

ANDRÉ WOLZ

NANOSTRUKTURIERTE
PEM-BRENNSTOFFZELLENELEKTRODEN AUS
ALTERNATIVEN MATERIALIEN

Zur Erlangung des akademischen Grades des Doktors der
Ingenieurwissenschaften (Dr.-Ing.) genehmigte Dissertation
vorgelegt von Dipl.-Ing. André Wolz aus Miltenberg

Fachgebiet Erneuerbare Energien
Fachbereich Material- und Geowissenschaften
Technische Universität Darmstadt

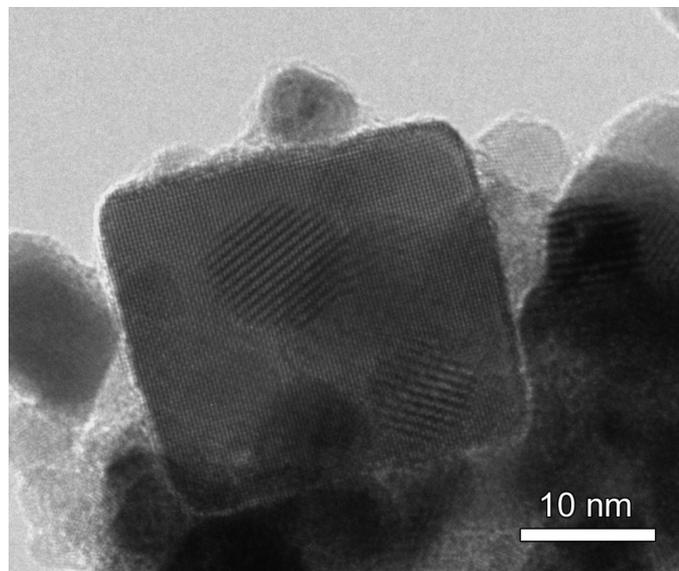
Referentin: Prof. Dr. Christina Roth,
Freie Universität Berlin

Korreferent: Prof. Dr. Wolfgang Ensinger,
Technische Universität Darmstadt

Tag der Einreichung: 18. Februar 2014
Tag der mündlichen Prüfung: 06. Juni 2014
Darmstadt 2014
D 17

NANOSTRUKTURIERTE PEM-BRENNSTOFFZELLENELEKTRODEN
AUS ALTERNATIVEN MATERIALIEN

ANDRÉ WOLZ



Dissertation

2014

Die vorliegende Arbeit wurde von April 2010 bis Januar 2014 im Fachgebiet Erneuerbare Energien des Fachbereichs Material- und Geowissenschaften der Technischen Universität Darmstadt unter Betreuung von Frau Prof. Dr. Christina Roth angefertigt. Das Projekt war eine Kooperation zwischen dem Fachgebiet Erneuerbare Energien und dem Centre de Recherche Public Henri Tudor in Luxemburg, an dem der Großteil dieser Arbeit durchgeführt wurde. Finanzielle Unterstützung erfuhr das Projekt im Rahmen eines Doktorandenstipendiums (AFR-PHD Grant no. PHD-09-181) durch den Fonds National de la Recherche (FNR), Luxemburg unter dem Projekttitel: „*High-Performance Nanostructured Membrane Electrode Assemblies for Hydrogen Fuel Cells Made by Layer-by-Layer Assembly of Organic/Inorganic Materials*“.

Bild auf der Titelseite: Platinnanopartikel auf Sb-dotiertem SnO₂-Trägerpartikel.

INHALTSVERZEICHNIS

Abbildungsverzeichnis	x
Tabellenverzeichnis	xi
Abkürzungsverzeichnis	xi
1 MOTIVATION	1
I GRUNDLAGEN	3
2 POLYMERELEKTROLYTMEMBRAN-BRENNSTOFFZELLE	5
2.1 Funktionsweise und Aufbau	5
2.2 Elektroden und Dreiphasengrenze	7
2.3 Thermodynamik und Verlustmechanismen	10
2.4 Sauerstoffreduktionsreaktion	16
3 ELEKTROCHEMISCHE CHARAKTERISIERUNG	21
3.1 Zyklische Voltammetrie	21
3.2 In situ Zyklovoltammetrie	23
3.3 Methode der rotierenden Scheibenelektrode	24
4 KATALYSATORDEGRADATION	29
5 ALTERNATIVE TRÄGER- UND ELEKTRODENMATERIALIEN	33
5.1 Oxidische Träger	33
5.2 Kohlenstoffnanoröhren	37
5.3 Polyanilin	38
6 ELEKTRODENPRÄPARATION	41
II EXPERIMENTELLES	45
7 SYNTHESE VON KATALYSATOREN UND TRÄGERMATERIALIEN	47
7.1 Polyol-Prozess	47
7.2 Natriumborhydrid-Synthese	48
7.3 Funktionalisierte Kohlenstoffnanoröhren	49
7.4 Polyanilin	49
7.5 ATO-umhüllte Polyanilin-Hohlkugeln	50
8 KATALYSATORCHARAKTERISIERUNG	51
8.1 Röntgenpulverdiffraktometrie	51
8.2 Transmissionselektronenmikroskopie	51
8.3 Rasterelektronenmikroskopie	52
8.4 Optische Emissionsspektroskopie (ICP-OES)	52
8.5 Brunauer-Emmett-Teller-Methode (BET) zur Oberflächenbestimmung	52
8.6 Zeta-Potential-Messung	53
8.7 Elektrochemische Charakterisierung	53

9	PRÄPARATION DER MEMBRAN-ELEKTRODEN-EINHEITEN	59
9.1	Anoden	59
9.2	Kathoden	60
9.3	Strukturierte Kathoden	61
9.4	Polyanilin-beschichtete Gasdiffusionslagen	64
10	EINZELZELLENTESTS	67
11	MEA-CHARAKTERISIERUNG NACH DEN EINZELZELLENTESTS	73
III ERGEBNISSE UND DISKUSSION		77
12	OXIDGETRÄGERTE KATALYSATOREN	79
12.1	Strukturelle Eigenschaften	79
12.2	Elektrochemische Eigenschaften	90
12.3	Zusammenfassung der Ergebnisse	98
13	ELEKTRODEN UND NANOSTRUKTURIERTE ELEKTRODEN	101
13.1	Kathoden aus Pt/ITO-Katalysatoren	101
13.2	Kathoden Zinnoxid-Träger-basierter Katalysatoren	106
13.3	Referenzelektroden aus kohlenstoffgeträgerten Katalysatoren . . .	110
13.4	Strukturierte Elektroden mit Kohlenstoffnanoröhren	112
13.5	Strukturierte Elektroden mit Polyanilinfasern	114
13.6	Strukturierte Elektroden im Vergleich	118
13.7	Zusammenfassung der Ergebnisse	121
14	TRÄGERDEGRADATION	123
14.1	Statische Alterung der Kathode in der Einzelzelle	123
14.2	Statische Alterung in der Halbzelle	129
14.3	Belastung mit Rechteckpotentialen in der Halbzelle	130
14.4	Zusammenfassung der Ergebnisse	134
15	ALTERNATIVE ELEKTRODENKONZEPTE	137
15.1	Pt/ATO-umhüllte Polyanilin-Hohlkugeln	137
15.2	Polyanilin-Elektroden auf Gasdiffusionslagen	144
16	SCHLUSSFOLGERUNG UND AUSBLICK	155
	Literaturverzeichnis	159
A	ANHANG	175
IV PERSÖNLICHE DATEN		183

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

Abbildung 1	Funktionsweise und Reaktionsgleichungen einer Polymer-elektrolytmembran-Brennstoffzelle.	6
Abbildung 2	Modell der Dreiphasengrenze für eine Brennstoffzellenelektrode.	8
Abbildung 3	Strukturformel von Nafion [®]	9
Abbildung 4	Kennlinie einer Brennstoffzelle mit Veranschaulichung der verschiedenen Verlustmechanismen.	11
Abbildung 5	Innere Energie eines Elektrons an der Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt.	12
Abbildung 6	Graphische Darstellung der Butler-Volmer-Gleichung mit anodischem und kathodischem Teilstrom und Gesamtstrom.	13
Abbildung 7	Sauerstoffreduktionsreaktion mit Zwischenschritten und entsprechenden Geschwindigkeitskonstanten.	16
Abbildung 8	Vulcan-Plot der Sauerstoffreduktionsaktivität als Funktion der Sauerstoffbindungsenergie.	18
Abbildung 9	Potential-Zeit-Verlauf an der Arbeitselektrode in der zyklischen Voltammetrie.	22
Abbildung 10	Deckschichtdiagramm einer Platinelektrode in 0,5 M H ₂ SO ₄ -Elektrolyt.	23
Abbildung 11	Anschlüsse und Konfiguration einer Brennstoffzelle bei der in situ Zyklovoltammetrie.	24
Abbildung 12	a) Schematische Darstellung einer rotierenden Scheibenelektrode mit Strömung des Elektrolyten zur Elektrode sowie b) der radialen Strömung an der Elektrodenfläche.	25
Abbildung 13	Strom-Spannungskurven eines rußgeträgerten Platinkatalysators.	26
Abbildung 14	Grundform des Polyanilins aus reduzierten und oxidierten Wiederholungseinheiten.	39
Abbildung 15	Verwendeter Aufbau für Zyklovoltammetriemessungen und RDE Messungen.	54
Abbildung 16	Schematisches Alterungsprotokoll der beschleunigten Alterung mittels hoher Potentiale.	56
Abbildung 17	Schematisches Alterungsprotokoll der beschleunigten Alterung mittels rechteckigen Potentialzyklen.	57
Abbildung 18	Vorrichtung zum Aufsprühen der Katalysatorsuspension auf die Membran.	60

Abbildung 19	Präparation der Multischicht-Kathode aus einer Pt/ITO- und Kohlenstoffnanoröhren-Suspension.	62
Abbildung 20	Aluminiummaske zur Einspannung einer Gasdiffusionslage für die Polyanilinfilmsynthese.	64
Abbildung 21	QuickConnect-Messstand für Einzelzellentests.	68
Abbildung 22	Evaluator-C50-Einzelzellenteststand der FuelCon AG und Einzelzelle.	70
Abbildung 23	Röntgendiffraktogramme für ITO und Pt auf ITO, gemessen mit Mo-Strahlung.	80
Abbildung 24	TEM-Aufnahmen des mit 20 Gew.-% Pt beladenen ITO-Trägers.	81
Abbildung 25	Röntgendiffraktogramme der reinen Katalysatorträger, gemessen mit Mo-Strahlung.	82
Abbildung 26	Röntgendiffraktogramme der Zinnoxide mit 20 Gew.-% Platinbeladung.	84
Abbildung 27	Röntgendiffraktogramme der Zinnoxide mit 40 Gew.-% Platinbeladung.	85
Abbildung 28	TEM-Aufnahmen des mit 20 Gew.-% Pt beladenen ATOs.	86
Abbildung 29	TEM-Aufnahmen des mit 20 Gew.-% Pt beladenen SnO ₂	86
Abbildung 30	TEM-Aufnahmen des mit 40 Gew.-% Pt beladenen ATOs.	87
Abbildung 31	TEM-Aufnahmen des mit 40 Gew.-% Pt beladenen SnO ₂ -Trägers.	87
Abbildung 32	Röntgendiffraktogramme der beiden rußgeträgerten Referenzkatalysatoren. Die Trägermaterialien selbst sind amorph und es treten nur Bragg-Reflexe der kristallinen Platinphase auf.	88
Abbildung 33	TEM-Aufnahmen des kommerziellen und selbst hergestellten rußgeträgerten Platinkatalysators.	89
Abbildung 34	Zyklovoltammogramme der hergestellten Katalysatoren.	92
Abbildung 35	Bestimmung der elektrochemisch aktiven Katalysatoroberfläche (ECSA) über den Rauigkeitsfaktor <i>r_f</i> und die Platinbeladung der Arbeitselektrode.	93
Abbildung 36	Tafel-Plots der spezifischen ORR-Aktivitäten der untersuchten Katalysatoren.	95
Abbildung 37	TEM-Aufnahmen (a) von 40Pt/SnO ₂ mit feinen Platinfäden (Pfeil) aus agglomerierten Platinnanopartikeln und (b) eine Detailansicht der Platinagglomerate zwischen den einzelnen Katalysatorpartikeln.	96
Abbildung 38	Polarisations- und Leistungsdichtekurve einer MEA mit einer Kathode aus 20Pt/ITO und Nafion®.	102
Abbildung 39	TEM-Untersuchung an einem Dünnschnitt der 20Pt/ITO-Kathode eingebettet in Epoxidharz. Die Elektrode hat sich teilweise von der Nafion®-Membran (rechts unten) abgelöst.	102

Abbildung 40	Schematische Darstellung der MEA mit 20Pt/C-Anode und alternierenden 20Pt/ITO- und MWCNT/Nafion [®] -Schichten als Kathode.	104
Abbildung 41	Polarisations- und Leistungsdichtekurven der 20Pt/ITO – MWCNT/Nafion [®] -MEA und einer Referenz-MEA mit 20Pt/C-Kathode.	104
Abbildung 42	Elektrodenquerschnitt der 20Pt/ITO – MWCNT/Nafion [®] -ML-Kathode aus TEM-Untersuchungen.	105
Abbildung 43	Polarisations- und Leistungsdichtekurven der 20Pt/ATO- und 20Pt/SnO ₂ -MEA.	107
Abbildung 44	TEM-Aufnahmen der Kathodenquerschnitte der 20Pt/ATO- und 20Pt/SnO ₂ -MEA.	108
Abbildung 45	Polarisations- und Leistungsdichtekurven der 40Pt/ATO- und 40Pt/SnO ₂ -MEA.	109
Abbildung 46	Polarisations- und Leistungsdichtekurven der 20Pt/C (AA)-MEA und 20Pt/C-MEA.	111
Abbildung 47	Polarisations- und Leistungsdichtekurve für eine mehrschichtige Kathode aus insgesamt 42 Doppelschichten von 20% Platin auf ATO und MWCNTs. Die Polarisationskurve wurde in einer Einzelzellenmessung bei 70 °C Zelltemperatur und 100% relativer Befeuchtung bei 70 °C aufgenommen nach vorheriger Konditionierung.	112
Abbildung 48	TEM- und REM-Aufnahmen des Querschnitts der 20Pt/ATO-MWCNT-Kathode.	113
Abbildung 49	Polarisations- und Leistungsdichtekurve für eine LBL Kathode aus insgesamt 50 Doppelschichten von 20% Platin auf ATO und Polyanilin. Die Polarisationskurve wurde in einer Einzelzellenmessung bei 70 °C Zelltemperatur und 100% relativer Befeuchtung bei 70 °C aufgenommen nach vorheriger Konditionierung.	114
Abbildung 50	Elektrodenquerschnitt der 20Pt/ATO – PANI-LBL-Kathode im REM.	116
Abbildung 51	REM-Aufnahme der synthetisierten Polyanilinfasern.	116
Abbildung 52	TEM-Aufnahmen der 20Pt/C- und 20Pt/C (AA)-Kathodenquerschnitte nach der statischen Alterung in der Einzelzelle.	127
Abbildung 53	Elementverteilung innerhalb des Querschnitts der 40Pt/SnO ₂ -Kathode nach der Alterung in der Einzelzelle. Farbcode: Platin - rot, Zinn - blau, Fluor - grün.	128
Abbildung 54	Zu- und Abnahme der elektrochemisch aktiven Oberfläche in Abhängigkeit der Anzahl der Potentialzyklen (1,2 V für 1 s und 1,4 V für 1 s) für Katalysatoren mit 20 Gew.-% Platinbeladung.	131

Abbildung 55	Zu- und Abnahme der elektrochemisch aktiven Oberfläche in Abhängigkeit der Anzahl der Potentialzyklen (1,2 V für 1 s und 1,4 V für 1 s) für Katalysatoren mit einer Platinbeladung von 40 Gew.-%.	132
Abbildung 56	Zyklovoltammogramme der Probe 40Pt/ATO zu Beginn, nach 500, 1000, 5000 und 30000 Alterungszyklen in der Halbzelle.	133
Abbildung 57	Zusammenhang zwischen dem Öl-Wasser-Feststoff-Kontaktwinkel und der Art der Pickering-Emulsion.	138
Abbildung 58	Schematische Darstellung einer o/w-Pickering-Emulsion und Polyanilin-Hohlkugeln mit einer Schale aus ATO-Nanopartikeln nach der Polymerisation.	139
Abbildung 59	ATO-Nanopartikelhülle mit innerem Ring aus Polyanilin, synthetisiert in 1,0 M HCl-Lösung.	140
Abbildung 60	REM- und TEM-Aufnahme von Kugeln mit einer Schale aus ATO-Nanopartikeln.	141
Abbildung 61	Dünnschnitt der ATO-PANI-Hohlkugel im TEM.	142
Abbildung 62	Röntgendiffraktogramm der platinbeladenen ATO-PANI-Hohlkugeln.	143
Abbildung 63	Polarisations- und Leistungsdichtekurve der Pt/ATO-PANI-Hohlkugel-Kathode.	143
Abbildung 64	Mechanismus der Polyanilin-Filmbildung.	145
Abbildung 65	REM-Aufnahmen der in 1,5 M HCl polyanilinbeschichteten GDLs mit und ohne mikroporöse Zwischenschicht.	146
Abbildung 66	REM-Aufnahmen der PANI-Schichten auf GDLs mit MPL.	148
Abbildung 67	REM-Aufnahmen der PANI-Schichten auf GDLs ohne MPL.	149
Abbildung 68	GDL mit PANI-Schicht.	150
Abbildung 69	SE-Aufnahme einer Freudenberg H2315 I6-GDL mit Polyanilinschicht und Platindekoration.	151
Abbildung 70	REM-Aufnahmen der Pt-Fasern und Agglomerate, die nach 72 Stunden der GDL in der Abscheidelösung auftraten.	152
Abbildung 71	Röntgendiffraktogramm der Pt/PANI-Kathode, gemessen mit Mo-Strahlung.	153
Abbildung 72	Polarisations- und Leistungsdichtekurve einer Pt/PANI-Kathode auf einer Freudenberg H2315 I6-Gasdiffusionslage.	154

TABELLENVERZEICHNIS

Tabelle 1	pH-Werte der NaOH-Ethylenglykol-Lösung vor und nach der Platinsalzreduktion.	83
-----------	--	----

Tabelle 2	Platinpartikelgrößen aus der Rietveld-Verfeinerung für die Katalysatoren mit SnO ₂ - und ATO-Träger, hergestellt in 0,1 M NaOH-Ethylenglykol-Lösung.	84
Tabelle 3	Platinbeladung der oxidgeträgerten Katalysatoren und Referenzkatalysatoren, bestimmt über ICP-OES-Messungen. .	90
Tabelle 4	ECSA der oxidgeträgerten Katalysatoren und Referenzkatalysatoren.	94
Tabelle 5	Spezifische Aktivität und Massenaktivität der Katalysatoren für die Sauerstoffreduktion bei Potentialen von 0,9 und 0,85 V (vs. RHE).	97
Tabelle 6	Tafel-Steigungen der spezifischen Aktivität für zwei unterschiedliche Potentialbereiche.	98
Tabelle 7	Leistungsdaten aus den Polarisationskurven der 20Pt/C (AA)-MEA und 20Pt/C-MEA.	111
Tabelle 8	Elektrodendicke d , Festkörperdicke d_{Fest} und Strukturporosität Φ der präparierten Kathoden mit ATO und aus den Referenzkatalysatoren.	119
Tabelle 9	Platinausnutzung der präparierten Kathodenschichten. . . .	120
Tabelle 10	Vergleich der Leistungsdichten (p_{max} und $p_{0,65\text{V}}$) von MEAs mit unterschiedlichen Kathoden vor (BOL) und nach (EOL) der statischen Alterung in der Einzelzelle.	125
Tabelle 11	Ladungsmenge Q für die Fläche unter dem Wasserstoffdesorptionspeak (aktive Platinoberfläche) der Kathode vor (BOL) und nach (EOL) der beschleunigten Degradation in der Einzelzelle.	126
Tabelle 12	Platinpartikelgröße der Kathodenkatalysatoren vor (BOL) und nach der Alterung (EOL) in der Einzelzelle.	127

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

α	Austauschfaktor in der Butler-Volmer-Gleichung
δ_N	Dicke der Nernstschen Diffusionsschicht [μm]
ΔG_o	Freie Standardreaktionsenthalpie [kJ mol^{-1}]
ΔG_R	Freie Reaktionsenthalpie – Freie Gibbssche Reaktionsenergie [kJ mol^{-1}]
η_{Diff}	Diffusionsüberspannung [V]
η_D	Aktivierungsüberspannung – Durchtrittsüberspannung [V]
η_{Ohm}	Ohmscher Potentialverlust [V]
ν	kinematische Viskosität [$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$]
ω	Winkelgeschwindigkeit [rad s^{-1}]
Φ	Strukturporosität
A_{geo}	geometrische Elektrodenfläche [cm^2]
A_{real}	reale (tatsächliche) Platinoberfläche [cm^2]
a	Aktivität eines Stoffes
B	Koutecky-Levich-Konstante [$\text{cm}^2 \text{A}^{-1} \text{min}^{-1/2}$]
c_o	Sauerstoffsättigungskonzentration [mol l^{-1}]
D	Diffusionskoeffizient [$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$]
d	Elektrodendicke [μm]
d_{Fest}	Festkörperdicke der Elektrodenschicht ohne Hohlräume [μm]
E_o	Standardzellpotential [V]
E	Zellpotential [V]
F	Faraday-Konstante (96485 C mol^{-1})
f	Rotationsgeschwindigkeit [s^{-1}]

i_o	Austauschstromdichte [$A\text{ cm}^{-2}$]
i_{diff}	Diffusionsgrenzstromdichte [$A\text{ cm}^{-2}$]
i_{kin}	kinetische Stromdichte [$A\text{ cm}^{-2}$]
i_m	Massenaktivität (ORR) [$A\text{ g}_{Pt}^{-1}$]
i_s	spezifische (ORR) Aktivität [$A\text{ cm}_{real}^{-2}$]
i	Stromdichte [$A\text{ cm}^{-2}$]
M_{Pt}	Platinmasse auf der Elektrode [μg]
n	Anzahl der Elektronen
p	Leistungsdichte [mW cm^{-2}]
Q	Ladungsmenge [C]
rf	roughness factor – Rauigkeitsfaktor [$\text{cm}^2\text{ cm}^{-2}$]
R	allgemeine Gaskonstante ($8,31451\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$)
ATO	antimony tin oxide – Antimon-dotiertes Zinnoxid
ECSA	electrochemically active surface area – Elektrochemisch aktive Oberfläche [$\text{m}^2\text{ g}^{-1}$]
GDL	gas diffusion layer – Gasdiffusionsschicht
HOR	hydrogen oxidation reaction – Wasserstoffoxidationsreaktion
ICP-OES	inductively coupled plasma optical emission spectroscopy – Optische Emissionspektroskopie
ITO	indium tin oxide – Indiumzinnoxid
LBL	Layer-by-Layer – Schicht für Schicht
MEA	membrane-electrode-assembly – Membran-Elektroden-Einheit
ML	multilayer – Multischicht
MPL	microporous layer – mikroporöse Schicht
NHE	normal hydrogen electrode – Normalwasserstoffelektrode
OCV	open circuit voltage – Offene Klemmspannung [V]
ORR	oxygen reduction reaction – Sauerstoffreduktionsreaktion

PANI	Polyanilin
PEMFC	polymer electrolyte membrane fuel cell – Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzelle
RDE	rotating disc electrode – Rotierende Scheibenelektrode
REM	Rasterelektronenmikroskop(ie)
RHE	reversible hydrogen electrode – Reversible Wasserstoffelektrode
TEM	Transmissionselektronenmikroskop(ie)
XRD	X-Ray Diffraction – Röntgendiffraktometrie
ZV	zyklische Voltammetrie – Zyklovoltammetrie

MOTIVATION

Die Mobilität ist zu einem Eckpfeiler unserer heutigen Gesellschaft geworden. Angesichts des steigenden Wohlstandes in den Schwellenländern nimmt der Bedarf an Mobilität immer weiter zu. Die erdölbasierten Treibstoffe zur Deckung des Bedarfs sind allerdings nicht unbegrenzt verfügbar. Der steigende Treibstoffbedarf zieht auch einen Anstieg der Schadstoffemissionen nach sich. Die Lösung dieses Dilemmas wäre die Elektromobilität, die unabhängiger von fossilen Energiequellen und nahezu emissionsfrei ist. Die Bundesregierung verabschiedete deshalb 2009 im Rahmen des Konjunkturpaketes II den Nationalen Entwicklungsplan Elektromobilität [1]. Der Plan gibt vor, die Forschung und Entwicklung sowie die Marktvorbereitung und -einführung batteriebetriebener Fahrzeuge in Deutschland zu fördern. Ziel ist eine Million Elektrofahrzeuge auf deutschen Straßen bis 2020. Die Grundlagen dieser Technologie sind bereits vorhanden und Modelle einiger Hersteller erlangten schon Marktreife. Die Technik fand aber aufgrund höherer Kosten im Vergleich zu herkömmlichen Antrieben und der schlechteren Alltagstauglichkeit mit geringen Reichweiten, einem zeitintensiven Ladevorgang und fehlender Infrastruktur an Stromtankstellen noch keine breite Marktakzeptanz. Das hohe Eigengewicht der Batterien stellt auch den Einsatz von vollkommen batteriebetriebenen LKWs und Bussen in Frage.

Die Brennstoffzellentechnologie ist eine weitere Möglichkeit der Elektromobilität. Sie erlaubt die einfache Wandlung der chemischen Energie des Wasserstoffs in elektrische Energie und kann ebenfalls Elektrofahrzeuge antreiben. Mit regenerativ erzeugtem Wasserstoff ist diese Art der Energiewandlung emissionsfrei und als einziges Abfallprodukt entsteht Wasser. Ein Brennstoffzellen-Fahrzeug entspricht bei der Fahrleistung, Reichweite und Tankzeit einem konventionell angetriebenen Fahrzeug [2]. Entwicklungsbedarf besteht allerdings noch in einer effizienten Wasserstoffwirtschaft und einer flächendeckenden Infrastruktur an Wasserstoff-Tankstellen. Als weiterer Kritikpunkt wird oftmals der hohe Kostenfaktor dieser Technologie genannt. Nach einer Studie der Beratungsfirma Roland Berger könnten die Herstellungskosten für Brennstoffzellensysteme bis 2025 um 80% sinken, die verbleibenden Kosten sorgten aber immer noch nicht für einen Marktdurchbruch [3]. Der treibende Kostenfaktor ist die Menge an Platin, die

eingesetzt werden muss, damit die elektrochemischen Reaktionen auf der Anode und Kathode ablaufen. Besonders auf der Kathodenseite ergibt sich großes Einsparungspotential, würde die Problematik der ineffektiven Sauerstoffreduktion gelöst. Die für den Fahrzeugantrieb angedachten Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzellen kämpfen darüber hinaus mit Stabilitätsproblemen. Im Zellbetrieb oder während des Startvorgangs der Zelle kommt es an der Kathode zu einer Degradation des häufig eingesetzten rußgeträgerten Platinkatalysators. Die Degradation betrifft die Platinnanopartikel sowie den Träger selbst. Infolge der fortschreitenden Korrosion geht Platin verloren und die Zelleistung sinkt mit der Zeit. Angesichts der hohen Ansprüche an Stabilität und Zuverlässigkeit an ein Fahrzeug ist dies inakzeptabel. An diesem Punkt knüpft diese Arbeit an.

Zunächst soll der korrosionsanfällige Rußträger durch alternative Trägermaterialien auf Basis von Metalloxiden ersetzt werden. Dabei handelt es sich um Indiumzinnoxid, Zinn(IV)oxid und Antimon-dotiertes Zinn(IV)oxid. Sie besitzen unter den vorherrschenden Bedingungen in der Zelle eine höhere Korrosionsstabilität als Ruß. Die Kombination aus Metalloxid und Platinnanopartikeln verspricht durch eine angenommene starke Metall-Träger-Wechselwirkung einen Anstieg der Sauerstoffreduktionsaktivität. An den hergestellten Katalysatoren wird dieser Effekt und die Alterungsstabilität im Vergleich zu rußgeträgerten Referenzkatalysatoren elektrochemisch untersucht. Die Katalysatoren werden zum Teil auch erstmalig unter realen Bedingungen in einer Brennstoffzelle eingesetzt. Die nanoskaligen Metalloxid-Träger haben oftmals den Nachteil, dass sich mit ihnen sehr dichte Elektroden ergeben, die einen effektiven Gastransport und die Zugänglichkeit von Platin behindern. Daher widmet sich der zweite Teil dieser Arbeit der Elektrodenpräparation. Es werden Verfahren angewandt, die in Kombination mit einfachen Ausgangsmaterialien eine Elektrodenstrukturierung erlauben. Dabei wird gezielt die Elektrodenporosität verbessert. Daneben soll die Verteilung der Katalysatorpartikel in der Elektrodenstruktur zu einer Vergrößerung der aktiven Fläche für elektrochemische Reaktionen führen und generell die Platinzugänglichkeit erhöhen. Dies alles dient dem übergeordneten Ziel einer Reduzierung des Platinanteils in der Kathode. Im Zuge der Elektrodenstrukturierung wird auch ein elektronen- und protonenleitendes Polymer getestet, dass das gemeinhin benutzte Nafion[®] als Protonenleiter in der Elektrode ablösen kann. Die alternativen Trägermaterialien und kostengünstigen Nafion[®]-Alternativen sind als Konzepte für preiswerte Brennstoffzellenelektroden gedacht. Im dritten Abschnitt werden Elektrodenkonzepte erarbeitet bei denen das Trägermaterial selbst die Elektrodenstruktur vorgibt oder die Elektroden-schicht direkt aus einer Reaktionslösung aufwächst.

Teil I

GRUNDLAGEN

POLYMERELEKTROLYTMEMBRAN-BRENNSTOFFZELLE

Der Ausdruck Brennstoffzelle wird stellvertretend für viele Arten von Brennstoffzellen verwendet. Die einzelnen Typen werden anhand des verwendeten Elektrolyten und deren Betriebstemperatur unterschieden. In diesem Kapitel wird das Konzept der Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzelle, einer sog. Niedertemperaturbrennstoffzelle mit Betriebstemperaturen von 60 - 80 °C, näher beschrieben. Ihre hohe Leistungsdichte und große Leistungsbandbreite macht sie zu einem interessanten Gegenstand für Forschung und Industrie. Ihre Funktionsweise soll in den folgenden Abschnitten ebenso behandelt werden wie die in ihnen ablaufenden chemischen Prozesse. Des Weiteren wird ein Einblick in die auftretenden Verlustmechanismen und die Elektrodenstruktur gewährt, die beide einen erheblichen Einfluss auf die Zelleistung haben. Im Folgenden wird die Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzelle zur Vereinfachung nur noch Brennstoffzelle genannt. Die vorgestellten Konzepte gelten in einem gewissen Umfang auch für andere Arten von Brennstoffzellen.

2.1 FUNKTIONSWEISE UND AUFBAU

Das allgemeine Konzept einer Brennstoffzelle wurde bereits 1839 von William Grove vorgestellt, als er nach der Elektrolyse von Wasser diese umkehrte und einen Stromfluss feststellte. Der erhaltene Strom war aufgrund der geringen Kontaktfläche zwischen Elektrode und Elektrolyt jedoch sehr gering. Dieses Experiment verdeutlichte aber damals schon die sehr einfache Arbeitsweise einer Brennstoffzelle. In ihr wird chemische Energie direkt in elektrische Energie umgewandelt, daher rührt auch die Bezeichnung Energiewandler. Betreibt man eine Brennstoffzelle mit Wasserstoff und Sauerstoff, entsteht als Produkt lediglich Wasser. Durch das Auftreten irreversibler Prozesse wird auch ein kleiner Teil der Energie in Wärme umgesetzt. Eine genauere Betrachtung des Inneren des Energiewandlers Brennstoffzelle liefert aber ein weitaus komplizierteres Bild. Das Herzstück der Brennstoffzelle bildet die protonenleitfähige Membran, auch als Polymerelektrolytmembran (PEM) bezeichnet. Auf beiden Seiten der Membran

befinden sich poröse Elektroden, die zumeist aus kohlenstoffgeträgerten Platinnanopartikeln und einem protonenleitfähigen Ionomer aufgebaut sind (siehe Kapitel 2.2). An den Elektroden finden alle chemischen Reaktionen statt. Auf der Anodenseite wird Wasserstoff oxidiert, d.h. er dissoziiert in Wasserstoffionen und gibt seine Elektronen an die Elektrode ab. Diese Reaktion wird als Wasserstoffoxidationsreaktion (engl. hydrogen oxidation reaction – HOR) bezeichnet. Die entstandenen Wasserstoffionen diffundieren durch die protonenleitende Membran zur Kathode. Da die Membran selbst elektrisch isolierend ist, müssen die Elektronen den Weg über den äußeren Stromkreis nehmen und können elektrische Arbeit verrichten. An der Kathode werden bei der Sauerstoffreduktionsreaktion (engl. oxygen reduction reaction – ORR) die Wasserstoffionen mit den Elektronen und dem angelieferten Sauerstoff zu Wasser umgesetzt. Es stellt sich somit eine Potentialdifferenz zwischen Anode und Kathode ein. Der Ladungsausgleich erfolgt aufgrund der räumlichen Trennung der beiden Halbzellen über den äußeren Stromkreis. In dieser Nomenklatur fließen die Elektronen vom negativen zum positiven Potential. Die Funktionsweise der Brennstoffzelle und die zugrunde liegenden Reaktionsgleichungen sind in Abbildung 1 noch einmal zusammengefasst.

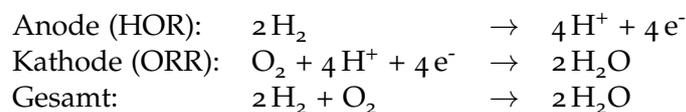
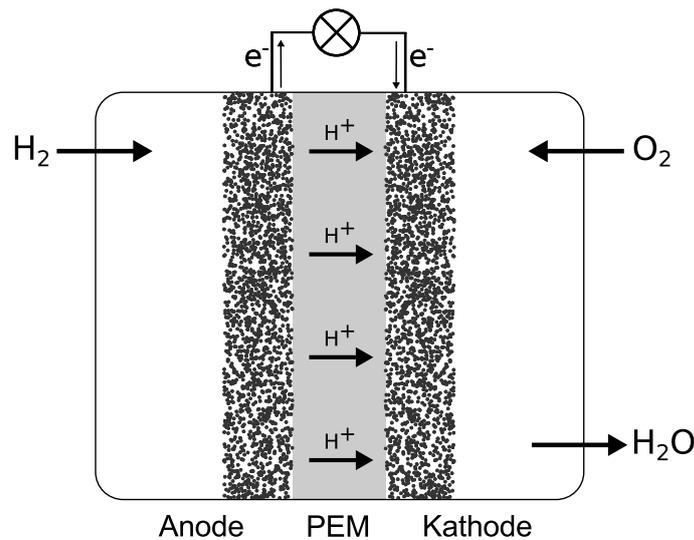


Abbildung 1.: Funktionsweise und Reaktionsgleichungen einer Polymerenlektrolytmembran-Brennstoffzelle.

2.2 ELEKTRODEN UND DREIPHASENGRENZE

Wie anfänglich kurz erwähnt, waren mit dem Zellaufbau nach Grove nur geringe Ströme möglich. Dafür war die geringe Kontaktfläche zwischen elektronenleitendem Platindraht, Gas und ionenleitendem wässrigen Elektrolyt verantwortlich. Heutige Brennstoffzellenelektroden sind hingegen flach und porös ausgeführt und erlauben durch die größere Kontaktfläche höhere Stromdichten. In jeder Halbzelle ist die Elektrode in Kontakt mit einer elektronenleitenden Gasdiffusionsschicht und der protonenleitenden Polymerelektrolytmembran. Die Elektrode sollte deshalb gleichermaßen protonen- und elektronenleitfähige Eigenschaften besitzen, einen effektiven Massentransport der Brenngase zu den katalytisch aktiven Zentren sowie die Entfernung des entstandenen Wassers auf der Kathodenseite ermöglichen. Die Transportprozesse sollten für eine effektive Funktionsweise im gesamten Elektrodenvolumen ausbalanciert sein [4]. Die Anforderungen an die Elektrode sind vielfältig, weshalb jeder Komponente eine spezielle Aufgabe zukommt. Die Elektronenleitung findet über geträgerte Katalysatornanopartikel statt, die durch ihr Netzwerk eine leitende Verbindung zu den Stromabnehmern ermöglichen. Durch die Nanopartikel wird die für einen hohen Stoffumsatz benötigte große Oberfläche bereitgestellt. Die Protonenleitung innerhalb der Elektrode wird von einem Ionomer übernommen, in vielen Fällen ein sulfonierter Tetrafluorethylen-Polymerelektrolyt, aus dem auch die Membran besteht. Der Gas-transport und Wasseraustrag findet über die Porosität der Elektrode statt, deren Struktur sich aus der Geometrie des Trägermaterials ergibt. Die Untersuchungen zur Porenstruktur von Watanabe et al. [5] zeigten, dass Poren mit zwei Verteilungen vorliegen. Die primären Poren bilden sich innerhalb der agglomerierten Kohlenstoffpartikel. Die Porosität zwischen den einzelnen Agglomeraten ergibt sich aus den sekundären Poren. Dabei werden Poren mit einer Größe von $0,02 - 0,04 \mu\text{m}$ als primär und mit einer Größe von $0,04 - 1 \mu\text{m}$ als sekundär bezeichnet [6].

Die elektrochemischen Reaktionen können nur stattfinden, wenn an einem katalytischen Zentrum gleichzeitig Elektronenleitung, Protonenleitung und Reaktanden an einer Stelle aufeinandertreffen [7, 8]. Daher wird die Reaktionsfläche auch als Dreiphasengrenze (engl. triple phase boundary – TPB) bezeichnet. Die Erhöhung des Anteils der Dreiphasengrenze ist das Hauptziel in der Elektrodenpräparation. Eine große Dreiphasengrenzfläche bedeutet eine hohe Reaktionsrate und eine hohe Katalysatorausnutzung. Katalysator, der nicht in Verbindung mit dem Ionomer steht, ist für die elektrochemische Reaktion nicht verfügbar. Die modellhafte Dreiphasengrenzfläche ist für einen rußgeträgerten Platinkatalysator in Abbildung 2 gezeigt. Die Ionomerverteilung innerhalb der Elektrode ist somit ein entscheidender Faktor. Sie beeinflusst sowohl den Protonentransport sowie die katalytisch aktive Oberfläche, den Massentransport, den elektrischen Widerstand und die Porosität [9].

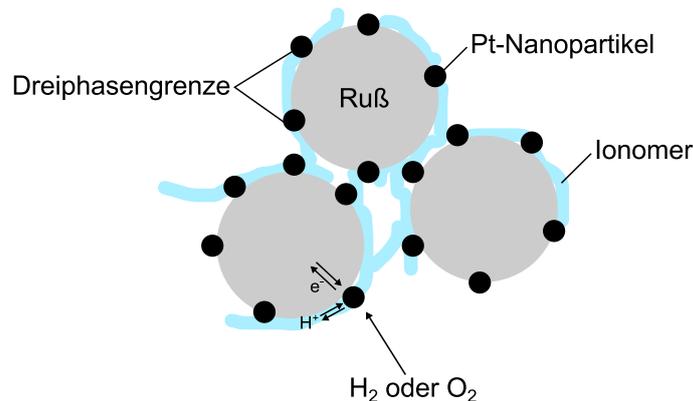


Abbildung 2.: Modell der Dreiphasengrenze für eine Brennstoffzellenelektrode.

Polymerelektrolyt

Die Polymerelektrolytmembran trennt beide Halbzellen räumlich voneinander, bewerkstelligt den Protonentransport von der Anode zur Kathode, wirkt als Sperre für Anionen und ist ein elektrischer Isolator. Die äußeren Bedingungen und hohen Gasdrücke verlangen, dass die Membran chemisch und mechanisch sehr stabil ist. Erreicht wird dies durch sulfonierte Perfluorpolymere, die mit ihrem Rückgrat aus Polytetrafluorethylen eine hohe chemische und mechanische Stabilität aufweisen. Die Seitenketten enden mit Sulfonsäure-Gruppen, die für den Protonentransport verantwortlich sind. In Folge einer Befeuchtung der Membran tritt eine Phasenseparation auf. Die hydrophobe PTFE-Phase bildet die Membran-Matrix und die hydrophile Phase aus SO₃-Endgruppen bildet zusammen mit Wasser und mobilen Protonen die Kanäle für die Protonenleitung. Dies wird mit dem Modell der inversen Mizellenbildung von Wasserclustern beschrieben [10, 11]. Aufgrund der starken Verknüpfung von Protonenleitung der Membran und dem Wasserhaushalt der Zelle, sind die Betriebstemperaturen von PEMFCs auf < 90 °C beschränkt, da das enthaltene Wasser sonst verdampft.

Der prominenteste Vertreter der Perfluorsulfonsäure-Polymere mit dem höchsten Marktanteil ist Nafion[®] von E.I. DuPont de Nemours. Die Strukturformel von Nafion[®] ist schematisch in Abbildung 3 dargestellt. Daneben existieren weitere Vertreter anderer Hersteller, die sich meistens nur anhand der Länge ihrer Seitenketten unterscheiden. Eine gute Zusammenfassung der Protonenleitung in Polymerelektrolytmembranen und deren Struktur gibt Eikerling et al. [12].

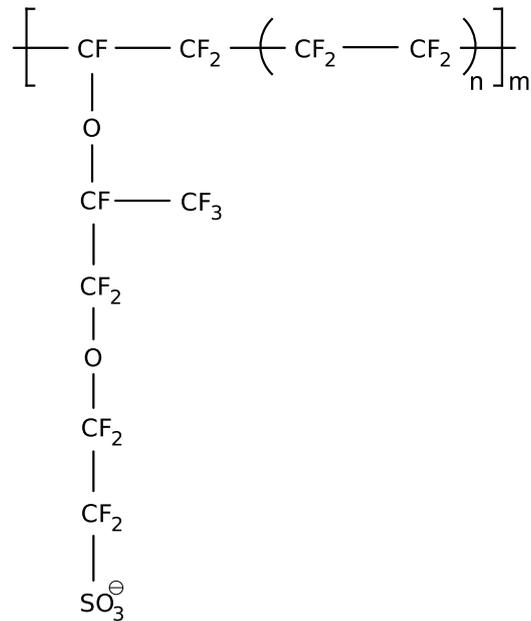


Abbildung 3.: Strukturformel von Nafion®.

Gasdiffusionslage

Die Gasdiffusionslage (engl. gas diffusion layer – GDL) garantiert einen einheitlichen elektrischen Kontakt zwischen der Elektrode und der Bipolarplatte und sorgt für eine gleichmäßige Gasverteilung über die gesamte Elektrodenfläche. Aufgrund der Kanalstruktur der Gasverteilerplatten wären die beiden Eigenschaften nicht zufriedenstellend realisierbar. Eine GDL ist zumeist mehrschichtig aufgebaut, wobei jeder Schicht eine andere Aufgabe zukommt. Als poröses Substrat dienen Kohlenfasern, die zu Papieren, Geweben oder Vliesstoffen verarbeitet werden. Sie besitzen einen hohen Porenanteil und werden durch eine Imprägnierung oder Beschichtung mit PTFE hydrophob ausgestattet. Darauf befindet sich in vielen Fällen eine weitere hydrophobe, aber mikroporöse Schicht (engl. microporous layer – MPL) aus Ruß und PTFE. Die MPL sorgt für die gleichmäßige elektrische Kontaktierung, schützt die Membran vor herausstehenden Kohlenfasern des Substrats und beeinflusst entscheidend den Wasserhaushalt der Elektrode. Der mikroporöse Charakter und die hydrophobe Ausstattung der MPL entfernen kondensiertes Produktwasser auf der Kathodenseite und verhindern ein Fluten der Kathode. Durch einen gezielten Aufbau der GDL entsprechend der Anforderung der Anwendung lassen sich Leistungssteigerungen erreichen [13].

2.3 THERMODYNAMIK UND VERLUSTMECHANISMEN

Befindet sich die Brennstoffzelle in ihrem thermodynamischen Gleichgewicht, d. h. es liegt ein reversibles System vor, so entspricht die maximale elektrische Arbeit der Freien Reaktionsenthalpie (ΔG_R). Sofern sich das Gleichgewicht noch nicht eingestellt hat, fließen Elektronen durch den äußeren Stromkreis. Die elektrische Arbeit ist dabei der Aufwand, um eine Ladung Q durch eine Potentialdifferenz zu bewegen. Der Betrag der Arbeit ist somit von der Potentialdifferenz der beiden Halbzellenreaktionen abhängig. Das Zellpotential E ergibt sich aus der Freien Reaktionsenthalpie, der Anzahl der übertragenen Elektronen n und der Faraday-Konstante F nach Gleichung 2.1.

$$E = \frac{-\Delta G_R}{n \cdot F} \quad (2.1)$$

Unter Standardbedingungen ergibt sich aus Gleichung 2.1 und der Freien Standard-Reaktionsenthalpie ΔG_0 das Standardzellpotential E_0 . Die Konzentrationsabhängigkeit des Zellpotentials von der Aktivität der reduzierten (a_{Red}) und oxidierten (a_{Ox}) Spezies ist in der Nernst-Gleichung zusammengefasst (R : allgemeine Gaskonstante).

$$E = E_0 + \frac{RT}{n \cdot F} \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}} \quad (2.2)$$

Für die genauen Zusammenhänge und Herleitungen wird auf die Lehrbücher von P. Atkins [14] und C. Hamann/W. Vielstich [15] verwiesen.

Das Standardzellpotential einer Brennstoffzelle im thermodynamischen Gleichgewicht beträgt nach Gleichung 2.1 1,23 V. In der Praxis ist die tatsächliche Zellspannung jedoch niedriger und in manchen Fällen deutlich geringer. Ursachen sind unterschiedliche Verluste, die hervorgerufen durch irreversible Prozesse die reversible Zellspannung um bestimmte Beträge minimieren. Am besten werden die Verluste bei Betrachtung einer Strom-Spannungs-Kennlinie, der sog. Polarisationskurve, in Abbildung 4 deutlich. Die waagerechte Linie bei 1,23 V beschreibt das Standardzellpotential, das bei vollständig reversibler Arbeitsweise konstant ist. Die genauere Betrachtung zeigt, dass schon die offene Klemmspannung (engl. open circuit voltage – OCV) um den Betrag ΔE unter E_0 liegt. Da die Polymerelektrolytmembran kein perfekter elektrischer Isolator ist, kann eine geringe Anzahl an Elektronen durch die Membran fließen. Zudem findet in gewissem Maße auch eine Diffusion von Wasserstoff von der Anode zur Kathode statt. Der Wasserstoff wird an der Kathode sofort mit Sauerstoff zu Wasser umgesetzt und die Reaktion liefert keinen Beitrag zum Zellpotential. Das aus der Reaktion resultierende Potential wird als Mischpotential bezeichnet [16]. Die beschriebenen irreversiblen

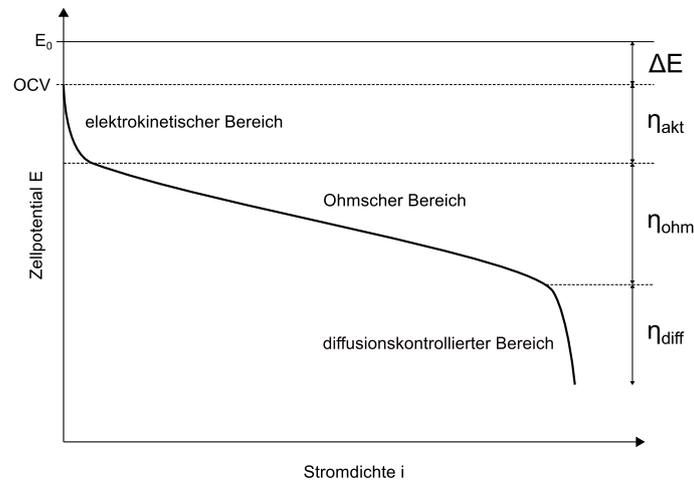


Abbildung 4.: Kennlinie einer Brennstoffzelle mit Veranschaulichung der verschiedenen Verlustmechanismen.

Vorgänge sind vor allem bei Niedertemperaturbrennstoffzellen zu finden und sorgen für eine variable offene Klemmspannung der Zellen.

Wird der Zelle Strom entnommen, dann befindet sich die Zelle nicht mehr im Gleichgewicht und die Zellspannung wird aufgrund verschiedener Verlustmechanismen erniedrigt. Die Verlustmechanismen lassen sich in drei Bereiche gliedern: den elektrokinetischen Bereich, den Ohmschen Bereich und den diffusions- oder massentransportkontrollierten Bereich.

Elektrokinetischer Bereich

Der starke Spannungsabfall bei niedrigen Stromdichten wird von Aktivierungsverlusten durch die Kinetik der ablaufenden Elektrodenreaktionen verursacht und wird als Aktivierungsüberspannung oder Durchtrittsüberspannung η_D bezeichnet. Die elektrochemischen Reaktionen finden heterogen in Form eines Elektronentransfers an der Grenzfläche Elektrode-Elektrolyt statt.

Der anodische (I_A) und kathodische Teilstrom (I_K) an der Grenzfläche ist aufgrund der jeweiligen Aktivierungsenergien unterschiedlich groß. Die beiden Teilströme, normiert auf die Elektrodenfläche, ergeben zusammen die Gesamtstromdichte i .

$$i = i_A + i_K \quad (2.3)$$

Für das System im Gleichgewicht liegt die Austauschstromdichte i_0 vor. Da beide Teilströme gleich groß sind, fließt kein Strom. Erst durch Anlegen eines

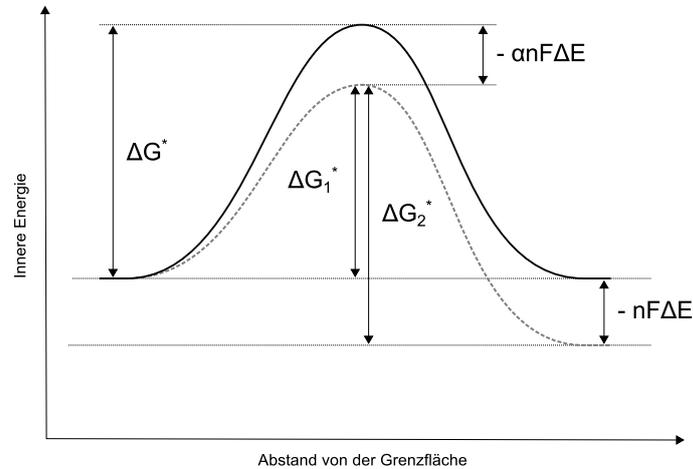


Abbildung 5.: Innere Energie eines Elektrons an der Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt. Eine Verringerung des Elektrodenpotentials (ΔE) reduziert die Aktivierungsenergie der Hinreaktion ($\Delta G_1^* < \Delta G^*$) und erhöht die Energiebarriere der Rückreaktion ($\Delta G_2^* > \Delta G^*$).

äußeren Potentials verschiebt sich das Gleichgewicht und es kommt zum Stromfluss. Das äußere Potential wirkt sich auf die Freie Enthalpie des Edukt- und Produktzustandes aus, dessen Verschiebung zu einer Erniedrigung oder Erhöhung der Aktivierungsenergie der Elektrodenreaktionen (siehe Abbildung 5) führt. Ein äußeres Potential begünstigt somit eine bestimmte Reaktionsrichtung. Der Betrag der Erhöhung oder Erniedrigung der Aktivierungsenergie ist die Aktivierungsüberspannung. Der Begriff Überspannung ist irreführend, da keine Spannung gewonnen wird, sondern ein Teil der Spannung durch den Elektronentransfer verloren geht und das Gesamtzellpotential um diesen Betrag verringert ist. Die Strom-Spannungs-Beziehung des Elektronendurchtritts wird mit der Butler-Volmer Gleichung 2.4 beschrieben.

$$i = i_0 \left[e^{\alpha \eta_D \frac{nF}{RT}} - e^{-(1-\alpha) \eta_D \frac{nF}{RT}} \right] \quad (2.4)$$

Der Faktor α ist der Durchtrittsfaktor mit Werten von 0 bis 1 (für die meisten Reaktionen liegt α zwischen 0,2 und 0,5). Die Aussage der Butler-Volmer-Gleichung ist, dass der von einer elektrochemischen Reaktion hervorgerufene Strom exponentiell mit der Aktivierungsüberspannung steigt. Vereinfacht ausgedrückt, nehmen die Verluste durch die Aktivierungsüberspannung bei hohen Stromdichten zu. Der Verlauf der Durchtrittsstrom-Spannungs-Kurve ist in Abbildung 6 für einen Durchtrittsfaktor von 0,5 aufgetragen. Die Kinetik einer elektrochemischen Reaktion wird demnach maßgeblich durch i_0 beeinflusst, welche wiederum von der Aktivierungsenergie abhängt. Eine Elektrode mit hoher elektrochemischer Aktivität und niedriger Aktivierungsenergie besitzt eine hohe Austauschstromdichte.

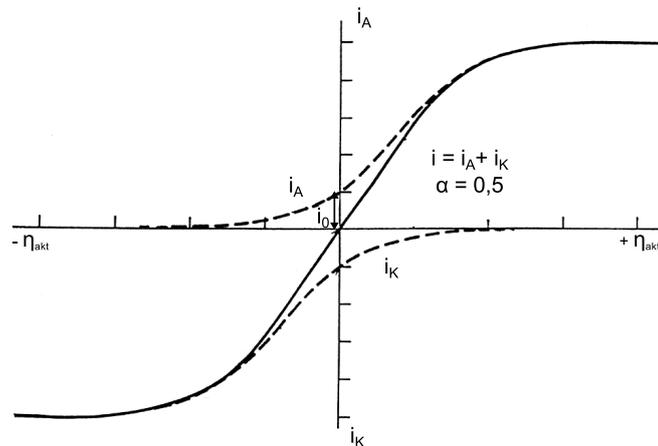


Abbildung 6.: Graphische Darstellung der Butler-Volmer-Gleichung mit anodischem und kathodischem Teilstrom (gestrichelte Linie) und Gesamtstrom (durchgehende Linie); $\alpha = 0,5$ [18].

Deshalb ist der Einsatz von Katalysatoren in Brennstoffzellenelektroden zwingend erforderlich. Die Austauschstromdichten der Anode und Kathode sind bei Brennstoffzellen jedoch unterschiedlich groß. Für die anodische Wasserstoffoxidation hat sich Platin als Katalysator bewährt und es sind hierbei Austauschstromdichten von $10^{-3} \text{ A cm}^{-2}$ möglich [17]. Die Sauerstoffreduktionsreaktion an der Kathode verläuft über mehrere Zwischenschritte und zeigt eine wesentlich langsamere Kinetik als die Anodenreaktion. Der Einsatz eines Platinkatalysators ist für diese Reaktion deshalb ineffektiver und die Austauschstromdichte ist mit $10^{-9} \text{ A cm}^{-2}$ deutlich niedriger [17]. Die Verluste des elektrokinetischen Bereichs resultieren daher hauptsächlich aus den Überspannungen der Kathodenreaktion und nur zu einem kleinen Anteil aus der Anodenüberspannung.

Ein wichtiges Augenmerk der Brennstoffzellenforschung liegt in der Bestimmung der Austauschstromdichte der Sauerstoffreduktionsreaktion eines Katalysators. Die Butler-Volmer-Gleichung ist hier aber wenig praxistauglich, weshalb man für kleine und große Überspannungen Vereinfachungen vornimmt.

Grenzfall kleiner Überspannungen

Für kleine Überspannungen im Bereich $< 10 \text{ mV}$ kann die Taylor-Entwicklung der Exponentialfunktion nach dem zweiten Glied abgebrochen werden ($e^x \approx 1 + x$ für kleines x). Daraus ergibt sich aus Gleichung 2.4

$$i = i_0 \frac{nF\eta_D}{RT} \quad (2.5)$$

In diesem Fall ist die Stromdichte linear proportional zur Überspannung und unabhängig von α . Es wäre also theoretisch möglich, die Austauschstromdichte direkt über die Messung der Überspannung und der Stromstärke zu erhalten. In der Praxis wird dies jedoch nicht durchgeführt, da zu viele Fehlerquellen die exakte Bestimmung verhindern. Daher wird i_0 bei großen Überspannungen bestimmt.

Grenzfall großer Überspannungen

Ist die Aktivierungsüberspannung groß (50 - 100 mV), so kann man für positive Überspannungen den kathodischen Exponentialterm und für negative Überspannungen den anodischen Exponentialterm der Butler-Volmer-Gleichung vernachlässigen. Der Elektronentransfer entspricht dann einer irreversiblen Reaktion. Für die anodische Teilreaktion vereinfacht sich die Gleichung zu

$$i = i_0 e^{\alpha \eta_D \frac{nF}{RT}} \quad (2.6)$$

Das Lösen der Gleichung nach η_D ergibt die sog. Tafel-Gleichung

$$\eta_D = \frac{RT}{\alpha nF} \ln \frac{i}{i_0} \quad (2.7)$$

oder

$$\ln i = \ln i_0 + \alpha \eta_D \frac{nF}{RT} \quad (2.8)$$

Die logarithmische Auftragung der Stromdichte gegen die Aktivierungsüberspannung wird als Tafel-Gerade bezeichnet. Aus der Geradensteigung (Tafel-Steigung) ergibt sich α und aus dem Achsenabschnitt die Austauschstromdichte i_0 .

Ohmscher Bereich

Dem elektrokinetischen Bereich schließt sich der Ohmsche Bereich an. In diesem Bereich sind Verluste durch den Elektronen- und Protonentransport dominant und er ist gekennzeichnet durch eine lineare Abnahme des Zellpotentials mit zunehmender Stromstärke. Die Verluste gehorchen dem Ohmschen Gesetz und werden als ohmsche Verluste bezeichnet. Die Ladungstransportverluste sind dem Umstand geschuldet, dass es sich bei den Zellkomponenten allesamt nicht um ideale Leiter handelt. Die Widerstände der Elektronenleitung werden von der Elektrode, den Gasverteilerplatten, den Gasdiffusionslagen sowie durch die

Kontaktwiderstände hervorgerufen. Der Elektrolyt trägt ebenfalls mit einem Widerstand für den Protonentransport zu den Verlusten bei. Sind die Widerstände der Elektronenleitung vergleichsweise gering, so ist der Anteil für den deutlich langsameren Protonentransport sehr groß. Der Widerstand der Polymerelektrolytmembran hängt hauptsächlich von deren Dicke ab. Deshalb wird versucht, die Membran so dünn wie möglich zu machen. Sie sollte aber weiterhin eine gewisse mechanische Stabilität aufweisen, den Durchtritt der Brenngase auf die andere Elektrodenseite verhindern und einen gewissen Schutz vor Kurzschlüssen bieten. Dadurch kann die Polymerelektrolytmembrandicke nicht unendlich verringert werden und liegt im Bereich von etwa 27 - 250 μm . Alle genannten Widerstände sind additiv. Deshalb lässt sich der Ohmsche Verlust mit einer einfachen Gleichung beschreiben.

$$\eta_{Ohm} = iR_{Ohm} = i(R_{e-} + R_{p+}) \quad (2.9)$$

η_{Ohm} gibt wie zuvor den Potentialverlust durch den Ladungstransfer an. Der Widerstand einer Brennstoffzelle wird meistens in Form eines Flächenwiderstandes (engl. area specific resistance – ASR) in A cm^{-2} angegeben [16, 17].

Diffusionskontrollierter Bereich

Direkt an den Ohmschen Bereich schließt sich der diffusionskontrollierte Bereich einer Brennstoffzelle an. Dieser Bereich zeichnet sich durch einen starken Potentialabfall, die sog. Diffusionsüberspannung η_{Diff} , aus. Im Betrieb werden die Brenngase kontinuierlich der Elektrode zugeführt und diffundieren mit einer Geschwindigkeit in Abhängigkeit der jeweiligen Diffusionskonstante zu den aktiven Zentren innerhalb der Elektroden. Die Verfügbarkeit der Edukte ist daher durch die Diffusion begrenzt. An einem bestimmten Punkt tritt nun der Fall auf, dass mehr Edukte benötigt würden als vorhanden sind und die Konzentration an Edukten in der Elektrode gleich null ist. Das Maximum der Stromdichte, die sog. Grenzstromdichte i_{Diff} , ist erreicht. Die Grenzstromdichte kann aus der effektiven Diffusionskonstanten D_{eff} der Gase, der ursprünglichen Reaktandenkonzentration c_R und der Diffusionsschichtdicke δ berechnet werden.

$$i_{Diff} = nFD_{eff} \frac{c_R}{\delta} \quad (2.10)$$

Daraus folgt für die Diffusionsüberspannung.

$$\eta_{Diff} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{i_{Diff}}{i_{Diff} - i} \quad (2.11)$$

Fasst man kurz die vorher beschriebenen Verluste in einer Gleichung für das Zellpotential zusammen, erhält man folgenden Zusammenhang.

$$E = OCV - \eta_D - \eta_{Ohm} - \eta_{Diff} \quad (2.12)$$

Das eigentliche Zellpotential ist somit thermodynamisch begrenzt und die Differenz aus tatsächlichem Zellpotential und reversiblen Zellpotential wird als Wärmeenergie an die Umgebung abgegeben. In Praxisanwendungen werden mehrere Einzelzellen in einem Stack hintereinander angeordnet, wobei sich die Zellspannungen addieren. Die Zelleistung lässt sich somit flexibel für die jeweilige Anwendung anpassen.

2.4 SAUERSTOFFREDUKTIONSREAKTION

Die kathodische Sauerstoffreduktion wurde bereits kurz im Zusammenhang mit den Verlusten im elektrokinetischen Bereich der Brennstoffzelle (Abschnitt 2.3) beschrieben. Die beobachtete Überspannung in Form eines Potentialverlustes entstammt weitestgehend der Kinetik der Sauerstoffreduktionsreaktion. Zu einem geringen Anteil trägt auch die Oxidationsreaktion von Wasserstoff zur Überspannung bei. Im Gegensatz zur ORR ist die HOR aber eine elektrochemisch schnelle Reaktion, wird von Platinkatalysatoren sehr gut katalysiert und liefert hohe Austauschstromdichten. Das Hauptaugenmerk der Forschung liegt daher seit langer Zeit in der Aufklärung und Verbesserung der ORR-Kinetik mit den wesentlich höheren Überspannungsverlusten. Die Sauerstoffbindung ($O=O$) ist mit einer Bindungsenergie von 498 kJ mol^{-1} sehr stabil und eine Aktivierung der Bindung kinetisch sehr langsam [19]. Zudem handelt es sich bei der Reduktion von Sauerstoff um einen Mehrelektronenprozess, der in Teilreaktionen und über die Bildung von Zwischenprodukten abläuft. Der komplexe Reaktionsweg der Sauerstoffreduktion an einer Metalloberfläche lässt sich laut Marković und Ross [20] am besten mit einer vereinfachten Darstellung (Abbildung 7) des von Wroblowa et al. [21] vorgeschlagenen Reaktionsschemas beschreiben.

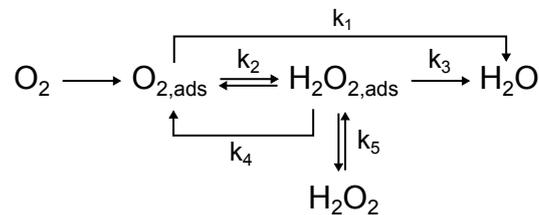
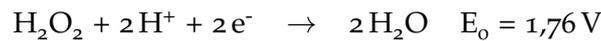
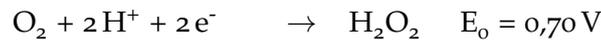


Abbildung 7.: Sauerstoffreduktionsreaktion mit Zwischenschritten und entsprechenden Geschwindigkeitskonstanten [20].

Demnach ist der erste Schritt nach der Diffusion des Sauerstoffs zur Elektrode die Adsorption auf der Metalloberfläche ($O_{2,ads}$). Die elektrochemische Reduktion von Sauerstoff zu Wasser kann anschließend direkt über einen Vier-Elektronen-Prozess erfolgen (Geschwindigkeitskonstante k_1). Ein Zwischenschritt über eine Peroxidspezies tritt hier nicht auf. Eine zweite Möglichkeit besteht in der indirekten Umsetzung von Sauerstoff zu Wasser über den Zwei-Elektronen-Mechanismus. Dabei wird der Sauerstoff unter Beteiligung von Protonen und Elektronen an der Oberfläche zu Wasserstoffperoxid $H_2O_{2,ads}$ reduziert und gegebenenfalls in einer Rückreaktion wieder oxidiert ($-k_2$). In einem weiteren Schritt wird das Peroxid durch einen Elektronentransfer zu Wasser reduziert (k_3). Mitunter kann das Peroxid an der Oberfläche auch katalytisch dissoziieren (k_4) oder desorbiert ganz von der Oberfläche (k_5) [20]. Die endgültige Reduktion zu Wasser wird dadurch unterbunden. Die indirekte Reduktion (Zwei-Elektronen-Mechanismus) in einem sauren wässrigen Elektrolyten besitzt andere Reaktionspotentiale als das Standardpotential der direkten Sauerstoffreduktion (1,23 V).



Die direkte Reduktion ist bevorzugt, denn die Bildung von Wasserstoffperoxid im Brennstoffzellenbetrieb ist problematisch. Die Freisetzung von Wasserstoffperoxid kann zu Schädigungen des Katalysatorträgermaterials und der Membran führen und dadurch die Langzeitstabilität verkürzen. An einer Platinelektrode findet die ORR weitestgehend als Vier-Elektronen-Mechanismus statt [19]. Die Reaktionskinetik der Sauerstoffreduktion an Platin ist aber weiterhin nicht vollständig verstanden und auch, welcher Reaktionsschritt letztendlich für die enormen Überspannungen verantwortlich ist, ist bisher ungeklärt. Nørskov et al. [22] konnten mit ihren Dichtefunktionaltheorie (engl. density functional theory – DFT) Berechnungen der ORR Kinetik an Pt(111)-Oberflächen einige Erklärungen liefern. Dazu wurden die Freien Energien der Zwischenprodukte aus den Adsorptionsenergien an Platin berechnet. Anhand der Freien Energien konnte der Reaktionsverlauf aus Abbildung 7 mit zwei Mechanismen weiter verfeinert werden. Im dissoziativen Mechanismus wird die Sauerstoffbindung an der Katalysatoroberfläche aufgespalten. Der Mechanismus entspricht in etwa dem Vier-Elektronen-Prozess. Im assoziativen Mechanismus hingegen adsorbiert der Sauerstoff an der Katalysatoroberfläche und wird über die Bildung von Zwischenprodukten zu Wasser reduziert und hydriert. Die Entstehung von Wasserstoffperoxid ist in diesem Mechanismus möglich. Der dissoziative Mechanismus tritt vorwiegend bei niedrigen Überspannungen und der assoziative Mechanismus bei höheren Überspannungen ($E < 0,8 \text{ V}$) auf. Zudem ist der auftretende Mechanismus auch vom Grad der Sauerstoffbedeckung der Elektrode abhängig. Die Abhängigkeit von der Sauerstoffbedeckung wurde in einer weiteren DFT Studie bestätigt [23].

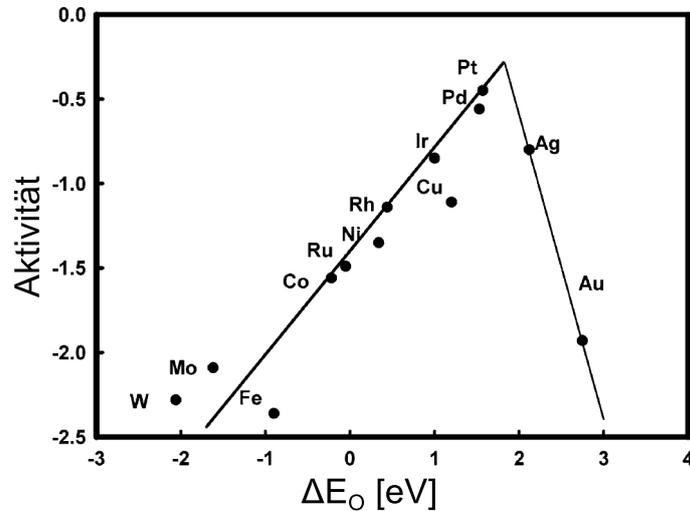


Abbildung 8.: Vulcan-Plot der Sauerstoffreduktionsaktivität reiner Metalle als Funktion der Sauerstoffbindungsenergie [22].

Die Überspannung im elektrokinetischen Bereich kann so erklärt werden, dass bei hohen Zellpotentialen adsorbierter Sauerstoff sehr stabil und die Übertragung von Protonen und Elektronen unmöglich ist. Verringert sich das Zellpotential, ist die Stabilität des Sauerstoffs geringer und die Reduktionsreaktion kann stattfinden.

Mit der Aussage, dass für niedrige Adsorptionsenergien die Barriere für die Spaltung der Sauerstoffbindung groß ist, erhält man für die ORR-Aktivität (in Form einer Reaktionsrate) verschiedener Metalle einen Vulcan-Plot (Abbildung 8) [22]. Daraus ist ersichtlich, dass Platin neben Palladium der beste Katalysator für die Sauerstoffreduktion ist. Das Maximum der Aktivität wird mit reinem Platin aber noch nicht erreicht und kann durch zulegieren von 3d-Metallen (Pt_3M mit $M = Ni, Co, Cu, Fe, Ti, V$) gesteigert werden [24–26]. Die bimetallicen Katalysatoren erhalten ihre höhere ORR-Aktivität durch eine Änderung der Atomzusammensetzung der Katalysatoroberfläche, welche die Sauerstoffbindungsenergie erhöht. Die Oberflächenaktivität wird hervorgerufen durch Liganden-Effekte und geometrische Effekte [27]. Diese Effekte werden besonders bei Kern-Schale-Partikeln ausgenutzt, bei denen das unedle Metall durch elektrochemisches Entmischen in saurem Elektrolyten in der Randschicht aufgelöst wird und eine Pt-reiche Schale zurückbleibt [28, 29]. Trotz dieser Bemühungen und Verbesserungen der ORR-Aktivität durch bimetallicen Katalysatoren ist Platin immer noch der am weitesten verbreitete Katalysator für die kathodische Sauerstoffreduktion in der Brennstoffzelle.

Platin-Oxid-Wechselwirkung

Ein ähnlicher Effekt wie das Zulegieren von 3d-Metallen zu Platin lässt sich auch mit Trägern aus Metalloxid erreichen. Bei rußgeträgerten Platinkatalysatoren dient Kohlenstoff als mechanischer und elektrisch leitender Träger und beeinflusst die elektrochemische Aktivität des Katalysators kaum. Liegen die Platinnanopartikel auf einem Metalloxid-Träger vor, erhöhen sogenannte Platin-Oxid-Wechselwirkungen oder allgemein gesprochen Metall-Träger-Wechselwirkungen (engl. strong metal support interactions – SMSI) die Sauerstoffreduktionsaktivität des Katalysators. Diese Wechselwirkungen sind bei einer Vielzahl von Kombinationen aus Edelmetallnanopartikeln und Metalloxid-Trägermaterialien zu beobachten. Die Wechselwirkungen äußern sich in einem sogenannten elektronischen Effekt, bei dem die Valenzbänder des Trägers die d-Bandstruktur des Platins beeinflussen [30, 31]. Infolgedessen werden Bindungen zwischen Platin und OH-Adsorbaten geschwächt [32]. Daneben kann es auch zu einer Abstoßung von OH-Gruppen an Platin durch bereits auf der Metalloxidoberfläche vorhandene OH- oder O-Gruppen kommen [33, 34]. Die genannten Platin-Oxid-Wechselwirkungen führen nunmehr alle zu einer schwächeren Bindung der OH-Adsorbate an die Platinoberfläche oder verhindern diese gänzlich. Da vorhandene OH-Adsorbate auf der Platinoberfläche eine effektive Sauerstoffreduktion verhindern [35], wird durch die Metall-Träger-Wechselwirkung die ORR-Aktivität erhöht und die Menge an benötigtem Platin reduziert.

In der Vergangenheit wurde eine SMSI in Form eines bifunktionellen Mechanismus für PtSn-Katalysatoren oder Pt auf SnO₂ beobachtet [36]. Es wird angenommen, dass CO-Adsorbate auf der Platinoberfläche durch adsorbierte OH-Gruppen auf der SnO₂-Oberfläche oder der PtSn-Phase oxidiert werden. Sollte letztendlich der Zinnoxidträger für die erhöhte CO Toleranz verantwortlich sein, so wäre SnO₂ gegenüber Kohlenstoff als Trägermaterial für Direktalkohol-Brennstoffzellen oder für den Reformatbetrieb mit erhöhter CO-Konzentration von Vorteil.

ELEKTROCHEMISCHE CHARAKTERISIERUNG

Elektrochemische Messungen bilden die Basis der Brennstoffzellenforschung, denn sie erlauben den Zugang zu thermodynamischen Kennwerten und zur Kinetik der Redox-Reaktionen. Die Möglichkeiten reichen von der Evaluation eines Katalysators in einem Drei-Elektroden-Aufbau bis hin zur in situ Charakterisierung einer MEA in der Einzelzelle. Die in dieser Arbeit eingesetzten elektrochemischen Methoden und deren Grundlagen sollen im Folgenden Abschnitt erläutert werden.

3.1 ZYKLISCHE VOLTAMMETRIE

Die zyklische Voltammetrie (ZV) oder auch Zyklovoltammetrie ist eine der am weitesten verbreiteten Methoden der Elektrochemie und erlaubt die Untersuchung von Elektrodenprozessen und Adsorptionsprozessen, sog. Deckschichtbildung. Dazu wird ein Drei-Elektroden-Aufbau mit Arbeits-, Gegen-, und Referenzelektrode verwendet. Die zu untersuchende Spezies befindet sich dabei auf der stationären, flachen Arbeitselektrode, die meist aus Glaskohlenstoff oder Platin gefertigt ist. Das Anlegen eines Dreieckspotentials zwischen Arbeits- und Referenzelektrode resultiert in einem messbaren Strom zwischen der Arbeits- und Gegenelektrode. Bei Verwendung eines nicht redox-aktiven Elektrolyts werden lediglich Deckschichtströme aufgrund der Ausbildung einer kapazitiven Doppelschicht gemessen. Sind elektrochemisch aktive Substanzen vorhanden, resultieren die gemessenen Ströme aus dem Stoffumsatz. In den meisten Fällen wird eine wässrige Lösung mit Elektrolyten aus Mineralsäuren, Salzen oder Puffern verwendet [18]. Das Potential der Arbeitselektrode ist während des Messverlaufs aufgrund der sich ändernden Elektrolytkonzentration vor der Elektrode und der Kinetik bei Stromfluss nicht stabil. Durch die Verwendung von Referenzelektroden mit festem, reproduzierbarem Potential, wie der Normalwasserstoffelektrode und Elektroden zweiter Art (Silber/Silberchlorid und Kalomel-Elektrode), wird dieser Umstand umgangen. Die Potentialgrenzen der Dreiecksspannung werden in einem wässrigen Elektrolyten wie in Abbildung 9 in der Regel zwischen den

Potentialen der Wasserstoff- und Sauerstoffentwicklung gewählt. Die Gegenelektrode sollte chemisch inert sein und besteht deshalb zumeist aus Platindraht oder Graphit. Die Strommessung und Potentialänderung erfolgt in der Regel über einen computergesteuerten Potentiostaten. Das erhaltene Strom-Spannungs-Diagramm, auch Zykelvoltammogramm genannt, ist spezifisch für einzelne Redoxreaktionen. Daher wird die Zykelvoltammetrie mitunter auch als elektrochemische Spektroskopie bezeichnet [37]. Für eine polykristalline Platinelektrode in saurer wässriger Lösung erhält man das in Abbildung 10 gezeigte Zykelvoltammogramm. Die einzelnen Bereiche gliedern sich in Adsorption und Desorption des Wasserstoffs bei Potentialen $< 0,4$ V, Doppelschichtkapazität (ca. $0,5$ V) und Pt-Oxidbildung und Reduktion bei Potentialen von $0,6 - 1,5$ V.

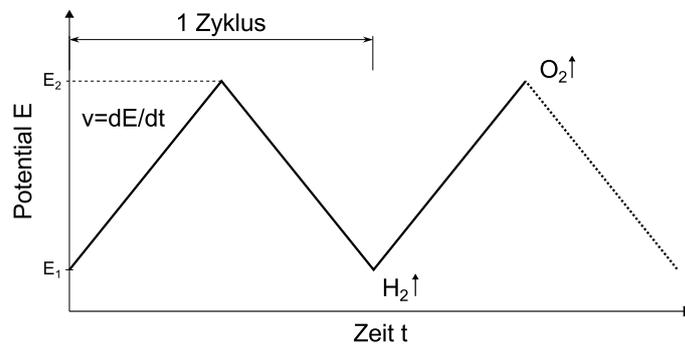


Abbildung 9.: Potential-Zeit-Verlauf an der Arbeitselektrode in der zyklischen Voltammetrie.

Elektrochemisch aktive Oberfläche

Die elektrochemisch aktive Oberfläche (electrochemical active surface area – ECSA) eines Katalysators beschreibt, welche Fläche für die elektrochemische Reaktion zur Verfügung steht. Die ECSA eines Platinkatalysators wird aus dem Deckschichtdiagramm erhalten. Dafür werden die Wasserstoffadsorptions- und Desorptionspeaks um die Doppelschichtkapazität korrigiert und die entsprechenden Ladungsmengen (Q_{Hads} und Q_{Hdes}) durch Integration der Flächen unter den Peaks berechnet. Es wird angenommen, dass je ein Wasserstoffatom pro Platinoberflächenatom adsorbiert oder desorbiert wird. Die bei diesem Prozess umgesetzte Ladungsmenge entspricht somit der Anzahl der Wasserstoffatome und erlaubt einen Rückschluss auf die Platinoberfläche [39]. Als Berechnungsgrundlage dient eine Ladungsmenge von $210 \mu C$, die konsumiert wird, wenn ein Quadratzentimeter der drei Basalebenen von polykristallinem Platin mit einer

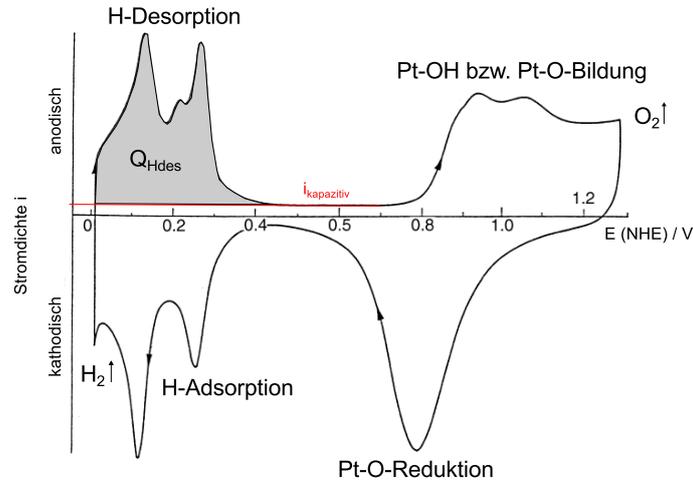


Abbildung 10.: Deckschichtdiagramm einer Platinelektrode in 0,5 M H_2SO_4 -Elektrolyt. Die Stromdichte i_k beschreibt die Kapazität der Elektrode. Die Fläche des Wasserstoffdesorptionspeaks (grau) entspricht der Ladungsmenge Q_{Hdes} , die durch die Desorption des Wasserstoffs konsumiert wird. Zyklovoltammogramm nach [38].

Monolage Wasserstoff belegt wird [15]. Mit der Platinmasse M_{Pt} auf der Elektrode erhält man für die Berechnung der ECSA folgende Formel.

$$ECSA = \frac{Q_{\text{Hads}} \text{ oder } Q_{\text{Hdes}}}{210 \mu\text{C cm}^{-2} \cdot M_{\text{Pt}}} \quad (3.1)$$

Eine genaue Auswertung der ECSA kann auch über den Rauigkeitsfaktor rf erfolgen [40]. Der Rauigkeitsfaktor ist das Verhältnis der realen Platinoberfläche zur geometrischen Elektrodenfläche. Wird der Rauigkeitsfaktor für verschiedene Platinbeladungen berechnet und anschließend gegeneinander aufgetragen, so entspricht die Geradensteigung der ECSA.

$$rf = \frac{A_{\text{real}}}{A_{\text{geo}}} = \frac{Q_{\text{Hdes}}}{210 \mu\text{C cm}^{-2}} \quad (3.2)$$

3.2 IN SITU ZYKLOVOLTAMMETRIE

Die in situ Zyklovoltammetrie gleicht der vorher beschriebenen zyklischen Voltammetrie in der Funktionsweise, wird aber direkt in der Brennstoffzelle durchgeführt. Dadurch lässt sich die reale elektrochemisch aktive Oberfläche einer Elektrode bestimmen. Diese Methode wird in der Literatur auch als *drivencell mode* bezeichnet [41]. Der Vorteil gegenüber der ZV-Messung in einem flüssigen Elektrolyten

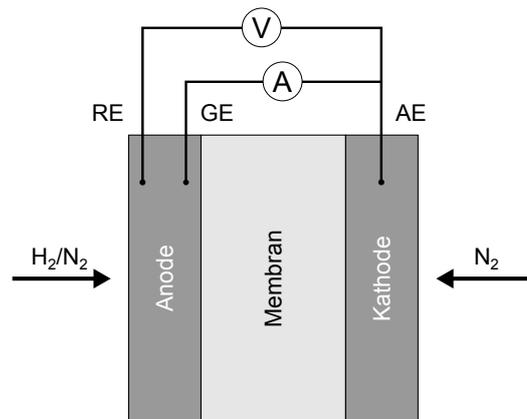


Abbildung 11.: Anschlüsse und Konfiguration einer Brennstoffzelle bei der in situ Zyklovoltammetrie. Referenzelektrode (RE), Gegenelektrode (GE) und Arbeitselektrode (AE).

liegt darin, dass die in situ ZV-Methode reale Aspekte wie die Ionomerverteilung, Porosität der Elektrode und Katalysatorzugänglichkeit berücksichtigt. Eine Brennstoffzelle besteht nur aus zwei Elektroden, der Anode und der Kathode, und für die Drei-Elektroden-Konfiguration der in situ ZV müssen daher andere Überlegungen getroffen werden. Als Referenzelektrode dient hier die Elektrode, die aus kohlenstoffgeträgerten Platinnanopartikeln besteht (z.B. Anode). Der Aufbau gleicht dem einer Normalwasserstoffelektrode, die mit Wasserstoff in saurem Elektrolyt betrieben wird und gänzlich aus Platin besteht. Es wird davon ausgegangen, dass die Wasserstoffoxidationsreaktion hinreichend schnell abläuft und das Potential damit dem einer Normalwasserstoffelektrode gleicht. Die Elektrode wird gleichzeitig auch als Gegenelektrode benutzt. Es handelt sich somit um eine dynamische Referenzelektrode (engl. dynamic hydrogen electrode – DHE). In dieser Arbeit wird die aus kohlenstoffgeträgertem Platin bestehende Anode immer als Referenz- und Gegenelektrode benutzt. Eine schematische Funktionsskizze der in situ Zyklovoltammetrie ist in Abbildung 11 dargestellt.

3.3 METHODE DER ROTIERENDEN SCHEIBENELEKTRODE

In Abschnitt 2.4 wurde bereits die Bedeutung der Sauerstoffreduktionsreaktion für die Katalysator- und Brennstoffzellenforschung erörtert. Die Bestimmung der chemischen Aktivität eines Katalysators gegenüber der Sauerstoffreduktionsreaktion kann über die Methode der rotierenden Scheibenelektrode (engl. rotating disc electrode – RDE) erfolgen. Der Aufbau ist analog der Zyklovoltammetrie, mit dem Unterschied, dass hier die Arbeitselektrode im Elektrolyten um die

3.3 METHODE DER ROTIERENDEN SCHEIBENELEKTRODE

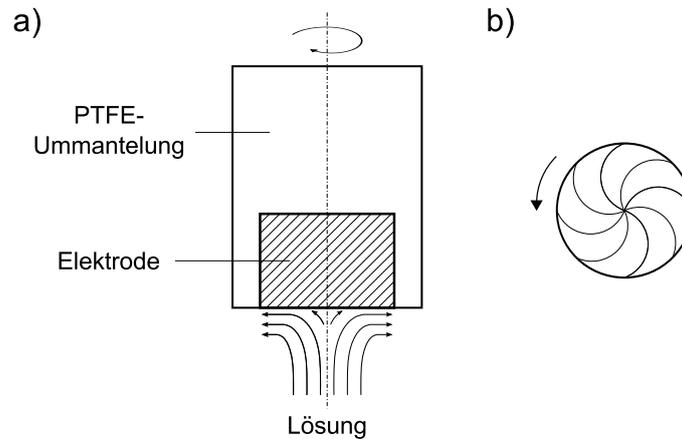


Abbildung 12.: a) Schematische Darstellung einer rotierenden Scheibenelektrode mit Strömung des Elektrolyten zur Elektrode sowie b) der radialen Strömung an der Elektrodenfläche.

eigene Achse rotiert wird. Aus der Rotationsgeschwindigkeit f berechnet sich die Winkelgeschwindigkeit ω der Elektrode.

$$\omega = 2\pi f \quad (3.3)$$

Die rotierende Elektrode bewirkt, wie in Abbildung 12 gezeigt, eine Strömung innerhalb des Elektrolyten, durch die immer wieder frischer Elektrolyt zur Elektrode gesaugt wird. Der Elektrolyt wird mit Sauerstoff gesättigt und der kontrollierte Massentransport von Sauerstoff zur Elektrode führt zu einer stationären Konzentrationsverteilung an der Elektrode. Die laminare Konvektion des Elektrolyten parallel zur Elektrodenfläche führt zur Ausbildung einer Nernstschen Diffusionsschicht der Dicke δ_N . Hier kann der Stofftransport nur über Diffusion erfolgen. Die Diffusionsschichtdicke ist abhängig von der Winkelgeschwindigkeit, der kinematischen Viskosität ν des Elektrolyten und dem Diffusionskoeffizient D von Sauerstoff im Elektrolyten und berechnet sich nach Gleichung 3.4.

$$\delta_N = 1,61\nu^{1/6}D^{1/3}\omega^{-1/2} \quad (3.4)$$

Mit zunehmender Winkelgeschwindigkeit nimmt die Diffusionsschichtdicke immer weiter ab. In wässrigen Lösungen und für Rotationsgeschwindigkeiten von $100 - 4000 \text{ U min}^{-1}$ beträgt δ_N ungefähr $5 - 50 \mu\text{m}$ [18, 42]. Die RDE Messung besteht in der Aufnahme von Strom-Spannungskurven bei verschiedenen Rotationsgeschwindigkeiten, welche in Abbildung 13 exemplarisch für einen rußgetragerten Platinkatalysator gezeigt sind. Die Kurven gliedern sich in drei charakteristische Bereiche, die durch die Kinetik der Sauerstoffreduktion und den Massentransport

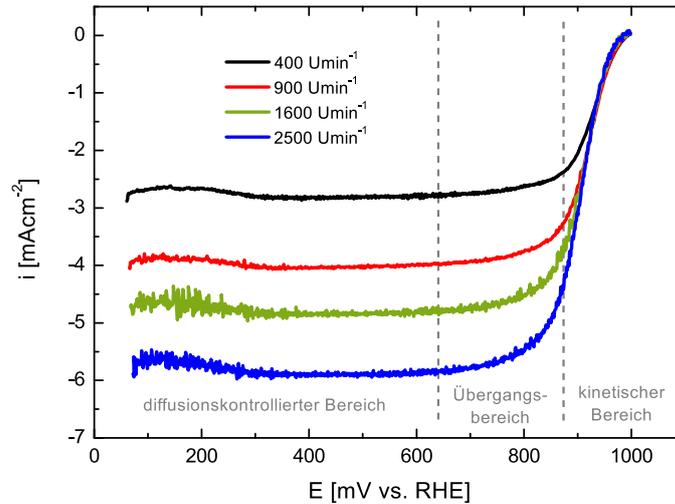


Abbildung 13.: Strom-Spannungskurven eines rußgeträgerten Platinkatalysators, aufgenommen in sauerstoffgespültem Elektrolyten bei Rotationsgeschwindigkeiten von $400 - 2500 \text{ U min}^{-1}$ der Elektrode.

vorgegeben sind. Im ersten Bereich ($1,0 - 0,7 \text{ V}$) ist die Kinetik der Sauerstoffreduktionsreaktion maßgebend und die Kurve folgt der Butler-Volmer-Beziehung. Die Reaktion ist unabhängig vom Massentransport. Im Übergangsbereich ($0,7 - 0,5 \text{ V}$) wird die Diffusion von Sauerstoff durch die Nerntsche Diffusionsschicht immer bedeutender, da mehr Sauerstoff an der Elektrode umgesetzt wird. Es kommt somit zur Überlagerung von kinetischem und diffusionskontrolliertem Anteil. Im letzten Bereich ($0,5 - 0,1 \text{ V}$) kommt es zur Ausbildung eines Plateaus. In diesem Abschnitt wird die Reaktionsgeschwindigkeit allein durch die Diffusion bestimmt. Die Diffusionsgrenzstromdichte i_{diff} ist abhängig von der Dicke der Diffusionsschicht, der Anzahl der übertragenen Elektronen und von den Elektrolyteigenschaften (der kinematischen Zähigkeit ν , dem Diffusionskoeffizienten D und der Sättigungskonzentration c_0 von Sauerstoff im Elektrolyten). Dieser Zusammenhang wird durch die Koutecky-Levich-Gleichung (Gleichung 3.5) beschrieben [43].

$$i_{\text{diff}} = 0,62nFD^{2/3}\nu^{-1/6}c_0\omega^{1/2} \quad (3.5)$$

Der gemessene Gesamtstrom setzt sich gemäß Gleichung 3.6 aus einem kinetischen und einem diffusionskontrollierten Anteil zusammen. Für eine bessere Vergleichbarkeit wird der Strom auf die geometrische Elektrodenfläche (A_{geo}) bezogen und als Stromdichte i angegeben.

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_{\text{kin}}} + \frac{1}{i_{\text{diff}}} \quad (3.6)$$

Der kinetische Strom beschreibt den Ladungsdurchtritt der Elektronen vom Elektrolyten zur Elektrode oder umgekehrt und ist daher wichtig, um Aussagen über die Aktivität eines Katalysators für die Sauerstoffreduktion treffen zu können. Aus den Messungen wird der kinetische Anteil jedoch nicht direkt erhalten und muss aus dem Gesamtstrom bestimmt werden. Dazu wird die Tatsache ausgenutzt, dass die Grenzstromdichte mit zunehmender Rotationsgeschwindigkeit steigt (siehe Abbildung 13). In einem sog. Koutecky-Levich Plot wird die inverse Stromdichte ($\frac{1}{i}$) eines bestimmten Potentialwertes im diffusionskontrollierten Bereich der Polarisationskurve gegen den Kehrwert der Wurzel der entsprechenden Winkelgeschwindigkeit ($\omega^{-1/2}$) aufgetragen. Die Gesamtstromdichte entspricht im Plateaubereich in etwa der Diffusionsgrenzstromdichte, da der kinetische Anteil hier vernachlässigbar ist. Die konstanten Werte in Gleichung 3.5 für den Diffusionsgrenzstrom können in einer Konstante B zusammengefasst werden.

$$i_{diff} = Bc_0\omega^{1/2} \quad (3.7)$$

mit

$$B = 0,62nFD^{2/3}\nu^{-1/6} \quad (3.8)$$

Nach Einsetzen von Gleichung 3.7 in Gleichung 3.6 ergibt sich

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_{kin}} + \frac{1}{Bc_0\omega^{1/2}} \quad (3.9)$$

Die Koutecky-Levich Auftragung sollte eine Gerade ergeben, über deren Geradensteigung mit $m = \frac{1}{Bc_0}$ der Wert von B erhalten werden kann. Die Diffusionsgrenzstromdichte kann nun für alle Rotationsgeschwindigkeiten nach Gleichung 3.7 berechnet werden. Mit dem Wert für i_{diff} und nach Umstellung der Gleichung 3.6 nach i_{kin} kann der kinetische Anteil am Gesamtstrom mit Gleichung 3.10 berechnet werden.

$$i_{kin} = \frac{i_{diff} \cdot i}{i_{diff} - i} \quad (3.10)$$

Grafisch wird die kinetische Stromdichte in einem Tafel-Plot logarithmisch über den Potentialbereich aufgetragen. Dabei wird die kinetische Stromdichte üblicherweise auf die reale Platinoberfläche korrigiert und als spezifische Aktivität i_s oder in Form einer Massenaktivität i_m auf die eingesetzte Platinmenge angegeben. Die Korrektur auf die reale Platinoberfläche ist über den Rauigkeitsfaktor nach Gleichung 3.11 möglich.

$$i_s = i_{kin} \cdot \frac{1}{rf} \quad (3.11)$$

Die spezifische Aktivität ist mit der Massenaktivität über die elektrochemisch aktive Oberfläche des Katalysators verknüpft (Gleichung 3.12).

$$i_m = i_s \cdot ECSA \quad (3.12)$$

In der Praxis werden die Sauerstoffreduktionsaktivitäten verschiedener Katalysatoren über die spezifischen Aktivität oder Massenaktivität bei einem bestimmten Potential miteinander verglichen. Oft wird auch die Steigung der Tafel-Geraden als Maß für den Anstieg der Überspannung mit der Stromdichte angegeben. Für die ORR an Platin gliedert sich die Tafel-Gerade in zwei Bereiche mit unterschiedlicher Steigung von 60 mV dec^{-1} und 120 mV dec^{-1} . Die beiden Steigungen erklären sich nach Damjanovic et al. [44, 45] mit unterschiedlichen Reaktionsmechanismen der Sauerstoffadsorption auf Platin. Für niedrige Überspannungen mit einer Tafel-Steigung 60 mV dec^{-1} lässt sich die Sauerstoffadsorption mit einer Tempkin-Adsorptionsisotherme beschreiben, welche für höhere Überspannungen in eine Langmuir-Adsorptionsisotherme übergeht. Andere Studien nehmen ebenfalls an, dass die verschiedenen Steigungen durch die potentialabhängigen Bedeckungsgrade der Platinoberfläche mit OH-Gruppen hervorgerufen werden [46, 47].

Neben der Kinetik des Elektronenübertritts lässt sich aus einer RDE-Messung auch die Anzahl der bei der Reaktion übertragenen Elektronen bestimmen. Mit der Kenntnis der kinematischen Viskosität und dem Diffusionskoeffizienten kann die Anzahl der Elektronen aus dem Wert B berechnet werden. Dieser enthält die Information, ob es sich bei der vorliegenden Sauerstoffreduktionsreaktion um einen Zwei- oder Vier-Elektronen-Prozess handelt.

KATALYSATORDEGRADATION

Die Lebensdauer stellt zusammen mit der Kostenreduktion die größte Herausforderung der Brennstoffzellenforschung dar. Beide Punkte sind eng miteinander verknüpft und einige Kosteneinsparungen, z. B. durch dünnere Membranen oder Verringerung des Platingehaltes in der Elektrode, gehen zumeist auf Kosten der Lebensdauer. Dabei gelten verschiedene Ursachen als Gründe für eine verkürzte Lebensdauer der Zelle oder eine Abnahme der Zelleistung über die Zeit. Borup et al. [48] teilen die Ursachen in Degradation und Korrosion von Zellkomponenten und in äußere Betriebsbedingungen ein. Die Betriebsbedingungen schließen Temperatur, Befeuchtung, Frier-Tau-Verhalten der Zelle, Verunreinigungen und Verarmung an Brenngasen an der Elektrode sowie Lastzyklen und Start-Stopp-Zyklen im Betrieb ein. Auf der anderen Seite wirkt sich eine Degradation der Gasdiffusionslage, der Membran, des Katalysators und der Elektrode negativ auf die Lebensdauer aus. Des Weiteren wird die Langzeitstabilität auch von der Korrosion und mechanischen Degradation der Bipolarplatten und Dichtungen beeinflusst [49, 50].

Die Degradation der Elektrodenschicht einer Membran-Elektroden-Einheit (engl. membrane electrode assembly – MEA) wirkt sich besonders negativ auf die Lebensdauer aus. Heutige PEMFC-Elektrodenschichten bestehen aus rußgeträgerten Platinkatalysatoren oder Platinlegierungen. In Folge der Degradation nimmt die elektrochemisch aktive Oberfläche der Elektrode bzw. des Katalysators durch Korrosion der Platinnanopartikel und des Kohlenstoffträgers ab [51–53]. Die Korrosion ist aufgrund der an der Kathode vorherrschenden aggressiven Bedingungen – hohe Potentiale, hoher Wassergehalt, stark saure Atmosphäre, hoher Sauerstoffgehalt, hohe Temperaturen – vor allem ein Kathodenproblem und weniger ein Anodenproblem. Wang et al. [54] wiesen an MEAs aus rußgeträgerten Platinkatalysatoren in Langzeitversuchen nach 2250 Betriebsstunden ein stärkeres Platinpartikelwachstum und eine erhöhte Kohlenstoffkorrosion auf der Kathode im Vergleich zur Anode nach.

Die Platinkorrosion in einer PEMFC-Elektrode beruht auf Platinpartikelwachstum oder Partikelvergrößerungsmechanismen [48]. Das Partikelwachstum findet über Ostwald-Reifung unter Auflösung kleinerer Partikel und Abscheidung an

größeren Partikeln statt und über die Koaleszenz von benachbarten Partikeln, die zu einem größeren Partikel zusammensintern. Nach der Platinauflösung können Platinionen auch durch die Membran in Richtung Anode diffundieren, wo sie durch übertretenden Wasserstoff reduziert werden und Platinausscheidungen innerhalb der Membran bilden [55, 56]. Alle genannten Mechanismen führen zu einer Verkleinerung der elektrochemisch aktiven Oberfläche innerhalb der Elektrode. Der Ostwald-Reifung und Ausscheidungsbildung geht die Platinauflösung voraus, die auf einem komplexen Zusammenspiel von Platinoxidbildung und Reduktion der Oxidschicht bei Potentialänderungen beruht und deren Mechanismus noch immer nicht vollständig verstanden ist. Für einen umfassenden Überblick über diese Thematik sei hier auf die Übersichtsartikel von Borup et al. [48], de Bruijn et al. [49] oder Zhang et al. [57] verwiesen.

Darling und Meyers [58] berechneten die Platinauflösung in einer PEMFC und verglichen die Ergebnisse mit experimentellen Daten. Demnach ist Platin bei niedrigen Potentialen ($< 0,8 \text{ V}$) durch die niedrige Löslichkeit von Platinionen (Pt^{2+}) im Elektrolyten und bei hohen Potentialen ($> 0,8 \text{ V}$) durch eine sich bildende Oxidschicht vor der Auflösung geschützt. In schnellen Potentialzyklen zu hohen Potentialen steigt die Löslichkeit von Pt^{2+} an und es kommt so lange zur Platinauflösung, bis sich die schützende Oxidschicht gebildet hat. Sugawara et al. [59] zeigten Platinauflösung auch bei Potentialzyklen bis $1,4 \text{ V}$, während bei statischen Potentialen größer $1,2 \text{ V}$ Platin von einer Oxidschicht vor der Auflösung geschützt wird. Die Platinoxide werden bei Potentialen von ca. $0,6 \text{ V}$ wieder reduziert und es wird angenommen, dass diese Reduktion ebenfalls zu einer Platinauflösung führt [60]. Im Allgemeinen wurde eine erhöhte Platinauflösungsrate bei hohen Potentialen und Potentialwechseln sowie bei erhöhten Temperaturen und hohen relativen Feuchten gefunden [61]. Ein zunehmender Verlust an ECSA durch Platinauflösung bei Erhöhung der Temperatur von 40 auf $80 \text{ }^\circ\text{C}$, wurde auch in Untersuchungen von Bi et al. bestätigt [62] – Temperaturen, bei denen PEMFC üblicherweise betrieben werden. Ferreira et al. [63] machten vor allem erzwungene Potentialwechsel oder Potentialänderungen während des Zellbetriebs für eine starke Abnahme der ECSA verantwortlich.

Wenngleich die genauen Mechanismen der Platinauflösung noch nicht vollständig geklärt sind, so bleibt jedoch festzuhalten, dass Potentialwechsel, wie sie z.B. bei Start-Stopp-Zyklen in automobilen Anwendungen auftreten, zu einer erhöhten Platinauflösung und Verlust an ECSA führen. Des Weiteren treten bei Start-Stopp-Zyklen kurzfristig Kathodenpotentiale von $1,4 \text{ V}$ und mehr auf [64]. Verantwortlich ist Sauerstoff, der beim Startvorgang durch Undichtigkeit oder Diffusion durch die Membran bereits auf der Anode vorhanden ist oder beim Ausschalten von außen langsam auf die Anodenseite gelangt. In Regionen mit Sauerstoff auf der Anode und der Kathode bilden sich aufgrund des Ladungsausgleichs durch Querströme innerhalb der Elektrode Grenzflächenpotentiale von $1,44 \text{ V}$ aus und auf der Kathode wird Wasser elektrolysiert oder Kohlenstoff

oxidiert, um Protonen für die Anode bereitzustellen. In Folge der Start-Stopp-Zyklen kommt es zu einer massiven Kohlenstoffkorrosion an der Kathodenseite. In der Regel kann die Kohlenstoffkorrosion oder Kohlenstoffoxidation einfach mit der Umsetzung von Kohlenstoff in feuchter Umgebung zu Kohlenstoffdioxid mit folgender Reaktionsgleichung beschrieben werden.



Laut Kinoshita [65] findet die Reaktion bereits bei Potentialen von 0,207 V gegen RHE statt. Die kinetische Hemmung verhindert aber eine Oxidation bei niedrigen Potentialen und Oberflächenoxidationen werden bei Raumtemperatur erst bei Potentialen > 1,0 V (RHE) oder bei 65 °C bei Potentialen > 0,8 V (RHE) beobachtet [66]. In Anwesenheit von Platin tritt die CO₂-Freisetzung bereits bei Potentialen von 0,6 V (RHE) auf und die Kohlenstoffoxidation eines rußgetragerten Platinkatalysators wird durch das Platin katalysiert [67]. In Folge der Kohlenstoffkorrosion ändert sich die Porosität des Trägernetzwerkes oder der Elektrode und ganze Platinpartikel lösen sich von der Oberfläche und agglomerieren [68, 69]. Schulenburg et al. [70] visualisierten mittels FIB/SEM und TEM-Tomographie die Elektrodenstruktur einer in 1000 Start-Stopp-Zyklen gealterten MEA. Die Kohlenstoffkorrosion führte zu einem strukturellen Zusammenbruch der Elektrode und die kompaktere Schicht mit isolierten Poren verhinderte einen effektiven Massentransport. Daraus resultierte ein deutlicher Leistungseinbruch der Zelle.

ALTERNATIVE TRÄGER- UND ELEKTRODENMATERIALIEN

Eine einfache Möglichkeit, die Kohlenstoffträgerkorrosion auf der Kathodenseite zu verhindern, besteht darin, Ruß durch alternative Trägermaterialien zu ersetzen, die weniger stark von Degradation betroffen sind. Als Alternativen werden Kohlenstoffmaterialien mit höherer Oxidationsbeständigkeit, Keramiken (Carbide, Nitride, Oxide) oder auch leitfähige Polymere angesehen und sind daher Gegenstand aktueller Forschung. Für einen tiefergehenden Einblick in die verschiedenen Materialklassen und deren Eigenschaften für Brennstoffzellenanwendungen wird auf weiterführende Literatur verwiesen [71–75]. Einen kurzen Einblick in die aktuelle Thematik bietet der anschließende Abschnitt.

5.1 OXIDISCHE TRÄGER

Zinn(IV)oxid

Die Verbindung Platin-Zinn als Katalysatornanopartikel auf Ruß zeigt eine hohe katalytische Aktivität in der direkten Ethanoloxidation und ist ein vielversprechendes Anodenmaterial für die Direkt-Ethanol-Brennstoffzelle [76]. Daneben wird die oxidierte Form des Zinns – Zinn(IV)oxid – aufgrund ihrer Eigenschaften auch als mögliches Katalysatorträgermaterial für PEMFC Kathodenanwendungen angesehen. Streng stöchiometrisches Zinn(IV)oxid ist ein Isolator, jedoch liegt Zinn(IV)oxid häufig in einer nichtstöchiometrischen Zusammensetzung mit Sauerstoffleerstellen im Kristallgitter vor und ist daher ein intrinsischer n-dotierter Halbleiter mit einem spezifischen Widerstand im Bereich von 10^{-4} - $10^6 \Omega \text{ cm}$ [77]. Sasaki et al. [78] berechneten thermochemisch pH-Potential-Diagramme, sog. Pourbaix-Diagramme, verschiedener Elemente. Ihre Berechnungen zeigten, dass bei Temperaturen von 80°C , einem Potential von $1,0 \text{ V}$ und einem $\text{pH}=0$ – Bedingungen wie sie bei PEMFC Kathoden anzutreffen sind – Oxide, Hydroxide und Metalle der Elemente Sn, Ti, Nb, Ta, W und Sb am stabilsten sind. Daher können Zinn(IV)oxid oder dotiertes Zinnoxid als mögliche Kandidaten für die Lösung der Trägerkorrosionsproblematik an der Kathodenseite angesehen werden.

Die Eigenschaft des Zinnoxids durch eine starke Metall-Träger-Wechselwirkung die ORR Aktivität zu erhöhen, zeigte sich auch für Goldnanopartikel auf Zinn(II)-hydroxid [79]. In saurem Elektrolyten wurde Sauerstoff in einem Vier-Elektronen-Prozess zu Wasser reduziert und die Wasserstoffperoxidbildung war vernachlässigbar. Üblicherweise entstehen bei der Sauerstoffreduktion an Goldkatalysatoren größere Mengen an Wasserstoffperoxid und die Reaktion folgt einem Zwei-Elektronen-Mechanismus. Der positive Effekt wird dem Träger zugeschrieben. Für das System Pt auf SnO₂ fanden Nakada et al. [80] in Zyklovoltammetriemessungen, dass der SnO₂-Träger die Platinoxidbildung und die Sauerstoffreduktion unterdrückt und daher kleinere anodische und kathodische Ströme bei höheren Potentialen auftreten. Eine Erklärung dieser, für die Sauerstoffreduktion negativen, Eigenschaft wurde jedoch nicht gegeben und die Platinbeladungen der untersuchten Katalysatoren waren mit 50 und 60 Gew.-% sehr hoch gewählt. Die hohe Toleranz von Pt/SnO₂-Katalysatoren gegenüber elektrochemischer Alterung wurde von Masao et al. [81] nachgewiesen. Das Trägermaterial wurde durch Ausfällen einer Zinnchlorid-Lösung und Kalzinierung hergestellt und anschließend mit 20 Gew.-% Platin beladen. In einer Zyklisierung in Dreielektrodenanordnung zwischen 0,6 - 1,3 V (gegen RHE) zeigte der Pt/SnO₂-Katalysator fast keine Änderung der ECSA nach 10000 Zyklen. Der gleich beanspruchte Pt/C-Katalysator dagegen einen vollständigen ECSA-Verlust nach 4000 Zyklen. Im Vergleich fanden sich für die Polarisationskurven für MEAs mit Kathoden beider Katalysatoren fast keine Unterschiede. Im massenkontrollierten Bereich brach die Leistung der Pt/SnO₂ jedoch früher ein. Erklärt wird dies mit einer unterschiedlichen Porosität und Verteilung der einzelnen Komponenten innerhalb der Pt/SnO₂-Elektrode und einer Agglomeration der SnO₂-Partikel bedingt durch die Trägerherstellung. Zhang et al. [82] synthetisierten mesoporöses SnO₂ mit einer BET-Oberfläche von 205 m² g⁻¹. Nach der Dekoration mit Platinnanopartikeln zeigte dieser Katalysator eine höhere ORR-Aktivität als Platin auf Kohlenstoff oder ein Platinmohr. Allerdings sollte erwähnt werden, dass die exakte Platinbeladung nicht angegeben wird und die Massenaktivitäten für Pt/C und den Pt-Mohr niedriger als sonst übliche Literaturwerte sind. Dennoch kann man das Potential des Katalysators für die Sauerstoffreduktion erahnen und die hohe Oxidationsstabilität des Trägers wurde in beschleunigten Alterungstests an Membran-Elektroden-Einheiten nach Vorgaben des US Department of Energy [83] mittels Halten bei hohen Potentialen von 1,2 V (Accelerated stress test protocol – ASTP I) und Potentialzyklen (ASTP II) bestätigt. Hohe Potentiale sind besonders für die Trägerdegradation verantwortlich, weshalb diese Beanspruchung einen gezielten Einblick in die Trägerdegradationsstabilität gibt. Die Polarisationskurve der Pt/SnO₂-MEA änderte sich nach 190 Stunden Alterungsdauer bei 1,2 V kaum, wohingegen nach 24 Stunden schon ein merklicher Leistungseinbruch der Pt/C-MEA beobachtet werden konnte.

Die bisherigen SnO₂-Trägermaterialien wiesen Oberflächen von rund 50 m² g⁻¹ auf. Über die Syntheserouten von Zhang [82] und Masuda [84] lassen sich Zinnoxid-Trägermaterialien mit BET-Oberflächen von rund 200 m² g⁻¹ herstellen. Der stark vergrößerte Oberflächenanteil dieser Träger könnte zur feineren Verteilung der Katalysatornanopartikel mit einer höheren spezifischen Sauerstoffreduktionsaktivität genutzt werden. Die Verwendung von Zinnoxid auf der Kathodenseite hat dennoch Nachteile. Die elektrische Leitfähigkeit beruht auf Sauerstoffleerstellen im Kristallgitter. In stark oxidierender Atmosphäre, wie sie auf der Kathode vorherrscht, wird Sauerstoff aus der Umgebung in das Gitter eingebaut und die Anzahl der Leerstellen verringert sich. Dies würde eine zunehmende Verschlechterung der elektrischen Leitfähigkeit der Elektrode bedeuten. Die Lösung könnte die Dotierung mit Fluor, Niob oder Antimon darstellen, wodurch die Leitfähigkeit nicht mehr von Umgebungsbedingungen abhängt.

Antimon-dotiertes Zinn(IV)oxid

Antimon-dotiertes Zinnoxid (engl. antimony-doped tin oxide – ATO) ist ein halbleitendes Oxid, das im sichtbaren Spektralbereich trotz der Dotierung optisch transparent ist [85]. Durch die Zugabe von Sb in SnO₂ werden Sn⁴⁺-Kationen im Kristallgitter durch Sb⁵⁺-Kationen ersetzt. Durch die höhere Valenz der Antimonionen wirkt es als Elektronendonator (n-Dotierung). Die spezifische Leitfähigkeit ist abhängig von der Sb-Konzentration und für ATO-Nanopartikel mit 4 Gew.-% Sb wurden mitunter Werte von 200 S cm⁻¹ erreicht [86]. Für hohe Sb-Konzentrationen in SnO₂ ist Antimon verstärkt in seiner zweiten Oxidationsstufe Sb³⁺ vorzufinden [86, 87].

Laut Takasaki et al. [88] resultiert die Dotierung von SnO₂ mit den Donorelementen Antimon und Niob in einer vergrößerten elektrochemischen Oberfläche und einer erhöhten ORR-Aktivität im Vergleich zu einem undotierten SnO₂-geträgerten Katalysator [88]. Die Dotierung mit Sb und Nb wirkte sich aber negativ auf die Alterungsstabilität gegenüber Potentialwechseln im Bereich der Platinoxidation und -reduktion aus und resultiert in einem höheren Platinverlust im Gegensatz zu Pt/SnO₂. Im Vergleich zu einem rußgeträgerten Katalysator ist die Alterungsstabilität dennoch um ein Vielfaches höher. Die elektrochemischen Eigenschaften von Pt/ATO wurden auch in weiteren Studien untersucht. Kakinuma et al. [89] synthetisierten netzartige Sn_{0,96}Sb_{0,04}O_{2-δ}-Nanopartikel durch Hochtemperatur-Verbrennung von Sb- und Sn-Vorstufen. Die netzwerkartige Struktur stellte eine Oberfläche von 125 m² g⁻¹ bereit und machte eine ECSA des Pt/ATO-Katalysators von 50,2 m² g⁻¹ möglich. Die hohe spezifische ORR-Aktivität und die Degradationsstabilität in Potentialzyklen von 0,9 - 1,3 V (gegen NHE) wurden mit einer starken Pt-ATO-Wechselwirkung erklärt, aber nicht näher untersucht. Darüber hinaus wiesen Kathoden aus Pt/ATO (15 Gew.-% Pt) vergleichbare Leistungen zu Kathoden aus 30 Gew.-% Platin auf graphitisiertem Kohlenstoff in

Einzelzellentests auf [90]. Die Pt/ATO-Massenaktivität ist etwa um einen Faktor 2 geringer als die des Pt/C, was sich in einer Verschiebung der Polarisationskurve in halblogarithmischer Auftragung (Tafel-Plot) zu kleineren Potentialen für niedrige Stromdichten bemerkbar macht. Es sollte erwähnt werden, dass in dieser Studie der Pt/ATO-Katalysator in einem optimierten, industriellen Prozess von der Firma Umicore AG & Co. KG hergestellt wurde. Dadurch ergeben sich andere Maßstäbe bezüglich der Trägerporosität und der Platinverteilung im Vergleich zur Herstellung im Uni-Labor. In den meisten Fällen greift man auf nanoskalige Trägermaterialien zurück, die aufgrund ihrer geringen Größe über eine größere spezifische Trägeroberfläche verfügen. Der kleine Trägerdurchmesser lässt eine dichte Elektrodenstruktur entstehen. Das Resultat ist ein ineffektiver Massentransport und eine geringe Zelleistung. Suffner et al. [91] nahmen sich dieses Problems an und erzeugten mittels Sprühyrolyse ATO-Hohlkugeln. Kathoden auf Basis dieses Trägermaterials erzeugen eine Elektrodenstruktur mit Nano- und Mikroporosität und führen zu einer verbesserten Leistung im Vergleich zu Kathoden aus nanoskaligem Pt/ATO.

Pt/ATO-Katalysatoren besitzen die Eigenschaft, OH^- bereits bei niedrigen Potentialen zu adsorbieren. Die daraus resultierende hohe CO-Toleranz führte dazu, dass diese Katalysatoren verstärkt für die anodische Methanol- oder Ethanoloxidation für Direktalkohol-Brennstoffzellen untersucht wurden. Lee et al. [92] fanden für Pt/ATO Katalysatoren eine zunehmende Methanoloxidations- und Ethanoloxidations-Aktivität mit abnehmender Platinbeladung von 40 auf 5 Gew.-%. Dieser Trend erklärt sich mit einer zunehmenden ECSA bei abnehmenden Platinbeladungen. Die Trägeroberfläche ist damit weniger mit Platin bedeckt und der bifunktionelle Mechanismus des ATOs tritt mehr in den Vordergrund. ATO-geträgerte Katalysatoren mit niedrigeren Platinbeladungen haben somit eine höhere CO-Toleranz. Eine gesteigerte Methanoloxidationsaktivität wurde auch für den Fall berichtet, dass Platin zusammen mit ATO als Co-Katalysator auf Kohlenstoff vorliegt [93].

Indiumzinnoxid

Indiumzinnoxid $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ (engl. indium tin oxide – ITO) ist ein halbleitendes Oxid und gehört zu der Gruppe der transparent leitfähigen Oxide. Diese besitzen vor allem als Frontkontakte für Solarzellen und Bildschirme [94, 95] eine große Bedeutung. Indiumzinnoxid ist ein Mischoxid aus Indiumoxid In_2O_3 und Zinnoxid SnO_2 . In Folge der Substitution von In^{3+} mit Sn^{4+} im Kristallgitter können Leitfähigkeiten von 10^4 S cm^{-1} erzielt werden [96, 97]. Die hohe elektrische Leitfähigkeit macht ITO besonders als Trägermaterial für Brennstoffzellenkatalysatoren attraktiv.

In der Literatur wurde ITO bereits häufiger als Katalysatorträger untersucht. Chhina et. al [98] verglichen 40 Gew.-% Platin auf ITO mit 40 Gew.-% Pt auf Vulcan-XC 72 und 40 Gew.-% platinbeladenem Ruß von Johnson Matthey (HiSPEC™ 4000) mittels zyklischer Voltammetrie. Bereits nach zehn Alterungszyklen mit 20 s bei 1,8 V und 60 s bei 0,6 V stellte sich eine höhere Oxidationsstabilität von Pt auf ITO gegenüber den rußgeträgerten Katalysatoren heraus. Die Abnahme der ECSA nach 100 Zyklen war im Vergleich ebenfalls geringer. Allerdings sollte erwähnt werden, dass die Platinpartikel relativ große Partikelgrößen von 13 nm besaßen und größtenteils agglomeriert auf der ITO-Oberfläche vorlagen. Die Beanspruchung mit nur 100 Alterungszyklen fiel ebenfalls gering aus. In einer anderen Studie wurde ebenfalls eine höhere Oxidationsstabilität von Pt/ITO gegenüber Pt/C beobachtet [99]. Nach 1000 Alterungszyklen bis 1,4 V nahm die elektrochemische Oberfläche von Pt/ITO kaum merklich ab, die ECSA von Pt/C dagegen um 65%. In Röntgenphotoelektronenspektroskopie-Untersuchungen wurde zudem eine Entmischung des Trägermaterials mit einer höheren Zinnkonzentration an der ITO-Oberfläche nachgewiesen. Die Autoren machen die Zinnatome an der Oberfläche für die Ausbildung von Pt(111)-Facetten verantwortlich und begründen dadurch die hohe elektrochemische Oberfläche und die dreimal größere spezifische ORR-Aktivität im Vergleich zu Pt/C. Während der Alterung können die Zinnatome aus der Oberfläche herausgelöst und in TEM-Untersuchungen nachgewiesen werden. Die Trägerdegradation zeigte jedoch keinen Einfluss auf die Katalysatoraktivität. Trotz der Berichte einer hohen Stabilität unter korrosiven Bedingungen und einer hohen katalytischen Aktivität sind bisher keine Quellen bekannt, welche Pt/ITO im Zellbetrieb verwendeten. Ein qualitativer Rückschluss auf das in situ Verhalten mit ex situ Daten ist demnach schwierig.

Ein positiver Effekt des Trägermaterials auf die Methanoloxidationsaktivität von Pt/ITO-Katalysatoren wurde von Park et al. [100] gefunden. Zuerst wurden ITO-Nanopartikel in einem Glycin-Nitrat-Prozess hergestellt und anschließend mit Platinnanopartikeln von 4 nm dekoriert. Trotz kleinerer aktiver Oberflächen zeigten die Pt/ITO Katalysatoren eine höhere Methanoloxidationsaktivität gegenüber 20 Gew.-%Pt auf Ruß. Darüber hinaus nahm die Massenaktivität mit abnehmender Platinbeladung zu. Die höhere Aktivität wird damit erklärt, dass bei der Methanoloxidation auftretendes CO schon bei niedrigeren Potentialen auf der Pt/ITO-Oberfläche oxidiert wird.

5.2 KOHLENSTOFFNANORÖHREN

Die Existenz und Herstellung von Kohlenstoffnanoröhren wurde erstmalig 1991 berichtet [101]. Die am häufigsten anzutreffenden Modifikationen sind einwandige (engl. single-walled carbon nanotubes – SWCNT) oder mehrwandige (engl. multi-walled carbon nanotubes – MWCNT) Kohlenstoffnanoröhren. SWCNT be-

stehen aus einer aufgerollten Graphenschicht. MWCNT hingegen aus mehreren ineinander konzentrisch angeordneten Röhren. Das große Interesse an Kohlenstoffnanoröhren verdanken sie ihrer hohen elektrischen Leitfähigkeit, ihrer großen spezifischen Oberfläche und ihrer guten Oxidationsstabilität. Ihre Verwendung als Katalysatorträger in Brennstoffzellenelektroden soll die Lebensdauer erhöhen und für eine bessere Platinausnutzung sorgen [102, 103].

Die Oberflächen von MWCNTs liegen in Bereichen von $200 - 400 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ mit äußeren Röhrendurchmessern von $10 - 50 \text{ nm}$, inneren Röhrendurchmessern von $3 - 15 \text{ nm}$ und Gesamtlängen, die von $10 - 50 \mu\text{m}$ reichen [104]. Kohlenstoffnanoröhren werden häufig als Trägermaterial in der Katalyse eingesetzt und nach einer Funktionalisierung zur Erzeugung von Oberflächengruppen mit Edelmetallnanopartikeln dekoriert [105–107]. Die Verwendung als Katalysatorträger in Niedertemperatur-Brennstoffzellen ist Thema einiger Übersichtsartikel [104, 108]. Die röhrenförmige und hohle Struktur der Kohlenstoffnanoröhren führt im Vergleich zu Rußen zu einer poröseren Elektrode und verbessert die Gastransporteigenschaften der Elektrode [104]. Eine weitere wichtige Eigenschaft ist die ausgeprägte Beständigkeit unter korrosiven Bedingungen. Trägermaterialien aus Kohlenstoffnanoröhren zeigen im Vergleich zu rußgeträgerten Katalysatoren weniger Kohlenstoffkorrosion [109–111]. Der Einsatz von Kohlenstoffnanoröhren als Trägermaterial führt somit zu einer geringeren Elektrodendegradation, jedoch ist die Kohlenstoffkorrosion nur verlangsamt und wird nicht gänzlich verhindert. Ein negativer Punkt der CNTs waren bisher deren hohe Kosten. Ein drastischer Preisverfall eines Kilogramms Kohlenstoffnanoröhren von 45000 auf 100 \$ innerhalb der letzten zehn Jahre [112] lässt aber eine zukünftige Massenanwendung realistisch erscheinen.

5.3 POLYANILIN

Polyanilin gehört neben Polyacetylen, Poly(para-phenylen), Polypyrrol, Polythiophen und davon abgeleiteten Polymere, zu der besonderen Gruppe der elektrisch leitfähigen Polymere, die auch als synthetische Metalle bezeichnet werden. Abbildung 14 zeigt den Grundbaustein des Polyanilins aus seiner Abfolge (y) oxidierter und ($y-1$) reduzierter Einheiten. Es existieren verschiedene mögliche Oxidationsstufen des Polyanilins – vollständig oxidiertes Polyanilin ($y=0$) mit dem Trivialnamen Pernigranilin, vollständig reduziertes Polyanilin ($y=1$), auch als Leukoemeraldin bezeichnet und in seiner wichtigsten halb oxidierten und halb reduzierten Form ($y=0,5$) Emeraldin. Emeraldin kann mit starken Säuren in das leitfähige Emeraldinsalz und mit Basen wieder in seine nichtleitende Form, die Emeraldinbase, überführt werden. Starke Säuren bewirken die Protonierung der Imin-Stickstoffatome der Emeraldinbase [113] (Abbildung 14 unten) und es kommt zur Bildung von sog. Polaronen [114]. Bei einem Polaron handelt es sich

genau genommen um ein ungepaartes Elektron (Radikal) und der durch das Elektron hervorgerufenen lokalen Polarisierung der Polymerkette. Diese Polaronen können sich frei entlang der Polymerkette bewegen und ermöglichen einen Ladungstransport. Die Oxidation oder Reduktion von Polymeren zur Erzeugung von Polaronen wird als Dotierung bezeichnet, wobei es sich im Gegensatz zur Dotierung von Halbleitern hier um eine chemische Reaktion handelt. Mit dem Modell der Polaronen wird im Allgemeinen die elektrische Leitfähigkeit von Polyaromaten erklärt. Einen genaueren Einblick in die Thematik der Leitfähigkeit von konjugierten Polymeren und Polyaromaten gibt die Veröffentlichung von Rehahn [115]. Die Dotierung von Polyanilin resultiert in einem sprunghaften Anstieg der Leitfähigkeit von $10^{-10} \text{ S cm}^{-1}$ (Isolator) auf 10^3 S cm^{-1} in Bereiche der metallischen Leitfähigkeit [116].

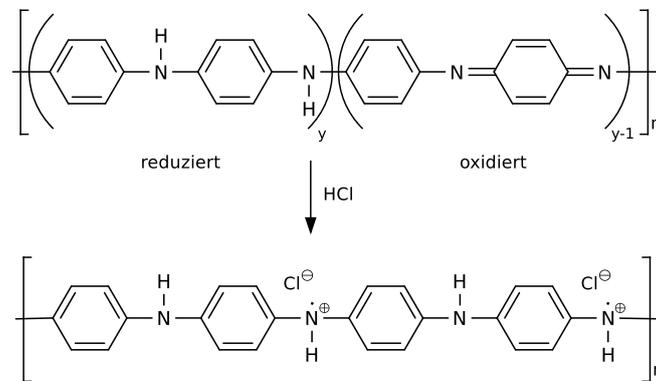


Abbildung 14.: Grundform des Polyanilins aus reduzierten und oxidierten Wiederholungseinheiten (oben). Für die halboxidierte Emeraldinbase ($y=0,5$) ergibt sich durch Protonierung der Imin-Stickstoffatome mit HCl die Emeraldinsalz-Form (unten).

Polyanilin bietet neben der elektrischen Leitfähigkeit und dem einfachen Mechanismus der Protonierung und Deprotonierung zur Steigerung der Leitfähigkeit noch weitere Vorteile. Die Polymerketten sind in stark sauren und basischen Medien sehr stabil und können auch nach einer Deprotonierung durch eine starke Base wieder in die leitfähige Emeraldinsalz-Form überführt werden [117]. Auch gegenüber starken Oxidationsmitteln wie H_2O_2 besitzt es eine gute Beständigkeit [118]. Abgesehen von der chemischen Stabilität zeigt Polyanilin auch eine hohe thermische Stabilität [119, 120] und macht den Einsatz in Niedertemperatur-Brennstoffzellen möglich. Eine Besonderheit des Polyanilins ist dessen Protonenleitfähigkeit, die gleichzeitig zur elektrischen Leitfähigkeit des Emeraldinsalzes auftritt. Verantwortlich dafür sind die nicht-kovalent gebundenen Protonen der Imin-Gruppen [121]. Polyanilin-Filme haben bei hoher Feuchtigkeit oder Eintauchen in einen wässrigen Elektrolyten eine vielfach höhere elektrische Leitfähigkeit im Vergleich zum trockenen Zustand [122, 123]. Es wird angenommen, dass eine

höhere Protonenleitung schlecht leitender Bereiche die elektrische Leitung zwischen gut leitenden Bereichen bei höherer Feuchte kompensiert [121]. Aufgrund der protonen-/elektronenleitenden Eigenschaft und der Degradationsstabilität wird Polyanilin vielfach als möglicher Ersatz für Nafion in der Elektrodenschicht oder als Trägermaterial in Brennstoffzellenanwendungen angesehen [72].

Polyanilin lässt sich elektrochemisch oder chemisch über die oxidative Polymerisation von Anilin in stark saurer Umgebung herstellen [124]. Die chemische Polymerisation mit Hilfe von Ammoniumperoxodisulfat ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$) als Oxidationsmittel in wässriger HCl-Lösung liefert Emeraldinsalz mit einer Leitfähigkeit von ca. 5 S cm^{-1} [125]. Polyanilin tritt in unterschiedlichen Formen auf und die Morphologie wird über die Synthese gesteuert. Beispielsweise wurden Hohlkugeln über Emulsionen [126], Polyanilinfasern mittels Grenzflächenpolymerisation [127, 128] oder schnelles Mischen der Komponenten [129] erzeugt. Daneben konnten unterschiedlichste Strukturen und Mikro- und Nanofasern über Template [130] erzeugt werden. Darüber hinaus kann die Morphologie auch über die Art der verwendeten Säure [131] oder die Reaktionstemperatur [132, 133] gesteuert werden. Die Verwendung relativ preiswerter Chemikalien und die hohen Ausbeuten der Polymerisation machen Polyanilin zu einer preisgünstigen Alternative zu Kohlenstoffträgern oder Nafion[®]. Dennoch wirkt sich die im Vergleich zu Rußen und Nafion[®] niedrigere Elektronen- und Protonenleitfähigkeit bisher negativ auf eine breite Anwendung aus.

ELEKTRODENPRÄPARATION

Die Membran-Elektroden-Einheit bildet das Herzstück einer Brennstoffzelle. In den Elektrodenschichten der MEA finden alle elektrochemischen Reaktionen und Transportprozesse statt. Daher sollten die anfänglich beschriebenen Elektrodeneigenschaften – Elektronen- und Protonenleitfähigkeit, Diffusion der Edukte und Wasserabtransport – gut ausbalanciert sein, um eine hohe Platinausnutzung und Leistung zu garantieren. Die Elektrodenstruktur und die Verteilung der Bausteine werden maßgeblich durch die Elektrodenpräparation bestimmt. Die meisten Präparationstechniken schließen das Mischen der Elektrodenkomponenten – Katalysator, Ionomer, gegebenenfalls ein Bindemittel und Lösemittel – und den direkten Auftrag einer dünnen Elektrodenschicht auf die Gasdiffusionslage oder die Membran ein. Eine tabellarische Übersicht verschiedener Beschichtungsmethoden gibt die Veröffentlichung von Wee et al. [134]. Am etabliertesten sind die von Wilson und Gottesfeld [135] entwickelten Dünnschichtelektroden, die entweder als Suspension direkt auf die Membran gesprüht und getrocknet oder zuerst auf eine PTFE-Folie aufgerakelt und nach der Trocknung und Verdichtung auf die Membran transferiert und heißverpresst werden. Die Transfermethode wird häufig auch als “Decal“-Verfahren bezeichnet. Der Vorteil liegt in der industriellen Anwendung des Verfahrens mit der Möglichkeit hohe Stückzahlen zu produzieren. Daneben findet sich noch das am Deutschen Zentrum für Luft- und Raumfahrt (DLR) entwickelte Trockensprühverfahren, bei dem der Katalysator, das Ionomer-Pulver, PTFE und andere Zusätze in einer Schneidmühle trocken vermischt und anschließend vernebelt und mit Hilfe von Stickstoff durch eine Schlitzdüse auf die Membran gesprüht werden. Allen Verfahren ist gemein, dass sich die Verteilung der Komponenten nur durch die Homogenisierung vor dem Sprühen, aber nur schwer während des Sprühvorgangs beeinflussen lassen. Trotz einiger Optimierungen werden so innerhalb der Elektrode nur 22 - 45% des eingesetzten Platins genutzt [136, 137]. Darum wird mit neuartigen Verfahren versucht, eine gezielte Elektrodenstrukturierung und Verteilung der einzelnen Komponenten in der Elektrode zu realisieren, um die Dreiphasengrenzfläche zu erhöhen und für eine bessere Platinausnutzung zu sorgen. Dafür bietet sich das

sog. Layer-by-Layer-Verfahren (LBL - englisch für Schicht für Schicht) an, das im Folgenden näher erläutert wird.

LAYER-BY-LAYER-VERFAHREN

Das Layer-by-Layer-Verfahren ist eine Beschichtungsmethode, mit der mehrlagige Schichten aus organischen Molekülen, Polyelektrolyten, Partikeln oder Biomaterialien erzeugt werden können. Die Methode beruht auf der Tatsache, dass gegensätzlich geladene Molekülketten oder Partikel in Folge der Ladungskompensation Schicht für Schicht auf einem Substrat adsorbieren. Erstmals wurde dieses Konzept 1966 von Iler vorgestellt, der bei DuPont mehrlagige Schichten aus positiv geladenen Aluminiumoxidfasern und negativ geladenem kolloidalem Siliziumoxid auf Glas herstellte [138]. Größere Bekanntheit hat das Verfahren allerdings erst durch die Arbeiten von Decher Anfang der 1990er Jahre erreicht [139, 140]. Heute werden LBL-Schichten unter anderem in der Wirkstofffreisetzung, als Schutzschichten gegen chemische Kampfmittel, für optische Beschichtungen, als Korrosionsschutz- und Antifoulingsschichten und in Energieanwendungen eingesetzt [141]. Die Ausbildung mehrlagiger Schichten geschieht dabei über elektrostatische Wechselwirkungen und Ladungskompensation, durch Wasserstoffbrückenbindungen, Ladungsübertritt oder auch chemisch und elektrochemisch [142]. Die Schichtbildung im Falle der elektrostatischen Wechselwirkung geschieht durch das Eintauchen eines Substrats, meist Glas, in eine Polyelektrolytlösung und Adsorption des Polyelektrolyts. Ein anschließender Spülschritt durch Eintauchen in eine neutrale Lösung entfernt überschüssiges Material. Danach wird das Substrat in eine zweite Lösung getaucht, die einen Polyelektrolyt entgegengesetzter Ladung enthält, gefolgt von einem weiteren Spülschritt. Wird diese Prozedur mehrmals wiederholt, bildet sich aufgrund der Ladungskompensation auf dem Substrat ein mehrlagiger Polyelektrolytfilm. Mit diesem einfachen Verfahren lassen sich theoretisch vielfältige Substrate mit nahezu beliebiger Größe und Form beschichten. Nachteilig ist jedoch der enorme Zeitbedarf bedingt durch die Adsorptionsdauer und die Diskontinuität der Eintauchschritte, die für industrielle Zwecke nicht gewünscht ist. Einfacher gestaltet sich das Aufsprühen der Polyelektrolyte auf das Substrat. 2000 stellten Schlenoff et al. [143] erstmals mehrlagige Polyelektrolytschichten aus Polystyrolsulfonat als Anion und Polydiallyldimethylammonium als Polykation durch Sprühen her. Neben einer deutlichen Zeitersparnis erlaubt ein Sprühprozess ein kontinuierliches Vorgehen und die Möglichkeit auch große Flächen zu beschichten. Ein Vergleich von Tauch- und Sprühbeschichtung für LBL-Schichten von Polystyrolsulfonat und Polyallylaminhydrochlorid lieferte Filme mit vergleichbarer Qualität bezüglich Schichtdicke und Rauigkeit [144]. Die Präparation von 20 Doppelschichten kann in weniger als vier Minuten im Vergleich zu 250 Minuten oder mehr bei der Tauchbeschichtung geschehen. Die enorme Zeitersparnis des Sprühprozesses

beruht auch darauf, dass die Autoren die zusätzlichen Spülschritte ausließen, da durch die ablaufende Polyelektrolytlösung senkrecht zur Sprühhichtung bereits überschüssiges Material weggespült wird.

Im Bereich der Brennstoffzellenforschung ergibt sich mit dem LBL-Verfahren ein interessantes Einsatzgebiet. Es kann dazu genutzt werden, sehr dünne protonenleitfähige Membranen herzustellen [145, 146] oder den Methanolcrossover einer Nafion[®]-Membran im DMFC-Betrieb zu verringern [147]. Eine ausführliche Zusammenfassung dieser Thematik bietet die Veröffentlichung von Xiang et al. [148]. Darüber hinaus ist auch die Elektrodenherstellung über die LBL-Technik möglich, welche ein relativ neues Feld beschreibt. Erste Erfolge erzielte Michel in der Gruppe um Kotov und Thompson [149, 150]. Sie stellten mit Hilfe von Eintauch-LBL freistehende Filme von bis zu 400 Doppelschichten aus Pt/SWCNT-Nafion[®] und Pt/Kohlenstoffnanofasern-Nafion[®] als Polyanionen und Polyethylenimin als Polykation her. Als Anodenschicht erreichten sie maximale Leistungen von 195 mW cm^{-2} bzw. 227 mW cm^{-2} und Platinausnutzungen von 408 mW mg^{-1} bzw. 580 mW mg^{-1} . LBL-Schichten aus nur 100 Doppelschichten Pt/Kohlenstoffnanofasern-Nafion und Polyethylenimin erreichten Platinausnutzungen von 3198 mW mg^{-1} und die Verwendung von Polyanilin als Polykation anstelle von Polyethylenimin mit 400 Doppelschichten lieferte Platinausnutzungen von 2450 mW mg^{-1} . Die Autoren erklärten die gute Platinzugänglichkeit innerhalb der Elektrode damit, dass über die LBL-Technik Elektroden hoher Homogenität und mit einer feinen Verteilung der Elektrodenbausteine realisiert werden können. Es ist jedoch anzuführen, dass sich die beschriebenen Leistungswerte mit der LBL-Schicht auf die Anode beziehen. Der Einsatz als Kathodenschicht, welche in der Brennstoffzelle wesentlich kritischer ist, kann mitunter andere Ergebnisse liefern. Obwohl sich mit der LBL-Tauchbeschichtung sehr homogene Filme herstellen lassen, ist dies nur eine Methode für die Evaluation von Konzepten im Labormaßstab, da sich der enorme zeitliche Aufwand industriell kaum rechnet. Daher wurde in unserer Gruppe eine LBL-Elektrode mittels Aufsprühen der Polyelektrolytlösungen hergestellt [151]. Die 20 Doppelschichten mit Pt/Polyanilin als Polykation und Nafion[®] als Polyanion ließen sich homogen als Elektrodenschicht anordnen und erzielten eine Platinausnutzung von $437,5 \text{ mW mg}^{-1}$ auf der Anode. Der Sprühvorgang pro Schicht dauerte nur 3 s und durch die geringere Anzahl von notwendigen Schichten und durch Auslassen der Spülschritte konnte ein erheblicher Zeitvorteil bei gleicher Schichtqualität erreicht werden. Dies zeigt, dass Polyanilin auch als kostengünstiger Katalysatorträger fungieren kann.

Teil II

EXPERIMENTELLES

SYNTHESE VON KATALYSATOREN UND TRÄGERMATERIALIEN

Die Abscheidung von Platinnanopartikeln auf unterschiedlichen Trägermaterialien kann auf vielfältige Weise entweder nasschemisch, durch Imprägnierung mit einem Platinpräkursor, aber auch elektrochemisch erfolgen. Hauptkriterien sind dabei eine homogene Platinverteilung, die resultierende Platinpartikelgröße in einem bestimmten Bereich und die Stabilität des Trägers während der Herstellung. In dieser Arbeit erfolgte die Abscheidung hauptsächlich nasschemisch mit der Polyol-Methode oder über Reduktion mit Natriumborhydrid.

7.1 POLYOL-PROZESS

In dieser Arbeit wurden kommerziell erhältliche Zinnoxid und Antimon-dotierte Zinnoxid Nanopulver des Herstellers Sigma-Aldrich als Trägermaterialien eingesetzt. Die Funktionalisierung mit Platinnanopartikel fand in einem Polyol-Prozess mit 0,1 M Natriumhydroxid-Ethylenglykol-Lösung statt. Als Platinbeladungen der Träger wurden 20 und 40 Gew.-% gewählt.

In der Synthese wurden 240 mg des entsprechenden Trägermaterials und je nach Beladung 150 mg (entspricht 20 Gew.-% Platin) oder 406 mg Hexachloroplatinsäure $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (40 Gew.-% Platinbeladung) in 100 ml NaOH-Ethylenglykol-Lösung in einem Rundkolben dispergiert. Die Platinpräkursoren von Sigma-Aldrich oder Merck hatten einen durchschnittlichen Platingehalt von 39%. Eine homogene Dispersion in Ethylenglykol wurde mit Hilfe eines Ultraschallprozessors (Bioblock Scientific, 750W) erreicht. Nach dem Dispersionsvorgang wurde das Gemisch für 30 Minuten gerührt und der pH-Wert mit einer pH-Elektrode bestimmt. Durch die Erwärmung der Dispersion auf 160 °C für 3 Stunden mit Rückflusskühlung wurde die Platinabscheidung auf den Trägerpartikeln erzielt. Nach Abschluss der Synthese wurde erneut der pH-Wert bei Raumtemperatur bestimmt. Die Synthese in stark alkalischer Lösung führt teilweise zu einer unvollständigen Platinabscheidung auf dem Träger. In saurer Umgebung ändert sich die Oberflächenladung des Trägers und die restlichen Platinkolloide scheiden

sich aus der Lösung ab. Die Platinpartikelgröße bleibt davon unbeeinflusst [152]. Der pH-Wert der Reaktionslösung wurde daher mit konzentrierter Schwefelsäure H_2SO_4 auf einen Wert von ungefähr 2 eingestellt und das Gemisch über Nacht gerührt. Danach wurde der Katalysator durch eine Filtermembran (AnodiscTM, Porengröße $0,02 \mu\text{m Al}_2\text{O}_3$, Whatmann Ltd.) bei einem Unterdruck von 100 mbar mit Hilfe einer Wasserstrahlpumpe von der flüssigen Phase abgetrennt. Der Filterkuchen wurde nach vollständiger Abtrennung der Ethylenglykolrückstände mit entionisiertem Wasser gespült und bei $80 \text{ }^\circ\text{C}$ getrocknet.

Dieses Syntheseverfahren wurde für alle Katalysatoren gleich durchgeführt. Zu Vergleichszwecken wurde ein Katalysator mit 20 Gew.-% Platin auf Vulcan XC-72 Ruß (Cabot Inc.) in gleicher Weise hergestellt. Der Rußträger wurde zuvor in konzentrierter Schwefel- und Salpetersäure funktionalisiert (siehe Kohlenstoffnanoröhren). Die Katalysatoren werden im Folgenden als 20Pt/ATO oder 20Pt/SnO₂ für 20 Gew.-% Platin auf ATO oder SnO₂ bezeichnet. Für Katalysatoren mit 40 Gew.-% Platinbeladung erfolgt die Bezeichnung analog mit 40Pt/ATO und 40Pt/SnO₂. Der hergestellte Vergleichs-Katalysator auf Vulcan XC-72 wird als 20Pt/C und der kommerzielle Referenzkatalysator von Alfa Aesar – 20% Platin auf Ruß (HiSPECTM 3000) – als 20Pt/C (AA) abgekürzt.

7.2 NATRIUMBORHYDRID-SYNTHESE

Die Abscheidung von Platinnanopartikeln auf Indiumzinnoxid in einem Polyol-Prozess ist nicht möglich, da Ethylenglykol während der Synthese teilweise zu Oxalsäure oxidiert wird. Diese löst das im Trägermaterial vorhandene Indiumoxid auf [153] und wird bei höheren Temperaturen, wie sie bei der Synthese vorliegen, weiter beschleunigt [154]. Die Platinabscheidung auf Indiumzinnoxid erfolgte deshalb mit Natriumborhydrid (NaBH_4) als Reduktionsmittel. Natriumborhydrid zersetzt sich in wässriger Lösung unter Bildung von Wasserstoff, der das vorhandene Platin(IV)chlorid (PtCl_4) reduziert und zur Bildung von Platinnanopartikeln führt [155].

Dazu wurden 120 mg ITO-Nanopartikel (Sigma-Aldrich) und 52 mg PtCl_4 in 20 ml MilliQ mittels eines Ultraschallprozessors (Amplitude 21 % für 5 min) dispergiert, bis sich eine homogene gelbliche Dispersion einstellte. In einem zweiten Ansatz wurden 52 mg NaBH_4 in 10 ml MilliQ gelöst. Die NaBH_4 -Lösung wurde schnell zur ITO- PtCl_4 -Lösung gegeben. Während der Zugabe wurde die Lösung für 1 min durchgehend mit Ultraschall dispergiert. Dadurch soll die Agglomeration der Platinnanopartikel während der Reduktion verhindert werden. Die Dispersion färbte sich sofort schwarz, was die erfolgreiche Reduktion von Pt^{4+} zu Pt^0 bedeutet, die demnach schon nach wenigen Sekunden abgeschlossen war. Danach wurde die Dispersion noch 5 min gerührt und anschließend mit einer $0,02 \mu\text{m}$ AnodiscTM-Membran filtriert und ausreichend mit entionisiertem Was-

ser gespült. Das verbliebene Katalysatorpulver wurde auf dem Filter bei 80 °C getrocknet und trocken gelagert.

7.3 FUNKTIONALISIERTE KOHLENSTOFFNANORÖHREN

Es wurden mehrwandige Kohlenstoffnanoröhren von Sigma-Aldrich verwendet. Die MWCNTs besitzen einen Außendurchmesser von 5 - 9 nm und eine durchschnittliche Faserlänge von 5 μm . Die Behandlung mit konzentrierten Säuren führt zur Beseitigung von verbliebenen Verunreinigungen durch die Herstellung zur Ausbildung negativ geladener Carboxyl-, Carbonyl- und Hydroxylgruppen auf der Oberfläche [156]. Die Dispergierbarkeit in wässrigen Lösungen wird durch die Funktionalisierung erhöht [157]. Diese Behandlung wird bei Kohlenstoffträgern auch für die bessere Abscheidung von Platin durchgeführt [105]. Dazu wurden die entsprechende Menge an MWCNTs in gleichen Teilen konzentrierter Schwefelsäure und konzentrierter Salpetersäure dispergiert und für eine Stunde bei 60 °C unter Rückflusskühlung gerührt. Nach der vorsichtigen Verdünnung mit entionisiertem Wasser wurde die Suspension mit Hilfe eines Polycarbonat-Membranfilters (Porengröße 0,45 μm) filtriert und so lange mit entionisiertem Wasser gespült, bis die Waschlösung einen neutralen pH-Wert aufwies. Die MWCNTs wurden anschließend im feuchten Zustand weiterverarbeitet und unter anderem für die Platinabscheidung in Ethylenglykol dispergiert. Für den Kohlenstoffträger Vulcan XC-72 erfolgte ebenfalls eine Funktionalisierung mit Oberflächengruppen gemäß der oben beschriebenen Prozedur.

7.4 POLYANILIN

Die Herstellung von Polyanilinfasern erfolgte mittels der chemisch oxidativen Polymerisation von Anilin in saurer Umgebung. Dazu wurden 3 ml Anilin in 100 ml 1 M Salzsäurelösung (HCl) gelöst, was zu einer sofortigen Salzbildung zu Anilinhydrochlorid führt. In einem zweiten Ansatz wurden 1,8 g Ammoniumperoxodisulfat (APS) ebenfalls in 100 ml 1 M Salzsäurelösung aufgelöst. Die APS-Lösung wurde anschließend schnell in die Anilinlösung gegeben und für 30 s stark mit einem Magnetrührer vermischt. Die Polymerisation erfolgte für eine Dauer von 2 Stunden ungerührt bei Raumtemperatur. Bereits nach 2 min setzte eine deutliche Blaufärbung der Reaktionslösung ein, welche mit der Polyanilinbildung einhergeht. Es kann davon ausgegangen werden, dass die vollständige Polymerisation bereits nach wenigen Minuten abgeschlossen ist. Die kurze Reaktionsdauer und die ruhende Reaktionslösung führen laut Li et al. [158, 159] vornehmlich zur Faserbildung. Im Anschluss an die Polymerisation wurde die Reaktionslösung mit Hilfe einer Polycarbonat-Membran (Porengröße 0,4 μm) fil-

triert und mit reichlich entionisiertem Wasser gespült, bis die Waschlösung einen neutralen pH-Wert aufwies. Der PANI-Filterkuchen wurde feucht gelagert.

7.5 ATO-UMHÜLLTE POLYANILIN-HOHLKUGELN

Polyanilin-Hohlkugeln mit einer Hülle aus ATO-Nanopartikeln wurden über eine sog. Pickering-Emulsion gewonnen. Dabei wird ein kleines Volumen einer Ölphase in einer wässrigen Lösung dispergiert. Die Öltröpfchen werden dabei durch Nanopartikel an der Öl-Wasser-Grenzfläche stabilisiert und bleiben emulgiert. Pickering-Emulsionen werden detaillierter in Abschnitt 15.1 beschrieben.

Zunächst wurden 250 mg ATO-Nanopartikel in 50 ml MilliQ-Wasser mittels Ultraschall dispergiert. Dies entspricht einem Feststoffgehalt von 0,5 Gew.-%. Im Anschluss wurde der pH-Wert der Dispersion mit 2 M HCl-Lösung angepasst. Die saure Umgebung war auch für die nachfolgende Polymerisation von Anilin notwendig. Die Dispersion wurde anschließend für 5 min mit einem Rotor-Stator-Mischer (Ultra-Turrax IKA T25) bei einer Drehzahl von 15000 U min^{-1} weiter homogenisiert, bevor die Ölphase aus 0,2 ml Anilin und in 1 ml Toluol langsam unter weiterem Rühren zugetropft wurde. Die Ölphase wurde für weitere 30 min und bei gleicher Drehzahl mit dem Rotor-Stator-Mischer in der wässrigen Phase emulgiert. Dabei bildete sich eine Pickering-Emulsion, die nach Ablauf der Zeit auf eine Magnetrührplatte gestellt wurde und mit einem Magnetrührstäbchen weiter gerührt wurde. Hierbei wurde die Polyanilinbildung durch Zugabe von 115 mg Ammoniumperoxodisulfat in die Emulsion initiiert. Bereits nach 10 min setzte eine deutliche Braunfärbung der Emulsion durch die beginnende Polyanilinbildung ein. Die Reaktion wurde dabei weiter bei Raumtemperatur gerührt. Nach Ablauf von 2 Stunden wurde die feste Phase von der flüssigen Phase mit Hilfe einer PTFE-Membran (Porengröße $0,45 \mu\text{m}$) bei Unterdruck getrennt und der Filterkuchen mehrfach mit entionisiertem Wasser und Ethanol gespült. Das Pulver wurde bei 80°C über Nacht getrocknet.

KATALYSATORCHARAKTERISIERUNG

8.1 RÖNTGENPULVERDIFFRAKTOMETRIE

Mit Hilfe der Röntgenpulverdiffraktometrie wurden die mittleren Kristallitgrößen der Katalysatornanopartikel und der Trägerpartikel bestimmt. Die Kristallitgröße entspricht dabei in etwa der Partikelgröße, welche um den amorphen Anteil der Randschicht der Nanopartikel reduziert ist.

Die Messungen wurden an einem STOE Stadi P Röntgendiffraktometer (STOE & Cie GmbH, Darmstadt) in Transmissions-Geometrie (Debye-Scherrer-Geometrie) durchgeführt. Als Quelle wurde eine Molybdän-Röntgenröhre mit einer Wellenlänge von $\lambda(K_{\alpha})=0,709265 \text{ \AA}$ verwendet. Die Röntgenstrahlung wurde dabei mit einem Germanium-Monochromator monochromatisiert. Das Diffraktometer war mit einem linearen, ortsempfindlichen Detektor ausgestattet. Die Pulverproben wurden vor der Messung in einem Achat-Mörser homogenisiert und in einem Winkelbereich 2θ von 5° bis 60° gemessen. Mit einer Schrittweite von $0,2^{\circ}$ und einer Messdauer von 50 s pro Messpunkt ergab sich eine Gesamtmessdauer von 4,5 Stunden pro Probe.

Die Verfeinerung der Diffraktogramme erfolgte mit der Rietveld-Methode mit dem Software-Paket FullProf [160]. Aus der gewonnenen Halbwertsbreite (engl. full-width at half maximum – FWHM) der Reflexe konnte die durchschnittliche Partikelgröße berechnet werden. Der Fehler der Partikelgrößenbestimmung wurde aus der Standardabweichung der Halbwertsbreite berechnet.

8.2 TRANSMISSIONSELEKTRONENMIKROSKOPIE

Die Dispersion der Platinnanopartikel auf den unterschiedlichen Trägermaterialien wurde zusätzlich mit Transmissionselektronenmikroskopie untersucht. Die Experimente wurden an einem Philips CM20 mit LaB_6 -Kathode und einer Beschleunigungsspannung von 200 kV durchgeführt. Im Vorfeld der Untersuchungen wurden dafür kleine Mengen an Katalysatorproben in Methanol dispergiert

und einige Tropfen der Dispersion auf ein TEM-Kupfernetzchen mit Kohlenstofffilm transferiert und getrocknet.

8.3 RASTERELEKTRONENMIKROSKOPIE

Die rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen wurden an einem FEI Quanta 200F und an einem JEOL JSM 7600F durchgeführt. Beide Rasterelektronenmikroskope arbeiten mit einer Feldemissionskanone und wurden bei Hochspannungen zwischen 5 und 20 kV betrieben. Die pulverförmigen Proben wurden vor der Untersuchung in Methanol dispergiert und auf einen Kohlenstofffilm aufgetropft.

8.4 OPTISCHE EMISSIONSSPEKTROSKOPIE (ICP-OES)

Die Platinbeladung der Katalysatoren wurde mit der optischen Emissionsspektroskopie bestimmt. Die ICP-OES-Messungen wurden an einem Perkin Elmer Optima 3000 Spektrometer durchgeführt. Dabei wurde eine abgewogene Menge an Katalysatorpulver in einem Maßkolben mit siedendem Königswasser aufgelöst und anschließend mit MilliQ-Wasser auf ein bekanntes Volumen verdünnt. Die Platinkonzentration in der Lösung konnte mit Hilfe einer Kalibrierkurve bestimmt werden, die zuvor aus der Messung von drei Lösungen mit bekannter Platinkonzentration erstellt wurde. Durch eine Blindwertmessung des Königswassers konnte eine Platinverunreinigung der verwendeten Säuren ausgeschlossen werden. Mit Hilfe der Einwaage und der bestimmten Platinkonzentration konnte auf die Platinbeladung des Trägermaterials zurückgerechnet werden.

8.5 BRUNAUER-EMMETT-TELLER-METHODE (BET) ZUR OBERFLÄCHENBESTIMMUNG

Die Oberfläche der Katalysatorträger wurde durch Messung der Stickstoff-Adsorptions- und Desorptionsisotherme bei 77 K mit einem Autosorb-3B (Quantachrome, USA) Messgerät bestimmt. Die Proben wurden vor der Messung für 20 Stunden bei 150 °C unter Vakuum konditioniert. Die spezifische Probenoberfläche wurde anhand des linearen Abschnitts der Adsorptionsisotherme mit der Brunauer-Emmett-Teller-Methode ermittelt [161].

8.6 ZETA-POTENTIAL-MESSUNG

Die Oberflächenladung der Elektrodenmaterialien während der Elektrodenpräparation mittels des Layer-by-Layer-Verfahrens ist von besonderer Bedeutung, da das Verfahren auf der Adsorption von gegensätzlich geladenen Partikeln/Polyelektrolyten beruht. Die Oberflächenladung kann mit Hilfe des Zeta-Potentials der Katalysatordispersion angegeben werden. Die Aussagekraft des Wertes ist aber nur gegeben, wenn für die anschließende Elektrodenpräparation eine Tinte mit gleichem Feststoffgehalt, gleichem pH-Wert und gleichem Dispergiermittel wie bei der Zeta-Potentialmessung verwendet wird. Deshalb wurde das Zeta-Potential mit der entsprechenden Tintenzusammensetzung der anionischen und kationischen Tintendispersion mit einem Malvern Zetasizer Nano ZS gemessen.

8.7 ELEKTROCHEMISCHE CHARAKTERISIERUNG

Die Bestimmung elektrochemischer Kennwerte der Katalysatoren erfolgte mit einem GAMRY Reference 600TM-Potentiostaten (GAMRY Instruments, USA) in Dreielektrodenanordnung. Als Referenzelektrode diente eine Reversible Wasserstoffelektrode (engl. reversible hydrogen electrode – RHE) HydroFlex[®] von Gaskatel, die Gegenelektrode bestand aus einem Platinblech und als Arbeitselektrode diente eine Elektrode aus Glaskohlenstoff mit einer Fläche von 0,4015 cm² (d=7,15 mm), auf der der Katalysator aufgebracht war. Die Glaskohlenstoffelektrode wurde im Vorfeld mit Diamantpolierscheiben abnehmender Korngröße bis zu 1 μm vorpoliert und zum Schluss mit einem Polierpad und Diamantsuspension einer Korngröße von 0,25 μm poliert. Der letzte Polierschritt wurde zwischen den einzelnen Messungen wiederholt.

Im Vorfeld jeder elektrochemischen Messung wurde eine Dispersion aus 7,5 mg Katalysatorpulver, 43 μl 5%iger Nafion[®]-Lösung (D520, DuPont) und einem bestimmten Volumen an ultra-reinem MilliQ-Wasser hergestellt. Die Verdünnung wurde so variiert, dass sich für ein Tropfenvolumen von 30 μl eine Platinbeladung von 50 μg cm⁻² ergab. Die Katalysatordispersion wurde mit einem Ultraschallprozessor homogenisiert, mit einer Mikropipette auf die Elektrode aufgebracht und der Katalysatorfilm bei 80 °C im Trockenofen getrocknet.

Für die elektrochemischen Messungen wurde eine Glaszelle (Princeton Applied Research, USA) mit 100 ml Volumen verwendet, die mit 0,1 molarer Perchlorsäure befüllt wurde. Die Elektrolytlösung wurde aus hochreiner Perchlorsäure und ultra-reinem MilliQ-Wasser hergestellt. In Abbildung 15 ist die Versuchsanordnung der elektrochemischen Zelle zu sehen. Die einzelnen Komponenten – Gaseinlass (1), Elektrodenhalter mit Arbeitselektrode (2), Gegenelektrode aus Platinblech (3), Referenzelektrode (4) – sind mit einer Halterung fixiert, damit sich in der Glaszelle ein möglichst geringer Abstand zwischen den drei Elektroden ergibt.



Abbildung 15.: Verwendeter Aufbau für Zyklovoltammetriemessungen und RDE Messungen. (1) Gaseinlass, (2) Arbeitselektrode mit Rotator, (3) Platin-Gegen-elektrode, (4) Referenzelektrode.

Zyklische Voltammetrie

Mit Hilfe der zyklischen Voltammetrie wurde die elektrochemisch aktive Katalysatoroberfläche bestimmt. Der Elektrolyt wurde vor jeder Messung für 30 Minuten mit Stickstoff gespült und auch während der Messung wurde ein geringer Stickstofffluss durch den Elektrolyten beibehalten. Damit die Katalysatoroberfläche frei von Adsorbaten ist, wurde vor der eigentlichen Messung die Arbeitselektrode 30-mal zwischen 0,05 - 1,2 V mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV s^{-1} zyklisiert. Es schloss sich eine Messung mit 10 Zyklen zwischen 0,05 - 1,2 V mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 50 mV s^{-1} an. Der widerstandskorrigierte 10. Zyklus wurde für die Bestimmung der aktiven Katalysatoroberfläche verwendet. Der Ohmsche Widerstand der Elektrolytlösung, genauer der Widerstand zwischen der Arbeits- und der Referenzelektrode, wurde mit dem Potentiostaten mittels Impedanz bestimmt.

Eine genaue Bestimmung der aktiven Katalysatoroberfläche ist vielen Messinflüssen unterworfen und dadurch stark fehleranfällig. Die aktive Oberfläche wurde deshalb für unterschiedliche Platinbeladungen der Elektrode bestimmt. Die Auftragung der Rauigkeitsfaktoren (Verhältnis aus realer Katalysatorober-

fläche und geometrischer Elektrodenfläche) über die Platinbeladung ergab die gemittelte ECSA. Die Zyklovoltammogramme wurden mit der mitgelieferten Software GAMRY Framework ausgewertet.

Statische Alterung in der Halbzelle

Die Stabilität der Katalysatorträgermaterialien gegenüber Degradation wurde anhand einer beschleunigten Alterung überprüft. Der Verlust an Trägermaterial bedingt einen Verlust an Platinnanopartikeln und somit auch eine Abnahme der ECSA. Die Trägerdegradation lässt sich somit über die Änderung der ECSA verfolgen.

Ein Alterungsprotokoll für die Untersuchung der Trägerdegradation folgte einer von Ettingshausen et al. [68] beschriebenen Vorgehensweise. Dabei wird der Katalysator hohen Potentialen ausgesetzt, was vor allem zu einer Beanspruchung des Trägermaterials führt. Dazu wurde der zu untersuchende Katalysator mit einer Platinbeladung von etwa $50 \mu\text{g cm}^{-2}$ auf eine Glaskohlenstoffarbeitslektrode (Durchmesser 7,15 mm) aufgebracht. Die Alterungsmessung erfolgte wiederum mittels Zyklovoltammetrie in einer Dreielektrodenanordnung unter Bestimmung der ECSA am Anfang (30 Konditionierungszyklen zwischen 0,05 - 1,2 V mit 100 mV s^{-1} und 10 Messzyklen in den gleichen Potentialgrenzen mit 50 mV s^{-1}). Als Elektrolyt wurde stickstoffgespülter 0,1 M HClO_4 -Elektrolyt verwendet. Der Stickstoff wurde auch während der gesamten Alterungsmessung in geringem Fluss durch den Elektrolyten geleitet. Im Anschluss an die ECSA-Messung wurde, wie schematisch in Abbildung 16 gezeigt, an die Arbeitselektrode für 6 Stunden ein Potential von 1,25 V und anschließend für 2 Stunden 1,4 V angelegt. Danach schloss sich eine erneute ECSA-Messung an. Teilweise wurde der Elektrolyt mit einem Magnetrührer langsam gerührt, um eine Konvektion des Elektrolyten sicherzustellen. Für den Vergleich der ECSA vor und nach der Alterung wurde jeweils der widerstandskorrigierte 10. Potentialdurchlauf der ECSA-Messung ausgewertet.

Dynamische Alterung in der Halbzelle

Für die Untersuchung der Degradationsstabilität des Trägermaterials wurde neben dem Alterungsprotokoll mit hohen Potentialen noch die Alterung mittels alternierender Rechteckpotentiale gewählt. Das Protokoll wurde wiederum mittels der Zyklovoltammetrie in einem Dreielektrodenaufbau durchgeführt. Der Mess-elektrolyt sowie die Katalysatormenge auf der Arbeitselektrode waren identisch zur vorherigen Untersuchung.

KATALYSATORCHARAKTERISIERUNG

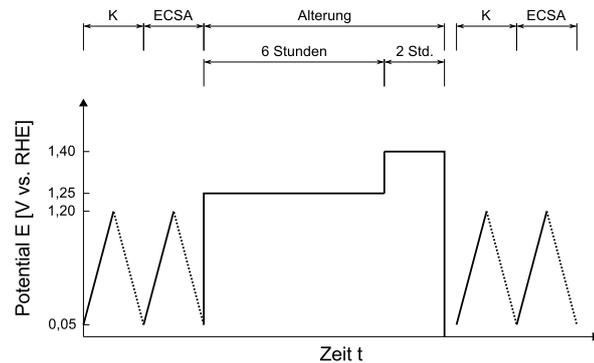


Abbildung 16.: Schematisches Alterungsprotokoll der beschleunigten Alterung mittels hoher Potentiale. Nach einer Konditionierung (K) und ECSA-Messung wurde der Katalysator gealtert und anschließend wiederum die ECSA bestimmt.

Zum Anfang des Alterungsprotokolls wurde das Potential an der Arbeitselektrode zwischen 0,05 und 1,2 V 30-mal mit 100 mV s^{-1} zyklisiert. Der ausgewertete Wasserstoffdesorptionspeak des 30. Durchlaufs wurde als anfängliche aktive Platinoberfläche definiert. Nach der ECSA-Messung wurde die Arbeitselektrode Rechteckpotentialen von 1,2 und 1,4 V ausgesetzt bei einer Haltedauer von 1 s pro Potential. Ein Zyklus entspricht der Verweildauer bei den Potentialen von 1,2 und 1,4 V. Das Belastungsprofil ist schematisch in Abbildung 17 dargestellt. Insgesamt wurden 100 Zyklen gemessen. Es schloss sich dann eine ECSA-Bestimmung mit 10 Potentialdurchläufen zwischen 0,05 und 1,2 V mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV s^{-1} an. Danach wurden wiederum 100 Alterungszyklen gefahren. Komplette Zyklen zwischen den Potentialgrenzen von 0,05 und 1,2 V (100 mV s^{-1}) wurden jeweils nach 100, 200, 300, 400, 500, 1000, 2000, 3000, 4000, 5000, 10000, 15000, 20000, 25000 und 30000 Alterungszyklen aufgenommen. Für die ECSA-Bestimmung wurde die Fläche des Wasserstoffdesorptionspeaks des 10. widerstandskorrigierten Potentialdurchlaufs ausgewertet.

METHODE DER ROTIERENDEN SCHEIBENELEKTRODE

Für die Bestimmung der Sauerstoffreduktionsaktivität eines Katalysators wurde die Methode der rotierenden Scheibenelektrode verwendet. Als Arbeitselektrode diente eine Glaskohlenstoffelektrode mit einer Fläche von $0,0707 \text{ cm}^2$ (Durchmesser 3 mm), auf der der Katalysator mit einer Platinbeladung von $50 \mu\text{g cm}^{-2}$ aufgebracht war. Die Arbeitselektrode war mit einem Rotator verbunden, auf dem die Drehfrequenz der Elektrode genau vorgegeben werden konnte. Es wurden wiederum eine Reversible Wasserstoffelektrode als Referenzelektrode und ein Platinblech als Gegenelektrode verwendet.

8.7 ELEKTROCHEMISCHE CHARAKTERISIERUNG

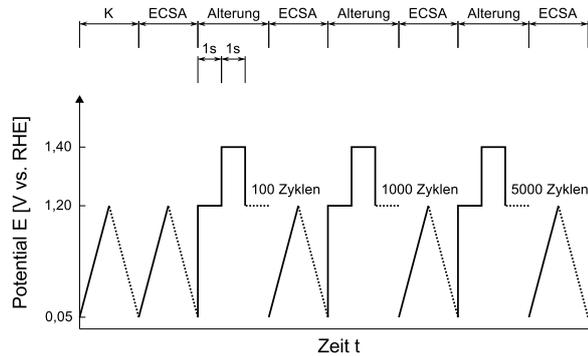


Abbildung 17.: Schematisches Alterungsprotokoll der beschleunigten Alterung mittels rechteckigen Potentialzyklen zwischen 1,2 und 1,4 V mit einer Haltedauer von 1 s je Potential. Nach einer Konditionierung (K) und ECSA-Messung zu Beginn wurde die ECSA alle 100, nach 1000 Alterungszyklen alle 1000 und nach 5000 Alterungszyklen alle 5000 Zyklen gemessen.

Vor der RDE-Messung wurde die aktive Platinoberfläche des Katalysators bestimmt. Die Messung erfolgte analog zur Zyklovoltammetriemessung mit Konditionierung und eigentlicher ECSA-Messung in stickstoffgespültem 0,1 molarem Perchlorsäureelektrolyt. Für die ECSA-Bestimmung wurde der widerstandskorrigierte 10. Zyklus mit 50 mV s^{-1} ausgewertet. Vor der eigentlichen RDE-Messung wurde der Elektrolyt für 30 Minuten mit Sauerstoff gesättigt und während der Messung mit geringem Fluss durch den Elektrolyten geleitet. Die Messung wurde bei Rotationsgeschwindigkeiten von 225, 400, 900, 1225, 1600 und 2500 U min^{-1} (rpm) mittels Linear-Sweep-Voltammetrie aufgenommen. Das Potential wurde dabei jeweils in positiver Richtung zwischen 0,05 - 1,0 V mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 5 mV s^{-1} durchlaufen. Durch die geringe Vorschubgeschwindigkeit sind die faradayschen Ströme vernachlässigbar. Die genaue Auswertung der RDE-Daten befindet sich im Anhang.

PRÄPARATION DER MEMBRAN-ELEKTRODEN-EINHEITEN

Zur Herstellung der Membran-Elektroden-Einheiten wurden Nafion[®]₁₁₇-Membranen von Ion Power Inc. (New Castle, USA) mit einer Dicke von 183 μm verwendet. Die Polymerelektrolytmembranen wurden vor der Beschichtung von möglichen Verunreinigungen befreit und aktiviert, d. h. in die protonenleitfähige H^+ -Form überführt. Im ersten Schritt der Aktivierung wurden die $7 \times 7 \text{ cm}^2$ großen Membran-Stücke für eine Stunde in 50 Vol.-%iger HNO_3 -Lösung gekocht, anschließend mit entionisiertem Wasser gespült und für 30 min in entionisiertem Wasser gekocht. Danach erfolgte die Überführung in die protonenleitende Form durch Kochen in 0,5 M H_2SO_4 -Lösung. Die Säureüberschüsse wurden durch zweimaliges Kochen in MilliQ Wasser für jeweils 30 min beseitigt. Nach der Aktivierung wurden die Membranen vor Licht geschützt in MilliQ Wasser gelagert.

Die Untersuchungen zur Leistung und Degradationsstabilität einer Elektroden-schicht beziehen sich nur auf die Kathodenseite. Die Anode diente als Referenzelektrode und hatte immer die gleiche Zusammensetzung. Die Elektrodenstruktur der Kathode und deren Komponenten wurden variiert. Die Verwendung einer Referenzelektrode auf der Anodenseite und die verschiedenen Materialkombinationen auf der Kathodenseite ermöglichen einen Vergleich der Leistungsdaten.

9.1 ANODEN

Die Anoden aller MEAs wurden immer in der gleichen Weise und mit gleicher Zusammensetzung präpariert. Als Katalysator wurde 20 Gew.-% Pt auf aktiviertem Kohlenstoff der Produktbezeichnung *HiSPEC*[™] 3000 von Alfa Aesar verwendet. 200 mg Katalysatorpulver wurden in einer Lösung aus 25 ml 2-Propanol und 4 ml MilliQ-Wasser mit Hilfe eines Ultraschallprozessors dispergiert. In einem zweiten Ansatz wurden 1,15 ml 5 %ige Nafion[®]-Lösung mit 5 ml 2-Propanol und 5 ml MilliQ-Wasser versetzt und im Ultraschallbad dispergiert. Die Zugabe der Nafion[®]-Lösung in die Katalysatorsuspension erfolgte während des Rührens mit einem Ultra-Turrax bei 15000 U min^{-1} . Die Suspension wurde danach für weitere 30 Minuten bei 15000 U min^{-1} homogenisiert. Das absolute Mengenverhältnis von

Nafion[®]-Polymer zu Katalysator war 1:4. Die Beschichtung der Membran erfolgte auf einem im Hause gefertigten Sprühtisch, welcher in Abbildung 18 zu sehen ist. Die Membran wurde zwischen zwei Metallplatten mittels Unterdruck flach fixiert. Der Sprühtisch verfügte über eine Heizvorrichtung mit einer Temperatursteuerung, welche den Sprühtisch während des Prozesses auf einer konstanten Temperatur von 80 °C hielt. Mit Hilfe von EcoSpray-Sprühflaschen (LaboChimie, Frankreich) mit einem Düsendurchmesser von 0,7 mm wurde die Dispersion homogen über die gesamte Membranfläche aufgesprüht. Die Sprührichtung war dabei senkrecht zur Membranebene. Die durchschnittliche Platinbeladung der Anode betrug 0,1 mg cm⁻².

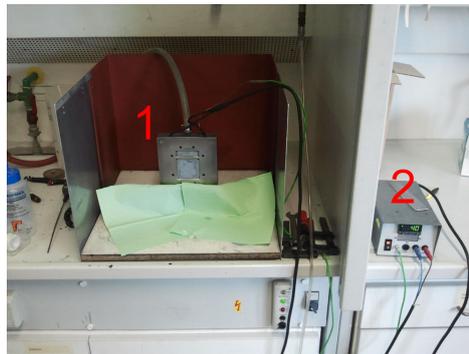


Abbildung 18.: Vorrichtung zum Aufsprühen der Katalysatorsuspension auf die Membran. Die Membran wird in einer Sprühvorrichtung (1) fixiert und durch Unterdruck auf der Sprühplatte geglättet. Der Temperaturregler (2) hält die Membran auf einer vorgegebenen Temperatur.

9.2 KATHODEN

Auf der Kathodenseite wurden im Gegensatz zur Anode unterschiedliche Katalysatoren und Elektrodensysteme mit unterschiedlichen Strukturen verwendet. Die Präparation der einzelnen Kathodenschichten ist im folgenden Abschnitt näher beschrieben.

Referenz-Kathoden

Die Membran-Elektroden-Einheiten aus oxidgeträgerten Platinkatalysatoren wurden mit Referenz-Kathoden aus kohlenstoffgeträgerten Platinkatalysatoren verglichen. Rußgeträgerte Platinkatalysatoren in Verbindung mit Nafion[®] oder anderen sulfonierten Perfluorpolymeren in der Elektrode werden am häufigsten in PEMFC-Anwendungen eingesetzt und gelten deshalb gemeinhin als industrieller Maßstab. Folglich wurden Kathoden aus 20% Pt auf Ruß (HiSPEC[™] 3000, Alfa Aesar) und

selbst synthetisiertem 20 Gew.-% platinbeladenem Vulcan-XC72 hergestellt. Die Präparation der Kathode folgte analog der üblichen Anodenpräparation. Im Falle des 20Pt/C-Katalysators wurde allerdings nur die Hälfte der Katalysatormenge verwendet. Das Volumen an 5%iger Nafion[®]-Lösung sowie an 2-Propanol und MilliQ-Wasser wurde ebenfalls halbiert. Die weitere Elektrodenpräparation blieb unverändert.

Kathoden aus oxidgeträgerten Katalysatoren

Zur Untersuchung der Leistungsfähigkeit der oxidgeträgerten Katalysatoren mit 20 und 40 Gew.-% Platinbeladung wurden daraus Kathoden hergestellt. Dabei glich die Herstellung derer für kohlenstoffgeträgerte Katalysatoren. Für die höher platinbeladenen Katalysatoren wurde wiederum nur 100 mg Katalysatorpulver verwendet. Die Masse an reinem Nafion[®]-Ionomer in Bezug auf die Katalysatormasse betrug für alle Elektroden 20 Gew.-%.

9.3 STRUKTURIERTE KATHODEN

Neben den Kathodenschichten aus oxidgeträgerten Katalysatoren wurden strukturierte Elektroden aus den synthetisierten Katalysatoren und weiteren Elektrodenkomponenten wie Kohlenstoffnanoröhren und Polyanilinfasern hergestellt. Die eingesetzten Herstellungsmethoden zur Strukturierung lassen sich in zwei Strategien einteilen: das Multischicht- und das Layer-by-Layer-Verfahren. Die Vorgehensweise ist im folgenden Abschnitt näher beschrieben.

Pt/ITO - MWCNT/Nafion[®]-Kathode

Für diese Strukturierungsmethode wurden ein Pt/Indiumzinnoxid-Katalysator und mehrwandige Kohlenstoffnanoröhren (MWCNTs) als Mehrschichtelektrode präpariert. 20 mg MWCNTs (Sigma-Aldrich) wurden zuvor in konzentrierter Säure, wie in Abschnitt 7.3 beschrieben, funktionalisiert. Nach der Funktionalisierung und Filtration wurden die MWCNT ohne vorherige Trocknung in 5 ml einer Lösung aus 80 Vol.-% MilliQ und 20 Vol.-% Ethanol mit einem Ultraschallprozessor dispergiert. Diese Dispersion wurde dann unter Einbringung von Ultraschall langsam zu einer Lösung aus 0,34 ml 5%iger Nafion[®] 117-Lösung (Sigma-Aldrich) in 5 ml MilliQ-Ethanol-Gemisch (80:20 in Volumen) gegeben. In einem zweiten Ansatz wurden 40 mg eines Katalysators aus 20 Gew.-% platinbeladenem ITO in 10 ml MilliQ-Ethanol-Gemisch (80:20) dispergiert.

Beide Suspensionen wurden abwechselnd mit EcoSpray-Sprühflaschen (Düsendurchmesser 0,9 mm) auf eine Nafion[®] 117-Membran gesprüht. Die Prozedur ist

schematisch in Abbildung 19 dargestellt. Die Membran wurde für die Elektrodenherstellung in einer Sprühmaske befestigt. Die Wellung der Membran bei Kontakt mit den wässrigen Suspensionen wurde durch Unterdruck verhindert und die Membran mit einer Temperaturregelung der Sprühmaske auf 80 °C temperiert. Insgesamt wurden 20 Doppelschichten (je eine Schicht aus MWCNT und eine aus Pt/ITO) auf die Kathodenseite der MEA aufgebracht. Die aktive Elektrodenfläche war in diesem Fall 10 cm². Aufgrund der kleineren Fläche wurden für die Anodenschicht nur 80 mg 20Pt/C von Alfa Aesar und 20 Gew.-% Nafion[®] eingesetzt, was einer Platinbeladung von 0,1 mg cm⁻² auf der Anode entsprach.

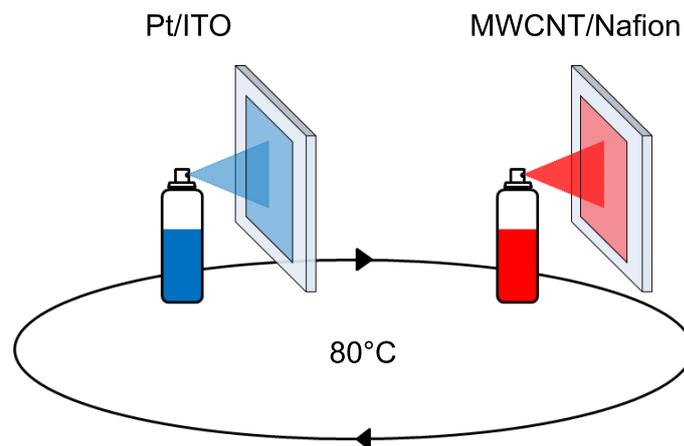


Abbildung 19.: Präparation der Multischicht-Kathode aus einer Pt/ITO- und Kohlenstoffnanoröhren-Suspension. Die Kathode ist alternierend aus Pt/ITO- und MWCNT/Nafion[®]-Schichten aufgebaut. Insgesamt wurden 20 Doppelschichten gesprüht.

Durch den geringen Einsatz an Katalysator wies die Multischicht-Kathode nur eine geringe Platinbeladung auf. Zu Vergleichszwecken wurde daher eine zweite MEA mit gleicher Anode und einer reduzierten Platinbeladung auf der Kathodenseite aus 40 mg HisPEC[™] 3000 und 0,229 ml Nafion[®]-Lösung hergestellt.

Pt/ATO – MWCNT/Nafion[®]-Multilayer-Kathode

Die Herstellung einer mehrschichtigen Kathode aus 20 Gew.-% platinbeladenem ATO-Katalysator und mehrwandigen Kohlenstoffnanoröhren wurde ähnlich zur vorher genannten Prozedur durchgeführt. Jedoch wurden die Mengen an Katalysator aufgrund der aktiven Elektrodenfläche von 25 cm² erhöht und die Verhältnisse der anderen Komponenten entsprechend angepasst.

Für die Kathodenschicht wurden 100 mg funktionalisierte und noch feuchte MWCNTs in 25 ml eines Gemischs aus 2-Propanol und MilliQ zu gleichen

Volumenanteilen zugegeben. Die Kohlenstoffnanoröhren wurden darin mit einem Homogenisierer für 20 min bei 15000 U min^{-1} dispergiert. Die Suspension wurde anschließend langsam zu einer Lösung aus 12,5 ml 2-Propanol, 12,5 ml MilliQ und 1,15 ml Nafion[®]-Lösung (5% Nafion[®] D520, DuPont) zugetropft und für weitere 30 min bei 15000 U min^{-1} gerührt. Als zweite Suspension wurden 200 mg 20Pt/ATO Katalysatorpulver zuerst in 25 ml MilliQ mit einem Ultraschallprozessor dispergiert und dann mit 25 ml Isopropanol verdünnt. Mit einem Homogenisierer wurde die Suspension für 30 min bei 15000 U min^{-1} weiter homogenisiert. Die Vorbehandlung mit dem Ultraschallprozessor zerstörte vorhandene Agglomerate und war für eine stabile Dispersion entscheidend.

Beide Suspensionen wurden wiederum mittels EcoSpray-Sprühflaschen alternierend auf eine Nafion[®] 117-Membran aufgebracht. Die Temperierung der Sprühmaske auf 80 °C beschleunigte das Abdampfen der Lösemittel. Pro Schicht wurde die Katalysatorkomponente für 3 s über die gesamte Fläche homogen aufgesprüht. Für die Pt/ATO-Suspension wurde ein Düsendurchmesser von 0,9 mm und für die MWCNT/Nafion[®]-Suspension ein Düsendurchmesser von 0,7 mm gewählt. Die Kathode ist insgesamt aus 42 Doppelschichten aufgebaut.

Pt/ATO – PANI-LBL-Kathode

Als zweite Strategie zur Elektrodenstrukturierung wurde das Layer-by-Layer-Verfahren verwendet. Hier entsteht die Schichtstruktur nicht durch Evaporation des Lösemittels, sondern der Schichtaufbau findet mittels elektrostatischer Anziehung zwischen den einzelnen Elektrodenmaterialien statt. Diese Methode ist nur anwendbar, wenn die verschiedenen Komponenten jeweils gegensätzliche Oberflächenladungen besitzen. Daher wurde die Kombination aus Suspension und Material so gewählt, dass dieses Kriterium erfüllt ist.

Für den schichtartigen Elektrodenaufbau wurde ein Katalysator mit 20 Gew.-% Pt auf ATO und Polyanilin verwendet. Die Elektrode kam ohne zusätzliches Nafion[®] aus, weshalb allein Polyanilin den Protonentransport übernahm. Für die erste Suspension wurden 200 mg Pt/ATO in 50 ml MilliQ-Wasser mittels Ultraschall dispergiert. In der Suspension mit neutralem pH-Wert hat ATO aufgrund von OH-Gruppen auf dessen Oberfläche eine negative Ladung. In einer zweiten Suspension wurde feucht gelagertes Polyanilin in 50 ml Lösung aus MilliQ und H_2SO_4 mit einem pH von 2,6 dispergiert und mit einem Ultra-Turrax homogenisiert (20 min bei 15000 U min^{-1}). In dieser Kombination ist Polyanilin ein Kation.

Die beiden Suspensionen wurden nun ebenfalls mit zwei EcoSpray-Sprühflaschen abwechselnd auf eine Nafion[®] 117-Membran aufgebracht. Die Temperatur der Sprühmaske wurde auf konstant 40 °C gehalten. Die ATO-Suspension (Düsendurchmesser 0,9 mm) und die Polyanilinsuspension (0,7 mm) wurden für je 3 s

auf die Membran gesprüht. Zwischen den Schichten wurde gewartet, bis die Lösemittel vollständig abgedampft waren. Insgesamt wurden 50 Doppelschichten aufgesprüht, mit Polyanilin als erster Schicht.

9.4 POLYANILIN-BESCHICHTETE GASDIFFUSIONSLAGEN

Bisher erfolgte die Elektrodenherstellung durch Aufsprühen von Katalysatordispersionen auf die Membran. Eine weitere Möglichkeit bot sich durch die direkte Synthese einer Elektrodenschicht auf einer Gasdiffusionslage. Dafür wurde eine $5,5 \times 5,5 \text{ cm}^2$ große Freudenberg H2315 I6 Gasdiffusionslage ohne mikroporöse Schicht in einen Halter aus Aluminium eingespannt (Abbildung 20). Die GDL wurde an den Rändern und auf der Rückseite mit PTFE-Folie abgedichtet. In Vorbereitung wurde eine 1 M Schwefelsäurelösung über Nacht in einem Kühlschrank auf $3 \text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. 20 ml dieser Lösung wurden mit $40 \text{ }\mu\text{l}$ Anilin versetzt und weiter im Kühlschrank gelagert, bis das Anilin vollständig gelöst war. Anschließend wurden 91 mg Ammoniumperoxodisulfatsalz hinzugegeben, kurz heftig gerührt, direkt auf die eingespannte GDL gegeben und für 24 Stunden in den Kühlschrank gestellt. Im Laufe der Reaktion bildeten sich auf einer Fläche von $5 \times 5 \text{ cm}^2$ Polyanilinfasern auf der GDL. Nach verstrichener Reaktionszeit wurde die GDL mit entionisiertem Wasser und Ethanol gespült und bei $60 \text{ }^\circ\text{C}$ getrocknet.

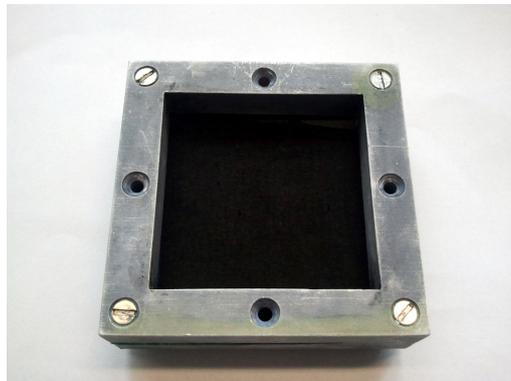


Abbildung 20.: Aluminiummaske zur Einspannung einer $5 \times 5 \text{ cm}^2$ großen Gasdiffusionslage für die Polyanilinfilmsynthese. Die Rückseite der GDL wurde mit einer PTFE-Folie abgedeckt.

In einem weiteren Schritt wurde die Polyanilinschicht mit Platinnanopartikeln dekoriert. Die Abscheidung erfolgte aus einer wässrigen Hexachloroplatinsäurelösung ($32,2 \text{ mg H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ in 20 ml MilliQ) durch Ameisensäure. Die ursprünglich gelbliche Lösung war 12 Stunden nach der Zugabe von 1 ml Ameisensäure transparent, was die vollständige Reduktion des Platinsalzes andeutete. Die GDL wurde nach der Reaktion mit reichlich entionisiertem Wasser gespült und bei

60 °C getrocknet. Um eine Membran-Elektroden-Einheit zu erhalten, wurde die GDL 2 Stunden in 0,5 M Schwefelsäure eingelegt und anschließend mit einer Nafion[®]-Membran heißverpresst. Das Verpressen erfolgte für 5 min bei 100 °C und einem Flächendruck von 3,9 kN m². Gleichzeitig wurde auf die gesprühte Referenz-Anode aus 20Pt/C (AA) eine SGL Sigracet[®] 34BC-GDL (SGL Carbon SE) heißverpresst.

EINZELZELLENTESTS

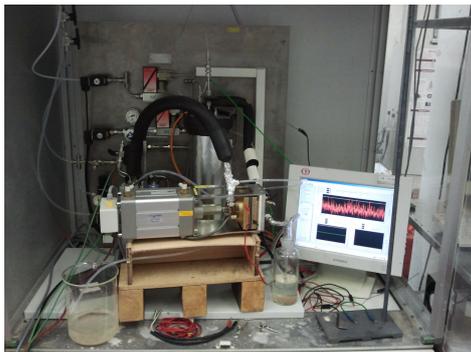
Ein Testlauf bezeichnet den gesamten Messzyklus zur elektrochemischen Charakterisierung einer Membran-Elektroden-Einheit. Die Abfolge an Prüfschritten und Experimenten innerhalb eines Testlaufs blieb immer gleich. Die Membran-Elektroden-Einheiten wurde immer einzeln in einer sog. Einzelzellenmessung charakterisiert. Die MEAs befanden sich dabei zwischen zwei Graphit-Gasverteilerplatten mit Serpentina-Gaskanälen und vergoldeten Stromabnehmerplatten mit Gasanschlüssen und Messleitungen. Für eine homogene Gasverteilung über die gesamte Elektrodenfläche sorgten 315 μm dicke Sigracet[®] 34BC-Gasdiffusionslagen mit MPL. Die Gasdichtigkeit der Zelle wurde mit Dichtungen aus PTFE-Folie (Dicke 290 μm) oder glasfaserverstärktem Silikon (240 μm) auf jeder Elektroden-seite gewährleistet. Für die Messungen standen zwei Brennstoffzellen-Teststände zur Verfügung. In Darmstadt war ein in der Arbeitsgruppe gebauter Teststand mit QuickConnect-Zellhalterung (Baltic FuelCells GmbH) vorhanden. Daneben stand in Luxemburg ein Evaluator-C50-Teststand der FuelCon AG zur Verfügung, an dem nur ein kleiner Teil der Versuche durchgeführt wurde. Die beiden Teststände unterscheiden sich in Bezug auf ihre Steuerung, die Art der Zellfixierung, pneumatischer Stempel in der QuickConnect-Halterung und Verschraubung für den Evaluator, und Größe der Einzelzelle bzw. aktiven Elektrodenfläche, 25 cm² QuickConnect und 10 cm² Evaluator.

QUICKCONNECT-TESTSTAND

Der Teststand mit einer sog. QuickConnect-Einspannvorrichtung schließt die beiden Gasverteilerplatten und Stromabnehmerplatten mit Hilfe eines pneumatischen Stempels mit einem konstanten Anpressdruck von 5 bar. Die Einspannvorrichtung ist zudem mit einer Temperaturregelung und Gasein- und auslassen versehen, die den An- und Abtransport der Reaktionsgase an die Zelle ermöglichen. Die Zelle wurde konstant auf 70 °C gehalten. Die Brenngase wurden beidseitig mit Hilfe von Verdampfern bei einer Temperatur von 70 °C befeuchtet und über einen Heizschlauch bei 110 °C zur Zelle geleitet. Auf der Anode wurde

Wasserstoff (Reinheit 5.0, Linde AG) mit einem Fluss von 150 ml min^{-1} und auf der Kathode Sauerstoff (Reinheit 2.6, Linde AG) mit einem Fluss von 80 ml min^{-1} zugeführt. Die Temperaturen der Befeuchter, der Heizschläuche und der Zelle sowie die Massendurchflussregler wurden mit einer Kontroll-Einheit gesteuert, die gleichzeitig die Spannungs- und Stromwerte der Zelle regelte und aufzeichnete. Die Steuerung erfolgte manuell und die Aufnahme der Polarisationskurven vollautomatisch über eine LabView-Software. Dabei wurde der Strom zunächst bis zum Umkehrpunkt der maximalen Stromstärke schrittweise erhöht und in gleicher Weise wieder zum Ausgangspunkt erniedrigt und jeweils die entsprechenden Spannungswerte aufgezeichnet. Die offene Klemmspannung der Zelle wurde unter Betriebsbedingungen bei ausgeschalteter Last notiert.

Für den Testlauf wurde zunächst die MEA in die Zelle eingesetzt und die Betriebsparameter des Teststandes eingestellt. Nachdem alle Sollwerte erreicht waren, wurden mehrere lastkontrollierte Polarisationskurven aufgenommen, bis sich eine konstante Leistung einstellte.



(a) Einzelzellenteststand.



(b) QuickConnect-Fixture.

Abbildung 21.: Messstand für Einzelzellentests. Die MEA wird mit Hilfe der QuickConnect-Fixture eingespannt, die gleichzeitig für den An- und Abtransport der Gase sorgt und die Zelle mit einer Heizung auf Temperatur hält.

In situ Zyklovoltammetrie und Alterung

Nachdem die MEA ein konstantes Leistungsniveau zeigte, schloss sich eine *in situ* Zyklovoltammetriemessung und eine statische Belastung in Form eines Alterungsprotokolls an. Dafür wurde je nach Anforderung und maximal zu erreichender Stromstärke ein Gamry Reference 600TM-Potentiostat oder ein Gamry Reference 3000TM-Potentiostat mit der Zelle verbunden. Im Vorlauf der ZV-Messungen wurde die Kathodenseite für mindestens 30 Minuten mit befeuchtetem Stickstoff

gespült. Die Befeuchtertemperaturen sowie die Zelltemperaturen blieben unverändert und der Stickstofffluss wurde auf 80 ml min^{-1} bei 100% Befeuchtung eingestellt. Der Wasserstofffluss auf der Anode blieb unverändert.

Die Zyklovoltammetriemessungen wurden mit 10 Potentialdurchläufen von 0,05 - 1,0 V mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 50 mV s^{-1} zur Konditionierung der Katalysatoroberfläche ausgeführt. Danach folgten 10 Potentialdurchläufe in den gleichen Potentialgrenzen mit 50 mV s^{-1} . Zur Evaluation der Degradationsstabilität des Kathodenträgermaterials wurde eine lange Betriebsdauer mit einem beschleunigten Alterungstest bei hohen Potentialen simuliert. Über den externen Potentiostaten wurde für 6 Stunden ein Potential von 1,25 V angelegt, gefolgt von einem Potentialsprung auf 1,4 V für 2 Stunden. Dieses statische Alterungsprofil wurde bereits von Ettingshausen [68, 162] in Zusammenarbeit mit Daimler für das in situ Monitoring des Degradationsverhaltens von Elektroden aus kohlenstoffgeträgerten Platinkatalysatoren verwendet. Ähnliche Protokolle zu Langzeitstabilitätsmessungen existieren auch auf Vorschlag des US Department of Energy [83]. Nach einer Wartezeit von 30 Minuten wurden unter den gleichen Bedingungen abermals Zyklovoltammogramme nach gleicher Vorgehensweise aufgenommen. Die Bestimmung der ECSA vor und nach der Alterung erfolgte über die Auswertung der Wasserstoffdesorptionspeaks in den Zyklovoltammogrammen mit 50 mV s^{-1} .

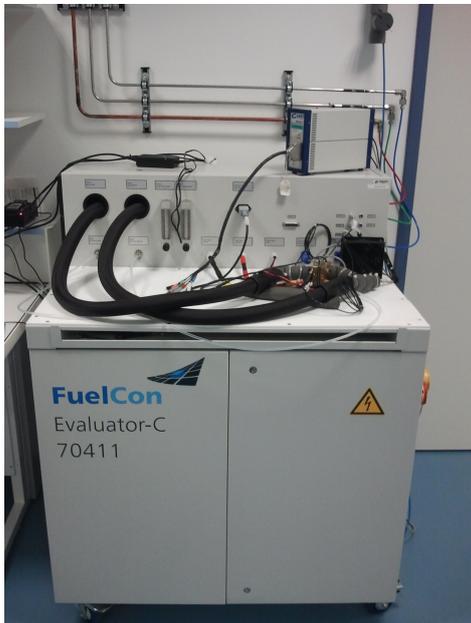
Mit dem in situ ZV-Aufbau konnte ebenfalls der parasitäre Strom durch Crossover-Wasserstoff, der durch die Membran auf die Kathode übertritt, gemessen werden. Während des Potentialdurchlaufs von 0,05 - 0,6 V mit äußerst geringer Vorschubgeschwindigkeit wird der ankommende Wasserstoff auf der Kathode oxidiert und resultiert somit in einem messbaren Strom. Die Messmethode ist bei Kocha et al. [163] im Detail beschrieben. In höheren Potentialbereichen wird ein Plateau erreicht, dessen Wert der Crossover-Stromdichte entspricht und das zur Korrektur der Zyklovoltammetriedaten herangezogen werden kann.

FUELCON EVALUATOR

Die elektrochemische Charakterisierung der 20Pt/ITO – MWCNT-Multischicht-MEA und der Referenz-MEA aus 20Pt/C wurde am Evaluator-C50-Teststand (Abbildung 22) durchgeführt. Dieser Teststand ist speziell für die Erprobung von PEMFC-Einzelnzellen ausgestattet und wird über die Hersteller-Software FuelWork bedient. Die einzelnen Prüfschritte lassen sich mit Hilfe von programmierten Skripten realisieren und erlauben Steuerung, Regelung und Auslesen der Teststand-Hardware und von Parametern wie Temperaturen, Gasflüsse und Last. Für die Konditionierung und die Aufzeichnung von Polarisationskurven wurden daher eigens Skripte geschrieben. Über die gesamte Testdauer wurden

die Messwerte über die FuelWork-Software automatisch ausgelesen und in einer Datenbank abgespeichert.

Die Einzelzellenmessungen wurden im Wasserstoff-/Sauerstoffbetrieb durchgeführt. Der Wasserstofffluss auf der Anode wurde auf 200 ml min^{-1} und der Sauerstofffluss der Kathode auf 100 ml min^{-1} eingestellt. Zur Befeuchtung wurden die Gase durch Befeuchter bei $80 \text{ }^\circ\text{C}$ geleitet. Die Zuleitung der Gase vom Befeuchter zur Zelle führte durch einen Heizschlauch, dessen Temperatur nach Vorgabe der Gasauslasstemperatur von $75 \text{ }^\circ\text{C}$ vor der Zelle automatisch geregelt wurde. Dies verhinderte ein Kondensieren des Wassers und damit eine Flutung der Zelle. Die Zelltemperatur wurde auf $75 \text{ }^\circ\text{C}$ gesetzt. Mit der Befeuchter- und Zelltemperatur ergibt sich für die Gase eine relative Feuchte von 100%. Die Einzelzelle mit Gas-, Elektro- und Sensoranschlüssen ist in Abbildung 22 b gezeigt.



(a) Einzelzellenteststand.



(b) Einzelzelle mit Anschlüssen.

Abbildung 22.: Evaluator-C50-Einzelzellenteststand der FuelCon AG und Einzelzelle mit Strom- und Gasanschlüssen, Spannungsabnehmer und Temperatursensoren.

Im eigentlichen Testlauf wurde die MEA anfangs bei 1 A cm^{-2} für die Dauer von ca. 12 Stunden betrieben. In der anschließenden Konditionierung wurde die Zelle zunächst beidseitig 10 min mit trockenem Gas bei Flüssen von 500 ml min^{-1} gespült und von überschüssigem Wasser befreit. Nach Zurücksetzen der Betriebsparameter, wurden Potentialzyklen – offene Klemmspannung (Last AUS), $0,5 \text{ V}$ und $0,7 \text{ V}$ – gefahren und für je 1 min gehalten. Die drei Potentialschritte entsprachen einem Zyklus. Insgesamt wurden 30 - 50 Zyklen gefahren, bis sich ein

konstanter Zellstrom einstellte. Die Polarisationskurve wurde im Anschluss mit einem Skript aufgenommen, das den Strom ausgehend von der offenen Klemmspannung schrittweise um 0,1 A erhöhte und am maximalen Punkt ($E=0,2$ V) wieder schrittweise verringerte. Die genannten MEAs wurden nur mittels Polarisationskurven elektrochemisch charakterisiert. Im Gegensatz zu den übrigen Messungen wurde für die beiden MEAs Toray-Paper (TGP-H-090, 60 wt.% wet proofing) als Gasdiffusionslage verwendet und für die Gasdichtigkeit der Zelle mit 240 μm dicken glasfaserverstärkten Silikondichtungen garantiert.

MEA-CHARAKTERISIERUNG NACH DEN EINZELZELLENTESTS

Die Membran-Elektroden-Einheiten wurden nach der elektrochemischen Charakterisierung im Einzelzellen-Teststand weiteren Untersuchungen unterzogen. Dafür mussten die Elektroden teilweise zerstört werden.

RÖNTGENPULVERDIFFRAKTOMETRIE

Die Partikelgröße eines Platinkatalysators bleibt aufgrund von Potentialwechseln während des Zellbetriebs nicht stabil. Als Ursache gelten z. B. Platinauflösung und -wiederabscheidung infolge der Ostwald-Reifung. Daher wurden die Veränderungen der Platinpartikelgrößen der eingesetzten Katalysatoren auf der Kathode nach dem Zellbetrieb untersucht. Mit einem Skalpell wurde die Elektroden-schicht von der Membran abgekratzt und mittels Röntgenpulverdiffraktometrie charakterisiert. Die Messparameter wurden analog zu Abschnitt 8.1 gewählt, um die Platinpartikelgrößen vor und nach dem Zellbetrieb vergleichen zu können. Die Bestimmung der Halbwertsbreite der Bragg-Reflexe erfolgte über eine Rietveld-Verfeinerung der Röntgendiffraktogramme mit der Software FullProf. Die Platinpartikelgröße wurde anschließend aus der Halbwertsbreite berechnet.

ELEKTRONENMIKROSKOPIE AN ULTRADÜNNNSCHNITTEN

Die Probenpräparation der Membran-Elektroden-Einheiten mittels Transmissions-elektronenmikroskopie stellt eine Herausforderung dar. Die Proben dürfen eine maximale Dicke von 100 nm aufweisen und der poröse Charakter der Elektrode sollte erhalten bleiben. In der Materialwissenschaft werden Metall- oder Keramikproben häufig zuerst mechanisch bearbeitet, um die Probendicke weiter zu reduzieren und anschließend mit Ionen auf eine geeignete Dicke gedünnt. Poröse Proben, wie im Falle einer MEA, können bei dieser Probenpräparation aufgrund ihrer geringen Dicke auseinanderbrechen. Blom et al. [164] verwendeten

als erste Ultramikrotomie zur Probenpräparation von MEAs, eine aus der Biologie bekannte Methode zur Vorbereitung von TEM-Proben. Dabei werden die MEAs in Epoxidharz eingebettet. Dadurch werden die Poren mit Epoxidharz gefüllt und die Struktur bleibt auch beim Schneiden erhalten.

Die durchgeführte Probenpräparation folgt der Beschreibung von Scheiba et al. [9, 165]. Dünne Streifen (ca. 0,5 mm) wurden aus der Mitte der MEA mit einem Skalpell ausgeschnitten und in einer speziellen Einbettform fixiert. Die Einbettform wurde mit flüssigem Epoxidharz Araldite® (SPI Supplies, USA) gefüllt und bei 60 °C über Nacht ausgehärtet. Danach wurde die Stelle um die eingebettete MEA mit Rasierklingen in Form eines Trapezes getrimmt. Die Ultradünnschnitte mit einer Dicke von 70 nm (TEM) und 200 nm (REM) wurden mit einem Diamantmesser an einem Reichert-Jung Ultramikrotom angefertigt und auf Kupfernetzchen-Probenträger transferiert.

Die Ultradünnschnitte wurden anschließend an einem Philips CM200 Transmissionselektronenmikroskop untersucht. Zusätzlich wurde mit Hilfe der energiedispersiven Röntgenspektroskopie (engl. energy dispersive X-ray spectroscopy - EDX) an einem Zeiss Rasterelektronenmikroskop die Elementverteilung über die Elektrodenquerschnitte in sog. Element-Mappings aufgezeichnet. Die Beschaffenheit einiger Elektrodenstrukturen im Querschnitt sowie topographisch wurde mittels Rasterelektronenmikroskopie an einem FEI Quanta 200F untersucht. Die Membran-Elektroden-Einheiten wurden dafür mit einem Skalpell präpariert und auf einem REM-Probenhalter fixiert.

Die Schichtdicke der Kathoden wurde anhand von TEM-Aufnahmen der Elektrodenquerschnitte bestimmt. Dazu wurde an bis zu 30 Stellen die Elektrodendicke mit der Software ImageJ ausgemessen und ein Mittelwert gebildet.

ICP-OES

Für eine präzise Bestimmung der massenspezifischen Leistung einer Membran-Elektroden-Einheit ist es wichtig, die genaue Platinbeladung der Elektroden-schicht zu kennen. Der Platingehalt der Kathode wurde daher analog zur Platinbeladung der Trägermaterialien mittels ICP-OES-Analyse bestimmt. Dafür wurde ein kreisrundes Stück von 1 cm Durchmesser aus der Mitte der MEA ausgestanzt. Das Stück aus Membran, Anoden- und Kathodenschicht wurde in siedendes Königswasser gegeben. Dabei lösten sich nur die Elektroden in Königswasser, die Nafion®-Membran blieb intakt und verblieb in der Lösung. Die Lösung wurde anschließend mit MilliQ-Wasser auf ein bekanntes Volumen verdünnt und der Platingehalt der Lösung mittels ICP-OES-Analyse bestimmt.

BET

Die spezifischen Oberflächen von Gasdiffusionslagen ohne mikroporöse Schicht und Gasdiffusionslagen mit einer Polyanilin-Schicht wurden mit der Brunauer-Emmett-Teller-Methode ermittelt. Dazu wurden die Stickstoff-Adsorptions-Desorptions-Isothermen bei 77 K an einem Autosorb-3B Messgerät (Quantachrome, USA) aufgenommen. Die spezifische BET-Oberfläche wurde anschließend aus den linearen Anteilen der Adsorptions-Isothermen bestimmt. Eine ausreichende Probenoberfläche wurde durch gleichzeitige Messung von je 10 Probenstücken mit einer Fläche von je 1 cm² pro Probe erreicht. Die Proben wurden vor der Messung für 20 Stunden bei 150 °C unter Vakuum gelagert.

Teil III

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

OXIDGETRÄGERTE KATALYSATOREN

Ein Schwerpunkt dieser Arbeit lag in der Verwendung alternativer Trägermaterialien für Kathodenkatalysatoren in Brennstoffzellen. Als Trägermaterialien dienten kommerzielle Nanopulver auf Basis von Indiumzinnoxid oder Zinnoxid. Die nasschemisch hergestellten Katalysatoren sollten vor der praktischen Anwendung in der Kathode zunächst strukturell und elektrochemisch charakterisiert und mit rußgeträgerten Platinkatalysatoren verglichen werden.

12.1 STRUKTURELLE EIGENSCHAFTEN

Katalysator mit ITO als Trägermaterial

Als ein alternatives Trägermaterial für Ruß wurde Indiumzinnoxid-Nanopulver von Sigma-Aldrich eingesetzt. Die Platinnanopartikel wurden durch die Reduktion des Platinpräkursors PtCl_4 mit Natriumborhydrid (NaBH_4) auf der Trägeroberfläche abgeschieden. Dieser Prozess hat sich gegenüber der Polyol-Methode als vorteilhaft erwiesen. Die in der Zersetzung von Ethylenglykol entstehende Oxalsäure würde ansonsten Indiumoxid auflösen und es käme zur Bildung von $\text{InC}_2\text{O}_4^{4+}$ oder $\text{In}(\text{C}_2\text{O}_4)^{2-}$ [153, 154]. Die elektrische Leitfähigkeit von Indiumzinnoxid würde sinken. Die Reduktion mit NaBH_4 hingegen hat über die kurze Synthesedauer keinen negativen Einfluss auf das Trägermaterial und dessen Leitfähigkeit.

Die erfolgreiche Platinnanopartikelabscheidung auf ITO lässt sich in den Röntgendiffraktogrammen (Abbildung 23) erkennen. ITO ist ein Mischoxid aus 90% In_2O_3 und 10% SnO_2 , dessen Röntgendiffraktogramm (Abbildung 23 a) nur durch die tetragonale In_2O_3 -Phase (Raumgruppe $\text{Ia}\bar{3}$) gekennzeichnet ist. Es treten keine zusätzlichen Reflexe einer SnO_2 -Phase auf. Damit sind die Sn-Ionen nach einer Wärmebehandlung in der Synthese vollständig in das In_2O_3 -Wirtsgitter eingelagert. Aus der Rietveld-Verfeinerung des Patterns ergibt sich eine mittlere ITO-Kristallitgröße von $25,3 \pm 0,2$ nm. Für die Probe Platin auf ITO treten im Diffraktogramm (Abbildung 23 b) neben den Reflexen der tetragonalen In_2O_3 -Phase

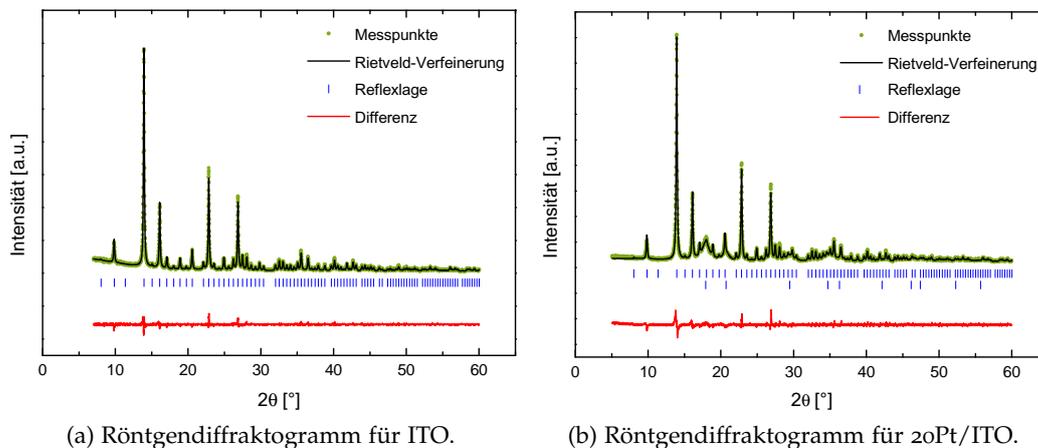


Abbildung 23.: Röntgendiffraktogramme für ITO und Pt auf ITO, gemessen mit Mo-Strahlung. Es lassen sich die tetragonale In_2O_3 -Phase und für Pt auf ITO zusätzlich die kubische Platin-Phase (kubisch, $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$) erkennen. Dargestellt sind die Messpunkte, die Rietveld-Verfeinerung und die Differenz zu den Messpunkten sowie die theoretischen Reflexlagen mit Mo-Strahlung für In_2O_3 und Pt.

zusätzliche Reflexe der kubischen Platin-Phase (kubisch, Raumgruppe $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$) auf. Die Halbwertsbreite der Reflexe aus der Rietveld-Verfeinerung der Messpunkte ergibt eine mittlere Platinkristallitgröße von $2,3 \pm 0,1$ nm. Die Platinabscheidung wurde insgesamt mehrfach wiederholt. Dabei ergab sich aus den XRD-Messungen immer eine Pt-Partikelgröße < 3 nm. Die Methode kann somit für den Fall von ITO zuverlässig und reproduzierbar angewandt werden.

Die Bestätigung einer homogenen Verteilung der Platinnanopartikel auf den ITO-Partikeln konnte mit Hilfe von TEM-Untersuchungen gewonnen werden (Abbildung 24). Abbildung 24 a zeigt die homogene Verteilung der fast schwarzen Platinnanopartikel auf den dunkelgrau-schwarzen ITO-Trägerpartikeln. Mit der Software ImageJ wurde zudem die Platinpartikelgröße der TEM-Hochauflösungsaufnahmen (Abbildung 24 b) vermessen. Diese liegt im Bereich von 2 - 3 nm und bestätigt wiederum die XRD-Ergebnisse. Aufgrund der stark überlappenden Platinpartikel und des geringen Phasenkontrastes von Pt und ITO war eine statistische Auswertung der Partikelgrößenverteilung nicht möglich.

Die Auswertung der Adsorptions-Desorptions-Isotherme der BET-Messung (Messung nicht gezeigt) ergibt für das ITO-Nanopulver eine spezifische Oberfläche von $39,5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Dies entspricht mit kleiner Abweichung den Herstellerangaben mit $27 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ [166]. Die spezifische Oberfläche des ITOs ist im Vergleich zu spezifischen Oberflächen von $65 - 1500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ für Trägermaterialien auf Ruß-Basis [75, 104] viel geringer. Dadurch erhöht sich die Gefahr der Agglomeratbildung

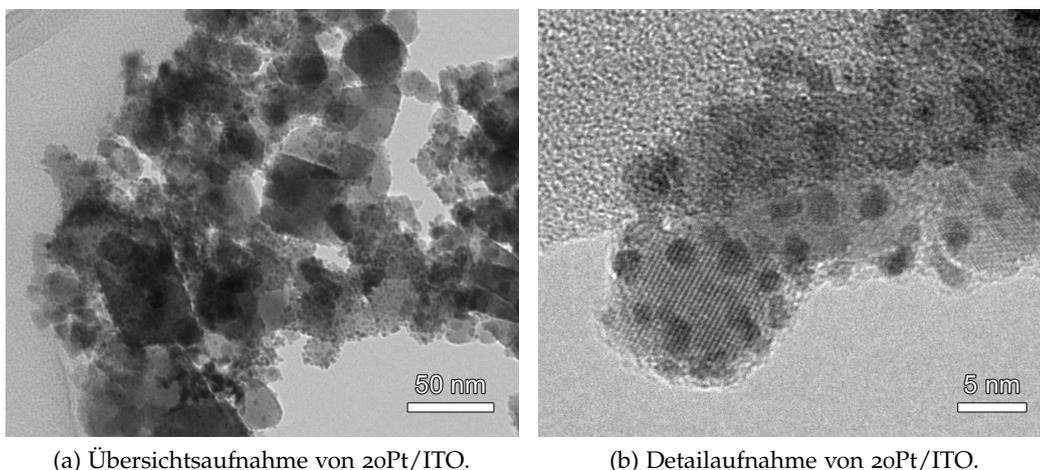


Abbildung 24.: TEM-Aufnahmen des mit 20 Gew.-% Pt beladenen ITO-Trägers.

von Platin auf der Oberfläche. Eine Platin-Agglomeration war aus den TEM-Übersichtsaufnahmen nicht ersichtlich. TEM-Untersuchungen erlauben allerdings nur die Betrachtung eines kleinen Probenausschnitts. Daher ist eine Aussage über das gesamte Probenvolumen unmöglich.

Katalysatoren mit Zinnoxid-Trägern

Neben ITO wurden auch reines Zinn(IV)oxid (SnO_2) und Antimon-dotiertes SnO_2 -Nanopulver als Trägermaterial verwendet. Nach den Herstellerangaben der Sigma-Aldrich Chemie GmbH ist die Partikelgröße von SnO_2 aus BET-Messungen < 100 nm [167]. Für ATO ist eine Partikelgröße < 50 nm angegeben (Bestimmungsmethode unbekannt) [168]. Die ATO-Nanopartikel bestehen zu 89 - 93% aus Zinn(IV)oxid und zu 7 - 11% aus Antimon(V)oxid Sb_2O_5 .

Die Röntgendiffraktogramme beider Trägermaterialien sind in Abbildung 25 zu sehen. Daraus ist zu erkennen, dass sich die Bragg-Reflexlagen beider Träger nicht unterscheiden. Die auftretenden Reflexe stimmen mit einer tetragonalen SnO_2 -Phase der Raumgruppe $P4_2/mnm$ überein. Für ATO treten keine zusätzlichen Reflexe auf, die einer Antimonoxid-Phase zuzuordnen wären. Das bedeutet, dass Sn-Ionen durch Sb^{3+} und Sb^{5+} -Ionen im SnO_2 -Gitter substituiert wurden und somit keine separate Antimonoxid-Phase vorliegt. Eine Rietveld-Verfeinerung beider Diffraktogramme ergibt eine durchschnittliche Kristallitgröße von $26,1 \pm 0,3$ nm für SnO_2 und $13,0 \pm 0,1$ nm für ATO. Die mit der Rietveld-Verfeinerung bestimmten Partikelgrößen liegen innerhalb des groben Rahmens der Herstellerangaben. Jedoch liegen die Partikelgrößen im unteren Bereich. Es ist allerdings zu beachten, dass die Rietveld-Verfeinerung nur eine gemittelte Partikelgröße aller Kristallite

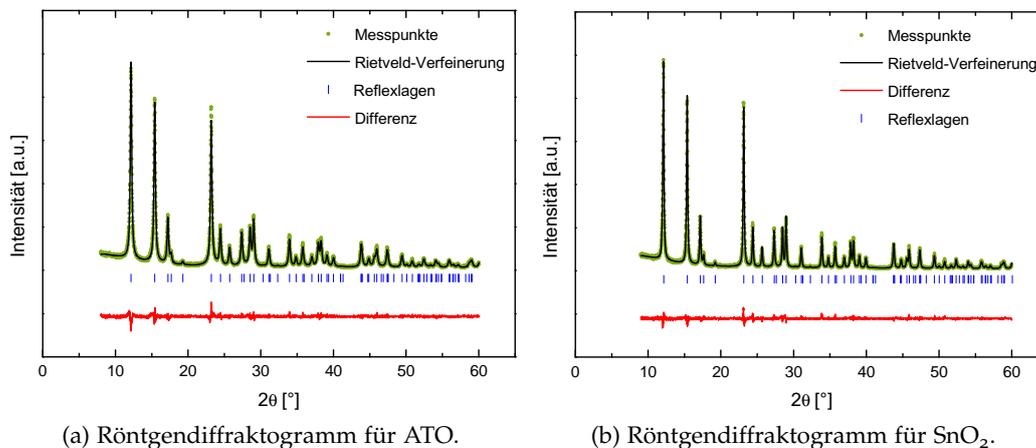


Abbildung 25.: Röntgendiffraktogramme der reinen Katalysatorträger, gemessen mit Mo-Strahlung. Beide Trägermaterialien können mit der gleichen tetragonalen (P_{4_2}/mm) SnO₂-Phase angepasst werden. Eine zusätzliche Antimonoxid-Phase tritt bei ATO nicht auf. In den Diffraktogrammen sind jeweils die Messpunkte, die Rietveld-Verfeinerung, die Differenz beider Kurven sowie die Bragg-Reflexlagen dargestellt.

liefert. Amorphe Randbereiche der Partikel werden hier nicht erfasst. Daher kann die Partikelgröße die eigentliche Kristallitgröße um einiges übertreffen. Zum anderen ist die Partikelgrößenbestimmung über eine BET-Messung ungenau, da hier eine ungefähre Anzahl an Partikeln pro Masse abgeschätzt werden muss.

In einer anderen Untersuchung wurden die spezifischen Oberflächen der Trägermaterialien bestimmt. Aus der BET-Messung ergab sich eine spezifische Oberfläche von $60,2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ für ATO und $32,2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ für SnO₂. Diese Werte decken sich mit den Herstellerspezifikationen.

Die Beladung der ATO- und SnO₂-Träger mit katalytisch aktiven Platinnanopartikeln erfolgte in einem Polyol-Prozess. Dies ist ein häufig eingesetztes Verfahren zur Erzeugung von Edelmetallnanopartikeln auf unterschiedlichen Trägermaterialien. Das für den Polyol-Prozess verwendete Ethylenglykol fungiert in der Reaktion gleichzeitig als Löse- und Reduktionsmittel. Die Herstellungsmethode hat ihren Vorteil darin, dass sich homogene Platinverteilungen mit enger Partikelgrößenverteilung auf dem Träger erzielen lassen [169, 170]. Die Partikelgröße kann über den pH-Wert der Reaktionslösung kontrolliert werden [171, 172]. Die einzelnen Reaktionsschritte und der Einfluss der Natriumhydroxidkonzentration (NaOH) auf die Partikelgröße wurden von Bock et al. [173] detailliert untersucht. In der Reaktionslösung wechselwirken die Metallionen des Edelmetallpräkursors mit den OH-Gruppen des Ethylenglykols, welche zu Aldehyden oxidiert werden. Die Aldehyde sind allerdings nicht sehr stabil und werden infolgedessen zu

Glykol- und Oxalsäure weiteroxidiert. Dabei werden die vorhandenen Metallionen durch die freigesetzten Elektronen reduziert und bilden Metallkolloide. Diese werden in basischer Umgebung durch Glykolatanionen, der deprotonierten Form der Glykolsäure, stabilisiert. Die Konzentration an Glykolatanionen ist stark pH-Wert abhängig. Für einen pH-Wert > 6 ist die Konzentration in der Reaktionslösung konstant und fällt bei kleineren Werten sehr schnell ab. In Folge der Reaktion fällt auch der ursprüngliche pH-Wert durch die Oxidation des Ethylenglykols um 4 - 5 Stufen ab. Daher kann durch die Wahl der anfänglichen NaOH-Konzentration die Partikelgröße beeinflusst werden. Der Einsatz eines zusätzlichen Stabilisators wie Polyvinylpyrrolidon ist nicht notwendig und erspart dessen aufwendige Entfernung von der Katalysatoroberfläche über eine Wärmebehandlung [174].

In dieser Arbeit wurde die Platinnanopartikelsynthese auf den SnO_2 -Trägermaterialien in 0,1 M NaOH-Ethylenglykol-Lösung durchgeführt. Die Träger wurden jeweils mit 20 und 40 Gew.-% Platin beladen. In Tabelle 1 ist die Änderung des pH-Wertes der Reaktionslösung vor (Start) und nach (Ende) der Reduktion des Platinpräkursors festgehalten. Der anfängliche pH-Wert von ca. 11 fällt demnach nach Abschluss der Reduktion auf ca. 10 oder sogar 8 ab. Der pH-Schwellwert der Glykolatanionkonzentration wird aber nicht unterschritten. Daher ist davon auszugehen, dass die Metallkolloide in der Lösung stabilisiert werden konnten, bevor sie sich auf dem Träger abschieden. Die nachträgliche Zugabe von konzentrierter Schwefelsäure sollte die vollständige Abscheidung der Platinkolloide auf die Trägerpartikel fördern.

Tabelle 1.: pH-Werte der NaOH-Ethylenglykol-Lösung vor und nach der Platinsalzreduktion.

Probe	pH-Wert (Start)	pH-Wert (Ende)
20Pt/ATO	11,9	10,7
20Pt/ SnO_2	11,8	9,9
40Pt/ATO	11,5	7,6
40Pt/ SnO_2	11,7	7,8

Die erfolgreiche Platinabscheidung auf den Trägermaterialien wurde im Anschluss an die Synthese mit Hilfe der Röntgenbeugung untersucht. Die Röntgendiffraktogramme der 20Pt/ATO- und 20Pt/ SnO_2 -Katalysatoren sind in Abbildung 26 und die der 40Pt/ATO- und 40Pt/ SnO_2 -Katalysatoren in Abbildung 27 dargestellt. Die Hauptreflexe entsprechen auch hier der tetragonalen Kristallstruktur des Zinn(IV)oxids. Im Vergleich zu den Beugungsmustern der reinen Trägermaterialien zeigt sich kein Unterschied. Die Trägermaterialien blieben somit während der Synthese strukturell unverändert. Daneben treten auch Reflexe der kubischen Platinphase auf, die teilweise mit den SnO_2 -Reflexen überlappen. Der Pt(200)-Reflex bei $2\theta=20,7^\circ$ ist hingegen deutlich zu erkennen. Unter Zuhilfenahme der

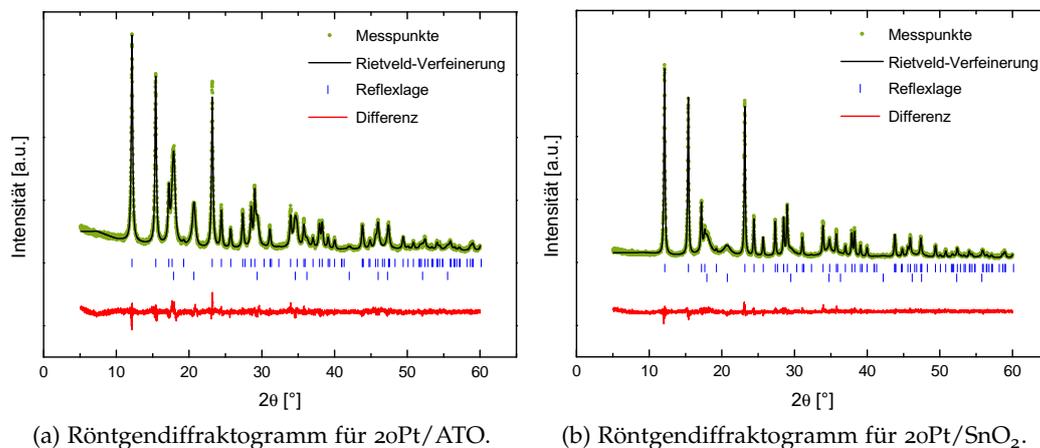


Abbildung 26.: Röntgendiffraktogramme der Zinnoxide mit 20 Gew.-% Platinbeladung. Das Antimon-dotierte sowie das undotierte SnO₂ besitzen beide die gleiche Kristallstruktur.

Strukturparameter beider Phasen wurden die Diffraktogramme mit der Rietveld-Methode angepasst und daraus die Platinpartikelgrößen bestimmt. Die Ergebnisse der Auswertung sind in Tabelle 2 zusammengefasst. Dabei ist festzustellen, dass die Verwendung von SnO₂ in etwas kleineren Platinpartikelgrößen resultiert. Zudem ist für beide Träger die durchschnittliche Partikelgröße bei 40 Gew.-% Platinbeladung etwas kleiner im Vergleich zu 20 Gew.-% Platinbeladung. Es ist festzuhalten, dass sich die Polyol-Methode sehr gut eignet, um Platinnanopartikel von 2 - 6 nm Durchmesser auf Zinnoxiden abzuscheiden. Platinnanopartikel in diesem Größenbereich versprechen die höchste Aktivität in der ORR [175, 176].

Tabelle 2.: Platinpartikelgrößen aus der Rietveld-Verfeinerung für die Katalysatoren mit SnO₂- und ATO-Träger, hergestellt in 0,1 M NaOH-Ethylenglykol-Lösung.

Probe	D _{Pt} [nm]
20Pt/ATO	3,7±0,1
40Pt/ATO	3,0±0,1
20Pt/SnO ₂	2,4±0,1
40Pt/SnO ₂	1,6±0,1

Zusätzlich zur Röntgenbeugung wurden alle Katalysatoren am TEM untersucht. Die Platinnanopartikel sind in der Übersichtsaufnahme (Abbildung 28 a) nur schwer auf den ATO-Partikeln zu erkennen. Daran sind der geringe Phasenkontrast und die Kristallinität des ATOs schuld. Die ursprünglichen grauen ATO-Partikel sind aber mit einer dunklen Phase beschichtet, die Platin repräsentiert.

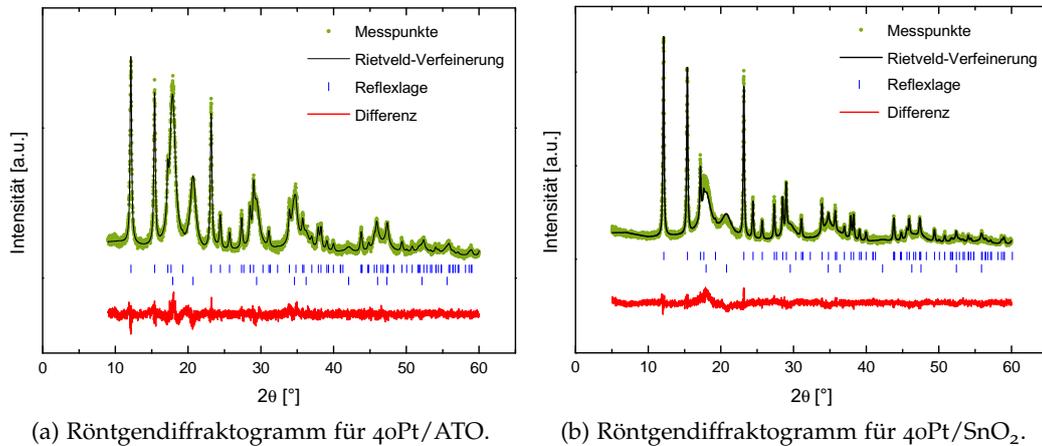
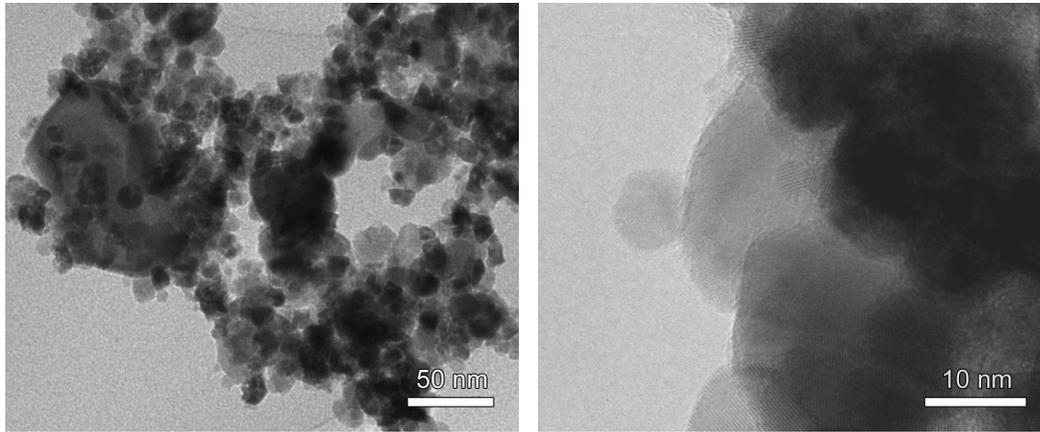


Abbildung 27.: Röntgendiffraktogramme der Zinnoxide mit 40Gew.-% Platinbeladung.

tiert. In den Detailaufnahmen (Abbildung 28 b) sind hingegen in der Mitte der Aufnahme einzelne Platinpartikel zu erkennen. Die Anzahl der Partikel reichte jedoch nicht aus, um eine statistische Platinpartikelgrößenverteilung zu berechnen. Auf der Übersichtsaufnahme (Abbildung 29 a) des mit 20 Gew.-% platinbeladenen SnO₂-Nanopulvers lassen sich deutlich die etwas dunkleren Platinnanopartikel erkennen, welche homogen auf den Trägern verteilt sind. In der Detailaufnahme (29 b) eines SnO₂-Partikels sieht man eindeutig die einzelnen Platinnanopartikelpartikel. Da sich ATO und SnO₂ strukturell kaum unterscheiden, ist davon auszugehen, dass die Platinnanopartikel auch homogen auf der Oberfläche der ATO-Partikel verteilt sind.

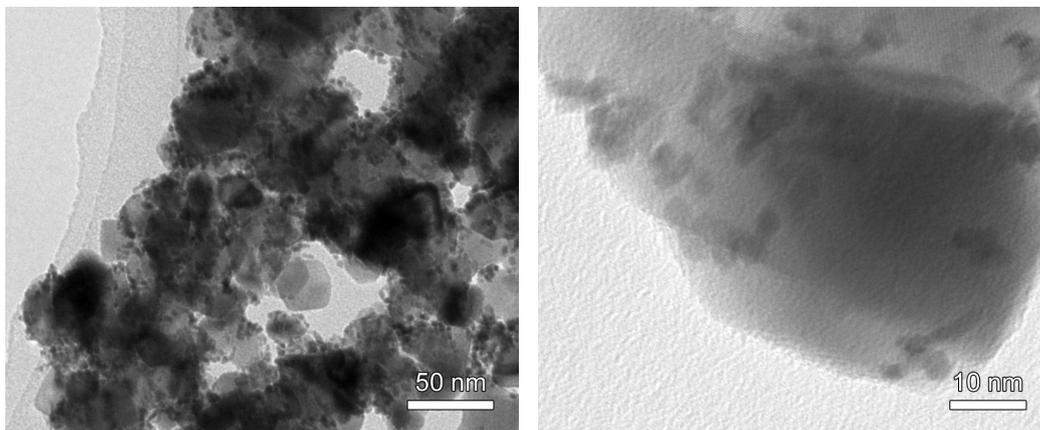
Die TEM-Übersichtsaufnahmen von 40Pt/ATO (Abbildung 30 a) lassen auf eine homogene Platinverteilung schließen. Hier lässt sich im Gegensatz zu den Aufnahmen von 20Pt/ATO die Platinpartikelverteilung deutlich erkennen. Diese ist homogen über die Trägeroberfläche. Einzelne Partikel lassen sich besonders gut bei höherer Vergrößerung (Abbildung 30 b) ausmachen. Eine genaue Festlegung der Partikelränder ist durch die Kristallinität beider Phasen erschwert. Deshalb wurde keine Partikelgrößenverteilung aus den TEM-Aufnahmen erstellt. In gleicher Weise sind auch für 40Pt/SnO₂ die Platinpartikel auf den Trägerpartikeln verteilt (Abbildung 31 a). Einzelne Platinpartikel (Abbildung 31 b) lassen sich auch hier erkennen. Es sollte jedoch kritisch bemerkt werden, dass mit Hilfe von TEM-Untersuchungen nur kleine Probenvolumina betrachtet werden. Es ist nicht prinzipiell auszuschließen, dass in der Probe einzelne Platin-Agglomerate oder Trägerpartikel ohne Platin vorhanden sind.



(a) Übersichtsaufnahme von 20Pt/ATO.

(b) Detailaufnahme von 20Pt/ATO.

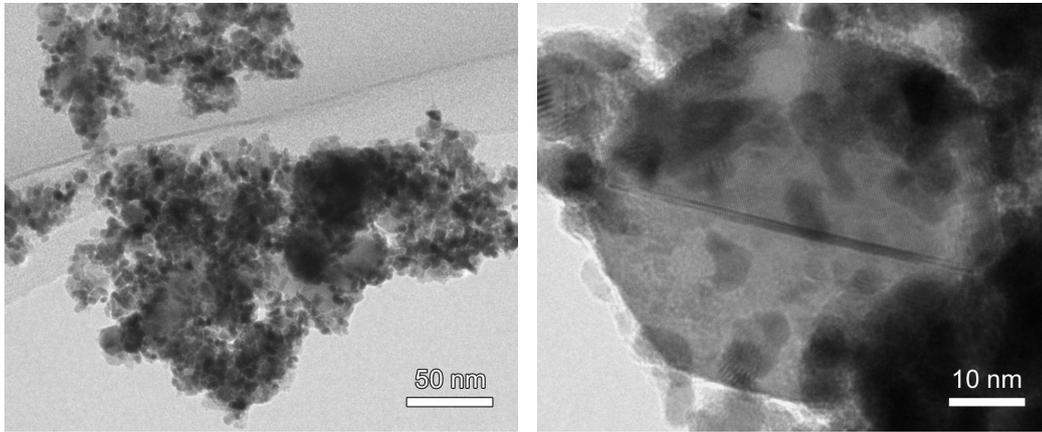
Abbildung 28.: TEM-Aufnahmen des mit 20 Gew.-% Pt beladenen ATOs.



(a) Übersichtsaufnahme von 20Pt/SnO₂.

(b) Detailaufnahme von 20Pt/SnO₂.

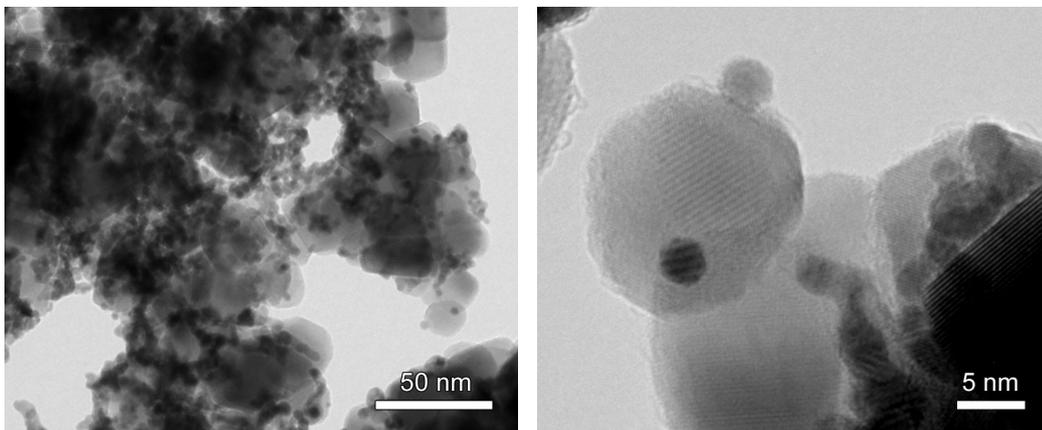
Abbildung 29.: TEM-Aufnahmen des mit 20 Gew.-% Pt beladenen SnO₂.



(a) Übersichtsaufnahme von 40Pt/ATO.

(b) Detailaufnahme von 40Pt/ATO.

Abbildung 30.: TEM-Aufnahmen des mit 40 Gew.-% Pt beladenen ATOs.



(a) Übersichtsaufnahme von 40Pt/SnO₂.

(b) Detailaufnahme von 40Pt/SnO₂.

Abbildung 31.: TEM-Aufnahmen des mit 40 Gew.-% Pt beladenen SnO₂-Trägers.

Rußgeträgerte Platinkatalysatoren als Referenz

Die hergestellten oxidgeträgerten Katalysatoren werden mit rußgeträgerten Referenzkatalysatoren verglichen. Als Vergleich dienen ein kommerziell erhältlicher Katalysator - 20% Platin auf Ruß (20Pt/C (AA)) von Alfa Aesar - und ein mit der Polyol-Methode selbst hergestellter 20% platinbeladener Vulcan-XC72 Ruß (20Pt/C). Eine Rietveld-Verfeinerung der erhaltenen Diffraktogramme (Abbildung 32) ergibt Platinpartikelgrößen von $2,2 \pm 0,1$ nm (20Pt/C (AA)) und ca. 1 nm (20Pt/C). Das letztgenannte Ergebnis deckt sich mit Beobachtungen von Bock et al. [173], die ebenfalls in einer 0,1 M NaOH-Ethylenglykol-Lösung PtRu-Nanopartikel mit einem Durchmesser von 0,7 - 4 nm auf Ruß erzeugten. In den TEM-Aufnahmen beider Katalysatoren (Abbildung 33) ist zu erkennen, dass die Platinnanopartikel jeweils homogen auf den Rußpartikeln verteilt sind. Der kommerzielle Katalysator besitzt wenige Platinnanopartikel mit einem etwas größeren Durchmesser. Die Herstellungsmethode ist unbekannt. Die Platinnanopartikel des selbst hergestellten Katalysators sind dagegen kleiner und in größerer Zahl auf dem Träger verteilt. Die kleinen Partikel sind zum einen auf den basischen pH-Wert der Reaktionslösung zurückzuführen und zum anderen auf die funktionellen Oberflächengruppen. Diese wurden in einer vorherigen Aktivierung des Trägers in konzentrierten Säuren erzeugt und bilden eine Vielzahl an Nukleationskeimen für das Platinpartikelwachstum.

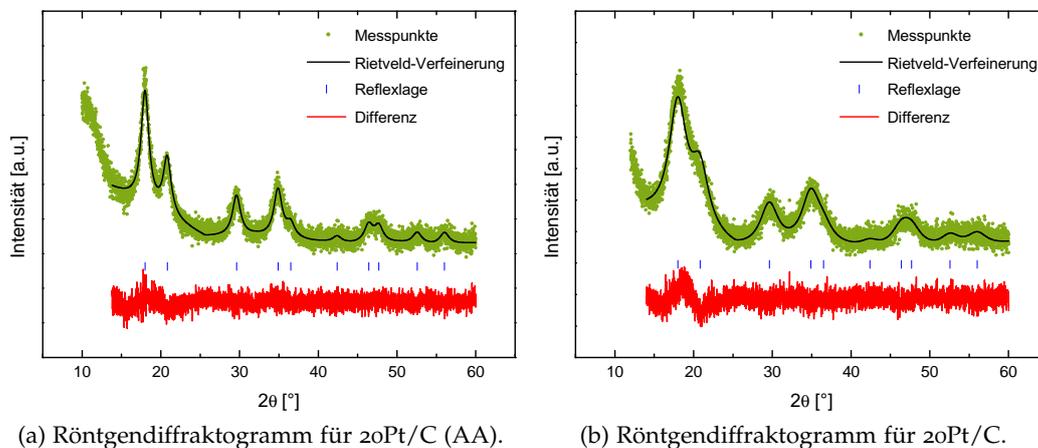
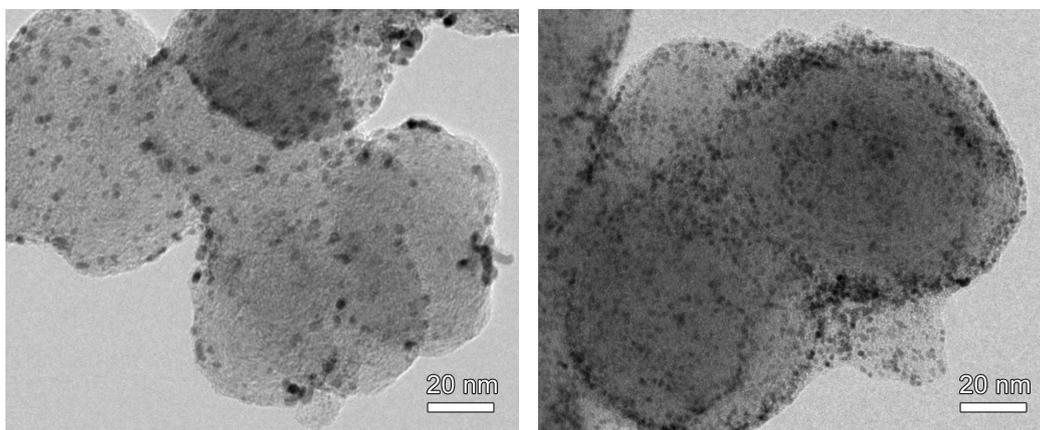


Abbildung 32.: Röntgendiffraktogramme der beiden rußgeträgerten Referenzkatalysatoren. Die Trägermaterialien selbst sind amorph und es treten nur Bragg-Reflexe der kristallinen Platinphase auf.



(a) Übersichtsaufnahme von 20Pt/C (AA).

(b) Übersichtsaufnahme von 20Pt/C.

Abbildung 33.: TEM-Aufnahmen des kommerziellen und selbst hergestellten rußgetragerten Platinkatalysators.

Platinbeladung

Die Angabe einer Platinbeladung der Katalysatoren erfolgte bislang unter der Voraussetzung, dass alle in der Syntheselösung vorhandenen Platin-Ionen reduziert wurden und sich auf dem Träger abschieden. Davon kann aber nicht zwangsläufig ausgegangen werden. Auch ändert sich der Platingehalt des Präkursors H_2PtCl_6 über die Zeit aufgrund seiner hygroskopischen Natur. Damit sind Ungenauigkeiten in der Platinbeladung trotz genauer Einwaage unvermeidlich.

Eine Möglichkeit zur Bestimmung des Platinmassenanteils bietet die optische Emissionsspektroskopie. Dazu wird der Katalysator in Königswasser aufgeschlossen und anschließend die Platinkonzentration der Lösung bestimmt. Da die Einwaage bekannt ist, lässt sich der Platinanteil an der Katalysatormasse berechnen (Tabelle 3). Die tatsächlichen Platinbeladungen stimmen mit etwas Abweichung mit der theoretischen Beladung der hergestellten Proben überein. Eine Ausnahme bildet Probe 20Pt/SnO₂, bei deren Synthese ein Platinverlust von 8,6% zu verzeichnen ist. Ansonsten ergeben sich Differenzen von 0,2 - 5,4%. Diese werden hauptsächlich auf die Ungenauigkeiten durch die Einwaage des Platinpräkursors und weniger auf eine unzureichende Abscheidung auf dem Träger zurückgeführt. Die angewandten Syntheseparameter der Polyol-Methode eignen sich somit für eine erfolgreiche Platindekoration von oxidischen Trägern. Trotzdem ist auffällig, dass die Differenz zwischen theoretischer und tatsächlicher Platinbeladung bei ATO geringer ausfällt als bei SnO₂. Die Ursache könnte hier eine bessere Platinabscheidung auf den ATO-Nanopartikeln sein.

Für die beiden Referenzkatalysatoren aus rußgeträgerten Platinnanopartikeln sind ebenfalls Platinverluste (20Pt/C) oder Abweichungen von der Herstellerangabe (20Pt/C (AA)) festzustellen. Der Platinanteil des 20Pt/ITO Katalysators zeigt, dass die Reduktion von Platintetrachlorid mit NaBH_4 erfolgreich war. Der Platinverlust wird auf die wenige Sekunden dauernde und turbulente Reduktion des PtCl_4 durch entstandenen Wasserstoff zurückgeführt, da Einwaageungenauigkeiten für das nicht-hygroscopische PtCl_4 ausgeschlossen werden können.

Die analytische Beladungsbestimmung über die ICP-OES ist in Teilen mit Messfehlern verbunden, die eine abschließende Fehlerbetrachtung sinnvoll machen. Die eigentliche Messmethode ist sehr genau und erlaubt die Bestimmung von Spurenelementen im ppb-Bereich. Durch die Messung von Maßlösungen bekannter Platinkonzentration und die Erstellung einer Regressionsgeraden wird die Messungenauigkeit reduziert. Die Fehlerquelle ist die Probenpräparation. Die Toleranz der Waage verursacht einen Fehler bei der Einwaage des Katalysatorpulvers in den Messkolben. Der Königswasseraufschluss führt zu einer weiteren Ungenauigkeit, denn das Zinnoxid ist in Königswasser unlöslich. Dadurch wird womöglich nicht das gesamte Platin auf der Trägeroberfläche gelöst. Die Feststoffreste ergeben einen Fehler im Volumeninhalt des Messkolbens. Die Berechnung eines absoluten Fehlers ist dadurch schwierig. Aus mehreren Analysen lässt sich allerdings ein Fehler von $\pm 10\%$ in der Platinbeladung abschätzen.

Tabelle 3.: Platinbeladung der oxidgeträgerten Katalysatoren und Referenzkatalysatoren, bestimmt über ICP-OES-Messungen.

Probe	Platinbeladung [Gew.-%]
20Pt/ITO	17,3
20Pt/ATO	19,8
20Pt/SnO ₂	11,4
40Pt/ATO	37,3
40Pt/SnO ₂	34,6
20Pt/C (AA)	18,0
20Pt/C	16,6

12.2 ELEKTROCHEMISCHE EIGENSCHAFTEN

Elektrochemische Eigenschaften und aktive Katalysatoroberflächen

Da es sich um Katalysatoren für die Sauerstoffreduktion handelt, sind neben den strukturellen Eigenschaften vor allem die elektrochemischen Charakteristika wichtig. Am einfachsten sind diese über elektrochemische Messungen mit Drei-

elektrodenanordnung zugänglich. Dabei wurde eine geringe Katalysatormenge auf die Glaskohlenstoff-Arbeits Elektrode aufgebracht und zwischen den Potentialgrenzen von 0,05 - 1,2 V (vs. RHE) mit 50 mV s^{-1} zyklisiert. Die resultierenden widerstandskorrigierten Zyklovoltammogramme sind in Abbildung 34 dargestellt. Daraus lässt sich erkennen, dass die oxidgeträgerten Katalysatoren ein anderes elektrochemisches Verhalten wie rußgeträgerte Katalysatoren aufweisen.

Das Zyklovoltammogramm des rußgeträgerten Platinkatalysators (Abb. 34 a) gleicht dem Zyklovoltammogramm von polykristallinem Platin (Abschnitt 3.1, Abb. 10). Die charakteristischen Signale der Wasserstoff- und Sauerstoff-Adsorption an Platin lassen sich wiedererkennen. Aufgrund der Nanokristallinität treten allerdings keine abgegrenzten Wasserstoffdesorptionspeaks für die einzelnen Platinfacetten auf und nur ein großer, verbreiteter Peak ist sichtbar.

Das Zyklovoltammogramm von 20Pt/ATO (Abb. 34 b) zeigt ebenfalls die spezifischen Signale von Platin und zusätzlich tritt ein Oxidationspeak (0,67 V vs. RHE) und im Rücklauf ein Reduktionspeak (0,65 V vs. RHE) auf. Dieses Redox-Paar entspricht der $\text{Sb}^{3+}/\text{Sb}^{5+}$ -Konversion. Die Intensität der Platinoxidbildung und -reduktion ist für den SnO_2 -Träger (Abbildung 34 c) schwächer im Vergleich zu den anderen Katalysatoren. Dies deckt sich mit Beobachtungen in der Literatur, die bei Pt/ SnO_2 ebenfalls eine Abnahme bzw. eine reduzierte Platinoxidbildung feststellten [80, 88]. Die Erklärung liegt womöglich in einer starken Platin-Träger-Wechselwirkung begründet. Die schlechtere Leitfähigkeit kann gleichermaßen für diesen Zusammenhang verantwortlich sein, denn mit einer Antimon-Dotierung von SnO_2 wird dieses Verhalten nicht beobachtet.

Ein zusätzliches Redox-Paar tritt neben den charakteristischen Platineigenschaften auch bei 20Pt/ITO (Abbildung 34 d) auf. Das Oxidations- (0,60 V vs. RHE) und Reduktionssignal (0,62 V vs. RHE) ist auf die Konversion der Oxidationsstufen des Indiums – In^{+1} und In^{3+} – zurückzuführen.

Die elektrochemisch aktive Platinoberfläche der Katalysatoren wurde aus den Wasserstoffdesorptionspeaks der Zyklovoltammetriemessungen bestimmt. Die Arbeits Elektrode wurde hierfür mit unterschiedlichen Katalysatormengen von $\sim 10 - 50 \mu\text{g cm}_{\text{geo}}^{-2}$ der gleichen Probe beladen. Die Zyklovoltammogramme der einzelnen Katalysatoren finden sich im Anhang. Mit zunehmender Platinbeladung nimmt die konsumierte Ladungsmenge des Wasserstoffdesorptionspeaks und damit die Menge an desorbiertem Wasserstoff zu. Diese reale Katalysatoroberfläche wurde mit der geometrischen Elektrodenfläche in Form des Rauigkeitsfaktors ins Verhältnis gesetzt und gegen die Platinbeladung der Arbeits Elektrode aufgetragen (Abbildung 35). Die Messwerte ergeben eine Gerade, deren Steigung die elektrochemisch aktive Fläche des Katalysators repräsentiert. Die Auswertung der Messungen ist in Tabelle 4 zusammengefasst.

In einem Vergleich der Ergebnisse ist auffällig, dass die ECSA oxidgeträgerter Platinkatalysatoren um ein Vielfaches kleiner ist als die ECSA der rußgeträger-

OXIDGETRÄGERTE KATALYSATOREN

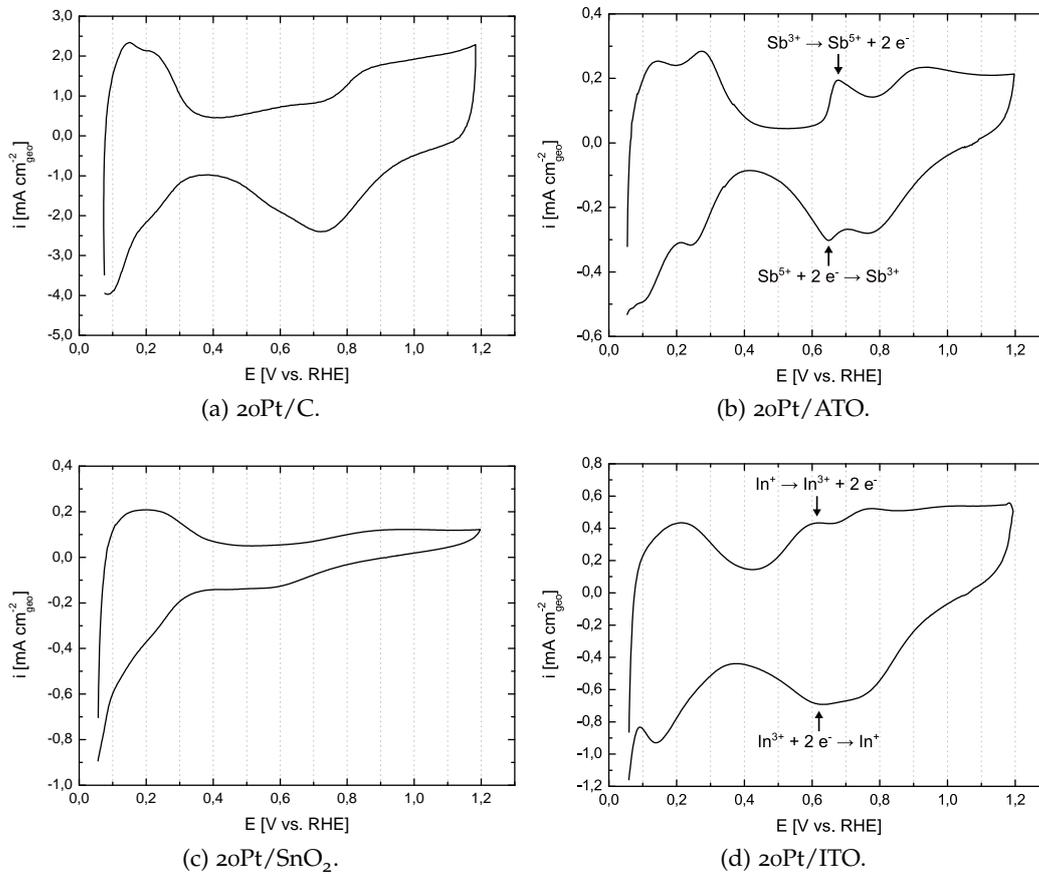


Abbildung 34.: Zyklovoltammogramme der hergestellten Katalysatoren. Gemessen in 0,1 M HClO₄ mit 50 mV s⁻¹, Platinbeladung $\sim 50 \mu\text{g cm}^{-2}_{\text{geo}}$. Die Stromdichteskalen wurden für den jeweiligen Katalysator angepasst.

ten Katalysatoren mit etwa $70 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Der Grund kann die kleinere spezifische Oberfläche der Oxidträger sein. Dadurch liegen die Platinnanopartikel nicht separat, sondern teilweise agglomeriert oder aufeinander gestapelt vor. Die Platinoberfläche ist durch die Kontaktflächen vermindert. Diese wird dadurch gestützt, dass die ECSA der Proben 20Pt/ATO und 20Pt/SnO₂ geringer ist als die ECSA der Proben 40Pt/ATO und 40Pt/SnO₂. Laut den Ergebnissen von Lee et al. [92], wäre eine Zunahme der ECSA mit abnehmender Platinbeladung auf den Zinnoxid-Trägern zu erwarten. Die gegensätzlichen Ergebnisse lassen vermuten, dass infolge der hohen Platinbeladungen von 40 Gew.-% die Trägeroberfläche nicht mehr ausreicht und sich die Platinnanopartikel teilweise aufstapeln oder ggf. Platinnetzwerke zwischen den Trägerpartikeln bilden. Die ECSA würde durch die geringere Kontaktfläche wieder leicht ansteigen. Dies kann den Trend in den Ergebnissen erklären.

In der Kombination Platin und SnO_2 bzw. ATO besteht die Gefahr einer Legierungsbildung zwischen Pt und Sn an der Grenzfläche. Die Wasserstoffadsorption wäre in diesem Fall durch Sn unterdrückt [177]. Folglich ergibt sich dadurch auch eine kleinere Ladungsmenge und aktive Katalysatoroberfläche. Die PtSn-Legierungsbildung wird in Abschnitt 14.3 noch einmal aufgegriffen und näher diskutiert.

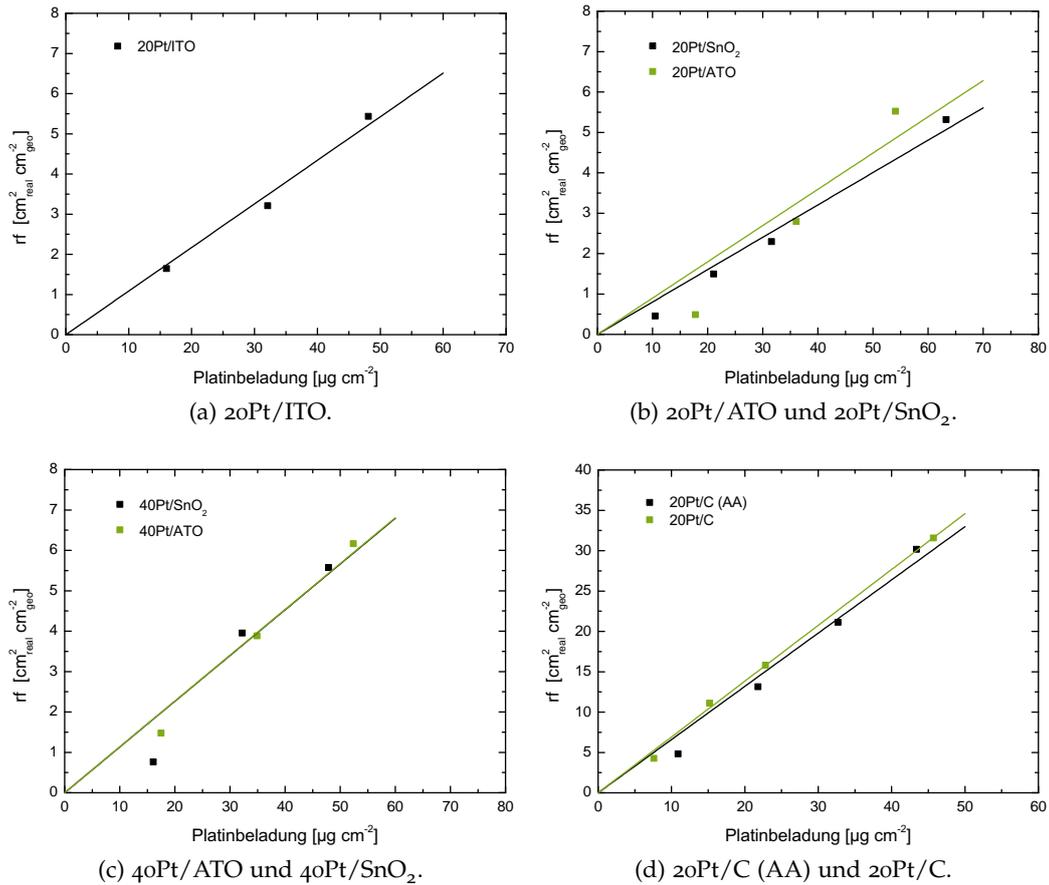


Abbildung 35.: Bestimmung der elektrochemisch aktiven Katalysatoroberfläche ECSA aus dem Rauigkeitsfaktor r_f und der Platinbeladung der Arbeitselektrode. Die Steigung der Ausgleichsgeraden entspricht der ECSA.

Sauerstoffreduktionsaktivität der Katalysatoren

Der überwiegende Teil der heute verwendeten Katalysatoren für die ORR-Katalyse in PEMFC Elektroden besteht aus rußgeträgerten Platinnanopartikeln. Trotz der in Abschnitt 2.4 erwähnten Fortschritte in der ORR-Aktivität durch Zulegieren von

Tabelle 4.: ECSA der oxidgeträgerten Katalysatoren und Referenzkatalysatoren.

Probe	ECSA [$\text{m}^2 \text{g}^{-1}$]
20Pt/ITO	10,0
20Pt/ATO	9,0
20Pt/SnO ₂	8,0
40Pt/ATO	11,3
40Pt/SnO ₂	11,0
20Pt/C	69,2
20Pt/C (AA)	65,0

3d-Metallen, bleibt reines Platin immer noch Stand der Technik. In dieser Arbeit wurde ebenfalls nur reines Platin als katalytisch aktives Material auf die Träger abgeschieden und auf dessen ORR-Aktivität untersucht. Die Beweggründe waren eine bessere Vergleichbarkeit der Katalysatoren untereinander, die besser einzuschätzende Stabilität ohne Einflüsse von unedleren Legierungselementen und die Überprüfung einer vorhandenen Metall-Träger-Wechselwirkung. In Abschnitt 2.4 wurde diese Wechselwirkung und ihre Bedeutung für die ORR Aktivität schon diskutiert. Tritt dieser Effekt bei den selbst hergestellten Katalysatoren ebenfalls auf, würde sich dies in einer verbesserten Sauerstoffreduktionsaktivität äußern. Die ORR-Aktivität eines Katalysators ist mit Hilfe der Methode der rotierenden Scheibenelektrode zugänglich und wurde für alle hergestellten Katalysatoren und einen kommerziellen rußgeträgerten Platinkatalysator untersucht.

Dafür wurden für jeden Katalysator ORR-Polarisationskurven bei verschiedenen Winkelgeschwindigkeiten der Arbeitselektrode in einem sauerstoffgesättigten Elektrolyten aufgenommen (vergleiche Messkurven in Abbildung 13). Die kapazitiven Ströme liegen für die gewählte Vorschubgeschwindigkeit von 5 mV s^{-1} unter 4% und sind vernachlässigbar [178]. Die Auswertung der widerstandskorrigierten ORR-Polarisationskurven nach Koutecky-Levich erlaubt es den diffusionslimitierten Stromanteil am Gesamtstrom zu bestimmen und den kinetischen Stromanteil zu berechnen. Der kinetische Strom bei 1600 U min^{-1} normiert auf die aktive Katalysatoroberfläche ist für die einzelnen Katalysatoren in Form von Tafel-Auftragungen in Abbildung 36 gezeigt.

Die Tafel-Auftragungen erlauben einen graphischen Vergleich der spezifischen ORR-Aktivitäten. In Graph 36 a lässt sich erkennen, dass der kinetische Strom der Proben 20Pt/ITO und 20Pt/ATO im dargestellten Potentialbereich nahezu identisch ist. Dies bedeutet, dass beide Katalysatoren gleich aktiv in der ORR sind. Deutlich geringer ist dagegen der kinetische Strom für die Sauerstoffreduktion an 20Pt/SnO₂. Dafür kommen vor allem Einflüsse des Trägermaterials in Betracht. Die Ursache wird in der geringeren elektrischen Leitfähigkeit von

12.2 ELEKTROCHEMISCHE EIGENSCHAFTEN

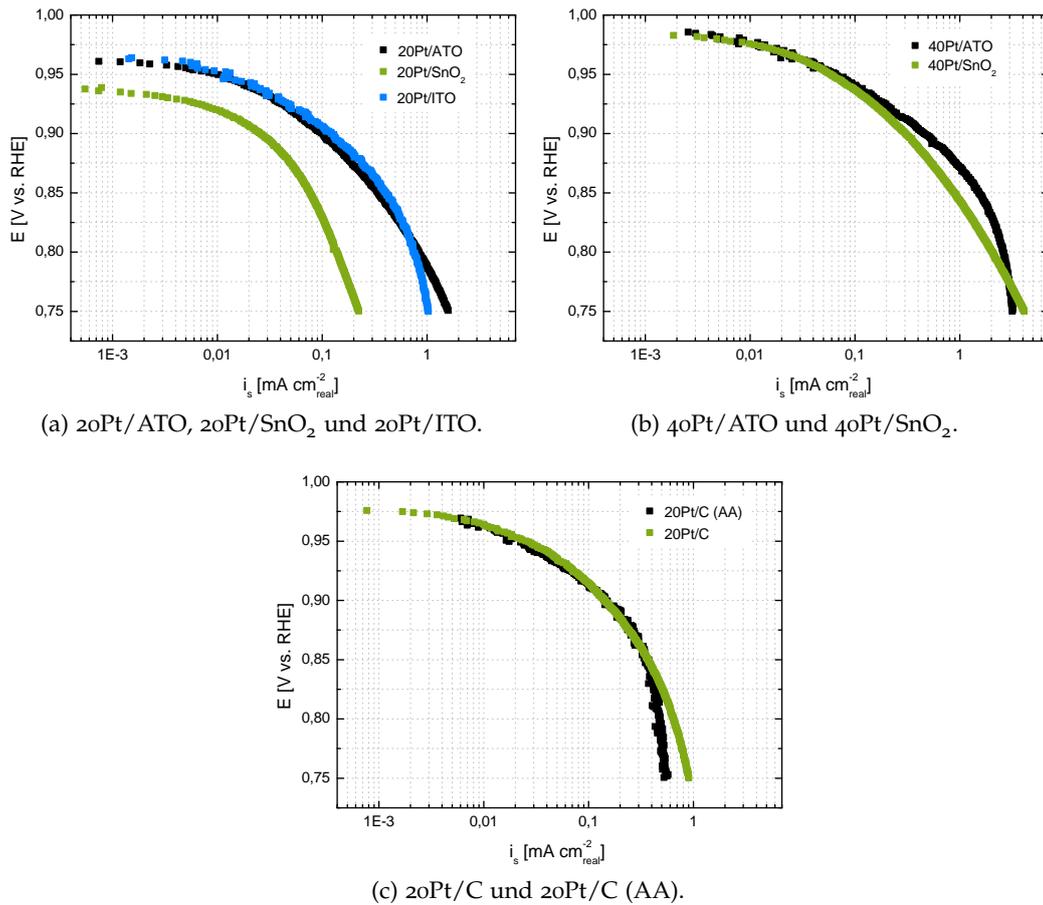


Abbildung 36.: Tafel-Plots der spezifischen ORR-Aktivität der untersuchten Katalysatoren. RDE-Messungen mit $50 \mu\text{g cm}^{-2}$ Platinbeladung in sauerstoffgesättigtem $0,1 \text{ M HClO}_4$ -Elektrolyt bei RT, 1600 U min^{-1} und 5 mV s^{-1} .

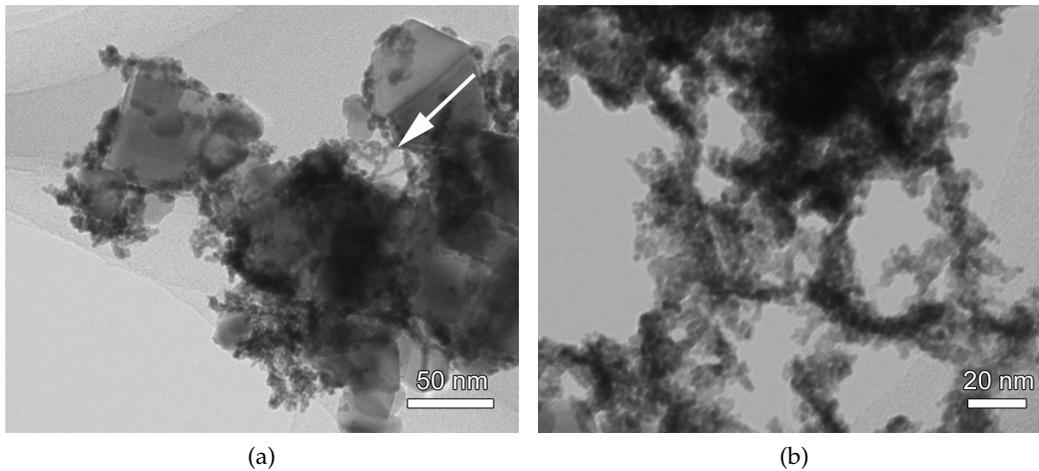


Abbildung 37.: TEM-Aufnahmen (a) von 40Pt/SnO₂ mit feinen Platinfäden (Pfeil) aus agglomerierten Platinnanopartikeln und (b) eine Detailansicht der Platinagglomerate zwischen den einzelnen Katalysatorpartikeln.

SnO₂ vermutet, die in der stark oxidierenden Umgebung einem Isolator gleichen sollte. Die beiden dotierten Träger ITO und ATO besitzen damit Vorteile in der Verwendung als Trägermaterial für Kathodenanwendungen gegenüber dem undotierten SnO₂. Für Platinbeladungen von 40 Gew.-% lässt sich kein Einfluss der Leitfähigkeit des Trägermaterials auf die ORR-Aktivität feststellen. Die spezifischen Aktivitäten von 40Pt/ATO und 40Pt/SnO₂ sind nahezu identisch (Abb. 36 b). Dieses Ergebnis kann durch ein Netzwerk von Platinnanopartikeln auf der Trägeroberfläche erklärt werden, das sich aufgrund der geringen spezifischen Trägeroberflächen und hohen Platinbeladungen ausbildet. Dadurch findet die Elektronenleitung ausschließlich in Platin statt und wird vergleichbar mit einem Platin-Massivmaterial. Die Agglomeration der Platinnanopartikel zu feinen Fäden, die einzelne Katalysatorpartikel miteinander verbinden, konnte für die Probe 40Pt/SnO₂ in TEM-Untersuchungen nachgewiesen werden (Abbildung 37). Die Referenzkatalysatoren mit Ruß-Träger besitzen laut ihren Tafel-Auftragungen in Abbildung 36 c eine ähnliche spezifische Sauerstoffreduktionsaktivität im Vergleich zu oxidgeträgerten Katalysatoren mit 20 Gew.-% Platinbeladung.

Die spezifischen Aktivitäten bei 0,90 und 0,85 V (vs. RHE) sind in Tabelle 5 anhand ihrer genauen Werte noch einmal detaillierter verglichen. Die spezifische Aktivität von 20Pt/ITO ist gegenüber 20Pt/ATO leicht erhöht. Auch im Vergleich mit den beiden rußgeträgerten Katalysatoren ist die spezifische Aktivität der beiden Katalysatorproben nur minimal geringer. Bezogen auf die ECSA ist die ORR-Aktivität von 20Pt/ITO und 20Pt/ATO somit vergleichbar mit einem Platinkatalysator auf Ruß. Ein Effekt der elektrischen Trägerleitfähigkeit ist aus den Messdaten nicht ersichtlich. Ein sehr schlechtes Ergebnis ergibt sich für

20Pt/SnO₂, dessen spezifische Aktivität bei 0,90 V (gegen RHE) nur ein Viertel derer von 20Pt/ATO beträgt. Eine positive Wirkung der Antimon-Dotierung auf die ORR-Aktivität konnte somit nachgewiesen werden. Im Gegensatz dazu sind die spezifischen Aktivitäten von 40Pt/ATO und 40Pt/SnO₂ aufgrund des Platinnetzwerkes auf deren Oberfläche sehr hoch.

Die kinetischen Ströme der rußgeträgerten Platinkatalysatoren entsprechen mit 0,143 mA cm_{real}⁻² (20Pt/C) und 0,152 mA cm_{real}⁻² (20Pt/C (AA)) Literaturwerten von Mayrhofer et al. [40] für Katalysatoren mit Platinpartikelgrößen von 1 nm und 2 nm. Hingegen ist ein Vergleich der Ergebnisse für die oxidgeträgerten Katalysatoren mit Literaturwerten schwierig. Zum einen existieren nur wenige Veröffentlichungen und zum anderen wurden die Messungen teils mit unterschiedlichen Parametern durchgeführt oder die Datenauswertung unterscheidet sich. Hier ist anzumerken, dass sich bereits die Wahl des Elektrolyten aufgrund der unterschiedlichen Adsorptionsstärken der Anionen auf die Höhe des kinetischen Stroms auswirkt [176].

Tabelle 5.: Spezifische Aktivität und Massenaktivität der Katalysatoren für die Sauerstoffreduktion bei Potentialen von 0,9 und 0,85 V (vs. RHE). RDE-Messungen mit 50 µg cm_{geo}⁻² Platinbeladung der Arbeitselektrode in sauerstoffgesättigtem 0,1 M HClO₄-Elektrolyt bei RT, 1600 U min⁻¹ und 5 mV s⁻¹.

Probe	i_s [mA cm _{real} ⁻²] (0,90 V)	i_s [mA cm _{real} ⁻²] (0,85 V)	i_m [A g _{Pt} ⁻¹] (0,90 V)	i_m [A g _{Pt} ⁻¹] (0,85 V)
20Pt/ITO	0,123	0,407	16,6	55,1
20Pt/ATO	0,102	0,346	4,6	15,5
20Pt/SnO ₂	0,025	0,077	2,1	6,4
40Pt/ATO	0,461	1,521	29,8	98,1
40Pt/SnO ₂	0,301	0,900	15,1	45,2
20Pt/C	0,143	0,370	78,9	203,8
20Pt/C (AA)	0,152	0,376	105,0	206,0

Die Angabe einer spezifischen Sauerstoffreduktionsaktivität ist sinnvoll, wenn die Katalysatoren unterschiedliche elektrochemisch aktive Oberflächen haben. Weitaus wichtiger ist jedoch die Normierung auf die Menge an eingesetztem Platin, d. h. den Kostenfaktor des Katalysators. Diesem Umstand wird in der Massenaktivität Rechnung getragen. Hier offenbaren sich auch die Nachteile der oxidgeträgerten Katalysatoren aufgrund ihrer geringen ECSA. Die Massenaktivität von 20Pt/ATO beträgt dadurch nur 4,6 A g_{Pt}⁻¹ (bei 0,90 V vs. RHE) gegenüber 105 A g_{Pt}⁻¹ für den kommerziellen rußgeträgerten Platinkatalysator von Alfa Aesar. Damit benötigt die Probe 20Pt/C (AA) eine 23-fach geringere Menge an Platin für die gleiche Stromdichte in der Sauerstoffreduktion. Die oftmals beschriebene Platin-Träger-Wechselwirkung und die daraus resultierende höhere

Sauerstoffreduktionsaktivität konnte mit den RDE-Ergebnissen für oxidgeträgerte Platinnanopartikel nicht bestätigt werden. Dieser Effekt tritt vermutlich erst für geringere Platinbeladungen (1 - 10 Gew.-%) auf, da hier die freie Trägeroberfläche zunimmt und diese direkt an einer elektrochemischen Sauerstoffreduktion teilnehmen könnte. Im Falle des Zinnoxids wäre dies z. B. durch Bereitstellung von Sauerstoff aus dem Kristallgitter möglich.

Die Tafel-Auftragungen für die einzelnen Katalysatoren (Abbildung 36) gliedern sich in zwei Bereiche mit unterschiedlichen Steigungen. Die Auswertungen in Tabelle 6 ergeben eine Steigung von 60 mV dec^{-1} für niedrige Stromdichten und 120 mV dec^{-1} für höhere Stromdichten. Die entsprechenden Kurven und Geraden der Kurvenanpassung finden sich im Anhang. Diese Werte sind typisch für die Sauerstoffreduktion an Platin und sind abhängig von der Reaktionsordnung und dem Zustand der Platinoberfläche [41]. Die Tafel-Steigung von 60 mV dec^{-1} ist für eine oxidierte Platinoberfläche der Reaktionsordnung 1 und wird für niedrige Überspannungen (sehr kleine Ströme) beobachtet. Der Wert von 120 mV dec^{-1} ist für eine Oxid-freie (reduzierte) Platinoberfläche. Die Tafel-Steigungen für die Sauerstoffreduktion an oxidgeträgerten Platinkatalysatoren unterscheiden sich nicht von den Tafel-Steigungen an Platin allein. Die oxidischen Träger führen somit nicht zu einer höheren Sauerstoffreduktionsaktivität.

Tabelle 6.: Tafel-Steigungen der spezifischen Aktivität für zwei unterschiedliche Potentialbereiche. Die entsprechenden Graphen finden sich im Anhang.

Probe	Tafelsteigung [mV dec ⁻¹]	Potentialbereich [mV]	Tafelsteigung [mV dec ⁻¹]	Potentialbereich [mV]
20Pt/ITO	59	934 - 891	121	887 - 822
20Pt/ATO	61	938 - 899	118	889 - 784
20Pt/SnO ₂	59	922 - 879	123	899 - 830
40Pt/ATO	60	952 - 893	125	884 - 829
40Pt/SnO ₂	64	954 - 913	120	891 - 816
20Pt/C	62	950 - 912	120	901 - 850
20Pt/C (AA)	61	950 - 890	123	898 - 850

12.3 ZUSAMMENFASSUNG DER ERGEBNISSE

Strukturelle Charakterisierung

- Die Reduktion von PtCl₄ auf ITO mit NaBH₄ war erfolgreich und ergibt Platinpartikelgrößen von 2,3 nm (XRD). Eine Schädigung des Trägers in

der Synthese trat nicht auf. Die Platinnanopartikel sind homogen auf der ITO-Oberfläche verteilt.

- Die Polyol-Methode mit 0,1 M NaOH-Ethylenglykol-Lösung führt zu Platinnanopartikeln auf ATO und SnO₂ mit Durchmessern von 1,6 - 3,7 nm (XRD). Auf den SnO₂-Trägern ist die Platinverteilung homogen, für ATO konnte dies nicht eindeutig bestätigt werden.
- Die tatsächliche Platinbeladung stimmt mit einer geringen Ausnahme mit der theoretischen Platinbeladung überein. Die beiden Syntheserouten ergeben somit eine fast vollständige Platinabscheidung auf der Trägeroberfläche.

Elektrochemische Charakterisierung

- ATO und ITO zeigen zusätzliche Redox-Signale durch Konversion von Antimon oder Indium in der zyklischen Voltammetrie.
- Die hergestellten oxidgeträgerten Platinkatalysatoren verfügen im Gegensatz zu den rußgeträgerten Referenzkatalysatoren nur über eine niedrige ECSA. Es besteht der Verdacht einer PtSn-Legierungsbildung an der Platin-Träger-Grenzfläche.
- 20Pt/ITO und 20Pt/ATO haben eine spezifische ORR-Aktivität wie 20Pt/C vorzuweisen. Die Massenaktivität der oxidgeträgerten Katalysatoren ist aufgrund der kleinen ECSA jedoch vergleichsweise gering.
- Die Antimon-Dotierung von SnO₂ wirkt sich positiv auf die Sauerstoffreduktionsaktivität aus. Katalysatoren mit undotierten SnO₂-Trägern verfügen wegen der niedrigen elektrischen Leitfähigkeit von SnO₂ nur über eine schlechte ORR-Aktivität. Dadurch ist die ORR an Pt/SnO₂ mit hohen Überspannungen verbunden.
- Für die untersuchten Platinbeladungen auf ATO, SnO₂ und ITO konnte keine Platin-Träger-Wechselwirkung nachgewiesen werden, die die Sauerstoffreduktionsaktivität maßgeblich gesteigert hätte.

ELEKTRODEN UND NANOSTRUKTURIERTE ELEKTRODEN

Die Katalysatoren mit alternativen Trägermaterialien wurden nach der eingehenden strukturellen und elektrochemischen Charakterisierung für die Präparation oder in der Strukturierung von Kathodenschichten genutzt. Im Anschluss wurden die MEAs in Einzelzellenmessungen getestet und anhand ihrer Polarisationskurven verglichen. Diese geben unter anderem Auskunft über die Leistungsfähigkeit und das elektrochemische Verhalten der Katalysatoren. Abschließend wurden die Membran-Elektroden-Einheiten für elektronenmikroskopische Untersuchungen zerstört und präpariert. TEM- und REM-Untersuchungen gaben Einblicke in die Elektrodenstruktur und die Komponentenverteilung.

13.1 KATHODEN AUS Pt/ITO-KATALYSATOREN

Aufgrund der positiven Ergebnisse zweier vorangegangener Studien [98, 100], wurde die Verwendung von Indiumzinnoxid als Trägermaterial in Brennstoffzellenanwendungen ins Auge gefasst. Diese Studien stellten zudem eine vergleichbare spezifische ORR-Aktivität von 20Pt/ITO im Vergleich zu rußgeträgerten Katalysatoren fest. Allerdings wurde ein Pt/ITO-Katalysator bisher noch nicht in einer realen Brennstoffzellenumgebung getestet. Das Ziel dieses Abschnittes ist der erfolgreiche Transfer der positiven Ergebnisse der Modellexperimente im wässrigen Elektrolyten in eine Brennstoffzellenelektrode als ORR-Katalysator.

Daher wurden zunächst eine Kathode aus 20Pt/ITO und Nafion[®]-Ionomer und eine Referenz-Anode aus rußgeträgertem Platinkatalysator präpariert. Die Leistung der MEA wurde in einer Einzelzellenmessung am QuickConnect-Teststand untersucht. Das Durchlaufen mehrerer Polarisationskurven sollte die MEA vor der eigentlichen Untersuchung konditionieren. Allerdings zeigte sich schon zu Beginn der Konditionierungsphase, dass bei einer Stromdichte von 30 mA cm^{-2} das Potential in der Polarisationskurve (Abbildung 38) drastisch abfiel. Kurz darauf lieferte die Zelle keinerlei Leistung mehr. Ein derartiges Verhalten kann verschiedene Gründe haben. Ein starker Abfall des Zellpotentials spricht für einen limitierten Massentransport in der Elektrode. Eine Diffusionslimitierung würde

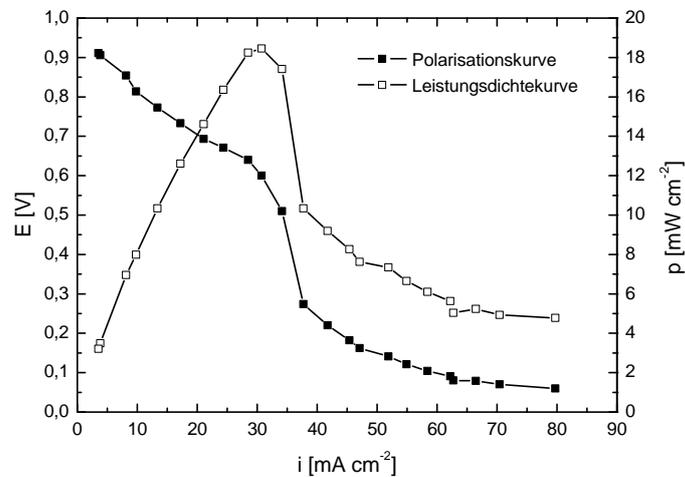


Abbildung 38.: Polarisations- und Leistungsdichtekurve einer MEA mit einer Kathode aus 20Pt/ITO und Nafion[®]. Testparameter: QuickConnect-Teststand, Zelltemperatur 70 °C, 100% relative Befeuchtung der Anode und Kathode, H₂-Gasfluss 150 ml min⁻¹, O₂ 80 ml min⁻¹.

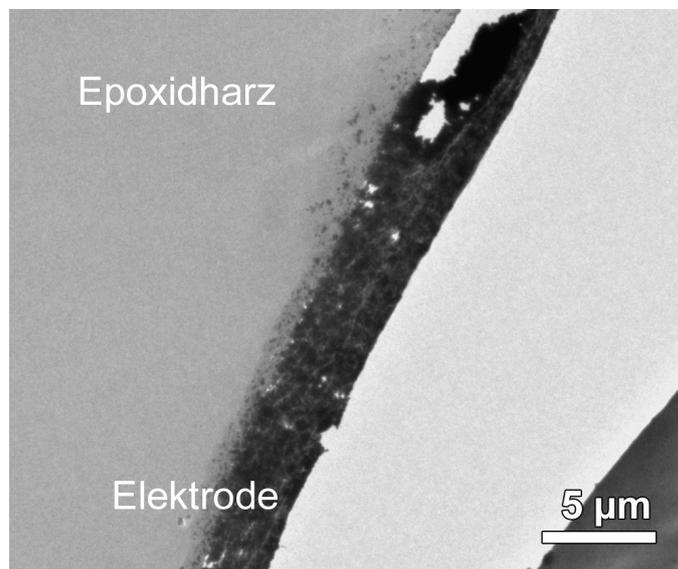


Abbildung 39.: TEM-Untersuchung an einem Dünnschnitt der 20Pt/ITO-Kathode eingebettet in Epoxidharz. Die Elektrode hat sich teilweise von der Nafion[®]-Membran (rechts unten) abgelöst.

aufgrund der langsameren Sauerstoffreduktion gegenüber der schnellen Wasserstoffoxidation auf die Kathode zurückgehen. Demnach sind der Antransport von Sauerstoff und der Abtransport des Produktwassers limitiert. Eine Flutung der Zelle mit Wasser konnte während der Einzelzellenmessung ausgeschlossen werden. TEM-Untersuchungen der Elektrode im Anschluss an die elektrochemische Charakterisierung offenbarten eine dichte Struktur der 20Pt/ITO-Elektrode (TEM-Aufnahme Abbildung 39). Demnach ordnen sich die Katalysatorpartikel im Nanometerbereich zu einer kompakten Schicht an, die nur wenige große Poren aufweist. Ein effektiver Gastransport innerhalb der Elektrode ist somit nicht gegeben und nur einzelne Katalysatorpartikel an der Grenzfläche Elektrode/Gasdiffusionslage sind elektrochemisch aktiv. Wird die Leistungsentnahme der Zelle erhöht, kann die Zahl an nötigen Reduktions- und Oxidationsreaktionen nicht mehr ablaufen und die Zelleistung bricht ein.

Eine weitere Erklärung des Leistungsabfalls wäre die Trägerdegradation unter den vorherrschenden Bedingungen in der Zelle. Dies kann aufgrund des irreversiblen Leistungsabfalls nicht außer Acht gelassen werden. Die Trägerstabilität von ITO ist in Kapitel 14 Gegenstand weiterer Untersuchungen.

Strukturierte Kathode mit 20Pt/ITO und MWCNTs

Eine Elektrode, die 20Pt/ITO als Katalysator enthält und gleichzeitig eine poröse Struktur für den Gastransport besitzt und somit die Platinzugänglichkeit gewährleistet, wurde über die Einbindung von mehrwandigen Kohlenstoffnanoröhren in die Elektrodenstruktur erzielt. Die Kohlenstoffnanoröhren erhöhen weiterhin die elektrische Leitfähigkeit der Elektrode und sind für den Protonentransport mit Nafion[®]-Polymer ummantelt. Die 1-dimensionalen Kohlenstoffnanoröhren bilden bei geeigneter Präparation ein 3-dimensionales Netzwerk, in das die Pt/ITO-Katalysatorpartikel verteilt werden können. Dafür wurde ein Konzept angewandt, dass sich bereits für platindekorierte Kohlenstoffnanoröhren und Polyanilinfasern bewährt hatte [179].

Der schematische Aufbau der Elektroden auf der Polymerelektrolytmembran ist in Abbildung 40 dargestellt. Die Anode enthält rußgeträgerte Platinnanopartikel als Referenzelektrode. In der Elektrodenpräparation der Kathode wurden insgesamt 20 Doppelschichten aus alternierenden 20Pt/ITO- und MWCNT/Nafion[®]-Schichten aufgebracht. Die abwechselnde Schichtaufbringung soll eine möglichst homogene Komponentenverteilung und eine homogene Elektronen- und Protonenleitfähigkeit bewirken. Die vergrößerte Kontaktfläche zwischen Katalysator, Ionomer und Gas erhöht die für die elektrochemische Reaktion notwendige Dreiphasengrenzfläche.

Die Leistungsfähigkeit der Multischicht-Kathode wurde in Einzelzellenmessungen anhand eines Vergleiches mit einer Referenz-Kathode mit 20Pt/C beur-

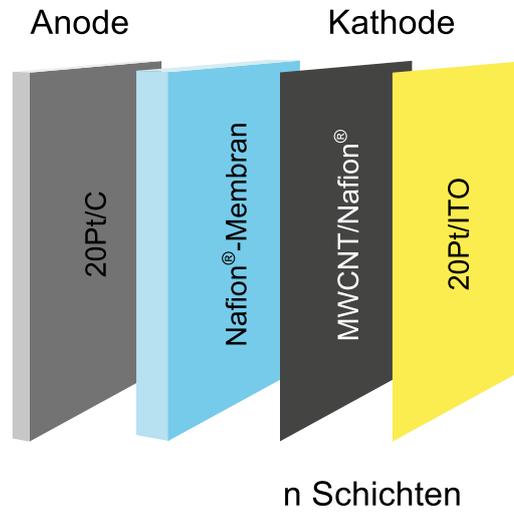


Abbildung 40.: Schematische Darstellung der MEA mit 20Pt/C-Anode und alternierenden 20Pt/ITO- und MWCNT/Nafion®-Schichten als Kathode.

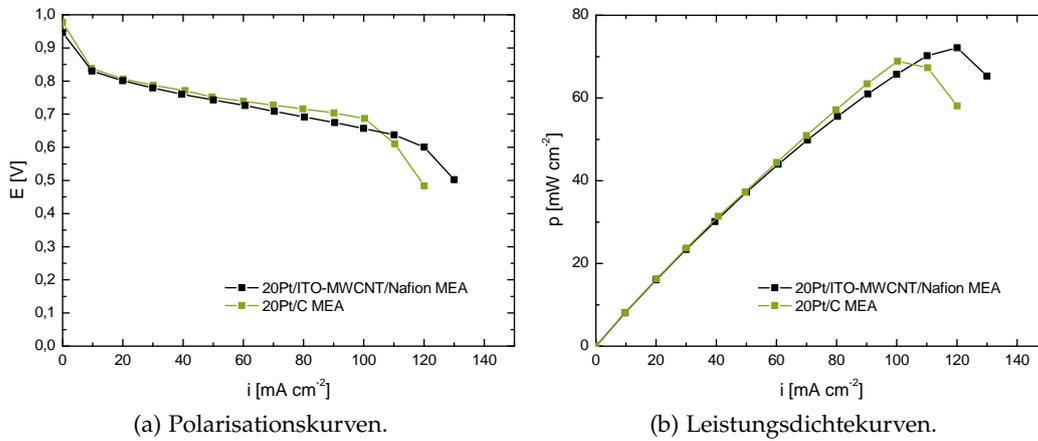


Abbildung 41.: Polarisations- und Leistungsdichtekurven 20Pt/ITO – MWCNT/Nafion®-MEA und einer Referenz-MEA mit 20Pt/C-Kathode. Testparameter: FuelCon-Teststand, aktive Elektrodenfläche 10 cm^2 , Zelltemperatur 75°C , Befeuchtertemperatur 80°C auf Anode und Kathode, H_2 -Gasfluss 200 ml min^{-1} , O_2 100 ml min^{-1} .

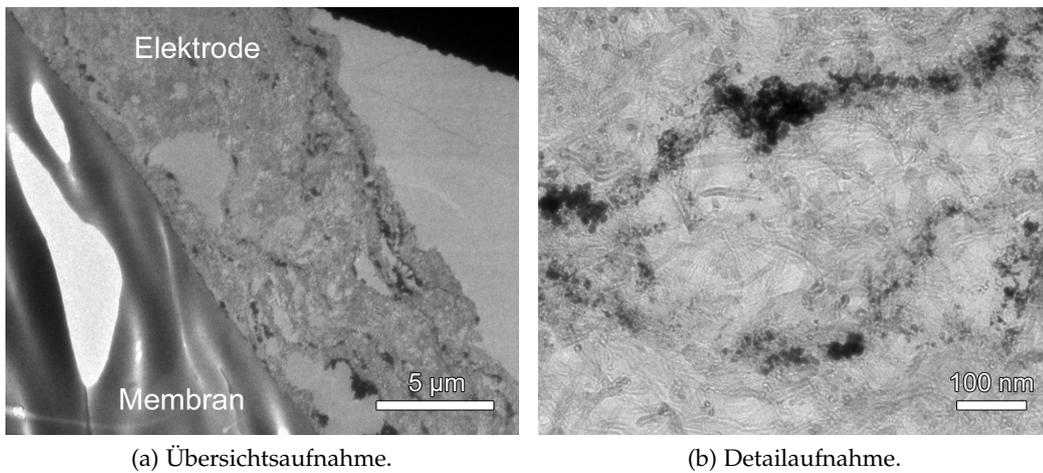


Abbildung 42.: Elektrodenquerschnitt der 20Pt/ITO – MWCNT/Nafion[®]-ML-Kathode aus TEM-Untersuchungen.

teilt. Beide Kathoden haben eine vergleichbare Platinbeladung von $0,05 \text{ mg cm}^{-2}$ (20Pt/ITO – MWCNT/Nafion[®]-ML) und $0,04 \text{ mg cm}^{-2}$ (20Pt/C). Die Anoden haben jeweils eine Platinbeladung von $0,1 \text{ mg cm}^{-2}$. Die Einzelzellenmessungen wurden mit den gleichen Messparametern an einem FuelCon Evaluator-C50-Teststand durchgeführt. In Abbildung 41 a sind die Polarisationskurven beider MEAs aufgetragen, die nach einer vorherigen Konditionierung der MEAs aufgenommen wurden. Es ist zu erkennen, dass sich der Verlauf beider Kurven ähnelt und der diffusionskontrollierte Bereich der 20Pt/C Kathode früher erreicht wird. Der Massentransport in der Multischicht-Kathode ist somit effektiver. Im Gegensatz zur reinen Pt/ITO-Kathode ist kein Leistungsabfall in der U-i-Kennlinie zu beobachten. Die 20Pt/ITO – MWCNT/Nafion[®]-MEA blieb für eine Dauer von insgesamt drei Tagen ohne eine messbare Leistungsabnahme stabil. Aus der Leistungsdichtekurve (Abbildung 41 b) lässt sich für die Multischicht-Kathode bei $0,65 \text{ V}$ eine Leistungsdichte von 65 mW cm^{-2} und eine maximale Leistungsdichte von 73 mW cm^{-2} ablesen. In Bezug auf die Platinbeladung der Kathode ergibt sich daraus eine Platinausnutzung von $0,7 \text{ g}_{\text{Pt}} \text{ kW}^{-1}$ bei p_{max} . Im Vergleich war die Platinausnutzung der Pt/C-Referenzkathode $0,6 \text{ g}_{\text{Pt}} \text{ kW}^{-1}$ (p_{max}). Die Platinausnutzung der Multischicht-Kathode ist etwas geringer, unterstreicht jedoch den positiven Einfluss des Netzwerkes aus Kohlenstoffnanoröhren auf die Elektrodenarchitektur. Die Struktur der Elektrode konnte nach den Einzelzellenmessungen an präparierten Dünnschnitten der Elektroden in TEM-Untersuchungen sichtbar gemacht werden. In der Übersichts-TEM-Aufnahme in Abbildung 42 a lässt sich erkennen, dass die einzelnen Pt/ITO-Schichten durch Kohlenstoffnanoröhren miteinander verbunden sind. Dies wird besonders in der Detailaufnahme 42 b deutlich, die klar einzelne Kohlenstoffnanoröhren zwischen den (schwarzen)

Pt/ITO-Katalysatorpartikeln zeigt. Aus der Übersichtsaufnahme (Abbildung 42 a) ist aber auch augenfällig, dass die einzelnen Schichten nicht klar abgegrenzt sind. Dies ist teilweise auf die Einbettung der Probe in Epoxidharz und das anschließende Trimmen mit einem Diamantmesser zurückzuführen. Der verzweigte Charakter der Schichten ist aber hauptsächlich durch die Präparation bedingt, bei der die Katalysatorpartikel während des Aufsprühens in das Kohlenstoffnanoröhrennetzwerk eindringen. Daher sollte die Präparationsmethode für die mehrschichtigen Elektroden noch optimiert werden, um eine gleichmäßigere Komponentenverteilung mit vielen Dreiphasengrenzflächen zu erreichen.

Trotz der völlig unterschiedlichen Trägermorphologien von ITO und dem Vergleichsträger aus Ruß, konnte mit Hilfe der MWCNTs eine Elektrode mit vergleichbarer Leistung geschaffen werden. Die Menge an teuren Kohlenstoffnanoröhren ist im Gegensatz zu Elektroden, in denen Kohlenstoffnanoröhren als Trägermaterial eingesetzt werden, sehr gering. Dadurch wurde der zusätzliche Kostenfaktor klein gehalten. Eine weitreichende Substitution von Ruß durch ITO ist aufgrund der begrenzten Verfügbarkeit an Indium jedoch kaum möglich. Daher sollte das vorgestellte Konzept der Elektrodenstrukturierung und nicht das Trägermaterial im Vordergrund stehen, denn das Konzept lässt sich auch mit anderen nanoskaligen Trägermaterialien durchführen.

13.2 KATHODEN ZINNOXID-TRÄGER-BASIERTER KATALYSATOREN

Zinnoxide mit 20 Gew.-% Platinbeladung

Die Katalysatoren 20Pt/ATO und 20Pt/SnO₂ wurden ebenfalls als Kathodenkatalysator einer MEA in einer PEM-Brennstoffzelle eingesetzt. Die Katalysatoren bildeten zusammen mit 20 Gew.-% Nafion[®]-Ionomer die Kathodenschicht. Die Membran-Elektroden-Einheiten werden im Folgenden nach der Zusammensetzung ihrer Kathode als 20Pt/ATO-MEA und 20Pt/SnO₂-MEA bezeichnet. In den Einzelzellenuntersuchungen am QuickConnect-Teststand wurden die MEAs zunächst mit identischen Messparametern konditioniert und anschließend mehrere Polarisationskurven aufgenommen.

Die repräsentativen Polarisationskurven der 20Pt/ATO-MEA (Abbildung 43 a) und der 20Pt/SnO₂-MEA (Abbildung 43 b) unterscheiden sich in ihrem Verlauf kaum. Die maximale Leistung von 53 mW cm⁻² bei 212 mA cm⁻² (20Pt/ATO-MEA) und 61 mW cm⁻² bei 259 mA cm⁻² (20Pt/SnO₂-MEA) ist ähnlich groß. Allerdings erreicht die 20Pt/SnO₂-MEA schon bei etwas geringeren Stromdichten ihr Leistungsmaximum. Die Leistungsdichte bei 0,65 V von 17,1 mW cm⁻² und 20,8 mW cm⁻² ist ebenfalls nahezu gleich. Damit ist kein entscheidender Einfluss der Antimon-Dotierung auf die Zelleistung festzustellen. Die Dotierung wirkt sich auch nicht positiv auf die elektrische Leitfähigkeit der Elektrodenschicht

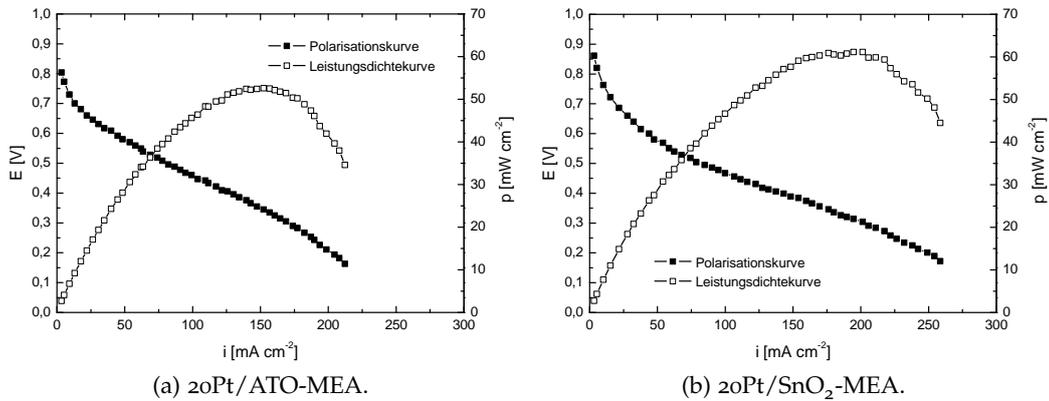


Abbildung 43.: Polarisations- und Leistungsdichtekurven der 20Pt/ATO- und 20Pt/SnO₂-MEA (Anoden bestehend aus 20Pt/C). Testparameter: QuickConnect-Teststand, aktive Elektrodenfläche 25 cm², Zelltemperatur 70 °C, Befeuchtertemperatur 70 °C Anode und Kathode, H₂-Gasfluss 150 ml min⁻¹, O₂ 80 ml min⁻¹.

aus. Der Ohmsche Bereich beider Polarisationskurven fällt gleichermaßen stark ab. Eine Kurvenanpassung ergibt einen Widerstand von 2180 mΩ cm² für die 20Pt/ATO-MEA und 1630 mΩ cm² für die 20Pt/SnO₂-MEA. Da letztlich nur das Trägermaterial der Kathoden unterschiedlich ist und die sonstigen Zellwiderstände als gleich zu betrachten sind, würde dies eine bessere Leitfähigkeit der SnO₂-Schicht bedeuten. Dafür können auch Kontaktwiderstände zwischen den einzelnen Trägerpartikeln sorgen, die für die kleineren ATO-Partikel besonders ausgeprägt sind. Die Verwendung von Zinnoxid-Trägern führt generell zu einem höheren Ohmschen Widerstand der Membran-Elektroden-Einheiten. Im Vergleich haben Kathoden mit rußgeträgerten Katalysatoren einen geringeren Ohmschen Widerstand und die Polarisationskurve fällt flacher ab (Abschnitt 13.3). Ein vorfrüher Leistungseinbruch wie für die 20Pt/ITO-MEA konnte nicht beobachtet werden. Der diffusionlimitierte Bereich wurde in beiden Polarisationskurven nicht erreicht.

Die geometrische Anordnung der Katalysatorpartikel in den Kathodenschichten wurde an Elektrodendünnschnitten mit Hilfe der Transmissionselektronenmikroskopie untersucht. In Abbildung 44 sind Übersichts- und Detailaufnahmen der Elektrodenquerschnitte gezeigt. Die in Abbildung 44 a aufgrund der hohen Molmasse des Trägermaterials schwarz erscheinende Elektrode bildet im Fall der 20Pt/ATO-MEA eine gleichmäßige Schicht mit einer Dicke von 5,1 μm auf der Nafion[®]-Membran (rechts im Bild). Der gezeigte Ausschnitt der 20Pt/SnO₂-Kathodenschicht (Abbildung 44 b) ist teilweise ungleichmäßig dick und die Auswertung der durchschnittlichen Schichtdicke mit der Software ImageJ ergibt gemittelt 5,7 μm. In den TEM-Aufnahmen bei kleiner Vergrößerung lässt sich

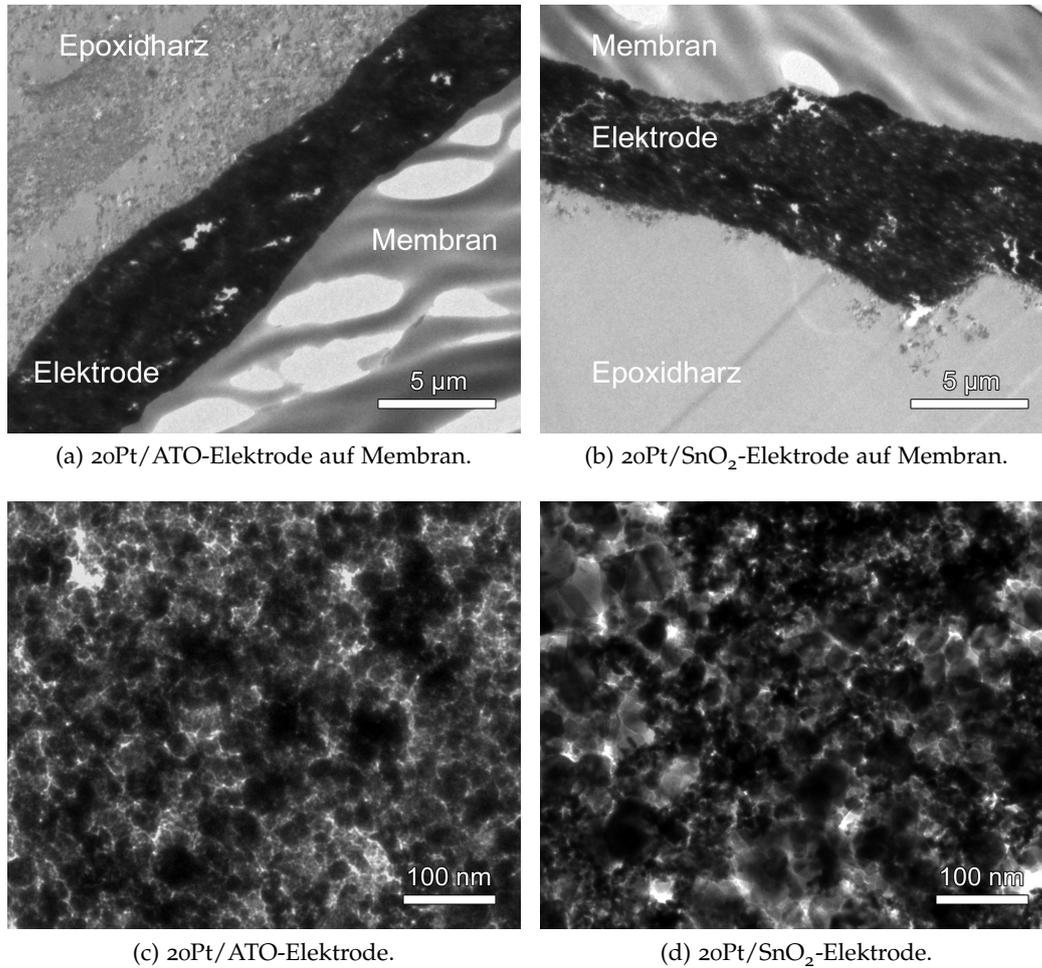


Abbildung 44.: TEM-Aufnahmen der Kathodenquerschnitte der 20Pt/ATO- und 20Pt/SnO₂-MEA. Die Übersichtsaufnahmen a und b zeigen jeweils die Elektrodenschicht (schwarz) und die Nafion[®]-Membran (rechts im Bild für 20Pt/ATO und oben für 20Pt/SnO₂). Vergrößerte Elektrodenausschnitte c und d aus der Mitte der Elektroden.

auch erkennen, dass die Elektroden kaum Porosität bzw. nur geringen Raum für den Massentransport besitzen. In beiden Elektrodenschichten sind lediglich vereinzelte größere, abgeschlossene Poren zu erkennen. Die TEM-Aufnahmen mit hoher Vergrößerung (Abbildung 44 b und d) bestätigen die identische Anordnung der Katalysatorpartikel zu einer dichten Elektrodenschicht. Dies offenbart das gängige Problem bei der Verwendung von nanoskaligen Trägermaterialien in Brennstoffzellenelektroden. Die Trägermaterialien auf Oxid-Basis besitzen keine oder nur wenige Poren. Für eine hohe spezifische Oberfläche wird daher die Partikelgröße reduziert, was im Umkehrschluss zu einem sehr kompakten Film führt und die Gasdiffusion behindert. Eine Elektrodenstrukturierung kann hier Abhilfe schaffen.

Zinnoxide mit 40 Gew.-% Platinbeladung

Analog zu den Zinnoxidträgern mit 20 Gew.-% Platinbeladung wurden auch Kathoden aus 40Pt/ATO und 40Pt/SnO₂ hergestellt. Die Membran-Elektroden-Einheiten werden wiederum entsprechend ihrer Kathode als 40Pt/ATO-MEA und 40Pt/SnO₂-MEA bezeichnet. Die Testparameter der Einzelzellentests am QuickConnect-Teststand waren für beide MEAs identisch.

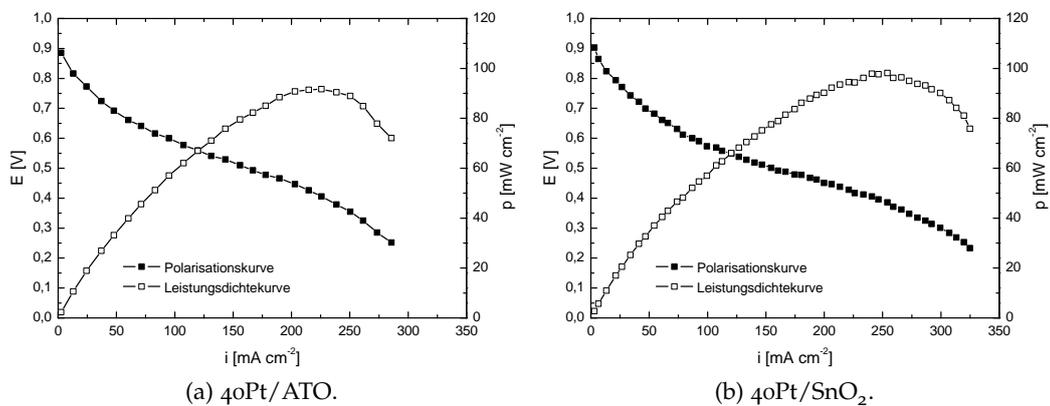


Abbildung 45.: Polarisations- und Leistungsdichtekurven der 40Pt/ATO- und 40Pt/SnO₂-MEA (Anoden bestehend aus 20Pt/C). Testparameter: QuickConnect-Teststand, aktive Elektrodenfläche 25 cm², Zelltemperatur 70 °C, Befeuchttemperatur 70 °C Anode und Kathode, H₂-Gasfluss 150 ml min⁻¹, O₂ 80 ml min⁻¹.

Die in den Einzelzellenmessungen gemessenen Polarisations- und Leistungsdichtekurven sind in Abbildung 45 aufgetragen. Dabei ist zu erkennen, dass sich der Verlauf der beiden Polarisationskurven kaum unterscheidet. Die maximale Leistungsdichte von 92 mW cm⁻² wird bei der 40Pt/ATO-MEA bei 225,7 mA cm⁻²

erreicht. Die 40Pt/SnO₂-MEA hat ihre maximale Leistungsdichte von 98 mW cm⁻² bei 254,2 mA cm⁻². Die Leistungsdichte bei 0,65 V beträgt 42 mW cm⁻² (40Pt/ATO-MEA) und 43 mW cm⁻² (40Pt/SnO₂-MEA). Damit wirkt sich die Antimon-Dotierung nicht auf die Leistung aus. Im Vergleich zu den Ergebnissen der 20Pt/ATO- und 20Pt/SnO₂-MEA fällt auf, dass die Polarisationskurve im Bereich des Ohmschen Bereiches flacher abfällt. Die Steigungen der Ausgleichsgeraden liefern einen Ohmschen Widerstand von 1360 mΩ cm² (40Pt/ATO-MEA) und 1200 mΩ cm² (40Pt/SnO₂-MEA). Der geringere Ohmsche Verlust für Kathoden mit höherer Platinbeladung ist auf den Ohmschen Widerstand der Elektroden-schicht zurückzuführen. Denn die Widerstände der Peripherie, die Kontaktwiderstände sowie der Membranwiderstand ist in allen Fällen als identisch anzunehmen. Der geringere Ohmsche Widerstand der 40Pt/SnO₂-Kathode ist mit dem Platinnanopartikelnetzwerk auf der Trägeroberfläche zu erklären. Dadurch hat die Elektrode eine bessere elektrische Leitfähigkeit. Diese Erklärung ist für die 40Pt/ATO-Kathode aufgrund des größeren Ohmschen Widerstandes eher unwahrscheinlich, aber nicht völlig auszuschließen.

Die elektronenmikroskopischen Untersuchungen der Elektrodenquerschnitte am TEM zeigten identische Elektronenstrukturen wie für die 20Pt/Zinnoxid-Kathoden (TEM-Aufnahmen sind nicht gezeigt). Dies war durch die gleiche Katalysatormorphologie und die gleiche Elektrodenpräparation zu erwarten. In der Präparation wurden allerdings nur 50% der Katalysatormenge eingesetzt, damit sich Kathoden mit einer vergleichbaren Platinbeladung zu den 20Pt/Zinnoxid-Kathoden ergaben. Die Elektroden-schichtdicke ist demnach mit 2,1 μm (40Pt/ATO-Kathode) und 1,9 μm (40Pt/SnO₂) nur halb so dick.

13.3 REFERENZELEKTRODEN AUS KOHLENSTOFFGETRÄGERTEN KATALYSATOREN

Einen Anhaltspunkt für einen Vergleich der Leistungskennwerte der unstrukturierten und strukturierten Kathoden mit Pt/Zinnoxid-Katalysatoren liefern Kathoden mit rußgeträgerten Platinkatalysatoren, die in gleicher Weise hergestellt wurden. Die U-i-Kennlinien der Einzelzellenmessungen für die MEAs mit einer Kathode aus kommerziellen rußgeträgertem Platinkatalysator (Alfa Aesar, 20Pt/C (AA)-MEA) und synthetisiertem rußgeträgertem Platinkatalysator (20Pt/C-MEA) sind in Abbildung 46 aufgetragen. Die aus den Polarisationskurven extrahierten Leistungskenn-daten sind in Tabelle 7 zusammengefasst. Gasteiger et al. [178] ermittelte mittels Impedanzspektroskopie Widerstände von 45 - 55 mΩ cm². Die Werte der eigenen Messungen sind dagegen sehr hoch. Dafür ist die dickere Polymerelektrolyt-Membran (157 μm im Gegensatz zu 25 - 50 μm) verantwortlich, die einen höheren Widerstand durch die Protonenleitung verursacht.

13.3 REFERENZELEKTRODEN AUS KOHLENSTOFFGETRÄGERTEN KATALYSATOREN

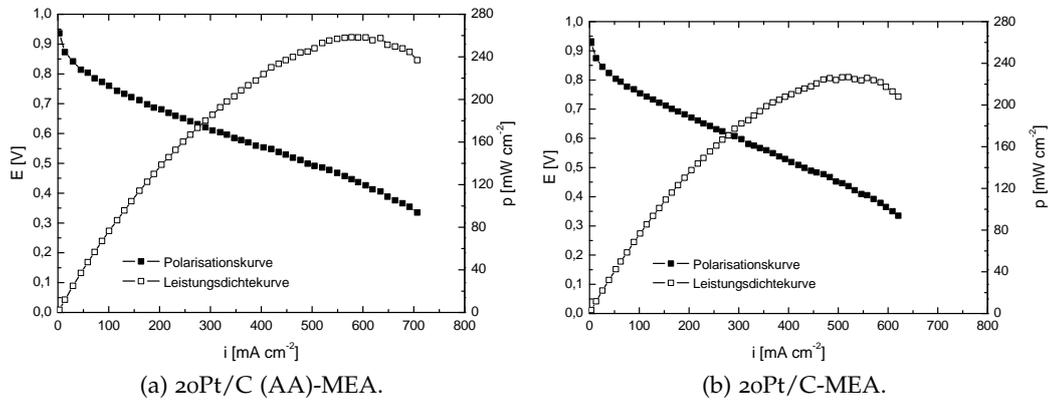


Abbildung 46.: Polarisations- und Leistungsdichtekurven der 20Pt/C (AA)-MEA und 20Pt/C-MEA, die als Referenz für die MEAs mit Kathoden aus Oxidträgern dienen. Testparameter: QuickConnect-Teststand, aktive Elektrodenfläche 25 cm², Zelltemperatur 70 °C, Befeuchtertemperatur 70 °C Anode und Kathode, H₂-Gasfluss 150 ml min⁻¹, O₂ 80 ml min⁻¹.

Tabelle 7.: Leistungsdaten aus den Polarisationskurven der 20Pt/C (AA)-MEA und 20Pt/C-MEA.

MEA	p_{\max} [mW cm ⁻²]	$p_{0,65V}$ [mW cm ⁻²]	Ohmscher Widerstand (Fit) [mΩ cm ²]
20Pt/C	227 @ 520 mA cm ⁻²	149	748
20Pt/C (AA)	258 @ 578 mA cm ⁻²	160	610

13.4 STRUKTURIERTE ELEKTRODEN MIT KOHLENSTOFFNANORÖHREN

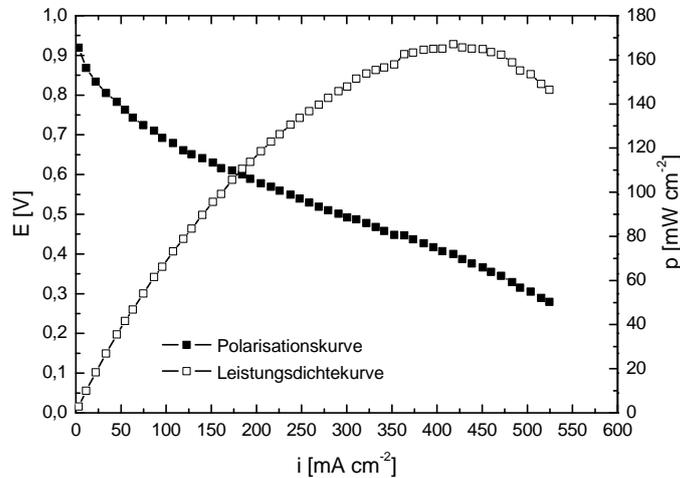
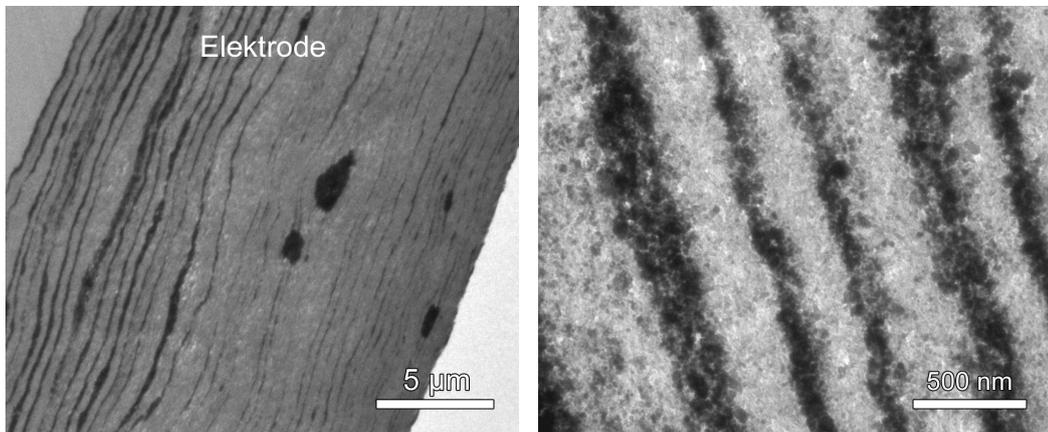


Abbildung 47.: Polarisations- und Leistungsdichtekurve für eine mehrschichtige Kathode aus insgesamt 42 Doppelschichten von 20% Platin auf ATO und MWCNTs. Die Polarisationskurve wurde in einer Einzelzellenmessung bei 70 °C Zelltemperatur und 100% relativer Befeuchtung bei 70 °C aufgenommen nach vorheriger Konditionierung.

Die TEM-Untersuchungen offenbarten, dass die nanoskaligen alternativen Trägermaterialien sehr kompakte Elektroden bilden. Dadurch kann das Platin nur ineffektiv genutzt werden. Eine einfache Möglichkeit zur Steigerung der Platinzugänglichkeit und Erhöhung der Dreiphasengrenzfläche bietet die Elektrodenstrukturierung. In diesem Fall wurden Nafion[®]-ummantelte Kohlenstoffnanoröhren verwendet und Schicht für Schicht auf eine Polyelektrolytmembran gesprüht. Zwischen diesen Schichten wurden 20Pt/ATO-Katalysatorpartikel aufgebracht. Im Gegensatz zur 20Pt/ITO – MWCNT-ML-MEA wurden die beiden Dispersionen und die Schichtauftragung optimiert. Die Präparation resultierte in einer mehrschichtig aufgebauten Elektrode, wie sie in den TEM- und REM-Aufnahmen in Abbildung 48 zu sehen ist. Es lässt sich erkennen, dass der schichtartige Charakter der Elektrode stark ausgeprägt ist und die MWCNT- und Pt/ATO-Schichten sich deutlich voneinander abgrenzen (Abbildung 48 a). Dabei formen die Kohlenstoffnanoröhren ein 3-dimensionales Netzwerk (Abbildung 48 b). Dies fördert vor allem die Zugänglichkeit der Katalysatornanopartikel, während die Verteilung der Katalysatorpartikel auf den Nafion[®]-ummantelten MWCNTs die Dreiphasengrenzfläche erhöht. Auch durch die einfache Präparation der MEA mit einem Skalpell treten die einzelnen MWCNT-Schichten im Querschnitt in der REM-Aufnahme Abbildung 48 c hervor. Gleichzeitig zeigt die Aufsicht der Elektrode eine homogene Schichtdicke über den ausgewählten Elektrodenbereich.

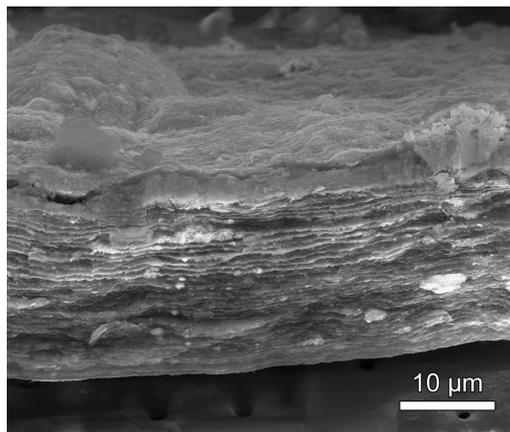
13.4 STRUKTURIERTE ELEKTRODEN MIT KOHLENSTOFFNANORÖHREN

Die gemittelten Elektrodendicken aus den TEM-Dünnschnitten ergaben $21,0 \mu\text{m}$. Der enorme Zuwachs an Elektrodendicke ist auf die MWCNTs zurückzuführen.



(a) ML-Elektrode im Querschnitt.

(b) Einzelschichten aus 20Pt/ATO und MWCNTs.



(c) ML-Elektrode im Querschnitt und Aufsicht.

Abbildung 48.: a) und b) TEM-Aufnahmen und c) REM-Aufnahme des Querschnitts der 20Pt/ATO-MWCNT-Kathode.

Das mehrschichtige Elektrodenkonzept in Verbindung von 20Pt/ATO und MWCNT wurde auch auf seine Eignung als Brennstoffzellenkathode getestet. In den Einzelzellenuntersuchungen am Teststand ergab sich eine Polarisationskurve nach Abbildung 47. Daraus lässt sich sofort erkennen, dass die Polarisationskurve im Verlauf mehr einer MEA mit rußgeträgertem Platinkatalysator gleicht. Dies deutet sich vor allem an einem geringeren Verlust im Ohmschen Bereich an, der für eine bessere elektrische Leitfähigkeit der Kathode spricht. Die MWCNTs verbessern somit, wie zu erwarten, die Elektronenleitung innerhalb der

Kathode. Dies spiegelt sich in einem Flächenwiderstand von $836 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ aus der Geradenanpassung an die U-i-Kennlinie wider. Die MEA erreicht eine maximale Leistungsdichte von 177 mW cm^{-2} und eine Leistungsdichte von 83 mW cm^{-2} bei einem Potential von $0,65 \text{ V}$. Damit werden annähernd die Leistungswerte der Referenz-MEAs aus Abschnitt 13.3 erreicht. Der Vergleich der Porosität und der Platinausnutzung dieser MEA mit den anderen MEAs wird in einem gesonderten Abschnitt betrachtet. Als Erstes bleibt jedoch festzuhalten, dass sich die Einbringung von MWCNTs positiv auf die Leistung der MEA und die Ausnutzung von $20\text{Pt}/\text{ATO}$ als Katalysator auswirkte.

13.5 STRUKTURIERTE ELEKTRODEN MIT POLYANILINFASERN

Eine weitere Möglichkeit der schichtartigen Elektrodenstrukturierung ist durch das Layer-by-Layer-Verfahren gegeben. Die Schichthftung ist hier nicht mechanischen Ursprungs wie im Fall der Multischicht-Präparation, sondern beruht auf der Ladungskompensation. In der Elektrodenpräparation adsorbieren gegensätzlich geladene Elektrodenmaterialien alternierend auf einem Substrat und lassen so einen Elektrodenfilm entstehen. Die Membran wird während der Präparation nur leicht geheizt, um das langsame Verdunsten der Lösemittel zu erleichtern.

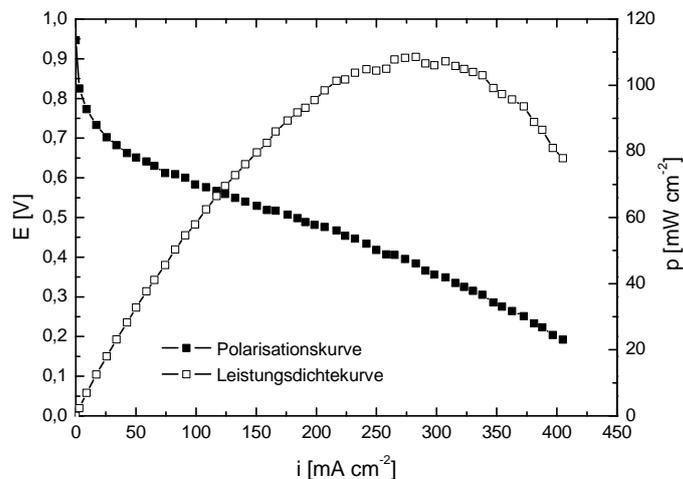


Abbildung 49.: Polarisations- und Leistungsdichtekurve für eine LBL Kathode aus insgesamt 50 Doppelschichten von 20% Platin auf ATO und Polyanilin. Die Polarisationskurve wurde in einer Einzelzellenmessung bei 70°C Zelltemperatur und 100% relativer Befeuchtung bei 70°C aufgenommen nach vorheriger Konditionierung.

Im vorliegenden Fall wurde $20\text{Pt}/\text{ATO}$ als negative Komponente und faserförmiges Polyanilin als positive Komponente genutzt. Die Oberflächenladungen der beiden Komponenten sind stark von der Zusammensetzung der jeweiligen

Dispersion und dem pH-Wert abhängig. In der im Experimententeil genannten Zusammensetzung besitzt 20Pt/ATO ein Zeta-Potential von -37 mV und Polyanilin ein Zeta-Potential von +8 mV. Damit ist die entgegengesetzte Ladung für die Elektrodenpräparation gewährleistet. Polyanilin bietet den Vorteil, dass durch die protonenleitende Eigenschaft kein zusätzliches Ionomer in der Elektrode benötigt wird. Es ist somit eine Alternative zu Nafion®.

Die beiden Dispersionen wurden alternierend auf die Membran gesprüht, wodurch sich nach und nach die Kathode ausbildete. Nach jedem Schichtauftrag wurde gewartet, bis die gesamte Elektrodenfläche völlig getrocknet war. Ein gesonderter Spülschritt mit entionisiertem Wasser war nicht nötig, da überschüssiges Lösemittel nicht adsorbiertes Material durch den Drainageeffekt zur Unterkante der Membran mit wegspült. Dadurch sollte die Elektrode aus Monolagen des entsprechenden Materials aufgebaut sein. Als Anode wurde eine Schicht aus rußgeträgertem Platinkatalysator und Nafion®-Ionomer aufgebracht. Die Membran-Elektroden-Einheit wurde zur Charakterisierung ihrer elektrochemischen Leistung in einem Einzelzellenteststand untersucht. In Abbildung 49 ist die Polarisationskurve der Einzelzellenuntersuchung zu finden. Der Verlauf der U-i-Kennlinie unterscheidet sich von der Polarisationskurve der 20Pt/ATO-Kathode. Durch die Elektrodenstrukturierung und die Materialkombination trat eine Leistungssteigerung auf. Die maximale Leistungsdichte ist bei 109 mW cm^{-2} erreicht. Bei einem Potential von $0,65 \text{ V}$ ($i=283 \text{ mA cm}^{-2}$) wird eine Leistungsdichte von 33 mW cm^{-2} erzielt. Damit reichen die Werte nicht ganz an die Leistung der 20Pt/ATO – MWCNT/Nafion®-ML-MEA heran. Dies ist auf den ersten Blick nicht verwunderlich, denn die elektrische Leitfähigkeit von Polyanilin ist im Gegensatz zu den MWCNTs um ein Vielfaches geringer. Dies wird auch durch die Verluste im Ohmschen Bereich deutlich. Dort ist der Abfall der Kurve flacher im Vergleich zur 20Pt/ATO-MEA, die Steigung mit $1020 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ entspricht aber einem höheren Flächenwiderstand im Gegensatz zur ML-MEA mit MWCNTs. Daneben ist die Protonenleitfähigkeit von Polyanilin um einige Größenordnungen geringer als die des Nafions. Trotz dieser Einschränkungen wurde ein passables Leistungsniveau erreicht. Dafür dürfte die gesteigerte Porosität durch die Polyanilinfasern und die bessere Kontaktierung (Dreiphasengrenzfläche) der Platinnanopartikel verantwortlich sein.

Zur Bestätigung dieser Vermutung wurde die MEA nach den Einzelzellentests im REM untersucht. Im Elektrodenquerschnitt in Abbildung 50 lassen sich keine einzelnen Schichten erkennen. Dies ist bei LbL-Schichten häufig der Fall, dass sich keine Einzelschichten sondern die Schicht nur als Ganzes wahrnehmen lässt [142]. Dies bedeutet allerdings auch, dass die 20Pt/ATO-Partikel homogen in der Elektrode verteilt sind und keine Agglomeration auftrat. Augenscheinlich besteht die Elektrode aus Polyanilinfasern, die das poröse Grundgerüst der Elektrode bilden. Zum Vergleich ist eine REM-Aufnahme der synthetisierten Polyanilinfasern in Abbildung 51 dargestellt. Die einige wenige Nanometer dicken und länglichen

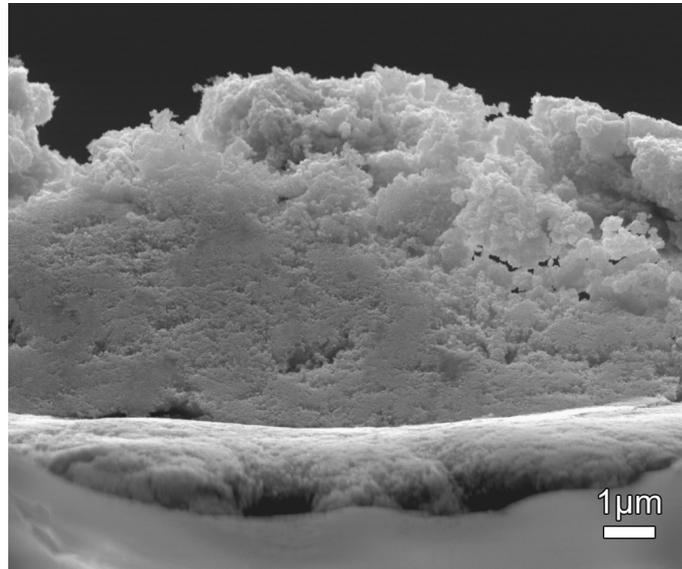


Abbildung 50.: Elektrodenquerschnitt der 20Pt/ATO – PANI-LBL-Kathode im REM.

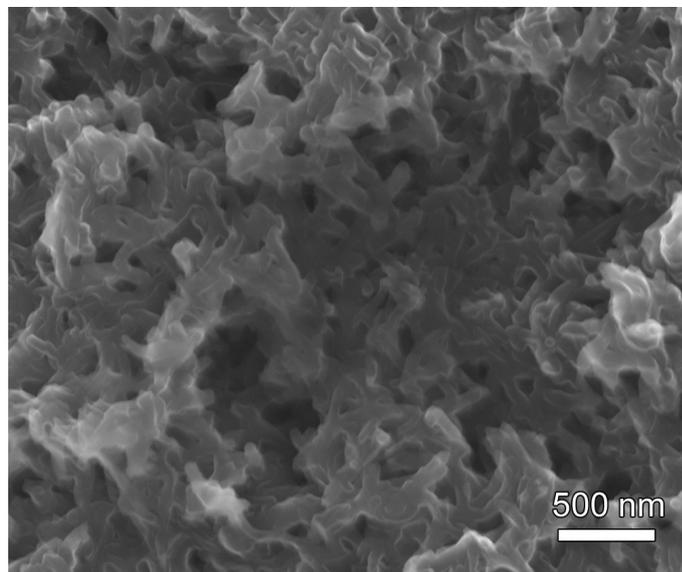


Abbildung 51.: REM-Aufnahme der synthetisierten Polyanilinfasern.

13.5 STRUKTURIERTE ELEKTRODEN MIT POLYANILINFASERN

Fasern entsprechen dem Bild aus dem Elektrodenquerschnitt. Die Beurteilung des Elektrodenaufbaus anhand von Dünnschnitten war für diese Elektrode nicht möglich, da durch das fehlende Nafion[®] die Elektrode zu spröde wurde. Dadurch ist die Elektrode zu instabil für eine Präparation mit dem Diamantmesser. In den Einzelzellentests war die mechanische Stabilität der Schicht jedoch gegeben.

13.6 STRUKTURIERTE ELEKTRODEN IM VERGLEICH

Strukturporosität

Das primäre Ziel der Elektrodenstrukturierung ist die Verbesserung der Elektrodenporosität und die damit einhergehende bessere Zugänglichkeit der Platinnanopartikel. Die Porosität wurde in Verbindung mit TEM-Untersuchungen der Elektrodenquerschnitte bereits mehrfach erwähnt. Allerdings ist ein quantitativer Vergleich der Elektrodenporositäten hiermit nicht möglich. Zur Bestimmung der Porosität bzw. der spezifischen Oberfläche eines Festkörpers stehen z. B. die Quecksilberporosimetrie oder die BET-Methode zur Verfügung. Im Fall der zu untersuchenden Proben sind die Elektroden fest mit der Polymerelektrolytmembran verbunden. Die Oberflächen- oder Porositätsbestimmung mit diesen Methoden würde teilweise auch die Membran und gegebenenfalls die Anodenschicht mit einbeziehen. Das ist nicht gewünscht. Daher wurde die Porosität geometrisch abgeschätzt.

Das eigentliche Elektrodenvolumen setzt sich aus dem Festkörpervolumen und dem Hohlraumvolumen der Poren zusammen. Da die Elektroden allesamt eine aktive Elektrodenfläche von 25 cm^2 haben, wird das Volumen durch die Elektrodendicke repräsentiert. Die Elektrodendicke ist aus den TEM-Untersuchungen bekannt. Das Festkörpervolumen bzw. die Festkörperdicke berechnet sich aus der Masse an Trägermaterial und Platin pro cm^2 und der jeweiligen spezifischen Dichte. Die Massen sind aus der Platinbeladung der Kathode und des Katalysators aus den ICP-OES-Analysen bekannt. Die Differenz aus der Elektrodendicke d und der Festkörperdicke d_{Fest} ergibt die Hohlraumdicke. Die Porosität der Elektrode in Form der Strukturporosität Φ ist das Verhältnis des Hohlraumvolumens V_H der Elektrode zum Gesamtvolumen V oder vereinfacht das Verhältnis Hohlraumdicke zu Elektrodendicke (Gleichung 13.1).

$$\Phi = \frac{V_H}{V} = \frac{d - d_{\text{Fest}}}{d} \quad (13.1)$$

Zur Vereinfachung der Berechnung der Festkörperdicke wurden einige Annahmen gemacht.

- Das Nafion[®]-Polymer mit einem Gesamtanteil von 20 Gew.-% an der Elektrodenmasse füllt die Hohlräume zwischen den Katalysatorpartikeln aus und trägt nicht zur Schichtdicke bei. In der kompakten Schicht findet der Massenanteil keine Berücksichtigung.
- ATO besitzt wie SnO_2 eine spezifische Dichte von $6,95 \text{ g cm}^{-3}$.
- Für den Rußträger wird die Dichte von Graphit mit $2,26 \text{ g cm}^{-3}$ verwendet, um den Porenanteil der Rußpartikel unberücksichtigt zu lassen.

Tabelle 8.: Elektrodendicke d , Festkörperdicke d_{Fest} und Strukturporosität Φ der präparierten Kathoden mit ATO und aus den Referenzkatalysatoren.

MEA	d [μm]	d_{Fest} [μm]	Φ
20Pt/ATO	5,1	5,0	0,01
20Pt/ATO – MWCNT/Nafion [®] -ML	21,0	7,3	0,7
20Pt/ATO – PANI-LBL	12,2	4,8	0,6
20Pt/C	9,6	4,5	0,5
20Pt/C (AA)	36,2	8,2	0,8

- Es wird eine spezifische Dichte von $1,4 \text{ g cm}^{-3}$ für das synthetisierte PANI angenommen. Die spezifische Dichte der MWNTS ist laut Hersteller $2,1 \text{ g cm}^{-3}$ [180].
- Für die strukturierten Elektroden ist die Masse von MWCNTs und Polyanilin 50% der errechneten Gesamtmasse an Katalysator in der Elektrodenschicht. Das Verhältnis ist gleich dem in der Elektrodenpräparation.

Aufgrund der diversen Annahmen und der rein geometrischen Auswertung, ist die Strukturporosität als Abschätzung zu verstehen. Ferner erlaubt sie keine Aussagen über den Porendurchmesser, Verteilung der Poren und die Tortuosität. Die Strukturporositäten der präparierten Elektrodenschichten mit ATO sind in Tabelle 8 zusammengefasst. Eine Strukturporosität nahe 0 beschreibt eine dichte Elektrode mit geringem Hohlraumvolumen. Dies ist bei der 20Pt/ATO-Kathode der Fall. Demnach ist für den Transport der Edukte und Produkte nur ein geringes Volumen verfügbar und die Zugänglichkeit von Platin in den Tiefen der Elektrodenschicht nicht möglich. Ein Sachverhalt der bereits qualitativ in den TEM-Untersuchungen festgestellt werden konnte. Die Lage verbessert sich allerdings deutlich, wenn 20Pt/ATO mit MWCNTs oder PANI in der Elektrode kombiniert wird. Die 1-dimensionalen Träger steigern das Hohlraumvolumen in Bereiche der Referenzelektroden mit 20Pt/C. Dabei ergeben sich mit MWCNTs und PANI kaum Unterschiede in der Porosität. Die Elektrodenstrukturierung mit 1-dimensionalen Materialien verbessert somit entscheidend die Porosität in Form eines 3-dimensionalen Netzwerkes. Damit konnte der positive Einfluss anhand der Strukturporosität nachgewiesen werden.

Platinausnutzung

Ein weiterer wichtiger Faktor neben der Elektrodenporosität ist die Platinausnutzung in der Elektrodenschicht. Beide Faktoren sind eng miteinander verknüpft.

Tabelle 9.: Platinausnutzung der präparierten Kathodenschichten.

MEA	Pt _{Kathode} [mg cm ⁻²]	P _{max} [mW cm ⁻²]	Pt-Ausnutzung @ P _{max} [g _{Pt} kW ⁻¹]
20Pt/ATO	0,8	53	15,1
20Pt/ATO – MWCNT/Nafion [®] -ML	0,4	167	2,4
20Pt/ATO – PANI-LBL	0,2	109	1,8
20Pt/C	0,2	227	0,9
20Pt/C (AA)	0,4	258	1,6

Die Platinausnutzung ist nichts anderes als die Effizienz des Platins in der Elektrodenstruktur, ausgedrückt in Gramm Platin pro Kilowatt. Die Berechnung der Platinausnutzung erfolgte mit der maximalen Leistungsdichte p_{\max} und der kathodischen Platinbeladung Pt_{Kathode} der MEAs. Die Ergebnisse sind in Tabelle 9 aufgelistet. Demnach wird das Platin in den strukturierten Elektroden mit MWCNTs und PANI effektiver genutzt als in einer 20Pt/ATO-Kathode. Dies ist auf die unterschiedlichen Porositäten der Elektroden zurückzuführen. Die beiden strukturierten Elektroden haben annähernd die gleiche Strukturporosität und damit in etwa die gleiche Platinausnutzung. Erstaunlich ist allerdings, dass die Elektrode mit PANI eine bessere Platinausnutzung aufweist. Dies war aufgrund der etwas schlechteren Leistungsdaten nicht abzusehen. In dieser Elektrode wurde kein zusätzliches Ionomer verwendet und die Protonenleitung findet ausschließlich über Polyanilin statt. Das 3-dimensionale PANI-Netzwerk und die Verteilung der Katalysatorpartikel darin, steigerte die Dreiphasengrenzfläche. Deshalb konnten Platinausnutzungen ähnlich der Kathode mit kommerziellem Katalysator erreicht werden, obwohl beide Trägermaterialien völlig unterschiedliche Morphologien aufweisen. Die beste Platinausnutzung wurde mit dem selbst hergestellten rußgeträgerten Katalysator erzielt. Der Grund könnte die Elektrodendicke sein, die im Fall der 20Pt/C-Kathode nur ein Viertel der 20Pt/C (AA)-Kathode ist. Entsprechend ergeben sich daraus andere Massetransporteigenschaften. Das ausgesprochene Ziel der Elektrodenstrukturierung – eine effizientere Platinnutzung und verbesserte Platinzugänglichkeit – wurde somit erreicht. Die guten Ergebnisse unter Verwendung von PANI in der Elektrode stimmen ebenfalls positiv. Es ist somit denkbar, Nafion[®] in einigen Anwendungen durch das kostengünstigere Polyanilin zu ersetzen. Trotzdem sind vorher eingehende Langzeitversuche zur Stabilität des Polyanilins in der Kathodenumgebung notwendig.

13.7 ZUSAMMENFASSUNG DER ERGEBNISSE

- Der 20Pt/ITO-Katalysator ergibt aufgrund der Trägerpartikelgröße eine kompakte Elektrode mit geringer Porosität. Dies führte unter anderem zu einem irreversiblen Leistungseinbruch während der Einzelzellenuntersuchung.
- Eine Kathode aus 20Pt/ITO und MWCNTs bietet mehr Stabilität in der Zelle als 20Pt/ITO allein. Im Vergleich mit einer 20Pt/C-Kathode wurden ähnliche Leistungen erzielt. Durch die nicht optimierte Elektrodenpräparation sind die einzelnen Schichten nicht klar abgegrenzt und durchdringen sich teilweise.
- 20Pt/ATO und 20Pt/SnO₂ eignen sich besser als Kathodenkatalysator als 20Pt/ITO. Es konnte jedoch kein positiver Effekt der Antimon-Dotierung auf die Zelleistung oder den elektrischen Flächenwiderstand der Elektrode festgestellt werden. Die kleineren ATO-Partikel bringen einen höheren Kontaktwiderstand innerhalb der Elektrode mit sich. Die ATO- und SnO₂-Partikel ordnen sich jeweils zu einer dichten Elektrode an.
- Die Beladung der Träger mit 40 Gew.-% Platin resultiert in einer höheren Zelleistung und geringerem Ohmschen Verlust. Dies wird aber nur durch ein Platinnetzwerk auf der Trägeroberfläche erreicht, welches für 40Pt/SnO₂ bereits elektronenmikroskopisch nachgewiesen werden konnte und für 40Pt/ATO angenommen wird.
- Die Verbindung aus 20Pt/ATO-Katalysator und MWCNTs oder Polyanilin eignet sich besonders für einen schichtartigen Elektrodenaufbau mit dem Multischicht- oder dem Layer-by-Layer-Verfahren. Diese Materialkombinationen in einer MEA erbringen Zelleistungen vergleichbar zu Pt/C-MEAs. Das Ganze geschieht bei geringem Materialeinsatz von MWCNTs und PANI in einfachen Präparationsverfahren. Die Kohlenstoffnanoröhren und PANI verbessern dabei die elektrische Leitfähigkeit innerhalb der Elektrode. Die 1-dimensionalen Materialien erzeugen ein 3-dimensionales Elektrodenetzwerk, das die Porosität der Elektrode und die Platinzugänglichkeit erhöht.
- In der LBL-Kathode aus 20Pt/ATO und PANI wurde Platin am effektivsten genutzt, wobei die Platinausnutzung einer 20Pt/C-MEA nur zum Teil erreicht wird. Die hohe Platinausnutzung geht auf die Elektrodenpräparation zurück, die eine Feinverteilung der einzelnen Komponenten erlaubt und damit die Wahrscheinlichkeit zur Schaffung von Dreiphasengrenzflächen erhöht. Die Elektrode kommt zudem gänzlich ohne Nafion[®] als protonenleitende Spezies aus. Die Substitution mit Polyanilin limitiert die Zelleistung aufgrund der begrenzten protonen- und elektronenleitenden Eigenschaften von PANI.

TRÄGERDEGRADATION

Die Verwendung alternativer Trägermaterialien bietet gegenüber den üblicherweise verwendeten Kohlenstoffträgermaterialien den Vorteil, dass diese korrosionsbeständiger auf der Kathode sind und dadurch die Betriebsdauer der Zelle verlängern. In Laborversuchen wird die Degradation einer Kohlenstoffelektrode wegen der kurzen Versuchszeiten jedoch nur selten beobachtet. Daher werden Alterungsprotokolle festgelegt, die eine starke Belastung einer MEA oder eines Katalysators simulieren und eine beschleunigte Alterung hervorrufen. In dieser Arbeit wurden Alterungsprotokolle an Membran-Elektroden-Einheiten in der Einzelzelle und an Katalysatoren in der Halbzelle mittels zyklischer Voltammetrie eingesetzt. Die Alterung in der Einzelzelle erlaubt realistische Bedingungen. In der Halbzelle hingegen kann die Degradation eines Katalysators schnell und wohldefiniert untersucht werden, die benötigte Probenmenge ist gering und Einflüsse wie Widerstände, Befeuchtung der Kathode oder ähnlichem werden ausgeblendet.

14.1 STATISCHE ALTERUNG DER KATHODE IN DER EINZELZELLE

Die Alterung einer Elektrodenschicht in der Einzelzelle berücksichtigt strukturelle Effekte wie die Verteilung des Ionomers und die Porosität der Elektrode. Äußere Gegebenheiten wie die Befeuchtung und die Gaskonzentration werden ebenso berücksichtigt. Dadurch ist diese Untersuchung realitätsnaher, aber auch experimentell aufwendiger. Der Vorteil liegt darin, dass im Anschluss an die Alterung die elektronenmikroskopische Untersuchung der gealterten Elektrodenschicht an bestimmten Stellen wie dem Gasein- oder -auslass oder bestimmter Zellen in einem Stack möglich ist.

In den theoretischen Grundlagen wurden zwei Arten der Katalysatordegradation unterschieden: die Träger- und die Platinkorrosion. Da das Hauptaugenmerk dieser Arbeit auf der Stabilität der Trägermaterialien liegt, wurde ein Alterungsprotokoll gewählt, das die Belastung mit hohen Potentialen simulierte. Dafür wurde das von Eittingshausen et al. [68] bereits etablierte sog. High Voltage-

Protokoll gewählt. Dabei wird an die Kathode für sechs Stunden ein Potential von 1,25 V und anschließend für zwei Stunden ein Potential von 1,4 V angelegt. Die Potentiale wurden mit einem externen Potentiostaten vorgegeben. Die Anode aus rußgeträgertem Platinkatalysator wird mit Wasserstoff gespült und fungiert als reversible Wasserstoffreferenzelektrode mit einem Potential $E=0$ V. Das Potential liegt daher vollständig an der Kathode an und Kathoden- sowie Anodenüberspannungen sind vernachlässigbar. Die Betriebsparameter der Einzelzelle in der Alterung und dem normalen Zellbetrieb blieben unverändert.

Die Degradation wurde anhand von Polarisationskurven beurteilt, die vor und nach der Alterung aufgenommen wurden. Es wird somit die gesamte Elektrodendegradation betrachtet. Die Leistungsdichten der untersuchten Membran-Elektroden-Einheiten sind in Tabelle 10 aufgeführt. Begin of life (BOL) kennzeichnet den Zeitpunkt kurz vor der beschleunigten Alterung und end of life (EOL) den Zeitpunkt nach der Alterung. Die Messwerte zeigen, dass die maximale Leistungsdichte der MEAs infolge der Alterung nur um wenige Prozent abnimmt. Die stärkste Leistungsabnahme ist für die 20Pt/SnO₂-MEA mit 13,1% zu verzeichnen. Die Degradationsfolgen werden erst bei einem Blick auf die Leistungsdichten bei einem Potential von 0,65 V offensichtlich. Die Leistungsdichten der Kathoden aus 20Pt/C blieben mit einer Abnahme um 9,4% und einer Zunahme von 1,6% (20Pt/C (AA)) nahezu stabil. Ein höherer Leistungsrückgang tritt bei den MEAs mit oxidgeträgerten Katalysatoren auf – 29,4% (20Pt/ATO), 23,8% (20Pt/SnO₂), 15,2% (40Pt/ATO) und 14,0% (40Pt/SnO₂). Die Katalysatoren mit ATO oder SnO₂-Träger sind bei hohen Potentialen und über die Dauer der Beanspruchung weniger stabil als die Trägermaterialien aus Ruß. Dies steht im Widerspruch mit der in der Literatur berichteten höheren Korrosionsstabilität der Oxide. Ursache für die Leistungsabnahme bei 0,65 V und die fast identische Leistungsdichte bei niedrigen Kathodenpotentialen (0,30 - 0,45 V) könnte eine geringere ORR-Aktivität des Katalysators infolge der Alterung sein. Dies würde eine höhere Aktivierungsüberspannung des Katalysators bedeuten und die Leistungsabnahme bei 0,65 V erklären. In einem Bereich der Stromdichte, in dem die Aktivierungsüberspannung vernachlässigbar wäre, würde annähernd das ursprüngliche Leistungsniveau erreicht werden. Dieser Verlauf spiegelt sich in den gewonnenen Ergebnissen wider.

Einen zusätzlichen Anhaltspunkt für die Kathodendegradation liefert die elektrochemisch aktive Katalysatoroberfläche der Elektrode. Diese wurde vor und nach der beschleunigten Alterung mittels in situ Zyklovoltammetriemessungen bestimmt. Die zyklische Voltammetrie an der Zelle wurde ebenfalls mit dem externen Potentiostaten durchgeführt. Kommt es infolge der hohen Potentiale zur Trägerdegradation, lösen sich Platinnanopartikel von der Trägeroberfläche und die ECSA der Elektrode nimmt ab. Da im Grunde nur die Änderung der aktiven Platinoberfläche entscheidend ist, wurden in Tabelle 11 nur die Ladungsmengen der Wasserstoffdesorptionspeaks aus den Zyklovoltamogrammen mit einer Vor-

Tabelle 10.: Vergleich der Leistungsdichten (p_{\max} und $p_{0,65V}$) von MEAs mit unterschiedlichen Kathoden vor (BOL) und nach (EOL) der statischen Alterung in der Einzelzelle.

Kathodenkatalysator	$P_{0,65V}$ [mW cm ⁻²]		P_{\max} [mW cm ⁻²]	
	BOL	EOL	BOL	EOL
20Pt/ATO	17	12	53	51
40Pt/ATO	46	39	92	87
20Pt/SnO ₂	21	16	61	53
40Pt/SnO ₂	50	43	105	98
20Pt/C	149	135	227	204
20Pt/C (AA)	160	163	258	249

schubgeschwindigkeit von 50 mV^{-1} vor und nach der Alterung aufgelistet. In den Ergebnissen zur ECSA-Änderung ist bemerkenswert, dass die aktive Oberfläche der 20Pt/ATO-Kathode wie zu erwarten um 30% abnimmt, während die ECSA der 40Pt/ATO-Kathode unerwartet stark ansteigt. Eine Erklärung für dieses Verhalten ist aus der statischen Belastung und aus der in situ Zyklovoltammetrie nicht abzuleiten. Die aktiven Oberflächen der SnO₂-Katalysatoren bleiben trotz der statischen Belastung unverändert. Die geringere ORR-Aktivität nach der statischen Alterung ist somit nicht mit einer niedrigeren ECSA zu erklären. Wahrscheinlicher wird somit eine niedrigere elektrische Leitfähigkeit des Trägermaterials. Die stark oxidativen Bedingungen in der statischen Belastung können das sauerstoffarme SnO₂-Gitter vollständig oxidieren, wodurch die elektrische Leitfähigkeit einem elektrischen Isolator gleichen würde. Die mit 40 Gew.-% Platin beladenen Katalysatoren sind davon nicht betroffen. Für die rußgetragerten Platinnanopartikel sind aufgrund der Kohlenstoffkorrosion Abnahmen der ECSA um 45,0% und 49,4% festzustellen. Dieser geringeren aktiven katalytischen Platinoberfläche folgte allerdings kein Leistungseinbruch der Polarisationskurve. Ettingshausen et al. [68] beobachteten für ihre High Voltage-MEA eine ECSA-Abnahme von 63,2% und einen starken Rückgang der Zelleistung nach statischer Belastung. Dies konnte auf eine starke strukturelle Schädigung der Elektrode zurückgeführt werden, die sich in einer verminderten Porosität und einer dünneren Elektrodenschicht nach der Alterung äußerte. Eine solch gravierende strukturelle Schädigung konnte an den untersuchten Kathoden nicht beobachtet werden. Die statische Belastung durch das Alterungsprotokoll rief auch keine derart schwerwiegende Kohlenstoffkorrosion hervor, die bei Schulenburg et al. [70] zu einem vollständigen Kollaps der Elektrodenstruktur führte. TEM-Untersuchungen an Elektrodenquerschnitten der 20Pt/C-Kathode nach der Alterung zeigten jedoch, dass die Trägerkorrosion eine Platinagglomeratbildung in der Elektrodenschicht und vor allem in der

Polymerelektrolytmembran verursachte. Die TEM-Aufnahme in Abbildung 52 a zeigt das Band aus Agglomeraten, die sich aus einzelnen Platinnanopartikeln zusammensetzen. Dies kann als Hinweis auf eine Trägerkorrosion gewertet werden. Läge eine Platinkorrosion unter Auflösen und Wiederabscheiden in der Membran vor, wären dendritische Ausscheidungen zu finden [162]. Für die Kathode mit kommerziellem Katalysator von Alfa Aesar kam es infolge der statischen Alterung nur zur Platinagglomeratbildung innerhalb der Elektrode (Abbildung 52 b) und nicht in der Membran. Es ist davon auszugehen, dass das Trägermaterial von Alfa Aesar bezüglich seines Graphitanteils und seiner Korrosionsbeständigkeit optimiert ist. Daher ist dieser Ruß stabiler als Vulcan-XC72, der vor der Synthese noch mit konzentrierten Säuren funktionalisiert und womöglich geschädigt wurde.

Auswirkungen der statischen Alterung auf die Elektrodenstruktur wurden nur für rußgetragerte Katalysatoren beobachtet. An Elektrodenquerschnitten mit oxidgetragerten Katalysatoren ließen sich im TEM keine Platinagglomerate in der Membran beobachten und die Elektrodenstruktur blieb unverändert.

Tabelle 11.: Ladungsmenge Q für die Fläche unter dem Wasserstoffdesorptionspeak (aktive Platinoberfläche) der Kathode vor (BOL) und nach (EOL) der beschleunigten Degradation in der Einzelzelle.

Kathodenkatalysator	Q_{BOL} [mC]	Q_{EOL} [mC]	Änderung [%]
	BOL	EOL	
20Pt/ATO	8,0	5,6	- 30
40Pt/ATO	41,7	66,4	+ 59
20Pt/SnO ₂	232,8	250	+ 7
40Pt/SnO ₂	164,7	165,7	+ 1
20Pt/C	1465,1	235,4	- 49
20Pt/C (AA)	727	399,5	- 45

Platinpartikelgrößenwachstum

Die verschiedenen Oxide und Ruß als Trägermaterialien besitzen jeweils andere chemische Zusammensetzungen und Oberflächenmorphologien. Daher ist es wahrscheinlich, dass die Platinnanopartikel im Zellbetrieb unterschiedlich stabil auf den Trägern sind. Denkbar wäre ein Platinpartikelgrößenwachstum durch Ostwald-Reifung oder die Koaleszenz benachbarter Platinpartikel. Diese Vermutung sollte mit Hilfe der Röntgenpulverdiffraktometrie beleuchtet werden. Die Platinpartikelgrößen der Katalysatoren waren vor der Elektrodenpräparation bereits aus Pulverdiffraktometriemessungen bekannt. In der Kathode wurden

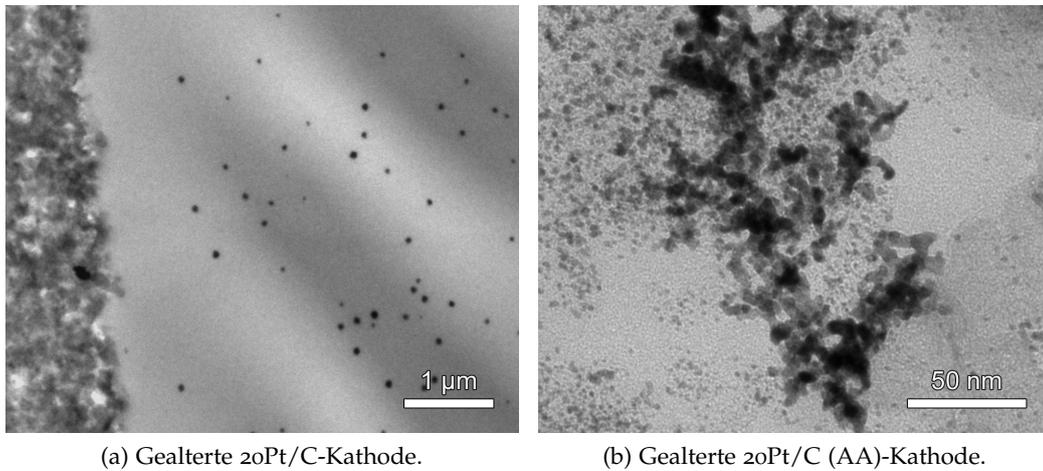


Abbildung 52.: TEM-Aufnahmen der 20Pt/C- und 20Pt/C (AA)-Kathodenquerschnitte nach der statischen Alterung in der Einzelzelle.

die Katalysatoren nun mit dem Durchlaufen mehrerer Polarisationskurven zur Konditionierung der Zelle, in situ ZV-Messungen, einer statischen Alterung und zum Abschluss wiederum mit mehreren Polarisationskurven belastet. Die Testbedingungen und Belastungen waren für alle Katalysatoren identisch. Am Ende der Testläufe wurden Katalysatorproben von der Kathode abgekratzt und ein weiteres Mal die Platinpartikelgrößen mittels Pulverdiffraktometriemessungen und einer Rietveld-Verfeinerung bestimmt.

Tabelle 12.: Platinpartikelgröße der Kathodenkatalysatoren vor (BOL) und nach der Alterung (EOL) in der Einzelzelle.

Kathodenkatalysator	D [nm]	
	BOL	EOL
20Pt/ATO	4,0	5,2
40Pt/ATO	3,0	3,9
20Pt/SnO ₂	2,4	5,8
40Pt/SnO ₂	1,6	4,7
20Pt/C	1,0	2,4
20Pt/C (AA)	2,2	2,6

Die Partikelgrößen vor und nach den Testläufen der Membran-Elektroden-Einheiten sind in Tabelle 12 aufgelistet. Die Platinnanopartikel wachsen auf ATO durchschnittlich um 30% und das Ergebnis ist unabhängig von der Platinbeladung. Auch auf SnO₂ findet eine Vergrößerung der Platinpartikel um 142% und 194%

statt. Allerdings fällt das Wachstum bei der höheren Platinbeladung stärker aus. Die Antimon-Dotierung wirkt sich positiv auf die Stabilität der Platinnanopartikel aus. Das gehemmte Partikelwachstum ist die Folge einer unterdrückten Platinauflösung. Die Träger-Platin-Wechselwirkung scheint für SnO_2 dagegen geringer zu sein. Die Platinpartikel nehmen sehr stark an Durchmesser zu. Angesichts des enormen Anstiegs kann neben der Ostwald-Reifung auch eine Koaleszenz der Partikel vermutet werden. Die beiden Platinvergrößerungsmechanismen können anhand der erzielten XRD-Daten nicht unterschieden werden, denn sie erlauben keine Aussage über die Partikelgrößenverteilung. Einen Hinweis gibt die Elementverteilungsaufnahme (Abbildung 53) des Querschnitts der $40\text{Pt}/\text{SnO}_2$ -Kathode nach der Alterung, die mittels einer EDX-Analyse an einem Rasterelektronenmikroskop aufgenommen wurde. Darin ist an einigen Stellen der Elektrode eine hohe Konzentration von Platin (rot) offensichtlich. Daraus wird auf eine hohe Mobilität des Platins auf der SnO_2 -Oberfläche (dargestellt durch die Sn-Konzentration in blau) geschlossen, die eine Agglomeration bzw. Koaleszenz der Nanopartikel zur Folge hat. Für die ATO-Elektroden konnte dies nicht beobachtet werden, was für eine hohe Stabilität bzw. Verankerung der Platinnanopartikel auf ATO spricht.

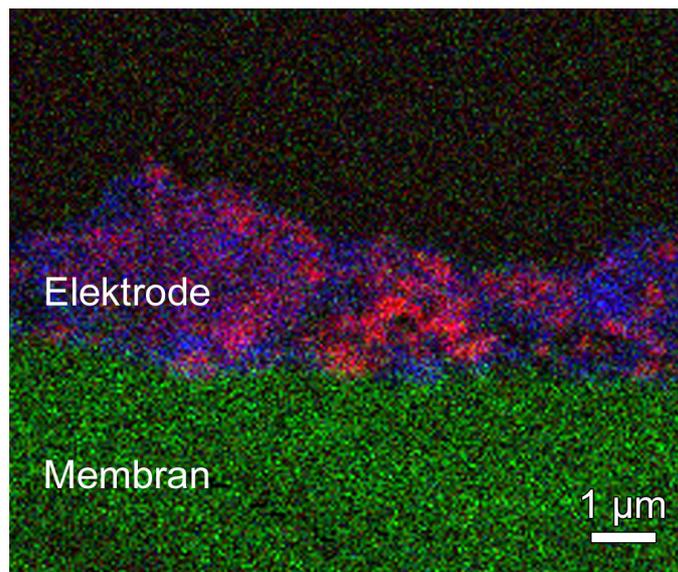


Abbildung 53.: Elementverteilung innerhalb des Querschnitts der $40\text{Pt}/\text{SnO}_2$ -Kathode nach der Alterung in der Einzelzelle. Farbcode: Platin - rot, Zinn - blau, Fluor - grün.

Ein Anstieg der Platinpartikelgröße um 140% ist auch für die Probe $20\text{Pt}/\text{C}$ festzustellen, während die Platinnanopartikel des kommerziellen Katalysators nur um 18% im Durchmesser wuchsen. Damit hat sich erneut die hohe Stabilität des kommerziellen Katalysators herausgestellt. Die rund 1 nm im Durchmesser großen Platinpartikel des selbst synthetisierten Katalysators $20\text{Pt}/\text{C}$ waren dagegen

im Einzelzellentest nicht sehr stabil. Im Vergleich aller Katalysatoren kommen die ATO-geträgerten Proben der Stabilität des kommerziellen Katalysators am nächsten.

14.2 STATISCHE ALTERUNG IN DER HALBZELLE

Parallel zu der statischen Alterung in der Einzelzelle, wurden die Katalysatoren in der Halbzelle in sauerstofffreiem 0,1 M Perchlorsäureelektrolyt gealtert. Die Katalysatoren wurden mit einer Platinbeladung von etwa $50 \mu\text{g cm}_{\text{geo}}^{-2}$ auf die Glaskohlenstoff-Arbeits Elektrode aufgebracht und für sechs Stunden mit einem Potential von 1,25 V und zwei Stunden mit 1,4 V belastet. Die ECSA des Katalysators wurde vor und nach der statischen Belastung bestimmt.

Die ECSA von 20Pt/ATO nahm infolge der statischen Belastung um 13% ab, während die elektrochemisch aktive Oberfläche von 40Pt/ATO nahezu stabil blieb. Die Degradation in der Halbzelle wirkt sich für 20Pt/ATO weit weniger stark aus als die gleiche Belastung in der Einzelzelle. Das Ergebnis für 40Pt/ATO ist entgegengesetzt zu dem starken Anstieg der ECSA in der Einzelzellen-Alterung. Mit den zur Verfügung stehenden Informationen kann dieses Verhalten nicht erklärt werden. Für die beiden SnO_2 -geträgerten Katalysatoren 20Pt/ SnO_2 und 40Pt/ SnO_2 war eine Abnahme der ECSA um 8 bzw. 13% festzustellen. Nachdem beide Katalysatoren in den Einzelzellenuntersuchungen hohe Stabilität bewiesen, nimmt in der Halbzelle die ECSA leicht ab. Die Unterschiede sind womöglich auf Messungenauigkeiten zurückzuführen. Zusätzlich zu den SnO_2 - und ATO-geträgerten Katalysatoren wurde auch die Degradation von 20Pt/ITO unter einer statischen Belastung in der Halbzelle untersucht. Hierbei war auffällig, dass nach der statischen Belastung keinerlei elektrochemisch aktive Oberfläche mehr vorhanden war. Es kann daher davon ausgegangen werden, dass ITO unter den gewählten Bedingungen nicht stabil ist und sich während der Untersuchung im Elektrolyten auflöst. Die Folge ist ein vollständiger Verlust der Platinnanopartikel und der katalytischen Eigenschaften der Probe. Dies erklärt auch die geringe Stabilität des Katalysators in der Einzelzellen-Untersuchung.

Die statische Belastung sorgte bei den beiden rußgeträgerten Referenzkatalysatoren für eine Verringerung der ECSA um 37% (20Pt/C (AA)) und 17% (20Pt/C). Das statische Belastungsprofil mit hohen Potentialen führte demnach zu einer Korrosion des Kohlenstoffträgers und verdeutlicht die Anfälligkeit des Trägers gegenüber einer Oxidation bei hohen Potentialen. Die Degradation in der Halbzelle war wiederum geringer als die Alterung in der Einzelzelle. Da die Temperatur in der Einzelzellen-Degradationsuntersuchung 70°C betrug, kann die erhöhte Degradation daraus resultieren. In einem Vergleich der beschleunigten Degradation in der Halbzelle und der Einzelzelle, wurde von Marcu et al. [182] auch eine höhere Degradation in der Einzelzelle festgestellt. Die Temperaturen waren

hier jeweils gleich. Denkbar ist auch die Ausbildung eines stationären Zustands vor der Arbeitselektrode in der Halbzelle, die die Degradation verlangsamt. Die Ergebnisse zum Degradationsverhalten in der ZV-Zelle lassen sich somit nicht unmittelbar auf die Alterung in der Einzelzelle und umgekehrt übertragen.

14.3 BELASTUNG MIT RECHTECKPOTENTIALEN IN DER HALBZELLE

Neben der statischen Belastung in der Halbzelle wurde die Degradationsstabilität der Trägermaterialien noch in einem weiteren Alterungsprotokoll mittels Rechteckpotentialen untersucht. Dazu wurden abwechselnd Potentiale von 1,2 V und 1,4 V an die Arbeitselektrode angelegt und für jeweils 1 s gehalten. Die Potentialwechsel erfolgten sprunghaft. Die Abfolge beider Potentialschritte wird als ein Alterungszyklus bezeichnet. Insgesamt wurden die Proben mit jeweils 30000 Alterungszyklen belastet und die aktive Platinoberfläche zu Beginn der Alterung, nach 30000 Zyklen und in festgelegten Abständen dazwischen bestimmt. Die Messungen wurden in sauerstofffreiem 0,1 M Perchlorsäureelektrolyt bei Raumtemperatur und mit einer Platinbeladung der Arbeitselektrode von $50 \mu\text{g cm}_{\text{geo}}^{-2}$ durchgeführt.

Die Änderung der ECSA, normiert auf die ursprüngliche ECSA, mit den Alterungszyklen ist für die Katalysatoren mit 20 Gew.-% und 40 Gew.-% Platinbeladung in Abbildung 54 bzw. 55 dargestellt. Aus der Auftragung lässt sich erkennen, dass die ECSA von 20Pt/ATO, 40Pt/ATO, 20Pt/SnO₂ zu Beginn der Alterungsuntersuchung zunächst ansteigt und erst nach 5000 Zyklen abnimmt. Ein Anstieg der ECSA von ATO- und SnO₂-geträgerten Katalysatoren zu Beginn verschiedener Alterungsprotokolle wurde bereits mehrfach beobachtet [81, 88, 89]. Eine Erklärung blieben die Autoren jedoch schuldig. Nachdem die elektrochemisch aktive Katalysatoroberfläche anfänglich ansteigt, nimmt sie mit weiterer Belastung wieder ab. Mit der maximalen ECSA als Bezugspunkt verringert sich die ECSA von 20Pt/ATO um 5%, von 40Pt/ATO um 5% und von 20Pt/SnO₂ um 18% nach 30000 Alterungszyklen. Dagegen nimmt die ECSA von 40Pt/SnO₂ gleich zu Beginn ab und resultiert in einem ECSA-Verlust von 33% zum Ende der Untersuchung. Arenz et al. [36] gehen von einer Sn-Auflösung für rußgeträgerte PtSn-Katalysatoren bei Potentialen > 0,5 V vs. RHE aus. In einer Alterungsuntersuchung an SnO₂-geträgertem Platin konnte nach Abschluss der Alterung mittels ICP-OES kein Sn im Elektrolyten nachgewiesen werden [88]. Dennoch kann anhand der eigenen Ergebnisse eine Sn-Auflösung während der Alterung nicht völlig ausgeschlossen werden.

Die stärkste ECSA-Abnahme ist für die Probe 20Pt/ITO zu verzeichnen. Der Katalysator büßt 85% seiner elektrochemisch aktiven Oberfläche nach 30000 Zyklen ein. Da das Platin aufgrund der hohen Potentiale in der Degradationsuntersuchung weitestgehend passiviert vorliegt, ist eine Platinauflösung unwahrscheinlich.

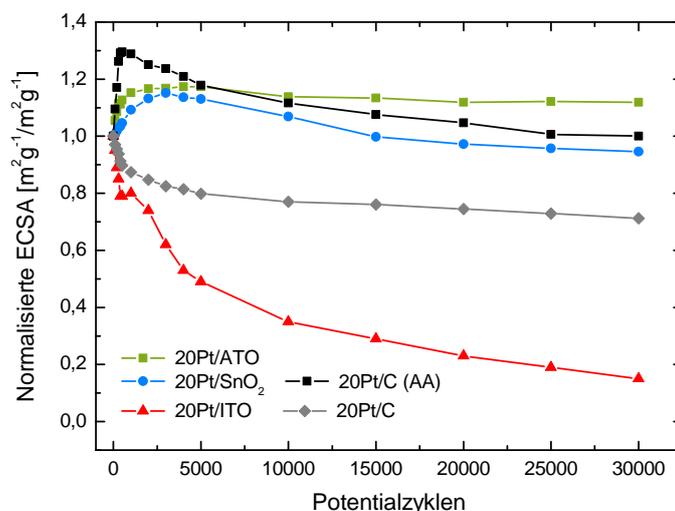


Abbildung 54.: Zu- und Abnahme der elektrochemisch aktiven Oberfläche in Abhängigkeit der Anzahl der Potentialzyklen (1,2 V für 1 s und 1,4 V für 1 s) für Katalysatoren mit 20 Gew.-% Platinbeladung.

lich. Die ECSA-Abnahme ist demnach auf eine Trägerkorrosion zurückzuführen. ITO ist somit kein geeignetes Trägermaterial für den Einsatz in der Kathode einer PEMFC. Zurückblickend auf das Ergebnis der Einzelzellenuntersuchung erklärt dies neben der sehr kompakten Elektrode den Leistungseinbruch in der Polarisationskurve der 20Pt/ITO-Kathode. In Kombination mit MWCNTs in der Multischicht-Kathode war jedoch eine derartige Leistungsabnahme nicht festzustellen. Deshalb ist anzunehmen, dass die Trägerauflösung von ITO und die damit verbundene abnehmende elektrische Leitfähigkeit der Elektrodenschicht durch die MWCNTs kompensiert wurde. Denkbar ist, dass von der Trägeroberfläche abgelöstes Platin weiterhin durch die Kohlenstoffnanoröhren kontaktiert blieb und katalytische Aktivität zeigte.

Im Vergleich zu den oxidgeträgerten Katalysatoren nimmt die ECSA der rußgeträgerten Vergleichskatalysatoren deutlich stärker ab. Die Belastung mit Rechteckpotentialen führte bei dem hergestellten 20Pt/C-Katalysator zu einer ECSA-Abnahme von 29%. Auch der kommerzielle Katalysator zeigte nach einem anfänglichen Anstieg der aktiven Oberfläche eine Verringerung um 23%. Die Oberfläche der Katalysatoren war zu Beginn wahrscheinlich noch mit Adsorbaten belegt, die nicht vollständig durch die Konditionierung entfernt wurden. Mit deren Entfernung stieg die aktive Oberfläche zu Beginn an.

Diese Erklärung wäre auch für die anfängliche ECSA-Zunahme der ATOgeträgerten Katalysatoren denkbar. Ein Blick auf die Zyklovoltammogramme (Abbildung 56) der Probe 40Pt/ATO zu unterschiedlichen Zeitpunkten der Alterung gibt allerdings eine andere Erklärung. Es ist nicht nur eine Zu- und Abnahme

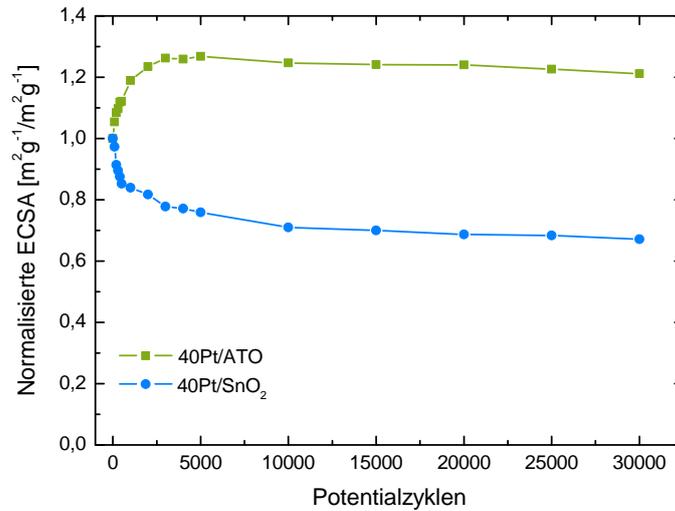


Abbildung 55.: Zu- und Abnahme der elektrochemisch aktiven Oberfläche in Abhängigkeit der Anzahl der Potentialzyklen (1,2 V für 1 s und 1,4 V für 1 s) für Katalysatoren mit einer Platinbeladung von 40 Gew.-%.

der Intensität des Wasserstoffdesorptionssignals zu beobachten, sondern es treten noch weitere Prozesse auf. Die in Abbildung 56 mit Pfeilen und Nummern gekennzeichneten Besonderheiten lassen sich wie folgt erklären:

- (1) Das Redox-Paar der Antimon-Konversion bei ca. 0,7 V vs. RHE (Oxidation) und 0,6 V vs. RHE (Reduktion) verliert mit fortschreitender Belastung an Intensität.
- (2) Während dieser Abnahme steigt die Signalintensität der Wasserstoffdesorption an Platin. Dies ist mit einem Anstieg der aktiven Platinoberfläche gleichzusetzen, da mehr Wasserstoffmoleküle desorbieren.
- (3) Ist das Sb-Redox-Paar fast vollständig verschwunden, nimmt die Intensität des Wasserstoffdesorptionssignals wieder ab. Die aktive Platinoberfläche verringert sich.

Die Änderung des Sb-Redox-Signals kann mit dem Herauslösen von Sb aus dem Trägermaterial erklärt werden. Durch die absinkende Sb-Konzentration nimmt das Konversionsignal immer weiter ab. Aus der Literatur ist bekannt, dass das Dotierelement Sb in SnO₂ zur Segregation an inneren Grenzflächen oder der Oberfläche neigt [183–185]. Damit ist aufgrund der großen Affinität eine Legierungsbildung von Sb und Pt an der Platin-Träger-Grenzfläche denkbar. Mit fortschreitender Auflösung des Antimons als Folge der Alterungszyklen, vergrößert sich die Anzahl der Platinatome an der Oberfläche. Die aktive Platinoberfläche steigt an. Beide Ereignisse verlaufen synchron, wie in Punkt (2) angedeutet. Ist die Antimon-Auflösung aus dem Wirtsgitter fast vollständig abgeschlossen, gleicht

14.3 BELASTUNG MIT RECHTECKPOTENTIALEN IN DER HALBZELLE

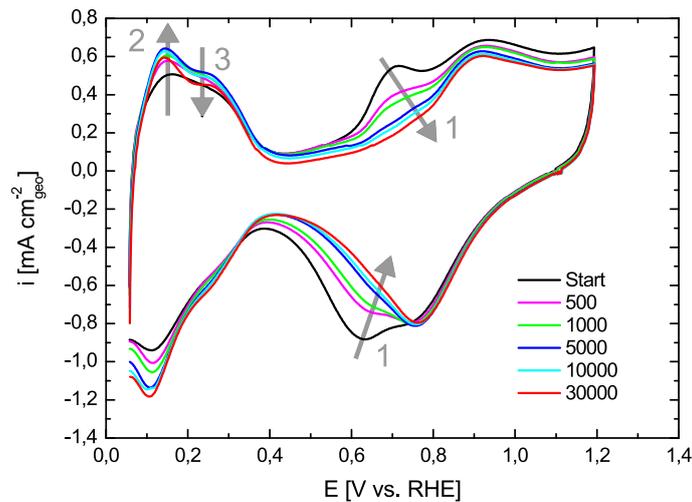


Abbildung 56.: Zyklovoltammogramme der Probe 40Pt/ATO zu Beginn, nach 500, 1000, 5000 und 30000 Alterungszyklen in der Halbzelle. Die Probe wurde mit Rechteckpotentialen von 1,2 und 1,4 V für je 1 s belastet. Die Abfolge beider Potentialplateaus entspricht einem Alterungszyklus.

das Alterungsverhalten wieder dem eines Katalysators mit SnO_2 -Träger und die ECSA nimmt langsam ab (Punkt (3)). Die Antimon-Auflösung eines Pt/ATO-Katalysators auf der Kathodenseite einer Membran-Elektroden-Einheit wurde von Suchsland et al. [90] in Degradationsuntersuchungen beobachtet. Das Antimon konnte anschließend elektrochemisch auf der Anodenseite nachgewiesen werden.

Aufgrund der gewonnenen Erkenntnisse kann ATO nicht uneingeschränkt als korrosionsstabiles Trägermaterial angesehen werden. Die hohen Potentiale und der damit verbundene Austrag von Sb aus dem Träger geht zu Lasten der elektrischen Leitfähigkeit. Die Alterung zeichnet sich damit mehr durch einen Verlust an Leitfähigkeit und weniger durch einen Verlust an Platin aus. Dies macht sich z. B. durch eine verminderte ORR-Aktivität bemerkbar, wie sie in den Einzelzellenuntersuchungen gefunden wurde. Wird der Verlust an Platin als Degradationsmaßstab genommen, besitzt 20Pt/ATO eine höhere Stabilität gegenüber Degradation als die rußgeträgerten Vergleichskatalysatoren. Abschließend ist anzumerken, dass alternative Dotierelemente zu Antimon wie Fluor vielleicht eine höhere Stabilität gegenüber Alterung zeigen, so dass die elektrische Leitfähigkeit erhalten bleibt. Dies war jedoch nicht Gegenstand dieser Arbeit.

Für 20Pt/ SnO_2 wurde ebenfalls ein ECSA-Anstieg zu Beginn der Belastung beobachtet. Allerdings zeigen sich in den Zyklovoltammogrammen keine auffälligen Veränderungen, wie sie für Pt/ATO beobachtet wurden. Denkbar ist deshalb eine mit Verunreinigungen belegte Platinoberfläche, die aus der Katalysatorsynthese verblieben sind und durch die Konditionierung nicht vollständig entfernt wurden.

Da für 40Pt/SnO₂ ein solcher ECSA-Anstieg nicht beobachtet werden konnte, ist eine PtSn-Legierungsbildung an der Trägersoberfläche wenig wahrscheinlich.

14.4 ZUSAMMENFASSUNG DER ERGEBNISSE

Pt/ATO

- Die beiden Kathoden aus ATO-geträgerten Katalysatoren zeigen eine Leistungsminderung bei 0,65 V infolge der statischen Belastung in der Einzelzelle. Eine höhere Platinbeladung reduzierte die prozentuale Leistungsabnahme um die Hälfte. Die ECSA nimmt dabei um 30% (20Pt/ATO) ab bzw. steigt um 59% an (40Pt/ATO). Eine signifikante strukturelle Schädigung der Kathodenschicht trat nicht auf.
- Der Testlauf in der Einzelzelle führte dazu, dass der Durchmesser der Platinnanopartikel auf der Kathode um 30% anwuchs, unabhängig von der Beladung.
- Die Katalysatoren waren bei einer statischen Alterung in der Halbzelle sehr stabil und nur für 20Pt/ATO konnte eine ECSA-Abnahme von 13% verzeichnet werden. Ebenso verhielt es sich bei der dynamischen Belastung mit Rechteckpotentialen, bei der die beiden Katalysatoren nur 5% ihrer ECSA einbüßten. Die Platinnanopartikel und das Antimon des Trägers legierten an der Grenzfläche, weshalb es aufgrund der Sb-Auflösung zu Beginn der Alterung zu einem ECSA-Anstieg kam. Die Sb-Auflösung hat eine abnehmende elektrische Leitfähigkeit des Trägermaterials zur Folge. Damit erklärt sich auch die Leistungsabnahme in der Zelle.

Pt/SnO₂

- Infolge der Alterung in der Einzelzelle nimmt die elektrische Leitfähigkeit von SnO₂ ab und die ORR-Aktivität von 20Pt/SnO₂ sinkt. Für 40Pt/SnO₂ wird dieser Effekt durch das Platinnetzwerk auf der Oberfläche kompensiert und die Kathode zeigt keine Leistungseinbußen. Eine offensichtliche strukturelle Schädigung der Kathode war nach der Alterung nicht zu erkennen.
- Die Potentialänderungen während der Aufnahme der Polarisationskurven bewirkt ein verstärktes Platinpartikelwachstum bei beiden Katalysatoren. Es wird eine hohe Mobilität der Platinnanopartikel auf der Trägersoberfläche vermutet, die zu einer Koaleszenz der Partikel führt.
- Beide Katalysatoren sind gegenüber einer statischen Belastung in der Halbzelle relativ stabil und zeigen keinen signifikanten Verlust ihrer aktiven

Oberfläche. Gleiches gilt für die dynamische Belastung von 20Pt/SnO₂ mit einer ECSA-Abnahme von 18%, nachdem die aktive Oberfläche zunächst anstieg. Für 40Pt/SnO₂ nimmt die ECSA dagegen gleich zu Beginn ab und resultiert nach 30000 Alterungszyklen in einem ECSA-Verlust von 33%.

Pt/ITO

- Die Belastung von 20Pt/ITO mit einem statischen Alterungsprotokoll in der Halbzelle führt zu einem vollständigen Verlust der elektrochemisch aktiven Platinoberfläche.
- Unter der Belastung mit Rechteckpotentialen wurde ein ECSA-Verlust von 85% festgestellt. ITO ist wegen der geringen Korrosionsstabilität nicht als Trägermaterial für PEMFC-Kathodenanwendungen geeignet.

Rußgeträgerte Referenzkatalysatoren

- Die Zellalterung reduzierte die aktive Oberfläche beider Referenzkatalysatoren fast um die Hälfte. Dennoch blieb das Leistungsniveau der Kathode unverändert. Dies hängt mit der porösen Elektrodenstruktur zusammen, die eine Kohlenstoffkorrosion besser abzufangen scheint. Die Platinnanopartikel agglomerierten sehr stark in der Kathode mit kommerziellem Katalysator. Die Platinnanopartikel des selbst hergestellten rußgeträgerten Katalysators diffundierten als Folge der Kohlenstoffkorrosion in die Polymerelektrolytmembran und bildeten Agglomerate.
- Im Testlauf steigt der Platinpartikeldurchmesser von 20Pt/C stark an, während die Platinnanopartikel der kommerziellen Probe fast nicht wachsen.
- Die Korrosionsstabilität des kommerziellen Rußträgers ist in der statischen Halbzellen-Alterung im Vergleich zum selbst hergestellten Referenzkatalysator höher. In der dynamischen Alterung ist die ECSA-Abnahme beider Proben annähernd gleich. Der kommerzielle Katalysator zeigte insgesamt eine höhere Korrosionsstabilität.
- Abschließend betrachtet, sind Katalysatoren mit ATO oder SnO₂-Träger weniger anfällig gegenüber einer statischen oder dynamischen Belastung mit Potentialen >1,2 V. Der resultierende ECSA-Verlust ist geringer im Vergleich zu den getesteten rußgeträgerten Platinkatalysatoren.

ALTERNATIVE ELEKTRODENKONZEPTE

In Kapitel 13 wurden die Ergebnisse der Elektrodenstrukturierung aus alternativen Elektrodenmaterialien gezeigt. Die Strukturierung wurde durch den Herstellungsprozess realisiert. Andere Strukturierungsmöglichkeiten bieten sich durch die Strukturierung des Trägermaterials selbst und anschließende Integration in eine Elektrode oder indem man eine Elektrode gezielt auf einem Substrat aufwachsen lässt. Beide Wege werden im Folgenden Abschnitt dargestellt und diskutiert.

15.1 PT/ATO-UMHÜLLTE POLYANILIN-HOHLKUGELN

Nanoskalige Trägermaterialien erzeugen im Regelfall sehr dichte Elektrodenstrukturen, die den effektiven Massentransport in der Elektrode behindern. Besteht das Trägermaterial z. B. aus ATO-Hohlkugeln, so lassen sich poröse Elektroden mit einer deutlich gesteigerten Leistung und ohne Massenlimitierung erzeugen. Suffner et al. [91] konnten dies in der Vergangenheit bereits eindrucksvoll demonstrieren. Die Herstellung der ATO-Hohlkugeln über eine Spraypyrolyse erforderte jedoch aufwendige Apparaturen. Einfacher wäre es, wenn sich solche Strukturen oder Trägermorphologien auch nasschemisch ohne größeren apparativen Aufwand herstellen ließen. Dazu eignen sich sog. Pickering-Emulsionen, benannt nach ihrem Entdecker Spencer U. Pickering [186].

Pickering-Emulsion

In einer Pickering-Emulsion werden die Tröpfchen der dispersen Phase mit Hilfe feiner Feststoffpartikel an der Grenzfläche in der kontinuierlichen Phase stabilisiert. Voraussetzung zur Bildung einer Öl-in-Wasser-Emulsion (o/w-Emulsion) oder einer Wasser-in-Öl-Emulsion (w/o-Emulsion) ist, dass die Feststoffpartikel von beiden Phasen benetzt werden. Die Phase, die den Partikel besser benetzt, bildet die kontinuierliche Phase. In Abbildung 57 sind beide Fälle aufgezeigt. Für

einen Benetzungswinkel $\theta_{ow} < 90^\circ$ bildet sich eine o/w-Emulsion und bei $\theta_{ow} > 90^\circ$ eine w/o-Emulsion aus. Bei $\theta_{ow} = 90^\circ$ wird keine Emulsion erhalten. Gleiches gilt, wenn die Partikel von einer Phase vollständig benetzt werden. Die Stabilität einer Pickering-Emulsion ist somit abhängig von der Benetzbarkeit der Partikel und der Wechselwirkung der Partikel untereinander, die über den pH-Wert, den Elektrolyten und die Feststoffkonzentration gesteuert werden kann [187]. Die Stabilität der Emulsion ist die Hemmung gegenüber Koaleszenz der emulgierten Phase, d. h. dem Zerfall der Öltröpfchen und anschließender Phasentrennung. Daneben kann auch eine Schaumbildung (engl. creaming) auftreten, bei der die emulgierte Phase in der Lösung nach oben steigt, die Tröpfchen aber intakt bleiben. Daher wird weiterhin von einer stabilen Emulsion gesprochen. Eine Zusammenfassung zu Pickering-Emulsionen und besonderes deren Herstellungsmethoden, findet sich in der Veröffentlichung von Chevalier und Bolzinger [188].

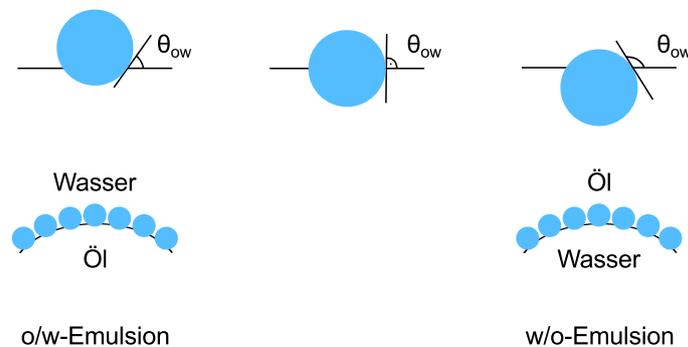


Abbildung 57.: Zusammenhang zwischen dem Öl-Wasser-Feststoff-Kontaktwinkel und der Art der Pickering-Emulsion.

Die in dieser Arbeit verwendeten ATO-Nanopartikel bilden zusammen mit Toluol und der wässrigen Lösung eine o/w-Emulsion (Abbildung 58 a), bei der die Öltröpfchen aus Toluol und Anilin von ATO-Nanopartikeln an deren Grenzfläche zur wässrigen Phase stabilisiert sind. Enthält die wässrige Lösung zusätzlich ein Oxidationsmittel wie Ammoniumperoxodisulfat, setzt an der Öl-Wasser-Grenzfläche die Polymerisation von Anilin ein. Die Öltröpfchen wirken hierbei als Template und lassen Polyanilin-Hohlkugeln entstehen. Eine Schale aus ATO-Nanopartikeln bleibt auch nach der Polymerisation erhalten, wie schematisch in Abbildung 58 gezeigt ist. Dieses Verfahren wurde bereits erfolgreich zur Herstellung von Polyanilin-Hohlkugeln mit einer Hülle aus Siliziumdioxid-Nanopartikeln angewandt [189].

In dieser Arbeit sollen die Polyanilin-Hohlkugeln dafür genutzt werden, ein Gerüst für eine poröse Elektrodenstruktur zu erzeugen und die Schale aus ATO-Nanopartikel als Träger der Platinnanopartikel zu nutzen. Die Kathode unterscheidet sich zu den 20Pt/ATO-Kathoden nur durch eine porösere Schicht. Ein weiterer

Vorteil dieser Form des ATO-Trägermaterials ist die um 16-fach größere spezifische Oberfläche zur Platinabscheidung im Vergleich zu den ATO-Hohlkugeln.

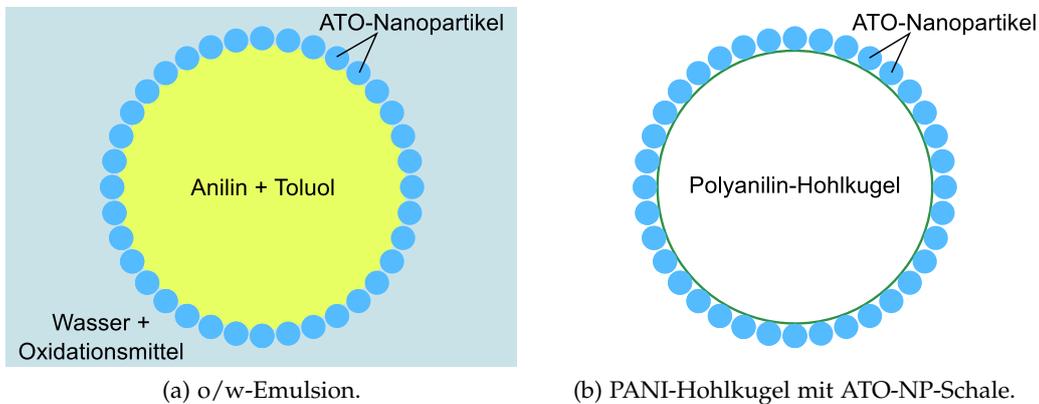


Abbildung 58.: Schematische Darstellung einer o/w-Pickering-Emulsion und Polyanilin-Hohlkugeln mit einer Schale aus ATO-Nanopartikeln nach der Polymerisation.

Strukturelle Charakterisierung der ATO-Polyanilin-Hohlkugeln

In Abbildung 59 ist eine TEM Aufnahme einer Polyanilin-Hohlkugel mit einer Schale aus ATO-Nanopartikeln gezeigt, die mit Hilfe einer Pickering-Emulsion hergestellt wurde. Die Kugelform ist in der Mitte eindeutig zu erkennen. Entlang des Kugelumfangs verblieb eine unregelmäßig dicke Hülle aus ATO. Das Gemisch aus wässriger 1,0 M HCl-Lösung und einem Toluol-Wasser-Verhältnis von 0,02 blieb jedoch nicht stabil emulgiert und trennte sich während der Polymerisationsdauer von 24 Stunden. Die Stabilität wurde rein subjektiv anhand der Beobachtung einer einsetzenden oder ausbleibenden Phasentrennung nach der Emulgation beurteilt. In den TEM-Untersuchungen ließ sich erkennen, dass nach der Synthese nur wenige Polyanilin-Hohlkugeln mit ATO-Schale vorlagen und der meiste Teil getrennt, entweder als Polyanilin oder ATO, vorlag. Polyanilinkugeln bildeten sich nur dort, wo eine stabile Emulsion für die Dauer der Polymerisation gegeben war. Die geringe Stabilität ist auf den niedrigen pH-Wert der Lösung zurückzuführen, bei dem die OH-Gruppen der ATO-Oberfläche protoniert werden. Dabei geht die abstoßende Wirkung der abermals negativ geladenen Teilchen verloren und es kommt zur Agglomeration in der Dispersion. Dennoch spricht es dafür, dass dieses Konzept auch mit ATO funktioniert und Polyanilin-Hohlkugeln gewonnen werden können.

Zur Ermittlung geeigneter Parameter für eine stabile Emulsionsbildung wurden der ATO-Feststoffgehalt in der Emulsion zwischen 0,5 - 1,0 Gew.-% und

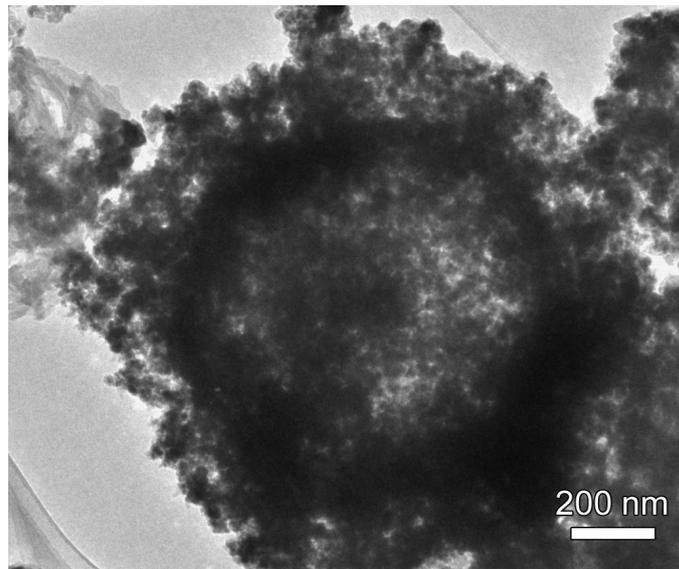


Abbildung 59.: ATO-Nanopartikelhülle mit innerem Ring aus Polyanilin, synthetisiert in 1,0 M HCl-Lösung.

der pH-Wert zwischen 0 - 4 variiert. Anstelle verdünnter Säuren wurde ultra-reines Wasser mit geringer Zugabe von 2 M HCl-Lösung zur Einstellung des pH-Wertes verwendet. Dabei wurde beobachtet, dass sich für pH-Werte ≤ 1 die ATO-Nanopartikel sofort am Boden absetzten und keine Dispersion erzielt wurde. Bei pH-Werten von 2 - 4 blieben die Partikel hingegen in der wässrigen Lösung dispergiert. Nach Zugabe von Toluol entstand aus der Dispersion eine Emulsion. Mit einem Feststoffgehalt von 0,5 Gew.-% und einem pH-Wert von 3 bildete sich die stabilste Emulsion. Nach der Emulgation mit dem Homogenisator setzte zwar eine Schaumbildung ein, jedoch blieben die Öltröpfchen für mehrerer Minuten intakt. Nach der Polymerisation ergeben sich daraus ATO-umhüllte Kugeln (Abbildung 60 a) mit einem Durchmesser von etwa $3 \mu\text{m}$. Die Tröpfchengröße bzw. der Kugeldurchmesser liegt damit in der Spanne von 1 - $10 \mu\text{m}$, die nach Chevalier et al. [188] auftritt, wenn die Emulsion mit einem Rotor-Stator-Mischer präpariert wird. Die Kugeldurchmesser weisen dadurch immer eine Verteilung auf und können wie in Abbildung 60 b an einem Beispiel gezeigt, auch Durchmesser von etwa 300 und 500 nm haben. In den TEM-Aufnahmen dieser Probe lässt sich kein innerer Ring aus Polyanilin erkennen. Die exakte Morphologie konnte aber anhand von Dünnschnitten sichtbar gemacht werden. In Abbildung 61 ist deutlich zu erkennen, dass ATO-Nanopartikel eine Hülle von unregelmäßiger Dicke bilden und der Innenraum hohl ist. Der Hohlraum wurde durch Präparation mit Epoxidharz gefüllt. Aufgrund des geringen Phasenkontrastes von Polyanilin und Epoxidharz im TEM, ist die Polyanilinschicht nicht eindeutig auszumachen. Das Aussehen des Hohlraums weicht etwas von der idealen Kugelform ab, was auf

das Schneiden der eingebetteten Probe mit einem Diamantmesser zurückzuführen ist. Der Kugeldurchmesser von $5\ \mu\text{m}$ liegt wiederum im vorher genannten Größenbereich.

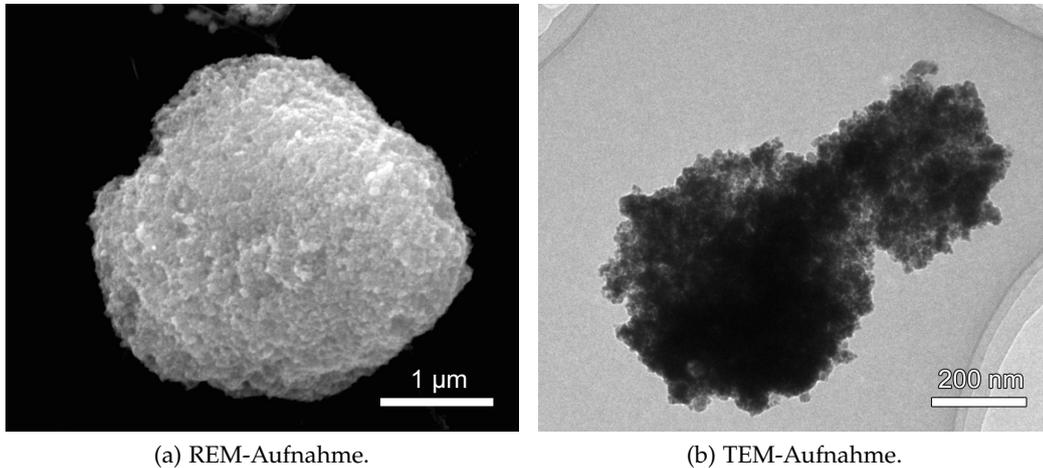


Abbildung 60.: REM- und TEM-Aufnahme von Kugeln mit einer Schale aus ATO-Nanopartikeln.

Neben den eigenen Versuchen wurden von Sina Hein in ihrer Bachelorarbeit geeignete Parameter für die Ausbildung einer stabilen Pickering-Emulsion untersucht [190]. Dabei wurden in einem größeren Maß der Feststoffgehalt an ATO und der pH-Wert variiert. Dabei stellte sich heraus, dass bei einem konstanten pH-Wert von 3 die Stabilität mit steigendem Feststoffgehalt bis 2,5 Gew.-% ATO zunimmt und dort das Maximum erreicht. Eine solche Pickering-Emulsion blieb bis zu einer Dauer von 40 min stabil und zeigte keine Koaleszenz der organischen Phase. Die gefundenen Ergebnisse können weiteren Untersuchungen als Grundlage dienen.

Die hergestellten ATO-Polyanilin-Hohlkugeln wurden für den Einsatz in der Brennstoffzelle mit Platinnanopartikeln dekoriert. Die Synthese erfolgte analog zu ATO-Nanopartikeln in einem Polyol-Prozess. Die Hohlkugelstruktur der Träger blieb erhalten. Die Auswertung des Röntgendiffraktogramms (Abbildung 62) mittels einer Rietveld-Verfeinerung ergab eine mittlere Platinpartikelgröße von 3,6 nm. Damit liegt diese nur etwas unterhalb der in Abschnitt 12.1 ermittelten Platinpartikelgröße für Synthesen in 0,1 M Natriumhydroxid-Ethylenglykol-Lösungen. Im Röntgendiffraktogramm treten Bragg-Reflexe der kubischen Platinphase und der tetragonalen SnO_2 -Phase auf. Reflexe einer kristallinen PANI-Phase konnten nicht beobachtet werden. Danach bildete sich aufgrund der sehr dünnen Schale vorwiegend amorphes Polyanilin. Zudem ist die Masse an Polyanilin gering im Vergleich zur Gesamtmasse. Der Einsatz von 250 mg ATO in der Synthese

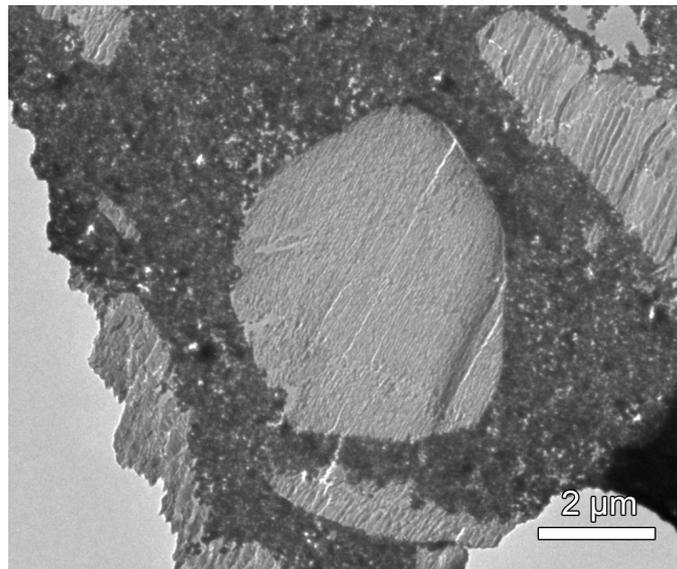


Abbildung 61.: Dünnschnitt der ATO-PANI-Hohlkugel im TEM.

der Hohlkugeln resultierte in einer Massenzunahme von 2 mg, welche der Masse an Polyanilin entspricht.

Die mit Platin dekorierten ATO-PANI-Hohlkugeln wurden anschließend als Kathodenschicht einer Membran-Elektroden-Einheit präpariert. Aus den Einzelzellenuntersuchung der MEA mit gleicher Vorgehensweise zu vorherigen Tests, ergab sich eine Polarisationskurve nach Abbildung 63. Der Verlauf ähnelt der Polarisationskurve der 20Pt/ATO-MEA ohne PANI-Hohlkugeln. Die Verluste im Ohmschen Bereich sind wie zu erwarten gleich geblieben. Die maximale Leistungsdichte wurde bei 58 mW cm^{-2} und bei einem Potential von 0,65 V bei 17 mW cm^{-2} erreicht. Damit ergeben sich in der Leistung keine Unterschiede zur 20Pt/ATO-MEA. Diese werden erst unter Einbeziehung der Platinbeladung offensichtlich. Mit der Platinbeladung von $0,6 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$ ergibt sich eine Platinausnutzung von $10,3 \text{ g}_{\text{Pt}} \text{ kW}^{-1}$ (p_{max}). Im Vergleich zur 20Pt/ATO-Kathode konnte die Platinausnutzung um über 30% gesteigert werden. Diese Verbesserung ist der poröseren Elektrodenstruktur durch die PANI-Hohlkugeln zuzuschreiben. Die Strukturporosität von 0,2 ist für diese Art der Elektrode um ein Vielfaches höher als die der 20Pt/ATO-Elektrode mit $\Phi=0,01$. Allerdings besteht für dieses Elektrodenkonzept Optimierungsbedarf. Die Pickering-Emulsion sollte durch eine sehr dünne Schicht Metalloxid-Partikel an der o/w-Grenzfläche stabilisierbar sein. Dadurch ergäbe sich eine dünne, gleichmäßige Schicht an Träger-Nanopartikeln. Im bislang verwendeten Synthesansatz sind die Nanopartikel-Schalen sehr ungleichmäßig und blockieren somit teilweise die Gaskanäle zwischen den einzelnen Hohlkugeln in der Elektrodenschicht.

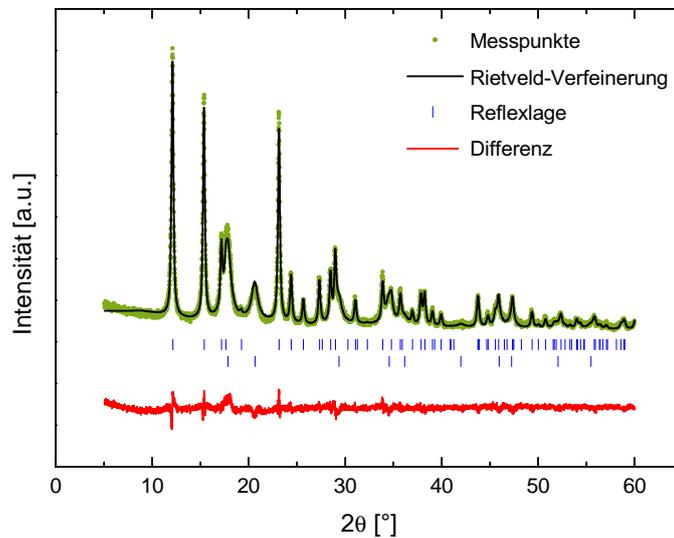


Abbildung 62.: Röntgendiffraktogramm der platinbeladenen ATO-PANI-Hohlkugeln, gemessen mit Mo-Strahlung. Das Diffraktogramm zeigt die Messpunkte, die Rietveld-Verfeinerung, die Differenz beider Kurven sowie die Bragg-Reflexlagen von Platin und SnO_2 .

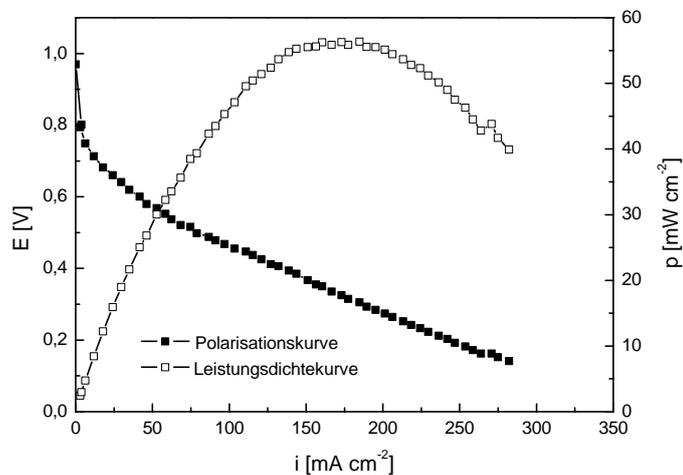


Abbildung 63.: Polarisations- und Leistungsdichtekurve der Pt/ATO-PANI-Hohlkugel-Kathode. Testparameter: QuickConnect-Teststand, Zelltemperatur 70°C , 100% relative Befeuchtung der Anode und Kathode, H_2 -Gasfluss 150 ml min^{-1} , O_2 80 ml min^{-1} .

15.2 POLYANILIN-ELEKTRODEN AUF GASDIFFUSIONSLAGEN

Die bisher vorgestellten Methoden zur Elektrodenstrukturierung schlossen Präparationstechniken oder die gezielte Synthese von nanostrukturierten Trägermaterialien ein. Ein völlig anderes Konzept verfolgt der hier vorgestellte Ansatz. Die Elektrode in Form eines Polyanilinfilms wächst eigenständig durch sog. self-assembly aus der Reaktionslösung auf die Gasdiffusionslage auf und wird anschließend mit Platinnanopartikeln dekoriert. Durch die in situ Elektrodenpräparation sollen die Verluste an Elektrodenmaterial und Platin möglichst gering gehalten und ein zusätzlicher Elektrodenpräparationsschritt nach der Katalysatorsynthese eingespart werden. Die elektrodenbeschichtete GDL kann anschließend mittels Heißverpressens mit einer Membran zu einer Membran-Elektroden-Einheit weiterverarbeitet werden.

Polyanilinschichtwachstum

Der erste Schritt der in situ Elektrodenpräparation ist das Schichtwachstum von Polyanilin auf einer GDL. Die GDL wird der Nafion[®]-Membran vorgezogen, da diese in wässriger Lösung quellen würde und somit nicht formstabil ist. Nach Stejskal et al. [191] folgt das Polyanilinschichtwachstum auf einem Substrat einem bestimmten Mechanismus. Die Oxidation von Anilin bildet zuerst Anilin-Oligomere, die dazu neigen sich von der flüssigen Phase zu separieren und daher auf einem Substrat adsorbieren. Die adsorbierten Oligomere wiederum wirken als Nukleationszentren, die das weitere Faserwachstum beschleunigen. Der Film besteht demnach aus Polyanilinfasern, die aus sterischen Gründen senkrecht zur Substratoberfläche orientiert sind. Dieser Mechanismus, der in Abbildung 64 schematisch dargestellt ist, kann gleichwohl auch für die Filmbildung auf einer GDL angenommen werden. Experimentell wird das Schichtwachstum bei tiefen Temperaturen durchgeführt [159].

Da das Polyanilinschichtwachstum auf einer GDL bisher unbekannt ist, sollten in Vorversuchen einige Fragestellungen geklärt werden. Welchen Einfluss hat der Elektrolyt bzw. die Art der Säure auf die Schichtbildung? Hat die Substratorientierung (vertikal oder horizontal) in der Reaktionslösung einen Einfluss auf das Schichtwachstum? Wächst Polyanilin unterschiedlich auf Gasdiffusionlagen mit und ohne mikroporöse Zwischenschicht auf? Zur Beantwortung dieser Fragen wurden Versuche in 1,5 M HCl-Lösung und in 1,0 M H₂SO₄-Lösung durchgeführt. Als Substrate bzw. GDLs wurden ein reines Kohlenstoffvlies (Handelsbezeichnung H2315 I6) und ein Kohlenstoffvlies mit mikroporöser Schicht (H2315 CX174, Erprobungsware) der Freudenberg FCCT SE & Co. KG verwendet. Die Substrate wurden in einem Becherglas an der Außenwand (senkrecht) und dem Boden (waagrecht) fixiert und mit der jeweiligen Reaktionslösung aus Säure, Anilin

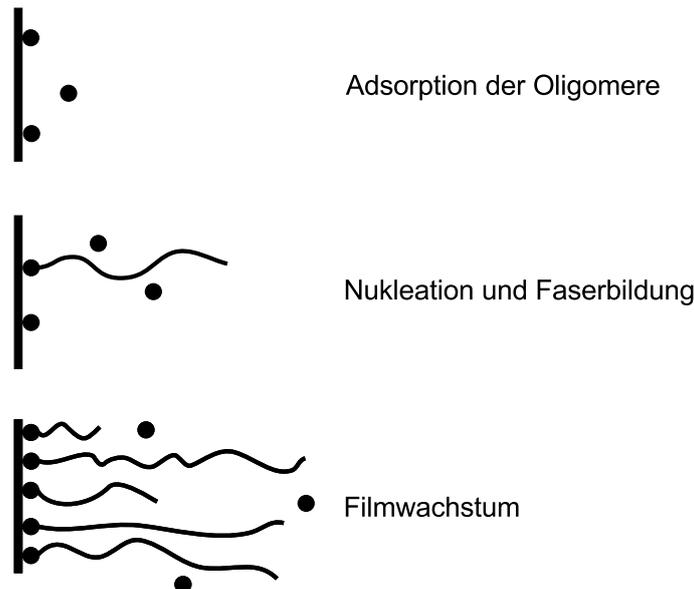


Abbildung 64.: Mechanismus der Polyanilin-Filmbildung. Zuerst adsorbieren Anilin-Oligomere auf dem Substrat, welche als Keime fungieren und die Faserbildung stimulieren. Im weiteren Verlauf bilden sich immer mehr Fasern und der Film breitet sich über die Substratoberfläche aus.

und Oxidationsmittel übergossen. Bereits nach wenigen Minuten formten sich in der Nähe der Substratoberfläche bläuliche Anilin-Oligomere in der sonst transparenten Reaktionslösung. Diese Beobachtung stimmt mit dem Mechanismus der Polyanilinfilmbildung überein. Daneben nehmen MacDiarmid et al. [192] an, dass die Filmbildung bereits nach 6 Minuten vollständig abgeschlossen ist. Nach etwa 6 - 10 min Reaktionsdauer war die gesamte Lösung blau gefärbt. Der Farbumschlag deutet das Wachstum von Polyanilinfasern in der gesamten Lösung an. Trotz einer raschen Filmbildung wurden die Substrate für 24 Stunden in der ungerührten Reaktionslösung belassen. Die Reaktionstemperatur wurde mit Hilfe eines Kühlschranks über die gesamte Dauer konstant bei 3 °C gehalten. Im Anschluss an die Synthese wurden die Substrate aus der Lösung entfernt und die Qualität der Polyanilinschicht mittels REM untersucht.

Rein optisch ergibt sich kein Einfluss der Substratorientierung auf die Polyanilinfilmbildung in 1,5 M HCl-Lösung auf der I6-GDL. Abbildung 65 a und b zeigen jeweils einen kleinen Ausschnitt des beschichteten Kohlenstoffvlieses. Es lässt sich feststellen, dass Polyanilin vornehmlich in Inseln oder kugelartig auf den Fasern aufwuchs. Eine homogene Schichtbildung fand nicht statt. Dagegen ist das Substrat mit mikroporöser Zwischenschicht (Abbildung 65 c und d) homogen mit einem Polyanilinfilm beschichtet. Auf dem Film sind nur einzelne Agglomerate zu finden. In beiden Fällen ist der Film mit Rissen und Poren durchzogen. Die

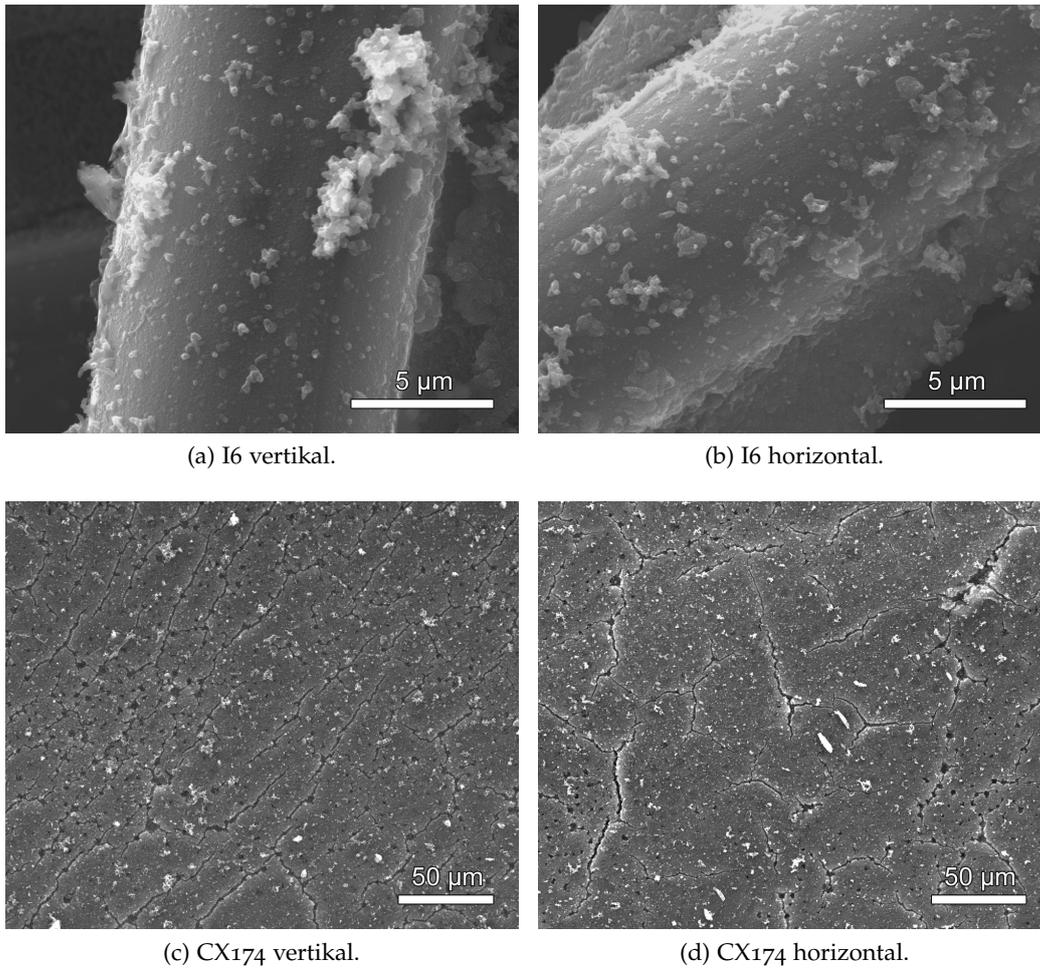


Abbildung 65.: REM-Aufnahmen der in 1,5 M HCl polyanilinbeschichteten GDLs mit (H2314 CX174) und ohne mikroporöse Zwischenschicht (H2315 I6). Die Substrate waren vertikal und horizontal in der Reaktionlösung zur Schichtabscheidung orientiert.

Risse entstehen aufgrund der eingeschränkten Flexibilität des Polyanilinfilms bei der Trocknung oder durch leichtes Biegen des Substrates. Die Poren in der Schicht sind in einem definierten Abstandsmuster angeordnet und bilden die Morphologie der darunterliegenden mikroporösen Schicht ab. Aufgrund des kleinen Porendurchmessers und der daraus resultierenden Diffusionslimitierung, ist die Konzentration an Anilin innerhalb der Pore geringer als an der Substratoberfläche [193]. Das Schichtwachstum findet deshalb vorwiegend an der Substratoberfläche mit hoher Anilinkonzentration statt, während die Poren ausgespart werden.

Die in 1,0 M H_2SO_4 beschichteten CX174 Substrate mit MPL zeigen ein ähnliches Erscheinungsbild. In vertikaler Orientierung lassen sich besonders viele Risse der Schicht beobachten (Abbildung 66 a). Die Detailaufnahme 66 c zeigt sehr kurze Fasern und keine Poren in der Schicht. Ist das Substrat dagegen horizontal orientiert, entstehen Filme die insgesamt weniger Risse, aber mehr Poren aufweisen (Abbildung 66 b). Die Polyanilinschicht bildet auch hier wieder die Morphologie der darunterliegenden mikroporösen Schicht ab. Die Polyanilinschicht besteht, wie in Abbildung 66 c zu erkennen, aus einem faserartigen Netzwerk.

In Abbildung 67 sind die aus 1,0 M H_2SO_4 -Lösung auf dem Kohlenstoffvlies H2315 I6 aufgewachsenen Polyanilinschichten dargestellt. Das Schichtwachstum zeigte sich nicht abhängig von der Substratorientierung. Für beide Orientierungen sind die Kohlenstofffasern mit Kontakt zur Reaktionslösung von einem Polyanilinfilm überzogen. Daneben lassen sich in den Detailaufnahmen 67 b und c an manchen Stellen inselförmiges Polyanilinwachstum und Risse in der Schicht beobachten. Insgesamt ist die Schicht jedoch faserartig (Abbildung 67 d und e).

Die Ergebnisse der Vorversuche lassen folgende Schlüsse zu. Die Substratorientierung spielt nur für das Filmwachstum in 1,5 M HCl-Lösung eine Rolle. Insgesamt betrachtet ist die Schichtbildung in verdünnter Salzsäure inhomogener im Vergleich zur Synthese in verdünnter Schwefelsäure. Die mikroporöse Schicht auf dem Kohlenstoffvlies fördert das Auftreten von Rissen und Poren in der PANI-Schicht. Die höchste Filmqualität wurde bei der Verwendung des Kohlenstoffvlieses I6 und 1,0 M H_2SO_4 -Lösung erreicht. Deshalb wurde diese Kombination für die weiteren Versuche genutzt. In diesem Zuge wurde auch die Substratgröße auf $5 \times 5 \text{ cm}^2$ angepasst, damit die Elektrode in einer Brennstoffzelle eingesetzt werden konnte. Eine solche I6-GDL mit homogener PANI-Schicht (dunkelblau) ist in Abbildung 68 gezeigt. Die vergrößerte zu beschichtende Fläche änderte nichts an der Schichtqualität. Infolge der Beschichtung nahm das Gewicht der GDL um 1 - 2 mg zu, was mit der Menge an gebildetem PANI korrespondiert.

Reduzierung des Ansatzes

Bisher wurde die eingespannte GDL vertikal in 500 ml Lösung getaucht. Dies erwies sich aber zunehmend als unwirtschaftlich, weil sich neben der geringen

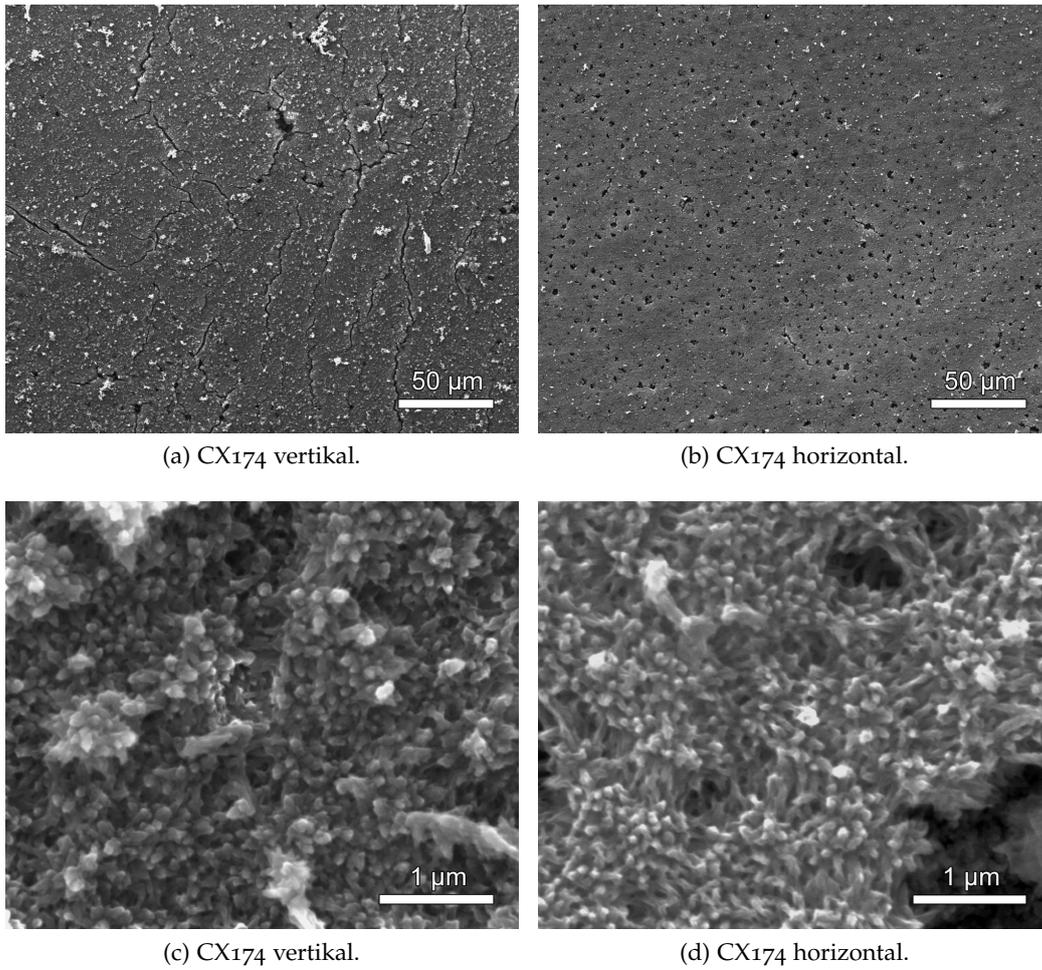
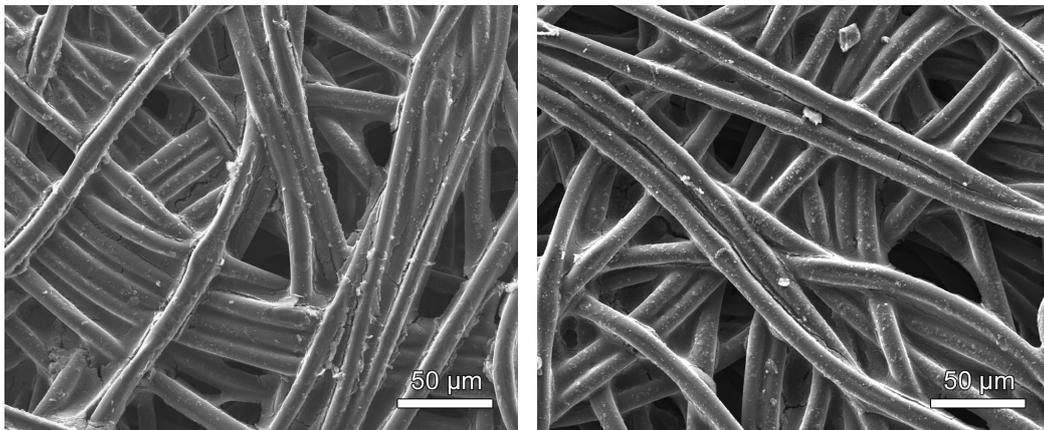
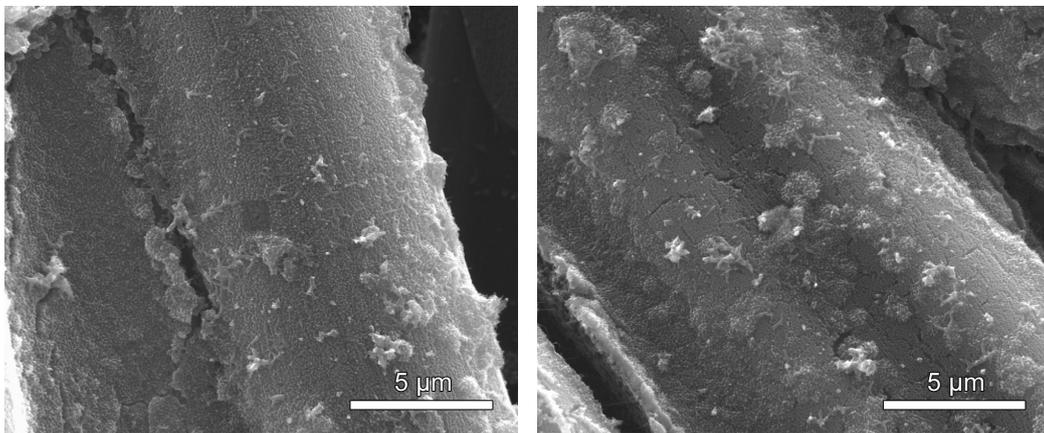


Abbildung 66.: REM-Aufnahmen der Polyanilinschichten auf GDLs mit MPL (H2315 CX174). Die Polyanilinschichten wurden in waage- und senkrechter Substratorientierung in 1,0 M H_2SO_4 hergestellt.



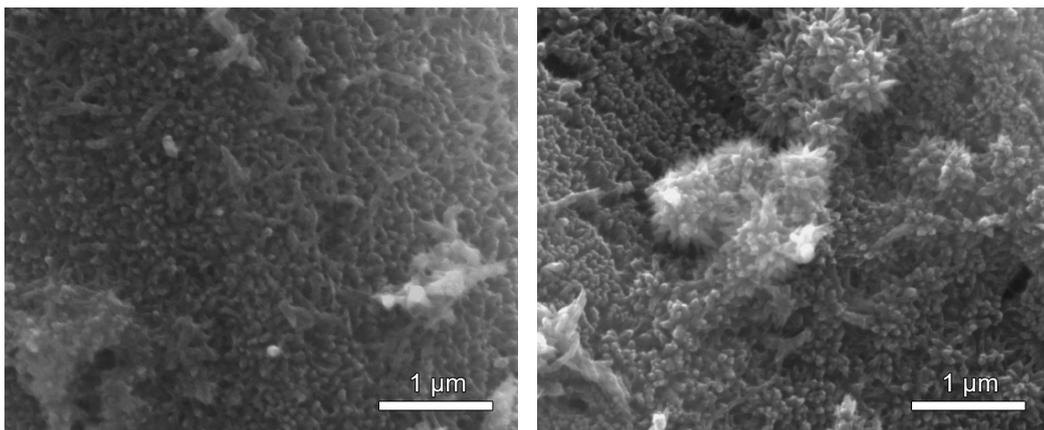
(a) I6 vertikal.

(b) I6 horizontal.



(c) I6 vertikal.

(d) I6 horizontal.



(e) I6 vertikal.

(f) I6 horizontal.

Abbildung 67.: REM-Aufnahmen der Polyanilinschichten auf dem Kohlenstoffvlies H2315 I6. Die Schichtabscheidung wurde in vertikaler und horizontaler Substratorientierung in 1,0 M H_2SO_4 durchgeführt.

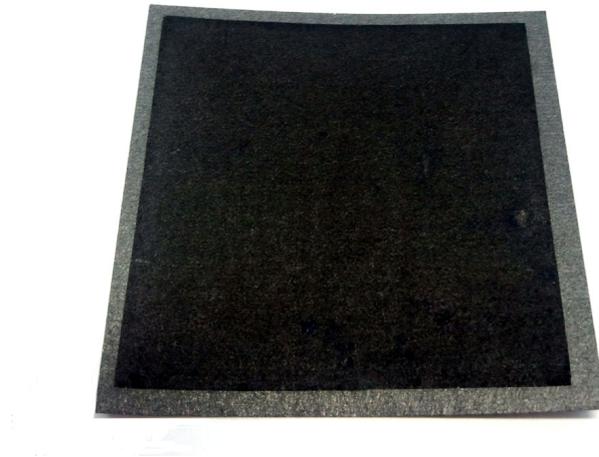


Abbildung 68.: GDL mit PANI-Schicht. Die GDL ist homogen mit einer dunkelblauen PANI-Schicht überzogen.

Menge PANI auf der GDL auch grammweise PANI in der Lösung bildete. Dieses wurde ungenutzt entsorgt. Da sich eine horizontale Ausrichtung des Substrats nicht auf die Schichtqualität auswirkte, wurde der Halter liegend benutzt. Darauf wurde wie im Experimentaltel (Abschnitt 9.4) beschrieben ein Gemisch aus nur 20 ml 1,0 M H_2SO_4 -Lösung, 40 μl Anilin und APS gegeben. Damit konnten der Chemikalieneinsatz und die Masse an ungenutztem PANI auf ein Minimum reduziert werden. Das PANI-Wachstum und die Qualität der Schicht waren dadurch nicht betroffen.

Platinnanopartikelabscheidung

Die PANI-Elektrode auf der GDL führte dazu, dass sich die spezifische Oberfläche von $14,2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (Kohlenstoffvlies I6) auf $18,2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ vergrößerte. Angesichts der geringen Masse des PANI ist die Zunahme der spezifischen Oberfläche enorm. Die Elektrode bietet somit genügend Oberfläche für die Funktionalisierung mit Platinnanopartikeln. Dazu musste aber erst ein Verfahren gefunden werden, das die großflächige Abscheidung von Platinnanopartikeln ermöglicht. Geeignet erwies sich die Verwendung einer Lösung aus H_2PtCl_6 -Präkursor, die mit Hilfe von Ameisensäure (HCOOH), entsprechend folgender Reaktionsgleichung, reduziert wird.



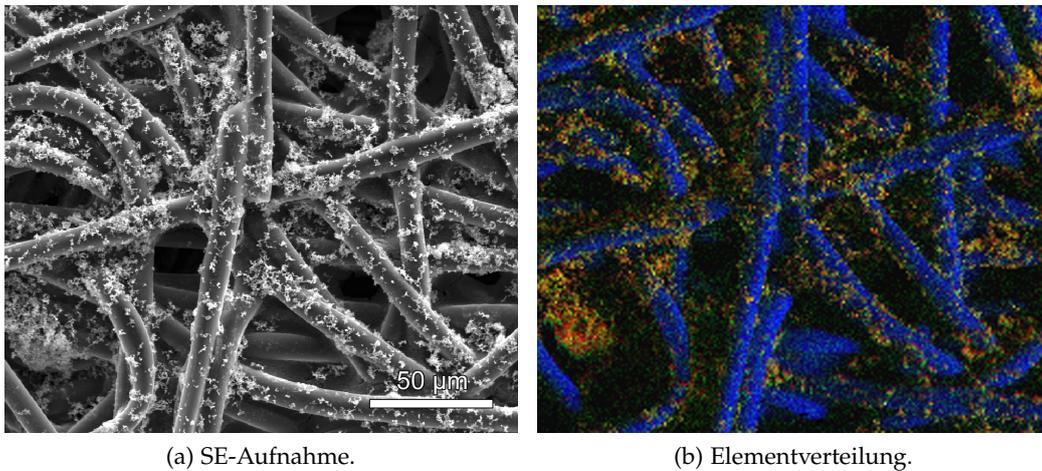


Abbildung 69.: SE-Aufnahme einer Freudenberg H2315 I6-GDL mit Polyanilinschicht und Platindekoration. Die Platinabscheidung wurde für 17 Stunden vorgenommen. Die Elementverteilung zeigt Platin in rot, Schwefel grün und Kohlenstoff blau.

Die Pt^{4+} -Ionen werden dabei in wässriger Lösung nur langsam zu Pt^0 reduziert und auf die PANI-Schicht gefällt. Diese Methode wurde unter anderem erfolgreich zur Funktionalisierung von Ruß [194], Kohlenstoffnanoröhren [195], Kohlenstoffpapier [196], Kohlenstoffvlies [197] und auch Polyanilin-Fasern [198] mit Platinanopartikeln oder -nanofasern eingesetzt. Die Reaktionsdauer liegt in der Regel zwischen 8 - 72 Stunden bei Raumtemperatur, währenddessen sich die gold-orange Lösung langsam grau und schließlich dunkelbraun färbt. Dies ist ein Indikator für eine vollständige Reduktion der Platin-Ionen. In dieser Arbeit wurden Reaktionszeiten von 17 und 72 Stunden bei Raumtemperatur gewählt.

Die mit Platinanopartikeln dekorierten PANI-GDLs wurden näher im REM untersucht. In der REM-Aufnahme Abbildung 69 a lässt sich erkennen, dass sich nach 17 Stunden Platinfasern und -agglomerate auf der PANI-Schicht gebildet hatten. Mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie im REM wurden zudem die Elementverteilung von Platin, Schwefel und Kohlenstoff auf der GDL bestimmt. Die Elementverteilung ist in Abbildung 69 b gezeigt. Die Schwefelverteilung (grün) entspricht durch die Dotierung von Polyanilin mit Schwefelsäure der Verteilung von Polyanilin auf der GDL. Danach ist PANI gleichmäßig zwischen den einzelnen Kohlenstofffasern verteilt. An den Fasern ist das Schwefelsignal vom deutlich stärkeren Kohlenstoffsignal (blau) überlagert. Kohlenstoff ist gleichermaßen Hauptbestandteil des Kohlenstoffvlieses und der Aromaten in Polyanilin. Die REM-Aufnahmen implizieren eine homogene PANI-Beschichtung der GDL. Platin (rot) zeigt sich ebenfalls über den untersuchten Ausschnitt homogen verteilt. Jedoch ist es vorwiegend agglomeriert. Die Bildung von Agglomeraten

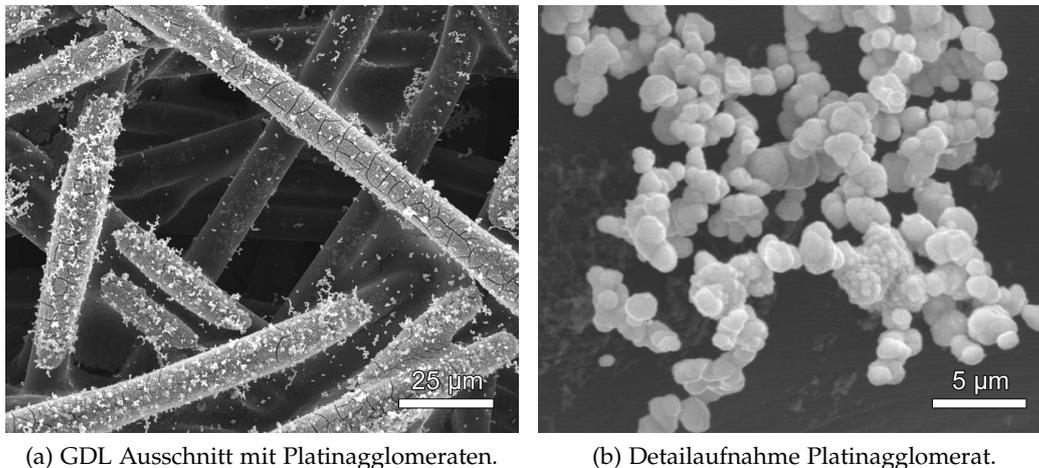


Abbildung 70.: REM-Aufnahmen der Pt-Fasern und Agglomerate, die nach 72 Stunden der GDL in der Abscheidelösung auftraten.

wurde wahrscheinlich durch die ungerührte Hexachloroplatinsäure-Lösung in der Synthese gefördert.

Verbleibt die PANI-beschichtete GDL für 72 Stunden in Kontakt mit der Hexachloroplatinsäure-Lösung, entstehen wie zu erwarten ebenfalls Platinagglomerate, die faserartig erscheinen (Abbildung 70 a). Im Detail (Abbildung 70 b) bestehen die Fasern aus kugelförmigen Agglomeraten. Einzelne Nanopartikel der Agglomerate sind im REM nicht aufzulösen. Deshalb wurde ein Teil der Elektrodenschicht abgekratzt und mittels Röntgenpulverdiffraktometrie charakterisiert. Im Röntgendiffraktogramm in Abbildung 71 treten deutlich die Reflexe einer kubischen Platin-Phase hervor, welche mit ihren Indizes beschriftet sind. Die stark verbreiterten Bragg-Reflexe lassen auf Partikel im unteren Nanometerbereich rückschließen. Aufgrund der niedrigen Reflexintensität wurde auf eine Rietveld-Verfeinerung der Messdaten verzichtet.

Es wurde bereits mehrfach berichtet, dass sich bei dieser Form der Synthese Platin-Nanofasern ausbilden, die sich als sog. Nanoflowers anordnen [196, 197, 199]. Die Bildung ist auch ohne Templat und oberflächenaktive Stoffe möglich. Werden diese Nanoflowers auf einem Kohlenstoffpapier abgeschieden, gleicht ihr Aussehen in etwa den Aufnahmen aus den REM-Untersuchungen. Es ist somit davon auszugehen, dass sich auf der PANI-Elektrodenschicht Platin-Nanoflowers ausgebildet haben, agglomerierten und zu faserartigen Strukturen angeordnet haben. Die Dekoration der Elektrode mit einzelnen, feinverteilten Platinnanopartikeln konnte nicht erzielt werden. Mit Blick auf die Synthesedauer, war die Reaktionslösung nach 17 Stunden vollständig grau gefärbt und die gold-orangene Farbe der Hexachloroplatinsäure-Lösung verschwunden. Ein Far-

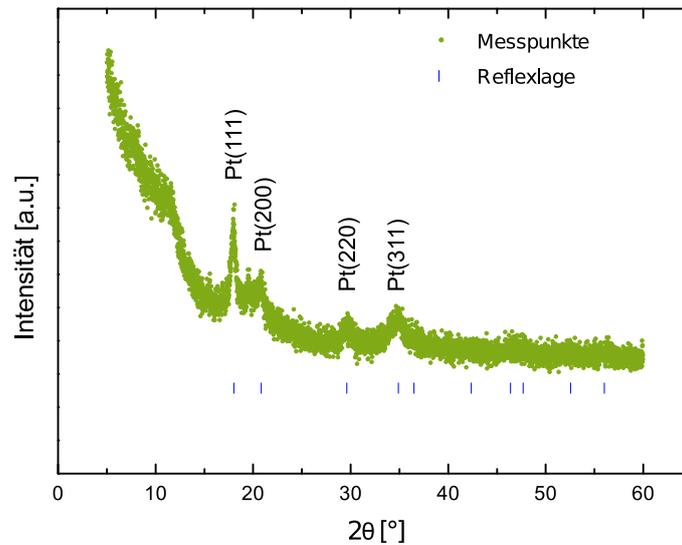


Abbildung 71.: Röntgendiffraktogramm der Pt/PANI-Kathode, gemessen mit Mo-Strahlung. Die Kathode wurde für die Untersuchung von der GDL gekratzt. Es lassen sich die charakteristischen Reflexe einer kubisch-flächenzentrierten Platin-Phase beobachten. Die theoretischen Reflexlagen der Platin-Phase sind ebenfalls gekennzeichnet.

bumschlag zu dunkelbraun fand nicht statt, da das Platin auf die GDL gefällt wurde und nicht in der Lösung verblieb. Demnach kann von einem vollständigen Stoffumsatz nach 17 Stunden Reaktionsdauer ausgegangen werden.

Der wichtigste Punkt des vorgestellten alternativen Elektrodenkonzepts ist allerdings die Eignung in der Brennstoffzelle. Daher wurde die mit einer Pt/PANI-Elektrode versehene GDL auf eine Nafion[®]-Membran mit Referenz-Anode heißverpresst. Die Polarisationskurve des Einzelzellentests ist in Abbildung 72 aufgetragen. Demnach kann mit der Pt/PANI-GDL-Kathode eine maximale Leistungsdichte von 57 mW cm^{-2} erzielt werden. Die Leistungsdichte bei $0,65 \text{ V}$ erreicht allerdings nur einen Wert von 8 mW cm^{-2} . Mit einer Platinbeladung von $0,5 \text{ mg cm}^{-2}$ der Kathode ergibt sich daraus eine maximale Platinausnutzung von $8,8 \text{ g}_{\text{Pt}} \text{ kW}^{-1}$ (p_{max}). Die geringe Leistungsdichte und die damit verbundene geringe Platinausnutzung ist größtenteils auf Kontaktwiderstände an der Grenzfläche der PANI-Schicht zur GDL zurückzuführen. Dadurch besitzt die Kathode bei geringen Stromstärken auch nur eine reduzierte ORR-Aktivität. Ziel wäre die Verbesserung des elektrischen Kontaktes an der Grenzfläche. Das Konzept hat sich aber dennoch als erfolgreich erwiesen. Es konnte eine Elektrode in situ auf eine gewöhnliche Komponente einer PEMFC aufgewachsen, mit Platin funktionalisiert werden und dies alles bei geringem Materialverlust. Die Kathoden zeigten ihre Funktion in realen Einzelzellentests und wurden nicht nur in

ALTERNATIVE ELEKTRODENKONZEPTE

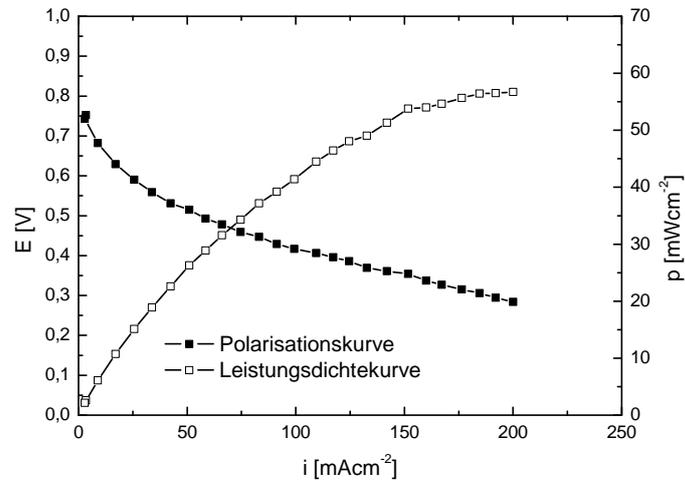


Abbildung 72.: Polarisations- und Leistungsdichtekurve einer Pt/PANI-Kathode auf einer Freudenberg H2315 I6-Gasdiffusionslage. Testparameter: QuickConnect-Teststand, Zelltemperatur 70 °C, 100% relative Befeuchtung der Anode und Kathode, H₂-Gasfluss 150 ml min⁻¹, O₂ 80 ml min⁻¹.

Modell-Experimenten in der Halbzelle eingesetzt. Dadurch wird unter anderem ein Anreiz für zukünftige in situ präparierte Elektroden geschaffen.

SCHLUSSFOLGERUNG UND AUSBLICK

Hauptziele vorliegender Arbeit waren es, zu Ruß alternative Oxidträger für den Einsatz in PEMFC-Kathoden nutzbar zu machen und zu deren bestmöglicher Ausnutzung neue Konzepte zur Elektrodenpräparation und -strukturierung zu erarbeiten. Die Metalloxide ITO, SnO₂ und ATO wurden als alternative Träger für die katalytisch aktiven Platinnanopartikel ausgewählt. Die hergestellten Katalysatoren wurden nicht nur in Modellexperimenten in der elektrochemischen Zelle, sondern auch unter realen Betriebsbedingungen in der Einzelzelle getestet und beide Ergebnisse miteinander verknüpft. Dies trägt zu einem besseren Verständnis bei und half auch in der vorliegenden Arbeit dabei, einige auftretende Phänomene schlüssig zu erklären. Daneben wurde eigens ein Degradationsprotokoll für die schnelle Alterung oxidgetragener Katalysatoren in der elektrochemischen Zelle entwickelt.

Eine bessere Katalysatorausnutzung wurde mit speziellen Methoden der Elektrodenpräparation erreicht. Die Kombination aus hergestellten Katalysatoren mit verschiedenen 1-dimensionalen Materialien steigerte die Elektrodenporosität und die Platinausnutzung. Dabei war es unter anderem möglich, kostspieliges Nafion® als zusätzliches Ionomer in der Elektrodenschicht einzusparen. Es wurden weiterhin Ideen für neuartige Elektrodenkonzepte vorgestellt und realisiert, die nicht speziell auf der Elektrodenpräparation, sondern auf dem Trägermaterial selbst basieren.

Die wichtigsten Ergebnisse der Arbeit wurden in den einzelnen Kapiteln bereits zusammengefasst. Aus den erzielten Ergebnissen lassen sich folgende Schlussfolgerungen ziehen:

Katalysatorsynthese und strukturelle Charakterisierung

Die homogene Dekoration von SnO₂ und ATO mit Platinnanopartikeln konnte mit dem zur Katalysatorsynthese etablierten Polyol-Prozess realisiert werden. Dagegen war dies für ITO nicht möglich. Die Katalysatorsynthese mit Metalloxiden unterscheidet sich nicht wesentlich zu Ruß mit gleichen Ergebnissen. Die für ITO

genutzte Methode eignet sich darüber hinaus besonders zur schnellen Synthese von Kleinmengen bei trotzdem homogener Platinverteilung. Die Polyol-Methode hingegen erlaubt eine bessere Kontrolle der Platinpartikelgröße.

Elektrochemische Charakterisierung

Mit Blick auf die Sauerstoffreduktion bieten 20Pt/ITO und 20Pt/ATO eine vergleichbare spezifische Aktivität wie die untersuchten 20Pt/C-Referenzkatalysatoren. Angesichts der geringen elektrochemisch aktiven Oberfläche ist die Massenspezifische Aktivität für die Sauerstoffreduktion allerdings ungenügend. Eine in der Literatur postulierte Platin-Träger-Wechselwirkung konnte in den eigenen Untersuchungen nicht bewiesen werden. Deshalb sollte in zukünftigen Versuchen die Platinbeladung auf den Oxiden reduziert werden. Dadurch könnte die Massenspezifische Aktivität gesteigert und eine Platin-Träger-Wechselwirkung in den Vordergrund treten. Die Platinbeladung mit 20 Gew.-% stellte das Maximum für die verwendeten Oxide dar. Eine höhere Platinbeladung resultierte nachweislich in einer Agglomeration der Platinanopartikel auf der Trägeroberfläche und das Platin wurde daher nur ineffektiv genutzt. Ferner wäre für Brennstoffzellenanwendungen die Synthese von Metalloxiden mit spezifischen Oberflächen $>200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ideal.

In den Degradationstests hielten ITO und SnO_2 den Anforderungen als PEMFC-Kathodenmaterial nicht stand und sollten nicht weiter verfolgt werden. Dagegen wirkte sich die Antimon-Dotierung von SnO_2 positiv auf die ORR-Aktivität und den Platinverlust in den Degradationsuntersuchungen aus. Die Alterungsuntersuchung in der elektrochemischen Zelle offenbarte die Legierungsbildung von Sb und Pt an der Platin-Träger-Grenzfläche. Als Folge hoher Potentiale löste sich zunehmend Sb im Elektrolyten und die Wirkung der Dotierung ging langsam zurück. ATO erscheint trotzdem am vielversprechendsten, weil der Katalysator in automobilen Anwendungen nicht der gleichen Dauer Potentialen $>1,2 \text{ V}$ ausgesetzt wäre wie im verwendeten Alterungsprotokoll. Aber es sollte statt Sb vielleicht F als Dotierelement für SnO_2 verwendet und auf seine Alterungsstabilität hin untersucht werden.

Elektrodenstrukturierung

Die Verwendung der nanoskaligen Katalysatoren allein als Elektrodenmaterial ergab in der Regel sehr dichte Elektroden, die den effektiven Massentransport und die Platinzugänglichkeit erschwerten. Zur effizienten Katalysatornutzung war daher die Schaffung einer porösen Elektrodenstruktur notwendig, die in der vorliegenden Arbeit mit drei unterschiedlichen Konzepten zur Elektrodenstrukturierung realisiert wurde. In Konzept I wurden jeweils schichtartig faserförmige

Materialien wie MWCNTs oder PANI und Katalysator auf eine Polymerelektrolytmembran aufgesprüht. Die 1-dimensionalen Fasern bildeten in Kombination mit den Präparationsverfahren 3-dimensionale Netzwerke, die die Elektrodenporosität und die Platinzugänglichkeit maßgeblich erhöhten. Die Platinausnutzung der strukturierten Elektroden reichte annähernd an das Niveau der Referenz-MEAs heran. Eine besonders hohe Platinausnutzung konnte mit Polyanilin erzielt werden, da hier das LBL-Verfahren die gezielte Beeinflussung der Dreiphasengrenze ermöglichte. Die gleichzeitig protonen- sowie elektronenleitenden Eigenschaften von Polyanilin machten den Einsatz eines zusätzlichen Ionomers in der Elektrode unnötig. Mit der Kombination ATO und PANI kann der Kostenfaktor einer PEMFC-Elektrode gesenkt werden. Überhaupt bieten beide Verfahren und Materialkombinationen die Möglichkeit in einem industriellen Prozess kostengünstige Elektroden herzustellen.

Elektrodenkonzept II basiert auf der Synthese von Polyanilin-Hohlkugeln mit einer Schale aus platindekorierten ATO-Nanopartikeln. Dieses Konzept wurde mittels einer Pickering-Emulsion umgesetzt und benötigte keine großen apparativen Aufbauten für die Synthese. Die Gestalt der Mikrometer großen Hohlkugeln mit ATO-Schale diente als Trägermaterial und formte selbst eine poröse Elektrodenschicht. Die Platinausnutzung konnte mit den Pt/ATO-PANI-Hohlkugeln um 30% im Vergleich zur 20Pt/ATO-Elektrode verbessert werden. Die Synthese selbst birgt noch Entwicklungspotential, denn die Herstellung von Hohlkugeln mit engverteilten Durchmessern und einer sehr dünnen Nanopartikel-Schale könnte die Porosität der Elektrode weiter steigern und die Platinzugänglichkeit verbessern. Die Suche nach geeigneten Syntheseparametern, Zusammensetzung der Ölphase und der stabilisierenden oxidischen Nanopartikeln ist deshalb noch nicht abgeschlossen.

Ein ganz anderes Konzept wurde mit der Idee einer PANI-Elektrode auf einer Gasdiffusionslage verfolgt (Konzept III). Das Ziel war eine Elektrodenpräparation, mit der die Verluste an Elektrodenmaterial und Platin möglichst gering gehalten werden und eine Elektrode in wenigen Schritten und ohne aufwändige Katalysatorsynthese hergestellt werden konnte. Dieses Ziel wurde mit dem großflächigen Aufwachsen einer PANI-Schicht und der anschließenden Dekoration mit Platinnanopartikeln erreicht. Die Elektrode zeigte auch ihre volle Funktionsfähigkeit in einer realen Brennstoffzelle. Weiter gedacht lassen sich mit diesem Ansatz Brennstoffzellenelektroden durch das Eintauchen einer GDL in zwei Reaktionslösungen herstellen. Mit Blick auf die Kosten wäre dies, genauso wie der Einsatz von preiswertem Polyanilin, attraktiv. Probleme bereitet bisher aber noch der Kontaktwiderstand zwischen GDL und PANI-Schicht und die feinverteilte Abscheidung von Platinnanopartikeln über die gesamte Elektrodenfläche.

Abschließend betrachtet bietet ATO unter den verwendeten Trägermaterialien das größte Potential zur Substitution von Ruß als Trägermaterial in Brennstoffzellenanwendungen. Allerdings ist es ein Trugschluss zu denken, die Substitution

SCHLUSSFOLGERUNG UND AUSBLICK

von Ruß durch alternative Materialien löse auf einfache Weise die Degradationsproblematik einer PEMFC-Kathode. Die harsche Umgebung auf der Kathode mit Potentialwechseln und zeitweise hohen Potentialen hat mitunter auch negative Folgen auf die alternativen Träger oder deren Dotierelemente. Daher besteht hier noch ein großer Forschungsbedarf. Dagegen handelt es sich bei rußgeträgerten Platinkatalysatoren um ein gut erforschtes und etabliertes System, das in naher Zukunft nur schwer in der breiten Anwendung zu ersetzen sein wird.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] Nationaler Entwicklungsplan Elektromobilität der Bundesregierung, *Publikationen des Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz, Bau und Reaktorsicherheit*, (2009)
- [2] Alternativer Antrieb: Brennstoffzellen fehlt die Wasserstoff-Tanke, *Der Spiegel*, (2011)
- [3] Studie zur Brennstoffzelle: Schlechte Erfolgsaussichten für Wasserstoff-Autos, *Der Spiegel*, (2013)
- [4] S. Litster, G. McLean: PEM fuel cell electrodes, *Journal of Power Sources*, 130 (2004) 61 – 76
- [5] M. Watanabe, M. Tomikawa, S. Motoo: Experimental analysis of the reaction layer structure in a gas diffusion electrode, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 195 (1985) 81 – 93
- [6] M. Uchida, Y. Aoyama, N. Eda, A. Ohta: Investigation of the Microstructure in the Catalyst Layer and Effects of Both Perfluorosulfonate Ionomer and PTFE-Loaded Carbon on the Catalyst Layer of Polymer Electrolyte Fuel Cells, *Journal of The Electrochemical Society*, 142 (1995) 4143 – 4149
- [7] R. O’Hayre, F. B. Prinz: The Air/Platinum/Nafion Triple-Phase Boundary: Characteristics, Scaling, and Implications for Fuel Cells, *Journal of The Electrochemical Society*, 151 (2004) A756 – A762
- [8] R. O’Hayre, D. M. Barnett, F. B. Prinz: The Triple Phase Boundary - A Mathematical Model and Experimental Investigations for Fuel Cells, *Journal of The Electrochemical Society*, 152 (2005) A439 – A444
- [9] F. Scheiba, N. Benker, U. Kunz, C. Roth, H. Fuess: Electron microscopy techniques for the analysis of the polymer electrolyte distribution in proton exchange membrane fuel cells, *Journal of Power Sources*, 177 (2008) 273 – 280
- [10] G. Gebel, J. Lambard: Small-Angle Scattering Study of Water-Swollen Perfluorinated Ionomer Membranes, *Macromolecules*, 30 (1997) 7914 – 7920
- [11] G. Gebel: Structural evolution of water swollen perfluorosulfonated ionomers from dry membrane to solution, *Polymer*, 41 (2000) 5829 – 5838
- [12] M. Eikerling, A. Kornyshev, E. Spohr: Proton-Conducting Polymer Electrolyte Membranes: Water and Structure in Charge, Fuel Cells I, Band 215 von *Advances in Polymer Science*, Springer (2008) 15 – 54

- [13] H. Butsch: Entwicklung neuartiger Gasdiffusionslagen (GDL) und von Methoden zu deren Charakterisierung, Dissertation, Technische Universität Darmstadt (2013)
- [14] P. W. Atkins: Physikalische Chemie, Wiley-VCH, 3. Auflage (2001)
- [15] W. V. Carl H. Hamann: Elektrochemie, Wiley-VCH, 3. Auflage (2003)
- [16] J. Larminie, A. Dicks: Fuel Cell Systems Explained, John Wiley & Sons, 1. Auflage (2001)
- [17] R. O'Hayre, S.-W. Cha, W. Colella, F. B. Prinz: Fuel Cell Fundamentals, John Wiley & Sons, 2. Auflage (2009)
- [18] J. Wang: Analytical Electrochemistry, Wiley-VCH, 2. Auflage (2001)
- [19] A. A. Gewirth, M. S. Thorum: Electroreduction of Dioxygen for Fuel-Cell Applications: Materials and Challenges, *Inorganic Chemistry*, 49 (2010) 3557 – 3566
- [20] N. M. Marković, P. N. Ross Jr.: Surface science studies of model fuel cell electrocatalysts, *Surface Science Reports*, 45 (2002) 117 – 229
- [21] H. S. Wroblowa, Y. C. Pan, C., G. Razumney: Electroreduction of Oxygen - New Mechanistic Criterion, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 69 (1976) 195 – 201
- [22] J. K. Nørskov, J. Rossmeisl, A. Logadottir, L. Lindqvist, J. R. Kitchin, T. Bligaard, H. Jónsson: Origin of the Overpotential for Oxygen Reduction at a Fuel-Cell Cathode, *Journal of Physical Chemistry B*, 108 (2004) 17886 – 17892
- [23] V. P. Zhdanov, B. Kasemo: Kinetics of electrochemical O₂ reduction on Pt, *Electrochemistry Communications*, 8 (2006) 1132 – 1136
- [24] V. Stamenkovic, B. S. Mun, K. J. J. Mayrhofer, P. N. Ross, N. M. Marković, J. Rossmeisl, J. Greeley, J. K. Nørskov: Changing the Activity of Electrocatalysts for Oxygen Reduction by Tuning the Surface Electronic Structure, *Angewandte Chemie International Edition*, 45 (2006) 2897 – 2901
- [25] V. R. Stamenkovic, B. S. Mun, M. Arenz, K. J. J. Mayrhofer, C. A. Lucas, G. Wang, P. N. Ross, N. M. Marković: Trends in electrocatalysis on extended and nanoscale Pt-bimetallic alloy surfaces, *Nature Materials*, 6 (2007) 241 – 247
- [26] V. R. Stamenkovic, B. Fowler, B. S. Mun, G. Wang, P. N. Ross, C. A. Lucas, N. M. Marković: Improved Oxygen Reduction Activity on Pt₃Ni(111) via Increased Surface Site Availability, *Science*, 315 (2007) 493 – 497
- [27] M. Oezaslan, F. Hasché, P. Strasser: PtCu₃, PtCu and Pt₃Cu Alloy Nanoparticle Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction in Alkaline and Acidic Media, *Journal of The Electrochemical Society*, 159 (2012) B444 – B454

- [28] P. Strasser, S. Koh, T. Anniyev, J. Greeley, K. More, C. Yu, Z. Liu, S. Kaya, D. Nordlund, H. Ogasawara, M. F. Toney, A. Nilsson: Lattice-strain control of the activity in dealloyed core-shell fuel cell catalysts, *Nature Chemistry*, 2 (2010) 454 – 460
- [29] M. Oezaslan, M. Heggen, P. Strasser: Size-Dependent Morphology of Dealloyed Bimetallic Catalysts: Linking the Nano to the Macro Scale, *Journal of the American Chemical Society*, 134 (2012) 514 – 524
- [30] J. M. Jakšić, v. M. Lačjevac, N. V. Krstajic, M. M. Jakšić: Interactive Supported Electrocatalysts and Spillover Effect in Electrocatalysis for Hydrogen and Oxygen Electrode Reactions, *Chemical Industry & Chemical Engineering Quarterly*, 14 (2008) 119 – 136
- [31] A. Lewera, L. Timperman, A. Roguska, N. Alonso-Vante: Metal-Support Interactions between Nanosized Pt and Metal Oxides (WO_3 and TiO_2) Studied Using X-ray Photoelectron Spectroscopy, *Journal of Physical Chemistry C*, 115 (2011) 20153 – 20159
- [32] V. T. T. Ho, C.-J. Pan, J. Rick, W.-N. Su, B.-J. Hwang: Nanostructured $\text{Ti}_{0.7}\text{Mo}_{0.3}\text{O}_2$ Support Enhances Electron Transfer to Pt: High-Performance Catalyst for Oxygen Reduction Reaction, *Journal of the American Chemical Society*, 133 (2011) 11716 – 11724
- [33] O. A. Baturina, Y. Garsany, T. J. Zega, R. M. Stroud, T. Schull, K. E. Swider-Lyons: Oxygen Reduction Reaction on Platinum/Tantalum Oxide Electrocatalysts for PEM Fuel Cells, *Journal of The Electrochemical Society*, 155 (2008) B1314 – B1321
- [34] K. Sasaki, L. Zhang, R. R. Adzic: Niobium oxide-supported platinum ultra-low amount electrocatalysts for oxygen reduction, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 10 (2008) 159 – 167
- [35] J. X. Wang, N. M. Marković, R. R. Adzic: Kinetic Analysis of Oxygen Reduction on Pt(111) in Acid Solutions: Intrinsic Kinetic Parameters and Anion Adsorption Effects, *Journal of Physical Chemistry B*, 108 (2004) 4127 – 4133
- [36] M. Arenz, V. Stamenkovic, B. B. Blizanac, K. J. Mayrhofer, N. M. Marković, P. N. Ross: Carbon-supported Pt-Sn electrocatalysts for the anodic oxidation of H_2 , CO, and H_2/CO mixtures.: Part II: The structure-activity relationship, *Journal of Catalysis*, 232 (2005) 402 – 410
- [37] J. Heinze: Cyclic Voltammetry - Electrochemical Spectroscopy, *Angewandte Chemie International Edition in English*, 23 (1984) 831 – 847
- [38] H. Angerstein-Kozłowska, B. E. Conway, W. B. A. Sharp: The real condition of electrochemically oxidized platinum surfaces: Part I. Resolution of component processes, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 43 (1973) 9 – 36

- [39] T. J. Schmidt, H. A. Gasteiger, G. D. Stab, P. M. Urban, D. M. Kolb, R. J. Behm: Characterization of High-Surface-Area Electrocatalysts Using a Rotating Disk Electrode Configuration, *Journal of The Electrochemical Society*, 145 (1998) 2354 – 2358
- [40] K. J. J. Mayrhofer, D. Strmcnik, B. B. Blizanac, V. Stamenkovic, M. Arenz, N. M. Marković: Measurement of oxygen reduction activities via the rotating disc electrode method: From Pt model surfaces to carbon-supported high surface area catalysts, *Electrochimica Acta*, 53 (2008) 3181 – 3188
- [41] W. Vielstich, A. Lamm, H. A. Gasteiger, Herausgeber: Handbook of Fuel Cells - Fundamentals, Technology and Applications, Band 3, John Wiley & Sons (2003)
- [42] T. Schilling: Eisen-Stickstoff-modifizierte, mehrwandige Kohlenstoffnanoröhren für die elektrokatalytische Reduktion von Sauerstoff, Dissertation, Technische Universität Darmstadt (2010)
- [43] A. J. Bard, L. R. Faulkner: Electrochemical Methods - Fundamentals and Applications, John Wiley & Sons, 2. Auflage (2001)
- [44] A. Damjanovic, V. Brusic: Electrode kinetics of oxygen reduction on oxide-free platinum electrodes, *Electrochimica Acta*, 12 (1967) 615 – 628
- [45] A. Damjanovic, M. A. Genshaw: Dependence of the kinetics of O₂ dissolution at Pt on the conditions for adsorption of reaction intermediates, *Electrochimica Acta*, 15 (1970) 1281 – 1283
- [46] V. Rai, M. Aryanpour, H. Pitsch: First-Principles Analysis of Oxygen-Containing Adsorbates Formed from the Electrochemical Discharge of Water on Pt(111), *Journal of Physical Chemistry C*, 112 (2008) 9760 – 9768
- [47] F. Tian, R. Jinnouchi, A. B. Anderson: How Potentials of Zero Charge and Potentials for Water Oxidation to OH(ads) on Pt(111) Electrodes Vary With Coverage, *Journal of Physical Chemistry C*, 113 (2009) 17484 – 17492
- [48] R. Borup, J. Meyers, B. Pivovar, Y. S. Kim, R. Mukundan, N. Garland, D. Myers, M. Wilson, F. Garzon, D. Wood, P. Zelenay, K. More, K. Stroh, T. Zawodzinski, J. Boncella, J. E. McGrath, M. Inaba, K. Miyatake, M. Hori, K. Ota, Z. Ogumi, S. Miyata, A. Nishikata, Z. Siroma, Y. Uchimoto, K. Yasuda, K. I. Kimijima, N. Iwashita: Scientific Aspects of Polymer Electrolyte Fuel Cell Durability and Degradation, *Chemical Reviews*, 107 (2007) 3904 – 3951
- [49] F. A. de Bruijn, V. A. T. Dam, G. J. M. Janssen: Durability and Degradation Issues of PEM Fuel Cell Components, *Fuel Cells*, 8 (2008) 3 – 22
- [50] W. Schmittinger, A. Vahidi: A review of the main parameters influencing long-term performance and durability of PEM fuel cells, *Journal Of Power Sources*, 180 (2008) 1 – 14

- [51] Z.-B. Wang, P.-J. Zuo, X.-P. Wang, J. Lou, B.-Q. Yang, G.-P. Yin: Studies of performance decay of Pt/C catalysts with working time of proton exchange membrane fuel cell, *Journal of Power Sources*, 184 (2008) 245 – 250
- [52] S. G. Rinaldo, J. Stumper, M. Eikerling: Physical Theory of Platinum Nanoparticle Dissolution in Polymer Electrolyte Fuel Cells, *Journal of Physical Chemistry C*, 114 (2010) 5773 – 5785
- [53] D. Spornjak, J. Fairweather, T. Rockward, R. Mukundan, R. L. Borup: Characterization of Carbon Corrosion in a Segmented PEM Fuel Cell, *ECS Transactions*, 41 (2011) 741 – 750
- [54] Z. B. Wang, P. J. Zuo, Y. Y. Chu, Y. Y. Shao, G. P. Yin: Durability studies on performance degradation of Pt/C catalysts of proton exchange membrane fuel cell, *International Journal of Hydrogen Energy*, 34 (2009) 4387 – 4394
- [55] J. Péron, Y. Nedellec, D. J. Jones, J. Rozière: The effect of dissolution, migration and precipitation of platinum in Nafion[®]-based membrane electrode assemblies during fuel cell operation at high potential, *Journal of Power Sources*, 185 (2008) 1209 – 1217
- [56] F. Ettingshausen, J. Kleemann, M. Michel, M. Quintus, H. Fuess, C. Roth: Spatially resolved degradation effects in membrane-electrode-assemblies of vehicle aged polymer electrolyte membrane fuel cell stacks, *Journal of Power Sources*, 194 (2009) 899 – 907
- [57] S. Zhang, X.-Z. Yuan, J. N. C. Hin, H. Wang, K. A. Friedrich, M. Schulze: A review of platinum-based catalyst layer degradation in proton exchange membrane fuel cells, *Journal of Power Sources*, 194 (2009) 588 – 600
- [58] R. M. Darling, J. P. Meyers: Kinetic Model of Platinum Dissolution in PEMFCs, *Journal of The Electrochemical Society*, 150 (2003) A1523 – A1527
- [59] Y. Sugawara, T. Okayasu, A. P. Yadav, A. Nishikata, T. Tsuru: Dissolution Mechanism of Platinum in Sulfuric Acid Solution, *Journal of The Electrochemical Society*, 159 (2012) F779 – F786
- [60] G. Inzelt, B. Berkes, A. Kriston: Temperature dependence of two types of dissolution of platinum in acid media. An electrochemical nanogravimetric study, *Electrochimica Acta*, 55 (2010) 4742 – 4749
- [61] R. L. Borup, J. R. Davey, F. H. Garzon, D. L. Wood, M. A. Inbody: PEM fuel cell electrocatalyst durability measurements, *Journal of Power Sources*, 163 (2006) 76 – 81
- [62] W. Bi, T. F. Fuller: Temperature Effects on PEM Fuel Cells Pt/C Catalyst Degradation, *Journal of The Electrochemical Society*, 155 (2008) B215 – B221
- [63] P. J. Ferreira, G. J. la O', Y. Shao-Horn, D. Morgan, R. Makharia, S. Kocha, H. A. Gasteiger: Instability of Pt/C Electrocatalysts in Proton Exchange

- Membrane Fuel Cells - A Mechanistic Investigation, *Journal of The Electrochemical Society*, 152 (2005) A2256 – A2271
- [64] C. A. Reiser, L. Bregoli, T. W. Patterson, J. S. Yi, J. D. L. Yang, M. L. Perry, T. D. Jarvi: A Reverse-Current Decay Mechanism for Fuel Cells, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 8 (2005) A273 – A276
- [65] K. Kinoshita: Carbon: Electrochemical and Physicochemical Properties, Wiley-VCH, 1. Auflage (1988)
- [66] K. H. Kangasniemi, D. A. Condit, T. D. Jarvi: Characterization of Vulcan Electrochemically Oxidized under Simulated PEM Fuel Cell Conditions, *Journal of The Electrochemical Society*, 151 (2004) E125 – E132
- [67] L. M. Roen, C. H. Paik, T. D. Jarvic: Electrocatalytic Corrosion of Carbon Support in PEMFC Cathodes, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 7 (2004) A19 – A22
- [68] F. Ettingshausen, J. Kleemann, A. Marcu, G. Toth, H. Fuess, C. Roth: Dissolution and Migration of Platinum in PEMFCs Investigated for Start/Stop Cycling and High Potential Degradation, *Fuel Cells*, 11 (2011) 238 – 245
- [69] J. C. Meier, I. Katsounaros, C. Galeano, H. J. Bongard, A. A. Topalov, A. Kostka, A. Karschin, F. Schüth, K. J. J. Mayrhofer: Stability investigations of electrocatalysts on the nanoscale, *Energy & Environmental Science*, 5 (2012) 9319 – 9330
- [70] H. Schulenburg, B. Schwanitz, N. Linse, G. G. Scherer, A. Wokaun, J. Krbanjevic, R. Grothausmann, I. Manke: 3D Imaging of Catalyst Support Corrosion in Polymer Electrolyte Fuel Cells, *Journal of Physical Chemistry C*, 115 (2011) 14236 – 14243
- [71] E. Antolini, E. R. Gonzalez: Ceramic materials as supports for low-temperature fuel cell catalysts, *Solid State Ionics*, 180 (2009) 746 – 763
- [72] E. Antolini, E. R. Gonzalez: Polymer supports for low-temperature fuel cell catalysts, *Applied Catalysis A: General*, 365 (2009) 1 – 19
- [73] Y. Y. Shao, J. Liu, Y. Wang, Y. H. Lin: Novel catalyst support materials for PEM fuel cells: current status and future prospects, *Journal of Materials Chemistry*, 19 (2009) 46 – 59
- [74] Y.-J. Wang, D. P. Wilkinson, J. Zhang: Noncarbon Support Materials for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell Electrocatalysts, *Chemical Reviews*, 111 (2011) 7625 – 7651
- [75] S. Sharma, B. G. Pollet: Support materials for PEMFC and DMFC electrocatalysts - A review, *Journal of Power Sources*, 208 (2012) 96 – 119
- [76] L. H. Jiang, G. Q. Sun, Z. H. Zhou, Q. Xin: Preparation and characterization of PtSn/C anode electrocatalysts for direct ethanol fuel cell, *Catalysis Today*, 93 (2004) 665 – 670

- [77] C. Kilic, A. Zunger: Origins of Coexistence of Conductivity and Transparency in SnO_2 , *Physical Review Letters*, 88 (2002) 095501-1 – 4
- [78] K. Sasaki, F. Takasaki, Z. Noda, S. Hayashi, Y. Shiratori, K. Ito: Alternative Electrocatalyst Support Materials for Polymer Electrolyte Fuel Cells, *ECS Transactions*, 33 (2010) 473 – 482
- [79] W. S. Baker, J. J. Pietron, M. E. Teliska, P. J. Bouwman, D. E. Ramaker, K. E. Swider-Lyons: Enhanced Oxygen Reduction Activity in Acid by Tin-Oxide Supported Au Nanoparticle Catalysts, *Journal of The Electrochemical Society*, 153 (2006) A1702 – A1707
- [80] M. Nakada, A. Ishihara, S. Mitsushima, N. Kamiya, K.-i. Ota: Effect of Tin Oxides on Oxide Formation and Reduction of Platinum Particles, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 10 (2007) F1 – F4
- [81] A. Masao, S. Noda, F. Takasaki, K. Ito, K. Sasaki: Carbon-Free Pt Electrocatalysts Supported on SnO_2 for Polymer Electrolyte Fuel Cells, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 12 (2009) B119 – B122
- [82] P. Zhang, S.-Y. Huang, B. N. Popov: Mesoporous Tin Oxide as an Oxidation-Resistant Catalyst Support for Proton Exchange Membrane Fuel Cells, *Journal of The Electrochemical Society*, 157 (2010) B1163 – B1172
- [83] US Department of Energy: DOE Cell Component Accelerated Stress Test Protocols for PEM Fuel Cells, Projektbericht (2007)
- [84] Y. Masuda, T. Ohji, K. Kato: Highly Enhanced Surface Area of Tin Oxide Nanocrystals, *Journal of the American Ceramic Society*, 93 (2010) 2140 – 2143
- [85] K. C. Mishra, K. H. Johnson, P. C. Schmidt: Electronic structure of antimony-doped tin oxide, *Physical Review B*, 51 (1995) 13972 – 13976
- [86] V. Müller, M. Rasp, G. Štefanić, J. Ba, S. Günther, J. Rathousky, M. Niederberger, D. Fattakhova-Rohlfing: Highly Conducting Nanosized Monodispersed Antimony-Doped Tin Oxide Particles Synthesized via Nonaqueous Sol-Gel Procedure, *Chemistry of Materials*, 21 (2009) 5229 – 5236
- [87] C. Terrier, J. P. Chatelon, J. A. Roger, R. Berjoan, C. Dubois: Analysis of Antimony Doping in Tin Oxide Thin Films Obtained by the Sol-Gel Method, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 10 (1997) 75 – 81
- [88] F. Takasaki, S. Matsuie, Y. Takabatake, Z. Noda, A. Hayashi, Y. Shiratori, K. Ito, K. Sasaki: Carbon-Free Pt Electrocatalysts Supported on SnO_2 for Polymer Electrolyte Fuel Cells: Electrocatalytic Activity and Durability, *Journal of The Electrochemical Society*, 158 (2011) B1270 – B1275
- [89] K. Kakinuma, M. Uchida, T. Kamino, H. Uchida, M. Watanabe: Synthesis and electrochemical characterization of Pt catalyst supported on $\text{Sn}_{0.96}\text{Sb}_{0.04}\text{O}_{2-\delta}$ with a network structure, *Electrochimica Acta*, 56 (2011) 2881 – 2887

- [90] J.-P. Suchsland, B. Klose-Schubert, D. Herein, T. Martin, C. Eickes, M. Lennartz: The Potential of Non Carbon Based Catalysts for Automotive Fuel Cells, *ECS Transactions*, 50 (2013) 1659 – 1667
- [91] J. Suffner, S. Kaserer, H. Hahn, C. Roth, F. Ettingshausen: Sb-Doped SnO₂ Hollow Spheres Offering Micro- and Nanoporosity in Fuel Cell Electrode Structures, *Advanced Energy Materials*, 1 (2011) 648 – 654
- [92] K.-S. Lee, I.-S. Park, Y.-H. Cho, D.-S. Jung, N. Jung, H.-Y. Park, Y.-E. Sung: Electrocatalytic activity and stability of Pt supported on Sb-doped SnO₂ nanoparticles for direct alcohol fuel cells, *Journal of Catalysis*, 258 (2008) 143 – 152
- [93] C. Pan, Y. Li, Y. Ma, X. Zhao, Q. Zhang: Platinum-antimony doped tin oxide nanoparticles supported on carbon black as anode catalysts for direct methanol fuel cells, *Journal of Power Sources*, 196 (2011) 6228 – 6231
- [94] E. Fortunato, D. Ginley, H. Hosono, D. C. Paine: Transparent Conducting Oxides for Photovoltaics, *MRS Bulletin*, 32 (2007) 242 – 247
- [95] M. Grundmann, H. Frenzel, A. Lajn, M. Lorenz, F. Schein, H. von Wenckstern: Transparent semiconducting oxides: materials and devices, *physica status solidi (a)*, 207 (2010) 1437 – 1449
- [96] P. Parent, H. Dexpert, G. Tourillon, J. M. Grimal: Structural Study of Tin-Doped Indium Oxide Thin Films Using X-Ray Absorption Spectroscopy and X-Ray Diffraction: I. Description of the Indium Site, *Journal of The Electrochemical Society*, 139 (1992) 276 – 281
- [97] M. Yamaguchi, A. Ide-Ektesabi, H. Nomura, N. Yasui: Characteristics of indium tin oxide thin films prepared using electron beam evaporation, *Thin Solid Films*, 447 - 448 (2004) 115 – 118
- [98] H. Chhina, S. Campbell, O. Kesler: An oxidation-resistant indium tin oxide catalyst support for proton exchange membrane fuel cells, *Journal of Power Sources*, 161 (2006) 893 – 900
- [99] Y. Liu, W. E. Mustain: High Stability, High Activity Pt/ITO Oxygen Reduction Electrocatalysts, *Journal of the American Chemical Society*, 135 (2013) 530 – 533
- [100] I.-S. Park, E. Lee, A. Manthiram: Electrocatalytic Properties of Indium Tin Oxide-Supported Pt Nanoparticles for Methanol Electro-oxidation, *Journal of The Electrochemical Society*, 157 (2010) B251 – B255
- [101] S. Iijima: Helical microtubules of graphitic carbon, *Nature*, 354 (1991) 56 – 58
- [102] K. Lee, J. Zhang, H. Wang, D. P. Wilkinson: Progress in the synthesis of carbon nanotube- and nanofiber-supported Pt electrocatalysts for PEM fuel cell catalysis, *Journal of Applied Electrochemistry*, 36 (2006) 507 – 522

- [103] C. W. Tan, K. H. Tan, Y. T. Ong, A. R. Mohamed, S. H. S. Zein, S. H. Tan: Energy and environmental applications of carbon nanotubes, *Environmental Chemistry Letters*, 10 (2012) 265 – 273
- [104] E. Antolini: Carbon supports for low-temperature fuel cell catalysts, *Applied Catalysis B: Environmental*, 88 (2009) 1 – 24
- [105] G. G. Wildgoose, C. E. Banks, R. G. Compton: Metal Nanoparticles and Related Materials Supported on Carbon Nanobutes: Methods and Applications, *Small*, 2 (2006) 182 – 193
- [106] M. S. Saha, A. Kundu: Functionalizing carbon nanotubes for proton exchange membrane fuel cells electrode, *Journal of Power Sources*, 195 (2010) 6255 – 6261
- [107] B. Wu, Y. Kuang, X. Zhang, J. Chen: Noble metal nanoparticles/carbon nanotubes nanohybrids: Synthesis and applications, *Nano Today*, 6 (2011) 75 – 90
- [108] J. Liu, L. Lai, N. G. Sahoo, W. Zhou, Z. Shen, S. H. Chan: Carbon Nanotube-Based Materials for Fuel Cell Applications, *Australian Journal of Chemistry*, 65 (2012) 1213 – 1222
- [109] Y. Shao, G. Yin, Y. Gao, P. Shi: Durability Study of Pt/C and Pt/CNTs Catalysts under Simulated PEM Fuel Cell Conditions, *Journal of The Electrochemical Society*, 153 (2006) A1093 – A1097
- [110] X. Wang, W. Z. Li, Z. W. Chen, M. Waje, Y. S. Yan: Durability investigation of carbon nanotube as catalyst support for proton exchange membrane fuel cell, *Journal of Power Sources*, 158 (2006) 154 – 159
- [111] F. Hasché, M. Oezaslan, P. Strasser: Activity, stability and degradation of multi walled carbon nanotube (MWCNT) supported Pt fuel cell electrocatalysts, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 12 (2010) 15251 – 15258
- [112] Q. Zhang, J.-Q. Huang, W.-Z. Qian, Y.-Y. Zhang, F. Wei: The Road for Nanomaterials Industry: A Review of Carbon Nanotube Production, Post-Treatment, and Bulk Applications for Composites and Energy Storage, *Small*, 9 (2013) 1237 – 1265
- [113] C. Jin-Chih, M. A. G.: 'Polyaniline': Protonic Acid Doping Of The Emeraldine Form To The Metallic Regime, *Synthetic Metals*, 13 (1986) 193 – 205
- [114] A. P. Monkman, D. Bloor, G. C. Stevens, J. C. H. Stevens, P. Wilson: Electronic-Structure And Charge Transport Mechanisms In Polyaniline, *Synthetic Metals*, 29 (1989) E277 – E284
- [115] M. Rehahn: Elektrisch leitfähige Kunststoffe: Der Weg zu einer neuen Materialklasse, *Chemie in unserer Zeit*, 37 (2003) 18 – 30

- [116] A. G. MacDiarmid: "Synthetic metals": a novel role for organic polymers, *Current Applied Physics*, 1 (2001) 269 – 279
- [117] L. Brožová, P. Holler, J. Kovářová, J. Stejskal, M. Trchová: The stability of polyaniline in strongly alkaline or acidic aqueous media, *Polymer Degradation and Stability*, 93 (2008) 592 – 600
- [118] J. Stejskal, M. Exnerová, Z. Morávková, M. Trchová, J. Hromádková, J. Prokeš: Oxidative stability of polyaniline, *Polymer Degradation and Stability*, 97 (2012) 1026 – 1033
- [119] S. Palaniappan, B. H. Narayana: Conducting polyaniline salts: thermogravimetric and differential thermal analysis, *Thermochimica Acta*, 237 (1994) 91 – 97
- [120] M. Trchová, I. Šeděnková, E. Tobolková, J. Stejskal: FTIR spectroscopic and conductivity study of the thermal degradation of polyaniline films, *Polymer Degradation and Stability*, 86 (2004) 179 – 185
- [121] J. Stejskal, O. E. Bogomolova, N. V. Blinova, M. Trchová, I. Šeděnková, J. Prokeš, I. Sapurina: Mixed electron and proton conductivity of polyaniline films in aqueous solutions of acids: beyond the 1000 S cm^{-1} limit, *Polymer International*, 58 (2009) 872 – 879
- [122] W. W. Focke, G. E. Wnek, Y. Wei: Influence of Oxidation State, pH, and Counterion on the Conductivity of Polyaniline, *Journal of Physical Chemistry*, 91 (1987) 5813 – 5818
- [123] T. Taka: Humidity Dependency Of Electrical Conductivity Of Doped Polyaniline, *Synthetic Metals*, 57 (1993) 5014 – 5019
- [124] W.-S. Huang, B. D. Humphrey, A. G. MacDiarmid: Polyaniline, a Novel Conducting Polymer. Morphology and Chemistry of its Oxidation and Reduction in Aqueous Electrolytes, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1*, 82 (1986) 2385 – 2400
- [125] J. Stejskal, R. G. Gilbert: Polyaniline. Preparation of a Conducting Polymer (IUPAC Technical Report), *Pure Applied Chemistry*, 74 (2002) 857 – 867
- [126] Z. Wei, M. Wan: Hollow Microspheres of Polyaniline Synthesized with an Aniline Emulsion Template, *Advanced Materials*, 14 (2002) 1314 – 1317
- [127] J. Huang, R. B. Kaner: A General Chemical Route to Polyaniline Nanofibers, *Journal of the American Chemical Society*, 126 (2003) 851 – 855
- [128] S. H. Lee, D. H. Lee, K. Lee, C. W. Lee: High-Performance Polyaniline Prepared via Polymerization in a Self-Stabilized Dispersion, *Advanced Functional Materials*, 15 (2005) 1495 – 1500
- [129] J. X. Huang, R. B. Kaner: Nanofiber Formation in the Chemical Polymerization of Aniline: A Mechanistic Study, *Angewandte Chemie International Edition*, 43 (2004) 5817 – 5821

- [130] M. Wan: Some Issues Related to Polyaniline Micro-/Nanostructures, *Macromolecular Rapid Communications*, 30 (2009) 963 – 975
- [131] Z. Zhang, Z. Wei, M. Wan: Nanostructures of Polyaniline Doped with Inorganic Acids, *Macromolecules*, 35 (2002) 5937 – 5942
- [132] X. Zhang, H. S. Kolla, X. Wang, K. Raja, S. K. Manohar: Fibrillar growth in polyaniline, *Advanced Functional Materials*, 16 (2006) 1145 – 1152
- [133] Q. Tang, J. Wu, X. Sun, Q. Li, J. Lin: Shape and Size Control of Oriented Polyaniline Microstructure by a Self-Assembly Method, *Langmuir*, 25 (2009) 5253 – 5257
- [134] J.-H. Wee, K.-Y. Lee, S. H. Kim: Fabrication methods for low-Pt-loading electrocatalysts in proton exchange membrane fuel cell systems, *Journal of Power Sources*, 165 (2007) 667 – 677
- [135] M. S. Wilson: Membrane catalyst layer for fuel cells, US Patent 5234777 (1993)
- [136] X. Cheng, B. Yi, M. Han, J. Zhang, Y. Qiao, J. Yu: Investigation of platinum utilization and morphology in catalyst layer of polymer electrolyte fuel cells, *Journal of Power Sources*, 79 (1999) 75 – 81
- [137] Z. N. Farhat: Modeling of catalyst layer microstructural refinement and catalyst utilization in a PEM fuel cell, *Journal of Power Sources*, 138 (2004) 68 – 78
- [138] R. K. Iler: Multilayers of Colloidal Particles, *Journal of Colloid and Interface Science*, 21 (1966) 569 – 594
- [139] G. Decher, J. D. Hong, J. Schmitt: Buildup of ultrathin multilayer films by a self-assembly process: III. Consecutively alternating adsorption of anionic and cationic polyelectrolytes on charged surfaces, *Thin Solid Films*, 210 (1992) 831 – 835
- [140] G. Decher: Fuzzy Nanoassemblies: Toward Layered Polymeric Multicomposites, *Science*, 277 (1997) 1232 – 1237
- [141] P. Schaaf, J.-C. Voegel, L. Jierry, F. Boulmedais: Spray-Assisted Polyelectrolyte Multilayer Buildup: from Step-by-Step to Single-Step Polyelectrolyte Film Constructions, *Advanced Materials*, 24 (2012) 1001 – 1016
- [142] X. Zhang, H. Chen, H. Y. Zhang: Layer-by-layer assembly: from conventional to unconventional methods, *Chemical Communications*, (2007) 1395 – 1405
- [143] J. B. Schlenoff, S. T. Dubas, T. Farhat: Sprayed Polyelectrolyte Multilayers, *Langmuir*, 16 (2000) 9968 – 9969
- [144] A. Izquierdo, S. S. Ono, J.-C. Voegel, P. Schaaf, G. Decher: Dipping versus Spraying: Exploring the Deposition Conditions for Speeding Up Layer-by-Layer Assembly, *Langmuir*, 21 (2005) 7558 – 7567

- [145] T. R. Farhat, P. T. Hammond: Designing a New Generation of Proton-Exchange Membranes Using Layer-by-Layer Deposition of Polyelectrolytes, *Advanced Functional Materials*, 15 (2005) 945 – 954
- [146] D. S. Liu, J. N. Ashcraft, M. M. Mannarino, M. N. Silberstein, A. A. Argun, G. C. Rutledge, M. C. Boyce, P. T. Hammond: Spray Layer-by-Layer Electrospun Composite Proton Exchange Membranes, *Advanced Functional Materials*, 23 (2013) 3087 – 3095
- [147] S. P. Jiang, Z. Liu, Z. Q. Tian: Layer-by-Layer Self-Assembly of Composite Polyelectrolyte-Nafion Membranes for Direct Methanol Fuel Cells, *Advanced Materials*, 18 (2006) 1068 – 1072
- [148] Y. Xiang, S. Lu, S. P. Jiang: Layer-by-layer self-assembly in the development of electrochemical energy conversion and storage devices from fuel cells to supercapacitors, *Chemical Society Reviews*, 41 (2012) 7291 – 7321
- [149] M. Michel, A. Taylor, R. Sekol, P. Podsiadlo, P. Ho, N. Kotov, L. Thompson: High-Performance Nanostructured Membrane Electrode Assemblies for Fuel Cells Made by Layer-By-Layer Assembly of Carbon Nanocolloids, *Advanced Materials*, 19 (2007) 3859 – 3864
- [150] A. D. Taylor, M. Michel, R. C. Sekol, J. M. Kizuka, N. A. Kotov, L. T. Thompson: Fuel Cell Membrane Electrode Assemblies Fabricated by Layer-by-Layer Electrostatic Self-Assembly Techniques, *Advanced Functional Materials*, 18 (2008) 3003 – 3009
- [151] M. Michel, F. Ettingshausen, F. Scheiba, A. Wolz, C. Roth: Using layer-by-layer assembly of polyaniline fibers in the fast preparation of high performance fuel cell nanostructured membrane electrodes, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 10 (2008) 3796 – 3801
- [152] H.-S. Oh, J.-G. Oh, H. Kim: Modification of polyol process for synthesis of highly platinum loaded platinum-carbon catalysts for fuel cells, *Journal of Power Sources*, 183 (2008) 600 – 603
- [153] T.-H. Tsai, Y.-F. Wu: Wet etching mechanisms of ITO films in oxalic acid, *Microelectronic Engineering*, 83 (2006) 536 – 541
- [154] T.-H. Tsai, Y.-F. Wu: Organic Acid Mixing to Improve ITO Film Etching in Flat Panel Display Manufacturing, *Journal of The Electrochemical Society*, 153 (2006) C86 – C90
- [155] H.-C. Ma, X.-Z. Xue, J.-H. Liao, C.-P. Liu, W. Xing: Effect of borohydride as reducing agent on the structures and electrochemical properties of Pt/C catalyst, *Applied Surface Science*, 252 (2006) 8593 – 8597
- [156] S. L. Knupp, W. Li, O. Paschos, T. M. Murray, J. Snyder, P. Haldar: The effect of experimental parameters on the synthesis of carbon nanotube/nanofiber

- supported platinum by polyol processing techniques, *Carbon*, 46 (2008) 1276 – 1284
- [157] D. Vairavapandian, P. Vichchulada, M. D. Lay: Preparation and modification of carbon nanotubes: Review of recent advances and applications in catalysis and sensing, *Analytica Chimica Acta*, 626 (2008) 119 – 129
- [158] D. Li, R. B. Kaner: Shape and Aggregation Control of Nanoparticles: Not Shaken, Not Stirred, *Journal of the American Chemical Society*, 128 (2006) 968 – 975
- [159] D. Li, R. B. Kaner: How nucleation affects the aggregation of nanoparticles, *Journal of Materials Chemistry*, 17 (2007) 2279 – 2282
- [160] T. Roisnel, J. Rodríguez-Carvajal: WinPLOTR: A Windows tool for powder diffraction pattern analysis, *Proceedings of the Seventh European Powder Diffraction Conference (EPDIC 7)*, Materials Science Forum Band 378 (2000) 118 – 123
- [161] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller: Adsorption of Gases in Multimolecular Layers, *Journal of the American Chemical Society*, 60 (1938) 309 – 319
- [162] F. Ettingshausen: Elektrodendegradation in Polymerelektrolyt-Membran Brennstoffzellen, Dissertation, Technische Universität Darmstadt (2011)
- [163] S. S. Kocha, J. Deliang Yang, J. S. Yi: Characterization of gas crossover and its implications in PEM fuel cells, *AIChE Journal*, 52 (2006) 1916 – 1925
- [164] D. A. Blom, J. R. Dunlap, T. A. Nolan, L. F. Allard: Preparation of Cross-Sectional Samples of Proton Exchange Membrane Fuel Cells by Ultramicrotomy for TEM, *Journal of The Electrochemical Society*, 150 (2003) A414 – A418
- [165] F. Scheiba: Electrode Structures of Polymer-Electrolyte Fuel Cells (PEFC) - An electron microscopy approach to the characterization of the electrode structure of polymer electrolyte fuel cells, Dissertation, Technische Universität Darmstadt (2008)
- [166] Sigma-Aldrich Chemie GmbH: Spezifikationen ITO Nanopulver Artikelnr. 544876 (CAS Nr. 50926-11-9) (Stand: 24.10.2013), URL <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/544876>
- [167] Sigma-Aldrich Chemie GmbH: Spezifikationen SnO₂ Nanopulver Artikelnr. 549657 (CAS Nr. 18282-10-5) (Stand: 24.10.2013), URL <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/549657>
- [168] Sigma-Aldrich Chemie GmbH: Spezifikationen ATO Nanopulver Artikelnr. 549541 (CAS Nr. nicht vorhanden) (Stand: 24.10.2013), URL <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/549541>

- [169] H. Li, G. Sun, Y. Gaot, Q. Jiang, Z. Jia, Q. Xin: Effect of Reaction Atmosphere on the Electrocatalytic Activities of Pt/C and PtRu/C Obtained in a Polyol Process, *Journal of Physical Chemistry C*, 111 (2007) 15192 – 15200
- [170] Y.-Y. Chu, Z.-B. Wang, D.-M. Gu, G.-P. Yin: Performance of Pt/C catalysts prepared by microwave-assisted polyol process for methanol electrooxidation, *Journal of Power Sources*, 195 (2010) 1799 – 1804
- [171] H.-S. Oh, J.-G. Oh, Y.-G. Hong, H. Kim: Investigation of carbon-supported Pt nanocatalyst preparation by the polyol process for fuel cell applications, *Electrochimica Acta*, 52 (2007) 7278 – 7285
- [172] Y.-Y. Chu, Z.-B. Wang, Z.-Z. Jiang, D.-M. Gu, G.-P. Yin: Effect of pH Value on Performance of PtRu/C Catalyst Prepared by Microwave-Assisted Polyol Process for Methanol Electrooxidation, *Fuel Cells*, 10 (2010) 914 – 919
- [173] C. Bock, C. Paquet, M. Couillard, G. A. Botton, B. R. MacDougall: Size-Selected Synthesis of PtRu Nano-Catalysts: Reaction and Size Control Mechanism, *Journal of the American Chemical Society*, 126 (2004) 8028 – 8037
- [174] L. Dubau, C. Coutanceau, E. Garnier, J.-M. Léger, C. Lamy: Electrooxidation of methanol at platinum–ruthenium catalysts prepared from colloidal precursors: Atomic composition and temperature effects, *Journal of Applied Electrochemistry*, 33 (2003) 419 – 429
- [175] K. J. J. Mayrhofer, B. B. Blizanac, M. Arenz, V. R. Stamenković, P. N. Ross, N. M. Marković: The Impact of Geometric and Surface Electronic Properties of Pt-Catalysts on the Particle Size Effect in Electrocatalysis, *The Journal of Physical Chemistry B*, 109 (2005) 14433 – 14440
- [176] M. Nesselberger, S. J. Ashton, J. C. Meier, I. Katsounaros, K. J. J. Mayrhofer, M. Arenz: The Particle Size Effect on the Oxygen Reduction Reaction Activity of Pt Catalysts: Influence of Electrolyte and Relation to Single Crystal Models, *Journal of the American Chemical Society*, 133 (2011) 17428 – 17433
- [177] V. Stamenković, M. Arenz, B. B. Blizanac, K. J. J. Mayrhofer, P. N. Ross, N. M. Marković: In situ CO oxidation on well characterized Pt₃Sn(hkl) surfaces: A selective review, *Surface Science*, 576 (2005) 145 – 157
- [178] H. A. Gasteiger, S. S. Kocha, B. Sompalli, F. T. Wagner: Activity benchmarks and requirements for Pt, Pt-alloy, and non-Pt oxygen reduction catalysts for PEMFCs, *Applied Catalysis B: Environmental*, 56 (2005) 9 – 35
- [179] A. Wolz, S. Zils, M. Michel, C. Roth: Structured multilayered electrodes of proton/electron conducting polymer for polymer electrolyte membrane fuel cells assembled by spray coating, *Journal of Power Sources*, 195 (2010) 8162 – 8167

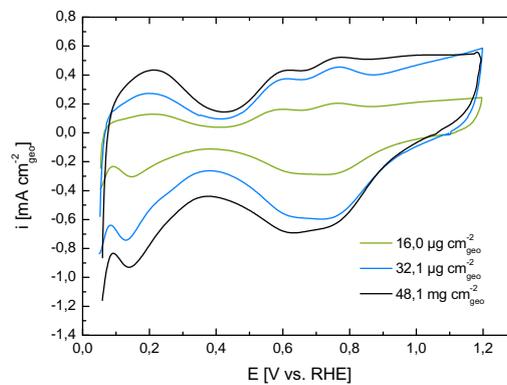
- [180] Sigma-Aldrich Chemie GmbH: Spezifikationen Carbon nanotube, multi-walled Artikelnr. 724769 (CAS Nr. 308068-56-6) (Stand: 24.10.2013), URL <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/724769>
- [181] S. Zils: Elektronenmikroskopische Untersuchungen der Elektrodenstrukturen von Polymerelektrolytmembran- Brennstoffzellen – 3D und in situ –, Dissertation, Technische Universität Darmstadt (2012)
- [182] A. Marcu, G. Toth, P. Pietrasz: Cathode Catalysts Degradation Mechanism from Liquid Electrolyte to Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells, *ECS Transactions*, 50 (2013) 1523 – 1532
- [183] D. Szczuko, J. Werner, S. Oswald, G. Behr, K. Wetzig: XPS investigations of surface segregation of doping elements in SnO₂, *Applied Surface Science*, 179 (2001) 301 – 306
- [184] K. Sun, J. Liu, N. D. Browning: Correlated Atomic Resolution Microscopy and Spectroscopy Studies of Sn(Sb)O₂ Nanophase Catalysts, *Journal of Catalysis*, 205 (2002) 266 – 277
- [185] D. G. Stroppa, L. A. Montoro, A. Beltran, T. G. Conti, R. O. da Silva, J. Andres, E. R. Leite, A. J. Ramirez: Dopant Segregation Analysis on Sb:SnO₂ Nanocrystals, *Chemistry A European Journal*, 17 (2011) 11515 – 11519
- [186] S. U. Pickering: CXCVI.-Emulsions, *Journal of the Chemical Society, Transactions*, 91 (1907) 2001 – 2021
- [187] A. Bachinger, G. Kickelbick: Pickering emulsions stabilized by anatase nanoparticles, *Monatshefte für Chemie - Chemical Monthly*, 141 (2010) 685 – 690
- [188] Y. Chevalier, M.-A. Bolzinger: Emulsions stabilized with solid nanoparticles: Pickering emulsions, *Colloids and Surfaces A*, 439 (2013) 23 – 34
- [189] Y. He, X. Yu: Preparation of silica nanoparticle-armored polyaniline microspheres in a Pickering emulsion, *Materials Letters*, 61 (2007) 2071 – 2074
- [190] S. Hein: Pickering Emulsionen als Synthesegrundlage von feststoffummantelten Polyanilinhohlkugeln, Bachelorarbeit, Freie Universität Berlin (2013)
- [191] J. Stejskal, I. Sapurina: Polyaniline: Thin Films and Colloidal Dispersions (IUPAC Technical Report), *Pure Applied Chemistry*, 77 (2005) 815 – 826
- [192] A. G. MacDiarmid, A. J. Epstein: Polyanilines - A Novel Class of Conducting Polymers, *Faraday Discussions*, 88 (1989) 317 – 332
- [193] Y.-G. Wang, H.-Q. Li, Y.-Y. Xia: Ordered Whiskerlike Polyaniline Grown on the Surface of Mesoporous Carbon and Its Electrochemical Capacitance Performance, *Advanced Materials*, 18 (2006) 2619 – 2623
- [194] S. Sun, F. Jaouen, J.-P. Dodelet: Controlled Growth of Pt Nanowires on Carbon Nanospheres and Their Enhanced Performance as Electrocatalysts in PEM Fuel Cells, *Advanced Materials*, 20 (2008) 3900 – 3904

Literaturverzeichnis

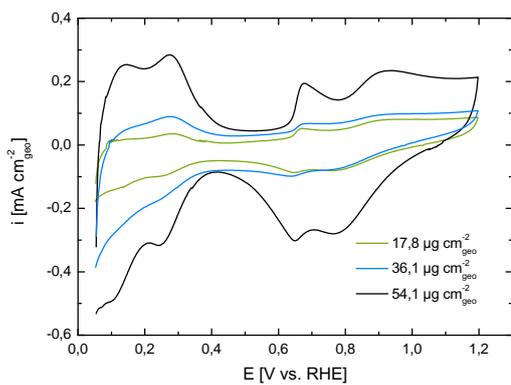
- [195] D.-Q. Yang, S. Sun, J.-P. Dodelet, E. Sacher: A facile route for the self-organized high-density decoration of Pt nanoparticles on carbon nanotubes, *Journal of Physical Chemistry C*, 112 (2008) 11717 – 11721
- [196] S. Sun, D. Yang, D. Villers, G. Zhang, E. Sacher, J.-P. Dodelet: Template- and Surfactant-free Room Temperature Synthesis of Self-Assembled 3D Pt Nanoflowers from Single-Crystal Nanowires, *Advanced Materials*, 20 (2008) 571 – 574
- [197] S. Du: A Facile Route for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell Electrodes with in situ Grown Pt Nanowires, *Journal of Power Sources*, 195 (2010) 289 – 292
- [198] S. Guo, S. Dong, E. Wang: Polyaniline/Pt Hybrid Nanofibers: High-Efficiency Nanoelectrocatalysts for Electrochemical Devices, *Small*, 5 (2009) 1869 – 1876
- [199] S. Sun, G. Zhang, D. Geng, Y. Chen, R. Li, M. Cai, X. Sun: A Highly Durable Platinum Nanocatalyst for Proton Exchange Membrane Fuel Cells: Multiarmed Starlike Nanowire Single Crystal, *Angewandte Chemie International Edition*, 50 (2011) 422 – 426

ANHANG

A.1 BESTIMMUNG DER ECSA ÜBER DEN RAUIGKEITSFAKTOR



(a) 20Pt/ITO.



(b) 20Pt/ATO.

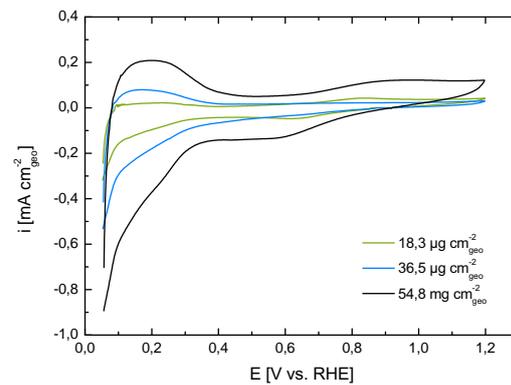
(c) 20Pt/SnO₂.

Abbildung 73.: Zyklovoltammogramme der mit 20 Gew.-% Platin beladenen Katalysatoren mit alternativen Trägern. Messungen mit unterschiedlichen Platinbeladungen der Arbeitselektrode.

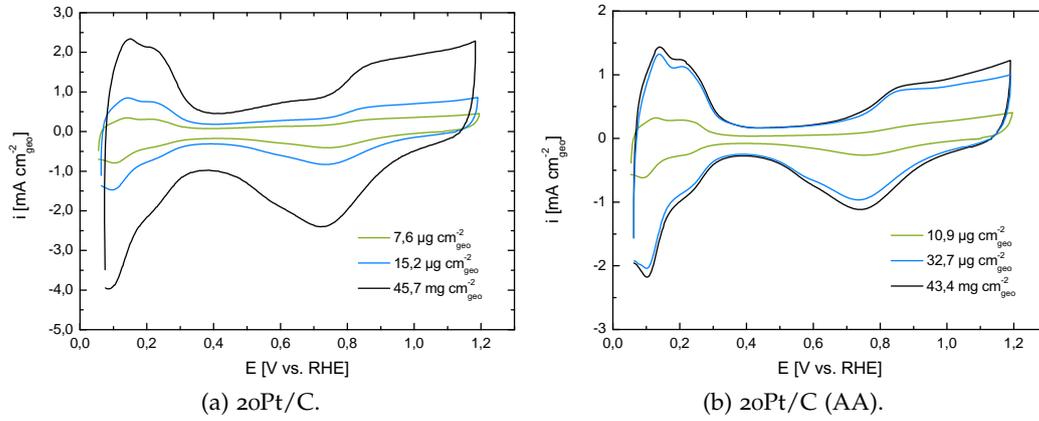


Abbildung 74.: Zyklovoltammogramme der rußgeträgerten Referenzkatalysatoren. Messungen mit unterschiedlichen Platinbeladungen der Arbeitselektrode.

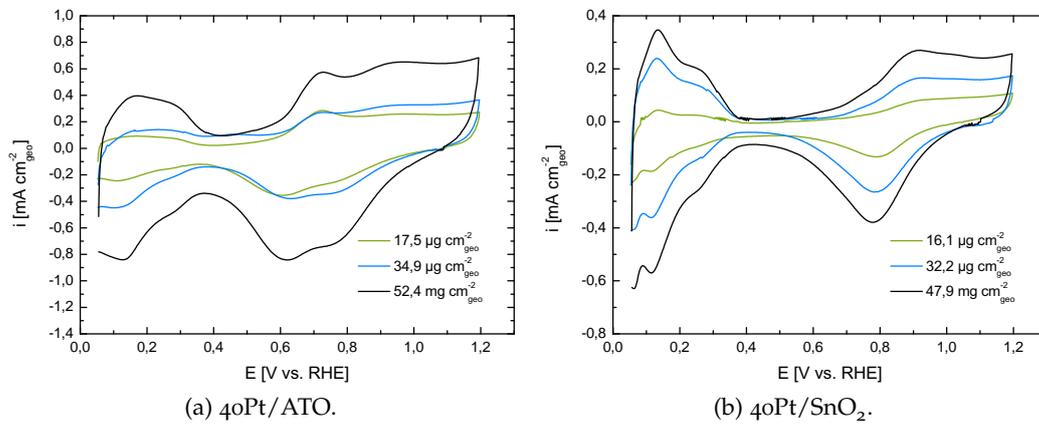


Abbildung 75.: Zyklovoltammogramme der mit 40 Gew.-% Platin beladenen Katalysatoren. Messungen mit unterschiedlichen Platinbeladungen der Arbeitselektrode.

A.2 RDE DATEN

In Abschnitt 3.3 wurden bereits die Grundlagen der Methode der rotierenden Scheibenelektrode zur Beurteilung der Sauerstoffreduktionsaktivität eines Katalysators besprochen. Dieser Abschnitt soll nun einen detaillierteren Einblick in das Vorgehen bei der Datenauswertung geben. Für jeden einzelnen Katalysator wurden Polarisationskurven mit unterschiedlicher Umdrehungszahl der Scheibenelektrode aufgenommen (vergleiche Abbildung 13). Der für die Sauerstoffreduktionsaktivität maßgebliche kinetische Stromanteil ist aus dem Gesamtstrom nicht sofort greifbar und es bedarf deshalb einiger weiterer Schritte. Diese Form der Verarbeitung von RDE-Messdaten ist als Koutecky-Levich-Methode bekannt.

Hierbei wird der jeweilige Gesamtstrom der unterschiedlichen Drehzahlen bei niedrigen Potentialen (0,1 V, 0,2 V, 0,3 V und 0,4 V gegen RHE) abgelesen. In diesem Bereich verläuft der Gesamtstrom in einem Plateau und ist ausschließlich von der Diffusion abhängig. Der inverse Diffusionsgrenzstrom aufgetragen gegen die inverse Wurzel der Winkelgeschwindigkeiten ergibt einen sog. Koutecky-Levich-Plot (Abbildungen 76 und 78). Bildet die Strom-Spannungskurve eines Katalysators ein echtes Plateau (wie im Fall von Platin), fallen die Geraden von mehreren niedrigen Potentialwerten zusammen. Nach Gleichung

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_{kin}} + \frac{1}{Bc_0\omega^{1/2}}$$

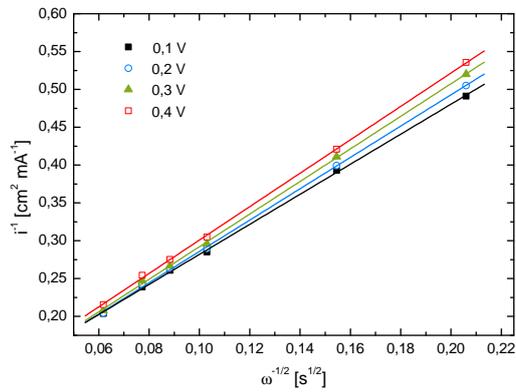
ist die Steigung der Koutecky-Levich-Geraden $m = \frac{1}{B \cdot c_0}$. Hier wurde ein Mittelwert aus den Geradensteigungen gebildet. Mit Hilfe der Koutecky-Levich-Konstante B kann für jede Winkelgeschwindigkeit der Diffusionsgrenzstrom berechnet werden.

$$i_{diff} = Bc_0\omega^{1/2}$$

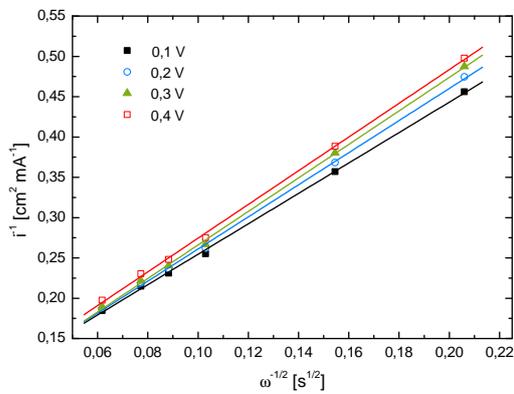
Für $i < 90\% i_{diff}$ kann mit dem Diffusionsgrenzstrom der kinetische Anteil des Gesamtstroms extrahiert werden.

$$i_{kin} = \frac{i_{diff} \cdot i}{i_{diff} - i}$$

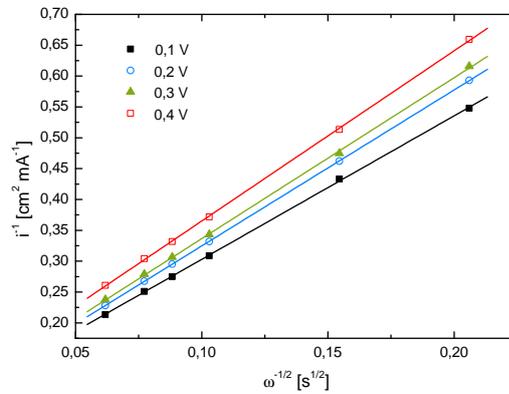
Die spezifischen Aktivitäten (kinetische Stromdichte normierte auf die ECSA) aller Katalysatoren ist für geringe Überspannungen (hohe Potentiale vs. RHE) in den Tafel-Plots 79 und 79 aufgetragen.



(a) 20Pt/ITO.

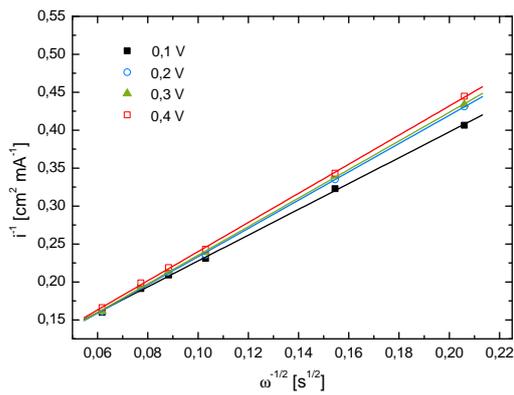


(b) 20Pt/ATO.

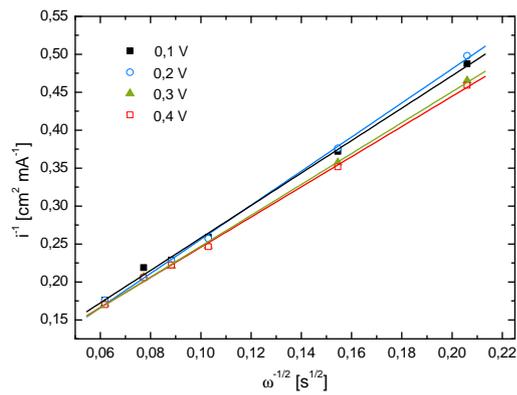


(c) 20Pt/SnO₂.

Abbildung 76.: Koutecky-Levich-Auftragungen für 0,1 V, 0,2 V, 0,3 V und 0,4 V gegen RHE. Dargestellt sind die Daten der Katalysatoren mit 20 Gew.-% Platin.

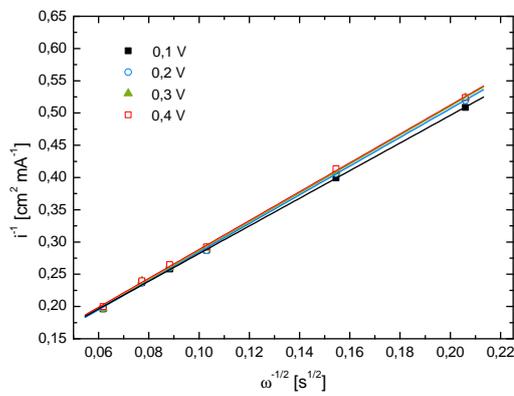


(a) 20Pt/C.

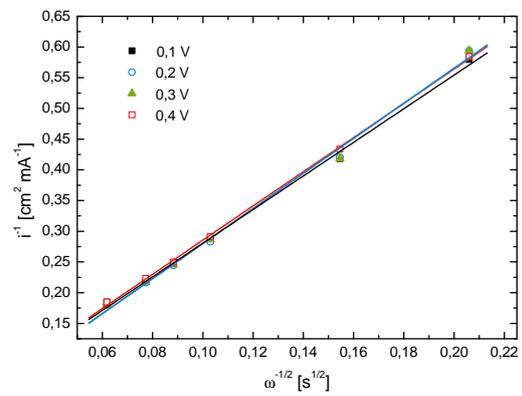


(b) 20Pt/C (AA).

Abbildung 77.: Koutecky-Levich-Auftragungen für 0,1 V, 0,2 V, 0,3 V und 0,4 V gegen RHE. Dargestellt sind die Daten der rußgetragenen Referenzkatalysatoren.

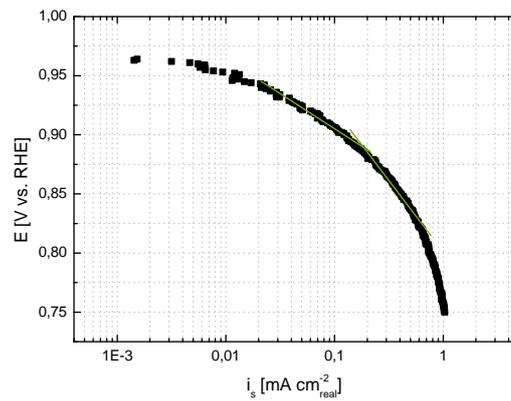


(a) 40Pt/ATO.

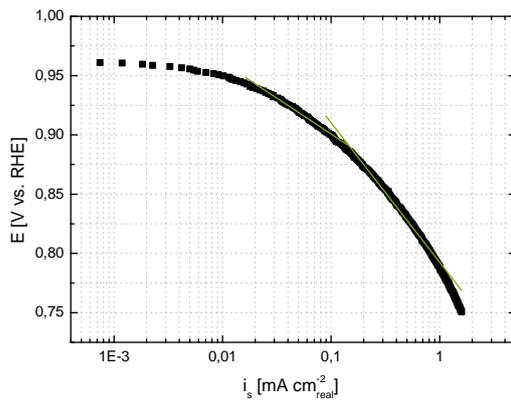


(b) 40Pt/SnO₂.

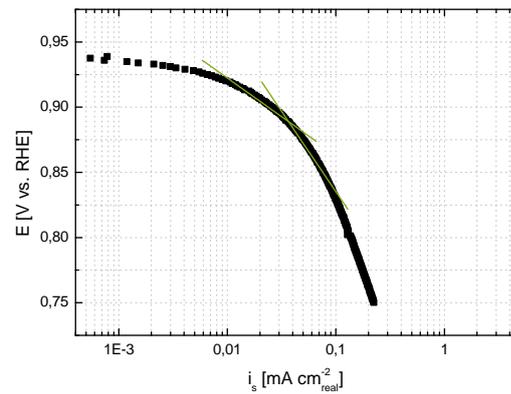
Abbildung 78.: Koutecky-Levich-Auftragungen für 0,1 V, 0,2 V, 0,3 V und 0,4 V gegen RHE. Dargestellt sind die Daten der mit 40 Gew.-% Platin beladenen Zinnoxide.



(a) 20Pt/ITO.



(b) 20Pt/ATO.



(c) 20Pt/SnO₂.

Abbildung 79.: Tafel-Auftragungen der spezifischen ORR-Aktivität (Katalysatoren mit 20 Gew.-% Platin und alternativem Träger). Die Kurvenanpassungen zur Bestimmung der Tafel-Steigungen sind ebenfalls angedeutet.

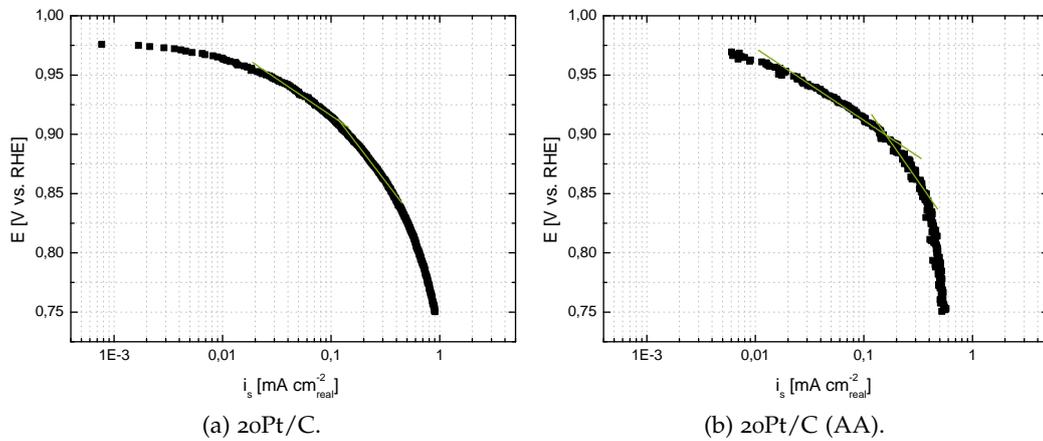


Abbildung 80.: Tafel-Auftragungen der spezifischen ORR-Aktivität (20Pt/C Referenzkatalysatoren). Die Kurvenanpassungen zur Bestimmung der Tafel-Steigungen sind ebenfalls angedeutet.

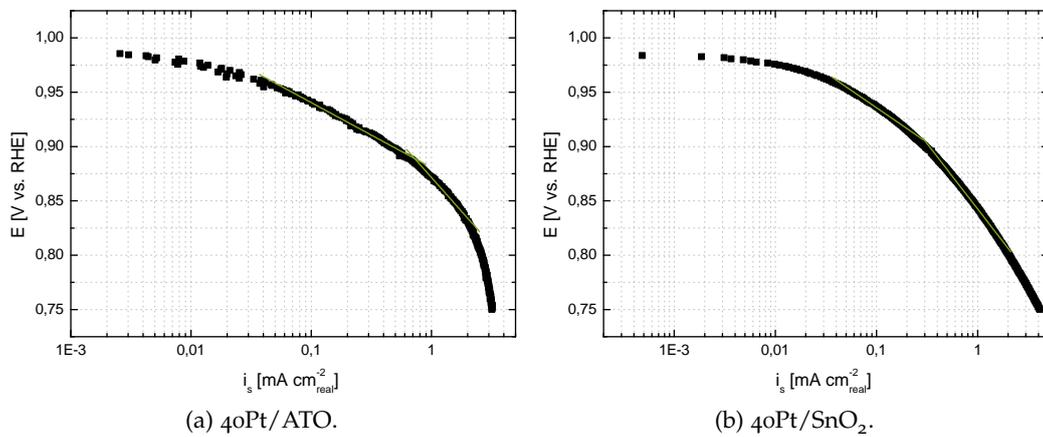


Abbildung 81.: Tafel-Auftragungen der spezifischen ORR-Aktivität (Katalysatoren mit 40 Gew.-% Platin). Die Kurvenanpassungen zur Bestimmung der Tafel-Steigungen sind ebenfalls angedeutet.

Teil IV

PERSÖNLICHE DATEN

LEBENS LAUF

AUSBILDUNG

- 04/2010 - 06/2014 Promotion: „Nanostrukturierte PEM-Brennstoffzellenelektroden aus alternativen Materialien“
Fachgebiet Erneuerbare Energien (Prof. Christina Roth), Technische Universität Darmstadt und Department of Advanced Materials and Structures , Public Research Centre Henri Tudor, Luxemburg
- 11/2008 - 05/2009 Diplomarbeit: „Strukturierung von Brennstoffzellenelektroden durch Verwendung 1-dimensionaler Träger“
Fachgebiet Erneuerbare Energien (Prof. Christina Roth), TU Darmstadt
- 10/2003 - 05/2009 Studium der Materialwissenschaft, TU Darmstadt
- 09/2000 - 06/2003 Abitur, Technisches Gymnasium, Berufliches Schulzentrum Wertheim-Bestenheid

BERUFSERFAHRUNG

- 04/2010 - 06/2013 wissenschaftlicher Angestellter, Department of Advanced Materials and Structures, Public Research Centre Henri Tudor, Luxemburg
- 06/2009 - 03/2010 wissenschaftlicher Angestellter, Fachgebiet Erneuerbare Energien, TU Darmstadt
- 08/2007 - 10/2007 Praktikum, Fraunhofer-Institut für Silicatforschung, Würzburg
- 09/2006 - 02/2007 Auslandspraktikum, Arbeitsgruppe Prof. Mark Hoffman, School of Materials Science and Engineering, University of New South Wales, Sydney (Australien)
- 03/2006 - 04/2006 Werkstudent, Entwicklungsabteilung, Hemmelrath Lackfabrik GmbH, Klingenberg

VERÖFFENTLICHUNGEN

- [1] A. Wolz, S. Zils, D. Ruch, N. Kotov, C. Roth, M. Michel: Incorporation of Indium Tin Oxide Nanoparticles in PEMFC Electrodes, *Advanced Energy Materials*, 2 (2012) 569 - 574
- [2] A. Wolz, S. Zils, M. Michel, C. Roth: Structured multilayered electrodes of proton/electron conducting polymer for polymer electrolyte membrane fuel cells assembled by spray coating, *Journal of Power Sources*, 195 (2010) 8162 - 8167
- [3] S. Zils, M. Timpel, T. Arlt, A. Wolz, I. Manke, C. Roth: 3D visualisation of PEMFC electrode structures using FIB nanotomography, *Fuel Cells*, 10 (2010) 966 - 972
- [4] S. Zils, A. Wolz, M. Michel, C. Roth: Structured multilayer electrodes without Nafion[®] for polymer electrolyte membrane fuel cells, *ECS Transactions*, 28 (2010) 33 - 42
- [5] G. Sevjiduren, S. Zils, S. Kaserer, A. Wolz, F. Ettingshausen, D. Dixon, A. Schoekel, C. Roth, P. Altantsog, D. Sangaa, C. Ganzorig, Effect of different support morphologies and Pt particle sizes in electrocatalysts for fuel cell applications, *Journal of Nanomaterials*, (2010)
- [6] F. Ettingshausen, A. Weidner, S. Zils, A. Wolz, J. Suffner, M. Michel, C. Roth: Alternative support materials for fuel cell catalysts, *ECS Transactions*, 25 (2009) 1883 - 1892
- [7] M. Michel, F. Ettingshausen, F. Scheiba, A. Wolz, C. Roth: Using layer-by-layer assembly of polyaniline fibers in the fast preparation of high performance fuel cell nanostructured membrane electrodes, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 10 (2008) 3796 - 3801
- [8] M. Z. Quadir, A. Wolz, M. Hoffman, M. Ferry: Influence of processing parameters on the bond toughness of roll-bonded aluminium strip, *Scripta Materialia*, 58 (2008) 959 - 962

TAGUNGSBEITRÄGE

VORTRÄGE

A. Wolz, M. Michel, C. Roth: Novel strategies for the integration of oxide-supported Pt nanoparticles into PEMFC cathodes, *2nd International Conference on Materials for Energy*, Karlsruhe, Deutschland, (2013)

A. Wolz, C. Roth: Pt decorated Sb-doped tin oxide nanoparticles @ PANI hollow spheres as PEMFC electrode building material, *5th International Conference on Fundamentals & Development of Fuel Cells*, Karlsruhe, Deutschland, (2013)

A. Wolz, S. Zils, V. Toniazzi, D. Ruch, C. Roth, M. Michel: Incorporated assembly of oxide nanoparticles and conducting polymers in the preparation of fuel cell electrodes, *219th ECS Meeting*, Montréal, Kanada, (2011)

A. Wolz, S. Zils, M. Michel, C. Roth: Structured Multilayer Electrodes without Nafion for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells, *217th ECS Meeting*, Vancouver, Kanada, (2010)

POSTER

A. Wolz, S. Zils, S. Kaserer, M. Michel, C. Roth: Oxidic catalyst support materials for PEMFC cathodes, *Fuel Cells 2012 Science & Technology*, Berlin, Deutschland, (2012)

S. Kaserer, M. Söhn, A. Schöckel, D. Dixon, A. Wolz, B. Peter, K. M. Caldwell, D. E. Ramaker, C. Roth: Analysing the adsorption behaviour of H_3PO_4 at different conditions in HT-PEM fuel cells using in operando X-ray Absorption Spectroscopy, *Fuel Cells 2012 Science & Technology*, Berlin, Deutschland, (2012)

A. Wolz, S. Zils, V. Toniazzi, D. Ruch, C. Roth, M. Michel: Incorporated assembly of indium tin oxide nanoparticles and Nafion[®] ionomer in the preparation of fuel cell electrodes, *11th Scientific Day of the GFP Grand-Est*, Luxemburg Stadt, Luxemburg, (2011)

DANKSAGUNG

An dieser Stelle möchte ich die Gelegenheit nutzen, all jenen zu danken, die mich während meiner Promotion unterstützt haben.

Mein besonderer Dank gilt Frau Prof. Dr. Christina Roth für die Möglichkeit, meine Promotion im Fachgebiet Erneuerbare Energien anfertigen zu können. Sie verstand es, trotz häufiger räumlicher Distanz für eine exzellente Betreuung zu sorgen und Ihre freundschaftliche und hilfsbereite Art trug maßgeblich zum Gelingen dieser Arbeit bei.

Herrn Prof. Dr. Wolfgang Ensinger möchte ich für die freundliche Übernahme des Zweitgutachtens danken.

Bei Herrn Dr. Marc Michel möchte ich mich für die Bereitstellung dieses interessanten Forschungsprojektes bedanken und darüber hinaus bei allen weiteren Kollegen am CRP Henri Tudor für die nette Zusammenarbeit und Ihre Hilfe während meiner Zeit in Luxemburg.

Herrn Prof. Dr. Hans-Joachim Kleebe danke ich für die Möglichkeit die Elektronenmikroskope seines Fachgebietes nutzen zu können sowie Herrn Prof. Dr. Wolfgang Donner für die Nutzungsmöglichkeit des Röntgendiffraktometers.

Ein herzliches Dankeschön gilt Ulrike Kunz und Dr. Nathalie Benker für Ihre Unterstützung bei der Elektronenmikroskopie und vor allem Ulrike für die Anfertigung der Dünnschnitte. Diese Arbeit wäre ohne Ihre Hilfe recht bildelos geblieben. Ein weiteres Dankeschön gilt Jean-Christophe Jaud und Heinz Mohren, die wie selbstverständlich das ein oder andere Problem lösten. Herrn Dr. Ravi Mohan Prasad danke ich für die Durchführung und Auswertung der BET-Messungen. Des Weiteren möchte ich mich herzlich bei Frau Renate Benz für die ICP-OES-Messungen bedanken.

Allen aktuellen und ehemaligen Kollegen der Arbeitsgruppen Erneuerbare Energien und Strukturforschung gilt mein Dank für die angenehme Arbeitsatmosphäre und die vielen anregenden Diskussionen.

Dem Fond National de la Recherche Luxembourg danke ich für die finanzielle Unterstützung im Rahmen eines Doktorandenstipendiums.

Zu guter Letzt möchte ich meiner Familie, meinen Freunden und besonders Sanne für die Unterstützung während der Promotion und meinem bisherigen Lebensweg danken.

ERKLÄRUNG ZUR DISSERTATION

Hiermit erkläre ich, die vorliegende Dissertation ohne Hilfe Dritter und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt zu haben. Alle Stellen, die aus Quellen entnommen wurden, sind als solche kenntlich gemacht. Diese Arbeit hat in gleicher oder ähnlicher Form noch keiner Prüfungsbehörde vorgelegen.

Darmstadt, den 18. Februar 2014

André Wolz