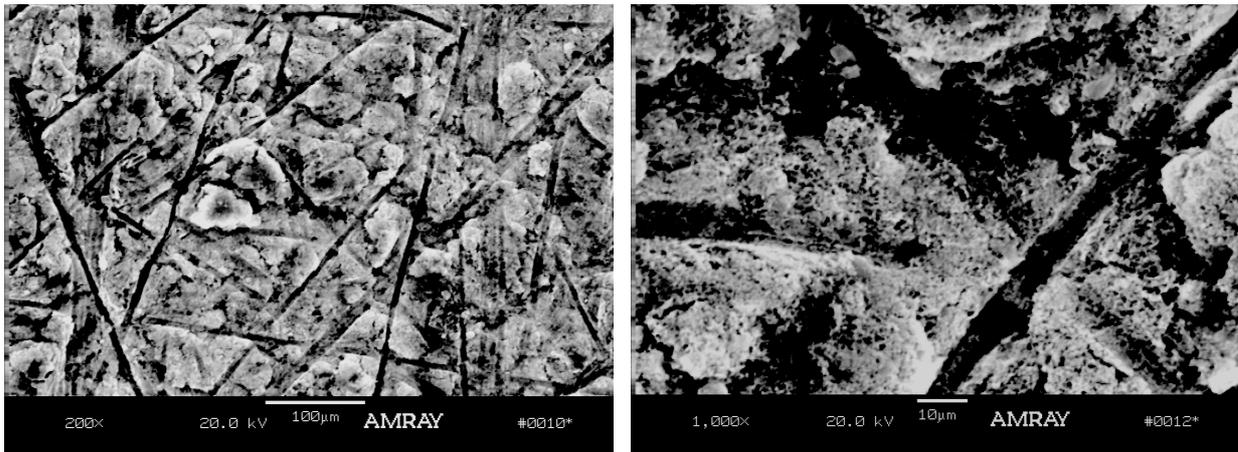


Abb. 4.27: MEA mit Alfa Aesar Acetylen Carbon Black bei 200facher und 1000facher Vergrößerung

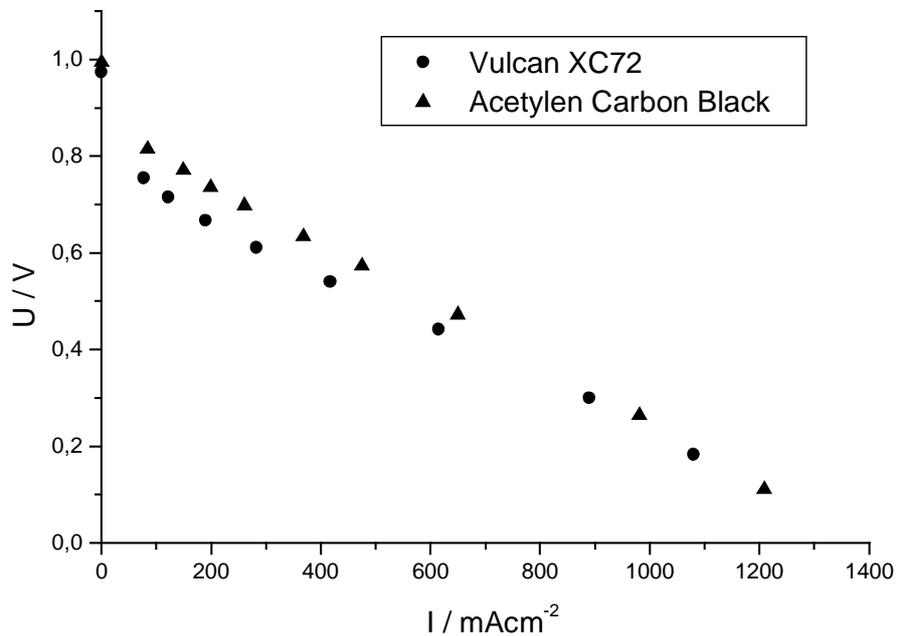


Abb. 4.28: Vergleich der U/I-Kennlinie von Vulcan XC72 und Alfa Aesar Acetylen Carbon Black,  
 $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $p\text{H}_2 = 2,5 \text{ bar}$ ,  $p\text{Luft} = 3,0 \text{ bar}$

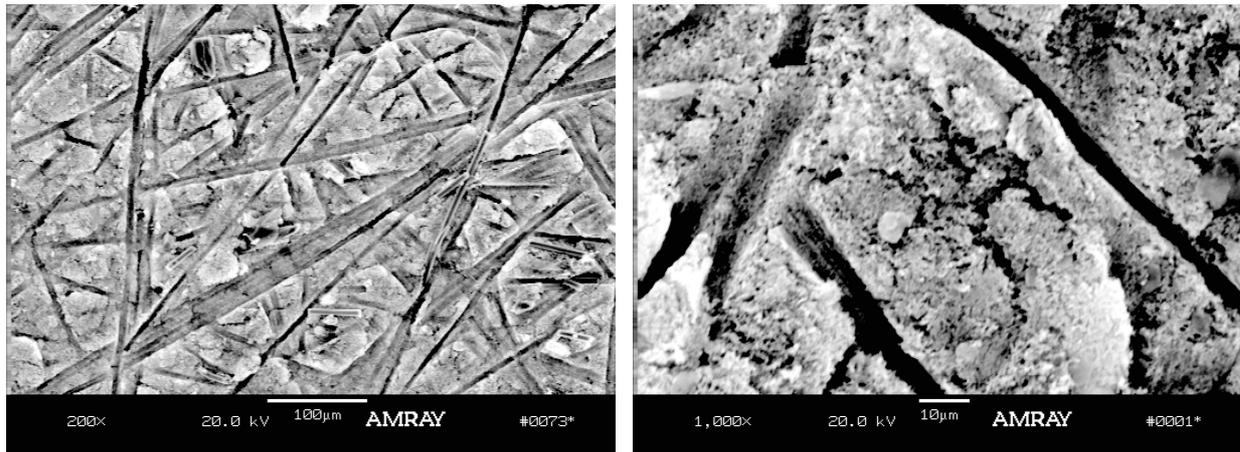


Abb. 4.29: MEA mit SKW Acetylenblack bei 200facher und 1000facher Vergrößerung

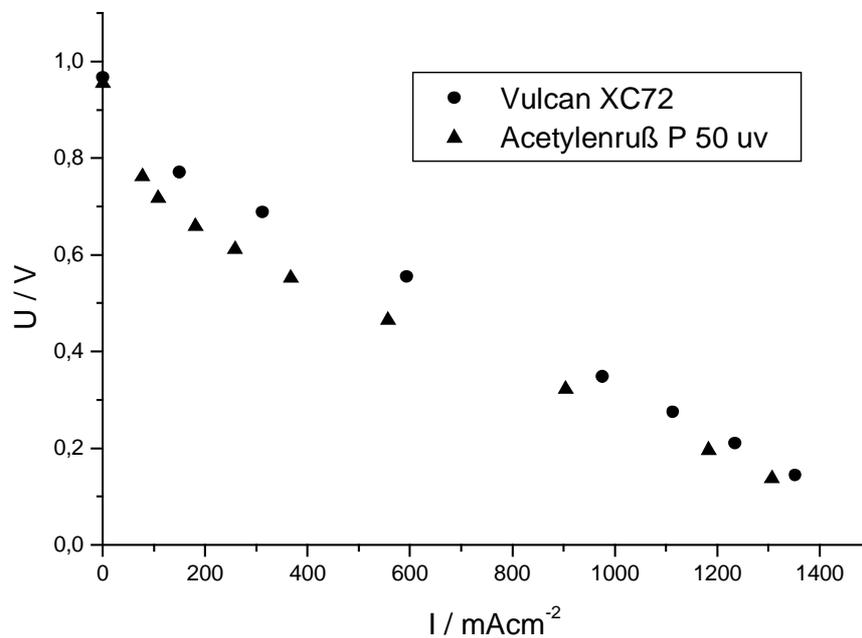


Abb. 4.30: Vergleich der U/I-Kennlinie von Vulcan XC72 und SKW Acetylenruß,  
 $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $p_{\text{H}_2} = 2,5 \text{ bar}$ ,  $p_{\text{Luft}} = 3,0 \text{ bar}$

Alle zur Herstellung von MEAs geeigneten Kohlenstoffsorten waren Acetylenruße, die sich in ihren Eigenschaften wie Teilchengröße oder Leitfähigkeit nur wenig unterscheiden. Beim Vergleich der BET-Oberflächen fällt nur der Vulcan XC72 mit einem deutlich größeren Wert, als bei den anderen Sorten heraus. Durch diese große Oberfläche könnte er als Katalysatorträger besonders geeignet sein.

Im Vergleich der MEAs im Rasterelektronenmikroskop zeigt sich, dass sich mit dem Vulcan XC72 Ruß die gleichmäßigsten Elektroden herstellen lassen. Diese sind in ihrer Struktur feiner als die Elektroden der anderen Kohlenstoffsorten.

Vergleicht man die Stoffdaten, das Erscheinungsbild der Kohlenstoffsorten im Rasterelektronenmikroskop und die Leistungsdichten der aus den einzelnen Kohlenstoffsorten präparierten MEAs, so lässt sich zusammenfassend sagen, dass die Sprüheigenschaften der Kohlenstoffsorten einen größeren Einfluss auf die Leistungsdaten der Brennstoffzelle haben, als ihre Stoffdaten.

Da der Vulcan XC72 Ruß wegen seiner guten Handhabbarkeit am besten geeignet ist, um reproduzierbare Ergebnisse zu erzielen, wird dieser für alle weiteren Untersuchungen eingesetzt. Mit den anderen Kohlenstoffsorten erscheint eine Bewertung von MEAs, die sich durch unterschiedliche Präparationsparameter unterscheiden schwieriger, da die Unterschiede bei identischer Präparation bereits zu groß sind.

## 4.3 Platinabscheidung mittels Sputtern

### 4.3.1 Bestimmung der optimalen Platinmenge

Zur Ermittlung der optimalen Platinmenge, wurden 40 mg Vulcan XC72 Ruß mit 460  $\mu\text{l}$  Nafiondispersion vermischt und mit Isopropanol auf 500  $\mu\text{l}$  aufgefüllt. Diese Mischung wurde aus einem Abstand von 15 cm mittels Airbrush auf die Membran gesprüht und anschließend mit Platin besputtert. Dieser Vorgang wurde zweimal wiederholt. Die so erhaltenen MEAs wurden in der Messapparatur unter gleichen Bedingungen vermessen (siehe Abb. 4.31)

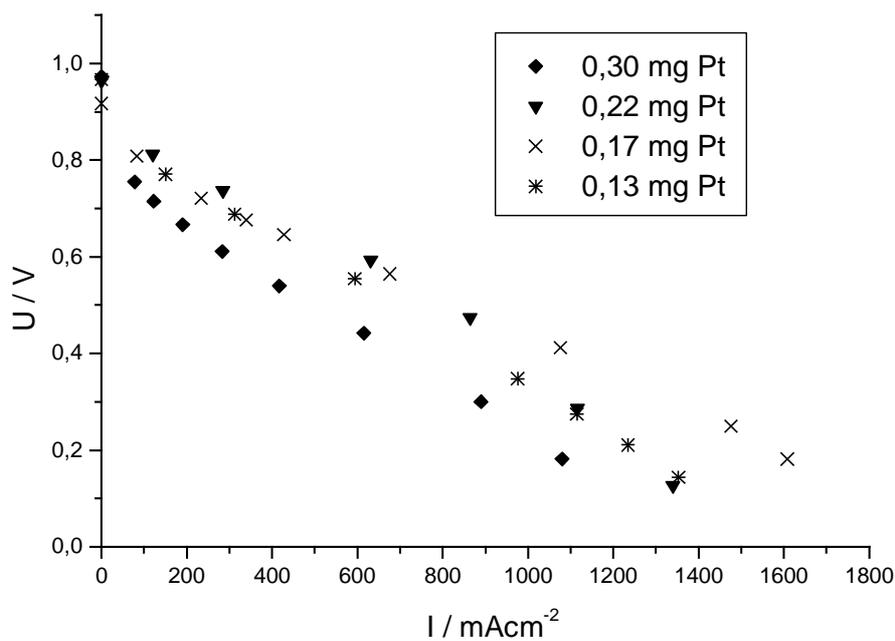


Abb. 4.31: Vergleich der U/I-Kennlinien von MEAs mit unterschiedlichen Platinmengen pro  $\text{cm}^2$ ,  
 $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $p\text{H}_2 = 2,5 \text{ bar}$ ,  $p\text{Luft} = 3,0 \text{ bar}$

Man erhält bei dieser Messreihe die maximale Leistungsdichte bei einer Platinbeladung von  $0,17 \text{ mg cm}^{-2}$  (Vergleiche Abb. 4.32).

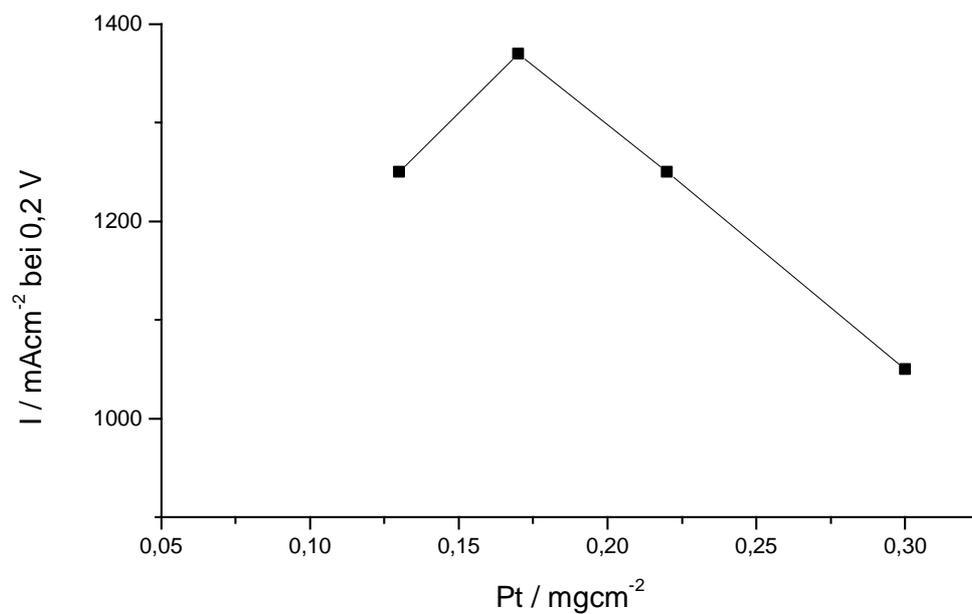


Abb. 4.32: Unterschiedliche maximale Stromdichten bei unterschiedlichen Platinbeladungen,  
 $U = 200 \text{ mV}$ ,  $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $p\text{H}_2 = 2,5 \text{ bar}$ ,  $p\text{Luft} = 3,0 \text{ bar}$

Diese Platinmenge liegt deutlich über der von R. O'Hayre et al., ermittelten Menge, die einer Schichtdicke von  $5 \text{ nm}$  entspricht [36]. (Die in Tabelle 4.1 zum Vergleich angegebenen nominellen Schichtdicken wurden aus der abgeschiedenen Platinmenge und der Dichte von Platin errechnet.)

Tabelle 4.1: Platinmengen der unterschiedlichen MEAs

Platinmenge (gesamt)	Platinmenge pro Schicht	Dicke der einzelnen Schichten	mittlere Clustergröße
0,30 mg	0,100 mg	47 nm	10 nm
0,22 mg	0,073 mg	34 nm	10 nm
0,17 mg	0,057 mg	27 nm	9 nm
0,13 mg	0,043 mg	20 nm	8 nm

Dieses Maximum bei höherer Platinmenge lässt sich einfach durch die wesentlich höhere Rauigkeit der gesprühten Kohlenstoffschicht im Vergleich zur von R. O'Hayre et al. beschichteten glatten Nafionfolie erklären. Es ergibt sich die gleiche Abhängigkeit von der Platinmenge: Bei zu wenig Platin kann keine gute Leistung erzielt werden, da die katalytisch aktive Oberfläche zu klein ist. Bei zu viel Platin erhält man zu große Platincluster, deren katalytische Aktivität mit steigender Größe abnimmt, bis man schließlich einen Platinfilm erhält, der zusätzlich noch den Transport von Reaktionsgasen und Wasser behindert.

### **4.3.2 Bestimmung der Clustergrößen**

Um diese Interpretation der Messungen zu verifizieren wurden die Platin-Clustergrößen von unterschiedlichen Proben mittels TEM-Messungen und Röntgendiffraktometrie bestimmt.

Beim Vergleich der durch TEM-Messung ermittelten Werte mit denen durch Röntgendiffraktometrie erhaltenen Werte hat sich gezeigt, dass man durch beide Methoden ähnliche Clustergrößen erhält (z.B.: TEM: 6 - 11 nm, XRD: 7 nm). Da hier nur tendenzielle Aussagen über die Änderungen von Clustergrößen getroffen werden sollen ist es hierbei nicht entscheidend, dass man durch die Methode nach Scherrer nur eine mittlere Clustergröße erhält und keine Aussagen über Teilchengrößenverteilungen machen kann, wie es bei der Auswertung der TEM-Bilder möglich ist. Aus diesem Grund wurden im weiteren Verlauf der Untersuchungen die Clustergrößen mittels Röntgendiffraktometrie ermittelt, da diese Methode nicht nur wesentlich einfacher durchzuführen ist, sondern auch statistisch breitere Informationen enthält, da bei TEM-Messungen immer nur ein kleiner Ausschnitt der Probe betrachtet werden kann.

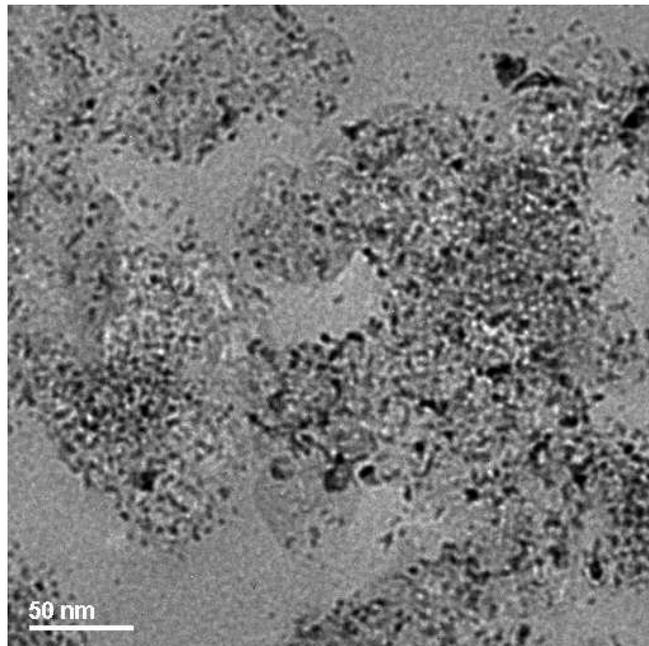


Abb. 4.33: TEM-Bild der Platincluster auf Kohlenstoff

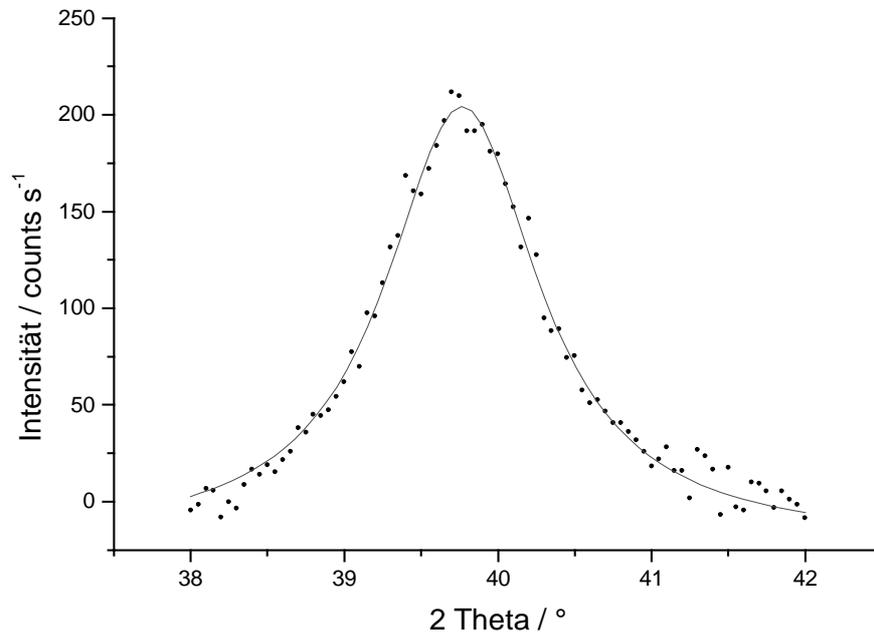


Abb. 4.34: Mittels Lorentz-Funktion gefitteter Pt(111) Peak

Das Zunehmen der Clustergröße bei steigender Platinmenge konnte somit bestätigt werden.

### **4.3.3 Schichtvarianten**

Zur Untersuchung, ob sich die katalytisch aktive Zone der Elektrode nur direkt auf der Membran befindet, oder wie weit sie in die Elektrode hineinreicht, wurden unterschiedliche Schichtvarianten präpariert.

#### Schichtfolge A:

Die Membran wurde mit 1000  $\mu\text{l}$  Kohlenstoff-Nafionmischung besprüht und danach mit 0,057  $\text{mg cm}^{-2}$  Platin besputtert. Dieser Vorgang wurde zweimal wiederholt, so dass ein Schichtsystem wie es in Abb. 4.35 skizziert ist, erhalten wurde.

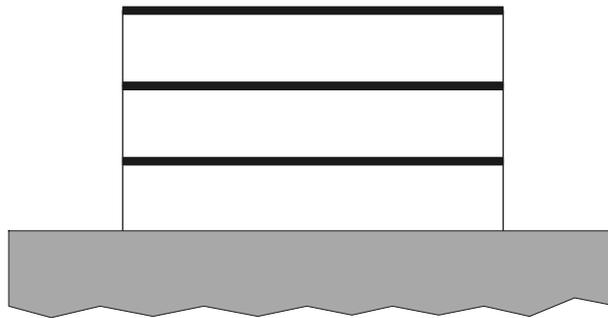


Abb. 4.35: Schematischer Aufbau von Schichtfolge A

Dieser schematische Aufbau ist auch im Rasterelektronenmikroskop deutlich zu sehen (siehe Abb. 4.36). Hierzu wurde die MEA in flüssigem Stickstoff gebrochen und ohne weitere Vorbehandlung in einen Probenträger eingespannt. Die Schichtdicke der einzelnen Kohlenstoffschichten beträgt im Mittel ca. 13  $\mu\text{m}$ . Somit ergibt sich eine Gesamtschichtdicke von ca. 40  $\mu\text{m}$ . Die ca. 27 nm dicke Platinschicht ist deutlich als Schicht erkennbar. Sie erscheint sehr breit, da man auf Grund des Bruchverhaltens nicht direkt auf die Kante der Platinschicht schaut, sondern auch von oben auf die Schicht. Weiterhin leuchtet die Kante bedingt durch den Kanteneffekt sehr hell und die scheinbare Schichtdicke lässt sich somit mittels Kontrastregler am Rasterelektronenmikroskop variabel einstellen. Deutlich erkennbar ist auch die durchs Sprühen bedingte heterogene Struktur, die sich durch schwankende Schichtdicken und eine große Porigkeit auszeichnet.

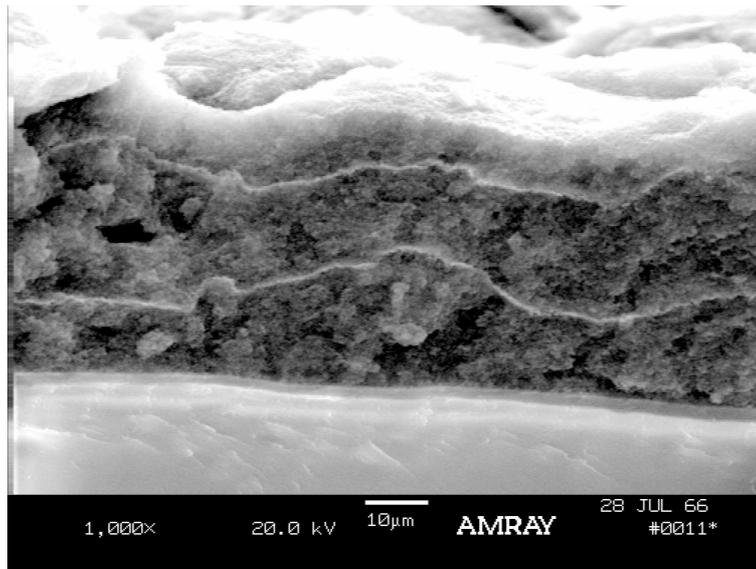


Abb. 4.36: REM-Aufnahme von Schichtfolge A

Auch im EDX erkennt man im Platinmapping deutlich die einzelnen Schichten (vergleiche Abb. 4.37). Hier findet man aber auch, dass diese Schichten eine größere Ausdehnung haben, als es im REM-Bild erscheint. Dies ist sicherlich durch die raue und heterogene Oberfläche der gesprühten Kohlenstoffschichten bedingt. Hierdurch kommt es zu einer gleichmäßigeren Verteilung des Platins und damit auch zu kleineren Clustern als bei glatter Oberfläche. Beides trägt zu einer höheren katalytischen Aktivität des Platins bei.

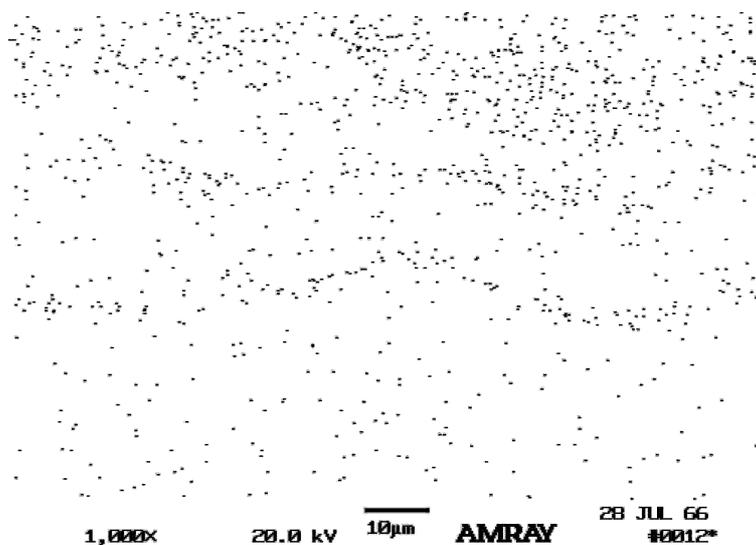


Abb. 4.37: Platinmapping der Bruchkante von Abb. 4.36

Schichtfolge B:

Die Membran wurde mit 500  $\mu\text{l}$  Kohlenstoff-Nafionmischung besprüht und danach mit 0,057  $\text{mg cm}^{-2}$  Platin besputtert. Dieser Vorgang wurde viermal wiederholt, so dass ein Schichtsystem wie es in Abb. 4.38 skizziert ist, erhalten wurde.

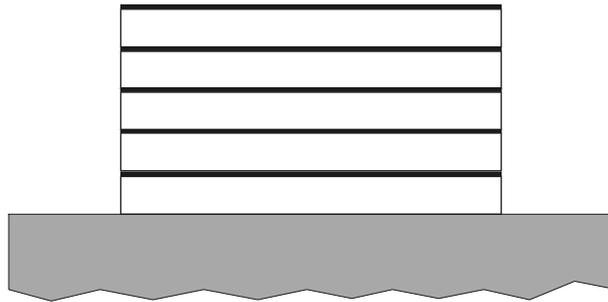


Abb. 4.38: Schematischer Aufbau von Schichtfolge B

Im Rasterelektronenmikroskop sind alle fünf Platinschichten zu erkennen (vergleiche Abb. 4.39). Die Einzelschichten weisen eine mittlere Schichtdicke von ca. 7  $\mu\text{m}$  auf, so dass sich eine Gesamtschichtdicke von ca. 35  $\mu\text{m}$  ergibt.

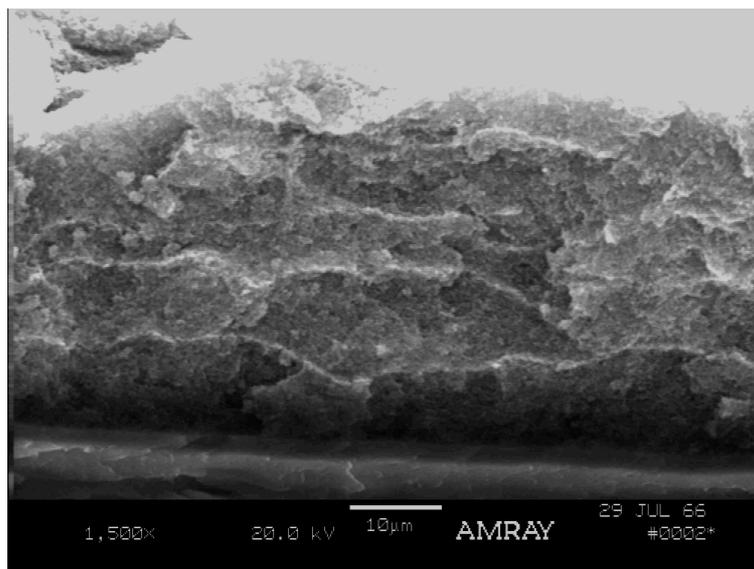


Abb. 4.39: REM-Aufnahme von Schichtfolge B

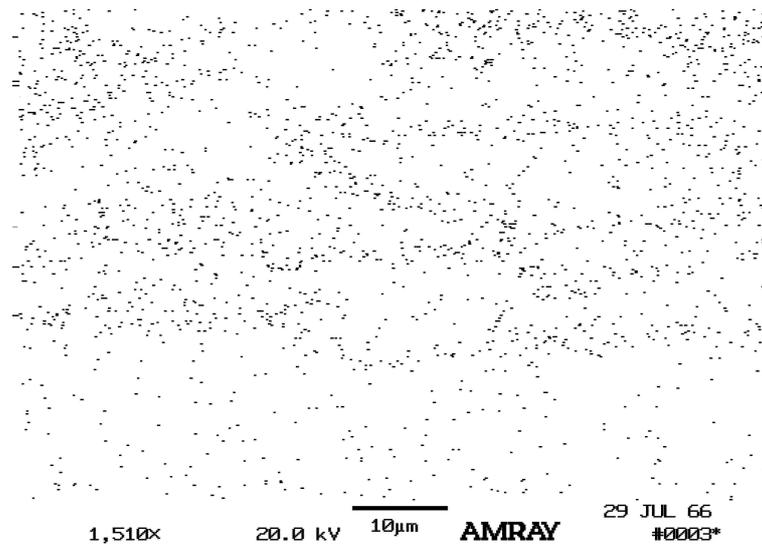


Abb. 4.40: Platinmapping der Bruchkante von Abb. 4.39

Im Platinmapping (Abb. 4.40) erkennt man die einzelnen Platinschichten. Man sieht aber auch eine Verteilung des Platins über diese Schicht hinaus. Noch deutlicher ist dies in einer Vergrößerung zu sehen (Vergleiche hierzu Abb. 4.41 und Abb. 4.42).

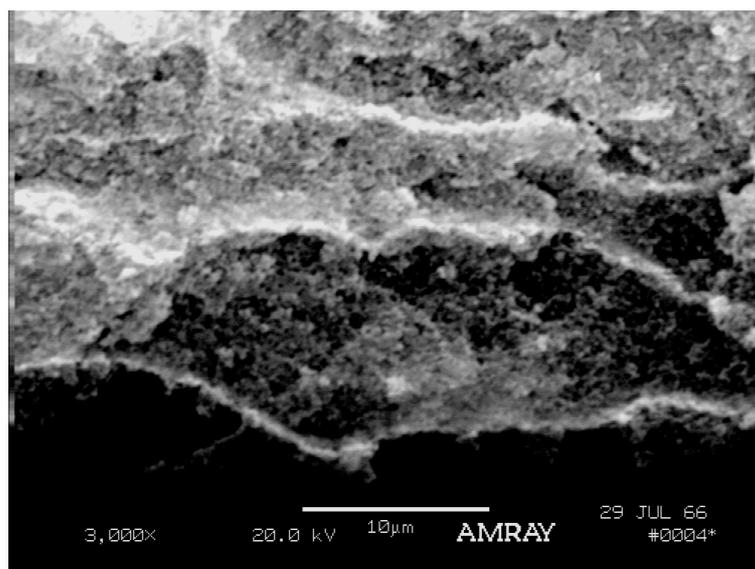


Abb. 4.41: Vergrößerung aus Abb. 4.39

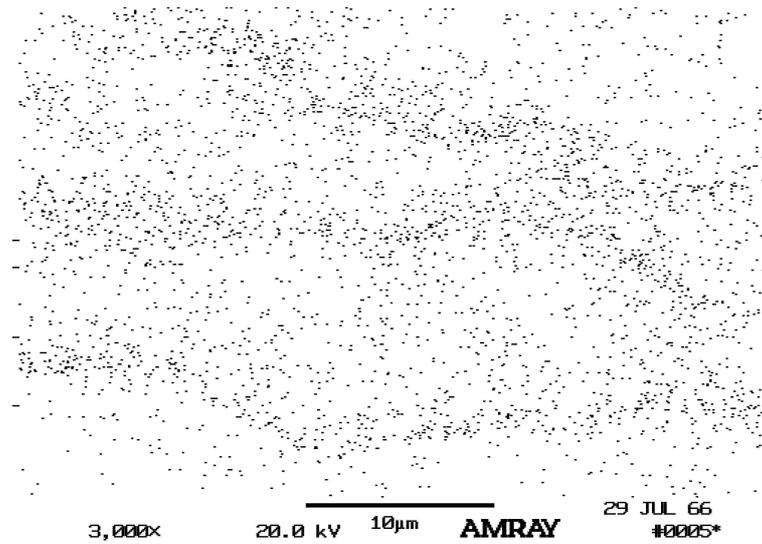


Abb. 4.42: Platinmapping der Bruchkante von Abb. 4.41

#### Schichtfolge C:

Die Membran wurde mit 300 µl Kohlenstoff-Nafionmischung besprüht und danach mit 0,057 mg cm<sup>-2</sup> Platin besputtert. Dieser Vorgang wurde viermal wiederholt, so dass ein Schichtsystem wie es in Abb. 4.43 skizziert ist, erhalten wurde.

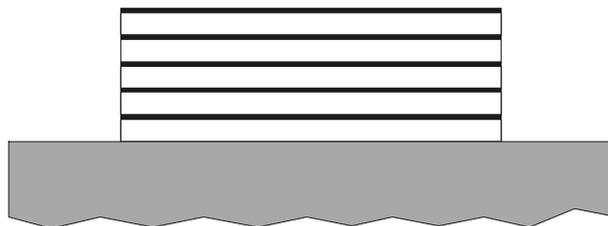


Abb. 4.43: Schematischer Aufbau von Schichtfolge C

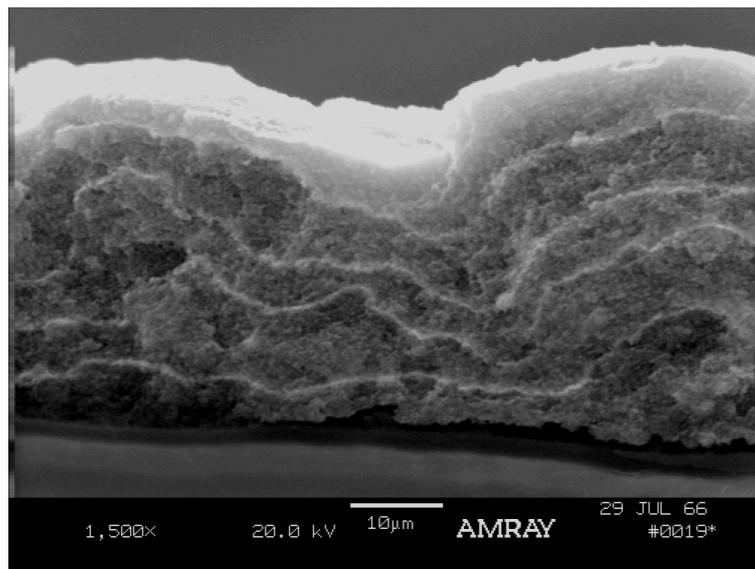


Abb. 4.44: REM-Aufnahme von Schichtfolge C

Im Rasterelektronenmikroskop sind hier fünf Platinschichten zu erkennen (vergleiche Abb. 4.44). Die Einzelschichten weisen eine mittlere Schichtdicke von ca. 6 µm auf, so dass sich eine Gesamtschichtdicke von ca. 30 µm ergibt. In Abb. 4.44 ist besonders gut die Heterogenität mit schwankender Schichtdicke zu erkennen. Es sind Bereiche vorhanden, in denen sich die Struktur der untersten gesprühten Schicht bis zur obersten Schicht fortführt. Ebenso sind aber auch Bereiche vorhanden, in denen die Struktur einer Schicht durch die folgende Schicht ausgeglichen wird, so dass im Mittel eine ebene Gesamtschicht entsteht.

Schichtfolge D:

Die Membran wurde mit 200  $\mu\text{l}$  Kohlenstoff-Nafionmischung besprüht und danach mit 0,057  $\text{mg cm}^{-2}$  Platin besputtert. Dieser Vorgang wurde zweimal wiederholt. Anschließend wurde die Membran mit 500  $\mu\text{l}$  Kohlenstoff-Nafionmischung besprüht und danach mit 0,057  $\text{mg cm}^{-2}$  Platin besputtert. Dieser Vorgang wurde einmal wiederholt, so dass ein Schichtsystem wie es in Abb. 4.45 skizziert ist, erhalten wurde.

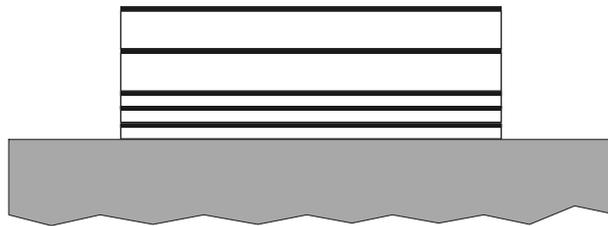


Abb. 4.45: Schematischer Aufbau von Schichtfolge D

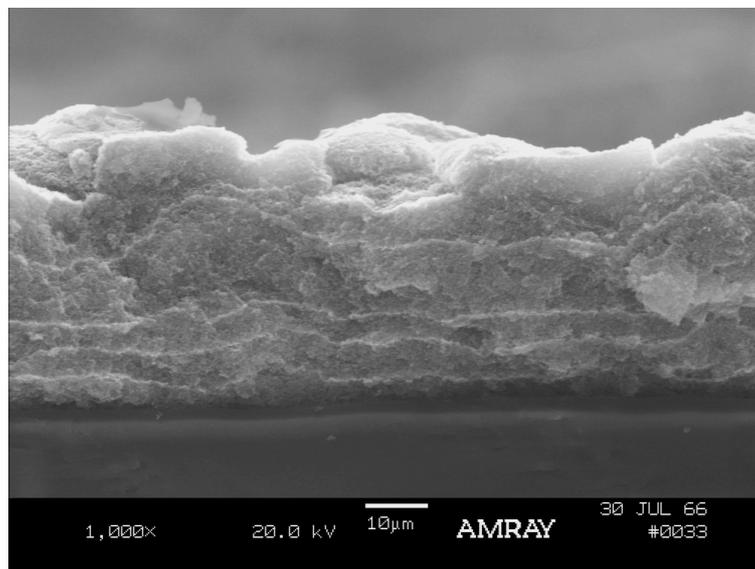


Abb. 4.46: REM-Aufnahme von Schichtfolge D

Im Rasterelektronenmikroskop sind alle einzelnen Schichten deutlich zu erkennen. Auf drei Schichten mit einer mittleren Schichtdicke von ca.  $5\ \mu\text{m}$  folgen zwei Schichten mit einer mittleren Schichtdicke von ca.  $10\ \mu\text{m}$ . Die mittlere Gesamtschichtdicke beträgt somit ca.  $35\ \mu\text{m}$ .

Im Platinmapping ist wieder die Verteilung des Platins über die scheinbare Schicht hinaus zu erkennen (Vergleiche Abb. 4.47 und Abb. 4.48).

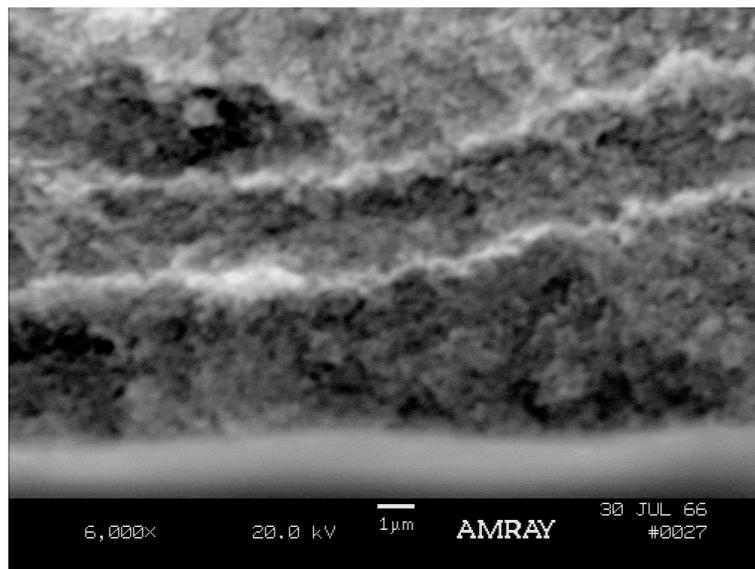


Abb. 4.47: Vergrößerung aus Abb. 4.46

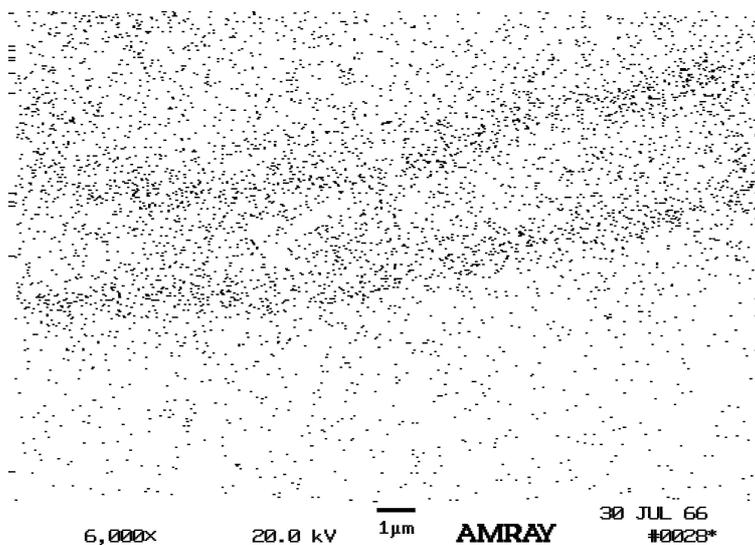


Abb. 4.48: Platinmapping von Abb. 4.47

Vergleicht man die Leistungsdaten der unterschiedlichen Schichtabfolgen, so sind deutliche Unterschiede zu erkennen (siehe Abb. 4.49). Die Leistungsdichte nimmt von Schichtfolge A zu Schichtfolge D kontinuierlich zu. In dieser Folge werden die Schichtdicken immer kleiner und die unterste Schicht rückt immer näher an die Membran heran. Wesentlich für eine hohe Leistungsdichte der Brennstoffzelle scheint somit eine homogene Verteilung des Katalysators in Nähe der Membran zu sein. Die oberen Platinschichten hingegen tragen zur Leistung der Brennstoffzelle nur wenig bei.

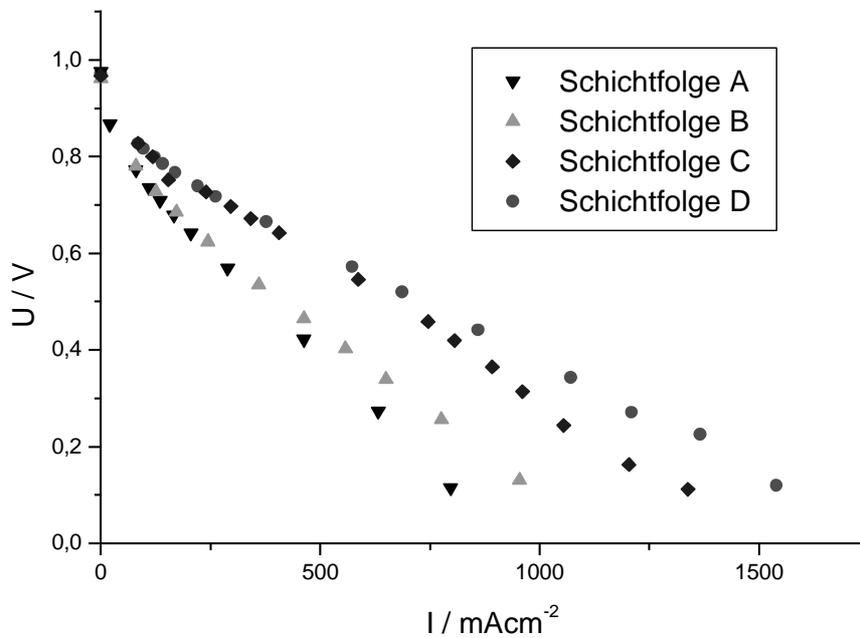


Abb. 4.49: U/I-Kennlinien der einzelnen Schichtabfolgen,  $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $p_{\text{H}_2} = 2,5 \text{ bar}$ ,  $p_{\text{Luft}} = 3,0 \text{ bar}$

Als Folge dieser Ergebnisse wurde ein Dünnschichtsystem präpariert. Hierzu wurden 300  $\mu\text{l}$  Kohlenstoff-Nafionmischung aus ca. 20 cm Abstand gesprüht und danach mit  $0,057 \text{ mg cm}^{-2}$  Platin besputtert. Dieser Vorgang wurde zweimal wiederholt, so dass ein Schichtsystem wie es in Abb. 4.50 skizziert ist, erhalten wurde.

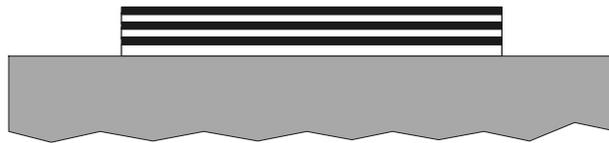


Abb. 4.50: Schematischer Aufbau des Dünnschichtsystems

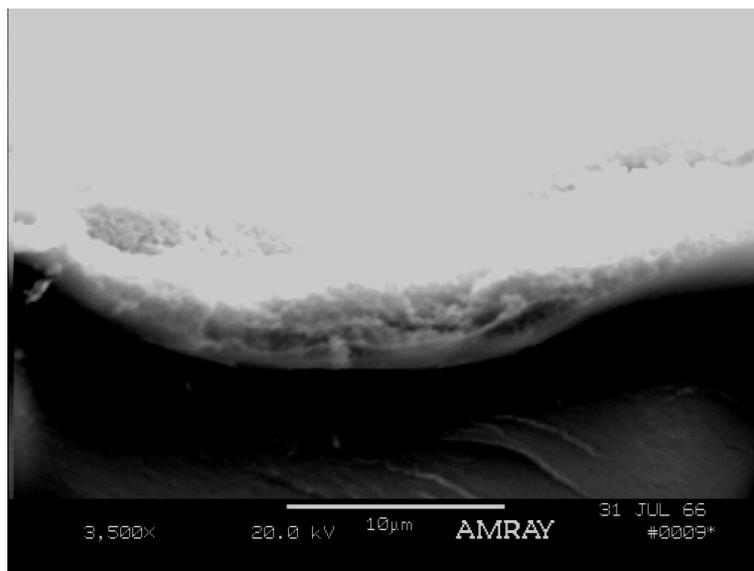


Abb. 4.51: REM-Aufnahme des Dünnschichtaufbaus

Im Rasterelektronenmikroskop sind drei Einzelschichten mit einer mittleren Schichtdicke von ca.  $1,3 \mu\text{m}$  zu erkennen. Somit ergibt sich eine Gesamtschichtdicke von  $4 \mu\text{m}$  (Vergleiche Abb. 4.51). Der Dünnschichtaufbau führt zu einer enormen Leistungssteigerung im Vergleich zu den anderen Schichtfolgen. Vergleicht man die U/I-Kennlinie dieses Schichtaufbaues (hier mit Nafion (o.m.t.) bezeichnet) mit einer konventionellen MEA (hier mit Nafion (Dupont) bezeichnet) so erreicht der Dünnschichtaufbau jedoch nicht diese Leistungsdichten (siehe Abb. 4.52).

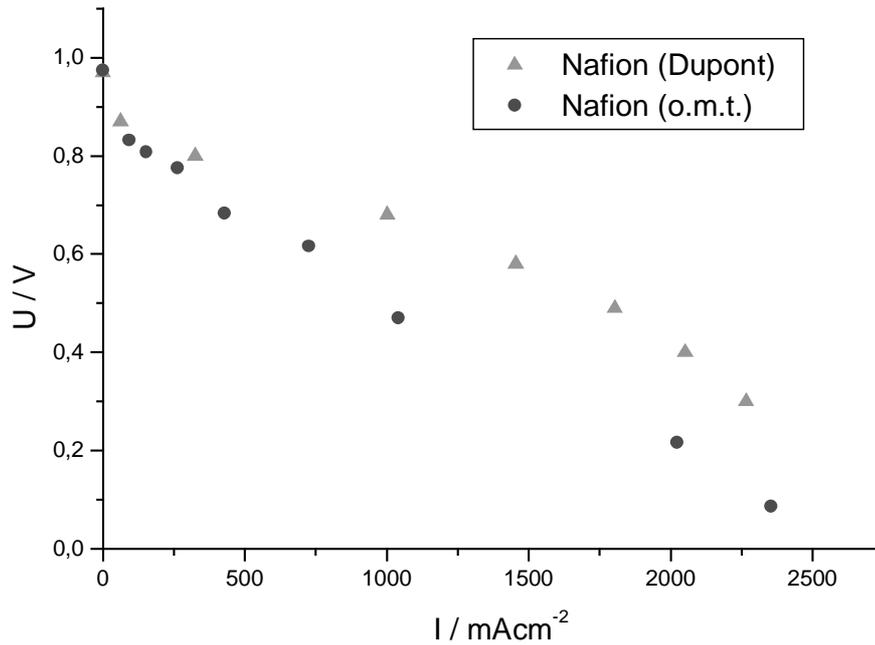


Abb. 4.52: U/I-Kennlinie des Dünnschichtaufbaus im Vergleich mit einer konventionellen MEA,  
 $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $p\text{H}_2 = 2,5 \text{ bar}$ ,  $p\text{Luft} = 3,0 \text{ bar}$

Normiert man die Leistung auf die eingesetzte Platinmenge erhält man ein anderes Ergebnis. Der Dünnschichtaufbau hat eine Platinmenge von  $0,17 \text{ mg cm}^{-2}$ . Bei der kommerziellen MEA kommen hingegen  $0,8 \text{ mg cm}^{-2}$  Platin zum Einsatz. Die kommerzielle MEA erreicht mit der fast fünffachen Menge an Platin bei  $0,2 \text{ V}$  nur die 1,3-fache Stromdichte. Der Dünnschichtaufbau erreicht also normiert auf die eingesetzte Platinmenge wesentlich höhere Leistungsdichten, als die konventionelle MEA (vergleiche Abb. 4.53).

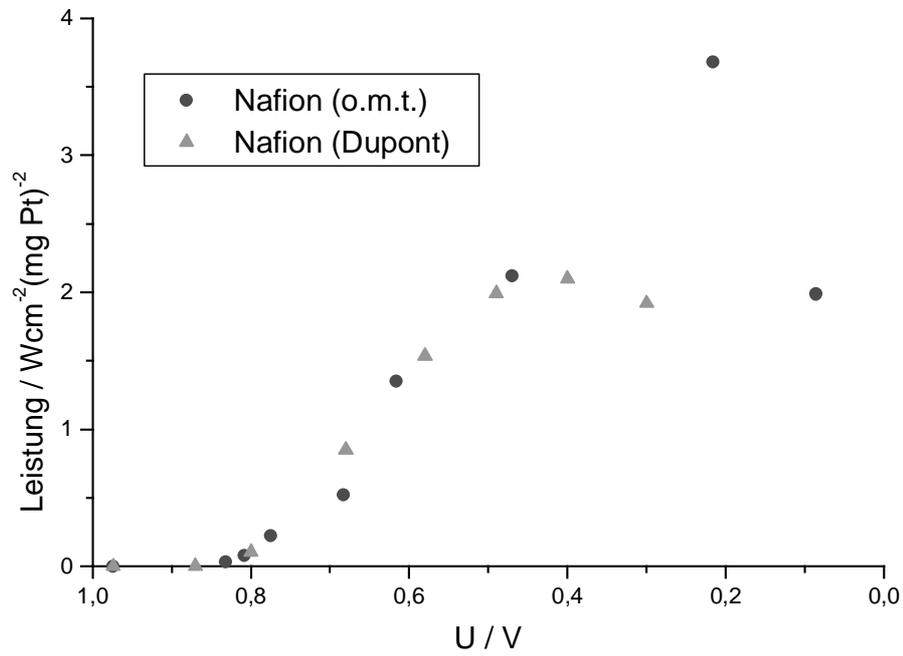


Abb. 4.53: Vergleich des Dünnschichtaufbaus mit einer konventionellen MEA mit auf die eingesetzte Platinmenge normierten Leistungsdichten,  $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $p_{\text{H}_2} = 2,5 \text{ bar}$ ,  $p_{\text{Luft}} = 3,0 \text{ bar}$

#### **4.4.4 Probleme dünner Elektrodenschichten**

Dünne Elektrodenschichten wirken sich zwar positiv auf die Leistungsdaten der Brennstoffzelle aus, sie bringen jedoch auch entscheidende Nachteile mit sich.

Der auf die Elektrodenschicht aufgepresste Diffusionslayer besteht aus Kohlenstoffasern, in dessen Zwischenräume die MEA gepresst wird (Vergleiche Abb. 4.54).

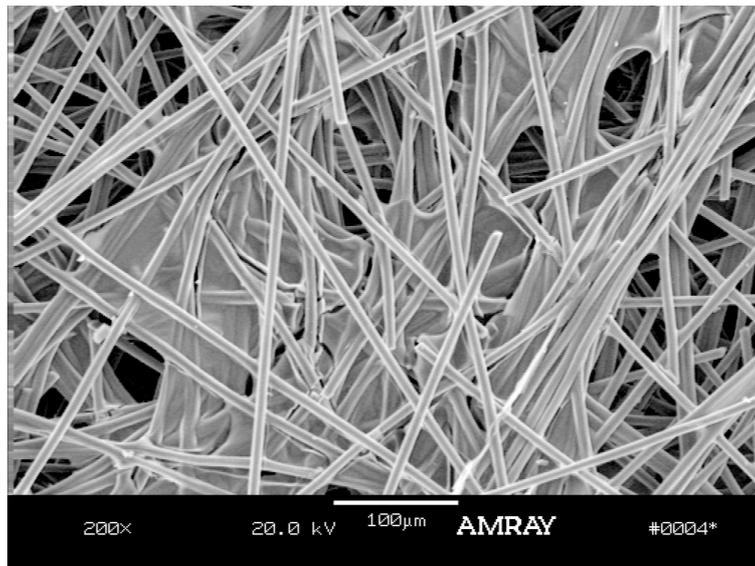


Abb. 4.54: REM-Aufnahme des Diffusionslayers

Diese Deformation der MEA wird bei dicken Elektrodenschichten von diesen aufgenommen und führt nur zu einer geringen Deformation der Membran (Vergleiche Abb. 4.55).

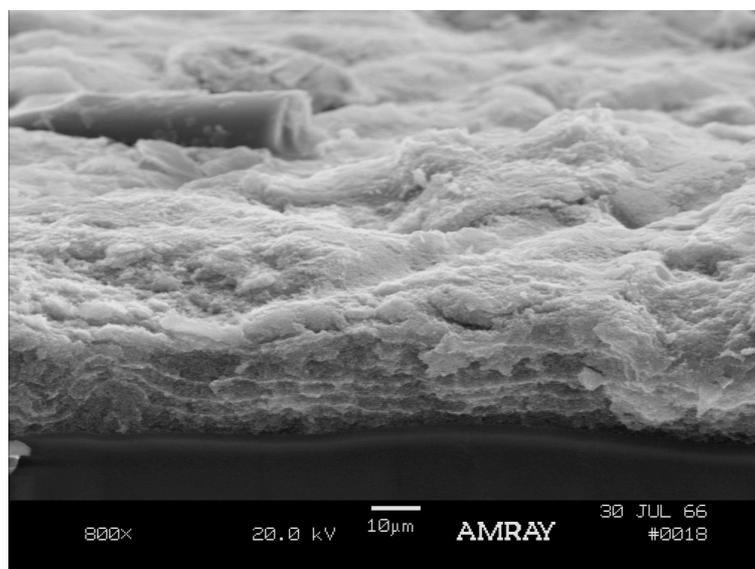


Abb. 4.55: REM-Aufnahme einer dickeren Elektrodenschicht

Bei dünnen Elektrodenschichten können diese die mechanischen Kräfte nicht mehr aufnehmen, so dass es durch den Diffusionslayer zu enormen Verformungen der Membran kommt (siehe Abb. 4.56 und Abb. 4.57). Dies wird besonders durch Betriebstemperaturen über  $T = 80\text{ °C}$  begünstigt, da hier bedingt durch den hohen Wasseranteil die Glas temperatur des Nafions von ursprünglich ca.  $T = 130\text{ °C}$  bis auf diese Temperaturen sinkt [62].

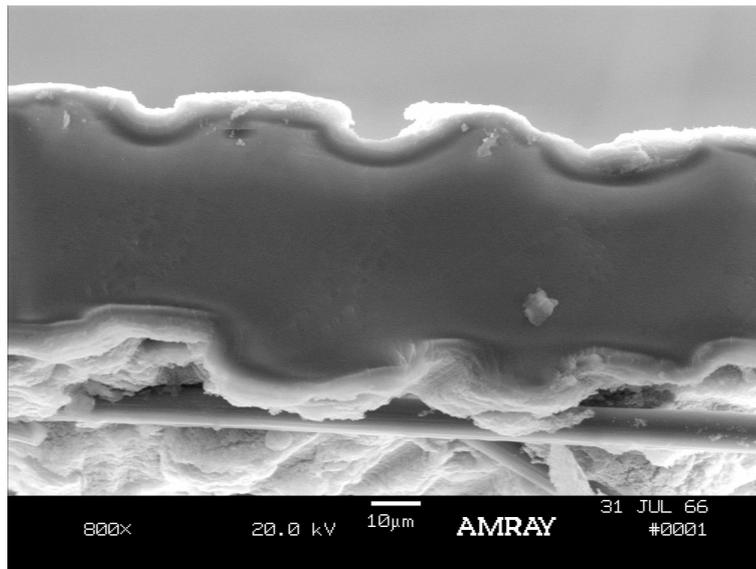


Abb. 4.56: REM-Aufnahme des Dünnschichtaufbaus

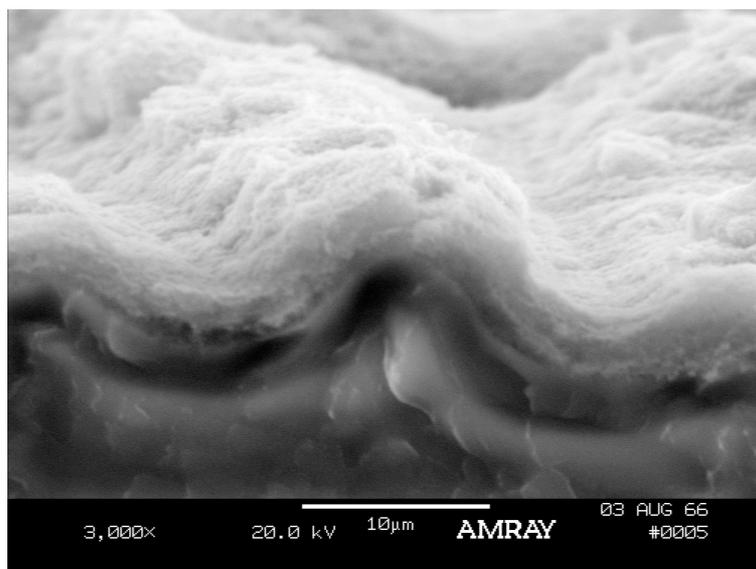


Abb. 4.57: Vergrößerung des Dünnschichtaufbaus

Durch das Fehlen der dicken Elektrodenschicht als mechanische Pufferzone steigt auch die Gefahr der mechanischen Beschädigung der Membran durch Kohlenstoffasern des Diffusionslayers (Vergleiche Abb. 4.58). Diese können die Membran in ihrer Oberfläche beschädigen, was zum Versagen der Membran im weiteren Betrieb führen kann, oder sie können die Membran durchstechen und so sofort zu Kurzschlüssen und zur totalen Zerstörung der Membran führen.

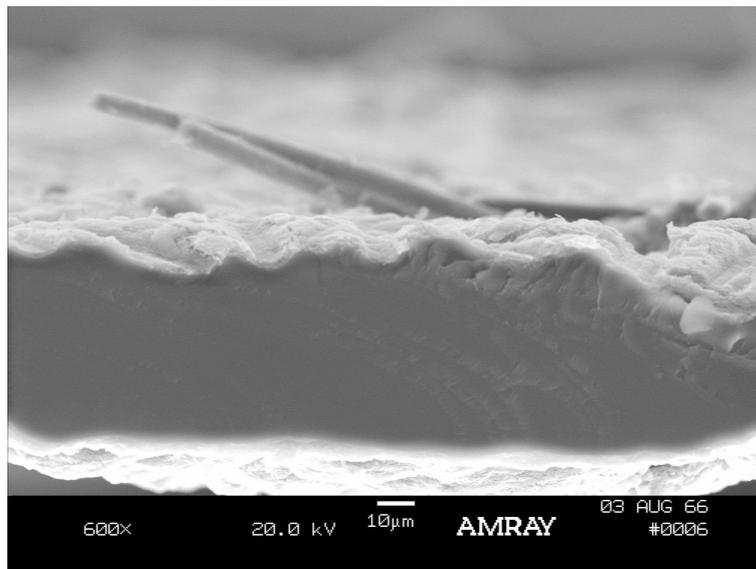


Abb. 4.58: REM-Aufnahme des Dünnschichtaufbaus mit Kohlenstofffaser vom Diffusionslayer

Aus diesen Gesichtspunkten ist eine Membran mit Dünnschichtelektroden wesentlich größeren mechanischen Belastungen als vergleichsweise bei MEAs mit dicken Elektrodenschichten ausgesetzt. Dies führt nicht nur zu einer größeren Gefahr der Beschädigung der Membran durch Kohlenstoffasern des Diffusionslayers, sondern es lässt sich auch vermuten, dass es durch die hier erwähnten mechanischen Belastungen zu einer kürzeren Lebenserwartungen der MEAs kommen könnte. Weiterhin liegt die Frage nahe, inwieweit dieses Problem zur Degradation von konventionellen MEAs beiträgt oder ob auch andere Degradationsmechanismen hierdurch begünstigt werden könnten.

## 4.6 Kohlenstoffabscheidung mittels Sputtern

### 4.6.1 Grundlagen

Es gibt vielfältige Arbeiten zur Herstellung von Kohlenstoffschichten mittels PVD-Verfahren. Dieser Kohlenstoff ist auch als DLC (diamondlike carbon), ta-C (tetrahedral carbon) oder a-C (amorphous carbon) bekannt. Bedingt durch den hohen  $sp^3$ -Gehalt und den amorphen Charakter dieser Kohlenstoffschichten besitzen sie keine guten elektrischen Leitfähigkeiten, sie gelangen aber bedingt durch ihre optischen und mechanischen Eigenschaften für vielfältige Anwendungen zum Einsatz. Im Gegensatz dazu existieren nur wenige Arbeiten, die die Herstellung leitfähiger Kohlenstoffschichten mittels PVD-Techniken beschreiben. Hierbei werden leitfähige Kohlenstoffschichten ähnlich den DLC-Schichten aufgebracht, wobei der entscheidende Unterschied darin besteht, dass die Abscheidung hier bei wesentlich höheren Substrattemperaturen erfolgt ( $T > 600 \text{ °C}$ ) [80]. Die Tendenz zur Bildung von Graphitschichten nimmt mit steigender Substrattemperatur zu [64]. Die Schichten haben ab Substrattemperaturen von ca.  $T = 200 \text{ °C}$  einen  $sp^2$ -Anteil  $> 50 \%$ , der mit steigender Temperatur zunimmt [64,65]. Lifshitz gibt als Grenztemperatur für DLC-Schichten bereits  $T = 150 \text{ °C}$  an [75]. Auch reine DLC-Schichten sind nur metastabil und wandeln sich bei Temperaturen zwischen  $450 \text{ °C}$  und  $750 \text{ °C}$  in Graphit um [65].

Für eine erfolgreiche Strategie zur Darstellung von leitfähigen Kohlenstoffschichten sind in der Literatur über DLC-Schichten einige Hinweise zu finden, die im Folgenden kurz zusammengefasst werden sollen.

Durch das reaktive Abscheiden mittels wasserstoffhaltiger Gase wird eine  $sp^3$ -Struktur begünstigt [64,65,67] und man erhält Schichten mit höheren Widerständen, als beim Sputtern von C-Targets mittels Argon [68]. Dies wird einer Stabilisierung der  $sp^3$ -Struktur durch den Wasserstoff und einer präferentiellen Plasmaätzung von  $sp^2$ -gebundenem Kohlenstoff zugeschrieben [67]. Johnson hingegen nimmt an, dass die  $sp^2$ -Verunreinigungen in DLC-Schichten, die in Methan/Acetylen Mikrowellen-Plasmen hergestellt wurden, durch Methan und/oder Methylradikale bedingt sind [69]. Er nimmt weiterhin an, dass hierfür Vorgänge auf der Substratoberfläche und nicht in der Gasphase verantwortlich sind.

Beim Sputtern erhält man neben neutralen Teilchen auch  $C^+$ -Ionen und geringe Mengen  $C^-$ -Ionen [70]. Filme, die mittels  $C^+$ -Ionen hergestellt wurden [71], haben ebenso wie Filme, die durch  $C^-$ -Ionen hergestellt wurden [72] einen hohen  $sp^3$ -Anteil. Neutrale C-Teilchen hingegen sollen den graphitischen Charakter begünstigen [73].

Weißmantel berichtet, dass man beim normalen ion-beam-sputtering eines Graphittargets nur schwarze amorphe Filme erhält, die sich erst bei der dual-beam-deposition Technik durch Argonionenbeschuss in harte und transparente DLC-Schichten umwandeln lassen [74].

Lifshitz beschreibt die Ausbildung von Graphitstrukturen als abhängig von der Ionenenergie. Für Energien unter 30 eV verringert sich der diamantartige Charakter und mit sinkender Energie steigt der Graphit Charakter der erzeugten Schichten [75]. Die Dichte sinkt von  $3,5 \text{ gcm}^{-3}$  (entspricht Literaturwert Diamant) auf  $2,5 \text{ gcm}^{-3}$  (Literaturwert Graphit =  $2,3 \text{ gcm}^{-3}$  [66]). Robertson berichtet ebenfalls, dass wasserstofffreie Kohlenstoffschichten, die bei geringen Ionenenergien hergestellt wurden graphitartig sind [76].

Bei Craig ist eine Zunahme der Dichte von  $0,98 \text{ gcm}^{-3}$  bei 40 Pa über  $1,12 \text{ gcm}^{-3}$  bei 7 Pa zu  $1,27 \text{ gcm}^{-3}$  bei 0,15 Pa zu finden [77]. Diese Werte wurden bei Magnetronsputtern mit negativem Bias im  $Ar/C_2H_2$  Plasma erzielt.

Es wird berichtet, dass bei RF-Sputtern mit negativem Bias DLC-Schichten mit großen inneren Spannungen entstehen. Beim RF-Sputtern mit positivem Bias von 10 V hingegen erhält man DLC-Schichten geringerer Dichte und geringer innerer Spannungen [78].

Zusammenfassend lässt die Auswertung der Literatur trotz einiger Widersprüche den Schluss zu, dass die höchste Wahrscheinlichkeit zur Herstellung leitfähiger Kohlenstoffschichten mittels Sputtern mit Argon unter Verwendung von Kohlenstofftargets und nicht bei der reaktiven Abscheidung mittels Kohlenwasserstoffen gegeben ist. Hierbei sollte mit einem positiven Bias und bei hohen Substrattemperaturen gearbeitet werden. Bei der Abscheidung direkt auf der Membran ist man diesbezüglich jedoch limitiert, da Nafion bei Temperaturen  $T > 130 \text{ }^\circ\text{C}$  irreversibel geschädigt wird.

### **4.6.2 Kohlenstoffabscheidung**

Beim Versuch Kohlenstoff direkt auf Nafion zu sputtern hat sich gezeigt, dass schon nach Sputterzeiten von ca. 3 bis 5 Minuten die maximal zulässige Temperatur des Nafions überschritten wird (vergleiche Abb. 4.59).

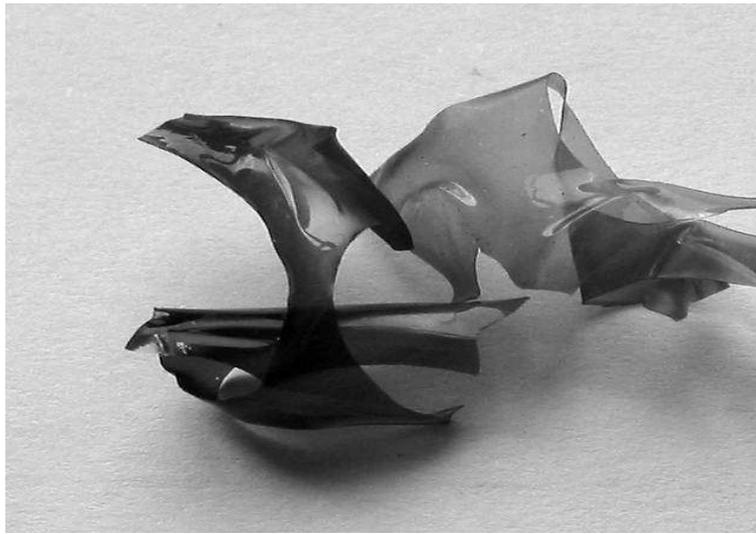


Abb. 4.59: Nafionfolie, die sich beim besputtern mit Kohlenstoff zu stark erwärmt hat

Der Gedanke den Sputterprozeß mit Pausen durchzuführen, damit eine solche Erwärmung vermieden wird, ist für einen technischen Prozess als unpraktikabel anzusehen, da man beim Sputtern mit Graphittargets ohnehin nur eine geringe Sputterrate erhält, die ca. um den Faktor 10 kleiner ist als bei Metallen (siehe Abb. 4.60). Die Abscheiderate des Kohlenstoffs wurde hier als ca. 1 nm pro Minute bestimmt (für Pt ca. 1 nm pro Sekunde!). Diese großen Unterschiede in den Abscheideraten lassen auch eine sinnvolle Kodelposition von Kohlenstoff und Platin unter diesen Bedingungen als fragwürdig erscheinen. Zur Steigerung der Kohlenstoffabscheiderate wäre hierfür der Einsatz von Ion-Beam-Sputtering oder auch das Sputtern mit vorionisiertem Argon denkbar.

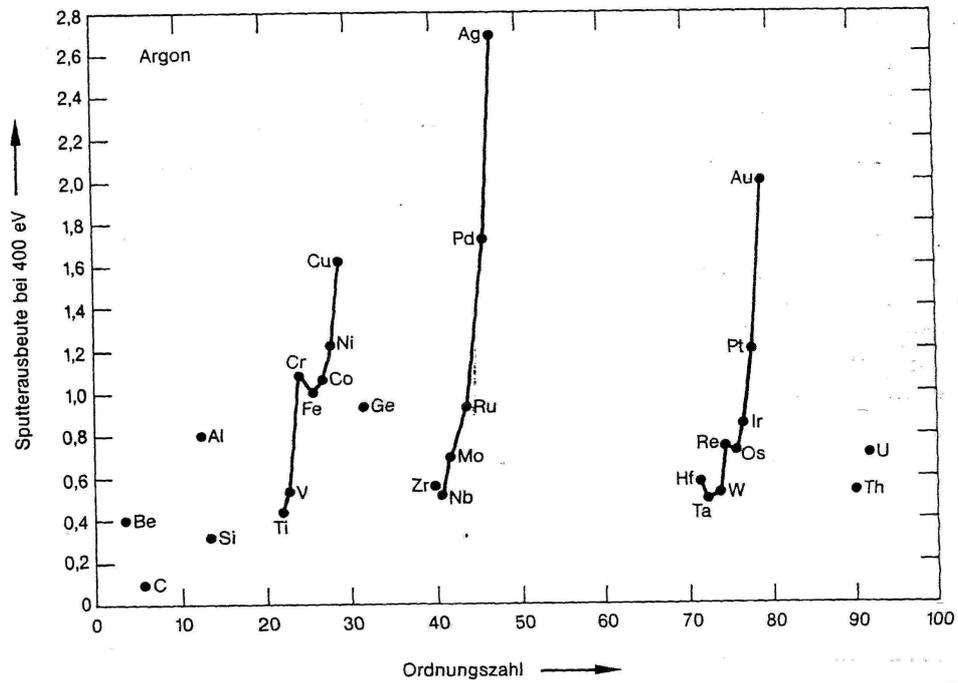


Abb. 4.60: Vergleich der Sputterausbeuten unterschiedlicher Materialien [41]

Ein weiterer ungünstiger Faktor bei der Arbeit mit Graphittargets besteht darin, dass die Leitfähigkeit, der günstig ausgerichteten Graphitkristalle um den Faktor 10000 kleiner ist, als innerhalb der Ebenen. Hierdurch kommt es zur Ausbildung von Arcs innerhalb des Targets, die sich störend auf den Prozess auswirken [79].

Um dem Temperaturproblem beim Sputtern auf Nafion zu entgehen, könnte ein alternativer Ansatz für die Polymerelektrolytbrennstoffzelle darin bestehen, die Kohlenstoffschicht auf den Diffusionslayer aufzubringen. Bedingt durch dessen gewebeartige Struktur (vergleiche Abb. 4.54) ist dies durch dieses Verfahren allerdings nicht möglich.

Auch der Diffusionslayer Typ HM der Firma SGL (siehe Abb. 4.61) auf dessen gewebeartiger Struktur eine Schicht Kohlenstoff aufgebracht ist, die dies prinzipiell ermöglichen sollte führte nicht zum Erfolg.

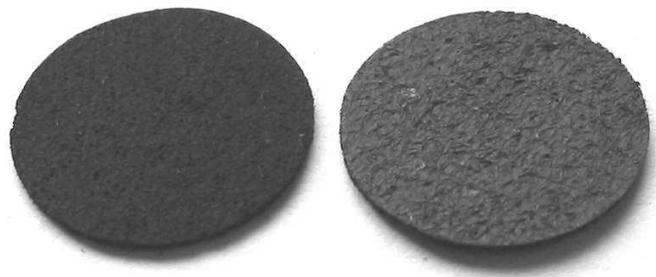


Abb. 4.61: SGL Diffusionslayer vor dem Kohlenstoffsputtern (links) und danach (rechts)

Beim Versuch Kohlestoff abzuscheiden ( $p = 1 \times 10^{-2}$  mbar,  $U = 750$  V, Bias = -25 V) wurde bedingt durch Resputter-Effekte und die präferentiellen Plasmaätzung von  $sp^2$ -gebundenem Kohlenstoff [67] unter diesen Bedingungen mehr Kohlenstoff weggeätzt als abgeschieden. Auch diesem Problem könnte unter Umständen durch den Einsatz von Ion-Beam-Sputtering entgegengewirkt werden.

Aufgrund der oben beschriebenen Probleme des Substrates wurden einige Kohlenstofffilme auf Objektträgern aus Glas abgeschieden. Um jedoch auch den Einfluss unterschiedlicher Bias-Spannungen untersuchen zu können wurden als Substrat Bleche aus Edelstahl 1.4301 verwendet.

Es wurden Versuche zur Abscheidung leitfähiger Kohlenstoffschichten bei unterschiedlichen Prozessparametern durchgeführt. Hierbei konnte der Druck von  $p = 10^{-3}$  mbar bis  $p = 1$  mbar variiert werden. Es ist zu erwähnen, dass das Plasma bei zu kleinen Spannungen und zu kleinem Druck nicht zündet. Bei 800 V zündet das Plasma erst ab einem Druck von  $p = 8 \times 10^{-3}$  mbar und bei kleineren Spannungen entsprechend erst bei größeren Drücken. Es ist jedoch möglich nach Zündung des Plasmas bei 800 V und einem Druck von  $p = 8 \times 10^{-3}$  mbar die Spannung und den Druck auf 650 V und  $p = 10^{-3}$  mbar zu senken. Bei weiterem Senken der Spannung auf 550 V ist das Plasma jedoch erst ab einem Druck von  $p > 4 \times 10^{-2}$  mbar stabil. Bei zu hohen Drücken ( $p > 3 \times 10^{-1}$  mbar bei 850 V) kommt es zu einem instabilen Plasma durch die Bildung von arcs in der Prozesskammer.

Für alle Prozessparameter, die zu einem stabilen Plasma geführt haben wurden die Spannung zwischen 550 V bis 850 V und der Druck zwischen  $p = 1$  mbar und  $p = 10^{-3}$  mbar variiert.

Das Sputterergebnis wurde jeweils nach Zeiten von 5 min, 10 min, 15 min, 20 min, 30 min, 40 min, 60 min, 120 Min und 180 Min geprüft.

Es wurden Biasspannungen von +250 V, +200 V, +150 V, +100 V, +75 V, +50 V, +25 V, 0 V, -25 V, -50 V, -75 V, -100 V, -150 V, -200 V und -300 V verwendet. Bei negativen Biasspannungen kleiner -100 V erhält man keine Abscheidungen mehr, da die Resputtereffekte in den Vordergrund treten. Dies wurde besonders bei langen Prozesszeiten beobachtet, so dass abgeschiedene Kohlenstoffschichten nach längeren Sputterzeiten veränderte Eigenschaften aufweisen oder sogar vollkommen wieder resputtert werden. Es hat sich gezeigt, dass die Sputterzeit größeren Einfluss auf die Eigenschaften des abgeschiedenen Kohlenstoffs hat, als alle anderen Parameter. Die in der Literatur beschriebenen Auswirkungen des Ionenbeschusses [74] und des präferenziellen Sputterns von  $sp^2$ -gebundenem Kohlenstoff [67] bestimmen bei den durch die geringe Sputterausbeute des Kohlenstoffs bedingten langen Sputterzeiten somit maßgeblich die Eigenschaften des abgeschiedenen Kohlenstofffilms.

Unter all diesen beschriebenen Parametern war es nicht möglich, Kohlenstoffschichten mit guten Leitfähigkeiten zu erhalten. Es konnten nur schmierige und ölartige Filme, die wegwischtbar waren, harte DLC-artige Schichten oder polymerartige Schichten, die mechanisch instabil waren (vergleiche Abb. 4.62), abgeschieden werden. Der elektrische Widerstand war bei allen Schichten, an denen bedingt durch ihre strukturellen Eigenschaften dieser Wert messbar war,  $> 20 \text{ MOhm cm}$ .

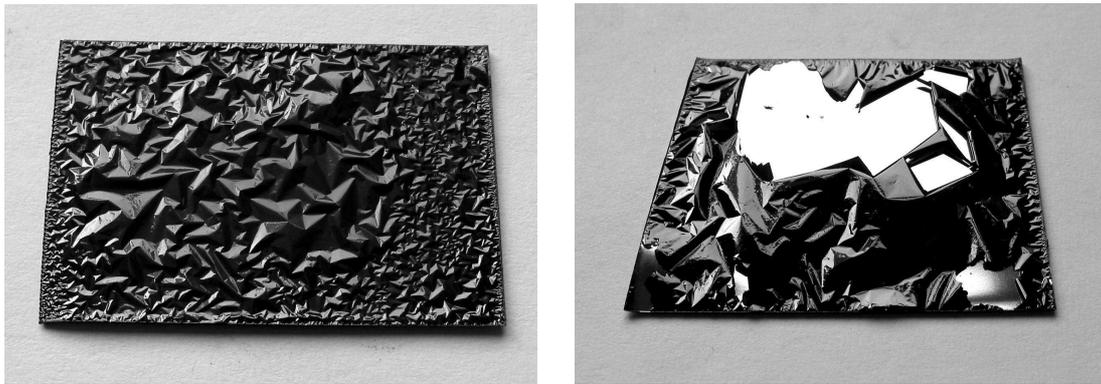


Abb. 4.62: Polymerartige Kohlenstoffschichten mit geringer mechanischer Stabilität

Es lässt sich somit sagen, dass sich das Sputterverfahren, so wie es hier eingesetzt wurde nicht dazu eignet, leitfähige Kohlenstoffschichten bei geringen Substrattemperaturen abzuscheiden. Es ist somit nicht möglich dieses Verfahren unter den beschriebenen Randbedingungen zur Herstellung von Elektrodenschichten für Polymerelektrolytmembran Brennstoffzellen einzusetzen, da hierbei die möglichen Substrate zur Abscheidung wie die Nafionfolie und auch der Diffusionslayer durch diesen Prozess zerstört werden. Der Einsatz von Ion-Beam-Sputtering oder auch die Abscheidung von Kohlenstoff mittels Verdampfen, so wie es in einer parallel zu dieser Arbeit durchgeführten Untersuchung eingesetzt wurde [85], könnte diese Probleme allerdings lösen.

## 5. Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit sollten die Möglichkeiten von PVD-Verfahren (PVD = physical vapour deposition) zur Herstellung von Elektrodenschichten für Polymerelektrolytmembran Brennstoffzellen untersucht werden.

Zur Charakterisierung der präparierten Brennstoffzellenelektroden wurde eine Messapparatur aufgebaut, die es ermöglicht die Leistungsdaten von Polymerelektrolytmembran Brennstoffzellen mit einer aktiven Fläche von  $1 \text{ cm}^2$  bei unterschiedlichen Lastzuständen zu bestimmen. Hierzu werden die Reaktionsgase definiert befeuchtet und über beheizte Rohrleitungen einer beheizten Messzelle zugeführt. Der Messaufbau wurde durch Modifikationen optimiert, bis mit kommerziell erhältlichen MEAs (MEA = membrane electrode assembly) die als Referenz eingesetzt wurden (Gore Primea 5510), mit der Literatur vergleichbare Ergebnisse erzielt wurden. Ziel hierbei war es Messergebnisse zu erhalten, die nicht mit durch den Messaufbau bedingten Fehlern behaftet sind und die einen Vergleich mit Ergebnissen aus der Literatur ermöglichen.

Es wurden Elektrodenschichten direkt auf Nafion 112 durch abwechselndes Sprühen von Kohlenstoff-Nafionmischungen und anschließendes sputtern von Platin hergestellt. Hierbei wurden Einflüsse von Sprühparametern, Kohlenstoffsorten und Platinmenge untersucht.

Mittels TEM und XRD wurden die Clustergrößen des abgeschiedenen Platins bestimmt und zur Untersuchung des strukturellen Aufbaus der Elektroden wurde ein Rasterelektronenmikroskop eingesetzt.

Es wurden unterschiedliche Schichtvarianten hergestellt, um Aussagen über den Einfluss von Schichtdicken, Schichtabfolgen und Platinverteilungen innerhalb dieser Schichten treffen zu können. Hierbei hat sich gezeigt, dass der Bereich in unmittelbarer Nähe der Membran für die Leistung der MEA maßgebend ist.

Mit einem um ca. 75 % geringeren Platineinsatz wurden Leistungsdichten erzielt, die nur um ca. 25 % unter den Leistungsdichten kommerzieller MEAs lagen, wobei das hier angewandte Verfahren noch viel Optimierungspotential beinhaltet.

Es konnte gezeigt werden, dass mittels PVD-Verfahren abgeschiedenes Platin in vergleichbaren Clustergrößen abgeschieden werden kann, wie es in herkömmlich hergestellten MEAs eingesetzt wird. Es erscheint somit möglich, die für den Einsatz der Brennstoffzelle als Massenprodukt notwendige Reduktion der Platinmenge durch den Einsatz von PVD-Verfahren zu realisieren.

Es zeigten sich jedoch auch einige Probleme durch die Verwendung dünner Elektrodenschichten. Die mechanischen Kräfte, die bei dickeren Elektrodenschichten von diesen aufgenommen werden führen hierbei zu Verformungen der Membran und erhöhen somit die Belastungen denen diese ausgesetzt ist.

Um zu prüfen, ob es möglich ist mittels Sputtern die Elektrodenschichten durch Kodeposition von Kohlenstoff und Platin abzuscheiden, wurden Versuche durchgeführt auch den Kohlenstoff als Katalysatorträger abzuscheiden. Es konnte gezeigt werden, dass unter diesen Randbedingungen durch Sputterdeposition keine leitfähigen Kohlenstoffschichten erzeugt werden können. In Parallel zu dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen wurden hierzu aber mögliche Ansätze gefunden[54] [85].

## 6. Ausblick

Für die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten MEAs mit Dünnschichtelektroden müssen Langzeituntersuchungen durchgeführt werden, die aufzeigen werden, in welchem Maße sich die befürchtete Lebensdauererminderung durch die erhöhte mechanische Belastung der Membran auswirkt. Weiterhin ist zu untersuchen, ob dieser Belastung durch das Aufbringen einer zusätzlichen katalysatorfreien Kohlenstoffschicht entgegengewirkt werden kann und wie sich solch ein Elektrodenaufbau auf den Wasserhaushalt des Systems auswirkt. Denkbar wäre hier ein Gradientenaufbau vom Diffusionslayer bis zur katalytischen Schicht.

Zur Kodelposition von Katalysatorträger und Katalysator sind hierzu bei parallel zu dieser Arbeit erfolgten Untersuchungen erfolgversprechende Ansätze gefunden worden. Dies gilt sowohl für die Abscheidung von leitfähigem Kohlenstoff [85], als auch für die Verwendung alternativer leitfähiger Trägermaterialien, von zum Beispiel Metalloxiden oder Metallcarbiden [54].

## 7. Literatur

- [1] On the voltaic polarization of certain solid and fluid substances.  
Schönbein, *The London and Edinburgh Philosophical Magazine and Journal of Science*, p 43, jan. **1839**.
  
- [2] On a gaseous voltaic battery.  
W. R. Grove, *The London and Edinburgh Philosophical Magazine and Journal of Science*, 21 (140) 419, dec. **1842**.
  
- [3] Jules Verne, *The Mysterious Island*, **1874**.
  
- [4] Die wissenschaftliche Elektrochemie der Gegenwart und der Zukunft.  
F. W. Ostwald, *Z. für Elektrotechnik und Elektrochemie* 4, 122, **1895**.
  
- [5] On voltaic series and the combination of gases by platinum.  
W. R. Grove, *Philosophical Magazine* 14, 127, **1839**.
  
- [6] J. Larkime, A. Dicks, *Fuel Cell Systems Explained*, Wiley **2000**.
  
- [7] K. Ledjeff, *Brennstoffzellen: Entwicklung, Technologie, Anwendung*, C.F. Müller Verlag **1995**.
  
- [8] Gas permeation in SPE method.  
Z. Ogumi et al., *J. Electrochem. Soc.* 132 (11) 2601, **1985**.
  
- [9] GA and time-dependent FTIR study of dehydrating nafion-Na membrane.  
Y. Wang et al., *Macromolecules* 36, 1138, **2003**.

- [10] Determination of water diffusion coefficients in perfluorosulfonate ionomeric membranes.  
S. Gottesfeld et al., *J. Phys. Chem.* 95, 6040, **1991**.
- [11] Polymer electrolyte fuel cells.  
S. Gottesfeld, T. A. Zawodzinski, *Advances in Electrochemical Science and Engineering* vol. 5 195- 301, **1997**.
- [12] K. Kordesch, *Brennstoffbatterien*, Springer Verlag, **1984**.
- [13] K. Kinoshita, *Carbon*, John Wiley & Sons, **1988**.
- [14] Cabot Corporation, *Carbon Black: What is it and how is it made?*
- [15] K. Kordesch, *Fuel Cells and their applications*, VCH, **1996**.
- [16] Platinum electrodeposition for polymer electrolyte membrane fuel cells.  
S. D. Thompson et al., *Electrochimica Acta* 46, 1657, **2001**.
- [17] Effects of Nafion impregnation on performances of PEMFC electrodes.  
S. J. Lee et al., *Electrochimica Acta* 43 (24) 3693, **1998**.
- [18] Ein mikroskopischer Beleg für die erhöhte katalytische Reaktivität gedehnter Oberflächen.  
J. Wintterlin et al., *Angew. Chem.* 115, 2956, **2003**.
- [19] Oxygen reduction on small supported platinum particles.  
M. Peuckert et al., *J. Electrochem. Soc.* 133 (5) 943, **1986**.
- [20] J. O'M. Bockris, *Fuel Cells : their electrochemistry*, McGraham-Hill, **1969**.
- [21] High performance catalyzed membranes of ultra-low Pt loadings for polymer electrolyte fuel cells.  
M. S. Wilson, S. Gottesfeld, *J. Electrochem. Soc.* 139 (2) L28, **1992**.

- [22] Platinum dispersed on carbon catalyst for fuel cell : A preparation with sorbitan Monolaurate.  
A. Honji et al., *J. Electrochem. Soc.* 137 (7) 2084, **1990**.
- [23] Nanoscopic metal particles – synthetic methods and potential applications.  
H. Bönnemann, R. M. Richards, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2455, **2001**.
- [24] US Patent 4,044,193
- [25] The surface structure of Pt crystallites supported on carbon black.  
M. L. Sattler, P. N. Ross, *Ultramicroscopy* 20, 21, **1986**.
- [26] Nanopartikel – Materialien der Zukunft.  
Rössler et al., *Chemie in unsere Zeit* 35 (1) 32, **2001**.
- [27] Simple pore and thin film models of porous gas diffusion electrodes.  
L. G. Austin et al., *IEEC Fundamentals* 4 (3) 321, **1965**.
- [28] Electrochemical oxidation of hydrogen on partially immersed platinum electrodes.  
F. G. Will, *J. Electrochem. Soc.* 110 (2) 152, **1963**.
- [29] The microstructure of sputter deposited coatings.  
J. A. Thornton, *J. Vac. Sci. Technol. A* 4 (6) 3059, **1986**.
- [30] Performance of proton exchange membrane fuel cell electrodes prepared by direct deposition of ultrathin platinum on the membran surface.  
S. Y. Cha, W.M. Lee, *J. Electrochem. Soc.* 146 (11) 4055, **1999**.
- [31] Effect of sputtering film of platinum on low platinum loading electrodes on electrode Kinetics of oxygen reduction in proton exchange membrane fuel cells.  
S. Srinivasan et al., *Electrochimica Acta* 38 (12) 1661, **1993**.
- [32] High performance PEFCs with sputter deposited Pt layer on low-Pt-loading electrode.  
S. Hirano, F. Fujikawa, *Denki Kagaku*, 64 (6) 747, **1996**.

- [33] High performance proton exchange membrane fuel cells with sputter deposited Pt layer electrodes.  
S. Srinivasan et al., *Electrochimica Acta* 42 (10) 1587, **1997**.
- [34] Dependence of performance of solid polymer electrolyte fuel cells with low platinum loading on morphologic characteristics of the electrodes.  
S. Srinivasan et al., *J. Appl. Electrochem.* 21, 597, **1991**.
- [35] Localization of platinum in low catalyst loading electrodes to to attain high power densities in SPE fuel cells.  
S. Srinivasan et al., *J. Electroanal. Chem.* 251, 275, **1988**.
- [36] A sharp peak in the performance of sputtered platinum fuel cells at ultra low platinum loading.  
R. O'Hayre et al., *J. of Power Sources* 109, 483, **2002**.
- [37] Increasing Proton Exchange Membrane Fuel Cell Catalyst Effectiveness through Sputter Deposition  
A. T. Haug et al., *J. Electrochem. Soc.*, 149 (3) A280, **2002**.
- [38] Thin Fuel Cell Electrodes  
W. J. Asher, J. S. Batzold, *From Electrocatalysis to Fuel Cells*, Proceedings of an Int. Seminar, 223, **1972**.
- [39] The Mechanism of Electrode Reactions on Porous Surfaces  
B. Cahan, Dissertation, University of Pennsylvania **1968**.
- [40] On the electro-chemical polarity of gases.  
W. R. Grove, *Phil. Trans. Roy. Soc. (London)* 142, 87, **1852**.
- [41] G. Franz, *Kalte Plasmen*, Springer Verlag **1990**.
- [42] Müller, *Schulungsordner Beschichtungstechnik*, TU-Harburg, **1985**.
- [43] J. L. Vossen, W. Kern, *Thin Film Processes*, Academic Press, **1978**.

- [44] R. F. Bunshah et al., *Deposition Technologies for Films and Coatings*, Noyes Publications **1982**.
- [45] Powder Diffraction  
J. I. Langford, D. Louer, *Rep. Prog. Phys.*, 59, , 131, **1996**.
- [46] H. P. Klug, L. E. Alexander, *X-ray Diffraction Procedures*, John Wiley & Sons, New York, **1974**.
- [47] H. Krischner, B. Koppelhuber-Bitschnau, *Röntgenstrukturanalyse und Rietveldmethode*, Vieweg, **1994**.
- [48] D. L. Bish, J. E. Post, *Modern Powder Diffraction*, Mineralogical Society of America, **1989**.
- [49] H. Lipson, H. Steeple, *Interpretation of X-Ray Powder Diffraction Patterns*, Macmillan, London, **1970**.
- [50] Diffraction Line Broadening – Nuisance or Lattice-Imperfections Fingerprints  
D. Balzar, *Croatica Chemica Acta*, 69, 1069, **1996**.
- [51] R. L. Snyder et al., *Defect and Microstructure Analysis by Diffraction*, Oxford University Press, **1999**.
- [52] R. Johnson, *Environmental Scanning Electron Microscopy*, Philips Electron Optics, Hillsboro, **1999**.
- [53] L. Reimer, *Transmission Electron Microscopy*, Springer Series in Optical Sciences, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, **1984**.
- [54] Dissertation Stefan Taudien, Universität Kiel, **2003**.
- [55] Fuel cells for the 21st century progress, challenges and prognosis  
Srinivasan et al., *Bulletin of Electrochemistry*, 12 (3-4), 170, **1996**.

- [56] Rest Potentials in the Platinum-Oxygen-Acid System  
J. P. Hoare, *J. Electrochem. Soc.*, 109 (9), 858, **1962**.
- [57] Dr. Kim Lukoschuß, o.m.t. GmbH
- [58] Membrane durability in PEM fuel cells  
G. Rusch et al., *J. of New Mater. for Mater. for Electrochem. Sys.*, 4, 227, **2001**.
- [59] Development and electrochemical studies of gas diffusion electrodes for polymer electrolyte fuel cells  
Paganin et al., *J. Appl. Electrochem.* 26, 297, **1996**.
- [60] Investigation of the microstructure in the catalyst layer and effects of both perflorosulfonate ionomer and PTFE-loaded carbon on the catalyst layer of polymer electrolyte fuel cells  
Uchida et al., *J. Electrochem. Soc.* 142, 4143, **1995**.
- [61] Nafion content in the catalyst layer of polymer electrolyte fuel cells: effects on structure and performance  
Giorgi et al., *Electrochimica Acta* 46, 799, **2001**.
- [62] The Effects of Structure, Humidity and Aging on the Mechanical Properties of Polymeric Ionomers for Fuel Cell Applications  
J. T. Uan-Zo-li, Master Thesis, University of Virginia, **2001**.
- [63] [www.teercoatings.co.uk/papgraph.htm](http://www.teercoatings.co.uk/papgraph.htm)
- [64] Defektanalyse von a-C- und CN<sub>x</sub>-Schichten mittels Röntgen-Photoemissions-Elektronenmikroskopie (X-PEEM)  
F. Wegelin et al, *Vakuum in Forschung und Praxis* Nr. 5, 287, **2001**.
- [65] W. Kulisch, *Deposition of Diamond-Like Superhard Materials*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg **1999**.
- [66] M. Jakubith, *Chemie und Chemietechnik*, VCH Weinheim **1992**.

- [67] Diamantsynthese aus der Gasphase  
L. Ley, *Physik in unsere Zeit*, 32 (5) 212, **2001**.
- [68] Transparent carbon film prepared by mass-separated negative-carbon-ion-beam deposition  
J. Ishikawa et al, *J. Appl. Phys.* 61 (7) 2509, **1987**.
- [69] Gas-Phase Precursors to Diamond and the  $sp^2$  Carbon Impurity  
C. E. Johnson, W. A. Weimer, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 141 (8), 2161, **1994**.
- [70] Müller, *Schulungsordner Beschichtungstechnik*, TU-Harburg, **1985**.
- [71] Preparation and structure of carbon film deposited by a mass-separated  $C^+$  ion beam  
T. Miyazawa et al, *J. Appl. Phys.* 55 (1), 188, **1984**.
- [72] Transparent carbon film prepared by mass-separated negative-carbon-ion-beam deposition  
J. Ishikawa et al, *J. Appl. Phys.*, **61** (7), 2509, **1987**.
- [73] Non-CVD methods of diamond growth at low pressures  
J. F. Prins, *Diamond and Related Materials*, 2, 646, **1993**.
- [74] Some trends in preparing film structures by ion beam methods  
C. Weissmantwel, G. Gautherin, *Thin Solid Films*, 50, 135, **1978**.
- [75] Growth mechanisms of DLC films from  $C^+$  ions: experimental studies  
Y. Lifshitz et al, *Diamond and Related Materials* 4, 318, **1995**.
- [76] Hard Amorphous (Diamond-Like) Carbons  
J. Robertson, *Prog. Solid. St. Chem.*, Vol. 21, 199, **1991**.
- [77] Structure, optical properties and decomposition kinetics of sputtered hydrogenated carbon  
S. Craig, G. L. Harding, *Thin Solid Films*, 97 (1982), S. 345, **1982**.

- [78] Studies of density and surface roughness of ultrathin amorphous carbon films with regards to thickness with x-ray reflectometry and spectroscopic ellipsometry  
S. Logothetidis et al., *Appl. Phys. Lett.* 71 (17), 2463, **1997**.
- [79] mks-tech-notes, www.enipower.com
- [80] Synthesis of  $sp^2$ -type carbonaceous thin films by glow discharge plasma  
T. Abe et al., *Carbon* 37, 1165, **1999**.
- [81] Synthesis of highly graphitized carbonaceous thin films by plasma assisted chemical vapor deposition and their electrochemical properties in propylene carbonate solution  
Abe et al., *Electrochem. Comm.* 4, 310, **2002**.
- [82] Elastic modulus of diamond-like carbon films prepared by pulsed vacuum arc  
B. Schultrich et al., *Thin Solid Films* 253, 125, **1994**.
- [83] Der Kohlenstoffruß wurde für diese Messung in einem Glasrohr bei einem Druck von 300 atm zwischen zwei Elektroden verpresst, Persönliche Mitteilung Herr Mathias, Degussa
- [84] Von der Thielmann KG werden keine Leitfähigkeitsmessungen durchgeführt, da hierzu kein genormtes Verfahren existiert und Leitfähigkeitsmessungen von Pulvern außerdem wenig reproduzierbar sind. Ein sinnvoller Vergleich unterschiedlicher Messwerte ist somit nicht möglich. persönliche Mitteilung Herr Becker-Penrich, Thielmann KG
- [85] Junling Wang, *Vacuum Deposition of Pt-Carbon Composites for Potential Applications in Fuel-Cells and Nanotechnology*, Masterthesis Universität Kiel **2003**.

# Danksagung

Ich danke meinem Doktorvater Prof. Dr. Franz Faupel für die Aufnahme in seine Arbeitsgruppe und für seine Unterstützung, die mich manches Mal vor tiefen Abgründen bewahrt hat.

Dr. Reiner Adlung danke ich für seine Betreuung und seine Hilfsbereitschaft.

Besonderen Danke schulde ich auch Dr. Vladimir Zaporojtchenko und Dr. habil Klaus Rätzke für ihre Unterstützung und für hilfreiche Diskussionen.

Ich Danke der gesamten Arbeitsgruppe, die mich trotz meiner seltenen Anwesenheit in ihren Räumen jederzeit freundlich aufgenommen und unterstützt hat. Besonderen Dank gilt allen Mitarbeitern, die an der Durchführung der TEM- und XRD-Messungen beteiligt waren.

Ebenso danke ich den Mitarbeiterinnen der Bibliothek der Technischen Fakultät, deren Hilfe und Entgegenkommen außergewöhnlich waren.

Meinem Mentor Dr. Detlev Repenning danke ich für seine Unterstützung, die ich zu jeder Zeit erfahren durfte und die für mich immer ein Ansporn war.

Meinem Freund Stefan Taudien, der mir oft ein Vorbild ist, danke ich nicht nur für fachliche Diskussionen, sondern besonders für seine moralische Unterstützung in allen Lebenslagen und für manches erbauliches Gespräch bei einem Glas guten Rotweines.

Ich danke Dr. Kim Lukoschus und Edgar Ilgen dafür, dass sie mir jederzeit mit Rat und Tat zur Seite standen.

Außerdem Danke ich Klaus Witt und der gesamten Werkstatt der Firma o.m.t. für ihre Hilfe bei allen technischen Problemen.

Mein Dank gilt auch allen weiteren Mitarbeitern der Firma o.m.t. und der Technischen Fakultät der Universität Kiel, die hier nicht im einzelnen genannt wurden.

Besonderer Dank gilt auch meinen Eltern, ohne deren Unterstützung ich mein Studium nicht hätte durchführen können.

Ganz besonders möchte ich auch meiner Frau Julia danken. Für ihre Liebe, ihr Verständnis, ihre aufbauenden Worte und dafür dass sie meine Launen während dieser Arbeit so oft ertragen hat.

# Lebenslauf

## Persönliche Daten

Name	Torsten Will
Geburtsdatum	09.05.1972
Geburtsort	Eckernförde
Staatsangehörigkeit	deutsch
Familienstand	verheiratet, zwei Söhne

## Schulausbildung

1979 – 1983	Grundschule Waabs
1983 – 1989	Realschule Kappeln
1989 – 1992	Klaus-Harms-Schule Kappeln (Abschluss: Allgemeine Hochschulreife)

## Wehrdienst

1992 – 1993	Fernmeldeaufklärer bei der Marine
-------------	-----------------------------------

## Studium

1993 – 2000	Studium der Chemie an der Christian-Albrechts-Universität Kiel (Abschluss: Diplom)
2000 – 2003	Promotionsstudent der Materialwissenschaften an der Christian-Albrechts-Universität Kiel