

**Untersuchungen zur Elektrokatalyse von
Hochtemperatur-Polymerelektrolytmembran-
Brennstoffzellen (HT-PEMFCs)**

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultäten
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von
Constanze Hofmann
aus Meiningen

Göttingen 2009

D 7

Referent: Prof. Dr. Franc Meyer

Korreferent: Prof. Dr. Michael Buback

Tag der mündlichen Prüfung:

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde von Oktober 2005 bis Oktober 2008 bei der Firma Sartorius Stedim Biotech GmbH in Göttingen in Zusammenarbeit mit dem Institut für Anorganische Chemie der Georg-August-Universität zu Göttingen angefertigt.

Mein besonderer Dank gilt Frau Dr. rer. nat. habil. Annette Reiche und Herrn Dr.-Ing. Ulrich Mähr für die interessante Themenstellung, ausgezeichnete Betreuung und Unterstützung während der Arbeit.

Herrn Dipl.-Ing. Stefan Weißhaar danke ich ebenfalls für seine hervorragende Betreuung und Unterstützung.

Ganz herzlich bedanke ich mich bei Herrn Prof. Dr. Franc Meyer für sein fortwährendes Interesse an meiner Arbeit und die ausgezeichnete Betreuung und Unterstützung.

Ich danke Herrn Prof. Dr. Michael Buback für sein Interesse an meiner Arbeit und insbesondere für die Übernahme des Korreferats.

Mein besonderer Dank gilt dem gesamten Arbeitskreis Brennstoffzelle der Firma Sartorius Stedim Biotech GmbH für die angenehme Arbeitsatmosphäre und die freundschaftliche Unterstützung. Insbesondere bedanke ich mich bei Frau Sandra Grzeszik für ihre Hilfe bei der Anfertigung der REM-Aufnahmen, Frau Swetlana Macht für die Mitarbeit bei der Durchführung der BET-Messungen und Herrn Ralf Wittmeier für die Unterstützung bei der MEA-Testung und die Durchführung der Langzeitmessung.

Frau Angelika Wraage danke ich für die Durchführung der Phosphatanalysen.

Frau Dr. Tanja Kurzenknabe gilt mein Dank für die Durchführung der externen Messungen.

Meiner Familie sowie meinen Freunden danke ich von ganzem Herzen für die stetige Unterstützung und Ermutigung.

Abkürzungsverzeichnis

AB-PBI	:	Poly(2,5-benzimidazol)
CB	:	Carbon Black
CCM	:	katalysatorbeschichtete Membran
DMAc	:	N,N-Dimethylacetamid
DMFC	:	Direktmethanol-Brennstoffzelle
EDX	:	energiedispersive Röntgenspektroskopie
EIS	:	elektrochemische Impedanzspektroskopie
GDE	:	Gasdiffusionselektrode
GDL	:	Gasdiffusionslage
HOR	:	Wasserstoffoxidationsreaktion
HT-PEMFC	:	Hochtemperatur-Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzelle
KB	:	Ketjen Black
MEA	:	Membran-Elektroden-Einheit
NMP	:	1-Methyl-2-pyrrolidon
NT-PEMFC	:	Niedertemperatur-Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzelle
ORR	:	Sauerstoffreduktionsreaktion
PAFC	:	Phosphorsaure Brennstoffzelle
PBI	:	Poly[2,2'-(m-phenylen)-5,5'-bibenzimidazol]
PE	:	Polyethylen
PTFE	:	Polytetrafluorethylen (Teflon)
REM	:	Rasterelektronenmikroskopie
RO-Wasser	:	Reverse Osmosis-Wasser
SZ	:	Stöchiometriezahl
TEOS	:	Tetraethoxysilan
TOC	:	theoretisches Ruhepotential
VXC	:	Vulcan XC-72

Symbolverzeichnis

$a_{\text{ox}}/a_{\text{red}}$	Aktivität des Oxidationsmittels/Reduktionsmittels
$c_{\text{ox}}/c_{\text{red}}$	Konzentration des Oxidationsmittels/Reduktionsmittels
C_{O_2}	Löslichkeit von Sauerstoff
D	Diffusionskoeffizient
F	Faraday-Konstante
i	Stromdichte
i_0	Austauschstromdichte
j	komplexe Zahl
k_0	heterogene Geschwindigkeitskonstante
k_{H}	Henry-Konstante
n	Stoffmenge
p	Druck
p_{O_2}	Partialdruck von Sauerstoff
R	universelle Gaskonstante
T	absolute Temperatur
U	Potential bei Stromfluß
U^0	Gleichgewichtspotential
U^{00}	Standardpotential
Z	Impedanz (Z' – Realteil, Z'' – Imaginärteil)
z	Zahl der übertragenen Elektronen
α	Durchtrittsfaktor ($0 < \alpha < 1$) bzw. Symmetriefaktor
η_{D}	Durchtrittsüberspannung
η_{K}	Konzentrationsüberspannung
η_{Ohm}	Ohmscher Spannungsabfall
ω	Winkelgeschwindigkeit

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung und Aufgabenstellung	1
2. Theoretische Grundlagen	7
2.1. Aufbau und Funktionsprinzip einer Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzelle (PEMFC)	7
2.2. Elektrochemische Grundlagen	10
2.3. Reaktionsmechanismen	14
2.3.1. Wasserstoffoxidationsreaktion	14
2.3.2. Sauerstoffreduktionsreaktion	15
2.4. Niedertemperatur-Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzelle (NT-PEMFC)	17
2.5. Hochtemperatur-Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzelle (HT-PEMFC)	18
2.6. Vergleich der Betriebssysteme einer NT- und HT-PEMFC	21
2.7. Einflußfaktoren auf die Zellperformance einer HT-PEMFC	22
2.7.1. Pt–Pt-Abstand.....	22
2.7.2. Leitfähigkeit von Phosphorsäure und phosphorsäuredotierten PBI-Membranen	24
2.7.3. Sauerstofflöslichkeit und -diffusion	27
2.7.4. Austauschstromdichte der Sauerstoffreduktionsreaktion.....	32
2.7.5. Adsorption des Elektrolyten an der Katalysatoroberfläche.....	37
2.8. Mathematische Modellierung einer HT-PEMFC und Sensitivitätsanalyse	38
3. Experimenteller Teil	48
3.1. Verwendete Chemikalien und Materialien.....	48
3.2. Herstellung einer Membran-Elektroden-Einheit (MEA)	49
3.2.1. Herstellung von Elektrodentinten.....	50
3.2.1.1. Standard-Elektroden	50
3.2.1.2. Standard-Elektroden mit Legierungsmetallkatalysatoren	51
3.2.1.3. Experimentelle Kathodentinten.....	51
3.2.2. Druck von Elektrodenschichten	59
3.2.2.1. Standard-Elektroden	59
3.2.2.2. Experimentelle Elektroden	59
3.2.3. Imprägnierung mit Phosphorsäure	60
3.2.4. MEA-Heißpreßverfahren.....	61

3.3. Untersuchung der MEA-Leistung	61
3.3.1. Permeation.....	62
3.3.2. Elektrodenkurzprogramm.....	62
3.3.3. Einfahrprogramm für MEAs mit Legierungsmetallkatalysatoren.....	63
3.3.4. Temperaturbelastungstest.....	64
3.3.5. Langzeitmessung	64
3.3.6. Externe Messungen	64
3.3.7. Elektrochemische Untersuchungsmethoden.....	66
3.3.7.1. Impedanzmessungen	67
3.3.7.2. Cyclovoltammetrie	69
3.3.7.3. Grenzstrommessungen	71
3.3.7.4. Tafelauftragung	71
3.4. Materialeigenschaften	73
3.4.1. Datenblätter der Katalysatormaterialien.....	73
3.4.2. Zusammensetzung der verwendeten Additive	73
3.5. Herstellung der PBI- und AB-PBI-Ruße bzw. -lösungen	74
3.5.1. PBI-Ruß.....	74
3.5.2. AB-PBI-Ruß und AB-PBI-Lösungen.....	74
3.6. Charakterisierungsmethoden für Elektrokatalysatoren und MEAs.....	75
3.6.1. Bestimmung der spezifischen Oberfläche nach der BET-Methode.....	75
3.6.2. Phosphatanalysen der MEA-Bestandteile	76
3.6.3. Untersuchung des Aufnahmevermögens der Elektrodenpulver für H ₃ PO ₄ und H ₂ O.....	76
3.6.4. Bestimmung der Viskosität der Elektrodentinten	77
3.6.5. Raster-Elektronen-Mikroskopie (REM).....	77
4. Ergebnisse und Diskussion	79
4.1. Charakterisierung der Elektrokatalysatoren	80
4.2. MEA-Charakterisierung	86
4.3. Immobilisierung der H ₃ PO ₄ in der Elektrode durch die Einarbeitung von PBI bzw. AB-PBI.....	90
4.4. Einarbeitung von oberflächenaktiven Additiven in die Elektrode	105
4.5. Erhöhung der spezifischen Leistung durch Verwendung von Legierungsmetallkatalysatoren.....	133
5. Zusammenfassung.....	145

1. Einleitung und Aufgabenstellung

Ständig wachsender Energiebedarf, begrenzte Vorräte an fossilen Brennstoffen sowie der globale Klimawandel erfordern neue Lösungen zur Energieversorgung. Brennstoffzellen stellen eine Alternative gegenüber herkömmlichen Technologien dar. Sie vereinen hocheffiziente Energieumwandlung mit niedrigen Schadstoff- und Geräuschemissionen und können damit zur Ressourcenschonung und Umweltentlastung beitragen ^[1]. Die wichtigsten Anwendungsgebiete für Brennstoffzellen sind:

- stationäre Anwendungen (z.B. Hausenergieversorgung)
- portable Anwendungen (z.B. Stromversorgung in Handys, Notebooks)
- mobile Anwendungen (z.B. Antrieb für PKWs, Luftfahrzeuge).

Je nach Betriebstemperatur und eingesetztem Elektrolyt werden verschiedene Brennstoffzellentypen unterschieden. Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzellen (PEMFCs) nutzen als Elektrolyt eine protonenleitende Polymermembran. Stand der Technik ist der Einsatz von Nafion-Membranen ^{[2],[3]}. Dabei handelt es sich um ein perfluoriertes und sulfoniertes Polymer, das nur in Anwesenheit von Wasser protonenleitend ist. Brennstoffzellen mit Membranen auf Nafion-Basis können daher nur unterhalb 100 °C betrieben werden und werden als Niedertemperatur-Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzellen (NT-PEMFCs) bezeichnet.

Demgegenüber kann die Betriebstemperatur bei Hochtemperatur-Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzellen (HT-PEMFCs) in einem weiten Bereich bis maximal 200 °C variiert werden, da die verwendete Membran auf Basis von Polybenzimidazol ^{[4]-[6]} auch in Abwesenheit von Wasser eine ausreichend hohe Leitfähigkeit besitzt. Diese wird durch Dotierung des Polymers mit einer starken Säure, wie z.B. Phosphorsäure, erreicht.

Der prinzipielle Aufbau einer PEM-Brennstoffzelle umfaßt zwei Gasdiffusionselektroden, die, wie in Abbildung 1-1 zu sehen, durch den Elektrolyten räumlich voneinander getrennt sind. Die Einheit aus Elektrolytmembran und Elektroden wird als Membran-Elektroden-Einheit (MEA, engl.: membrane electrode assembly) bezeichnet. Über einen äußeren Stromkreis sind die beiden Elektroden miteinander verbunden. Beim Betrieb der Brennstoffzelle wird der Anode Wasserstoff zugeführt, der an der Katalysatoroberfläche

oxidiert wird. Die erzeugten Protonen werden durch den Elektrolyten hindurch zur Kathode transportiert. Die Kathode wird mit reinem Sauerstoff bzw. Luft versorgt. Hier erfolgt die katalytische Umsetzung von Sauerstoff mit den antransportierten Protonen zu Wasser.

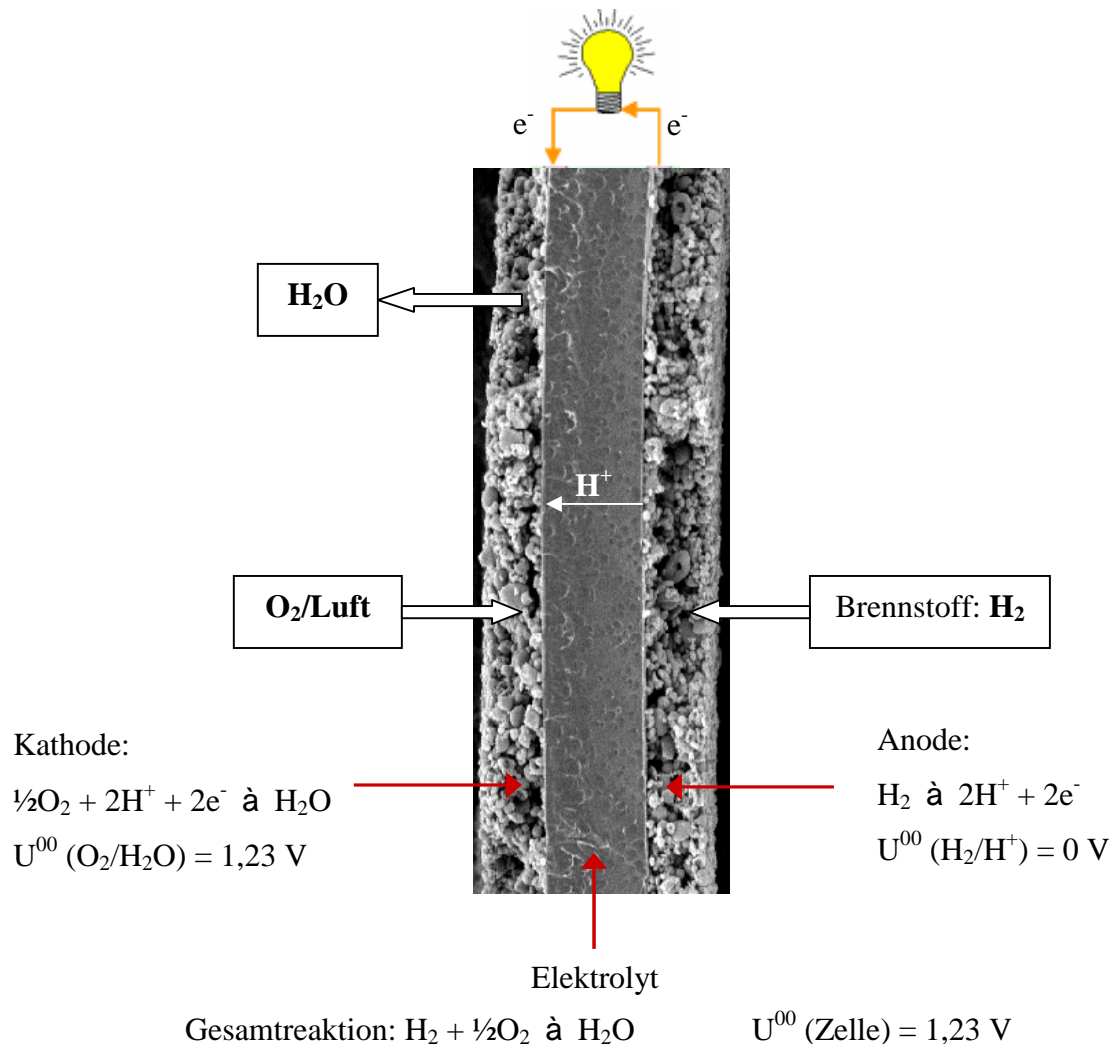


Abbildung 1-1: Elektrochemisches Grundprinzip einer Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzelle (PEMFC)

Eine einzelne Zelle hat eine Ruhespannung von ca. 1 V und liefert je nach Betriebsbedingungen Stromdichten von 0,2 – 0,5 A/cm². In der Praxis werden mehrere MEAs in Reihe geschaltet, um eine höhere Leistung und Spannung zu erhalten. Man spricht dann von einem Brennstoffzellenstack. In der technischen Ausführung werden die Membran-Elektroden-Einheiten beidseitig durch Bipolarplatten kontaktiert. Der Aufbau eines Stacks wird durch Abbildung 1-2 veranschaulicht.

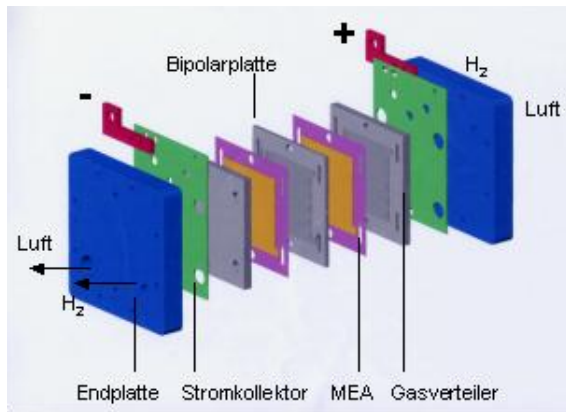


Abbildung 1-2: Explosionsdarstellung eines PEM-Brennstoffzellenstacks

Die Elektroden der Brennstoffzellen bestehen in der Regel aus einem Platin-Katalysator, der fein verteilt auf einem Kohlenstoffträger abgeschieden ist. An das Elektrodenmaterial werden folgende Anforderungen gestellt. Es muß:

- eine hohe katalytisch aktive Oberfläche besitzen,
- porös,
- elektronenleitend sowie
- oxidationstabil sein.

Sartorius entwickelte in den Jahren 2000 bis 2008 HT-PEM-Brennstoffzellen. Die Arbeiten konzentrierten sich auf die Entwicklung von MEA und Stack und umfaßten Aktivitäten der Materialentwicklung von MEA- und Stackkomponenten, der Verfahrensentwicklung für deren Herstellung und eine Produktentwicklung in enger Abstimmung mit Systementwicklern. Die Entwicklungsarbeiten wurden Ende 2008 auf Grund einer Fokussierung auf Aktivitäten im Bereich des Geschäftsfeldes Biotechnologie eingestellt und verkauft.

Die im Rahmen der Dissertation zusammengefaßten Ergebnisse betreffen Untersuchungen zur Optimierung von Katalysatormaterialien bzw. Elektrodenrezepturen mit dem Ziel der Steigerung der MEA-Leistungsdichte bei gleichzeitiger Reduktion von Pt-Gehalt und H_3PO_4 -Gehalt. Die Untersuchungen setzen dabei auf den bei Sartorius üblichen Standards zur Herstellung und Charakterisierung von MEAs auf.

Ausgangspunkt des MEA-Fertigungsprozesses bei Sartorius ist die trockene und undotierte PBI-Membran. Nach Herstellung der Membran wird diese beidseitig mit dem Katalysatorpulver beschichtet. Durch Heißverpressung der katalysatorbeschichteten Membran

(CCM, engl.: catalyst coated membrane) mit phosphorsäureimprägnierten Gasdiffusionslagen resultiert die Membran-Elektroden-Einheit. Bei diesem Vorgang erfolgt ein Übergang der Phosphorsäure in die Elektroden und die Membran.

Vorteile dieser Vorgehensweise sind:

- Der Einsatz dotierter Membranen, welche durch eine reduzierte mechanische Belastbarkeit gekennzeichnet sind, wird vermieden. Dadurch ist langfristig der Einsatz kostengünstiger *roll-to-roll*-Prozesse für die Fertigung denkbar.
- Die Phosphorsäuremenge kann präzise dosiert werden.
- Ein optimaler Kontakt zwischen Elektroden und Membran wird erzielt.
- Die überstehenden Ränder der MEA sind nicht mit Phosphorsäure dotiert, sie sind somit mechanisch belastbar und können zur Integration einer Dichtung genutzt werden.

Die einzelnen Arbeitsschritte sind in Kapitel 3.2. ff. beschrieben.

Bei der HT-PEMFC stellt die Kathode aufgrund der Reaktionskinetik die kritische Elektrode dar. Daher scheint eine Optimierung der Kathodenzusammensetzung am erfolgversprechendsten im Hinblick auf eine Steigerung der MEA-Leistung. Die Zusammensetzung der Anode entspricht dem Sartorius-Standard. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit erfolgt zunächst eine Charakterisierung der verwendeten Elektrokatalysatoren. Abgeleitet aus den in Kapitel 2.7. und Kapitel 2.8. dargestellten Zusammenhängen werden anschließend folgende Wege zur Verbesserung der MEA-Leistung verfolgt:

- Immobilisierung und Optimierung der Verteilung von Phosphorsäure in der Elektrode durch die Einarbeitung von Polybenzimidazolen,
- Erhöhung von Sauerstofflöslichkeit und -diffusion in der Elektrodenstruktur durch die Zugabe von oberflächenaktiven oder wasserbindenden Additiven,
- Einsatz von Katalysatoren auf der Basis von Pt-Legierungen zur Erhöhung der Austauschstromdichte.

Im ersten Schritt wird die Verarbeitbarkeit der Materialien als Kathodenadditiv getestet. Anschließend wird ihr Einfluß auf die MEA-Leistungsdichte untersucht. Es erfolgt eine Variation des Additivgehaltes und des Phosphorsäuregehaltes der Elektrode. Für eine Reihe

von Legierungsmetallkatalysatoren (Alloys) wird die MEA-Leistungsdichte bei Variation des Säuregehaltes der Elektrode bestimmt. Die Untersuchung der MEA-Performance erfolgt durch die Aufnahme von Strom-Spannungs-Kennlinien.

Es erfolgt eine umfassende Analytik der eingesetzten Materialien sowie der getesteten MEAs. Spezifische Oberflächen von Elektrokatalysatoren und Kathoden werden nach der BET-Methode bestimmt. Außerdem wird deren Bindekapazität für Phosphorsäure und Wasser ermittelt. Eine Untersuchung der Phosphorsäureverteilung innerhalb der MEA erfolgt zum einen durch Phosphatanalysen der einzelnen MEA-Bestandteile, wobei der Phosphatgehalt photometrisch bestimmt wird. Zum anderen läßt sich die Verteilung einzelner Elemente über den MEA-Querschnitt im Raster-Elektronen-Mikroskop mit Hilfe eines EDX-Detektors nachweisen.

- [1] A. Reiche, S. Haufe, *Chemie in unserer Zeit*, **37**, 2004, 400-411
- [2] W. Grot, *Chemie Ingenieur Technik*, **50**, 1978, 299-301
- [3] W. G. Grot, *Macromolecular Symposia*, **82**, 1994, 161-172
- [4] J. S. Wainright, J. –T. Wang, D. Weng, R. F. Savinell, M. Litt, *Journal of the Electrochemical Society*, **142** (1995) L121-L123 [25]
- [5] R. F. Savinell US Patent 5,525,436
- [6] J. Mader, L. Xiao, T. J. Schmidt, B. C. Benicewicz, *Advances in Polymer Science*, **216**, 2008, 63-124

2. Theoretische Grundlagen

2.1. Aufbau und Funktionsprinzip einer Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzelle (PEMFC)

Nach der Art der eingesetzten Polymerelektrolytmembran wird zwischen Nieder- (NT-) und Hochtemperatur-Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzellen (HT-PEMFCs) unterschieden. NT-PEMFCs werden zwischen 80 °C und maximal 100 °C betrieben. Bei HT-PEMFCs sind Betriebstemperaturen bis 200 °C möglich.

Das Kernstück der PEM-Brennstoffzelle ist die Membran-Elektroden-Einheit (MEA). Sie besteht aus zwei Elektroden, die beidseitig auf eine protonenleitende Polymerelektrolytmembran aufgebracht sind. Abbildung 2-1 zeigt die REM-Aufnahme des Querschnitts einer MEA mit Membran, Elektrodenschichten und Gasdiffusionslagen. Zwischen Membran und Elektroden besteht ein guter Kontakt.

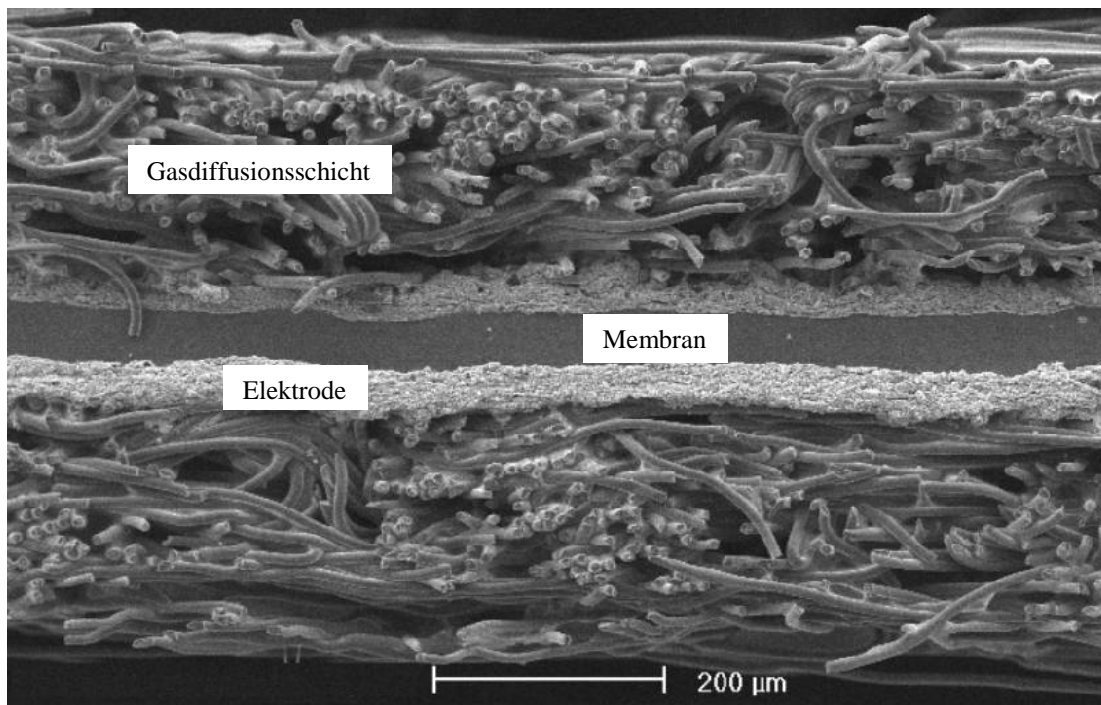


Abbildung 2-1: Rasterelektronenmikroskop (REM)-Aufnahme des Querschnitts einer MEA

Als Elektrodenmaterial dient ein poröser Kohlenstoffträger (Ruß), auf dem ein katalytisch aktives Metall fein dispergiert ist. Platin ist das für PEMFCs am häufigsten verwendete Metall. Es zeichnet sich durch eine hohe Stabilität im Brennstoffzellenbetrieb aus und zeigt von allen Edelmetallen die geringste Überspannung^[1]. Diese Eigenschaften lassen Platinkatalysatoren trotz des hohen Preises nach wie vor als „state of the art“-Katalysatoren zur Anwendung kommen^{[2]-[5]}.

Wird Platin fein verteilt auf einem hochporösen Kohlenstoffträgermaterial abgeschieden, so wird eine poröse Struktur des Katalysators mit hoher spezifischer Oberfläche bei gleichzeitig geringer Platinbeladung erreicht. Die Platinpartikel weisen eine Größe von etwa 4-7 nm auf. Die Herstellung erfolgt z.B. in einem Sprühtrocknungsverfahren, bei dem die Katalysatorpartikel Agglomerate bilden, wie Abbildung 2-2 zeigt. Diese Agglomerate bleiben auch im Prozeß der MEA-Herstellung erhalten.

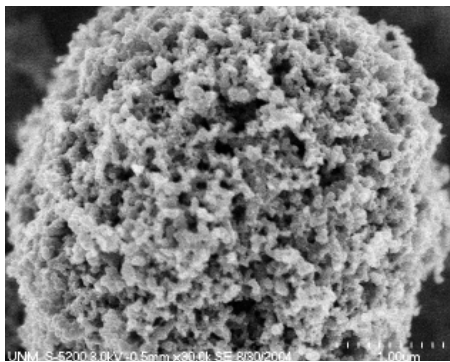


Abbildung 2-2: REM-Aufnahme eines Katalysatoragglomerats^[6]

Die Kommerzialisierung von Brennstoffzellen erfordert die Reduktion der eingesetzten Pt-Menge aus Kostengründen und aus Gründen einer begrenzten Pt-Verfügbarkeit. Eine Möglichkeit, dieses Ziel zu erreichen, ist die Entwicklung stabiler, hochaktiver Legierungsmetallkatalysatoren (Alloys), in denen ein Teil des Platins durch ein oder mehrere andere Übergangsmetalle ersetzt ist. Eine Vielzahl von binären und ternären Legierungen von Pt mit den Übergangsmetallen Co^{[7]-[22]}, Cr^{[14]-[18], [23], [24]}, Ni^{[7]-[10], [13]-[15], [17]-[19], [21], [25], [26]}, Fe^{[9], [10], [14], [19], [21], [27]}, V^[28], Ti, Ag, Rh, Ir, Mn^{[14], [19]} und Cu^[21] wurden als Kathodenkatalysator in PEMFCs, Direkt-Methanol-Brennstoffzellen (DMFCs) sowie Phosphorsäuren Brennstoffzellen (PAFCs) untersucht. Gasteiger et al.^[29], Antolini et al.^[20] und Thompsett^[30] geben einen Überblick über bisherige Arbeiten auf diesem Gebiet. In der Regel wurde eine Verbesserung der Sauerstoffreduktionsreaktion durch den Einsatz von Alloy-Katalysatoren im Gegensatz zu reinen Pt/C-Katalysatoren erreicht^{[7]-[10], [13]-[18], [20], [22]-[27], [30]}.

Das Katalysatormaterial ist elektronenleitend. Zur protonenleitenden Anbindung ist ein Elektrolyt in die Elektrodenschicht eingearbeitet. An die Elektroden von PEM-Brennstoffzellen werden zahlreiche Anforderungen gestellt. Dazu gehören:

- hohe katalytische Aktivität des Katalysators,
- Protonen- sowie Elektronenleitfähigkeit innerhalb der Elektrode,
- poröse Struktur, die Antransport der Reaktionsgase und Abtransport von entstehendem Produktwasser ermöglicht,
- Oxidationsstabilität des Katalysatorträgers,
- möglichst große Dreiphasengrenze.

Die Reaktionen laufen nur an der Dreiphasengrenze erfolgreich ab, d.h. dort, wo Elektrolyt, Katalysator und Reaktionsgas miteinander in Kontakt stehen. Aufgabe einer Optimierung im Bereich der Elektrode ist daher unter anderem die Vergrößerung dieser Grenzfläche. Die Problematik soll anhand von Abbildung 2-3 veranschaulicht werden.

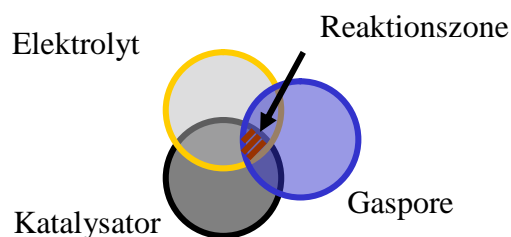


Abbildung 2-3: Schematische Darstellung der Dreiphasengrenze Elektrolyt – Katalysator – Reaktionsgas

Auf beiden Seiten der MEA schließt sich eine Gasdiffusionslage (GDL) an die Elektroden an, welche üblicherweise aus einem Kohlenstoffvlies besteht. Die GDL unterstützt die Verteilung der Reaktionsgase und dient der Ableitung der Elektronen.

Die Gasdiffusionslagen werden von Bipolarplatten kontaktiert. Die Bipolarplatten enthalten Gaskanäle, über die Edukte (Wasserstoff und Sauerstoff/Luft) den Elektroden zugeführt und Produkte (Wasser) abgeführt werden. Ihre Struktur sorgt für eine Verteilung der Gase über die gesamte Elektrodenfläche. Den Abschluß einer Brennstoffzelle bilden die auf beiden Seiten angebrachten Stromkollektor- und Endplatten.

2.2. Elektrochemische Grundlagen

Das Gleichgewichtspotential U^0 einer elektrochemischen Zelle wird durch die Nernst-Gleichung beschrieben.

$$U^0 = U^{00} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}} \quad (\text{Nernst-Gleichung}) \quad (\text{Gl. 2-1})$$

Die Elektrodenreaktionen und die dazugehörigen Potentiale unter Standardbedingungen ($T = 298 \text{ K}$, $p = 1 \text{ bar}$, $\text{pH} = 0$) sind nachfolgend aufgelistet.



Die Zellspannung U stellt im Brennstoffzellenbetrieb eine Funktion der Stromdichte i dar. Eine Strom-Spannungs-Kennlinie (Polarisationskurve) gibt den Zusammenhang wieder (siehe Abbildung 2-4).

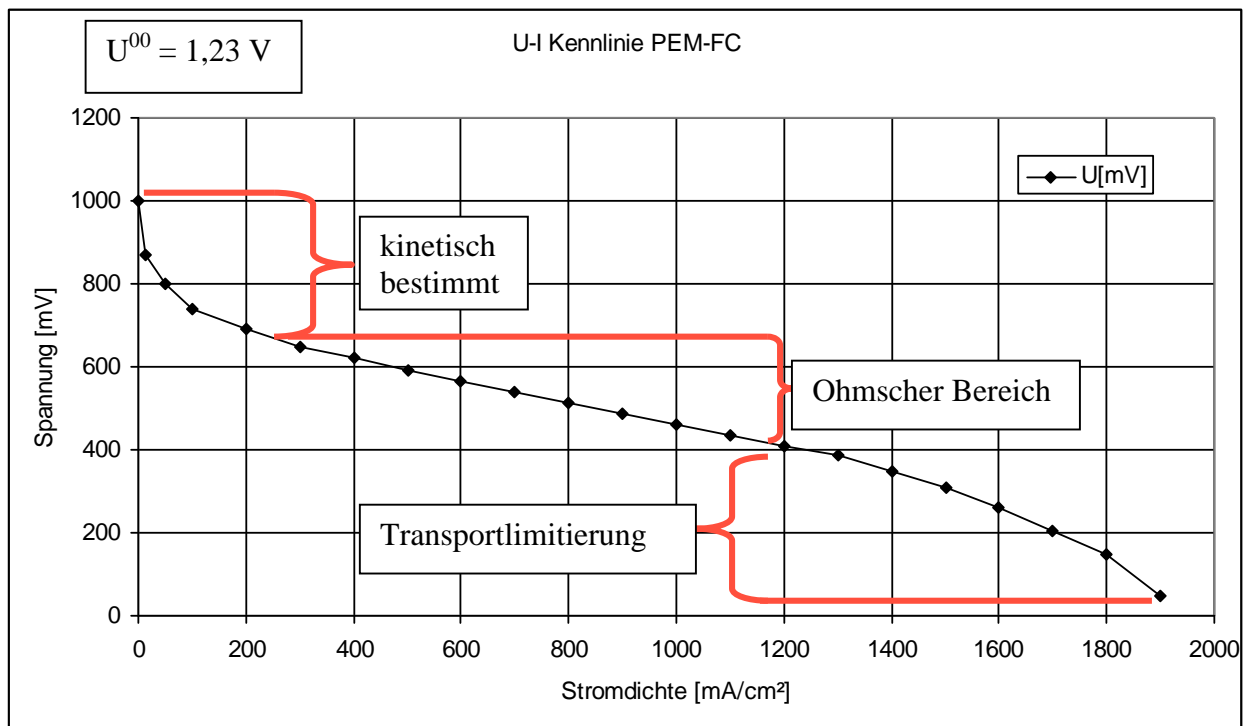


Abbildung 2-4: Schematische Darstellung der Strom-Spannungs-Kennlinie einer PEM-Brennstoffzelle

Der auftretende Spannungsabfall ist auf eine Reihe von Überspannungen zurückzuführen, wobei folgender Zusammenhang gilt:

$$U = U^0 - \eta_D - \eta_{Ohm} - \eta_K \quad (\text{Gl. 2-2})$$

Es werden drei Arten von Überspannungen unterschieden:

- die Durchtrittsüberspannung η_D , die im Bereich niedriger Stromdichten überwiegt und kinetische Limitierungen widerspiegelt,
- der Ohmsche Spannungsabfall η_{Ohm} , der den linearen Bereich der Polarisationskurve bei mittleren Stromdichten bestimmt und
- die Konzentrationsüberspannung η_K , die im Bereich hoher Stromdichten überwiegt.

Diese Überspannungen zeigen unterschiedliche Stromdichteabhängigkeiten (siehe Abbildung 2-5), woraus sich der typische Verlauf der Polarisationskurve ableitet.

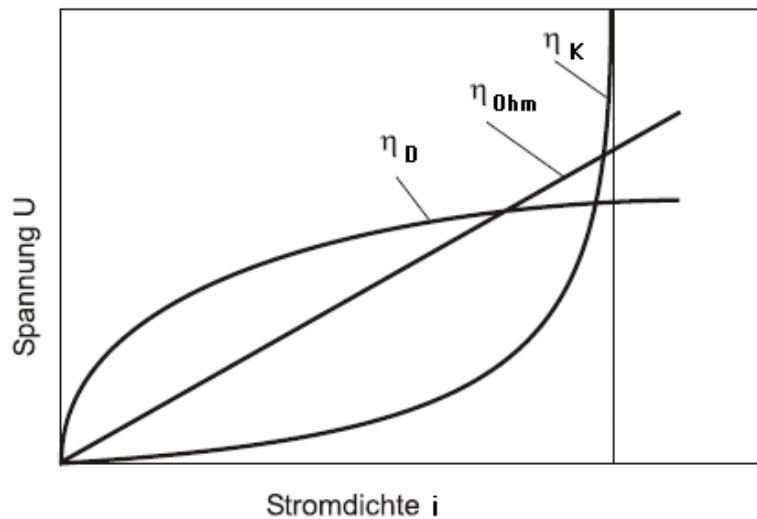


Abbildung 2-5: Schematische Darstellung der Stromdichteabhängigkeit der in einer PEM-Brennstoffzelle auftretenden Überspannungen (η_D - Durchtrittsüberspannung, η_{Ohm} - Ohmsche Überspannung, η_K - Konzentrationsüberspannung) ^[10]

Die Polarisationskurve läßt sich in drei Bereiche unterteilen, in denen jeweils der Einfluß einer einzelnen Überspannung deutlich überwiegt.

Abbildung 2-6 gibt einen Überblick über die ablaufenden Teilschritte der elektrochemischen Elektrodenreaktion:

- Antransport der Reaktionsgase,
- Adsorption,
- Reaktion (Oxidation/Reduktion),
- Desorption der Reaktionsprodukte,
- Abtransport.

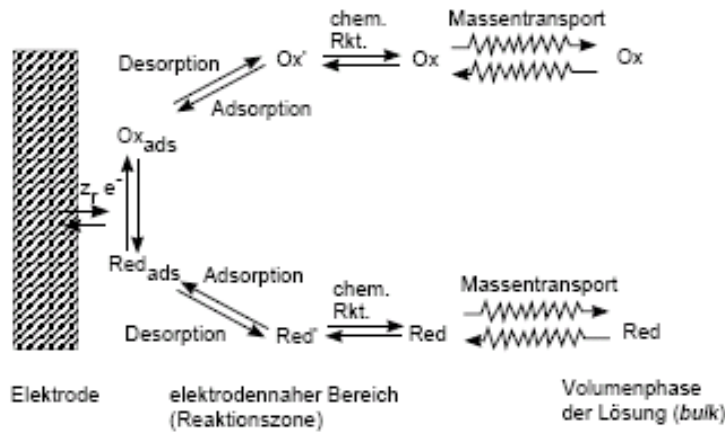


Abbildung 2-6: Schematische Darstellung der Teilschritte der elektrochemischen Elektrodenreaktion in einer Brennstoffzelle

a) Durchtrittsüberspannung η_D

Die Durchtrittsüberspannung umfaßt die Adsorptionsschritte, den Ladungstransfer und die Desorption der Reaktanden. Der langsamste Teilschritt bestimmt die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion. Die Abhängigkeit des Durchtrittsströms von der Durchtrittsüberspannung η_D an einer Elektrode wird durch die Butler-Volmer-Gleichung beschrieben.

$$i = i_0 \left[\exp\left(\frac{\alpha z F}{RT} \eta_D\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha) z F}{RT} \eta_D\right) \right] \quad (\text{Butler-Volmer-Gleichung}) \quad (\text{Gl. 2-3})$$

Bei dem Parameter α ($0 < \alpha < 1$) handelt es sich um einen Symmetriefaktor von Anoden- und Kathodenreaktion, der auch als Durchtrittsfaktor bezeichnet wird. Dieser berücksichtigt, daß die Überspannungen auf Kathoden- und Anodenseite unterschiedlich große Werte aufweisen können. Mit i_0 wird die Austauschstromdichte bezeichnet. An der Phasengrenze Elektrode - Elektrolyt herrscht ein dynamisches Gleichgewicht, d.h. die Phasengrenze wird ständig in beiden Richtungen von Ladungsträgern überschritten. Unter der Austauschstromdichte i_0 versteht man den in beide Richtungen betragsmäßig gleich großen Strom für den Fall $\eta_D = 0$ (Gleichgewicht). Die Austauschstromdichte ist ein Maß für die Geschwindigkeit, mit der das Gleichgewicht eingestellt wird. Sie ist konzentrationsabhängig.

$$i_0 = z F k_0 c_{ox}^\alpha c_{red}^{(1-\alpha)} \quad (\text{Gl. 2-4})$$

b) Ohmscher Spannungsabfall η_{Ohm}

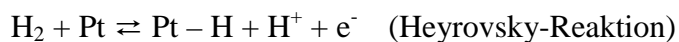
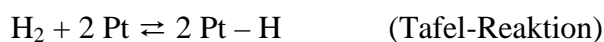
Im Bereich mittlerer Stromdichten ist der Verlauf der Strom-Spannungskennlinie entsprechend dem Ohmschen Gesetz linear. Im Gültigkeitsbereich des Ohmschen Gesetzes wird der Spannungsabfall durch den gesamten Zellwiderstand, d.h. elektronische Widerstände (beim Elektronentransport durch das Elektrodenmaterial), ionische Widerstände (Ionentransport durch den Elektrolyten, begrenzte Leitfähigkeit der Membran) sowie Kontaktwiderstände, bestimmt.

c) Konzentrationsüberspannung η_{K}

Die Konzentrationsüberspannung η_{K} kommt hauptsächlich im Bereich großer Stromdichten zum Tragen. Hier ist der Massentransport limitierend, d.h. die Reaktanden können nicht mehr schnell genug an den Reaktionsort transportiert werden, und die Reaktionsprodukte können nicht schnell genug abtransportiert werden. Diffusionsprozesse sind in diesem Bereich dominierend.

2.3. Reaktionsmechanismen**2.3.1. Wasserstoffoxidationsreaktion**

In der Literatur^{[1],[31]-[34]} wird von zwei möglichen Reaktionswegen für die Wasserstoffoxidationsreaktion (HOR, engl.: hydrogen oxidation reaction) in saurer Umgebung ausgegangen, dem Tafel-Volmer- und dem Heyrovsky-Volmer-Mechanismus. Die einzelnen Reaktionen werden nachfolgend aufgeführt.



Beim Tafel-Volmer-Mechanismus wird das H_2 -Molekül in der sogenannten Tafel-Reaktion zunächst dissoziativ auf der Pt-Oberfläche adsorbiert. Dann folgen zwei Einelektronenoxidationen der adsorbierten Wasserstoffatome. Läuft die Wasserstoffoxidation

über den Heyrovsky-Volmer-Weg ab, so wird bereits während des Adsorptionsschritts ein Wasserstoffatom durch eine Einelektronenoxidation in ein Proton umgewandelt, das zweite, adsorbierte H-Atom wird dann nach der Volmer-Reaktion oxidiert. In der Realität treten beide Reaktionen parallel auf^[33]. Welcher Reaktionsmechanismus bevorzugt abläuft, hängt von der Art des Elektrolyten sowie des Katalysators ab.

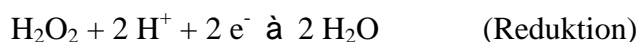
Da es sich bei der Entladung von atomarem Wasserstoff an der Katalysatoroberfläche um eine sehr schnelle Reaktion handelt, bei der so gut wie keine Aktivierungsverluste auftreten^[1], stellen die dissoziativen Adsorptionsprozesse unabhängig vom Reaktionsmechanismus die geschwindigkeitsbestimmenden Schritte dar^[34]. Die Energie für das Aufbrechen der H–H-Bindung wird durch die frei werdende Adsorptionswärme aufgebracht^[32].

2.3.2. Sauerstoffreduktionsreaktion

Die Sauerstoffreduktionsreaktion (ORR, engl.: oxygen reduction reaction) ist durch eine hohe Überspannung als Folge der geringen Austauschstromdichte gekennzeichnet^[32]. In der Literatur werden hauptsächlich zwei mögliche Reaktionswege diskutiert^{[1], [7], [31], [35], [36]}, die direkte Reduktion des Sauerstoffs zu Wasser (4-Elektronen-Reduktion) und die indirekte Reduktion unter Bildung von Wasserstoffperoxid als Zwischenprodukt (2-Elektronen-Reduktion).



Das Peroxid kann anschließend weiter zu Wasser reduziert, katalytisch an der Elektrodenoberfläche zersetzt oder desorbiert werden.



Zur Veranschaulichung aller möglichen Reaktionsschritte kann das Wroblowa-Schema^[37] herangezogen werden (Abbildung 2-7).

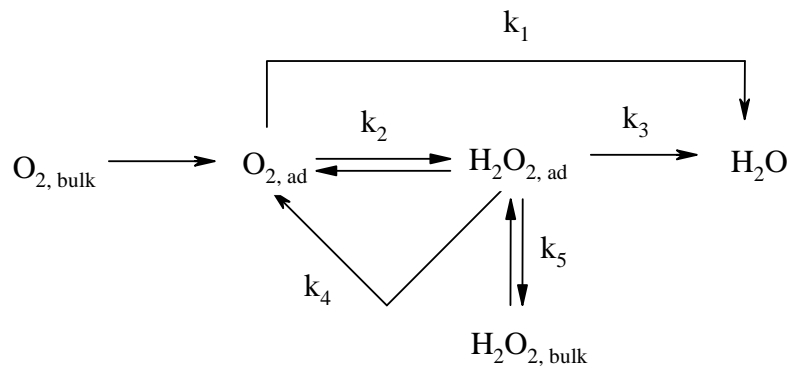


Abbildung 2-7: Wroblowa-Reaktionsschema für die Sauerstoffreduktionsreaktion

Die verschiedenen Reaktionswege werden als Folge unterschiedlicher Adsorptionsgeometrien des Sauerstoffmoleküls an der Katalysatoroberfläche gesehen ^[32].

Erfolgt die Adsorption über beide Sauerstoffatome des Moleküls, so wird die O–O-Bindung gestreckt, wodurch die Bindungsspaltung begünstigt wird. Daher sollte bevorzugt die 4-Elektronen-Reduktion unter Bildung von Wasser nach Reaktionsweg I bzw. III ablaufen (siehe Abbildung 2-8). Voraussetzung ist das Vorhandensein zweier benachbarter freier Katalysatorplätze. Erfolgt die Adsorption von O_2 dagegen nur über ein Atom des Moleküls, so bleibt die O–O-Bindung nahezu unverändert, d.h. die Bildung von Wasserstoffperoxid über Reaktionsweg II sollte bevorzugt ablaufen. Die von den verschiedenen Adsorptionsgeometrien ausgehenden möglichen Reaktionswege sind in Abbildung 2-8 veranschaulicht.

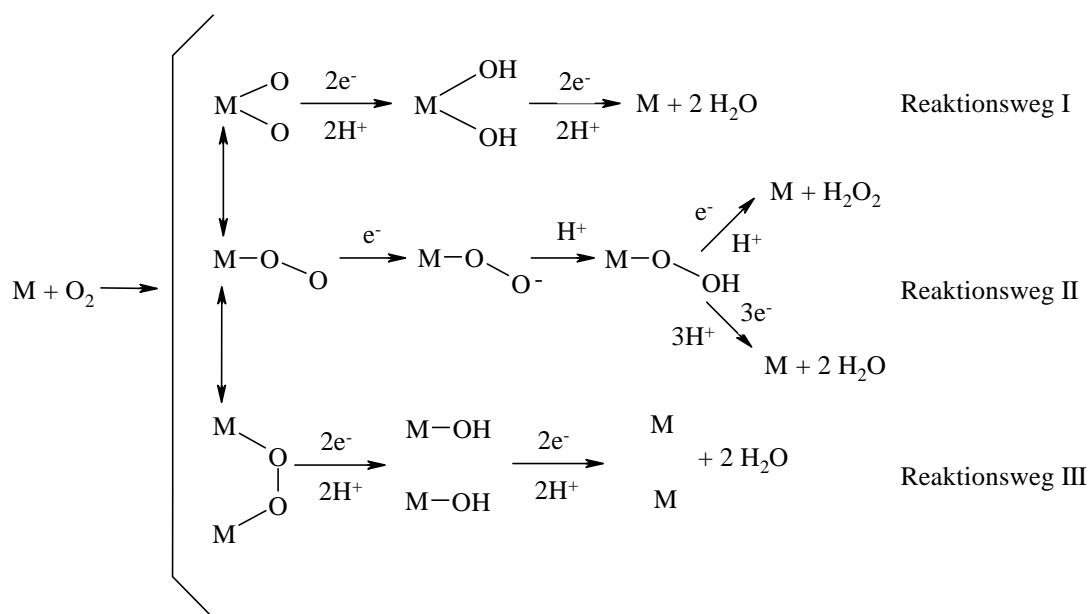
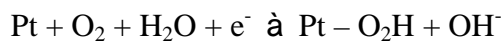
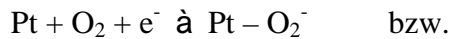


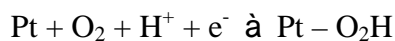
Abbildung 2-8: Übersicht der aus den unterschiedlichen Adsorptionsgeometrien resultierenden Reaktionswege

Über welchen Reaktionsweg die Sauerstoffreduktion abläuft hängt stark vom pH-Wert des Elektrolyten, der An- oder Abwesenheit von Anionen, die an der Katalysator-Oberfläche adsorbiert werden können, und vom Katalysatormaterial selbst ab.

Gattrell und MacDougall^[36] definierten als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt die Übertragung des ersten Elektrons auf den Sauerstoff. Dieser Schritt wird in einer Vielzahl weiterer Arbeiten als geschwindigkeitsbestimmend angenommen^{[7]-[10], [38], [39]}.



An anderer Stelle wird wiederum ein geschwindigkeitsbestimmender Schritt diskutiert, der pH-Wert-abhängig ist^{[40], [41]}.



2.4. Niedertemperatur-Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzelle (NT-PEMFC)

In handelsüblichen Brennstoffzellen kommt in der Regel Nafion als Elektrolyt zum Einsatz^{[42]-[44]}. Bei Nafion handelt es sich um ein Polymer, das aus einer hydrophoben, teflonartigen Hauptkette besteht. Diese trägt Seitenketten, an deren Enden sich hydrophile Sulfonsäuregruppen befinden. Der Protonentransport basiert sowohl bei Nafion-Membranen als auch bei allen anderen Niedertemperatur-Membranen auf dem Vorhandensein dieser Sulfonsäuregruppen. Abbildung 2-9 zeigt die Struktur von Nafion.

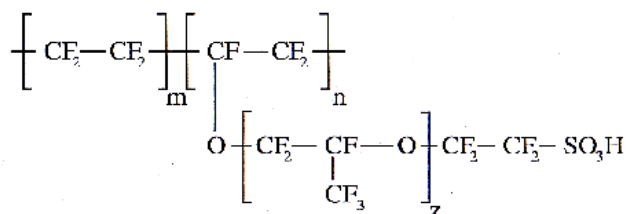


Abbildung 2-9: Schematische Darstellung der Struktur von Nafion ($m = 6-10$, $n = z = 1$)

Das Hauptproblem bei Verwendung dieser Membran als Elektrolyt besteht darin, dass ihre Protonenleitfähigkeit an die Anwesenheit von Wasser gebunden ist. Nafion-Membranen müssen daher gute Quelleigenschaften besitzen. Bei der Quellung mit Wasser tritt eine Aggregation der miteinander unverträglichen hydrophoben bzw. hydrophilen Bereiche des Nafions auf, d.h. es bilden sich ionische Cluster um die hydrophilen Sulfonsäuregruppen aus^[44]. Bei ausreichendem H₂O-Gehalt entstehen protonenleitende Kanäle zwischen den einzelnen Clustern. Der Protonentransport erfolgt über Migration von H₃O⁺-Ionen (Vehicle-Mechanismus) bzw. über Hopping-Prozesse von Protonen über Wasserstoffbrückenbindungen (Grotthus-Mechanismus, siehe Kapitel 2.5.). Abbildung 2-10 veranschaulicht den Mechanismus des Protonentransports.

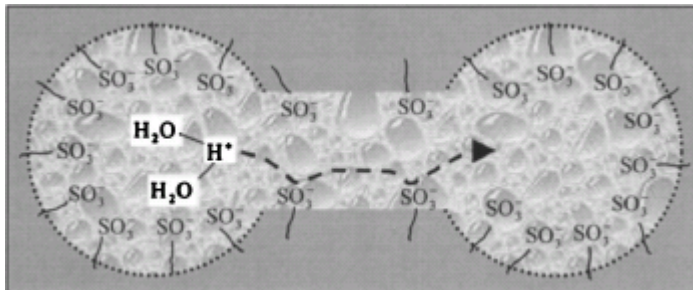


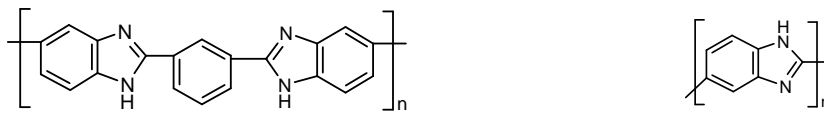
Abbildung 2-10: Schematische Darstellung des Protonen-Transportmechanismus in Nafion-Membranen, zwischen den Clustern hat sich ein protonenleitender Kanal ausgebildet^[45]

Aufgrund der Tatsache, dass das Vorhandensein von Wasser für eine technisch relevante Protonenleitfähigkeit erforderlich ist, können Brennstoffzellen mit Membranen auf Nafionbasis nur unterhalb 100 °C betrieben werden. Dieser Brennstoffzellentyp wird daher als Niedertemperatur-Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzelle (NT-PEMFC) bezeichnet.

2.5. Hochtemperatur-Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzelle (HT-PEMFC)

Protonenleitende PBI-Membranen wurden durch Savinell et al. als Elektrolyte in HT-PEMFCs eingeführt^{[46], [47]}. Bei Polybenzimidazolen handelt es sich um Membranen auf Polyazol-Basis. Der am häufigsten verwendete Vertreter dieser Gruppe ist Poly[2,2'-(m-phenylen)-5,5'-bibenzimidazol], kurz als PBI bezeichnet. Alternativ kommt auch Poly(2,5-

benzimidazol) (AB-PBI) zum Einsatz ^[48]. Abbildung 2-11 gibt die chemischen Strukturen der beiden Polymere wieder.



a)

b)

Abbildung 2-11: Schematische Darstellung der Struktur von a) Poly[2,2'-(m-phenylen)-5,5'-bibenzimidazol] (PBI) und b) Poly(2,5-benzimidazol) (AB-PBI)

Polybenzimidazole sind basische Polymere, die sich durch hohe thermische Beständigkeit auszeichnen. PBI-Membranen werden durch die Dotierung mit starken mehrbasigen anorganischen Säuren wie z.B. Phosphorsäure protonenleitend (Leitfähigkeit > 1 S/m bei Raumtemperatur). Infolge ihres basischen Charakters sind die Elektrolytmembranen in der Lage, die Phosphorsäure effizient durch physikalisch-chemische Wechselwirkungen zu binden. Es bildet sich ein Wasserstoffbrückennetzwerk zwischen Polymer, Phosphorsäure und Wasser aus. Die Zusammensetzung einer mit Phosphorsäure dotierten PBI-Membran kann mit Hilfe eines ternären Diagramms der Komponenten PBI, H₃PO₄ und H₂O beschrieben werden (siehe Abbildung 2-12).

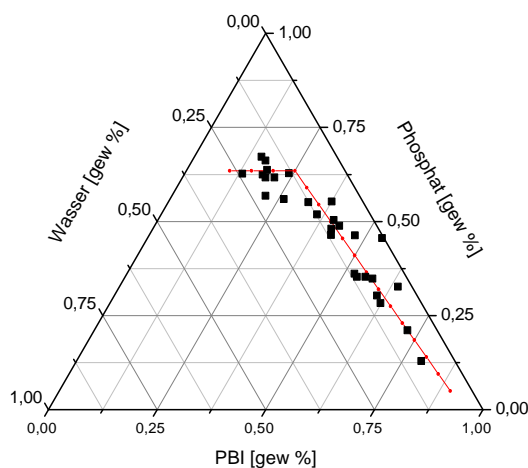


Abbildung 2-12: Ternäres Konzentrationsdiagramm zur Beschreibung der Zusammensetzung einer phosphorsäuredotierten PBI-Membran bezüglich der Komponenten PBI, H₃PO₄ und H₂O ^[49]

Die Zusammensetzung der dotierten Membran folgt der in Abbildung 2-12 rot eingezeichneten Masterkurve. Es wird deutlich, dass die Membran etwa 60 % H₃PO₄

aufnehmen kann, bei höheren Dotierungsgraden ist ihre Bindekapazität erschöpft, es wird nur noch Wasser eingelagert. Auf Grundlage der Phosphatanalysen zahlreicher MEAs wird als Standard-Wert für die Membran ein Phosphorsäuregehalt von 58 Gew.-% festgelegt.

Für die Protonenleitfähigkeit von Polyazolen ist die Anwesenheit von Wasser nicht zwingend erforderlich. Der Protonentransport erfolgt nach dem Grotthus-Mechanismus (siehe Abbildung 2-13).

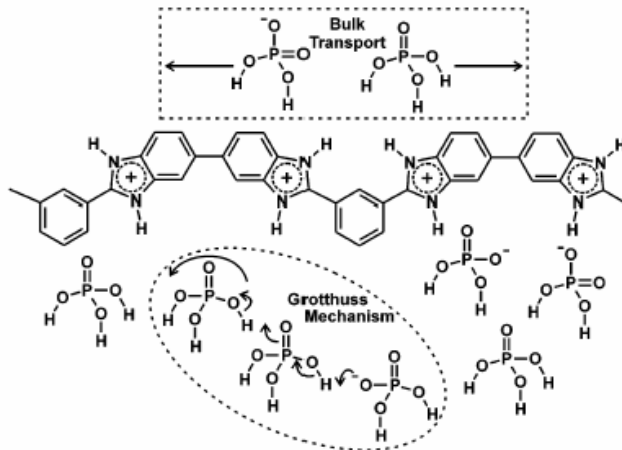


Abbildung 2-13: Schematische Darstellung des Protonentransfers in einer phosphorsäuredotierten PBI-Membran ^[50]

Basierend auf der hohen thermischen Beständigkeit dieser Art von Elektrolyt können HT-PEMFCs im Temperaturbereich zwischen 100 und 200 °C betrieben werden. Eine Befeuchtung der Brenngase entfällt.

Auch in der Elektrode ist Phosphorsäure als Elektrolyt vorhanden. Hier ist die Säure hauptsächlich durch Kapillarkräfte fixiert. Damit ist sie in der Elektrode mobil, was vermuten lässt, daß ein Teil davon durch kondensiertes Produktwasser ausgetragen werden kann. Umfangreiche Untersuchungen bei Sartorius zeigten jedoch, daß ein Phosphorsäureaustrag nicht stattfindet ^[49].

Auf Grund des hohen H_3PO_4 -Gehaltes der MEA bestehen Parallelen zwischen der HT-PEMFC und der Phosphorsauren Brennstoffzelle (PAFC). Die Betriebstemperaturen der PAFC liegen bei 150-220 °C. Als Elektrolyt dient hier konzentrierte Phosphorsäure. Eine Schicht aus Teflon-gebundenem Siliciumcarbid, das mit dem Elektrolyt getränkt ist, trennt die beiden Gasdiffusionselektroden voneinander ^[51]. Als Katalysatormaterial kommen wie bei der PEMFC kohlenstoffgeträgertes Pt oder Pt-Legierungen zum Einsatz. Betrieben wird die

PAFC ebenfalls mit H_2 /Reformat und O_2 /Luft. Probleme, die sowohl bei der PAFC als auch bei der HT-PEMFC auftreten können, sind:

- Adsorption von Anionen der Phosphorsäure an der Katalysatoroberfläche, wodurch aktive Plätze blockiert werden,
- Korrosion des Kohlenstoffträgermaterials
- Phosphorsäureaustrag.

Bei der PAFC können aufgrund des flüssigen Elektrolyten zusätzlich Dichtigkeitsprobleme auftreten, und es besteht die Gefahr, daß die Phosphorsäure einen Film um die Katalysatorpartikel bildet.

2.6. Vergleich der Betriebssysteme einer NT- und HT-PEMFC

In Abbildung 2-14 sind die Betriebssysteme von NT- und HT-PEMFC einander gegenüber gestellt.

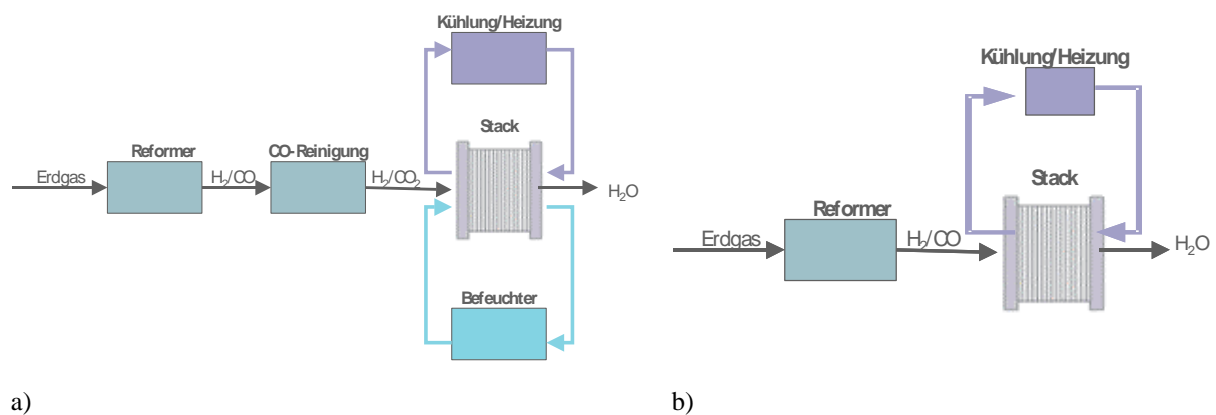


Abbildung 2-14: Schematische Darstellung des Betriebssystems einer a) NT-PEM-Brennstoffzelle und einer b) HT-PEM-Brennstoffzelle ^[52]

Im Fall der NT-PEMFC ist der meß- und regeltechnische Aufwand enorm hoch, wie aus Abbildung 2-14 a) hervorgeht. Hier wird ein Befeuchter benötigt, der ein Austrocknen der Membran verhindert. Damit die Temperatur der Zelle während des Betriebs nicht zu stark ansteigt, ist eine leistungsstarke Kühlvorrichtung notwendig. Die Steuerungs- und Regelungstechnik sind bei der NT-PEMFC sehr aufwendig, da für jeden Betriebspunkt andere optimale Bedingungen eingestellt werden müssen.

Bei der niedrigen Betriebstemperatur einer NT-PEMFC zeigt der Pt-Katalysator nur eine geringe Toleranz gegenüber Verunreinigungen wie z.B. Kohlenmonoxid. Durch Reformierung gewonnener Wasserstoff muß daher zunächst aufwendig gereinigt werden, bevor er in der NT-PEMFC zum Einsatz kommen kann. Bereits kleinste CO-Verunreinigungen (10-20 ppm) im Brenngas führen bei 80 °C Betriebstemperatur zu signifikanten Performance-Verlusten infolge Vergiftung des Katalysators^[53]. CO wird an der Oberfläche gebunden und blockiert damit aktive Katalysatorplätze für die Reaktion^[54].

Bei der HT-PEMFC ist eine Befeuchtung der Reaktionsgase aufgrund der Verwendung von phosphorsäuredotiertem PBI als Polymerelektrolytmembran nicht mehr notwendig, da die PBI-Membran auch ohne die Anwesenheit von Wasser protonenleitend ist. Bei Betriebstemperaturen bis 200 °C weist die Anode eine viel geringere Anfälligkeit gegenüber CO-Vergiftung auf. Hier werden bis zu 3 % (30000 ppm) CO im Brenngas toleriert^[54]. Damit vereinfacht sich das Betriebssystem deutlich (siehe Abbildung 2-14 b)). Der Gasreiniger und der Befeuchter fallen weg, und das Kühlungs-/Heizungssystem kann weit weniger komplex ausgelegt werden.

2.7. Einflußfaktoren auf die Zellperformance einer HT-PEMFC

2.7.1. Pt–Pt-Abstand

Untersuchungen zur ORR-Aktivität verschiedener Platin-Einkristalle wurden beispielsweise von Marković et al. und El Kadiri et al. durchgeführt^{[7], [55], [56]}. Die Kristalle zeigten unterschiedliche Aktivitäten, die auf Unterschiede in der Gitterstruktur und damit der Packungsdichte zurückgeführt werden. Abbildung 2-15 zeigt die Anordnung der Pt-Atome in verschiedenen Pt-Einkristallen.

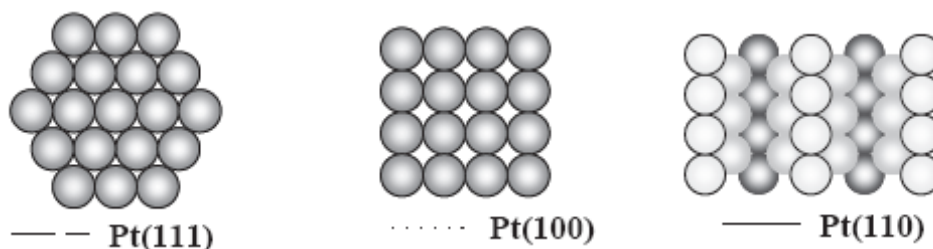


Abbildung 2-15: Schematische Darstellung der Gitterstruktur von Pt(111), Pt(100) und Pt(110)^[7]

Pt(110) weist die kleinste Packungsdichte auf, d.h. der Abstand zwischen benachbarten Pt-Atomen ist hier am größten. Der Pt–Pt-Abstand beeinflusst die Adsorptionsgeometrie von O_2 an der Pt-Oberfläche (siehe Kapitel 2.3.2.). Mit zunehmendem Abstand wurde ein Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit der Sauerstoffreduktion gefunden ^[57] (siehe Abbildung 2-16).

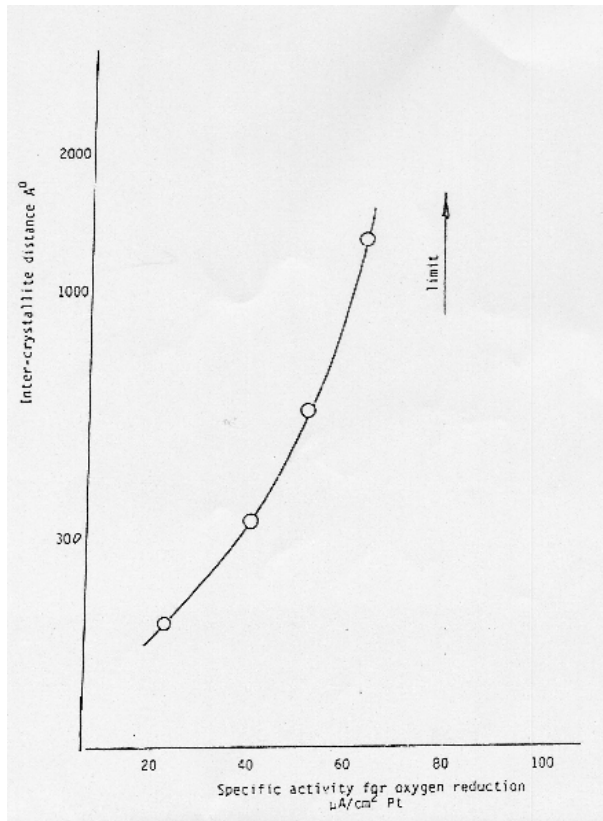


Abbildung 2-16: Abhängigkeit der spezifischen Aktivität der Sauerstoffreduktionsreaktion vom Abstand zwischen benachbarten Pt-Atomen ^[57]

Eine Erhöhung des Pt–Pt-Abstands kann durch eine Verringerung der Pt-Konzentration bzw. den Einsatz von Legierungsmetallkatalysatoren anstelle von Pt-Katalysatoren erreicht werden.

In der Regel besteht ein Pt-Katalysator jedoch nicht aus Einkristallen sondern aus Mischkristallen, wie am Beispiel der Röntgenstrukturaufnahme eines Pt/Shawinigan Black-Katalysators zu sehen ist (siehe Abbildung 2-17).

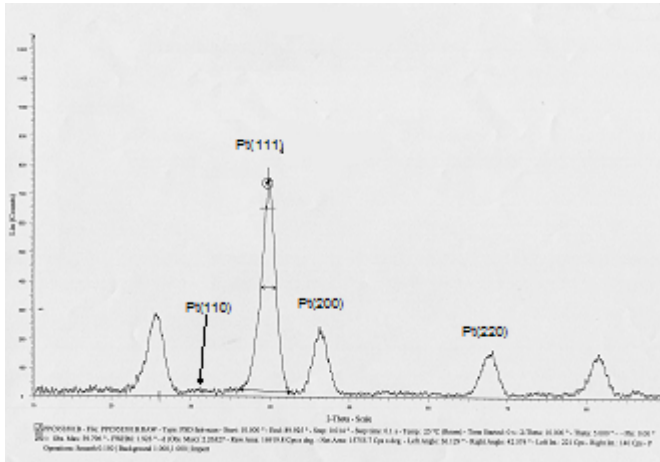


Abbildung 2-17: Röntgenstrukturaufnahme von Pt/Shawinigan Black ^[58]

2.7.2. Leitfähigkeit von Phosphorsäure und phosphorsäuredotierten PBI-Membranen

Die Konzentration der Phosphorsäure bestimmt die Leitfähigkeit innerhalb der Elektrodenschicht. Der Zusammenhang zwischen Leitfähigkeit und Säurekonzentration für verschiedene Temperaturen wird durch Abbildung 2-18 veranschaulicht.

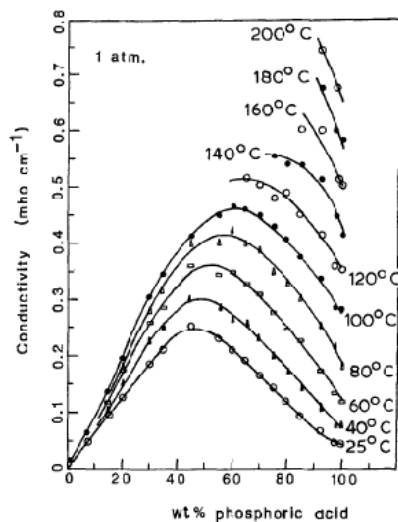


Abbildung 2-18: Zusammenhang zwischen Leitfähigkeit und Phosphorsäurekonzentration bei verschiedenen Temperaturen ^[59]

Bei Raumtemperatur durchläuft die Leitfähigkeit ein Maximum bei einer Säurekonzentration von ca. 45 Gew.-%. Die Leitfähigkeit steigt zunächst mit steigender Säurekonzentration an, da die Anzahl der Ladungsträger zunimmt. Gleichzeitig nimmt die Viskosität der Lösung zu, jedoch überwiegt der positive Effekt durch die wachsende Anzahl an Ladungsträgern. Wird

die Konzentration der Phosphorsäure weiter erhöht, so nimmt die Leitfähigkeit wieder ab. Gründe sind die abnehmende Dissoziation der Säure und damit die abnehmende Anzahl an Ladungsträgern sowie die Zunahme der Viskosität der Lösung.

He et al. untersuchten die Protonenleitfähigkeit für phosphorsäuredotierte PBI-Membranen in Abhängigkeit vom Dotierungsgrad, der relativen Feuchte und der Temperatur^[60]. Mit steigender Temperatur wurde ein Anstieg der Leitfähigkeit festgestellt. Abbildung 2-19 zeigt die Leitfähigkeit in Abhängigkeit der Temperatur für einen Dotierungsgrad von 5,6 (d.h. 5,6 H₃PO₄-Moleküle pro PBI-Wiederholungseinheit).

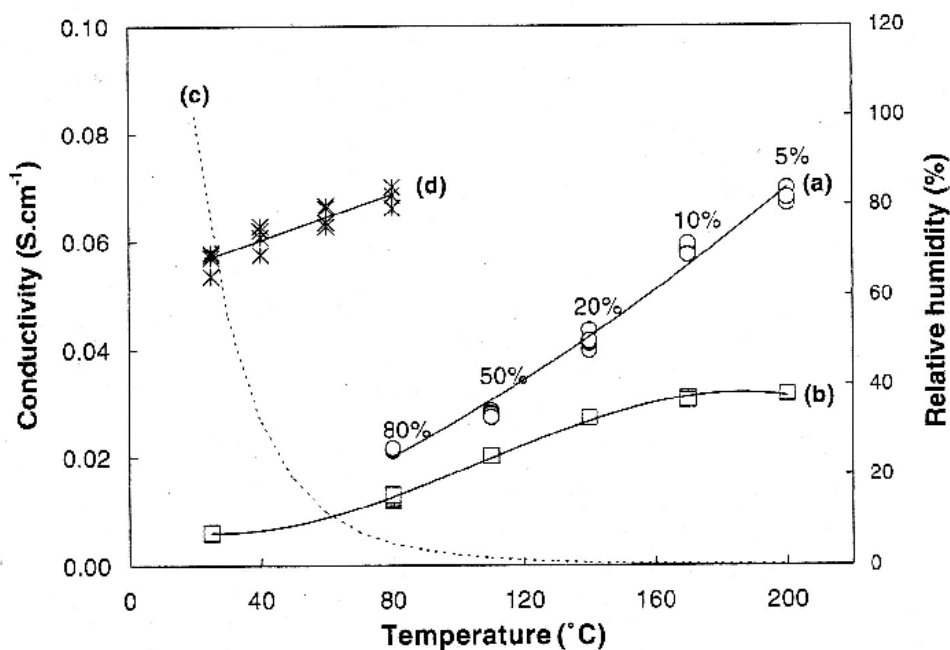


Abbildung 2-19: Zusammenhang zwischen Leitfähigkeit und Temperatur für phosphorsäuredotierte PBI-Membranen bei einem Dotierungsgrad von 5,6 und unterschiedlicher relativer Feuchte: a) mit Feuchtigkeitsregulierung, b) unter bei Raumtemperatur mit Wasserdampf gesättigter Wasserstoffatmosphäre, c) zu b) gehörige relative Feuchte der Wasserstoffatmosphäre, d) Leitfähigkeit von Nafion-117 bei einer relativen Feuchtigkeit von 80 % bei 25-80 °C^[60]

Bei zu geringer relativer Feuchte wird ab einer bestimmten Temperatur keine weitere Erhöhung der Leitfähigkeit erzielt (siehe Abbildung 2-19 b)).

Der Feuchtigkeitsgrad hat bei hohen Temperaturen einen größeren Einfluß auf die Leitfähigkeit als bei niedrigeren Temperaturen (siehe Abbildung 2-20).

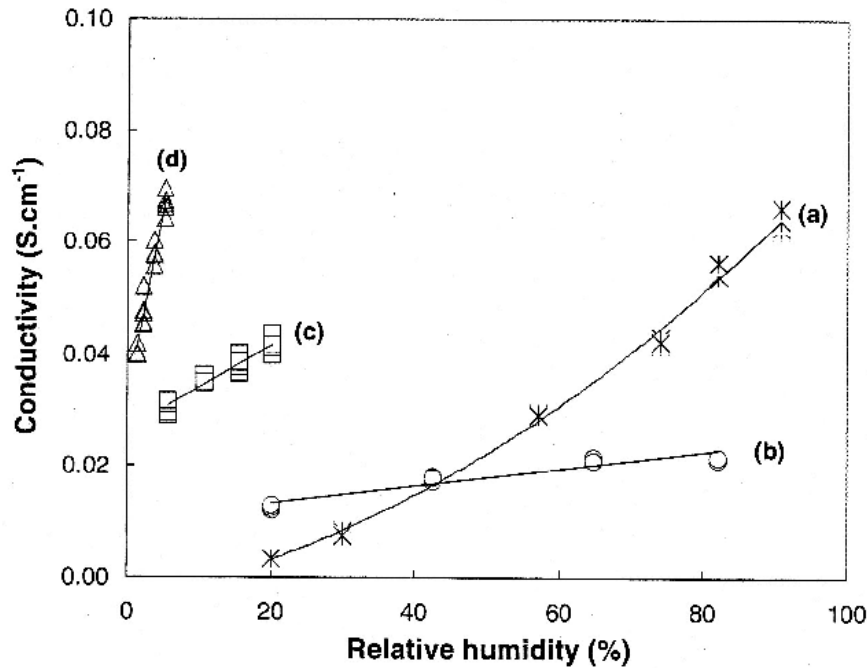


Abbildung 2-20: Zusammenhang zwischen Leitfähigkeit und relativer Feuchte für Nafion-117 und phosphorsäuredotierte PBI-Membranen bei einem Dotierungsgrad von 5,6: a) Nafion-117, 50 °C, b) PBI, 80 °C, c) PBI, 140 °C, d) PBI, 200 °C ^[60]

Grund für die erhöhte Leitfähigkeit bei größerem Feuchtigkeitsgrad ist der Beitrag, den die absorbierten Wassermoleküle zur Ionisierung der H_3PO_4 leisten.

Abbildung 2-21 zeigt, daß die Leitfähigkeit einer phosphorsäuredotierten PBI-Membran mit steigendem Dotierungsgrad zunimmt, da sich die Menge an freier, also nicht an PBI gebundener Säure erhöht.

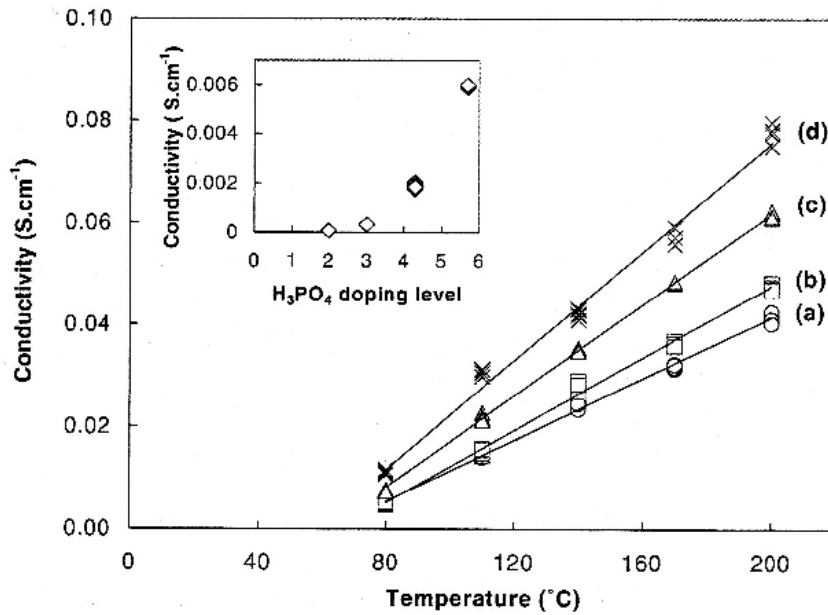


Abbildung 2-21: Zusammenhang zwischen Leitfähigkeit und Temperatur für PBI-Membranen mit unterschiedlichem Dotierungsgrad, die relative Feuchte beträgt 20 % für 80 und 110 °C, 10 % für 140 °C, 5 % für 170 und 200 °C, Phosphorsäuredotierungsgrade: a) 2.0, b) 3.0, c) 4.3, d) 5.7, die kleine Grafik zeigt die Leitfähigkeit einer PBI-Membran in Abhängigkeit vom Dotierungsgrad bei 95 % relativer Feuchte und Raumtemperatur ^[60]

2.7.3. Sauerstofflöslichkeit und -diffusion

Problematisch an der Anwesenheit von flüssiger Phosphorsäure in der Brennstoffzelle ist, daß diese einen dichten Film um die Katalysatoragglomerate bilden kann. In diesem Fall muß sich der Sauerstoff zunächst in der Säure lösen und anschließend durch den Säurefilm diffundieren, um zum Katalysator zu gelangen. Abbildung 2-22 zeigt die Sauerstoffkonzentrationsprofile für ein trockenes und ein von einem Phosphorsäurefilm umgebenes Katalysatoragglomerat.

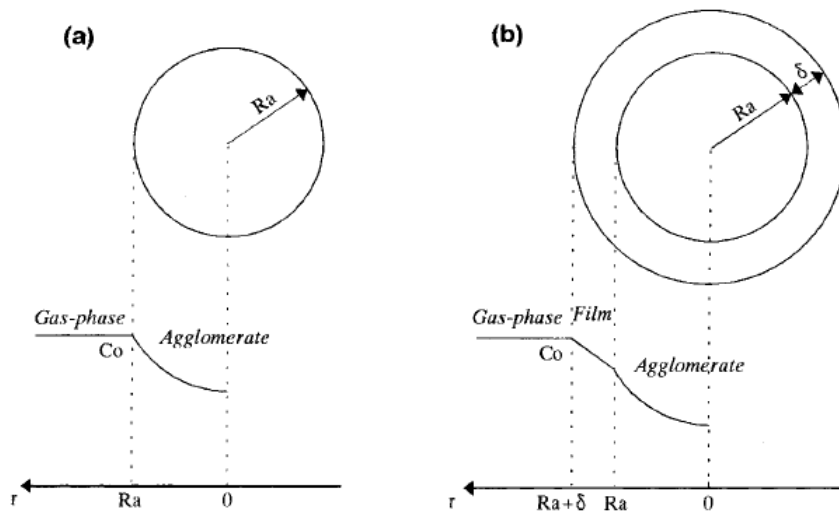


Abbildung 2-22: Schematische Darstellung der Sauerstoffkonzentrationsprofile für a) ein trockenes Agglomerat und b) ein Agglomerat, das von einem Elektrolytfilm umgeben ist ^[61]

Maggio geht davon aus, dass das Innere des Agglomerats mehr oder weniger von Phosphorsäure durchdrungen ist ^[61]. Aufgrund der schlechten Löslichkeit des Sauerstoffs in H_3PO_4 ist die Gaskonzentration im Inneren des porösen Agglomerats niedriger als in der Gasphase. Wenn das Agglomerat zusätzlich von einem Elektrolytfilm umgeben ist, sinkt die Sauerstoffkonzentration bereits beim Durchtritt durch den Film.

Um eine möglichst hohe Sauerstoffkonzentration an der Oberfläche des Katalysatoragglomerats zu erhalten, muß die Dicke des Elektrolytfilms verringert bzw. die Verteilung der Phosphorsäure innerhalb der Elektrode optimiert werden. Dadurch verkürzt sich der Diffusionsweg. Durch den Zusatz von Additiven zur H_3PO_4 können O_2 -Löslichkeit und -Diffusion erhöht werden.

Sowohl die Sauerstofflöslichkeit als auch die -diffusion in Phosphorsäure sind temperaturabhängig. Die Diffusionskoeffizienten und die Löslichkeit für Sauerstoff und Wasserstoff in Phosphorsäure nehmen mit steigender Temperatur zu. Mit steigender Säurekonzentration nimmt die Löslichkeit der Gase ab. Diese Zusammenhänge sind in Tabelle 2-1 und Tabelle 2-2 dargestellt.

Tabelle 2-1: Löslichkeit, Diffusionskoeffizienten und Austauschstromdichten für Sauerstoff und Wasserstoff in 98 %iger Phosphorsäure ^[62]

T / °C	D _{O₂} / 10 ⁻⁶ cm ² /sec	D _{H₂} / 10 ⁻⁶ cm ² /sec	c _{O₂} / μmol/l	i ₀ (O ₂) / A/cm ²	i ₀ (H ₂) / A/cm ²
25	1,18	4,7	49,4	7,76·10 ⁻¹²	0,016
50	4,64	19	64,2	1,12·10 ⁻¹⁰	
75	6,28	25	91,8	3,98·10 ⁻¹⁰	
100	10,5	42	99,5	3,8·10 ⁻⁹	
125	21,4	86	97,1	3,89·10 ⁻⁸	
150	29,9	120	107	2,63·10 ⁻⁸	
160					0,144
180					0,176
200					0,210

Tabelle 2-2: Löslichkeit von Wasserstoff und Sauerstoff in Wasser und Phosphorsäure ^[62]

Gasart	T/°C	H ₂ O		15 M H ₃ PO ₄	
		c / cm ³ /100 cm ³	c / μmol/l	c / cm ³ /100 cm ³	c / μmol/l
H ₂	0	2,14	955		
	21	1,69 *	754	0,319	142
	25	1,91	853		
	45	1,56 *	696	0,433	198
	50	1,89	843		
	60	1,48 *	661	0,518	231
	75	1,41 *	630	0,611	273
	80	0,85	379	Gew.% H₃PO₄	c / μmol/l (25°C) /138/
O ₂	0	4,89 *	2180	0	1.260
	25	3,16 *	1410	40	730
	50	2,46 *	1098	60	520
	100	2,30 *	1027	80	320
				100	130

In Abbildung 2-23 ist die Abnahme der Sauerstofflöslichkeit mit steigender H₃PO₄-Konzentration auf Grundlage der von Gan und Chin ermittelten Werte ^[63] dargestellt.

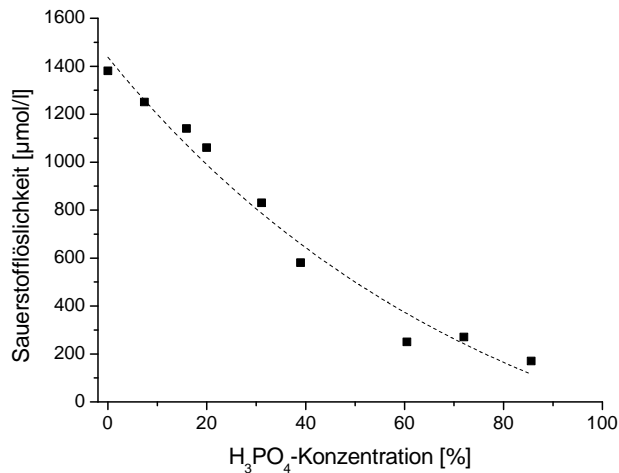


Abbildung 2-23: Zusammenhang zwischen Sauerstofflöslichkeit und Phosphorsäurekonzentration bei 23 °C (Meßdaten aus [63])

Den gleichen Trend fanden auch Gubbins und Walker, die die Sauerstofflöslichkeit in Phosphorsäure sowie in Schwefelsäure und Kaliumhydroxid bei 25 °C untersuchten^[64]. Durch die Anwesenheit von Wasser wird die Polarisation im Elektrolyten reduziert. Dies führt zu einem Anstieg der Sauerstofflöslichkeit mit steigendem Wassergehalt der Phosphorsäure.

Abbildung 2-24 zeigt die Abnahme des O_2 -Diffusionskoeffizienten mit steigender H_3PO_4 -Konzentration auf Grundlage der von Gan und Chin ermittelten Werte^[63].

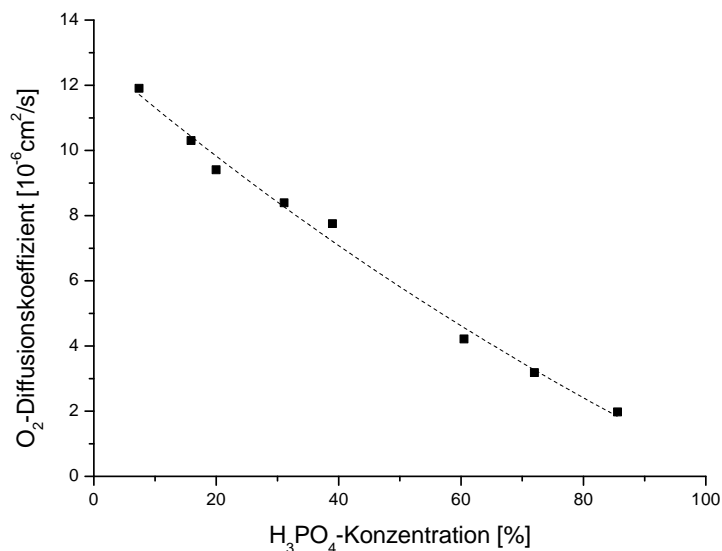


Abbildung 2-24: Zusammenhang zwischen O_2 -Diffusionskoeffizient und Phosphorsäurekonzentration bei 23 °C (Meßdaten aus [63])

Mit steigendem Wassergehalt nimmt der Sauerstoffdiffusionskoeffizient zu, da die Viskosität der Phosphorsäure durch H_2O herabgesetzt und damit der O_2 -Transport in ihr vereinfacht wird.

Liu et al. betrachteten die Sauerstoffreduktion direkt im System $Pt/PBI-H_3PO_4$ [40]. Sie untersuchten den Einfluß von Dotierungsgrad und Wassergehalt des Elektrolyten auf die Austauschstromdichte der Sauerstoffreduktion sowie auf die Sauerstofflöslichkeit und -diffusion für polymere Elektrolyte auf Basis von PBI/H_3PO_4 . Abbildung 2-25 zeigt, daß der O_2 -Diffusionskoeffizient in einer dotierten PBI-Membran mit steigendem Volumenanteil an amorpher (d.h. freier, nicht an das Polymer gebundener) H_3PO_4 zunimmt.

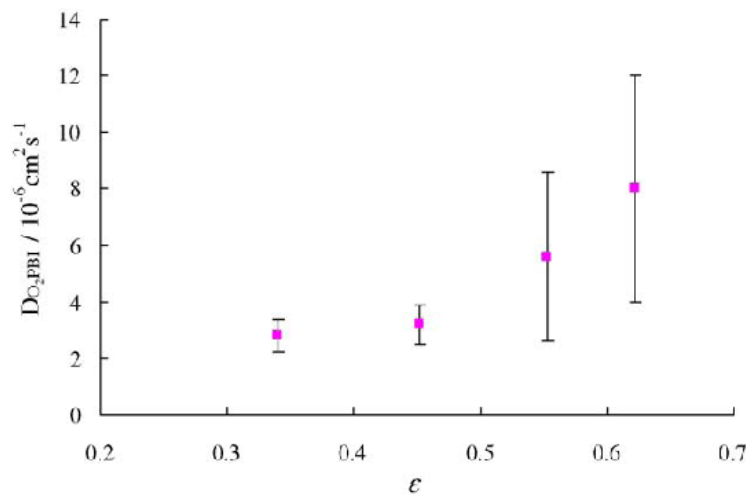


Abbildung 2-25: Sauerstoffdiffusionskoeffizient in einer dotierten PBI-Membran als Funktion des Volumenanteils ϵ an amorpher H_3PO_4 [40]

Liu et al. vermuten als Ursache, daß die Sauerstoffdiffusion auf die amorphe Phosphorsäure im $PBI-H_3PO_4$ -Elektrolyten beschränkt ist. An das Polymer gebundene Säure bildet einen kristallinen Bereich aus, der eine Barriere für den Sauerstofftransport darstellt. Eine Zunahme des Wassergehaltes führt aufgrund der abnehmenden Viskosität der Phosphorsäure auch hier zu einem Anstieg des Sauerstoffdiffusionskoeffizienten.

Ein ansteigender Trend wurde auch für den O_2 -Löslichkeitskoeffizienten in Abhängigkeit vom Volumenanteil an amorpher Säure gefunden (siehe Abbildung 2-26).

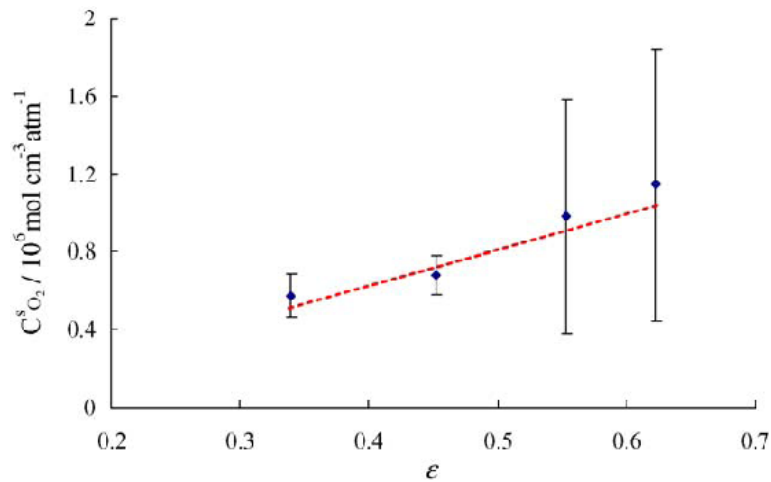


Abbildung 2-26: Sauerstofflöslichkeitskoeffizient in einer dotierten PBI-Membran als Funktion des Volumenanteils ϵ an amorpher H_3PO_4 [40]

Die Ursache sehen die Autoren darin, daß die gelösten Sauerstoffmoleküle hauptsächlich in der amorphen H_3PO_4 zu finden sind. Eine Zunahme des Wassergehalts führt ebenfalls zu einem Anstieg des O_2 -Löslichkeitskoeffizienten.

2.7.4. Austauschstromdichte der Sauerstoffreduktionsreaktion

Kunz und Gruver untersuchten den Einfluß von Temperatur und Elektrolytkonzentration auf die Sauerstoffreduktionsreaktion an Pt in H_3PO_4 [65]. In Tabelle 2-3 sind die theoretischen Ruhepotentiale (TOC) und die daraus berechneten Austauschstromdichten für unterschiedliche Betriebsbedingungen zusammengefaßt.

Tabelle 2-3: Berechnete Austauschstromdichten für variierende Betriebsbedingungen ^[65]

Table 1. Calculated exchange current densities

Electrode	T(°C)	H ₃ PO ₄ Wt%	i(0.9 V) mA/cm ²	Pt mg/cm ²	Pt m ² /g	TOC (V)	$\frac{i_0}{A/cm^2_{Pt}} \times 10^5$
A	107	88	1.6	0.25	58	1.200	0.16
	190	101	7.8	0.25	58	1.181	6.5
B	136	88	2.0	0.22	58	1.177	1.2
	189	100	7.6	0.22	58	1.182	7.3
C	164	94	3.3	0.26	58	1.155	4.7
D	163	96	4.6	0.32	58	1.170	3.1
E	189	98	4.3	0.39	45	1.150	8.3
	189	100	7.4	0.39	45	1.175	6.2
F	191	98	4.1	0.24	60	1.158	7.4
G	191	98	6.7	0.57	51	1.150	7.9
H	191	98	8.8	0.48	58	1.149	11.0
I	191	99	10.0	0.52	60	1.166	6.4
J	191	99	10.5	0.57	58	1.166	6.3
JJ	191	100	5.3	0.22	69	1.171	5.8
K	191	100	12.0	0.56	51	1.175	6.2
KK	191	100	13.7	0.65	51	1.171	6.9
L	192	100	7.4	0.25	58	1.176	7.4
M	191	100	7.4	0.27	58	1.175	7.0
N	136	100	4.6	0.31	58	1.223	0.37
	190	102	7.6	0.31	58	1.197	3.3
O	191	101	10.5	0.58	53	1.185	3.7
P	191	102	12.9	0.57	65	1.198	2.7
Q	191	102	15.0	0.49	68	1.196	3.6
R	191	102	12.1	0.57	53	1.196	3.2
S	191	102	16.5	0.81	51	1.196	3.2
T	192	102	8.8	0.33	58	1.194	3.9
	163	102	7.5	0.33	58	1.221	1.1
U	190	102	8.0	0.27	58	1.196	4.1
V	191	103	6.6	0.21	64	1.207	3.0
W	191	103	15.2	0.45	56	1.204	3.9
X	191	103	16.0	0.48	57	1.206	3.6
Y	191	103	14.5	0.65	55	1.206	2.5
Z	190	104	7.6	0.31	58	1.220	1.8
	162	105	6.1	0.31	58	1.260	0.34
ZZ	190	104	9.3	0.29	58	1.220	2.4
	163	105	7.3	0.29	58	1.260	0.43

Abbildung 2-27 zeigt die Abhängigkeit der Austauschstromdichte von der Elektrolytkonzentration.

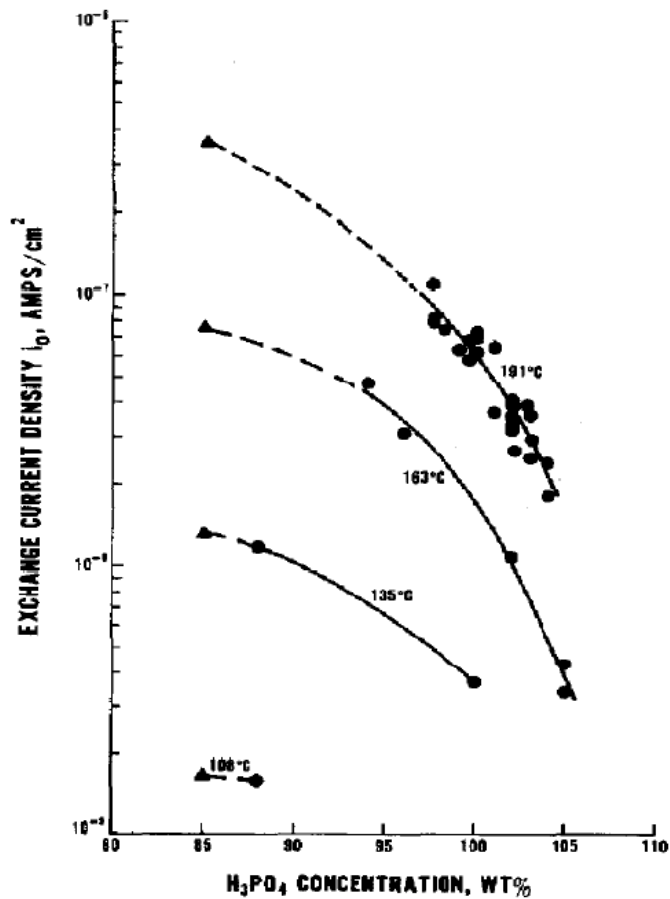


Abbildung 2-27: Abhängigkeit der Austauschstromdichte von der Elektrolytkonzentration für verschiedene Temperaturen ^[65]

Mit steigender Elektrolytkonzentration wurde eine Abnahme der Austauschstromdichte gefunden. Als mögliche Ursache für den Abfall sehen Kunz und Gruver die Reduktion der Protonen-Aktivität mit steigender Elektrolytkonzentration, da sie von einem pH-Wert-abhängigen geschwindigkeitsbestimmenden Schritt ausgehen.

In Abbildung 2-28 ist die Abhängigkeit der Austauschstromdichte von der Betriebstemperatur zu sehen.

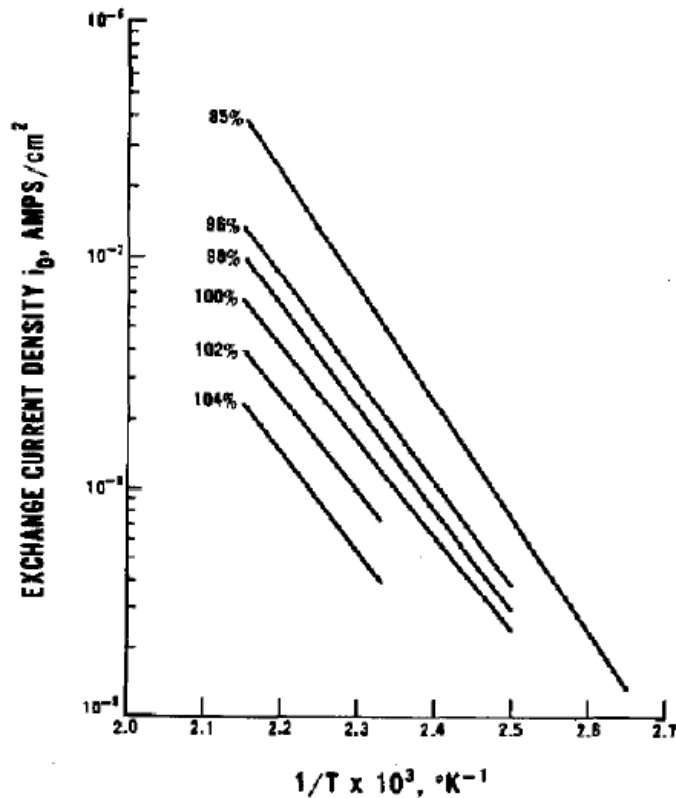


Abbildung 2-28: Abhängigkeit der Austauschstromdichte von der Temperatur für verschiedene Elektrolytkonzentrationen ^[65]

Eine Temperaturerhöhung bewirkt zwar einen Anstieg der Austauschstromdichte, aber gleichzeitig nimmt die Elektrolytkonzentration zu, was wiederum einen Abfall der Austauschstromdichte zur Folge hat. Die Effekte wirken entgegengesetzt, so daß durch eine Temperaturerhöhung nur eine relativ geringe Performance-Verbesserung erzielt werden kann.

Qinfeng et al. untersuchten die ORR in einer PAFC an zwei verschiedenen Gasdiffusionselektroden, die sich bezüglich des Kohlenstoffträgermaterials und damit auch bezüglich der spezifischen Oberfläche des Elektrokatalysators unterschieden. Sie erhielten Austauschstromdichten von $0,86 \cdot 10^{-6}$ und $9,33 \cdot 10^{-6}$ A/cm² sowie Tafelanstiege von 98 und 127 mV/Stromdekade in 100 Gew.-%iger Phosphorsäure ^[66]. Scharifker et al. erhielten für die Sauerstoffreduktion an einer glatten Platinelektrode in 98 Gew.-%iger H₃PO₄ bei 150 °C eine Austauschstromdichte von $2,6 \cdot 10^{-8}$ A/cm² ^[67]. Appleby ermittelte für 150 °C in 85 Gew.-%iger H₃PO₄ einen Wert von ca. $6 \cdot 10^{-7}$ A/cm² ^[68]. Huang et al. erhielten für 84 Gew.-%ige H₃PO₄ einen Wert von ca. $2 \cdot 10^{-6}$ A/cm² ^[69]. O'Grady et al. berichteten dagegen von einer Austauschstromdichte von $3,5 \cdot 10^{-5}$ A/cm² bei einer Temperatur von 150 °C ^[70].

In der Literatur angegebene Werte für den Tafelanstieg für kohlenstoffgeträgerte Platinelektroden reichen von 65 bis 180 mV/Stromdekade^{[40], [66], [71]-[74]}. Für konzentrierte Phosphorsäure wurden in der Regel Tafelanstiege von 90 mV/Stromdekade gefunden. Bregoli stellte fest, daß für 99 Gew.-%ige H₃PO₄ der Anstieg von 90 auf 110 mV/Stromdekade anstieg, wenn die spezifische Oberfläche des Platinkatalysators von 10 auf 80 m²/g erhöht wurde^[73].

Liu et al. fanden für die Abhängigkeit des Logarithmus der Austauschstromdichte i_0 vom Volumenanteil an amorpher Phosphorsäure in PBI/H₃PO₄-Elektrolyten einen linearen Anstieg (siehe Abbildung 2-29)^[40].

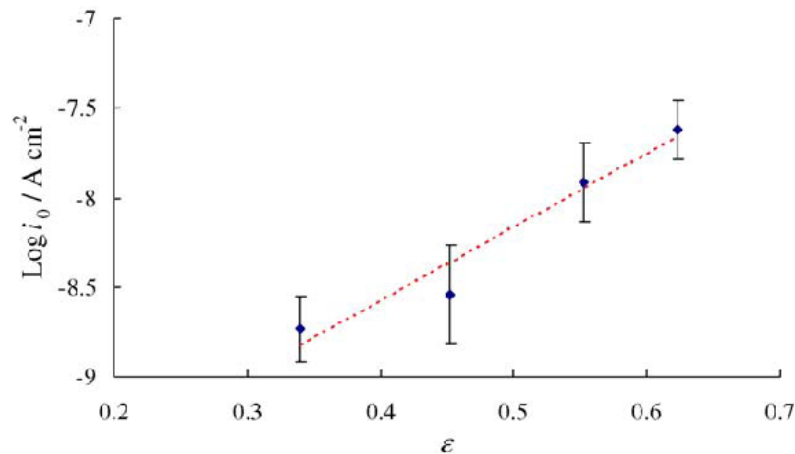
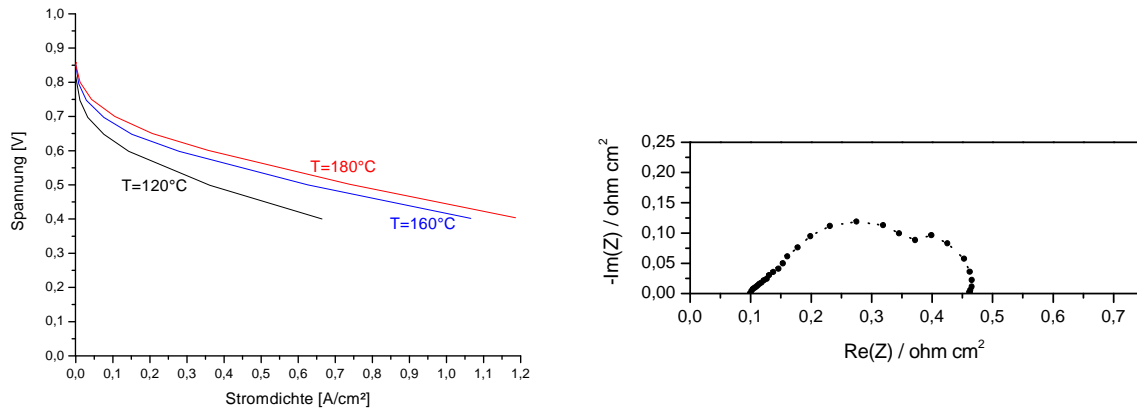


Abbildung 2-29: Logarithmus der Austauschstromdichte i_0 als Funktion des Volumenanteils ϵ an amorpher H₃PO₄^[40]

Für $\epsilon = 0,62$ liegt i_0 bei $2,4 \pm 0,8 \cdot 10^{-8}$ A/cm². Für konzentrierte Phosphorsäure (d.h. $\epsilon = 1$) wurde eine Austauschstromdichte von $\sim 10^{-6}$ A/cm² ermittelt. Der Tafelanstieg lag bei ~ 100 mV/Stromdekade^[40]. Dotierungsgrad und Wassergehalt hatten keinen Einfluß auf den Anstieg.

Bei HT-PEMFCs sind die Austauschstromdichten für die Wasserstoffoxidation um etwa 3 bis 4 Größenordnungen größer als für die Sauerstoffreduktion. Damit ist die Reaktion durch die Kathodenkinetik limitiert, und die Parameter für die Anode können vernachlässigt werden. Auch Kodlubaj konnte dies demonstrieren^[75]. Abbildung 2-30 zeigt die Kennlinien einer HT-PEM-MEA bei verschiedenen Temperaturen und ein Impedanzspektrum bei 160 °C.



a)

b)

Abbildung 2-30: a) Kennlinien einer HT-PEM-MEA bei verschiedenen Betriebstemperaturen (H_2 /Luft-Betrieb, 1 bar(abs.)), b) Nyquist-Plot einer HT-PEM-MEA (H_2 /Luft-Betrieb, 160 °C, 1 bar(abs.), $I = 0,3 \text{ A/cm}^2$) [49]

Auffällig sind der starke Spannungsabfall im Bereich niedriger Stromdichten und die Dominanz des Durchtrittswiderstands im Impedanzspektrum. Bei Sartorius durchgeführte Untersuchungen zeigten, daß Limitierungen in der Kathodenkinetik für dieses Verhalten verantwortlich sind. Kodlubaj ordnete die im Impedanzspektrum auftretenden Halbkreise den jeweiligen Prozessen (Membranwiderstand, Reaktionskinetik (Durchtrittswiderstand) und Massentransportlimitierung (Diffusionswiderstand)) zu (siehe Kapitel 3.3.7.1.). Er untersuchte den Einfluß verschiedener Betriebsparameter. Der Elektrolytwiderstand der Membran nimmt mit steigender Temperatur und höherer Phosphorsäuredotierung ab, da die Leitfähigkeit der Membran wie erwartet zunimmt. Impedanzspektroskopische Untersuchungen der Anode (beiden Elektroden wird H_2 zugeführt) wiesen nicht auf Elektrodenprozesse hin, demnach wird der größte Halbkreis im Impedanzspektrum durch den Durchtrittswiderstand der Kathode erzeugt. Er wird bei höherer Temperatur, höherer Pt-Beladung und größerer Stromdichte kleiner. Bei Massentransportlimitierung tritt ein zusätzlicher Halbkreis im Impedanzspektrum auf. Das ist bei geringerer Stöchiometrie des Kathodengases und bei geringerem O_2 -Partialdruck der Fall (siehe auch Kapitel 3.3.7.1.).

2.7.5. Adsorption des Elektrolyten an der Katalysatoroberfläche

In der Literatur werden unerwünschte Nebenreaktionen, wie die Adsorption von Phosphorsäure (siehe Abbildung 2-31) bzw. Dihydrogenphosphat [76]-[80] an der Platin-Oberfläche, diskutiert. Durch die Adsorption werden aktive Platinplätze blockiert.

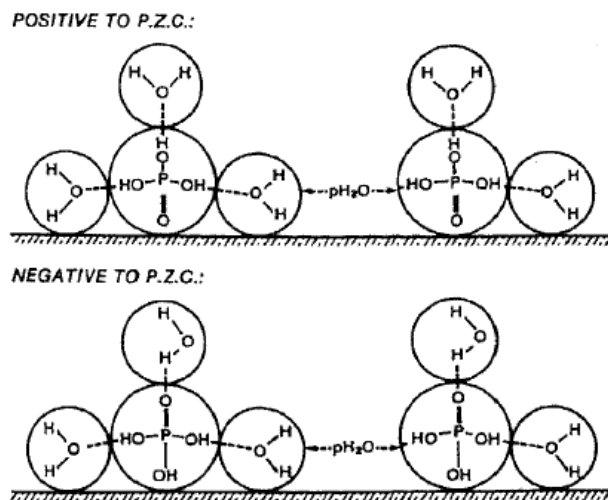


Abbildung 2-31: Schematische Darstellung der Adsorption von Phosphorsäuremolekülen auf der Platin-Oberfläche, die H_3PO_4 -Moleküle sind durch adsorbierte Wassermoleküle voneinander separiert ^[76]

2.8. Mathematische Modellierung einer HT-PEMFC und Sensitivitätsanalyse

Unter Berücksichtigung der in Tabelle 2-4 angegebenen Basisparameter konnte die Leistung von Sartorius-Standard-MEAs mathematisch modelliert werden ^[81].

Tabelle 2-4: Basisparameter zur mathematischen Modellierung einer HT-PEMFC

Druck	:	1 bar
Temperatur	:	160 °C
Sauerstoffkonzentration	:	0,233
Volumenanteil Feststoff	:	0,2
Volumenanteil Elektrolyt	:	0,79875
Volumenanteil Reaktionsgas	:	0,00125
Porosität der Gasdiffusionsschicht	:	0,7
Porosität der Membran	:	0,005
Tortuosität (Gas, GDL, Agglomerat etc.)	:	1,5
Tortuosität der Membran	:	5
Radius Agglomerat	:	$1,215 \cdot 10^{-6}$ m
Radius Pt-Partikel	:	$3 \cdot 10^{-9}$ m

Dichte Pt-Partikel	:	21450 kg/m ³
Protonenleitfähigkeit Membran	:	5 S/m
Protonenleitfähigkeit Elektrolyt	:	50 S/m
Dicke Katalysatorschicht	:	26,3·10 ⁻⁶ m
Dicke GDL	:	210·10 ⁻⁶ m
Dicke Membran	:	71,2·10 ⁻⁶ m
Austauschstromdichte	:	2,126·10 ⁻⁴ A/cm ² für Pt-Katalysatoren und 8,504·10 ⁻⁴ A/m ² für Pt-Legierungen
Platinbeladung	:	0,0214 kg/m ² (2,14 mg/cm ²)
Diffusionskoeffizient O ₂ in Luft	:	3,896·10 ⁻⁵ m ² /s
Diffusionskoeffizient O ₂ im Elektrolyt	:	3,33·10 ⁻⁹ m ² /s
Henry-Konstante O ₂	:	8,02 (atm·m ³)/mol

Abbildung 2-32 zeigt die Übereinstimmung der experimentellen Daten mit den aus der Simulation gewonnenen Daten für die Abhängigkeit der Stromdichte vom Betriebsdruck einer Standard-MEA.

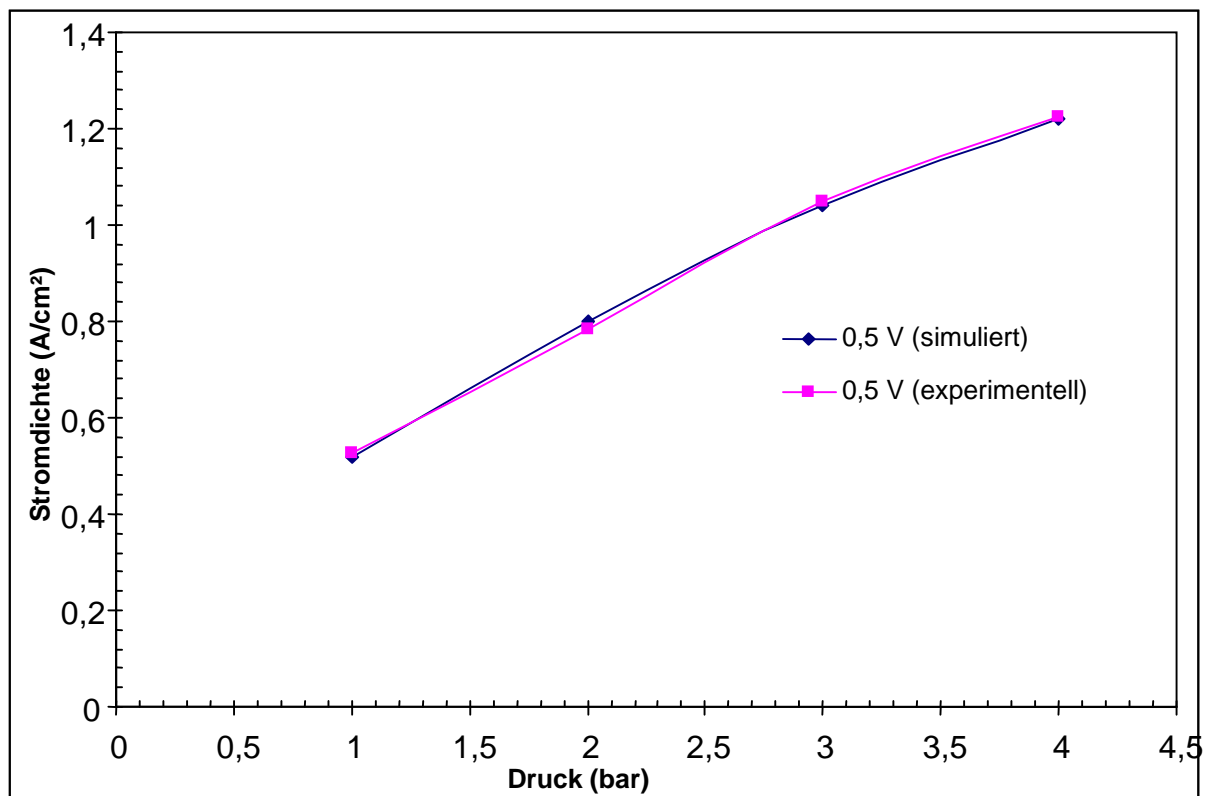


Abbildung 2-32: Vergleich der experimentellen und der durch mathematische Modellierung errechneten Stromdichten einer Standard-MEA bei verschiedenen Betriebsdrücken (160 °C, 0,5 V) ^[81]

Die mathematische Modellierung ergab, daß die MEA-Leistung nur eine geringe Abhängigkeit von der Leitfähigkeit der Elektrolytmembran zeigt (siehe Abbildung 2-33).

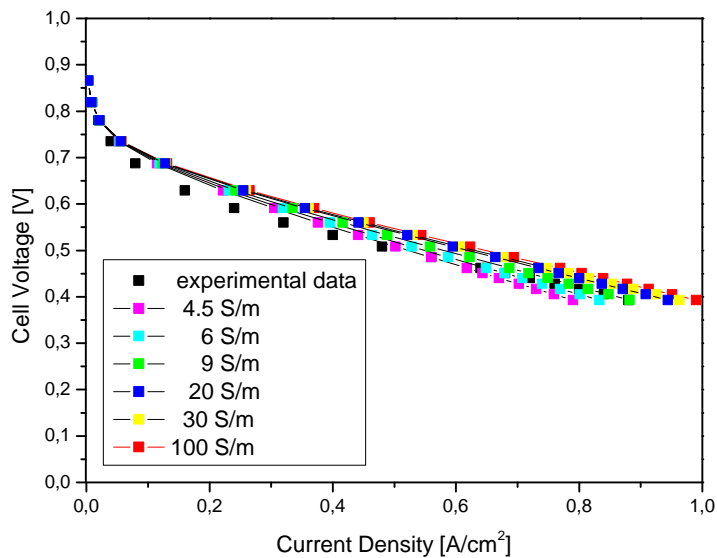


Abbildung 2-33: Durch mathematische Modellierung errechnete Strom-Spannungskennlinien einer HT-PEMFC in Abhängigkeit von der Membranleitfähigkeit ^[82]

Die Löslichkeit von Sauerstoff im Elektrolyten beeinflusst die MEA-Leistung dagegen stark (siehe Abbildung 2-34).

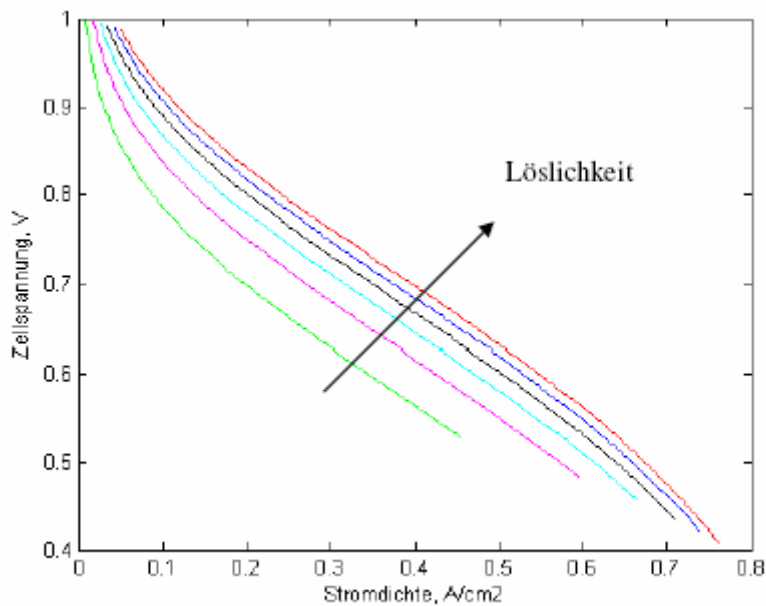


Abbildung 2-34: Durch mathematische Modellierung errechnete Strom-Spannungskennlinien einer HT-PEMFC in Abhängigkeit von der O₂-Löslichkeit im Elektrolyt ^[82]

Im Anschluß an die mathematische Modellierung wurde eine Sensitivitätsanalyse durchgeführt. Abbildung 2-35 gibt einen Überblick über die ermittelten Korrelationen.

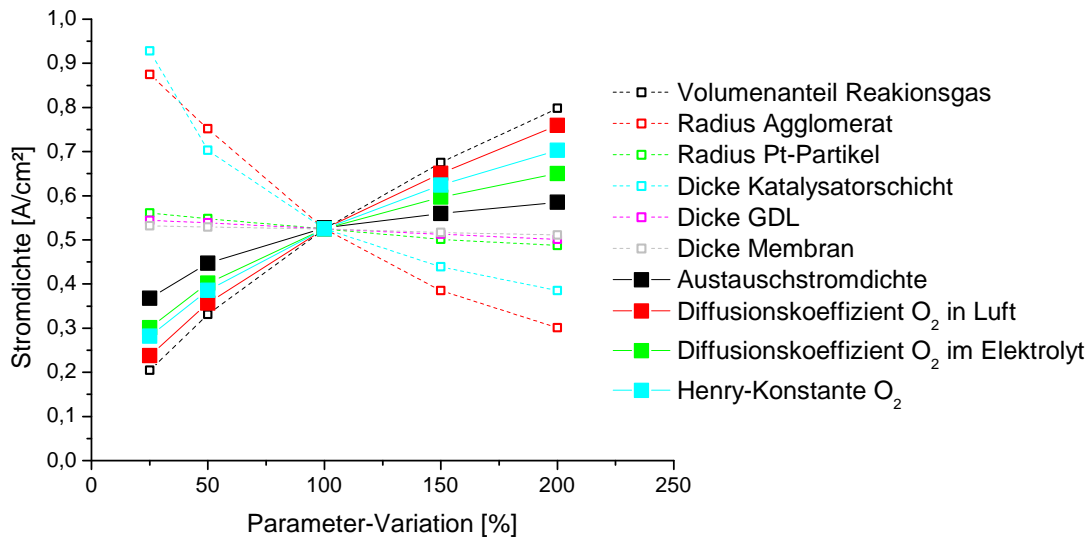


Abbildung 2-35: Sensitivitätsanalyse für eine Standard-MEA ^[81]

Zusammenfassend ließen sich folgende Einflußfaktoren auf die MEA-Leistung feststellen ^[49]:

- die Dicke von GDL und Membran, und damit auch deren Widerstand, haben kaum Einfluß auf die MEA-Leistung,
- die Abhängigkeit der MEA-Leistung von der Größe der Pt-Cluster ist gering,
- der Einfluß der Austauschstromdichte auf die MEA-Leistung ist gering, wenn diese ansteigt, ein Absinken der Austauschstromdichte beeinflusst die MEA-Leistung in stärkerem Maße,
- die MEA-Leistung zeigt starke Abhängigkeit von den Sauerstoff-Diffusionskoeffizienten in Luft bzw. im Elektrolyt und von der Sauerstofflöslichkeit (Henry-Konstante) im Elektrolyt,
- die Porosität der Elektroden hat einen starken Einfluß auf die Zellperformance,
- die Dicke der Katalysatorschicht und die Größe der Agglomerate sind die stärksten Einflußfaktoren, eine möglichst geringe Dicke der Katalysatorschicht und möglichst kleine Agglomerate sind erstrebenswert.

In der Praxis wurden folgende Beobachtungen gemacht:

- Die GDL hat wie erwartet keinen Einfluß auf die MEA-Leistung, sofern es sich um den ausgewählten Typ (siehe Kapitel 3.1.) handelt.
- Eine Korrelation zwischen Widerstand der Elektrolytmembran und MEA-Leistung wurde experimentell nicht gefunden. Jedoch beeinflusst die Membrandicke das Verteilungsgleichgewicht von Phosphorsäure zwischen Membran und Elektrode und hat damit Einfluß auf die MEA-Leistung.
- Eine Korrelation zwischen MEA-Leistungsdichte und Oberfläche des Katalysatorpulvers ließ sich aus den vorliegenden experimentellen Daten nicht zweifelsfrei erkennen. Die MEA-Leistung scheint mit steigender Oberfläche des Katalysatorpulvers bzw. mit steigender elektrochemisch zugänglicher Katalysatoroberfläche zu sinken.
- Legierungsmetallkatalysatoren zeigten eine größere Austauschstromdichte und damit zusammenhängend auch eine höhere MEA-Leistung.
- Es konnte kein Zusammenhang zwischen der MEA-Leistung und der Größe der Katalysatoragglomerate festgestellt werden, ein Vermahlen der Agglomerate führte nicht zu einer Erhöhung der MEA-Leistung.
- Durch den Einsatz von MEA-Fertigungsverfahren, die zu dünnen Katalysatorschichten führen ($< 50 \mu\text{m}$), ließ sich eine nennenswerte Steigerung der MEA-Leistung erreichen.
- Bezüglich Sauerstofflöslichkeit und -diffusion im Elektrolyt der Elektrode wurde experimentell festgestellt, daß Prozeßunterschiede, das Quellungsvermögen der Membran, grenzflächenaktive Additive usw. einen großen Einfluß auf die MEA-Leistung ausüben.

- [1] U. A. Paulus, *Electrocatalysis for Polymer Electrolyte Fuel Cells: Metal Alloys and Model Systems*, Dissertation, Swiss Federal Institute of Technology Zurich, 2002
- [2] S. Gottesfeld, T. A. Zawodzinski, *Polymer Electrolyte Fuel Cells in Advances in Electrochemical Science and Engineering*, Vol. 5, R. C. Alkire, H. Gerischer, D. M. Kolb, C. W. Tobias, Editors, Wiley VCH, Weinheim, 1997, 195
- [3] H. Yu, B. Yi, *Fuel Cells*, **4** (1-2), 2004, 96-100
- [4] K. Wikander, H. Ekström, A. E. C. Palmqvist, A. Lundblad, K. Holmberg, G. Lindbergh, *Fuel Cells*, **6** (1), 2006, 21-25
- [5] F. Seland, T. Berning, B. Børresen, R. Tunold, *Journal of Power Sources*, **160**, 2006, 27-36
- [6] Cabot Superior MicroPowders Produktinformation
- [7] N. M. Marković, T. J. Schmidt, V. Stamenković, P. N. Ross, *Fuel Cells*, **1**, 2001, 105-116
- [8] V. Stamenković, T. J. Schmidt, P. N. Ross, N. M. Marković, *Journal of Physical Chemistry B*, **106**, 2002, 11970-11979
- [9] T. Toda, H. Igarashi, H. Uchida, M. Watanabe, *Journal of the Electrochemical Society*, **146**, 1999, 3750-3756
- [10] N. Wakabayashi, M. Takeichi, H. Uchida, M. Watanabe, *Journal of Physical Chemistry B*, **109**, 2005, 5836-5841
- [11] M. Watanabe, K. Tsurumi, T. Mizukami, T. Nakamura, P. Stonehart, *Journal of the Electrochemical Society*, **141**, 1994, 2659-2668
- [12] B. C. Beard, P. N. Ross, Jr., *Journal of the Electrochemical Society*, **137**, 1990, 3368-3374
- [13] U. A. Paulus, A. Wokaun, G. G. Scherer, T. J. Schmidt, V. Stamenkovic, V. Radmilovic, N. M. Markovic, P. N. Ross, *Journal of Physical Chemistry B*, **106**, 2002, 4181-4191
- [14] S. Mukerjee, S. Srinivasan, M. P. Soriaga, *Journal of the Electrochemical Society*, **142**, 1995, 1409-1422
- [15] S. Mukerjee, S. Srinivasan, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **357**, 1993, 201-224
- [16] P. Stonehart, *Journal of Applied Electrochemistry*, **22**, 1992, 995-1001
- [17] M. Min, J. Cho, K. Cho, H. Kim, *Electrochimica Acta*, **45**, 2000, 4211-4217
- [18] M. Neergat, A. K. Shukla, K. S. Gandhi, *Journal of Applied Electrochemistry*, **31**, 2001, 373-378

- [19] A. Bonakdarpour, R. Löbel, R. T. Atanasoski, G. D. Vernstrom, A. K. Schmoeckel, M. K. Debe, J. R. Dahn, *Journal of the Electrochemical Society*, **153**, 2006, A1835-A1846
- [20] E. Antolini, J. R. C. Salgado, E. R. Gonzalez, *Journal of Power Sources*, **160**, 2006, 957-968
- [21] L. Xiong, A. Manthiram, *Journal of the Electrochemical Society*, **152**, 2005, A697-A703
- [22] Y. Saejeng, N. Tantavichet, *Journal of Applied Electrochemistry*, **39**, 2009, 123-134
- [23] M. T. Paffett, J. G. Beery, S. Gottesfeld, *Journal of the Electrochemical Society*, **135**, 1988, 1431-1436
- [24] G. Tamizhmani, G. A. Capuano, *Journal of the Electrochemical Society*, **141**, 1994, 968-975
- [25] H. Yang, W. Vogel, C. Lamy, N. Alonso-Vante, *Journal of Physical Chemistry B*, **108**, 2004, 11024-11034
- [26] J.-F. Drillet, A. Ee, J. Friedemann, R. Kötz, B. Schnyder, V. M. Schmidt, *Electrochimica Acta*, **47**, 2002, 1983-1988
- [27] T. Toda, H. Igarashi, M. Watanabe, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **460**, 1999, 258-262
- [28] E. Antolini, R. R. Passos, E. A. Ticianelli, *Electrochimica Acta*, **48**, 2002, 263-270
- [29] H. A. Gasteiger, S. S. Kocha, B. Sompalli, F. T. Wagner, *Applied Catalysis B: Environmental*, **56**, 2005, 9-35
- [30] D. Thompsett, *Handbook of Fuel Cells*, Vol. 3, Chapter 37, 467-480, John Wiley & Sons, 2003
- [31] M. Quintus, *Kompositelektroden und -membranen für Polymerelektrolytmembranbrennstoffzellen*, Dissertation, Universität Stuttgart, 2002
- [32] C. H. Hamann, W. Vielstich, *Elektrochemie*, WILEY-VCH, Weinheim, 1998
- [33] J. X. Wang, T. E. Springer, R. R. Adzic, *Journal of the Electrochemical Society*, **153**, 2006, A1732-A1740
- [34] S. Chen, A. Kucernak, *Journal of Physical Chemistry B*, **108**, 2004, 13984-13994
- [35] L. Carrette, K. A. Friedrich, U. Stimming, *Fuel Cells*, **1**, 2001, 5-39
- [36] M. Gattrell, B. MacDougall: *Reaction mechanisms of the O₂ reduction/evolution reaction in Handbook of Fuel Cells*, Vol.2, Chapter 30, 443-464, John Wiley & Sons, 2003

- [37] H. S. Wroblowa, Y. C. Pan, G. Razumney, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **69**, 1976, 195-201
- [38] N. M. Marković, H. A. Gasteiger, B. N. Grgur, P. N. Ross, Jr., *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **467**, 1999, 157-163
- [39] M. M. Ghonheim, S. Clouser, E. Yeager, *Journal of the Electrochemical Society*, **132**, 1985, 1160-1162
- [40] Z. Liu, J. S. Wainright, M. H. Litt, R. F. Savinell, *Electrochimica Acta*, **51**, 2006, 3914-3923
- [41] A. Damjanovic, P. G. Hudson, *Journal of the Electrochemical Society*, **135**, 1988, 2269-2273
- [42] W. Grot, *Chemie Ingenieur Technik*, **50**, 1978, 299-301
- [43] W. G. Grot, *Macromolecular Symposia*, **82**, 1994, 161-172
- [44] www.psrc.usm.edu/mauritz/nafion.html
- [45] A. Z. Weber, J. Newman, *Journal of the Electrochemical Society*, **150**, 2003, A1008-A1015
- [46] J. S. Wainright, J. -T. Wang, D. Weng, R. F. Savinell, M. Litt, *Journal of the Electrochemical Society*, **142**, 1995, L121-L123
- [47] R. F. Savinell, M. H. Litt, US Patent 5,525,436, 1996
- [48] J. Mader, L. Xiao, T. J. Schmidt, B. C. Benicewicz, *Advances in Polymer Science*, **216**, 2008, 63-124
- [49] A. Reiche, *Entwicklungskonzepte MEA*, Sartorius-Stedim-Biotech GmbH, 2008
- [50] C. E. Hughes, S. Haufe, G. Angerstein, R. Kalim, U. Mähr, A. Reiche, M. Baldus, *Journal of Physical Chemistry B*, **108**, 2004, 13626-13631
- [51] A. Hamnett, *Introduction of fuel-cell types* in *Handbook of Fuel Cells*, Vol. 1, Chapter 6, 36-43, John Wiley & Sons, 2003
- [52] W. Vielstich, A. Lamm, H. A. Gasteiger, *Handbook of Fuel Cells*, Vol. 4, John Wiley & Sons, 2003
- [53] D. P. Wilkinson, D. Thompsett, in *Proceedings of the Second International Symposium on New Materials for Fuel-Cell and Modern Battery Systems*, O. Savadogo, P. R. Roberge, Editors, Montréal, Kanada, 1997, 266
- [54] Q. Li, R. He, J.-A. Gao, J. O. Jensen, N. J. Bjerrum, *Journal of the Electrochemical Society*, **150**, 2003, A1599-A1605
- [55] F. El Kadiri, R. Faure, R. Durand, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **301**, 1991, 177-188

- [56] N.M. Marković, R.R. Adžić, B.D. Cahan, E.B. Yeager, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **377**, 1994, 249-259
- [57] P. Stonehart, J. Baris, DOE-Report der NASA, 1984
- [58] A. Reiche, *Parameterliste*, Sartorius Stedim Biotech GmbH, 2007
- [59] D.-T. Chin, H. H. Chang, *Journal of Applied Electrochemistry*, **19**, 1989, 95-99
- [60] R. He, Q. Li, G. Xiao, N. J. Bjerrum, *Journal of Membrane Science*, **226**, 2003, 169-184
- [61] G. Maggio, *Journal of Applied Electrochemistry*, **29**, 1999, 171-176
- [62] J. Scholta, *Experimentelle Untersuchungen zur Material- und Betriebstechnik phosphorsaurer Brennstoffzellen*, Dissertation, Technische Hochschule Darmstadt, 1993
- [63] F. Gan, D.-T. Chin, *Journal of Applied Electrochemistry*, **23**, 1993, 452-455
- [64] K. E. Gubbins, R. D. Walker, *Journal of the Electrochemical Society*, **112**, 1965, 469-471
- [65] H. R. Kunz, G. A. Gruver, *Electrochimica Acta*, **23**, 1978, 219-222
- [66] L. Qinfeng, X. Gang, H. A. Hjuler, R. W. Berg, N. J. Bjerrum, *Journal of the Electrochemical Society*, **142**, 1995, 3250-3256
- [67] B. R. Scharifker, P. Zelenay, J. O'M. Bockris, *Journal of the Electrochemical Society*, **134**, 1987, 2714-2725
- [68] A. J. Appleby, *Journal of the Electrochemical Society*, **117**, 1970, 328-335
- [69] J. C. Huang, R. K. Sen, E. Yeager, *Journal of the Electrochemical Society*, **126**, 1979, 786-792
- [70] W. E. O'Grady, E. J. Taylor, S. Srinivasan, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **132**, 1982, 137-150
- [71] P. Stonehart, P. N. Ross, Jr., *Electrochimica Acta*, **21**, 1976, 441-445
- [72] H. R. Kunz, G. A. Gruver, *Journal of the Electrochemical Society*, **122**, 1975, 1279-1287
- [73] L. J. Bregoli, *Electrochimica Acta*, **23**, 1978, 489-492
- [74] M. Watanabe, K. Makita, H. Usami, S. Motoo, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **197**, 1986, 195-208
- [75] R. Kodlubaj, *Elektrochemische Charakterisierung an Membran-Elektroden-Einheiten für HT-PEM-Brennstoffzellen*, Diplomarbeit, HAWK - Fachhochschule Hildesheim/Holzminen/Göttingen, 2007

- [76] M. A. Habib, J. O'M. Bockris, *Journal of the Electrochemical Society*, **132**, 1985, 108-114
- [77] M. A. Habib, J. O'M. Bockris, *Journal of the Electrochemical Society*, **130**, 1983, 2510-2512
- [78] E. D. Bidoia, *Chemical Physics Letters*, **408**, 2005, 1-4
- [79] T. Fukuda, A. Aramata, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **440**, 1997, 153-161
- [80] M. R. Andrew, B. D. McNicol, R. T. Short, J. S. Drury, *Journal of Applied Electrochemistry*, **7**, 1977, 153-160
- [81] B. Bandarapu, „Modelling and Simulation of Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells (PEMFCs). Part II: MEA“, Sartorius, interner Bericht, 2008
- [82] K. Foli: Report on the Mathematical Modeling Peformed as Part of the High Temperature Polymer Electrolyte Fuel Cell (PEMFC) Research at Sartorius Biotech GmbH, Goettingen, Germany, 2007

3. Experimenteller Teil

3.1. Verwendete Chemikalien und Materialien

Die folgenden in Tabelle 3-1 und Tabelle 3-2 aufgelisteten Chemikalien und Materialien kamen zum Einsatz.

Tabelle 3-1: Überblick über die verwendeten Chemikalien

Substanzbezeichnung	Hersteller	Zusammensetzung/ Reinheit
1. Ruße		
Acetylene Carbon Black (CB)	Alfa Aesar GmbH & Co. KG	
Vulcan XC-72R (VXC)	Cabot Superior MicroPowders	
PBI-Ruß	Sartorius Stedim Biotech GmbH	siehe Kapitel 3.5.1.
AB-PBI-Ruß	Sartorius Stedim Biotech GmbH	siehe Kapitel 3.5.2.
Phosphorylierter Ruß (H ₂ PO ₃ modifizierter VXC-72)	Cabot Superior MicroPowders	
2. Katalysatoren		
50 % Platin/ Ketjen Black (Pt/ KB)	Cabot Superior MicroPowders	50 % Pt, 50 % KB
40 % Platin/ Vulcan XC-72 (Pt/ VXC)	Cabot Superior MicroPowders	40 % Pt, 60 % VXC
60 % Platin/ Vulcan XC-72	Cabot Superior MicroPowders	60 % Pt, 40 % VXC
40 % Pt/ PBI-VXC (Platin auf PBI-Ruß)	Cabot Superior MicroPowders	40 % Pt, 12 % PBI, 48 % VXC siehe Kapitel 3.2.1.3.
50 % Pt/ PBI-VXC (Platin auf PBI-Ruß)	Cabot Superior MicroPowders	50 % Pt, 10 % PBI, 40 % VXC siehe Kapitel 3.2.1.3.
60 % Pt/ PBI-VXC (Platin auf PBI-Ruß)	Cabot Superior MicroPowders	60 % Pt, 8 % PBI, 32 % VXC siehe Kapitel 3.2.1.3.
Alloy 30 % PtNiCo/VXC (24,4 % Pt)	Cabot Superior MicroPowders	siehe Kapitel 3.4.1.
Alloy 55 % PtNiCo/VXC (48 % Pt)	Cabot Superior MicroPowders	siehe Kapitel 3.4.1.
Alloy 30 % PtCo/VXC (26,7 % Pt)	Cabot Superior MicroPowders	siehe Kapitel 3.4.1.
Alloy 40 % PtCoCu/VXC (27,6 % Pt)	Cabot Superior MicroPowders	siehe Kapitel 3.4.1.
3. Additive		
Poly[2,2'-(m-phenylen)-5,5'-bibenzimidazol] (Lösung in DMAc)	Sartorius Stedim Biotech GmbH	
Poly(2,5-benzimidazol)	Polymer Chemistry Innovations Inc.	
Nanofiller DB46 (OBR 1294, Latexform)	Rhein-Chemie Rheinau GmbH	siehe Kapitel 3.4.2.
Wacker Silikat TES 40 WN	Wacker Chemie AG	siehe Kapitel 3.4.2.
Aerosil 380	Degussa GmbH	siehe Kapitel 3.4.2.
Zirkonium(IV)-hydroxid	Sigma-Aldrich GmbH	97 %
Triethanolamin	Sigma-Aldrich GmbH	98 %
Polytetrafluorethylen (PTFE 60 % TF5032R)	Dyneon GmbH & Co. KG	60 % Feststoff, 40 % Wasser
Hordaphos 136 (H136)	Clariant Produkte (Deutschland) GmbH	siehe Kapitel 3.4.2.
Di-(2-ethylhexyl)-phosphat (DEHPA)	Merck KGaA	≥ 95 %

Substanzbezeichnung	Hersteller	Zusammensetzung/ Reinheit
4. Vernetzer		
1,4-Butandiolglycidylether (BDDGE)	Sigma-Aldrich GmbH	71 %
5. Lösungsmittel		
N,N-Dimethylacetamid (DMAc)	CG Chemikalien-Gesellschaft mbH & Co. KG	
Isopropanol, technisch		
Ethanol, technisch		96 %
Methansäure (Ameisensäure)	Merck KGaA	
1-Methyl-2-pyrrolidon (NMP)	Merck KGaA	≥ 99,5 %
6. Dotierungsmittel		
ortho-Phosphorsäure	Merck KGaA	85 %
7. Base		
Natriumhydroxid	Merck KGaA	

Tabelle 3-2: Überblick über verwendete Materialien

Substanzbezeichnung	Hersteller
Membran	
Elektrolytmembran auf Basis von PBI	Sartorius Stedim Biotech GmbH
Gasdiffusionslage	
Vlies H2315	Freudenberg & Co. KG

3.2. Herstellung einer Membran-Elektroden-Einheit (MEA)

Die Herstellung einer MEA erfolgt in mehreren Schritten (siehe Abbildung 3-1). Diese umfassen:

- die Präparation der Elektrodentinten,
- den Druck von Elektrodenschichten (Spezifikation BSP-0247-001),
- die Imprägnierung mit Phosphorsäure und
- das Heißpreßverfahren.

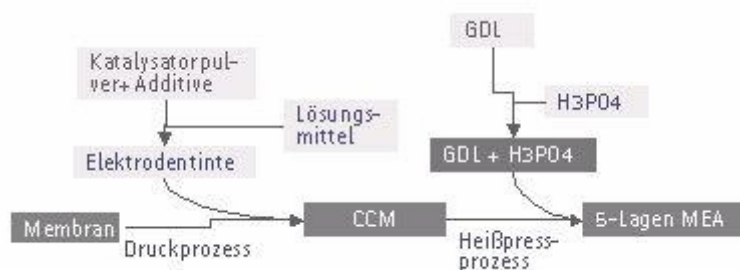


Abbildung 3-1: Schematischer Ablauf der Sartorius-MEA-Fertigung

Die mit experimentellen MEAs erhaltenen Ergebnisse werden mit dem Sartorius-MEA-Standard von 2007 verglichen (siehe Abbildung 3-2).

Membrane Electrode Assembly High Temperature Polymer Electrolyte Fuel Cell

Dimensional and constructive data:

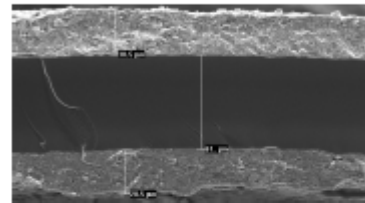
MEA size:	customized design
Total MEA thickness:	530 μm (+/- 10 μm) @ 2,5 N/cm ²
MEA-compression:	85% (gaskets 2 x 210 μm)
Gas diffusion layer:	non woven

Operating parameter range:

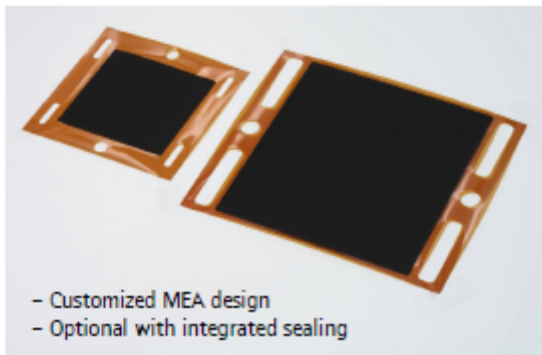
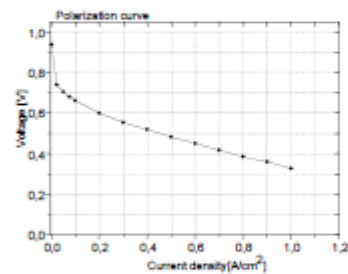
Temperature:	120°C – 180°C (recommended: 160°C)
Pressure:	ambient pressure
Max. pressure drop:	100mbar (Inlet – Outlet)
Max. diff. pressure:	100mbar (Anode – Cathode)
Media supply anode :	H ₂ rich gas @ fuel utilization \leq 80% max. 0,1 vol.% CO @ 120°C
Media supply cathode :	air @ utilization \leq 50%

Characteristics (BOL) at 160°C:

H ₂ /air; 160°C; anode ut. 70% H ₂ ; cathode ut. 50% air; no humidification	
Performance @ 0,6 V:	0,2 A/cm ² (0,12 W/cm ²)
Performance @ 0,5 V:	0,4 A/cm ² (0,20 W/cm ²)
H ₂ -crossover rate ($\Delta p = 50$ mbar)	< 0,5 mA/cm ²
Planar resistance (0,2 A/cm ² ; 1 kHz)	< 0,1 Ωcm^2



SEM micrograph of CCM cross-section



Contact

Sartorius Stedim Biotech GmbH

August-Spindler-Str. 11
37079 Göttingen
www.sartorius.com

Dr. Annette Reiche
Head of Fuel Cell Development
Tel.: +49 551 308 1259
Fax: +49 551 308 2062
annette.reiche@sartorius.com

Abbildung 3-2: Sartorius Produktinformation MEA-Standard von 2007

3.2.1. Herstellung von Elektrodentinten

3.2.1.1. Standard-Elektroden

Die Herstellung der Elektrodentinten des MEA-Standards (Elektroden auf Pt/VXC-Basis) erfolgte nach den von der Firma Sartorius entwickelten Fertigungsanweisungen BFA-0134-001 und BFA-0135-001.

Der Katalysator (siehe Abbildung 3-3) wurde vollständig mit Wasser benetzt, homogenisiert und in den Ansatzreaktor überführt. Unter Rühren erfolgte der Zusatz von Additiven und Lösungsmittel.

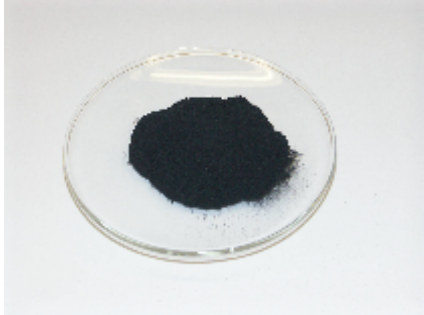


Abbildung 3-3: Katalysatorpulver

Die Viskosität der Tinte wurde nach der Prüfanweisung BPA-0237-002 der Firma Sartorius bestimmt (siehe Kapitel 3.6.4.). Für den Druckprozeß ist die Einstellung von Viskositätswerten um 100 mPas notwendig.

3.2.1.2. Standard-Elektroden mit Legierungsmetallkatalysatoren

Die Herstellung der Elektrodentinten für Standard-MEAs mit Legierungsmetallkatalysatoren (Alloys) erfolgte nach den Fertigungsanweisungen BFA-0174-001 und BFA-0175-001. Die Verfahrensschritte entsprechen denen der Herstellung von Standard-Elektrodentinten (siehe Kapitel 3.2.1.1.).

3.2.1.3. Experimentelle Kathodentinten

Experimentelle Tinten wurden soweit möglich nach standardisierten Vorschriften (siehe Kapitel 3.2.1.1. und 3.2.1.2.) gefertigt, wobei mit Ausnahme von Typ IV-Kathoden auf die in den Standardrezepturen üblichen Additive vollständig verzichtet wurde.

Im folgenden werden die prinzipiellen Verfahren zur Herstellung von experimentellen Tinten mit Additiven bzw. mit Legierungsmetallkatalysatoren beschrieben.

Typ I: Kathoden mit Polybenzimidazolen

Es wurden die Polymere Poly[2,2'-(m-phenylen)-5,5'-bibenzimidazol] (PBI) und Poly[2,5-benzimidazol] (AB-PBI) in die Kathodenrezeptur eingearbeitet. Die Einarbeitung von PBI erfolgte in Form eines PBI-Rußes (Herstellung siehe Abschnitt 3.5.1.), AB-PBI wurde als Ruß bzw. in Form einer Lösung (Herstellung siehe Abschnitt 3.5.2.) in die Tinte eingearbeitet.

Typ I a:

Bei diesem Typ wurde PBI in Form einer PBI/Carbon Black-Suspension (bei Verwendung von Pt/Ketjen Black als Katalysator) bzw. PBI/Vulcan-Suspension (bei Verwendung von Katalysatoren auf Basis von Pt/Vulcan) (siehe Abschnitt 3.5.1.) in die Kathode eingearbeitet. Der Katalysator wurde zu dieser Suspension hinzugegeben und durch Rühren vollständig benetzt. Anschließend wurde mit Isopropanol verdünnt. Die Tinte wurde zur Homogenisierung bei 9500 U/min gerührt.

Typ I b:

Bei dieser Variante wurde ein Ruß eingesetzt, auf dem PBI und Pt dispergiert waren (40 % Pt/PBI-VXC, 50 % Pt/PBI-VXC und 60 % Pt/PBI-VXC). Der (wie in Kapitel 3.5.1. beschrieben) hergestellte PBI-Ruß wurde von der Firma Cabot Superior MicroPowders direkt mit Platin beschichtet. Dabei wurde der PBI-Ruß zunächst sprühgetrocknet. Anschließend wurde in einem weiteren Sprühtrocknungsprozeß Platin auf dem Material dispergiert.

Der mit Platin beschichtete PBI-Ruß wurde mit Wasser vollständig benetzt. Isopropanol wurde zugegeben, und die Tinte wurde zur Homogenisierung bei 9500 U/min gerührt.

Um die Abhängigkeit der Leistung vom PBI-Gehalt bei konstantem Pt-Gehalt zu untersuchen, wurden die Materialien 50 % Pt/PBI-VXC und 60 % Pt/PBI-VXC in einem weiteren Versuch mit der entsprechenden Menge Vulcan XC-72 gemischt, daß ein Pt-Gehalt von 40 % erhalten wurde. Anschließend erfolgte ebenfalls die vollständige Benetzung des Feststoffs mit Wasser, die Zugabe von Isopropanol und die Homogenisierung der erhaltenen Tinte unter Rühren bei 9500 U/min.

Typ I c:

Bei diesem Typ wurde AB-PBI in Form eines Rußes (siehe Abschnitt 3.5.2.) in die Kathode eingearbeitet. Hier mußte der Katalysator zunächst vollständig mit Wasser benetzt werden, bevor die AB-PBI/VXC-Suspension zugegeben wurde, da diese Ethanol enthielt (Vermeidung der Entzündung des Pt-Katalysators). Nach Zugabe des Rußes wurde mit Ethanol verdünnt. Die Tinte wurde zur Homogenisierung bei 9500 U/min gerührt.

Typ I d:

Der Katalysator wurde vollständig mit Wasser benetzt. Die AB-PBI-Lösung (Herstellung wie in Kapitel 3.5.2. beschrieben) wurde zugegeben, anschließend erfolgte die Zugabe von Isopropanol. Die Tinte wurde zur Homogenisierung bei 9500 U/min gerührt.

Typ II: Kathoden mit flüssigen Additiven

Der Katalysator wurde mit Wasser versetzt und vollständig benetzt. Anschließend wurde das Additiv (Triethanolamin, Wacker Silikat TES 40 WN, Nanofiller DB46) zugetropft. Isopropanol wurde zugegeben, und die Tinte wurde zur Homogenisierung bei 9500 U/min gerührt.

Typ III: Kathoden mit festen Additiven

Das Additiv (phosphorylierter Ruß, Zirkonium(IV)-hydroxid, Aerosil 380) wurde zum Katalysator zugegeben. Anschließend wurde Wasser zugefügt und gerührt, bis der Feststoff vollständig benetzt war. Isopropanol wurde zugesetzt, und die Tinte wurde zur Homogenisierung bei 9500 U/min gerührt.

Typ IV: Kathoden auf der Basis von Alloy-Katalysatoren mit Additiven des MEA-Standards

In die Kathoden auf der Basis von Alloy-Katalysatoren wurden die Additive der Standard-MEA eingearbeitet. Der Alloy-Katalysator wurde zunächst vollständig mit Wasser benetzt. Hordaphos 136 wurde in Isopropanol gerührt, bis es vollständig gelöst war. Anschließend wurde die Lösung der Katalysator-Suspension unter Rühren zugefügt. Eine wäßrige PTFE-Suspension wurde zugegeben und die Tinte wurde zur Homogenisierung bei 9500 U/min gerührt.

Typ V: Kathoden auf der Basis eines Alloy-Katalysators mit dem Additiv Nanofiller DB46

Hier wurde dem Alloy-Katalysator anstelle der Additive des MEA-Standards der funktionalisierte Nanofiller zugemischt. Der Alloy-Katalysator wurde zunächst vollständig mit Wasser benetzt, anschließend wurde der Nanofiller DB46 zugetropft. Isopropanol wurde zugesetzt, und die Tinte wurde zur Homogenisierung bei 9500 U/min gerührt.

Die folgenden Tabellen geben die Zusammensetzung der untersuchten MEAs wieder. Die prozentualen Angaben (Gew.-%) der Elektrodenbestandteile beziehen sich dabei immer auf die Gesamtelektrodenmasse. Der Gehalt an Additiv in Kathoden vom Typ II und Typ III ist zusätzlich in Gew.-% bezogen auf den Platin-Katalysator angegeben.

Bei den verwendeten Anoden handelt es sich generell um standardisierte Anoden entsprechend der Fertigungsanweisungen BFA-0134-001 bzw. BFA-0174-001.

Tabelle 3-3: Zusammensetzung der Vergleichs-MEAs mit additivfreien experimentellen Kathoden

50 % Pt/Ketjen Black							
Anode		Kathode					
Katalysator	Pt-Beladung [mg Pt/cm ²]	Katalysator	Pt-Beladung [mg Pt/cm ²]	Additiv	% Pt	% C	% Additiv
40 % Pt/VXC	2,12	50 % Pt/KB	1,47	-	24,9	75,1	-
40 % Pt/Vulcan XC-72							
Anode		Kathode					
Katalysator	Pt-Beladung [mg Pt/cm ²]	Katalysator	Pt-Beladung [mg Pt/cm ²]	Additiv	% Pt	% C	% Additiv
40 % Pt/VXC	1,03	40 % Pt/VXC	2,16	-	40,0	60,0	-
60 % Pt/Vulcan XC-72							
Anode		Kathode					
Katalysator	Pt-Beladung [mg Pt/cm ²]	Katalysator	Pt-Beladung [mg Pt/cm ²]	Additiv	% Pt	% C	% Additiv
40 % Pt/VXC	0,74	60 % Pt/VXC	1,77	-	29,5	70,5	-

Tabelle 3-4: Zusammensetzung der MEAs mit experimentellen Kathoden vom Typ I a (Pt/KB + Additiv PBI)

Anode		Kathode					
Katalysator	Pt-Beladung [mg Pt/cm ²]	Katalysator	Pt-Beladung [mg Pt/cm ²]	Additiv	% Pt	% C	% Additiv
40 % Pt/VXC	0,65	50 % Pt/KB	1,45	PBI	25,0	70,0	5,0
40 % Pt/VXC	0,52	50 % Pt/KB	1,46	PBI	25,0	67,5	7,5
40 % Pt/VXC	0,51	50 % Pt/KB	1,52	PBI	25,3	64,8	9,9
40 % Pt/VXC	0,51	50 % Pt/KB	1,43	PBI	25,0	62,5	12,5
40 % Pt/VXC	0,51	50 % Pt/KB	1,38	PBI	25,0	57,4	17,6

Tabelle 3-5: Zusammensetzung der MEAs mit experimentellen Kathoden vom Typ I a (Pt/VXC + Additiv PBI)

Anode		Kathode					
Katalysator	Pt-Beladung [mg Pt/cm ²]	Katalysator	Pt-Beladung [mg Pt/cm ²]	Additiv	% Pt	% C	% Additiv
40 % Pt/VXC	1,06	40 % Pt/VXC	2,22	PBI	39,5	60,2	0,3
40 % Pt/VXC	1,05	60 % Pt/VXC	1,53	PBI	57,5	42,0	0,5
40 % Pt/VXC	1,10	60 % Pt/VXC	1,97	PBI	50,2	47,0	2,8
40 % Pt/VXC	0,43	40 % Pt/VXC	1,89	PBI	34,0	63,0	3,0
40 % Pt/VXC	0,90	60 % Pt/VXC	1,71	PBI	50,1	46,9	3,0
40 % Pt/VXC	0,92	60 % Pt/VXC	1,70	PBI	44,2	50,8	5,0
40 % Pt/VXC	0,90	60 % Pt/VXC	1,46	PBI	36,0	56,2	7,8
40 % Pt/VXC	0,86	60 % Pt/VXC	0,95	PBI	29,5	60,5	10,0

Tabelle 3-6: Zusammensetzung der MEAs mit experimentellen Kathoden vom Typ I b (Pt auf PBI-Ruß abgeschieden)

Anode		Kathode					
Katalysator	Pt-Beladung [mg Pt/cm ²]	Katalysator	Pt-Beladung [mg Pt/cm ²]	Additiv	% Pt	% C	% Additiv
40 % Pt/VXC	0,94	40 % Pt/PBI-VXC	1,71	PBI	40,0	48,0	12,0
40 % Pt/VXC	0,91	50 % Pt/PBI-VXC	2,01	PBI	40,0	52,0	8,0
40 % Pt/VXC	1,03	50 % Pt/PBI-VXC	2,19	PBI	50,0	40,0	10,0
40 % Pt/VXC	0,92	60 % Pt/PBI-VXC	2,21	PBI	40,0	54,7	5,3
40 % Pt/VXC	1,04	60 % Pt/PBI-VXC	2,10	PBI	60,0	32,0	8,0

Tabelle 3-7: Zusammensetzung der MEAs mit experimentellen Kathoden vom Typ I c und Typ I d (Pt/VXC + Additiv AB-PBI)

Anode		Kathode					
Katalysator	Pt-Beladung [mg Pt/cm ²]	Katalysator	Pt-Beladung [mg Pt/cm ²]	Additiv	% Pt	% C	% Additiv
40 % Pt/VXC	0,93	40 % Pt/VXC	2,34	AB-PBI	39,9	59,8	0,3
40 % Pt/VXC	1,12	40 % Pt/VXC	1,79	AB-PBI	39,6	59,5	0,9
40 % Pt/VXC	1,02	60 % Pt/VXC	1,53	AB-PBI	40,3	56,7	3,0

Tabelle 3-8: Zusammensetzung der MEAs mit experimentellen Kathoden vom Typ II (Pt/VXC + flüssiges Additiv)

Anode		Kathode						
Katalysator	Pt-Beladung [mg Pt/cm ²]	Katalysator	Pt-Beladung [mg Pt/cm ²]	Additiv	% Pt	% C	% Additiv	% Additiv bezogen auf Pt/VXC
40 % Pt/VXC	1,11	40 % Pt/VXC	1,93	Triethanolamin	39,8	59,8	0,4	0,4
40 % Pt/VXC	0,53	40 % Pt/VXC	2,07	Triethanolamin	39,2	58,8	2,0	2,0
40 % Pt/VXC	0,54	40 % Pt/VXC	2,09	Triethanolamin	38,1	57,1	4,8	5,1
40 % Pt/VXC	0,46	40 % Pt/VXC	1,96	Triethanolamin	36,3	54,4	9,3	10,2
40 % Pt/VXC	1,11	40 % Pt/VXC	2,05	Wacker Silikat TES 40 WN	40,8	58,7	0,5	0,5
40 % Pt/VXC	1,00	40 % Pt/VXC	2,15	Wacker Silikat TES 40 WN	40,2	57,8	2,0	2,0
40 % Pt/VXC	1,04	40 % Pt/VXC	1,98	Wacker Silikat TES 40WN	39,0	56,2	4,8	5,0
40 % Pt/VXC	1,09	40 % Pt/VXC	1,77	Wacker Silikat TES 40 WN	36,4	54,5	9,1	10,0
40 % Pt/VXC	0,48	40 % Pt/VXC	2,08	Nanofiller DB46	39,8	59,7	0,5	0,5
40 % Pt/VXC	0,52	40 % Pt/VXC	2,02	Nanofiller DB46	39,2	58,8	2,0	2,0
40 % Pt/VXC	0,45	40 % Pt/VXC	2,03	Nanofiller DB46	38,1	57,1	4,8	5,0
40 % Pt/VXC	0,47	40 % Pt/VXC	2,10	Nanofiller DB46	36,1	54,2	9,7	10,7

Tabelle 3-9: Zusammensetzung der MEAs mit experimentellen Kathoden vom Typ III (Pt/VXC + festes Additiv)

Anode		Kathode						
Katalysator	Pt-Beladung [mg Pt/cm ²]	Katalysator	Pt-Beladung [mg Pt/cm ²]	Additiv	% Pt	% C	% Additiv	% Additiv bezogen auf Pt/VXC
40 % Pt/VXC	0,51	40 % Pt/VXC	2,00	Zirkonium(IV)-hydroxid	39,8	59,7	0,5	0,5
40 % Pt/VXC	0,51	40 % Pt/VXC	2,19	Zirkonium(IV)-hydroxid	39,1	58,7	2,2	2,2
40 % Pt/VXC	0,51	40 % Pt/VXC	2,06	Zirkonium(IV)-hydroxid	38,1	57,1	4,8	5,0
40 % Pt/VXC	0,55	40 % Pt/VXC	1,87	Zirkonium(IV)-hydroxid	36,3	54,5	9,2	10,1
40 % Pt/VXC	1,02	40 % Pt/VXC	2,05	Phosphorylierter Ruß	39,8	59,7	0,5	0,5
40 % Pt/VXC	1,05	40 % Pt/VXC	2,08	Phosphorylierter Ruß	39,2	58,8	2,0	2,1
40 % Pt/VXC	1,05	40 % Pt/VXC	2,11	Phosphorylierter Ruß	38,1	57,1	4,8	5,0
40 % Pt/VXC	0,48	40 % Pt/VXC	2,04	Phosphorylierter Ruß	36,3	54,5	9,2	10,1
40 % Pt/VXC	0,99	40 % Pt/VXC	2,04	Aerosil 380	40,7	58,6	0,7	0,7
40 % Pt/VXC	0,98	40 % Pt/VXC	2,12	Aerosil 380	40,2	57,8	2,0	2,0
40 % Pt/VXC	1,01	40 % Pt/VXC	2,19	Aerosil 380	39,0	56,1	4,9	5,2
40 % Pt/VXC	0,52	40 % Pt/VXC	2,08	Aerosil 380	36,4	54,5	9,1	10,0

Tabelle 3-10: Zusammensetzung der MEAs mit experimentellen Kathoden vom Typ IV (Alloy-Katalysator + Additive des MEA-Standards)

Anode		Kathode				
Katalysator	Pt-Beladung [mg Pt/cm ²]	Katalysator	Pt-Beladung [mg Pt/cm ²]	% Pt	% C	% Additive
40 % Pt/VXC	1,05	30 % PtNiCo/VXC	1,82	18,3	56,7	25,0
40 % Pt/VXC	1,07	30 % PtCo/VXC	2,02	20,1	55,0	24,9
40 % Pt/VXC	1,08	40 % PtCoCu/VXC	1,99	20,7	54,2	25,1
40 % Pt/VXC	1,03	55 % PtNiCo/VXC	1,89	36,1	39,1	24,8

Tabelle 3-11: Zusammensetzung der MEAs mit experimentellen Kathoden vom Typ V (Alloy-Katalysator + Additiv Nanofiller DB46)

Katalysator	Pt-Beladung [mg Pt/cm ²]	Katalysator	Pt-Beladung [mg Pt/cm ²]	Additiv	% Pt	% C	% Additiv	% Additiv bezogen auf Pt/VXC
40 % Pt/VXC	0,97	55 % PtNiCo/VXC	1,81	Nanofiller DB46	47,0	51,0	2,0	2,0

3.2.2. Druck von Elektrodenschichten

Die Elektrodenschichten wurden mittels Ink-Jet-Verfahren auf die Unterlage aufgebracht. Die Elektrodenfläche beträgt 7 cm x 7 cm.

3.2.2.1. Standard-Elektroden

Standard-Elektroden wurden entsprechend der Arbeitsanweisung BAA-0313-001 auf die Membran gedruckt und nachfolgend getrocknet. Es wurde ein handelsübliches Drucksystem für technische Anwendungen verwendet (siehe Abbildung 3-4). Die maximale Abweichung der Platinbeladung beträgt $\pm 1,5 \%$.

Die Platinbeladung der katalysatorbeschichteten Membranen (CCM) wird mit folgender Formel bestimmt.

$$\text{Pt - Beladung [mg Pt/cm}^2\text{]} = \frac{[\text{Masse (Membran + Elektrode) - Masse (Membran)}] \text{ [mg]} \cdot \text{Platingehalt im Feststoff [\%]}}{\text{bedruckte Fläche [cm}^2\text{]} \cdot 100 \text{ \%}}$$

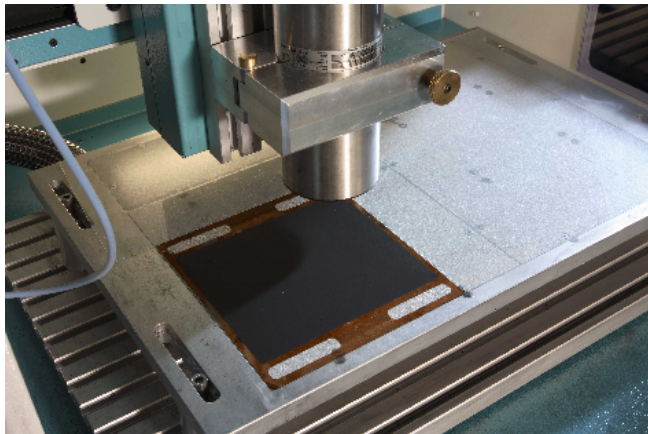


Abbildung 3-4: Druck der Elektrodenschicht auf die Membran

3.2.2.2. Experimentelle Elektroden

Experimentelle Elektroden wurden auf die Gasdiffusionslage aufgebracht. Zunächst wurden Probedrucke auf Polyethylen-Folie angefertigt. Diese wurden getrocknet, anschließend wurde die Masse der trockenen Schicht bestimmt. Die Pt-Beladung berechnet sich nach folgender Formel:

$$\text{Pt - Beladung [mg Pt/cm}^2\text{]} = \frac{\text{Masse (getrocknete Elektrodenschicht) [mg]} \cdot \text{Platingehalt im Feststoff [\%]}}{\text{bedruckte Fläche [cm}^2\text{]} \cdot 100 \text{ \%}}$$

Die Masse der Elektrodenschicht und damit die gewünschte Pt-Beladung wurden durch Änderung der Impulsdichte des externen Encoders geregelt. Sollwert auf der Anodenseite waren 0,5 – 1,0 mg Pt/cm², auf der Kathodenseite 2,0 mg Pt/cm².

Die Elektrodenschichten wurden mittels CNC-Steuerung auf Polyethylen-Folie gedruckt. Auf die noch feuchte Elektrodenfläche wurde sofort eine Gasdiffusionsschicht aufgelegt. Nach dem Vortrocknen bei Raumtemperatur wurden die Gasdiffusionselektroden (GDE) von der Folie gelöst und 2 Stunden bei 120 °C im Umluft-Ofen getrocknet. Anschließend wurde die Masse der GDEs bestimmt und die Platinbeladung berechnet.

$$\text{Pt - Beladung [mg Pt/cm}^2\text{]} = \frac{[\text{Masse (GDE) - Masse (GDL)] [mg]}]{\text{bedruckte Fläche [cm}^2\text{]}} \cdot \frac{\text{Platingehalt im Feststoff [\%]}{100 \text{ \%}}$$

3.2.3. Imprägnierung mit Phosphorsäure

Die Imprägnierung der MEA mit Phosphorsäure (85 Gew.-%) erfolgte wie in Arbeitsanweisung BAA-0270-001 beschrieben mit einem Drucksystem für Phosphorsäure (siehe Abbildung 3-5).

Die vorab berechnete, notwendige Menge an Phosphorsäure wurde maschinell direkt auf die Gasdiffusionslagen (bei Standard-MEAs) bzw. auf die Gasdiffusionselektroden (bei experimentellen Kathoden) aufgetragen. Die gewünschte Phosphorsäurekonzentration lässt sich bei diesem Verfahren auf ± 0,1 % genau einstellen.

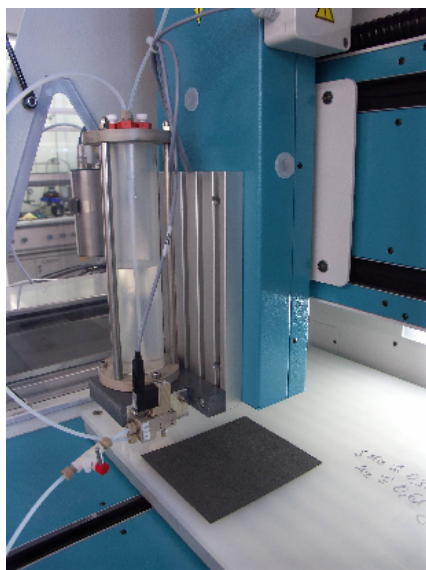


Abbildung 3-5: Dotierung der Gasdiffusionslagen mit Phosphorsäure

3.2.4. MEA-Heißpreßverfahren

Die Heißpressung von Elektroden und Membran zur finalen MEA wurde entsprechend der Fertigungsanweisung BFA-0136-001 mit technischen Heißpressen (siehe Abbildung 3-6) durchgeführt. Der genaue Preßablauf, der sich in mehrere Schritte unterteilt, ist in der Spezifikation BSP-0250-001 dokumentiert. Abbildung 3-7 zeigt eine schematische Darstellung des Preßvorgangs.



Abbildung 3-6: Heißpresse

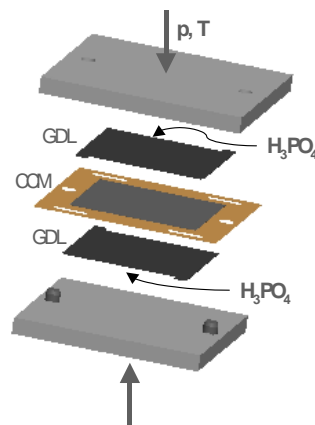


Abbildung 3-7: Schematische Darstellung des Heißpreßvorgangs

An die Pressung schloß sich die Prüfung der MEAs nach Arbeitsanweisung BAA-0271-001 an, die eine optische Begutachtung, Dickenmessung und Gewichtsbestimmung sowie die elektrochemische Untersuchung der MEA-Performance und eine Untersuchung im Raster-Elektronen-Mikroskop (REM) umfaßt. Der Ablauf war für standardisierte MEAs und MEAs mit experimentellen Kathoden identisch.

3.3. Untersuchung der MEA-Leistung

Die zu untersuchende MEA wird zwischen PTFE-Dichtungen in eine experimentelle Brennstoffzelle mit 50 cm² aktiver Zellfläche eingebaut (siehe Spezifikation BSP-0250-001). Der Anschluß der Brennstoffzelle an den FCATS-Screener-Meßstand der Firma Hydrogenics GmbH (siehe Abbildung 3-8) ist in Arbeitsanweisung BAA-0272-001 beschrieben. Vor dem Start des Elektrodenkurzprogramms (siehe Kapitel 3.3.2.) und nach Ablauf des Programms werden die in Tabelle 3-12 zusammengefaßten Messungen durchgeführt.

Durch Messung von Permeation (siehe Kapitel 3.3.1.) und Grenzstromdichte (siehe Kapitel 3.3.7.3.) wurde die Gasdichtigkeit von Zelle bzw. Elektrolytmembran geprüft. Die beschriebenen Ergebnisse resultieren generell aus Messungen an Zellen, die keine oder nur geringe Gasundichtigkeiten aufwiesen.

Tabelle 3-12: Überblick über die an einer MEA durchgeführten Messungen
(160 °C, Anodengas = H₂, p = 1-3 bar (abs.))

Phase	Messung	Kathodengas
1	Hochfahren der Zelle	N ₂
2	Permeation (siehe Kapitel 3.3.1.)	N ₂
3	Grenzstrom (siehe Kapitel 3.3.7.3.)	N ₂
4	Cyclovoltammetrie (siehe Kapitel 3.3.7.2.)	N ₂
5	Permeation	Luft
6	Impedanz ohne Last (siehe Kapitel 3.3.7.1.)	Luft
7	Impedanz unter Last (siehe Kapitel 3.3.7.1.)	Luft
8	Meßprogramm (siehe Kapitel 3.3.2.)	Luft
9	Impedanz ohne Last	Luft
10	Impedanz unter Last	Luft
11	Permeation	Luft
12	Grenzstrom	N ₂
13	Cyclovoltammetrie	N ₂
14	Permeation	N ₂
15	Herunterfahren der Zelle	N ₂

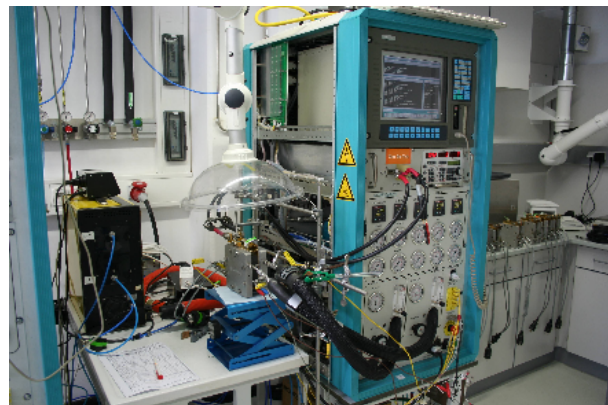


Abbildung 3-8: FCATS-Screener-Meßstand

3.3.1. Permeation

Die H₂-Permeation wird mit einem H₂-Permeationsgerät der Firma Dräger Safety AG & Co. KGaA sowohl in Stickstoff als auch in Luft entsprechend der Arbeitsanweisung BAA-0272-001 bestimmt.

3.3.2. Elektrodenkurzprogramm

Beim Elektrodenkurzprogramm handelt es sich um ein standardisiertes Testprogramm für alle hergestellten MEAs zur Charakterisierung von Elektroden (siehe Arbeitsanweisung BAA-0271-001 zur Prüfung der MEA und Spezifikation BSP-0250-001). Zunächst erfolgt eine Konditionierung der Zelle, dann werden Polarisationskurven bei verschiedenen

Betriebsbedingungen aufgezeichnet. Tabelle 3-13 gibt die einzelnen Schritte des Programms wieder.

Tabelle 3-13: Überblick über die im Elektrodenkurzprogramm enthaltenen Meßphasen

Meßphase	Temperatur [°C]	Fluß Anode [sml/min]	Fluß Kathode [sml/min]	Druck [bar]
Konditionierung	160	783	2486	3
Kennlinie 1	160	783	2486	3
Kennlinie 2	160	783	1657	3
Kennlinie 3	180	783	2486	3
Kennlinie 4	160	stöchiometrisch*	stöchiometrisch*	1

* Im drucklosen Betrieb sind keine festen Flüsse vorgegeben. Die Zellen werden bei Aufnahme von Kennlinie 4 stöchiometrisch betrieben. Anfangswerte für die Flüsse sind 77/241 sml/min (Anode/Kathode). Die Endwerte können abhängig vom Leistungsniveau der Zelle unterschiedlich sein.

Zum Vergleich der MEAs untereinander werden deren Leistungen bei einer definierten Spannung (= Lastpunkt) von 500 mV miteinander verglichen.

3.3.3. Einfahrprogramm für MEAs mit Legierungsmetallkatalysatoren

MEAs mit Kathoden auf Alloy-Basis durchliefen ein spezielles Einfahrprogramm, bevor ihre Leistung mit dem in Kapitel 3.3.2. beschriebenen Elektrodenkurzprogramm untersucht wurde, da sie ihre endgültige Leistung erst nach einer Betriebszeit von mindestens 8 Stunden erreichen. Tabelle 3-14 gibt einen Überblick über die einzelnen Meßphasen.

Tabelle 3-14: Überblick über die während des Einfahrprogramms für MEAs mit Kathoden vom Typ IV und Typ V durchlaufenen Meßphasen

	Meßphase	Temperatur [°C]	Fluß Anode [sml/min]	Fluß Kathode [sml/min]	Druck [bar]
1	Konditionierung	160	918	2912	4
2	Kennlinie	160	918	2912	4
3	Constant Voltage (0,5 V)	160	918	2912	3
4	Kennlinie	160	918	2912	3
5	Constant Voltage (0,5 V)	160	783	2486	1
6	Kennlinie	160	783	2486	1
7	Constant Voltage (0,5 V)	160	stöchiometrisch*	stöchiometrisch*	1
8	Kennlinie	160	stöchiometrisch*	stöchiometrisch*	1
9	Constant Voltage (0,5 V)	180	783	2486	1
10	Kennlinie	180	783	2486	1
11	Constant Voltage (0,5 V)	180	stöchiometrisch*	stöchiometrisch*	1
12	Kennlinie	180	stöchiometrisch*	stöchiometrisch*	1
13	Constant Voltage (0,5 V)	140	783	2486	1
14	Kennlinie	140	783	2486	1
15	Constant Voltage (0,5 V)	140	stöchiometrisch*	stöchiometrisch*	1
16	Kennlinie	140	stöchiometrisch*	stöchiometrisch*	1
17	Constant Voltage (0,5 V)	160	783	2486	3

* Bei diesen Meßphasen werden die Flüsse stöchiometrisch entsprechend der Zelleistung eingestellt.

3.3.4. Temperaturbelastungstest

Dieses Meßprogramm zeichnete die Stromdichte bei einer konstanten angelegten Spannung von 0,5 V und einem Druck von 1 bar bei Temperaturen zwischen 60 und 180 °C auf. Die Stromdichte wurde über einen Zeitraum von jeweils 10 Stunden bei 160 °C, 180 °C, 140 °C, 100 °C und 60 °C gemessen (siehe Tabelle 3-15). Zwischen den Temperaturwechseln wurde jeweils 2 h lang die Stromdichte bei 160 °C aufgezeichnet.

Tabelle 3-15: Überblick über die Meßphasen beim Temperaturbelastungstest (Messungen bei 0,5 V und 1 bar(abs.) im stöchiometrischem Betrieb)

Meßphase	Temperatur [°C]	Zeit [h]
1	160	10
2	160	2
3	180	10
4	160	2
5	140	10
6	160	2
7	100	10
8	160	2
9	60	10
10	160	2

3.3.5. Langzeitmessung

Die Langzeitmessung wurde entsprechend Vorschrift PAV 138.0 bei einer Betriebstemperatur von 160 °C und einem Betriebsdruck von 1 bar(abs.) durchgeführt. Sie erfolgte stromgeführt. Unter konstanten Bedingungen (Druck, Temperatur, Gasflüsse) wurde die zeitliche Änderung der Spannung gemessen. Nach jeweils 24 Stunden wurde der Stromfluß für eine Minute unterbrochen, und die Ruhespannung wurde gemessen. Anschließend wurden eine Kennlinie, ein Impedanzspektrum und ein Cyclovoltammogramm aufgenommen. Aus den Kennlinien wurde die jeweilige Zellspannung für verschiedene Lastpunkte (0,1 A/cm², 0,2 A/cm², 0,3 A/cm², 0,4 A/cm²) entnommen.

3.3.6. Externe Messungen

Einige MEAs wurden bei der Firma Gaskatel GmbH unter umfangreicher Variation der Betriebsparameter getestet. Folgende Parameter wurden dabei verändert: Temperatur, Druck, Stöchiometriezahl der Kathode sowie die Art des Reaktionsgases auf der Kathodenseite.

Unter den verschiedenen Betriebsbedingungen wurde jeweils eine Konditionierung durchgeführt und eine Kennlinie aufgenommen. Tabelle 3-16 gibt einen Überblick über die Testparameter.

Tabelle 3-16: Betriebskennfeld, externe Messungen bei der Firma Gaskatel

	Prozedur		Gas	Temperatur [°C]	Druck [bar]	Stöchiometriezahl
über Nacht 1	Konditionierung	Standard	Luft	160	4/3/1	
	Polarisation	20 min 0,2 A/cm ²	Luft	160	3	2,5
	Kennlinie	0-0,6 A/cm ²	Luft	160	3	2,5
	Polarisation	20 min 0,2 A/cm ²	Luft	160	3	2,0
	Kennlinie	0-0,6 A/cm ²	Luft	160	3	2,0
	Polarisation	20 min 0,2 A/cm ²	Luft	160	3	1,5
	Kennlinie	0-0,6 A/cm ²	Luft	160	3	1,5
	Polarisation	20 min 0,2 A/cm ²	Luft	160	1	2,5
	Kennlinie	0-0,6 A/cm ²	Luft	160	1	2,5
	Polarisation	20 min 0,2 A/cm ²	Luft	160	1	2,0
	Kennlinie	0-0,6 A/cm ²	Luft	160	1	2,0
	Polarisation	20 min 0,2 A/cm ²	Luft	160	1	1,5
	Kennlinie	0-0,6 A/cm ²	Luft	160	1	1,5
	über Nacht 2	Kennlinie	0-0,6 A/cm ²	Luft	160	3
Konditionierung			Luft	160	3	2,0
Kennlinie		0-0,6 A/cm ²	Luft	160	3	2,0
Polarisation		20 min 0,2 A/cm ²	O ₂	160	3	2,5
Kennlinie		0-0,6 A/cm ²	O ₂	160	3	2,5
Polarisation		20 min 0,2 A/cm ²	O ₂	160	3	2,0
Kennlinie		0-0,6 A/cm ²	O ₂	160	3	2,0
Polarisation		20 min 0,2 A/cm ²	O ₂	160	3	1,5
Kennlinie		0-0,6 A/cm ²	O ₂	160	3	1,5
Polarisation		20 min 0,2 A/cm ²	O ₂	160	1	2,5
Kennlinie		0-0,6 A/cm ²	O ₂	160	1	2,5
Polarisation		20 min 0,2 A/cm ²	O ₂	160	1	2,0
Kennlinie		0-0,6 A/cm ²	O ₂	160	1	2,0
Polarisation		20 min 0,2 A/cm ²	O ₂	160	1	1,5
Kennlinie	0-0,6 A/cm ²	O ₂	160	1	1,5	
über Nacht 3	Kennlinie	0-0,6 A/cm ²	Luft	160	3	2,0
	Konditionierung		Luft	160	3	2,0
	Kennlinie	0-0,6 A/cm ²	Luft	160	3	2,0
	Polarisation	20 min 0,2 A/cm ²	Luft	130	3	2,5
	Kennlinie	0-0,6 A/cm ²	Luft	130	3	2,5
	Polarisation	20 min 0,2 A/cm ²	Luft	130	3	2,0
	Kennlinie	0-0,6 A/cm ²	Luft	130	3	2,0
	Polarisation	20 min 0,2 A/cm ²	Luft	130	3	1,5
	Kennlinie	0-0,6 A/cm ²	Luft	130	3	1,5
	Polarisation	20 min 0,2 A/cm ²	Luft	130	1	2,5
	Kennlinie	0-0,6 A/cm ²	Luft	130	1	2,5
	Polarisation	20 min 0,2 A/cm ²	Luft	130	1	2,0
	Kennlinie	0-0,6 A/cm ²	Luft	130	1	2,0
	Polarisation	20 min 0,2 A/cm ²	Luft	130	1	1,5
Kennlinie	0-0,6 A/cm ²	Luft	130	1	1,5	
über Nacht 4	Kennlinie	0-0,6 A/cm ²	Luft	160	3	2,0
	Konditionierung		Luft	160	3	2,0
	Kennlinie	0-0,6 A/cm ²	Luft	160	3	2,0
	Polarisation	20 min 0,2 A/cm ²	O ₂	130	3	2,5

	Kennlinie	0-0,6 A/cm ²	O ₂	130	3	2,5
	Polarisation	20 min 0,2 A/cm ²	O ₂	130	3	2,0
	Kennlinie	0-0,6 A/cm ²	O ₂	130	3	2,0
	Polarisation	20 min 0,2 A/cm ²	O ₂	130	3	1,5
	Kennlinie	0-0,6 A/cm ²	O ₂	130	3	1,5
	Polarisation	20 min 0,2 A/cm ²	O ₂	130	1	2,5
	Kennlinie	0-0,6 A/cm ²	O ₂	130	1	2,5
	Polarisation	20 min 0,2 A/cm ²	O ₂	130	1	2,0
	Kennlinie	0-0,6 A/cm ²	O ₂	130	1	2,0
	Polarisation	20 min 0,2 A/cm ²	O ₂	130	1	1,5
	Kennlinie	0-0,6 A/cm ²	O ₂	130	1	1,5
	Kennlinie	0-0,6 A/cm ²	Luft	160	3	2,0
über Nacht 5	Konditionierung		Luft	160	3	2,0
	Kennlinie	0-0,6 A/cm ²	Luft	160	3	2,0
	Polarisation	20 min 0,2 A/cm ²	Luft	90	3	2,5
	Kennlinie	0-0,6 A/cm ²	Luft	90	3	2,5
	Polarisation	20 min 0,2 A/cm ²	Luft	90	3	2,0
	Kennlinie	0-0,6 A/cm ²	Luft	90	3	2,0
	Polarisation	20 min 0,2 A/cm ²	Luft	90	3	1,5
	Kennlinie	0-0,6 A/cm ²	Luft	90	3	1,5
	Polarisation	20 min 0,2 A/cm ²	Luft	90	1	2,5
	Kennlinie	0-0,6 A/cm ²	Luft	90	1	2,5
	Polarisation	20 min 0,2 A/cm ²	Luft	90	1	2,0
	Kennlinie	0-0,6 A/cm ²	Luft	90	1	2,0
	Polarisation	20 min 0,2 A/cm ²	Luft	90	1	1,5
	Kennlinie	0-0,6 A/cm ²	Luft	90	1	1,5
	Kennlinie	0-0,6 A/cm ²	Luft	160	3	2,0
über Nacht 6	Konditionierung		Luft	160	3	2,0
	Kennlinie	0-0,6 A/cm ²	Luft	160	3	2,0
	Polarisation	20 min 0,2 A/cm ²	O ₂	90	3	2,5
	Kennlinie	0-0,6 A/cm ²	O ₂	90	3	2,5
	Polarisation	20 min 0,2 A/cm ²	O ₂	90	3	2,0
	Kennlinie	0-0,6 A/cm ²	O ₂	90	3	2,0
	Polarisation	20 min 0,2 A/cm ²	O ₂	90	3	1,5
	Kennlinie	0-0,6 A/cm ²	O ₂	90	3	1,5
	Polarisation	20 min 0,2 A/cm ²	O ₂	90	1	2,5
	Kennlinie	0-0,6 A/cm ²	O ₂	90	1	2,5
	Polarisation	20 min 0,2 A/cm ²	O ₂	90	1	2,0
	Kennlinie	0-0,6 A/cm ²	O ₂	90	1	2,0
	Polarisation	20 min 0,2 A/cm ²	O ₂	90	1	1,5
	Kennlinie	0-0,6 A/cm ²	O ₂	90	1	1,5

Teilweise wurden auch Messungen bei höheren Stöchiometriezahlen der Kathode (11,0; 9,5; 7,2) durchgeführt.

3.3.7. Elektrochemische Untersuchungsmethoden

Alle elektrochemischen Messungen an experimentellen Einzelzellen wurden mit der Software „Thales 3.00 USB“ der Firma Zahner-Elektrik GmbH & CoKG durchgeführt. Die Messungen erfolgten nach dem Hochfahren der Zelle (bei 160 °C, 3 bar) bevor das Elektrodenkurzprogramm gestartet wurde, und zusätzlich nach Ende des

Elektrodenkurzprogramms (bei 160 °C, 1 bar) vor dem Herunterfahren der Zelle. Es erfolgten Grenzstrommessung, Cyclovoltammetrie sowie Impedanzmessung ohne Last und unter Last.

3.3.7.1. Impedanzmessungen

Die elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) eignet sich zur Untersuchung von Elektrodenprozessen und Phasengrenzflächen in PEM-Brennstoffzellen, da sie zerstörungsfrei im Betrieb durchgeführt werden kann. Die erhaltenen Informationen beruhen im Wesentlichen darauf, daß die verschiedenen Vorgänge in der Brennstoffzelle unterschiedliche Zeitkonstanten besitzen ^[1]. Anhand der EIS läßt sich schlußfolgern, welche Prozesse in der Brennstoffzelle limitierend sind.

Dem zu untersuchenden System wird ein Wechselstrom-Signal mit sehr kleiner Amplitude aufgezwungen. Der Widerstand des Systems als Signal-Antwort wird in Abhängigkeit der Frequenz des Signals gemessen. Die Impedanz Z muß als komplexe Zahl aufgefaßt werden, weil sie nicht nur eine Amplitude wie ein Ohmscher Widerstand als Quotient aus Spannung und Strom sondern auch eine Phasenverschiebung besitzt ^[2].

$$Z(j\omega) = Z'(\omega) + jZ''(\omega)$$

Dabei steht Z' für den Realteil, Z'' für den Imaginärteil. Die graphische Darstellung der Impedanz kann nach Nyquist (Nyquist-Plot bzw. Ortskurve) oder Bode (Bode-Plot) erfolgen. Bei der Nyquist-Darstellung werden der Imaginärteil auf der y-Achse und der Realteil auf der x-Achse aufgetragen, während im Bode-Diagramm die Impedanz mit Phase und Betrag als Funktion der Frequenz aufgetragen wird. Abbildung 3-9 zeigt ein Beispiel für einen Nyquist-Plot.

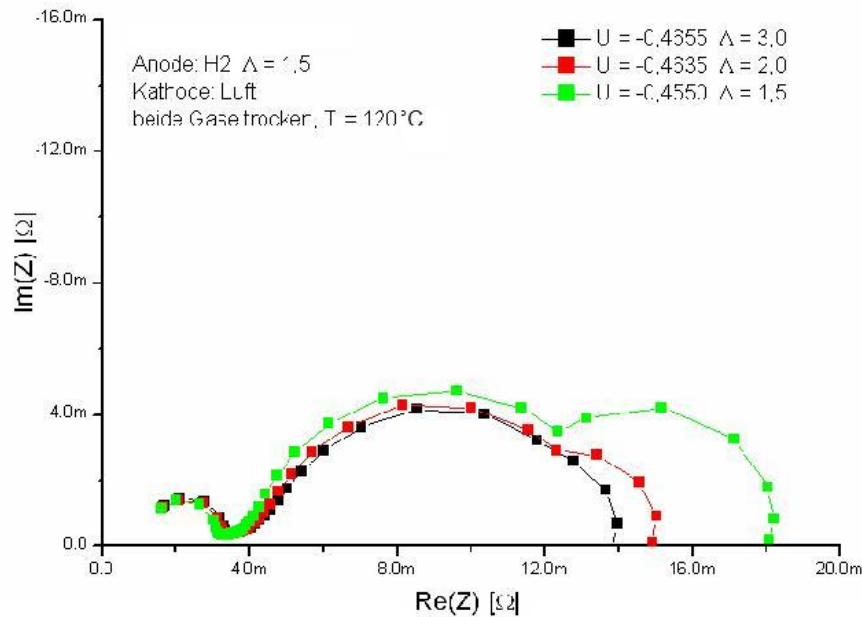


Abbildung 3-9: Nyquist-Spektrum einer Sartorius-MEA bei Variation der Stöchiometrie der Kathode ^[2]

Der kleine Halbkreis bei hohen Frequenzen (links im Spektrum) entspricht dem Membranwiderstand. Der große Halbkreis im mittleren Bereich des Impedanzspektrums wird durch die Kathodenkinetik verursacht (Durchtrittsüberspannung). Der dritte Halbkreis bei niedrigen Frequenzen (rechts im Spektrum) tritt bei höheren Stromdichten auf. Er wird durch Massentransportlimitierungen verursacht (Diffusionsüberspannung).

Die Impedanzmessung ohne Belastung der Zelle wurde mit dem Impedanzspektrometer IM6 der Firma Zahner-Elektrik durchgeführt.

Zur Messung der Impedanz unter Last wurde die elektronische Last EL300 der Firma Zahner-Elektrik verwendet. Es wurde ein Strom von 15 A eingestellt. Als Betriebsart wurde galvanostatisch gewählt. Die Messung wurde gestartet, nachdem die Spannung einen konstanten Wert erreicht hatte.

Die Meßparameter für beide Methoden wurden im Programm „Thales 3.00 USB“ eingestellt. Sie sind in Tabelle 3-17 angegeben.

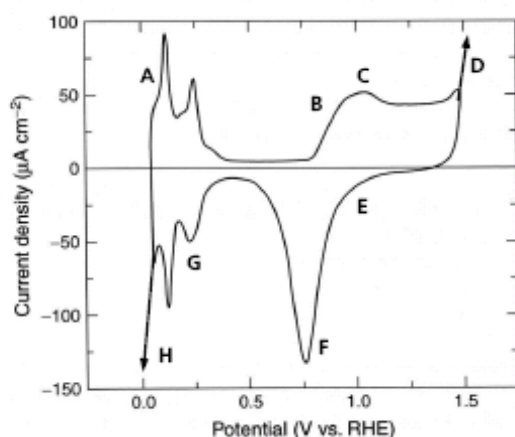
Tabelle 3-17: Meßparameter der Impedanzmessung ohne Last und unter Last

Meßparameter	Impedanzmessung ohne Last	Impedanzmessung unter Last
Meßgerät	IM6	EL300
Reaktionsgas Anode/Kathode	H ₂ /Luft	H ₂ /Luft
Temperatur	160 °C	160 °C
Druck (vor/nach Ablauf des MEA-Testprogramms)	3 bar/1 bar	3 bar/1 bar
Fluß Anode/Kathode (vor Elektrodenkurzprogramm)	783/2486 sml/min	783/2486 sml/min
Fluß Anode/Kathode (nach Elektrodenkurzprogramm)	77/241 sml/min	157/497 sml/min
Meßbereich	1 Hz – 1 MHz	50 mHz – 90 kHz
Amplitude	10 mV	10 mV

3.3.7.2. Cyclovoltammetrie

Die Cyclovoltammetrie oder auch Dreieckspannungsmethode ist eine Standarduntersuchungsmethode in der Elektrochemie. Sie eignet sich beispielsweise zur Charakterisierung von Elektrokatalysatoren, da mit ihr potentialabhängige Reaktionen an Grenzflächen wie Adsorptionsprozesse untersucht werden können^[3]. Außerdem lassen sich materialtechnische Eigenschaften des Katalysators, wie die spezifische aktive Oberfläche, die Doppelschichtkapazität, die Tafelsteigung und die elektrochemische Stabilität, aus dem Voltammogramm bestimmen. Eine ausführliche Beschreibung der Cyclovoltammetrie ist zu finden in [4]-[7].

Es wird ein dreieckförmiger Potential-Zeit-Verlauf an der Arbeitselektrode vorgegeben und das resultierende Strom-Potential-Diagramm registriert^{[4],[8]}. Abbildung 3-10 zeigt das Cyclovoltammogramm einer Pt-Elektrode in einem sauren Elektrolyten.

Abbildung 3-10: Voltammogramm einer glatten, sauberen Pt-Elektrode im sauren Elektrolyten^[3]

Die in der Abbildung angegebenen Buchstaben stehen dabei für folgende an der Elektroden-Oberfläche ablaufende Prozesse:

- A: $\text{Pt-H} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Pt} + \text{H}_3\text{O}^+ + \text{e}^-$
B: $\text{Pt} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Pt-OH} + \text{H}_3\text{O}^+ + \text{e}^-$
C: $\text{Pt-OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Pt-O} + \text{H}_3\text{O}^+ + \text{e}^-$
D: $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$
E: $\text{Pt-O} + \text{H}_3\text{O}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Pt-OH} + \text{H}_2\text{O}$
F: $\text{Pt-OH} + \text{H}_3\text{O}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Pt} + 2 \text{H}_2\text{O}$
G: $\text{Pt} + \text{H}_3\text{O}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Pt-H} + \text{H}_2\text{O}$
H: $2 \text{Pt-H} + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{Pt} + \text{H}_2(\text{g})$

Beginnend bei ca. 450 mV und Potentialänderung in positiver Richtung (Potentialhinlauf) fließt zunächst nur der für die Aufladung der elektrolytischen Doppelschicht notwendige Strom. An diesen Bereich schließt sich der Sauerstoffbereich an, in dem eine Sauerstoffchemisorptionsschicht ausgebildet wird. Dabei bildet sich zunächst in Bereich B die Spezies Pt-OH aus, die bei steigendem Potential im Bereich C schließlich in Pt-O übergeht. Ab etwa 1450 mV setzt die Sauerstoffentwicklung ein (Bereich D). Der Potentialrücklauf in negativer Richtung schließt sich an. Hier wird die Sauerstoffbelegung mit einer Überspannung von mehreren 100 mV wieder reduziert (Bereich E und F). An diesen Bereich grenzt ein schmaler Doppelschichtbereich an und ab ca. 350 mV erfolgt die Abscheidung von atomarem Wasserstoff (Bereich G). Schließlich wird das Wasserstoffpotential erreicht, bei dem der kathodische Strom stark ansteigt und die Wasserstoffentwicklung einsetzt (Bereich H). Nun beginnt erneut der Potentialhinlauf, wobei der soeben gebildete molekulare Wasserstoff wieder oxidiert wird.

Cyclovoltammogramme an experimentellen Einzelzellen wurden mit dem Impedanzspektrometer IM6 aufgenommen. Die eingestellten Parameter sind in Tabelle 3-18 zu finden.

Tabelle 3-18: Meßparameter der Cyclovoltammetrie

Meßparameter	Cyclovoltammetrie
Meßgerät	IM6
Reaktionsgas Anode/Kathode	H ₂ /N ₂
Temperatur	160 °C
Druck (vor/nach Ablauf des MEA-Testprogramms)	3 bar/1 bar
Fluß Anode/Kathode (vor Elektrodenkurzprogramm)	783/2486 sml/min
Fluß Anode/Kathode (nach Elektrodenkurzprogramm)	77/241 sml/min
Meßbereich	0,1 V – 1,2 V
Amplitude	0
Vorschubgeschwindigkeit	20 mV/s
Anzahl der Zyklen	3

3.3.7.3. Grenzstrommessungen

Die Grenzstrommessung dient zur schnellen Überprüfung, ob die Membran einer MEA gasdicht ist. Gelangt Wasserstoff durch die Membran zur Kathode, kann dieser dort oxidiert werden. Je weniger gasdicht die Membran der MEA ist, desto mehr Wasserstoff tritt durch. Als Folge wird ein höherer Grenzstrom gemessen^[2]. Die Grenzstromdichte wurde nach Prüfanweisung BPA-0258-001 mit dem Impedanzspektrometer IM6 der Firma Zahner-Elektrik gemessen. Während der Messung wurde die Zelle mit Wasserstoff auf der Anodenseite und Stickstoff auf der Kathodenseite betrieben. Eine Spannung von 1,00 V wurde angelegt. Nach 5 Minuten wurde der Grenzstrom abgelesen.

3.3.7.4. Tafelauftragung

Die Tafelgleichung läßt sich aus der Butler-Volmer-Gleichung (siehe Kapitel 2.2., Gl. 2-3) herleiten. Für große Überspannungen $\eta_D \gg \frac{RT}{zF}$ kann der zweite Exponentialausdruck in der Butler-Volmer-Gleichung vernachlässigt werden. Damit ergibt sich

$$i = i_0 \exp\left(\frac{\alpha z F}{RT} \eta_D\right) \quad (\text{Gl. 3-1}).$$

Die Durchtrittsüberspannung ist hier definiert als die Differenz aus Gleichgewichtspotential U^0 und Elektrodenpotential bei Stromfluß.

$$\eta_D = U^0 - U \quad (\text{Gl. 3-2})$$

Trägt man in einem so genannten Tafelplot die Zellspannung U gegen den Logarithmus der Stromdichte auf, so erhält man für niedrige Stromdichten eine Gerade mit negativer Steigung. Gleichung 3-3 wird als Tafelgleichung bezeichnet.

$$U = U^0 + \frac{RT}{\alpha z F} \ln i_0 - \frac{RT}{\alpha z F} \ln i \quad (\text{Tafelgleichung}) \quad (\text{Gl. 3-3})$$

In Abbildung 3-11 ist die Tafelauftragung für eine Sartorius-Standard-MEA zu sehen. Entsprechend der Tafelgleichung ergibt sich im Bereich kleiner Stromdichten ein linearer Kurvenverlauf mit negativem Anstieg. Bei höheren Stromdichten knickt die Kurve ab.

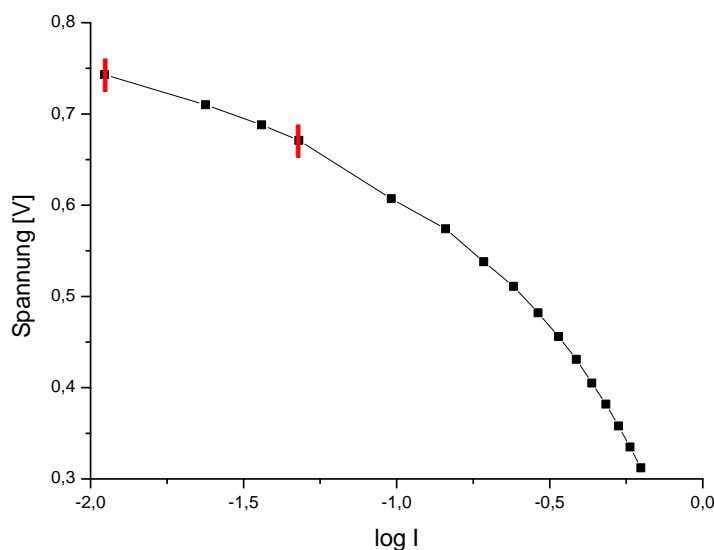


Abbildung 3-11: Tafelauftragung für eine Sartorius-Standard-MEA (160 °C, 1 bar)

Die Spannung ist hier über den gesamten Stromdichtebereich als Funktion des Logarithmus der Stromdichte dargestellt. Zur Auswertung mit Hilfe der Tafelgleichung wird nur der rot markierte lineare Bereich herangezogen.

Aus dem Ordinatenabschnitt läßt sich bei bekanntem Symmetriefaktor α die Austauschstromdichte i_0 berechnen, die ein Maß für die Reaktionsgeschwindigkeit darstellt.

$$\text{Ordinatenabschnitt} = U^0 + \frac{RT}{\alpha z F} \ln i_0 \quad (\text{Gl. 3-4})$$

3.4. Materialeigenschaften

3.4.1. Datenblätter der Katalysatormaterialien

Die folgende Tabelle gibt die in den Datenblättern angegebenen Materialeigenschaften aller in der Arbeit verwendeten Elektrokatalysatoren wieder.

Tabelle 3-19: Eigenschaften der Katalysatormaterialien (Herstellerangaben)

Pt/C	Pt-Gehalt [%]	Agglomeratgröße [µm]	Pt-Partikelgröße [nm]	Spezifische Oberfläche [m ² /g]
50 % Pt/Ketjen Black	49	7	3,9	473
40 % Pt/Vulcan XC-72	40	9,5	6,5	86
60 % Pt/Vulcan XC-72	59	4,7	5,8	62
PtXX/C	Gehalt	Agglomeratgröße [µm]	Pt-Partikelgröße [nm]	Spezifische Oberfläche [m ² /g]
30 % PtNiCo/Vulcan XC-72 (Pt ₆ Ni ₁ Co _{1,25})	Pt: 24,4 % Ni: 1,2 % Co: 1,5 %	6	4	118
30 % PtCo/Vulcan XC-72 (Pt ₃ Co ₁)	Pt: 26,7 % Co: 2,7 %	8,1	3,9	91
40 % PtCoCu/Vulcan XC-72 (Pt _{7,6} Co ₁ Cu _{9,1})	Pt: 27,6 % Co: 1,1 % Cu: 10,8 %	6	6,6	85
55 % PtNiCo/Vulcan XC-72 (Pt ₄ Ni ₁ Co ₁)	Pt: 48 % Ni: 3,5 % Co: 3,5 %	5,3	4,2	86

3.4.2. Zusammensetzung der verwendeten Additive

Bei Hordaphos handelt es sich um ein Detergenz der Firma Clariant bestehend aus Triethanolamin (44,34 %), 2-Ethylhexylphosphat (25,59 %) und Di-(2-ethylhexyl)-phosphat (30,07 %).

Bei phosphoryliertem Vulcan XC-72 handelt es sich um Rußpartikel mit oberflächlich gebundenen Phosphonsäuregruppen.

Bei den oberflächenfunktionalisierten polymeren Nanopartikeln (Nanofiller DB46) handelt es sich um Styrol/Styrolsulfonat-Mikrogele. Das Additiv wurde in Form einer wäßrigen Suspension von der Firma Rhein-Chemie geliefert. Die Partikelgröße liegt bei 70 – 90 nm.

Wacker Silikat TES 40 WN ist eine Mischung aus monomeren und verschiedenen oligomeren und zyklischen Kondensaten von Tetraethoxysilan (Ethylsilikat), welches in Gegenwart von Wasser hydrolysiert und kondensiert. Der SiO₂-Gehalt liegt bei rund 41 %.

Aerosile gehören zur Familie der synthetischen Kieselsäuren (= Sauerstoffsäuren des Siliciums) und werden nach dem Aerosilverfahren über die Flammenhydrolyse von Siliciumtetrachlorid bei Temperaturen zwischen 1000 und 2500 °C hergestellt. Aerosil 380 weist eine Primärpartikelgröße von 7 nm und eine spezifische Oberfläche von 380 m²/g auf.

3.5. Herstellung der PBI- und AB-PBI-Ruße bzw. -lösungen

3.5.1. PBI-Ruß

Zu einer Lösung (12 % Feststoffgehalt) von PBI in N,N-Dimethylacetamid (DMAc) wurde unter Rühren 1,4-Butandiol diglycidylether (2 Gew.-% bezogen auf die Menge an festem PBI) zuge tropft. Di-(2-ethylhexyl)-phosphat (10 Gew.-% bezogen auf die Menge an festem PBI) wurde mit DMAc verdünnt (auf 10 % Feststoff-Gehalt) und unter Rühren langsam zur PBI-Lösung getropft. In der Zwischenzeit wurde Vulcan XC-72R (VXC) mit so viel DMAc versetzt, bis sich die Suspension gut rühren ließ. Es wurde 30 Minuten bei 300 U/min gerührt. Anschließend wurde die PBI-Lösung zur Kohlenstoffsuspension gegeben. Es wurde nochmals 30 Minuten bei 300 U/min gerührt. Die PBI/VXC-Suspension wurde unter Rühren in 3,5 l RO-Wasser gefällt. Es wurde zum Sieden erhitzt und 1 Stunde lang unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Suspension zur Homogenisierung bei 13500 U/min gerührt. Anschließend wurde durch ein 40 µm-Sieb gesiebt. Der Rückstand wurde durch ein 80 µm-Sieb gesiebt. Die Fraktion mit Partikelgrößen zwischen 40 und 80 µm wurde in Form der wäßrigen Suspension zur Einarbeitung in die Elektrode verwendet. Der Feststoffgehalt der Suspension wurde durch Trocknen einer Probe bei 200 °C bestimmt.

3.5.2. AB-PBI-Ruß und AB-PBI-Lösungen

AB-PBI ließ sich sehr schlecht in Lösung bringen. Es wurden verschiedene Lösungsmittel getestet. Der Gehalt an AB-PBI in den resultierenden Lösungen war jedoch stets gering, so daß das Polymer letztendlich nur in geringer Konzentration in die Elektrode eingebracht werden konnte.

Zur Herstellung des AB-PBI-Rußes mußte zunächst eine Lösung von AB-PBI in ethanolischer Natronlauge hergestellt werden. Dazu wurden 5 % AB-PBI unter kräftigem Rühren zu 3 %iger ethanolischer Natronlauge gegeben. Es wurde auf 85 °C erhitzt und 2 h unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde über ein Druckfiltrationsgerät mit Sartopure PP2 Capsule (20 µm) filtriert. Der Feststoffgehalt wurde durch Trocknen einer Probe der AB-PBI-Lösung entsprechend der Prüfanweisung BPA-0230-001 bestimmt.

Anschließend wurde Vulcan XC-72R mit so viel Ethanol versetzt, daß sich die Suspension gut rühren ließ. Es wurde 30 Minuten bei 350 U/min gerührt. Die AB-PBI-Lösung wurde zugegeben, und es wurde weitere 30 Minuten bei 300 U/min gerührt. Der Feststoffgehalt der erhaltenen AB-PBI/VXC-Suspension wurde durch Trocknen einer Probe bestimmt.

Zur Herstellung von AB-PBI-Lösungen wurde das Polymer zum einen in RO-Wasser, zum anderen in einem Gemisch aus Ameisensäure und 1-Methyl-2-pyrrolidon (NMP) gelöst. 5 % AB-PBI wurden zusammen mit dem Lösungsmittel in einen Druckreaktor gegeben. Es wurde auf 160 °C erhitzt und 3 Stunden bei dieser Temperatur gerührt (1000 U/min). Dabei erfolgte ein Druckaufbau von mehreren bar. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die erhaltene Lösung über einen Faltenfilter filtriert. Der Feststoffgehalt der Lösung wurde durch Trocknen einer Probe bestimmt. Die Lösung wurde direkt in die Elektrode eingearbeitet.

3.6. Charakterisierungsmethoden für Elektrokatalysatoren und MEAs

3.6.1. Bestimmung der spezifischen Oberfläche nach der BET-Methode

Die spezifischen Oberflächen, Porenvolumina und Porengrößen der Katalysatorpulver und der hergestellten Kathoden wurden mit dem Gemini V Surface Area and Pore Size Analyzer der Firma Micromeritics GmbH bestimmt.

Die Proben wurden wie folgt vorbereitet. Die Oberfläche der Katalysatorpulver wurde direkt bestimmt. Von den Kathodentinten mußten zunächst Proben bei 120 °C getrocknet werden. Alle Proben wurden in ein Glasröhrchen eingewogen und vor der Messung 2 Stunden lang bei 120 °C unter Vakuum getrocknet. Die Trocknung erfolgte mit dem VacPrep 061 Sample Degas System der Micromeritics GmbH. Anschließend erfolgte die Bestimmung der Oberfläche mit einem 29 Meßpunkte umfassenden Programm. Als Adsorptiv wurde Stickstoffgas verwendet. Aus der Messung wurden direkt die spezifische Oberfläche der Probe, das Porenvolumen, die mittlere Porengröße und die Porengrößenverteilung erhalten.

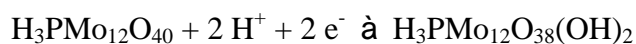
Theoretische Grundlagen der Oberflächenbestimmung nach der BET-Methode sind beispielsweise zu finden in [9] und [10].

3.6.2. Phosphatanalysen der MEA-Bestandteile

Die MEAs wurden folgendermaßen vorbereitet. Die Gasdiffusionslagen auf den Außenseiten der MEA wurden vorsichtig abgelöst. Anschließend wurden mit Hilfe eines Skalpellens die Elektrodenschichten vorsichtig von der Membran entfernt und jeweils 10 Minuten auf einer Trockenwaage bei 115 °C getrocknet.

Die Proben wurden im Analytlabor der Georg-August-Universität zunächst nach dem Wurzschmitt-Verfahren^[11] aufgeschlossen. Dieser Aufschluß ist jedoch für die Elektrodenschichten nicht vollständig. Ein gewisser Teil Phosphorsäure bleibt in der festen Probe zurück und wird daher meßtechnisch nicht erfaßt.

Die Bestimmung des Phosphatgehaltes der einzelnen MEA-Bestandteile (Gasdiffusionslagen, Membran, Anoden- und Kathodenschicht) erfolgte photometrisch nach dem Phosphor-Molybdänblau-Verfahren (Komplexbildung der Phosphat-Ionen mit Ammoniumheptamolybdät-Tetrahydrat $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ ^[12]). Dabei wird das eingesetzte Molybdänreagenz zunächst im Säuren zur gelben Dodekamolybdätosphorsäure umgewandelt. Diese geht durch Reduktion (z.B. mit SnCl_2 , TiCl_3 oder Ascorbinsäure) in das Phosphormolybdänblau über.



Im Phosphormolybdänblau liegen Mo(V) und Mo(VI) nebeneinander vor. Die intensive Blaufärbung wird durch einen Elektronenübergang vom nieder- zum höherwertigen Zustand hervorgerufen. Zur photometrischen Bestimmung des Phosphatgehaltes wurde das UV-VIS-Spektrometer Lambda 2 der Firma Perkin-Elmer, Inc. verwendet.

3.6.3. Untersuchung des Aufnahmevermögens der Elektrodenpulver für H_3PO_4 und H_2O

Untersucht wurde das Aufnahmevermögen für Phosphorsäure und Wasser der Katalysatormaterialien und der daraus hergestellten Kathodentinten. Proben der Tinten wurden zunächst bei 120 °C getrocknet.

Der Feststoff wurde in ein Becherglas eingewogen. Mit einer Pipette wurden 60 % H_3PO_4 zugetropft. Dabei wurde die Säure möglichst gleichmäßig über die gesamte Feststoffprobe verteilt. Die Probe wurde 20 Stunden bei 120 °C getrocknet. Anschließend wurde eine definierte Menge Wasser zugesetzt, und die Probe wurde 10 Minuten gerührt. Danach erfolgte die Filtration über eine, zur besseren Filtrationswirkung mit mehreren Lagen Kohlenstoffvlies bestückte, G3-Fritte.

Der Wassergehalt des festen Filtrerrückstands wurde durch Trocknen einer Probe bei 120 °C bestimmt. Proben des wässrigen Filtrats wurden im Analytlabor der Georg-August-Universität Göttingen vermessen. Die Bestimmung des Phosphatgehalts erfolgte photometrisch wie in Kapitel 3.6.2. beschrieben.

3.6.4. Bestimmung der Viskosität der Elektroentinten

Die Viskosität der Elektroentinten wurde nach Prüfanweisung BPA-0237-002 mit dem Viscotester 2plus der Firma Thermo Haake GmbH bestimmt. Dabei wurde ein rotierender Meßkörper in eine Tintenprobe getaucht. Das Gerät zeigte die Viskosität direkt in dPas an.

3.6.5. Raster-Elektronen-Mikroskopie (REM)

Das Raster-Elektronen-Mikroskop Quanta200F stammt von der Firma FEI Company. Die Proben wurden wie folgt vorbereitet. Aus der zu untersuchenden MEA wurde ein Stück herausgeschnitten, die Gasdiffusionslagen wurden entfernt. Die mit Elektroden beschichtete Membran wurde ca. 30 Sekunden in flüssigen Stickstoff getaucht. Anschließend wurde sie in mehrere Teile zerbrochen. Ein Probenstück wurde in eine Tasche aus elektronisch leitender Knete eingesetzt, diese wurde auf einem Probenhalter fixiert. Die gebrochene Kante wurde im Raster-Elektronen-Mikroskop betrachtet.

Es wurden MEA-Querschnitte bei unterschiedlicher Vergrößerung aufgenommen (61-fach bis 16000-fach). Zusätzlich wurde die Verteilung der einzelnen chemischen Elemente über den MEA-Querschnitt mit einem EDAX-Detektor untersucht.

Grundlagen zur Rasterelektronenmikroskopie sind unter anderem zu finden in [13].

- [1] A. Hakenjos, *Untersuchung zum Wasserhaushalt von Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzellen*, Dissertation, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg im Breisgau, 2006
- [2] R. Kodlubaj, *Elektrochemische Charakterisierung an Membran-Elektroden-Einheiten für HT-PEM-Brennstoffzellen*, Diplomarbeit, HAWK - Fachhochschule Hildesheim/Holzminen/Göttingen, 2007
- [3] T. Smolinka, *Untersuchungen an einer mit Reformat betriebenen PEM-Brennstoffzelle*, Dissertation, Universität Ulm, 2005
- [4] C. H. Hamann, W. Vielstich, *Elektrochemie*, WILEY-VCH, Weinheim, 1998
- [5] B. Speiser, *Chemie in unserer Zeit*, **15**, 1981, 62-67
- [6] J. Heinze, *Angewandte Chemie*, **96**, 1984, 823-840
- [7] W. Vielstich, *Cyclic Voltammetry in Handbook of Fuel Cells*, Vol. 2, Chapter 14, 153-162, John Wiley & Sons, 2003
- [8] M. Quintus, *Kompositelektroden und -membranen für Polymerelektrolytmembranbrennstoffzellen*, Dissertation, Universität Stuttgart, 2002
- [9] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, *Journal of the American Chemical Society*, **60** (1938), 309-319
- [10] E.P. Barrett, L.G. Joyner, P.P. Halenda, *Journal of the American Chemical Society*, **73** (1951), 373-380
- [11] U.R. Kunze, G. Schwedt, *Grundlagen der qualitativen und quantitativen Analyse*, WILEY-VCH Verlag GmbH, 2001
- [12] G. Wünsch, *Optische Analysenmethoden zur Bestimmung anorganischer Stoffe*, Sammlung Göschen Band 2606, Walter de Gruyter, 1976
- [13] L. Reimer, G. Pfefferkorn, *Raster-Elektronenmikroskopie*, Springer-Verlag, 1977

4. Ergebnisse und Diskussion

Die Hauptkomponenten der Brennstoffzellen-Elektroden sind:

- der Elektrokatalysator, bestehend aus einem Katalysatorträger auf Rußbasis und einem darauf nanodispers verteilten Pt-Katalysator,
- Teflon als polymeres Bindematerial und
- Additive zur Stabilisierung der Elektrodentinte und Homogenisierung der Elektrodenschicht.

Abgeleitet aus den in Kapitel 2 dargelegten Zusammenhängen (insbesondere Kapitel 2.7. und Kapitel 2.8.) wurden für die vorliegende Arbeit folgende Schwerpunkte gesetzt:

- Screening und Charakterisierung von Elektrokatalysatoren,
- Immobilisierung von H_3PO_4 in der Elektrode durch Einarbeitung von PBI, welches den Hauptbestandteil der Polymerelektrolytmembran darstellt,
- Einarbeitung von Additiven in die Elektrodenrezeptur zur Homogenisierung der H_3PO_4 -Verteilung in der Elektrode und zur Erhöhung des H_2O -Gehaltes,
- Untersuchung der Wirkungsweise von Legierungsmetallkatalysatoren.

Der Focus der vorliegenden Arbeit liegt dabei auf der Kathode, da die dort ablaufende Sauerstoffreduktion unter den Betriebsbedingungen einer HT-PEMFC die limitierende Reaktion darstellt. Die Kinetik der Kathodenreaktion hängt von der Löslichkeit bzw. vom Diffusionskoeffizienten des Sauerstoffs in Phosphorsäure ab (siehe Kapitel 2.7.3. und Kapitel 2.7.4.). Der Einfluß auf Sauerstofflöslichkeit und -diffusion bzw. auf die Austauschstromdichte, den der Einsatz verschiedener Additive bzw. die Verwendung von Legierungsmetallkatalysatoren anstelle von Pt-Katalysatoren haben, wird untersucht. Die Zusammensetzung der Anode ist konstant und entspricht dem bei Sartorius verwendeten Anoden-Standard.

Für die durchgeführten Untersuchungen wurde die Rezeptur des Elektroden-Standards auf die Grundbausteine reduziert, d.h. auf den Elektrokatalysator und die Phosphorsäure als Elektrolyt. Damit verbundene Nachteile wie eine verminderte Haftung der Elektroden auf der Membran und ein schlechterer Schichtaufbau wurden durch Änderung des Herstellverfahrens

der MEA kompensiert. So wurden die Kathoden nicht direkt auf die Membran gedruckt sondern auf die Gasdiffusionslage aufgebracht (siehe Kapitel 3.2.2.2.).

4.1. Charakterisierung der Elektrokatalysatoren

Im Rahmen der Arbeit wurden Pt-Katalysatoren auf Basis zweier unterschiedlicher Ruße, Ketjen Black (KB) und Vulcan XC-72 (VXC), getestet. Untersucht wurden

- die spezifische Oberfläche und das Porenvolumen der Katalysatoren mittels BET-Methode (siehe Kapitel 3.6.1.),
- die elektrochemisch aktive Oberfläche,
- die Wechselwirkung der Katalysatoren mit H_3PO_4 und H_2O (siehe Kapitel 3.6.3.).

Das Katalysatormaterial ist nanodispers. Die Pt-Cluster weisen Durchmesser zwischen 4 und 7 nm auf (siehe Tabelle 3-19), die Rußpartikel liegen in der Größenordnung zwischen 20 und 30 nm (siehe Abbildung 4-1). Ein Partikel des Katalysatorträgers trägt zwischen 12 und 15 Pt-Cluster.

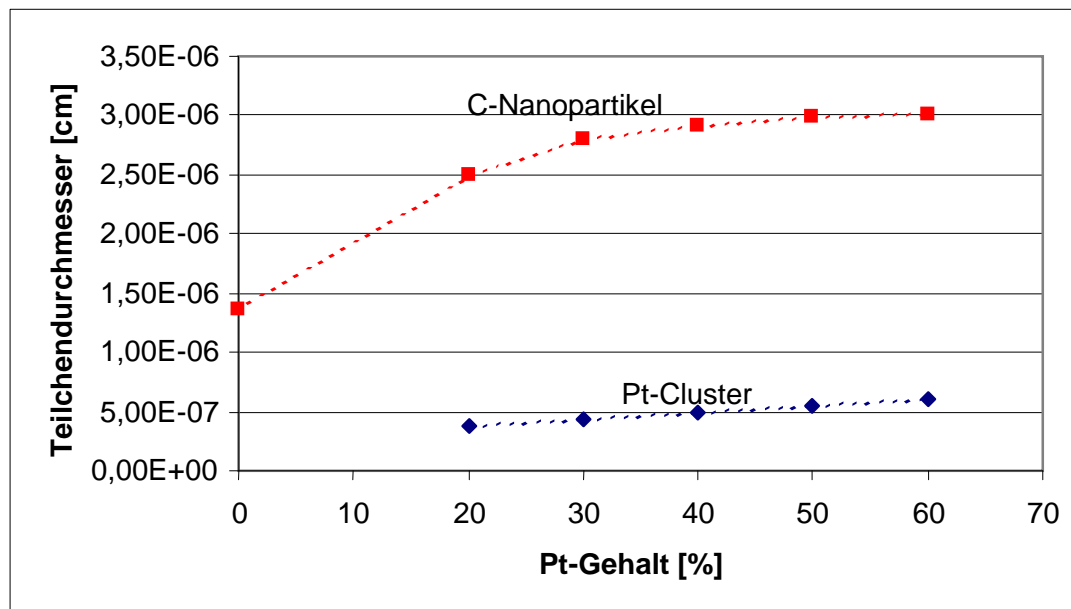
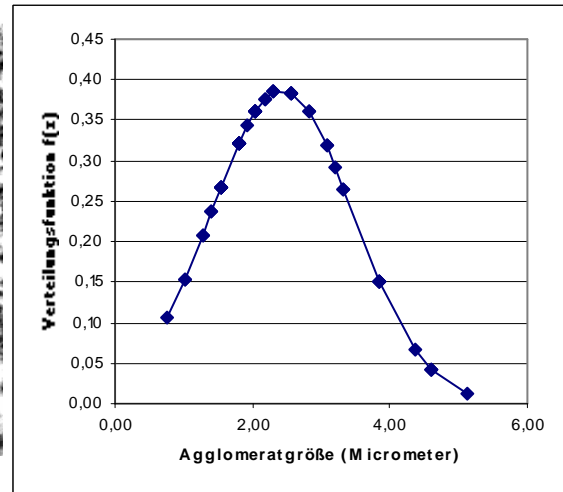
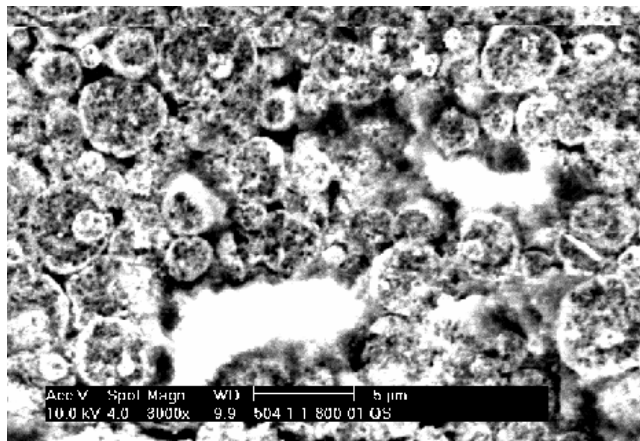


Abbildung 4-1: Teilchendurchmesser von Pt-Clustern und Rußpartikeln für Pt/Vulcan XC-72-Katalysatoren mit variierendem Pt-Gehalt

Die Katalysatorpartikel liegen in Form von Agglomeraten vor. Diese bleiben im Prozeß der MEA-Herstellung erhalten. Abbildung 4-2 a) zeigt die REM-Aufnahme einer Elektrode. Hier sind Agglomerate unterschiedlicher Größe zu erkennen. Abbildung 4-2 b) zeigt die zugehörige Verteilungskurve, die aus der Auswertung der REM-Aufnahme resultiert.



a)

b)

Abbildung 4-2: a) Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer Elektrode, b) dazugehörige Partikelgrößenverteilung des Katalysatorpulvers

Die spezifischen Oberflächen verschiedener Pt-Katalysatoren sind in Abbildung 4-3 dargestellt.

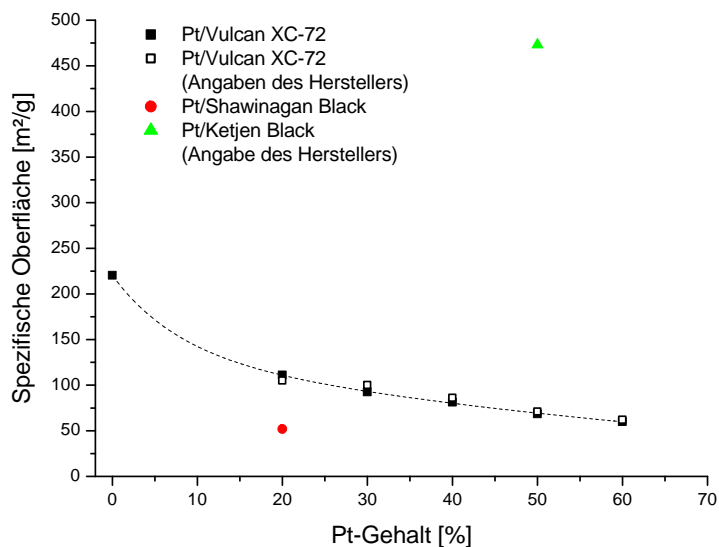


Abbildung 4-3: Abhängigkeit der mittels BET-Methode bestimmten spezifischen Oberfläche vom Pt-Gehalt für verschiedene Katalysatormaterialien

Die Analysen ergaben, daß die spezifische Oberfläche in Übereinstimmung mit der Änderung der Partikelgröße von Pt-Clustern und Trägerpartikeln (siehe Abbildung 4-1) mit steigendem Pt-Gehalt exponentiell abnimmt. Die Meßwerte stimmen mit den Herstellerangaben überein.

Im Vergleich zu Pt/VXC-Katalysatoren zeigen Pt-Katalysatoren, bei deren Trägermaterial es sich um Ketjen Black handelt, eine deutlich größere spezifische Oberfläche (siehe Abbildung 4-3), während beispielsweise Pt/Shawinagan Black eine deutlich kleinere spezifische Oberfläche aufweist.

Die um ein Vielfaches größere Oberfläche von Pt/Ketjen Black läßt vermuten, daß dieser Katalysator als Elektrodenmaterial besser geeignet ist. Mit Pt/VXC wurden jedoch deutlich bessere Leistungen erzielt als mit Pt/KB (siehe Kapitel 4. 3.). Dies stimmt mit Untersuchungen von Stonehart und Baris^[1], die die Abhängigkeit der Sauerstoffreduktionsgeschwindigkeit von der Katalysatoroberfläche in PAFCs bestimmten und eine Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit mit steigender Pt-Oberfläche fanden, überein. Alle weiteren Untersuchungen wurden daher mit Pt/VXC-Katalysatoren durchgeführt. Bei Vulcan XC-72 handelt es sich um einen Industrie-Ruß, dessen Oberflächenchemie sich von Ketjen Black unterscheidet. In der veränderten Oberflächenchemie wird die Ursache für die vergleichsweise hohe Reaktivität gesehen. Bei Sartorius wurde im Rahmen der Entwicklung eines MEA-Standards ein umfassendes Materialscreening durchgeführt, wobei ebenfalls Elektrokatalysatoren mit Vulcan XC-72 als Katalysatorträger die größten Leistungsdichten aufwiesen^[2] und daher für weitere Entwicklungsarbeiten zu Grunde gelegt wurden.

In Tabelle 4-1 sind die spezifische Oberfläche, die Oberfläche der Pt-Cluster und die elektrochemisch aktive Oberfläche für einige Pt/VXC-Katalysatoren zusammengefaßt. Die Meßwerte sind Ergebnisse externer Untersuchungen aus dem Jahr 2006.

Tabelle 4-1: Spezifische Oberfläche, Oberfläche der Pt-Cluster und elektrochemisch aktive Oberfläche von Pt/Vulcan XC-72-Katalysatoren mit variierendem Pt-Gehalt

Katalysator	Spezifische Oberfläche [m ² /g]	Pt-Cluster Oberfläche [m ² /g]	ECA [m ² /g]
20 % Pt/VXC	111	76	30
40 % Pt/VXC	85	56	25
60 % Pt/VXC	68	47	17

Das mittels BET-Methode (siehe Kapitel 3.6.1.) bestimmte Porenvolumen zeigt mit steigendem Platingehalt ebenfalls einen abnehmenden Trend (siehe Abbildung 4-4).

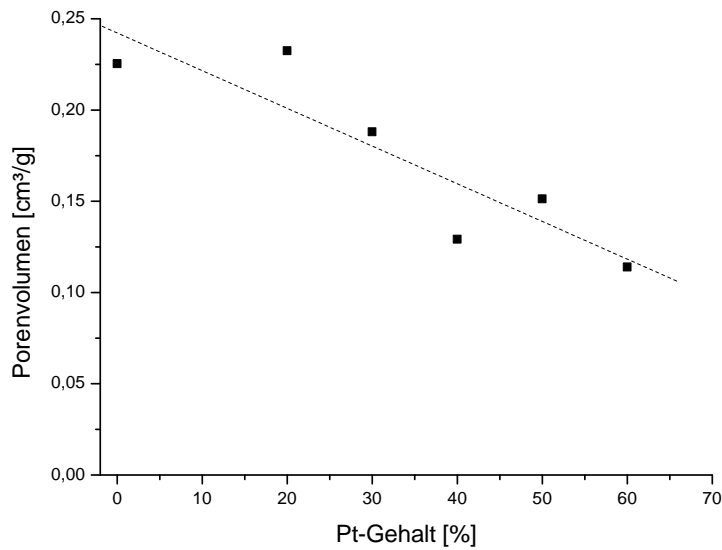


Abbildung 4-4: Abhängigkeit des mittels BET-Methode bestimmten Porenvolumens vom Pt-Gehalt für Pt/Vulcan XC-72-Katalysatoren

Die Wechselwirkung der Säure mit dem Elektrokatalysator wurde durch Analyse des H_3PO_4 - und H_2O -Aufnahmevermögens der Katalysatorpulver (siehe Kapitel 3.6.3.) untersucht. Abbildung 4-5 gibt die Abhängigkeit der Menge an adsorbiertem Phosphat und H_2O vom Pt-Gehalt des Katalysators wieder.

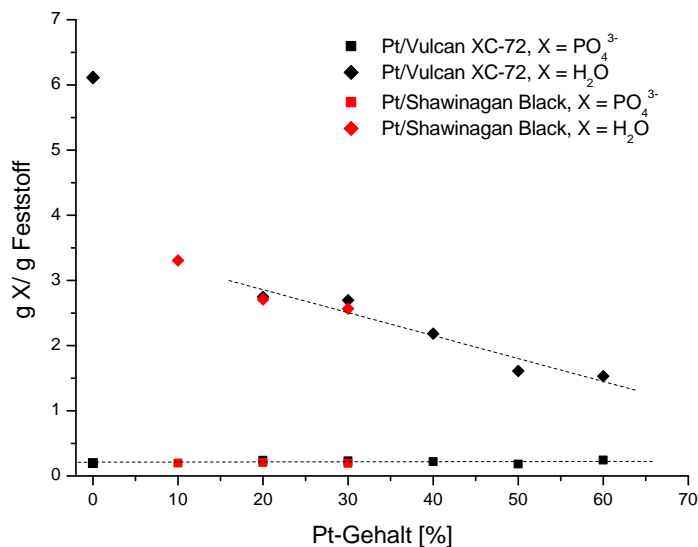


Abbildung 4-5: Abhängigkeit der Phosphat- bzw. Wasseradsorption vom Pt-Gehalt des Katalysators für Pt/Vulcan XC-72- und Pt/Shawinagan Black-Katalysatoren

Es handelt sich bei den dargestellten Werten um die für 25 °C (die übliche Betriebstemperatur der Zelle beträgt 160 °C) eingestellten Gleichgewichtswerte der Phosphat- und Wasseradsorption. Die H_3PO_4 -Adsorption erscheint nahezu unabhängig vom Pt-Gehalt, während die Menge des adsorbierten H_2O mit steigendem Pt-Gehalt sinkt. Obwohl die Untersuchungen mit konzentrierter Phosphorsäure durchgeführt wurden, nimmt das Katalysatorpulver nur eine stark verdünnte Säure auf. Die Ergebnisse kann man mathematisch anpassen, wenn man davon ausgeht, daß Kohlenstoff sowohl H_3PO_4 als auch H_2O binden kann, Pt aber nur mit H_3PO_4 in den folgenden stöchiometrischen Verhältnissen wechselwirkt (siehe Tabelle 4-2).

Tabelle 4-2: Bindungskapazitäten der Katalysatorkomponenten Platin und Kohlenstoff für H_2O und H_3PO_4

$[\text{H}_2\text{O}]/[\text{C}]$	2,17
$[\text{H}_3\text{PO}_4]/[\text{C}]$	$2,91 \cdot 10^{-2}$
$[\text{H}_3\text{PO}_4]/[\text{Pt}]$	0,47

Die Änderung der spezifischen Oberfläche des Katalysatorpulvers in Abhängigkeit vom H_3PO_4 -Gehalt wurde ebenfalls untersucht (siehe Abbildung 4-6). Dazu wurde das Katalysatorpulver mit unterschiedlichen Mengen an 85 Gew.-%iger Phosphorsäure versetzt. Mit steigendem Säuregehalt nahm die Oberfläche exponentiell ab. Dies gilt grundsätzlich für alle untersuchten Elektrodenmaterialien.

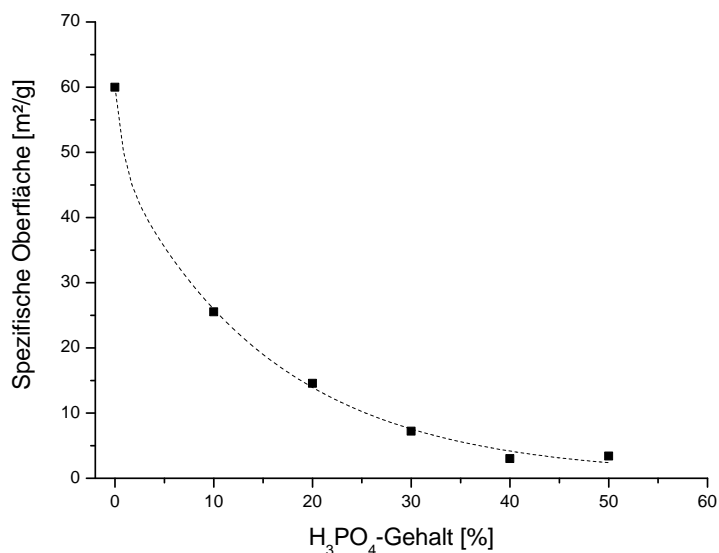


Abbildung 4-6: Abhängigkeit der mittels BET-Methode bestimmten spezifischen Oberfläche vom Phosphorsäuregehalt im Katalysator (60 % Pt/Vulcan XC-72)

Abbildung 4-7 zeigt die zugehörige Änderung des Porenvolumens mit dem Säuregehalt.

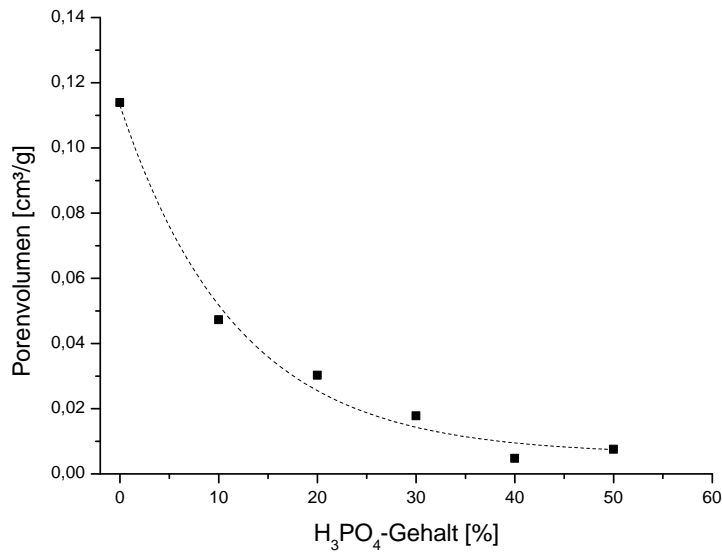


Abbildung 4-7: Abhängigkeit des mittels BET-Methode bestimmten Porenvolumens vom Phosphorsäuregehalt im Katalysator (60 % Pt/Vulcan XC-72)

Aus den Untersuchungen der Elektrokatalysatoren werden folgende Schlußfolgerungen gezogen:

- Der Elektrokatalysator adsorbiert in Abhängigkeit von seiner Zusammensetzung definierbare Mengen H₂O und H₃PO₄.
- Katalysatoren mit höherem Pt-Gehalt weisen eine kleinere spezifische und elektrochemisch aktive Oberfläche auf.
- Bei Adsorption von H₃PO₄ am Katalysatorpulver nimmt dessen Oberfläche ab.

4.2. MEA-Charakterisierung

Während des Heißpreßvorgangs bei der MEA-Herstellung findet ein Übergang der Phosphorsäure von den imprägnierten Gasdiffusionslagen in die Membran und die Elektroden statt (siehe Kapitel 3.2.4.). Die Verteilung der Phosphorsäure innerhalb der MEA läßt sich durch Phosphatanalysen der einzelnen MEA-Bestandteile (siehe Kapitel 3.6.2.) bzw. durch die Kombination von Rasterelektronenmikroskopie und energiedispersiver Röntgenspektroskopie (REM/EDX) (siehe Kapitel 3.6.5.) nachweisen. Abbildung 4-7 zeigt die qualitative Verteilung der Elemente Phosphor und Sauerstoff entlang des Querschnitts einer Sartorius-Standard-MEA, die mittels REM/EDX ermittelt wurde.

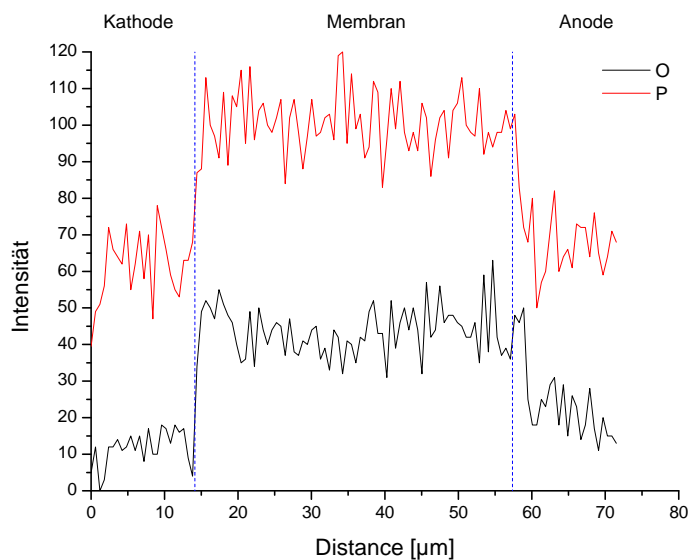


Abbildung 4-7: REM/EDX-Analyse einer Standard-MEA, dargestellt sind die Phosphor- und Sauerstoffverteilung entlang des MEA-Querschnitts

Die Elektroden enthalten substantielle Mengen H_3PO_4 . Der Hauptanteil der H_3PO_4 befindet sich in der Membran.

Abbildung 4-8 zeigt die Ergebnisse der Phosphatanalyse der einzelnen MEA-Bestandteile am Beispiel einer Sartorius-Standard-MEA.

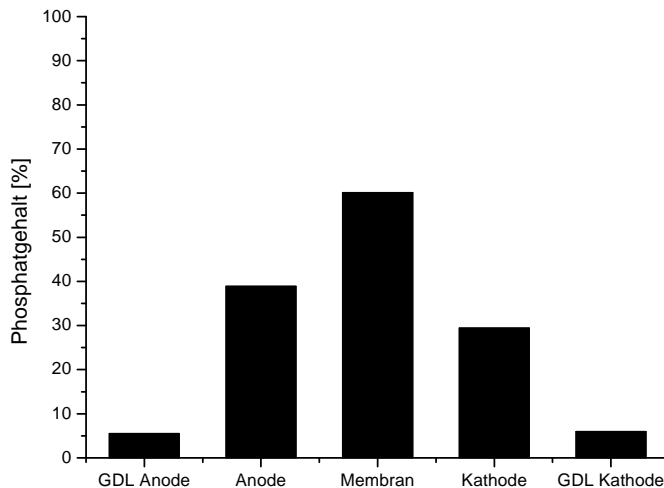


Abbildung 4-8: Phosphatgehalt der einzelnen Bestandteile einer Standard-MEA

Der Phosphatgehalt der Membran liegt, wie erwartet, jeweils bei ca. 60 % (siehe Kapitel 2.5.). Gasdiffusionslagen enthalten generell nur geringe Konzentrationen an Phosphorsäure (< 5 %). Aus der Abbildung ist ersichtlich, daß beide Elektroden erhebliche Mengen an Phosphorsäure enthalten, diese variieren je nach der Zusammensetzung der Elektrode.

Tabelle 4-3 gibt einen Überblick über den typischen Aufbau einer Standard-MEA, strukturelle Parameter des Elektrokatalysators und die Porosität. Dabei wurden die Strukturparameter in Abbildung 4-1 und Abbildung 4-2 b) zugrunde gelegt. Es wurde von der üblicherweise auf die Elektrode entfallenden H_3PO_4 -Menge ausgegangen.

Tabelle 4-3: Aufbau einer Sartorius-Standard-MEA, strukturelle Parameter des Elektrokatalysators und Porosität

		Anode	Kathode		
allgemein	Schichtdicke, exp.	$1,60 \cdot 10^{-5}$	$2,20 \cdot 10^{-5}$	m	
	Dichte Pt	21,45	21,45	g/cm ³	
	Dichte C	2,00	2,00	g/cm ³	
	Dichte konz. H ₃ PO ₄	1,87	1,87	g/cm ³	
	Volumen (kompakt) Pt	$1,109 \cdot 10^{-3}$	$5,00 \cdot 10^{-3}$	cm ³	
	Volumen (kompakt) C	$1,784 \cdot 10^{-2}$	$3,57 \cdot 10^{-2}$	cm ³	
	Volumen (kompakt) Trockenmasse	$1,895 \cdot 10^{-2}$	$4,071 \cdot 10^{-2}$	cm ³	
	Volumen H ₃ PO ₄	0,209		cm ³	
	Packungsdichte Partikel (Annahme: kugelförmige Partikel)	0,520			
	Schichtdicke Membran	$7,12 \cdot 10^{-5}$		m	
C-Partikel	Masse	$2,58 \cdot 10^{-17}$	$2,83 \cdot 10^{-17}$	g	
	Durchmesser	$2,91 \cdot 10^{-6}$	$3,00 \cdot 10^{-6}$	cm	
	Volumen	$1,29 \cdot 10^{-17}$	$1,41 \cdot 10^{-17}$	cm ³	
	Anzahl C-Partikel	$1,38 \cdot 10^{15}$	$2,52 \cdot 10^{15}$		
Pt-Cluster	Masse	$1,40 \cdot 10^{-18}$	$2,43 \cdot 10^{-18}$	g	
	Durchmesser	$5,00 \cdot 10^{-7}$	$6,00 \cdot 10^{-7}$	cm	
	Volumen	$6,55 \cdot 10^{-20}$	$1,13 \cdot 10^{-19}$	cm ³	
	Anzahl Pt-Cluster	$1,70 \cdot 10^{16}$	$4,41 \cdot 10^{16}$		
	[Pt-Cluster]/[C-Part.]	12,29	17,47		
Agglomeratpartikel	Masse Agglomerat	$1,30 \cdot 10^{-11}$	$1,96 \cdot 10^{-11}$	g	
	Durchmesser	$2,43 \cdot 10^{-6}$	$2,43 \cdot 10^{-6}$	cm	
	Volumen	$7,51 \cdot 10^{-12}$	$7,51 \cdot 10^{-12}$	cm ³	
	Anzahl C-Part. im Agglomerat	$3,03 \cdot 10^5$	$2,77 \cdot 10^5$		
	Porenvolumen im Agglomerat	$3,61 \cdot 10^{-12}$	$3,61 \cdot 10^{-12}$	cm ³	
	Anzahl Agglomerate	$4,57 \cdot 10^9$	$9,11 \cdot 10^9$		
Bilanz	Gesamtporenvolumen	$4,81 \cdot 10^{-2}$	$9,60 \cdot 10^{-2}$	0,144	cm ³
	Porenvolumen zwischen den Agglomeraten	$3,17 \cdot 10^{-2}$	$6,32 \cdot 10^{-2}$	0,095	cm ³
	Porenvolumen in den Agglomeraten	$1,65 \cdot 10^{-2}$	$3,29 \cdot 10^{-2}$	0,049	cm ³
	Volumen Trockenmasse kompakt	$1,78 \cdot 10^{-2}$	$3,56 \cdot 10^{-2}$	0,053	cm ³
	Volumen Katalysatorschicht	$6,60 \cdot 10^{-2}$	$1,32 \cdot 10^{-1}$	0,198	cm ³
	Schichtdicke, berechnet	$1,32 \cdot 10^{-5}$	$2,63 \cdot 10^{-5}$		m
	Porosität			73	%

Aus Tabelle 4-3 kann geschlußfolgert werden, daß nach Heißverpressung der MEA sämtliche Poren der Elektrode mit H₃PO₄ gefüllt sind, da das Volumen der aufgenommenen Phosphorsäuremenge das zur Verfügung stehende Porenvolumen übersteigt.

Für den Betrieb der Brennstoffzelle bedeutet das, daß die Brenngase die elektrokatalytisch aktiven Zentren nur durch Diffusion durch den Elektrolyten erreichen können. Die Konzentration der Brenngase im Elektrolyten ist von deren Löslichkeit in H₃PO₄ abhängig.

Während Phosphorsäure in der Membran durch physikalisch-chemische Wechselwirkungen gebunden ist, erfolgt die Bindung der Phosphorsäure in der Elektrode hauptsächlich durch Kapillarkräfte. Nur ein kleiner Teil wird durch physikalisch-chemische Wechselwirkungen gebunden (siehe Kapitel 4.1.). Somit ist die Phosphorsäure der Elektrode beweglich, und es besteht die Gefahr, daß H_3PO_4 während des Betriebs der Brennstoffzelle durch Produktwasser ausgetragen wird.

Der Phosphorsäuregehalt der Elektrode beeinflusst die Leistungsfähigkeit der MEA. Abbildung 4-9 zeigt die Abhängigkeit der spezifischen MEA-Leistung im Lastpunkt 500 mV vom Säuregehalt der Elektrode für den MEA-Standard. Üblicherweise steigt die MEA-Leistung mit steigendem H_3PO_4 -Gehalt an und durchläuft ein Maximum. Bei zu hohen Phosphorsäuregehalten treten MEA-Undichtigkeiten auf. Die maximal mögliche Phosphorsäuremenge wird durch die Porosität der Elektrode und der GDL bestimmt.

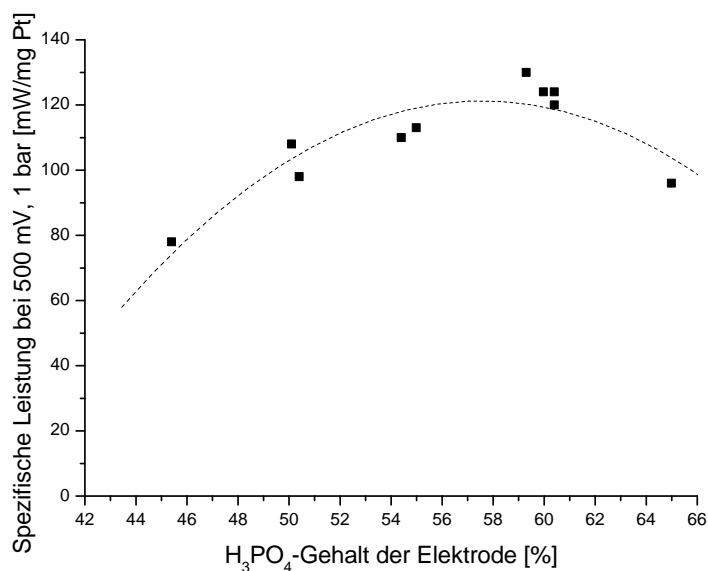


Abbildung 4-9: Abhängigkeit der spezifischen Leistung vom Phosphorsäuregehalt der Elektrode für den Sartorius-MEA-Standard (H_2 /Luft-Betrieb, 500 mV, 160 °C, 1 bar(abs.))

Die Leistung wurde generell für alle MEAs auf die Pt-Beladung der Kathode normiert. Der an der Abszisse aufgetragene Phosphorsäuregehalt der Elektrode ist der berechnete Wert, den man ausgehend von der Annahme erhält, daß die Membran 58 Gew.-% Säure aufnimmt (siehe Kapitel 2.5.) und die beiden Elektroden den gleichen Anteil an H_3PO_4 in Gew.-% enthalten.

4.3. Immobilisierung der H_3PO_4 in der Elektrode durch die Einarbeitung von PBI bzw. AB-PBI

Im Fall der NT-PEMFC wird üblicherweise das Membranpolymer Nafion in der Elektrode als Elektrolyt eingesetzt^{[3]-[7]}. Die analoge Einarbeitung von Polybenzimidazol in die Elektrode von HT-PEMFCs ist ebenfalls mehrfach in der Literatur beschrieben worden^{[6], [8]-[11]}. Sie stellt einen vielversprechenden Ansatz zur Verbesserung der Protonenleitfähigkeit bzw. zur Reduzierung des Anteils flüssiger Phosphorsäure in der Elektrode dar. Dabei ist zu beachten, daß das Polymer nicht in Form eines Films auf dem Katalysatormaterial abgeschieden werden darf. PBI bildet gasdichte Filme und würde somit die aktiven Katalysatorplätze für das Reaktionsgas blockieren. Die Aufgabe der Arbeit bestand darin, das Polymer nanoporös auf dem Katalysator abzuschneiden. Es wird erwartet, daß dadurch aufgrund der Wechselwirkung von PBI mit Phosphorsäure eine bessere Verteilung der Säure in der Elektrode erzielt werden kann. Damit würde eine Vergrößerung der Dreiphasengrenzfläche und eine bessere Verteilung des Netzwerks für den Protonentransport über die gesamte Elektrode erreicht. Zusätzlich wird eine Immobilisierung der Phosphorsäure durch Wechselwirkung mit dem Polymer erwartet.

Die Wirkungsweise von AB-PBI ist ähnlich. Allerdings handelt es sich bei AB-PBI um ein polareres Polymer, d.h. hier wird bei der Einarbeitung in die Elektrode zusätzlich eine Erhöhung des Wassergehaltes erwartet.

Die Polymere Poly[2,2'-(m-phenylen)-5,5'-bibenzimidazol] (PBI) und Poly(2,5-benzimidazol) (AB-PBI) wurden in verschiedenen Konzentrationen in die Kathode eingearbeitet. Der im ersten Schritt hergestellte PBI-Ruß (siehe Kapitel 3.5.1.) wurde auf zwei Wegen weiterverarbeitet (siehe Kapitel 3.2.1.3.). Zum einen wurde er direkt mit dem Pt/KB- bzw. Pt/VXC-Katalysator vermischt (Typ I a-Kathoden), zum anderen wurde auf dem PBI-Ruß Pt nanodispers abgeschieden (Typ I b-Kathoden). Das Polymer AB-PBI wurde ebenfalls einerseits in Form eines AB-PBI-Rußes durch Mischen mit dem Pt/VXC-Katalysator in die Kathode eingearbeitet (Typ I c-Kathoden), andererseits wurde eine AB-PBI-Lösung mit dem Pt/VXC-Katalysator gemischt (Typ I d-Kathoden) (siehe Kapitel 3.2.1.3.).

Die erhaltenen Katalysatorpulver wurden hinsichtlich spezifischer Oberfläche und H_3PO_4 - bzw. H_2O -Aufnahmevermögen charakterisiert. Abbildung 4-10 zeigt die Abhängigkeit der spezifischen Oberfläche vom Pt-Gehalt für Kathoden vom Typ I a und Typ I b im Vergleich mit Pt/VXC-Katalysatoren. In beiden Fällen wurden vergleichbare bzw. sogar größere spezifische Oberflächen gemessen.

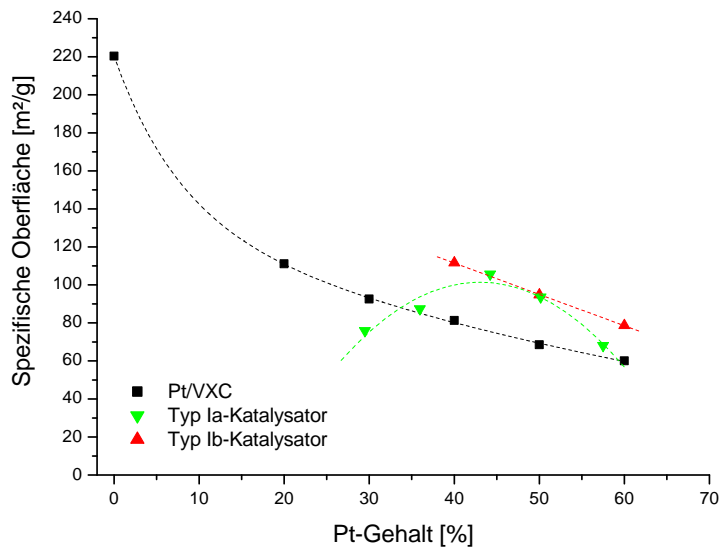


Abbildung 4-10: Abhängigkeit der mittels BET-Methode bestimmten spezifischen Oberfläche vom Pt-Gehalt für Kathoden vom Typ I a (Pt/VXC) und Typ I b im Vergleich zu Pt/Vulcan XC-72-Katalysatoren

Tabelle 4-4 gibt die Zusammensetzung der Katalysatoren wieder.

Tabelle 4-4: Zusammensetzung der in Abbildung 4-10 dargestellten Katalysatoren vom Typ I a und Typ I b

Katalysator	% Pt	% C	% PBI
Typ I a	57,50	41,97	0,53
Typ I a	50,15	46,85	3,00
Typ I a	44,23	50,81	4,96
Typ I a	35,96	56,26	7,80
Typ I a	29,50	60,50	10,00
Typ I b	40,00	48,00	12,00
Typ I b	50,00	40,00	10,00
Typ I b	60,00	32,00	8,00

Kathoden vom Typ I a durchliefen mit steigendem Pt-Gehalt ein Maximum, während die Oberfläche bei Kathoden vom Typ I b mit steigendem Pt-Gehalt analog dem unbehandelten Pt/VXC-Katalysator abnahm. Kathoden vom Typ I b wiesen generell eine im Vergleich zu reinen Pt/VXC-Katalysatoren erhöhte spezifische Oberfläche auf. Daher wird eine höhere Leistungsdichte bei Verwendung dieser Elektroden erwartet. Bei Typ I a wiesen die Kathoden mit 3 und 5 % PBI (50,2 bzw. 44,2 % Pt-Gehalt) die größte spezifische Oberfläche auf. Hier wird daher bei mittleren PBI-Gehalten ein Maximum der Leistungsdichte erwartet.

Mit dem Herstellungsweg für Typ I b-Katalysatoren steht ein technisches Verfahren zur nanodispersen Verteilung von PBI auf Elektrokatalysatoren zur Verfügung.

Eine Untersuchung der spezifischen Oberfläche einer Typ I a-Kathode bei Zugabe verschiedener Säuremengen (85 Gew.-%ige H_3PO_4) ergab, daß auch hier, wie bei reinem Pt/VXC zu sehen war (siehe Kapitel 4.1.), die Oberfläche mit steigendem Phosphorsäuregehalt exponentiell abnimmt. Abbildung 4-11 zeigt exemplarisch die Abhängigkeit der spezifischen Oberfläche vom Phosphorsäuregehalt für eine Typ I a-Kathode mit einem PBI-Gehalt von 3 %.

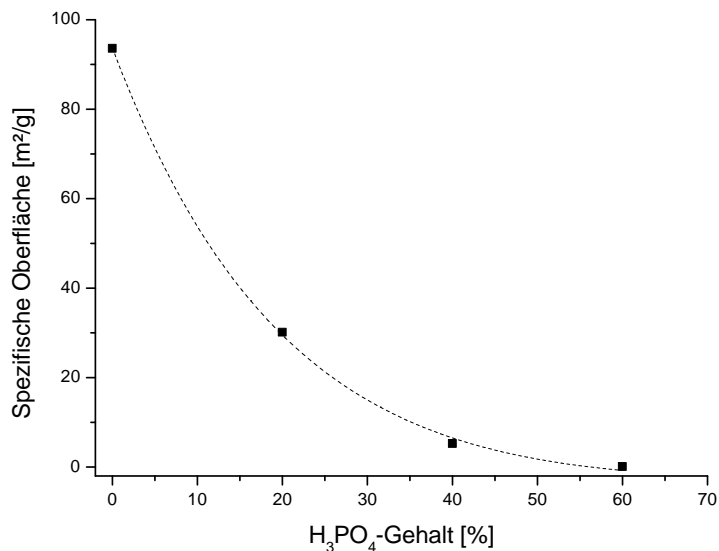


Abbildung 4-11: Abhängigkeit der mittels BET-Methode bestimmten spezifischen Oberfläche vom Phosphorsäuregehalt für Kathoden vom Typ I a (3 % PBI)

In Abbildung 4-12 ist der Einfluß des H_3PO_4 -Gehalts auf das Porenvolumen einer Typ I a-Kathode dargestellt. Bereits bei einem H_3PO_4 -Gehalt von 40 Gew.-% ist das Porenvolumen nahezu auf Null gesunken. Bei dem üblicherweise in Elektroden verwendeten H_3PO_4 -Gehalt (55-60 %) sind somit praktisch alle Poren gefüllt.

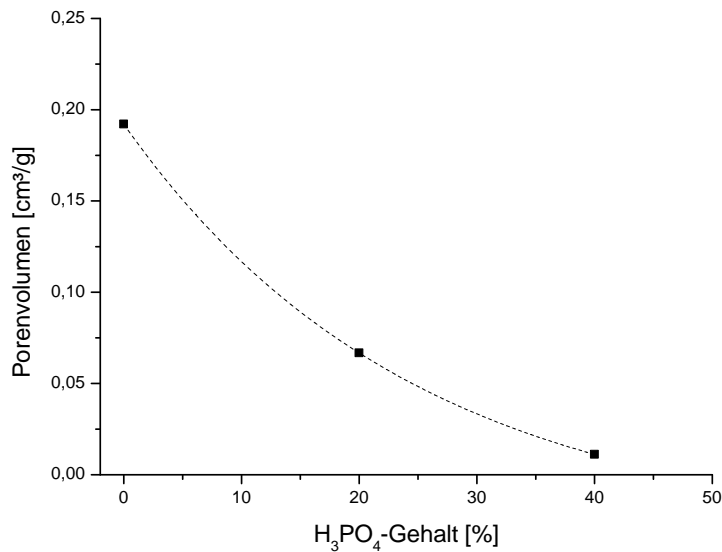


Abbildung 4-12: Abhängigkeit des mittels BET-Methode bestimmten Porenvolumens vom Phosphorsäuregehalt für Kathoden vom Typ I a (3 % PBI)

Abbildung 4-13 stellt das Phosphorsäureaufnahmevermögen von Pt/VXC-Katalysatoren und polymerhaltigen Kathodenmaterialien gegenüber. Während Typ I a-Kathoden nicht mehr Phosphat adsorbieren als Pt/VXC, treten Typ I b-Kathoden sowie AB-PBI-haltige Kathoden stärker mit der Phosphorsäure in Wechselwirkung. Die Bindekapazität für Phosphorsäure ist deutlich erhöht, wovon ein positiver Einfluß auf die MEA-Leistungsdichte erwartet wird.

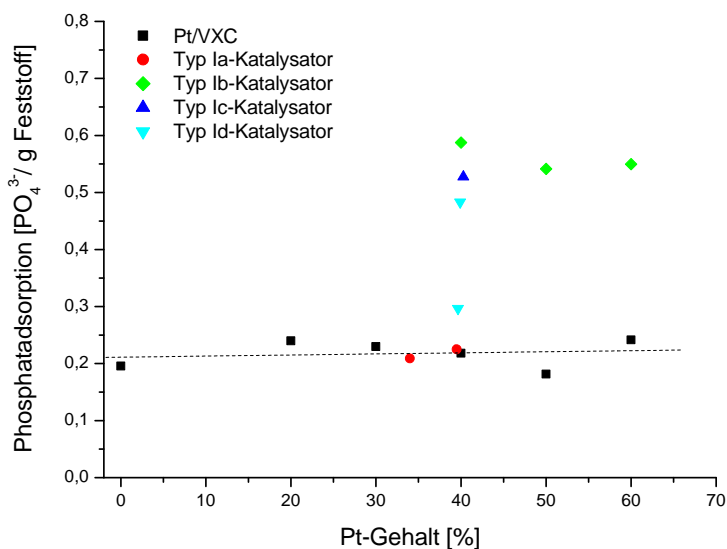


Abbildung 4-13: Abhängigkeit der Phosphatadsorption vom Pt-Gehalt für Kathoden vom Typ I a (Pt/VXC), I b, I c und I d im Vergleich zu Pt/Vulcan XC-72-Katalysatoren

Tabelle 4-5 gibt die Zusammensetzung der Katalysatoren wieder.

Tabelle 4-5: Zusammensetzung der in Abbildung 4-13 und Abbildung 4-14 dargestellten Katalysatoren vom Typ I a, I b, I c und I d

Katalysator	% Pt	% C	% Polymer
Typ I a	33,99	63,02	2,99
Typ I a	39,49	60,25	0,26
Typ I b	40,00	48,00	12,00
Typ I b	50,00	40,00	10,00
Typ I b	60,00	32,00	8,00
Typ I c	40,28	56,72	3,00
Typ I d	39,90	59,85	0,25
Typ I d	39,65	49,48	0,87

Abbildung 4-14 gibt die Ergebnisse der Untersuchung des Wasseraufnahmevermögens von Pt/VXC-Katalysatoren und polymerhaltigen Kathoden wieder. Auch das Wasseraufnahmevermögen ist im Fall von polymerhaltigen Kathoden im Vergleich zu Pt/VXC-Katalysatoren erhöht.

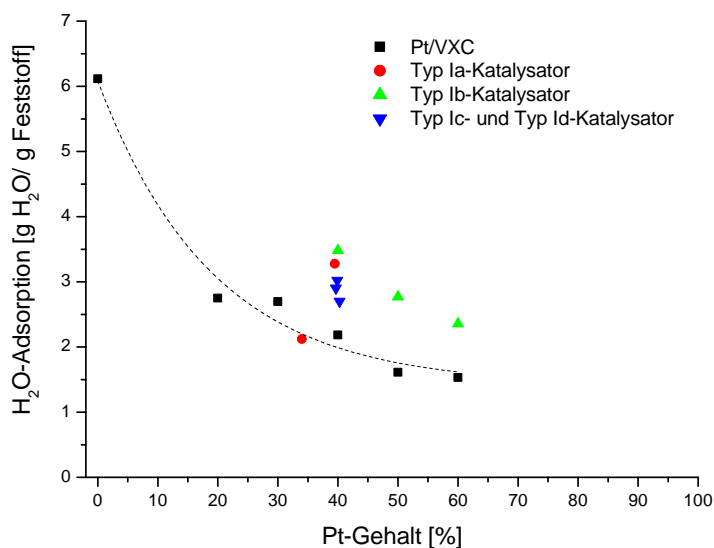


Abbildung 4-14: Abhängigkeit der Wasseradsorption vom Pt-Gehalt für Kathoden vom Typ I a (Pt/VXC), I b, I c und I d im Vergleich zu Pt/Vulcan XC-72-Katalysatoren

Abbildung 4-15 zeigt den Phosphatgehalt der Bestandteile einer Standard-MEA im Vergleich zu einer MEA mit 3 % PBI in der Kathode (Typ I a-Kathode). Die Phosphatgehalte der Kathode unterschieden sich deutlich, im Fall der Kathode mit 3 % PBI war der Phosphatgehalt ca. doppelt so groß wie bei der Standard-Kathode. Dies wird auf die Wechselwirkung des Polymers mit der Säure zurückgeführt.

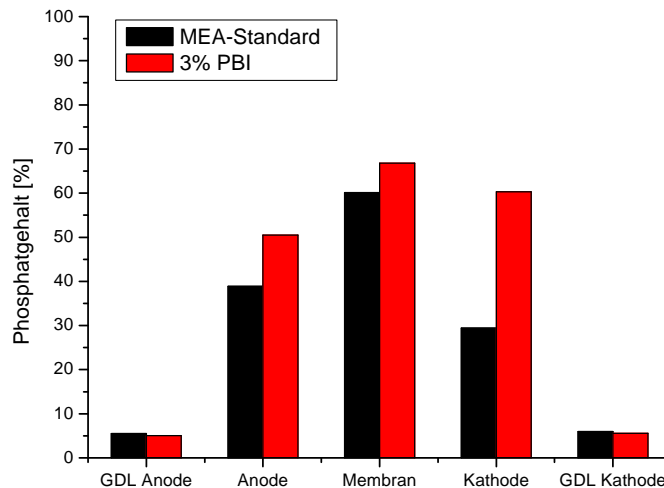


Abbildung 4-15: Phosphatgehalt der einzelnen Bestandteile einer MEA mit Typ I a-Kathode (3 % PBI, siehe Tabelle 3-5) im Vergleich zur Standard-MEA

Mit dem Additiv PBI ließen sich für die MEA-Herstellung verwendbare Kathoden erzeugen. Ein direkter Druck der Tinte auf die Membran analog der Herstellung von Standard-MEAs war jedoch nicht möglich, da die polymerhaltige Elektrodenschicht beim Trocknen brüchig wurde und die Haftung auf der Membran zu gering war. Daher mußte die Kathode nach dem in Kapitel 3.2.2.2. beschriebenen Verfahren auf die Gasdiffusionslage aufgetragen werden. Es wurden in der Regel homogene Schichten erhalten, deren Haftung auf der GDL vom PBI-Gehalt abhängig war. Bei höherem Polymergehalt wurde eine bessere Haftung erzielt. Gleichzeitig zeigten Elektrodenschichten mit höheren Polymergehalten jedoch häufiger Fehlstellen (freie Stellen auf der GDL, an denen sich kein Elektrodenmaterial befindet) und Risse. Während des Heißpreßverfahrens konnte in der Regel ein guter Kontakt zwischen Membran und Kathode hergestellt werden, wie am Beispiel der REM-Aufnahme einer MEA mit Typ I a-Kathode und einem PBI-Gehalt von 10 % deutlich wird (siehe Abbildung 4-16). Die Kathode befindet sich bei den REM-Aufnahmen stets oben.

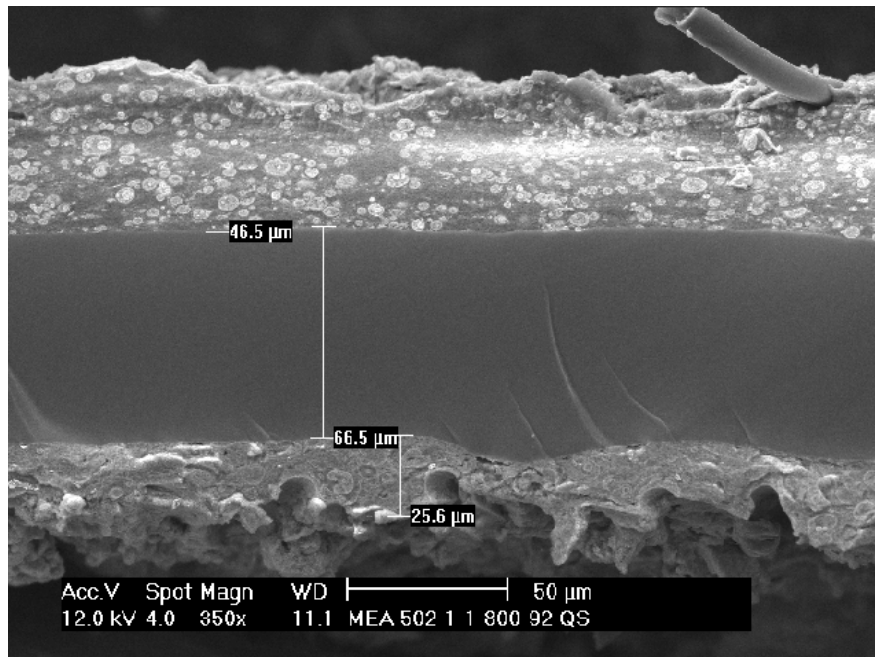


Abbildung 4-16: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des Querschnitts einer MEA mit Typ I a-Kathode (siehe Tabelle 3-5) (10 % PBI, 55 % H_3PO_4 -Gehalt der Elektrode)

Polarisationskurven von polymerhaltigen MEAs mit unterschiedlichen Phosphorsäuregehalten wurden mit dem Elektrodenkurzprogramm (siehe Kapitel 3.3.2.) aufgenommen.

Für MEAs mit Kathoden vom Typ I a (siehe Kapitel 3.2.1.3.) wurde zum einen die Abhängigkeit der MEA-Leistung vom H_3PO_4 -Gehalt der Elektrode untersucht. Exemplarisch wurden MEAs mit einem PBI-Gehalt von 10 % für die Untersuchung verwendet. Die Leistungen der MEAs wurden wiederum im Lastpunkt 500 mV bei drucklosem Betrieb der Zelle miteinander verglichen. Abbildung 4-17 zeigt die Abhängigkeit der spezifischen Leistung vom Säuregehalt der Elektrode für eine MEA mit 10 % PBI in der Kathode (Typ I a-Kathode) im Vergleich zum MEA-Standard. Die polymerhaltige MEA zeigt ebenfalls eine Zunahme der Leistung mit steigendem Phosphorsäuregehalt. Der Phosphorsäuregehalt sollte jedoch ca. 65 % nicht überschreiten, da ansonsten MEA-Undichtigkeiten auftreten können.

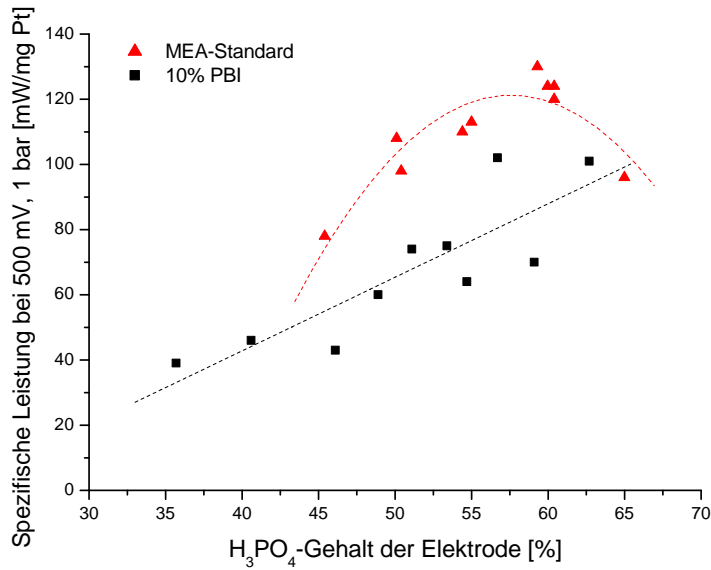


Abbildung 4-17: Abhängigkeit der spezifischen Leistung vom Phosphorsäuregehalt der Elektrode für MEAs mit Kathoden vom Typ I a (10 % PBI, siehe Tabelle 3-5) im Vergleich zum MEA-Standard (H₂/Luft-Betrieb, 500 mV, 160 °C, 1 bar(abs.))

Auch bei maximaler Leistungsdichte werden für MEAs mit Kathoden vom Typ I a mit einem PBI-Gehalt von 10 % geringere Werte als für den MEA-Standard gemessen.

Um den Einfluß des PBI-Gehaltes in der Kathode auf die MEA-Leistung zu untersuchen, wurde dieser variiert. Dabei ergab sich sowohl bei Verwendung von Pt/Ketjen Black (Pt/KB) als auch bei Pt/Vulcan XC-72 (Pt/VXC) als Katalysatormaterial ein Maximum im Kurvenverlauf, wie Abbildung 4-18 und Abbildung 4-19 zeigen.

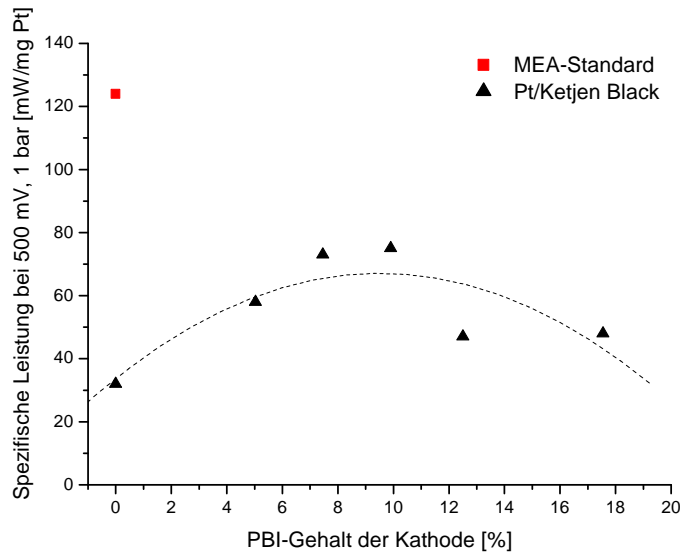


Abbildung 4-18: Abhängigkeit der spezifischen Leistung vom PBI-Gehalt für MEAs mit Kathoden vom Typ I a (50 % Pt/Ketjen Black, siehe Tabelle 3-4) im Vergleich zur Standard-MEA (46 % H_3PO_4 -Gehalt der Elektrode, H_2 /Luft-Betrieb, 500 mV, 160 °C, 1 bar(abs.))

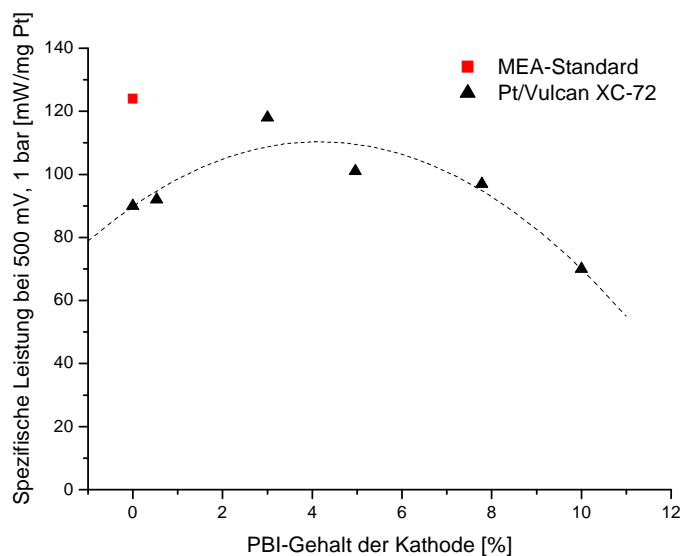


Abbildung 4-19: Abhängigkeit der spezifischen Leistung vom PBI-Gehalt für MEAs mit Kathoden vom Typ I a (60 % Pt/Vulcan XC-72, siehe Tabelle 3-5) im Vergleich zur Standard-MEA (59 % H_3PO_4 -Gehalt der Elektrode, H_2 /Luft-Betrieb, 500 mV, 160 °C, 1 bar(abs.))

Ayad et al.^[6] untersuchten den Einfluß verschiedener Polymergehalte auf die Sauerstoffreduktionsreaktion für eine Reihe von Polymeren bei Raumtemperatur. Sie fanden ebenfalls ein Maximum, dessen Lage vom jeweiligen Polymer abhängig ist. Seland et al.^[8] untersuchten den Einfluß unterschiedlicher PBI-Beladungen von Kathode und Anode auf die

MEA-Performance. Sie kamen zu dem Ergebnis, daß eine hohe PBI-Beladung auf der Kathodenseite von Vorteil ist. Bei der Variation des PBI-Gehalts der Kathode lieferte die MEA mit dem höchsten PBI-Gehalt die beste Leistung. Die PBI-Beladung lag bei $0,6 \text{ mg/cm}^2$ bei einer Pt-Beladung von ebenfalls $0,6 \text{ mg/cm}^2$. Für die im Rahmen dieser Arbeit untersuchte MEA mit 3 % PBI in der Kathode lag die PBI-Beladung bei nur $0,1 \text{ mg/cm}^2$ und die Pt-Beladung bei $1,7 \text{ mg/cm}^2$.

Sowohl für die Untersuchungen mit Pt/KB als auch mit Pt/VXC wurde eine MEA getestet, deren Kathode lediglich aus dem Katalysatormaterial bestand, ohne Zusatz von Polymer. Die Einarbeitung eines Polymers in die Kathode führte sowohl bei Verwendung von Pt/KB als auch bei Verwendung von Pt/VXC als Katalysator zu einer Steigerung der Leistung. Das wird auf eine Erhöhung der Anzahl aktiver Plätze bei zunehmendem Polymergehalt (Vergrößerung der Dreiphasengrenzfläche (siehe Kapitel 2.1.)) aufgrund der besseren Verteilung der Phosphorsäure in der Elektrode infolge deren Wechselwirkung mit dem Polymer zurückgeführt. Die Säure wird durch Wechselwirkung mit dem Polymer in der Elektrode gleichzeitig immobilisiert. Bei weiterem Anstieg des PBI-Gehaltes werden aktive Katalysatorplätze durch das Polymer blockiert, wodurch die Diffusion des Sauerstoffs zur Katalysatoroberfläche erschwert wird (Verkleinerung der Dreiphasengrenzfläche). Das bewirkt ein Absinken der MEA-Leistung.

Bei Kathoden vom Typ I b wurde Platin direkt in einem Sprühtrocknungsprozeß auf dem getrockneten PBI-Ruß abgeschieden (siehe Kapitel 3.2.1.3.). Daher sollte hier eine Blockierung von aktiven Pt-Plätzen durch das Polymer ausgeschlossen sein. Diese Pt/PBI-VXC-Katalysatoren wiesen eine größere Oberfläche als Pt/VXC-Katalysatoren auf (siehe Abbildung 4-10). Die spezifischen Oberflächen waren vergleichbar mit denen der Kathoden vom Typ I a bei mittlerem PBI-Gehalt (3 und 5 %). Daher wurde hier zumindest eine vergleichbare Leistung erwartet. Die maximale Leistung von 118 mW/mg Pt einer MEA des Typs I a (3 % PBI) wurde jedoch nicht erreicht (siehe Abbildung 4-20). Teilweise lagen die Leistungen der MEAs mit Typ I b-Kathoden sogar unterhalb der Leistung einer MEA ohne Kathodenadditive.

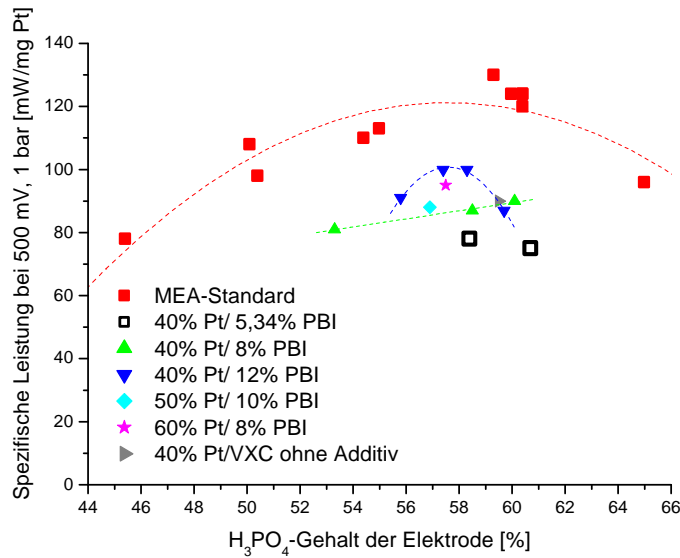


Abbildung 4-20: Abhängigkeit der spezifischen Leistung vom Phosphorsäuregehalt der Elektrode für MEAs mit Kathoden vom Typ I b (siehe Tabelle 3-6) im Vergleich zum MEA-Standard (H₂/Luft-Betrieb, 500 mV, 160 °C, 1 bar(abs.))

Die PBI-Gehalte der Kathoden vom Typ I b waren in jedem Fall > 5 % (siehe Tabelle 3-6) und damit möglicherweise zu hoch (siehe Abbildung 4-19). Da Platin im letzten Fertigungsschritt auf der PBI/VXC-Oberfläche abgeschieden wurde, war möglicherweise auch die elektronische Anbindung des Elektrokatalysators eingeschränkt.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß eine nanodisperse Abscheidung von PBI auf dem Katalysatorträger mit technisch relevanten Verfahren möglich ist. Die Leistungsdichte von MEAs mit entsprechenden Elektroden blieb allerdings unter den Erwartungen. PBI-haltige Kathoden binden erwartungsgemäß verstärkt H₃PO₄ wie auch H₂O. Allerdings wird die Zugänglichkeit der Katalysatorpartikel bedingt durch niedrigere O₂-Diffusion^[12] eingeschränkt, was sich negativ auf die MEA-Leistungsdichte auswirkt. Zwar ist die O₂-Löslichkeit im System PBI/H₃PO₄ im Vergleich zu konzentrierter H₃PO₄ leicht erhöht (ca. Faktor 2-3), der O₂-Diffusionskoeffizient im PBI/H₃PO₄-System beträgt jedoch nur ca. ein Zehntel des O₂-Diffusionskoeffizienten in konzentrierter H₃PO₄.

Bei AB-PBI war keine weitgehende Untersuchung der Abhängigkeit der MEA-Leistung vom Polymer-Gehalt in der Elektrode möglich, da sich aufgrund der schlechten Löslichkeit des Polymers maximal 3 % in die Elektrodenrezeptur der Kathode einarbeiten ließen. Dabei wurde das AB-PBI zum einen in Form eines Rußes (Kathoden vom Typ I c) und zum anderen in Form einer wäßrigen Lösung bzw. gelöst in einem Ameisensäure/NMP-Gemisch

(Kathoden vom Typ I d) in die Elektrodentinte eingearbeitet (siehe Kapitel 3.2.1.3. und Kapitel 3.5.2.). Die Einarbeitung des AB-PBI-Rußes war insofern problematisch, da das Polymer hierbei in ethanolischer Natronlauge gelöst wurde, und Reste der Natronlauge die MEA-Leistung herabsetzen können. Außerdem ist zu erwarten, daß auch hier durch Anlagerung des Polymers aktive Katalysatorplätze blockiert werden. Mit Wasser bzw. Ameisensäure/NMP ließen sich nur Lösungen mit AB-PBI-Gehalten unter 1 Gew.-% herstellen.

Die Elektrodenschichten, die in Ameisensäure/NMP gelöstes AB-PBI enthielten, wiesen viele Fehlstellen auf, da nach dem in Kapitel 3.2.2.2. beschriebenen Herstellungsverfahren für experimentelle Kathoden beim Lösen der GDE von der PE-Folie ein erheblicher Teil der Elektrodenschicht an der Folie haften blieb. Elektrodenschichten, die in Wasser gelöstes AB-PBI enthielten und Kathoden vom Typ I c zeigten dagegen keine mit bloßem Auge sichtbaren Risse und wiesen kaum Fehlstellen auf. Hier bestand eine gute Haftung der Elektrodenschicht auf der GDL.

Die Ergebnisse der Untersuchungen zur Abhängigkeit der MEA-Leistung vom Phosphorsäuregehalt der Elektrode sind in Abbildung 4-21 zu sehen.

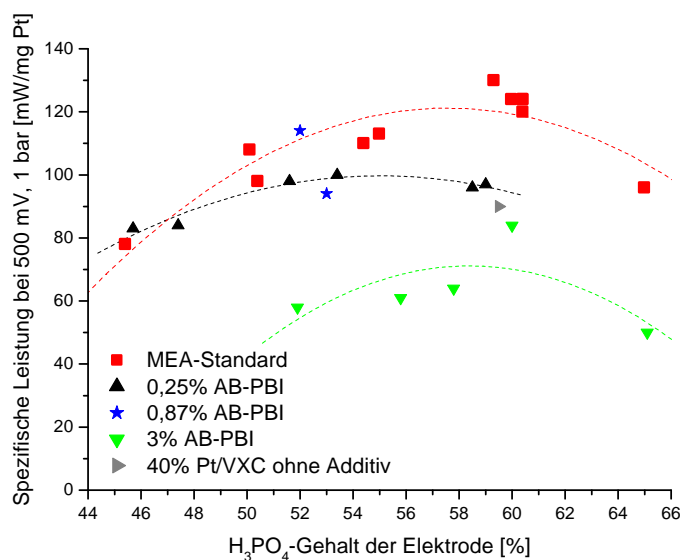


Abbildung 4-21: Abhängigkeit der spezifischen Leistung vom Phosphorsäuregehalt der Elektrode für MEAs mit Kathoden vom Typ I c und Typ I d (siehe Tabelle 3-7) im Vergleich zum MEA-Standard (H₂/Luft-Betrieb, 500 mV, 160 °C, 1 bar(abs.))

Die Leistungen der MEAs vom Typ I c (3 % AB-PBI in der Kathode) lagen ausnahmslos unterhalb der Leistung einer Vergleichs-MEA ohne Kathodenadditive, während die Leistungen der MEAs vom Typ I d (0,25 % und 0,87 % AB-PBI) teilweise geringfügig

darüber lagen. Das beste Ergebnis lieferte eine MEA mit einem AB-PBI-Gehalt von 0,87 % in der Kathode (Typ I d-Kathode). Die Leistungen waren insgesamt mit denen von PBI-haltigen MEAs vergleichbar. Allerdings war keine Verbesserung, wie aufgrund der hydrophileren Eigenschaften von AB-PBI erwartet, festzustellen. In Hinblick auf die MEA-Leistung sollte ein höherer AB-PBI-Gehalt von Vorteil sein (siehe Leistungsmaximum bei PBI-haltigen MEAs in Abbildung 4-18 und Abbildung 4-19). Um das zu erreichen, ist ein geeigneteres Herstellungsverfahren notwendig, bei dem die Abscheidung des AB-PBI in feinverteilter Form gewährleistet ist.

Mit polymerhaltigen MEAs mit 3 % PBI (Typ I a-Kathode) bzw. 0,87 % AB-PBI (Typ I d-Kathode) wurden nahezu Leistungswerte von Standard-MEAs erreicht. Allerdings war die Haftung der Elektrodenschicht bei polymerhaltigen Kathoden verschlechtert. Daher war auch kein direktes Auftragen der Elektrodenschicht auf die Membran, wie das bei Standard-MEAs der Fall ist, möglich. Das Aufbringen der Elektrodenschicht auf die Gasdiffusionslage (siehe Kapitel 3.2.2.2.) stellte eine geeignete Alternative dar. Die Polymere PBI bzw. AB-PBI sind daher nur bedingt (nicht im Hinblick auf eine kontinuierliche MEA-Herstellung) als Ersatz für die Additive der Standard-MEAs geeignet.

Eine MEA mit Typ I a-Kathode (2,85 % PBI), die sich im Elektrodenkurzprogramm durch eine besonders hohe Leistung auszeichnete, und eine Sartorius Standard-MEA wurden zusätzlich einem Temperaturbelastungstest über einen Zeitraum von 60 Stunden unterzogen (siehe Kapitel 3.3.4.). Dabei wurde die Stromdichte bei einer konstanten Spannung und einem Druck von 1 bar bei verschiedenen Temperaturen aufgezeichnet. Die Stromdichte wurde über einen Zeitraum von jeweils 10 h bei 160 °C, 180 °C, 140 °C, 100 °C und 60 °C gemessen (Testphasen). Dazwischen erfolgte jeweils eine Messung bei 160 °C über einen Zeitraum von 2 h (160 °C-Referenzmessungen). Die MEA mit dem Additiv PBI zeigte im Vergleich mit einer Standard-MEA eine höhere Stabilität im Betrieb bei 160 °C (übliche Betriebstemperatur für HT-PEMFCs). Während die Standard-MEA schon bei dieser Temperatur einem deutlichen Leistungsabfall unterlag, blieb die Leistung der MEA mit PBI nahezu konstant. Hier zeigte sich erst bei einer Betriebstemperatur von 180 °C ein deutlicher Leistungsabfall. Das Polymer hat somit einen positiven Einfluß auf die Temperaturstabilität. Abbildung 4-22 zeigt das Ergebnis der Testphasen für die PBI-haltige MEA im Vergleich zur Standard-MEA.

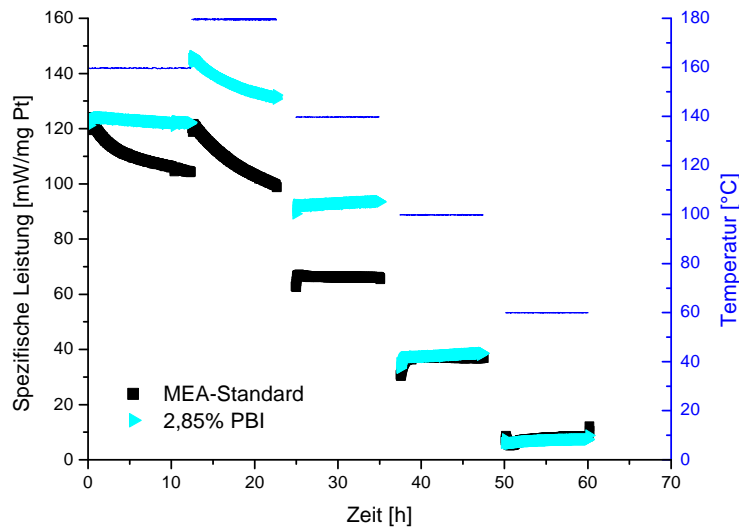


Abbildung 4-22: Temperaturbelastungstest für eine MEA mit Typ I a-Kathode (2,85 % PBI, siehe Tabelle 3-5) im Vergleich zur Standard-MEA, dargestellt sind die spezifische Leistung bei $U = 0,5 \text{ V}$, $p = 1 \text{ bar(abs.)}$ und die Temperatur während der Meßphasen

Betrachtet man die 160 °C -Referenzmessungen (siehe Abbildung 4-23), so fällt auf, daß im Fall der PBI-haltigen MEA nach jeder Testphase wieder nahezu der Ausgangswert der Leistung erreicht wurde. Dagegen wurde bei der Standard-MEA schon nach der ersten Testphase der Anfangswert nicht mehr erreicht, und nach der Testphase bei 180 °C war die bei den 160 °C -Referenzmessungen erzielte Stromdichte noch weiter herabgesetzt.

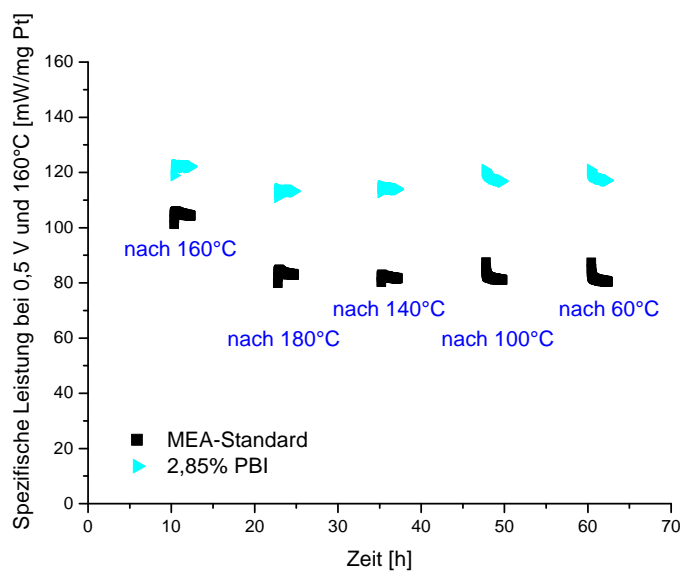


Abbildung 4-23: Temperaturbelastungstest für eine MEA mit Typ I a-Kathode (2,85 % PBI, siehe Tabelle 3-5) im Vergleich zur Standard-MEA, dargestellt ist die spezifische Leistung bei $U = 0,5 \text{ V}$, $p = 1 \text{ bar(abs.)}$ während der 160 °C -Referenzmessungen

Zusammenfassend läßt sich anmerken, daß es gelungen ist, PBI nanodispers auf Vulcan XC-72 abzuscheiden. Auf dem erhaltenen PBI-Ruß ließ sich in einem Sprühtrocknungsprozeß wiederum Pt nanodispers abscheiden. Entsprechende Elektroden binden signifikant mehr H_3PO_4 und H_2O . Der Einfluß des Polybenzimidazols auf die MEA-Leistung blieb jedoch unter den Erwartungen, da durch die Anwesenheit des Polymers in der Elektrode der O_2 -Diffusionskoeffizient deutlich herabgesetzt wird^[12].

Oberfläche und Porosität sinken mit steigendem H_3PO_4 -Gehalt wie bei additivfreien Elektroden, also sind auch hier O_2 -Löslichkeit und O_2 -Diffusion entscheidend. Im Endeffekt hat das PBI also kaum einen Einfluß auf die MEA-Performance. Es konnte jedoch gezeigt werden, daß die Temperaturbeständigkeit einer MEA durch die Einarbeitung von PBI verbessert wird. Die Ursachen der beobachteten Degradationseffekte wurden nicht systematisch untersucht, aber es wird davon ausgegangen, daß PBI einerseits die H_3PO_4 -Bindefähigkeit der MEA erhöht (siehe Abbildung 4-13) und andererseits einen stabilisierenden Effekt auf die Struktur der MEA ausübt. Die besten Ergebnisse wurden mit MEAs, die nur geringe Mengen PBI in der Kathode enthielten, erzielt. Daher wird vermutet, daß das Polymer über oberflächenaktive Effekte wirkt und eine homogenere Verteilung der Elektrodenkomponenten, insbesondere H_3PO_4 und H_2O , bewirkt. Im folgenden wurden daher verschiedene oberflächenaktive Additive in die Kathode eingearbeitet. Die Ergebnisse sind in Kapitel 4.4. zusammengefaßt.

4.4. Einarbeitung von oberflächenaktiven Additiven in die Elektrode

Es wurde eine Reihe von Additiven in die Elektrode eingearbeitet, um zum einen die Verarbeitbarkeit der Materialien zu testen und zum anderen die resultierenden Effekte auf die MEA-Leistungsfähigkeit zu untersuchen.

Durch die Einarbeitung protonenleitender und wasserbindender Additive sollte eine Erhöhung der Sauerstofflöslichkeit und -diffusion in der Elektrode resultieren. Die Sauerstofflöslichkeit kann durch Erhöhung des Wassergehalts der Kathode gesteigert werden (siehe Kapitel 2.7.3.) bzw. durch die Einarbeitung oberflächenaktiver Additive. Außerdem wird durch die Verwendung der Additive eine bessere Verteilung der Phosphorsäure in der Elektrode angestrebt.

Der phosphorylierte Ruß (siehe Kapitel 3.4.2.) weist eine geringe Eigenleitfähigkeit und Bindungsfähigkeit für H_3PO_4 auf. Er wurde erstmals als Zusatz zur Elektrodenrezeptur getestet.

Oberflächenfunktionalisierte polymere Nanopartikel der Firma Rhein-Chemie (siehe Kapitel 3.4.2.) wurden erfolgreich als Filler für HT-PEM-Elektrolytmembranen getestet^[13]. Größe, Funktionalisierung sowie Partikeldichte der Nanofiller sind chemisch und verfahrenstechnisch einstellbar. In Elektroden wurden die Filler erstmalig eingesetzt.

Silikate wie z.B. Tetraethoxysilan (TEOS) wurden von Vormoor erfolgreich in die PBI-Membranrezeptur eingearbeitet^[14]. Die erhaltenen Hybridmembranen zeichneten sich zum Teil durch höhere mechanische Stabilität und höhere Leitfähigkeiten als standardisierte Vergleichsmembranen aus. Die Einarbeitung von SiO_2 und organisch modifizierten Silikaten in eine Nafion-Membran wurde bereits mehrfach untersucht^{[15]-[18]}. Kang beschreibt die Einarbeitung anorganischer Protonenleiter auf der Basis von SiO_2 und ZrO_2 in die Elektrode^[19]. Wang et al. verwendeten SiO_2 -Gel als Ersatz für Nafion in der Elektrode^[20]. Das Ziel der vorliegenden Arbeit bestand darin, zu testen, ob sich entsprechende Additive in die Elektrode einer HT-PEMFC einarbeiten lassen, und etwaige positive Effekte auf die MEA-Leistungsfähigkeit nachzuweisen. Getestet wurden Wacker Silikat TES 40 WN und Aerosil 380 (siehe Kapitel 3.4.2.). Beide Additive sollten aufgrund ihres hohen Gehaltes an OH-Gruppen in der Lage sein, H_3PO_4 und H_2O zu binden.

Die Einarbeitung von Zirkoniumverbindungen ($\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2$, $\text{Zr}(\text{OBU})_4$) in die Polymermembran zur Erhöhung der Protonenleitfähigkeit und der mechanischen Stabilität bzw. zur Verringerung der Permeation von Methanol durch die Membran in DMFCs wurde bereits mehrfach untersucht^{[21]-[25]}. Dugaro stellte Membranen aus einer Kombination von

modifizierten Zirkoniumhydrogenphosphaten mit sulfonierten Polyetheretherketonen her^[23]. Wang arbeitete eine anorganische Zirkoniumkomponente ($\text{Zr}(\text{OBU})_4$) in die PBI-Membran ein^[21], wobei das $\text{Zr}(\text{OBU})_4$ zu einem amorphen Oxid hydrolysiert wurde. Die erhaltenen Hybridmembranen wiesen eine verbesserte mechanische Stabilität und Leitfähigkeit gegenüber Hybridmembranen auf Basis von TEOS auf. Im Rahmen dieser Arbeit wurde Zirkonium(IV)-hydroxid anstelle von Zirkonium(IV)-hydrogenphosphat in die Elektrode eingearbeitet. Beide Substanzen sind in der Elektrodentinte nicht löslich, Zirkonium(IV)-hydroxid wies jedoch die kleinere Partikelgröße auf und ließ sich problemlos in der Tinte suspendieren ohne deren Druckbarkeit zu beeinflussen. Bei Imprägnierung mit Phosphorsäure wird die Bildung von Zirkonium(IV)-hydrogenphosphat erwartet, das als fester Protonenleiter in der Elektrode fungiert. Der Vorteil eines festen Protonenleiters besteht darin, daß im Vergleich zu einem flüssigen Elektrolyten die Gefahr des Auswaschens aus der Elektrode geringer ist, und daß dieser keine gasdichten Filme um die Katalysatorpartikel bilden kann. Aufgrund seines hydrophilen Charakters kann Zirkonium(IV)-hydroxid außerdem Wasser in der Elektrode fixieren. Es kann daher neben der Protonenleitfähigkeit auch den Wassergehalt der Elektrode erhöhen.

Triethanolamin zeigt eine starke Neigung zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen und ist daher Bestandteil von oberflächenaktiven Verbindungen wie Hordaphos.

Zunächst wurden die spezifischen Oberflächen der festen Additivmaterialien bestimmt. Tabelle 4-6 gibt die Ergebnisse wieder.

Tabelle 4-6: Spezifische Oberfläche von phosphoryliertem Vulcan XC-72, Zirkonium(IV)-hydroxid, Aerosil 380

Additiv	Spezifische Oberfläche [m^2/g]
Phosphorylierter Vulcan XC-72	111
Zirkonium(IV)-hydroxid	150
Aerosil 380*	380

* Herstellerangabe

Die Herstellung der Elektrodentinten erfolgte wie in Kapitel 3.2.1.3. beschrieben. Alle Additivmaterialien ließen sich ohne Probleme in die Tinte einarbeiten. Als Katalysator wurde 40 % Pt/VXC verwendet.

Proben der hergestellten Kathodentinten wurden getrocknet und eine Bestimmung der spezifischen Oberfläche in Abhängigkeit vom Additivgehalt wurde durchgeführt. Bei den Additiven Wacker Silikat TES 40 WN und Aerosil 380 wird ein Anstieg der spezifischen Oberfläche mit steigendem Additivgehalt beobachtet (siehe Abbildung 4-24).

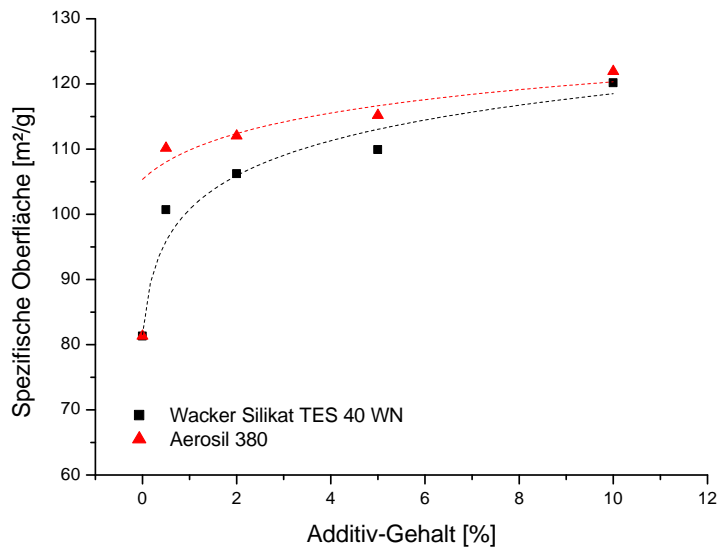


Abbildung 4-24: Abhängigkeit der mittels BET-Methode bestimmten spezifischen Oberfläche vom Additivgehalt für Elektrokatalysatoren vom Typ II und Typ III mit den Additiven Wacker Silikat TES 40 WN und Aerosil 380

Das Additiv Aerosil 380 besitzt eine sehr große spezifische Oberfläche, die laut Herstellerangaben bei 380 m²/g liegt, was den Anstieg der spezifischen Oberfläche der Kathode mit steigendem Aerosilgehalt erklärt.

Bei den übrigen Additiven wird ein Maximum durchlaufen (siehe Abbildung 4-25).

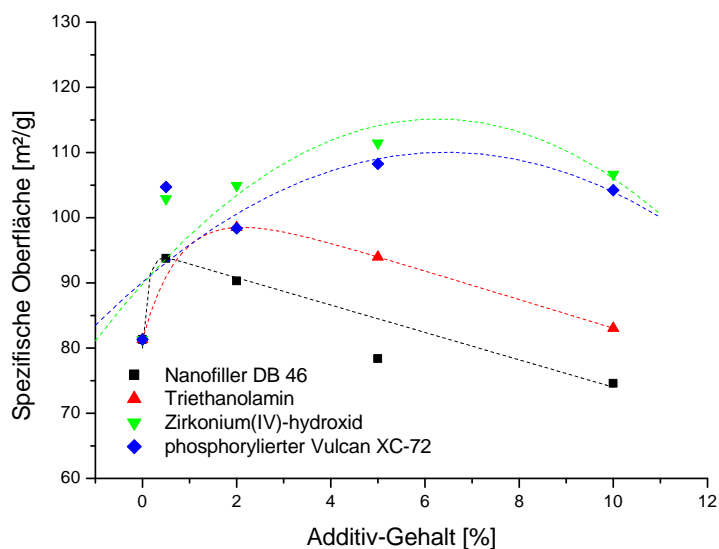


Abbildung 4-25: Abhängigkeit der mittels BET-Methode bestimmten spezifischen Oberfläche vom Additivgehalt für Elektrokatalysatoren vom Typ II und Typ III mit den Additiven Nanofiller DB46, Triethanolamin, Zirkonium(IV)-hydroxid und phosphorylierter Vulcan XC-72

Insgesamt weisen Kathoden mit dem Additiv Aerosil 380 die größten spezifischen Oberflächen auf, während Kathoden unter Verwendung des Nanofillers DB46 die kleinsten Oberflächen zeigen.

Die additivhaltigen Kathodentinten wurden außerdem hinsichtlich ihrer Bindekapazität für H_3PO_4 charakterisiert. Das H_3PO_4 -Aufnahmevermögen wurde für unterschiedliche Additivgehalte analysiert. In Abbildung 4-26 ist die Phosphatadsorption in Abhängigkeit vom Pt-Gehalt dargestellt (die dazugehörigen Additivgehalte können Tabelle 4-7 entnommen werden). Es sind keine signifikanten Unterschiede feststellbar. Die Phosphatadsorption liegt im Bereich der Pt/VXC-Katalysatorpulver bzw. der Standard-Tinte. Lediglich Kathoden mit dem Additiv Triethanolamin zeigen zum Teil ein geringfügig erhöhtes Phosphorsäureaufnahmevermögen.

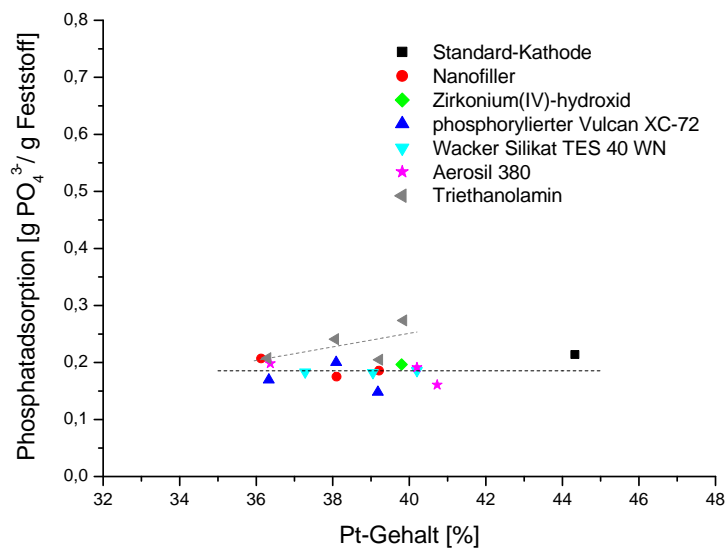


Abbildung 4-26: Abhängigkeit der Phosphatadsorption vom Pt-Gehalt für Kathoden vom Typ II und Typ III im Vergleich zur Standard-Kathode

Tabelle 4-7: Zusammensetzung der in Abbildung 4-26 dargestellten Katalysatoren vom Typ II und Typ III

Additiv	% Pt	% C	% Additiv	% Additiv bezogen auf Pt/VXC
phosphorylierter Ruß	39,18	58,78	2,04	2,08
phosphorylierter Ruß	38,09	57,14	4,77	5,01
phosphorylierter Ruß	36,33	54,49	9,18	10,11
Nanofiller DB46	39,21	58,81	1,98	2,02
Nanofiller DB46	38,10	57,14	4,76	5,00
Nanofiller DB46	36,13	54,20	9,67	10,71
Wacker Silikat TES 40 WN	40,20	57,91	1,96	2,00
Wacker Silikat TES 40 WN	39,05	57,15	4,75	4,99
Wacker Silikat TES 40 WN	37,28	53,63	9,06	9,97
Aerosil 380	40,73	58,69	0,66	0,67
Aerosil 380	40,20	57,93	1,96	2,00
Aerosil 380	36,37	54,56	9,07	9,98
Zirkonium(IV)-hydroxid	39,80	59,70	0,50	0,50
Triethanolamin	39,85	59,78	0,37	0,38
Triethanolamin	39,22	58,82	1,96	2,00
Triethanolamin	38,07	57,10	4,83	5,08
Triethanolamin	36,30	54,45	9,25	10,19

Zur Untersuchung der Verteilung der Phosphorsäure innerhalb der MEA wurden Phosphatanalysen der einzelnen MEA-Bestandteile durchgeführt. Abbildung 4-27 zeigt am Beispiel des Additivs phosphorylierter Ruß den Vergleich der Phosphatgehalte der MEA-Bestandteile mit einer Standard-MEA.

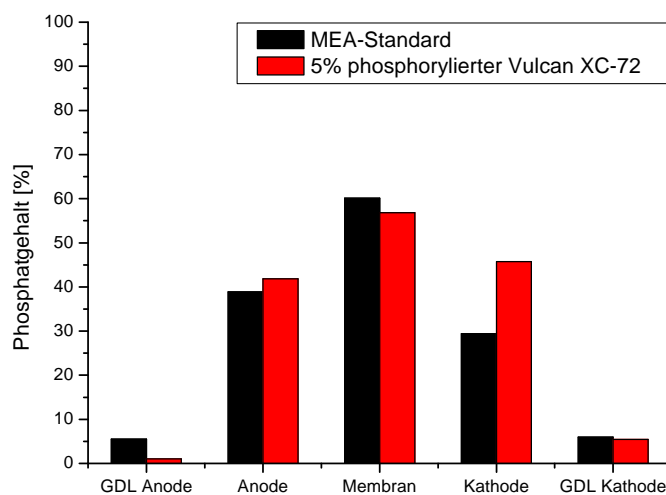


Abbildung 4-27: Phosphatgehalt der einzelnen Bestandteile einer MEA mit Typ III-Kathode (5 % phosphorylierter Vulcan XC-72, siehe Tabelle 3-9) im Vergleich zur Standard-MEA

Für alle untersuchten Additive wurde ein im Vergleich zur Standard-MEA erhöhter Phosphatgehalt der Kathode gefunden (siehe Tabelle 4-8). Daraus läßt sich schließen, daß die Additive in der Lage sind, die Phosphorsäure besser in der Kathode zu fixieren.

Tabelle 4-8: Phosphatgehalte der einzelnen Bestandteile von MEAs mit Kathoden vom Typ II (siehe Tabelle 3-8) und Typ III (siehe Tabelle 3-9) im Vergleich zur Standard-MEA

MEA-Bezeichnung	GDL Anode [%]	Anode [%]	Membran [%]	Kathode [%]	GDL Kathode [%]
Standard-MEA	5,50	38,90	60,15	29,43	6,00
5 % phosphorylierter Ruß	1,03	41,85	56,83	45,75	5,48
0,5 % Nanofiller DB46	1,30	31,30	56,23	33,68	5,20
2 % Nanofiller DB46	1,25	37,60	56,30	37,10	9,80
5 % Nanofiller DB46	0,93	31,45	68,35	41,80	7,70
10 % Nanofiller DB46	2,50	32,45	54,83	40,18	9,10
10 % Wacker Silikat TES 40WN	2,38	33,03	59,10	41,00	7,35
2 % Aerosil 380	2,50	41,40	55,10	43,88	5,60
5 % Aerosil 380	2,25	45,75	53,05	39,65	4,68
10 % Aerosil 380	3,40	43,93	55,13	39,90	10,30
0,5 % Zirkonium(IV)-hydroxid	1,73	42,33	56,10	41,95	8,00
2 % Zirkonium(IV)-hydroxid	1,80	33,15	55,83	41,16	9,73
5 % Zirkonium(IV)-hydroxid	4,95	52,33	63,48	53,45	9,10
0,4 % Triethanolamin	2,90	42,70	62,15	45,53	10,25
10 % Triethanolamin	2,13	35,18	56,00	38,10	10,73

Jedes Additiv wurde in vier verschiedenen Konzentrationen (0,5; 2; 5 und 10 Gew.-% bezogen auf den Pt-Katalysator) in die Kathodentinte eingearbeitet (siehe Kapitel 3.2.1.3.). Es ließen sich in jedem Fall für die MEA-Herstellung verwendbare Kathodenschichten herstellen. Lediglich bei Verwendung von Aerosil 380 als Additiv traten beim Drucken der Elektrodenschicht Probleme auf. Hier konnte die Tinte nicht auf die standardmäßig verwendete Polyethylen-Folie gedruckt werden, da die Haftung an der Folie zu stark war. Beim Lösen der getrockneten GDE von der Folie blieb die Elektrodenschicht nahezu vollständig an der Folie haften. Daher wurde die Tinte alternativ auf PTFE-Folie gedruckt. Hierbei zog sich die noch flüssige Elektrodenschicht jedoch während des Druckvorgangs rasch zusammen, so daß die Randbereiche der resultierenden GDEs Fehlstellen aufwiesen.

Bezüglich Homogenität der Schicht und Haftung des Elektrodenmaterials auf der Gasdiffusionslage erwiesen sich die Additive Nanofiller DB46 und Triethanolamin als optimal. In beiden Fällen wurden homogene Kathodenschichten erhalten, die keine mit bloßem Auge erkennbaren Risse aufwiesen. Es waren keine Fehlstellen vorhanden, und die

Haftung war bei Nanofiller DB46 gut bis sehr gut, mit steigendem Additivgehalt (> 5 %) nahm sie zu. Abbildung 4-28 zeigt die REM-Aufnahme des Querschnitts einer MEA mit 2 % Nanofiller DB46 in der Kathode. Es besteht ein guter Kontakt zwischen Kathode und Membran.

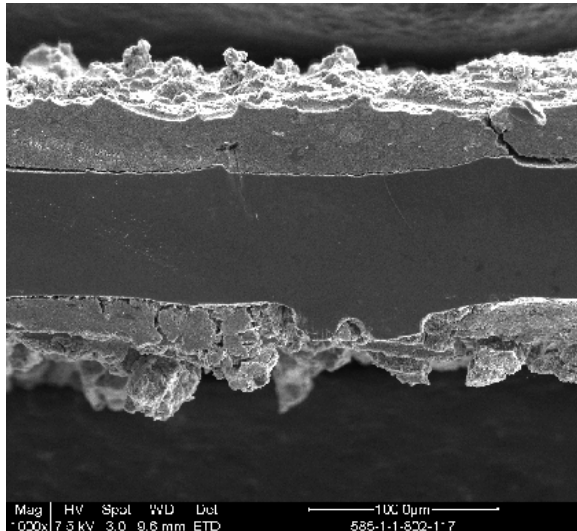


Abbildung 4-28: REM-Aufnahme des Querschnitts einer MEA mit Typ II-Kathode (2 % Nanofiller DB46, siehe Tabelle 3-8)

Im Fall von Triethanolamin war die Haftung auf der GDL bei einem Additivgehalt von 0,4 % schlecht, bei Additivgehalten > 2% jedoch gut. Abbildung 4-29 zeigt die REM-Aufnahme einer MEA mit einem Triethanolamin-Gehalt von 2 % in der Kathode. Auch hier wurde ein guter Kontakt zwischen Kathode und Membran erzielt.

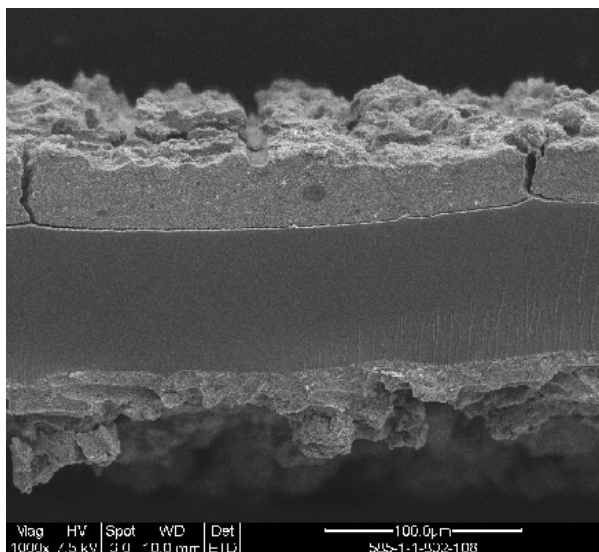


Abbildung 4-29: REM-Aufnahme des Querschnitts einer MEA mit Typ II-Kathode (2 % Triethanolamin, siehe Tabelle 3-8)

Die Verwendung des Additivs Aerosil 380 führte zu Kathodenschichten mit zahlreichen Fehlstellen, starken Rissen und schlechter Haftung auf der Gasdiffusionslage. Die folgenden Abbildungen (Abbildung 4-30 bis 4-33) zeigen REM-Aufnahmen von MEAs mit den Additiven Aerosil 380, phosphorylierter Ruß, Wacker Silikat TES 40 WN und Zirkonium(IV)-hydroxid in der Kathode. Der Kontakt zwischen Kathode und Membran ist in allen Fällen schlechter als bei Verwendung der Additive Nanofiller DB46 und Triethanolamin.

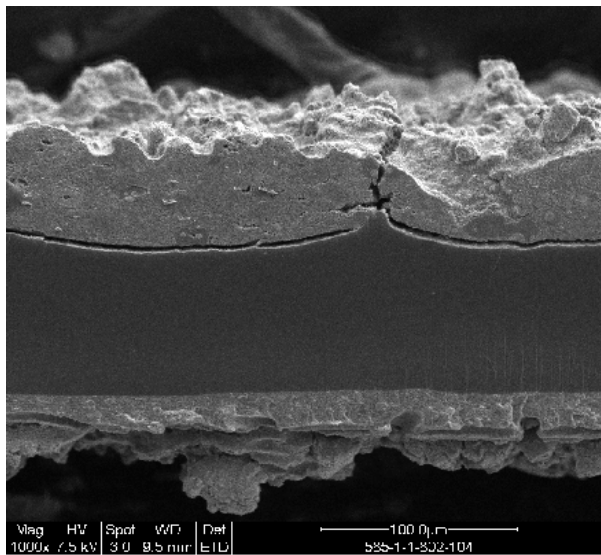


Abbildung 4-30: REM-Aufnahme des Querschnitts einer MEA mit Typ III-Kathode (10 % Aerosil 380, siehe Tabelle 3-9)

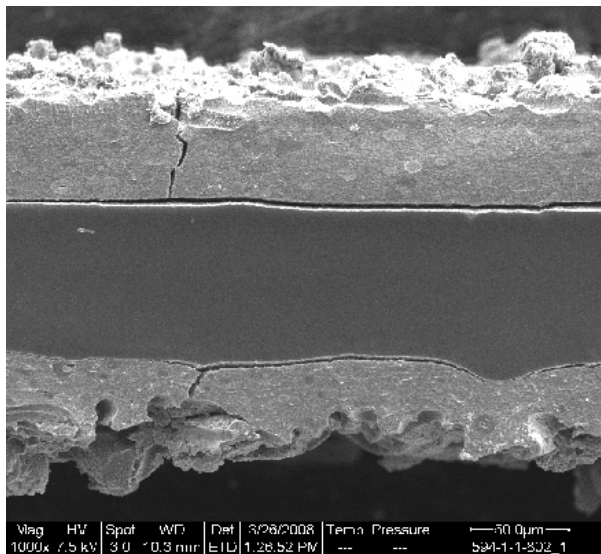


Abbildung 4-31: REM-Aufnahme des Querschnitts einer MEA mit Typ III-Kathode (5 % phosphorylierter Ruß, siehe Tabelle 3-9)

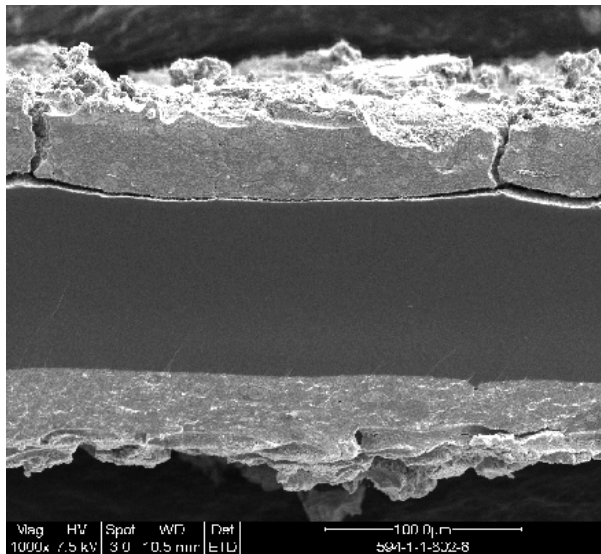


Abbildung 4-32: REM-Aufnahme des Querschnitts einer MEA mit Typ II-Kathode (5 % Wacker Silikat TES 40 WN, siehe Tabelle 3-8)

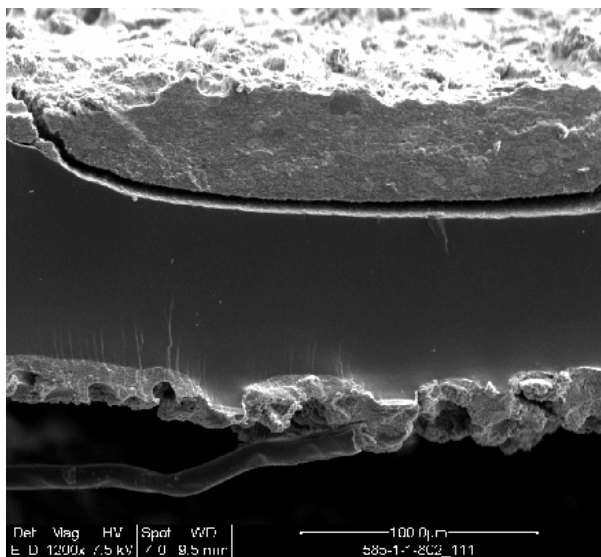


Abbildung 4-33: REM-Aufnahme des Querschnitts einer MEA mit Typ III-Kathode (10 % Zirkonium(IV)-hydroxid, siehe Tabelle 3-9)

Tabelle 4-9 gibt einen Überblick über Homogenität der Schichten, Anzahl der Fehlstellen und Haftung auf der GDL für die verwendeten Additive.

Tabelle 4-9: Eigenschaften der Elektrodenschichten für verschiedene Kathodenadditive

Additiv	Homogenität der Elektrodenschicht	Fehlstellen	Haftung der Schicht auf der GDL
phosphorylierter Ruß	feine Risse	bis 2 % Additiv-Gehalt: wenige ab 5 % Additivgehalt: keine	schlecht
Nanofiller DB46	keine sichtbaren Risse	keine	bis 2 % Additiv-Gehalt: gut ab 5 % Additiv-Gehalt: sehr gut
Wacker Silikat TES 40 WN	feine Risse	wenige	schlecht
Aerosil 380	starke Risse	zahlreich (aufgrund der Probleme beim Druck hauptsächlich an den Rändern der GDL)	schlecht
Zirkonium(IV)-hydroxid	bei 0,5 % Additivgehalt: keine sichtbaren Risse ab 2 % Additiv-Gehalt: feine Risse	wenige bei 0,5 % Additiv-Gehalt, Zunahme mit steigendem Additiv-Gehalt	bei 0,5 % Additiv-Gehalt: gut ab 2 % Additiv-Gehalt schlecht
Triethanolamin	keine sichtbaren Risse	keine	bei 0,5 % Additiv-Gehalt: schlecht ab 2 % Additiv-Gehalt: gut

Für jede Konzentration wurde zunächst eine MEA bei einem auf 55 % festgelegten Phosphorsäuregehalt der Elektrode getestet. Für MEAs mit den Additiven Nanofiller DB46 und Wacker Silikat TES 40 WN wurde zusätzlich die Abhängigkeit der MEA-Performance vom Säuregehalt der Elektrode untersucht.

Im Folgenden sind die Ergebnisse für die einzelnen Additive dargestellt. Die Leistungen wurden wiederum auf den Pt-Gehalt der Kathode normiert. Als Vergleichswert enthalten die Graphen jeweils den spezifischen Leistungswert einer Standard-MEA (mit 60 % H_3PO_4 -Gehalt der Elektrode) sowie einer MEA ohne Kathoden-Additive.

Abbildung 4-34 zeigt die spezifischen Leistungen von MEAs mit phosphoryliertem Ruß.

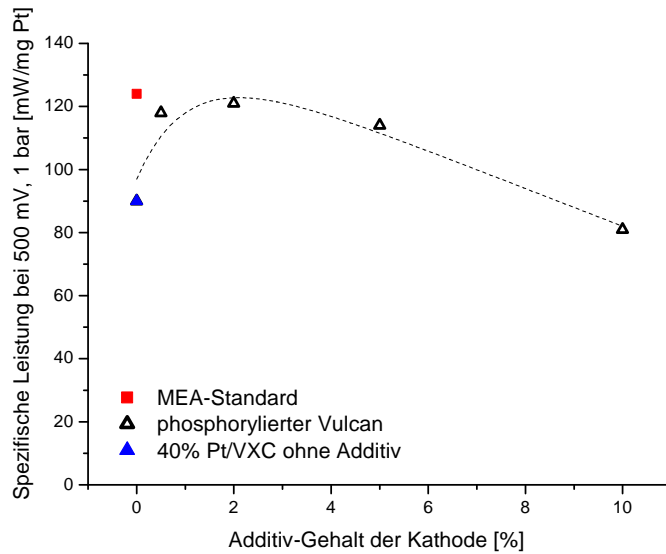


Abbildung 4-34: Spezifische Leistung einer MEA mit Typ III-Kathode (phosphorylierter Vulcan XC-72, siehe Tabelle 3-9) in Abhängigkeit vom Additivgehalt (55 % H_3PO_4 -Gehalt der Elektrode, H_2 /Luft-Betrieb, 500 mV, 160 °C, 1 bar(abs.))

Die Einarbeitung von phosphoryliertem Ruß in geringen Konzentrationen (bis max. 5 %) führte im Vergleich zu einer additivfreien MEA zu erhöhten Leistungen, die mit der Leistung einer Standard-MEA vergleichbar waren. Bei höherem Gehalt an phosphoryliertem Ruß in der Elektrode nahm die Leistung wieder ab. Bei einem Additivgehalt von 10 % lag die Leistung sogar unterhalb einer MEA mit additivfreier Kathode.

Bei Verwendung des funktionalisierten Nanofillers als Additiv wurde mit einem Füllergehalt von 2 % in der Kathode eine mit dem MEA-Standard vergleichbare Leistung erzielt (siehe Abbildung 4-35). Die übrigen Füllergehalte führten zu Leistungen, die deutlich unter dem MEA-Standard lagen.

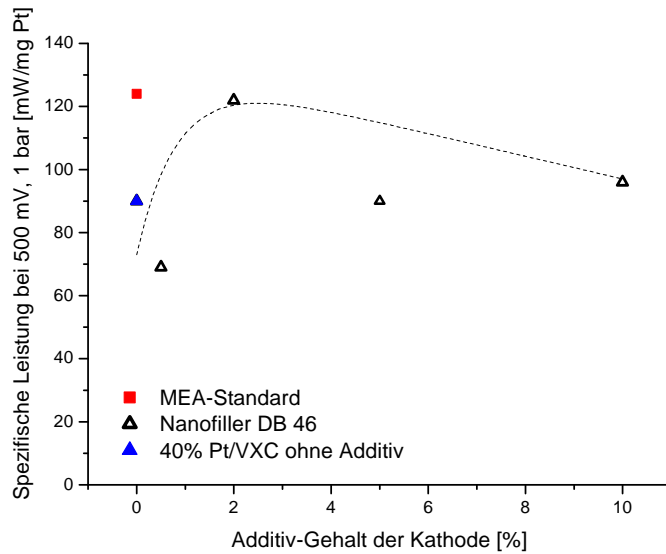


Abbildung 4-35: Spezifische Leistung einer MEA mit Typ II-Kathode (Nanofiller DB46, siehe Tabelle 3-8) in Abhängigkeit vom Additivgehalt (55 % H_3PO_4 -Gehalt der Elektrode, H_2 /Luft-Betrieb, 500 mV, 160 °C, 1 bar(abs.))

MEAs, deren Kathode das Wacker Silikat TES 40 WN enthielt, zeigten mit dem Standard vergleichbare Leistungen für Additivgehalte von 0,5 und 10 % (siehe Abbildung 4-36). Die Leistung lag für alle Additiv-Konzentrationen über der einer MEA ohne Additiv in der Kathode und erwies sich im untersuchten Konzentrationsbereich als nahezu unabhängig vom Additivgehalt.

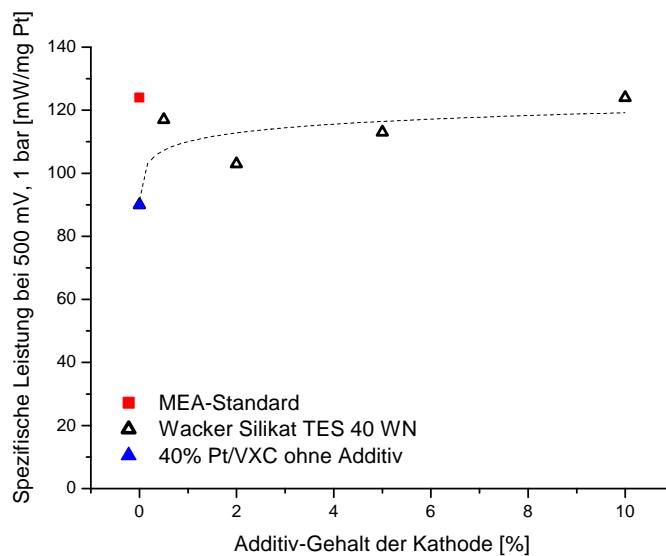


Abbildung 4-36: Spezifische Leistung einer MEA mit Typ II-Kathode (Wacker Silikat TES 40 WN, siehe Tabelle 3-8) in Abhängigkeit vom Additivgehalt (55 % H_3PO_4 -Gehalt der Elektrode, H_2 /Luft-Betrieb, 500 mV, 160 °C, 1 bar(abs.))

Auch Aerosil 380 erhöht bei niedriger Konzentration die MEA-Leistung im Vergleich zu einer MEA ohne Kathodenadditive, erwies sich aber insgesamt als das am wenigsten geeignete Additiv. Lediglich mit einem Gehalt von 0,5 % wurde eine mit der Standard-MEA vergleichbare Leistung erzielt (siehe Abbildung 4-37).

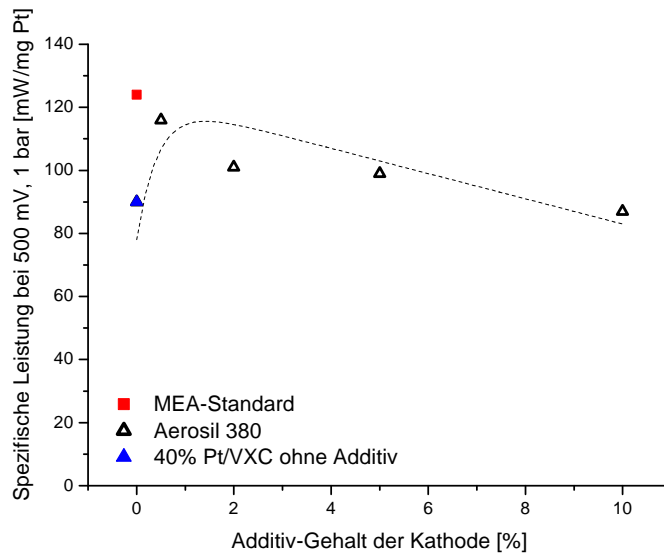


Abbildung 4-37: Spezifische Leistung einer MEA mit Typ III-Kathode (Aerosil 380, siehe Tabelle 3-9) in Abhängigkeit vom Additivgehalt (55 % H_3PO_4 -Gehalt der Elektrode, H_2 /Luft-Betrieb, 500 mV, 160 °C, 1 bar(abs.))

Abbildung 4-38 gibt einen Überblick über die Leistungen von MEAs, in deren Kathode Zirkonium(IV)-hydroxid eingearbeitet war. Die spezifische Leistung lag für alle Additivkonzentrationen oberhalb der Leistung einer MEA ohne Additiv in der Kathode und ist im untersuchten Konzentrationsbereich unabhängig vom Additivgehalt.

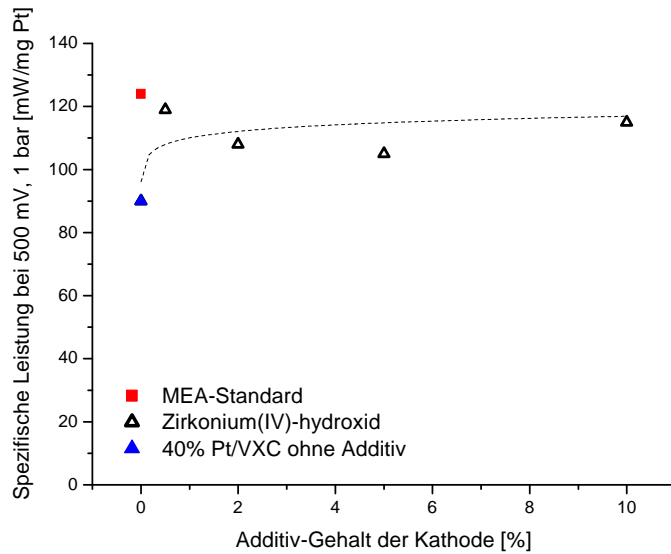


Abbildung 4-38: Spezifische Leistung einer MEA mit Typ III-Kathode (Zirkonium(IV)-hydroxid, siehe Tabelle 3-9) in Abhängigkeit vom Additivgehalt (55 % H_3PO_4 -Gehalt der Elektrode, H_2 /Luft-Betrieb, 500 mV, 160 °C, 1 bar(abs.))

Triethanolamin in der Kathode führt bei niedriger Konzentration zu einer mit dem Standard vergleichbaren MEA-Leistung (siehe Abbildung 4-39). Bei höherem Additivgehalt nahm die Leistung geringfügig ab. Sie lag für alle Additiv-Konzentrationen über der Leistung einer MEA mit additivfreier Kathode.

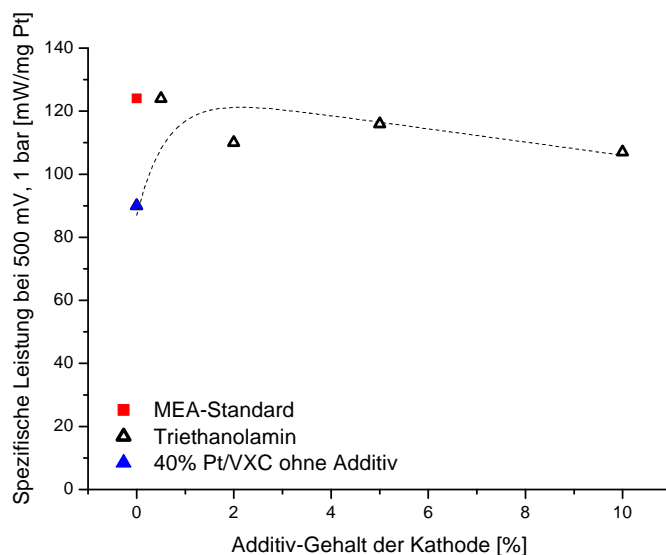


Abbildung 4-39: Spezifische Leistung einer MEA mit Typ II-Kathode (Triethanolamin, siehe Tabelle 3-8) in Abhängigkeit vom Additivgehalt (55 % H_3PO_4 -Gehalt der Elektrode, H_2 /Luft-Betrieb, 500 mV, 160 °C, 1 bar(abs.))

Die Abhängigkeit der MEA-Leistung vom Säuregehalt der Elektrode wurde für MEAs mit 2 % Nanofiller DB46 und 10 % Wacker Silikat TES 40 WN in der Kathode untersucht. In beiden Fällen wurde im untersuchten Bereich ein Anstieg der Leistung mit steigendem H_3PO_4 -Gehalt gefunden (siehe Abbildung 4-40 und Abbildung 4-41).

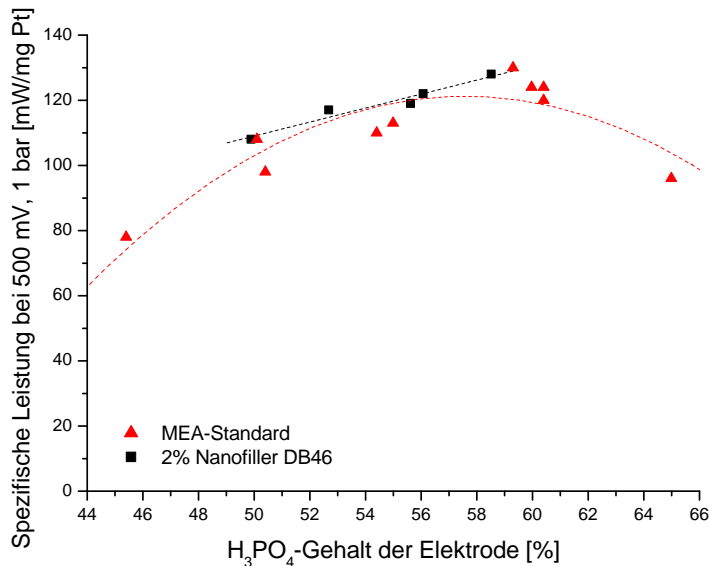


Abbildung 4-40: Spezifische Leistung einer MEA mit Typ II-Kathode (2 % Nanofiller DB46, siehe Tabelle 3-8) in Abhängigkeit vom Phosphorsäuregehalt der Elektrode im Vergleich zum MEA-Standard (H_2 /Luft-Betrieb, 500 mV, 160 °C, 1 bar(abs.))

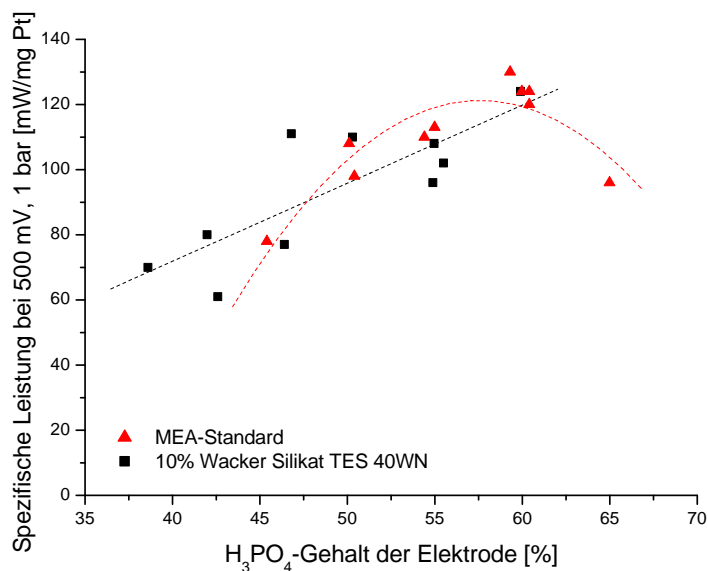


Abbildung 4-41: Spezifische Leistung einer MEA mit Typ II-Kathode (10 % Wacker Silikat TES 40 WN, siehe Tabelle 3-8) in Abhängigkeit vom Phosphorsäuregehalt der Elektrode im Vergleich zum MEA-Standard (H_2 /Luft-Betrieb, 500 mV, 160 °C, 1 bar(abs.))

Im Fall des Additivs Wacker Silikat TES 40 WN konnten zum Teil mit dem MEA-Standard vergleichbare Leistungsdichten bereits bei wesentlich niedrigeren Phosphorsäuregehalten gemessen werden.

Von einer MEA mit 2 % Nanofiller DB46 in der Kathodenrezeptur wurde aufgrund ihrer herausragenden Leistung im Elektrodenkurzprogramm zur weiteren Untersuchung zusätzlich der Spannungsabfall bei konstantem Zellbetrieb bei $0,4 \text{ A/cm}^2$ aufgenommen. Zum Vergleich wurde der Spannungsabfall einer MEA ohne Kathodenadditive gemessen. Abbildung 4-42 zeigt das Ergebnis der Untersuchungen.

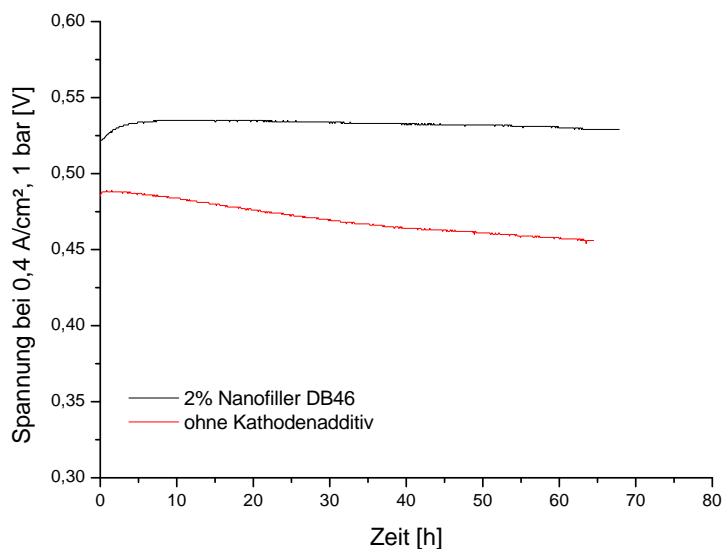
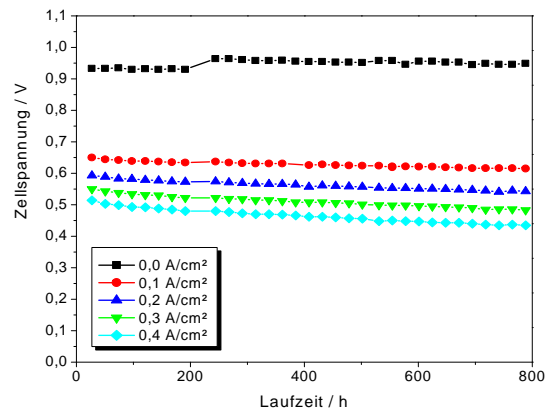
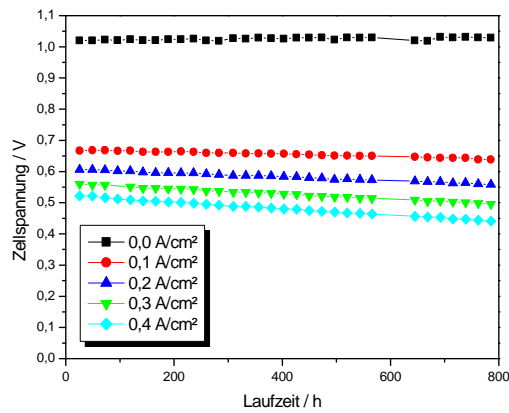


Abbildung 4-42: Zeitlicher Verlauf der Spannung einer MEA mit Typ II-Kathode (2 % Nanofiller DB46, siehe Tabelle 3-8) bei Belastung mit $0,4 \text{ A/cm}^2$ im Vergleich zu einer MEA ohne Kathodenadditiv (H_2/Luft -Betrieb, $160 \text{ }^\circ\text{C}$, 1 bar(abs.))

Die MEA mit Nanofiller DB46-haltiger Kathode zeigt bei $0,4 \text{ A/cm}^2$ nicht nur eine höhere Spannung, es wird auch ein wesentlich geringerer zeitlicher Spannungsabfall beobachtet. Durch das Additiv konnte also die Leistungs-Stabilität bei Belastung der Zelle erhöht werden.

Des Weiteren wurde eine MEA mit 2 % Nanofiller DB46 in der Kathode einem Langzeittestprogramm unterzogen (siehe Kapitel 3.3.5.). Die MEA wurde bei 1 bar und $160 \text{ }^\circ\text{C}$ mit $0,4 \text{ A/cm}^2$ belastet. In regelmäßigen Abständen wurden Polarisationskurven aufgenommen, aus denen die Spannung für verschiedene Stromdichten entnommen wurde. Der Testzeitraum betrug ca. 800 h . Abbildung 4-43 a) gibt die zeitlichen Spannungsverläufe

wieder. Abbildung 4-43 b) zeigt dagegen die zeitliche Änderung der Spannung für eine Standard-MEA.



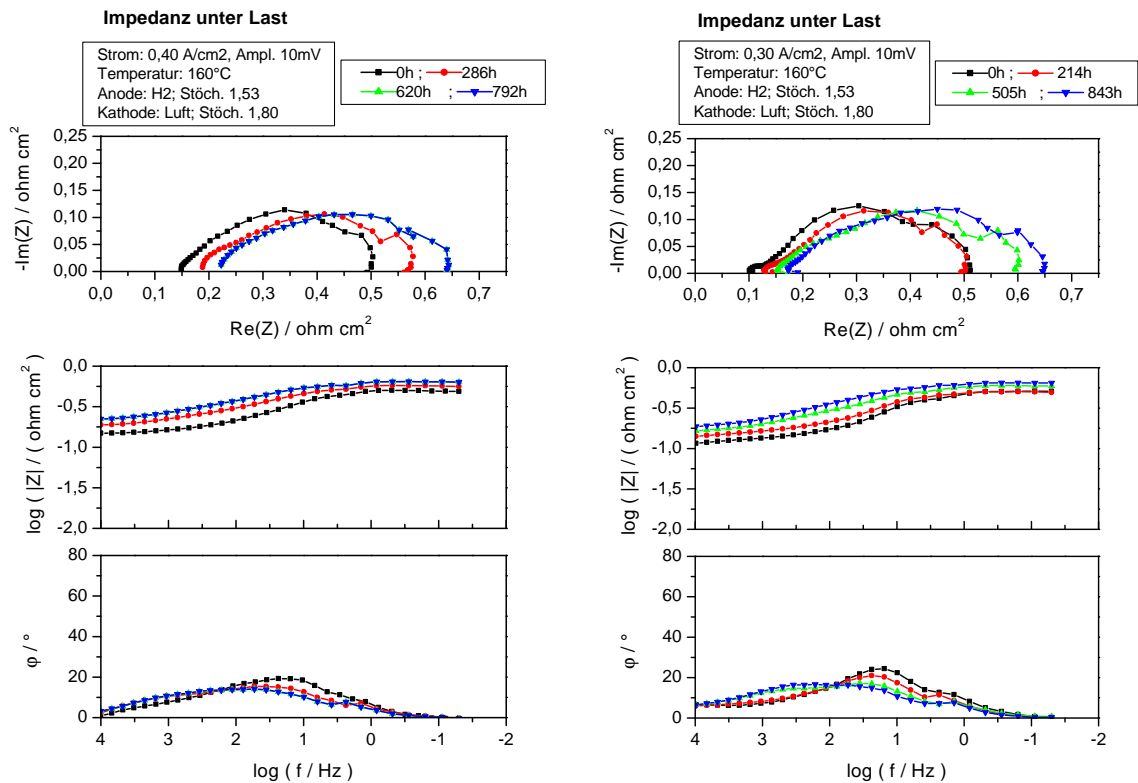
a)

b)

Abbildung 4-43: Langzeitstabilität a) einer MEA mit Typ II-Kathode (2 % Nanofiller DB46, siehe Tabelle 3-8) und b) einer Standard-MEA bei Belastung mit 0,4 A/cm² (H₂/Luft-Betrieb, 160 °C, 1 bar(abs.))

Dargestellt ist die Zellspannung in Abhängigkeit von der Laufzeit für unterschiedliche Belastungen. Die Ruhespannung der MEA mit 2 % Nanofiller DB46 lag bei ca. 1,0 V und war über den gesamten Meßzeitraum konstant, sie zeigte sogar einen leicht ansteigenden Trend. Für die anderen Betriebszustände (0,1 bis 0,4 A/cm²) wurde ein geringfügiger Abfall der Spannung festgestellt, der mit dem Langzeitverhalten einer Standard-MEA vergleichbar ist. Die Ruhespannung der Standard-MEA liegt bei ca. 0,95 V.

Abbildung 4-44 zeigt die Impedanzspektren der MEA mit 2 % Nanofiller DB46, die zu verschiedenen Zeiten während der Langzeitmessung aufgenommen wurden, im Vergleich zu den Impedanzspektren einer Standard-MEA.



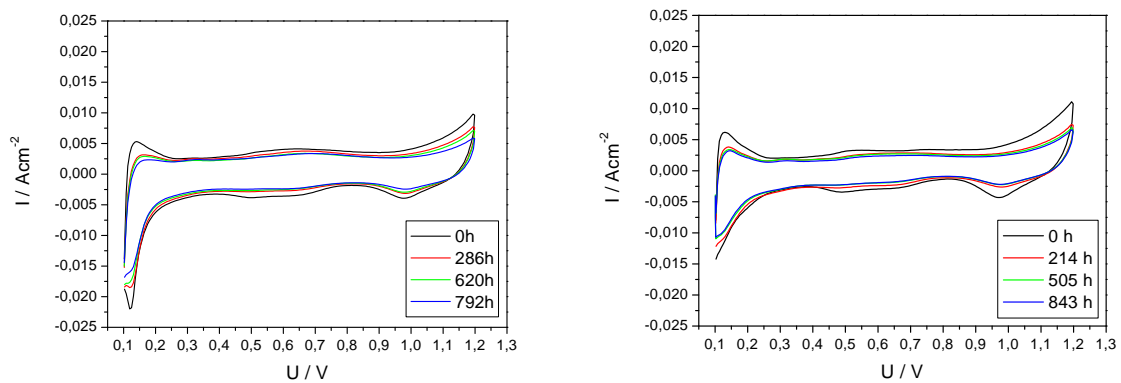
a)

b)

Abbildung 4-44: Impedanz unter Last zu verschiedenen Zeitpunkten während der Untersuchung der Langzeitstabilität a) einer MEA mit Typ II-Kathode (2 % Nanofiller DB46, siehe Tabelle 3-8) und b) einer Standard-MEA bei Belastung mit 0,4 A/cm² (160 °C, 1 bar(abs.))

Mit zunehmender Laufzeit steigt der Ohm'sche Widerstand der Zelle. Der durchtrittsbedingte Widerstand bzw. der diffusionsbedingte Widerstand bleiben konstant.

Abbildung 4-45 zeigt die Cyclovoltammogramme der MEA mit 2 % Nanofiller DB46 sowie die Cyclovoltammogramme einer Standard-MEA, die zu verschiedenen Zeiten während der Langzeitmessung aufgenommen wurden.



a)

b)

Abbildung 4-45: Cyclovoltammogramme zu verschiedenen Zeitpunkten während der Untersuchung der Langzeitstabilität a) einer MEA mit Typ II-Kathode (2 % Nanofiller DB46, siehe Tabelle 3-8) und b) einer Standard-MEA bei Belastung mit $0,4 \text{ A/cm}^2$ ($160 \text{ }^\circ\text{C}$, 1 bar(abs.))

Eine Abnahme der H_2 -Adsorptions- und der H_2 -Desorptionspeaks mit zunehmender Betriebsdauer ist für beide MEAs deutlich zu erkennen, was üblicherweise mit einer Abnahme der elektrochemisch aktiven Oberfläche interpretiert wird.

Eine MEA mit 0,4 % Triethanolamin bzw. 0,5 % Zirkonium(IV)-hydroxid in der Kathode wurden im Rahmen externer Untersuchungen unter umfangreicher Variation der Betriebsparameter getestet. Das Betriebskennfeld ist in Kapitel 3.3.6. beschrieben.

Alle Messungen wurden mit Wasserstoff als Brenngas durchgeführt. Die Messungen wurden zum einen unter Luftbetrieb bei 160 , 130 und $90 \text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt. Dabei wurden Druck (3 bar , 1 bar) und Stöchiometriezahl (SZ) des Kathodengases (hohe SZ: $11/9,5/7,2$; kleine SZ: $2,5/2,0/1,5$) variiert. Anschließend wurden die gleichen Messungen unter Betrieb mit Sauerstoff durchgeführt. Der Phosphataustrag im Produktwasser auf Anoden- und Kathodenseite wurde gemessen. Dabei wurde ein minimaler Austrag an Phosphorsäure auf der Anodenseite beobachtet. Auf der Kathodenseite wurde lediglich bei Betriebstemperaturen unterhalb $100 \text{ }^\circ\text{C}$ ein minimaler Austrag an Phosphorsäure gemessen (siehe Tabelle 4-10 und Tabelle 4-11).

Tabelle 4-10: Phosphataustrag einer MEA mit Typ II-Kathode (0,4% Triethanolamin, siehe Tabelle 3-8)

Messung	Phosphat [mg/l] Anode	Phosphat [mg/l] Kathode	Phosphat [mg] Anode	Phosphat [mg] Kathode
Konditionierung	3	0	0,0204	0
Meßreihe Luft 160 °C kleine SZ	3	0	0,0063	0
Konditionierung	0	0	0	0
Meßreihe Luft 130 °C kleine SZ		0	0	0
Konditionierung	3	0	0,0015	0
Meßreihe Sauerstoff 160 °C hohe SZ		0	0	0
Konditionierung	3	0	0,021	0
Meßreihe Sauerstoff 130 °C hohe SZ		0	0	0
Konditionierung	3	0	0,0009	0
Meßreihe Luft 130 °C kleine SZ				
Wiederholung	3	0	0,021	0
Konditionierung	0	0	0	0
Meßreihe Luft 160 °C hohe SZ	3	0	0,0303	0
Konditionierung	0	0	0	0
Meßreihe Sauerstoff 160 °C kleine SZ	3	0	0,0291	0
Konditionierung	0	0	0	0
Meßreihe Sauerstoff 130 °C kleine SZ	3	0	0,0423	0
Konditionierung				
Meßreihe Luft 90 °C kleine SZ	0	0	0	0
Konditionierung				
Meßreihe Sauerstoff 90 °C hohe SZ		0	0	0
Konditionierung	3	3	0,0222	0,0447
Meßreihe Sauerstoff 90 °C kleine SZ		5	0	0

Tabelle 4-11: Phosphataustrag einer MEA mit Typ III-Kathode (0,5 % Zirkonium(IV)-hydroxid, siehe Tabelle 3-9)

Messung	Phosphat [mg/l] Anode	Phosphat [mg/l] Kathode	Phosphat [mg] Anode	Phosphat [mg] Kathode
Meßreihe Luft 160 °C	3	0	0,00246	0
Konditionierung	3	0	0,00885	0
Meßreihe Luft 130 °C	0	0	0	0
Konditionierung	0	0	0	0
Meßreihe Sauerstoff 160 °C	3	0	0,00609	0
Konditionierung	0	0	0	0
Meßreihe Sauerstoff 130 °C	0	0	0	0
Meßreihe Luft 90 °C	3	0	0,00534	0

Die MEA-Leistung ist abhängig von Druck und Temperatur sowie von der Konzentration der Betriebsgase. Daher lassen sich durch Variation dieser Betriebsparameter Rückschlüsse auf die Wirksamkeit der Elektrodenkomponente ziehen.

Erwartungsgemäß nahm die MEA-Leistung mit steigendem Druck (siehe Abbildung 4-46), steigender Temperatur^{[26], [27]} (siehe Abbildung 4-47) und steigendem O₂-Partialdruck^{[26], [28], [29]} (siehe Abbildung 4-48) zu. Die Stöchiometrie des Kathodengases hatte wenig Einfluß auf die Leistungsdichte (siehe Abbildung 4-46 bis Abbildung 4-48).

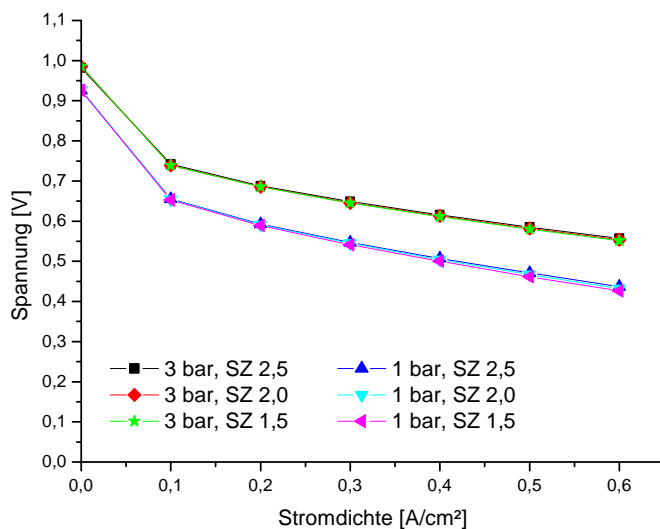


Abbildung 4-46: Abhängigkeit der Kennlinien einer MEA mit Typ II-Kathode (0,4 % Triethanolamin, siehe Tabelle 3-8) vom Betriebsdruck und von der Stöchiometriezahl (H₂/Luft-Betrieb, 160 °C)

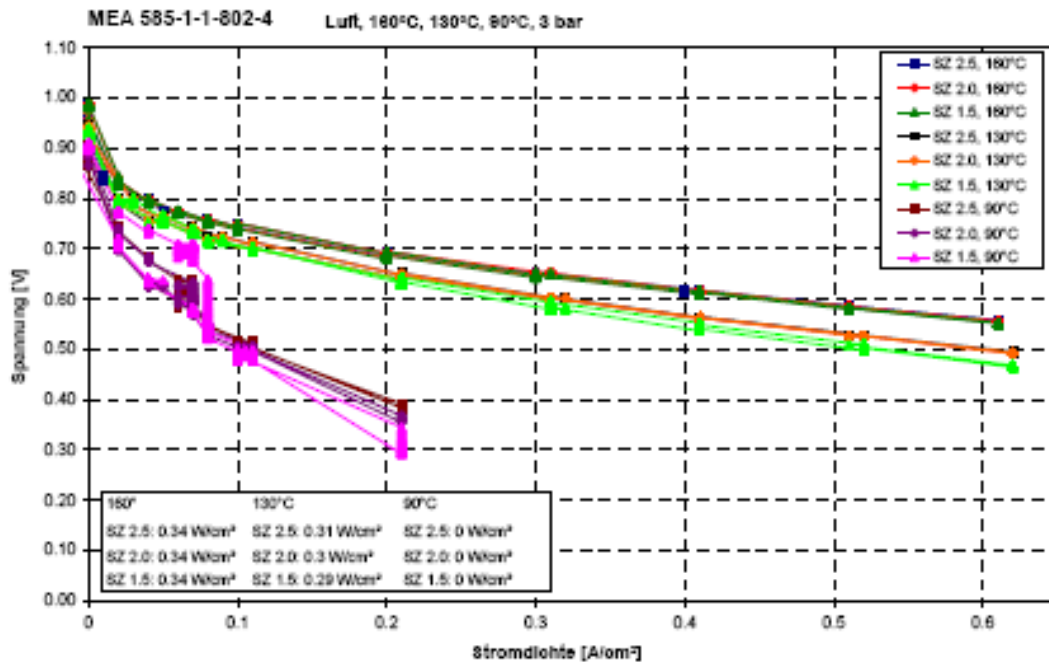


Abbildung 4-47: Abhängigkeit der Kennlinien einer MEA mit Typ II-Kathode (0,4 % Triethanolamin, siehe Tabelle 3-8) von der Temperatur und der Stöchiometriezahl (H_2 /Luft-Betrieb, 3 bar(abs.))

Die niedrige Leistungsdichte bei Betriebstemperaturen von 90 °C resultiert aus dem Umstand, daß das Produktwasser in der Zelle kondensiert. HT-PEM-MEAs können prinzipiell in diesem Temperaturbereich betrieben werden, allerdings muß der Aufbau der Elektrode an diese Betriebsbedingungen angepaßt werden, um höhere Leistungsdichten zu erzielen.

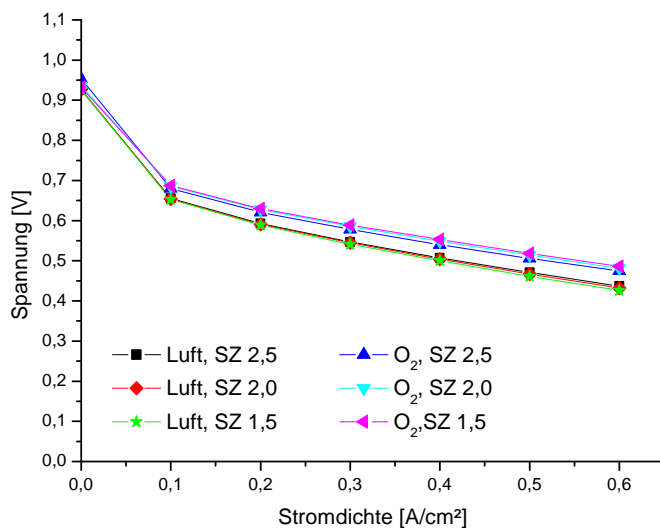


Abbildung 4-48: Abhängigkeit der Kennlinien einer MEA mit Typ II-Kathode (0,4 % Triethanolamin, siehe Tabelle 3-8) von der Stöchiometriezahl für Luft- und O_2 -Betrieb (Anode: H_2 , 160 °C, 1 bar(abs.))

Die Sauerstofflöslichkeit hängt nach dem Henry'schen Gesetz

$$C_{O_2} = k_H \cdot p_{O_2}$$

vom Partialdruck des Sauerstoffs ab. Daher wird beim Betrieb mit Sauerstoff eine höhere Leistung erzielt, weil hier der Partialdruck größer ist als bei Luft.

Tabelle 4-12 und 4-13 fassen die Ergebnisse zusammen. In Tabelle 4-12 ist die Spannungsdifferenz zwischen Sauerstoff- und Luftbetrieb bei einer Belastung mit 0,6 A/cm² für die untersuchten experimentellen MEAs sowie eine Standard-MEA und eine Standard-MEA mit Legierungsmetallkatalysator (siehe Kapitel 3.2.1.2.) dargestellt.

Tabelle 4-12: Überblick Differenz Leistungsdichte im Sauerstoff- bzw. im Luft-Betrieb (160 °C, Anode: H₂)

MEA-Typ	Stöchiometrie	0,6 A/cm ²		0,6 A/cm ²	
		Differenz Sauerstoff/Luft in %		Spannung bei O ₂ /Luft-Betrieb in V	
		3 bar	1 bar	3 bar	1 bar
Standard-MEA	2,5	-13	-16	0,67 / 0,58	0,55 / 0,46
	2,0	-12	-20	0,66 / 0,58	0,56 / 0,45
	1,5	-14	-21	0,66 / 0,57	0,56 / 0,44
Standard-MEA mit Legierungs- metallkatalysator	2,5	-8	-7	0,66 / 0,61	0,54 / 0,50
	2,0	-6	-11	0,65 / 0,61	0,55 / 0,49
	1,5	-8	-13	0,65 / 0,60	0,55 / 0,48
0,4 % Triethanolamin	2,5	-5	-6	0,59 / 0,56	0,47 / 0,44
	2,0	-7	-10	0,59 / 0,55	0,48 / 0,43
	1,5	-5	-12	0,58 / 0,55	0,49 / 0,43
0,5 % Zirkonium(IV)- hydroxid	2,5	-14	-17	0,65 / 0,56	0,53 / 0,44
	2,0	-14	-17	0,65 / 0,56	0,53 / 0,44
	1,5	-14	-19	0,65 / 0,56	0,53 / 0,43

Die höchste Leistungsdichte im Luftbetrieb, angezeigt durch eine hohe Spannung im Lastpunkt 0,6 A/cm², wurde dabei durch den MEA-Standard mit Legierungsmetallkatalysator realisiert: 0,61 V bzw. 0,50 V bei 3 bar bzw. 1 bar(abs.) und einer Stöchiometriezahl von 2,5. Für diese MEA sowie für die MEA mit Triethanolamin als Kathodenadditiv wurde außerdem eine sehr geringe Differenz in der Leistungsdichte bei Betrieb mit Luft bzw. O₂ gefunden. Daraus kann geschlußfolgert werden, daß die Zugänglichkeit des Katalysators für O₂ für beide MEAs im Vergleich zu den anderen untersuchten MEAs verbessert war.

Tabelle 4-13: Vergleich der Leistungsabnahme verschiedener MEAs bei Reduktion der Betriebstemperatur bzw. des -drucks (Stöchiometriezahl 2,0; Anode: H₂)

MEA-Typ	Leistungsabfall bei Reduktion der Temperatur [%]		Leistungsabfall bei Reduktion des Drucks [%]	
	von 160 °C auf 130 °C	von 130 °C auf 90 °C	von 3 bar auf 1 bar (abs.)	
			Luft	Sauerstoff
Standard-MEA	-9	-18	-15	-12
Standard-MEA mit Legierungsmetallkatalysator	-8	-27	-13	-12,5
0,4 % Triethanolamin	-9		-17	-13
0,5 % Zirkonium(IV)-hydroxid	-9	-2	-16	-14

Der Leistungsabfall bei Reduktion des Drucks ist vergleichbar für die untersuchten MEAs. Vergleichbar ist auch die Leistungsabnahme bei Reduktion der Temperatur von 160 °C auf 130 °C. Für die MEA mit Zirkonium(IV)-hydroxid als Kathoden-Additiv wurde ein überraschend geringer Abfall der Leistungsdichte bei Reduktion der Temperatur von 130 °C auf 90 °C gemessen. Hier ist daher anzunehmen, daß das Additiv einen positiven Einfluß auf die Verteilung von H₃PO₄ und H₂O in der Elektrode hat.

Betrachtet man die gesamte Strom-Spannungs-Kennlinie, so wird deutlich, daß durch die Einarbeitung von Additiven in die Kathode lediglich eine Erhöhung der MEA-Performance im Bereich mittlerer und hoher Stromdichten erreicht werden kann. Abbildung 4-49 veranschaulicht dies beispielhaft an einer MEA mit Nanofiller als Kathodenadditiv. Im Vergleich ist die Kennlinie einer MEA ohne Kathodenadditive dargestellt.

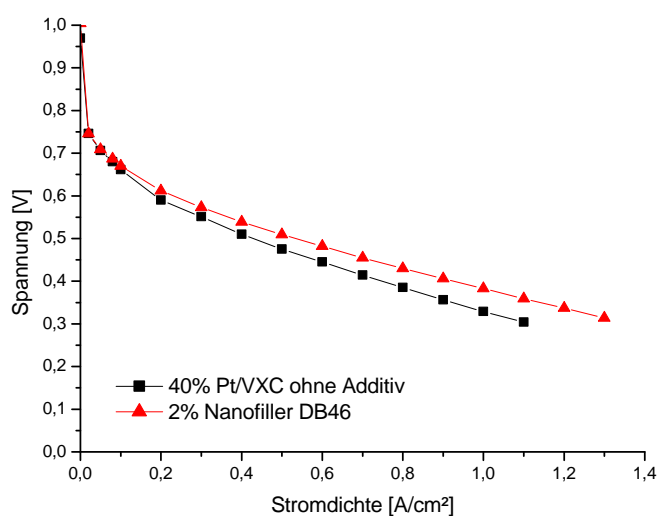


Abbildung 4-49: Polarisationskurve einer MEA mit Typ II-Kathode (2 % Nanofiller DB46, siehe Tabelle 3-8) im Vergleich zu einer MEA mit additivfreier Kathode (H₂/Luft-Betrieb, 160 °C, 1 bar(abs.))

Durch die Einarbeitung von Additiven läßt sich die Elektrodenkinetik, die sich hauptsächlich im Bereich kleiner Stromdichten bemerkbar macht, nicht verbessern. Mögliche Ursachen für eine Verbesserung der MEA-Leistung im Bereich mittlerer und hoher Stromdichten sind:

- eine verbesserte O_2 -Diffusion,
- eine Abnahme des Elektrolytwiderstands durch eine Verbesserung der Elektrolytverteilung in der Elektrode,
- eine Vergrößerung der Dreiphasengrenzfläche.

Zusätzlich wurde ein Tafelplot angefertigt, um den Einfluß der Additive auf die Reaktionskinetik zu untersuchen (siehe Kapitel 3.3.7.4.). Abbildung 4-50 zeigt die Tafelauftragung für eine Standard-MEA und einige beispielhaft ausgewählte Additive.

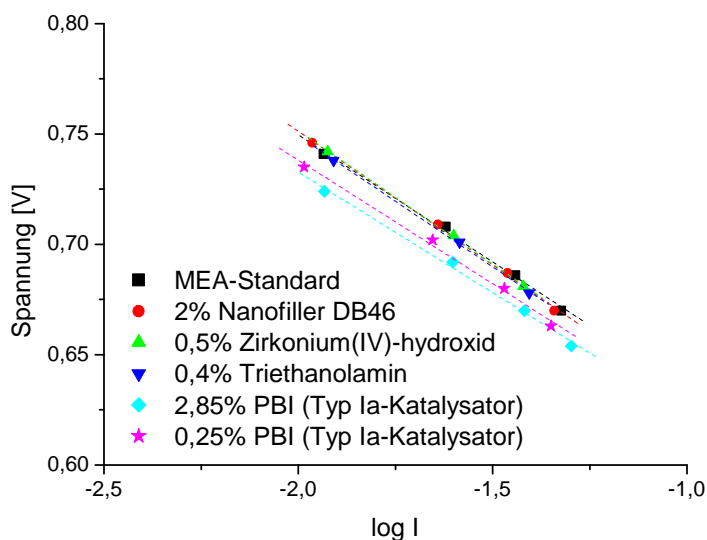


Abbildung 4-50: Tafelauftragung für MEAs mit additivhaltigen Kathoden vom Typ I a (siehe Tabelle 3-5), Typ II (siehe Tabelle 3-8) und Typ III (siehe Tabelle 3-9) im Vergleich zur Standard-MEA (H_2 /Luft-Betrieb, $160\text{ }^\circ\text{C}$, 1 bar(abs.))

Zwischen der Standard-MEA und den MEAs mit oberflächenaktiven Additiven ist kein Unterschied sichtbar, weder im Anstieg noch in der Lage der Geraden. Für eine MEA mit PBI in der Kathodenrezeptur ist die Tafelgerade im Vergleich mit dem MEA-Standard sogar leicht nach unten verschoben. Der geringfügig kleinere Anstieg der Geraden führt jedoch dazu, daß kein Unterschied in den Ordinatenabschnitten zu finden ist (siehe Tabelle 4-14). Die Additive haben damit keinen Einfluß auf die Reaktionskinetik.

Tabelle 4-14: Tafelanstiege und Ordinatenabschnitte für MEAs mit additivhaltigen Kathoden vom Typ I a, Typ II und Typ III im Vergleich zur Standard-MEA

MEA-Typ	Ordinatenabschnitt	Tafelanstieg [mV/dec]
Standard-MEA	0,5193	-115,18
2 % Nanofiller DB46	0,50934	-120,93
0,5 % Zirkonium(IV)-hydroxid	0,50989	-120,79
0,4 % Triethanolamin	0,51184	-118,67
2,85 % PBI (Typ Ia-Katalysator)	0,51424	-109,25
0,25 % PBI (Typ Ia-Katalysator)	0,51411	-112,02

In Tabelle 4-15 sind die Ergebnisse der Einarbeitung der verschiedenen Additive in die Kathodenrezeptur zusammengefaßt.

Tabelle 4-15: Überblick Ergebnisse der Einarbeitung verschiedener Additive in die Kathode

	PBI	phosphorylierter Ruß	Nanofiller DB46	Wacker Silikat TES 40WN	Aerosil 380	Zirkonium(IV)-hydroxid	Triethanolamin
spezifische Oberfläche des Katalysators	\geq Pt/VXC bei Typ I a-Katalysator, max. bei ca. 5 % PBI > Pt/VXC bei Typ I b-Katalysator, max. bei ca. 12 % PBI	> Pt/VXC, max. bei ca. 5 %	max. bei ca. 0,5 % (> Pt/VXC), Abnahme mit steigendem Additivgehalt	> Pt/VXC, Zunahme mit steigendem Additivgehalt	> Pt/VXC, Zunahme mit steigendem Additivgehalt	> Pt/VXC, max. bei ca. 5 %	> Pt/VXC, Abnahme mit steigendem Additivgehalt
Porenvolumen	max. bei ca. 5 % für Typ Ia-Katalysator	max. bei 0,5 %	unabhängig vom Additivgehalt	max. bei geringem Additivgehalt (0,5 und 2 %)	Zunahme mit steigendem Additivgehalt	geringe Zunahme mit steigendem Additivgehalt	Abnahme mit steigendem Additivgehalt
Phosphatadsorption	= Pt/VXC bei Typ I a-Katalysatoren > Pt/VXC bei Typ I b, I c und Id-Katalysatoren	= MEA-Standard	= MEA-Standard	= MEA-Standard	= MEA-Standard	= MEA-Standard	\geq MEA-Standard
Wasseradsorption	\geq Pt/VXC	= MEA-Standard	= MEA-Standard	= MEA-Standard	= MEA-Standard	= MEA-Standard	\geq MEA-Standard
Phosphatgehalt in Kathode einer MEA	> MEA-Standard	> MEA-Standard	> MEA-Standard	> MEA-Standard	> MEA-Standard	> MEA-Standard	> MEA-Standard
Abhängigkeit MEA-Leistung vom H ₃ PO ₄ -Gehalt	linearer Anstieg für Typ I a-Kathoden		linearer Anstieg	linearer Anstieg			
Abhängigkeit MEA-Leistung vom Additivgehalt	max. bei ca. 3 %	max. bei ca. 2 %	max. bei ca. 2 %	wenig Konzentrationsabhängigkeit	max. bei ca. 0,5 % MEA-Leistung sinkt mit steigendem Additivgehalt	wenig Konzentrationsabhängigkeit	max. bei ca. 0,4 % MEA-Leistung sinkt mit steigendem Additivgehalt

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die Einarbeitung aller untersuchten Additive möglich war. In der Regel waren die hergestellten Kathodentinten und Elektrodenschichten gut verarbeitbar. Die gleichmäßigsten Elektrodenschichten wurden mit den Additiven Triethanolamin und Nanofiller DB46 erhalten. Diese Schichten zeigten eine glatte Struktur ohne Fehlstellen und eine gute Haftung auf der Gasdiffusionslage. Als völlig ungeeignet aus Verarbeitungssicht erwies sich dagegen das Additiv Aerosil 380.

In jedem Fall bewirkt die Einarbeitung von Additiven erwartungsgemäß eine deutliche Leistungssteigerung im Vergleich zu einer MEA mit additivfreier Kathode. Die Leistungsverbesserung steht dabei nicht in Korrelation zur Elektrodenkinetik sondern in Bezug zur Optimierung des Elektrolyten der Elektrode hinsichtlich der Verteilung der Phosphorsäure und der Zugänglichkeit der katalytisch aktiven Zentren für Sauerstoff. Bei optimalem Gehalt an Additiv wurden mit dem Standard vergleichbare Leistungen erhalten. Die untersuchten Additive können daher in der jeweils optimalen Konzentration eine Alternative zu den üblicherweise in Standard-MEAs verwendeten Additiven darstellen. In der Regel waren minimale Additivgehalte bezüglich der MEA-Leistung am günstigsten. Die Ursache für den Leistungsabfall bei höheren Additivkonzentrationen wurde nicht untersucht. Möglicherweise werden die aktiven Katalysatorzentren durch zu hohe Additivgehalte elektronisch voneinander isoliert.

Der Nanofiller DB46 hatte einen positiven Einfluß auf die Langzeitstabilität der MEA. Eine MEA mit 2 % Nanofiller DB46 in der Kathode wies über einen Zeitraum von 800 h einen stabilen Zellbetrieb auf. Eine MEA mit einem Gehalt an Zirkonium(IV)-hydroxid von 0,5 % in der Kathode zeichnete sich durch einen überraschend niedrigen Leistungsabfall bei Erniedrigung der Betriebstemperatur unter 100 °C aus. Eine MEA mit dem Kathodenadditiv Triethanolamin zeigte ungewöhnlich niedrige Leistungsunterschiede bei Vergleich des Betriebes mit reinem Sauerstoff bzw. Luft, d.h. die Zugänglichkeit des Elektrokatalysators für Sauerstoff ist hier verbessert.

4.5. Erhöhung der spezifischen Leistung durch Verwendung von Legierungsmetallkatalysatoren

Katalysatoren auf der Basis von Pt-Legierungen wurden eingesetzt, um die Austauschstromdichte und damit die Kinetik der Sauerstoffreduktion zu erhöhen.

Die Herstellung von Kathodentinten auf Basis von Legierungsmetallkatalysatoren ist in Kapitel 3.2.1.3. beschrieben. Es wurden vier verschiedene Alloy-Katalysatoren auf Basis von Vulcan XC-72 getestet:

- 40 % PtCoCu/VXC,
- 30 % PtCo/VXC,
- 30 % PtNiCo/VXC und
- 55 % PtNiCo/VXC.

In einem ersten Versuch, Alloy-Katalysatoren mit den in Kapitel 4.4. untersuchten Additiven zu kombinieren, wurden anstelle der Standard-Additive 2 % Nanofiller DB46 in die Kathode auf Basis von 55 % PtNiCo/VXC eingearbeitet.

Zunächst wurde die spezifische Oberfläche aller getesteten Katalysatormaterialien bestimmt und mit Pt/Vulcan XC-72-Katalysatoren verglichen (siehe Abbildung 4-51). Die Oberflächen der beiden PtNiCo/VXC-Katalysatoren und des PtCo/VXC-Katalysators waren geringfügig größer als die Oberfläche der Pt/VXC-Katalysatoren. Der PtCoCu/VXC-Katalysator zeigte dagegen keinen Unterschied zu Pt/VXC.

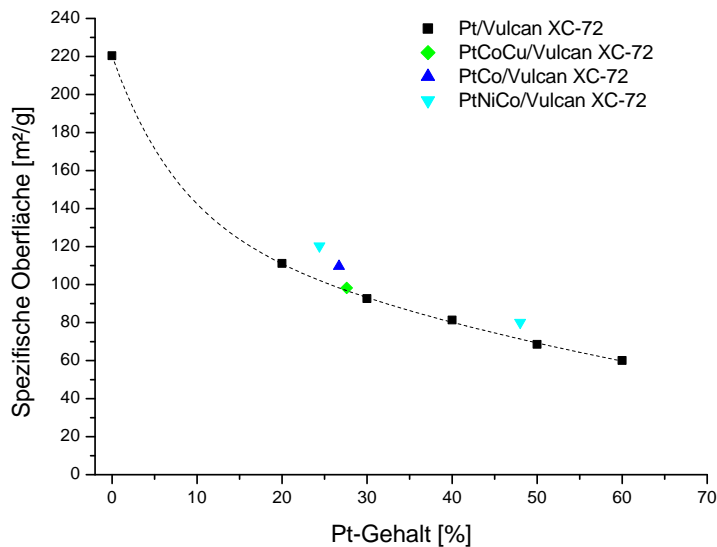


Abbildung 4-51: Abhängigkeit der mittels BET-Methode bestimmten spezifischen Oberfläche vom Pt-Gehalt für Elektrokatalysatoren vom Typ IV (Alloy) im Vergleich zu Pt/Vulcan XC-72-Katalysatoren

Die Untersuchung des Phosphorsäureaufnahmevermögens der Alloy-Katalysatoren ergab, daß die Legierungsmetallkatalysatoren auf Basis von PtCoCu und PtCo sowie ein Katalysator auf Basis von PtNiCo mit geringem Pt-Gehalt (24,4 % Pt) deutlich mehr Phosphat adsorbieren können ($\geq 0,5$ g Phosphat/ g Feststoff), während der Alloy-Katalysator auf Basis von PtNiCo mit hohem Pt-Gehalt (48 % Pt) nicht mehr Phosphat als die Pt/VXC-Katalysatoren adsorbiert ($< 0,3$ g/ g Feststoff). Die Ergebnisse sind in Abbildung 4-52 veranschaulicht.

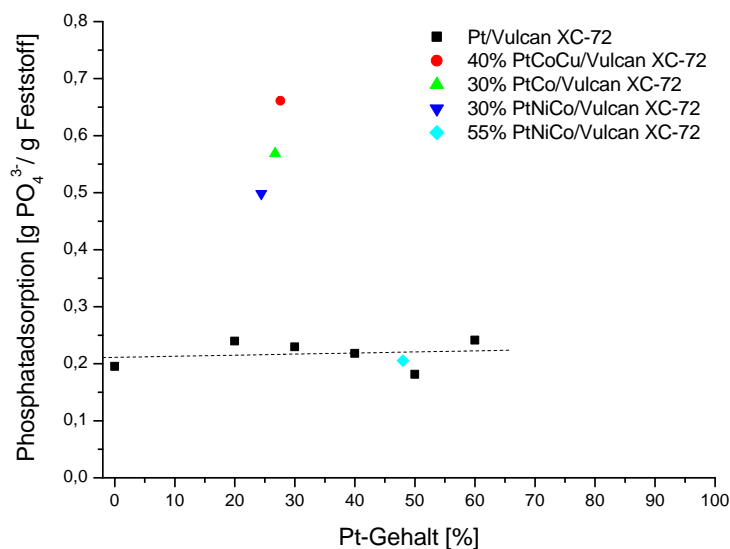


Abbildung 4-52: Abhängigkeit der Phosphatadsorption vom Pt-Gehalt für Elektrokatalysatoren vom Typ IV (Alloy) im Vergleich zu Pt/Vulcan XC-72-Katalysatoren

Auch bei der Untersuchung der Wasseraufnahme zeigen die Alloy-Katalysatoren auf Basis von PtCoCu und PtCo sowie der Alloy-Katalysator auf Basis von PtNiCo mit geringem Pt-Gehalt (24,4 % Pt) ein höheres Adsorptionsvermögen während sich die Menge an adsorbiertem Wasser bei dem Alloy-Katalysator auf Basis von PtNiCo mit hohem Pt-Gehalt (48 % Pt) nicht von den Pt/VXC-Katalysatoren unterscheidet (siehe Abbildung 4-53).

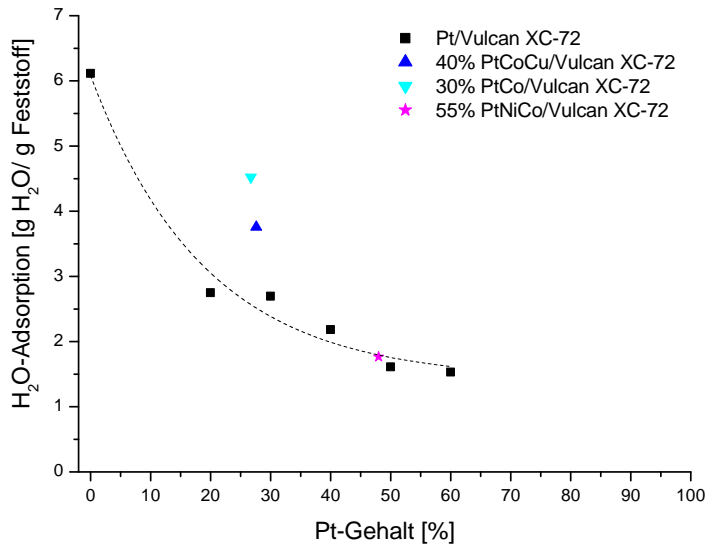


Abbildung 4-53: Abhängigkeit der Wasseradsorption vom Pt-Gehalt für Elektrokatalysatoren vom Typ IV (Alloy) im Vergleich zu Pt/Vulcan XC-72-Katalysatoren

Nach der Untersuchung der Zellperformance im Elektrodenkurzprogramm wurden auch von MEAs mit Kathoden auf Alloy-Basis die Phosphatgehalte der einzelnen MEA-Bestandteile bestimmt. Alle MEAs zeigten einen geringfügig erhöhten Phosphatgehalt der Kathode sowie zum Teil der Kathoden-GDL gegenüber einer Standard-MEA. Die Unterschiede waren jedoch weniger signifikant als bei MEAs mit oberflächenaktiven Kathodenadditiven. Die Analysenergebnisse sind in Abbildung 4-54 zu sehen.

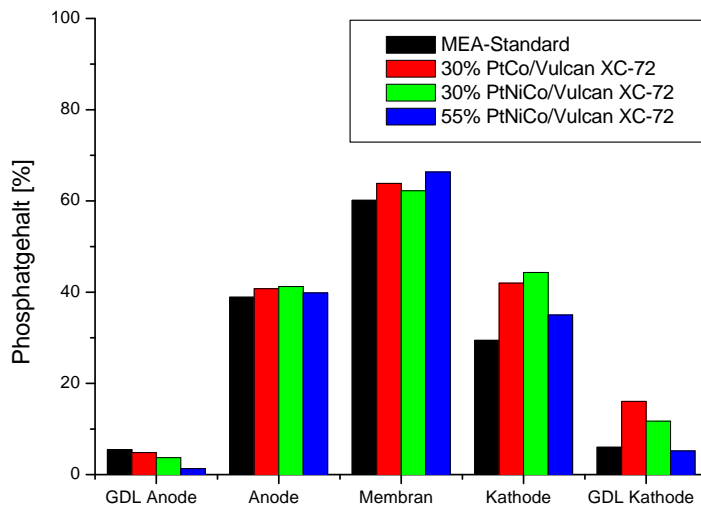


Abbildung 4-54: Phosphatgehalt der einzelnen Bestandteile von MEAs mit Typ IV-Kathoden (Alloy, siehe Tabelle 3-10) im Vergleich zur Standard-MEA

Beim Vergleich einer MEA mit 55 % PtNiCo/VXC und den Kathodenadditiven des MEA-Standards und einer MEA mit 55 % PtNiCo/VXC und 2 % Nanofiller DB46 in der Kathode wurde kein Unterschied im Phosphatgehalt der Kathode gefunden (siehe Abbildung 4-55).

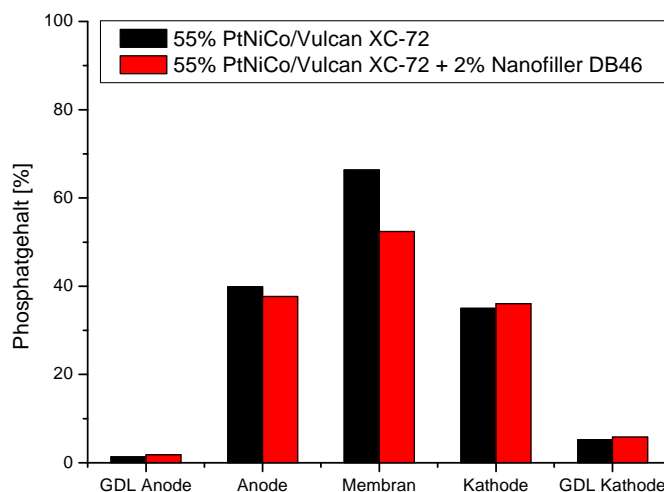


Abbildung 4-55: Phosphatgehalt der einzelnen Bestandteile einer MEA mit Typ V-Kathode (55 % PtNiCo/VXC und 2 % Nanofiller DB46, siehe Tabelle 3-11) im Vergleich zu einer MEA mit Typ IV-Kathode (55 % PtNiCo/VXC und Standardadditive, siehe Tabelle 3-10)

Im Gegensatz zu Standard-MEAs durchliefen Alloy-MEAs ein Einfahrprogramm (siehe Kapitel 3.3.3.) zum Erreichen der endgültigen Leistungsdichte, bevor die Zellperformance mit dem Elektrodenkurzprogramm untersucht wurde. 40 % PtCoCu/VXC zeigte bereits beim

Einfahrprogramm einen schnellen, kontinuierlichen Spannungsabfall und konnte daher nicht im Elektrodenkurzprogramm untersucht werden.

Die Notwendigkeit des Einfahrens bei Alloy-MEAs soll anhand von Abbildung 4-56 demonstriert werden. Diese zeigt den Vergleich der Kennlinien einer Alloy-MEA ohne vorangegangenes Einfahrprogramm und nach erfolgtem Einfahrprogramm. Der Wert der Stromdichte am Lastpunkt von 0,5 V liegt nach dem Einfahrprogramm ca. 40 % höher als davor.

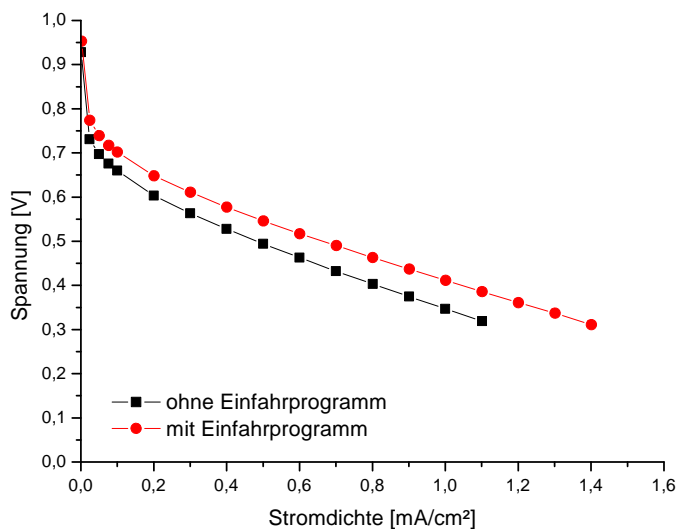


Abbildung 4-56: Vergleich der Polarisationskurven einer MEA mit Typ IV-Kathode (55 % PtNiCo/VXC, siehe Tabelle 3-10) ohne vorhergehendes Einfahrprogramm und nach Einfahrprogramm (55 % H₃PO₄-Gehalt der Elektrode, H₂/Luft-Betrieb, 160 °C, 1 bar(abs.))

Abbildung 4-57 zeigt die zugehörigen Impedanzspektren der Alloy-MEA vor und nach dem Einfahrprogramm im Vergleich mit einer Standard-MEA.

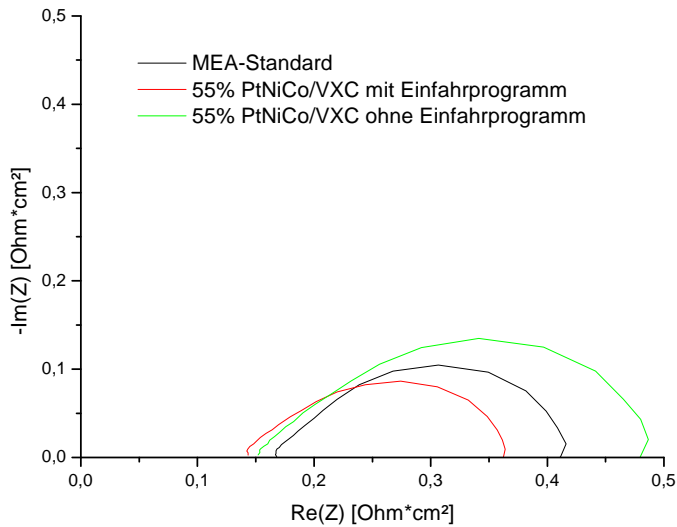


Abbildung 4-57: Impedanzspektren einer MEA mit Typ IV-Kathode (55 % PtNiCo/VXC, siehe Tabelle 3-10) vor und nach Ablauf des Einfahrprogramms im Vergleich zum Impedanzspektrum einer Standard-MEA (55 % H₃PO₄-Gehalt der Elektrode, 160 °C, 3 bar(abs.))

Zwei Effekte des Einfahrprogramms sind deutlich zu erkennen:

- die Erniedrigung des Ohmschen Widerstands sowie
- die Erniedrigung des Durchtrittswiderstands.

Die Ergebnisse der Untersuchung der MEA-Performance sind in Abbildung 4-58 im Vergleich mit dem MEA-Standard (mit 60 % H₃PO₄-Gehalt der Elektrode) dargestellt.

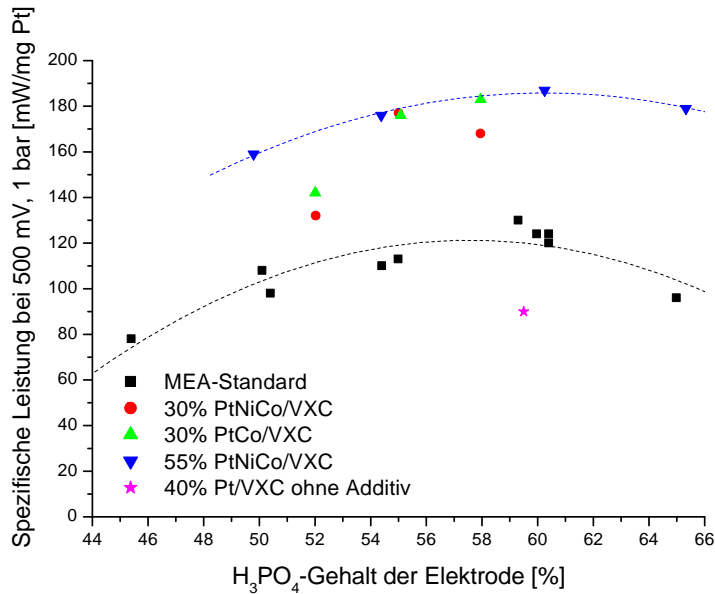


Abbildung 4-58: Abhängigkeit der spezifischen Leistung vom Phosphorsäuregehalt der Elektrode für MEAs mit Typ IV-Kathoden (Alloy, siehe Tabelle 3-10) im Vergleich zum MEA-Standard (H₂/Luft-Betrieb, 500 mV, 160 °C, 1 bar(abs.))

Wird anstelle von Pt/VXC ein Alloy-Katalysator verwendet, so zeigen die MEAs bereits bei deutlich niedrigerem H₃PO₄-Gehalt bessere Leistungen. Das stimmt mit Untersuchungen von Paulus et al. zur Sauerstoffreduktion an PtNi- und PtCo-Katalysatoren^[30] überein. Sie erhielten eine deutlich bessere Leistung für die PtCo-Katalysatoren und für den untersuchten Pt₃Ni-Katalysator im Vergleich zu Pt-Katalysatoren. Mit Pt₃Co/VXC wurden bei 60 °C und 0,8 V ca. 180 % der Stromdichte, die bei Verwendung eines reinen Pt-Katalysators erhalten wurde, erreicht. Saejeng und Tantavichet^[31] testeten PtCo-Katalysatoren mit variierender Zusammensetzung als Kathodenmaterial in NT-PEMFCs (60 °C, H₂/O₂-Betrieb, 1 bar(abs.)). Dabei erwies sich ein Pt:Co-Verhältnis von 82:18 als optimal. Die Massenaktivität für diesen Katalysator betrug bei 0,8 V 202 % (21,3 mA/mg Pt im Vergleich zu 43,0 mA/mg Pt) und bei 0,6 V 127 % (194,8 mA/mg Pt im Vergleich zu 246,7 mA/mg Pt) der Massenaktivität eines Pt-Katalysators. Xiong und Manthiram^[32] untersuchten ebenfalls PtCo-Katalysatoren für den Einsatz als Kathoden in NT-PEMFCs (75 °C, H₂/O₂-Betrieb). Sie erhielten ca. 185 % bzw. ca. 230 % der Stromdichte, die mit einem Pt-Katalysator erreicht wurde. Mit dem im Rahmen dieser Arbeit untersuchten 30 % PtCo/VXC-Katalysator (Pt₃Co/VXC) konnten bis zu 148 % der Leistung einer Standard-MEA (60 % Pt/VXC) erreicht werden.

Abbildung 4-59 zeigt die spezifische Leistung von MEAs mit 55 % PtNiCo/VXC als Kathodenkatalysator und 2 % Nanofiller DB46 als Kathodenadditiv (Typ V-Kathode). Zum Vergleich sind die Werte für MEAs mit 55 % PtNiCo/VXC als Kathodenkatalysator und Standardadditiven sowie für eine Standard-MEA eingetragen.

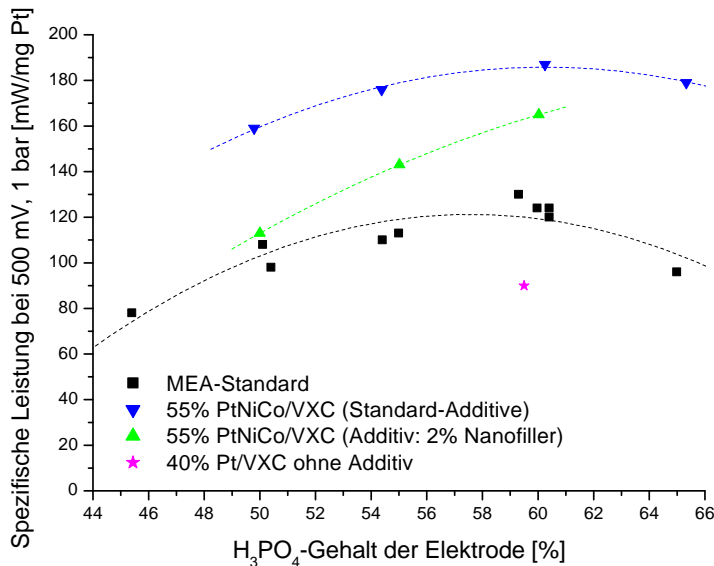


Abbildung 4-59: Abhängigkeit der spezifischen Leistung vom Phosphorsäuregehalt der Elektrode für folgende MEAs: Typ IV-Kathode (55 % PtNiCo/VXC und Standardadditive, siehe Tabelle 3-10), Typ V-Kathode (55 % PtNiCo/VXC und 2 % Nanofiller DB46 als Additiv, siehe Tabelle 3-11), Standard-MEA und MEA ohne Kathodenadditiv (H₂/Luft-Betrieb, 500 mV, 160 °C, 1 bar(abs.))

Im Gegensatz zu Elektroden auf Pt/VXC-Basis (Typ II-Kathode) war die Tinte bei Einarbeitung des Legierungsmetallkatalysators nicht stabil und agglomerierte. Dadurch war eine schlechtere Leistung verglichen mit MEAs, deren Kathode aus Alloy-Katalysator und Standard-Additiven besteht, zu erwarten. Die Ergebnisse bestätigten diese Vermutung (siehe Abbildung 4-59). Es ist eine weitere Optimierung der Tintenrezeptur notwendig, um das Leistungsniveau einer solchen MEA zu erhöhen.

Betrachtet man die gesamte Strom-Spannungs-Kennlinie für eine Alloy-MEA (Typ IV-Kathode) und vergleicht diese mit einer Standard-MEA, dann ist eine Erhöhung der Spannung im gesamten Stromdichtebereich durch den Einsatz eines Alloy-Katalysators anstelle eines Pt-Katalysators erkennbar (siehe Abbildung 4-60 und 4-61).

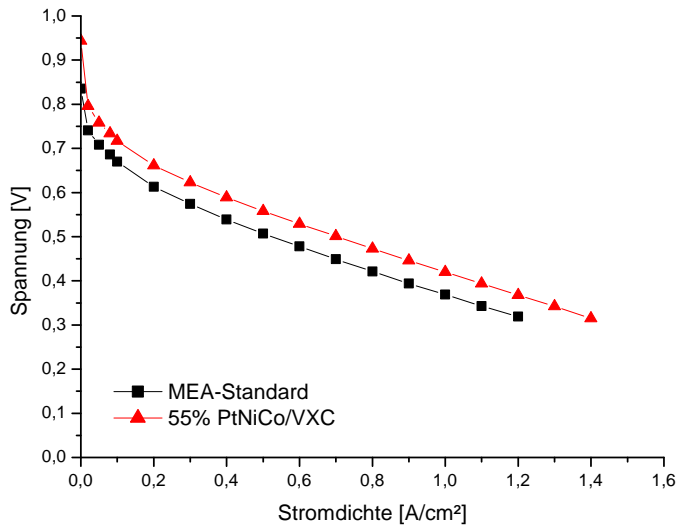


Abbildung 4-60: Polarisationskurve einer MEA mit Typ IV-Kathode (55 % PtNiCo/VXC, siehe Tabelle 3-10) im Vergleich zur Standard-MEA (H₂/Luft-Betrieb, 160 °C, 1 bar(abs.))

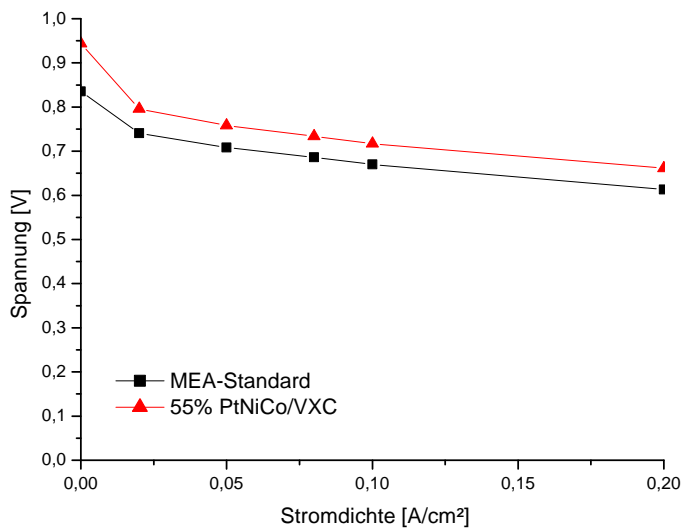


Abbildung 4-61: Polarisationskurve einer MEA mit Typ IV-Kathode (55 % PtNiCo/VXC, siehe Tabelle 3-10) für den Bereich kleiner Stromdichte im Vergleich zur Standard-MEA (H₂/Luft-Betrieb, 160 °C, 1 bar(abs.))

In der Tafel-Darstellung ist die Gerade für den Alloy-Katalysator deutlich nach oben verschoben (siehe Abbildung 4-62) ^{[33]-[35]}.

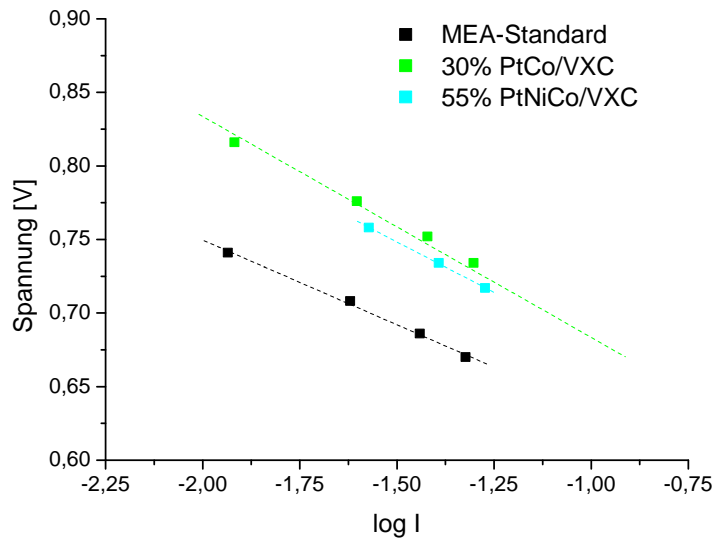


Abbildung 4-62: Tafelauftragung für MEAs mit Typ IV-Kathoden (Alloy, siehe Tabelle 3-10) im Vergleich zur Standard-MEA (H_2/Luft -Betrieb, $160\text{ }^\circ\text{C}$, $1\text{ bar}(\text{abs.})$)

Der Ordinatenabschnitt ist für eine Alloy-MEA größer als für eine Standard-MEA (siehe Tabelle 4-16). Da die Austauschstromdichte im Ordinatenabschnitt enthalten ist (siehe Kapitel 3.3.7.4.), sind Alloy-MEAs folglich durch eine höhere Austauschstromdichte charakterisiert.

Tabelle 4-16: Tafelanstiege und Ordinatenabschnitte für MEAs mit Kathoden vom Typ IV (Alloy) im Vergleich zur Standard-MEA

MEA-Typ	Ordinatenabschnitt	Tafelanstieg [mV/dec]
Standard-MEA	0,5193	-115,18
30 % PtCo/VXC	0,56303	-132,25
55 % PtNiCo/VXC	0,5431	-136,82

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß durch Verwendung von Legierungsmetallkatalysatoren anstelle von reinen Platinkatalysatoren signifikante Leistungsverbesserungen erzielt wurden. Die Leistungsverbesserung infolge Erhöhung der Austauschstromdichte ist in Übereinstimmung mit den Vorhersagen aus der Sensitivitätsanalyse (siehe Kapitel 2.8.). Mit Alloy-MEAs wurden bis zu 151 % der Leistung einer Standard-MEA erreicht. Die Alloy-Katalysatoren zeigen zusätzlich einen positiven Einfluß auf die Reaktionskinetik. Es wurde eine Verbesserung der Kennlinie im gesamten untersuchten Stromdichtebereich festgestellt.

- [1] P. Stonehart, J. Baris, DOE-Report der NASA, 1984
- [2] A. Reiche, Entwicklungskonzepte Membran-Elektroden-Einheit, Sartorius Stedim Biotech GmbH
- [3] K. Wikander, H. Ekström, A. E. C. Palmqvist, A. Lundblad, K. Holmberg, G. Lindbergh, *Fuel Cells*, **6** (1), 2006, 21-25
- [4] H. A. Gasteiger, S. S. Kocha, B. Sompalli, F. T. Wagner, *Applied Catalysis B: Environmental*, **56**, 2005, 9-35
- [5] R.-B. Lin, S.-M. Shih, *Journal of Solid State Electrochemistry*, **10**, 2006, 243-249
- [6] A. Ayad, J. Bouet, J. F. Fauvarque, *Journal of Power Sources*, **149**, 2005, 66-71
- [7] D. Lee, S. Hwang, *International Journal of Hydrogen Energy*, **33**, 2008, 2790-2794
- [8] F. Seland, T. Berning, B. Børresen, R. Tunold, *Journal of Power Sources*, **160**, 2006, 27-36
- [9] M. Yano, A. Sonai, T. Y. Kim, US Patent 2006/0121333, 2004
- [10] Y. Zhai, H. Zhang, G. Liu, J. Hu, B. Yi, *Journal of the Electrochemical Society*, **154**, 2007, B72-B76
- [11] N. J. Bjerrum, Q. Li, H. A. Hjuler, US Patent 6,946,211, 2005
- [12] Z. Liu, J. S. Wainright, M. H. Litt, R. F. Savinell, *Electrochimica Acta*, **51**, 2006, 3914-3923
- [13] A. Reiche, D. Melzner, U. Mähr, O. Gronwald, W. Obrecht, T. Früh, T. Ziser, DE 10 2007 011 424 A1
- [14] M. Vormoor, *Protonenleitende Membranen für Hochtemperatur-Polymer-elektrolytmembran-Brennstoffzellen*, Diplomarbeit, Universität Hannover, 2006
- [15] M. Watanabe, H. Uchida, Y. Seki, M. Emori, P. Stonehart, *Journal of the Electrochemical Society*, **143**, 1996, 3847-3852
- [16] K. T. Adjemian, S. J. Lee, S. Srinivasan, J. Benziger, A. B. Bocarsly, *Journal of the Electrochemical Society*, **149**, 2002, A256-A261
- [17] R. Jiang, H. R. Kunz, J. M. Fenton, *Journal of Membrane Science*, **272**, 2006, 116-124
- [18] Q. Deng, R. B. Moore, K. A. Mauritz, *Journal of Applied Polymer Science*, **68**, 1998, 747-763
- [19] H.-R. Kang, US Patent 2007/0166600 A1, 2007
- [20] C. Wang, Z. Q. Mao, J. M. Xu, X. F. Xie, *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*, **6**, 2003, 65-69

- [21] Y. Wang, *Neue Hybridmembranen für Hochtemperatur-Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzellen*, Diplomarbeit, Georg-August-Universität Göttingen, 2007
- [22] W. Apichatachutapan, R. B. Moore, K. A. Mauritz, *Journal of Applied Polymer Science*, **62**, 1996, 417-426
- [23] M. Dugaro, *Zirkoniumphosphathaltige Membranen für die Methanol-Brennstoffzelle*, Dissertation, Christian-Albrechts-Universität Kiel, 2004
- [24] W. G. Grot, G. Rajendran, US Patent 5,919,583, 1999
- [25] R. P. Hamlen, US Patent 5,849,428, 1998
- [26] N.H. Jalani, M. Ramani, K. Ohlsson, S. Buelte, G. Pacifico, R. Pollard, R. Staudt, R. Datta, *Journal of Power Sources*, **160**, 2006, 1096-1103
- [27] O. Savadogo, B. Xing, *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*, **3**, 2000, 345-349
- [28] H.R. Kunz, G.A. Gruver, *Electrochimica Acta*, **23**, 1978, 219-222
- [29] J.-C. Lin, H.R. Kunz, J.M. Fenton, *Handbook of Fuel Cells*, Vol. 3, Chapter 36, 456-463
- [30] U.A. Paulus, A. Wokaun, G.G. Scherer, T.J. Schmidt, V. Stamenkovic, V. Radmilovic, N.M. Markovic, P.N. Ross, *Journal of Physical Chemistry B*, **106**, 2002, 4181-4191
- [31] Y. Saejeng, N. Tantavichet, *Journal of Applied Electrochemistry*, **39**, 2009, 123-134
- [32] L. Xiong, A. Manthiram, *Journal of the Electrochemical Society*, **152**, 2005, A697-A703
- [33] T. Toda, H. Igarashi, H. Uchida, M. Watanabe, *Journal of the Electrochemical Society*, **146**, 1999, 3750-3756
- [34] N. Wakabayashi, M. Takeichi, H. Uchida, M. Watanabe, *Journal of Physical Chemistry B*, **109**, 2005, 5836-5841
- [35] N.M. Markovic, T.J. Schmidt, V. Stamenkovic, P.N. Ross, *Fuel Cells*, **1**, 2001, 105-116

5. Zusammenfassung

Gegenstand der vorliegenden Arbeit waren Untersuchungen zur Steigerung der Leistungsdichte von Hochtemperatur-Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzellen durch Optimierung der Kathode. Hauptkomponente der Kathode waren rußgetragerte Elektrokatalysatoren auf der Basis von Platin.

Geeignete Elektrokatalysatoren wurden hinsichtlich ihrer spezifischen Oberfläche, ihres Porenvolumens, ihrer elektrochemisch aktiven Oberfläche und der Bindekapazität für Phosphorsäure und Wasser charakterisiert. Der Einfluß verschiedener Additive auf die Leistung der MEA wurde ermittelt. Dazu wurde zunächst versucht, H_3PO_4 mittels nanodispers verteiltem PBI in der Elektrode zu immobilisieren. Nachfolgend wurde die Wirksamkeit einer Reihe weiterer Additive auf die Elektrodenperformance untersucht. Abschließend wurden Elektrokatalysatoren auf der Basis von Legierungsmetallkatalysatoren getestet. Die resultierenden Elektroden wurden grundsätzlich in experimentellen Brennstoffzellen mit 50 cm^2 aktiver Elektrodenfläche getestet, wobei standardisierte Membran-Elektroden-Einheiten (Sartorius-Standard-MEA, 2007) als Referenz verwendet wurden.

Die Ergebnisse der Arbeit lassen sich wie folgt zusammenfassen:

1. Unter den üblicherweise für PEM-Brennstoffzellen eingesetzten rußgetragerten Platin-Elektrokatalysatoren sind Materialien auf Basis von Vulcan-XC besonders vorteilhaft. Das ist insofern überraschend, da Pt/VXC-Katalysatoren im Vergleich zu anderen Elektrokatalysatoren eine vergleichsweise geringe spezifische Oberfläche aufweisen. Übereinstimmend damit konnte gezeigt werden, daß die MEA-Leistungsdichte mit abnehmender elektrochemisch aktiver Oberfläche steigt. Die spezifische Oberfläche von Pt/VXC-Katalysatoren nimmt mit steigendem Pt-Gehalt ab. 40 % Pt/VXC weist eine spezifische Oberfläche von $85\text{ m}^2/\text{g}$ und 60 % Pt/VXC entsprechend nur eine Oberfläche von $68\text{ m}^2/\text{g}$ auf. Ursache ist ein Anstieg der Katalysatorpartikelgröße mit steigender Pt-Beladung sowohl hinsichtlich der Größe des Rußpartikels als auch des Pt-Clusters.

Bei Wechselwirkung mit Phosphorsäure sind Pt/VXC-Katalysatoren in der Lage, geringe Mengen H_3PO_4 und Wasser zu binden, wobei sich die Untersuchungsergebnisse am besten im Sinne einer Wechselwirkung des Bulkmaterials mit der Phosphorsäure interpretieren ließen und nicht wie erwartet als Oberflächenadsorption. Entsprechend wurden folgende

stöchiometrische Verhältnisse ermittelt: $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{C}] = 2,17$; $[\text{H}_3\text{PO}_4]/[\text{C}] = 2,19 \cdot 10^{-2}$; $[\text{H}_3\text{PO}_4]/[\text{Pt}] = 0,47$.

Bei Imprägnierung des Elektrokatalysators mit Phosphorsäure nimmt dessen Porosität dramatisch ab. Nach der MEA-Heißverpressung weisen die Elektroden nahezu keine Porosität mehr auf. Die Leistungsdichte der MEAs durchläuft mit steigendem H_3PO_4 -Gehalt in der Elektrode ein Maximum.

Es wird geschlußfolgert: HT-PEM-Elektroden benötigen für einen optimalen Betrieb substantielle Mengen H_3PO_4 als Elektrolyt. Bedingt durch die abnehmende Porosität der Elektroden mit steigendem H_3PO_4 -Gehalt sowie die Wechselwirkung des Elektrokatalysators und insbesondere der Pt-Cluster mit der Säure sind Löslichkeit und Diffusion der Brenngase im Elektrolyten Voraussetzung für die Brennstoffzellenreaktion.

2. Mit dem Ziel der Immobilisierung von Phosphorsäure wurde Polybenzimidazol (PBI) in nanodisperser Form erfolgreich in den Elektrokatalysator eingearbeitet. Die Machbarkeit eines technisch relevanten Herstellungsverfahrens, welches die nanodisperse Verteilung des Polymeren aus einer rußhaltigen Suspension auf dem Kohlenstoffträger mittels Sprühtrocknung und nachfolgender Abscheidung von Platin umfaßt, konnte nachgewiesen werden. PBI-haltige Katalysatorpulver wiesen in der Regel eine höhere spezifische Oberfläche als additivfreie Katalysatoren auf.

Mit dem Additiv Polybenzimidazol ließen sich für die MEA-Herstellung verwendbare Kathoden erzeugen. Die Homogenität der erhaltenen Elektrodenschichten und deren Haftung auf der Gasdiffusionslage hingen vom Polymergehalt ab.

Die Gegenwart von PBI in der Elektrode erhöht deren Bindekapazität für H_3PO_4 . Der pro Gramm Feststoff gemessene Gehalt an sowohl Phosphorsäure als auch Wasser steigt.

Die Leistungsdichte von MEAs mit PBI-haltiger Kathode ist abhängig vom PBI-Gehalt und vom H_3PO_4 -Gehalt der Elektrode. Sie durchläuft in der Regel sowohl mit steigendem PBI-Gehalt als auch mit steigendem Säuregehalt ein Maximum, wobei Polymergehalte um die 3 % optimal sind. Der optimale Säuregehalt der Elektrode ist abhängig von der Art des Polybenzimidazols und dessen Konzentration. Er sollte ca. 65 % jedoch nicht überschreiten, da MEA-Undichtigkeiten die Folge sein können. In keinem Fall wurde die Leistungsdichte der Standard-MEA überschritten. Allerdings wurden für MEAs mit PBI-haltigen Kathoden deutliche Vorteile hinsichtlich der thermischen Zyklisierbarkeit experimentell demonstriert.

3. Additive wie phosphorylierter Ruß, polymere Nanofiller, Tetraethoxysilane oder Aerosile, Zirkonium(IV)-hydroxid und Triethanolamin können ebenfalls in die Elektrodenrezeptur eingearbeitet werden. Diese Additive wurden in der Regel aufgrund positiver Erfahrungen bei der Entwicklung von polymeren Elektrolytmembranen für HT-PEM-Brennstoffzellen ausgewählt und ein positiver Einfluß auf das Bindungsvermögen für Phosphorsäure und Wasser bzw. oberflächenaktive Eigenschaften werden erwartet, mit dem Ziel der Erhöhung der O₂-Löslichkeit und O₂-Diffusion im Elektrolyten der Elektrode.

Mit den ausgewählten Additiven ließen sich in jedem Fall zur MEA-Herstellung verwendbare Kathoden herstellen. Lediglich beim Additiv Aerosil 380 traten Probleme bei der Verarbeitung auf. Am besten geeignet waren aus Verarbeitungssicht die Additive Nanofiller DB46 und Triethanolamin. Hier waren sowohl die Homogenität der erhaltenen Elektrodenschichten als auch deren Haftung auf der GDL optimal.

Die Gegenwart der untersuchten Additive in der Elektrode zeigte in der Regel keinen Einfluß auf deren Bindekapazität für H₃PO₄. Lediglich durch die Einarbeitung von Triethanolamin in die Kathode konnte die Bindekapazität für Phosphorsäure leicht erhöht werden. Phosphatanalysen der MEA-Bestandteile ergaben jedoch, daß bei allen Additiven der Phosphatgehalt in der Kathode im Vergleich zum MEA-Standard erhöht ist. In einigen Fällen konnten mit dem MEA-Standard vergleichbare Leistungsdichten bereits bei wesentlich niedrigeren H₃PO₄-Gehalten der Elektrode gemessen werden.

Bei Einsatz des polymeren Nanofillers DB46 von Rhein-Chemie wurde ein positiver Einfluß auf die Langzeitbeständigkeit einer MEA nachgewiesen.

MEAs mit Kathoden mit Triethanolamin als Additiv zeigen ungewöhnlich niedrige Leistungsunterschiede bei Vergleich des Betriebes mit reinem Sauerstoff bzw. Luft. Entsprechende Werte wurden sonst nur für MEAs mit einem kathodischen Elektrokatalysator auf Legierungsmetallbasis gemessen, d.h. Triethanolamin verbessert die Zugänglichkeit des Elektrokatalysators für Sauerstoff.

Eine MEA mit Zirkonium(IV)-hydroxid als Kathodenadditiv zeigte einen ungewöhnlich kleinen Leistungsabfall bei Erniedrigung der Betriebstemperatur unter 100 °C.

Bei optimaler Konzentration des jeweiligen Additivs wurden mit dem Sartorius-MEA-Standard vergleichbare Leistungen erzielt. Gegenüber einer MEA mit additivfreier Kathode führte die Einarbeitung der Additive zu einer deutlichen Erhöhung der Leistungsdichte.

Durch Auftragung des Spannungsabfalls für sehr niedrige Stromdichten in der Tafeldarstellung konnte nachgewiesen werden, daß die Erhöhung der MEA-Leistungsdichte durch Einarbeitung von Additiven entsprechend Punkt 2 und 3 nicht durch kinetische Effekte

sondern durch eine Verbesserung des Ohm'schen Widerstandes der Zellen hervorgerufen wird. D.h. die untersuchten Additive wirken im Sinne einer Erniedrigung von Kontaktwiderständen, z.B. durch bessere Verteilung des Elektrolyten Phosphorsäure, bzw. bewirken eine Erhöhung der Leitfähigkeit des Elektrolyten.

4. Der Einsatz von Legierungsmetallkatalysatoren in HT-PEM-Brennstoffzellen führt erwartungsgemäß zu einer deutlichen Erhöhung der MEA-Leistungsdichte. Drei Legierungsmetallkatalysatoren mit unterschiedlicher Katalysatorbeladung wurden getestet. Dabei handelte es sich um PtNiCo/VXC und PtCo/VXC-Katalysatoren. Als Additive wurden hierbei die Additive der Sartorius-Standard-MEA eingesetzt, um eine Agglomeration der Elektrodenanteile zu vermeiden.

Bei Verwendung einer Legierung von Platin, Nickel und Cobalt wurden bis zu 150 % der Leistungsdichte einer Standard-MEA erzielt. Allerdings steht die Leistungsdichte entsprechender MEAs erst nach Durchlaufen eines entsprechenden Einfahrprogramms, d.h. eines U/I-Belastungsprogramms, zur Verfügung. Impedanzspektren zeigen, daß im Ergebnis des Einfahrprogramms insbesondere der Durchtrittswiderstand der MEA aber auch der Ohm'sche Widerstand abnehmen. Durch Auftragung des Spannungsabfalls für sehr niedrige Stromdichten in der Tafeldarstellung konnte nachgewiesen werden, daß die Erhöhung der MEA-Leistungsdichte bei Einarbeitung von Legierungsmetallkatalysatoren in die Kathode durch kinetische Effekte hervorgerufen wird, d.h. bei diesen Katalysatoren wird der Ablauf der Elektrodenreaktion beschleunigt bzw. erleichtert.

Im Hinblick auf das Ziel der Arbeit, die MEA-Leistungsdichte zu erhöhen, erwies sich der Einsatz von Legierungsmetallkatalysatoren anstelle von reinen Platinkatalysatoren auf der Kathodenseite als optimal.

Lebenslauf

Name: Constanze Hofmann

Geburtsdatum: 05. Februar 1982

Geburtsort: Meiningen

Familienstand: ledig

Staatsangehörigkeit: Deutsch

1988 – 1992 Grundschole in Suhl

1992 – 2000 Gymnasium in Suhl

2000 Abitur

2000 – 2005 Studium der Chemie an der Friedrich-Schiller-Universität Jena
Abschluß mit der Diplomarbeit am Institut für Technische Chemie zum Thema: „Zur Extraktion von Salicin und Betulinsäure“

2005 – 2008 Anstellung als wissenschaftliche Mitarbeiterin im Arbeitskreis Brennstoffzelle der Firma Sartorius Stedim Biotech GmbH in Göttingen mit Gelegenheit zur Promotion

seit 2006 Promotion am Institut für Anorganische Chemie der Georg-August-Universität zu Göttingen in Zusammenarbeit mit der Firma Sartorius Stedim Biotech GmbH
Thema der Dissertation: „Untersuchungen zur Elektrokatalyse von Hochtemperatur-Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzellen (HT-PEMFCs)“

2007 – 2009 Fachjournalismus-Fernstudium an der Freien Journalistenschule in Berlin