EINFLUSS DER ELEKTRODENMIKROSTRUKTUR UND DIE VERWENDUNG VON CO TOLERANTEN KOLLOIDKATALYSATOREN AUF DIE LEISTUNG VON PE-BRENNSTOFFZELLEN





ZSW ULM

GB 3: ELEKTROCHEMISCHE ENERGIESPEICHERUNG UND -WANDLUNG

DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DES DOKTORGRADES

DR. RER. NAT. DER FAKULTÄT FÜR NATURWISSENSCHAFTEN

DER UNIVERSITÄT ULM

JOACHIM ANDREAS SCHERER (ICHENHAUSEN)

2005

Amtierender Dekan:	Prof. Dr. Klaus-Dieter Spindler
1. Gutachter:	Prof. Dr. Jürgen Garche
2. Gutachter:	Prof. Dr. Rolf Jürgen Behm
Tag der Promotionsprüfung:	19.12.2005

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei Allen bedanken, die mich in den zurückliegenden Jahren unterstützt und zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Herrn Prof. Dr. Jürgen Garche und Herrn Dr. Ludwig Jörissen vielen Dank für das interessante und vielschichtige Thema und die hervorragende Betreuung bei dessen Bearbeitung. Für die besonderen Möglichkeiten und optimalen Arbeitsbedingungen am ZSW, für die stete Bereitschaft zur Diskussion und Hilfestellung bin ich meinen beiden Betreuern sehr dankbar.

Herrn Prof. Dr. R. J. Behm, Herrn Prof. Dr. H. Bönnemann und Herrn Prof. Dr. J. Hormes, sowie meinen Projektkollegen Dr. Gesa Köhl, Jens Kaiser, Dr. Thomas Schmidt und Dr. Reinhard Mörtel danke ich für die gute und erfolgreiche Zusammenarbeit im DFG Projekt.

Ich bedanke mich ganz herzlich bei allen Kollegen des ZSW für das hervorragende Arbeitsklima, die freundschaftliche Hilfe und Unterstützung und die unvergessenen Stunden „außerhalb des Labors“. Besonderen Dank an Dr. Kerstin Lasch, Sandra Ströbele, Heike Bächler, Dr. Raimund Ströbel, Michael Kasper, Monika Broschinsky, Markus Maier, Nicole Keller, Thomas Frey, Dr. Viktor Gogel, Dr. Josef Lindenmeyer, Dr. Joachim Scholta, Ulli Storr, Gerda Dörfner, Dr. Alexander Kabza, Dr. Peter Axmann, Georg Zettisch & Jürgen Hager.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die finanzielle Unterstützung innerhalb des Schwerpunktprogramms „Neue Schichtstrukturen für PEM und SOFC Brennstoffzellen“.

Vielen Dank den Organisatoren und Mitkollegiaten im Gradiertenkolleg „Molekulare Organisation und Dynamik an Grenz- und Oberflächen“ für sehr inspirierende Wissenschaft.

Meinen Freunden „den Chemikern“ Dr. Tanja Pukrop, Dr. Guido Rimmel, Dr. Alexander Meyer, Dr. Ullrich Mitschke und Dr. Jens Krömer danke ich für Ihre Freundschaft und Ihre Unterstützung in den dunklen Tagen, die letztlich zu dieser Dissertation geführt haben.

Liebsten Dank an meine Eltern und meine Schwester, die mich immer uneingeschränkt unterstützt und an mich geglaubt haben.

Nicht zuletzt danke ich vor Allem meiner lieben Kristin und unseren Schätzen Tilman und Juliane für die Unterstützung, das Verständnis, die Motivation und die unbeschreibbare Kraft die sie mir geben. *Euch ist diese Arbeit gewidmet*.

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis I

Abbildungsverzeichnis III

1 Einleitung 1

2 Grundlagen 4

2.1 Prinzip der Brennstoffzelle 4

2.2 Aufbau eines Brennstoffzellenstapels 5

2.3 Thermodynamik der Brennstoffzellenreaktionen 6

2.3.1 Kinetische Einflüsse auf die Brennstoffzellenreaktion 8

2.4 Eigenschaften von Nafion als Polymerelektrolyt 13

3 Elektrodenmikrostruktur 17

3.1 Strukturelle Anforderungen an die Elektrode-Membran-Einheit 17

3.2 Herstellungsverfahren für Elektrode-Membran-Einheiten 21

3.2.1 Dickschichtelektroden 21

3.2.2 Dünnschichtelektroden 22

3.2.2.1 „Blanket“-Verfahren 23

3.2.2.2 Direkte Applikation auf die Membran - Trockensprühverfahren 24

3.2.2.3 Beschichtung des Polymerelektrolyten mittels Katalysatortinten 25

3.2.3 Modifikation von Nafion durch Kationenaustausch 27

3.3 Herstellung der Elektrode-Membran-Einheiten 28

3.3.1 Reinigung der Nafionmembran 28

3.3.2 Herstellung der Katalysatortinte 28

3.3.3 Herstellung der Elektrode-Membran-Einheiten im Sprühverfahren 29

3.4 Untersuchungen der EME im Brennstoffzellenaufbau 31

3.4.1 Apparativer Aufbau 31

3.4.2 Einfluss der Präparationsmethode auf die Leistung der EME 33

3.4.2.1 Vergleich gesprühte und gepresste Elektrode 34

3.4.2.2 Einfluss des Nafiongehalts auf die aktive Oberfläche der Elektrode 39

4 CO-tolerante Anodenkatalysatoren 46

4.1 Betrieb einer Brennstoffzelle mit Reformat 46

4.1.1 Vorteile reformierter Brenngase 46

4.1.2 Auswirkungen von CO auf Platinkatalysatoren in der Brennstoffzelle 49

4.2 Platin-Legierungskatalysatoren 52

4.2.1 Grundlegende Eigenschaften von Platin und Platinlegierungen 53

4.2.2 Messungen an Rotierenden-Scheiben-Elektroden (RDE) 54
4.2.3 Messungen an idealen Elektrodenoberflächen 60
4.3 Nanopartikel als Katalysatoren für Brennstoffzellen 60
4.3.1 Präparation Kohlenstoff geträgerter Platin-Ruthenium Legierungen 61
4.3.1.1 Reduktive Abscheidung aus der Lösung - Imprägnierverfahren 61
4.3.1.2 Modifiziertes Imprägnierverfahren nach Watanabe et al 62
4.3.2 Kolloidverfahren nach der Precursormethode 63
4.4 Untersuchungen der Katalysatoren im Brennstoffzellenaufbau 66
4.4.1 Das Referenzsystem ETek Platin-Ruthenium 1 : 1 66
4.4.2 Kolloid EDT-EA-148-02 Pt/Ru 1 : 1 70
4.4.3 Kolloid MTL-MA-20 Platin-Ruthenium 1 : 1 73
4.4.4 Kolloid MTL-MA-22 Platin-Ruthenium 4 : 1 75
4.4.5 NR_4 stabilisiertes Pt/Ru Kolloid MTL-MA-73-03 77
4.4.6 AlR_3 stabilisiertes Pt/Ru Kolloid MTL-MA-41-03 79
4.4.7 5% Sn auf Pt Kolloid MTL-MA-115-02 81
4.4.8 Kolloid EDT-EA-123 Palladium-Gold 4 : 1 84
4.4.9 Kolloide aus 0-valenten Komplexen 89
4.5 Vergleich zwischen RDE Experiment und Vollzellenmessung 91

5 Vergleich von Pt/Ru Katalysatoren im Langzeitbetrieb 93
5.1 Pt/Ru von ETek 93
5.2 Pt/Ru Kolloid MTL-MA-073-03 97

Zusammenfassung 101

Summary 105

Literaturverzeichnis 109

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Brennstoffzellensysteme in verschiedenen Temperaturbereichen 4
Abbildung 2: Aufbau einer Einzelzelle im Brennstoffzellenstack. 5
Abbildung 3: Schematischer Verlauf der Anoden- und Kathodenpolarisationskurven 10
Abbildung 4: Einfluss der kinetischen Polarisationsverluste und der inneren Widerstände auf den Verlauf der U/I-Kennlinie. 11
Abbildung 5: Folge einer Veränderung der internen Widerstände bzw. der Reaktionskinetik auf U/I-Kennlinie einer Brennstoffzelle 13
Abbildung 6: Polymerstruktur von Nafion 14
Abbildung 7: Clusterstruktur von Nafion mit solvatisierten Sulfonsäuregruppen 14
Abbildung 8: Leitfähigkeitsisothermen von Nafion 117 15
Abbildung 9: Schematischer Aufbau eine Elektrode-Membran-Einheit und die darin auftretenden Stoff- und Elektronenströme. 18
Abbildung 10: Ionen- und Elektronentransport, sowie die 3-Phasengrenze in der Elektrode 19
Abbildung 11: Schematischer Aufbau der in dieser Arbeit verwendeten Flowfields 31
Abbildung 12: Einfluß der Präparationsmethode auf die U/I-Charakteritsik unterschiedlicher Elektrode-Membran-Einheiten 36
Abbildung 13: Gesprühte EME JS 35-03, REM-Bild 37
Abbildung 14: Gesprühte und anschließend gepresste EME JS 38-01, REM-Bild 38
Abbildung 15: Abhängigkeit der CO-Strippingladung und der Doppelschichtkapazität vom Nafiongehalt der Elektrode 41
Abbildung 16: Bestimmung der CO-Strippingladung im CV 41
Abbildung 17: Abhängigkeit der CO-Strippingladung vom Nafiongehalt der Elektrode Einfluß des Nafiongehalts auf die Doppelschichtkapazität der Elektrode 43
Abbildung 18: Abhängigkeit der Zellleistung vom Nafiongehalt der Anode 44
Abbildung 19: Schreiberprotokoll ETek Pt/Ru unter CO-Belastung mit 0,5% Air-bleed 50
Abbildung 20: Funktionsprinzip von RDE Experimenten. 54
Abbildung 21: Elektrodenpräparation RDE Messungen 56
Abbildung 22: Pt/C in Wasserstoff (RDE) 57
Abbildung 23: Strom-Potentialkurven im RDE Experiment. Pt/C in H_2 und 2%CO in H_2 58
Abbildung 24: Polarisationskurve (RDE) von Pt/C in H_2 und 250 ppm CO in H_2 59
Abbildung 25: ETek Pt/Ru mit unterschiedlichem Nafiongehalt in der Elektrode 67
Abbildung 26: ETek Pt/Ru im Betrieb mit zunehmender CO-Belastung ohne Air-bleed. 68
Abbildung 27: ETek Pt/Ru unter zunehmender CO-Belastung mit Air-bleed 69
Abbildung 28: Pt/Ru Kolloide EA-148, MA-20, MA-22 im Vergleich mit ETek 71
Abbildung 29: Kolloidkatalysator EA-148 unter zunehmender CO-Belastung mit Air-bleed 72
Abbildung 30: Charakteristische Stromdichtewerte der Katalysatoren ETek und EA-148-02 im Betrieb bei 750, 600 und 500 mV Zellspannung 73
Abbildung 31: Pt/Ru Kolloid MA-20 im Betrieb mit zunehmender CO-Konzentration 75

Abbildung 32: Pt/Ru Kolloid MA-22 im Betrieb mit CO haltigem H_2 ohne Air-bleed 76
Abbildung 33: Pt/Ru Kolloide MA-020 und MA-73 im Vergleich zu ETek in reinem H_2 78
Abbildung 34: Kolloid MA-73 im Vergleich zu zwei Pt/W Kolloiden im RDE Experiment ...78
Abbildung 35: U/I-Kennlinie des AlR_3 stabilisierten Pt/Ru Kolloids MA-041-03 80
Abbildung 36: 5% Sn/Pt (MA-115) unter CO-Belastung, Vergleich mit ETek.....82
Abbildung 37: Kolloid MA-115 (Pt+5% Sn) vor und nach CO-Belastung 83
Abbildung 38: MA-115 im Vergleich mit weiteren Pt/Sn Kolloiden im RDE Experiment 84
Abbildung 39: Kolloid EA-123 Betrieb mit CO haltigem Wasserstoff ohne Air-bleed.....85
Abbildung 40: EA-123 im Betrieb mit CO haltigem Wasserstoff mit Air-bleed.....87
Abbildung 41: Erzielte Stromdichten der untersuchten Katalysatoren bei charakteristischen Zellspannungen, in Abhängigkeit von der CO-Konzentration.....89
Abbildung 42: U/I-Kennlinien der Kolloide aus 0-valenten Komplexen 90
Abbildung 43: Referenzkatalysator Pt/Ru von ETek unter CO, CO_2 und Air-bleed 94
Abbildung 44: Veränderung der Kennlinien des Referenzkatalysators über 1000 Stunden.....95
Abbildung 45: Transienten von Zellspannung und Stromdichte der EME mit dem Pt/Ru-Referenzsystems von ETek als Anodenkatalysator.....96
Abbildung 46: Veränderung der Kennlinien des Kolloids MA-073 über 1000 Stunden.....97
Abbildung 47: Kolloidkatalysator Pt/Ru MA-73 unter CO, CO_2 und Air-bleed 98
Abbildung 48: Transienten der Zellspannung und der Stromdichte des Pt/Ru-Systems.....99
Abbildung 49: Kältebruch einer Elektrode-Membran-Einheit mit Kolloidkatalysator MTL-MA-73 nach 1000 Stunden Betrieb.....100

Tabelle 1: Thermodynamische Daten verschiedener Brennstoffzellenreaktionen 7
Tabelle 2: Untersuchte EME mit Variation der Präparationsmethode bzw. PTFE-Anteils.....35
Tabelle 3: Charakteristische Zellspannungen in Abhängigkeit von der Präparationsmethode. 36
Tabelle 4: Einheiten mit Pt/Pt Elektroden (Heraeus) und zunehmendem Nafiongehalt:.....39
Tabelle 5: Erreichte Stromdichten des Platinkatalysators Heraeus bei charakteristischen Zellspannungen, in Abhängigkeit vom Nafiongehalt der Anode.....44
Tabelle 6: Spezifische Energiespeicherdichte konventioneller Treibstoffe und Wasserstoff....47
Tabelle 7: Charakteristische Stromdichtewerte der Katalysatoren im Betrieb mit CO und 0,5 % O_2 im Anodengas bei 750, 600 und 500 mV. Nafiongehalt 33%. 73
Tabelle 8: Erzielte Stromdichten der untersuchten Anodenkatalysatoren bei charakteristischen Zellspannungen, in Abhängigkeit von der CO-Konzentration im Anodengas 88
Tabelle 9: Charakteristische Stromdichten der Kolloidkatalysatoren aus 0-valenten Metallkomplexen bei 750, 600 und 500 mV Zellspannung. Nafiongehalt 50%.....91
Tabelle 10: Verlauf der Zellspannung von ETek und MA-73 bei 500 mA/cm^2 über 1000 h.....97

1 Einleitung

Die in den letzten Jahren stetig steigenden Energiepreise deuten auf eines der größten Probleme hin, dem sich die Industrienationen und Schwellenländer, innerhalb der nächsten beiden Dekaden stellen müssen. Bislang gründete der rasante wirtschaftliche und technologische Fortschritt der industrialisierten Länder auf der Verfügbarkeit billiger fossiler Energie. Der Primärenergiebedarf Deutschlands wurde beispielsweise in den letzten 10 Jahren zu ca. 40% aus Erdöl und insgesamt zu ca. 85% aus fossilen Energieträgern (Öl, Kohle, Erdgas) gewonnen.[1] War es bislang möglich, den weltweit steigenden Energiebedarf durch eine Steigerung der Erdölförderquote zu befriedigen, wird voraussichtlich sich in den nächsten 10 Jahren diesbezüglich eine spürbare Wende abzeichnen. Aus den Studien unabhängiger Experten wird deutlich, dass die globale Erdölförderkapazität zwischen 2005 und 2010 ein Maximum erreichen wird, dem sich eine stetig abnehmende Förderquote anschließt.[2] Dies beinhaltet, dass neben der Verknappung der noch vorhandenen Erdölreserven, deren Erschließung und Ausbeutung immer aufwändiger und letztlich teurer wird.

Neben der bereits spürbaren Verknappung der Ressourcen hat die intensive Nutzung fossiler Brennstoffe im 20. Jahrhundert viel zur globalen „Treibhaus“-Problematik beigetragen. Durch das bei der Verbrennung freigesetzte Kohlendioxid und dessen „isolierenden“ Wirkung in der Atmosphäre tendiert das Weltklima zu einer deutlichen Erwärmung, mit bislang nur zu vermutenden dramatischen Auswirkungen. Ein effizienter und Umwelt schonender Umgang mit den noch vorhandenen fossilen Energieträgern sollte daher Kernpunkt zukünftiger Energiepolitik und -technologie sein. Langfristig ist zudem ein Übergang zur vorwiegenden Nutzung kohlendioxidneutraler und erneuerbarer Energiequellen unabdingbar. In Anbetracht dieser Aspekte bietet die Brennstoffzellentechnologie die Möglichkeit sowohl vorhandene, als auch kommende, nachhaltige Energiequellen, mit Wasserstoff als eigentlichen Energieträger, umweltschonend zu nutzen.

Durch das einer Brennstoffzelle (FC) zugrunde liegende Prinzip, den Brennstoff und den zur Oxidation benötigten Sauerstoff durch eine Elektrolytschicht räumlich voneinander zu trennen und elektrokatalytisch umzusetzen, ergeben sich mehrere Vorteile. So werden die an der Reaktion beteiligten Elektronen direkt über einen externen Stromkreis genutzt und dabei, auf Grund der katalytischen Umsetzung, ein hoher elektrischer Wirkungsgrad erzielt. Das Umgehen des sog. Carnot-Kreislaufs, durch den die darauf beruhende thermo-mechanische Energiewand-

lung im Wirkungsgrad limitiert ist, resultiert in einer deutlich höheren Effizienz der Brennstoffzelle. Obwohl reiner Wasserstoff der günstigste Treibstoff für eine Brennstoffzelle ist, können auch kohlenstoffhaltige Energieträger direkt und indirekt über einen Reformerprozeß eingesetzt werden. Bei Niedertemperatur Brennstoffzellen wird durch zumeist thermisch-katalytische Umsetzung Erdgas, Methanol oder Benzin in ein wasserstoffreiches Gas umgewandelt, das schließlich der Brennstoffzelle zugeführt wird. Trotz der weiteren, komplizierten Verfahrensschritte wird in vielen Fällen die nutzbare elektrische Energie effizienter erzeugt als mittels einer Motor-Generator-Kombination.

Das seit den 80er Jahren gewachsene wissenschaftliche und öffentliche Interesse an Brennstoffzellen gründet sich insbesondere auf deren Verwendung als schadstoffarmer Fahrzeugantrieb. Viele Automobilhersteller haben seither begonnen, intensiv an der Entwicklung von Brennstoffzellenfahrzeugen zu arbeiten. Die stetig steigende Zahl an Fahrzeugen in den Industrienationen, vor allem jedoch in den sich entwickelnden Schwellenländern, bietet für die Konzerne auch mit den zukünftigen Brennstoffzellensystemen einen ausreichend großen Absatzmarkt. Zudem ergibt sich für die Firmen aus der Umweltgesetzgebung einiger Staaten die Notwendigkeit emissionsfreie Fahrzeuge anzubieten. Die in Kalifornien seit 1995 gesetzlich festgelegten Auflagen[3], den Verkauf von Fahrzeugen nur Firmen zu gestatten, die strenge Umweltschutzkriterien einhalten, fördert zusätzlich die Entwicklung von Brennstoffzellensystemen. So muss zum Beispiel jede Automobilhersteller den durchschnittlichen Abgasausstoß aller verkauften Fahrzeuge um fast die Hälfte senken und zudem Null-Emissionsfahrzeuge anbieten[4].

Durch den Einsatz von Brennstoffzellen in Automobilen und deren effizientere Umsetzung des Treibstoffs wird der Ausstoß des Treibhausgases CO_2, sowie weiterer, schädlicher Abgase (CO, NO_x, Kohlenwasserstoffe) deutlich verringert, bzw. ganz verhindert. Auch wenn bis zur Etablierung einer ausreichenden Wasserstoffinfrastruktur Brennstoffzellenfahrzeuge zum Teil noch mit kohlenstoffhaltigen Treibstoffen betrieben werden, ergibt sich durch den höheren Wirkungsgrad der Brennstoffzelle eine Reduzierung sowohl des Treibstoffbedarfs, als auch der Kohlendioxid Emission.

Obwohl bereits Prototypen von Brennstoffzellenfahrzeugen von mehreren Firmen erfolgreich präsentiert wurden, ist noch immer viel Entwicklungsarbeit und Grundlagenforschung nötig, um markttaugliche Systeme herzustellen. So sind neben einer verbesserten Ausnutzung des verwendeten, teuren Platinkatalysators, auch eine Erhöhung der Langzeitstabilität aller aktiven Komponenten Aufgaben der aktuellen Forschung. Die Verwendung kohlenwasserstoffhaltiger Brenn-

stoffe, vor allem in stationären Brennstoffzellensystemen, führt zudem zum dringenden Bedarf an Brennstoffzellenkatalysatoren, die eine ausreichend hohe Toleranz gegenüber dem, im erzeugten Wasserstoff vorhandenen CO aufweisen.

In der hier vorliegenden Arbeit sollen Aspekte dieser Problemstellungen „Anodenkatalysatoren und CO“ aufgegriffen und experimentell an Brennstoffzellen verifiziert werden. Insbesondere wird durch unterschiedlich hergestellte Elektrode-Membran-Einheiten der Einfluss der Mikrostruktur der Katalysatorschicht auf die Leistung der Zelle untersucht. Es soll hierzu versucht werden, mittels in-situ Analysemethoden die Leistungsfähigkeit der Elektrode-Membran-Einheiten bereits vor der Inbetriebnahme beurteilen zu können. In Zusammenarbeit mit den Arbeitsgruppen Bönnemann (MPI Mülheim/Ruhr), Hormes (Universität Bonn) und Behm (Universität Ulm) sollen unterschiedliche Katalysatorsysteme auf ihre CO-Toleranz und ihre Langzeitstabilität unter realen Brennstoffzellenbedingungen getestet werden. Es wird dabei überprüft, ob es möglich ist, Modellmessungen wie beispielsweise RDE Experimente mit den Ergebnissen aus der Brennstoffzelle zu korrelieren. Als Grundlage und Referenz für diese Untersuchungen dient der bereits seit einigen Jahren kommerziell erhältliche Platin-Ruthenium Katalysator (20% Pt/Ru 1 : 1 auf Vulcan XC72) der Fa. ETek (DeNora). Die Verwendung dieses Katalysators ermöglicht den direkten Vergleich mit Literaturdaten, die unter anderem die Leistungsfähigkeit des Katalystorsystems im Brennstoffzellenbetrieb beschreiben. Die Eigenschaften der in der Kooperation hergestellten Katalysatoren werden mit dem kommerziellen System verglichen und aus den gefundenen Resultaten Strategien für die Optimierung der Anodenkatalysatoren erarbeitet. Die Stabilität der verbesserten Katalysatoren soll schließlich im Langzeitbetrieb mit unterschiedlichen Anodengasen überprüft werden.

2 Grundlagen

2.1 Prinzip der Brennstoffzelle

Betrachtet man konventionelle Formen der Stromerzeugung, so basieren diese auf der mehrstufigen Umwandlung von chemischer über mechanische in elektrische Energie. Nach Verbrennung eines Energieträgers wird durch die entstehende Wärme unmittelbar oder über die Erzeugung von Dampf ein Generator angetrieben, der schließlich den gewünschten Strom produziert. Die Energiewandlung in einer Brennstoffzelle zeichnet sich durch die direkte Überführung der chemischen Energie eines Brennstoffs in nutzbaren elektrischen Strom aus. Grundsätzlich werden bei der Umsetzung des Brennstoffs die Teilprozesse der Redoxreaktion (= Verbrennung) räumlich voneinander separiert, und laufen an zwei Einzelelektroden ab. Die beiden Elektrodenschichten sind zentral über einen gasdichten und ausschließlich ionisch leitenden Elektrolyten miteinander verbunden. Auf beiden Seiten der Brennstoffzelle werden die Reaktionsgase den Elektroden zugeführt, sowie die bei der Rektion entstehenden Reaktionsprodukte und Elektronen abgeleitet.

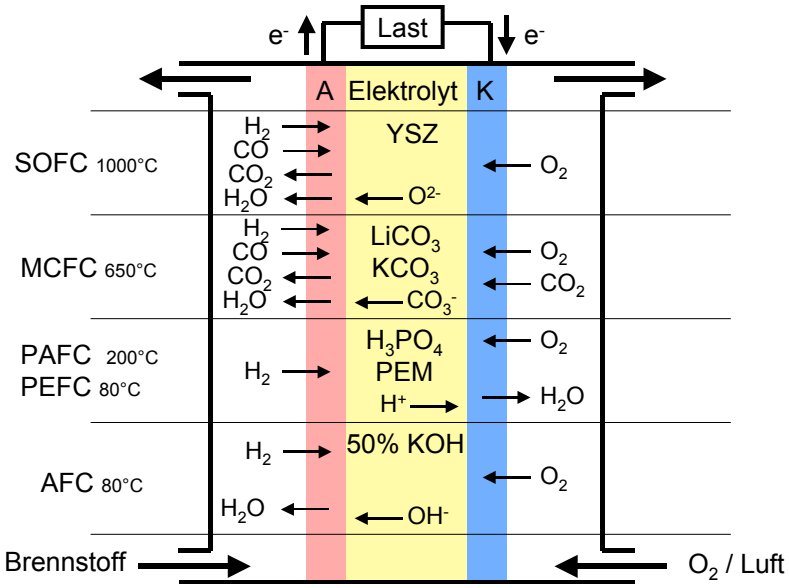

Abbildung 1: Brennstoffzellensysteme in verschiedenen Temperaturbereichen

Abhängig von der Betriebstemperatur wird anhand des Elektrolytmaterials zwischen verschiedenen Brennstoffzellentypen differenziert (Abbildung 1). Brennstoffzellen im hohen Temperaturbereich (>700°C) basieren auf O^{2-}–Ionen leitenden, keramischen Materialien (SOFC) auf Basis von Yttrium stabilisiertem Zirkonoxid (YSZ). Im Bereich um 600°C kommen ge-

schmolzene Karbonatsalze als Ionenleiter zum Einsatz (MCFC), durch die der Transport von CO_3^{2-} Ionen möglich ist. Zu den Brennstoffzellen im Mittel- und Niedertemperaturbereich (<200°C) zählen die Protonen leitenden phosphorsauren Brennstoffzellen (PAFC) und die Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzellen (PEFC), sowie die auf OH^--Ionen basierenden alkalischen Brennstoffzellen (AFC). Während bei Schmelzkarbonat-, phosphorsauren und alkalischen Brennstoffzellen ein flüssiger Elektrolyt in einer porösen, anorganischen Matrix immobilisiert ist, liegt bei der PEFC der Protonen leitende Elektrolyt als feste Polymermembran (PEM) vor. Die besonderen Eigenschaften der Elektrolytmembranen, ihre hohe Protonenleitfähigkeit und die, trotz einer geringen Dicke, hohe chemische und mechanische Stabilität ermöglichen es, relativ einfach aufgebaute Systeme mit hohen Leistungsdichten zu realisieren.

2.2 Aufbau eines Brennstoffzellenstapels

Allen oben beschriebenen Brennstoffzellen gemein ist der prinzipiell identische Aufbau der elektrochemischen Zelle, wie er in Abbildung 2 schematisch dargestellt ist. Um die in der Brennstoffzelle erzeugte Energie technisch zu nutzen wird eine Vielzahl von Einzelzellen zu einem Brennstoffzellenstapel (Stack) verbunden. Die elektrisch in Serie geschalteten Zellen sind jeweils über sog. Bipolarplatten miteinander verbunden.

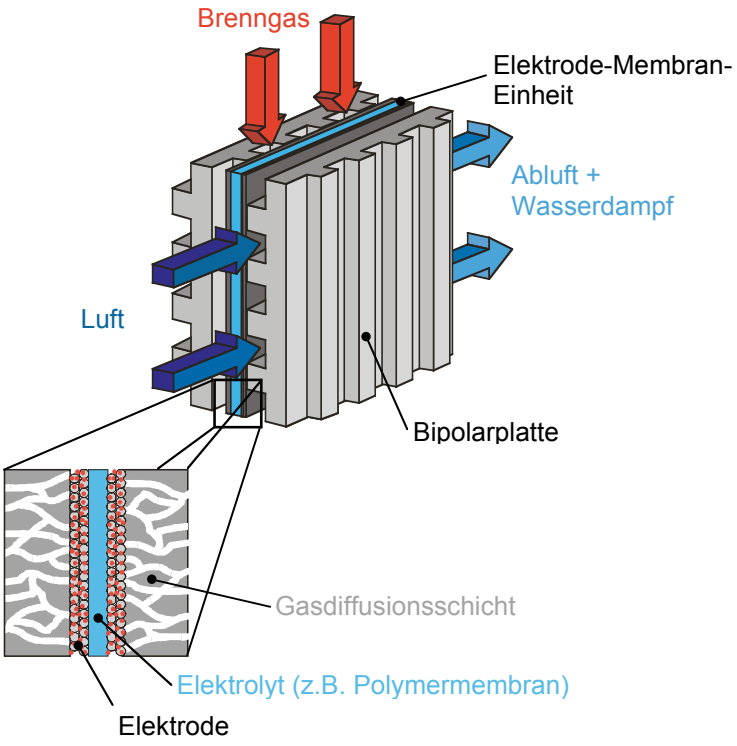

Abbildung 2:
Aufbau einer Einzelzelle im Brennstoffzellenstack. Der vergrößerte Ausschnitt zeigt die Elektroden-Membran-Einheit zwischen den sie kontaktierenden, porösen Gasdiffusionsstrukturen.

Diese Bipolarplatten sind mit Kanälen oder anderen Strömungsstrukturen versehenen, über die eine flächige Verteilung der Reaktionsgase über die aktiven Bereiche der EME erfolgt. Die auf dem zentralen Elektrolyten aufgebrachten Elektrodenschichten stehen jeweils im elektrischen Kontakt zu porösen Gasverteilungsschichten (GDL), über die eine homogene Verteilung der Reaktionsgase über die gesamte Elektrodenfläche erfolgt (vgl. Vergrößerung in Abbildung 2). Durch die elektrisch leitfähigen GDL werden zudem die bei der Reaktion entstehenden Elektronen von den Elektroden in Richtung zu den Bipolarplatten hin abgeleitet.

2.3 Thermodynamik der Brennstoffzellenreaktionen

Der grundsätzliche Vorteil gegenüber thermomechanischen Verfahren der Stromerzeugung beruht bei Brennstoffzellensystemen auf dem höheren elektrischen Wirkungsgrad. Bei der Carnot´schen Energiewandlung, (z.B. in Verbrennungsmotoren) ist der theoretische Wirkungsgrad η_{Carnot} in Abhängigkeit von Brennraum- und Abgastemperatur (T_w bzw. T_k) durch (Gl. 1) gegeben:

(Gl. 1) $$\eta_{Carnot} = 1 - \frac{T_k}{T_w}$$

Daraus ist ersichtlich, dass der Carnotwirkungsgrad sich nur dann 100% annähern würde, wenn die untere Temperatur des Prozesses T_k nahe dem absoluten Nullpunkt läge, bzw. T_w einen extrem hohen Wert annehmen würde. Für einen Verbrennungsmotor (Ottomotor, T_w = 3200K, T_k = 1400K) ergibt sich eine theoretische Effizienz von 56%, die jedoch im technisch realisierbaren System durch weitere Verluste auf ca. 25% verringert wird.

Im Fall der Brennstoffzelle basiert der erreichbare Wirkungsgrad auf den thermodynamischen Gesetzen reversibel ablaufender Reaktionen. Bei der elektrochemischen Umwandlung der im Brenngas gespeicherten Reaktionsenthalpie ΔH (auch als oberer Heizwert bezeichnet) kann, entsprechend der Gibbs-Funktion (Gl. 2), maximal die freie Enthalpie ΔG in elektrische Energie umgewandelt werden.

(Gl. 2) $$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

(Gl. 3) $$\eta_{FC} = \frac{\Delta G}{\Delta H} = 1 - \frac{T\Delta S}{\Delta H}$$

Daraus kann der theoretische Wirkungsgrad der Brennstoffzellenreaktion η_{FC} abgeleitet werden (Gl. 3). Es zeigt sich darin, dass η_{FC} sowohl bei Reaktionen mit Entropieabnahme ($\Delta S<0$), als auch bei steigender Reaktionstemperatur T geringer wird. Während sich eine Temperaturerhöhung nur gering auf den theoretischen Wirkungsgrad η_{FC} auswirkt, wird dieser durch eine Entropieabnahme (weniger gasförmige Produktmoleküle als Eduktmoleküle) deutlich stärker beeinflusst (Tabelle 1).

Tabelle 1: Thermodynamische Daten verschiedener Brennstoffzellenreaktionen.[5]

Reaktion	Temperatur	ΔH [kJ/mol]	ΔS [J/Kmol]	ΔG [kJ/mol]	η_{FC}	U [V]
$H_2 + {}^1/_2\ O_2 \rightarrow H_2O_{flüssig}$	25°C	-285,8	-163,3	-237,4	0,83	1,23
	100°C	-287,7	-156,2	-229,7	0,80	1,19
$H_2 + {}^1/_2\ O_2 \rightarrow H_2O_{gas}$	25°C	-241,8	-44,42	-228,6	0,95	1,18
$C_{fest} + {}^1/_2\ O_2 \rightarrow CO_{gas}$	25°C	-110,5	89,4	-137,2	1,24	0,70

Im Extremfall könnte demnach die theoretische Effizienz einer Brennstoffzelle mit Entropiezunahme (mehr gasförmige Produktmoleküle als Eduktmoleküle) die beispielsweise mit festem Kohlenstoff betrieben würde, einen Wert von >100% erreichen. Aus den thermodynamischen Zusammenhängen von freier Enthalpie (Gl. 4) und elektromotorischer Kraft der Brennstoffzellenreaktion (Gl. 5) lässt sich die theoretische Zellspannung U_0 der jeweiligen elektrochemischen Vollzelle berechnen (Gl. 6). Für die Wasserstoff-Sauerstoff Reaktion beträgt U_0 abhängig von der Temperatur 1,23 bis 1,18 V (Tabelle 1; im Temperaturbereich 25-100°C).

(Gl. 4) $$\Delta G_0 = -RT \ln K$$

(Gl. 5) $$U_0 = \left(\frac{RT}{nF}\right) \ln K$$

(Gl. 6) $$U_0 = \frac{\Delta G_0}{-nF}$$

Dies stellt die theoretisch maximal erreichbare Spannung dar, die eine H_2/O_2-Brennstoffzelle im stromlosen Zustand erreichen könnte. Im realen System jedoch weichen die gemessenen Ruhe- und Klemmspannungen, auf Grund innerer Verluste, davon deutlich ab.

2.3.1 Kinetische Einflüsse auf die Brennstoffzellenreaktion

Bereits im stromlosen Zustand wird die theoretische (thermodynamische) Zellspannung U_{0Zelle} auf Grund der Ruhepolarisation η_0 (speziell der Sauerstoffelektrode) nicht erreicht. Die offene Zellspannung (OCV) einer H_2/O_2 PEFC liegt daher meist im Bereich um 1,0 V. Anhand der Einzelreaktionen der Wasserstoffoxidation sowie der Sauerstoffreduktion an Metalloberflächen kann die Veränderung der Elektrodenpotentiale näher erläutert werden. So verläuft die Wasserstoffoxidation (Gl. 7) an Platin zunächst über die Adsorption des H_2 Moleküls an zwei benachbarten Metallatomen M*. Nach Dissoziation des H_2 Moleküls, der sog. *Tafel*-Reaktion (Gl. 8), resultieren zwei getrennte, adsorbierte Wasserstoffatome MH.

(Gl. 7) $$H_2 + 2\,H_2O \rightleftharpoons 2\,H_3O^+ + 2\,e^-$$

(Gl. 8)[1] $$2\,M^* + H_2 \rightleftharpoons M_2H_2 \rightleftharpoons 2\,MH$$

Der folgende Schritt, die sog. *Volmer*-Reaktion (Gl. 9), beinhaltet den Ladungsübertritt (Charge-Transfer) eines Elektrons in das Metall und die gleichzeitige Protonierung eines Wassermoleküls. Die Oxidation eines Wasserstoffmoleküls verläuft demnach über zwei identische Reaktionsschritte, weshalb die Reaktion als ein 2-Elektronenprozess betrachtet werden kann.

(Gl. 9) $$MH + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + e^- + M^* \quad |\bullet 2$$

Verläuft hingegen die Oxidation auf der Stufe des adsorbierten, undissoziierten H_2 Moleküls, so bildet sich zunächst intermediär ein Addukt aus adsorbiertem, atomarem Wasserstoff und dem beim Charge-Transfer gebildeten Hydroxoniumion (Gl. 10). Das verbliebene, an der Oberfläche gebundene H-Atom wird wiederum wie bereits in (Gl. 9) beschrieben oxidativ desorbiert (Gl. 9′).

(Gl. 10) $$M_2H_2 + H_2O \rightleftharpoons [MH + H_3O]^+ + e^- + M^* \rightleftharpoons MH + H_3O^+ + e^- + M^*$$

(Gl. 9′) $$M^* + MH + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + e^- + 2\,M^*$$

[1] M* bezeichnet freie Adsorptionsplätze der Metalloberfläche

Bezogen auf ein Wasserstoffmolekül treten somit zwei unterschiedliche 1-Elektronenprozesse auf. Dieser Reaktionspfad wird als *Heyrowski*-Reaktion bezeichnet.

Die beschriebenen Mechanismen laufen insbesondere an Platin mit nur geringer Aktivierung ab, weshalb die Wasserstoffoxidation an Platin eine sehr hohe Austauschstromdichte erreicht.[5] Die an der Kathode der Brennstoffzelle ablaufende Reduktion des Sauerstoffs (Gl. 11; in saurem Medium) besitzt hingegen einen komplizierteren Mechanismus. Die Reaktion verläuft, abhängig vom Elektrodenpotential, sowohl über den direkten 4 Elektronenprozess, als auch über mehrere einzelne Elektronentransfer- und Protonierungsschritte (Gl. 12, (Gl. 15). Hierbei weist der mehrstufige Prozess eine geringere Austauschstromdichte als die direkte Reaktion auf, welche hingegen noch immer deutlich unter derjenigen der Wasserstoffoxidation liegt.

(Gl. 11) $$O_2 + 4\,H^+ + 4\,e^- \rightleftharpoons 2\,H_2O$$

(Gl. 12) $$M^* + O_2 + H^+ + e^- \rightleftharpoons MHO_2$$

(Gl. 13) $$MHO_2 + H^+ + e^- \rightleftharpoons MH_2O_2$$

(Gl. 14) $$M^* + MH_2O_2 \rightleftharpoons 2\,MOH$$

(Gl. 15) $$2\,MHO + 2\,H^+ + 2\,e^- \rightleftharpoons 2\,M + 2\,H_2O$$

Insbesondere führt der kinetisch gehinderte Ladungsübertritt zwischen adsorbiertem Sauerstoff und metallischen Katalysator zu einem geringeren realen Kathodenpotential, bezogen auf das theoretische Gleichgewichtspotential φ_{0K}. Die durch den Stromfluss induzierte Veränderung des Elektrodenpotentials führt zu einer Verschiebung der Aktivierungsenergie für den Ladungsdurchtritt aus dem Metall. Dadurch ergibt sich eine vom stromlosen Gleichgewichtszustand abweichende Kinetik für die Durchtrittsreaktion der Elektronen. Deren Einfluss der auf die Durchtrittsstromdichte j_{DK} kann in Abhängigkeit von Austauschstromdichte j_0, dem Durchtrittsfaktor α und Durchtrittspolarisation η_D der Kathodenreaktion beschrieben werden (Gl. 16).

(Gl. 16) $$j_{DK}(\eta) = -j_0\, exp\left[-\frac{(1-\alpha)nF}{RT}\eta_D\right]$$

Dieser Zusammenhang führt zu einer exponentiellen Abnahme des Kathodenpotentials der Brennstoffzelle im Bereich geringer Ströme (Abbildung 3). Die erst bei Stromdichten über 100 mA/cm^2 stagnierenden Verluste durch die Durchtrittspolarisation η_{DK} tragen daher zu einem großen Teil zur Abnahme der Zellspannung U_Z unter steigender Stromlast bei.

Die Anode hingegen wird deutlich weniger durch das Ansteigen der Stromdichte beeinflusst und behält im Betrieb mit reinem Wasserstoff über weite Bereiche der U/I-Kennlinie ein Elektrodenpotential φ_A nahe 0V (vs. RHE = φ_{A0}). Der Grund hierfür ist die im Vergleich zur Sauerstoffreduktionsreaktion deutlich geringere Durchtrittspolarisation η_{DA}.

(Gl. 17)
$$j_{DA} = j_0 \exp\left[\frac{\alpha n F}{RT}\eta_D\right]$$

Die Überlagerung beider Teilstromdichten führt zum Zusammenhang zwischen Gesamtstromdichte der Strom durchflossenen Zelle und der Durchtrittspolarisation, die sog. Butler-Vollmer-Gleichung (Gl. 18)[5]

(Gl. 18)
$$j_D = j_0\left\{exp\left[\frac{\alpha n F}{RT}\eta_D\right] - exp\left[-\frac{(1-\alpha)nF}{RT}\eta_D\right]\right\}$$

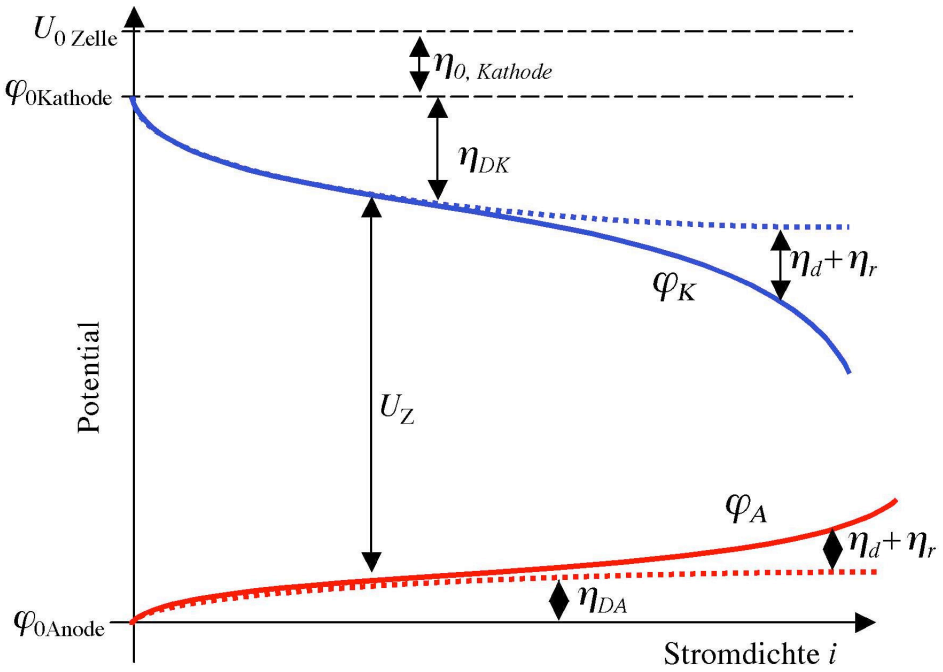

Abbildung 3: Schematischer Verlauf der Anoden- und Kathodenpolarisationskurven in Abhängigkeit von Durchtritts-, Diffusions- und Reakaktionspolarisation der beiden Elektroden.

Bedingt durch innere Widerstände (z.B. Elektrolyt- und Kontaktwiderstände), sowie durch Polarisationsverluste nimmt U_Z bei weiter steigendem Stromfluss durch die Zelle stetig ab. Bedingt durch rein Ohmsche Widerstände im Bereich mittlerer Stromdichten wird eine weit gehend lineare Abnahme der Elektrodenpotentiale verursacht. Bei sehr hohen Strömen hingegen werden beide Elektrodenpotentiale überproportional stark abgesenkt. Da hohe Stromdichten i mit großen Stoffumsätzen in den Katalysatorschichten gleichzusetzen sind, tragen bei ansteigendem Strom mehr und mehr konzentrationsbedingte Verluste zum Verlauf beider Polarisationskurven bei. Durch den Stoffstrom der Reaktanden zu den aktiven Zentren der Elektroden, der durch die Morphologie und Zusammensetzung der Elektroden beeinflusst wird, ergeben sich zunehmende Diffusionsverluste. Diese äußern sich durch die bei sehr hohen Strömen verstärkende Diffusionspolarisation η_d. Zusätzlich führen lokale Konzentrationsänderungen, im Sinne einer Verarmung der Edukte bzw. ungenügender Abtransport der Produkte, zur Reaktionspolarisation η_r der Elektroden und somit zu einer weiter abnehmenden Zellspannung U_Z. Die resultierende Konzentrationspolarisation (η_d+η_r) nimmt überproportional mit der Stromdichte i zu und limitiert dadurch den maximalen Strom, den die Brennstoffzelle liefern kann.

Betrachtet man nun die Zellspannung U_Z einer Brennstoffzelle, die sich zwischen den beiden Elektrodenpotentialen φ_K und φ_A ausbildet, und deren Verlauf über die zunehmende Stromdichte i, so ergibt sich das folgende, typische Bild einer Strom-Spannungskurve (Abbildung 4).

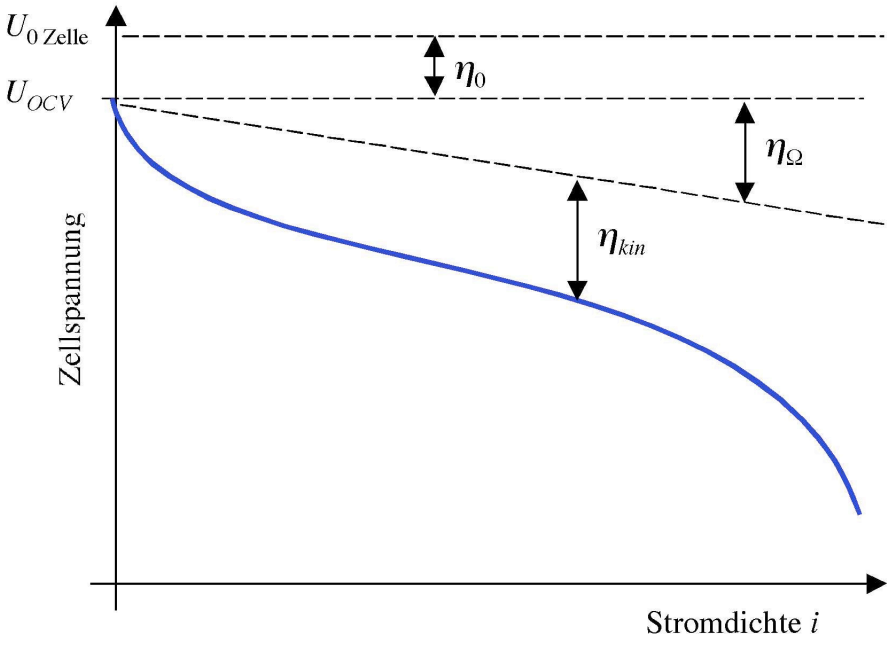

Abbildung 4: Einfluss der kinetischen Polarisationsverluste und der inneren Widerstände auf den Verlauf der U/I-Kennlinie.

Neben den bereits besprochenen kinetischen Verlusten, wird die Klemmspannung einer Brennstoffzelle mit ansteigendem Strom zusätzlich durch die Ohmsche Widerstände η_Ω (Elektrolytwiderstand, Übergangswiderstände etc.) verringert. Diese stehen jedoch im Gegensatz zu den kinetischen Polarisationsverlusten (Abbildung 3; $\eta_{kin}=\eta_D+\eta_d+\eta_r$), in linearer Abhängigkeit zur Stromdichte *i*. Die bei steigender Stromdichte abnehmende Zellspannung U_Z wirkt sich auch auf die Effizienz der Brennstoffzelle aus. Der in Gleichung (Gl. 3) hergeleitete theoretische Wirkungsgrad der Zelle η_{FC} wird für $i \neq 0$ durch den Lastwirkungsgrad η_L (Gl. 19) verringert. Dieser entspricht dem Verhältnis aus der Zellspannung U_z und der thermodynamischen Zellspannung U_{0Zelle}

(Gl. 19)
$$\eta_L = \frac{U_Z}{U_{0Zelle}}$$

Zudem ist eine reale, technische Brennstoffzelle nicht in der Lage die Reaktionsgase vollständig umzusetzen, weshalb die Zelle stets mit einem Überschuss an Brenngas und Luft versorgt wird. Somit wird der effektiv erreichbare Wirkungsgrad der Zelle η_{eff} letztlich auch durch die Stöchiometrie der Gase und damit dem Umsatzwirkungsgrad η_U bestimmt (Gl. 20).

(Gl. 20)
$$\eta_{eff} = \eta_{FC} \cdot \eta_L \cdot \eta_U$$

Um den besonderen Vorteil der Brennstoffzelle, die effiziente Energiewandlung, ausnutzen zu können, sollten sowohl die Zellspannung, als auch die Gasumsätze im Betrieb nicht zu gering werden. Daher wird für die meisten Anwendungen die Einzelzellspannung U_Z auf ca. 700 mV ausgelegt. Durch Optimierung des gesamten Brennstoffzellensystems können zudem Gasumsätze im Bereich von >90% für Wasserstoff bzw. >50% Luftsauerstoff erreicht werden. Um die Leistungsfähigkeit verschiedener Zellen zu vergleichen, können entsprechend die Stromdichte i_{700}, bei der die Spannung U_Z = 700 mV erreicht wird, sowie die dafür notwendigen Gasstöchiometrien als aussagekräftige Kenngrößen herangezogen werden.

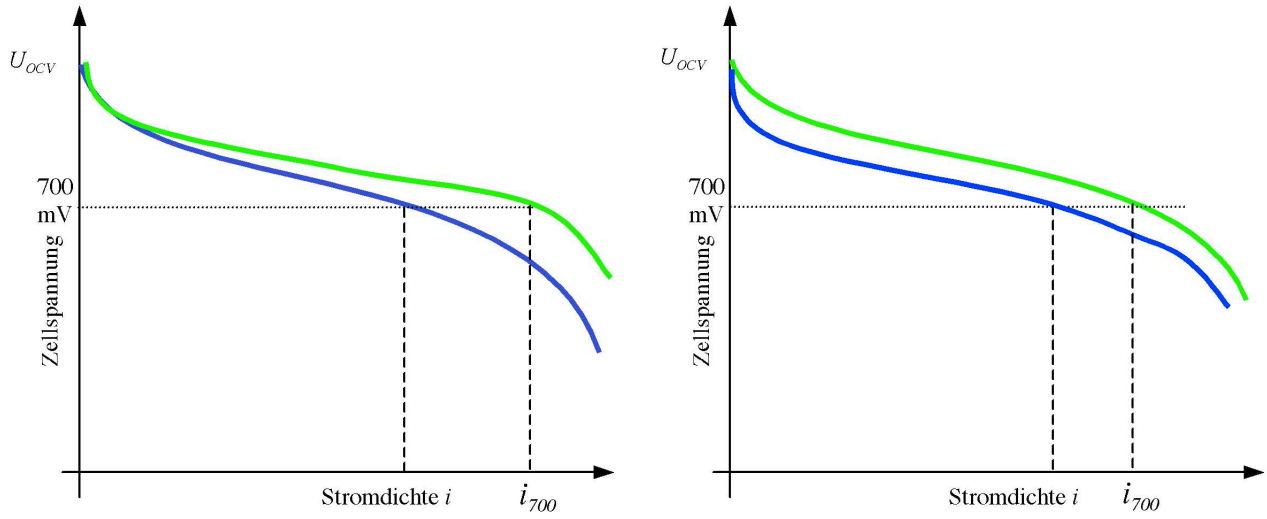

Abbildung 5: Folge einer Veränderung der internen Widerstände (links) bzw. der Reaktionskinetik (rechts) auf U/I-Kennlinie einer Brennstoffzelle. Die grüne Kurve repräsentiert jeweils einen verbesserten Zustand.

Es gelingt jedoch nur durch die Optimierung und Abstimmung des Gesamtsystems, die Leistung einer Brennstoffzelle wirkungsvoll zu steigern. So wird durch eine Verringerung der zellinternen Übergangswiderstände bzw. des ionischen Widerstand in der EME die Neigung der U/I-Kennlinie verringert, wodurch folglich i_{700} zunimmt (Abbildung 5, links). Wird hingegen eine höhere Aktivität der Katalysatoren bzw. der Elektrodenschichten erreicht, so führt dies zu einer verbesserten Kinetik der elektrochemischen Reaktion. Dieser Effekt spiegelt sich in der U/I-Kennlinie der Zelle durch eine annähernd parallel zu höheren Spannungen verschobenen Kurvenverlauf wieder. Dadurch wird ebenfalls eine Zellspannung von 700 mV bei einer größeren Stromdichte, gleich bedeutend einer höhere Zellleistung, erreicht (Abbildung 5, rechts). Neben einer höheren katalytischen Aktivität der Elektroden führt auch eine Erhöhung der Gasdrücke zu einer Verbesserung Kinetik der elektrochemischen Reaktionen. Einerseits wird durch die Erhöhung der Partialdrücke der Reaktionsgase das Zellpotential erhöht, andererseits wird auch der Massentransport zu den aktiven Zentren gesteigert, wodurch letztlich eine verbesserte Charakteristik der Zelle resultiert.

2.4 Eigenschaften von Nafion als Polymerelektrolyt

Die in modernen Brennstoffzellen erreichten Leistungsdichten im Bereich von 1 W/cm^2 sind nicht zuletzt auf die besonderen Eigenschaften des Polymerelektrolyten zurückzuführen. Seit den ersten Polymermembranbrennstoffzellen von W. T. Grubbs[6], die auf sulfonierten Arylpolyme-

ren basierten, hat die Einführung von perfluorierten Polymeren einen entscheidenden Fortschritt für die PEFC Technologie erbracht. Die hohe chemische Beständigkeit und Leitfähigkeit Kationen austauschender Fluorpolymere wie Nafion haben eine Erhöhung der Betriebstemperatur auf nahe 100°C, sowie eine deutlich gesteigerte Langzeitstabilität der PEFC ermöglicht.[7]

Während das grundlegende Polymerrückgrat von Nafion, Polytetrafluorethylen (Teflon), ausgesprochen hydrophobe Eigenschaften besitzt, erhält Nafion, über die an Polyetherseitenketten endständigen Sulfonsäuregruppen (Abbildung 6, rot), ein

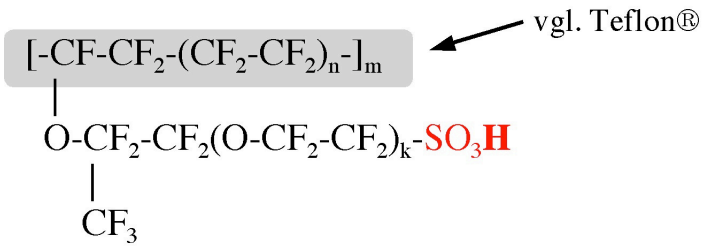

Abbildung 6: Polymerstruktur von Nafion. Kettenlänge 100 < m < 1000, Wiederholeinheiten n,k ≈ 6

ausgeprägtes Quellvermögen in Wasser. Bei Kontakt zu flüssigem Wasser kann Nafion, bezogen auf die Anzahl an Säuregruppen, bis zu 20 Äquivalente Wasser aufnehmen.[8,9] Durch den konträren Charakter von hydrophoben Polymerrückgrat und hydrophilen Seitenketten bildet das Polymer bevorzugt eine durch Phasenseparation induzierte Nanostruktur aus. Die in Form von polaren Clustern aggregierten Sulfonsäuregruppen sind in der Matrix des perfluorierten Basispolymers eingebettet (Abbildung 7). Diese Clusterstruktur ist thermodynamisch begünstigt und fördert durch ihre stabilisierende Wirkung die mechanische Festigkeit des Materials, vor allem gegen Solvatation in heißen, alkoholischen Lösungen. Dies ist in sofern bedeutend, da das Polymer in niederen Alkoholen löslich ist und Membranen, die aus Lösung entstanden sind, ohne eine anschießende Temperaturbehandlung darin resolvatisierbar bleiben. Durch Überschreiten des Glaspunktes von Nafion beim Tempern über 135°C bildet sich jedoch die beschriebene Clusterstruktur vollständig aus und stabilisiert so die Membran endgültig. Neben verbesserten mechanischen Eigenschaften hat die Nanostruktur von Nafion entscheidenden Einfluss auf die hohe Protonenleitfähigkeit des Materials. Das von der Membran aufgenommene Wasser ist innerhalb der Nanocluster und deren Verbindungskanäle lokalisiert und durchdringt so das Material vollständig. Daher propagiert

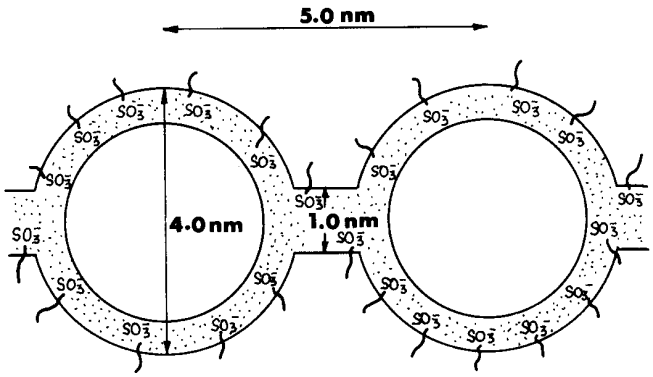

Abbildung 7: Clusterstruktur von Nafion mit solvatisierten Sulfonsäuregruppen

vornehmlich das, die Sulfonsäuregruppen solvatisierende, Wasser den Transport der Protonen durch den Polymerelektrolyten.[10] Dies zeigt sich unter anderem in der Abhängigkeit der Leitfähigkeit von Temperatur und angebotener Feuchtigkeit (Abbildung 8). So nimmt mit steigender relativer Feuchtigkeit der Umgebung die ionische Leitfähigkeit von Nafion stark zu. Zudem hat die Temperatur unmittelbaren Einfluss auf den Wassergehalt und damit die Leitfähigkeit der Membran. Während bei einer Temperatur von 55°C die Protonenleitfähigkeit bereits oberhalb 50% relativer Feuchte stark ansteigt, ist an der Isotherme nahe 80°C der Einfluss der bei höheren Temperaturen zunehmenden Wasserabdampfung aus der Membran zu beobachten. Daraus resultiert letztlich die Notwendigkeit, einer Brennstoffzelle beim Betrieb über 70°C stark befeuchtete Gase zuzuführen, um einen möglichst geringen Membranwiderstand zu erhalten.

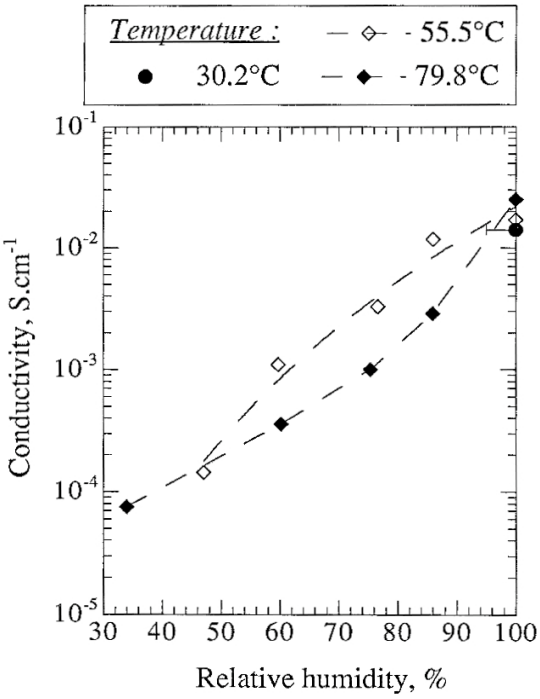

Abbildung 8:
Leitfähigkeitsisothermen von Nafion 117 in Abhängigkeit von der relativen Feuchte bei verschiedenen Temperaturen.[11]

Die Größe der mit Wasser gefüllten Kavitäten korreliert erwartungsgemäß ebenfalls mit dem Quellgrad der Membran. Mit zunehmendem Verlust an Wasser verkleinern sich die Sulfonsäurecluster, wodurch die Membran auch makroskopisch sichtbar schrumpft. Der Wassergehalt der Membran hat somit direkten Einfluss, sowohl auf deren Leitfähigkeit, als auch auf deren Längenausdehnung. Je nach Dicke der Membran und dem Sulfonsäureanteil im Polymer sind Dimensionsänderungen im Bereich von 10-15% zu beobachten. Da im realen Betrieb einer Brennstoffzelle zum Teil große Schwankungen im Wassergehalt der EME auftreten, befindet

sich die zentrale Membran im Wechsel zwischen Quellen und Schrumpfen. Die daraus resultierenden Bewegungen der Elektrolytmembran führt zum Teil zu enormen mechanischen Beanspruchungen der EME im Betrieb. Um daraus resultierende Beschädigungen der Membran bzw. der Elektrodenschichten zu vermeiden, sind eine genaue Kontrolle der Brenngasdrücke, der Befeuchtungsparameter, sowie der Zelltemperatur nötig. Wie beschrieben, ist für das Leistungspotential einer PEFC die zentrale Membran mit hoher Ionenleitfähigkeit, hoher chemischer/elektrochemischer Stabilität und guten mechanischen Eigenschaften von großer Bedeutung. Die hohen Leistungsdichten, die von einer modernen PEFC erzielt werden, basieren jedoch auch auf der gesteigerten Aktivität der Elektroden und deren funktionales Zusammenspiel mit dem Polymerelektrolyten. Im Folgenden wird daher näher auf die Anforderungen und die Eigenschaften der Elektrodenschichten eingegangen.

3 Elektrodenmikrostruktur

Um selbst bei hohen elektrischen Strömen hohe Arbeitsspannungen zu erhalten, müssen die Strukturen des Gesamtsystems vom Design des Brennstoffzellenstapels (Stack) bis hin zur Mikrostruktur der Elektroden optimiert und aufeinander abgestimmt werden. Für den Aufbau eines Stacks werden zwischen den Zellen so genannte Bipolarplatten angeordnet, die die Einzelzellen elektrisch leitend miteinander verbinden, deren alternierenden Gasräume jedoch gleichzeitig wirksam voneinander separieren müssen.[12] Zudem müssen die aktiven Flächen aller Zellen im Stack ausreichend und gleichmäßig mit Reaktionsgasen versorgt werden. Die Gasströmung, die durch die in den Bipolarplatten eingearbeiteten Kanalstrukturen erzeugt wird, sollte speziell auf die strömungsmechanischen Eigenschaften der Gasdiffusionslage (GDL) abgestimmt sein. Denn nur so ist die Feinverteilung der Gase auf den Elektrodenflächen effizient und mit einem geringen Druckabfall möglich. Gleichzeitig müssen die Bipolarplatten eine verlustarme Übertragung des elektrischen Stroms zwischen den Einzelzellen gewährleisten. Die unvermeidbaren elektrischen Übergangswiderstände zwischen den einzelnen Schichten müssen durch die Verwendung geeigneter Materialien bzw. deren Vorbehandlung minimiert werden. Zudem wird über die Anpassung der Gasdiffusionslage an das Design der Bipolarplatten der empfindliche Wasserhaushalt der Brennstoffzelle optimiert, um ein Austrocknen bzw. „Fluten“ der Elektroden zu verhindern.

3.1 Strukturelle Anforderungen an die Elektrode-Membran-Einheit

Für das Kernstück der Brennstoffzelle, die Elektrode-Membran-Einheit (EME) gelten in Bezug auf den Transport der Gase, der Elektronen und des in der Zelle befindlichen Wassers ganz ähnliche Anforderungen. An Hand von Abbildung 9 wird der Einfluss von Mikrostruktur und Morphologie der EME auf die Medienströme deutlich. So durchdringen sowohl der Wasserstoff-, als auch der Feuchtigkeitsstrom die Anode in Richtung zur Membran. Dem entgegengesetzt werden die Elektronen zur Elektrodenoberfläche hin transportiert. An der Kathode hingegen sind sowohl der Wassertransport (aus der Membran plus Produktwasser aus der Elektrode), als auch der Elektronentransport dem Sauerstoffgasstrom entgegengesetzt. Neben den unterschiedlichen Richtungen der Stoff- und Elektronenströme, beeinflussen sich diese gegenseitig durch deren Anforderungen an die Morphologie und Beschaffenheit der Elektrode-Membran-

Einheit. Durch Abstimmung des Nafiongehalts und der Porosität der Elektrode, sowie des Anteils an elektrisch leitenden, bzw. katalytisch aktiven Partikeln kann die Leistungsfähigkeit der Elektrode-Membran-Einheit gezielt beeinflusst und optimiert werden.

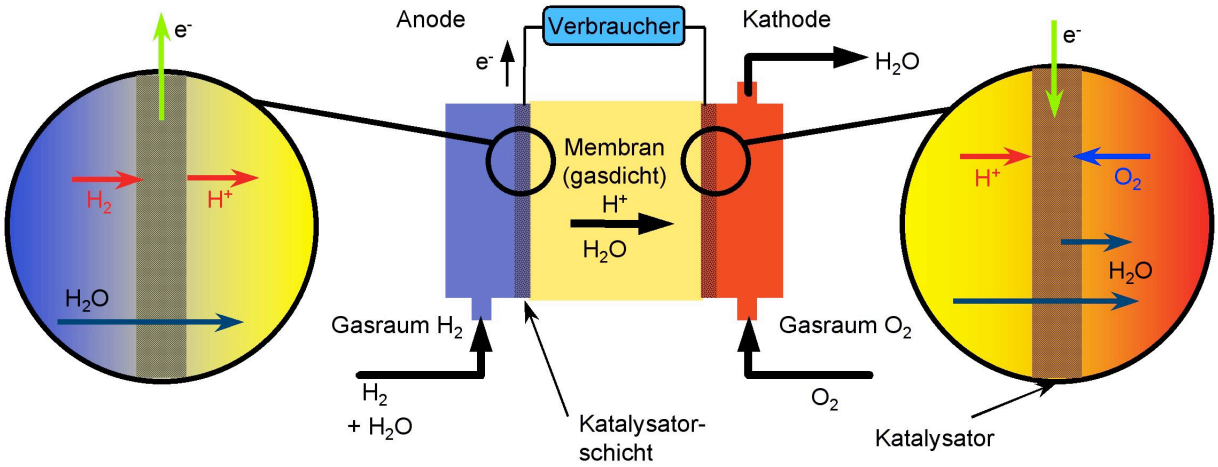

Abbildung 9: Schematischer Aufbau eine Elektrode-Membran-Einheit und die darin auftretenden Stoff- und Elektronenströme.

Die Leistung einer Brennstoffzelle hängt unter anderem von der Menge des an der Reaktion beteiligten Katalysators ab. Um die Leistung der Elektrode-Membran-Einheit trotz der, aus Gründen der Wirtschaftlichkeit immer weiter reduzierten Edelmetallmenge, noch zu steigern, muss der Nutzungsgrad des darin eingesetzte Katalysator erhöht werden, d.h. er sollte annähernd vollständig für die elektrochemische Reaktion zur Verfügung stehen. Damit eine hohe Katalysatorausnutzung ermöglicht werden kann, sollten die von außen zugeführten Gase die gesamte Elektrodenschicht möglichst ungehindert durchdringen können, um alle Katalysatorpartikel gut zu erreichen. Dieser Anforderung entspräche eine Elektrode mit hoher Porosität, in der die Katalysatorteilchen praktisch durchweg direkten Kontakt zur Gasphase besitzen. Zusätzlich sollten die bei der Reaktion entstehenden Elektronen möglichst verlustarm nach außen, zu der ableitenden Gasdiffusionsschicht gelangen können. Die durchgängige elektrische Kontaktierung der Elektrodenschicht ist aber nur über einen möglichst innigen Kontakt des leitfähigen Katalysatorträgermaterials möglich, dem jedoch die notwendige offenporige Struktur der Elektrode entgegensteht.

Grundvoraussetzung für die elektrokatalytische Reaktion ist neben dem Kontakt des Katalysators zur Gasphase und dessen elektrischen Kontaktierung, auch dessen Anbindung an den Elektrolyten. Es sind nur die Katalysatorpartikel aktiv, an denen sich die sog.

3–Phasengrenzfläche zwischen Gasphase, Katalysator, Elektrolyt (Abbildung 10, Vergrößerung) ausbildet. Die ionische Kontaktierung der aktiven Zentren geschieht über das, in die Elektrodenschicht eingebrachte Nafion. Enthält die Elektrode einen zu geringen Anteil davon, sind nur wenige Katalysatorpartikel an der Reaktion beteiligt, bzw. der Gesamtwiderstand der Elektrode nimmt zu, da die bei der Reaktion entstehenden Protonen lange Wege bis zum Übertritt in die Membran zurücklegen.

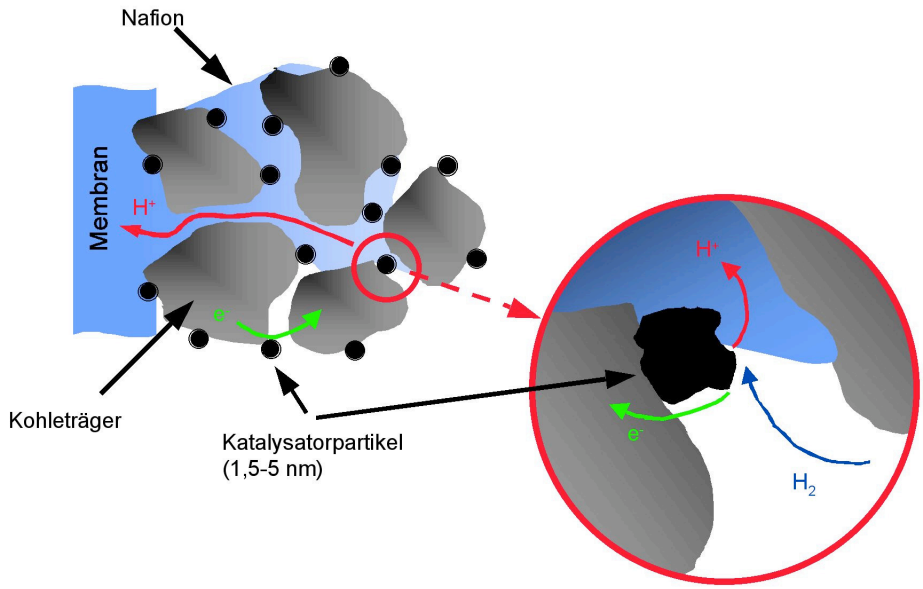

Abbildung 10: Ionen- und Elektronentransport, sowie die 3-Phasengrenze in der Elektrode

Da das in der Elektrode enthaltene Nafion auch als Binder zwischen den Katalysatorträgerteilchen fungiert, leidet die mechanische Festigkeit der EME, vor allem die Haftung der Elektroden an der Membran unter einer geringen Nafionkonzentration. Eine Erhöhung des Nafionanteils stabilisiert zwar die Elektode-Membran-Einheit mechanisch und verbessert den Protonentransport durch die Elektrode, wirkt sich jedoch auch negativ auf deren Gaspermeabilität und elektrischen Widerstand aus. So werden die Rußflocken, die den eigentlichen Katalysator tragen, mehr und mehr vom elektrisch isolierenden Nafion umhüllt. Entsprechend wird der elektrische Widerstand der Elektrode höher, da die Elektronen hauptsächlich über den Kohlenstoffanteil der Elektrode transportiert werden. Zugleich nimmt auch die katalytische Aktivität derjenigen Katalysatorpartikel ab, die vollständig von einem Nafionfilm überzogen sind. Die, im Vergleich zur Gasphase, geringen Diffusionskoeffizienten von Sauerstoff bzw. Wasserstoff in Nafion (H_2: $2{,}0 \cdot 10^{-6}$ $cm^2 s^{-1}$, O_2: $8{,}8 \cdot 10^{-8}$ $cm^2 s^{-1}$)[13] führen vor allem bei hohen Stromdichten zur Verarmung

der Reaktanden an den tief im Nafion befindlichen Katalysatorteilchen. Folglich steigt dadurch die Reaktionspolarisation der Elektrode und führt so zu einer geringeren Zellspannung.

Neben elektrischer und ionischer Leitfähigkeit der Katalysatorschichten stellt der empfindliche Wasserhaushalt in den Elektroden und der zentralen Elektrolytmembran hohe Anforderungen an Struktur und Morphologie der Elektroden. Wie in Abschnitt 2.4 gezeigt, ist die Protonenleitfähigkeit der Nafionmembran im hohen Maße von der ihr angebotenen Feuchtigkeit abhängig. Um bei üblichen Betriebstemperaturen ≥70°C möglichst hohe Leistungen zu erzielen, müssen die Gase, die der Zelle zugeführt werden, bis annähernden zur Wasserdampfsättigung befeuchtet werden, um dem Abdampfen des Wassers aus der Membran entgegen zu wirken. Die große Menge an Feuchtigkeit, die dadurch in die Zelle eingebracht wird, sollte deshalb beide Elektroden möglichst gut passieren können. Durch Anpassen der Hydrophobie der Anode muss zum einen der Transport des Wassers zur Membran gewährleistet sein, zum anderen muss das Auftreten von Kondensat wirkungsvoll vermieden werden. Auf der Kathode muss zusätzlich zu der, auf Grund der Elektroosmose durch die Membran transportierten Feuchtigkeit, auch das durch die Reaktion entstehende Wasser durch die Elektrode geleitet werden. Daher sollte hier die Katalysatorschicht einen besonders hydrophoben Charakter aufweisen, um die Bildung eines Wasserfilms zu verhindern, durch den der Gastransport durch die Elektrode erschwert werden würde.

Um eine hohe Leistung der Brennstoffzelle zu erzielen, müssen die beschriebenen Anforderungen erfüllt, und die Eigenschaften der EME bezüglich Leitfähigkeit, Gaspermeabilität, Protonen- und Wassertransport genau aufeinander abgestimmt werden. Dabei ist es notwendig, zwischen den positiven Eigenschaften des Nafion (v.a. die hohe ionische Leitfähigkeit) und dessen ungünstigen Einflüssen (fehlende elektrische Leitfähigkeit, geringe Gaspermeabilität) auf die Elektrode und den darin enthaltenen Katalysatorpartikeln zu vermitteln. Im geeigneten Maß muss zudem ein optimales Verhältnis zwischen Porosität der Katalysatorschicht und deren elektrischer Leitfähigkeit gefunden werden.

3.2 Herstellungsverfahren für Elektrode-Membran-Einheiten

3.2.1 Dickschichtelektroden

Es existieren verschiedene Methoden zur Herstellung von Elektrode-Membran-Einheiten für Polymerelektrolytmembran Brennstoffzellen. Ausgehend von den bereits in den 60´er Jahren erprobten Brennstoffzellentechnologie der AFC und PAFC, wurden die dort üblichen Elektrodenmaterialien auch für die am Anfang ihrer Entwicklung stehenden PEFC verwendet. Bei diesen so genannten Dickschichtelektroden handelt es sich um eine elektrisch leitende Gasdiffusionslage (GDL) aus Graphitfaservlies, bzw. -gewebe, die einseitig mit einer katalytisch aktiven Schicht versehen ist.[14] Diese enthält neben dem auf Aktivkohle geträgerten Katalysator zwischen 10 und 60% PTFE als Bindemittel. Durch thermische Behandlung der als Paste auf die GDL aufgetragenen Katalysatorschicht wird diese durch das Teflon auf dem Kohlevlies fixiert und gleichzeitig hydrophobisiert. Die eigentliche EME besteht schließlich aus zwei dieser Dickschichtelektroden, die mit jeweils der aktiven Oberfläche auf beide Seiten einer Polymerelektrolytmembran aufgelegt, und durch Aufpressen bei hoher Temperatur mit dieser fest verbunden werden. Im Gegensatz zur Phosphorsäure-Brennstoffzelle (PAFC), die einen weit gehend flüssigen Elektrolyten besitzt, kann der Polymerelektrolyt der PEFC nicht sehr tief in die aktive Schicht der GDL eindringen. Daher sind nur wenige, oberflächige Katalysatorpartikel direkt mit dem Elektrolyten in Kontakt, weshalb gute Leistungsdaten dieser Brennstoffzellen nur durch hohe Edelmetallbeladungen in den Elektroden möglich sind.

Eine deutliche Leistungssteigerung ist bei Dickschichtelektroden durch Imprägnieren der Katalysatorschicht mit dem gelösten Polymerelektrolyt (Nafion) möglich.[15,16,17] Durch das Eindringen des Festelektrolyten in die Schicht aus Katalysator/Kohle/PTFE werden die Bereiche, in denen sich die für die elektrochemische Reaktion notwendige Dreiphasengrenzfläche ausbilden kann, deutlich vergrößert. Auf Grund der so erhöhten Katalysatorausnutzung kann die Beladung der Elektrode mit Edelmetall, bei gleich bleibender Leistung, signifikant verringert werden (von 4,0 mg/cm^2 auf 0,35 mg/cm^2)[15]. Dazu wird die aktive Fläche der Elektrode mit einer zumeist alkoholischen Lösung des Polymerelektrolyts beschichtet (durch Pinsel- oder Sprühauftrag) oder die Elektrode in diese Lösung getaucht. Durch Tempern des Kohlegewebes bildet das in der Elektrode enthaltene Nafion die bereits in Abschnitt 2.4 beschriebene Clusterstruktur aus, wodurch es gegen mögliches Auswaschen fixiert wird. Der mit den imprägnierten Dickschichtelektroden erreichte Leistungszuwachs wird zudem durch den verringerten ionischen

Widerstand der EME begünstigt. Eine noch deutlichere Reduktion der Edelmetallmenge, sowie des internen Widerstands ist aber erst durch eine direkte Beschichtung der Membran möglich.

3.2.2 Dünnschichtelektroden

Durch die eingeschränkte Katalysatorausnutzung, sowie die hohen Übergangswiderstände zwischen den Elektroden und der Membran ist die mit der Dickschichtelektrodentechnik erreichbare Leistung stark limitiert. Die Eigenheit einer PEFC, eine mechanisch stabile Polymermembran als zentralen Elektrolyt zu besitzen, erlaubt es jedoch, auf die Verwendung der Gasdiffusionslage als Träger der Katalysatorschicht zu verzichten. Es ist daher möglich, die katalytisch aktiven Schichten direkt mit der Ionomermembran zu verbinden und so einen guten ionischen Kontakt zwischen ihr und den Katalysatorpartikeln zu gewährleisten. Auf Grund seiner adhäsiven Eigenschaften kann der Polymerelektrolyt (Nafion) zudem als Binder zwischen dem festen Katalysatormaterial fungieren. Mit dem Herstellungsprinzip der Dünnschichtelektroden ist es gelungen, die erzielten Leistungsdichten, trotz reduzierter Edelmetallmenge, deutlich zu erhöhen.

Die zur Präparation von Elektrode-Membran-Einheiten hauptsächlich verwendeten Verfahren basieren auf der, von Wilson und Gottesfeld et al. entwickelten Methode[18,19,20,21], den Katalysator in einer Suspension mit dem gelösten Polymerelektrolyten zu versetzen und so eine leicht verarbeitbare „Tinte“ herzustellen. Durch dieses Verfahren kann die Zusammensetzung der Elektrodenschichten optimal an die Begebenheiten in der fertigen EME angepasst werden. Katalysator und Elektrolyt sind in der gesamten Elektrode homogen verteilt und befinden sich in innigem Kontakt zueinander. Es können so durch Variation des Verhältnisses zwischen Katalysator und Elektrolyt die elektronischen sowie ionischen Eigenschaften der katalytischen Schicht aufeinander abgestimmt werden. Durch die Zugabe zusätzlich hydrophobisierender, oder auch Wasser bindender Zusatzstoffe, kann der Feuchtigkeitshaushalt der EME beeinflusst und optimiert werden.

Uchida et al. konnten zeigen, dass durch Verwendung organischer Lösungsmittel in der Tinte Einfluss auf die Konformation des Elektrolytpolymers in der Lösung genommen werden kann.[22] Mit zunehmender Polarität des Solvens steigt demnach die Solubilität des Ionomers, wodurch dessen Struktur in Lösung zunehmend offener wird. In unpolaren Medien hingegen kollabieren die Polymerketten zunehmend, es entstehen kompakte, kolloidale Partikel, durch die

der Kontakt zwischen Polymerelektrolyt und dem zugesetzten Katalysator verändert wird. Damit soll die vollständige Benetzung der Katalysatorpartikel verhindert und so durch eine resultierende hohe Katalysatorausnutzung eine reduzierte Edelmetallbelegung der Elektroden möglich werden. Zudem ist durch dieses Verfahren eine hohe ionische Leitfähigkeit der Elektrodenschicht trotz eines geringen elektrischen Widerstands möglich.

Analog der am Beispiel der Dickschichtelektroden beschriebenen Problematik muss zwischen den Komponenten einer Elektrode-Membran-Einheit ein ausreichend guter mechanischer, sowie ionischer Kontakt herrschen. Durch das Prinzip der membrangestützten Elektrodenpräparation erlaubt es die Dünnschichttechnik, mittels unterschiedlicher Verfahren diesen Anforderungen an die EME gerecht zu werden. Im Folgenden werden die verschiedenen Herstellungsmethoden aufgezeigt und deren Unterschiede bezüglich ihrer Vor- und Nachteile diskutiert.

3.2.2.1 „Blanket“-Verfahren

Ähnlich zu den bereits beschriebenen Dickschichtelektroden ist es auch im Fall der Dünnschichttechnik möglich, die aktiven Katalysatorschichten bei der Herstellung der Elektrode-Membran-Einheit primär unabhängig von der zentralen Membran zu präparieren. So werden aus zuvor beschriebenen Katalysatortinten auf zwei inerten Transferfolien (sog. blankets) dünne Elektrodenfilme hergestellt, die anschließend auf beide Seiten der Elektrolytmembran übertragen werden. Die Katalysatorsuspension wird hierzu in dünnflüssiger Form durch Pinselauftrag bzw. Aufsprühen auf die Teflonplättchen aufgebracht, oder kann als Paste mittels Aufrakeln darauf appliziert werden. Die Edelmetallbelegung der Elektrodenschicht wird hierbei immer durch Auswiegen der getrockneten Katalysatorfilme bestimmt. Nach Erreichen der gewünschten Katalysatormenge werden die beiden blankets mit den Elektrodenfilmen auf beide Seiten der trockenen Membran aufgelegt und bei einer Temperatur von mindestens 135°C und einem Druck von 120-150 kg/cm^2 mit ihr verpresst. Nach Entfernen der blankets erhält man durch diese Methode Elektrode-Membran-Einheiten, die sich vor allem durch eine hohe mechanische Stabilität auszeichnen. Zudem wird durch das Heißpressen die Widerstandfähigkeit gegen ein „Auswaschen“ von Nafion oder Katalysatorpartikeln aus den Elektrodenschichten erhöht. Daher hat sich dieses Verfahren insbesondere für die Präparation von Direktmethanolbrennstoffzellen bewährt, bei denen die Anode in ständigem Kontakt zu einer wässrigen Alkohollösung steht.

Generell wird durch dieses Verfahren eine kompakte, wenig poröse Elektrodenmikrostruktur erzeugt, die zudem eine glatte und annähernd geschlossene Oberfläche besitzt.

3.2.2.2 Direkte Applikation auf die Membran - Trockensprühverfahren

Obwohl das blanket-Verfahren als einfach durchzuführende Methode besonders für die Präparation von Elektrode-Membran-Einheiten im Labormaßstab gut geeignet ist, bedeutet die Übertragung der hergestellten Elektrodenfilme auf die Membran einen zusätzlichen Schritt, der nicht nur in Hinblick auf eine mögliche industrielle Fertigung, vermieden werden sollte. Auch bieten sich durch eine direkte, zum Teil schichtweise, Applikation des Elektrodenmaterials auf die Membran, neue Möglichkeiten die Struktur und die Eigenschaften der EME zu beeinflussen.

Ein besonderes Verfahren zur kostengünstigen, maschinellen Präparation von PEFC Elektroden wurde vom Deutschen Institut für Luft- und Raumfahrttechnik (DLR) entwickelt.[23,24] Der auf Kohlenstoff geträgerte Katalysator wird dabei zusammen mit PTFE-Pulver als Bindemittel in einer Mühle trocken vermahlen. Die entstehende feine Pulvermischung wird in einen Trägergasstrom eindosiert und über eine Schlitzdüse auf die daran vorbei geführte Elektrolytfolie aufgesprüht. Es ist dabei möglich, den Auftrag des Elektrodenmaterials exakt zu steuern, weshalb auf eine Sprühmaske verzichtet werden kann. Nach analogem Aufbringen der zweiten Elektrode wird die EME zwischen geheizten Walzen gepresst und fixiert. Dadurch ist eine automatische und kontinuierliche Herstellung von Elektrode-Membran-Einheiten möglich.

Der für die Ionenleitung in den Elektroden nötige Elektrolyt kann durch anschließende Imprägnierung in die hydrophoben Elektroden eingebracht werden. Die direkte Zugabe von Nafionpulver zu der Mischung der Elektrodenmaterialien erfordert dagegen einen hohen apparativen Aufwand, da Nafion auf Grund seiner Zähigkeit, nur bei Stickstofftemperatur vermahlen werden kann.[25] Die aufwändige Temperierung der Kugelmühle, sowie eine zunehmende Vergröberung der Partikel mit wachsender Ansatzgröße, limitiert die Ausbeute eines Mahlvorgangs zusätzlich. Um einen Kompromiss zwischen einer guten ionischen Kontaktierung in der Elektrode und möglichst hohe aktive Oberfläche des Nafionpulvers zu erreichen, sind Partikeldurchmesser zwischen 1 und 10 µm nötig. So entspräche die erreichbare 3-Phasen-Grenzfläche zwischen 2 µm großen Nafionpartikeln und einem geträgerten Platinkatalysator (2 nm Pt Cluster auf 30 nm großen Russteilchen) zwischen 15 und 20 m^2/g Nafion.[25] Es konnte von Bevers *et al.* gezeigt werden, dass es durch eine Optimierung des Mahlprozesses gelingt, die

Größenverteilung des Pulvers so zu beeinflussen, dass Teilchen, die kleiner als 50 µm sind, zu über 70% zu der gesamten Pulveroberfläche beitragen. Der Anteil von Partikeln im geeigneten Größenbereich von unter 10 µm liegt dabei nahe 30%.

3.2.2.3 Beschichtung des Polymerelektrolyten mittels Katalysatortinten

In der Literatur sind verschiedene Verfahren bekannt, die zur Applikation der Katalysatorschichten in Form der unter 3.2.2 beschriebenen Katalysatortinten auf die Membran entwickelt wurden. Dabei kann die Viskosität der Katalysatorsuspension in Abhängigkeit von der Beschichtungsmethode angepasst werden. So ist beim Siebdruckverfahren eine pastöse Konsistenz nötig, um die übertragene Elektrodenfläche bis zum Trocknen der Schicht zu stabilisieren. Diese und andere Methoden, bei denen die Elektrodenmasse auf die Membran aufgerakelt wird, bieten die Möglichkeit einer maschinellen Fertigung standardisierter Elektrode-Membran-Einheiten.

In der Gruppe um S. Gottesfeld (Los Alamos National Lab, New Mexiko) wurde eine Methode entwickelt, bei der eine dickflüssige Katalysatortinte aus einer kontinuierlich befüllten Pipette direkt auf die Membran aufgetragen wird.[26] Die Kapillare wird dabei mit konstanter Geschwindigkeit in einer mäanderförmigen Bewegung über die gesamte Elektrodenfläche bewegt. Durch Abstimmung der Fördergeschwindigkeit der Tinte und der Pipettenbewegung ist bei der sog. „Tropfbeschichtung“ so eine homogene Beschichtung der Membran möglich. Ein großer Vorteil ist, dass beim Auftrag der Katalysatorsuspension kaum Verluste entstehen. Andererseits sind Wechsel bei der Zusammensetzung der Elektrodenschichten, wie sie bei der experimentellen Präparation nötig sind, mit höherem Aufwand verbunden. Zudem ist die Menge an Elektrodenmasse, die bei der Beschichtung aufgetragen werden kann, zu beiden Extremen hin begrenzt. So neigen dicke Elektrodenschichten beim Trocknen zur Rissbildung und zum Abblättern von der Membran. Sehr niedrige Belegungen unterliegen der Problematik, geringe Tintenmengen fein dosieren zu können, bzw. der begrenzten Verdünnbarkeit der Katalysatorsuspension.

Beide Verfahren, Siebdruck und Tropfbeschichtung führen zu einer kompakten Elektrodenstruktur, deren Gaspermeabilität durch Poren bildende Zusätze erhöht werden kann. Der Tinte zugesetzten Salze hinterlassen dazu bei ihrer thermischen Zersetzung (Carbonate, Oxalate) bzw. nach dem Auswaschen (z. B. leicht lösliche anorganische Salze) geeignete Poren in der Elektrode.[27] Dadurch wird die Leistung der Brennstoffzelle sowohl im Bereich hoher Ströme, als auch die im Betrieb mit verdünnten Brenngasen (Reformat bzw. Luft) verbessert.

Bei der Beschichtung im Heißsprühverfahren wird auch ohne weitere Zusätze eine Porosität der Elektrode von 35%[27] erreicht. Bei dieser Herstellungsmethode wird die Katalysatortinte mit einer Sprühpistole auf die Membran aufgesprüht, die dabei auf einem geheizten Vakuumheiztisch fixiert ist. Die in mehreren dünnen Schichten aufgetragene Elektrodenmasse trocknet auf der temperierten Membran ausreichend schnell, so dass diese bis zum Erreichen der gewünschten Elektrodenbelegung kontinuierlich aufgetragen werden kann. Dabei sind mit der Sprühmethode auf Grund der guten Dosierbarkeit der Katalysatortinte und den gleichmäßigen, schichtweisen Auftrag auch besonders niedrige, bzw. sehr hohe Belegungen herstellbar. Um die Elektroden zu fixieren und den Kontakt zur zentralen Membran zu verbessern, wird die Elektrode-Membran-Einheit nach der Beschichtung bei 140°C getempert. Dabei wird der Glaspunkt von Nafion überschritten, wodurch das Elektrolytpolymer rekristallisiert und die Katalysatorpartikel fester miteinander verbindet. Die nach der Beschichtung noch locker anhaftenden Elektrodenschichten werden dadurch unempfindlich gegen mechanischen Abrieb, sowie gegen ein Ablösen von der Membran im Betrieb.

Ein besonderer Vorteil der Methode liegt in der Möglichkeit, innerhalb der Elektrodenschicht die Zusammensetzung der einzelnen Komponenten variieren zu können. Der Elektrolytgehalt, sowie die Konzentration weiterer Zusatzstoffe (z.B. zur Hydrophobisierung) können so an besondere Begebenheiten angepasst werden. Ein nach Außen graduell abnehmender Nafiongehalt verbindet eine gute Haftung der Elektrode an der Membran und eine hohe ionische Leitfähigkeit mit einer verbesserten Gaspermeabilität in den äußeren Bereichen der Elektrode. Andererseits kann durch das Einbringen von PTFE in die Katalysatorschicht, nahe der Elektrodenoberfläche, der Austrag von Wasser, vor allem auf der Kathodenseite, begünstigt, und somit ein „Fluten“ der Elektrode vermieden werden. Das Einbringen von Kohlenstoffmaterialien kann gegebenenfalls auch die elektrische Leitfähigkeit innerhalb der Elektroden verbessern.

Für die im experimentellen Teil beschriebenen eigenen Arbeiten wurde hauptsächlich das Heißsprühverfahren zur Herstellung von EME verwendet, da sich dieses für die bearbeitete Aufgabenstellung als besonders geeignet erwiesen hat. Die im Labor einfach durchzuführende Präparationsmethode bietet insbesondere vielfältige Möglichkeiten, den Einfluss unterschiedlicher Elektrodenkomponenten auf die Leistung der EME zu untersuchen. Der Wechsel zwischen verschiedenen Katalysatortinten ist sehr einfach und mit nur geringen Materialverlusten durchführbar. Die Elektrodenschichten können auch durch manuelle Beschichtung homogen und in ihren Eigenschaften reproduzierbar hergestellt werden. Änderungen in der Zusammensetzung

der Tinte haben nur geringen Einfluss auf die Präparation und ermöglichen so eine breite Variabilität der Elektrodeneigenschaften bei vergleichbarer Mikrostruktur.

3.2.3 Modifikation von Nafion durch Kationenaustausch

Wie bereits unter 2.4 beschrieben wurde, quillt eine Nafionmembran beim Kontakt mit Wasser merklich auf. Dabei nimmt die Größe der Membran zwischen dem trockenen und dem vollständig gequollenen Zustand in beiden Richtungen in einer Größenordnung von 10 bis 20% zu. Dabei haben sowohl die Dicke, als auch das Äquivalentgewicht der Membran entscheidenden Einfluss auf deren Längenzunahme. Der durch die Einlagerung von Wasser in die polaren Sulfonsäurecluster des Nafion hervorgerufene Effekt kann bei der Präparation bzw. bei der Inbetriebnahme der EME zu schwerwiegenden, mechanischen Beeinträchtigungen führen. Während vor allem bei sehr dünnen Polymerfolien (Nafion 112, Gore Primea) die Gefahr des Zerreißens vorherrscht, kann bei stabileren Membranen die EME vor allem durch ein Ablösen der Elektrodenschichten zerstört werden. Um bei der Präparation das hierfür verantwortlichen, unterschiedliche Quellverhalten von Membran und Elektroden auszugleichen, können die Eigenschaften des Polymers durch einen Austausch der Sulfonsäurekationen gezielt verändert werden.[28] Durch die Umsetzung mit Natrium- bzw. Tetraalkylammoniumhydroxiden ($(C_nH_{2n-1})_4NOH$, n= 2,3,4,6) wird der polare Charakter der Sulfonsäureendgruppen deutlich verringert. Entsprechend wird bereits durch die Behandlung von Nafion-H^+ mit Natronlauge das Aufquellen der Membran nahezu vollständig unterdrückt. Zudem erhält der Polymerelektrolyt durch den Austausch thermoplastische Eigenschaften und gewinnt mit zunehmender Größe des Kations auch eine höhere thermische Stabilität. So kann Nafion-TBA^+ (Tetrabutylammonium) noch bei einer Temperatur von über 230°C ohne Anzeichen einer Zersetzung verarbeitet werden, während Nafion-H^+ bereits nahe 180°C beginnt, sich binnen kurzer Zeit sichtbar zu verfärben.

Für die Funktion als Elektrolyt muss die Polymermembran aus Gründen der Leitfähigkeit in der protonierten Form ($R\text{-}SO_3H$) vorliegen, weshalb die EME nach ihrer Präparation mit Ionen getauschtem Nafion rückprotoniert werden muss. Dabei wird die vollständige Entfernung des zuvor eingebrachten Kations, proportional zu dessen Größe, zunehmend schwieriger, so dass die EME für die Rückprotonierung längere Zeit mit heißer Mineralsäure behandelt werden muss.

In den eigenen Arbeiten wurde auf die Anwendung Kationen getauschter Ionomere verzichtet, da sich daraus für die untersuchte Fragestellung keine Vorteile ergeben hätten. Andererseits

verlangt der Ionenaustausch der Membran aufwändigere Prozeduren bei der Vorbereitung, sowie der Präparation der Elektrode-Membran-Einheit. Zudem birgt vor allem die Rückprotonierung der im Sprühverfahren hergestellten EME die Gefahr einer Ablösung der Elektrodenfilme von der Membran. Auf Grund der, im Vergleich zum Heißpressverfahren relativ moderaten Bedingungen beim Tempern der Elektrode-Membran-Einheit, konnte in den durchgeführten Versuchen dennoch keine Beeinträchtigung der Nafion-(H^+)-membran beobachtet werden.

3.3 Herstellung der Elektrode-Membran-Einheiten

3.3.1 Reinigung der Nafionmembran

Die Oberfläche der Elektrolytmembran wird vor der Verwendung von organischen Verunreinigungen befreit, um eine gute Haftung der Elektroden zu gewährleisten. Durch das im Folgenden beschriebene Verfahren könnten auch in der Membran gebundene Metallionen (z.B. aus Verunreinigungen) entfernt werden, die zum Teil gravierenden Einfluss auf die Leitfähigkeit und die Beständigkeit der Membran haben können.[14] Nach passgenauem Zuschneiden der Membran im trockenen Zustand (65 x 65 mm) werden die Nafionstücke jeweils eine Stunde in 3%-iger H_2O_2-Lösung und anschließend in demineralisiertem Wasser zum Sieden erhitzt. Nach Rückprotonierung der Membranen in heißer 0.5 molarer H_2SO_4 und erneutem Auswaschen in heißem Wasser (jeweils 1 h) werden die Nafionmembranen bis zur Verwendung in demineralisiertem Wasser (Millipore) aufbewahrt.

3.3.2 Herstellung der Katalysatortinte

Die angegebene Zusammensetzung der untersuchten Katalysatortinten (in % Katalysator) bezieht sich jeweils auf das Verhältnis zwischen der Gesamtmasse des geträgerten Katalysators und der Trockenmasse an Nafion in der Tinte. Die Herstellung der Tinten basiert auf dem von S. Gottesfeld *et al.* entwickelten Verfahren[18,19,20,21] und wurde an die in dieser Arbeit verwendete Sprühmethode angepasst.

Nach dem vorsichtigen Zerkleinern grober Kohlepartikel im Achatmörser wird 1 g des feinen Katalysatorpulvers in ein Präparategläschen eingewogen und mit 10-15 ml demineralisiertem Wasser suspendiert. Die Suspension wird 2 min. im Ultraschallbad homogenisiert und weitere 10 min. gerührt. Gemäß dem gewünschten Massenverhältnis Katalysator/Nafion wird der

Suspension die entsprechende Menge einer verdünnten Nafionlösung (5-15%-ig in Alkoholen/Wasser) zugesetzt. Abschließend wird die Tinte erneut mittels Ultraschall und intensivem Rühren homogenisiert. Abhängig von der Oberfläche des Kohleträgers kann dabei die Tinte annähernd fest werden, weshalb die weitere Zugabe von Wasser nötig sein kann. Die Tinte wird vor der Verwendung mindestens 2 Stunden, bevorzugt jedoch für 24 Stunden gerührt.

Neben der käuflichen, alkoholischen Nafionlösung (Fluka bzw. Ionpower) wurde bei der Präparation der Tinten auch eine alkoholfreie Lösung verwendet, die selbst hergestellt wurde. Hierzu wurde aus einer kommerziellen Lösung, durch mehrmaliges, vorsichtiges Abdestillieren der Alkoholfraktionen im Rotationsverdampfer und erneutes Verdünnen mit Wasser eine 5%-ige Nafionlösung hergestellt, die nur noch einen geringen Anteil an organischen Lösungsmitteln enthält. Die geringe Konzentration der Lösung gewährleistet eine völlige Solubilität des Polymerelektrolyten und somit die zu den alkoholischen Lösungen analoge Verwendbarkeit.

Die alkoholfreie Lösung hat den Vorteil, dass die daraus hergestellten Katalysatortinten nach der Mischung zum Teil schneller verarbeitbar sind, da die festen Bestandteile der Tinte eine geringere Neigung zur Koagulation zeigten. Bei geträgerten, vor allem jedoch bei ungeträgerten Platinkatalysatoren ist bei der Zugabe der alkoholhaltigen Nafionlösung zu der Katalysatorsuspension heftiges Aufschäumen, sowie eine darauf folgende Agglomeration der Metallpartikel zu beobachten. Durch das Entfernen der organischen Anteile aus der Nafionlösung wird somit die oft langwierige Zerkleinerung der bei der Präparation störenden Agglomerate vermieden. Auch kann dadurch die Absorption organischer Spezies auf dem Platin deutlich verringert werden, wie von Schmidt et al. gezeigt werden konnte[29] (vgl. Abschnitt 4.2.2).

3.3.3 Herstellung der Elektrode-Membran-Einheiten im Sprühverfahren

Eine gereinigte Membran (vgl. 3.3.1) wird unmittelbar vor der Beschichtung aus der Lagerschale entnommen und, unter weit gehender Vermeidung direkter Berührungen, mit demineralisiertem Wasser abgespült. Die feuchte Folie in einen mit Teflon belegten Aluminiumrahmen eingelegt, zentriert und gleichmäßig eingespannt. Nach erneutem Abspülen mit Wasser wird die Membran im Trockenschrank entweder bei Normaldruck und 90-100°C bzw. im Vakuum bei 60°C innerhalb von 30-45 min getrocknet. Dabei wird darauf geachtet, dass die Membran weiterhin gleichmäßig im Rahmen eingespannt bleibt. Die trockene, fixierte Membran wird unmittelbar nach der Entnahme aus dem Trockenschrank noch heiß auf einer Analysenwaage

ausgewogen. Dabei wird das, sich über einen Zeitraum von 3 Sekunden stabil einstellende Gewicht gewertet, da die Membran sofort wieder beginnt Feuchtigkeit aufzunehmen. Der Rahmen wird anschließend auf eine mit Teflonfolie überzogene Lochplatte aus Aluminium gelegt, die mittels einer Heizplatte auf eine Oberflächentemperatur von 90-110°C temperiert ist. Durch Anlegen eines leichten Vakuums wird die Nafionmembran während der Beschichtung auf der geheizten Platte fixiert, um mögliche Verwerfungen der dabei quellenden Membran zu verhindern, und somit einen gleichmäßigen Auftrag der Elektrodentinte zu gewährleisten. In den Aluminiumrahmen wird eine passgenaue Sprühmaske eingelegt, durch die eine exakte Begrenzung der Elektrodenflächen erreicht wird. Die unter 3.3.2 hergestellte Katalysatortinte wird in den Vorratsbehälter einer Sprühpistole (Airbrush HP 101; Conrad Elektronik) überführt und darin gegebenenfalls mit wenig demineralisiertem Wasser bis zur geeigneten Konsistenz verdünnt. Mit einem Luftdruck von 2,5 bis 3,5 bar wird nun die Katalysatortinte manuell in mehreren dünnen Schichten auf die geheizte Membran aufgesprüht. Die Beschichtung sollte dabei nur auf bereits trockene Bereiche erfolgen, da das starke Durchfeuchten der Elektrode zum Abblättern der gesamten Schicht führen kann. Durch Anpassung des Tintenauftrags und der Sprühgeschwindigkeit kann jedoch erreicht werden, dass die Elektrodenoberfläche ausreichend schnell trocknet und so eine kontinuierliche Beschichtung möglich ist.

Zur Kontrolle der erreichten Belegung wird die im Rahmen fixierte Membran für 10 Minuten im Trockenschrank getrocknet und wiederum heiß ausgewogen. Bis zum Erreichen der gewünschten Belegung wird die Elektrode analog weiter beschichtet. Nach Präparation der zweiten Elektrode wird die getrocknete Elektroden-Membran-Einheit bei 140°C für 20-25 Minuten im Trockenschrank getempert. Durch das Überschreiten des Glaspunkts von Nafion wird dessen teilweise Rekristallisation ermöglicht, wodurch sich die mechanischen Eigenschaften der EME deutlich verbessern. Ferner wird durch die thermische Behandlung im Nafionanteil der Elektrodenschicht die Ausbildung der typischen Sulfonsäure Nanoclusterstruktur (Abschnitt 2.4) aus dem zuvor ungeordneten Gefüge ermöglicht, wodurch die ionische Leitfähigkeit der Elektrode-Membran-Einheit zunimmt. Die fixierte EME wird entweder noch heiß, oder nach dem Abkühlen im Exsikkator aus dem Sprührahmen ausgebaut, wodurch Verwerfungen der beschichteten Membran durch die Aufnahme von Feuchtigkeit aus der Umgebung vermieden werden. Die Elektrode-Membran-Einheit wird unmittelbar nach der Präparation in ein passendes Brennstoffzellengehäuse eingebaut, bzw. in einer trockenen, inerten Atmosphäre aufbewahrt.

3.4 Untersuchungen der EME im Brennstoffzellenaufbau

3.4.1 Apparativer Aufbau

Für die elektrochemische Charakterisierung der Elektrode-Membran-Einheiten werden diese trocken in Einzelzellgehäusen aus Graphit eingebaut. Es wird hierbei zum einen eine kommerzielle Graphitzelle verwendet (Zelle A: ElectroChem Inc., Woburn MA, EFC25-02SP, aktive Oberfläche 25 cm^2, durchgängiger 5-fach Parallelmäander, Kanaltiefe 1 mm, Kanalbreite 1 mm). Die Gase werden darin im Parallel-Gegenstrom zueinander durch die Zelle geführt (Abbildung 11). Es findet auch eine selbst konstruierte und im Institut hergestellte Graphitzelle Verwendung (Zelle B: aktive Oberfläche 25 cm^2, 5 parallel beströmte, vertikale Flowfieldsegmente, Kanaltiefe 0,6 mm, Kanalbreiten: Außen: 2 * 1,25 mm, Mitte: 2 * 1 mm, Innen: 1 * 1 mm).

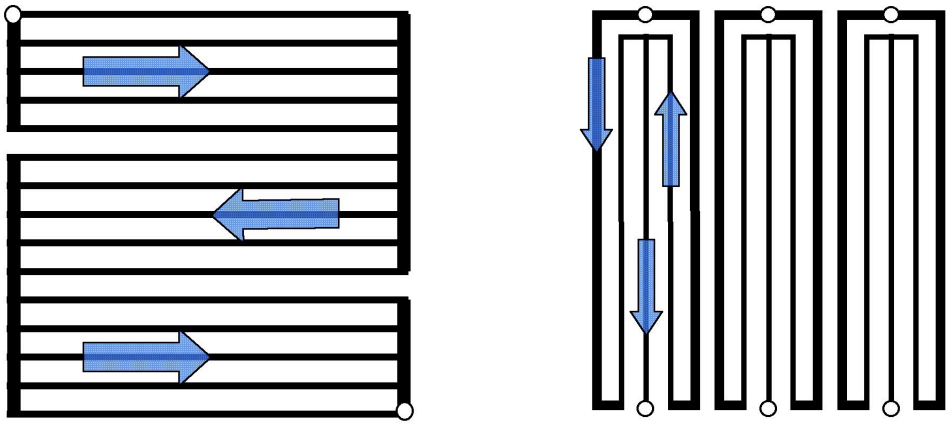

Abbildung 11: Schematischer Aufbau der in dieser Arbeit verwendeten Flowfields. links: Zelle A, Parallelmäander; rechts: Zelle B, Segmentflowfield

Die Gasführung erfolgt in dieser Zelle auf beiden Seiten im Parallelstrom, innerhalb der Segmente jeweils von Außen konzentrisch nach Innen, wobei sich der effektiv durchflossene Kanalquerschnitt von 1,5 über 1,2 auf 0,6 mm^2 verjüngt. Dadurch ist beabsichtigt, dass auf der Anode, trotz des durch die Reaktion abnehmenden Wasserstoffvolumens, eine ausreichend hohe Strömungsgeschwindigkeit in den Kanälen erhalten bleibt. Auf der Kathode hingegen soll durch die, über die zum Auslass hin steigende Gasgeschwindigkeit, ein zunehmender Wasseraustrag aus dem Flowfield erreicht werden. Es konnte gezeigt werden, dass die Zelle mit dem geänderten Flowfield in einem weiteren Bereich unterschiedliche Befeuchtungsbedingungen toleriert, ohne dass extreme Unterschiede in der Zellleistung zu beobachten sind. Generell liegen die experi-

mentell gefundenen, optimalen Befeuchtungsbedingungen bei diesem Flowfield geringfügig höher als bei der kommerziellen Zelle A.

Als elektrisch isolierende Gasdichtungen dienen bei beiden Gehäusen exakt zugeschnittene PTFE-Foliendichtungen (Dicke je 0,15 mm), die auf beide Seiten der EME in das Gehäuse eingelegt werden. Die Zellgehäuse sind über zwei außen aufgeklebte Heizplatten (je 60W, Watlow) elektrisch beheizt und werden, eingefasst von zwei vergoldeten Endplatten, über isolierte Gewindestäbe mit einem Anzugsmoment von 6 Nm pro Schraube miteinander verschraubt. Die Zelle wird über die beiden Endplatten mit dem Laststromkreis des Teststands verbunden, die Spannungsmessung erfolgt über 4 mm Metallbuchsen in den Graphitplatten.

Zur Erzeugung eines Bezugspotentials für die elektrochemischen Messungen kann die Membran mit zwei von außen zugeführten Platinfolien beidseitig kontaktiert werden. Durch Anlegen einer externen Spannung (3,0 bis 4,5 V) wird, in der Art einer dynamischen Wasserstoffelektrode, ein über den Zeitraum der Messung ausreichend stabiles Bezugspotential erzeugt. Dadurch wird die Differenzierung der jeweiligen Elektrodenpotentiale und vor allem deren Beitrag zur Zellspannung möglich. Die Erfassung von Zellspannung und Elektrodenpotentialen, sowie die Steuerung der elektronischen Last und der Reaktionsgasflüsse erfolgt PC gestützt über LabView Anwendungen (LabView 5.0, National Instruments), die am Institut entwickelt und der jeweiligen Messumgebung angepasst wurden. Je nach Testaufbau werden automatisch U/I-Kennlinien aufgenommen bzw. die Zelle im Dauertest unter konstanter Stromlast betrieben. Die Reaktionsgase werden über analoge Massflow-Controller (FC290 bzw. FC2901, Millipore) der Zelle in konstanter Stöchiometrie zugeführt und in beheizten Sprudelbefeuchtern befeuchtet. Dabei wird wenn nötig, der Wasserhaushalt der Zelle durch Abstimmung der Befeuchtertemperaturen an die Eigenschaften der Elektrode-Membran-Einheit angepasst. Hierzu wird über geringe Änderung der Befeuchtertemperaturen die Leistung der Zelle bei 700 mA/cm^2 optimiert. Um die Tröpfchenbildung durch Auskondensieren von Feuchtigkeit zu verhindern, werden die befeuchteten Gase der Zelle über temperierte Heizschläuche (Hillesheim, $T_{Schlauch} > T_{Befeuchter} + 20K$) zugeführt. Alle Messungen erfolgten bei Atmosphärendruck und mit Sauerstoff als Kathodengas. Die Temperaturvorgabe für Zelle, Befeuchter und Heizschläuche erfolgt manuell an separaten PID-Heizreglern (Watlow Serie 93).

Nach dem Einbau der Elektrode-Membran-Einheit in das Zellgehäuse wird die Zelle mit dem Teststand verbunden und während des Aufheizens bereits mit feuchten Gasen beschickt. Dies ermöglicht eine schnelle Rehydratisierung der Elektrolytmembran. Dadurch können die zu

untersuchenden Zellen in der Regel bereits 20 Minuten nach Erreichen der Zelltemperatur von 70°C mit Stromdichten bis 0,7 A/cm^2 belastet werden. Die EME wird vor den eigentlichen Messungen bei Stromdichten zwischen 500 und 700 mA/cm^2 unter Erhalt einer möglichst stabilen Zellspannung für eine Stunde äquillibriert. Anschließend werden unter den gewünschten Bedingungen U/I-Kennlinien bei zunehmender Stromlast zwischen OCV und 1,2 A/cm^2 gemessen. An 26 Messpunkten werden die Zelldaten, gemittelt über eine Messzeit von 10 Sekunden aufgezeichnet, wobei zur Äquillibrierung der Zelle nach jedem Wechsel der Strombelastung eine Wartezeit von einer Minute eingehalten wird. Die Auswertung und Visualisierung der U/I-Kennlinien erfolgt mittels Microsoft-Excel.

Cyclovoltammogramme werden mit einer Elektrochemischen Workstation IM6 (Zahner Elektrik) unter Verwendung der Thales Software (Version 1.17; Zahner Elektrik) aufgenommen. Die Zelle wird dabei am Teststand mit manuellen eingestellten Gasflüssen als Halbzelle betrieben. Dabei wird die eigentliche Kathode der EME mit 10 sccm/min befeuchtetem Wasserstoff gespült und dient so als Referenz- und Gegenelektrode. Die Anode wird während der Messung mit 50-100 sccm/min Stickstoff gespült, bzw. im Fall der CO-Desorptionsmessungen zuvor mit 5% CO in Wasserstoff versorgt. In Zweielektrodenanordnung werden aufeinander folgend mehrere Cyclen im Bereich zwischen -0,50 und 1,0 V (vs. DHE), mit einem Vorschub von 10 mV/s aufgenommen.

Die Untersuchungen im Rasterelektronenmikroskop (REM) werden an einem Zeiss DSM 940 durchgeführt, und mit dem Sekundärelektronendetektor (SE) aufgenommen. Die dargestellten Bilder sind digitale Aufnahmen der Bildschirmdarstellung, die über einen an den Videokanal des Mikroskops angeschlossenen PC aufgezeichnet werden. Die abgebildeten Querschnitte der Elektrode-Membran-Einheiten werden durch Kältebruch erhalten. Dazu wird die gut befeuchtete EME in flüssigem Stickstoff eingefroren und unmittelbar nach dem Herausnehmen mit Hilfe zweier Pinzetten gebrochen. Nach der Präparation der EME Proben auf REM-Probenträgern werden diese im Trockenschrank getrocknet und zur Verbesserung der Leitfähigkeit mit ca. 20 nm Gold besputtert (Balzers SCD 050, 25 mA, 400 sec.).

3.4.2 Einfluss der Präparationsmethode auf die Leistung der EME

Wie bereits beschrieben, hat die Morphologie der Elektroden, insbesondere deren Porosität, entscheidenden Einfluss auf die Leistung der Elektrode-Membran-Einheit. Eine Variation der

Präparationsbedingungen, sowie die graduelle Veränderung der Elektrodenzusammensetzung werden direkt in der Charakteristik der EME widergespiegelt.

3.4.2.1 Vergleich gesprühte und gepresste Elektrode

Um den Vergleich zwischen dem in der Literatur vielfach verwendeten blanket-Verfahrens und der in dieser Arbeit bevorzugten Sprühtechnik zu ermöglichen, werden Elektroden nach deren Herstellung im direkten Beschichtungsverfahren, analog den Bedingungen des blanket-Verfahrens durch Heißpressen fixiert. Dazu werden in den Sprührahmen mit der darin eingespannten EME beidseitig PTFE Folien (100 µm), sowie zwei planparallele Pressplatten aus Messing eingelegt. Der gesamte Aufbau wird in eine hydraulische Presse mit beheizbaren Aluminiumblöcken gelegt und darin fixiert. Nach dem Aufheizen der Presse auf 135°C wird die EME für 4 Minuten bei einem Pressdruck von 120-150 kg/cm^2 gepresst. Nach dem vorsichtigen Abziehen der PTFE-Folien wird die fertige Elektrode-Membran-Einheit ohne Abkühlen aus dem Sprührahmen ausgebaut.

Der Einfluss hydrophobisierender Zusätze in der Elektrodenschicht wird durch die Zugabe von PTFE Suspension zur Katalysatortinte bei der EME Präparation untersucht. Hierzu wird die zum Ereichen der gewünschten Belegung entsprechende Menge der Katalysatortinte in die Sprühpistole gefüllt. Das hierfür benötigte Tintenvolumen ergibt sich der Erfahrung nach aus den zuvor mit dem gleichen Tintenansatz hergestellten Elektrodenschichten. In akzeptablen Grenzen sind damit annähernd identische Katalysatorbelegungen bei mehreren Elektrode-Membran-Einheiten erreichbar. Nachdem ca. 2/3 der eingesetzten Katalysatortinte auf die Membran aufgetragen wurde, wird die restliche Tinte mit 150-200 µl einer PTFE Suspension (Dyneon TF 5032 PTFE, Verdünnung 1 : 4,5) versetzt und schließlich vollständig auf die Elektrode aufgetragen. Der sich dabei ergebende PTFE Anteil in der Elektrode (vgl. Tabelle 2, kursiv) wurde zuvor experimentell durch Aufsprühen des PTFE Zusatzes auf eine Membran unter vergleichbaren Bedingungen (bzgl. Verdünnung und Sprühtechnik) bestimmt.

Tabelle 2: untersuchte Einheiten mit Variation der Präparationsmethode bzw. PTFE-Anteils:

EME	Anode	Belegung[b]	Kathode	Belegung[b]	Präparationsmethode
JS 35-01	ETek Pt/Ru[a]	0,35	ETek Pt[a]	0,51	gesprüht, getempert
JS 35-03	ETek Pt/Ru[a]	0,38 + *0,1*	ETek Pt[a]	0,51 + *0,07*	gesprüht + *PTFE*
JS 38-01	ETek Pt/Ru[a]	0,42 + *0,07*	ETek Pt[a]	0,51 + *0,1*	gesprüht + *PTFE*, gepresst

[a] Nafiongehalt: 33%-gew.
[b] Masse Edelmetall bzw. *PTFE* in [mg/cm^2]

Im direkten Vergleich der U/I-Kennlinien zeigt sich deutlich der Einfluss des Heißpressens auf die Leistung der Elektrode-Membran-Einheit JS 38-01. Im Gegensatz zu der in der Elektrodenzusammensetzung vergleichbaren EME JS 35-03 erreicht die Zelle mit den gepressten Elektroden nicht die Leistung der getemperten Einheiten. Über den gesamten Bereich der Strom-Spannungskennlinie werden an den charakteristischen Zellspannungen deutlich geringere Stromdichten erreicht vgl. Tabelle 3. Es wurde davon ausgegangen, dass in einer heiß verpressten Elektrode-Membran-Einheit der IR-Anteil der Leistungsverluste durch die innigere Verbindung der Russpartikel verringert werden könnte, dies konnte in diesem Experiment jedoch nicht verifiziert werden. Vielmehr verläuft die U/I-Kennlinie der gepressten EME im Bereich mittlerer Stromdichten deutlich steiler abfallend im Vergleich zu den nicht verpressten Pendants (Abbildung 12). Der zunehmende Spannungsabfall bei hohen Stromdichten (über 800 mA/cm^2) ist nicht charakteristisch genug, um daraus sicher auf eine gesteigerte Diffusionshemmung auf Grund der geringeren Porosität der verpressten Elektroden zu schließen (vgl. Abbildung 13, Abbildung 14). Auch nicht im Fall der gesprühten Elektrode-Membran-Einheit, die in den obersten Schichten der Elektroden mit PTFE angereichert wurde, ist eine entsprechend typische Krümmung der Kennlinie zu beobachten. Durch die zusätzliche Hydrophobisierung sollte der Abtransport des Wassers aus den Poren der EME verbessert und so die Leistung der Zelle v.a. bei großen Stromdichten erhöht werden. Das bei Strömen größer 1 A/cm^2 vermehrt gebildete Produktwasser führt in vielen Fällen zu einem „Fluten“ der Katalysatorschicht, wodurch die Zellleistung auf Grund des verringerten Stofftransports merklich beeinflusst wird. Die Kennlinie der Elektrode-Membran-Einheit JS 35-03 liegt im Bereich mittlerer Stromdichten deutlich über derjenigen der nicht zusätzlich hydrophobisierten EME. Für hohe Stromdichten verringert sich jedoch deren Vorteil und die beiden ansonsten analog präparierten Elektrode-Membran-Einheiten erreichen dort identische Leistungsdaten.

Tabelle 3: Charakteristische Zellspannungen in Abhängigkeit von der Präparationsmethode.

Elektrode-Membran-Einheit	Präparationsmethode	Stromdichte [mAcm^{-2}]		
		750 mV	600 mV	500 mV
JS 35-01	gesprüht, getempert	110	400	615
JS 35-03	gesprüht + *PTFE*	130	480	690
JS 38-01	gesprüht + *PTFE*, gepresst	110	300	450

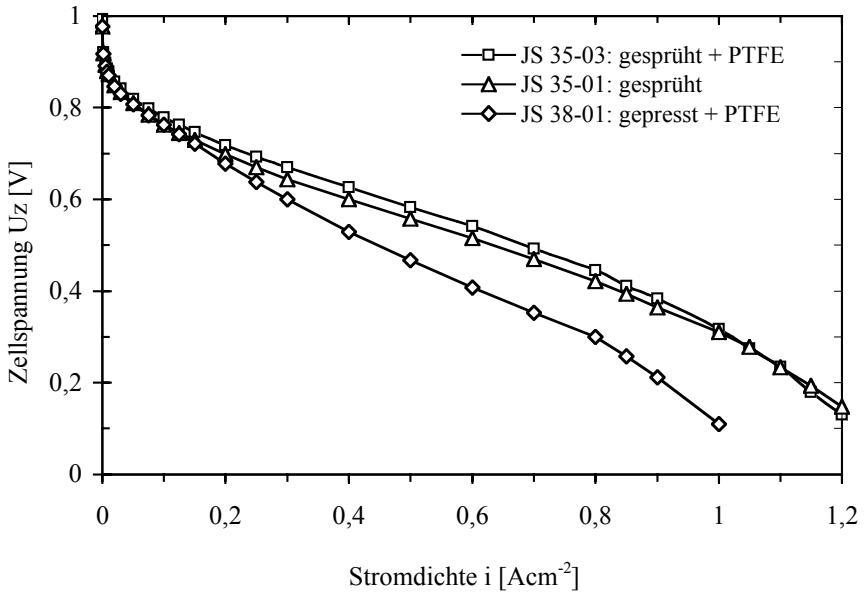

Abbildung 12: Einfluß der Präparationsmethode auf die U/I-Charakteritsik unterschiedlicher Elektrode-Membran-Einheiten. Anode jeweils mit ETek Pt/Ru, Kathode mit ETek Pt, 33% Nafion.

Auf Grund dieser Ergebnisse wird im Folgenden auf die Beimischung von PTFE zu den Katalysatortinten bei der Herstellung der Elektrode-Membran-Einheiten verzichtet, da der dadurch erzielte Vorteil den zusätzlichen Aufwand nicht ausreichend rechtfertigt.

Im Rasterelektronenmikroskop wird die Mikrostruktur der Elektrode-Membran-Einheiten nach Abschluss der elektrochemischen Charakterisierung untersucht. Dabei wird insbesondere der Einfluss der Präparationsmethode auf die Morphologie der Elektrodenschichten deutlich. Durch das Sprühverfahren und das, die Struktur erhaltende Tempern der EME, wird eine ausgeprägt poröse Elektrodenmikrostruktur erzeugt (Abbildung 13). Die Katalysatorpartikel befinden sich darin in einem lockeren Gefüge, dass durch die gesamte Elektrodenschicht hindurch von Kanälen und Kavitäten unterschiedlicher Größe durchzogen ist. Trotz ihrer lockeren Struktur weist die Katalysatorschicht eine gute Haftung zur Membran auf. Die Verbindung zwischen Elektrode und Membran bleibt trotz der mechanischen Beanspruchungen, zum einen durch das Quellen der Membran im Betrieb, aber auch durch den Kältebruch bei der REM-

Probenpräparation, über den gesamten Bereich des untersuchten EME-Querschnitts vollständig erhalten. Der Übergang zwischen zentraler Membran und der Katalysatorschicht erfolgt glatt entlang der Bruchebene und weist keine Ausbrüche der Elektrode auf.

Obwohl die untersuchte Elektrode-Membran-Einheit bereits im Brennstoffzellenaufbau betrieben wurde, zeigen sich deren Oberfläche keine Anzeichen einer Verdichtung bzw. deutliche Abdrücke der aufgepressten GDL. Die offenporige Beschaffenheit der Elektrode bleibt nach dem Betrieb auch an deren leicht unebenen Oberfläche erhalten, was darauf hindeutet, dass bereits der in der Katalysatorschicht enthaltene Nafionanteil von 33% zu einer ausreichend hohen Festigkeit der Elektrode-Membran-Einheit führt. Wie im rechten Bild der Abbildung 13 in der linken oberen Ecke zu erkennen ist, sind auf der Oberfläche der Elektrode zum Teil tief reichende Risse zu erkennen, die bei fast allen untersuchten Proben auftreten. Diese entstehen durch die massiven Längenänderungen beim Quellen bzw. Schrumpfen der Membran, das durch deren wechselnden Feuchtigkeitsgehalt induziert wird. Das von der Membran abweichende Quellverhalten führt letztlich zum Aufbrechen der darauf fixierten der Elektrodenschichten.

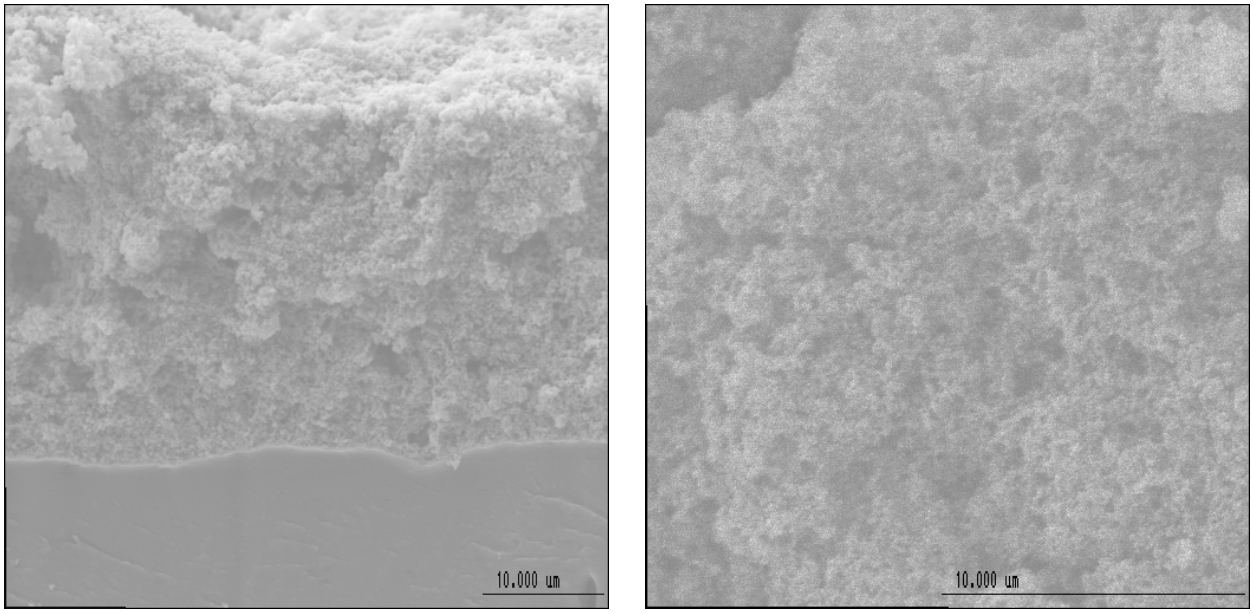

Abbildung 13: Gesprühte EME JS 35-03, links Bruchkante, rechts Oberfläche (1500- bzw. 5000-fach, 10kV).

Weitaus deutlicher sind diese Spannungsrisse an der glatteren und geschlosseneren Oberfläche gepresster Elektrode-Membran-Einheiten zu beobachten (Abbildung 14). Die in dargestellte EME wurde zwar auch durch direktes Aufsprühen der Katalysatortinte auf die Membran

präpariert, die Fixierung der Elektrodenschichten erfolgte jedoch durch anschießendes Heißpressen bei 125°C und 1,4 kN/cm^2. Die bereits augenscheinlich glatteren Elektroden zeigen in der Untersuchung im Elektronenmikroskop eine deutlich verschiedene Mikrostruktur zu der getemperten Elektrode-Membran-Einheit. Die deutlichsten Unterschiede ergeben sich bei der Betrachtung der Oberfläche im rechten Bild. Diese wirkt deutlich glatter, geschlossener und weist eine wesentlich geringere Porosität auf. Auf Grund dieser definierteren Oberflächenstruktur sind die bereits beschriebenen Spannungsrisse der Elektrode klarer zu erkennen. Es sind auch die Abdrücke der in der Zelle auf die Elektroden aufgepressten Gasdiffusionslagen deutlich zu sehen. Zum Teil wurden die Kohlefasern des verwendeten Toray-Papiers tief in die Elektrodenschicht eingeprägt. Die meisten anderen beobachteten Spuren der GDL sind jedoch weniger stark ausgebildet. Im Kältebruch zeigt sich, dass die dichtere und weniger poröse Struktur durch die gesamte Dicke der Elektrode fortsetzt. Obwohl die Katalysatorschicht direkt aufgesprüht wurde, ist auch nahe der Membran keine Zunahme der Porosität zu beobachten, was darauf hindeutet, dass die Elektrodenschichten durch das Heißpressen durchgängig verdichtet worden sind.

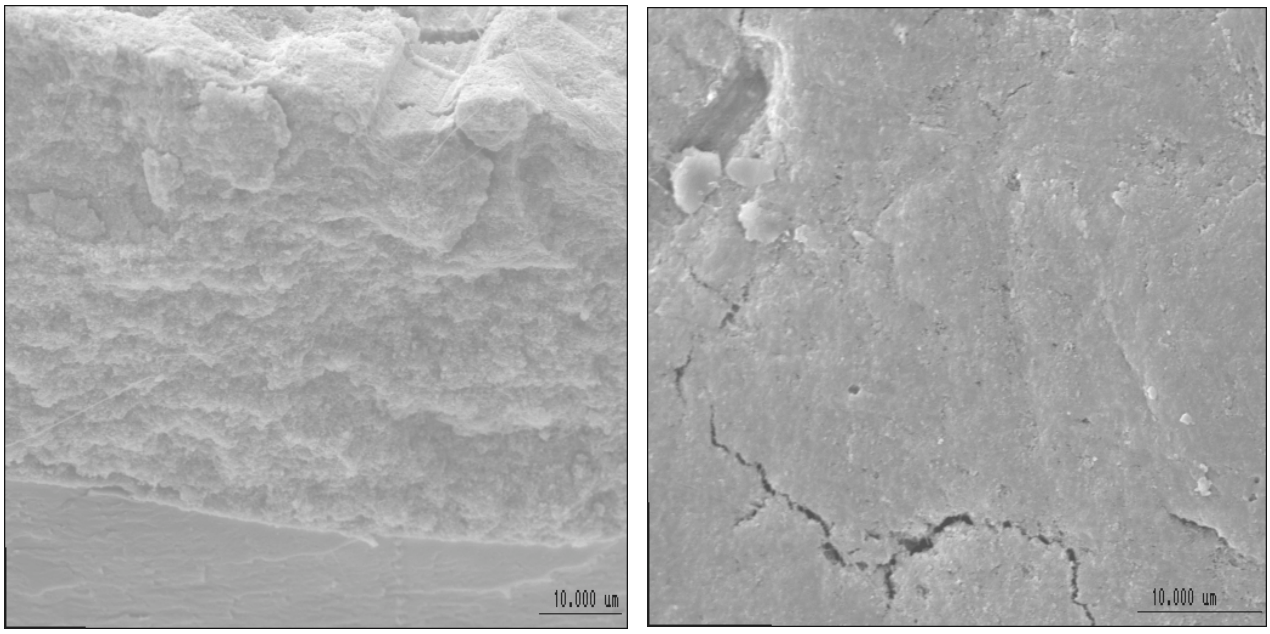

Abbildung 14: Gesprühte und anschließend gepresste EME JS 38-01, links Bruchkante, rechts Oberfläche (1300- bzw. 2000-fach, 10kV).

Auch im Fall der gepressten Elektrode ist deren Kontakt zur zentralen Membran gleichmäßig und ausreichend fest, wie im Kältebruch, Abbildung 14, zu sehen ist. Die mechanische Beanspruchung sowohl im Betrieb, als auch bei der Präparation der REM Probe führen nicht zur

Ablösung der Katalysatorschicht. Zudem ist die Bruchkante am Übergang zur Membran frei von Ausbrüchen der Elektrode.

3.4.2.2 Einfluss des Nafiongehalts auf die aktive Oberfläche der Elektrode

Auf Grund der unter Abschnitt 3.1 beschriebenen Zusammenhänge zwischen dem Elektrolytgehalt der Elektroden, deren Ionenleitfähigkeit, sowie deren Gaspermeabilität, hat neben der Präparationsmethode der EME auch die Zusammensetzung der verwendeten Katalysatortinte einen entscheidenden Einfluss auf die Charakteristik der Brennstoffzelle. Um die Abhängigkeit der in der U/I-Kennlinie gezeigten Leistungsfähigkeit der Zelle vom Elektrolytgehalt der Elektrodenschichten zu zeigen, wird eine Reihe verschiedener Elektrode-Membran-Einheiten bezüglich aktiver Oberfläche und Porosität der Elektrode miteinander verglichen.

Hierzu werden fünf Elektrode-Membran-Einheiten auf Basis eines Platinkatalysators (Heraeus, 40% Pt auf Aktivkohle) mit unterschiedlichen Nafionkonzentrationen in der Anodenschicht präpariert. Die Kathoden werden ebenfalls mit diesem Katalysator, jedoch jeweils mit einem Nafiongehalt von 50% beschichtet (vgl. Tabelle 4). Die Herstellung erfolgt mit der bereits beschriebenen Sprühtechnik, wobei versucht wird, die einzelnen Elektrode-Membran-Einheiten innerhalb der Möglichkeiten, die die manuelle Methode bietet, gleichartig zu präparieren. Die beschichteten EME werden nicht gepresst, sondern wie zuvor beschrieben bei 140°C getempert, um so eine große Porosität der Elektrodenschichten zu erhalten.

Tabelle 4: Einheiten mit Pt/Pt Elektroden (Heraeus) und zunehmendem Nafiongehalt:

EME	Nafiongehalt Anode	Belegung Anode	Belegung Kathode[a]	Elektrodenbeschaffenheit
JS 67-01	25%	0,35	0,50	wenig abriebfest
JS 67-03	33%	0,35	0,51	glatt, homogen
JS 72-02	50%	0,35	0,49	glatt, homogen
JS 67-05	60%	0,32	0,41	glatt, homogen
JS 67-04	75%	0,33	0,39	leicht schuppig

[a] Nafiongehalt Kathode: 50%

Als geeignete Methode zur Bestimmung der realen aktiven Oberfläche des in der Elektrode eingesetzten Platins wird, in Anlehnung an die unter Abschnitt 4.2.2 beschriebenen Experimente mit rotierenden Scheibenelektroden, die Technik des CO-stripping angewandt. In dem üblichen Teststandaufbau, in dem die Zelle mit verschiedenen Gasen versorgt werden kann, wird die EME, eingebaut im Brennstoffzellengehäuse, anstelle mit der elektronischen Last mit einem Potentiostaten (IM6, Zahner Elektrik) verbunden. Dadurch sind an der Brennstoffzelle weiter gehende elektrochemische Untersuchungen wie Cyclovoltammetrie, Impedanzspektroskopie oder Polarisationsexperimente durchführbar, die weitere Aussagen über die Beschaffenheit der EME und die daran ablaufenden Reaktionen ermöglichen. Die Verschaltung der Zelle erfolgt im Zweielektrodenaufbau, wobei die zu untersuchende Elektrode (Anode der Brennstoffzelle) als Arbeitselektrode, die Andere als Gegen- und Referenzelektrode dient. Die Gegenelektrode wird während des Experiments mit 50 ml/min befeuchtetem Wasserstoff gespült, wodurch sich daran ein konstantes Potential sehr nahe 0 V (vs. RHE) einstellt. Die Gegenelektrode dient daher als Referenz in Form der dynamischen Wasserstoffelektrode. Die Arbeitselektrode kann wahlweise mit befeuchtetem Stickstoff oder mit einer Mischung von 5% CO in Wasserstoff gespült werden.

Für die Beladung der Katalysatoroberfläche mit Kohlenmonoxid wird die Arbeitselektrode mit 50-100 ml/min des unbefeuchteten H_2/CO-Gemischs gespült. Dabei stellt sich, auf Grund des enthaltenen Wasserstoffs, an der Arbeitselektrode ein Potential von 0V, bezogen auf das Potential der Referenzelektrode ein. Während der Einwirkung des CO-Gasgemischs bleibt der Potentiostat daher abgeschaltet. Die Zelle wird so lange mit Kohlenmonoxid in Kontakt gehalten, bis sichergestellt ist, dass die Oberfläche des Platinkatalysators bis zur Sättigung mit adsorbiertem CO bedeckt ist. In den durchgeführten Versuchen konnte gezeigt werden, dass nach einer CO Einwirkung über 45-60 Minuten hinaus keine weitere Zunahme an desorbierbarem CO erfolgt. Nachdem die Oberfläche des Katalysators mit CO gesättigt wurde, wird die Arbeitselektrode mit Stickstoff gespült (100 ml/min, befeuchtet). Dabei steigt das relative Potential der Arbeitselektrode sehr schnell bis auf 130 mV an. Um eine vorzeitige oxidative Desorption des CO zu vermeiden, wird beim Erreichen von 100 mV der Potentiostat eingeschaltet und das Elektrodenpotential bei 100 mV festgehalten. Nach genau 5 Minuten Spülzeit wird eine Serie von drei Cyclovoltammogrammen aufgenommen. Der Bereich zwischen 50 mV und 1,2 V wird dabei mit einer Anstiegsrate von 10 mV/sec durchlaufen. Im ersten Vorwärtsscan wird, beginnend bei ca. 500 mV, das an der Platinoberfläche adsorbierte CO oxidativ desorbiert. Da für die Reaktion an den einzelnen Platinclustern diese sowohl elektrisch, als auch ionisch

kontaktiert sein müssen, ergeben sich, abhängig vom Nafiongehalt der Arbeitselektrode, unterschiedlich starke Oxidationsströme in den CV-Diagrammen (Abbildung 15).

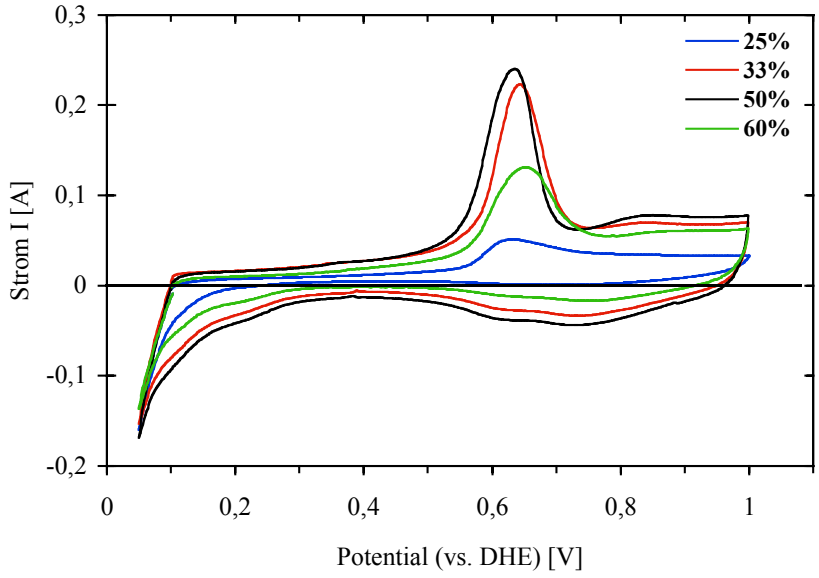

Abbildung 15: Abhängigkeit der CO-Strippingladung und der Doppelschichtkapazität vom Nafiongehalt der Elektrode. Dargestellt ist der Verlauf des 1. Scans.

Als ein Maß für die Menge des an der Platinoberfläche anhaftenden, desorbierbaren CO dient die im Cyclovoltammogramm innerhalb des anodischen Oxidationspeak übertragene Ladung (farradayische Stromanteile).[30] Bei der Auswertung der CV-Spektren wird für die jeweilige Elektrode an jedem Potentialpunkt die Differenz aus den Stromwerten des ersten und zweiten Scans gebildet und im Bereich zwischen 500 und 1000 mV (vs. DHE) daraus die, zwischen beiden Kurven eingeschlossene Fläche bestimmt (Abbildung 16).

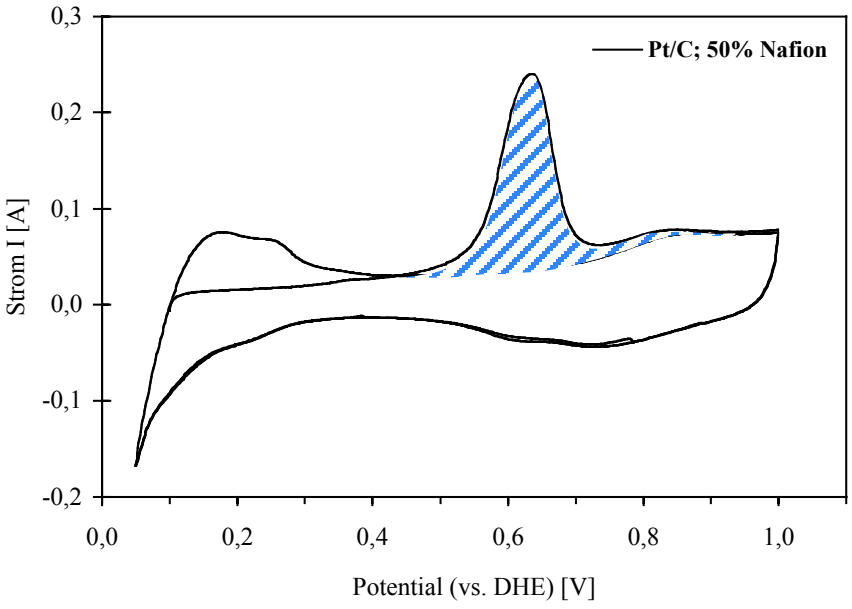

Abbildung 16: Bestimmung der CO-Strippingladung. Die blau schraffierte Fläche entspricht dem berechneten Integral zwischen erstem und zweitem Scan im CV zwischen 0,5 bis 1 V.

Über die Scangeschwindigkeit (10 mV/s) wird schließlich die während der CO Oxidation geflossene Ladungsmenge berechnet. Dabei wird für diese qualitative Betrachtung vereinfachend angenommen, dass sich durch die Anlagerung bzw. die oxidative Desorption des Kohlenmonoxids keine signifikante Änderung der nicht-farradayischen Anteile im Cyclovoltammogramm ergibt. So wird bei der Bestimmung der CO-Oxidationsladung zugrunde gelegt, dass sich sowohl die auf die Elektrode übertragene Doppelschichtladung, als auch der Anteil des Oxidationsstroms, der z.B. zur Bildung von Oberflächenoxiden am Platin, von der Oxidation des Kohlenmonoxids nicht beeinflusst wird. Eine exaktere Differenzierung der durch das CO induzierten Effekte auf die nicht-farradayischen Ladungsanteile kann nur durch aufwändige Messungen bestimmt werden, die die kontrollierten Bedingungen idealer Elektroden erfordern. Durch eine präzise online Messung des desorbierten CO_2 könnte es hingegen möglich sein, die elektrochemisch bestimmte CO Menge auch an realen Brennstoffzellenelektroden zu überprüfen.

Die erzielten Ergebnisse einzelner CO-Strippingversuche sind in Abbildung 17 links in Bezug auf den Nafiongehalt der untersuchten Elektrode abgetragen. Trotz der Streuung der Messergebnisse ist die Tendenz der Strippingladung in Abhängigkeit vom Elektrolytgehalt deutlich erkennbar (die gestrichelte Linie dient zur Veranschaulichung). Mit zunehmendem Nafiongehalt von 25% auf 50% nimmt die errechnete Ladungsmenge dabei um den Faktor 5 zu. Bei einem Anteil von 60% Elektrolyt in der Katalysatorschicht fällt die Strippingladung jedoch wieder signifikant ab. Aus den Ergebnissen der unterschiedlichen Elektrode-Membran-Einheiten lässt sich, für den verwendeten Platin Katalysator von Heraeus (40% Pt auf Aktivkohle), ein optimales Verhältnis zwischen Katalysatormenge und Elektrolyt im Bereich um 50% ermitteln.

Neben der CO-Strippingladung kann zur Abschätzung der aktiven Oberfläche der Elektrodenschichten die Berechnung der, während eines CV-Scans bei der Umladung der Elektroden fließende Ladungsmenge, herangezogen werden. Diese so genannte differenzielle Doppelschichtkapazität wird aus der Fläche bestimmt, die im Basis-CV der Zelle, im Bereich von 300 bis 325 mV zwischen Hin- und Rückscan eingeschlossen wird. Auch in diesem Fall zeigt sich ein direkter Zusammenhang zwischen Nafiongehalt der Elektrode und deren Doppelschichtkapazität. So führt eine zunehmende Benetzung der Russpartikel mit dem Polymerelektrolyten zu einer Zunahme der in der Elektrode akkumulierbaren Ladung (Abbildung 17, rechts). Bei weiter steigendem Nafiongehalt (> 50%) durchläuft die Kapazität der Elektrode ebenfalls ein Maximum und nimmt anschließend wieder deutlich ab. Ein Grund hierfür liegt in dem elektrisch isolierend wirkenden Nafion, das die Kohlenstoffpartikel zunehmend umhüllt und somit den Elektronen-

transport erschwert. Die Darstellung der differenziellen Doppelschichtkapazität erfolgt in Bezug auf die Elektrodenfläche bzw. die in der Elektrode enthaltene Katalysatormenge (Abbildung 17). Dadurch werden Unterschiede in der Beladung und damit der Dicke zwischen einzelnen Elektrode-Membran-Einheiten ausgeglichen. Die schraffierte Linie soll nur die Tendenz der Ergebnisse veranschaulichen. In guter Übereinstimmung mit der CO-Strippingladung ergibt die Betrachtung der differenziellen Doppelschichtkapazität ein Optimum für den Nafiongehalt zwischen 40 und 50%, bezogen auf das Gewicht des eingesetzten Katalysators.

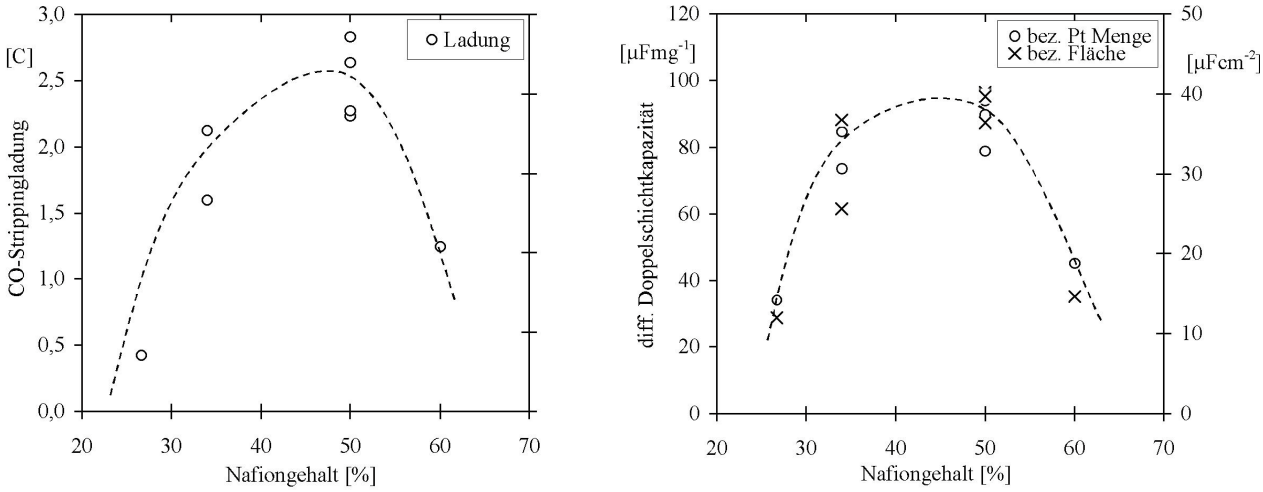

Abbildung 17: links: Abhängigkeit der CO-Strippingladung vom Nafiongehalt der Elektrode.
rechts: Einfluß des Nafiongehalts auf die Doppelschichtkapazität der Elektrode.

Neben dem beschriebenen Verhalten der Elektrode-Membran-Einheiten als Halbzelle (die Gegenelektrode wird mit Wasserstoff gespült), zeigt sich der Einfluss des Nafiongehalts auch im regulären Brennstoffzellenbetrieb. Zwar wurde eine weit gehend identische Präparation und Katalysatorbeladung der Elektroden geachtet, bei den Messungen im Brennstoffzellenaufbau musste jedoch auf Grund des differierenden Verhaltens der Elektrode-Membran-Einheiten die Befeuchtungsbedingungen in weiteren Grenzen angepasst werden. Eine EME mit geringem Nafiongehalt benötigt für einen stabilen Betrieb vergleichsweise geringe Befeuchtertemperaturen, die aber nur in einem sehr engen Bereich variabel sind. Bei geringfügig vom Optimum abweichendem Wassergehalt in den Brenngasen bricht die Zellspannung bei zunehmenden Stromdichten deutlich ein und tendiert zur Instabilität. Mit zunehmendem Elektrolytgehalt hingegen müssen die Zellen bei höheren Befeuchtertemperaturen betrieben werden. Andererseits nimmt jedoch auch die Bandbreite zu, im dem die Gasbefeuchtung verändert werden kann, ohne

dass starke Leistungseinbußen der Zellen bzw. eine instabile Zellspannung beobachtet wird. Die Strom-Spannungskurven der einzelnen Elektrode-Membran-Einheit mit unterschiedlichen Nafionkonzentrationen, die jeweils bei optimierten Befeuchtungsbedingungen aufgenommen wurden, sind in Abbildung 18 dargestellt.

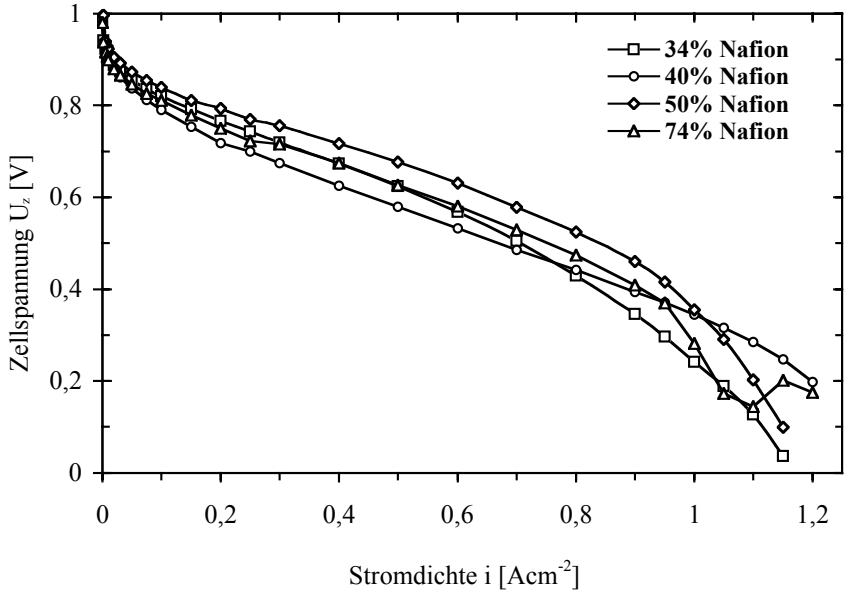

Abbildung 18: Abhängigkeit der Zellleistung vom Nafiongehalt der Anode. Die Betriebsparameter sind auf die Eigenschaften der einzelnen Elektrode-Membran-Einheiten angepasst.

Der direkte Vergleich der unterschiedlichen Elektrode-Membran-Einheiten ist auch über die charakteristischen Stromdichtewerte möglich, die die einzelnen Zellen bei bestimmten Zellspannungen erreichen. Diese sind in Tabelle 5 zusammengefasst dargestellt.

Tabelle 5: Erreichte Stromdichten des Platinkatalysators Heraeus bei charakteristischen Zellspannungen, in Abhängigkeit vom Nafiongehalt der Anode.

Nafiongehalt	750 mV	600 mV	500 mV
34%	230	580	700
40%	150	450	650
50%	310	670	830
74%	200	550	750

Die hier beschriebenen Untersuchungen haben gezeigt, dass der Elektrolytgehalt in den Elektroden der Elektrode-Membran-Einheit deutlichen Einfluss auf deren Leistungsfähigkeit hat. So

wird die aktive Oberfläche der Katalysatorschicht und somit die Verfügbarkeit der darin enthaltenen Katalysatorpartikel für die elektrochemische Reaktion beeinflusst. Somit kann durch die Optimierung des Verhältnisses zwischen Nafion und Katalysator in den Elektroden die Leistung der Zelle merklich gesteigert werden. Dabei ist die Zusammensetzung der Katalysatortinte bei der Herstellung der EME an das verwendete Präparationsverfahren, sowie an die Eigenschaften des Katalysators anzupassen. Insbesondere hat die spezifische Oberfläche des Russträgers Einfluss auf die adäquate Nafionmenge, die für eine optimale ionische Anbindung der Katalysatorpartikel in der Elektrode-Membran-Einheit nötig ist. Letztlich ist es dadurch möglich, die Menge an eingesetztem Edelmetall, bei gleich bleibender bzw. gesteigerter Leistungsdichte der Brennstoffzelle, zu verringern.

4 CO-tolerante Anodenkatalysatoren

Die Arbeiten in diesem Themenbereich wurden im Rahmen eines DFG-Projekts in Zusammenarbeit mit den Gruppen von Prof. Bönnemann (MPI Mülheim/Ruhr), Prof. Behm (Universität Ulm) und Prof. Hormes (Universität Bonn) durchgeführt. Die verwendeten Kolloidkatalysatoren wurden in der Gruppe von Prof. Bönnemann hergestellt und teilcharakterisiert (z.T. Konditionierung und HRTEM). Die Katalysatoren wurden auf den verschiedenen Stufen der Herstellung (Kolloide, geträgert und konditioniert) anschließend in der Gruppe von Prof. Behm anhand unterschiedlicher elektrochemischer und physikalischer Methoden (RDE, DEMS, XPS) charakterisiert. In der Gruppe von Prof. Hormes wurde die atomare Struktur der Metallpartikel durch Röntgenbeugungs- und -absorptionsmethoden (XRD, EXAFS, XANES) zu unterschiedlichen Zeitpunkten der Präparation bzw. nach deren Verwendung in der Brennstoffzelle untersucht. Ausgewählte Katalysatoren wurden schließlich am ZSW im Brennstoffzellenaufbau in Hinblick auf deren Leistungsfähigkeit und CO-Toleranz getestet, sowie einem Dauertest über 1000 Stunden unterzogen. Die einzelnen Verfahren, sowie Ergebnisse der Untersuchungen werden im Folgenden detailliert dargestellt.

4.1 Betrieb einer Brennstoffzelle mit Reformat

4.1.1 Vorteile reformierter Brenngase

Im Bereich der Niedertemperatur Brennstoffzellen ist Wasserstoff noch immer der am häufigsten verwendete Energieträger. Vor allem die gute Kinetik der H_2 Oxidation und die völlige Schadstofffreiheit des Abgases sprechen für dessen Einsatz in vielen Bereichen der elektrochemischen Energiewandlung. Dabei ist die Popularität der PEFC in den letzten Jahren vor allem auf die vielfach propagierte Absicht der Automobilhersteller zurückzuführen, noch innerhalb dieser Dekade serientaugliche Brennstoffzellenfahrzeuge herstellen zu können. Für eine kommerzielle Verwendung von Brennstoffzellen in der Elektrotraktion gilt jedoch eine akzeptable Reichweite des Fahrzeugs unter anderem als entscheidendes Kriterium für den Erfolg am Markt. Daher müssen für mobile Brennstoffzellen Energieträger mit hohem Energiegehalt genutzt werden. Ganz entsprechend ergibt sich für die Einführung stationärer Systeme die Anforderung, den heute in vielen Haushalten verfügbaren Energieträger Erdgas umsetzen zu

können, um damit den Zeitraum bis zur Etablierung einer Flächen deckenden Wasserstoffinfrastruktur zu überbrücken. Die mit konventionellen Technologien genutzten fossilen Brennstoffe Benzin und Diesel, sowie die niederen Alkohole Methanol bzw. Ethanol besitzen im Vergleich zu Wasserstoff und Erdgas eine höhere Volumen bezogene Energiespeicherdichte (Tabelle 6).

Tabelle 6: Spezifische Energiespeicherdichte konventioneller Treibstoffe und von Wasserstoff[31]

Energieträger	Energieinhalt[a]			
	[kWh/l]	[MJ/l]	[kWh/kg]	[MJ/kg]
H_2 (gasförmig[b])	0,003	0,011	33,3	120,0
H_2 (flüssig)	2,36	8,5	39,4	141,9
Erdgas	0,008-0,01	0,032-0,037	10,6-13,1	38,1-47,2
Benzin	≈ 9	≈ 31	≈12,0	≈ 44,7
Diesel	≈10	≈ 33	≈11,9	≈ 44,6
Methanol	4,4	16,0	5,5	19,7

[a]bezogen auf unteren Heizwert
[b]bei 0,1 MPa

Der Masse bezogene Energieinhalt des Wasserstoffs ist zwar um den Faktor 3 bis 6 höher im Vergleich zu fossilen Brennstoffen, in mobilen Anwendungen ist jedoch vornehmlich der Raumbedarf des Energiespeichers entscheidend. So resultiert aus der geringeren Speicherdichte gasförmigen Wasserstoffs und dem limitierten Tankvolumen in einem Brennstoffzellenfahrzeug, eine geringere mitgeführte Energiemenge und somit letztlich eine reduzierte Reichweite im Vergleich zu konventionellen Fahrzeugen. Erst durch Komprimierung des Wasserstoffs, auf einen im Automobilbereich bislang ungebräuchlich hohen Druck von über 35 MPa, erlaubt die Speicherung adäquater Energiemengen, um akzeptable Reichweiten mit Wasserstoff betriebenen Brennstoffzellenfahrzeugen zu erreichen.[32] Auch wenn tiefkalt verflüssigter Wasserstoff (LH) einen deutlich höheren Energieinhalt besitzt, so relativieren energieaufwändige Verflüssigung und die problematische Langzeitspeicherung im Fahrzeug diesen Vorteil. Während letztere lediglich Platz raubende Isoliertanks, sowie einen täglichen Verlust von ca. 1-2%-Vol. mit sich bringt, bedarf die Herstellung des flüssigen Wasserstoffs des Aufwands von 25-35% der darin enthaltenen Energie. Wenn für die Verflüssigung Elektroenergie eingesetzt wird, die mit klassischen thermo-mechanischen Kraftwerken gewonnen wird, führt der bei der Umwandlung

der Primärenergie erzielte Wirkungsgrad von ca. 33% dazu, dass die für die Verflüssigung eingesetze Primärenergie der im flüssigen Wasserstoff enthaltenen Energiemenge entspricht.

Gegen eine schnelle Markteinführung Wasserstoff betriebener Brennstoffzellen im automobilen Sektor, spricht die zur Zeit noch deutlich bessere Verfügbarkeit fossiler Brennstoffe.[33] Bis zum heutigen Zeitpunkt ist die direkte Umsetzung kohlenstoffhaltiger Energieträger nur in Hochtemperatursystemen (MCFC und SOFC) mit zufrieden stellender Effizienz möglich. Im Bereich der PEFC wird durch deren geringe Betriebstemperatur und die daraus resultierende kinetische Hemmung elektrokatalytischer Reaktionen, die direkte Verwendung von Kohlenwasserstoffen drastisch limitiert. Es gelingt mit den heute zur Verfügung stehenden Elektrokatalysatoren nur sehr schwer, die in Aliphaten oder höheren Alkoholen vorhandenen C-C-Bindungen effizient zu spalten. Arbeiten unter anderem von Lamy et al.[34] konnten zwar die prinzipielle Machbarkeit zeigen, die bei der Umsetzung von Ethanol an Platin, Iridium oder Rhodium Katalysatoren erzielten Stromdichten liegen jedoch nur im Bereich weniger hundert Milliampère pro cm^2. Die Schwierigkeit, die C–C–Bindungen höherer Kohlenwasserstoffe elektrokatalytisch zu spalten, führt zur nur teilweisen Oxidation höherer Alkohole. Folglich sind an Stelle von CO_2 vor allem die homologen Aldehyde bzw. Carbonsäuren Hauptprodukte der Umsetzung von Alkoholen in PEFCs.[35]

Neben einer geringen Effizienz der unvollständigen Reaktion führen deren Carbonyl haltigen Produkte zur Vergiftung der verwendeten Edelmetallkatalysatoren. Bislang ist daher für die elektrochemische Stromerzeugung die Auswahl an Kohlenwasserstoffen auf C_1-Systeme, wie Methanol (bzw. dessen Derivate Dimethylether[36] und Methylformiat) beschränkt. In den letzten Jahren steht die Direktmethanolbrennstoffzelle (DMFC) dennoch im Focus intensiver Forschungs- und Entwicklungsarbeiten. Die prinzipielle Einfachheit eines DMFC-Systems mit dem möglichen Verzicht auf aufwändige Gasbefeuchtungs- sowie Gasspeicherungseinheiten, prädestiniert prinzipiell diese Brennstoffzellentechnologie für mobile Applikationen. Die Anwendung der Direkt-Methanol-Brennstoffzelle ist aber, auf Grund noch nicht ausreichend gelöster Materialprobleme, noch auf Anwendungen mit geringen Leistungsanforderungen (< 1 kW) beschränkt. Für eine deutliche Steigerung der Effizienz von DMFC-Systemen sind aktivere Katalysatoren nötig, sowie Membranen, die im Vergleich zu den heute verfügbaren Materialien, eine deutlich geringere Methanolpermeabilität aufweisen.

Um höhere Leistungen zu erzielen, müssen kohlenstoffhaltige Energieträger daher vor der elektrochemischen Umsetzung in der Brennstoffzelle in ein wasserstoffreiches Gas überführt

werden. Hierfür finden die unterschiedlichen Verfahren partielle Oxidation (POX), autotherme[37] bzw. Dampfreformierung Verwendung, die sich vornehmlich in ihrer Reaktionsführung unterscheiden. Grundsätzlich werden in allen Reformierungsprozessen die Wasserstoffatome des umgesetzten Kohlenwasserstoffs abgespalten und dabei möglichst selektiv ausschließlich der Kohlenstoffanteil oxidiert. Die Reformierung von Kohlenwasserstoffen liefert ein Gasgemisch, das zu großen Teilen aus Wasserstoff und CO_2, sowie einer geringen Menge an CO besteht.

4.1.2 Auswirkungen von CO auf Platinkatalysatoren in der Brennstoffzelle

Für den Betrieb einer PEFC mit „Reformat“ muss jedoch das Kohlenmonoxid möglichst vollständig entfernt werden, da die in einer PEFC verwendeten, platinhaltigen Elektrokatalysatoren bereits durch die Anwesenheit geringer Mengen CO im Brenngas „vergiftet“ werden.[38,39] Der fortschreitenden Adsorption von Kohlenmonoxid auf der Oberfläche der Katalysatorpartikel einer PEFC wirkt bei den üblichen Betriebstemperaturen von unter 100°C nur eine geringe thermische Desorption entgegen. Dies führt zu einer zunehmend gehinderten katalytischen Umsetzung des Wasserstoffs an der Anode und somit zu einer abnehmenden Leistung der Brennstoffzelle (Abnahme der Zellspannung ΔU_z=-390mV bei 250 mA/cm^2; 250 ppm CO in H_2).[40] Neben der schnell einsetzenden Abnahme der Zellspannung treten durch die Anwesenheit von CO im Anodengas weitere Effekte auf, die die Leistung der Zelle zunehmend einschränken. Insbesondere bei hohen Kohlenmonoxidkonzentrationen kann eine starke Oszillation der Zellspannung auftreten, die auf eine massive Vergiftung des Anodenkatalysators hindeutet.

Bei geringem CO Gehalt wird in den meisten Fällen eine über längere Zeit stabile Leistung der Zelle erreicht. Es ist dabei lediglich eine, im Vergleich zum Betrieb mit reinem Wasserstoff leicht herabgesetzte Zellspannung zu beobachten. Bei höheren CO Belastungen kommt es dagegen zu einer kontinuierlichen Abnahme der Zellspannung. Bei zudem hohen Stromdichten zu beobachten, dass eine Stabilisierung der Zellspannung ausbleibt und diese stattdessen beschleunigend kollabiert. Wird dabei ein bestimmtes Anodenpotential überschritten, erreicht die Zelle abrupt wieder deutlich höhere Zellspannungen, die sogar der Leistung in reinem Wasserstoff nahe kommen können (vgl. Abbildung 19). Ausgehend davon setzt sich die kontinuierliche und sich zunehmend beschleunigende Abnahme der Zellspannung in Folge der Kohlenmonoxidabsorption fort. Dabei ist zu beobachten, dass sich die letztlich einstellende Oszillation zumeist in Frequenz und Amplitude stabilisiert und über längere Zeit sehr ähnlich verläuft. Zudem ist zu

beobachten, dass vor allem die Frequenz, aber auch die Ausdehnung der Spannungsoszillation, sowohl von der Stromdichte, als auch von der Konzentration an Kohlenmonoxid im Anodengas abhängt. Auch zeigt es sich, dass bei einer Verringerung von Strom- oder Schadgaslast die Zellspannungssprünge sich wieder bezüglich Häufigkeit und dem dabei überstrichenen Spannungsbereich reduzieren.

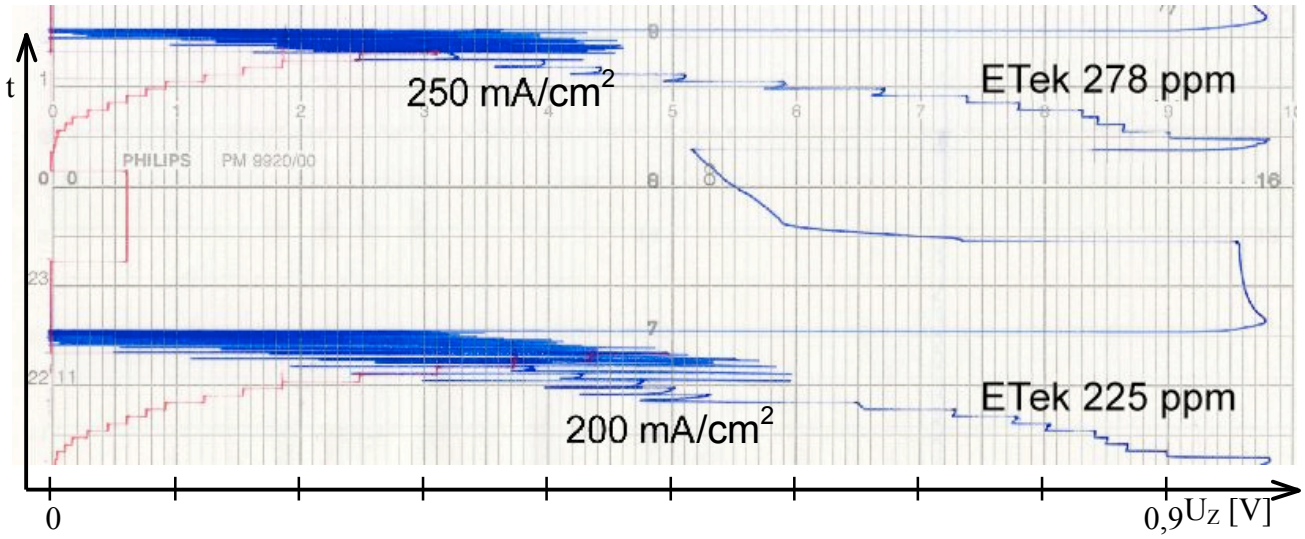

Abbildung 19: Schreiberprotokoll ETek Pt/Ru unter CO-Belastung mit 0,5% Air-bleed. Die blauen Kurven repräsentieren die Zellspannung.

Das Auftreten dieser annähernd regelmäßigen Spannungsoszillation ist vornehmlich auf elektrokatalytische Effekte an der Anode zurückzuführen. Um die Anteile beider Elektroden differenzieren zu können, wird beim Aufbau der Brennstoffzelle eine blanke Platinfolie, die auf Seite der Anode im Kontakt zur Membran steht mit eingebaut. Die Platinfolie wird vor dem Einbau mit Schleifpapier (Körnung 600) aufgeraut, mit 2-Propanol gereinigt und 2 Stunden in 1 molarer Schwefelsäure im Bereich ± 1,2 V cyclisiert. Beim Einbau wird darauf geachtet, dass die Folie weder mit dem Zellgehäuse, noch mit den Elektroden der EME direkt in Kontakt gerät. Während des Betriebs der Zelle d.h. während den Messungen wird mittels eines Netzteils eine Spannung von 3,0 V zwischen Platinfolie und der Anode der Elektrode-Membran-Einheit angelegt. Über einen im Stromkreis der Referenzelektrode befindlichen Widerstand wird der Strom auf unter 10 mA begrenzt. An der mit der befeuchteten Membran in Kontakt stehenden Platinfolie wird in geringem Maße Elektrolyse betrieben, wobei das Potential der sich an der Folie einstellenden dynamischen Wasserstoffelektrode über einen für die Messungen ausreichend langen Zeitraum stabil bleibt.

Durch diese interne Referenzelektrode in der Einzelzelle, kann der jeweilige Anteil der Halbzellen an der außen messbaren Zellspannung überhaupt erst differenziert werden. Im Fall der CO Vergiftung der Anode zeigt es sich, dass zwar die Kopplung durch den Elektrolyten auch die Kathode der Zelle durch den Anstieg des Anodenpotentials geringfügig beeinflusst, der Hauptanteil der Spannungsschwankung jedoch von der Wasserstoffelektrode herrührt. Das Potential der Anode, z.B. mit einem Pt/Ru Katalysator, steigt innerhalb einer Oszillationsperiode in dem bereits beschriebenen, sich kontinuierlich beschleunigenden Verlauf an. Beim Überschreiten von ca. 400 mV (vs. RHE) fällt das Anodenpotential plötzlich wieder auf nahe 0 mV zurück. Dieses Verhalten ist der, durch die zunehmende Beladung der Katalysatoroberfläche mit adsorbiertem CO, behinderten Wasserstoffreaktion zuzuschreiben. Mit der kontinuierlich abnehmenden Anzahl an freien reaktiven Zentren steigt das Anodenpotential stetig an. Wie bereits in Abschnitt 3.4.2.2 beschrieben wurde, setzt jedoch bei höheren Elektrodenpotentialen die Elektrooxidation des an der Katalysatoroberfläche adsorbierten Kohlenmonoxids ein. Dieses so genannte Initiationspotential liegt, abhängig von Art und Zusammensetzung des Katalysators, bei Werten zwischen 400 mV für Pt/Ru und 600 mV für Pt (vgl. Abbildung 15). Der schnelle Oxidationsprozess befreit die Katalysatoroberfläche in weiten Bereichen von adsorbiertem CO und führt damit letztlich wieder zur Einstellung eines Anodenpotentials nahe 0V. Damit ist das plötzliche Zurückfallen der Zellspannung innerhalb einer Oszillationsperiode zu erklären. Mit der Readsoption von Kohlenmonoxid an der Katalysatoroberfläche beginnt darauf folgend die Zellspannungsabnahme von neuem.

Bei der Untersuchung verschiedener Membran-Elektrode-Einheiten wurde beobachtet, dass jede Zelle einen spezifischen Bereich bezüglich Stromdichte und CO-Konzentration aufweist, in dem die Oszillation der Zellspannung einsetzt. Diese Grenze kann nach Regeneration der Zelle, durch den Betrieb mit reinem Wasserstoff, mit guter Genauigkeit reproduziert werden. Dabei wurde beobachtet, dass die im Folgenden als „CO-Toleranz“ bezeichnete, geringste Kohlenmonoxidkonzentration, bei der die Oszillation während der Aufnahme der U/I-Kennlinie erstmals auftritt, deutlich stärker vom verwendeten Katalysator bestimmt wird, als von Einflüssen die z.B. von der Präparation der einzelnen EME abhängen. Die aus der Spannungsoszillation erwachsenden Probleme beim Betrieb einer Brennstoffzelle, sowie potentielle Lösungsansätze werden im Folgenden näher diskutiert.

4.2 Platin-Legierungskatalysatoren

Trotz des genannten Nachteils von Platinkatalysatoren, dem inhärenten Aktivitätsverlust bei Anwesenheit von CO, sind bislang keine aktiven, platinfreien Anodenkatalysatoren für Brennstoffzellen entwickelt worden. Daher werden bislang zumeist Platinlegierungskatalysatoren für Reformat taugliche Brennstoffzellen verwendet. Die hohe Aktivität des Platins bei der Elektrooxidation von Wasserstoff begründet die intensive Suche nach geeigneten Legierungsmetallen, die dazu in der Lage sind, das auf der Platinoberfläche adsorbierte CO effektiv, bei möglichst niedrigen Potentialen oxidativ zu desorbieren.[41,42] Zwar ist auch reines Platin in der Lage, adsorbiertes CO elektrochemisch zu CO_2 zu oxidieren, das dafür nötige Potential von ca. 800 mV (vs. RHE) wird jedoch unter den, für die H_2–Brennstoffzelle relevanten Betriebsbedingungen, nicht erreicht. Es ist jedoch in der Literatur ein Verfahren bekannt, das durch Anlegen eines sehr schnellen Spannungspulses ermöglicht, das nötige Oxidationspotential an der CO beladenen Anode zu erreichen.[43] Dieses von Stimming *et al.* entwickelte Verfahren ist jedoch nur schwer in technisch genutzten Brennstoffzellen umzusetzen, da für die Anhebung des Anodenpotentials in sehr kurzer Zeit enorme Ladungsmengen in die Brennstoffzelle übertragen werden müssen und die letztlich gewonnene geringe Leistungssteigerung des Gesamtsystems den nötigen Aufwand kaum rechtfertigt.

Um die Nutzung CO belasteten Reformats dennoch zu ermöglichen, müssen die elektrochemischen Eigenschaften der Platinkatalysatoren gezielt verändert werden. Mit einem geeigneten Legierungspartner wie Ruthenium[44,45] oder Zinn[46] kann das Initialpotential für die Elektrooxidation von Kohlenmonoxid an Platinlegierungen auf ca. 500 mV[42] für Pt/Ru bzw. 300 mV[47] (vs. RHE) für Pt_3Sn gesenkt werden. Dies ist darauf zurückzuführen, dass sich an der Oberfläche des Katalysators an den Legierungsmetallatomen Hydroxyspezies anlagern (Gl. 21).

(Gl. 21) $$Ru + H_2O + Pt \rightleftharpoons Ru\text{–}OH + H\text{–}Pt$$

(Gl. 22) $$Ru\text{–}OH + Pt\text{–}CO \longrightarrow Ru + Pt\text{–}H + CO_2$$

Die räumliche Nähe zwischen adsorbierten Hydroxyspezies und an Platin adsorbiertem Kohlenmonoxid ermöglicht dessen direkte Oxidation zu CO_2 (Gl. 22). Dadurch werden am zuvor belegten Platin wieder reaktive Zentren für die Wasserstoffoxidation frei. Da dieser Mechanis-

mus an Legierungsmetallen wie Ruthenium oder Zinn im Vergleich zu Platinatomen bei niedrigeren Potentialen abläuft, ergeben sich schließlich geringere Potentialverluste der Anode im Betrieb mit CO belastetem Wasserstoff. Dies ist gleich bedeutend mit einer höheren CO-Toleranz des Katalysators.[40,41,48]

Eine weitere, deutliche Steigerung der tolerierbaren CO-Konzentration, bei gleich bleibender Leistung der Brennstoffzelle, ist durch die Zumischung von Luft (Air-bleed, <4%-Vol.)[49] zum Anodengas möglich. Durch die Anwesenheit des Sauerstoffs wird Kohlenmonoxid am Platin direkt zu CO_2 oxidiert und dadurch eine Adsorption an der Oberfläche des Katalysators vermieden. Dadurch ist es möglich, mit einer Brennstoffzelle mit Pt-Katalysator bei einem CO Gehalt von 500 ppm, eine nur um 100 mV (@ 500 mA/cm^2, 4% O_2) geringere Zellspannung, im Vergleich zu deren Betrieb mit reinem Wasserstoff, zu erreichen.

4.2.1 Grundlegende Eigenschaften von Platin und Platinlegierungen

Bei Messungen an realen Elektrode-Membran-Einheiten ist neben den Eigenschaften des Katalysators auch der Einfluss des verwendeten Katalysatorträgermaterials[50], sowie die Mikrostruktur der Elektrode[51] Ausschlag gebend für die Leistung des Systems, wie bereits in Abschnitt 3.4.2 gezeigt wurde. So bedingt beispielsweise ein zu geringer Elektrolytgehalt in der Elektrode eine ungenügende Katalysatorausnutzung. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Bereiche, in denen die, die Reaktion begünstigende, 3-Phasengrenze ausgebildet ist, weniger ausgeprägt sind (vgl. Abschnitt 3.1, Abbildung 10). Um die in einer PEFC ablaufenden elementaren Prozesse besser voneinander differenzieren zu können, muss das komplexe, elektrokatalytische System Brennstoffzelle experimentell abstrahiert und vereinfacht werden. Unterschiedliche experimentelle Ansätze machen es möglich, Teilaspekte der in der Brennstoffzelle ablaufenden Reaktionen weit gehend unabhängig von einander zu untersuchen.

Wie bereits unter 2.3.1 beschrieben, verringert sich die Leistung der Brennstoffzelle bei großen Stromdichten zunehmend auf Grund einer unzureichenden Versorgung der Katalysatorpartikel mit Reaktanden. In realen Elektrode-Membran-Einheiten lässt sich diese Diffusionshemmung, insbesondere durch die nicht beliebig verringerbare Dicke der Elektrodenschichten, nicht gänzlich unterdrücken. Für eine zufrieden stellende Funktion einer EME ist ein minimaler Edelmetallgehalt in der Katalysatorschicht (ca. 0,1 mg/cm^2)[16,19] nötig. Dem hingegen ist die maximal mögliche Metallbeladung üblicher Katalysatorträgermaterialien (hoch oberflächige

Graphite und Ruße) auf ca. 60%-Gew. begrenzt. Diese Randbedingungen führen letztlich dazu, dass bei Elektrode-Membran-Einheiten, die dem aktuellen Stand der Technik entsprechen, die Elektrodenschichten eine Dicke zwischen 5 und 25 µm aufweisen. Somit ist es an realen Elektroden, in der so genannten Vollzellenanordnung, nur schwer möglich, ausschließlich die Eigenschaften des Katalysatormaterials zu untersuchen. Diese sind durch die komplexe Elektrodenstruktur und der dadurch beeinflussten Kinetik beim Transport der Reaktanden zum Katalysator überlagert. Zudem hat die ionische Kontaktierung aktiver Zentren innerhalb der Elektrode, sowie deren Verbindung zur zentralen Elektrolytmembran maßgeblichen Einfluss, sowohl auf die Katalysatornutzung (vgl. 3.4.2.2), als auch auf den internen Zellwiderstand.[52,53,54]

4.2.2 Messungen an Rotierenden-Scheiben-Elektroden (RDE)

Durch die Betrachtung einer einzelnen, möglichst dünnen Katalysatorschicht auf einer Modellelektrode könnten diese störenden Einflüsse umgangen werden, wodurch die Eigenschaften des Katalysators in den Vordergrund treten und detailliert untersucht werden könnten. Durch weit gehende Analogien zur Brennstoffzelle, in der Nanostruktur der katalytischen Schicht, als auch bezüglich der lokalen Bedingungen (Elektrolyt, Gaszusammensetzung, Temperatur usw.), sollte die Übertragung der Ergebnisse auf reale Elektroden möglich sein.

Als geeignete Methode, die diesen Anforderungen genügt, haben sich Halbzellenmessungen an rotierenden Scheiben bzw. Ring-Scheiben Elektroden (RDE und RRDE) etabliert.[29,47,55,56] Hierfür werden eine runde Scheiben- sowie eine etwas größere Ringelektrode konzentrisch in einem runden, nicht leitenden Halter (z.B. aus PTFE) eingebaut (Abbildung 20). Dieser bildet mit den Elektroden eine durchgängige, plane Oberfläche, wobei die Seitenflächen der Elektroden gegenüber dem Elektrolyten abgedichtet werden. Damit sind die beiden Elektroden in deren Fläche und Abstand zueinander genau definiert. Der

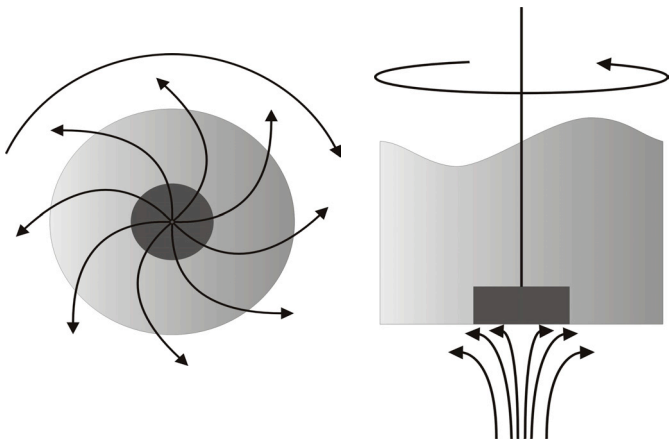

Abbildung 20: Funktionsprinzip von RDE Experimenten.
li.: Rotationsinduzierte Strömung an der Elektrodenoberfläche.
re.: Stofftransport zur rotierenden Elektrode

Elektrodenhalter wird an einem präzise geregelten Elektromotor angeflanscht, wobei die Elektroden über Schleifkontakte an der Rotorachse kontaktiert, und hierüber an Potentiostaten angeschlossen werden können. Die nun rotierend gelagerten Arbeitselektroden werden bis zum Eintauchen in den Elektrolyten in eine Messzelle abgesenkt, worin sie mit den geeigneten Gegen- und Referenzelektroden jeweils in einer 3-Elektrodenanordnung untersucht werden. Für die Versuche mit Gasmischungen können diese über ein Einleitungsrohr in den Elektrolyten eingebracht werden. Die verwendete Messzelle ist zudem doppelwandig ausgeführt, wodurch ein Temperieren der Elektrolytlösung möglich ist.

Während der Messung wird die Elektrode mit konstanter Winkelgeschwindigkeit ω (bis zu 4000 min^{-1}) gedreht. Durch die schnelle Rotation wird an der Elektrodenoberfläche eine dünne Schicht des Elektrolyten mitgerissen und über die Zentrifugalkraft nach außen transportiert (Abbildung 20, li.). Die azimutale Strömung in der oberflächennahen Schicht bleibt an den zentralen Elektroden über den gesamten Bereich der verwendeten Rotationsgeschwindigkeiten laminar. Es baut sich somit an der Oberfläche der rotierenden Scheibe eine dünne, radiale Diffusionsschicht auf (d ≈ 20 µm), die durch einen konstanten Flüssigkeitsstrom aus dem Elektrolyten gespeisst wird (Abbildung 20, re.). Die Dicke δ_{RDE} der Diffusionsschicht ist dabei von der Rotationsgeschwindigkeit ω der Elektrode, der kinematischen Viskosität ν des Elektrolyten und dem Diffusionskoeffizienten $\boldsymbol{D}$ des Reaktanden abhängig (Gl. 23).

(Gl. 23) $$\delta_{RDE} = 1.61 \cdot \nu^{1/6} \cdot D^{1/3} \cdot \omega^{-1/2}$$

(Gl. 24) $$I_D = n \cdot A \cdot F \cdot c_0 \cdot \frac{D}{\delta_{RDE}}$$

(Gl. 25) $$I_{D,RDE} = 0{,}620 \cdot n \cdot A \cdot F \cdot D^{2/3} \cdot \nu^{-1/6} \cdot c_0 \cdot \omega^{1/2} = B \cdot c_0 \cdot \omega^{1/2}$$

Der maximal erreichbare Strom $\boldsymbol{I_D}$, der durch die Versorgung der Elektrode mit Reaktanden limitiert wird, ist durch die Fläche $\boldsymbol{A}$ der Elektrode, die Volumenkonzentration $\boldsymbol{c_0}$ des Reaktanden definiert (Gl. 24). Dabei ist $\boldsymbol{n}$ die Anzahl der übertragenen Elektronen, $\boldsymbol{F}$ die Farradaykonstante und $\boldsymbol{D}$ die Dicke der Diffusionsschicht. Die Kombination aus beiden Gleichungen zeigt, dass ω direkten Einfluss auf den Diffusionsgrenzstrom $\boldsymbol{I_{D,RDE}}$ hat. Gemäß der sog. *Levich*-Gleichung (Gl. 25) ist es durch Variation der Rotationsgeschwindigkeit ω möglich, Aussagen

über die Kinetik der Elektrodenprozesse zu machen (Abbildung 22 a). Die Abtragung des reziproken Diffusionsgrenzstroms $\boldsymbol{I_D}^{-1}$ über $\omega^{-1/2}$ ergibt eine Gerade, die als *Levich-Koutecky*-Plot bezeichnet wird (Abbildung 22 c).

Eine von Behm et al. optimierte Methode ermöglicht es, mit Hilfe der RDE-Technik hochoberflächige, geträgerte Elektrokatalysatoren unter brennstoffzellennahen Bedingungen zu charakterisieren.[57] Hierfür wird eine geringe Menge eines geträgerten Katalysators (7 – 20 µg Edelmetall) als wässrige Suspension auf ein inerte, glatte Elektrode aus Glaskohlenstoff (A = 28,3 mm^2) aufgebracht und getrocknet (Abbildung 21). Durch anschließendes Auftragen eines dünnen Polymerelektrolytfilms (Nafion, d ≈ 0,2 µm) wird die entstandene Dünnschichtelektrode auf dem Substrat fixiert und die Katalysatorpartikel gleichzeitig ionisch kontaktiert. Es konnte gezeigt werden, dass trotz des dünnen Nafionfilms der Massentransport der Reaktanden zum Katalysator keiner relevanten Diffusionshemmung unterliegt (Abbildung 22). Zwar begrenzt der durch den Polymerfilm hervorgerufene Elektrolytwiderstand an der Elektrode den Diffusionsgrenzstrom auf ca. 70 mA/cm^2, die an diesen Dünnfilmelektroden erreichten kinetischen Stromdichten elektrochemischer Reaktionen liegen jedoch unter 10 mA/cm^2, weshalb die Limitierung durch den Nafionfilm keine Auswirkung auf die mit diese Technik gewonnenen Ergebnisse hat.[29]

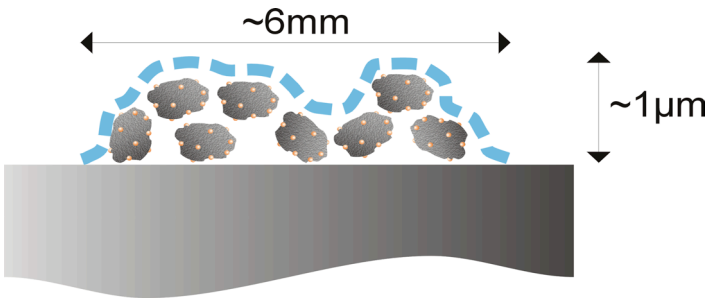

Abbildung 21: Elektrodenpräparation RDE Messungen. Katalysatorpartikel auf Glaskohlenstoff, fixiert durch einen dünnen Nafionfilm.

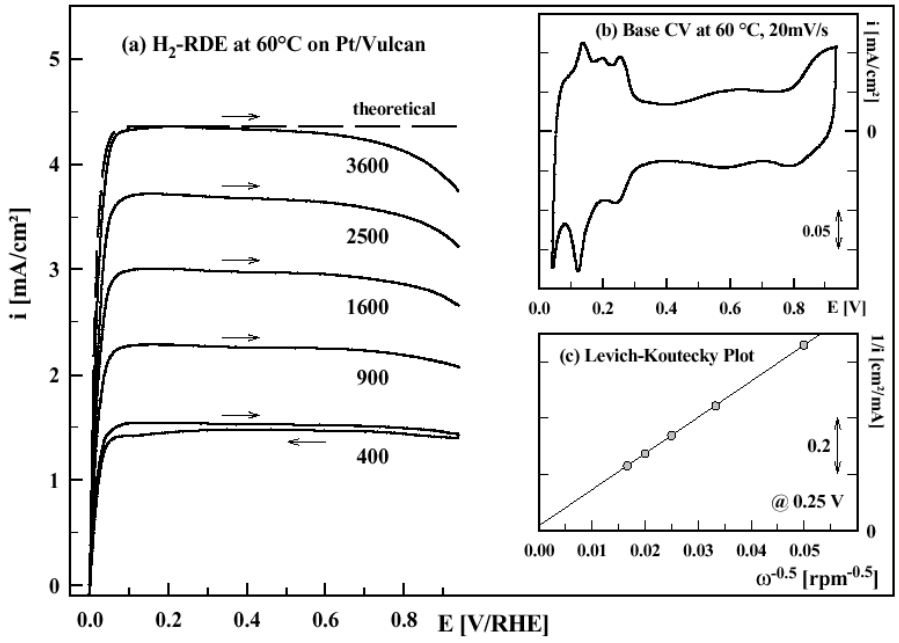

Abbildung 22:
Pt/C in Wasserstoff (RDE).
a) Abhängigkeit der Grenzstromdichte von der Rotationsgeschwindigkeit der Elektrode.
b) Cyclovoltammogramm der Dünnfilmelektrode im Elektrolyten.
c) Diffusionsgrenzstrom vs. Rotationsgeschwindigkeit ($1/\boldsymbol{I_D}$ über $\omega^{-0,5}$) bei einem Potential von 0.25 V.[29]

Durch die geringe Dicke der Katalysatorschicht auf der Elektrode und deren gute Durchdringung mit Polymerelektrolyt, lässt sich die Ausnutzung der Katalysatorpartikel im Vergleich zu realen Elektrode-Membran-Einheiten deutlich steigern. Die an einer RDE Dünnschichtelektrode mittels H_2- bzw. CO-stripping ermittelte, aktive Oberfläche des Katalysators entspricht daher mit guter Übereinstimmung der geometrischen Oberfläche der Edelmetallpartikel, die anhand hochauflösender Elektronenmikroskopieaufnahmen (HRTEM) berechnet wurde.[57]

Die Untersuchungen von geträgerten Brennstoffzellenkatalysatoren mit RDE Methoden bringen neben einer guten Vergleichbarkeit zu realen Elektrode-Membran-Einheiten weitere experimentelle Vorteile mit sich. So kann zur Bestimmung der CO-Toleranz der Katalysatoren mit dieser Elektrodenanordnung sowohl das Potential bestimmt werden, bei dem die Oxidation von adsorbiertem CO einsetzt (Initiationspotential), als auch die kontinuierliche, elektrochemische Umsetzung von Kohlenmonoxid untersucht werden. Insbesondere sind über die, im konstanten Fluss an der rotierenden Elektrode vorbeiströmende Elektrolytlösung, kinetische Einflüsse auf die an der Elektrode ablaufenden Reaktionen zugänglich (Abbildung 23).

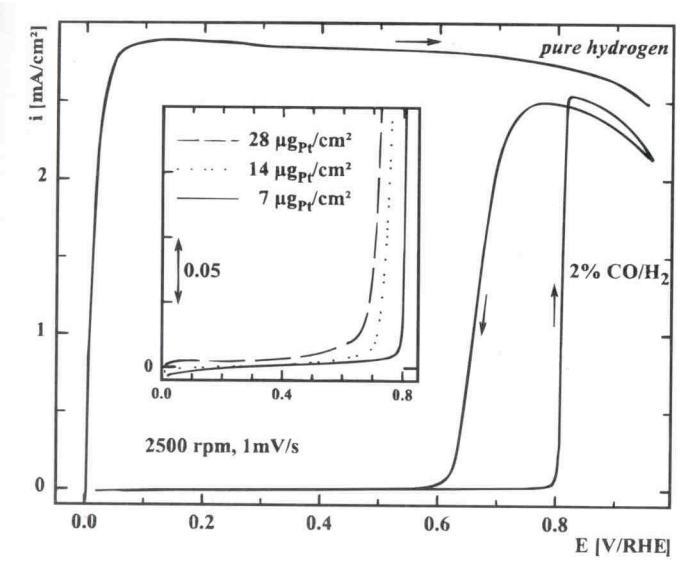

Abbildung 23:
Strom-Potentialkurven im RDE Experiment. Pt/C in reinem Wasserstoff und 2%CO in H_2 (Hin- und Rückscan).
Das Insert zeigt die Abhängigkeit zwischen dem Initiationspotential der CO-Oxidation und der Metallbelegung der Elektrode.[58]

Es ist ersichtlich, dass die Strom-Potentialkurve eines Platinkatalysators in Anwesenheit von CO sich bei ansteigendem bzw. abnehmendem Potentialverlauf (Hin- bzw. Rückscan) deutlich unterscheiden. Während an der mit CO gesättigten Elektrode der Oxidationsstrom bei ca. 800 mV (vs. RHE) einsetzt, wird nach Erreichen des Umkehrpotentials noch bis ca. 600 mV merklich Kohlenmonoxid elektrokatalytisch umgesetzt. Dies ist auf die oxidative Desorption des Kohlenmonoxids zurückzuführen, die im Potentialbereich über 800 mV stattgefunden hat, der unmittelbar zuvor durchlaufen wurde. Der schnellen Entfernung des Oberflächenadsorbats CO wirkt lediglich dessen deutlich langsamere Readsorption an der Oberfläche entgegen. Auf Grund der intermediär vergrößerten, aktiven Oberfläche des Katalysators, resultiert das geringere CO-Oxidationspotential des Katalysators.

Die beiden gegenläufigen Prozesse, Elektrooxidation und Readsorption von CO an Platinkatalysatoren, führt dagegen in der Strom durchflossenen Vollzelle zu einem besonderen Phänomen. Ausgehend vom regulären Elektrodenpotential nahe 0 V (H_2 an Pt) führt eine zunehmende CO Belegung des Katalysators zu einer positiven Polarisation der Anode (Abbildung 24).

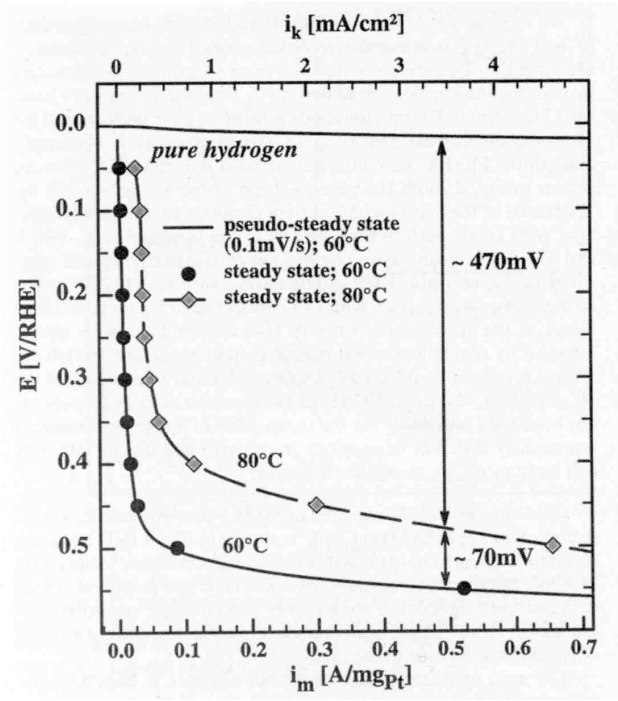

Abbildung 24:
Polarisationskurve von Pt/C in reinem Wasserstoff und 250 ppm CO in H_2 im RDE Experiment. Potential ***E*** vs. massenspezifische und kinetische Stromdichte $\boldsymbol{i_m}$ bzw. $\boldsymbol{i_k}$ (korrigiert bzgl. Diffusion).[29]

Mit der Annäherung an eine Sättigung der CO-Adsorptionsschicht beschleunigt sich die Potentialverschiebung immer mehr. Beim Erreichen des CO–Oxidationspotentials wird die Katalysatoroberfläche sehr schnell von Teilen der CO-Monolage befreit, wodurch das Potential der Anode wieder sprungartig anodisch verschoben wird. Mit dem unterschreiten des Initiationspotentials tritt wiederum die Adsorption des Kohlenmonoxids in den Vordergrund, das Elektrodenpotential steigt erneut an. Der abfolgende Wechsel zwischen den Adsorption und Desorption führt zu einer ausgeprägten, regelmäßigen Spannungsoszillation, deren Intensität im Bereich mehrerer hundert Millivolt liegt. Dabei sind die Amplitude und die Frequenz der Potentialsprünge abhängig von der CO-Konzentration im Brenngas und dem Stromfluss durch die Zelle. Das Auftreten dieser Oszillation deutet darauf hin, dass die Fähigkeit des Katalysators in Hinblick auf die „Selbstreinigung“ von adsorbiertem Kohlenmonoxid erschöpft, d.h. dessen CO-Toleranz überschritten ist.

Der im Vergleich zur Herstellung von Elektrode-Membran-Einheiten deutlich geringere präparative Aufwand prädestiniert die RDE-Methode für ein schnelles Screening bei der Optimierung der Katalysatorzusammensetzung. In der Zusammenarbeit mit der Gruppe von Prof. Behm konnte zudem die sehr gute Übereinstimmung zwischen den Ergebnissen der RDE-Experimente und den Eigenschaften eines Katalysators in der Vollzelle gezeigt werden.[29] Der Vergleich der Resultate erfolgt im Abschnitt 4.4 anhand der einzelnen Katalysatoren.

4.2.3 Messungen an idealen Elektrodenoberflächen

Als grundlegende Modellsysteme für Brennstoffzellenkatalysatoren können definierte, ein- und polykristalline Elektrodenoberflächen verwendet werden, an denen fundamentale Abläufe der Elektrokatalyse studiert werden können. Durch spezielle Präparationsmethoden im Ultrahochvakuum (UHV) ist es möglich, Elektroden aus unterschiedlich konstituierten Kristallen mit genau definierter Oberflächen- und Volumenzusammensetzung herzustellen. Dadurch kann beispielsweise an Platinoberflächen, die den unterschiedlichen Schnittebenen eines Kristalls entsprechen (z.B. hkl=111, 110, 100) der Zusammenhang zwischen der Anordnung der Platinatome und der Reaktivität der Metalloberfläche untersucht werden.[59] Es wurde so nachgewiesen, dass die Geschwindigkeit der Wassersoffoxidationreaktion in saurer Lösung in der Abfolge Pt (100) < Pt (111) < Pt (110) zunimmt. Zugleich zeigt sich, dass die Adsorptionsenergie von Kohlenmonoxid nach Pt (111) > Pt (110) > Pt (100) abnimmt.[60]

Mit den beschriebenen Methoden ist es zudem möglich, auf der Oberfläche idealer Kristalle weitere Metalle in Form von diskreten Clustern, Submonolagen bzw. dünnen Schichten abzuscheiden oder daraus Oberflächenlegierungen unterschiedlichster Zusammensetzung herzustellen. Es kann damit das Adsorptions- und Reaktionsverhalten von Wasserstoff[61] und Kohlenmonoxid[62] an Platin und Platinlegierungen gezielt untersucht werden. Basierend auf der systematischen Analyse grundlegender elektrokatalytischer Effekte an idealen Kristallen, ist es mittels trickreicher Apparaturen sogar möglich, diese ohne eine Kontamination bzw. Veränderung durch Luftkontakt im flüssigen Elektrolyten zu untersuchen.[63] Damit gelingt es, die Einflüsse der atomaren Konstitution von Katalysatoroberflächen mit den elektrochemischen Eigenschaften unter „realen“ Bedingungen zu korrelieren. Es wurde damit gezeigt, dass neben der Fähigkeit einer Legierung, adsorbiertes Kohlenmonoxid bei niedrigen Potential oxidieren zu können, vor allem eine hohe Aktivität bezüglich der kontinuierlichen CO-Elektrooxidation in H_2/CO Mischungen ein wichtiger Anhaltspunkt ist, um auf eine gute Leistung eines Katalysators in der Brennstoffzelle zu schließen.[64]

4.3 Nanopartikel als Katalysatoren für Brennstoffzellen

Im Verlauf der Entwicklung sind für die verschiedenen Brennstoffzellentypen vielfältige, an die jeweiligen Betriebsbedingungen angepasste Katalysatorsysteme entwickelt worden. Im

Bereich der PEFC herrschen Platin haltige Katalysatoren vor, die bei den relativ geringen Betriebstemperaturen eine ausreichend hohe elektrochemische Aktivität aufweisen. Für den Betrieb mit CO belastetem Wasserstoff finden insbesondere Platinlegierungen mit Ruthenium sowie Molybdän, Vanadium und Zinn als Sekundär- oder Ternärmetall Verwendung. Neben einer geeigneten Legierungszusammensetzung ist eine möglichst große aktive Oberfläche des Katalysators entscheidend für eine hohe Leistung der damit hergestellten Brennstoffzelle.

Um eine große Oberfläche des Edelmetalls zu erreichen, werden bei der Katalysatorsynthese möglichst kleine Partikel erzeugt.[65] Durch die Fixierung der Metallpartikel auf einem inerten Trägermaterial mit großer spezifischer Oberfläche, beispielsweise Aktivkohle oder Ruße, wird eine weiter verbesserte Ausnutzung des Katalysators gewährleistet. Dadurch kann, trotz eines geringen Einsatzes an Edelmetall, eine hohe katalytische Aktivität erreicht, und die Koagulation der Nanopartikel verhindert werden. In vielen Bereichen der Elektrochemie und heterogenen Katalyse werden solche Edelmetallkatalysatoren mit hoher Dispersion benötigt, weshalb diese zum Teil bereits im industriellen Maßstab hergestellt.

4.3.1 Präparation Kohlenstoff geträgerter Platin-Ruthenium Legierungen

4.3.1.1 Reduktive Abscheidung aus der Lösung - Imprägnierverfahren

Die zur industriellen Herstellung geträgerter Metallpartikel verwandten Methoden beruhen zumeist auf der Imprägnierung eines Ruß- oder Aktivkohleträgers mit gelösten Metallsalzen. Daraus werden durch nasschemische Reduktion mit Hydrazin, Natriumformiat[66], Tertaalkylammoniumboranat[67] bzw. Formaldehyd[68] als Reduktionsmittel die entsprechenden Metallpartikel erhalten. Die Verfahren verlaufen zumeist sehr ähnlich und variieren vor allem bezüglich Stöchiometrie, Lösungsmittel, pH-Wert oder Temperatur bei der Umsetzung. Im Allgemeinen werden zu dem in Wasser suspendierten Kohlenstoffträger (Ruß, Graphit oder Aktivkohle mit spezifischen Oberflächen zwischen 50 und 1500 m^2/g) lösliche Edelmetallsalze zugesetzt. Es finden vorrangig Platin- und Rutheniumsalze Verwendung, die Chlorid, Nitrat oder Sulfit als Anion enthalten. Unter Rühren werden durch Zugabe des Reduktionsmittels zu der Suspension, die auf dem Träger adsorbierten Metallionen reduziert. Nach abschließendem Abfiltrieren und Trocknen kann das Katalysatorpulver ohne weitere thermische Behandlung zur Präparation von Elektrode-Membran-Einheiten verwendet werden. Analog können zuvor auch weitere Metalle auf dem gleichen Trägermaterial abgeschieden werden.[68] Die durch diese Verfahren hergestell-

ten Partikel liegen zumeist im Größenbereich von wenigen Nanometern und können bei binären Systemen, abhängig von der Reaktionsführung, sowohl als Legierungen, als auch als diskrete Einzelpartikel nebeneinander vorliegen.

Entsprechend verläuft eine weitere Synthesemethode der Degussa AG zur Herstellung ternärer Brennstoffzellenkatalysatoren mit Platin, Chrom und Kobalt als Legierungsmetalle.[69] Die als Nitrate zu einer Suspension von Aktivkohle in Wasser zugegebenen Metallsalze werden durch Anheben des pH-Werts hydrolysiert und damit gleichzeitig auf dem Träger abgeschieden. Die folgende Reduktion mit Formaldehyd liefert metallische Katalysatorpartikel in Form einer amorphen Legierung. Durch anschließendes Calcinieren bei 900 °C bilden sich überwiegend kristalline Phasen der Legierung mit einer Partikelgröße von 4,8 bis 5,6 nm aus. Ein Vorteil dieser Methode liegt in der Verwendung von Nitratsalzen als Ausgangsmaterialien, die einen geringen Chloridgehalt der daraus hergestellten Katalysatoren gewährleisten. So soll unter anderem die Langzeitstabilität der Katalysatoren erhöht werden, da vor allem der Platinanteil in der Legierung nicht über die Bildung der löslichen Hexachloroplatinsäure (H_3PtCl_6) herausgelöst werden kann.

Die beschriebenen Imprägnierverfahren zeichnen sich vor allem durch ihre prinzipielle Einfachheit aus. Die damit präparierten Metallpartikel sind jedoch oftmals stark agglomeriert, bzw. können in nicht zugängliche Oberflächenbereichen des Trägermaterials (tiefe Porosität) gebunden sein. Bei Verwendung von mehreren Metallen resultieren zwar formal bimetallische Katalysatoren, jedoch kann die Zusammensetzung der einzelnen Partikel sowie deren individuelle Größe deutlich variieren.[69] Da jedoch die katalytischen Eigenschaften und die Leistungsfähigkeit eines Brennstoffzellenkatalysators von diesen Faktoren abhängig ist, sind Verfahren nötig, die eine gezieltere Präparation der Metallpartikel ermöglichen.

4.3.1.2 Modifiziertes Imprägnierverfahren nach Watanabe et al.

Wird das präparativ einfache Imprägnierverfahren durch eine vorgelagerte Sol-Gel Reaktion ergänzt, so kann mehr Einfluss auf die Form der Partikel und auf deren Abscheidung auf dem Träger genommen werde. Ein von Petrow und Allen[70] entwickeltes und von Watanabe et al. verfeinertes Verfahren[71,72] basiert auf der in-situ Präparation eines löslichen Hydroxydisulfitoplatinat-Komplexes (Gl. 26), der durch Oxidation mit H_2O_2 in eine kolloidale Lösung von Pt-Oxiden überführt wird (Gl. 27). Während der anschließenden Zugabe von $RuCl_3$-Lösung und

Natronlauge (Gl. 28) zu der metastabilen Platinlösung ist eine zunehmende Trübung der Lösung zu beobachten, was auf immer größer werdende Metallcluster hindeutet. Die entstehenden Metallpartikel werden daher unmittelbar bei Zugabe der Rutheniumlösung auf einem, der Lösung zugesetzten Ruß- oder Aktivkohleträger abgeschieden. Somit soll die Segregation der Pt/Ru Partikel aus der Lösung und deren übermäßiges Wachstum verhindert werden. Da die Ausfällung der Nanopartikel durch starke Änderungen des pH-Werts oder durch Erwärmen der Kolloidlösung begünstigt wird, ist eine genaue Kontrolle der Präparationsparameter nötig. Während der Abscheidung auf dem Kohleträger kann durch das Einleiten von Wasserstoff in die Lösung die Pt/Ru-Clusterbildung beschleunigt und komplettiert werden. Zudem werden durch den Wasserstoff die abgeschiedenen, vornehmlich oxidischen Partikel weit gehend zu metallischen Phasen reduziert. Nach Auswaschen verbliebener Sulfit- und Chloridreste werden so auf dem Träger ca. 3 - 4 nm große Pt/Ru(Oxid) Partikel erhalten, die zumeist einen hohen Legierungsgrad aufweisen.

(Gl. 26) $$H_2PtCl_6 + 3\ NaHSO_3 + 2\ H_2O \longrightarrow H_3Pt(SO_3)_2OH + Na_2SO_4 + NaCl + 5\ HCl$$

(Gl. 27) $$H_3Pt(SO_3)_2OH + H_2O_2 \longrightarrow PtO_2 + 3\ H_2O + 2\ H_2SO_4$$

(Gl. 28) $$RuCl_3 + 3/2\ H_2O_2 \longrightarrow RuO_2 + 3\ HCl + 1/2\ O_2$$

Durch Variation der Stöchiometrie sind mit diesem Verfahren auch weitere Pt/Ru Legierungen zugänglich, wobei sich jedoch ab einem Verhältnis von 1 : 2 (Pt : Ru) zunehmend reine Rutheniumcluster ausbilden.[71] Der im experimentellen Teil als Referenz verwendete Pt/Ru Katalysator (1 : 1; 20% auf Vulcan XC72) der Firma ETek wird nach einem vergleichbaren Verfahren hergestellt.

4.3.2 Kolloidverfahren nach der Precursormethode

Eine von Bönnemann et al. entwickelte Methode basiert im Gegensatz zu den Imprägnierverfahren auf der Präparation stabiler Metallkolloide (Precursor), die bereits vor dem Aufbringen auf einen Kohleträger ohne Agglomeration isoliert werden können. Das universelle Verfahren kann auf zahlreiche Metalle und deren Legierungen angewendet werden und ermöglicht dabei

eine große Variabilität bei der Zusammensetzung, sowie bei der Größe der gewonnenen Nanoteilchen[73,74,75,76].

Zur Herstellung der Edelmetallkolloide für Brennstoffzellenkatalysatoren werden entsprechende Edelmetallsalze oder -komplexe in einem unpolaren, aprotischen Lösungsmittel (THF, Ether oder Diglyme) gelöst. Bei mehreren Komponenten in der Lösung kann allein durch deren stöchiometrisches Verhältnis die Legierungszusammensetzung der hergestellten Partikel in weiten Bereichen variiert werden. Durch die anschließende Zugabe eines löslichen Reduktionsmittels (z.B. Triethylborhydrid $[B(C_2H_5)_3H]^-$) wird die Bildung von Metallclustern initiiert.

(Gl. 29) $$MX_n + n\ NR_4B(C_2H_5)_3H \longrightarrow M_{Kolloid}[NR_4X] + n\ B(C_2H_5)_3 + {}^n/_2\ H_2$$

X=Cl, Br; R=alkyl (C_6-C_{20}); n=1-3

Als Besonderheit der Methode nach Bönnemann werden der Metallsalzlösung oberflächenaktive Substanzen in Form von ionischen oder amphiphilen Tensiden, wie zum Beispiel Tetraalkylammoniumverbindungen zugesetzt. Daraus bilden sich in der Lösung Mizellen aus, die die entstehenden Metallcluster einschließen und diese wie eine Schutzhülle umgeben. Die Kristallite bleiben während der gesamten Bildungsreaktion innerhalb dieser Mizellen lokalisiert. Nach Komplettierung der Reduktion bei erhöhter Temperatur können die entstandenen, tensidstabilisierten Metallkolloide abfiltriert, gewaschen und nach Entfernen der Solventien in guter Ausbeute isoliert werden. Durch die an ihrer Oberfläche angelagerten Tensidmoleküle werden die wachsenden Metallcluster während der Reduktion im unpolaren Lösungsmittel gut solvatisiert und ein Agglomerieren der Partikel, selbst bei hohen Konzentrationen, wirkungsvoll verhindert. Es ist sogar möglich, die so stabilisierten Kolloide nach Entfernen des Lösungsmittels wieder vollständig zu redispergieren. Dadurch ist es möglich, die Kolloide in anderen, geeigneten Solventien weiter zu modifizieren, bzw. auf einem Trägermaterial abzuscheiden. Der größte Vorteil der Tensidmethode liegt jedoch in der Homogenität der hergestellten Partikel, sowohl in ihrer Zusammensetzung, als auch bezüglich ihrer engen Größenverteilung. Durch Variation des Tensids bzw. dessen Stöchiometrie kann der Durchmesser der Mizellen und damit die Größe der Kolloide im Bereich zwischen 1 und 6 nm angepasst werden. Im Folgenden ist exemplarisch die Darstellung legierter Pt/Ru-Kolloide (50 %-Atom) dargestellt (Gl. 30).

(Gl. 30) $PtCl_2 + RuCl_3 + 5\ NR_4B(C_2H_5)_3H \longrightarrow PtRu[NR_4Cl]_2 + 5\ B(C_2H_5)_3 + 2{,}5\ H_2$

Zur Herstellung des eigentlichen Brennstoffzellenkatalysators werden die isolierten und gewaschenen Platin/Rutheniumkolloide (D=1,3 nm) in THF aufgenommen und auf Ruß (Vulcan XC72; ca. 250 m^2/g) abgeschieden. Es wird gewöhnlich eine Belegung von 20%-gew. Metall auf dem Kohleträger erreicht. Nachdem die Kolloide durch die Fixierung auf dem Kohlenstoffträger ausreichend voneinander separiert sind, kann die schützende Tensidhülle entfernt werden und der Katalysator dadurch aktiviert werden. Dabei findet eine Verfahren Verwendung das in der Arbeitsgruppe von Prof. Behm entwickelt wurde. Hierbei wird die Schutzschicht der Kolloide in einem oxidierenden Gasstrom (5% O_2 in Argon) bei 300°C binnen 30 Minuten „abgebrannt“ und die freien Edelmetallpartikel anschließend in einem reduzierenden Gasstrom (5% H_2 in Argon; 30 min, 300°C) reduziert. Durch XPS-Messungen kann nachgewiesen werden, dass dabei die Tensidhülle, sowie aus den Edukten verbliebene Halogene entfernt werden. Bei dieser Konditionierung nimmt die Größe der Kolloide um ca. 20% zu, wobei die enge Größenverteilung der Partikel erhalten bleibt. In röntgenspektroskopischen Experimenten (XRD, EXAFS, XANES)[2] wurde gezeigt, dass sich Morphologie und Zusammensetzung der Nanopartikel durch die Behandlung nicht ändern.

[2] XRD = Röntgendiffraktometrie, EXAFS = erweiterte Feinstrukturanalyse der Röntgenabsorption, XANES = Struktur der Röntgenabsorptionssignale nahe der Absorptionskante.

4.4 Untersuchungen der Katalysatoren im Brennstoffzellenaufbau

In der Regel werden die Elektrode-Membran-Einheiten, wie bereits in Abschnitt 3.3 beschrieben, nach der Präparation mit der Sprühtechnik und abschließendem Tempern im trockenen Zustand in das Zellgehäuse eingebaut. Für die im Folgenden beschriebenen CO-Messungen wurde die Zelle bei hohen CO-Konzentrationen (>200 ppm) für 1 Stunde, bis zum Einsetzten von Spannungsoszillationen vergiftet. Anschließend wird vor Beginn der Untersuchungen die EME bei den deutlich geringeren Messkonzentration (< 30 ppm) wieder stabilisiert. Diese Vorgehensweise wurde gewählt, da unter anderem von Stimming et al. gezeigt werden konnte, dass eine vollständige Belegung des Anodenkatalysators mit Kohlenmonoix z.T. erst nach geraumer Zeit erreicht wird.[48]

4.4.1 Das Referenzsystem ETek Platin-Ruthenium 1 : 1

Wie erwähnt, wird der Pt/Ru (1 : 1; 20% auf Vulcan XC72) Katalysator der Fa. ETek (De Nora N.A. Inc., New Jersey) entsprechend der Watanabe Methode hergestellt (vgl. 4.3.1.2). Dabei sind sowohl die Legierungszusammensetzung und deren Morphologie, als auch die erhaltene Partikelgröße nicht optimal zu kontrollieren. Es ist daher möglich, dass die Katalysatoroberfläche der ETek Systems nicht immer die optimale Zusammensetzung zwischen Platin- und Rutheniumatomen aufweist. Durch ausgedehnte nicht legierter Bereiche an der Oberfläche könnte daher die Anzahl an Platin/Ruthenium Ensembles mit direkter räumlicher Nähe zueinander verringert sein. Wodurch letztlich die CO-Toleranz des Katalysators ebenfalls geringer wäre (wie in Abschnitt 4.2 beschrieben).

Mit dem als Referenzsystem verwendeten Katalysator von ETek wurden, entsprechend der allgemeinen Präparationsmethode mit 33 und 50% Nafiongehalt in der Elektrodenschicht, Elektrode-Membran-Einheiten hergestellt und im Brennstoffzellenaufbau untersucht. Der Pt/Ru-Katalysator von ETek wurde mit beiden Tintenzusammensetzungen untersucht, um den Vergleich mit den Kolloidkatalysatoren, aus denen Elektrode-Membran-Einheiten mit unterschiedlichem Nafiongehalt präpariert wurden, zu ermöglichen (Abbildung 25). Dabei zeigt sich der bereits unter Abschnitt 3.4.2.2 diskutierte Einfluss der Elektrolytkonzentration in den Elektroden auf den Verlauf der U/I-Kennlinie. In reinem Wasserstoff erreichen die Elektrode-Membran-Einheiten die maximale Leistung generell nach einer kurzen Einlaufzeit von 3-4 Stunden. Die

aufgenommenen Strom-Spannungs-Kennlinien entsprechen der gängigen Charakteristik einer H_2/O_2-Brennstoffzelle im Betrieb bei Normaldruck (vgl. 2.3.1).

Im direkten Vergleich zeigen die Zellen, die sich nur im Nafiongehalt der Anode voneinander unterscheiden, differierende Leistungen. Die Kennlinie der Elektrode-Membran-Einheit mit einem Nafiongehalt von 33% liegt über den gesamten Strombereich deutlich unter derjenigen mit einem Elektrolytgehalt von 50%. Die Kennlinien der Zellen weichen bereits im Bereich geringer Stromdichten voneinander ab. Der stärker gekrümmte Kurvenverlauf in diesem, vor allem durch die Kinetik der Elektrodenreaktionen dominierten Stromdichtebereich, deutet auf eine bessere Kontaktierung des Anodenkatalysators durch den höher konzentrierten Polymerelektrolyten hin, wodurch mehr aktive Zentren in der Elektrode erschlossen werden.

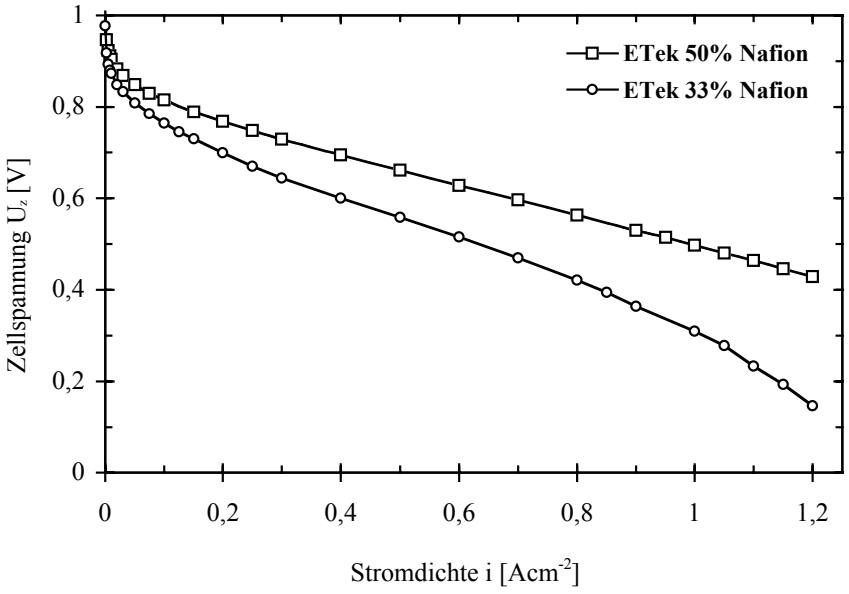

Abbildung 25:
Anode: 0,35 mg/cm² ETek Pt/Ru mit unterschiedlichem Nafiongehalt in der Elektrode.
Kathode: 0,5 mg/cm² ETek Pt mit 33% Nafion.
Messungen in H_2.

Mit zunehmender Stromdichte schießt sich der annähernd lineare Bereich der U/I-Kennlinien an, der Rückschlüsse auf die internen Widerstände in der Zelle zulässt. Die Kurve der Elektrode-Membran-Einheit mit geringerem Nafiongehalt unterliegt einer deutlich größeren Steigung als das Analogon mit 50% Elektrolytanteil. Dies lässt vermuten, dass in der Elektrode-Membran-Einheit mit nur 33% Nafion merklich höhere Übergangswiderstände auftreten, wodurch höhere Verluste resultieren und die Leistung der Zellen letztlich stark limitiert wird. Auch im diffusionskontrollierten Teil der Kennlinie bei hohen Strömen, dominiert die Leistung der Nafion reicheren EME im direkten Vergleich. Die verbesserte ionische Kontaktierung der Katalysator-

partikel zeichnet sich hier in einem geringeren linearen Abfall der Zellspannung bei zunehmender Stromdichte ab. Die Spannung bei 1,2 A/cm^2 liegt im Fall der Elektrode-Membran-Einheit mit 50% Elektrolyt ca. 300 mV über dem entsprechenden Wert der Vergleichszelle.

Während der Katalysator von ETek in reinem Wasserstoff gute Leistungsdaten aufweist, so wird das Pt/Ru Referenzsystem sehr stark durch die Anwesenheit von Kohlenmonoxid im Anodengas beeinflusst (Abbildung 26). Bereits bei sehr geringer CO-Belastung nimmt die Zellspannung über einen weiten Stromdichtebereich deutlich ab. Bei weiter zunehmender CO-Konzentration (15 ppm) werden die Spannungsverluste stärker, die Anode zeigt bereits ab 700 mA/cm^2 Vergiftungserscheinungen im Form starker Spannungsoszillationen. Bei 20 ppm Kohlenstoffmonoxid im Anodengas liefert die Zelle ab 500 mA/cm^2 keine stabile Spannung mehr. Sowohl das Unterschreiten dieser „Schwellenstromdichte“, als auch die Reduktion der CO-Belastung führen jedoch zur Stabilisierung der Zellspannung. Das bereits unter Abschnitt 4.1.2 beschriebene, reproduzierbare Oszillationsverhalten ergibt anhand der CO-Konzentration und der Stromdichte, bei der die Spannungsschwankung initiiert wird, einen Richtwert mit dem die einzelnen Katalysatoren in ihrer CO-Toleranz verglichen werden können.

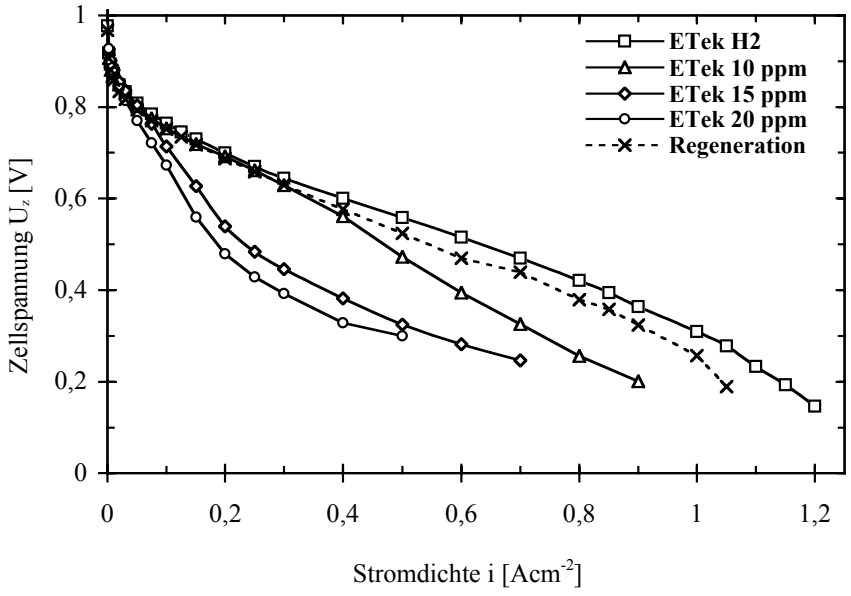

Abbildung 26:
ETek Pt/Ru mit 33% Nafion im Betrieb mit zunehmender CO-Belastung ohne Air-bleed.

Bereits bei niedriger Belastung mit CO bricht die Zellspannung sehr schnell zusammen. Diese niedrigen Kohlenmonoxidkonzentrationen können jedoch in technischen Brennstoffzellensystemen, die mit Reformat betrieben werden nur mit hohem Aufwand eingestellt werden. Durch die

Beimischung von Sauerstoff zum Anodengas (Air-bleed) kann die kritische CO Konzentration deutlich gesteigert werden. Auch in den durchgeführten Einzelzellmessungen wurden entsprechende Experimente durchgeführt. Das Platin-Ruthenium System von ETek kann durch die Zugabe von 0,5 % O_2 noch bei einer CO Belastung über 100 ppm mit stabiler Zellspannung betrieben werden (Abbildung 27). Erst beim Überschreiten einer Konzentration von 200 ppm treten die auf eine Vergiftung des Katalysators hindeutenden Spannungsoszillationen auf. Ab einer Stromdichte von 250 bzw. 200 mA/cm^2 (225 bzw. 278 ppm CO) beginnt die Zellspannung mit bis zu 500 mV Amplitude zu oszillieren.

Wird das Verhalten des Katalysators mit und ohne Air-bleed direkt gegenübergestellt, so zeigt sich in beiden Untersuchungen annähernd die gleiche Charakteristik. Der Einfluss der CO-Belastung auf den Verlauf der U/I-Kennlinien und der Bereich in dem die ersten Vergiftungsmerkmale auftreten sind in beiden Betriebsarten sehr ähnlich. Die Verwendung des Air-bleed führt demnach zu einem annähernd identischen Verlauf der U/I-Kennlinien bei entsprechend um den Faktor 10 erhöhten CO-Konzentrationen.

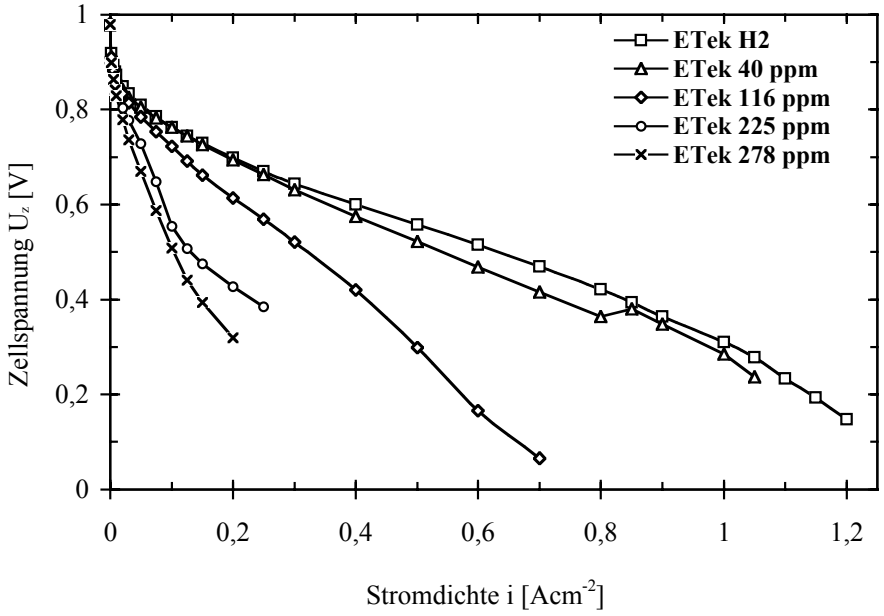

Abbildung 27: ETek Pt/Ru mit 33% Nafion unter zunehmender CO-Belastung. 0,5 % O_2 im Anodengas (Air-bleed).

Wie bereits im Abschnitt 4.3.1.2 beschrieben wird der Katalysator von ETek durch gleichzeitiges Ausfällen von Platin und Ruthenium aus der Lösung und darauf folgender Trägerung der entstandenen Metallpartikel auf einen Kohleträger hergestellt. Bei diesem Verfahren ist eine exakte Kontrolle der Partikelgröße, der Partikelgrößenverteilung, sowie der Homogenität der

Legierung nur sehr schwer möglich. Es ist daher denkbar, dass sich die Zusammensetzung einzelner Katalysatorpartikel voneinander unterscheiden und nur im Mittel das gewünschte Atomverhältnis erzielt wird. Zudem kann eine Separation von Platin und Ruthenium innerhalb der einzelnen Partikel nicht ausgeschlossen werden. Durch eine inhomogene Legierung der beiden Edelmetalle wird die Anzahl an katalytisch aktiven Oberflächenplätzen der Metallcluster reduziert. Die Übertragung von Hydroxyspezies zwischen Ruthenium- und Platinatomen, die die Selbstreinigung der Katalysatoroberfläche von adsorbiertem CO begünstigt und auf der räumlichen Nähe beider Metalle an der Oberfläche beruht wird somit eingeschränkt (vgl. Betrachtung der Mechanismen im Abschnitt 4.2). Für eine Steigerung der CO-Toleranz der Anodenkatalysatoren sollte daher auf die Kontrolle der Legierungshomogenität geachtet werden. Durch das im Abschnitt 4.3.2 beschriebene Precursorverfahren sind die Legierungszusammensetzung, die Partikelgröße, sowie die Partikelgrößenverteilung besser zu kontrollieren. Es wird daher im Folgenden untersucht, wie mit diesen Kolloidkatalysatoren, eine höhere CO-Toleranz der Elektrode-Membran-Einheit erreicht werden kann.

4.4.2 Kolloid EDT-EA-148-02 Pt/Ru 1 : 1

Um die für den Referenzkatalysator beschriebenen Eigenschaften in Bezug auf den Betrieb mit CO haltigem Wasserstoff zu verbessern wurden Kolloidsysteme hergestellt und untersucht, die durch ihre spezielle Präparationsmethode nicht den Einschränkungen des kommerziellen Katalysators unterworfen sein sollten. Insbesondere ist es durch das kontrollierte Kristallitwachstum der Kolloide besser möglich, die Partikelgröße und die Dispersion der Legierungsmetalle im Katalysatorpartikel zu kontrollieren.

Um den direkten Vergleich zu ermöglichen, wurden Kolloidkatalysatoren untersucht, die in ihrer Zusammensetzung dem Brennstoffzellenkatalysator der Firma ETek (20% Pt/Ru auf Vulcan XC 72, Cabot Co.) möglichst nahe kommen. Gemäß der unter 4.3.2 beschriebenen Synthesemethode wurden in der Arbeitsgruppe von Prof. Bönnemann Platin-Ruthenium Kolloide hergestellt und zu 20%-gew. auf Vulcan XC 72 Ruß abgeschieden. Zur Entfernung der Tensidschutzhülle und Aktivierung der Katalysatorpartikel wurden die geträgerten Katalysatoren in der Arbeitsgruppe von Prof. Behm (EDT-EA-148) bzw. am MPI Mülheim (MTL-MA-20 und MTL-MA-22) der bereits beschriebenen Konditionierungsmethode (30 min. 300°C, 5%O_2 in Argon, anschließend 30 min. 300°C, 5%H_2 in Argon) unterzogen. Die beschriebenen Kolloide

unterscheiden sich außerdem durch jeweils unterschiedliche Verhältnisse der Legierungsmetalle voneinander. So bestehen die Kolloide EDT-EA-148 und MTL-MA-20 aus Platin und Ruthenium im Verhältnis 1 : 1, während MTL-MA-22 eine 4 : 1 Legierung enthält. Letzterer soll den Einfluss einer Ruthenium abgereicherten Oberfläche auf die Kohlenmonoxidtoleranz des Katalysators zeigen.

Bereits in reinem Wasserstoff zeigen sich deutliche Unterschiede der drei Kolloidsysteme, auch im Vergleich zu dem in seiner Konstitution homologen Referenzkatalysator. Während die Kolloide MTL-MA-22 (Pt/Ru 4 : 1) und EDT-EA-148 (Pt/Ru 1 : 1) eine bezogen auf ETek Pt/Ru, nahezu identische Leistung aufweisen, erreicht das ebenfalls aus einer 1 : 1 Legierung bestehende Kolloid MTL-MA-20 deutlich geringere Zellspannungen. Die bei EA-148 erkennbare Verbesserung der Zellleistung bei Stromdichten > 1 A/cm^2 ist auf die in diesem Bereich ausgeglichenere Befeuchtung der Zelle zurückzuführen. Die hohen Gasflüsse, die bei großen Stromdichten durch die Zelle strömen, haben bei manchen Messungen einen positiven Einfluss auf die Gasversorgung der Elektrode-Membran-Einheit im Bereich hoher Leistung. Insbesondere Elektrode-Membran-Einheiten, die bei geringen Stromdichten relativ feuchte Gase benötigen, erfahren durch den gesteigerten Austrag kondensierten Wassers eine Erhöhung der Zellspannung. Zudem ist ab ca. 700 mA/cm^2 zu beobachten, dass die Messzelle zunehmend autotherm wird, wobei die Zelltemperatur auf bis zu 74°C ansteigen kann. Auch dadurch kann die Befeuchtung der Zelle stabilisiert und die Zellspannung zum Teil positiv beeinflusst werden.

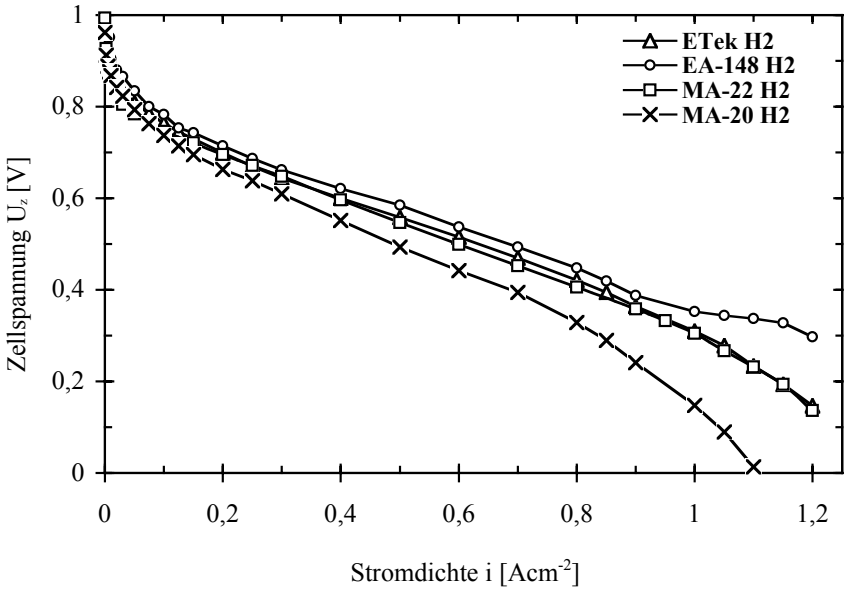

Abbildung 28:
Pt/Ru Kolloide EA-148, MA-20, MA-22 im Vergleich mit ETek in Wasserstoff. Elektroden jeweils mit 33% Nafion.

Deutlichere Unterschiede zwischen den einzelnen Katalysatorsystemen ergeben sich jedoch beim Betrieb mit CO haltigem Wasserstoff. Bei der Untersuchung des Platin-Ruthenium (1 : 1) Kolloids EDT-EA-148 unter CO-Belastung wird dem Anodengas 0,5 %-vol. Sauerstoff (Air-bleed) beigemischt (Abbildung 29).

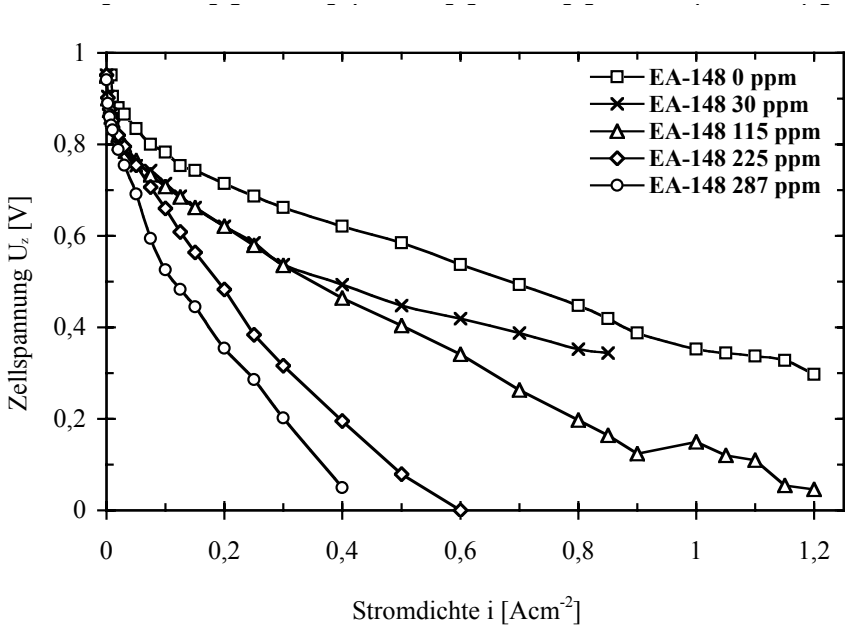

Abbildung 29:
Pt/Ru 1 : 1 Kolloidkatalysator EA-148 unter zunehmender CO-Belastung mit Air-bleed.

Im Vergleich zum Referenzsystem von ETek wird bei CO-Konzentrationen < 100 ppm eine geringere Leistung erzielt. Wird die CO-Beimischung über 100 ppm gesteigert, liegen die U/I-Kennlinien des Kolloids sichtbar über denjenigen des Referenzsystems. Insbesondere bei CO-Konzentrationen über 200 ppm zeigt das Kolloid EDT-EA-148 deutlich höhere CO-Toleranz. Während der Katalysator von ETek bereits bei Stromdichten von 250 bzw. 200 mA/cm^2 (bei 225 bzw. 278 ppm CO) zunehmende Spannungsoszillationen zeigt (vgl. Abschnitte 4.2.2 & 4.4.1), kann die Zelle mit dem Pt/Ru-Kolloid deutlich stärker belastet werden. Die Oszillationen, als Anzeichen der Katalysatorvergiftung, treten bei EDT-EA-148 erstmals bei CO Konzentrationen über 300 ppm auf. Obwohl die Zelle mit EDT-EA-148 bis zu 300 ppm CO „toleriert“ sind die dabei erreichten Stromdichten (Tabelle 7 und Abbildung 30) von unter 200 mA/cm^2 (bei 600 mV) noch zu gering, um damit technisch verwendbare Zellen herzustellen.

Tabelle 7: Charakteristische Stromdichtewerte der Katalysatoren im Betrieb mit CO und 0,5 % O_2 im Anodengas bei 750, 600 und 500 mV Zellspannung. Nafiongehalt 33%.

Anoden Katalysator	Zusammensetzung	0 ppm			115 ppm			225 ppm			278 ppm		
		750 mV	600 mV	500 mV	750 mV	600 mV	500 mV	750 mV	600 mV	500 mV	750 mV	600 mV	500 mV
ETek Air-bleed	Pt/Ru 1:1	120	400	630	75	210	320	35	82	125	25	70	100
EDT-EA-148-02	Pt/Ru 1:1	124	450	690	75	220	350	60	125	180	55	74	120

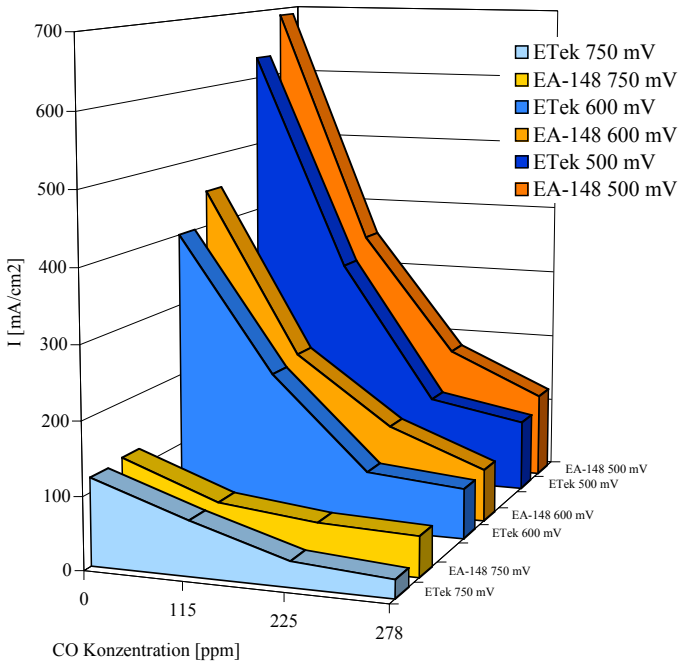

Abbildung 30:
Charakteristische Stromdichtewerte der Katalysatoren ETek (blaue Kurven) und EA-148-02 (orange Kurven) im Betrieb mit CO und 0,5 % O_2 im Anodengas bei 750, 600 und 500 mV Zellspannung.

4.4.3 Kolloid MTL-MA-20 Platin-Ruthenium 1 : 1

Die Aktivierung der geträgerten Kolloide erfolgte sowohl in Ulm, als auch in Mülheim entsprechend der bereits unter 4.3.2 beschriebenen Prozedur (30 min. 300°C, 5%O_2 in Argon, anschließend 30 min. 300°C, 5%H_2 in Argon). Um die Ausbeute an Katalysatormaterial zu erhöhen wurde jedoch am MPI eine neue Apparatur aufgebaut, die es ermöglicht mehrere Gramm geträgerten Katalysator zu konditionieren. In der Arbeitsgruppe von Prof. Behm war es bislang nur möglich wenige hundert Milligramm in einem Arbeitsgang umzusetzen. Der zu EDT-EA-148 homologe Katalysator MTL-MA-20 (Pt/Ru 1 : 1) wurde daher zur Validierung der am MPI Mülheim durchgeführten Konditionierung mit den bereits getesteten Systemen, die an der Universität Ulm aktiviert wurden, verglichen.

Die Leistung des Kolloids MTL-MA-20 in reinem Wasserstoff (Abbildung 28) liegt deutlich unter derjenigen des Referenzkatalysators respektive des Kolloids EDT-EA-148. Insbesondere der steilere Abfall der U/I-Kennlinie (Abbildung 28) von MTL-MA-20 im Widerstand dominierten Bereich deutet auf einen gehinderten Ladungsdurchtritt innerhalb der untersuchten Elektrode-Membran-Einheiten hin.

Die mit dem Kolloid bei 600 mV erreichbare Stromdichte liegt lediglich bei 310 mA/cm^2 im Vergleich zu 380 mA/cm^2, die mit dem Katalysator von ETek erzielt werden (Tabelle 8, Seite 84). Das frühe Einbrechen der Zellleistung bei Stromdichten oberhalb 800 mA/cm^2 lässt zudem vermuten, dass auch der Stofftransport zu den Katalysatorpartikeln im Falle von MTL-MA-20 merklich gehemmt ist. Die Untersuchungsergebnisse in der Vollzelle deuten darauf hin, dass die Konditionierung der geträgerten Kolloidpartikel MTL-MA-20, die am MPI Mülheim durchgeführt wurde, nicht zu einem zu den bisher untersuchten Kolloiden vergleichbaren Ergebnis geführt hat. Das sich insbesondere in der größeren Ansatzmenge unterscheidende Aktivierungsverfahren am MPI führt offensichtlich nur zu einer ungenügenden Entfernung der, bei der Kolloidsynthese entstehenden Tensidhülle. Der beobachte höhere IR-Anteil der U/I-Kennlinie deutet auf einen erhöhten Widerstand für den Ladungstransfer zwischen Katalysatorpartikel und -träger, respektive zwischen den leitfähigen Russpartikeln hin. Als weiters Indiz für die unzureichende Entfernung der Tetraalkylammoniumsalze kann auch die speziell bei MTL-MA-20 beobachtete wachsartige Konsistenz des geträgerten Katalysators herangezogen werden. Von Bönnemann *et. al* werden die ungeträgerten Kolloide generell als wachsartige Feststoffe bezeichnet, was auf die langkettigen Alkylketten in der Tensidhülle zurückzuführen ist. Eine unvollständige Entfernung der Schutzhülle der Kolloide bei der Konditionierung zeigt sich in einem erhöhten elektrischen Widerstand der Katalysatorpartikel in der Elektrode.

Wie in Abbildung 28 ersichtlich, liegt die Leistung des Kolloid MTL-MA-20 in reinem Wasserstoff unter der des Referenzkatalysators von ETek und der anderer Pt/Ru (1 : 1) Kolloide, wie zum Beispiel EDT-EA-148. Beim Betrieb unter Kohlenmonoxid belastetem Anodengas verhält sich MTL-MA-20 analog zu den bereits beschriebenen homologen Platin-Ruthenium Legierungskatalysatoren. Mit der Erhöhung der CO Konzentration nimmt die Leistung der Elektrode-Membran-Einheit zunehmend ab (Abbildung 31).

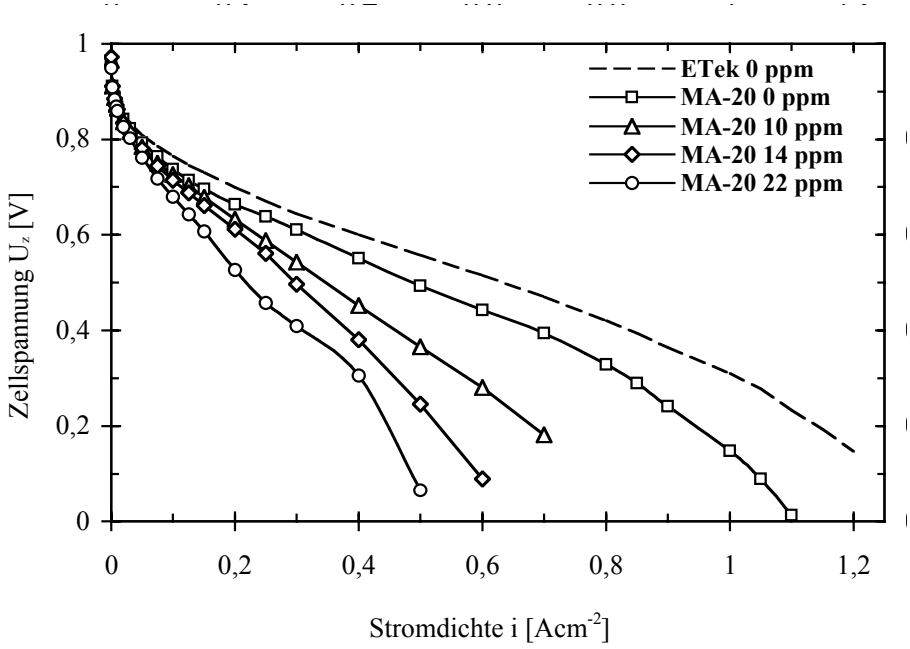

Abbildung 31:
Pt/Ru Kolloid MA-20 mit 33% Nafion im Betrieb mit zunehmender CO-Konzentration.

Jedoch erreicht die Zelle bei 22 ppm CO im Wasserstoff (ohne Air-bleed) bei 500 mV noch eine Stromdichte von 230 mA/cm^2, womit die Leistung des ETek Katalysators (180 mA/cm^2) geringfügig übertroffen wird. Somit wird die, zuvor im Wasserstoffbetrieb beobachtete schlechte Leistung des Kolloidkatalysators MTL-MA-20 durch die Wirkung der CO-Vergiftung kompensiert. Es wird wiederum die höhere CO-Toleranz der Pt/Ru Kolloide im Vergleich zum Referenzsystem von ETek erkennbar.

Es zeigt sich, dass durch das „up-scaling“ der Konditionierung am MPI Mülheim die Aktivierung der Kolloide nicht mit der an der Universität Ulm durchgeführten vergleichbar ist. Zieht man die beobachtete wachsartige Konsistenz des Katalysatorpulvers (MTL-MA-20) mit in Betracht, liegt daher nahe, dass, wie bereits erwähnt, die Tensidhülle nicht vollständig entfernt wurde. Die Prozedur der Aktivierung muss daher neu an die erhöhte Katalysatormenge angepasst werden, um die Qualität der in Ulm konditionierten Kolloide zu erreichen. Um diese Vermutung zu überprüfen, wurde ein weiteres Platin-Ruthenium Kolloid mit einem Atomverhältnis 1 : 1 am MPI hergestellt und anschließend an der Uni Ulm konditioniert (MA-73-03, Abschnitt 4.4.5).

4.4.4 Kolloid MTL-MA-22 Platin-Ruthenium 4 : 1

Ein weiterer Katalysator, der am MPI Mülheim geträgert und konditioniert wurde, basiert auf einem Platin-Ruthenium Kolloid mit einer Legierungszusammensetzung von 4 : 1. Das platinrei-

chere System MTL-MA-22 soll den Einfluss einer geringeren Konzentration des für die CO-Toleranz der Katalysatoren maßgeblichen Rutheniums zeigen. Im Gegensatz zu dem unter Abschnitt 4.4.3 untersuchten Pt/Ru 1 : 1 Kolloids MTL-MA-20, zeigt das platinreichere System in reinem Wasserstoff eine zu den bisher untersuchten Legierungen vergleichbare Leistung (Abbildung 32). Bezogen auf das unter identischen Bedingungen untersuchte Referenzsystem von ETek (PtRu 1 : 1, 30% Nafion) erreicht MTL-MA-22 charakteristische Zellspannungen von 600 bzw. 500 mV bei lediglich um 20 bzw. 60 mA/cm^2 geringeren Stromdichten (360 bzw. 540 mA/cm^2, vgl. Tabelle 8, Seite 84).

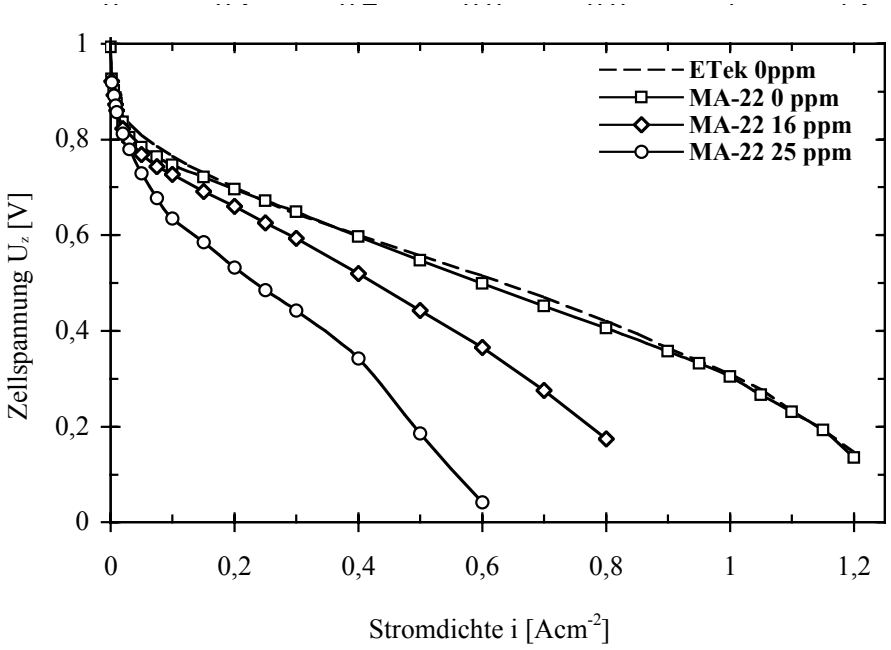

Abbildung 32:
Pt/Ru Kolloid MA-22-03 (33% Nafion) im Betrieb mit CO haltigem Wasserstoff ohne Air-bleed.

Vergleicht man den Verlauf der U/I-Kennlinien des Referenzkatalysators und MTL-MA-22 unter CO-Belastung, zeigt das platinreichere Kolloid sogar eine geringfügig bessere Leistung. So erzielt das Kolloid bei 15 ppm Kohlenmonoxid um 135 bzw. 190 mA/cm^2 höhere Stromdichten (bei 600 bzw. 500 mV, vgl. Tabelle 8). Steigt die CO-Konzentration auf 22 ppm, nähern sich die Eigenschaften beider Katalysatoren zunehmend an. Das Kolloid mit dem Platin/Ruthenium Verhältnis von 4 : 1 erreicht nur bei einer Zellspannung von 500 mV eine um 50 mA/cm^2 höhere Stromdichte. Es ist festzustellen, dass trotz der geringeren bulk Konzentration an Ruthenium, keine geringere CO-Toleranz des Kolloids MTL-MA-22 zu beobachten ist.

Es ist daher nicht, wie erwartet wurde, ein negativer Einfluss der geringeren Rutheniumkonzentration im Katalysator auf dessen Kohlenmonoxidtoleranz nachzuweisen. Dies kann jedoch

auf eine Anreicherung von Rutheniumatomen an der Partikeloberfläche hindeuten, welche letztlich für die elektrochemischen Eigenschaften des Katalysators relevant ist. Eine von der bulk Konzentration des Kolloids verschiedene Zusammensetzung der Oberfläche kann durch die bei der Entfernung der Tensidhülle herrschenden Bedingungen induziert werden. So neigt Ruthenium bei Anwesenheit von Sauerstoff bevorzugt zur Anreicherung an der Partikeloberfläche. Eine unzureichende Reduktion bei der Aktivierung der Kolloide könnte daher zu einem geändertem Platin/Ruthenium Verhältnis an der Oberfläche des Kolloids führen. Somit ist zum Teil das, den Legierungen mit einem Pt/Ru-Verhältnis von 1 : 1, ähnliche Verhalten des Kolloids MTL-MA-22 unter CO-Belastung erklärbar.

4.4.5 NR_4 stabilisiertes Pt/Ru Kolloid MTL-MA-73-03

Bei den im Abschnitt 4.4.3 beschriebenen Untersuchungen am Pt/Ru Kolloid MTL-MA-20-03, das am MPI Mülheim konditioniert worden ist, wurde im Vergleich zu den homologen Pt/Ru (1 : 1) Kolloid EDT-EA-148, dessen Aktivierung in der Arbeitgruppe von Prof. Behm durchgeführt wurde über den gesamten Stromdichtebereich eine geringere elektrochemische Aktivität festgestellt. Es wird angenommen, dass möglicherweise ein Zusammenhang zwischen Konditionierungsprozedur und katalytischer Aktivität besteht. Es wurde zur Überprüfung eines Einflusses der Aktivierung auf die Charakteristik der Kolloide, ein Tetraalkylammonium stabilisiertes Kolloid (Pt/Ru 1 : 1; MTL-MA-73-03) am MPI Mülheim hergestellt und auf Vulcan XC 72 geträgert. Die Konditionierung erfolgte jedoch analog zu EDT-EA-148 an der Universität Ulm.

In reinem Wasserstoff zeigt das System MTL-MA-73-03 eine merklich höhere Leistung im Vergleich zu dem homologen, am MPI konditionierten Katalysator MTL-MA-20-03. Diese Gegenüberstellung erfolgt jeweils in Relation zur Charakteristik des Pt/Ru Referenzsystems von ETek das mit dem jeweils identischen Nafiongehalt verarbeitet wurde (33 bzw. 50%, vgl. Abbildung 33). Es konnte gezeigt werden, dass das an der Universität Ulm konditionierte Kolloid MTL-MA-73-03 eine dem Referenzkatalysator gleichwertige Leistung erreicht, wohingegen das Kolloid MTL-MA-20-03 deutlich unter dem kommerziellen System liegt.

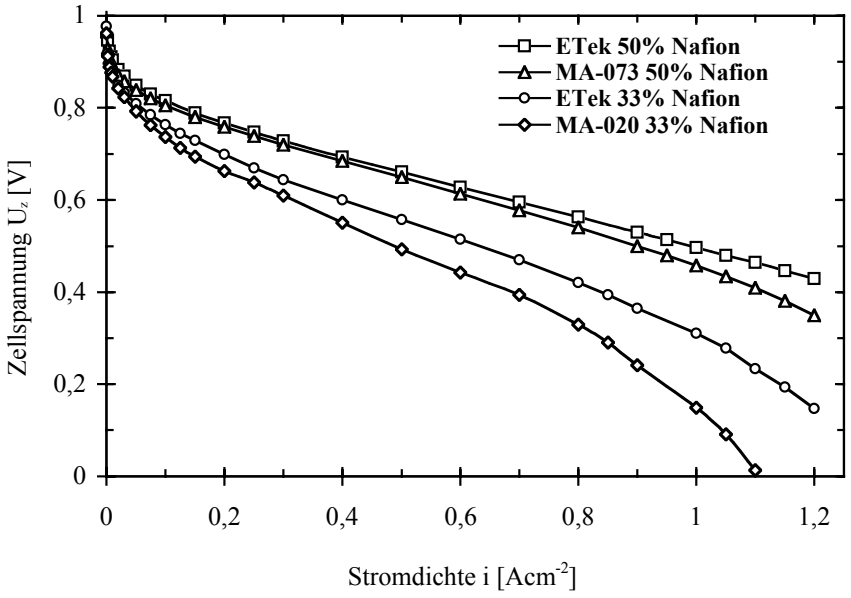

Abbildung 33:
Pt/Ru Kolloide MA-020 und MA-073 im Vergleich zu ETek in reinem H_2, Anode: 0,35 mg/cm^2, Kathode: 0,5 mg/cm^2, Nafiongehalt 33 und 50%.

Die in der Vollzelle erzielten Ergebnisse entsprechen mit guter Übereinstimmung den Messungen im RDE Experiment (Abbildung 34). Das Pt/Ru Kolloid MTL-MA-73 zeigt in der potentiostatischen H_2/CO-Oxidation (mit 2% CO im Elektrolyten) ein für Platin-Ruthenium Katalysatoren typisches Verhalten. Das Initialpotential für die Oxidation des Kohlenmonoxids liegt bei ca. 350 mV (vs. RHE). Der Anstieg des relativen CO-Oxidationsstroms verläuft relativ steil und stagniert nahe 600 mV bei ca. 80%, bezogen auf den potentiodynamisch bestimmten H_2-Oxidationsgrenzstrom. Die früh einsetzende und mit hohem Umsatz verlaufende CO-Oxidation ist ein deutlicher Hinweis auf die in der Vollzelle beobachtete hohe CO Toleranz.

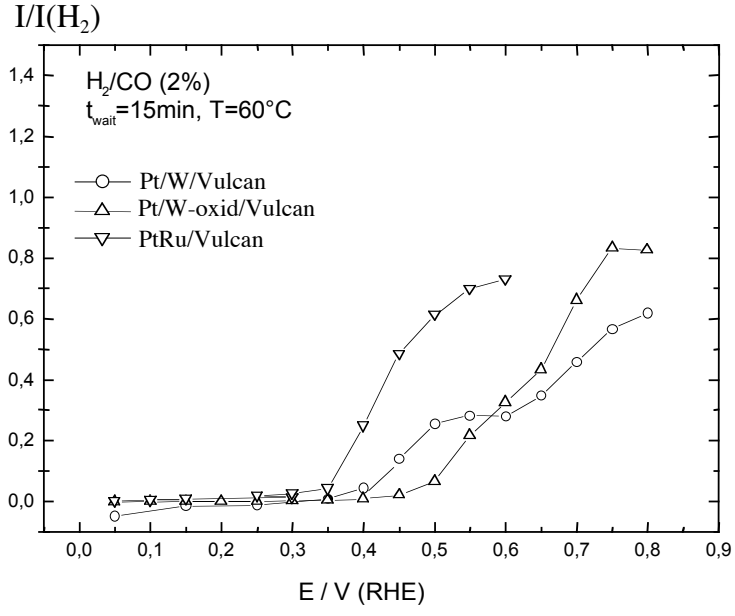

Abbildung 34:
Kolloid MA-73 (PtRu/Vulcan) im Vergleich zu zwei Pt/W Kolloiden im RDE Experiment. Potentiostatische H_2/CO-Oxidation in (2% CO in 0,5 M H_2SO_4).[77] Die Ströme sind auf den potentiodynamisch bestimmten H_2-Oxidationsgrenzstrom normiert

Die Messungen haben gezeigt, dass durch die bewährte Konditionierungsmethode die Leistung in reinem Wasserstoff, sowie die CO Toleranz des Pt/Ru (1 : 1) Kolloids MTL-MA-73-03 im Vergleich zum homologen MTL-MA-20 gesteigert werden konnte. Insgesamt zeigen die Kolloide EDT-EA-148-02 und MTL-MA-73-03 eine im Vergleich zum Referenzkatalysator von ETek geringfügig höhere Leistung. Auch unter Kohlenmonoxidbelastung erreicht das Kolloid EDT-EA-148-02 über den gesamten Stromdichtebereich höhere Zellspannungen (Tabelle 8). Auch die beiden Kolloidkatalysatoren MTL-MA-20 (Pt/Ru 1 : 1) und MTL-MA-22 (Pt/Ru 4 : 1), die zwar unter reinem Wasserstoff schlechtere Leistungen zeigen als der Katalysator von ETek, erreichen unter höheren Kohlenmonoxidbelastungen höhere charakteristische Stromdichten als die Referenz (Tabelle 8). Somit zeigt sich der zu Beginn diskutierte Zusammenhang zwischen kontrollierter Größe und Legierung der Katalysatorpartikel in den dargestellten Messungen. Die durch das Kolloidverfahren erreichbare Homogenität der Metallcluster wirkt sich wie erwartet positiv auf die Leistung der Katalysatoren aus. Die mit den bislang untersuchten Kolloidkatalysatoren erzielten Leistungssteigerungen gegenüber ETek sind jedoch relativ gering und deuten auf eine begrenzte Leistungsfähigkeit des Legierungssystem Platin-Ruthenium hin. Es werden daher in weiteren Untersuchungen alternative Legierungsmetalle getestet, sowie ein platinfreies Katalysatorsystem evaluiert.

In Abschnitt 5 werden die beiden Pt/Ru Katalysatoren MTL-MA-073-03 und ETek im 1000 h Dauertest miteinander verglichen, um die Stabilität beider Systeme zu untersuchen. Die ähnlichen Leistungsdaten der aus beiden Katalysatoren hergestellten Elektrode-Membran-Einheiten in reinem Wasserstoff zu Beginn des Dauerlaufs ermöglichen es, die Einflüsse auf die Leistung der Elektrode-Membran-Einheiten miteinander zu vergleichen, die sich auf Grund des Dauerbetriebs, sowie durch veränderte Anodengaszusammensetzungen ergeben.

4.4.6 AlR_3 stabilisiertes Pt/Ru Kolloid MTL-MA-41-03

Neben den getesteten Platin-Ruthenium Kolloiden, die bei der Synthese mit Tetraalkylammoniumtensiden stabilisiert wurden, werden auch Nanopartikel untersucht, die mit einer Schutzhülle aus Trialkylaluminium hergestellt worden sind. Damit soll überprüft werden, ob es möglich ist, bei der Konditionierung dieser Kolloide Aluminiumoxidinseln an der Oberfläche der katalytisch aktiven Metallpartikel zu bilden. Durch diese vereinzelten, stärker hydrophilen Zentren (vgl. die in Abschnitt 4.2 beschriebenen Mechanismen) sollte die Bildung von Hydroxy-

adukten an den Katalysatorpartikeln erleichtert werden. Durch die so erhöhte Konzentration an Hydroxyspezies in lokaler Nähe zu den durch Kohlenmonoxidadsorption blockierten Platinatomen wird ein positiver Einfluss auf deren CO Oxidationsvermögen angestrebt.

Die Präparation der Trialkylaluminium stabilisierten Kolloid verläuft analog zu der unter Abschnitt 4.3.2 beschriebenen Synthesemethode. Auch die Konditionierung und Aktivierung der geträgerten Katalysatoren erfolgt entsprechend unter oxidativen und anschließend reduktiven Bedingungen bei 330°C im Argongasstrom. Auch die Präparation der Elektrode-Membran-Einheit wurde in Analogie zu den bisher beschriebenen Untersuchungen durchgeführt.

Während den an dem AlR_3 stabilisierten Pt/Ru-Kolloid MTL-MA-041-03 durchgeführten Messungen können lediglich geringe Stromdichten erzielt werden (Abbildung 35). Die Aufnahme einer U/I-Kennlinie ist nur in wenigen Fällen erfolgreich, da die Zellspannung bei allen Elektrode-Membran-Einheiten bereits bei einer Stromdichte nahe 50 mA/cm^2 völlig zusammenbricht. Es ist in weiteren Versuchen nicht gelungen, durch z.B. die Veränderung der Tintenzusammensetzung die Leistung des Kolloidkatalysators merklich zu verbessern.

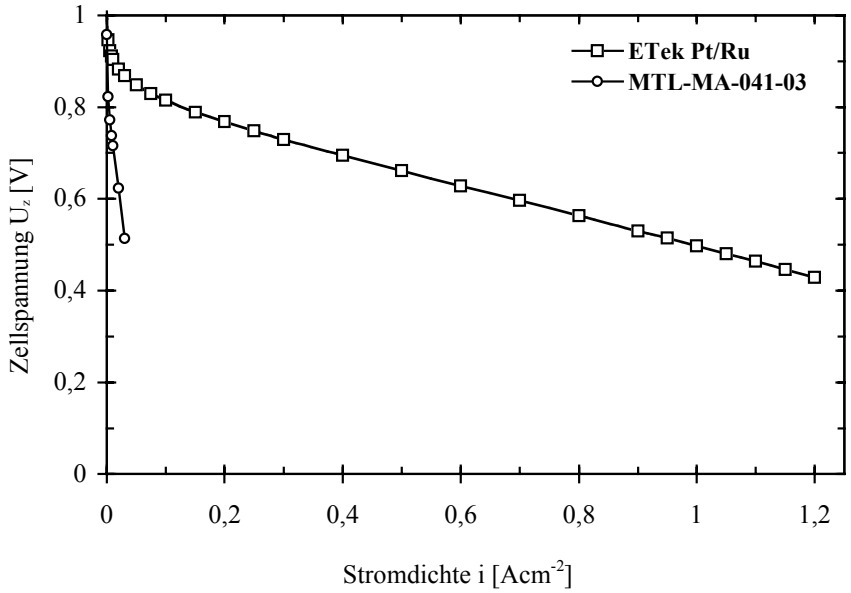

Abbildung 35: U/I-Kennlinie des AlR_3 stabilisierten Pt/Ru Kolloids MA-041-03 auf der Anode. Kathode: 20% Pt/C (ETek), Nafiongehalt jeweils 50%.

Das Verhalten des Katalysators deutet dabei zu einen auf sehr hohe Übergangswiderstände innerhalb der Elektrodenschicht hin. Es wird vermutet, dass die, zu den NR_4^+ stabilisierten Kolloiden analoge Konditionierung der Metallpartikel, zu einer unzureichenden Entfernung der ausgeprägten Schutzhülle aus Aluminiumorganylen führt. Auf der Partikeloberfläche verbleibt

so eine isolierende Schicht aus Aluminiumoxid, die den Elektronentransport vom Katalysator in die Elektrode hemmt und so letztlich die elektrochemische Reaktion unterbindet. Zudem besteht die Möglichkeit, dass die durch die Aluminiumoxidschicht belegte Katalysatoroberfläche nur noch über eine geringe Dichte an aktiven Reaktionszentren verfügt. Dadurch ist die Aktivität des Trialkylaluminium stabilisierten Kolloids deutlich verringert. Diese Annahme wird auch durch Ergebnisse, die in der Abteilung von Prof. Behm erzielt wurden, unterstützt.[78] So zeigt ein AlR_3 stabilisiertes Pt/Ru Kolloid in potentiostatischen RDE Messungen eine deutlich geringere Aktivität als vergleichbare aluminiumfreie Systeme. In CO-stripping Untersuchungen kann zudem eine signifikant geringere katalytisch aktive Oberfläche nachgewiesen werden.[78]

Zur Anreicherung von Hydroxyspezies, die zu einer erhöhten CO-Toleranz der Katalysatoren führen sollte, müssen daher Heteroatome verwendet werden, die durch die Konditionierungsprozedur keine stabilen Oxide bilden. Im folgenden Abschnitt wird daher ein mit Zinn dekoriertes Kolloid untersucht, das entsprechend dieser Annahme in der Lage sein sollte, bei geringerem Anodenpotential das an der Platinoberfläche adsorbierte Kohlenmonoxid zu oxidieren.

4.4.7 5% Sn auf Pt Kolloid MTL-MA-115-02

Mit der Verwendung von Ruthenium als Legierungspartner wird gezeigt, dass die CO-Toleranz von Platinelektrokatalysatoren durch das gezielte Absenken des CO-Oxidationspotentials verbessert werden kann. Voraussetzung hierfür ist neben der Ausbildung stabiler Legierungen, vor allem die räumliche Nähe beider Metalle an der Oberfläche der Katalysatorpartikel. Die Adsorption von Hydroxyspezies an den Oberflächenatomen des Legierungsmetalls ermöglicht demzufolge die Übertragung von Sauerstoffträgern auf benachbarte Platinatome (Abschnitt 4.2, (Gl. 21) und (Gl. 22)). Die oxidative Desorption des an den Platinatomen angelagerten CO wird dadurch erleichtert. Folglich wird an einer Legierung mit geeigneter Zusammensetzung bei einem geringeren Elektrodenpotential, im Vergleich zu reinem Platin, die Elektrooxidation des an der Oberfläche gebundenen Kohlenmonoxids ermöglicht.

Dieser Effekt kann durch Legierungspartner mit einem geringeren Standardpotential als Ruthenium weiter verstärkt werden. In verschiedenen Arbeitsgruppen wird versucht, durch die Herstellung von Platinlegierungen mit Vanadium, Chrom oder Zinn, Anodenkatalysatoren mit einer höheren CO Toleranz zu entwickeln. Durch die am MPI Mülheim verwendete Precursormethode ist neben homogen legierten Kolloiden auch das Abscheiden von zusätzlichen Partikeln

auf bereits präparierten Kolloiden, eine Art „Dekoration“, möglich. Es wurden entsprechend in der Arbeitsgruppe von Prof. Bönnemann sowohl Pt/Sn Legierungen, als auch Zinn dekorierte Platin Kolloide mit unterschiedlichen Zusammensetzungen hergestellt. Diese wurden anschließend an der Universität Ulm im RDE Experiment charakterisiert. Die verschiedenen Systeme zeigen dabei im Allgemeinen eine ähnlich hohe Aktivität in Bezug auf die Elektrooxidation von reinem und CO haltigem Wasserstoff. Vor allem jedoch hat sich die Kombination 5% Sn auf Platin als System mit sehr guten elektrochemischen Eigenschaften erwiesen. Aus diesem Kolloid wurde ein geträgerter Katalysator mit einem Metallgehalt von 20%-gew. hergestellt (MTL-MA-115-03), der in der Vollzelle untersucht wurde. Es zeigt sich, dass das Pt+Sn System MTL-MA-115 in reinem Wasserstoff eine zum Referenzkatalysator und zu den besten Pt/Ru Kolloiden vergleichbare Leistung erbringt (Abbildung 36). Unter zunehmender CO-Belastung vergrößert sich der Unterschied zwischen dem Zinn dekorierten Kolloid und den Ruthenium haltigen Legierungen hingegen zunehmend. Die U/I-Kennlinie verschiebt sich analog zu den bisher untersuchten Platin-Ruthenium Systemen deutlich zu geringeren Zellspannungen, diese liegen jedoch über den gesamten Stromdichtebereich höher als bei den Pt/Ru Legierungen. Zudem kann bei MTL-MA-115 selbst bei CO-Werten über 40 ppm keine Oszillation der Zellspannung beobachten werden.

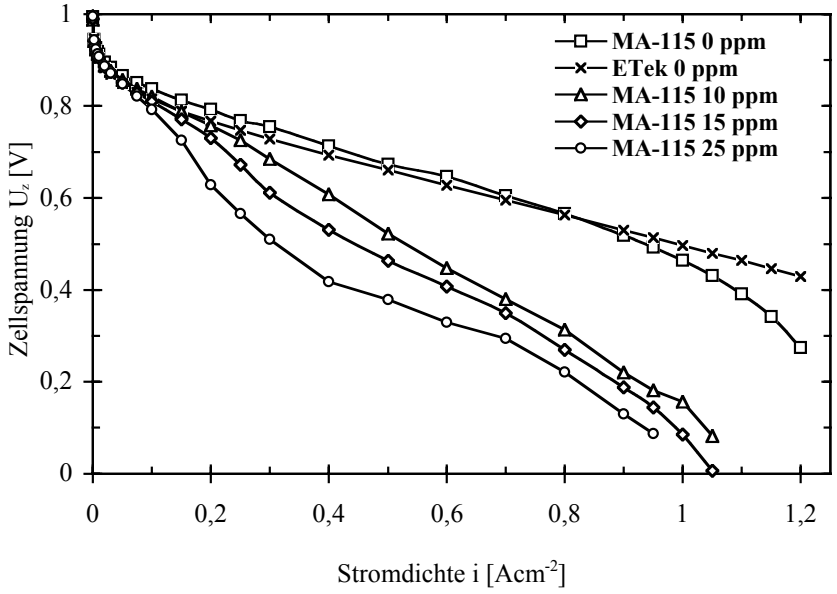

Abbildung 36:
5% Sn/Pt (MTL-MA-115) unter CO-Belastung, Vergleich mit ETek; Anode: 0,35 mg/cm^2, Kathode: 0,5 mg/cm^2. Nafiongehalt 50%.

Nach den Messungen unter CO-Belastung wird durch den Betrieb der Zelle unter reinem Wasserstoff der Anodenkatalysator auf dessen Fähigkeit zur Regeneration hin untersucht. Dabei zeigt das Pt/Sn System im Gegensatz zu den Pt/Ru Kolloiden zum Ende der Untersuchungen ein schlechteres Verhalten. Im Vergleich zu der Kennlinie der frisch präparierten Elektrode-Membran-Einheit erreicht die Zelle nach den Untersuchungen unter CO-Belastung noch 85% (bei 600 mA/cm^2) der ursprünglichen Zellspannung (Abbildung 37). Der Katalysator von ETek erreicht hingegen bei gleicher Stromdichte noch 90% seiner Ausgangsleistung (Abbildung 26).

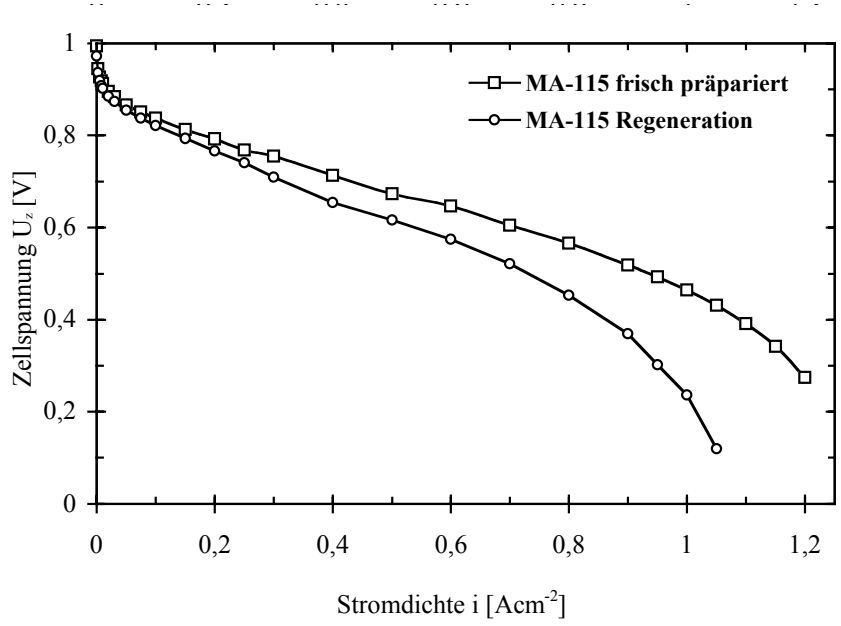

Abbildung 37:
Kolloid MA-115 (Pt+5% Sn) vor und nach den Messungen unter CO-Belastung.

Auch eine Beimischung von 0,5 % Sauerstoff zum Anodengas, durch die bei Platin-Ruthenium Katalysatoren eine deutliche Erholung nach dem Betrieb mit Kohlenmonoxid beobachtet wird, führt bei MTL-MA-115 zu keiner zusätzlichen Verbesserung der Charakteristik. Es ist daher zu vermuten, dass sich bereits im kurzen Betrieb während der beschriebenen elektrochemischen Messungen der Pt+5 % Sn Katalysator bereits deutlich in seiner Zusammensetzung und damit in seinen Eigenschaften verändert hat. So ist eine Auflösung der Zinnpartikel möglich, da an der Anode der Elektrode-Membran-Einheit Potentiale nahe dem Oxidationspotentials des Zinns erreicht werden.

Die Halbzellenmessungen (RDE-Methode) an MTL-MA-115 bestätigen das im Brennstoffzellenaufbau gefundene Ergebnis. In den von Kaiser et al.[78] durchgeführten Untersuchungen zeigt das Pt + 5 % Sn Kolloid im Vergleich zu reinem Platin eine deutlich höhere Aktivität. In Abbildung 38 sind die potentiostatischen Oxidationskurven verschiedener Pt/Sn Systeme

dargestellt. Das mit 5% Zinn dekorierte Pt Kolloid weist dabei ein durchschnittliches CO-Oxidationsverhalten. Das Initiationspotential liegt bei 250 mV der Verlauf des CO-Oxidationsstrom ist stark ansteigend und erreicht bei einem Potential von 450 mV (vs. RHE) einen Wert von 400 mA. Im Vergleich dazu weist ein kommerzieller Platinkatalysator (ETek) ein Initiationspotential von 550 mV auf. Zudem erreicht dieser erst bei einem Potential von 750 mV einen CO-Oxidationsstrom von 400 mA. Somit ist auch im Halbzellenaufbau die hohe CO-Oxidationsfähigkeit des Pt + 5% Sn Kolloids erkennbar.

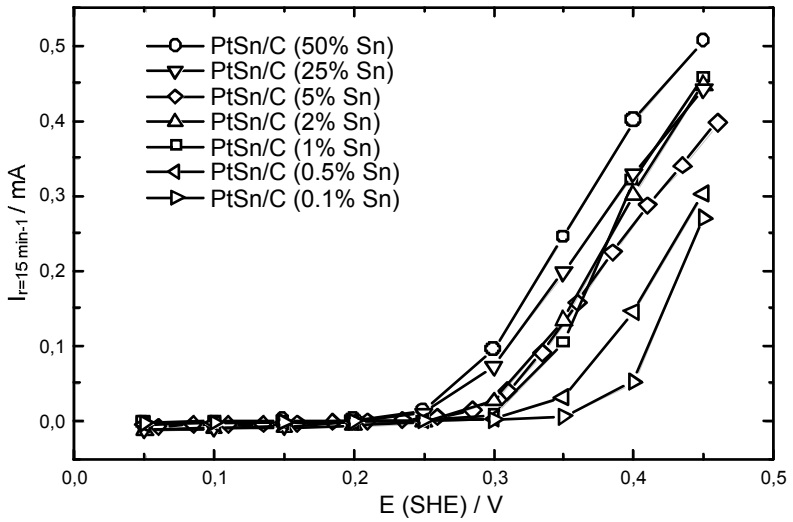

Abbildung 38:
Kolloid MA-115 (5% Sn) im Vergleich mit weiteren Pt/Sn Kolloiden im RDE Experiment. Potentiostat. H_2/CO-Oxidation in (2% CO in 0,5 M H_2SO_4).[77]

Die in DEMS-Messungen (Differenzielle Elektrochemische Massenspektrometrie) unterscheidbaren Anteile der gemessenen Redoxströme ermöglichen den indirekten Nachweis, der sich in der Vollzelle andeutenden Zinnauflösung. Im CV von MTL-MA-115 ist deutlich ein, durch die CO-Oxidation hervorgerufener Oxidationspeak zu beobachten. Dieser findet sich jedoch nicht vollständig im korrelierten Massenspektrum in Form eines Massenstroms von CO_2^+ wieder. Der nicht durch die Oxidation von CO hervorgerufene Oxidationsstrom ist hingegen auf die Auflösung von Zinn aus dem Katalysator zurück zuführen.[78] Daher sollte die Langzeitstabilität von Zinn haltigen Katalysatoren zukünftig näher untersucht werden.

4.4.8 Kolloid EDT-EA-123 Palladium-Gold 4 : 1

Die bisherigen Untersuchungen zeigen deutlich, dass es trotz der Verwendung verschiedener Legierungsmetalle nicht gelingt, die inhärente Neigung des Platins, Kohlenmonoxid fest an seine Oberfläche zu binden, maßgeblich zu verringern. Der Einsatz Platin freier Anodenkatalysatoren

bietet eine Möglichkeit, die CO Toleranz der PEFC Anode weiter zu erhöhen. Jedoch sollte auch mit diesen Metallen eine zu Platinsystemen vergleichbar hohe Aktivität bei der Wasserstoffoxidation erreicht werden. Als weiteres Platinmetall verfügt auch Palladium über eine ausreichend hohe Affinität gegenüber Wasserstoff. Dies zeigt sich etwa in der Möglichkeit, Palladiumfolien als Wasserstoff selektive Membranen für dessen Reinigung zu verwenden. Dabei ist für den Durchtritt des Wasserstoff durch das Metall die temporäre Oxidation des Wasserstoffs und die Übertragung der Elektronen auf das Metall nötig. Diese reduzieren die, die Membran passierenden Protonen beim Verlassen des Metalls wieder, weshalb letztlich als Nettoreaktion der Transport molekularen Wasserstoffs resultiert. Es liegt daher nahe, dass Palladium auch bei der elektrochemischen Oxidation von Wasserstoff katalytische Aktivität zeigt.

Es zeigt sich, dass die Zellspannungen, die mit dem Palladium-Gold System im Betrieb mit reinem Wasserstoff erzielt werden, denjenigen platinhaltiger Katalysatoren weit gehend entsprechen. Mit einer Stromdichte von 470 mA/cm^2 bei 500 mV erreicht EDT-EA-123 eine Leistung, die dem Platin-Ruthenium Kolloid MTL-MA-20 (490 mA/cm^2, Tabelle 8) nahe kommt.

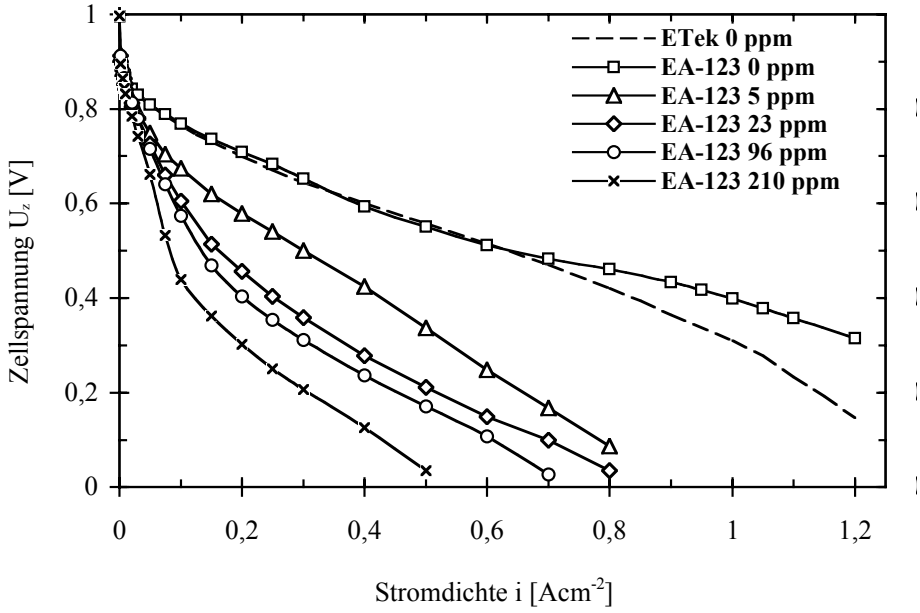

Abbildung 39: Kolloid EDT-EA-123 (Pd/Au; 33% Nafion) im Betrieb mit CO haltigem Wasserstoff ohne Air-bleed.

Ein zu den Platin-Ruthenium Systemen konträres Verhalten zeigt sich beim Betrieb des Palladium-Gold Katalysators mit CO haltigem Anodengas. Im Gegensatz zu den auf Platin basierenden Kolloiden wird die mit EDT-EA-123 hergestellte EME bereits durch geringe Mengen an Kohlenmonoxid in ihrer Leistung stark beeinflusst. Schon bei einer Konzentration von 5 ppm

fällt Zellspannung bei 400 mA/cm^2 um mehr als 200 mV unter den Wert, der in reinem Wasserstoff erreicht wird. Mit weiter zunehmender CO Konzentration sinkt die mit EDT-EA-123 erzielte Zellspannung stetig, die Rate des Leistungsabfalls wird jedoch geringer. Daher ergeben sich bei CO Werten im Bereich zwischen 100 und 200 ppm geringere differenzielle Leistungseinbußen, im Vergleich zu den bei Konzentrationen von 0 bis 100 ppm beobachteten.

Der Palladium-Gold Katalysator EDT-EA-123 ist jedoch in der Lage, selbst bei einer CO Konzentration von über 200 ppm noch eine stabile, wenn auch geringe Zellspannung zu liefern. Auch ein lang andauernder Betrieb mit CO haltigem Anodengas führt nicht zu einer akkumulativen Vergiftung des Pd/Au Katalysators. Es konnte selbst bei sehr hohen Konzentrationen an Kohlenmonoxid nicht die zuvor bei den Platin-Ruthenium Katalysatoren beschriebene Oszillation der Zellspannung beobachtet werden. Bei der Regeneration in reinem Wasserstoff erreicht der Pd/Au Katalysator seine ursprüngliche Leistungsfähigkeit schneller als die Pt/Ru Systeme.

Das Verhalten des Katalysators deutet darauf hin, dass sich die Kinetik des CO Adsorptions-Desorptionsgleichgewichts an der Metalloberfläche des Palladium-Gold Systems grundlegend von derjenigen an Platin haltigen Katalysatoren unterscheidet. Die geringere Adsorptionsenergie des Kohlenmonoxids an der Palladium-Gold Oberfläche sollte, für sich betrachtet, zu einem geringeren Einfluss der Kohlenmonoxidkonzentration auf die Wasserstoffoxidationsreaktion führen. Die dennoch auftretende, kompetetive Belegung der Katalysatoroberfläche mit CO führt, wie bei Platin, zu einer Blockierung der katalytisch aktiven Oberflächenatome. Im Mechanismus der Wasserstoffoxidationsreaktion ist die dissoziative Adsorption des H_2 Moleküls Teil des Geschwindigkeit bestimmenden Schritts. Dabei beeinflussen die Anordnung und der Abstand der Oberflächenatome entscheidend deren Kinetik. Der bei der Annäherung an die Metalloberfläche abnehmende intermolekulare Abstand der beiden H-Atome sollte zum Zeitpunkt der Bindungsspaltung/Adsorption möglichst dem Abstand zweier benachbarter Platinatome auf der Metalloberfläche entsprechen. Daher weisen die Oberflächen der verschiedenen Platin Einkristallebenen (hkl=111, 110, 100) deutlich differierende Reaktivität in Bezug auf die Wasserstoffoxidation auf, was entsprechend mit unterschiedlichen Atomabständen an der Oberfläche erklärbar ist.[59]

In Analogie zu Platinkatalysatoren, an denen die Wasserstoffdissoziation nur an benachbarten Platinatomen nach der sog. „*Tafel*-Reaktion“ (vgl. Abschnitt 2.3.1) abläuft, sind beim Pd/Au System für die Wasserstoffoxidationsreaktion zwei benachbarte Palladium Zentren nötig.[29] Die Anzahl dieser aktiven Inseln an der Oberfläche der Pd/Au Legierung ist jedoch auf Grund der, in Einkristalluntersuchungen beobachteten, thermisch induzierte Anreicherung von Gold an der

Legierungsoberfläche zusätzlich verringert. Es wurde gezeigt, dass eine dem hier untersuchten Kolloid entsprechende Legierung $Pd_{0,8}Au_{0,2}$ nach der Einwirkung von erhöhten Temperaturen (vgl. Konditionierung der Kolloide) an ihrer Oberfläche eine Palladiumkonzentration von lediglich 55%-Atom aufweist.

Da an Palladium-Gold neben der Wasserstoffoxidation, auch die Elektrooxidation des adsorbierten CO im Vergleich zu Platin haltigen Systemen deutlich langsamer abläuft, wird die Kinetik der Wasserstoffoxidation durch den Einfluss der CO Adsorption an der Katalysatoroberfläche stärker beeinflusst. An Platin-Rutheniumlegierungen sorgt die, bei geringen Elektrodenpotentialen (ca. 400 mV vs. RHE, RDE-Experiment) einsetzende, oxidative Desorption des Kohlenmonoxids fortlaufend für freie Reaktionsplätze an der Edelmetalloberfläche. Wohingegen an Pd/Au Oberflächen die Elektrooxidation von Kohlenmonoxid erst bei deutlich höheren Potentialen (ca. 600 mV vs. RHE) beginnt und mit um den Faktor 5 geringeren Stromdichten abläuft.[78] Es kann daher davon ausgegangen werden, dass das Adsorptions-Desorptionsgleichgewicht von Kohlenmonoxid an Palladium-Gold die Kinetik bei der Schaffung von freien Reaktionsplätzen vollständig dominiert. Dass die, mit steigender Belegung mit Kohlenmonoid, abnehmende Anzahl reaktiver Zentren an der Pd/Au Oberfläche nicht durch eine ausreichend schnelle Wasserstoffoxidationsreaktion kompensiert werden kann, erklärt die ausgeprägt hohe Sensibilität des Katalysators EDT-EA-123 bereits gegenüber niedrigen Kohlenmonoxidkonzentrationen.

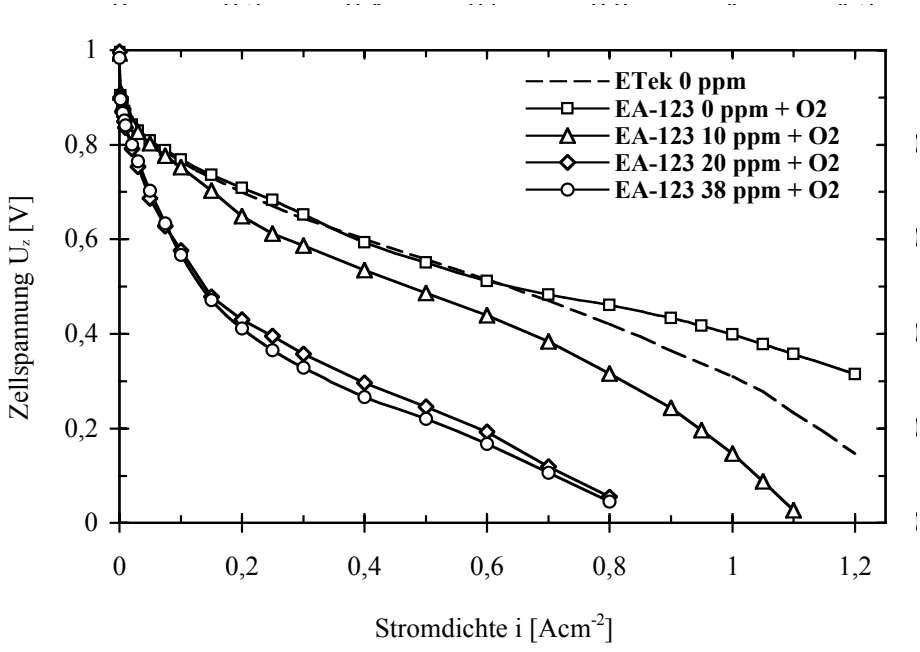

Abbildung 40:
EA-123 mit 33% Nafion im Betrieb mit CO haltigem Wasserstoff mit Air-bleed.

Dieser kinetische Effekt zeichnet sich im Verlauf der U/I-Kennlinien in den Abbildung 39 und Abbildung 40 deutlich ab. Mit steigender CO Konzentration im Anodengas wird der Bereich, in dem die Kennlinie, beginnend bei geringen Stromdichten, von einem stark gekrümmten in einen nahezu linearen Verlauf übergeht, zunehmend nach rechts und gleichzeitig zu geringerer Zellspannung hin verschoben.

Ein weiters Indiz für eine geringere Anzahl reaktiver Zentren am Pd/Au Katalysator EDT-EA-123 liefert der beobachtete, geringe Effekt des „Air-bleed“ auf die Leistung der Zelle (vgl. Abbildung 40). So kann nur bei CO Konzentrationen <20 ppm durch die Sauerstoffbeimischung im Anodengas (0,5%) eine nennenswerte Verbesserung der Zellleistung erzielt werden. Durch die Verwendung des platinfreien Kolloids EDT-EA-123-08 ist es nicht gelungen die Leistungsfähigkeit des Anodenkatalysators deutlich gegenüber dem Pt/Ru Systems von ETek zu steigern. Um die hohe elektrochemische Aktivität des Platins bei der Oxidation von Wasserstoff, bei gleichzeitig höherer CO-Toleranz zu nutzen, werden weitere Legierungsmetalle untersucht, die den Einfluss der CO-Vergiftung reduzieren könnten.

Tabelle 8:Erzielte Stromdichten der untersuchten Anodenkatalysatoren bei charakteristischen Zellspannungen, in Abhängigkeit von der CO-Konzentration im Anodengas

Anoden Katalysator	Zusammensetzung	0 ppm			10 ppm			15 ppm			22 ppm		
		750 mV	600 mV	500 mV	750 mV	600 mV	500 mV	750 mV	600 mV	500 mV	750 mV	600 mV	500 mV
E-Tek[a]	Pt/Ru 1:1	120	380	600	100	350	470	75	165	230	60	130	180
MTL-MA-020-03[a]	Pt/Ru 1:1	90	310	490	80	230	320	75	210	300	50	155	220
MTL-MA-022-03[a]	Pt/Ru 4:1	100	360	540		n. best.		75	300	420	45	135	230
EDT-EA-123-08[a]	Pd/Au 4:1	60	260	470	40	105	150	40	100	150	40	100	140
E-Tek[b]	Pt/Ru 1:1	250	695	990		n. best.			n. best.			n. best.	
MTL-MA-41-03[b,c]	Pt/Ru 1:1	7	20	30		n. best.			n. best.			n. best.	
MTL-MA-73-03[b]	Pt/Ru 1:1	210	640	900		n. best.			n. best.			n. best.	
MTL-MA-115-02 [b]	Pt + 5% Sn	310	610	940	220	410	530	180	310	480	120	220	310

[a]30% Nafion in den Elektroden
[b]50% Nafiongehalt in den Elektroden
[c]R_3Al stabilisiertes Kolloid

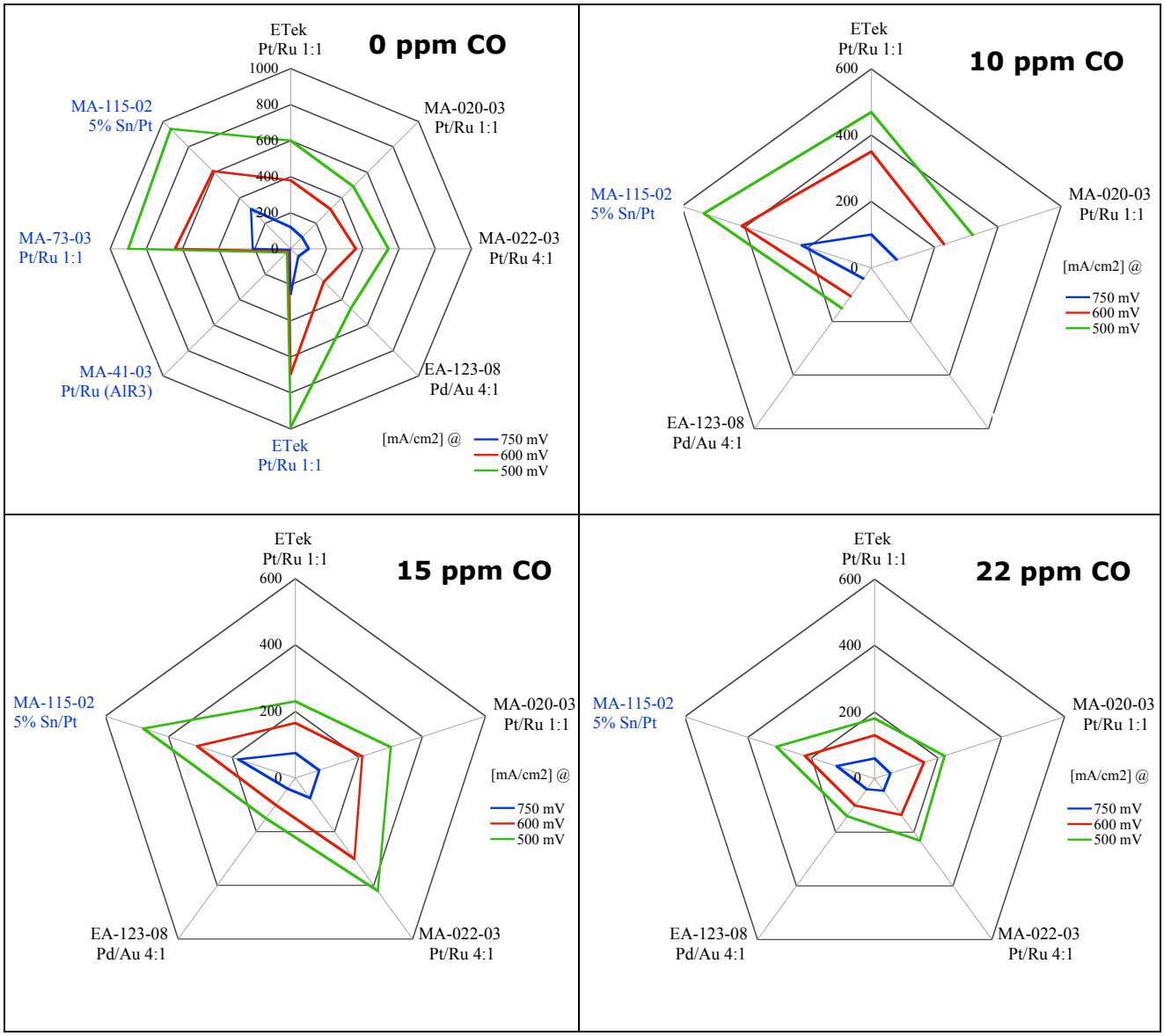

Abbildung41: Erzielte Stromdichten der untersuchten Anodenkatalysatoren bei charakteristischen Zellspannungen, in Abhängigkeit von der Kohlenmonoxidkonzentration im Anodengas. Nafiongehalt 30%, blau beschriftete Katalysatoren 50%.

4.4.9 Kolloide aus 0-valenten Komplexen

Neben den bisher beschriebenen Katalysatoren, die auf Kolloiden aus Edelmetallhalogeniden basieren, wurden vier Systeme untersucht, die sich durch ihre Synthese aus 0–valenten Metall-komplexen auszeichnen. Im Gegensatz zu allen bisher untersuchten Kolloiden wurden diese Katalysatoren zusätzlich bei 350°C unter Wasserstoff und erhöhtem Druck konditioniert. Es handelt sich um zwei Anodenkatalysatoren, Pt_3Al (BOE-HG-204-01) sowie Pt/Ru (1 : 1, BOE-BI-027-01), die beide aus Pt(0)-Komplexen entstanden sind. Außerdem wird ein Platinkolloid als Kathodenkatalysator eingesetzt, das aus $Pt(0)dba_2$ (BOE-BI-026-01) hergestellt worden war. Als

Vergleichssystem wird ein analog Hochdruck konditioniertes, Tetraalkylammonium stabilisiertes Platinkolloid (MTL-MA-184-02) verwendet. Der Metallgehalt der Katalysatoren beträgt 30%, das Trägermaterial ist wiederum Vulcan XC72. Die daraus präparierten Elektrode-Membran-Einheiten, bestehen entweder auf beiden Elektrodenseiten aus diesen Kolloiden, bzw. tragen zum Vergleich den H1 Platinruß auf der Kathode (vgl. Abbildung 42). Der Nafiongehalt in den Elektroden beträgt jeweils 50%.

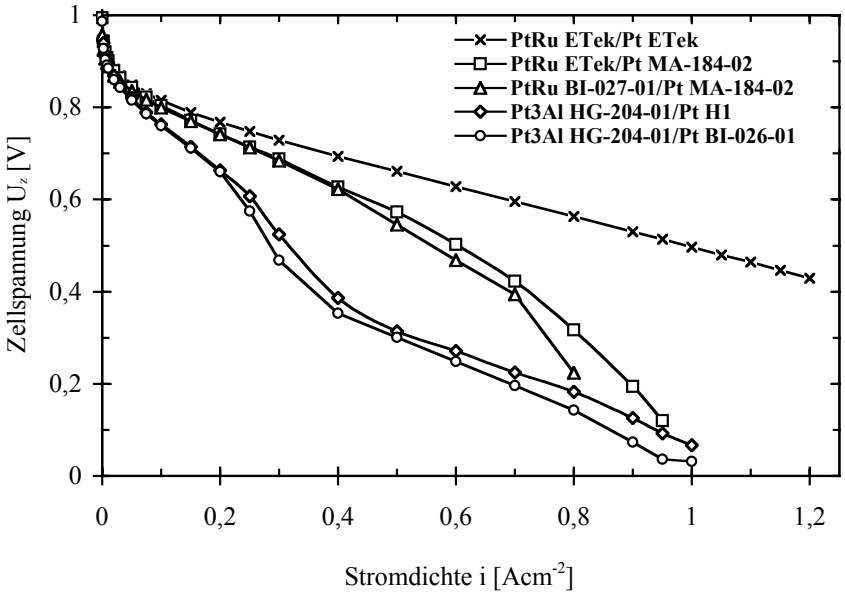

Abbildung 42:
U/I-Kennlinien der Kolloide aus 0-valenten Komplexen. Nafiongehalt auf der Anode jeweils 50%.

Es zeigt sich, dass die unter Druck H_2 getemperten Kolloide grundsätzlich eine geringere Leistung zeigen als das Referenzsystem mit den beiden kommerziellen Katalysatoren (ETek). Im direkten Vergleich mit den bisher beschriebenen Kolloiden, die nach der von Behm et al. entwickelten Methode konditioniert wurden, sind eindeutige Leistungsunterschiede ersichtlich. Diese zeigt sich insbesondere im Verhalten des Kathodenkatalysator (MTL-MA-184-02), der in Analogie zur Vielzahl der bereits untersuchten Pt/Ru Systeme, aus Tetraalkylammonium stabilisierten Kolloiden entstanden ist. In Kombination mit dem Pt/Ru Kolloid BOE-BI-027-01 auf der Anode wird mit MTL-MA-184-02 eine deutlich geringere Leistung erzielt, im Vergleich zu einer EME mit den beiden kommerziellen Referenzkatalysatoren (Abbildung 42). Auch durch Verwendung des ETek Pt/Ru Anodenkatalysators ist nur eine geringfügige Steigerung der Zellspannung erreichbar. So werden bei 600 mV mit der Kombination ETek und MTL-MA-184-02 mit 420 mA nur 10 mA mehr erreicht als mit BOE-BI-027-01 auf der Anode (Tabelle 9).

Die mit dem Pt_3Al Kolloid HG-204-01 als Anodenkatalysator hergestellten Elektrode-Membran-Einheiten besitzen noch schlechtere Eigenschaften. Mit dem Platinkolloid BOE-BI-026-01 auf der Kathode wird bei 600 mA/cm^2 lediglich eine Zellspannung von 250 mV erreicht. Die Verwendung des Platinkatalysators H1, der eine zum ETek Platin System vergleichbare Leistung besitzt, erbringt eine nur geringe Verbesserung der U/I-Kennlinie. Dies lässt der Schluss zu, dass das ungenügende Strom/Spannungsverhalten der letzten beiden Elektrode-Membran-Einheiten vor allem auf Eigenschaften der Platin/Aluminiumlegierung zurückzuführen ist. Der Verlauf der U/I-Kennlinien der vier Kolloide, insbesondere jedoch der des Pt_3Al Katalysators, deutet auf einen erhöhten Widerstand innerhalb der EME hin. Ein möglicher Einfluss der Konditionierung mit Wasserstoff unter erhöhtem Druck kann dabei nicht ausgeschlossen werden. Ein Indiz hierfür ist die unerwartet schlechte Charakteristik des NR_4^+ geschützten Kolloids MTL-MA-184-02. Entsprechend dem unter 4.4.6 untersuchten Trialkylaluminium stabilisierten Kolloids MTL-MA-041-03 könnten verbliebene Komplexliganden an der Oberfläche der Metallpartikel deren Aktivität herabsetzen. Eine Optimierung der neuen Präparationsmethode sollte daher unter anderem im Hinblick auf eine Herabsetzung der Übergangswiderstände hin erfolgen.

Tabelle 9: Charakteristische Stromdichten der Kolloidkatalysatoren aus 0-valenten Metallkomplexen bei 750, 600 und 500 mV Zellspannung. Nafiongehalt 50%.

Katalysator	Zusammensetzung	Gegenelektrode 1	0 ppm 750 mV	0 ppm 600 mV	0 ppm 500 mV	Gegenelektrode 2	0 ppm 750 mV	0 ppm 600 mV	0 ppm 500 mV
MTL-MA-184-02	Pt	Pt/Ru ETek	190	420	600	BOE-BI-027-01	190	410	550
BOE-BI-026-01[a]	Pt	HG-204-01	110	230	280				
BOE-BI-027-01[a]	Pt/Ru 1:1	MTL-MA-184-02	190	410	550				
HG-204-01[a]	Pt_3Al	BOE-BI-026-01	110	230	280	Pt H1	110	250	310

[a]Kolloid aus 0-valentem Metallkomplex

4.5 Vergleich zwischen RDE Experiment und Vollzellenmessung

In den vorhergehenden Abschnitten wurden bereits RDE Messungen beschriebenen, die im Arbeitskreis Prof. Behm durchgeführt worden sind. Sie lieferten wertvolle Informationen über die elektrokatalytischen Eigenschaften der innerhalb dieser Arbeit in Brennstoffzellen unter-

suchten Kolloidkatalysatoren. So ist es mittels RDE Messungen verhältnismäßig einfach möglich, das Initialpotential der Kohlenmonoxidoxidation zu bestimmen. In der Vollzelle entspricht dies recht genau der Potentialschwelle bei der die schnelle, oxidative Desorption des an der Anode angelagerten Kohlenmonoxids einsetzt. Dies wurde detailliert im Abschnitt 4.1.2 anhand der Spannungsoszillationen Kohlenmonoxid vergifteter Zellen beschrieben. Die Ergebnisse der beiden Experimente sind jedoch auf Grund des prinzipiell unterschiedlichen Aufbaus der Messanordnung nicht völlig exakt vergleichbar. Dies ist unter anderem auf die im Brennstoffzellenaufbau vorhandene Sauerstoffelektrode als Gegenelektrode zurückzuführen, die sich, wie bereits unter 4.1.2 beschreiben, bei Veränderungen des Anodenpotentials nicht völlig stabil verhält. Auch die Anwendung einer Referenzelektrode in Form einer membrannahen Elektrolyse an einer Platinfolie macht es nicht möglich, beispielsweise die Elektrodenpotentiale auf die Normalwasserstoffelektrode (RHE) zu beziehen. Dennoch ist die Abweichung zwischen den in RDE Messungen bestimmten Initialpotentiale und dem in der Brennstoffzelle beobachtete CO Oxidationspotential gering. Insbesondere im Fall der Platin-Zinn Katalysatoren lieferten die Ergebnisse der Halbzellenmessungen (RDE und RRDE) weitere Hinweise darauf, dass der Zinnanteil der Kolloide nicht ausreichend stabil ist. So wurde gezeigt, dass sich das auf den Platinkolloiden abgeschiedene und das mit Platin legierte Zinn bei den in der Zelle auftretenden Anodenpotentialen auflöst.

Ein weiterer Vorteil der ex-situ Messungen an der rotierenden Scheibe ist die mögliche Kopplung mit einem Massenspektrometer. Dadurch ist es möglich, im Cyclovoltammogramm eventuell verbliebene Reste der bei der Synthese aufgebauten Tensidhülle nachzuweisen.[78] Dies deckt sich mit den in Abschnitt 4.4.6 beschriebenen Ergebnissen mit dem AlR_3 stabilisiertes Pt/Ru Kolloid MTL-MA-41-03. Außerdem kann zwischen anodischen Prozessen in der Elektrode, wie Metalloxidation bzw. –auflösung und der eigentlich erwünschten CO-Oxidation unterschieden werden.

Es hat sich gezeigt, dass es durch die Methoden der Halbzellenmessung an geträgerten Katalysatoren, im Vergleich zum Brennstoffzellenaufbau möglich ist, schneller und mit höherem Durchsatz geeignete Brennstoffzellenkatalysatoren zu screenen. Die in RDE Messungen erzielten Ergebnisse lassen bereits in guter Übereinstimmung die in der Vollzelle zu beobachtenden Eigenschaften der untersuchten Katalysatoren ableiten. Die Kombination aus Halbzellenexperimenten und Messungen im Brennstoffzellenaufbau ermöglichen eine umfassende und präzise Charakterisierung der Elektrokatalysatoren.

5 Vergleich von Pt/Ru Katalysatoren im Langzeitbetrieb

Die Katalysatoren, die sich in den Vollzellenmessungen als besonders aktiv erwiesen haben, der Referenzkatalysator von ETek und das Tetraalkylammonium stabilisierte Pt/Ru System MTL-MA-073-03, wurden dem Dauertest über 1000 Stunden mit verschiedenen Anodengasen unterzogen. Während des Dauerbetriebs wird die Zelltemperatur auf 70°C, die Befeuchtertemperatur auf der Anode bei 75°C, bzw. auf der Kathode bei 63°C gehalten. Das Kathodengas (Sauerstoff) wird mit 2–fachem Überschuss der Zelle zugeführt. Die Stöchiometrie des Anodengases liegt am Anfang bei 1,25-fach, muss jedoch im letzten Drittel des Dauertests auf bis zu 1,5-fachen Überschuss erhöht werden. Dies ist zum Erhalt einer stabilen Zellspannung nötig und deutet auf Veränderungen in der Elektrodenstruktur bzw. –zusammensetzung hin. Die Zelle wird galvanostatisch betrieben, wobei die Stromdichte manuell vorgegeben wird. Nach anfänglichem Betrieb mit reinem Wasserstoff wird im Folgenden die Belastung im Anodengas stetig gesteigert. Nach ca. 200 Stunden Testzeit werden dem Anodengas 20 ppm CO, nach ungefähr 300 Stunden 50 ppm CO mit 0,5 % Sauerstoff (Air-bleed) zugesetzt. Durch die zusätzliche Verdünnung zuerst mit 20% Stickstoff ab 550 Betriebsstunden, anschließend mit 20% CO_2 nach ca. 800 Stunden wird das Anodengas mehr und mehr der Zusammensetzung von Reformergas angenähert. Die Stromdichte wird während des Testzeitraums angepasst, sodass sich unter einer möglichst hohen Stromlast eine stabile Zellspannung einstellt, die möglichst im Bereich zwischen 400 und 600 mV liegt. Über den gesamten Testzeitraum verteilt werden U/I-Kennlinien in reinem Wasserstoff aufgenommen, um die Degradation der Elektrode-Membran-Einheit zu verfolgen. Hierzu wird die Zelle bei einer Stromdichte von 200 bis 600 mA/cm^2 für 30 bis 60 min unter reinem Wasserstoff betrieben, bis sich eine stabile Zellspannung einstellt, die über 10 Minuten nicht weiter ansteigt.

5.1 Pt/Ru von ETek

Die Elektrode-Membran-Einheit mit dem Referenzkatalysator Pt/Ru von ETek erfährt bereits während der ersten 220 Stunden in reinem Wasserstoff eine deutliche Degradation (vgl. Abbildung 45). Im weitern Verlauf der Testprozedur, v.a. unter dem Einfluss von Sauerstoff im Brenngas (ab 320 Stunden Betrieb) nimmt die Leistung der Zelle stetig ab. Während die

Verdünnung des Anodengases mit Stickstoff die Leistung nur gering beeinflusst, hat die Zugabe von CO_2 deutlicheren Einfluss (750 Stunden) auf die Zelle. Nach kurzer Zeit treten in immer häufigeren Abständen spontane, schnelle Einbrüche der Zellspannung auf (Abbildung 44).

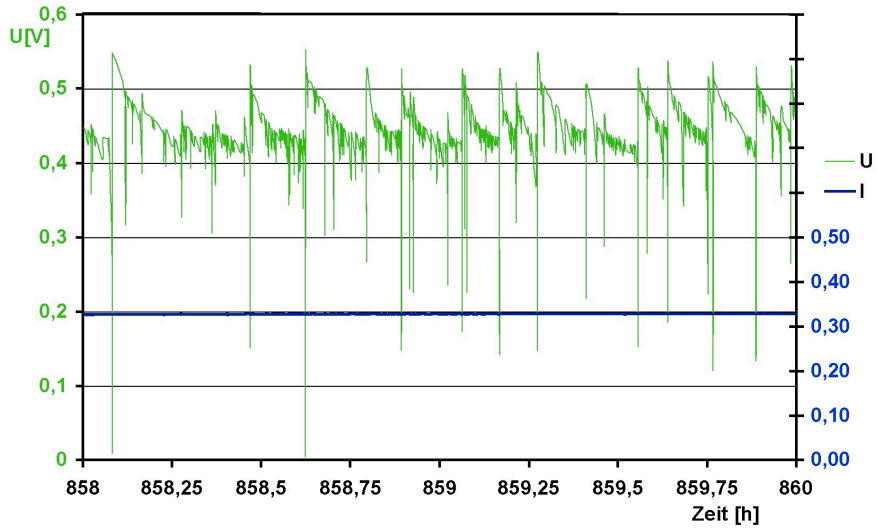

Abbildung 43: Referenzkatalysator Pt/Ru von ETek unter CO, CO_2 und Air-bleed: Spontane Zellspannungseinbrüche. Vergößerte Darstellung über 2 h im Dauertest.

Nach dem kurzzeitigen Einbruch der Spannung erholt sich die Zelle sehr schnell auf das zuvor erzielte Niveau. Dieses Verhalten der Zelle deutet auf das mögliche Auftreten der Retro-Shiftreaktion hin (Gl. 31). Für diese Gasphasenreaktion lässt sich aus der Gleichgewichtskonstanten der dadurch entstehende Anteil an Kohlenmonoxid abschätzen.[79] So ergibt sich für die Testbedingungen im Dauertest, bei einer Zelltemperatur von 70°C und einer CO_2 Konzentration von 20% ein zusätzlicher Anteil von ca. 30 ppm CO. Neben der reinen Gasphasenreaktion tritt die Reduktion des Kohlendioxids auch an der Platinkatalysatoroberfläche auf.[79] So wird adsorbiertes CO_2 bei einem Anodenpotential < 350 mV vs. RHE durch den an der Oberfläche adsorbierten Wasserstoff H_{ad} zu CO reduziert. Auch das dabei entstandene Kohlenmonoxid lagert sich an der Katalysatoroberfläche an und führt letztlich zu einer zusätzlichen CO Belastung des Katalysators und somit zu der unter 4.1.2 beschriebenen Reduktion der Zellleistung.

(Gl. 31) $$CO_2 + H_2 \rightleftharpoons CO + H_2O$$

(Gl. 32) $$CO_2 + 2\ Pt\text{–}H \longrightarrow Pt\text{–}CO + H_2O + Pt$$

Durch die an Hand der „reinen CO-Vergiftung“ bereits dargestellte oxidative Desorption des Kohlenmonoxids erreicht die Zelle wieder ihre ursprüngliche Leistung. Da das erneute Besetzen der aktiven Zentren an der Oberfläche des Katalysators auf Grund der geringen CO Konzentration nur sehr langsam erfolgt, ist die zuvor beschriebene Spannungsoszillation in diesem Fall nicht zu beobachten. Durch Absenken der CO_2 Konzentration bzw. durch Anheben des O_2 Anteils im Brenngas können zudem diese Spannungseinbrüche in Häufigkeit und Intensität herabgesetzt werden. Im Fall des ETek Katalysators gelingt es jedoch nicht, sie gänzlich zurückzudrängen, die Zellspannung bricht immer häufiger vollständig zusammen, worauf der Laststrom automatisch abgeschaltet wird. Nach Abschluss des 1000 Stundentests erreicht die Elektrode-Membran-Einheit, nach der Regenerierung in Wasserstoff, schließlich nur noch 36% ihrer ursprünglichen Leistung (Abbildung 44).

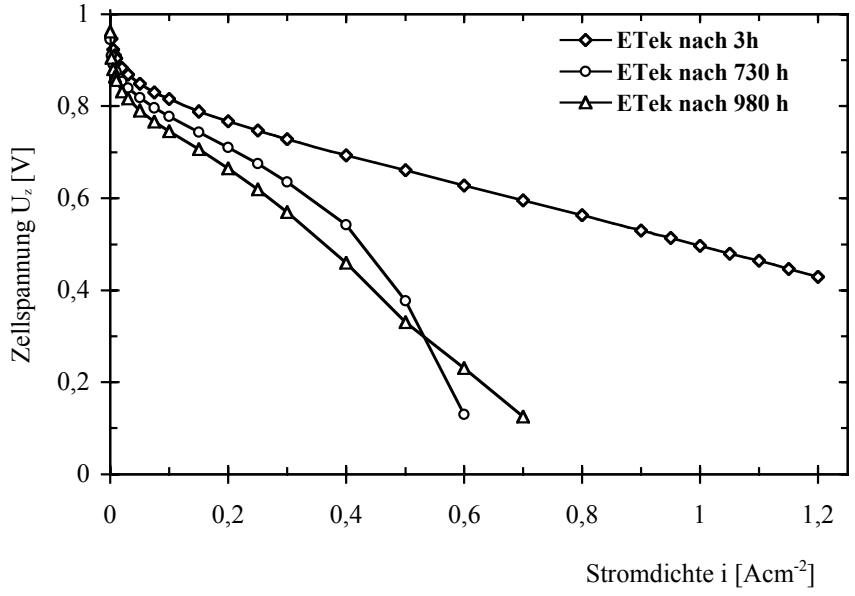

Abbildung 44: Referenzkatalysator ETek während des Dauertests nach Betrieb mit unterschiedlichen Anodengasen, U/I-Kennlinien in reinem H_2 nach Regeneration der Zelle.

Im Verlauf der U/I-Kennlinien über den Testzeitraum zeichnet sich vor allem ein ansteigender innerer Widerstand der Zelle ab. Die zunehmend steiler abfallenden Kurven können auf eine zunehmende Auswaschung des Nafion-Elektrolyten aus den Elektrodenschichten hindeuten. Ob die Zunahme des internen Spannungsabfalls durch die „Vergiftung“ der Elektrolytmembran durch Fremdionen hervorgerufen wurde, konnte nicht geklärt werden. Es war nicht möglich, im Teststand eine mögliche Quelle für schädliche Metallionen zu identifizieren. Es konnte daher keine eindeutige Begründung für die unerwartet schlechte Langzeitstabilität des Referenzkataly-

sators in diesem Versuch gefunden werden. Die sich im Bereich geringer Stromdichten durch den gebogenen Verlauf der U/I-Kennlinie abzeichnenden kinetischen Verluste steigen im zeitlichen Verlauf des Dauertests an und tragen zunehmend zur abnehmenden Leistung der ETek Zelle bei. Grund für den Verlust an katalytischer Aktivität kann wiederum eine verschlechterte Kontaktierung der Katalysatorpartikel durch den Elektrolyten sein. Außerdem kann dies auch ein Indiz sein für eine dauerhafte Schädigung des Katalysators durch die Schadgase darstellen, bzw. auf die zunehmende Agglomeration der Edelmetallpartikel und damit auf eine reduzierte aktive Oberfläche hindeuten. Der zeitliche Verlauf der Zellleistung unter Einfluss der unterschiedlichen Anodengaszusammensetzungen ist in Tabelle 10 anhand der Spannung bei einer Stromdichte von 500 mA/cm^2 zusammengefasst.

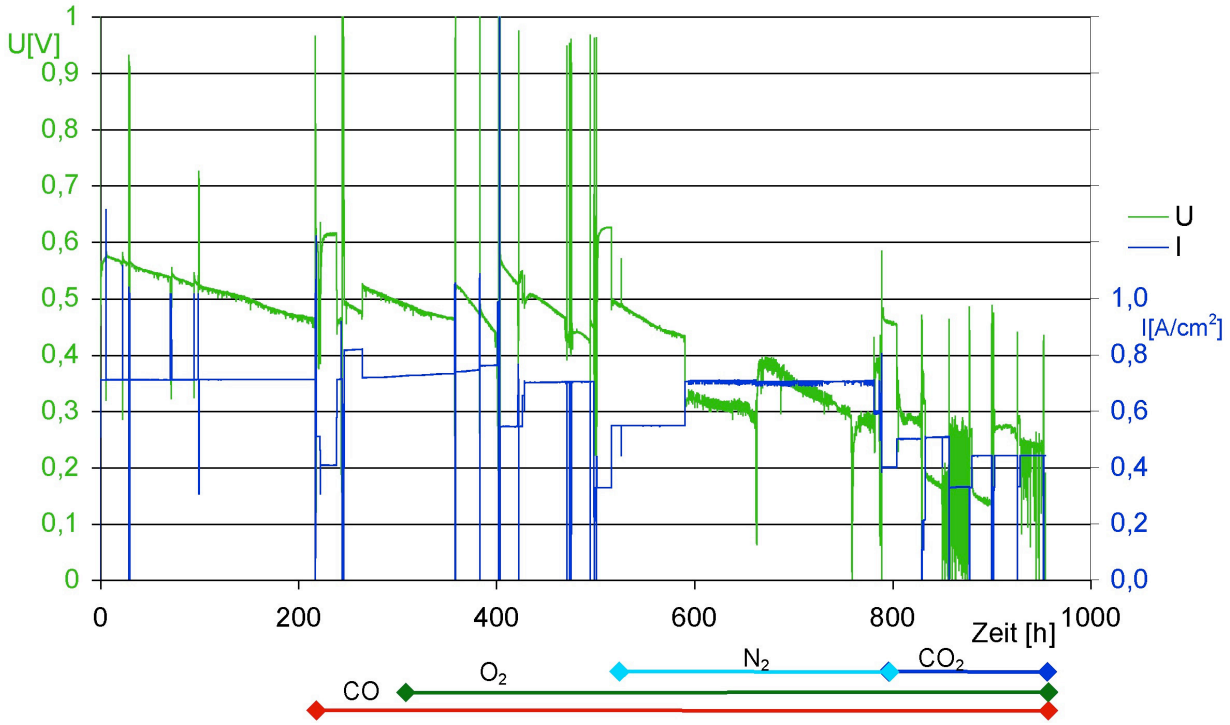

Abbildung 45: Transienten von Zellspannung und Stromdichte der EME mit dem Pt/Ru-Referenzsystems von ETek als Anodenkatalysator.

Tabelle 10: Verlauf der Zellspannung von ETek und MA-73-03 bei 500 mA/cm^2 über 1000 h.

t [h]	Anodengas	Zellspannung bei 500 mA/cm^2 [mV]	
		ETek Pt/Ru	MTL-MA-73-03
0	H_2	660	655
500	$H_2/CO/O_2$	450	600
800	$H_2/CO/O_2/N_2$	350	580
950	$H_2/CO/O_2/CO_2$	stark schwankend	450 ± 30
Ende	H_2	330	620

5.2 Pt/Ru Kolloid MTL-MA-073-03

Während des Dauertests zeigt der Platin-Ruthenium Kolloidkatalysator MTL-MA-073-03 eine beständigere Leistung als das Referenzsystem. Während der ersten 150 h im Betrieb mit reinem Wasserstoff ist die Abnahme der Zellleistung geringer (ca. 40 mV vs. 70 mV bei ETek). Durch die Anwesenheit von CO wird die Zelle mit Kolloidkatalysator ebenfalls weniger beeinflusst als diejenige mit dem Katalysator von ETek. Durch die Zugabe von Sauerstoff (Air-bleed) nimmt die Zellspannung langsam ab, die U/I-Kennlinie in reinem Wasserstoff erreicht jedoch bei 500 mA/cm^2 noch 90% der ursprünglichen Werte (Tabelle 10).

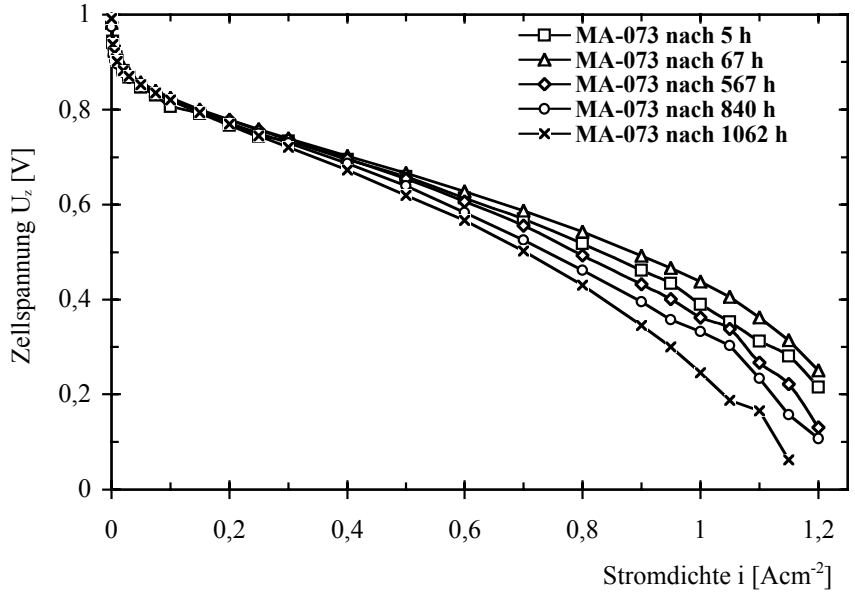

Abbildung 46: Veränderung der Kennlinien des Kolloids MTL-MA-073-03 über 1000 Stunden, U/I-Kurven in H_2 jeweils nach Regeneration der Zelle in reinem Wasserstoff.

Die Auswirkung der Verdünnung mit 20% Stickstoff auf das Kolloidsystem sind mit denjenigen auf den Referenzkatalysator vergleichbar. Durch den Zusatz von CO_2 zum Anodengas sind auch bei MTL-MA-073-03 die bereits beschriebenen „spontanen“ Spannungseinbrüche zu beobachten, sie treten jedoch hier sehr viel seltener und in deutlich geringerer Intensität auf (Abbildung 47). Dadurch kann auf eine Erhöhung der Air-bleed Konzentration über einen längeren Zeitraum verzichtet werden, als dies im Falle des ETek Systems nötig ist. Am Ende des Langzeittests nach 1000 Stunden erreicht das Kolloid in reinem Wasserstoff noch 80% seiner ursprünglichen Leistung (bei 500 mA/cm^2; Abbildung 46).

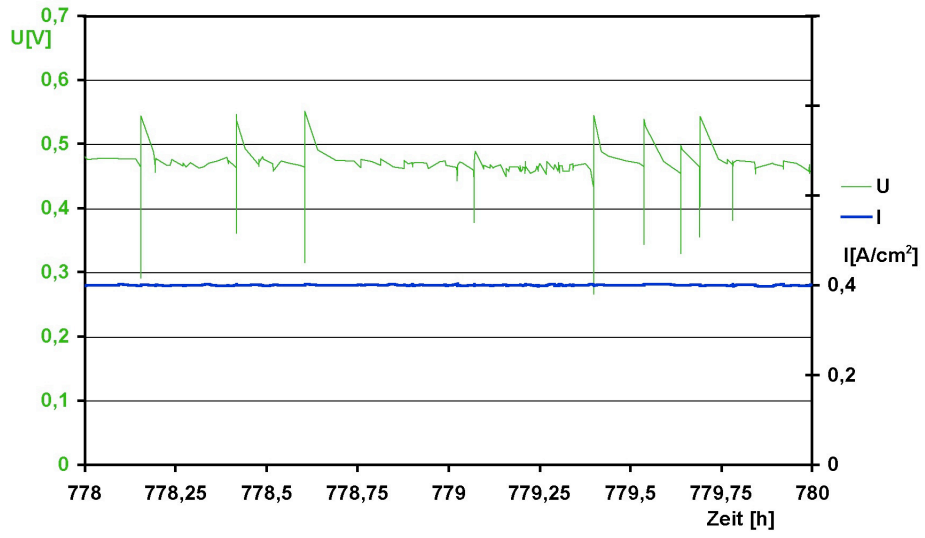

Abbildung 47: Kolloidkatalysator Pt/Ru MA-73-03 unter CO, CO_2 und Air-bleed: Spontane Zellspannungseinbrüche. Vergößerte Darstellung über 2 h im Dauertest.

Anders als beim Referenzsystem von ETek ist beim Kolloidkatalysator keine Veränderung im „kinetisch dominierten“ Bereich (<200 mA/cm^2; Abbildung 46) zu beobachten. Der Einfluss einer Elektrolytauswaschung aus den Elektroden, die sich auch in einem steigenden Widerstand im Bereich mittlerer Stromdichten tritt im Verlauf des Betriebs von MTL-MA-073-03 deutlich geringer auf als im Dauertest mit ETek. Der im Laufe der Testzeit immer stärker werdende Abfall der U/I-Kennlinie bei höheren Stromdichten deutet hingegen auf eine zunehmende Diffusionshemmung der Elektroden hin. Durch Änderung der Hydrophobizität der Elektrodenschichten, der daraus resultierenden Blockierung der Gaskanäle durch Wasser, sowie durch weiter gehende Veränderungen der Elektrodenporosität können zum gehinderten Gastransport zu den reaktiven Zentren der Elektrode führen. Die Verschlechterung der Zellleistung über die Zeit

ist bei der Elektrode-Membran-Einheit mit Kolloidkatalysator daher eher auf Veränderungen der Mikrostruktur der Elektroden als auf Veränderungen des Katalysators zurückzuführen.

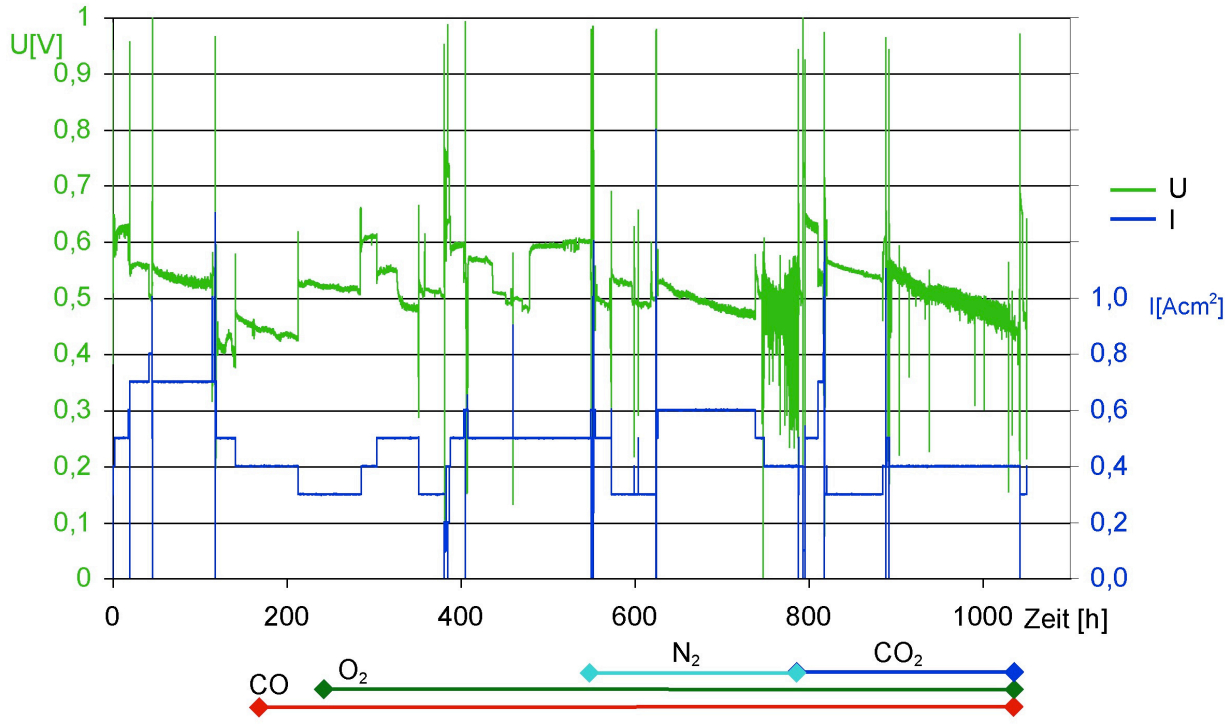

Abbildung 48: Transient der Zellspannung und der Stromdichte des Pt/Ru-Systems MTL-MA-73

Die Untersuchung der beiden Pt/Ru Katalysatoren von ETek bzw. das Kolloid MTL-MA-073-03 im Betrieb über 1000 Stunden zeigt sich, dass sich die beiden Systeme in ihrer Leistung deutlich voneinander unterscheiden, obwohl beide Platin-Rutheniumlegierungen im Verhältnis 1 : 1 enthalten. Ob die massive Abnahme der Zellleistung auf Faktoren wie zum Beispiel die unterschiedlichen Präparationsverfahren bzw. Partikelstruktur der Katalysatoren zurückzuführen ist, lässt sich selbstverständlich nicht ausschließlich aus der Phänomenologie des Langzeitbetriebs ableiten. Es konnten jedoch auch in der REM-Untersuchung der EME nach dem Dauerlauf keine Hinweise auf eine sichtbare Veränderung der Struktur gefunden werden. Die Morphologie der Elektroden, sowie deren Haftung an der Membran, wie in Abbildung 49 anhand von MA-073-03 exemplarisch gezeigt, lässt keine Schädigung erkennen.

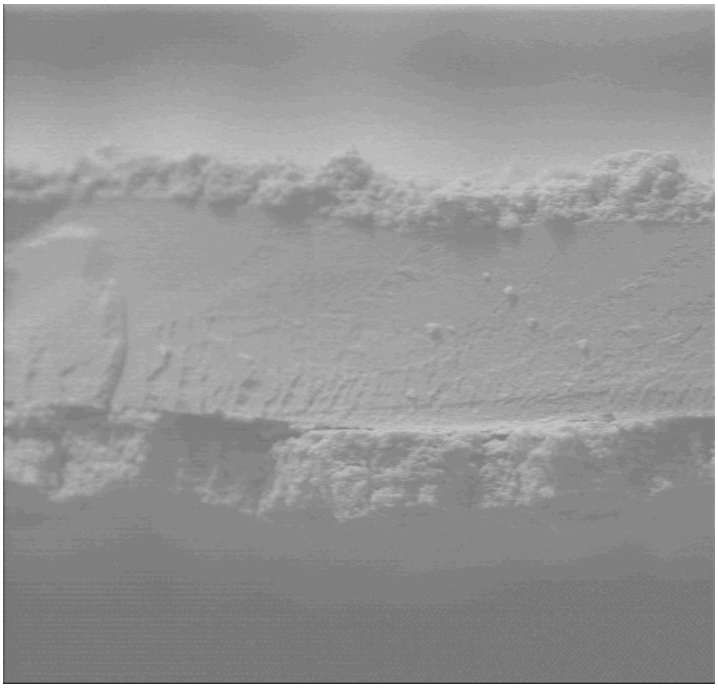

Abbildung 49:
Kältebruch einer Elektrode-Membran-Einheit mit Kolloidkatalysator MTL-MA-73-03 nach 1000 Stunden Betrieb. Kathode unten, 15 kV, 300-fache Vergrößerung.

Die an der Universität Bonn durchgeführten Untersuchungen der Katalysatorschichten nach 1000 Betriebsstunden mittels der Röntgenbeugungsmethoden XAFS und XANES zeigten keine erkennbaren Veränderungen der Katalysatorpartikel und deren Morphologie.[80] Es ist jedoch anzumerken, dass es auf Grund der geringen verfügbaren Probenmenge schwierig war, zufrieden stellende Spektren aufzunehmen.

Eine genauere Aussage darüber, worauf die Verschlechterung der Zellen zurückzuführen ist, kann in zukünftigen Untersuchungen aufgeklärt werden. Auch die in dieser Arbeit beschriebenen Verfahren, wie zum Beispiel des CO-stripping oder der Bestimmung der Doppelschichtkapazität können dazu verwandt werden. Durch die Messung des Elektrolytwiderstands, der aktiven Elektrodenoberflächen vor und nach dem Dauerlauf, sowie z.B. EDX Untersuchungen der EME in Hinblick auf in die Membran eingelagerte Fremdionen können weitere Informationen über die Beeinflussung der Zelle durch den Betrieb gesammelt werden. Sowohl ein mögliches Auswaschen von Katalysator bzw. von Polymerelektrolyt aus der Elektrodenschicht, als auch durch die „Vergiftung“ der Membran durch Metallionen könnten Gründe für die Degradation sein.

Zusammenfassung

Zielsetzung dieser Arbeit war es, die Leistungsfähigkeit von Polymerelektrolytmembran-brennstoffzellen durch Optimierung der elektrokatalytischen Eigenschaften der Elektrode-Membran-Einheit zu steigern. Dabei sollte nicht nur die Zellleistung im Betrieb mit Wasserstoff verbessert werden, es sollte durch gezielte Verbesserung der katalytischen Aktivität der eingesetzten Anodenkatalysatoren auch die Toleranz der Elektrode-Membran-Einheit gegenüber Kohlenmonoxid im Anodengas gesteigert werden.

Für die Optimierung der selbst hergestellten Elektrode-Membran-Einheiten war der Einfluss der Präparationsmethode auf die Leistungsfähigkeit ein Kernaspekt der Untersuchungen. Es wurden für die Beschichtung der Elektrolytmembran verschiedene Applikationsmethoden angewandt und das als besonders geeignet identifizierte, direkte Sprühverfahren weiter optimiert. Dabei wurde ein Zusammenhang zwischen dem Polymerelektrolytgehalt in den Elektrodenschichten, deren katalytisch aktiven Oberfläche und letztlich der Leistungsfähigkeit im Brennstoffzellenaufbau festgestellt. Bei systematischer Variation der Elektrodenzusammensetzung wurde die für die elektrokatalytische Reaktion zugängliche Katalysatorfläche der einzelnen EME durch CO-stripping im Halbzellenaufbau quantifiziert. Die zudem bestimmte Doppelschichtkapazität der Elektrode wurde dazu in Beziehung gestellt. Für die in dieser Arbeit hauptsächlich angewandte direkte Sprühmethode wurde daraus ein Nafiongehalt von 40 - 50% als optimaler Elektrolytanteil gefunden.

Vergleichende Charakterisierung der Elektrode-Membran-Einheiten im Brennstoffzellenaufbau ergab ebenfalls ein Leistungsmaximum für eine Elektrolytkonzentration von nahe 50%. Zudem wurde ein positiver Einfluss der optimierten Nafionkonzentration auf die Betriebsicherheit der Vollzelle, in Bezug auf den Feuchtigkeitsgehalt der Brenngase beobachtet. Eine optimale Elektrodenzusammensetzung führt zu einem ausgeweiteten Parameterfeld in dem die Zelle mit hoher Leistung sicher betrieben werden kann. Durch angepasste Zusammensetzung und optimierte Struktur der Elektrodenschichten, wurde somit nachgewiesen, dass die Leistung der Elektrode-Membran-Einheit verbessert und die Menge des eingesetzten Edelmetallkatalysators verringert werden kann. Mittels der, in dieser Arbeit aufgezeigten Präparationsverfahren, können die Morphologie und die elektrochemischen Eigenschaften der EME in weiten Bereichen beeinflusst und gezielt optimiert werden.

Wie die beschriebenen Untersuchungen deutlich gemacht haben, ist für eine optimale Leistung der EME das Applikationsverfahren, sowie die Zusammensetzung der Elektrodenschichten auf die Eigenschaften der verwendeten Katalysatoren anzupassen. Letztere unterscheiden sich zum Beispiel durch einen variierenden Edelmetallanteil, als auch durch die spezifische Oberfläche des verwandten Russträgers. Dabei kann insbesondere durch Methoden wie das CO-stripping, sowie der Bestimmung der Doppelschichtkapazität der Elektroden, auch im Vollzellenaufbau die Leistungsfähigkeit eines Brennstoffzellenkatalysators bzw. der damit hergestellten Elektrode-Membran-Einheit quantifiziert werden. Hiermit wurde im Verlauf der dargestellten Optimierung vor allem die Anpassung des Mengenverhältnisses zwischen Katalysator und Elektrolyt in den Elektroden sehr erleichtert. Für weitere, eingehende Untersuchungen an Elektrode-Membran-Einheiten sind diese Methoden auch für die Charakterisierung nach dem Betrieb in der Zelle, bzw. zur Aufklärung von Degradationseffekten zu empfehlen.

Als wichtiger Aspekt der durchgeführten Brennstoffzellenexperimente wurde eine Erhöhung der CO-Toleranz des Anodenkatalysators angestrebt, um damit den Betrieb der Brennstoffzelle mit kohlenmonoxidhaltigem Reformat zu verbessern. In Kooperation mit dem MPI für Kohlenforschung in Mülheim/Ruhr, sowie den Universitäten Bonn und Ulm wurden spezielle, geträgerte Kolloidkatalysatoren nach der so genannten Precursormethode synthetisiert (MPI) und mit unterschiedlichen Methoden physikalisch (Uni. Bonn) und elektrochemisch (Uni. Ulm) untersucht. Dabei wurde, ausgehend von dem kommerziell erhältlichen Platin-Ruthenium Legierungskatalysator der Fa. ETek, die elektrokatalytischen Eigenschaften der Katalysatoren im Brennstoffzellenexperiment untersucht und daraus Optimierungsmöglichkeiten abgeleitet.

Insbesondere wurden, in Hinblick auf Reformat betriebene Brennstoffzellensysteme, das Verhalten und die Langzeitstabilität der Katalysatoren unter Variation des Anodenbrenngases durch Beimischung von Kohlenmonoxid, Stickstoff, Kohlendioxid und Spuren von Sauerstoff (Air-bleed) untersucht. Es hat sich dabei gezeigt, dass die am MPI Mülheim (Arbeitsgruppe von Prof. Bönnemann) hergestellten Kolloide generell ein, mit den kommerziell verfügbaren Elektrokatalysatoren vergleichbares Verhalten zeigen. So hat sich das Pt/Ru 1:1 System EDT-EA-148 als gutes Bespiele für die Kolloidkatalysatoren herausgestellt, das mit seinen sehr guten elektrokatalytischen Eigenschaften die Leistung des ETek-Katalysators bereits übertraf.

Es wurde jedoch beobachtet, dass speziell das Verfahren und die Durchführung der für die Kolloide notwendigen Aktivierung, durch das Entfernen der zur Synthese benötigten Tensidhülle, besonderen Einfluss auf die Leistungsfähigkeit der Katalysatoren haben. Eine unzureichende

Aktivierung der Kolloide führt zu merklich schlechten Leistungen. Dies war an dem am MPI in Mülheim aktivierten Kolloid MTL-MA-20 zu beobachten, das in seiner Leistung deutlich unter derjenigen der vergleichbaren Katalysatoren wie z.B. ETek lag. Mit der Konditionierung eines weiteren Pt/Ru 1 : 1 Kolloids an der Uni Ulm wurde daher die am MPI durchgeführte Methode überprüft. Der zu MTL-MA-20 in der Zusammensetzung identische Kolloidkatalysator MTL-MA-73, der wieder an der Uni Ulm aktiviert wurde, zeigte eine gesteigerte Aktivität, die auch das kommerzielle System von ETek sowohl im Betrieb mit Wasserstoff, vor allem jedoch bei Anwesenheit von Kohlenmonoxid im Anodengas übertraf.

Für eine erhöhte Toleranz des Anodenkatalysators gegenüber Kohlenmonoxid ist unter anderem die optimale Legierung der Platinoberfläche mit Ruthenium verantwortlich. Um zu zeigen, dass Partikel mit geringerem Rutheniumanteil auch eine geringere Leistung unter CO erzielen, wurde das Pt/Ru 4 : 1 Kolloid MTL-MA-22 in der Brennstoffzelle untersucht. Der ebenfalls am MPI konditionierte Katalysator zeigt eine zu ETek weit gehend vergleichbare Leistung. Unter Kohlenmonoxid Belastung zeigte der platinreichere MTL-MA-22 jedoch eine geringfügig höhere CO-Toleranz. Es ist jedoch möglich, dass durch die am MPI nicht optimal durchgeführte Konditionierung zu einer Anreicherung von Ruthenium an der Oberfläche geführt hat, wodurch die beobachteten Eigenschaften nicht auf die rutheniumarme Zusammensetzung der Kolloidpartikel zurückzuführen sind.

Eine weitere Verbesserung der katalytischen Aktivität der Kolloide sollte die Anreicherung der Katalysatoroberfläche mit Metalloxiden/-hydroxiden ermöglichen. Das alternativ zur bisherigen Tetraalkylammoniumroute mit Trialkylaluminium stabilisiere Pt/Ru Kolloid MTL-MA-41 war jedoch auf Grund der verbleibenden Reste der Tensidhülle (unlösliche Aluminiumoxide) und der daraus resultierenden Hemmung der Wasserstoffoxidation für den Einsatz in Brennstoffzellen nicht geeignet. Die für die Tetraalkylammonium stabilisierten Kolloide etablierte Konditionierungsmethode ist nicht geeignet, um die Aluminium haltige Tensidhülle wirkungsvoll zu entfernen. Diese Syntheseroute wurde daher nicht weiter verfolgt.

Der ebenfalls untersuchte Katalysator MTL-MA-115 (5% Zinn auf Platin) zeigte hingegen außerordentlich gute Leistungen als Anodenkatalysator. Insbesondere die im Vergleich zu ETek höhere CO-Toleranz macht dieses System interessant für den Einsatz in Reformat betriebenen Brennstoffzellen. Allerdings haben die Untersuchungen gezeigt, dass es möglich ist, dass der Zinnanteil des Kolloids bei Potentialen, die in der Zelle erreicht werden können, in Lösung geht. Die mit Zinn als Legierungsmetall hergestellten Katalysatoren sollten daher möglichst stabile

Legierungen enthalten, oder es sollte durch präzise Kontrolle der Betriebsparameter der Brennstoffzelle darauf geachtet werden, dass erhöhte Anodenpotentiale vermieden werden.

Ein ebenfalls sehr viel versprechendes System stellte die neuartige Palladium-Gold 4 : 1 Legierung EDT-EA-123 dar. Die im Vergleich zu den Platin basierenden Systemen deutlich verschiedene Elektrochemie des Systems ermöglichte sehr hohe CO Konzentrationen im Anodengas, ohne das Kolloid nachhaltig zu schädigen. Einzig die bei steigender Kohlenmonoxidkonzentration sehr stark verringerte Zellspannung schränkt die technische Nutzung des Katalysators ein. Grundsätzlich könnte das System aber eine geeignete Grundlage für sehr Kohlenmonoxid tolerante Anodenkatalysatoren sein.

Das zuvor als geeigneter Anodenkatalysator identifizierte Platin-Ruthenium Kolloid MTL-MA-73, sowie der Referenzkatalysator von ETek wurden abschließend im Dauerbetrieb über 1000 Stunden auf deren Langzeitstabilität getestet. Dabei behielt das Kolloid über einen längeren Zeitraum eine höhere Leistung als die Referenz. Die CO Toleranz, als auch die Beeinflussung durch die Verdünnung des Anodengases mit Stickstoff bzw. Kohlendioxid fielen beim Kolloid deutlich günstiger aus. So lieferte der Kolloidkatalysator am Ende des Testzeitraums noch ca. 80% seiner ursprünglichen Leistung, während der Katalysator von ETek nur noch 36% der Anfangszellleistung erreichte. Wie die Langzeitversuche gezeigt haben, ist die Abnahme der Leistungsfähigkeit einer PEFC jedoch nicht allein auf Veränderungen der Katalysatorpartikel zurückzuführen. In weiterführenden Untersuchungen sollten daher auch Veränderungen der aktiven Katalysatoroberfläche, der Elektrolytleitfähigkeit, sowie der Elektrodenzusammensetzung im Vollzellenaufbau betrachtet und experimentell bestimmt werden.

Es konnte generell gezeigt werden, dass die nach der Precursormethode hergestellten Kolloide geeignete CO Tolerante Anodenkatalysatoren für PEM Brennstoffzellen darstellen. In Zusammenarbeit mit den Projektpartnern ist es gelungen, Kolloidkatalysatoren herzustellen, die die Leistung des kommerziellen Referenzkatalysators deutlich übertreffen. Bei ihrer Herstellung muss jedoch auf eine geeignete Synthesestrategie und auf eine vollständige Entfernung der Tensidhülle geachtet werden. Neuartige, bislang nur schwer zugängliche Legierungen und unlegiert abgeschiedene Nanopartikel eröffnen viel versprechende Wege zu verbesserten Elektrokatalysatoren. Mit Hilfe der aufgezeigten Möglichkeiten, die Leistung der Elektrode-Membran-Einheit wirkungsvoll zu steigern, sollte es in Zukunft möglich sein, die Energiewandlung durch Brennstoffzellen mit konkurrenzfähigen Eigenschaften am Markt zu positionieren.

Summary

The goal of this Thesis was to improve the performance of polymer-electrolyte-membrane fuel cells by optimizing the electrochemical properties of the membrane-electrode-assemblies (MEA). The optimization was not only limited to improving the cell performance in operation with pure hydrogen. But especially the tolerance of the MEA towards carbon monoxide containing anode gases should be improved by enhancing the electrochemical activity of the used anode electro catalysts.

Special interest was given to the influence of the preparation method of the MEA onto the performance of the fuel cell. Different application techniques for coating the polymer electrolyte were examined and direct spray coating the electrodes was found to give best results. This application method was further optimized to produce good performing membrane-electrode-assemblies. The experiments showed a direct interaction between the polymer electrolyte content in the electrodes, the resulting electrochemical active surface content and, in consequence, the performance of the MEA in a fuel cell. With variation the composition of the electrode, changes in its catalytically active surface were examined using a half-cell setup and CO-stripping experiment. The concurrently measured double layer capacity of the electrode was put into correlation to the gained results. As a consequence, a Nafion content of 40-50% was found to be optimum for the electrodes, produced with the direct spray-coating technique. Similar results were found during the characterization of the membrane-electrode-assemblies in fuel cell setup, showing best performance for electrodes with 50% Nafion content. Furthermore a positive effect of the electrolyte content onto the stability of the fuel cell during operation was observed. If the Nafion content was close to the found optimum, the fuel cell delivered stable performance even though the parameters of gas humidification could be varied in a wide range.

It was shown that optimizing the composition and microstructure of the electrode layers, the performance of the MEA could be increased and the content of noble metal catalyst could be decreased. By using the preparation techniques described in this thesis, morphology of the MEA and thus its electrochemical properties can be varied in a wide range. The optimum Nafion content of the electrodes was found to be specifically influenced by the used catalyst. For different catalysts, varying in metal content and the specific surface area of the used carbon support, the best ratio between catalyst and Nafion has to be adapted. Methods like CO-stripping

or measuring the double layer capacity of the electrodes are appropriate tools to quantify the performance of a fuel cell catalyst and the herewith-prepared MEA, even in the fuel cell setup. Using those techniques during the before described optimization, especially finding the best Nafion to catalyst ratio was facilitated. With the gained experience, both electrochemical methods can also be recommended for analyzing the MEA at end-of-life or to monitor degradation effects during operation. As shown during the long-term operation of both catalysts, not only the changes of the catalyst particles contribute to the reduction of cell performance. Further investigations should address the changes of the catalyst surface, the ionic conductivity and the composition of the MEA during operation.

Main aspect of the fuel cell experiments was the enhancement of the CO tolerance of the anode catalyst. Thus the performance of the fuel cell in operation with reformate gas could be improved. In collaboration with the MPI für Kohlenforschung in Mühlheim/Ruhr and the Universities of Bonn and Ulm new developed colloidal catalysts where synthesized (MPI) and analyzed by using different physical (Bonn) and electrochemical (Ulm) methods. Starting with a commercially available catalyst (ETek Inc.), based on a platinum-ruthenium alloy, the electrochemical properties of the catalysts where tested under fuel cell conditions with respect to possible pathways for further improvements. Special interest was given to the behavior and long-term performance of the anode catalysts under operation with variable anode gases. By subsequently adding carbon monoxide, nitrogen, carbon dioxide and traces of oxygen, operation with reformate gas was simulated.

It was shown that in general the colloidal catalysts, prepared at the MPI Mülheim exhibit equivalent behavior, compared to commercial available systems. As good example for colloidal catalysts, the Pt/Ru 1 : 1 systems EDT-EA-148, is able to exceed the electrochemical properties of the commercial catalyst from ETek. It was observed that the activation procedure, which removes the surfactant shell from the noble metal colloids and turns them into catalytically active particles, has great effect onto the performance of the fuel cell catalyst. If the activation reaction is controlled the right way, colloidal catalysts can be prepared that are able to outperform “classical” alloyed fuel cell catalysts. On the other hand, poor behavior was observed with a Pt/Ru colloid MTL-MA-20 that was activated at the MPI Mülheim. The activation method used at the MPI was evaluated by activating the analogous Pt/Ru 1 : 1 colloid MTL-MA-73 at the university of Ulm. The latter system again showed the typical performance of the colloidal

systems. Especially under CO containing anode gas, MTL-MA-73 exhibited better electrochemical properties compared to commercial catalysts.

High tolerance of the anode catalyst towards carbon monoxide could be attributed to homogeneous and optimized alloying of the platinum surface with ruthenium. To prove that lower ruthenium content on the particle surface leads to lower performance of the catalyst if CO is present, the Pt/Ru 4 : 1 colloid MTL-MA-22 was tested. In contrast to the expected behavior, MTL-MA-22 showed little better performance under CO containing anode gas compared to the ETek catalyst. A possible reason for that could result from the previously mentioned unsatisfactory activation method at the MPI. Insufficient reduction of the catalyst particles will lead to a ruthenium-enriched surface with different properties compared to the bulk alloy of the colloid with a platinum-ruthenium ratio of 4 : 1.

Further improvement of the catalytical activity of the colloids was considered by depositing metal oxide/hydroxides on the catalyst surface. By using Trialkylaluminum instead of the usually used Tetraalkylammonium tensile, the Pt/Ru colloid MTL-MA-41 was prepared. But largely remaining residues of the tensile shell (insoluble alumina) hindered the hydrogen oxidation reaction. Thus MTL-MA-41 is unsuitable as a fuel cell catalyst. Furthermore, it was shown that the established activation method for Tetraalkylammonium stabilized colloids is unsuitable for other tensile shells.

Despite to that, the colloidal catalyst MTL-MA-115 (5% of Tin on Platinum) showed very high electrochemical activity, especially if CO was present in the anode gas. With its outstanding CO tolerance this system could deliver good performance in applications with reformate gas. But it was found that significant degradation of the catalyst could occur due to dilution of the tin part at fuel cell relevant potentials. Therefore, tin containing catalysts should contain very stable alloys and the cell potentials should be carefully controlled during operation of the fuel cell to avoid high anode potentials.

Another very promising catalytic active system was investigated, using a Palladium-Gold alloy (EDT-EA-123). The electrochemical behavior of this non-Platinum catalyst differs noticeable from “traditional” platinum-based systems. The Pd/Au alloy could withstand very high CO concentrations without any damage to the colloids. The most significant drawback is the strong depression of the fuel cell performance induced by rising CO concentrations in the

anode gas. This limits the suitability of this catalyst in technical applications. But it could form the basis of a development for very high CO tolerant anode catalysts for fuel cells.

In comparison to the reference catalyst from ETek, one of the best performing Pt/Ru colloids (MTL-MA-73) was tested under long-term operation over 1000 hours, with changing anode gas mixtures. The colloid remained higher cell voltage over the whole time of operation, in contrast to the reference system, exhibiting stronger degradation. This was already observed during operation under pure hydrogen. In case of the colloid, the CO tolerance stayed on higher level, but also the influence of inert gases like CO_2 or Nitrogen was less, compared to the ETek catalyst. At the end of the 1000 hours test, the colloid could remain approx. 80% of its original performance, while the ETek system could only deliver 36% of the initial performance.

It was shown by the long-term operation that degradation of the PEFC is not only attributed to changes of the catalyst particles. Hence, further investigations should include determination of the active catalyst surface, the conductivity and the constitution of the electrodes with emphasis to the changes of these parameters during fuel cell operation.

As a conclusion of this thesis, it was shown that colloidal catalysts, prepared by the precursor method, could serve as good performing, high CO tolerant anode catalysts for PEM fuel cells. In close collaboration with the project partners, colloid catalysts have been produced that could outperform the reference catalyst from ETek. To achieve this, it was crucial to choose the optimum synthesis strategy and to take the activation of the catalyst particles also into account. New alloys, which have yet been difficult to synthesize, but also non-alloyed, coprecipitated nano particles are accessible by the novel precursor route. This could be a pathway to new, high performing and adapted electro catalysts. In addition to that, it is possible to increase fuel cell performance by adjusting and optimizing the microstructure of the membrane-electrode-assembly. Furthermore, it’s possible to reduce the amount of expensive noble metals needed in PEM fuel cells. With the possibilities to increase the performance of MEA, it should be possible to develop fuel cells as a competitive energy source of the future and to successfully introduce fuel cell products to the energy market.

Literaturverzeichnis

[1] Arbeitsgemeinschaft Energiebilanzen, Primärenergieverbrauch in Deutschland 1990-1999 nach Energieträgern, unter: http://www.ag-energiebilanzen.de/daten/pev.pdf.

[2] C. J. Campbell, Die Erschöpfung der Welterdölreserven, Vortrag, TU-Clausthal, 7. 12. 2000, unter: http://www.tu-clausthal.de/Campbell/Vortrag.html.

[3] California air resources board, Final Regulation Order Amendments to title 13, CCR, sections 1900, 1960.1, 1976 adopted 7/24/96, unter http://www.arb.ca.gov/regact/zev/zevregs.pdf.

[4] California air resources board, The new "California Exhaust Emission Standards and Test Procedures for 2003 and Subsequent Model Zero-Emission Vehicles, and 2001 and Subsequent Model Hybrid- Electric Vehicles, in the Passenger Car, Light-Duty Truck and Medium-Duty Vehicle Classes," as of December 1, 1999 (adopted August 5, 1999), incorporated by reference in section 1962(e), title 13, CCR, unter http://www.arb.ca.gov/msprog/levprog/cleandoc/zevtps.pdf

[5] C. H. Hamann, W. Vielstich, *Elektrochemie*, 3. Auflage, **1998**, Verlag Wiley-VCH, Weinheim.

[6] W. T. Grupps, US Patent 2 913 511, 1959.

[7] G. G. Scherer*, Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 1008-1013.

[8] T. A. Zawodzinski, C. Derouin, S. Radzinski, R. J. Sherman, V. T. Smith, T. E. Springer, S. Gottesfeld, *J. Electrochem. Soc.* **1993**, *140*, 1041-1047.

[9] T. A. Zawodzinski, T. E. Springer, F. Uribe, S. Gottesfeld, *Solid State Ionics* **1993**, *60*, 199-211.

[10] K. D. Kreuer, T. Dippel, W. Meyer, J. Maier, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **1993**, *293*, 273-282.

[11] B. Baradie, C. Poinsignon, J.Y. Sanchez, Y. Piffard, G. Vitter, N. Bestaoui, D. Foscallo, A. Denoyelle, D. Delabouglise, M. Vaujany, *J. Power Sources* **1998**, *74*, 8-16.

[12] W. T. Grubb, US Patent 2 913 511, **1955**.

[13] T. Sakai, H. Takenaka, E. Torikai, *J. Electrochem. Soc.* **1986**, *133*, 88-92.

[14] Y.-G. Chun, C.-S. Kim, D.-H. Peck, D.-R. Shin, *J. Power Sources* **1998**, *71*, 174-178.

[15] I. D. Raistrick US Patent 4 876 115, **1989**.

[16] S. Srinivasan, E. A. Ticianelli, C. Derouin, A. Redondo, *J. Power Sources*, **1988**, *22*, 359-375.

[17] W. R. Grot, Patent, EP 0 066 369 B1, **1982**.

[18] M. S. Wilson, S. Gottesfeld, *J. Appl. Electrochem.* **1992**, *22*, 1-7.

[19] M. S. Wilson, S. Gottesfeld, *J. Electrochem. Soc.* **1992**, *139*, L28-L30.

[20] M. S. Wilson, US Patent 5 211 984, **1993**.

[21] M. S. Wilson, US Patent 5 234 777, **1993**.

[22] M. Uchida, Y. Aoyama, N. Eda, A. Ohta, *J. Electrochem. Soc.* **1995**, *142*, 463-468.

[23] D. Bevers, N. Wagner, M. von Bradke, *Hydrogen Energy Progress XI*, Proc. of the 11th World Hydrogen Energy Conference, Stuttgart, 23-28. Juni **1996**, 1767-1776.

[24] K. Bolwin, E. Gülzow, D. Bevers, W. Schnurrnberger, *Solid State Ionics* **1995**, *77*, 324-330.

[25] D. Bevers, G. Bacsur, N. Wagner, K. Bolwin, *Powder Technology* **1995**, *84*, 269-276.

[26] X. Ren, M. S. Wilson, S. Gottesfeld, *J. Electrochem. Soc.* **1996**, 143, *L12-L15*.

[27] A. Fischer, J. Jindra, H. Wendt, *J. Appl. Electrochem.* **1998**, *28*, 277-282.

[28] A. Fischer, Dissertation, TU Darmstadt, **1996**.

[29] T. J. Schmidt, Dissertation, Universtität Ulm, **2000**.

[30] a) S. Gilman, *J. Phys. Chem.* **1962**, *66*, 2657-61.
b) F.C. Nart, W. Vielstich in *Fuel Cell Handbook, Vol. 2 Electrocatalysis*, Wiley VCH, New York, **2003**, 302-315.

[31] a) Ludwig-Bölkow-Systemtechnik LBST, unter: http://www.hyweb.de.
b) Deutscher Wasserstoffverband DWV, unter: http://www.dwv.de/wiss_vgl.htm.

[32] C. E. Thomas, B. D. James, F. D. Lomax, I. F. Kuhn, *Int. J. Hydrogen Energy* **2000**, *25*, 551-567.

[33] J. M. Ogden, M. M. Steinbugler, T. G. Kreutz, *J. Power Sources* **1999**, *79*, 143-168.

[34] a) N. Tacconi, R. Lezna, B. Beden,F. Hahn, C. Lamy, *J. Electroanal. Chem.* **1994**, *379*, 329-37.
b) H.Hitmi, E. Belgsir, J. Leger, C. Lamy, R. Lezna, *Electrochim. Acta* **1994**, *39*, 407-15.

[35] J. Wang, S. Wasmus, R. F. Savinell, *J. Electrochem. Soc.* **1995**, *142*, 4218-24.

[36] J. Müller, Dissertation, Daimler-Chrysler AG, 1999.

[37] V. M. Schmidt, P. Böckerhoff, B. Höhlein, R. Menzer, U. Stimming, *J. Power Sources* **1994**, *49*, 299-313.

[38] H. P. Dhar, L. G. Christener, A. K. Kush, *J. Electrochem. Soc.* **1987**, *134*, 3021-3026.

[39] Z. Jusys, J. Kaiser, R. J. Behm, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, *3*, 4650-4660.

[40] J. Divisek, H.-F. Oetjen, V. Peinecke, V. M. Schmidt, U. Stimming, *Electrochimica Acta* **1998**, *43*, 3811-3815.

[41] H. A. Gasteiger, N. Markovic, P. N. Ross Jr., E. J. Cairns, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 617-625.

[42] H. A. Gasteiger, N. Markovic, P. N. Ross Jr., *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 8290-8301.

[43] U. Stimming, A. K. Friedrich, W. Unkauf, Patent DE 197 10819 C1, **1997.**

[44] L.W. Niedrach, *J. Electrochem. Tech.* **1967**, *5*, 318-323.

[45] T. R. Ralph, *Plat. Met. Rev.* **1997**, *41*, 102-114.

[46] T. J. Schmidt, H. A. Gasteiger, R. J. Behm, *J. New Mat. Electrochem. Sys.* **1999**, *2*, 27-32.

[47] H. A. Gasteiger, N. Markovic, P. N. Ross Jr., *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 8945-8949.

[48] H.-F. Oetjen, V. M. Schmidt, U. Stimming, F. Trila, *J. Electrochem. Soc.* **1996**, *143*, 3838-3842.

[49] a) S. Gottesfeld, J. Pafford, *J. Electrochem. Soc.* **1988**, *135*, 2651-2652.
b) J. P. Kulesza, L. R. Faulkner, *J. Electroanal. Chem.* **1989**, *259*, 81-98.
c) S. Gottesfeld, Patent US 4 910 099, **1990**.

[50] a) M. Uchida, Y. Aoyama, M. Tanabe, N. Yanagihara, N. Eda, A. Ohta, *J. Electrochem. Soc.* **1996**, *143*, 4143-4149.
b) M. Uchida, Y. Fukuoka, Y. Sugawara, N. Eda, A. Ohta, *Abstract of Fuel Cell Seminar* **1996**, Fuel Cell Organizing Committee, Orlando, Florida, 312-315.

[51] M. Uchida, Y. Aoyama, N. Eda, A. Ohta, *J. Electrochem. Soc.* **1995**, *142*, 4143-4149.

[52] J. A. Garcia, C. A. Ward, R. D. Venter, S. Ho, *J. Power Sources* **1997**, *66*, 89-96.

[53] S. C. Thomas, X. Ren, S. Gottesfeld, *J. Electrochem. Soc.* **1999**, *146*, 4354-4359.

[54] C. Boyer, S. Gamburzev, O. Velev, S. Srinivasan, A. J. Appleby, *Electrochimica Acta* **1998**, *43*, 3703-3709.

[55] A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods*, Wiley & Sons, New York, **1980**.

[56] H. A. Gasteiger, N. Markovic, P. N. Ross Jr., *Cattal. Lett.* **1996**, *36*, 1-9.

[57] T.J. Schmidt, H. Gasteiger, G. D. Stäb, P. M. Urban, D. M. Kolb, R. J. Behm, *J. Electrochem. Soc.* **1998**, *145*, 2354-2358.

[58] T.J. Schmidt, H.A. Gasteiger, R.J. Behm, *J. Electrochem. Soc.* **1999**, *146*, 1296-1304.

[59] N. Markovic in *Fuel Cell Handbook, Vol. 2 Electrocatalysis*, Wiley VCH, New York, **2003**, 368-393.

[60] a) A. M. Castro Luna, M. C. Giordano, A. J. Ariva, *J. Electroanal. Chem.* **1989**, *259*, 173-187.
b) V. E. Kazarinov, V. N. Andreev, A. V. Shlepakov, *Electrochimica Acta* **1989**, *34*, 905-913.
c) D. Zurawski, M. Wasberg, A. Wieckowski, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 2076-2082.
d) L. Palaikis, D. Zurawski, M. Hourani, A. Wieckowski, *Surf. Sci.* **1988**, *199*, 183-190.

[61] N. Markovic, B. N. Grgur, P. N. Ross Jr., *J. Phys. Chem. B* **1997**, 101, 5405-5413.

[62] T. Engel, G. Ertl, *Adv. Catal.* **1979**, *28*, 1-8.

[63] H. E. Hoster, H. A. Gasteiger in *Fuel Cell Handbook, Vol. 2 Electrocatalysis*, Wiley VCH, New York, **2003**, 236-265.

[64] T. J. Schmidt, M. Noeske, H. Gasteiger, R. J. Behm, *Langmuir* **1997**, *13*, 2591-2595.

[65] J. Belloni, *Curr. Opinion Coll Interf. Sci.* **1996**, *1*, 184-196.

[66] J. B. Goodenough, A. Hamnett, B. J. Kennedy, R. Manoharan and S. A. Weeks, *Electrochimica Acta*, **1990**, *35*, 199-203.

[67] W. Behl, T. Lehmann, U. Stenke, Degussa AG Patent, EP 0 924 784 B1, **2000**.

[68] E. Auer, A. Freund, T. Lehmann, K.-A. Starz, R. Schwarz, U. Stenke, Degussa AG, Patent, EP 0 880 188 A2, **1998**.

[69] R. Brand, A. Freund, J. Lang, T. Lehmann, J. Ohmer, T. Tacke, G. Heinz, R. Schwarz, Degussa AG, Patent EP 0 694 982 B1, **1998**.

[70] H. G. Petrow, R. J. Allen, Patent US 4 044 193, **1977**.

[71] M. Watanabe, M. Uchida, S. Motoo, *J. Electroanal. Chem*. **1987**, *229*, 395-406.

[72] M. Watanabe, M. Uchida, S. Motoo, *Abstracts of the E.C.S. Meetings*, Vol. 86-1, **1986**, No. 339.

[73] H. Bönnemann, W. Brijoux, R. Brinkmann, E. Dinjus, T. Joußen, B. Korall, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1344-1346.

[74] H. Bönnemann, W. Brijoux, R. Brinkmann, R. Fretzen, T. Joußen, R. Köppler, B. Korall, P. Neiteler, J. Richter, *J. Mol. Catal.* **1994**, *86*, 129-177.

[75] H. Bönnemann, W. Brijoux, R. Brinkmann, J. Richter, Patent DE 4 443 705 A1, **1996**.

[76] H. Bönnemann, W. Brijoux, T. Joußen, Patent EP 0 423 627 B1, **1995**.

[77] R. Mörtel, Dissertation, MPI Mülheim/RWTH Aachen 2003.

[78] J. Kaiser, persönliche Mitteilung, Dissertation Universität Ulm, in Vorbereitung.

[79] T. Smolinka, Dissertation, Universität Ulm 2005.

[80] G. Köhl, Dissertation, Universität Bonn 2001 und C. Christen, Universität Bonn, persönliche Mitteilung.

Lebenslauf

Vollständiger Name:	Joachim Andreas Scherer
geboren:	am 14. Oktober 1970 in Ichenhausen/Günzburg
Staatsangehörigkeit:	deutsch
Familienstand:	verheiratet mit Kristin Scherer geb. Pursche, 2 Kinder

Seit Januar 2002: Projektmanager in der Entwicklung von Brennstoffzellenkomponenten bei DANA Sealing Products – VictorReinz Division, Neu-Ulm.

Studium

Juli 1998 bis Dezember 2001: Experimentelle Arbeiten zur vorliegenden Dissertation am Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung Ulm im Fachbereich Elektrochemische Wasserstofftechnik.

1997 - 2001 Kollegiat im Graduiertenkolleg der Universität Ulm "Molekulare Organisation und Dynamik an Grenz- und Oberflächen".

Juni 1997 bis **Juni 1998**: wissenschaftlicher Mitarbeiter im Arbeitskreis von Prof. Dr. P. Bäuerle an der Universität Ulm.

Juni 1996 bis **Mai 1997**: Diplomarbeit an der Universität Ulm, Abteilung Organische Chemie II unter der Leitung von Prof. Dr. P. Bäuerle mit dem Thema "Synthese Peptid-funktionalisierter Oligothiophene".

Mai 1996: Bestehen der Diplomprüfung an der Universität Würzburg.

Oktober 1993: Bestehen der Diplomvorprüfung an der Universität Würzburg

November 1991: Beginn des Studiums im Fach Diplomchemie an der Julius-Maximilians-Universität Würzburg.

Wehrdienst

Juli 1990 bis **Juni 1991**: Grundwehrdienst in Ulmen/Eifel und Leipheim.

Schulbildung

1981 bis **1990**: Besuch des Gymnasialzugs der Leonhard-Wagner Gesamtschule in Schwabmünchen. Erlangung der allgemeinen Hochschulreife im Juni 1990.

1977 bis **1981**: Grundschule an der Grund- und Teilhauptschule Untermeitingen.

Vorträge und Posterpräsentationen

September 1999: 3rd International Symposium on Electrocatalysis. Posterpräsentation und Vortrag. "*Electrode microstructure of PEFCs using colloid-type catalysts*"

September 2000: UECT - Ulm Electrochemical Talks, Ulm. Posterpräsentation.

September 2000: Tagung der GDCh Fachgruppe Angewandte Elektrochemie, Ulm. Posterpräsentation "*CO-tolerance of colloid-type catalysts in PEFCs*".

Oktober 2000: 7th Euroconference on Solid State Ionics, Calcatogio, Korsika. Posterpräsentation und Vortrag "*Investigations on SILICA doped polymer electrolyte membranes*"

Mai 2001: Kronacher Impedanztage 2001 der Firma Zahner Elektrik, Kronach. Vortrag "*Zyklovoltammerie und Impedanzspektroskopie an PE Brennstoffzellen*".

Erklärung

Hiermit bestätige ich, dass ich diese Dissertation selbstständig erstellt habe und keine außer den im Literaturverzeichnis angegebenen Quellen und den in dieser Arbeit genannten Hilfsmittel verwendet habe.

Ulm, den 19. Dezember 2005

Joachim Scherer