

Methodenentwicklung zur Herstellung und Charakterisierung von Membran Elektroden Einheiten für Polymerelektrolyt-Brennstoffzellen auf Basis von Elektrokatalysatoren mit und ohne Modifizierung durch ionische Flüssigkeiten



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

**vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Darmstadt**

zur Erlangung des Grades

Doktor-Ingenieur

(Dr.-Ing.)

**Dissertation von
Katharina Jeschonek**

Erstgutachter: Prof. Dr.-Ing. Dipl.-Kfm. Bastian J. M. Etzold

Zweitgutachter/in: Prof. Dr. Ulrike Kramm

Darmstadt 2023

Tag der Einreichung: 20. April 2023

Tag der mündlichen Prüfung: 05. Juni 2023

Jeschonek, Katharina: Methodenentwicklung zur Herstellung und Charakterisierung von MEAs für PEM-Brennstoffzellen auf Basis von Elektrokatalysatoren mit und ohne Modifizierung durch ionische Flüssigkeiten

Darmstadt, Technische Universität Darmstadt,

Bitte zitieren Sie dieses Dokument als:
URN: urn:nbn:de:tuda-tuprints-241715
URL: <http://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de/24171>
Jahr der Veröffentlichung auf TUprints: 2023

Dieses Dokument wird bereitgestellt von tuprints,
E-Publishing-Service der TU Darmstadt
<http://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de>
tuprints@ulb.tu-darmstadt.de

Die Veröffentlichung steht unter folgender Creative Commons Lizenz:
Namensnennung- Weitergabe unter gleiche Bedingungen 4.0 International
<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/>
This work is licensed under a Creative Commons License:
Attribution-ShareAlike 4.0 International
<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/>

Erklärungen laut Promotionsordnung

§8 Abs. 1 lit. c PromO

Ich versichere hiermit, dass die elektronische Version meiner Dissertation mit der schriftlichen Version übereinstimmt und für die Durchführung des Promotionsverfahrens vorliegt.

§8 Abs. 1 lit. d PromO

Ich versichere hiermit, dass zu einem vorherigen Zeitpunkt noch keine Promotion versucht wurde und zu keinem früheren Zeitpunkt an einer in- oder ausländischen Hochschule eingereicht wurde. In diesem Fall sind nähere Angaben über Zeitpunkt, Hochschule, Dissertationsthema und Ergebnis dieses Versuchs mitzuteilen.

§9 Abs. 1 PromO

Ich versichere hiermit, dass die vorliegende Dissertation selbstständig und nur unter Verwendung der angegebenen Quellen verfasst wurde.

§9 Abs. 2 PromO

Die Arbeit hat bisher noch nicht zu Prüfungszwecken gedient.

Darmstadt, den

Katharina Jeschonek, M. Sc.

Die vorliegende Arbeit wurde am Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Technischen Universität Darmstadt unter Leitung von Prof. Dr.-Ing. Dipl.-Kfm. Bastian J. M. Etzold durchgeführt.

Teile der vorliegenden Arbeit sind bereits veröffentlicht oder auf Tagungen präsentiert worden:

Publikationen

K.Brunnengräber, K.Jeschonek, M.George, G.-R.Zhang, B.J.M.Etzold, „Ionic Liquid Modified Electrocatalysts: a STEM-EDX Approach for Identification of Local Distributions within Ionomer Containing Catalysts Layers“, Chem.Methods,2023.

Poster

K.Jeschonek, G.Zhang, B.Etzold, “Robot assisted ultrasonic spray coating as key towards high current density fuel cell MEA for catalyst testing“, Poster, Jahrestreffen Reaktionstechnik, 27.-29.05.2019, Würzburg.

K.Jeschonek, G.Zhang, B.Etzold, “Influence of MEA preparation on Fuel cell performance: From manual towards robot assisted spraying“, Poster, Dechema-Jahrestreffen Reaktionstechnik-Elektrochemische Verfahrenstechnik, 15.10.2019, Frankfurt.

Danksagung

Zunächst möchte ich mich bei meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr.-Ing. Dipl.-Kfm. Bastian J.M. Etzold, für die hervorragenden Arbeits- und Forschungsbedingungen bedanken, unter dem ich meine Doktorarbeit in seiner Gruppe anfertigen durfte. Er hat mir nicht nur große Freiheiten bei der Ausrichtung meines Forschungsthemas gelassen, sondern mich auch stets fachlich hervorragend betreut und für Diskussionen zur Verfügung gestanden.

Mein Dank geht auch an Frau Prof. Dr. Kramm für die Übernahme der Zweitbegutachtung meiner Arbeit.

Herrn Dr.-Ing. Alfons Drochner danke ich für seine Unterstützung von der Studienzeit bis zum Abschluss der Promotion und seine Beratung und Unterstützung hinsichtlich meiner beruflichen Zukunft und meines Berufseinstiegs.

Besonderer Dank gilt der gesamten Arbeitsgruppe Etzold und der Arbeitsgruppe Vogel sowie der Arbeitsgruppe Rose, die eine außergewöhnlich angenehme, kollegiale und freundliche Arbeitsatmosphäre geschaffen haben. Danken möchte ich auch für die zahlreichen gemeinsamen privaten Unternehmungen, die zu einer echten Tradition geworden sind.

M.Sc Kai Brunnengräber danke ich für die Durchführung von TEM- und Sorptionsmessungen sowie für die intensive Zusammenarbeit bei der Untersuchung der IL-beschichteten PEMFC-Systeme.

Darüber hinaus möchte ich mich bei Dr. Konrad Krois, Dr. Stephan Schultheis, M.Sc. Kai Brunnengräber, M.Sc Artur Gantarev und Dr. Jan Gläsel für die einzigartigen Diskussionen und Kaffee-/Kakaopausen sowie für die zahlreichen außeruniversitären Veranstaltungen bedanken. Allen betreuten Studenten für ihre tatkräftige Unterstützung.

Meiner Familie, allen voran meinen Eltern, ohne deren bedingungslose Unterstützung diese Arbeit nicht hätte gelingen können.

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	iii
Symbolverzeichnis	v
1. Einleitung	1
2. Stand der Technik	4
2.1. Polymer-Elektrolyt-Membran Brennstoffzelle	4
2.1.1. Brennstoffzellenaufbau und Reaktionen.....	6
2.1.2. Gasdiffusionsschicht	8
2.1.3. Polymerelektrolytmembran	11
2.2. Herstellen von Membran-Elektroden-Einheiten	16
2.2.1. Einflüsse der Tintenformulierungen auf die resultierenden Katalysatorschichten	16
2.2.2. Labortechnische Fabrikation von MEAs	20
2.3. Supported Catalyst with Ionic Liquid Layer (SCILL) Konzept in der PEMFC Anwendung	24
2.3.1. Modifikation von heterogenen Katalysatoren mit ionischen Flüssigkeiten	24
2.3.2. Modifikation von Elektrokatalysatoren mit ionischen Flüssigkeiten	26
2.3.3. Anwendung von Ionische Flüssigkeiten in kompletten Membran-Elektroden-Einheiten	30
2.4. Vergleich labortechnischer Testung von Elektrokatalysatoren von Halbzellenexperimenten bis hin zu vollständigen Brennstoffzellentests	33
2.4.1. Halbzellen- und Brennstoffzellenexperimente	33
2.4.2. Polarisationskurven	36
2.4.3. Tafel Reaktion	38
2.4.4. Cyclovoltammometrie und Linear Sweep Voltammometrie.....	39
3. Ziel und Umfang der Arbeit	42
4. Experimentelle Verfahren und Analysemethoden	43
4.1. Herstellung und Beschichtung von Membranen	43
4.1.1. Tintenformulierung	43
4.1.2. Konditionierung von Nafion™ und Gasdiffusionsschichten	43
4.1.3. Katalysatorpräparation IL - Synthese von beschichteten Katalysatoren und Trägern (SCILL)	43
4.1.4. Herstellungsprozess von katalysatorbeschichteten Membranen	44
4.1.5. Aufbau, Inbetriebnahme und Validierung eines automatisierten Sprühroboters	44
4.2. Aufbau und Inbetriebnahme einer Brennstoffzellenapparatur	47
4.2.1. Zellaufbau der Membran-Elektroden-Einheit in der PEMFC.....	47
4.2.2. Aufbau, Inbetriebnahme und Validierung eines PEMFCs-Teststand	48
4.2.3. Gasversorgungsmodul	49
4.3. Messmethoden zur elektrochemischen Charakterisierung einer PEMFC	49
4.3.1. Zellexperimentablauf zur elektrochemischen Charakterisierung einer PEMFC	49
4.3.2. Auswertung der erhaltenen Zellexperimentdaten einer PEMFC	50

4.3.3. Polarisationskurven	50
4.3.4. Tafel Reaktion	51
4.3.5. Bestimmung der katalytischen Aktivität	51
4.3.6. Bestimmung der elektrochemischen aktiven Oberfläche	52
4.3.7. Stabilitätsexperimente	52
4.3.8. Suspensionsstabilität	52
4.4. Angewendete Methoden zur Membranelektrodeneinheit- und Katalysatorcharakterisierung	53
4.4.1. Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA).....	53
4.4.2. Rasterelektronenmikroskopie (REM).....	53
4.4.3. Hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)	53
5. Ergebnisse und Diskussion	54
5.1. Methodenentwicklung und Anwendung der katalysatorbeschichteten Membranen (CCMs) aus Pt/C-Katalysatoren für die Reduktion von Sauerstoff	54
5.1.1. Vergleich verschiedener kommerziell hergestellter CCMs	57
5.1.2. Implementierung einer Beschichtungsmethode für die Reproduzierbarkeit von CCMs.....	59
5.1.3. Untersuchung zum Einfluss der Anodenbeladung	67
5.1.4. Untersuchung des Einflusses der Gasdiffusionsschichten	74
5.1.5. Untersuchung des Einflusses des Feuchtigkeitsgehalts	78
5.1.6. Einfluss des Ionomer-Kohlenstoff-Verhältnisses auf den Sprühprozess und die Leistungsdaten der resultierenden MEAs.....	81
5.2. Methodenentwicklung und Übertragung der Herstellung von CCMs bei Verwendung von hydrophoben Katalysatormaterialien	86
5.2.1. Einfluss der Tintenformulierung auf die Präparation von Katalysatorschichten mit IL modifizierten Katalysatoren.....	86
5.2.2. Reproduzierbarkeit der CCM-Herstellung von mit [BMIM][BETI] modifizierten Katalysatoren	88
5.2.3. Einfluss der [BMIM][BETI]-Modifizierung auf die elektrochemischen Eigenschaften.....	90
5.2.4. Untersuchung der Auswirkungen verschiedener Methoden der IL-Zugabe [BMIM][BETI] auf die PEMFC-Leistung	93
5.2.5. Einfluss von [BMIM][BETI], [MTBD][BETI] und [BMIM][NTF2] auf die elektrochemischen Eigenschaften	96
5.2.6. Einfluss von unbehandeltem und [MTBD][BETI]-modifiziertem Katalysator auf die elektrochemische Stabilität	100
6. Zusammenfassung.....	104
7. Literaturverzeichnis.....	108
8. Anhang	116

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Bedeutung
AFC	alkalische Brennstoffzelle (<i>engl. Alkaline Fuel Cell</i>)
AFM	Rasterkraftmikroskopie (<i>engl. Atomic Force Microscope</i>)
AST	Stabilitäts oder Stresstest (<i>engl. Accelerated Stress Test</i>)
BETI	Bis(pentafluoroethylsulfonyl)imide
BMIM	1-Butyl-3-methylimidazolium
BOL	Lebensbeginn (<i>engl. Begin Of Life</i>)
BZ	Brennstoffzelle
CE	Gegenelektrode (<i>engl. Counter Electrode</i>)
CL	Katalysatorschicht (<i>engl. Catalyst Layer</i>)
CV	Cyclovoltogramm bzw. Cyclovoltammetrie
CCM	Katalysatorbeschichtete Membran (<i>engl. Catalyst Coated Membrane</i>)
DCA	Dicyanamid
DCL	Doppelkatalysatorschicht (<i>engl. Double Catalyst Layer</i>)
DFT	Dichtefunktionaltheorie (<i>engl. Density-Functional Theory</i>)
DMFC	Direktmethanol Brennstoffzellen (<i>engl. Direct Methanol Fuel Cell</i>)
DOE	US-amerikanische Energieministerium (<i>engl. Department of Energy</i>)
ECSA	Elektrochemisch aktive Oberfläche (<i>engl. Electrochemical Active Surface Area</i>)
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy)
EMIM	1-Ethyl-3-methylimidazolium
EOL	Lebensende (<i>engl. End Of Life</i>)
ESEM	Rasterelektronenmikroskop mit geringem Vakuum (<i>engl. Enviromental Scanning Electron Microscope</i>)
GDE	Gasdiffusionselektrode (<i>engl. Gas Diffusion Electrode</i>)
GDE-HC	Gasdiffusionselektroden-Halbzelle (<i>engl. Gas Diffusion Electrode Half Cell</i>)
GDL	Gasdiffusionsschicht (<i>engl. Gas Diffusion Layer</i>)
HAADF	Ringförmiges Dunkelfeld (<i>engl. High Angle Annular Dark Field</i>)
HOR	Wasserstoffoxidationsreaktion (<i>engl. Hydrogen Oxidation Reaction</i>)
TEM	Transmissions-Elektronen-Mikroskopie (<i>engl. Transmission Electron Microscope</i>)
IC	Ionomer-Kohlenstoff-Verhältnis (<i>engl. Ionomer-Carbon-Ratio</i>)
IL	Ionische Flüssigkeit (<i>engl. Ionic Liquid</i>)
IR-korrigiert	Ohm'scher Spannungsabfall- korrigiert
LSV	Linear Sweep Voltammetrie (<i>engl. Linear Sweep Voltammetry</i>)

MCFC	Schmelzkarbonatbrennstoffzellen (<i>engl. Molten Carbonate Fuel Cell</i>)
MEA	Membran Elektroden Einheit (<i>engl. Membrane Electrode Assembly</i>)
MPL	Mikroporöse Schicht (<i>engl. Microporous Layer</i>)
MSA	Massenaktivität (<i>engl. Mass Specific Activity</i>)
MTBD	7-Methyl-1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ene
NTF2	Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide
OCV	Leerlaufspannung (<i>engl. Open Circuit Voltage</i>)
ORR	Sauerstoffreduktionsreaktion (<i>engl. Oxygen Reduction Reaction</i>)
PAFC	Phosphorsäure-Brennstoffzellen (<i>engl. Phosphoric Acid Fuel Cell</i>)
PCILs	Protonenleitende ionische Flüssigkeiten (<i>engl. Proton Conducting Ionic Liquids</i>)
PEM	Polymermembran (<i>engl. Polymer Electrolyte Membrane</i>)
PEMFC	Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzelle (<i>engl. Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell</i>)
PFA	Perfluoralkoxyl
PTFE	Polytetrafluorethylen
RDE	Rotierende Scheibenelektrode (<i>engl. Rotating Disc Electrode</i>)
RE	Referenzelektrode (<i>engl. Reference Electrode</i>)
REM	Raster-Elektronen-Mikroskopie (<i>engl. Scanning Electron Microscope</i>)
RFA	Röntgenfluoreszenzanalyse
SA	Spezifische Aktivität (<i>engl. Specific Activity</i>)
SAXS	Kleinwinkel-Röntgenstreuung (<i>engl. Small-Angle-X-Ray-Scattering</i>)
SILP	Mit ionischer Flüssigkeit beschichteter Katalysator (<i>engl. Supported Ionic Liquid Phase</i>)
SCILL	Mit ionischer Flüssigkeit beschichteter heterogener Katalysator (<i>engl. Solid Catalyst with Ionic Liquid Layer</i>)
SOFC	Festoxidbrennstoffzellen (<i>engl. Solid Oxide Fuel Cell</i>)
SPILBCP	Sulfoniertes Polymer mit ionischen Flüssigkeiten (<i>engl. Sulfonates Poly (Ionic Liquid) Block Copolymer</i>)
STEM	Raster-Transmissions-Elektronen-Mikroskopie (<i>engl. Scanning Transmission Electron Microscope</i>)
TEM	Transmissions-Elektronen-Mikroskopie (<i>engl. Transmission Electron Microscope</i>)
UPD	Unterpotentialabscheidung
WE	Arbeitselektrode (<i>engl. Working Electrode</i>)

Symbolverzeichnis

Symbol	Bedeutung	Einheit
α	Aktivierungsfaktor	-
ΔG^0	Freie Standardenthalpie	kJ mol^{-1}
ΔE^0	Standardpotential	V
$A_{\text{Elektrode}}$	Elektrodenfläche	cm^2
C	Kapazität	F g^{-1}
D_{O_2}	Sauerstoff-Diffusionskoeffizient	$\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$
E^0	Leerlaufspannung (OCV)	V
ECSA	Elektrochemisch aktive Oberfläche	$\text{m}^2 \text{g}^{-1}_{\text{Pt}}$
F	Faraday Konstante	C mol^{-1}
$\text{H}_2\text{-Flux}$	Wassersstoffübergangsfluss	$\text{mol s}^{-1} \text{cm}^{-2}$
I	Stromstärke	A
I_0	Ausgangsstromstärke	A
J_{lim}	Limitierte Stromdichte	mA cm^{-2}
M	Masse	g
m_{IL}	Massen an IL	g
m_{Pt}	Massen an Platin	g
MSA	Massenspezifische Aktivität	$\text{A mg}^{-1}_{\text{Pt}}$
η_{ohm}	Ohm'sche Polarisation	-
R	Universelle Gaskonstante	$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
R_{ohm}	Widerstand der Zelle	Ω
SA	Spezifische Aktivität	$\text{mA cm}^{-2}_{\text{Pt}}$
T	Temperatur	$^{\circ}\text{C}$
U	Spannung	V
wt.%	Gewichtsanteil	%
Z	Anzahl übertragener Elektronen	-
η_{act}	Aktivierungsenergie	-
ν	Scanrate	V s^{-1}

1. Einleitung

Die nachhaltige Versorgung der wachsenden Weltbevölkerung mit Energie und Rohstoffen ist eine der größten Herausforderungen des 21. Jahrhunderts. Weltweit steigt der Energiebedarf, der durch die Nutzung fossiler Brennstoffe begrenzt und langfristig nicht gedeckt werden kann. Zudem fördert die Verbrennung fossiler Brennstoffe die globale Erwärmung, beispielsweise durch das entstehende Treibhausgas CO₂. Um diesen Herausforderungen zu begegnen, ist es unerlässlich, nach erneuerbaren, effizienten und umweltfreundlichen Energiequellen zu suchen. Es ist wichtig, dass die Konzentration und Weiterentwicklung auf Energiespeicher und Energiequellen liegt, die langfristig verfügbar und die wachsende Weltbevölkerung auch in Zukunft mit genügend Energie und Rohstoffen versorgen zu können.

Brennstoffzellen bieten eine vielversprechende Lösung für den Ersatz von fossilen Brennstoffen, da diese keine schädlichen Emissionen produzieren. Wasserstoff spielt hierbei eine wichtige Rolle, dieser wird als Brennstoff eingesetzt. Brennstoffzellen wandeln Wasserstoff mithilfe von Sauerstoff mit einer elektrochemischen Reaktion in Strom um. Hierbei werden Abfallprodukte produziert wie Wasser und Wärme, welches als saubere und umweltfreundliche Alternative zu herkömmlichen Methoden der Stromerzeugung dienen.

Wasserstoff dient nicht nur als Brennstoff, sondern wird auch als Energiespeicher der Zukunft angesehen.¹ Während Brennstoffzellen Wasserstoff in Strom umwandeln, können Elektrolysen Wasser in seine Bestandteile Wasserstoff und Sauerstoff spalten. Die Elektrolyse wird durch Strom aus erneuerbaren Energiequellen wie Solarenergie, Windenergie oder Wasserkraft angetrieben. Der Strom aus erneuerbaren Quellen ist nicht immer verfügbar und zeigt tages- als auch saisonbedingte Schwankungen. Jedoch kann durch den Einsatz von Elektrolysen überschüssiger Strom in grünen Wasserstoff umgewandelt und gespeichert werden. Umso wichtiger sind mögliche Energieumwandlungs- oder Speicherkonzepte für die erzeugte elektrische Energie.²⁻³

Als universeller Energieträger werden die Technologien mit Wasserstoff kontinuierlich weiterentwickelt und könnten hier als Alternative einen elektrochemischen Kreislauf darstellen, bei dem elektrische Energie durch elektrochemische Reaktionen in chemische Energie umgewandelt und die dabei resultierenden Brennstoffe für die Bereitstellung von elektrischer Energie wieder verwendet werden können.⁴

Einige Herausforderungen, die beim Einsatz von Brennstoffzellen überwunden werden sollten, liegen insbesondere bei der Massenproduktion und der Senkung der Kosten. Diese können jedoch nur unter Verwendung effizienter Elektrokatalysatoren durchgeführt werden.⁵⁻⁶

Teilreaktionen wie die Wasserstoffentwicklungsreaktion (engl. Hydrogen Evolution Reaction, HER) und die Sauerstoffreduktionsreaktion (engl. Oxygen Reduction Reaction, ORR), die in Brennstoffzellen stattfinden, erfordern bezüglich des Katalysators hohe katalytische Aktivitäten.

Obwohl die ORR eine wichtige Rolle bei der Energieumwandlung spielt, weil diese die Reduktion von Sauerstoff zu Wasser unter Beteiligung von Elektronen und Protonen fördert, ist sie auch limitierend, da der Prozess langsam und ineffizient ist. Eine vielversprechende Klasse von Katalysatoren sind die sogenannten Übergangsmetalle, die auch in Kombination mit Edelmetallen durch Modifizierung ihrer Struktur und Zusammensetzung optimiert werden können, um die Leistung und Stabilität der Brennstoffzelle zu verbessern. Das am häufigsten verwendete Edelmetall in Elektrokatalysatorsystemen ist Platin. Das trotz Katalysatoreinsatz hohe kinetische Überpotential für die ORR und ein geringer Nutzungsgrad des eingesetzten Platins aufgrund von nicht-reaktiven Spezies stellen jedoch weiterhin eine schwerwiegende Leistungsbeeinträchtigung in der Brennstoffzelle dar. Bei der Optimierung von Elektrokatalysatoren stehen Aktivität, Selektivität und Stabilität im Mittelpunkt zahlreicher Forschungsaktivitäten, was auch mit der Reduzierung der erforderlichen Edelmetallbeladung einhergeht.⁷⁻⁸ Hierbei kann die Etablierung von binären oder ternären Metalllegierungen zur Reduzierung der benötigten Edelmetallmenge, führen. Ebenfalls gibt es vielversprechende Ansätze, mit Edelmetallfreien Katalysatorsystemen.⁹⁻¹¹

In der Entwicklung von Elektrokatalysatoren werden in der Regel verschiedene Screening Techniken durchgeführt, um die Wirksamkeit von Katalysatoren zu bewerten und die besten Optionen für eine bestimmte Anwendung zu ermitteln. Häufig werden hierfür Halbzellentests wie die rotierenden Scheibenelektroden (RDE) eingesetzt, die einen wichtigen ersten Schritt bei der Bewertung der Katalysatoraktivität darstellen.

Trotz ihrer Vielseitigkeit werden aufgrund der begrenzten Löslichkeit von Sauerstoff und des schlechten Stofftransports in Elektrolyten nur bei sehr geringen Stromdichten Leistungsdaten ermittelt. Brennstoffzellen benötigen jedoch Stromdichten, die mindestens drei Größenordnungen über denen liegen, die mit der RDE erreicht werden können, um die Leistungsziele zu erreichen. Somit können RDE-Tests keine hohen Leistungsdichten für Brennstoffzellenkatalysatoren vorhersagen.¹² Obwohl Halbzellentests wichtige Methoden in der Katalysatorentwicklung sind, ist es wichtig zu beachten, dass ihre Ergebnisse auf Brennstoffzellentests nicht übertragbar sind. Ein Grund dafür ist, dass bei Brennstoffzellen viele komplexe Faktoren berücksichtigt werden, die bei Halbzellentests nicht vorhanden sind. Beispielsweise werden bei Brennstoffzellenuntersuchungen reale Betriebsbedingungen simuliert (bzgl. Temperatur, Druck und Gaszusammensetzungen), die einen starken Einfluss auf die stattfindenden Reaktionen und Leistungen des eingesetzten Katalysators ausüben. Zusätzlich ist die Behandlung des Katalysators entscheidend. Hierbei werden die Elektroden so ausgelegt, dass eine optimale Kombination aus Katalysatorbeladung und Ionenleitfähigkeit herrscht, die die Elektrodenleistung und den Wassertransport gewährleisten.¹³⁻¹⁴

Zur Entwicklung von Katalysatoren für praktische Anwendungen, ist eine Kombination mehrerer Messmethoden ratsam, um eine umfassende Bewertung der Katalysatorleistung zu ermöglichen, jedoch nicht miteinander zu vergleichen.

Neben der Entwicklung von Elektrokatalysatoren ergeben sich Schwierigkeiten bei der Umsetzung reproduzierbarer Ergebnisse für Brennstoffzellen. Dies liegt an der Herstellung geeigneter Membran-Elektroden-Einheiten (engl. Membrane Electrode Assembly, MEA), die für die Brennstoffzelle benötigt werden. Bei der Herstellung reproduzierbarer MEAs im Labor, insbesondere bei der Verwendung von neuen Materialien, ist dies eine Herausforderung, da eine Homogenität der Beschichtung einen der wichtigeren Faktoren darstellt, um gleichmäßige Leistungen über die gesamte Elektrode zu gewährleisten. Weitere Faktoren, die bei der Reproduzierbarkeit von MEAs berücksichtigt werden sollten, sind:

- Kontrollierter Beschichtungsprozess,
- Schichten, Dicke und Katalysatorbeladung,
- optimale Zusammensetzung der neuen Materialien,
- Porosität und ionische Leitfähigkeit,
- Zusammensetzung der Gase; Temperatur, Feuchtigkeit,
- Zeit, Trocknung und Sedimentation der verarbeiteten Suspension

In dieser Arbeit wird eine Laborpräparation von Membran-Elektroden-Einheiten und ein Laborteststand für Protonenaustauschmembranbrennstoffzellen (engl. Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell, PEMFC) geplant, realisiert und validiert. Die etablierte Methodik wird verwendet, um das SCILL-Konzept in MEAs zu testen (engl. Solid Catalyst with Ionic Liquid Layer). Dabei werden ionische Flüssigkeiten verwendet, um die katalytischen Eigenschaften der Ausgangsmaterialien aufgrund ihres hydrophoben Charakters zu modifizieren und zu einer Reduzierung oder Stabilisierung der Elektrokatalysatoren beizutragen. Diese modifizierten MEAs werden mit Katalysatoren ohne Modifikation der ionischen Flüssigkeit (IL, Ionic Liquid) bei verschiedenen Betriebsbedingungen verglichen.

2. Stand der Technik

2.1. Polymer-Elektrolyt-Membran Brennstoffzelle

Brennstoffzellen sind elektrochemische Energiewandler zur Gewinnung von elektrischer Energie aus einem Brennstoff. Verschiedenen Arten von Brennstoffzellen, die sich in Elektrolyten, Betriebstemperatur und Brennstoff unterscheiden können, gelten als effiziente und saubere Energiequellen. Abbildung 1 zeigt den breiten Leistungsbereich von Brennstoffzellen im spezifischen von kleinen Anwendungen wie Mobiltelefone im 1W-Bereich über stationäre Kraftwerke bis hin zur häuslichen Energieversorgung in Megawattbereichen.

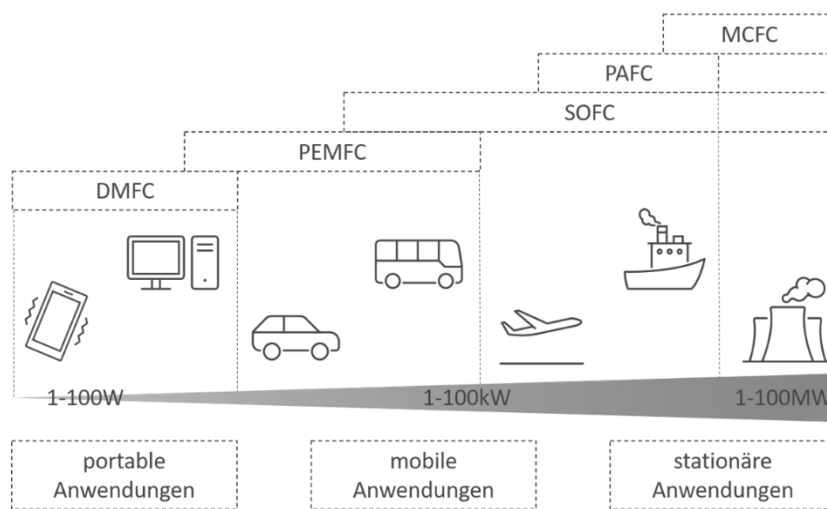


Abbildung 1: Leistungsbereiche von Brennstoffzellen zusammengefasst und in einer Abbildung konstruiert aus ^{1, 15}.

Dazu gehören zum einen die Hochtemperaturbrennstoffzellen, die in einem Temperaturbereich von 600 bis 1000 °C betrieben werden, die bekanntesten Typen sind Festoxidbrennstoffzellen (engl. Solid Oxide Fuel Cell, SOFC) und Schmelzkarbonatbrennstoffzellen (engl. Molten Carbonate Fuel Cell, MCFC).¹⁶ In der SOFC werden feste keramische Elektrolyte verwendet, die die Diffusion von O₂ ermöglicht. In der MCFC werden Elektrolyte in Form von geschmolzenen Karbonaten wie Lithium- oder Kaliumkarbonate (Li₂O₃ oder K₂CO₃) verwendet. Diese Arten von Brennstoffzellen werden meist im stationären Betrieb von Kraftwerken zur Nutzung der Energieversorgung eingesetzt. In Kraft-Wärme-Kopplungsanlagen werden bereits sogenannte „Hot Module“ der Firma Fuel Cell Energy Solutions GmbH FCES betrieben und decken einen durchschnittlichen Leistungsbereich von 220 bis 250 kW ab.¹⁷ Zum anderen gibt es Niedertemperatur-Brennstoffzellen, zu denen beispielsweise Phosphorsäure-Brennstoffzellen (engl. Phosphoric Acid Fuel Cell, PAFC) gehören, die eine Betriebstemperatur von 150-200 °C haben und in denen Phosphorsäure als Elektrolyt verwendet wird. Diese Zellen als Stromerzeugungs- und Wärme-Kopplungsanwendungen für Einrichtungen wie

Krankenhäuser, Sanitärinstallationen, Hotels, Supermärkte und Bildungsanstalten zur Deckung des Energiebedarfs diskutiert.¹⁸ Bekannte Zellen auf den Markt wie beispielsweise der Firma Doosan PureCell ® |™ erreichen heutzutage Leistungen von mehr als 400 kW.¹⁹ Die Klasse der alkalischen Brennstoffzellen umfasst AFCs (engl. Alkaline Fuel Cell) und AEMFCs (engl. Anion Exchange Membrane Fuel Cell). In alkalischer Umgebung werden Wasserstoff und Sauerstoff in Wasser und Elektrizität umgewandelt. Beide Systeme unterscheiden sich dadurch, dass bei AFC-Systemen wässrige alkalische Elektrolyte bei einer Betriebstemperatur von 60-80 °C verwendet werden und die gebildeten Hydroxidionen im wässrigen Elektrolyten verbleiben, während bei AEMFCs Anionenaustausch Membranen als Elektrolyt verwendet werden und die Hydroxidionen bei niedrigeren Temperaturen von 30-70 °C durch die Membran wandern. Diese weisen einen vergleichsweise hohen Wirkungsgrad auf, erreichen jedoch geringere Leistungsdichten und sind aufgrund der benötigten hochreinen Gase begrenzt und sehr teuer in der Anwendung, insbesondere im Hinblick auf AEMFCs sind die Langzeit-Stabilitäten und Haltbarkeiten herausfordernd.²⁰

Neben alkalischen Brennstoffzellen gibt es auch saure Brennstoffzelltypen, wie die Protonenaustauschmembranbrennstoffzelle (engl. Polymer Electrolyte Fuel Cell, PEMFC), die ebenfalls mit Wasserstoff betrieben wird. Es gibt auch Direktmethanol Brennstoffzellen (engl. Direct Methanol Fuel Cell, DMFC), bei denen Methanol anstelle von Wasserstoff verwendet wird. Im Vergleich zur Wasserstoffoxidationsreaktion zeigt die Methanoloxidationsreaktion eine langsame Kinetik und weist einen hohen Methanol-Membran-Übergang (engl. Crossover) auf, wodurch die Zelleffizienz an der Kathode abnimmt. Die PEMFC zeigt hierbei mehr Potential auf, durch den kleinen, modularen, einfachen Aufbau und geringen Wartungsaufwands werden diese Zellen besonders in Forschungsarbeiten eingesetzt. Die Membran, die hier als fester Elektrolyt verwendet wird, besteht in den meisten Fällen aus einem perfluorierten Polymer, das aufgrund der Sulfonsäuregruppen einen stark saureren Charakter aufweist. Wasserstoff, zusammen mit Luft oder reinem Sauerstoff werden bei PEMFCs als Brennstoffe verwendet und finden in größeren Anwendungen wie in Kraftfahrzeugen und stationären Stromversorgungssystemen Einsatz 1839 wurde die erste Brennstoffzelle von William Robert Grove demonstriert. Der erste Einsatz erfolgte 1962 in der Gemini-Weltraummission, in der das 1kW-Gemini-Brennstoffzellensystem mit einem Stapel von 31 Zellen und einer Pt-Beladung von 35 mg·cm⁻² betrieben wurde.²¹ Für Verwendung im Weltraum wurde die PEMFC jedoch mit den Jahren durch alkalische Brennstoffzellensysteme ersetzt. Dennoch wurde das Konzept als effizientes System für die zukünftige Energieversorgung (z.B. Elektrofahrzeuge) angesehen.²² Das erste kommerziell erhältliche Brennstoffzellenfahrzeug wurde 2014 mit dem Toyota Mirai auf den Markt gebracht, die mit einer Pt-Beladung von 0,365 mg·cm⁻² in den Brennstoffzellen ausgestattet waren.²³ Andere Unternehmen, die sich mit Verkehr und Transport befassen, sind ebenfalls in diesem Bereich aktiv und entwickeln neue Konzepte auf der Grundlage der Ziele des US-amerikanischen Energieministeriums (engl. Department of Energy, DOE).

2.1.1. Brennstoffzellenaufbau und Reaktionen

Der Aufbau einer Brennstoffzelle ist recht einfach und bei allen Typen ähnlich. PEM-Brennstoffzellen bestehen aus zwei Bipolarplatten, zwei Dichtungen, zwei Gasdiffusionsschichten und einer Membran-Elektroden-Einheit. Die Bipolarplatten mit einer gefrästen Gaskanalstruktur sorgen für eine gleichmäßige Versorgung der Zelle mit Brennstoff und regeln die Abgabe von thermischer und elektrischer Energie. Werden mehrere Einzelzellen in Reihe geschaltet, entsteht ein so genannter Brennstoffzellenstapel. Mit diesem Stapel ist es möglich, die Leistung der Zellen entsprechend zu erhöhen, was einer der Vorteile für die flexible Skalierbarkeit dieser Technologie ist. Abbildung 2 zeigt die Gesamtkosten eines Brennstoffzellenstapels. Neben dem Katalysator, der mit 41 % als teuerste Komponente eingestuft wird, machen die Bipolarplatten, die Regelungstechnik und die Membranherstellung einen Anteil von 28 - 9 % aus.^{5,6}

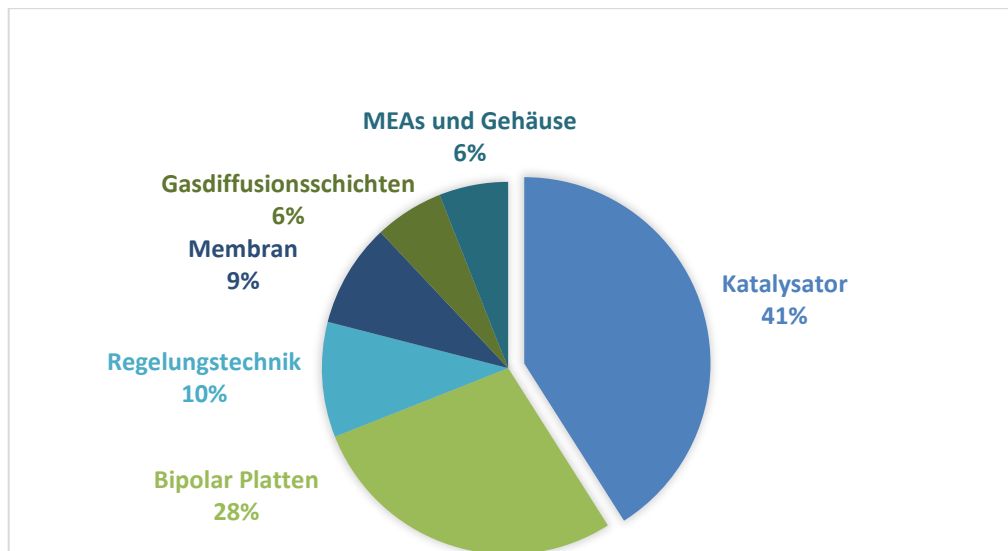


Abbildung 2: Kostenprognose für Brennstoffzellen-Stapel für 500 000 Systeme pro Jahr nach den DOE-US-amerikanischen Energieministeriums im Jahre 2017. Abbildung modifiziert und übersetzt mit Erlaubnis aus ⁶ Copyright © 2009 Elsevier B.V.s

Die Grundstruktur einer Brennstoffzelle besteht aus zwei Elektroden, die durch einen Elektrolyten getrennt sind. Der Brennstoff wird kontinuierlich von außen über Gasströmungsfelder in bipolaren Endplatten zugeführt. Dieser Vorgang ist in Abbildung 3 schematisch dargestellt.

Die Elektroden bestehen jeweils aus einer Katalysatorschicht (CL) und einer Gasdiffusionsschicht (GDL) mit oder ohne eine integrierte mikroporöse Schicht (MPL). Als Elektrolyt wird eine feste Polymermembran (PEM) verwendet. Das verwendete Polymer wird durch Copolymerisation eines unpolaren mit einem polaren Monomer erhalten und fungiert als Ionomer. Alle Komponenten zusammen werden als Membranelektrodenanordnung (Membrane Electrode Assembly, MEA) bezeichnet.

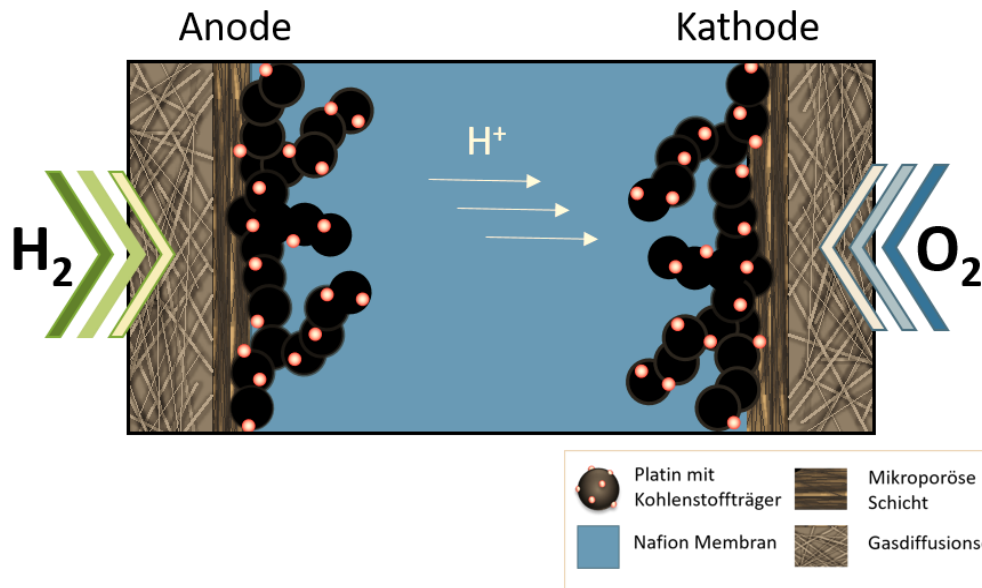
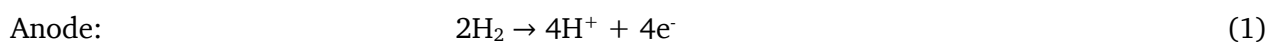


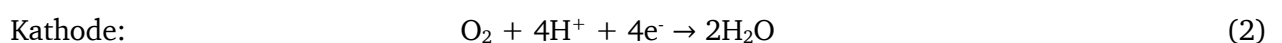
Abbildung 3: Funktion einer Polymer-Elektrolyt-Membran Brennstoffzelle modifiziert mit Erlaubnis aus²⁴ Copyright © 2010, IEEE.

Die Reaktanten mit ionischem und elektrisch leitendem Material und den aktiven Katalysatorstellen werden in Kontakt gebracht, indem ein Dreiphasensystem ausgebildet und somit die elektrochemische Aktivität dargestellt wird. Das Dreiphasensystem besteht darin, dass auf einer katalytischen aktiven Oberfläche in der Regel ein elektrischer Leiter, ein Protonenleiter und ein Gasleiter gemeinsam auf Platin vorhanden sind. Eine schematische Darstellung der dreidimensionalen Struktur ist in der Abbildung 4 dargestellt. Die Katalysatorschicht selbst ist porös und besteht aus einer dreidimensionalen Struktur aus Kohlenstoff als Träger, einem aktiven Metall und einem Ionomer als Binder. Der Kohlenstoffträger ermöglicht die elektrische Leitfähigkeit der Elektrode und sorgt zugleich für eine Dispersion der Katalysator-Nanopartikel, wodurch deren Wirkungsgrad erhöht wird. Das eingesetzte Ionomer, wofür bisher vor allem NafionTM eingesetzt wurde, wirkt als Binder für die Elektrodenschicht und unterstützt die Protonenleitfähigkeit.

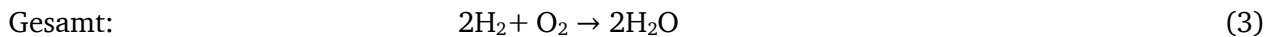
An beiden Elektroden der Brennstoffzelle finden Teilreaktionen statt, Wasserstoff dissoziiert im Wesentlichen auf der Anodenseite, gemäß der Wasserstoffoxidationsreaktion (HOR) in Protonen und Elektronen:



Die Protonen diffundieren durch die Membran zur Kathode und die Elektronen werden über einen externen Stromkreis zur Kathode geleitet. Sauerstoff wird der Kathodenseite zugeführt, wo Protonen und Elektronen in der Sauerstoffreduktionsreaktion (ORR) unter Bildung von Wasser reagieren:



Die gesamte elektrochemische Reaktion der PEMFC kann somit wie folgt angegeben werden:



Das gebildete flüssige Wasser wird durch Verdampfung und Permeation durch die GDL und Gaskanäle an der Kathode entfernt. Das Wassermanagement in PEMFCs ist sehr kritisch, da Transportverluste durch Überflutung der Elektrode entstehen und gleichzeitig die Protonentransportverluste durch Trocknung der Elektrode erhöht werden.

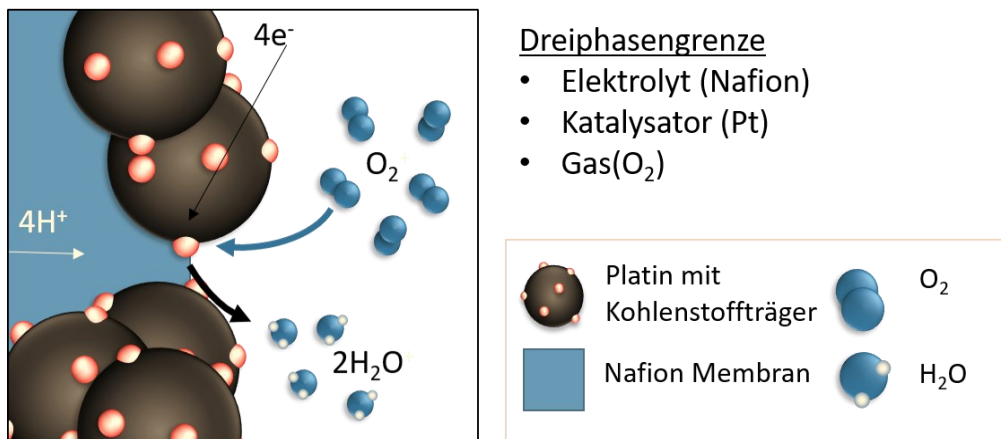


Abbildung 4: Dreiphasen Darstellung der Reaktionsschicht modifiziert mit Erlaubnis aus ²⁵ Copyright © 2019, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co., KGaA, Weinheim.

2.1.2. Gasdiffusionsschicht

Die GDL ist ein Elektrodenmaterial, das in PEMFCs eingebaut wird und zwischen Katalysatorschicht und Gasströmungsfeld platziert wird, um dort vielseitige Funktionen zu übernehmen. Es werden verschiedenen Arten von GDL hergestellt und anhand von folgenden Parameter bestimmt, Porosität, Größenverteilung, Dichte (Herstellung der Faserhohlräume), Schichtdicken (darunter ohne MPL zwischen $190\text{-}400\ \mu\text{m}$ und mit MPL $235\text{-}420\ \mu\text{m}$).²⁶ Die Funktionen einer GDL bestehen darin, eine gleichmäßige Verteilung der Gase, Abtransport von Wasser, elektrische Kontaktierung des Katalysators mit Bipolarplatten und mechanische Stabilisierung der Membran bereitzustellen.²⁷⁻²⁸ Zusätzlich ist neben dem Transport von Wasser auch die Wärme von der CL zur Bipolarplatte zu beachten. Typische GDL-Formen sind sogenannte Doppelschichtstrukturen, die aus einer makro- und mikroporösen Schicht aus Kohlenstoffbasis bestehen.

Das makroporöse Trägermaterial kann durch verschiedene Herstellungsverfahren und aus unterschiedlichen Materialien (u.a., Gewebe, Vlies und Papier) hergestellt werden. Die verwendeten Materialien werden entweder aus bereits karbonisierten Fasern (i.d.R. Polymerfasern) erstellt oder

anschließend in verarbeiteter Form karbonisiert. Zur Verbesserung der mechanischen Stabilität werden die erzeugten Strukturen z.T. mit einem Binder imprägniert, bevor sie in einem letzten Prozessschritt bei hohen Temperaturen graphitisiert werden. Die Graphitisierung erhöht dabei die elektrische und thermische Leitfähigkeit des Materials sowie dessen chemische Beständigkeit. Die zweite mikroporöse Schicht, besteht üblicherweise aus einem Ruß und einem hohen Anteil an Bindemittel (i.d.R. PTFE oder PFA, hierbei handelt es sich nicht um ein Ionomer), das unter Verwendung des Roll-to-Roll-Verfahrens auf die makroporöse Schicht aufgebracht wird.²⁹ Die optimalen MPL-Zusammensetzungen variieren zwischen 75 und 80 Gew.-% Ruß und 20 bis 25 Gew.-% Polytetrafluorethylen (PTFE).³⁰ Der Gehalt an PTFE dient als Maß für die Hydrophobizität,³¹ da dieser entscheidend die wasserabweisenden Eigenschaften des Substrats beeinflusst. Es gibt große Unterschiede nicht nur in der Funktion, sondern auch in der Morphologie der beiden Schichten. MPL-Schichten haben eine homogene Struktur und zeigen eine Porengröße im Bereich von 0,1 bis 3 μm .³² Im Gegensatz zur MPL-Schicht besteht das Fasersubstrat aus einer inhomogenen Schicht und hat einen Porengrößenbereich von 10-30 μm .³³ Diese unterschiedlichen Bereiche beeinflussen die Funktion der jeweiligen Schicht und haben somit ein breites Anwendungsspektrum und werden in Batterien, Elektrolyseuren und Brennstoffzellen eingesetzt. Die Parameterauswahl kann beispielsweise durch das Wassertransportverhalten einer GDL mit oder ohne MPL verdeutlicht werden. In Abbildung 5a wird eine mögliche strukturelle Wasserverteilung dargestellt.²⁴ Das Wasserverhalten mit und ohne MPL wird detaillierter verdeutlicht, hierbei wird das Wasser elektrochemisch in der CL Schicht erzeugt und durch Elektro-Osmose durch die Membran (PEM) transportiert. Weiterhin wird durch poröse Transportschichten das Wasser bis hin zu einem Gaskanal (engl. Gas channel, GC) befördert. In Abbildung 5b werden die jeweiligen Schnittstellen zwischen den Schichten CL, GDL und MPL in den Schritten 1-3 dargestellt. Schnittstelle 1 zwischen Katalysatorschicht (CL) und Kohlenstofffasern (GDL) zeigt die großen Faserradien mit hoher Porosität einer großen Ansammlung an Wassertropfen. Im Vergleich zur Schnittstelle 2, die die Katalysatorschicht mit der mikroporösen Schicht (MPL) darstellt, wird eine Verteilung von vielen kleinen Tropfen visualisiert. Beide zeigen die unterschiedlichen Größen und Anordnungen der Wassertropfenbildung an den jeweiligen Grenzflächen an. Mit der dritten Schnittstelle zwischen MPL und GDL zeigt eine geringere Verteilung der Wassertropfen im Vergleich zu den beiden vorherigen Schnittstellen. Die unterschiedliche Anordnung wird mit der dritten Schnittstelle deutlich hervorgehoben, jedoch ähnelt sich die Größe der Tropfenbildung der ersten Schnittstelle erheblich.

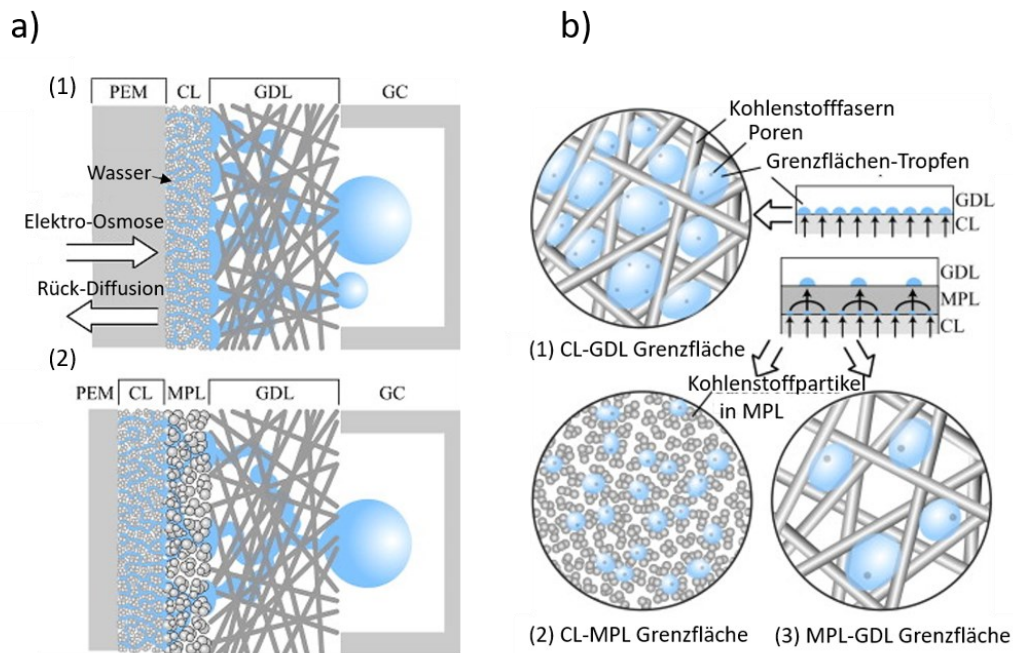


Abbildung 5: a) Strukturausschnitt der Kathodenschicht (1) ohne und (2) mit MPL, b) mikroskopische Modellierung der Wasserbildung an verschiedenen Schnittstellen (1) CL-GDL, (2) CL-MPL und (3) MPL-GDL. Abbildung adaptiert und übersetzt mit Erlaubnis aus ²⁴ Copyright © 2009 Elsevier Ltd. All rights reserved.

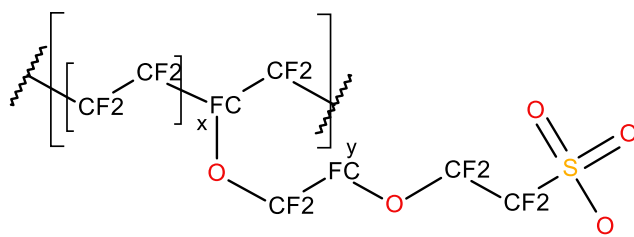
Die Funktion der MPL besteht darin, eine homogene Gasverteilung im Vergleich zu reinen Kohlenstofffasern sicherzustellen, eine geringere Wasseransammlung in der Katalysatorschicht zu erzeugen und einen Teil des Drucks zu kompensieren, wenn die Zelle komprimiert wird.³⁴⁻³⁵ Die Änderung der Schichtdicke oder des Bindemittelgehaltes können den effektiven Wassertransport beeinflussen. Ohne MPL können sich große Mengen Wasser an der Grenzfläche zwischen Katalysatorschicht und Kohlenstofffasern ansammeln. Der Übergang von Schicht zu Schicht ist im Vergleich zu einer vorhandenen MPL zu intensiv und kann die inhomogene Wasserbildung nicht verhindern. Die MPL zeigt einen signifikanten Effekt auf die Wasserverteilung und einen entsprechenden Einfluss auf die Zelleistung. Diese Einflüsse werden durch Simulationsergebnisse nachgewiesen, indem auch für trockene Bedingungen in der Zelle kaum Effekte durch die Einführung der MPL gezeigt werden konnten.³⁶ Es wurden Experimente in einer Standard PEMFC mit MPL an einer oder an beiden Elektroden und ohne MPL-Schichten untersucht. Untersuchungen mit MPL konnten eine Zunahme der Brennstoffzellenaktivität und eine stabilere Lebenserhaltung der MEA bestätigen.³⁷ Zusätzlich wurden Widerstandskoeffizienten mit Variation der relativen Luftfeuchtigkeit bestimmt und es wurde kein signifikanter Unterschied im Vergleich mit oder ohne MPL beobachtet.³⁸ Viele Forschungsgruppen stellten in Experimenten jedoch einen Zusammenhang zwischen MPL-Schicht und dem Gesamtwiderstand dar. Mit einem besseren Kontakt zwischen den Schichten wird eine bessere Nutzung des Katalysators gefördert. Es sind jedoch weitere Arbeiten erforderlich, um die Behauptungen des Beitrages einer MPL zur Verbesserung der Leistung von PEMFC zu bestätigen. Die

MPL-Herstellungstechniken wirken sich auch auf die ganzen Effekte aus, somit werden im Labormaßstab MPL-Schichten normalerweise mit einem Rakelverfahren eingesetzt, welches dem industriellen Roll-to-Roll-Verfahren am ehesten nahekommt.³⁹ Tintenstrahldrucker sowie Sprüh- und Walzprozesse werden ebenfalls eingesetzt. Besondere Aufmerksamkeit sollte hierbei auf die Beschaffenheit der aufzutragenden Tinte gelegt werden, die für die Qualität der Schichten verantwortlich ist.⁴⁰⁻⁴² Insbesondere beim Rakelverfahren ist eine geeignete Tintenformulierung mit geeigneten Lösungsmitteln und Viskosität von großer Bedeutung, da das Trockenverhalten ein kritischer Parameter und für die Bildung von Rissen im Material verantwortlich ist. Eine weitere Beschränkung ist die Dicke der Schichten. So werden mit dem Rakelverfahren nur Schichtdicken bis 20 Mikrometer generiert, während mit den anderen Techniken Dünnschichten produziert werden können. Je nach Herstellungsverfahren werden Materialverteilungen und Mikrostrukturen kontrolliert und eine Änderung der Morphologie ermöglicht.⁴³

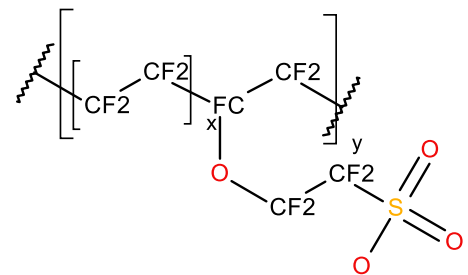
2.1.3. Polymerelektrolytmembran

Wie bereits beschrieben, werden Membranen als Elektrolyte eingesetzt und bilden einen zentralen Bestandteil einer Membran-Elektroden-Einheit für eine Brennstoffzelle. Deren Aufgabe besteht darin, Protonen von Anode zu Kathode zu leiten und gleichzeitig den Elektronentransport über den Wasserstoffgasstrom von Anode zur Kathode zu trennen. Im Idealfall sollten Membranen chemisch thermisch und mechanisch stabil sein.⁴⁴ Dazu gehören Eigenschaften wie hohe Ionenleitfähigkeit, Semipermeabilität, Wasseraufnahme, Schichtdicken und vieles mehr. Perfluorierte Ionomere werden für Membranen eingesetzt, als Grundgerüst für die dazugehörigen Komponenten wird Teflon verwendet. $[-O-CF_2-CF-O-CF_2-]$ sind als Seitenketten am Rückgrat verbunden. Am Ende der Seitenkette befinden sich die Sulfonsäuregruppen ($-SO_3H$), die in einer unpolaren, teilweise mikrokristallinen Fluorkohlenstoff-Matrix Ionencluster bilden.^{29, 45} SO_3H -Gruppen, die in erster Linie den Transport ermöglichen, lokalisieren flüssiges Wasser und fördern die protonenleitenden Eigenschaften. Funktionellen Gruppen ($-SO_3H$) verwenden in diesem Fall H^+ als Gegenion. Durch Hinzuführen von genügend Wasser, wird die Membran hydratisiert und die funktionelle Gruppe dissoziiert, wodurch die Membran einen sauren Charakter bekommt und die Gegenionen in der Lage sind, sich im System zu bewegen. Membranen werden durch EW-Werte (engl. Equivalent Weight, EW) mit unterschiedlichen Äquivalentgewichten wie 1000, 1100 oder 1200 charakterisiert, die die Anzahl der Sulfonsäuregruppen in Mol basierend auf der Masse des trockenen Materials in Gramm angeben. Im Handel erhältliche Membranen wie 117- Nafion™ sind mit dreistelligen Zahlen gekennzeichnet. Die ersten beiden Zahlen ergeben nach Multiplikation mit 1000 das Äquivalentgewicht, wodurch sich in diesem Fall ein EW-Wert von 1100 ergibt. Die letzte Zahl gibt die

Nennstärke in Millizoll an. Die bekannteste Membran wird unter dem Handelsname Nafion™ geführt und wurde in den 1960ern vom Chemiekonzern E. I. DuPont de Nemours and Co. entwickelt und in Chloralkali-Elektrolyse als Kationenaustauscher eingesetzt. Nafion™ wird im industriellen Maßstab aus Tetrafluorethylen (Teflon®) und Perfluoroalkylvinylethern copolymerisiert.⁴⁶ Neben Nafion™ gibt es weitere Polymermaterialien wie Gore-Select von W.L.Gore & Associates, Aquivion® von Solvay, Flemion™ von AGC Chemicals, und viele mehr, die sich in der Art der Seitenkette (i.d.R Länge oder Verzweigungen) unterscheiden oder die nicht auf Ether-Basis hergestellt werden. Abbildung 6 stellt die unterschiedliche Seitenkettenlänge zweier kommerziell erhältlichen perfluorierten sulfonierten Ionomere, Nafion™ und Aquivion® dar.



Nafion™ - lange Seitenkette Ionomer



Aquivion™ - kurze Seitenkette Ionomer

Abbildung 6: Strukturdarstellung von Nafion™ und Aquivion®. Abbildung modifiziert und übersetzt mit Erlaubnis aus⁴⁷ Copyright © 2020 American Chemical Society.

Ein Vergleich der Membranen Nafion™ und Aquivion® wurde von Li et al. in PEMFC Messungen getestet, um einen elektrochemischen Bezug zu erhalten. Aufgrund der unterschiedlichen Seitenkettenstruktur und der unterschiedlichen Messbedingungen konnten Annahmen getroffen werden, dass das kurzseitige Material mit geringer Luftbefeuchtung bei verschiedenen Stromdichten zu langkettigem Polymer eine bessere Leistung bzw. einen besseren ohmschen Widerstand aufweist. Kaum Unterschiede bestehen jedoch bei hoher Luftfeuchtigkeit. Die jeweiligen Polymere konzentrieren sich auf die Seitenlänge des Polymers, so dass kurzseitige Membranen mit leicht verbesserten mechanischen Eigenschaften beschrieben werden.⁴⁷ Alternative Materialien werden weiterhin erforscht und entwickelt, da Nafion™ bei Betriebstemperaturen von 80 °C stabil ist und in der Industrie und Forschung weit verbreitet Einsatz findet. Bei höheren Temperaturen kann keine lange Lebensdauer erzielt werden, da bei Temperaturen über 100 °C die Sulfonsäuregruppen die Polymerkette angreifen und zersetzen. So werden verschiedene Additive in die Membranherstellung mit eingearbeitet, wie beispielsweise sulfonierte aromatische Polymere, die in der Seitenkette enger und stärker verzweigt vorliegen, um Leitfähigkeitskanäle zu erzeugen, die eine bessere Wasserkontakt Aufnahme darstellen.⁴⁸ Neben Materialoptimierungen hinsichtlich der Strukturorientierung gibt es in laufenden Brennstoffzellenbetrieb beispielsweise Komponenten den zusätzlichen Einfluss auf die

Membranen ausüben. Die Degradation einer Membran wird beschleunigt durch Faktoren wie Temperaturen, Gasbefeuchtungen, Druck, Partialdrücke der Reaktanten und Wasser. Durch einen Solvatisierungsprozess können Membranen innerhalb einer laufenden PEMFC freie Radikale bilden, die das Polymer abbauen. Zusätzlich können durch die Bildung der freien Radikale Metallionen die direkte ORR an Platin hemmen. Eisen (II), Nickel (II) oder Kupfer (II) beschleunigen die Bildung von HO₂-Radikalen, die für die Oxidation zu CO₂ am carboxylierten Kettenende von Nafion™ verantwortlich sind. Die Metallionen wirken gemäß einer Fenton-Reaktion und können von den Komponenten des Katalysators oder Verunreinigungen stammen.⁴⁹ Um eine Verbesserung der Membranen zu gewährleisten werden zum Beispiel Additive auf Ce-Basis eingesetzt, die als Radikalfänger wirken. Untersuchungen hinsichtlich dieser Modifizierungen stehen jedoch noch aus, da Beobachtungen zeigten, dass Ce unter Betriebsbedingungen in den Katalysatorschichten wandern. Andere Ansätze wurden mit dem Einsatz von Ce in Zwischenschichten aus PTFE in Membranen versucht um die chemische Stabilität zu verbessern.⁵⁰⁻⁵¹

Die Membrandicke stellt einerseits einen Kompromiss zwischen mechanischer Stabilität und Gasübergangswiderstand (engl. Crossover Resistance) dar. Hier ist die Abhängigkeit der Dicke für die Bildung von Rissen und Löchern verantwortlich, die zu einer ungleichmäßigen Befeuchtung und lokaler Überhitzung führen können, hierbei ist vor allem zu beachten, dass eine Knallgasreaktion vermieden wird. Andererseits spielt die Dicke der Membran eine wichtige Rolle in Bezug auf die Protonenleitfähigkeit und den Wassertransport. Je dünner die gewählte Dicke ist, desto besser ist der Protonentransport aufgrund des kürzeren Transportweges. Eine wesentliche Komponente der Membraneigenschaften ist die Feuchtigkeitsaufnahme. Die Affinität für Wasser wird berücksichtigt, um ein Austrocknen der Membran zu verhindern. Dies hängt jedoch auch von der gewählten Temperatur während des Betriebs einer PEMFC ab. Bei einem Temperaturanstieg von 60 auf 80 °C nimmt die Protonenleitfähigkeit um ein zehnfaches ab.⁵ Dieses Phänomen wird durch die Dehydratisierung der Membran erklärt, mit steigender Temperatur ziehen sich die Kanäle zusammen und verhindern den Protonentransport. Dadurch werden die Membranen weniger leitfähig, was auf die starke Wechselwirkung zwischen Sulfonsäuregruppen und den adsorbierten Wassermolekülen zurückzuführen ist. Die kommerzielle Nutzung wird durch Phänomene wie verringerte Ionenleitfähigkeit, Membran-Dehydratisierung, Verlust der mechanischen Festigkeit, verringerte Affinität zu Wasser oder Verluste einer hohen Gasübergangs erschwert, da die Membraneigenschaften aufgrund eines Temperaturanstiegs massiv beeinträchtigt und verschlechtert werden.²⁹ Um diese Verhaltensweisen des Wassermanagements zu kontrollieren, wird das benötigte Wasser im Betrieb durch mögliche einzustellenden Parameter, wie der Feuchtigkeitsgehalt reguliert. Bei 100 % relativer Feuchte (RH) des Gasstroms gilt das System somit als maximal und vollständig mit Wasserdampf gesättigt. Die Feuchtigkeit hat einen hohen Einfluss auf die Effizienz der Zelle, da die Leitfähigkeit der Membran davon abhängig ist. Einerseits kann die Membran bei geringer Feuchtigkeit nicht

ausreichend befeuchtet werden, so dass die Membran trocken bleibt, andererseits kann der elektroosmotische Widerstand dazu führen, dass Protonen durch die Membran wandern und den Transport von Wassermolekülen von Kathode zu Anode in die entgegengesetzte Richtung antreiben, was dann die Austrocknung der Anodenseite fördert. Ein zweiter, nicht zu vernachlässigender Aspekt wäre, da Wasser als Reaktionsprodukt an der Kathode gebildet wird, die Gefahr besteht, dass zusätzlich transportierte Wasser durch die Membran einen Überschuss und die GDL geflutet wird und der Gastransport einbricht, was wiederum für die Reduzierung der Zelleistung verantwortlich ist. Im allgemeinen ist beim Zellenbetrieb auf einen geeigneten Feuchtigkeitsgehalt zu achten, um ohmsche und Stofftransportverluste zu vermeiden.⁵² Die möglichen Mechanismen, die für den Protonen- und Wassertransport in PEMFCs verantwortlich sind werden in Abbildung 7 näher betrachtet.⁵³ Auf der Anodenseite bilden sich Wasserstoffionen H^+ , die sich mit dem in der Membran enthaltenen Wasser koppeln. Dies fördert die Bildung von H_3O^+ -Ionen und die Protonen können im Wesentlichen zur Kathodenseite transportiert werden. Der Grothus-Mechanismus oder Bulkmechanismus besagt, dass mit Hilfe von Wasserstoffbrückenbindungen der Transport positiver Ladungen zwischen den Molekülen durch Umlagerung begünstigt wird. Die Protonen bewegen sich in einer Kette von einem zum anderen und sind mobil und schnell. Der Vehikel-Mechanismus beschreibt, dass mit Hilfe der gebildeten H_3O^+ -Ionen ganze Teilchen durch die Membran wandern. Hier ist die Gesamtleitfähigkeit deutlich geringer als beim vorherigen Mechanismus.

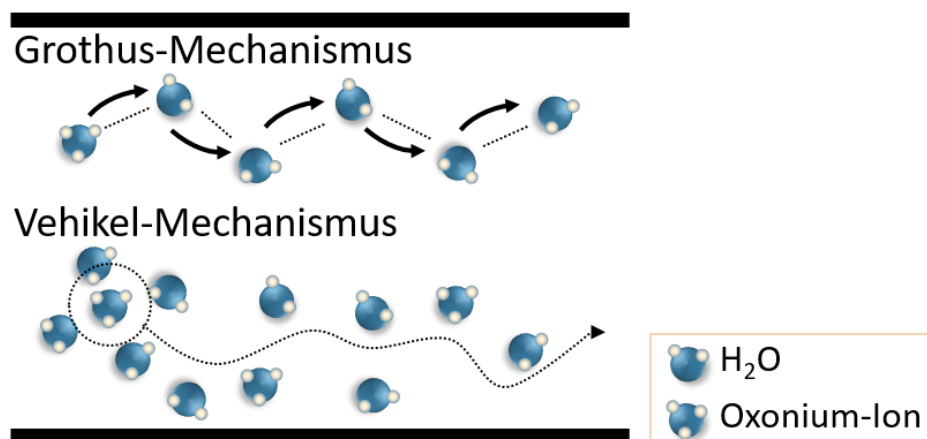


Abbildung 7: Protonentransport Möglichkeiten in einer Membran übersetzt und modifiziert mit Erlaubnis aus ⁵⁴ Copyright © 2012 Elsevier B.V. All rights reserved.

Der Transport von Wasser in Brennstoffzellen wird durch den elektroosmotischen Fluss und die Rückdiffusion bestimmt. Der elektroosmotische Fluss stellt sicher, dass eine erhöhte Konzentration an Wasser auf der Kathodenseite vorhanden ist und steuert den Transport durch die Bewegung von Oxonium Ionen, wobei die Ionen unter der treibenden Kraft des elektrischen Feldes bewegt werden. Um eine effiziente Funktion der Brennstoffzelle sicherzustellen, ist es wichtig, einen hohen

Gradienten an Wasser auf der Kathodenseite zu erzeugen, um eine Unterstützung der Gegendiffusion zu gewährleisten und ein Austrocknen auf der Anodenseite zu vermeiden.

Unter Rückdiffusion wird der Transport von Wasser von der Kathode zur Anode innerhalb der Zelle verstanden. Durch das Konzentrationsgefälle findet eine Bewegung des Wassers von einer höheren zu einer niedrigeren Konzentration statt. Dieser Transport kann sich nachteilig auf die Leistung der Brennstoffzelle auswirken. Es handelt sich hierbei um einen ausgleichenden Effekt, der sicherstellt, dass eine gleichmäßige Verteilung von Wasser in der Zelle vorhanden ist und dass keine Überlastung auf einer bestimmten Seite auftritt. Daher ist es umso wichtiger einen ausreichenden Gradienten auf der Kathodenseite zu erzeugen, um die Diffusion zu unterstützen.

2.2. Herstellen von Membran-Elektroden-Einheiten

2.2.1. Einflüsse der Tintenformulierungen auf die resultierenden Katalysatorschichten

Die Einflüsse der Tintenzusammensetzungen sind recht komplex. Um jedoch eine effektive Nutzung der Katalysatoroberfläche zu ermöglichen, ist es erforderlich, diese zu untersuchen und damit eine Verbesserung der Brennstoffzellenleistung sicherzustellen. Die Benetzbarkeit der Komponenten allein ist sehr unterschiedlich: die Kohlenstoffoberfläche weist einen stark hydrophoben Charakter auf, während die Platinpartikel hydrophil sind. Das Ionomer vereint beide Eigenschaften, die PTFE-Grundstruktur ist stark hydrophob, während die Sulfonsäuregruppen der Seitenketten hydrophil sind. Aufgrund dieser Eigenschaften interagieren diese Komponenten miteinander auf unterschiedliche Weise, was zu einer gewissen Strukturierung innerhalb einer Tinte führt. Ionomere werden als Binder für PEMFC in Katalysator-tinten kombiniert, um den Protonen- und Wassertransport zu unterstützen. Die Bestandteile der Tinte sind relevant, da eine Kontrolle der Morphologie aufgrund von Wechselwirkungen zwischen Ionomer und Partikelaggregation/-stabilität beobachtet werden kann.⁵⁵ Das Verhalten des Ionomers in Tintenzusammensetzungen wird immer detaillierter untersucht, da die Grundlage der Mechanismen nicht geklärt ist und nicht ausreichend auf deren Wechselwirkungen innerhalb eingegangen wird.⁴⁴ Für elektrochemische Anwendungen werden hierbei Eigenschaften wie eine hohe Haftfestigkeit, sowie die Sicherstellung eines effektiven Ionentransportes erwartet.⁵⁶ Von Weber et al. wurde unter anderem das Agglomerationsverhalten des Ionomers in Abhängigkeit der Acidität der Tinte untersucht.⁵⁵ Unter der Annahme, dass die Wechselwirkung des Tintensystems sich mit der elektrostatischen Abstoßung der Oberflächenladung oder dem ζ -Potential befasst, wird die starke Abhängigkeit des pH-Wertes als ein Parameter zur Untersuchung bestimmter Partikelaggregationen gesetzt.

Eine Variation der Wasserkonzentration in der Tintenzusammensetzung zeigte einen unterschiedlichen Säuregehalt auf. Hierbei stellt sich die Frage, ob die pH-Änderung die mögliche Seitenkettenorientierung beeinflussen kann. Mit unterschiedlichen Dispersionen konnte eine Änderung der zugänglichen Protonen nachgewiesen werden, die eine Veränderung der Ionenstärke sowie elektrostatischen Wechselwirkung mit bewirkte. In Abbildung 8 wird eine Darstellung der möglichen Ausbildung des Ionomers abgebildet.

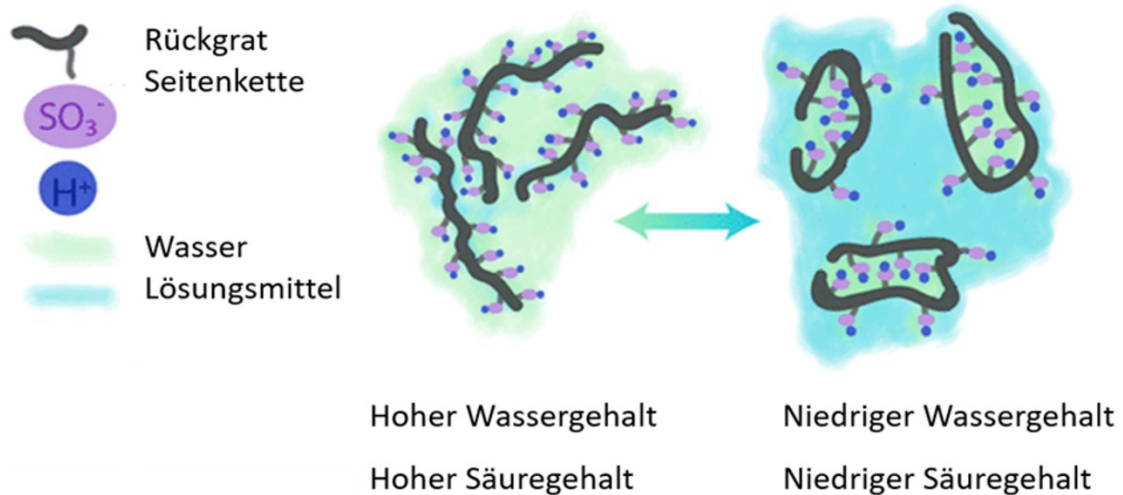


Abbildung 8: Seitenkettenorientierung von Nafion™ bei unterschiedlichen Lösungen in Abhängigkeit vom pH-Wert übersetzt und modifiziert mit Erlaubnis aus ⁵⁵ Copyright © 2018, American Chemical Society.

Neben den charakteristischen Verhalten von Ionomeren/Polyelektrolyten die vor allem von der Polarität des Lösungsmittels abhängen und damit Phasenseparationen bzw. Mizellenbildungen veranlassen, werden mit wasserreichen Lösungsmitteln der saurere Charakter begünstigt wodurch die Seitenketten in der Lage sind, eine starke Expansion zu erzeugen, da die Sulfonationen in wässrigen Lösungen dissoziieren, während in weniger wässrigen Lösungsmitteln die Protonen nahe an den Sulfationen bleiben und eine Art Mizellenstruktur ausbilden.⁵⁵

Die Wechselwirkung zwischen Lösungsmittel und Ionomer wurde hinsichtlich der Eigenschaften weitgehend untersucht. Zusätzlich zur Optimierung der Leitfähigkeiten, Molekulargewichte, Haltbarkeit und Kosten konnten die Auswirkungen des Lösungsmittels auf die Struktur des Ionomers untersucht werden. Insbesondere wurde die kolloidale morphologische Form des Ionomers in Abhängigkeit vom Lösungsmittel beobachtet. Dazu wurden die Beweglichkeit und Kettenverschränkung im Lösungsmittel untersucht. Mit Hilfe der Dielektrizitätskonstante (ϵ) konnten unterschiedliche Konformationen des Ionomers in Bezug auf das Lösungsmittel identifiziert werden. Das Ionomer bleibt in Lösung mit einer Dielektrizitätskonstante von $\epsilon > 10$, mit einem Wert von $3 < \epsilon < 10$ bildet dieses eine Art von Kolloiden aus und ab einer Konstante von $\epsilon < 3$ bildet das Ionomer einen Niederschlag aus.⁵⁷

Neben dem Lösungsmittel und seiner pH-Abhängigkeit beeinflussen auch die Interaktionen zwischen Ionomer und Kohlenstoff die Tintenzusammensetzung. Für die Brennstoffzellenleistung ist eine richtige Tintenzusammensetzung essenziell. Viele Publikationen beziehen sich auf die Morphologie der Katalysatorschicht, die dann die Leistung der PEMFC beeinflussen. Die optimalen Ionomer-Kohlenstoff-Verhältnisse (IC) einer Tintenzusammensetzung für eine MEA werden von vielen Gruppen unterschiedlich publiziert. Berichten zufolge liegen die optimalen Verhältnisse bei

Passalacqua et al. sowie Appleby et al. bei einem Wert von 0,59,^{22, 58} Qi et al. und Gode et al. bei 0,53,^{59,60} Sasikumar et al. zwischen 0,53 und 0,64,⁶¹ und Iden et al. bei 0,9.⁶² Die optimalen Verhältnisse beziehen sich immer auf die Ionomer/Kohlenstoff-Beladung des Katalysators.

Inoue et al. haben in einer Studie mittels Transmissionselektronenmikroskopie den Einfluss des I/C-Verhältnisses auf die Agglomeration des Kohlenstoffs innerhalb einer CL untersucht. Für ihre Studie haben Inoue et al. NafionTM von DuPont und Vulcan XC-72R als Kohlenstoffträger verwendet und das I/C-Verhältnis zwischen 0,5 und 1,5 variiert. Bei den Verhältnissen von 0,5 und 1 werden signifikant bessere und verteilte Rußpartikel beobachtet, was auf eine gute Dispersion zurückzuführen ist. Mit einem I/C-Verhältnis von 1,5 konnte gezeigt werden, dass eine Zunahme der Agglomerationsbildung aufgrund von mehr als einer Monolage des Ionomers in der Tintenzusammensetzung sichtbar wurde.⁶³ Mit zunehmendem Ionomergehalt wird dadurch eine Abnahme der Porosität beschrieben. Zur Interpretation der Ergebnisse wurden zwei Modelle erstellt, die Lösungsmethode und die kolloidale Methode, die in Abbildung 9 dargestellt sind.

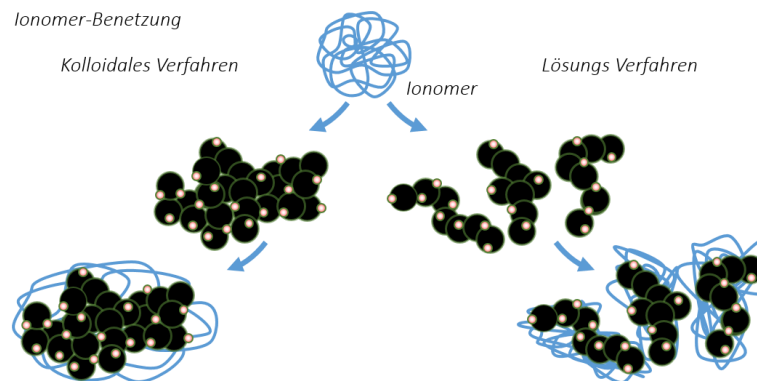


Abbildung 9: Ionomer-Benetzung. Abbildung modifiziert und übersetzt aus ⁶⁴ © 2019, Hydrogen Energy Publications LL.C. published by Elsevier Ltd. All rights reserved.

Das Modell verwendet einen elektrochemischen Multiskalen-Simulator, um die zwei verschiedenen Methoden der Partikelanlagerung zu berechnen. Dabei zeigte sich, dass sich beide Modelle in ihrer elektrochemischen Leistung nicht unterscheiden. Allerdings führte das Lösungsmodell aufgrund eines dickeren Ionomerfilms zu einer besseren Protonenleitfähigkeit, während das kolloidale Modell einen dünneren Film und damit eine bessere Sauerstoffdiffusion aufwies.⁶⁵ Das Modell zeigt auch, wie die Adhäsion des Ionomers an der Kohlenstoffoberfläche möglicherweise zu einer Verstopfung der Porenöffnungen führen kann, wodurch die Sauerstoffdiffusion behindert wird. Die Entwicklung dieses Modells verbessert das Verständnis für die Beziehung zwischen Ionomer, CL-Strukturen und Leistung für die Entwicklung künftiger Katalysatorbeschichtungen.

Monnier et al. untersuchten in ihrer Forschung ebenfalls das Verhältnis von Ionomer zu Kohlenstoff und führten Experimente mit der MEA der PEMFC durch, um den Einfluss des Ionomers zu untersuchen.⁶⁶ Mit Hilfe einer Ultraschall-Sprühtechnik wurde ein Elektrokatalysator direkt auf eine

Membran gesprüht und mit verschiedenen Gewichtsverhältnissen an Nafion™ getestet. Die Ergebnisse der Messungen an der PEMFC zeigten, dass ein optimales Verhältnis zwischen 50 und 62 % besteht.

Neben Untersuchungen mittels TEM und REM, wurden auch Chemisorptionsmessungen durchgeführt, um die Verteilung des Katalysators zu untersuchen. Es wurde festgestellt, dass 52 % der aktiven Pt-Oberfläche durch die Ionomerbedeckung verloren gegangen sind.

Weitere Verluste von 28 % wurden durch elektrochemische Untersuchungen anhand von Cyclovoltogrammen nachgewiesen. Eine Hypothese hierfür wäre, dass die Poren durch Kondensation verstopft wurden und die aktiven Pt-Stellen isoliert wurden, was zu einem Verlust der Zugänglichkeit zur Pt-Oberfläche führte. Insgesamt verlor der verwendete Katalysator unter den gleichen Produktions- und Betriebsbedingungen 80 % der zugänglichen Pt-Oberfläche durch das Einbringen des Ionomers.⁶⁶ Diese Ergebnisse sind wichtig für ein besseres Verständnis der Verluste bei der Suche nach optimalen IC-Verhältnissen, um eine höhere Effizienz und Leistung der Brennstoffzelle zu erreichen.

Neben den Interaktionen zwischen Ionomer und Kohlenstoff wurden auch Untersuchungen zum Verhalten des Ionomers an aktiven Pt-Zentren durchgeführt. Es wird angenommen, dass das Ionomer, wenn es als Kolloid vorliegt, bevorzugt mit den aktiven Pt-Zentren und nicht mit dem Kohlenstoff interagiert. Mit Hilfe von DFT-Simulationen wurden diese Hypothese gestützt, da eine niedrigere Adsorptionsenergie für funktionelle Sulfonsäuregruppen an Platin als an Kohlenstoff ermittelt wurde.⁶⁷⁻⁶⁸ Mit diesen Annahmen haben Shin et al. kolloidale und in Lösung befindlichen Ionomer-Tinten verglichen und zeigten, dass mit dem Kolloidverhalten die Elektrodenstruktur eine höhere Porosität und eine Verringerung des ohmschen Widerstandes und des Massentransportes mit Hilfe der Impedanzspektroskopie und der Zelleistung bestätigt wurde.⁶⁹

Uchida et al. zeigten ähnliche Ergebnisse und konnten mit dem Verhalten von Platin und Ionomer an der Oberfläche eine hohe Porosität mit bestimmen, das auf eine hohe Katalysatorausnutzung hinweist.⁵⁷

Um diese Behauptungen zu stützen, wurden Studien anderer Forschungsgruppen untersucht. Es wurde festgestellt, dass das kolloidale Ionomer in der Tintenzusammensetzung als nachteilig angesehen wird. Die Forschungsgruppen unterscheiden sich jedoch in ihren Elektrodenherstellungsverfahren, so dass das Kolloidverfahren vorzugsweise bei der Herstellung von Gasdiffusionselektroden verwendet wird, während direkt beschichtete Membranen keine Kolloidbildung aufweisen.

Es ist von großer Bedeutung, die Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Komponenten der Tintenzusammensetzung zu verstehen und die Stabilität zu berücksichtigen, da die reproduzierbare Herstellung von Elektroden davon abhängt. In elektrochemischen Systemen kann sich die Stabilität

der Tinte auf die Elektrodenbeschichtung und -herstellung auswirken und die Leistungsdichte verringern.

Koh und Strasser haben gezeigt, dass eine PEMFC-Tinte nach 24-48 Stunden optimale elektronische Eigenschaften erreicht und dass nach 48 Stunden eine Leistungsminderung zu beobachten ist.⁷⁰

Es wird angenommen, dass innerhalb der 24-48 Stunden ein hoher Benetzungsgrad der aktiven Stellen erreicht wird und somit eine Leistungssteigerung zu beobachten ist. Nach 48 Stunden wird ein Leistungsabfall beobachtet, der auf das Auftreten von Aggregation und Phasentrennung in der Zusammensetzung zurückzuführen ist.

Es ist daher wichtig, die Alterungsprozesse in der Tintenzusammensetzung zu berücksichtigen, um eine optimale Leistung der Elektroden zu gewährleisten.

2.2.2. Labortechnische Fabrikation von MEAs

Das Aufbringen der Katalysatorschicht auf die Gasdiffusionsschicht zum Erhalten einer Gasdiffusionselektrode (GDE) wird als erstes Konzept vorgestellt. Das zweite Konzept wird als CCM (engl. Catalyst Coated Membrane) bezeichnet und ist durch das Aufbringen der Katalysatorschicht auf die Membran gekennzeichnet. Diese beschichtete Membran wird anschließend mit zwei Gasdiffusionsschichten zusammengepresst. Beide Konzepte werden als direkte Beschichtungsverfahren angesehen und sind weit verbreitet, sowie Abbildung 10 zu entnehmen. Es gibt jedoch auch einen indirekten Ansatz der Elektrodenbeschichtung, das DECAL-Verfahren, bei dem eine Träger- oder Decalfolie mit dem Katalysator beschichtet und auf die Membran übertragen wird. Die Einführung dieses Prozesses wurde von Wilson und Gottesfeld im Jahr 1992 vorgestellt, in der Regel wird eine Katalysatormischung auf eine Folie mittels eines Rakels aufgebracht. Diese beschichteten Folien auf polymerbasis werden auf eine Membran aufgeklebt und durch Heißpressen übertragen.⁷¹ Durch den Gewichtsunterschied der Folie vor und nach dem Heißpressen kann die Pt-Beladung relativ gut ermittelt werden. Mit diesem Herstellungsverfahren können Schichtdicken und Pt-Beladungen einfach gesteuert werden, aber Prozessparameter wie Tintenzusammensetzung, Temperatur, Druck, Trocknungszeit, und Lebensdauer beeinflussen die Elektroden zusätzlich. Bei diesem Prozess entstehen durch einen weiteren Prozessschritt und die Decal-Folie zusätzliche Kosten.

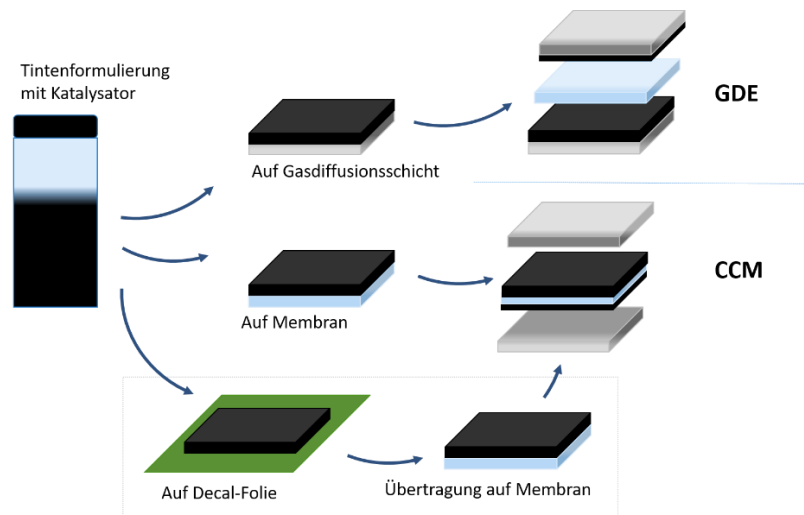


Abbildung 10: Direkte MEA mit GDE- und CCM-Fertigung und indirekte DECAL-Beschichtung. Abbildung modifiziert und übersetzt aus ⁷² Copyright © 2017, Hydrogen Energy Publications LL.C. published by Elsevier Ltd. All rights reserved.

Grundsätzlich konzentrieren sich die heutigen Studien auf die Reduzierung der Platinmenge, einschließlich der Verbesserung bezüglich der Beschichtung, indem dünne Schichten des Katalysators erzeugt werden und ein hohes Maß an Platinverwertung erreicht wird, ohne die Leistung in einer PEMFC negativ zu beeinflussen.

Die Temperaturen für die Beschichtung von Membranen in Brennstoffzellen hängen von den verwendeten Materialien und Beschichtungssystemen ab. Einige erfordern niedrige Temperaturen von unter 100 °C, während andere eine höhere Temperatur von über 200 °C benötigen. Hierbei wird eine Anpassung der Tinteneigenschaften mit der Tintentechnik verbunden, um eine Steuerung der Mikrostrukturen, aktive und inaktive Materialverteilungen und die Morphologie des Elektrodensystems zu ermöglichen.⁷³⁻⁷⁴

Die Abscheidung der Katalysatorschicht nach den verschiedenen vorgestellten Verfahren kann durch Sprühbeschichtung, Siebdruck, Rakelverfahren, Sputtern und Tintenstrahldrucker geschehen. Die Anforderung an die verwendeten Tinten und verwendeten Zuschlagstoffe unterscheidet sich je nach Technik und vor allem in Bezug auf Viskosität und Feststoffanteil. Die Anforderungen an die Beschichtung umfassen die gleichmäßige Benetzung der Oberfläche eines Substrats über Breite und Länge, die Vermeidung einer Agglomeration der Katalysatorpartikel und die Einwirkung des Trocknungsverhaltens. Für jede Elektrodenproduktion werden geeignete Tintenformulierungen gesucht, um die Produktionskosten zu senken und eine gleichbleibende Qualität sicherzustellen.

Bei der Decal-Herstellung konnten Xie et al zeigen, dass der Trocknungsprozess einen erheblichen Einfluss auf die Elektroden hat.⁷⁵ Der Siedepunkt des ausgewählten Lösungsmittels spielt bei dem Trocknungsprozess eine wichtige Rolle, da je nach Lösungsmittel unterschiedliche Risse in der Elektrodenstruktur auftreten können. Nicht nur das Lösungsmittel zeigt einen großen Einfluss, sondern auch die Wahl des Folienmaterials ist entscheidend. Mit Hilfe von AFM, REM- und EDX-

Messungen konnten ebenfalls in den Strukturen der Katalysatorschichten Änderungen beobachtet werden. Einerseits wurden Teflonfolien durch Kapton- und Glasfaserfolien ersetzt. Diese Folien weisen einen weniger hydrophoben Charakter als Teflon auf und somit eine andere Oberflächenbenetzung. Mit Teflon konnte nach dem Heißpressen eine dünne Schicht aus Ionomer auf der Außenfläche der Katalysatorschicht beobachtet werden. In den Brennstoffzellentests wurde dieses Phänomen auch im Massentransportbereich beobachtet, da eine langsame Diffusionsrate von Sauerstoff durch die Ionomerschicht wirken könnte oder das Wassermanagement durch die Ionomerschicht verlangsamt wird und eine Überflutung verursacht.⁷⁵ Suzuki et al. zeigten jedoch, dass bei einer PTFE-Folie das PTFE-Rückgrat mit der Oberfläche des Ionomers interagiert und sich je nach Ionomergehalt zufällige Verteilungen ausbilden, jedoch keine dünnen Schichten wie bei Verwendung von Teflon entstehen.⁷⁶

Zur Herstellung von MEAs mit einer Sprühtechnik im Labormaßstab werden die Katalysatorschichten üblicherweise mit einer klassischen Airbrushpistole aufgetragen. Unter anderem haben Kriston et al. Nafion™ 212-Membranen mit einer Tinte aus Pt/C, Wasser, Ethanol und Ionomerlösung besprüht, jedoch nur für die Kathodenseite. Die Anode wurde mit einer besprühten Gasdiffusionselektrode ausgestattet. Mit dieser Methode konnten Annahmen zum elektrochemisch aktiven Bereich getroffen werden, innerhalb der Pt-Beladung von 0,05 bis 0,40 mg·cm⁻² konnte mit zunehmender Beladung eine Abnahme der Katalysatorzugänglichkeit beobachtet werden.⁷⁷ Neben der Variation der Platinmenge, der Schichtdicken und des Ionomergehalts können auch MEAs mit verschiedenen Trägermaterialien hergestellt werden und zur Beurteilung ihres Einflusses anhand von Brennstoffzellentests untersucht werden. Tang et al. haben Gasdiffusionsschichten mit klassischen Airbrushpistolen mit Pt-Beladungen von 0,006 bis 0,012 mg·cm⁻² und unterschiedlichen Kohlenstoffträgern beschichtet.⁷⁸ Ein neueres Prinzip für sprühbeschichtete MEAs haben Su et al. entwickelt.⁷⁹ Diese haben eine MEA mit einer Doppelkatalysatorschicht (DCL) hergestellt, in der zwei Platinkatalysatorschichten mit unterschiedlichen Beladungen vorhanden sind. Es wurde eine innere Platinkatalysatorschicht mit einer hohen Beladung und hohem Ionomergehalt und eine äußere Schicht mit niedriger Pt-Beladung und Ionomergehalt hergestellt. Bei diesen beiden unterschiedlichen Beladungen ist zum einen bei der inneren die Platinausnutzung und bei der äußeren eine geeignete Dicke aufrecht zu erhalten, um den Stoffübergang in der Katalysatorschicht zu verbessern. Diese neuen MEAs wurden in einer PEMFC unter H₂ /Luft-Messungen getestet und eine Leistungsverbesserung im Bereich hoher Stromdichten erreicht. Hier wurden Platinbeladungen zwischen 0,04 und 0,12 mg·cm⁻² verwendet.

Die Herstellung zuverlässiger und entsprechend reproduzierbarer gesprühte CCMs im Labormaßstab ist eine Herausforderung. Hierfür bieten sich automatisierte Sprühroboter mit integriertem Ultraschalldüse an, die gegenüber klassischen Airbrushpistolen deutlich reproduzierbarer und homogenere Beschichtungen ermöglichen. Sassin et al. konnten mittels Ultraschall-

Sprühabscheidung CCMs mit geringen Materialmengen herstellen. Hierzu wurde eine Tintenzusammensetzung verwendet, die aus Pt/C als Katalysator, Nafion™ als Ionomerlösung, Wasser und Isopropanol bestand. Die Tinte wurde in eine Spritzenpumpe überführt und die Membranen wurden mit einer automatisierten Ultraschallsprühvorrichtung beschichtet. Mit diesem Verfahren können leistungsstarke und reproduzierbare MEAs hergestellt werden. Dies ermöglicht die Untersuchung von Parametern wie Heißpressbedingungen der CCMs, Brennstoffzellenkompressionen oder Abscheidungsparameter durch Variation der Ultraschalldüsenhöhe.²⁷ Im Gegensatz zu weit verbreiteten Airbrushpistole ist das Ultraschallsystem recht teuer, jedoch auf dem Gebiet der Brennstoffzellenmaterialien eine wichtige Schlüsselkomponente, um reproduzierbare und hohe Leistungsdichten zu erzielen.

Das Sputtern besteht aus einem Vakuumverdampfungsprozess und sind für ihre Dichtigkeit bekannt. Diese Art der Herstellung von Elektroden ermöglicht eine gleichmäßige Schichtdicke und die Gewährleistung eines genauen Gehaltes an Platin. Mit diesem Verfahren können kleine Platinpartikelgrößen homogen verteilt werden, wodurch die Oberflächenaktivität erhöht werden kann. Der Herstellungsprozess ist einfach und ermöglicht Abscheidung von Platin sowohl auf die Gasdiffusionsschicht als auch auf die Membran. Bei diesem Verfahren werden keine Kohlenstofftinten, Bindematerialien und Ionomerlösungen verwendet. Die hier verwendeten dünnen Schichtdicken sind ebenfalls vorteilhaft, da sie zur Verringerung der Pt-Beladung beitragen. O'Hayre et al. konnten Membranen direkt mit ultradünnen gesputterten Pt-Filmen herstellen. Filmschichten wurden bis zu mehreren Mikrometern hergestellt. Optimale Brennstoffzellenleistung wurde bei Filmschichten von 5 bis 10 nm und Pt-Beladungen von 0,01 bis 0,02 mg·cm⁻² beobachtet. Im Vergleich zu kommerziellen MEAs wurde nur 10 % der Platinmenge verwertet und sind unter Zellmessungen bei Raumtemperatur ohne Wassermanagement vergleichbar.⁸⁰

Haug et al. konnten Platin direkt auf Gasdiffusionsschichten abscheiden. Sie postulierten, dass bei mehreren Schichten keine Verbesserung der Zelleistung im Vergleich zu einer äquivalenten Menge an Platin beobachtet werden konnte und dass Schichten inaktiver Platinstellen infolgedessen erhöht werden.⁸¹ Neben diesen Arbeiten haben viele Studien gezeigt, dass obwohl eine Verringerung der Platinmenge erzeugt wird, die Leistungen unter denen herkömmlicher tintenbasierter MEAs liegen und nicht übereinstimmen.^{80, 82-83} Ein Hauptnachteil dieses Verfahrens ist die Dauerhaftigkeit der Abscheidung auf dem Substrat, da es auch eine hohe Wahrscheinlichkeit der Auflösung und des Sinterns aufweist.⁸⁴

Die Herstellung mit einem Tintenstrahldrucker ermöglicht eine gleichmäßige Beschichtung des Katalysators sowie eine sehr niedrige Pt-Beladung und könnte leicht eine Serienproduktion reproduzierbarer MEAs ermöglichen, im Fall einer stabilen und optimierten Tintenzusammensetzung. Taylor et al. nutzen das Tintenstrahldruckverfahren und beschichteten Gasdiffusionsschichten. Sie konnten Optimierungen mit der Variation der Tintenzusammensetzung mit Pt-Beladungen von

0,020 mg·cm⁻² erzielen, die mit den Leistungen in der Brennstoffzelle kompatibel sind.⁸⁵ Shukla et al. konnten mit einem Tintenstrahldrucker CCMs mit niedriger Pt-Beladung (0,014 bis 0,113 mg·cm⁻²) herstellen.⁸⁶ Die Untersuchung von Zelleistung, Tafel-Steigung, Reaktionsreihenfolge und der Sauerstofftransportwiderstand zeigte mit zunehmender Pt-Beladung, eine Abnahme der elektrochemischen aktiven Oberfläche der Elektrode in Übereinstimmung mit Kriston et al.^{77, 86} Hierbei wird verdeutlicht, dass unterschiedliche Prozesse zur Herstellung niedriger Pt-Beladungen und effektiver Elektroden verwendet werden können und dass die Beziehungen je nach Verfahren ein ähnliches Verhalten wie im Fall von Sprüh- und Tintenstrahldruckern aufweisen können.

2.3. Supported Catalyst with Ionic Liquid Layer (SCILL) Konzept in der PEMFC Anwendung

2.3.1. Modifikation von heterogenen Katalysatoren mit ionischen Flüssigkeiten

Ionische Flüssigkeiten (engl. Ionic Liquids, ILs) bestehen aus Ionen und werden als Salze mit einem Schmelzpunkt unter 100 °C, niedrigen Dampfdrücken und thermischer Stabilität charakterisiert. Der große Vorteil solcher ionischen Substanzen besteht darin, dass ein breites Spektrum physikalischer und chemischer Eigenschaften durch verschiedene Kombinationen von Anionen und Kationen abgedeckt werden kann. Die einstellbaren Eigenschaften umfassen Schmelzpunkt, Hydrophobizität, Löslichkeit, Mischbarkeit, Viskosität und unter elektrochemischen Aspekten elektrische Leitfähigkeit und eine gewisse Stabilität, die es ermöglicht, einen weiten Potentialbereich zu untersuchen.⁸⁷⁻⁸⁸

Mit der großen Anzahl verfügbarer Verbindungen können ionischen Flüssigkeiten einen breiten Anwendungsbereich abdecken, der die Analyse, Synthese und Katalyse umfasst. Letztere, insbesondere die Verwendung von ILs in der elektrochemischen Katalyse, wird nachstehend ausführlicher erörtert. Im Allgemeinen können ILs auf verschiedene Weise in der Katalyse verwendet werden. ILs können als Lösungsmittel, Ligandenquelle, Co-Katalysatoren oder katalytische Spezies selbst wirken⁸⁷. Die Verwendung von ILs als Lösungsmittel in der industriellen Synthese ist weniger praktikabel, da ionische Flüssigkeiten eine höhere Viskosität als herkömmliche Lösungsmittel haben und daher schwer zu handhaben sind und Probleme beim Pumpen oder Dosieren verursachen können. Auch die Verwendung solcher Substanzen in großen Mengen sowie der hohe Preis im Vergleich zu herkömmlichen Lösungsmitteln sprechen dagegen.⁸⁹

Um die Menge der verwendeten ionischen Flüssigkeit zu reduzieren, wurden zwei Konzepte entwickelt, bei denen dünne Schichten des heterogenen Katalysators mit IL benetzt werden. Wenn in einer dünnen Schicht einer ionischen Flüssigkeit ein Katalysator gelöst wird, der üblicherweise aus einem Übergangsmetallkomplex besteht, und auf einen porösen Träger aufgebracht wird, ist das Konzept des SILP-Katalysators erfüllt (supported ionic liquid phase, SILP). Die ionische Flüssigkeit

wird durch Physisorption oder kovalente Bindungen an der Oberfläche angebracht. Die Vorteile dieses Konzepts entsprechen den kurzen Diffusionswegen der Reaktanten, flüssigen Formstabilität im Träger bei hohen Temperaturen, Langzeitstabilität und hohen Aktivitäten und Selektivitäten⁹⁰ als Äquivalent zur homogenen Katalyse. Aus diesem Grund wird es in Hydroformylierungen⁹¹ und Hydrierungsreaktionen eingesetzt.

Wenn im Gegensatz dazu ein Metallträgerkatalysator mit einer dünnen Schicht einer ionischen Flüssigkeit bedeckt ist, wird ein sogenannter SCILL-Katalysator erzeugt (engl. solid catalysts with ionic liquid layer, SCILL). Dieser ist schematisch in Abbildung 11 dargestellt.

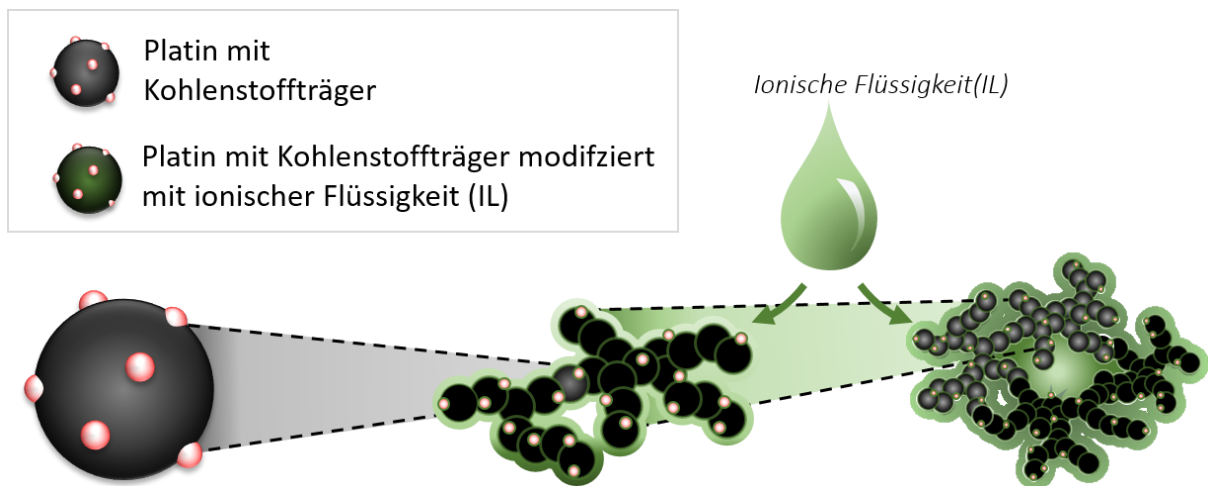


Abbildung 11: Schematische Darstellung des SCILL-Konzepts. Der Katalysator wird mit ionischer Flüssigkeit modifiziert, die durch unterschiedliche Anordnungen am System haften kann. Abbildung modifiziert und übersetzt aus ⁹².

Bei Hydrierungsreaktionen kann das Konzept des Einsatzes ionischer Flüssigkeiten (IL) dazu beitragen, den Umsatz und die Selektivität zu erhöhen. Der Einsatz von IL kann verschiedene Auswirkungen auf die Reaktionsumgebung haben, die die Aktivität des Katalysators beeinflussen können. Durch die Verwendung ionischer Flüssigkeiten (IL) können elektronische Effekte auf die aktive Stelle des Katalysators ausgeübt werden, wodurch die lokale Konzentration oder die Diffusionsgeschwindigkeit von Reaktanten und Zwischenprodukten an der Oberfläche gesteuert wird. Darüber hinaus kann die Stabilität bestimmter Übergangszustände durch die Verwendung von IL beeinflusst werden. Weiterhin ist es möglich, dass die IL die Metalloberfläche vergiften können, indem sie sich durch Adsorption an ihr anlagern. Infolge dieser Vergiftung ist die spezifische Oberflächenaktivität vom eingesetzten Metall stark reduziert oder begrenzt.

Durch Modifizierung der Porenstruktur von heterogenen Katalysatoren mit einer dünnen IL-Schicht können der Ligandeneffekt und der Poreneinschränkungseffekt in der heterogenen Katalyse veranschaulicht werden. Diese Modifikation kann dazu beitragen, die Effektivität des Katalysators zu erhöhen und eine höhere Selektivität bei der Umwandlung von Ausgangsstoffen zu erreichen.

Insgesamt kann die Verwendung ionischer Flüssigkeiten in der heterogenen Katalyse zu einer Verbesserung der Reaktionsbedingungen und damit zu einer höheren Ausbeute an gewünschten Produkten führen.⁹³⁻⁹⁵

Beispielsweise nimmt bei der Hydrierungsreaktion der Umsetzung von Citral zu Citronellal mit der Beschichtung von [BMIM][NTF2] und [BMIM][DCA] an Pd/SiO₂-Katalysatoren die Selektivität zu,⁹⁶ Hierbei wird die Hydrierung zu Citronellal durch mögliche Neben- und Folgereaktion erschwert, durch den Einsatz der ionischen Flüssigkeiten konnte die Selektivität auf bis zu 99 % gesteigert werden, verglichen mit 40 % bei einem unbehandelten Katalysator. Spektroskopische Untersuchungen ergaben Hinweise darauf, dass die ionischen Flüssigkeiten die Oberflächenoxidation von Pd fördern und die Chemisorption von Wasserstoff auf Pd schwächen. Darüber hinaus wurde festgestellt, dass eine niedrigere Citronellal-Löslichkeit im Vergleich zum Lösungsmittel bestimmt wurde. Auch bei anderen Hydrierungsreaktionen, wie der Umsetzungen zu Cycloocten⁹³ oder zu Acetylen⁹⁷, wurden deutliche Selektivitätssteigerungen festgestellt, wenn mit ionischen Flüssigkeiten modifizierte Katalysatoren verwendet wurden.

2.3.2. Modifikation von Elektrokatalysatoren mit ionischen Flüssigkeiten

Die zuvor beschriebenen Effekte der Modifizierung heterogener Katalysatoren mit ionischen Flüssigkeiten nach dem SCILL-Konzept könnten auf elektrochemische Anwendungen übertragen werden und aufgrund seiner vielseitigen Eigenschaften positive Auswirkungen auf elektrochemische Reaktionen haben.

2010 begann die Erlebacher-Forschungsgruppe mit der Entwicklung neuer Katalysatoren auf Basis des SCILL-Konzepts für die Sauerstoffreduktionsreaktion. Hierbei starteten Snyder et al., die Imprägnierung eines PtNi-Katalysators mit der hydrophoben protischen IL [MTBD][BETI]. Katalysatorbeschichtete Elektroden wurden mit IL-Tropfen präpariert, in denen die IL durch Kapillarkräfte in die Poren diffundieren konnte. Der modifizierte Elektrokatalysator zeigte im Vergleich zu einem reinen PtNi-Katalysator eine 2-3-mal höhere ORR-Aktivität.⁹⁸ Im Vergleich zu einem kommerziellen Pt/C-Katalysator war die Aktivitätssteigerung 10-mal so hoch.⁹⁹ Es wurde angenommen, dass der beobachtete Effekt gut auf die Eigenschaften der IL zurückzuführen ist, da diese eine hohe Sauerstofflöslichkeit und eine hohe Protonenleitfähigkeit aufbringt. Diese Eigenschaften können zu einer Erhöhung der Sauerstoffkonzentration auf der Oberfläche des aktiven Katalysators führen und somit die ORR-Aktivität begünstigen. Zusätzlich wird die Eigenschaft der Hydrophobizität der IL in Vordergrund gesetzt, da diese zum einen verhindert, dass die IL in wässrigen Elektrolyten ausgewaschen wird, zum anderen wird vermutet das dabei gleichzeitig auch die Adsorption nichtaktiver OH-Spezies an der Katalysatoroberfläche unterdrückt wird.¹⁰⁰ Abbildung

12 zeigt eine schematische Darstellung der von Snyder et al. postulierten Struktur des SCILL Systems. In der zugehörigen Transmissionselektronenmikroskop (TEM) Aufnahme (Abbildung 12B) ist sehr gut ein amorpher Film um die Katalysatorpartikel erkennbar, der von Snyder et al. als IL-Schicht interpretiert wird. Vorzugsweise umschließt die IL-Schicht den Platinpartikel in einem auf kohlenstoffgeträgerten Pt/Ni-Nanopartikel, vermutlich bildet die IL eine Art Schutzschicht aus, um eine Vergiftung der aktiven Zentren des Katalysators zu verhindern.

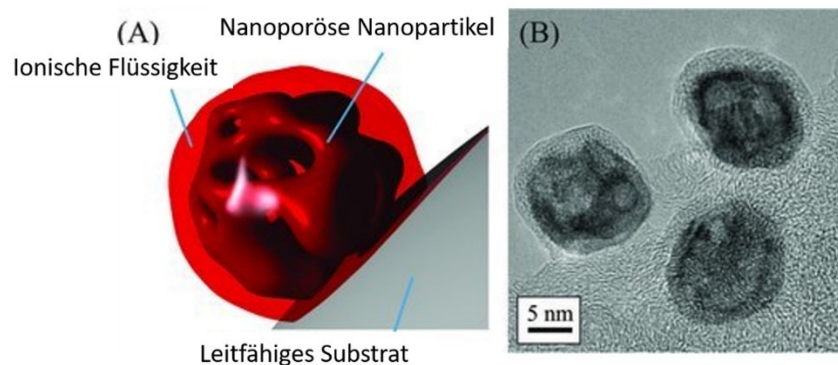


Abbildung 12: Schematische Darstellung A) eines umhüllten Nanopartikels mit IL und B) einer HRTEM-Aufnahme eines Nickel-Platin-Nanopartikels auf Kohlenstoffbasis mit einer IL-[MTBD][BETI]-Modifikation übersetzt mit Erlaubnis aus ⁹⁹Copyright © 2013, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

Die Arbeitsgruppe von Prof. Bastian Etzold befasst sich intensiv mit der Übertragung des SCILL-Konzepts von der heterogenen Katalyse auf die Elektrokatalyse. Zhang et al. modifizierten zu diesem Zweck einen kommerziellen Pt/C Katalysatoren mit hydrophoben, fluorierten ionischen Flüssigkeiten, wobei die IL-Beladung variiert wurde. Es wurden Porenfüllgrade von 2 bis 100 % erhalten und diese mit der ORR-Aktivität verglichen. Dabei konnte eine deutliche Korrelation zwischen der ORR-Aktivität und dem Porenfüllgrad aufgezeigt werden. Bei einem optimalen Porenfüllgrad von 50 % konnte die spezifische Aktivität des Katalysators bei einem Potential von 0,90 V von 0,30 auf 0,70 mA·cm⁻²_{Pt} erhöht werden.¹⁰¹ Die IL zeigte dabei nicht nur positive Auswirkungen auf die Aktivität, sondern auch auf die Stabilität. Der Katalysator wurde einem Stresstest unterzogen, bei dem 2000 Zyklen zwischen zwei Potentialen von 0,40 bis 1,40 V mit einer Scanrate von 1 Vs⁻¹ wechselten. Mit diesem Test konnte gezeigt werden, dass der unbeschichtete Katalysator einen höheren Verlust an elektrochemisch aktiver Oberfläche zeigte als der optimierte modifizierte Katalysator. Die Auswirkungen der IL wurden unter anderem auf die hohe Sauerstofflöslichkeit zurückgeführt, da die aktiven Zentren des Katalysators den Massentransport erhöhen und der Bedeckungsgrad der adsorbierten OH-Spezies verringert werden konnte und freie Adsorptionsstellen für Sauerstoff verfügbar sind. Das Sintern der Platinpartikel könnte durch sterische und elektrostatische Effekte erschwert werden, indem die ionische Flüssigkeit eine Art Schutzschicht auf den Platinpartikeln aufbauen könnte. Damit könnte eine gewisse Steigerung der ORR mit IL

modifizierten Katalysatoren erklärt werden. Neben der Variation des Füllungsgrades beschäftigten sich Zhang et al. zusätzlich mit einer Variation der verwendeten IL. Hier wurde durch die Variation der aliphatischen Seitenketten des Kations der Einfluss der Hydrophobizität der ionischen Flüssigkeit untersucht. Kommerzielle Pt/C Katalysatoren wurden mit ionischer Flüssigkeit $[C_nC_1IM][NTf_2]$ ($n=2-10$) imprägniert.

Hier konnte gezeigt werden, dass die Zunahme der Kettenlänge von C2 auf C4 die spezifische Aktivität steigt, ohne dabei die elektrochemische aktive Oberfläche (ECAS) im Vergleich zum ursprünglichen Katalysator zu verlieren. Mit längeren Seitenketten (C6 bis C10), wurde hingegen eine Abnahme der ECAS und massenspezifischen Aktivität im Vergleich zu C4 beobachtet. Es wurden mehrere Hypothesen aufgestellt, um das Verhalten der IL mit langen Seitenketten auf der Katalysatoroberfläche zu beschreiben. Das Verhalten der IL in einem gesamten System könnte mit dem Wasserhaushalt zusammenhängen. In diesem Fall könnten beispielsweise Wassermoleküle selbst die Platinpartikel direkt auf der Elektrodenoberfläche blockieren¹⁰² oder den Transport von Protonen in der IL-Phase vom wässrigen Elektrolyten zur Platinoberfläche befördern.⁹⁹ Letzteres könnte dieses Verhalten mit längeren kationischen Ketten in Verbindung bringen, da ein geringerer Wassergehalt mit zunehmender Länge interagieren kann. Weitere Annahmen wurden mit der IL-Struktur selbst getroffen. Hier könnten die Alkylketten lipid- oder mizellenartige Strukturen bilden. Es wird angenommen, dass die Seitenketten eine Art Doppelschichtstruktur ausbilden. In Abbildung 13 wird ein Schema dargestellt, das dieses Phänomen beschreibt.

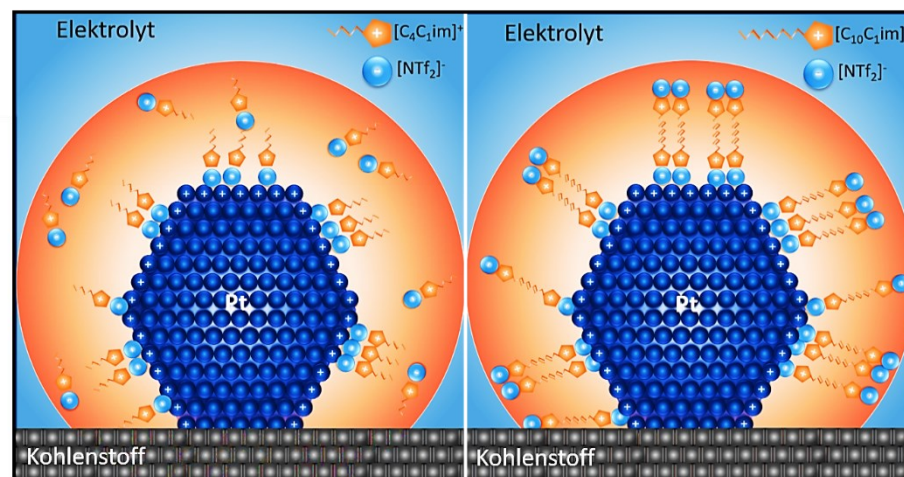


Abbildung 13: Schematische Illustration einer möglichen Strukturbildung von Pt/C Katalysatoren mit ionischer Flüssigkeitsmodifikation. A) kurze und B) lange Alkylketten im Kation auf Imidazolbasis an einer positiv polarisierten Elektrode übersetzt nach ¹⁰⁰ Copyright © 2013, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

Die innere Katalysatorschicht wird durch die Anionen gebunden, um die positive Ladung auf der Elektrode zu kompensieren. Eine zweite Schicht wird durch Andocken der Kationen auf Imidazolbasis

gebildet. Bei längeren kationischen Ketten entsteht eine Doppelschicht, die auf beiden Seiten polare Stellen erzeugt, an denen die Anionenschicht einerseits und die des wässrigen Elektrolyten andererseits wechselwirken. In diesem Fall würde der Katalysator blockiert werden. Diese Effekte spiegeln mögliche Einflüsse auf die ionischen Flüssigkeiten wider, aber diese Annahmen sollten mit Vorsicht betrachtet werden, da Wechselwirkungen zwischen Kationen und Anionen auf der Oberfläche des Katalysators nicht ausreichend definiert sind und bekannt ist, dass modifizierte IL-PtC-Katalysatoren eine Änderung im gesamten System verursachen.

In diesem Sinne ist ein besseres Verständnis von IL-PtC-Katalysatoren von großem Interesse, da im Hintergrund immer eine Zunahme der ORR-Aktivität oder -Stabilität beobachtet werden konnte. Wie oben beschrieben, führt Erlebachers Gruppe umfangreiche Forschungen zu modifizierten Elektrokatalysatoren durch. Benn et al. befassten sich detaillierter mit den Bewertungen und Aussagen zur verbesserten ORR-Aktivität.

Protische und aprotische Kationen wurden an Anionen wie [BETI] und [NTF2] getestet. Zwei verschiedene ILs mit jeweils ähnlichen Eigenschaften wie Viskosität oder Dichte zeigten unterschiedliche Konzentrationen der Sauerstofflöslichkeit auf, sodass [MTBD][BETI] ($c_{O_2}=3,19\pm 0,01\text{mM}$) als diejenige mit der größten Zunahme der Sauerstofflöslichkeit bewertet wurde. Dies wiederum befürwortet die Sauerstofflöslichkeit als Indikator für die ORR-Aktivitätssteigerung.¹⁰³ Darüber hinaus wurde auch das Konzept der Wasserlöslichkeit in Betracht gezogen, da eine hohe Sauerstofflöslichkeit im wässrigen Elektrolyten Perchlorsäure (HClO_4 , $c_{O_2}=1,55\text{mM}$) vorliegt im Gegensatz zu den meisten verwendeten ILs. Aufgrund der Tatsache, dass die verwendeten ILs hydrophob sind und trocken hergestellt werden, ist es schwierig, eine bestimmte Wasserlöslichkeit zu messen. Cyclovoltammetriemessungen zeigten, dass die IL-Schicht mit einer längeren Einlaufzeit auf einen stabilen und reproduzierbaren Wert „aufgebrochen“ werden sollte. Nach mehreren Zyklisierungstagen wurde die Wasserlöslichkeit gemessen. Mit [HNC(DMA)][BETI] ($c_{\text{H}_2\text{O}}=3,53\pm 0,01\text{M}$) wurde trotz höherer Sauerstofflöslichkeit zum wässrigen Elektrolyten Wasser absorbiert und die ORR-Aktivität verringert. Die Ergebnisse zeigen, dass eine Abnahme der Wasserlöslichkeit zu einem Zusammenhang mit der höheren ORR-Aktivität führt. [MTBD][BETI] zeigte eine viel geringere Wasserlöslichkeit ($c_{\text{H}_2\text{O}}=1,33\pm 0,01\text{M}$) und eine viel höhere Sauerstofflöslichkeit und lieferte somit die besten Messergebnisse.¹⁰⁴ Basierend auf diesen Forschungen wird gezeigt, dass Parameter von ILs wie Viskosität, Leitfähigkeit, Sauerstofflöslichkeit und Wasserlöslichkeit nur ein kleiner Teil der möglichen Eigenschaften darstellen und Einflüsse auf die ORR-Aktivität zeigten.

Weiter sollten die zahlreichen Funktionen untersucht werden, um ein vollständiges Verständnis zu erlangen. Typischerweise wurden diese Forschungen auf Basis von Halbzellenmessungen durchgeführt, bei denen die Elektrode in direktem Kontakt mit einem flüssigen Elektrolyten steht, in

dem alle Reaktanten und Produkte einen gleichmäßigen Zugang zur Katalysatoroberfläche ermöglichen.

2.3.3. Anwendung von Ionische Flüssigkeiten in kompletten Membran-Elektroden-Einheiten

Basierend auf den Forschungsarbeiten von Erlebacher und den damit verbundenen Halbzellenmessungen wurden erste Versuche mit den vielversprechenden SCILL-Katalysatoren in einer laufenden Brennstoffzelle durchgeführt. Hierbei wurde mit dem Wissen gearbeitet, dass die eingesetzte IL [MTBD][BETI] nicht nur die besten Ergebnisse zur Erhöhung der ORR-Aktivität und Stabilität lieferte, sondern auch eines der hydrophoben Materialien ist und somit das Produktwasser auf der Katalysatoroberfläche abtransportieren kann.^{98, 104} Parallel dazu sollte die Kombination von IL und Produktwasser die Protonenleitfähigkeit fördern, insbesondere in den porösen Partikeln. Die MEAs wurden mit einem Pinsel per Hand und einer dicken Nafionmembran hergestellt (Labormaßstab), sowie mit einer Kathoden-Beladung von $0,2 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ beschichtet.

Zu diesem Zweck wurden drei MEAs mit der gleichen Herstellung präpariert und getestet. Es wurden Katalysatoren wie Pt/C, NiPt/C und NiPt/C + [MTBD][BETI] verwendet, wobei letztere mit zwei unterschiedlichen Mengen IL modifiziert wurden. Nach 3000 Zyklen als Einlaufphase wurden Polarisationskurven unter gleichen Betriebsbedingungen aufgezeichnet. Im Vergleich zum reinen Pt/C Katalysator konnte eine Zunahme des Potentials des NiPt/C-Katalysators im kinetischen und ohmschen Bereich beobachtet werden. Der SCILL-Katalysator zeigte eine Abhängigkeit von der zugefügten IL-Menge, indem eine leichte Leistungsverbesserung festgestellt werden konnte, die eine Tendenz zu einer höheren Sauerstofflöslichkeit sicherstellt und somit die ORR-Kinetik fördert. Jedoch ist das Argument der höheren Sauerstofflöslichkeit mehr als fraglich, da in einem PEMFC-Teststand prinzipiell eine Drei-Phasen-Grenze gilt und somit ein direkter Zugang zum Gas gefüllten Porensystem vorhanden wäre und die Konzentration von Sauerstoff in der IL vermutlich nicht höher ist als im Gas. Zusätzlich könnte die Hydrophobizität der IL dafür sorgen, dass das Produktwasser einen besseren Abtransport beeinflusst und die Wirkung des Massentransportes der Reaktanten verringert wird.⁹⁹

Trotz der Ergebnisse sind diese Tests als Anfänge anzusehen und erfordern Optimierungen in den weiteren Forschungen. Die Versuche in der Halbzelle waren erfolgreich, indem die Trends der Aktivität mit den eingebauten SCILL-Katalysatoren der Halbzellenmessungen mit denen der Brennstoffzellentests übereinstimmen. Die praktische Implementierung von Elektrokatalysatoren aus Halbzellenforschung in Brennstoffzellen gestaltet sich jedoch als sehr schwierig. Eine detaillierte Beschreibung der Übertragung von Halbzellenforschung bis zu Brennstoffzelle findet sich in Kapitel 2.4.

Li et al. synthetisierten ein Blockcopolymer mit den Einheiten ionischer Flüssigkeiten auf einem sulfonierten Polymer (engl. Sulfonates Poly (Ionic Liquid) Block Copolymer, SPILBCP), dieses sollte

die Eigenschaften der Ionenleitfähigkeit, Sauerstofflöslichkeit, thermischer und elektrochemischer Stabilität aufweisen. Kommerzielle Elektrokatalysatoren wie Platin auf Vulcan XC-72R wurden zur Modifikation mit den Blockcopolymeren verwendet.¹⁰⁵ Die Membranelektrodeneinheiten wurden mit $0,07 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ Platin beladen und direkt in PEMFC eingebaut. Mit den modifizierten MEAs wurde eine zweifache Verbesserung der kinetischen Leistung erreicht. Hier wird angenommen, dass die Platin-Oxidation auf der Katalysatoroberfläche unterdrückt wird. Die Abhängigkeit der relativen Luftfeuchtigkeit führt zu einer schlechten Konnektivität des Ionomernetzwerks, welches in Abbildung 14 schematisch dargestellt wird.¹⁰⁵

Um dem entgegenzuwirken, wurden verschiedene Verhältnisse von NafionTM und den SPILBCP-Ionomeren getestet, um die MEA-Leistung zu verbessern. Die Wechselwirkung zwischen dem Ionomer und dem Elektrokatalysator ist eine Herausforderung für die Tintenformulierung, die einen entscheidenden Effekt auf die MEA-Beschichtung ausübt.¹⁰⁶ Mit der Optimierung der Tintenzusammensetzung durch Verwendung von verschiedenen Lösungsmittelgemische konnte dennoch eine ähnliche Massenaktivität zu den ursprünglichen Ergebnissen mit MEAs auf Basis von NafionTM/ Wasser beobachtet werden. Hierbei wurde gezeigt, dass bei unterschiedlichen Ionomer/Kohlenstoff-Verhältnissen wie 0,80 und 0,30 die Anwesenheit von SPILBCP-Ionomeren bei relativen Feuchtigkeiten von 30 und 100 % in allen Fällen eine Verbesserung der Leistung bewirkten.

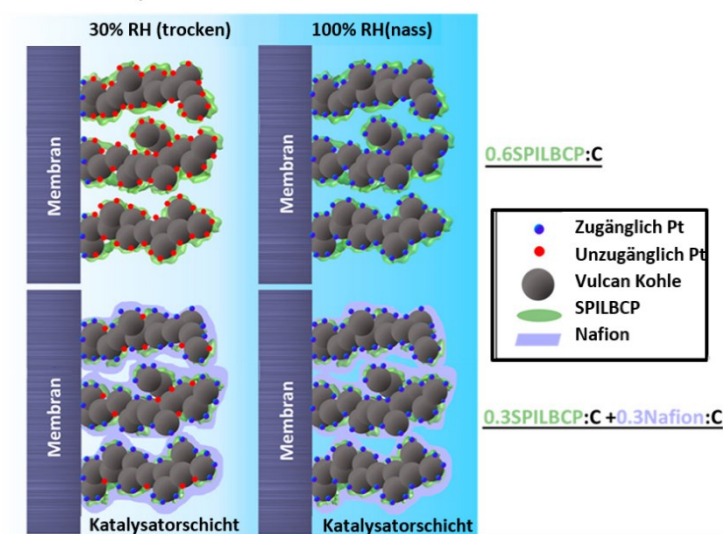


Abbildung 14: Schematische Darstellung der Grenzfläche zwischen Membran und Katalysator im Fall von Pt/C einerseits mit SPILBCP-Modifikation und mit einer NafionTM-Kombination. Bei niedriger Luftfeuchtigkeit wird ein deutlicher Zugang zu Pt-Stellen in Kombination mit NafionTM dargestellt. Abbildung übersetzt mit Erlaubnis aus ¹⁰⁵. Copyright 2020, American Chemical Society.

NafionTM besitzt die Eigenschaft, einen Protonentransport mit unterschiedlichen Feuchtigkeitsniveaus aufrechtzuerhalten, während das SPILBCP-Ionomer eine komplexere Funktionalität aufweist und Protonenwege durch mögliche Seitenkettenbindungen im System einschränkt, was wiederum zu einer geringen Pt-Nutzung bei unterschiedlicher relativer Luftfeuchtigkeit führen kann. Es besteht ein

Bedarf an weiteren Optimierungen der Zusammensetzungen des Ionomers und der Elektrokatalysatoren, sowie der CL-Mikrostruktur, um eine bessere Pt-Nutzung an der Katalysatoroberfläche zu erreichen und die Protonenleitfähigkeit des Ionomernetzwerks bei verschiedenen Feuchtigkeitsniveaus zu verbessern. Die Wechselwirkung zwischen Ionomer und Ionischer Flüssigkeit ist eine weitere Komponente, die die Membran-Elektroden-Einheiten für Brennstoffzellen beeinflusst. Hierbei wurden Nafion™-Membranen mit IL als Additiv hergestellt und nicht als Modifikation in der Katalysatorschicht verwendet. Untersuchungen mit modifizierten Membranen mit ionischer Flüssigkeit [BMIM][BF₄] wurden mit unterschiedlicher relativer Luftfeuchtigkeit durchgeführt, um die Gaspermeationseigenschaften zu bestimmen und die Wirkung der IL zu verstehen. Dieses Konzept wurde für die Herstellung dünner Nafion™-Membranen zur CO₂-Abscheidung untersucht. Dies zeigt jedoch einen Zusammenhang zwischen IL, Nafion™ und Wasser, die für eine Tintenformulierung von Interesse sein könnten. Es wurden IL-Konzentrationen von bis zu 40 Gew.-% verwendet, die Zugabe von IL in Gegenwart von Wasser zeigt die Bildung von IL-Nanokanälen in der Nafion™-Matrix an, da eine erhöhte CO₂-Permeabilität beobachtet wurde. Hierbei wird deutlich, dass es sich je nach IL-Konzentration um eine Änderung der Nanostruktur handelt, die durch Kleinwinkelröntgenstreuung (SAXS) bestätigt wurde.¹⁰⁷ Forschungsgruppen untersuchten die Membranen mit anderen IL-Modifikationen, wie PCILs die auf Anion-Basis von Alkylperfluorsulfonate mit unterschiedlichen Kettenlängen (C1-C8) und Triethylammonium als Kation zusammengefügt wurden und zeigten ein ähnliches Ergebnis auf. Anhand von SAXS-Experimenten konnten unterschiedliche Morphologie beobachtet werden und die Membranen zeigten eine bessere Wasseraufnahme und eine höhere Gasdurchlässigkeit, was für die Entwicklung neuer Membranen für Brennstoffzellen als bedeutsam erachtet wird. Damit wird versucht effizientere Membranen mit einer besseren Leistung herzustellen, um die mechanische Festigkeit bei höheren Temperaturen und die Leitfähigkeit bei niedrigen relativen Feuchten zu erhöhen. Es werden Membranen mit Kombinationen von starken Säuren, Heterocyclen oder protonenleitenden ionischen Flüssigkeiten verwendet.^{108,109}

2.4. Vergleich labortechnischer Testung von Elektrokatalysatoren von Halbzellenexperimenten bis hin zu vollständigen Brennstoffzellentests

2.4.1. Halbzellen- und Brennstoffzellenexperimente

In diesem Kapitel werden drei grundlegende Messverfahren für das Screening von Elektrokatalysatoren vorgestellt (Abbildung 15), die in der Regel im Labor eingesetzt werden, um die Leistungen zu charakterisieren.

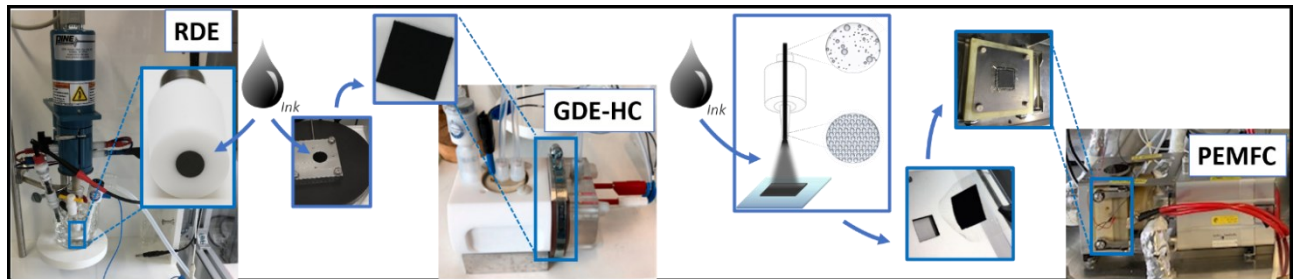


Abbildung 15: Darstellung der Aufbauten einer RDE- und GDE-Halbzelle sowie einer PEMFC in Anlehnung an den Elektrochemischen Equipment des Arbeitskreises von Prof. Dr.-Ing. Dipl.-Kfm. Bastian J.M. Etzold (TU Darmstadt).

Eine geeignete Methode für das kinetische Screening von Katalysatoren sind Halbzellenmessungen, die weit verbreitet sind, weil sie einfach und schnell durchzuführen sind. Eine dieser Methoden ist die RDE (engl. Rotating Disk Electrode), bei der eine rotierende Scheibenelektrode mit Glaskohlenstoff verwendet wird. Die RDE-Methode wird häufig zur schnellen Bestimmung der Aktivität von Elektrokatalysatoren für anodische und kathodische Prozesse eingesetzt.¹² Das leichte Design solcher RDE-Zellen hält die Kosten niedrig, und die Messungen können mit Hilfe etablierter Protokolle schnell durchgeführt werden. Zu diesen Protokollen gehören Cyclovoltogramme, Impedanzspektroskopie, Unterpotentialdeposition (UPD) mit Wasserstoff (H₂) oder Kohlenmonoxid (CO) und Chronoamperometrie.¹¹⁰

Ein großer Vorteil der RDE besteht darin, dass der Katalysator in Form eines sehr dünnen Films auf die Scheibenelektrode aufgebracht werden kann, wobei die Dicke des Films von der Rotationsgeschwindigkeit abhängt. Die Koutecky-Levich-Gleichung kann verwendet werden, um die Limitierung der Filmdiffusion zu beschreiben.

$$\text{Koutecky-Levich-Gleichung} \quad \frac{1}{j} = \frac{1}{j_{\text{kin}}} + \frac{1}{j_{\text{diff}}} \quad (4)$$

Damit ist es möglich, die Aktivität verschiedener Katalysatoren zu vergleichen und Werte für die Oberflächenaktivität, die spezifische Aktivität (SA) und die Massenaktivität (MA) von Katalysatoren zu bestimmen.

In RDE-Systemen wird ein flüssiger Elektrolyt verwendet, der nur eine begrenzte Löslichkeit von Sauerstoff aufweist, was zu niedrigen Stromdichten (bis zu $6 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) führt und eine Vergleichbarkeit zu einem Brennstoffzellensystem, insbesondere in Bezug auf Massen- und Wärmeströme, verhindert. Aufgrund der Begrenzung des Massentransports bei RDE-Messungen kann die katalytische Aktivität bei kleinen Überpotentialen bewertet werden und liegt in einem typischen Potentialbereich von 0,90 bis 0,95 V, während dieser bei Brennstoffzellen zwischen 0,60 und 0,80 V liegt.

Eine Alternative zur Technik der RDE, ist die Gasdiffusionselektroden-Halbzelle (engl. Gas Diffusion Electrode Half Cell, GDE-HC). Bei dieser Halbzelle wird eine katalysatorbeschichtete Gasdiffusionselektrode auf einer Seite mit einem flüssigen Elektrolyten kontaktiert, während auf der anderen Seite Gas zugeführt wird. Durch diese Konfiguration wird eine Trennung der Gas- und der Flüssigkeitsphase erreicht. Im Vergleich zur RDE-Technik ermöglicht der direkte Gaskontakt der Elektrode höhere Stromdichten von bis zu 0,60 bis 0,80 V und gilt damit als eine Überbrückung zum vergleichbaren Sauerstoffmassentransport mit der Brennstoffzelle.^{25,111}

Auch bei der Untersuchung der Katalysatorstabilität bietet die Anwendung der GDE-HC einen Vorteil gegenüber Langzeitmessungen, da höhere Stromdichten erreicht werden können und sich damit besser zur Optimierung von Katalysatorsystemen für Brennstoffzellen eignen.¹¹² Obwohl vielversprechende Ergebnisse mit GDE-HC erzielt wurden, können die Tests nur begrenzte Informationen in Bezug zu Brennstoffzellen liefern. Es gibt viele Reaktionen und Faktoren, wie beispielsweise Temperatureinfluss oder katalysatorbeschichtete Membran-Elektroden-Einheiten (CCMs), die in GDE-HCs keine guten Ergebnisse liefern und nicht berücksichtigt werden können. Um genaue Schlüsse über ein Brennstoffzellensystem zu ziehen, fehlen Parameter wie der Gesamtleistung kinetischer, ohmscher und Massentransporteigenschaften, der Brennstoffübertragungs- und Zellverluste, der Wärmebilanzen, der Lebensdauerstabilitäten, der Katalysatoren und der Elektrodenuntersuchung im Zellstapel selbst.

Bei Brennstoffzellensystemen wird die Membran-Elektroden-Einheiten (MEAs) direkt in der Zelle installiert und können den Katalysator während des Betriebs direkt mit Nebenreaktionen wie Wasserstoffübergangsreaktionen und Wassermanagement konfrontieren. Katalysatoraktivitäten und -stabilitäten können für technische Anwendungen bestimmt und bei Stromdichten bis zu $3000 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ erreicht werden. Bei diesen Messungen werden sowohl Stoff- als auch Wärmeübertragungen berücksichtigt.

Nachteile bei der Brennstoffzelle ergeben sich bei der Herstellung der Membran-Elektroden-Einheit (MEA). Diese Herstellung erfordert große Mengen an Katalysator und ist je nach Herstellungsverfahren sehr zeit- und kostenaufwändig. Sowohl der Katalysator selbst als auch die resultierenden Katalysatorschichten haben einen großen Einfluss auf die Leistung der Brennstoffzelle. Besonders wichtig sind die Beschaffenheit des verwendeten Katalysators und die Porenstruktur der

daraus hergestellten Katalysatorschicht. Aus diesem Grund erweist sich die genaue Bestimmung der intrinsischen Aktivität des Katalysators als sehr schwierig. Darüber hinaus sind qualitativ hochwertige Messungen zeitintensiv und es ist schwierig, die Gründe für die schlechte Leistung in einem solchen System zu identifizieren. Eine Optimierung in diesem System zu implementieren stellt somit eine große Herausforderung dar. Einzelne Messzellen sind zusätzlich eine Teilcharakteristik der Brennstoffzellentechnik und entsprechen nicht einem kompletten Stack.

Neben den bereits beschriebenen Unterschieden in Präparation und Aufbau der Systeme gibt es weitere Herausforderung bei der Übertragbarkeit von Ergebnissen aus RDE-Experimenten auf Brennstoffzellensysteme.

Ein Problem besteht darin, dass die Morphologie, Oberflächenfacettenstruktur und Zusammensetzung von Platinlegierung-Katalysatoren, die mittels RDE optimiert wurden, nicht eindeutig mit den Anforderungen in Brennstoffzellen übereinstimmen. Beispielsweise konnten mit RDE-Untersuchungen große Leistungssteigerungen gegenüber reinem Platin erzielt werden,¹¹³⁻¹¹⁴ dennoch dienen diese Ergebnisse nur zur Orientierung und sind in Brennstoffzellen nicht zu übertragen.

In Abbildung 16 werden die komplexen Unterschiede zwischen den drei Systemen vereinfacht dargestellt.

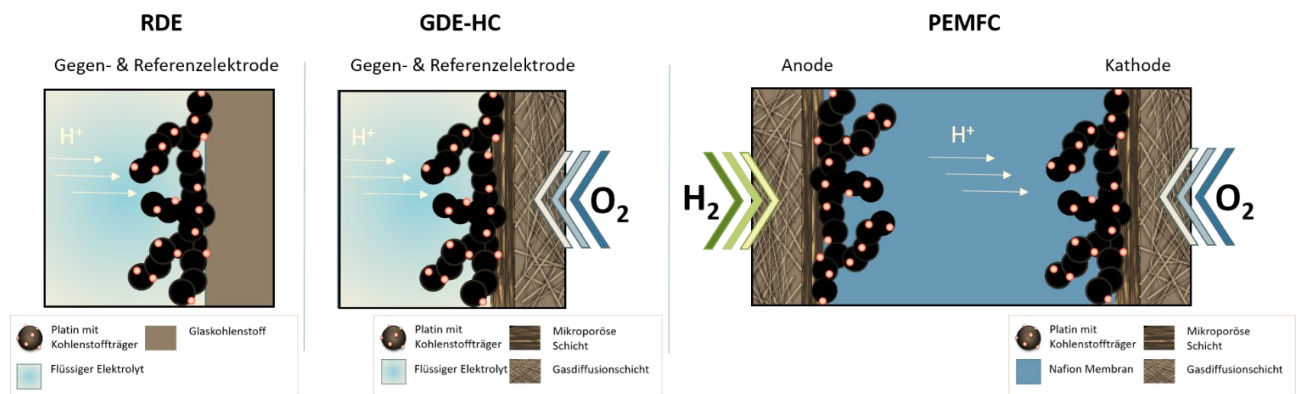


Abbildung 16: Überblick der drei unterschiedlichen Charakterisierung von Elektrokatalysatoren. Abbildung übersetzt und modifiziert und erweitert aus ¹¹⁵ gemäß CC BY 4.0.

Es gibt zahlreiche Transportphänomene und Skalierungsprobleme, die eine direkte Vergleichbarkeit zwischen den verschiedenen Systemen erschweren. Trotz der damit einhergehenden Herausforderungen ist die Charakterisierung und Optimierung von Katalysatoren mittels RDE und MEAs von größerer Bedeutung für Forschung und Entwicklung von Elektrokatalysatoren. Es ist jedoch wichtig, die Grenzen und Einschränkungen der verschiedenen Systeme zu verstehen und bei der Übertragung der Ergebnisse vorsichtig zu sein.

2.4.2. Polarisationskurven

Eine der wichtigsten Messungen, die in einer Brennstoffzelle stattfinden wird als Strom-Spannungsmessung (j - V) oder als Polarisationskurve bezeichnet. Mit dieser Messung werden Informationen erhalten, wie sich die Zellspannung mit der Brennstoffzellenlast ändert und wieviel Energie entnommen werden kann. Eine quantitative Bewertung der Leistungsdichte der jeweiligen Zelle wird somit bereitgestellt. Typische Polarisationskurven werden unter stabilen Bedingungen aufgezeichnet, indem das Zellpotential gegen die Stromdichte aufgetragen und in drei Bereiche unterteilt wird, wie in Abbildung 17 gezeigt. Jeder dieser Bereiche wird individuell von materiellen, chemischen und elektrochemischen Eigenschaften beeinflusst. Die Polarisationskurve ist zusätzlich abhängig von Betriebsparametern, wie Temperatur, Reaktantenauswahl, Flussrate, relativer Luftfeuchtigkeit.¹¹⁶

Die Polarisationskurve zeigt das Strom-Spannungs-Verhältnis einer elektrochemischen Zelle ohne die Berücksichtigung des Innenwiderstands einer Zelle auf (Abbildung 17, schwarz). Im Gegensatz dazu ist die widerstandskorrigierte Polarisationskurve eine erweiterte Version, die den Innenwiderstand der Zelle berücksichtigt und somit eine genauere Beschreibung der Beziehung zwischen Strom und Spannung in der Zelle liefert (Abbildung 17, grau).

Die typischen drei Bereiche einer Polarisationskurve werden durch Aktivierungsverlust, Ohm'scher Verlust und Konzentrationsverlust klassifiziert.

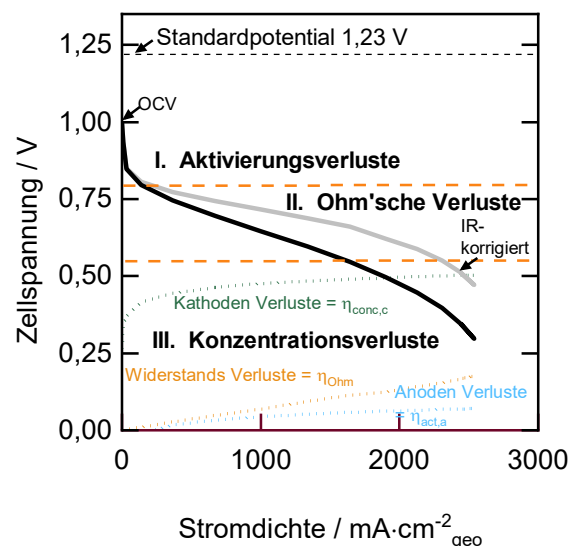


Abbildung 17: Typische Polarisationskurve(schwarz) und IR-korrigierte Polarisationskurve(grau) sowie Spannungsverluste in einer PEMFC, die vom theoretisch berechneten Standardpotential abweichen. Drei Hauptverluste werden durch Nummerierungen und die farbigen gepunkteten Daten gekennzeichnet blau und I) Aktivierungsverluste aufgrund langsamer Reaktionsgeschwindigkeiten; orange und II) Ohm'scher Widerstandsverlust aufgrund elektrischer Widerstände im Stromkreis; grün und III) Konzentrationsverluste durch limitierte Massentransporteffekte.

Zu Beginn der drei typischen Bereiche werden zusätzliche Verluste der PEMFC beobachtet. Dies sind Verluste, die die ersten Informationen über die Zellzusammensetzung darstellen und als Ruhespannung oder Leerlaufspannung (engl. Open Circuit Voltage, OCV) bezeichnet werden. Theoretisch ergibt sich in einer PEMFC eine Leerlaufspannung von 1,23 V, mit der freien Standardenthalpie ΔG° wird das Standardpotential ΔE° der Zelle bestimmt.

$$\Delta E^\circ = -\frac{\Delta G^\circ}{n \cdot F} \quad (5)$$

Dieser theoretische OCV-Wert kann jedoch unter realen Bedingungen nicht erreicht werden. Zusätzlich zu den drei Hauptverlusten führen einige Effekte zu Spannungsverlusten in der Zelle und es werden Spannungen nur zwischen 0,60 und 0,90 V erreicht.¹¹⁷ Anfängliche Verluste können auf die Qualität der Membran als Separator zurückgeführt werden. Durch den Durchtritt von Reaktanden auf die gegenüberliegenden Seiten der Zelle könnte die Membran als nicht dicht deklariert werden und ein Mischpotential entwickeln. Diese Annahme kann jedoch durch externe Untersuchungen der Dichtheit der Membran gestützt werden. Andererseits könnte der Katalysator selbst oder die Bildung von Nebenreaktionen zu einem Mischpotential führen, dass die Leerlaufspannung der Zelle verringert. Die unterschiedlichen realen Spannungsverluste bis hin zum Standardpotential werden in Abbildung 17 dargestellt.

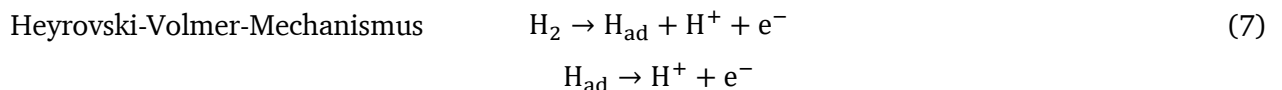
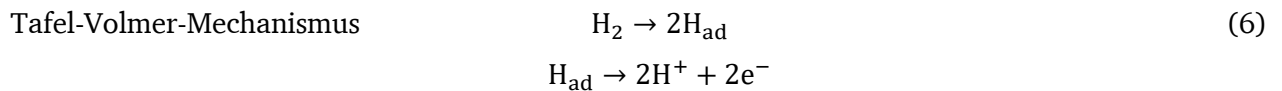
Der erste Bereich liegt bei niedrigen Stromdichten, der Verlauf der Kurve zeigt einen starken Abfall des Zellpotentials. Dieser Bereich wird auch als kinetischer Verlust bezeichnet, da der Hauptgrund auf die langsame und träge Reaktionskinetik von Sauerstoff zurückzuführen ist. In diesem Bereich wirken sich auch die Katalysortypen, die Beladungen und elektrochemische Aktivität, sowie die Stabilität des Materials aus.

Der zweite Bereich liegt bei mittleren Stromdichten und beschreibt den ohmschen Widerstand, der von den Ionen im Elektrolyten und den Elektronen durch die Elektrode abstammt. Das Verhalten der Kurve wird mit einer linearen Abnahme des Zellpotentials und der Stromdichte veranschaulicht, die von Faktoren wie elektrischer Leitfähigkeit, Membrandicke, Kontaktwiderstand zwischen den Schichten in der MEA, Kompressionsdruck und elektronischer Leitfähigkeit der GDL abhängt.

Der dritte Bereich liegt bei höheren Stromdichten und entspricht dem Konzentrationsverlust und zeigt einen starken Abfall der Zellspannung. Der Grund dafür ist der begrenzte Massentransport, der die Transportgrenzen der Reaktionsgase bestimmt, die durch die Katalysatorschichten und GDLs transportiert werden. Gasabtransport, Hydrophobizität, Wassermanagement und die Porosität der Katalysatorschicht und GDL sind für die Abnahme der Zelleistung verantwortlich. Die Polarisationskurven werden in situ durch den Zellaufbau bestimmt.

2.4.3. Tafel Reaktion

Der kinetische Bereich findet durch Teilreaktionen Wasserstoffoxidationsreaktion (HOR) und Sauerstoffreduktionsreaktion (ORR) bei niedrigen Stromdichten ($i < 200 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) statt, jedoch von der ORR signifikant kontrolliert wird. Um den Einfluss der Teilreaktionen gering zu halten, sind effiziente Katalysatorsysteme und ein Verständnis der Reaktionsmechanismen erforderlich. Bei der HOR werden zwei mögliche Mechanismen für die Oxidation von Wasserstoff auf Platin vorgestellt. Die ablaufenden Reaktionen werden nach dem Tafel-Volmer- und Heyrovski-Volmer-Mechanismus berücksichtigt. Beim Tafel-Volmer Mechanismus werden zwei Wasserstoffatome gebildet, die an der Oberfläche des Platins adsorbieren können. Hierzu sind zwei freie Adsorptionsstellen auf der Platinoberfläche erforderlich. Beim zweiten Mechanismus wird ein Wasserstoffatom oxidiert, sodass nur eine freie Adsorptionsstelle auf der Platinoberfläche erforderlich ist.



Beide Mechanismen sind Hypothesen, die zeigen können, wie Wasserstoffoxidationsreaktionen in Brennstoffzellen stattfinden können, jedoch bis heute nicht aufgeklärt sind. In diesem Zusammenhang wird die Aktivierungsüberspannung durch die Butler-Volmer-Gleichung berechnet. Diese Gleichung beschreibt das Gleichgewicht zwischen Oxidations- und Reduktionsreaktion in der elektrochemischen Reaktionskinetik. Die Aktivierungsüberspannung bestimmt die Aktivierungsrate, die von der Reaktion der beteiligten Spezies, des Katalysators und des Elektrolyten abhängt.

$$\text{Butler-Volmer-Gleichung} \quad I = I_0 \cdot \left[\exp\left(\frac{-\alpha \cdot z \cdot F \cdot \eta_{\text{act}}}{RT}\right) - \exp\left(\frac{(1-\alpha) \cdot z \cdot F \cdot \eta_{\text{act}}}{RT}\right) \right] \quad (8)$$

Aktivierungsfaktor α liegt zwischen 0 und 1 und gibt den Anteil von η_{act} an, der für die Aktivierungsenergie der HOR erforderlich ist. Mit $(1-\alpha)$ wird die Aktivierungsenergie der ORR bestimmt. I_0 gibt die Austauschstromdichte an, die die Größe des Stoffaustausches der beiden Reaktionen im Gleichgewicht beschreibt. Die verwendete Platinbeladung ist für eine sehr schnelle Wasserstoffoxidationsreaktion (HOR) verantwortlich, indem eine Austauschstromdichte im Bereich von $1\text{-}2 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ erreicht wird und somit das Aktivierungsüberpotential η_{act} auch bei hohen Stromdichten gering bleibt. Bei der Sauerstoffreduktionsreaktion ist I_0 bei etwa $10 \text{ nA}\cdot\text{cm}^{-2}$ viel kleiner und bestimmt somit die Geschwindigkeit und das Verhalten im kinetischen Bereich.¹¹⁸ Mit Hilfe der

Butler-Volmer-Gleichung wird die intrinsische Elektrodenkinetik im Hinblick auf die gemessenen Polarisationskurven im Bereich niedriger Stromdichten mittels von Tafel-Plots untersucht. Durch Umstellung der Gleichung wird die Aktivierungsüberspannung η_{act} wie folgt definiert:

$$\eta_{act} = E_{theo} - E_{Zelle} = b \log |I_{ges}| - a \quad (9)$$

$$b = \frac{RT}{2\alpha F} ; a = \frac{RT}{2\alpha F} I_0 \quad (10)$$

Die Tafel-Steigung wird durch den Faktor b bestimmt. Die Geschwindigkeit der Elektrodenreaktion wird durch den Aktivierungsfaktor α deutlich, je größer α , desto kleiner die Tafel-Steigung und die erforderliche Überspannung.

2.4.4. Cyclovoltammetrie und Linear Sweep Voltammetrie

Bei der Linear Sweep Voltammetrie wird das Potential mit einer konstanten Rampe erhöht, dieses Protokoll wird auch bei der Gasübergangsmessung (engl. Crossover) verwendet, da diese Messung die Permeation der Reaktanten von einer Elektrode zu anderen durch die Membran bestimmt. Diese Experimente werden unter Reaktanten wie Wasserstoff und Stickstoff durchgeführt. Hierbei ist es wichtig, dass auf der Kathodenseite ein geeignetes Inertgas zum Spülen verwendet wird, während Wasserstoff auf der Anodenseite durchgeleitet wird. Sobald eine elektrische Belastung an der Kathode vorliegt, oxidiert der durchströmende Wasserstoff sofort. Die Kathode der Brennstoffzelle wird in diesem Fall als Anode verwendet, um Wasserstoff zu oxidieren. Aus der gemessenen Stromdichte, die entlang des gemessenen Potentialbereiches erhalten wird, wird mit dem Faraday'schen Gesetz die Menge an oxidierten Wasserstoff berechnet.

Unter der Annahme, dass der gesamte durch die Membran durchtretende Wasserstoff oxidiert wird, ergibt sich aus diesem Wert der Wasserstoffübergangfluss (H_2 -Flux). Reaktanten die durchströmt werden haben unterschiedliche Auswirkungen auf eine laufende Zelle, so dass die Leistung, Effizienz und die Haltbarkeit der Brennstoffzellen beeinträchtigt werden kann. Die Leerlaufspannung (OCV) kann an der Kathode mit Sauerstoff und in diesem Fall mit direktem Wasserstoff als Reaktant durch Erzeugen eines Mischpotentials reduziert werden. Darüber hinaus kann ein starker Übergang von Wasserstoff die Membran schneller abbauen durch die Erzeugung lokaler Wärme können Risse oder Lochbildungen in der Membran gefördert werden, die einen stärkeren Übergang gewährleisten und das Agglomerieren der Katalysatorpartikel begünstigen.¹¹⁹

Weiterhin können Peroxid-Radikale gebildet werden, die in der Lage sind mit dem Katalysator oder auch mit der Membran selbst zu reagieren und irreversible Schäden zu verursachen.¹²⁰ Diese Übergangsmessung liefert Informationen über den Grad der Gasdiffusion durch die Membran sowie über elektrische Kurzschlüsse, die in der Zelle auftreten können. Der flache Teil des Kurvenverlaufs

zeigt den Diffusionsgrad an, die Grundidee ist hierbei, dass der durch das Eindringen von Wasserstoff erzeugte Strom ab einer gewissen Spannung limitiert ist und als konstant angesehen wird. Mit einem zunehmenden linearen Verlauf zwischen dem gemessenen Strom und der angelegten Spannung könnten Kurzschlüsse beobachtet werden, die auf eine Beschädigung der Membran hinweisen. Die Permeabilität der Reaktanten durch die Membran wird natürlich durch Faktoren wie Membranzusammensetzung, Dicke, sowie Temperatur bestimmt. Die Übergangsrate nimmt mit zunehmender Temperatur zu, da die Diffusionsfähigkeit mit steigender Temperatur zunimmt. Beispielsweise sind dünne Membrane dafür bekannt, eine höhere Übergangsrate aufzuweisen als dickere, da der Konzentrationsgradient größer ist und dies die treibende Kraft für die Diffusion liefert. Ein Mindestbetrag für Kurzschlüsse sowie für aussagekräftige Messungen und Daten liegt in einem Strombereich von weniger als 10 mA.¹²¹ Die gemessenen Ströme ergeben sich aus der Oxidation von Wasserstoff, der durch die Membran an der Kathode fließt. Die Abbildung 18 zeigt die beteiligte Reaktion im Vergleich zum normalen Betrieb mit Sauerstoff. Die Formel für den Wasserstoffübergangslautet:

$$H_2 - \text{Flux} = \frac{J_{lim}}{2F} \quad (11)$$

Die limitierte Stromdichte wird unter Verwendung von J_{lim} bei einer konstantem Spannungswert entnommen, literarisch werden Spannungswerte zwischen 0,20 bis 0,40 V gewählt.¹²²

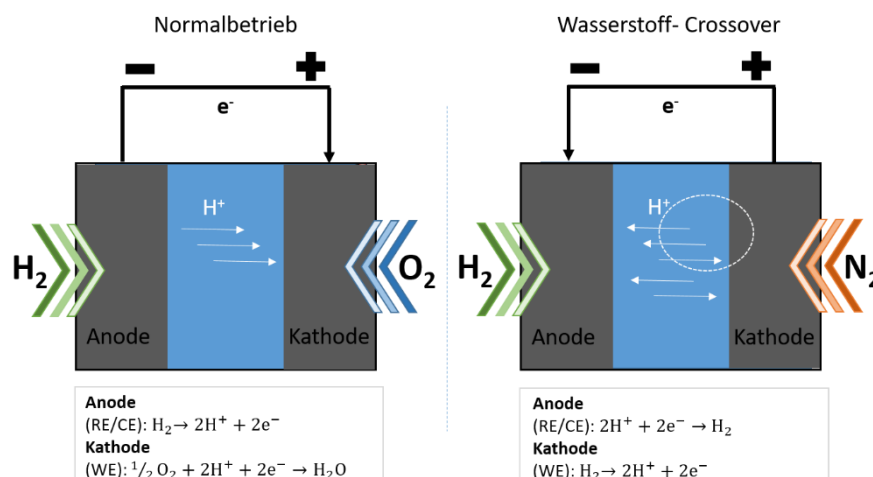


Abbildung 18: Wasserstoffübergang mit Reaktionsgleichungen für Anode und Kathode.

Die Cyclovoltammetrie ist eine Messung, mit der die Katalysatorausnutzung und die elektrochemische Oberfläche der Elektrokatalysatoren bewertet werden können. Diese Messungen können verwendet werden, um Informationen über die Funktion und Qualität der Dreiphasengrenze zu bestimmen, die sich aus dem Kontakt der Katalysatorzusammensetzung ergeben. Es dient als wichtiges Werkzeug bei den Herstellungsprozessen von MEAs, da nicht garantiert werden kann, dass das gesamte Platin aktiv

zur Verfügung steht. In PEMFC umfassen die Reaktionen zusätzlich zum weniger verbreiteten CO-Strippen die Wasserstoffadsorption und -desorption (HAD). Wie bei der Linear Sweep Voltammetrie (LSV) wird bei CV-Messungen ein bestimmter Spannungsbereich gemessen, wobei Wasserstoffmoleküle, die auf die Kathode übertragen werden direkt oxidiert. Der Unterschied zur LSV-Messung besteht darin, dass ein Umkehrpotential angelegt wird. Vorhandenes H^+ auf der Platinoberfläche wird zu H_{ads} reduziert. Diese Reaktion findet üblicherweise in einem Spannungsbereich von 0,05 bis 0,40 V statt.

Abbildung 19 zeigt eine typische Darstellung einer Cyclovoltammetriemessung mit den jeweiligen Integrierungsflächen, bei der die Adsorption von Wasserstoff an der Katalysatoroberfläche sowie die Rückreaktion zu entnehmen sind.

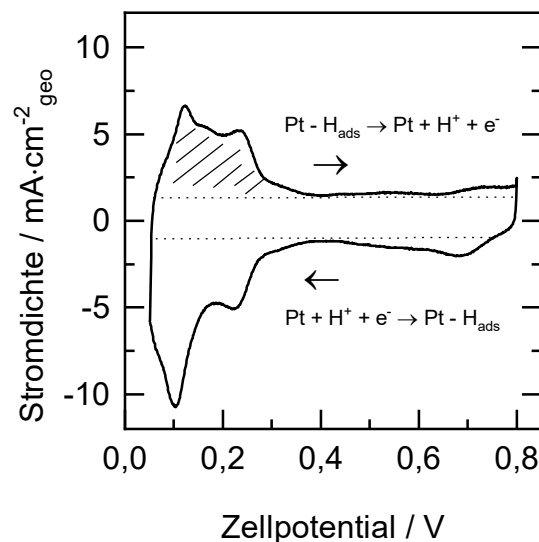


Abbildung 19: Typische Cyclovoltammetrie Messung bis 0,80 V von Brennstoffzellenkatalysatoren mittels Wasserstoff und Stickstoff.

Die Cyclovoltammetrie ist eine Charakterisierungsmethode zur Bestimmung der elektrochemischen Oberfläche des Pt-Katalysators. Diese Methode wird oft bei Halbzellenmessungen verwendet und ist einer der gängigen Methoden zur Charakterisierung von elektrochemischen Systemen. In Brennstoffzellen jedoch, beeinflussen viele Faktoren die Messergebnisse, wie Zelltemperatur, Durchflussrate und Temperatur von Gassättigern. Zusätzlich zu den normalen Variablen wie Membrandicke, Katalysatorbeladungen und den einzustellenden Programmparametern wie Scanrate und zu messenden Potentialbereich ist der größte Einfluss auf eine solche Messung, wahrscheinlich die zeitabhängige Betriebsmessung. Deshalb können signifikant Unterschiede in der elektrochemischen Oberflächenberechnung vom Beginn oder Ende der Betriebsmessungen in den aufgenommenen Cyclovoltagrammen beobachtet werden können.

3. Ziel und Umfang der Arbeit

Der Stand der Technik zeigt, dass für die Bewertung von ORR-Katalysatoren die Testung sowohl in der Halbzelle wie auch in MEA-Brennstoffzellentests durchgeführt werden sollten. Für die MEA-Testung zeigt die Herstellung der Katalysatorschicht und MEA-Präparation einen großen Einfluss auf die vermessenen Kenndaten.

Ziel der Arbeit ist es reproduzierbare MEA-Brennstoffzellentests zu ermöglichen. Hierfür ist einerseits die MEA-Präparation zu entwickeln und andererseits ein Brennstoffzellenteststand in Betrieb zu nehmen und zu validieren. Hierfür werden neben der Erstellung eines allgemeinen Messprotokolls zur Untersuchung der Brennstoffzellenleistung auf Basis kommerzieller Membranelektroden, im ersten Schritt mit kommerziellen PtC-Katalysatoren beschichtete Membranen homogen, fein verteilt und hergestellt. Zur Validierung der Reproduzierbarkeit der CCM-Herstellung und der Reproduzierbarkeit der Brennstoffzellentests werden Standard Labor-Sprühsysteme und ein modifiziertes automatisiertes Sprühbeschichtungssystem für CCMs eingesetzt.

Die hergestellten katalysatorbeschichteten Membranen werden unter Variation des Anodengases, der Temperatur und relativen Feuchte vermessen. Der Einfluss der Tintenzusammensetzung wird ebenfalls untersucht.

Der Stand der Technik zeigte auch, dass mit Ionischer Flüssigkeit modifizierte ORR-Katalysatoren in Halbzellen-Experimenten als interessante Materialklasse identifiziert wurden.

Zusätzliches Ziel dieser Arbeit ist die entwickelten Methoden auf mit Ionischer Flüssigkeit modifizierte Katalysatoren zu übertragen und diese in MEA-Test zu charakterisieren.

4. Experimentelle Verfahren und Analysemethoden

4.1. Herstellung und Beschichtung von Membranen

4.1.1. Tintenformulierung

20 mg des Pt/C-Katalysators (HISPEC-3000 Johnson Matthey 20 Gew.-% Pt) wurden jeweils in 5 mL Eppendorfgläsern eingewogen. Anschließend wurden 138,2 μl deionisiertes H_2O und 4840,8 μl Isopropanol zugegeben und die Mischung ca. eine Minute lang mit Ultraschallpulsen dispergiert. Zu der Mischung wurden 20 Gew.-% Nafion™ hinzugegeben und erneut mit Ultraschall behandelt (insgesamt 6-mal).

4.1.2. Konditionierung von Nafion™ und Gasdiffusionsschichten

Kommerzielle Membranen der Firma Ionpower wurden für die Brennstoffzellentests als Festelektrolyten eingesetzt. Die Membranen wurden unter Verwendung eines Stanzwerkzeugs der Größe von 40 x 40 mm in Form gepresst. Zur Aktivierung wurden die Membranen einer vierstufigen Vorbehandlung unterzogen. Im ersten Schritt wurden die Membranen in einer 3 Gew. % H_2O_2 Lösung eine Stunde lang bei 90 °C unter Argonatmosphäre gekocht, um die organischen Rückstände zu entfernen. Nachdem wurden diese eine weitere Stunde bei 90 °C unter Argon in Wasser gegeben. Dieser Schritt dient zur Entfernung der Säurereste. In einem dritten Schritt wurden die Membranen erneut in eine 0,1 M H_2SO_4 Lösung eine Stunde bei 90 °C unter Argonatmosphäre gegeben, um die Protonenleitfähigkeit der Membran sicherzustellen. In einem letzten Schritt wurden die überschüssigen Schwefelsäurereste in Wasser bei 90 °C unter Argonatmosphäre entfernt und gehalten. Bis zu weiterer Verwendung der aktivierten Membranen wurden diese in entionisiertem Wasser gelagert. Kommerzielle Gasdiffusionsschichten wurden von der Firma SGL Carbon Sigracet® verwendet. Die GDLs wurden mit einem Stanzwerkzeug der Größe 23 x 23 mm in Form gepresst und in einem Aufbewahrungsbehälter gelagert.

4.1.3. Katalysatorpräparation IL - Synthese von beschichteten Katalysatoren und Trägern (SCILL)

Für jede Charge der IL-Beladungsreihe wurden 500 mg des Pt/C-Katalysators (HISPEC-3000 Johnson Matthey 20 Gew.-% Pt) verwendet. Die IL-Anteile der Beladungsreihe sollten 5, 10, 15 und 20 Gew.-% enthalten. Der Pt/C-Katalysator mit einer ca. 10 mL in Isopropanol gelösten IL wurde unter Argonatmosphäre in einen Rundkolben gegeben. Die Suspension wurde ca. 1 h bei Raumtemperatur gerührt und darauffolgend in einem Ultraschallbad dispergiert. Das Lösungsmittel Isopropanol wurde

am Rotationsverdampfer abgezogen (10 mbar, 40 °C). Um verbleibende Lösemittelreste zu entfernen wird die Probe für 30 min bei 10 mbar gehalten um den Erhalt des getrockneten Feststoffs zu generieren. Die Herstellung der Katalysatorfarbe wurde in Kapitel 4.1.1 beschrieben. Nach diesem basierte die Menge des zu verwendeten Katalysators mit der entsprechenden IL-Beladung.

4.1.4. Herstellungsprozess von katalysatorbeschichteten Membranen

Zur Bestimmung der Platin-Beladung, die sich auf die Fläche bezieht und in $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ angegeben wird, wurden die Membranen 24 Stunden in einem Klimaraum äquilibriert (Regelparameter: 55 % relative Luftfeuchtigkeit und eine Raumtemperatur von 23 °C). Diese werden jeweils vor und nach dem Beschichtungsprozess für Anoden- und Kathodenseite gewogen. Nach dem Konditionieren der Membran wird die Membran zwischen zwei Papieren getrocknet und in einem Klimaraum gelagert. Dadurch kann das Gewicht der Membran nach einem Tag unter konstanten Bedingungen bestimmt werden. Die Membran wird dann auf eine Schablone übertragen und zur Beschichtung bei einer Temperatur von 90 °C auf eine Heizplatte gelegt. Nachdem die Membran zum ersten Mal beschichtet wurde, wird sie abgekühlt und in den Klimaraum zurückgeführt. Nach 24 Stunden wird das Gewicht erneut bestimmt, um die Beladung der ersten Beschichtung zu bestimmen. Die zweite Beschichtung wird nach dem Prinzip der ersten Beschichtung durchgeführt, um die Beladung der zweiten Beschichtung unter den gleichen Bedingungen erneut zu bestimmen.

4.1.5. Aufbau, Inbetriebnahme und Validierung eines automatisierten Sprühroboters

Mit einem Dreischichtsystem wurden katalysatorbeschichtete Membranen, sogenannte CCMs, hergestellt. Zu diesem Zweck wurde eine kommerziell erworbene Membran aus Nafion™ (NR-211, Ionpower) beidseitig mit einem Katalysator beschichtet. Die Beschichtung erfolgt durch das Aufbringen einer Katalysatorfarbe auf die Membran unter Verwendung eines Sprühsystems. Die Zusammensetzung der Katalysatorfarbe wird in Kapitel 4.1.1 beschrieben. Die erforderliche Menge an einem Platin auf Kohlenstoff geträgerten Katalysator (HiSPEC®3000, Alfa Aesar®) wurde mit demineralisiertem Wasser (Ph.Eur./USP/JP gereinigt von RO&CDI, VWR) und mit Isopropanol (2-Propanol, 99,9% VLS,Grade,Roth®) versetzt. Die Mischung wurde unter Verwendung eines Ultraschall-Homogenisator (UP 200St, Hielscher Ultraschalltechnik) leistungsstark dispergiert. Nach dem Dispergieren wurde der Suspension eine 20 Gew.-% Nafion™ -Lösung zugesetzt, die anschließend sechsmal unter Ultraschall dispergiert wurde. Nach der Herstellung wurde die Katalysatorfarbe in eine 12mL Spritze überführt und in einen in Abbildung 20 dargestellten Sprühaufbau eingebaut. Mit einer Spritzenpumpe (AL1000, World Precision Instruments) wurde die Katalysatorfarbe mit einer Durchflussrate von $60 \mu\text{l}\cdot\text{min}^{-1}$ gefördert und in einer Ultraschalldüse

(Sonear Ultrasonics) mit einer Leistung von 2,9 Watt und eine Frequenz von 60 kHz, sowie einer integrierten Gaszuleitung dispergiert und verteilt. Die Gasversorgungsleitung wurde mit Argon ausgestattet, um eine inerte Umgebung zu erzeugen und den Sprühstrahl zu fokussieren. Die Sprühvorrichtung wurde mit einer Heizplatte, einer Infrarotlampe und einer automatisierten mittels zu diesem Zweck umfunktionierten CNC-Fräse (HIGH-Z S400, CNC-STEP) ausgestattet. Um den Sprühvorgang zu starten, wurden die akklimatisierten Membranen zwischen zwei speziell entworfenen Aluminiumplatten mit einer Aussparung von 22 x 22 mm eingeklemmt. Diese zusammengesetzte Aluminiumschablonen wurden mindestens 30 Minuten in einem Trockenschrank bei etwa 60 °C vorgetrocknet und anschließend bei einer Temperatur von 90 °C auf die eingebaute Heizplatte in der Sprühvorrichtung übertragen. Die Infrarotlampe wurde entsprechend justiert, um die Oberfläche der Membran gleichmäßig bestrahlen zu können. Mit Hilfe eines Programms ConstruCAM 3D von der Firma CNC-STEP wurde ein Fahrbahnen-Musterprotokoll für die CNC-Fräsmaschine geschrieben. Das Musterprotokoll wurde unter der Verwendung eines weiteren Programms Kinetic-NC der Firma CNC-STEP auf die CNC-Fräsmaschine übertragen.

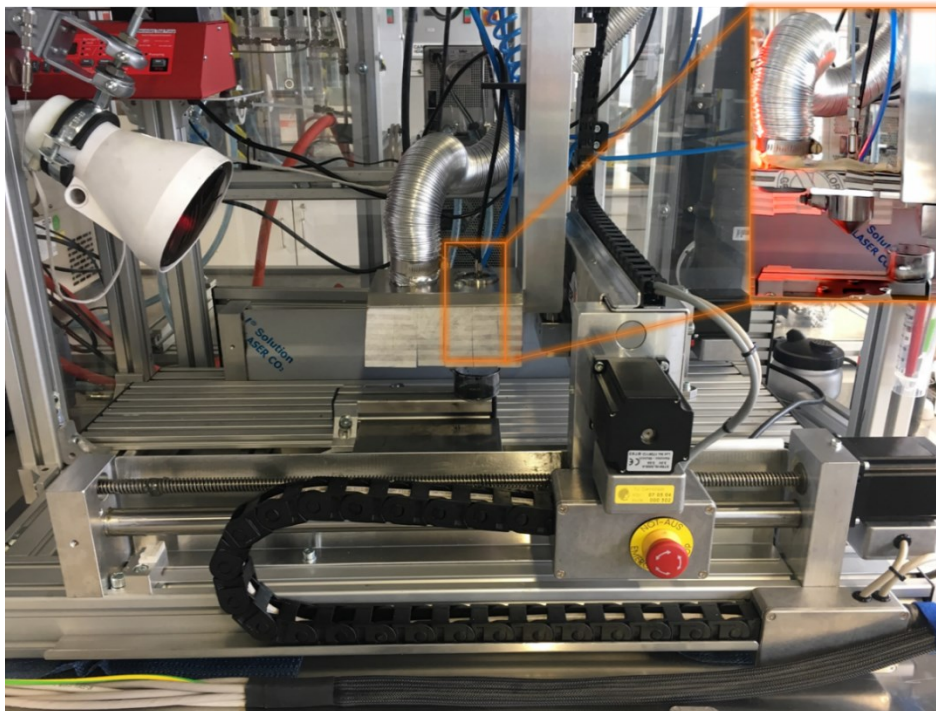


Abbildung 20: Beschichtungssystem für CCMs durch einen automatisierten Sprühroboter.

Für die Herstellung der katalysatorbeschichteten Membranen wurden Fahrbahnen-Musterprotokolle erstellt. Anhand einer mäanderförmigen Sprühbahn wurden die Membranen nach einem bestimmten Protokoll beschichtet. Zunächst wurde anhand der in Abbildung 21 dargestellten Fahrbahnvorlage eine Seitenbeschichtung der Membran insgesamt 8-mal durchgeführt. Hierbei wird die Sprühbahn pro Seite 20-mal abgefahren. Nach diesem Abfahren wird die Vorlage manuell um 90° gedreht und von der nächsten Seite 20-mal abgefahren, sodass jede Seite insgesamt 40 Bahnen durchläuft.

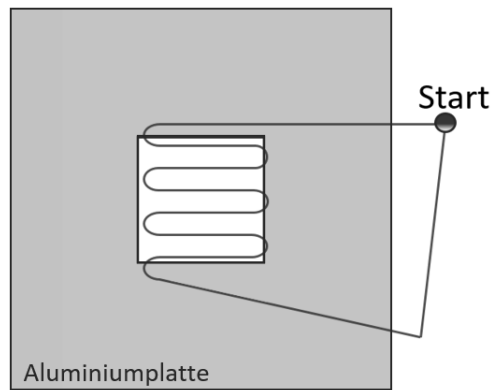


Abbildung 21: Fahrbaumuster-Einzelnd (blau: Sprühbahn, rot: Aussparung in der Aluminiumplatte, die als Vorlage für die Zellgröße von 5 cm² dient).

Einzelne Membranen werden mit dieser Vorlage beschichtet und erreichen nach diesem Prinzip unter Verwendung der Katalysatorfarbe aus Kapitel 4.1.1 Beladungen von 0,20 mg·cm⁻² Platin. Mit einer weiteren Aluminiumvorlage wurden für drei Membranen nach dem Prinzip des ersten Musters eine Vorlage festgelegt, die in Abbildung 22 visualisiert wird.

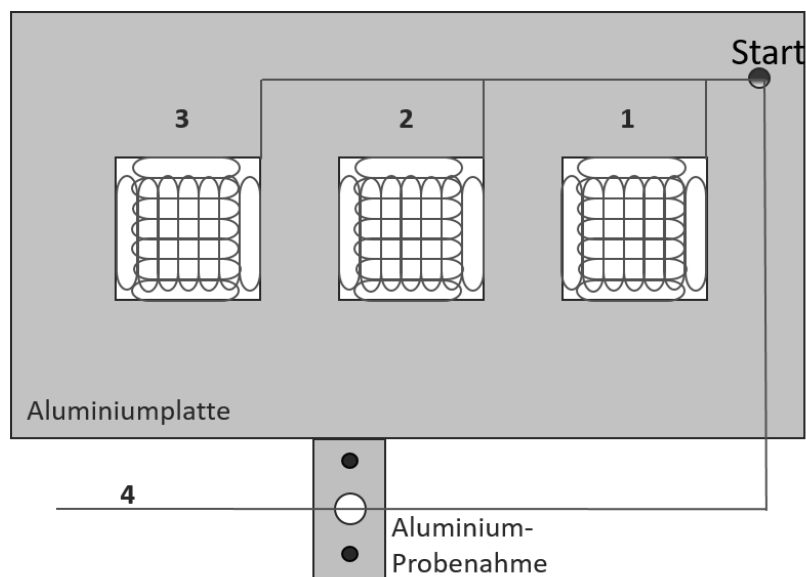


Abbildung 22: Fahrbaumuster-Dreifach (blau: Sprühbahn 1-3, rot: Aussparung in der Aluminiumplatte, die als Vorlage für die Zellgröße von 5cm² ausgelegt sind, Fahrbahn 4: Probenentnahme für TEM-Charakterisierung).

Das Programm wurde so eingestellt, dass eine Membran nacheinander beschichtet wird und in sich viermal um 90° gegenseitig verdrehte Bahnen für jede einzelne Aussparung abfährt. Die mit dieser Vorlage beschichteten Membranen erreichen eine Beladung von 0,10 mg·cm⁻² Platin mit der Standard-Farbe. Zusätzlich wird ein vierter Pfad eingezeichnet, der an der Aluminiumplatte vorbeifährt. Dies läuft, um optional eine Probe der gesprühten Farbe zu entnehmen. Diese Probe wird zur weiteren Charakterisierung mittels Transmissionselektronenmikroskopie verwendet.

4.2. Aufbau und Inbetriebnahme einer Brennstoffzellenapparatur

4.2.1. Zellaufbau der Membran-Elektroden-Einheit in der PEMFC

Abbildung 23 zeigt einen vollständigen Aufbau der PEMFC an. Die Endplatten, Ladungsplatten und Bipolarplatten der Firma baltic Fuel Cells GmbH werden in einem Quick Connect qCf25-Testzellensystem zusammengebaut. Besondere Merkmale sind das Design und ein neues Konzept zur Regulierung der Reproduzierbarkeit der Zell-Charakterisierung und Qualitätssicherung für alle Zellkomponenten, sei es für MEAs, CCMs, GDLs oder Strömungsfelder. Um die Reproduzierbarkeit zu gewährleisten, kann der Druck auf den Bereich der aktiven Brennstoffzellenfläche eingestellt und schnell, ohne Werkzeuge installiert werden. Die zentrale Einheit besteht aus mehreren Schichten. CCMs werden zwischen zwei Gasdiffusionsschichten und mit einem Anpressdruck von 1 bar zwischen zwei Bipolarplatten gespannt. Die verwendeten Materialien bestehen aus goldbeschichtetem Edelstahl sowie Graphit, da diese eine gute elektronische und thermische Leitfähigkeit aufweisen. Die Graphitplatte, in die die Strömungsfelder integriert sind, sind mit einer Viton-Dichtung ausgestattet, die die Gasdichtigkeit der Brennstoffzelle gewährleisten und eine chemische und thermische Beständigkeit sicherstellen.

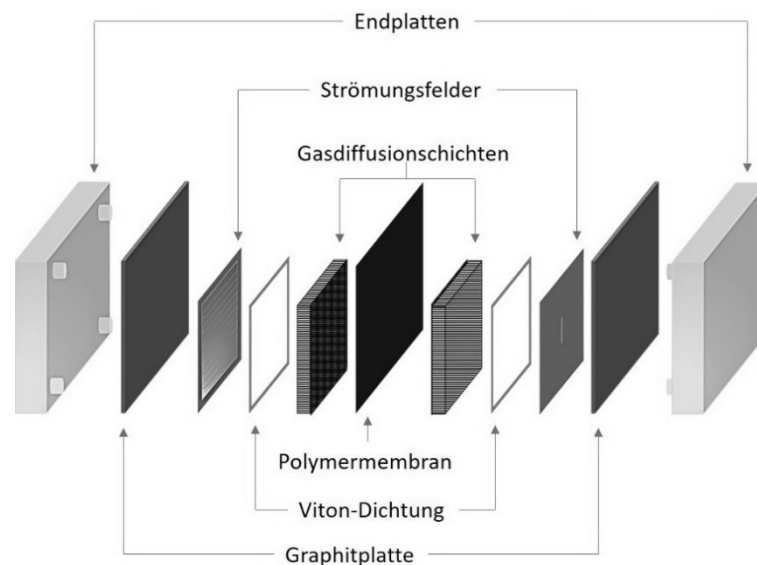


Abbildung 23: Zellanordnung vor dem Prinzip der Kompressionsregulierung und Zellzusammensetzung.

4.2.2. Aufbau, Inbetriebnahme und Validierung eines PEMFCs-Teststand

Zusätzlich zur Zelle selbst ist eine Teststation für den Betrieb und die Messungen von PEM-Brennstoffzellen erforderlich (siehe Abbildung 24). Diese besteht in der Regel aus einem PC-gesteuerten Messgerät. Um eine genaue Bestimmung der Zellexperimente zu erreichen, ist eine definierte Regelung bestimmter Parameter erforderlich. Betriebs- und Spülgasfluss (H_2 , Luft, O_2 , N_2 und Wahlgas), Temperatur der Gasleitungen und Luftbefeuchtungssättiger, Strom, Spannung und Leistung, alle Parameter können von den entsprechenden Programmen und Geräten gesteuert werden. Es wird ein Prüfstand der Firma Scribner Associates Inc., NC, USA mit dem Gerätetyp 850e verwendet. Die Zelle wird von der Firma Baltic Fuel Cells GmbH, Schwerin, Deutschland mit der Typbezeichnung qCFC25 eingesetzt. Dieser Zellentyp zeichnet sich durch die schnelle und einfache Verwendung der MEAs mit einem konstanten Anpressdruck aus. Mit diesen besonderen Eigenschaften wird eine vollständige Reproduzierbarkeit sichergestellt. Mit einer Gegendruckeinheit (engl. Backpressure) kann eine zusätzliche Baukomponente zu einer verbesserten Leistung und kontrollierten Messungen führen. Das Gegendruckmodul befindet sich stromabwärts unter der Zellvorrichtung und enthält zwei Druckbehälter, in diesem Fall jeweils einen für die Anode und die Kathode. Diese Druckbehälter werden mit einem integrierten Nadelventil gerüstet, um das aus der Zelle austretende Gas zu komprimieren. Dieser Druckanstieg sorgt für eine homogenere Verteilung des Gases, das zu stabilisieren von Stromdichten führt. Darüber hinaus verfügt das System über zwei Wasserbehälter, um das verbrauchte Wasser aus den Sättigungselementen jederzeit nachfüllen zu können, sowie über Waschflaschen zum Auffangen des Produktwassers.

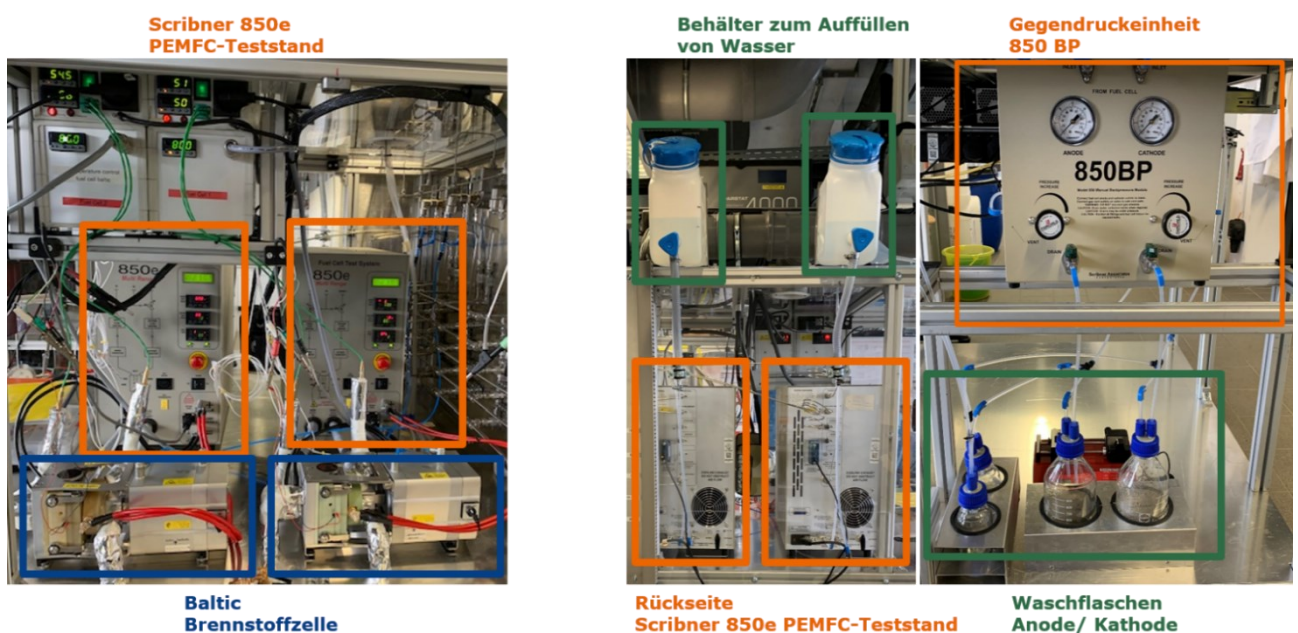


Abbildung 24: PEMFC-Versuchsaufbau.

4.2.3. Gasversorgungsmodul

Abbildung 25 zeigt einen Ausschnitt einer Installation der Gasversorgung an einem Brennstoffzellengerät. Stickstoff (N_2 6.0), Wasserstoff (H_2 5.0) und synthetische Luft (Syn.Luft) werden aus der Hausversorgung entnommen. Sauerstoff (O_2 5.0) und ein Wahlgas wird über eine Gasflasche in Gasschränken aus dem Labor geleitet. Die Zelle ist an die Abluft sowie der Druckluft angeschlossen mit einer konstanten Kompression von $0,1 \text{ N}\cdot\text{mm}^{-2}$. Alle Gasversorgungsleitungen sind mit einem Filter ($7 \mu\text{m}$), einem Rückschlagventil ($22,98 \text{ mbar}$) und einem Ablasshahn ausgestattet. Die Sättiger 1 und 2 sind jeweils mit den jeweiligen Gasen gekoppelt und daher direkt mit dem verfügbaren Paneel verbunden. Für beider Sättiger wird zunächst Stickstoff als Inertgas zugeführt. Sättiger 1 ist die Zuleitung zur Anodenseite und wird daher nur mit N_2 und H_2 betrieben. Sättiger 2 folgt der Kathodenseite und wird mit den verbleibenden Gasen gekoppelt.

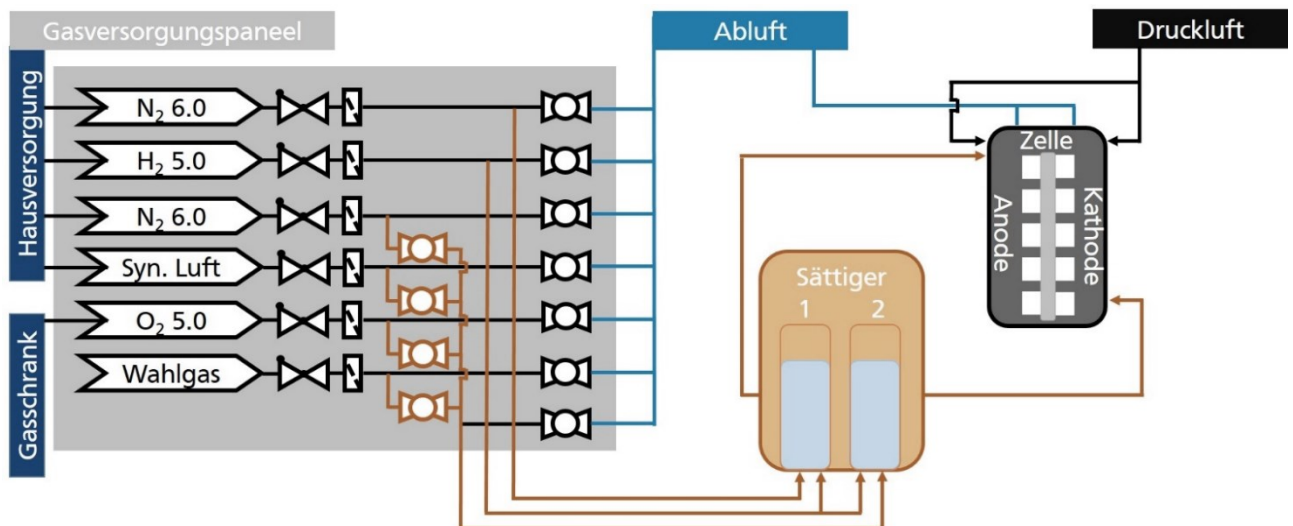


Abbildung 25: Minimiertes Fließbild einer Brennstoffzellen- Gasversorgung.

4.3. Messmethoden zur elektrochemischen Charakterisierung einer PEMFC

4.3.1. Zellexperimentablauf zur elektrochemischen Charakterisierung einer PEMFC

Jede Zelle wird wie in Kapitel 4.2.1 beschrieben zusammengebaut und mit dem Brennstoffzellensystem 850e (Scribner Associates, Inc.) vermessen. Nach der MEA-Installation wird die Zelle auf eine Temperatur von $35 \text{ }^\circ\text{C}$ gesetzt und mit $40 \text{ }^\circ\text{C}$ Wasserstoff auf der Anodenseite und mit Stickstoff auf der Kathodenseite für etwa 3 Stunden durch das System mit einer Durchflussrate von $0,20 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ unter Umgebungsdruck eingestellt. Anschließend werden folgende Messungen mit Hilfe eines externen Potentiostaten durchgeführt. Für 5 Minuten wird eine Leerlaufspannung (OCV) gemessen um weiterhin unter einem stabilen System die Linear Sweep Voltammetrie von 0 bis $0,60 \text{ V}$

mit einer Scanrate von $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ durchzuführen. Die Zelle durchläuft eine weitere Leerlaufspannungsmessung für 5 Minuten. Danach wird eine Cyclovoltammetriemessung (CV) von 0,05 bis 0,80 V mit einer Scanrate von $40 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ gemessen. Vor LSV und CV werden jeweils OCVs aufgenommen, um ein stabilisiertes Potential vor jeder Messung sicherzustellen. LSV wird zur Bestimmung des H_2 -Crossover aufgenommen (H_2 -FLUX) und CV-Messungen dienen zur Bestimmung der elektrochemischen aktiven Oberfläche (engl. Electrochemical Surface Area, ECSA). Neben der daraus resultierenden Charakteristik, ist dieser Vorgang ein Indiz um die MEA als nicht beschädigt anzusehen um weitere Messungen durchzuführen.

Zur Zellkonditionierung wird die Zelle, sowie Anoden- und Kathodensättiger auf $80 \text{ }^\circ\text{C}$ eingestellt, die Anode läuft weiterhin mit Wasserstoff, während die Kathodenseite je nach Experiment mit Luft oder Sauerstoff betrieben werden kann. Für das anfänglichen Konditionierungsverfahren wird die Zelle einem Spannungs-Stufen-Experiment unterzogen. Dieses Experiment dient als Aktivierungsprozess und soll einen stabilen Betriebspunkt der Zelle gewährleisten. Die Zelle wird jeweils 60 s bei einer konstanten Spannung von 0,60 V, 0,30 V und einer Leerlaufspannung gehalten. Die Spannungsschrittfolge wird insgesamt 30-mal wiederholt, wobei Polarisationskurven vor und nach der Folge ermittelt werden.

Insgesamt werden drei Aktivierungsprozesse durchgeführt um einen stabilen Betriebspunkt der Brennstoffzelle zu erhalten.

Nachdem der vorherige Prozess abgeschlossen ist, wird die Temperatur der Zelle auf $35 \text{ }^\circ\text{C}$ zurückgesetzt. Anschließend wird Wasserstoff mit einer Temperatur von $40 \text{ }^\circ\text{C}$ auf der Anodenseite und Stickstoff auf der Kathodenseite für etwa 1 Stunde durch das System geleitet.

Um sicherzustellen, dass die Zelle unter den richtigen Bedingungen betrieben wurde, werden die Anfangsmessungen mit OCV, LSV und CVs wiederholt. Dies dient dazu, den H_2 -Fluss und die ECSA weiterhin zu kontrollieren und eine Störung der verwendeten MEA im System auszuschließen.

4.3.2. Auswertung der erhaltenen Zellexperimentdaten einer PEMFC

4.3.3. Polarisationskurven

Alle Polarisationskurven unterlaufen eine Korrektur des resultierenden Widerstandes. Die Widerstandskorrektur IR (engl. Ohmic Loss Correction) wird angewendet, um den Einfluss des elektrischen Widerstands der Zelle auf die gemessene elektrische Leistung zu korrigieren. Die IR-Korrektur bezieht den Ohm'schen Verlust in die Messungen ein, um die tatsächliche Leistung der Brennstoffzelle zu bestimmen. Dieser Widerstand wird unter der ohmschen Polarisation η_{ohm} geführt, die durch folgende Gleichung definiert ist:

$$\eta_{ohm} = i \cdot R_{ohm} \quad (12)$$

Hierbei steht R_{ohm} für den ohmschen Widerstand und i für den Strom, der durch die Zelle fließt. Der ohmsche Widerstand kann durch verschiedene Methoden gemessen werden, wie beispielsweise durch Elektroschemische Impedanspektroskopie (EIS), Stromunterbrechungsmethode (engl. Current-Interrupt Method) oder Polarisationsstests.¹²³

In diesem Fall wird die Stromunterbrechungsmethode verwendet, indem der Strom in der Brennstoffzelle kurzzeitig unterbrochen wird und die Zellspannung gemessen wird. Die Zellspannungsänderung gibt Aufschluss über den Widerstand der Brennstoffzelle, einschließlich des ohmschen Widerstands. Die erhaltene Differenz wird durch den Zellenstrom geteilt, um den IR-Widerstand in Milliohm zu erhalten. Der Widerstand entsteht durch den Einfluss mehrerer Faktoren wie den Elektroden, den Kollektoren, den Gasdiffusionsschichten und dem Kontaktwiderstand an den Verbindungspunkten innerhalb der Zelle. Diese sind jedoch viel geringer als diejenigen, die durch den Ionentransport des Elektrolyten verursacht werden, weshalb die Ionenleitfähigkeit des Festelektrolyten eine wichtige Rolle in der PEMFC spielt und durch Faktoren wie Temperatur, Feuchtigkeit und Alterung beeinflusst werden kann. In den ausgewerteten Diagrammen werden alle Polarisationskurven nicht mit dem normal gemessenen Zellpotential beschrieben, sondern mit einem widerstandskorrigierten Potential als "iR-korrigiertes Potential", das auf die gesamte Zelle zurückzuführen ist und mit dem elektrischen Widerstand der Zelle angepasst ist.

4.3.4. Tafel Reaktion

Im Hinblick auf die gemessenen Polarisationskurven im Bereich niedriger Stromdichten wird mittels Tafel-Plots die intrinsische Elektrodenkinetik untersucht. Tafel-Plots werden mit Hilfe einer linearen Regression über den kinetischen Bereich von 10 bis 100 mA·cm⁻² bestimmt, die erhaltene Steigung entspricht der Tafel-Steigung und wird durch die logarithmische Stromdichte gegen die widerstandskorrigierte Zellspannung im Aktivierungsbereich aufgestellt.

4.3.5. Bestimmung der katalytischen Aktivität

Für die Bestimmung der Katalysatoraktivität wurden sowohl die spezifische (SA) als auch die massenbezogene Aktivität (MSA) aller Katalysatorbeladungen bei einem Potentialbereich von 0,90 bis 0,75 V bestimmt. Die verwendeten Daten wurden aus den erweiterten Polarisationskurven entnommen, die für den Tafel-Plot aufgezeichnet wurden. Hierfür wurde zusätzlich eine lineare Interpolation vorgenommen. Die Ergebnisse dieser Berechnungen wurden unter folgenden Gleichungen berechnet und zusammengetragen.

$$MSA = \frac{I_{0,9-0,75V}}{m_{Pt}} ; SA = \frac{I_{0,9-0,75V}}{m_{Pt} \cdot ECSA_{MEA}} \quad (13)$$

4.3.6. Bestimmung der elektrochemischen aktiven Oberfläche

Um einen stationären Zustand zu erreichen werden die Cyclovoltogramme mit 5 Zyklen in einem Potentialbereich von 0,05 bis 0,80 V mit einer Rate von $40 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ gemessen. Zur Berechnung der ECSA wurden die CV-Zyklen um den H_2 -Übergang mittels linearer Regression der LSV-Messungen und den kapazitiven Strom korrigiert und zwischen 0,05 und 0,40 V integriert. Die Flächen unter dem Wasserstoff Adsorptionsbereich bis etwa 0,4 V sind proportional zur übertragenden Ladungsmenge Q. Die so erhaltene integrierte Fläche kann mit folgender Formel bestimmt werden:

$$ECSA = \frac{\text{Fläche}}{210 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot m_{Pt} \cdot \nu} \quad (14)$$

Neben der Masse des Platins auf der Elektrode m_{Pt} und der Scanrate ν wird auch der Umrechnungsfaktor $210 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$ der Ladungsmenge für die elektrochemisch adsorbierte Wasserstoffmonoschicht von einer polykristallinen Platinoberfläche entnommen.

4.3.7. Stabilitätsexperimente

Für die elektrochemische Stabilität wurden Messungen mit 30 000 Zyklen zwischen 0,60 und 0,95 V unter N_2 Atmosphäre durchgeführt. Anhang 8 Tabelle 4 gibt einen Überblick über das durchgeführte Protokoll. Vor jeder Zyklusphase wurden Polarisationskurven, Cyclo- und Lineare Sweep Voltogramme gemessen, um die Katalysatorstabilität zu bestimmen.

4.3.8. Suspensionsstabilität

Eine Studie zur Suspensionsstabilität wurde durch den Aufbau eines Gestells mit integrierter Lampe, Videokamera und UV-VIS-Probenfläschchen für Tinten eingerichtet, damit konnten Aufnahmen von insgesamt 678 Bildern alle fünf Minuten aufgezeichnet werden, um visuelle Alterung, Stabilitäts- und Zusammensetzungsänderungen zu beobachten.

4.4. Angewendete Methoden zur Membranelektrodeneinheit- und Katalysatorcharakterisierung

4.4.1. Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)

Die RFA-Messungen wurden extern von TZE-Technologiezentrum Volkswagen AG in Isenbüttel durchgeführt. Die Messungen wurden mit dem Fischerscope X-Ray XDV mit einer 3mm Blende durchgeführt. Zur Auswertung der Messungen und zum Erstellen der Flächenmaps wurde das Programm Fischer WinFTM Basic verwendet. Die Methode wurde als Pt/Co/Ni/Ir/Zn-Blindwert verwendet, der sowohl die einzelnen Beladungen dieser Metalle als auch die Gesamtmetallbeladung angibt. Das Gerät wurde am Anfang mit Proben vom Hersteller mit definierter Platin-Beladung geeicht. Anhang 8 Tabelle 6 gibt einen Überblick über die durchgeführten RFA-Messdaten. Der relevante Wert der durchschnittlichen Pt-Beladung wurde markiert, darunter steht jeweils die Standardabweichung. Für jede MEA wurden 25 Messpunkte aufgenommen (jeweils Quadrat von 5 x 5 Punkten am inneren Rand der beschichteten Fläche). Das Fischer WinFTM Basic Programm lieferte den Mittelwert mit Standardabweichung und die Beladungsverteilung.

4.4.2. Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Für die REM-Messungen wurde das FEI Quanta 200FEG ESEM (engl. Enviromental Scanning Electron Microscope) unter Hochvakuumbedingungen ($p \approx 10^{-6}$ mbar) verwendet. Zu diesem Zweck wurden Oberflächen oder Querschnitte der zu untersuchenden Materialien, die an einem Probehalter befestigt sind, aufgenommen.

4.4.3. Hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Im Rahmen des Herstellungsprozesses für MEAs werden auch TEM-Proben wie in Kapitel 4.1.5 besprüht hergestellt. Hierbei wird ein TEM-Gitter, das sich in einem Probehalter unter Verwendung des Musterprotokolls mit einer einzelnen Fahrbahn, beschichtet. Die eingesetzten TEM-Gitter sind vom Typ Quantifoil R2/ 2-Goldgitter (G200F1, Plano). Zur Messung der Transmissionselektronenmikroskopiebilder werden Proben der zu untersuchenden Katalysatoren unter Verwendung eines JEOL JEM2100F mit einer Feldemissionsquelle aufgenommen (200 keV Beschleunigungsspannung).

Neben TEM-Bilder können sogenannte STEM-Bilder aufgenommen werden, die dem Aufbau der TEM-Einrichtung entsprechen jedoch zusätzlich eine Rastereinrichtung beinhalten. STEM-Bilder werden im HAADF-Modus (engl. High Angle Annular Dark Field) aufgenommen.

5. Ergebnisse und Diskussion

5.1. Methodenentwicklung und Anwendung der katalysatorbeschichteten Membranen (CCMs) aus Pt/C-Katalysatoren für die Reduktion von Sauerstoff

Vor und nach dem Messprotokoll in Kapitel 4.3.1 wird die zu untersuchende MEA elektrochemisch charakterisiert, hinsichtlich der Wasserstoffpermeabilität und der elektrochemischen aktiven Oberfläche. Diese sind in Abbildung 26 dargestellt. Der gemessene elektrische Strom wird auf die geometrische Fläche der Elektrode bezogen und resultiert aus der Oxidation von durch die Membran strömendem Wasserstoff an der Kathode. Unter Verwendung von J_{lim} bei konstantem Spannungswert wird eine limitierte Stromdichte entnommen in diesem Fall bei 0,20 V. Die LSV zeigt bereits vor dem Aktivierungsprozess eine geringe Durchlässigkeit von Wasserstoff an. Nach dem Aktivierungsprozess wird ein geringer Anstieg beobachtet, der vermutlich auf eine kleine Menge restlichen Sauerstoffs im System zurückzuführen ist, da die Zelle bei 80 °C über einen Zeitraum von mehreren Tagen mit H₂/O₂ betrieben wurde.

In Abbildung 26 wird zusätzlich eine stark erhöhte Durchlässigkeit gegenüber Wasserstoff als Beispiel mit der Komponente -X- dargestellt, was auf eine mögliche Beschädigung der Membran während des Aktivierungsprozess oder dem MEA-Zusammenbau hindeuten kann.

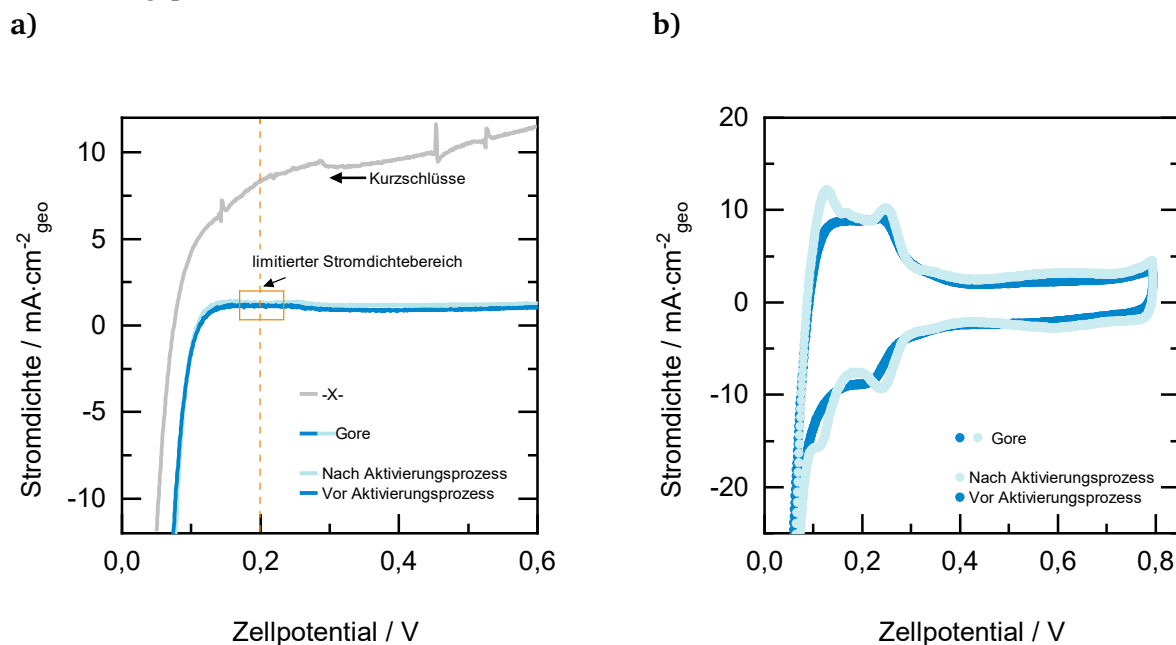


Abbildung 26: a) Linear Sweep Voltammogramm und b) Cyclovoltogramm der untersuchten MEA von Gore mit einer Katalysatorbeladung von 0,4 mg·cm⁻²Pt, jeweils vor dem Aktivierungsprozess und nach dem Aktivierungsprozess Messbedingungen: H₂/N₂, Durchfluss 0,20 L·min⁻¹, 100 %RH, 5 cm² Zelle, Zelltemperatur: 35 °C, 39 BC GDL, Scan: 0,05 bis 0,80 V.

Abbildung 27 zeigt die Zyklen, die im Spannungs-Stufen-Experiment durchgeführt werden, um eine MEA zu konditionieren, nachdem sie im Hinblick auf die zuvor durchgeführten Messungen für stabil erklärt wurde.

Hier wird die Stromdichte als Funktion der Einlaufzeit dargestellt. Der dunkelblaue Abschnitt ist der erste Zyklus und der orangefarbene Abschnitt stellt den zweiten Aktivierungszyklus dar. Jeder Teil dauert 90 min und innerhalb der Phasen kommt es zu einer signifikanten Zunahme der Stromdichte, nach der dritten Aktivierung wird die Zelle als stabil angesehen und der Aktivierungsprozess ist damit abgeschlossen. Polarisationskurven werden bevor, zwischen und nach den Zyklen aufgenommen. Der gemessene elektrische Strom von Polarisationskurven bezieht sich auf die geometrische Fläche von 5 cm^2 .

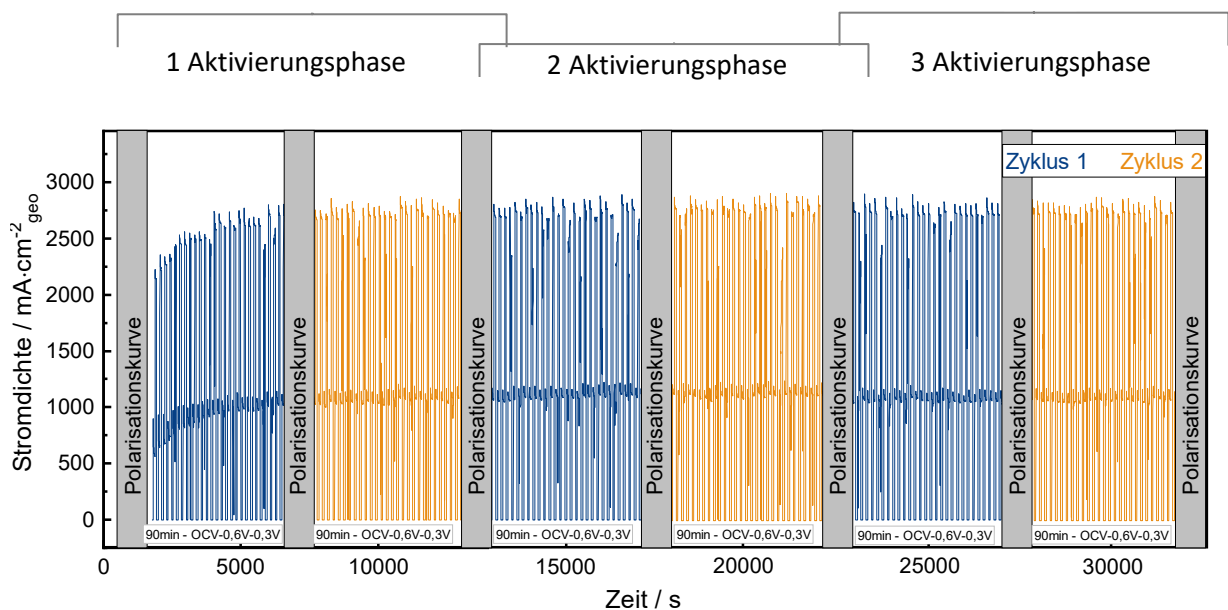


Abbildung 27: Zyklen-Darstellung zur Konditionierung der untersuchten MEA von Gore mit einer Katalysatorbeladung von $0,4 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2} \text{Pt}$; Messbedingungen: H_2/O_2 , Durchfluss $0,20 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$, 100 %RH, 5 cm^2 Zelle, Zelltemperatur: $80 \text{ }^\circ\text{C}$, 39 BC GDL, Scan: OCV bis $0,30 \text{ V}$.

Während des Messvorgangs wurden Veränderungen im Polarisationsverhalten deutlich. Insbesondere unterschied sich die Polarisationskurve vor dem ersten Aktivierungsprozess deutlich von den beiden darauf folgenden Kurven, sowohl in der Stromdichte als auch in der Kurvenform. Abbildung 28 zeigt Polarisationskurven nach dem ersten Aktivierungsprozess.

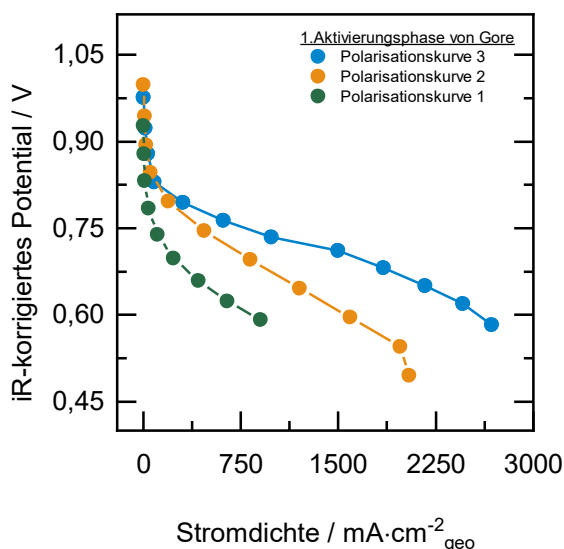
Die erste Polarisationskurve erreicht bei niedrigem Potential geringe Stromdichten, während die Polarisationskurven nach dem ersten und zweiten Zyklus höhere Stromdichten erreichen und einen ähnlichen Verlauf aufweisen. Dies deutet darauf hin, dass bereits nach dem ersten Aktivierungszyklus ein relativ stabiler Betriebspunkt erreicht wurde, obwohl die Stromdichte weiterhin eine hohe Streuung aufweist.

In den nächstfolgenden Polarisationskurven in der zweiten und dritten Aktivierungsphase ist keine weitere Zunahme der Stromdichte zu beobachten. Dies deutet darauf hin, dass nach der dritten Aktivierungsphase ein stabiler Betriebspunkt erreicht wurde welches in Abbildung 28 b zu beobachten ist. Der Betrieb des Systems wird daher als stabil angesehen, und es wird erwartet, dass die Stromdichte auf diesem Niveau bleibt, solange die Bedingungen und Parameter des Systems konstant bleiben.

Um die Polarisationskurven zu bestimmen, werden sie in drei Bereiche unterteilt, wie in Abbildung 28 b gekennzeichnet. Der gemessene elektrische Strom basiert auf der geometrischen Fläche der Elektrodenzelle. Der Potentialbereich wird vom OCV-Wert, der in einem Bereich zwischen 0,90-0,95 V liegt, bis 0,30 V ab gerastert. Bei Potentialen bis etwa 0,75 V wird das Verhalten der Elektrode nur durch die Kinetik des Katalysators bestimmt, was mit der I gekennzeichnet ist.

Im Bereich II wird das Verhalten der Elektrode sowohl von der Kinetik als auch von Diffusionsprozessen beeinflusst. Der Kurvenverlauf hierbei ist linear und im weiteren Verlauf abflachend. Ab einem entsprechend niedrigeren Potential und hoher Stromdichte endet der Kurvenverlauf mit stark abfallenden Potentialen. In diesem Bereich III ist das Verhalten der Elektrode diffusionslimitiert, weshalb die Stromdichte einen nahezu konstanten Wert annehmen sollte. Aufgrund von Störungen der Gleichgewichtseinstellung ist die Messapparatur jedoch nicht in der Lage, diesen konstanten Wert zu erfassen, was in den entsprechenden Messpunkten markiert ist. Bei den gemessenen Werten werden Stromdichten von etwa $3000 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ erreicht.

a)



b)

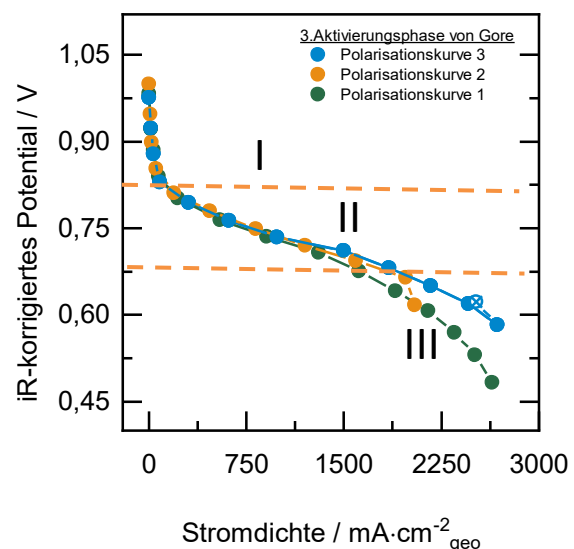


Abbildung 28: ORR-Polarisationskurven zur Konditionierung der untersuchten MEA von Gore mit einer Katalysatorbeladung von $0,4 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}\text{Pt}$ a) erste Aktivierungsphase, b) dritte Aktivierungsphase; Messbedingungen: H_2/O_2 , Durchfluss $0,20 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, 100 %RH, 5 cm^2 Zelle, Zelltemperatur: $80 \text{ }^\circ\text{C}$, 39 BC GDL, Scan: OCV bis $0,30 \text{ V}$.

5.1.1. Vergleich verschiedener kommerziell hergestellter CCMs

Zur Bestimmung unterschiedlicher CCMs wurden Polarisationskurven nach dem Protokoll in Kapitel 4.3.1 vermessen. Diese sind in Abbildung 29 dargestellt. Ein direkter Vergleich der Polarisationskurven ist nicht möglich, da deren Verlauf von der Beladung, dem Material und des Herstellungsprozesses der Elektrode abhängt. Die erste kommerzielle katalysatorbeschichtete Membran mit der Bezeichnung Gore PRIMEA® Series 5621 von der Firma W.L.Gore & Associates, Inc. besitzt eine Anoden- und Kathodenbeladung von $0,40 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ Platin. Die drei weiteren kommerziellen katalysatorbeschichteten Membranen der Firma Ion Power GmbH mit den Namen XL, HP und NR-211 weisen eine Anoden- und Kathodenbeladung von $0,30 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ Platin auf.

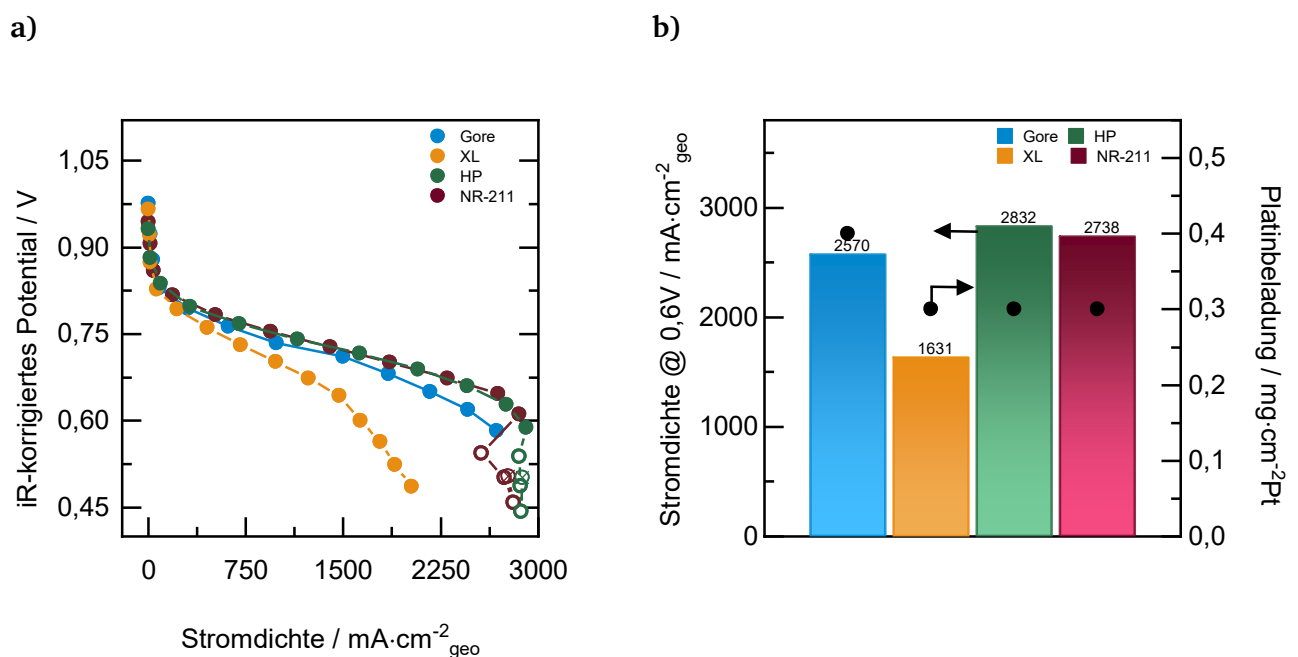


Abbildung 29: a) ORR-Polarisationskurven und b) Zusammenfassung der Stromdichten von verschiedenen kommerziellen MEAs. Messbedingungen: H_2/O_2 , Durchfluss $0,20 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, 100 %RH, 5 cm^2 Zelle, Zelltemperatur: $80 \text{ }^\circ\text{C}$, 39 BC GDL, Scan: OCV vs. $0,30 \text{ V}$ (offene Symbole: GGW-Störung im diffusionslimitierten Bereich).

Die Veränderungen im Polarisationsverhalten können in dieser Zusammenfassung in einem begrenzten Umfang interpretiert werden. Abbildung 29 a und b zeigen die unterschiedlichen Verhaltenseigenschaften der erhaltenen Polarisationskurven, sowie die erhaltenen Stromdichten bei einem Potential von $0,60 \text{ V}$ in Abhängigkeit der Pt-Beladung. In diesem Fall werden für die Installation der CCMs für alle Messungen derselbe Typ von GDL 39 BC verwendet, sowie der gleiche Kompressionsdruck und die gleiche Menge an Gaszufuhr eingestellt, um möglichst vergleichbare Bedingungen bei der MEA-Installation zu gewährleisten. Aufgrund der unterschiedlichen Herstellungstechniken und der entsprechend unterschiedlichen Platinbeladung können die Auswirkungen des Katalysators auf die ORR nicht interpretiert werden. Unabhängig von der gesamten Platinbeladung fällt jedoch das Erreichen hoher Stromdichten in einem Bereich von etwa

3000 mA·cm⁻² auf. Mit einer Beladung von 0,30 mg·cm⁻² erreicht die kommerzielle HP-CCM die höchste Stromdichte von 2832 mA·cm⁻² bei einer konstanten Spannung von 0,60 V im Vergleich zu den anderen CCMs.

Um den Einfluss der Präparationstechniken jedoch weiter zu minimieren, wurden weitere Messparameter mit den unterschiedlichen CCMs verglichen. Somit können mit der Leerlaufspannung OCV, die die Spannung der Zelle im unbelasteten Zustand angibt, weitere Beobachtungen erläutert werden. Unter Standardbedingungen werden für PEMFCs theoretische reversible Zellspannungen von 1,23 V erwartet. Die PEMFC unterliegt jedoch Betriebsparametern wie Temperatur und Druck, wodurch die theoretische reversible Zellspannung vermindert wird. Daher wird für eine bei 80 °C betriebene PEMFC mit 3 bar ein theoretischer OCV-Wert von 1,19 V angenommen.¹²⁴

In der Praxis können die theoretisch ermittelten OCV-Werte nicht realisiert werden. Aufgrund irreversibler Prozesse wird in der Zelle kein reversibler Zustand erreicht, sodass der tatsächliche OCV-Wert niedriger ist. Die Verluste zwischen reversibler und tatsächlicher Zellspannung werden als Überpotential definiert. Irreversible Prozesse innerhalb der Zelle können sich aus verschiedenen Ursachen ergeben. Eine Abnahme des OCV-Wertes kann aufgrund von Beeinträchtigungen wie Wasserstofftransfer, durch Verunreinigungen/Beschädigungen des Elektrolyten und gegebenenfalls eines Sauerstofftransfers, der die anodische Oxidation von Pt zu PtO_x fördert, auftreten.¹²⁵⁻¹²⁶

In Abbildung 30 a wird die Auftragung der Leerlaufspannung in Abhängigkeit der Zeit für die verschiedenen CCMs dargestellt.

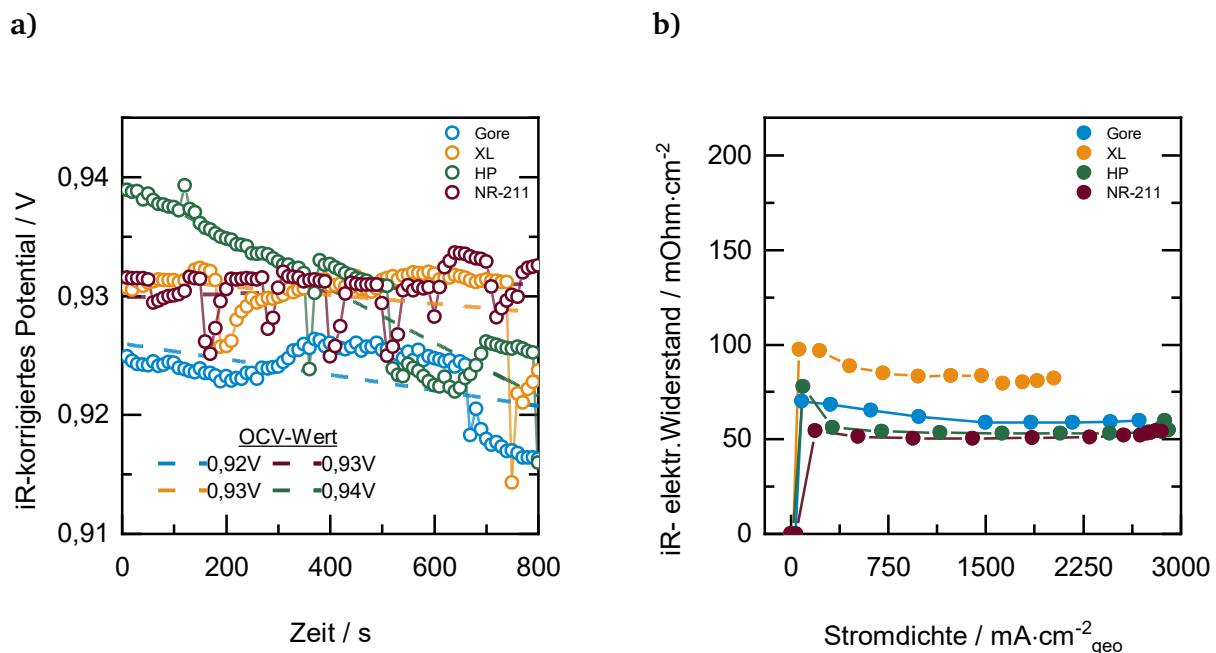


Abbildung 30: a) Zeitlicher Verlauf der Leerlaufspannung und b) elektrischer Widerstand verschiedener kommerzieller MEAs. Messbedingungen: H₂/O₂, Durchfluss 0,20 L·min⁻¹, 100 %RH, 5 cm² Zelle, Zelltemperatur: 80 °C, 39 BC GDL, Scan: OCV vs. 0,30 V.

Innerhalb eines Messzeitraums von 15 Minuten ist ersichtlich, dass die Zellspannungen sich bei allen CCMs relativ konstant verhalten und zeigen Werte für die Leerlaufspannung die als OCV-Wert gekennzeichnet sind, die mittels linearer Regression ermittelt werden. Die OCV-Werte der MEAs liegen in einem kleinen Bereich zwischen 0,92 und 0,94 V. Dies zeigt, dass in Bezug auf die Platinbeladung kein Trend erkennbar ist und dass jede CCM aufgrund verschiedener Einflüsse wie zuvor beschrieben individuell ihren eigenen OCV-Wert entwickelt und es sehr schwierig ist, mit nur einem oder maximal zwei Parameter Aussagen über den Einfluss der eingesetzten MEA zu treffen. Insgesamt jedoch sind sehr geringe OCV-Unterschiede zu beobachten, sodass diese nicht näher in Betracht gezogen werden.

Abbildung 30 b zeigt den gemessenen elektrischen Widerstand der Brennstoffzelle in Abhängigkeit von der Stromdichte. Der Widerstand ergibt sich aus dem Widerstand des Ionenstroms im Polymerelektrolyten und dem elektronischen Strom in der Elektrode. Es ist zu erkennen, dass der Widerstand bei einer Stromdichte von etwa $1000 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ stabil bleibt. Dies ist ein Indiz dafür, dass die Membran während des Betriebs nicht austrocknet, was ein häufiges Problem bei PEMFCs ist, insbesondere bei dickeren Membranen wie dem Typ Nafion™ 112 mit einer Dicke ab $50 \mu\text{m}$.^{116, 121, 127} Die verwendete HP mit einer Dicke von $20,32 \mu\text{m}$ und die NR-211 mit einer Dicke von $25,40 \mu\text{m}$ weisen den niedrigsten Widerstand von $50 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^{-2}$ auf, während die XL mit einer Dicke von $27,94 \mu\text{m}$ den höchsten Widerstand von $80 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^{-2}$ aufweist. Die Widerstände aller untersuchten CCMs liegen jedoch in einem ähnlichen Bereich.

Der Einfluss auf den Widerstand der Brennstoffzelle wurde bei den weiteren Untersuchungen vernachlässigt, da alle Daten wie in Kapitel 4.3.2 beschrieben widerstandskorrigiert wurden. Aus diesem Grund wird in den folgenden Kapiteln nicht näher auf diese Messungen eingegangen. Trotz integrierter Widerstandskorrektur in den Polarisationskurven, können jedoch unbekannte Widerstände in der Zelle weiterhin bestehen bleiben, die mit der Stromunterbrechungsmethode nicht berücksichtigt werden können.

5.1.2. Implementierung einer Beschichtungsmethode für die Reproduzierbarkeit von CCMs

Der Fokus hier liegt auf der erfolgreichen Herstellung einer zuverlässigen und reproduzierbaren CCM im Labormaßstab. Allgemein werden hierfür zumeist Sprühverfahren eingesetzt, da generell kleine bis geringe Mengen an Material verwendet werden können.

Als Labormaßstab ist hier der manuelle Einsatz von Sprühpistolen verbreitet, welche mit einer Druckluftleitung verbunden sind und per Hand betätigt werden. Die Leistung von MEAs präpariert

nach dieser Standard Laborverarbeitung wird mit MEAs präpariert aus einem in dieser Arbeit aufgebauten automatisierten Sprühbeschichtungsapparat verglichen.

Jeweils drei mit beiden Sprühverfahren hergestellten CCMs werden gemäß dem Protokoll in Kapitel 4.3.1 unter gleichen Bedingungen charakterisiert. Die verwendete Tintenformulierung weicht geringfügig von der Standardtinte ab. In diesem Vergleich wurden statt 30 Gew.-% nur 15 Gew.-% Ionomer verwendet, da bei diesen Versuchen die Tintenformulierung zeitweise noch nicht auf ihr Optimum untersucht wurde.

Für die beiden untersuchten unterschiedlichen Beschichtungssysteme sind in Abbildung 31 a Polarisationkurven mit widerstandskorrigierter Spannung entlang der Stromdichte dargestellt.

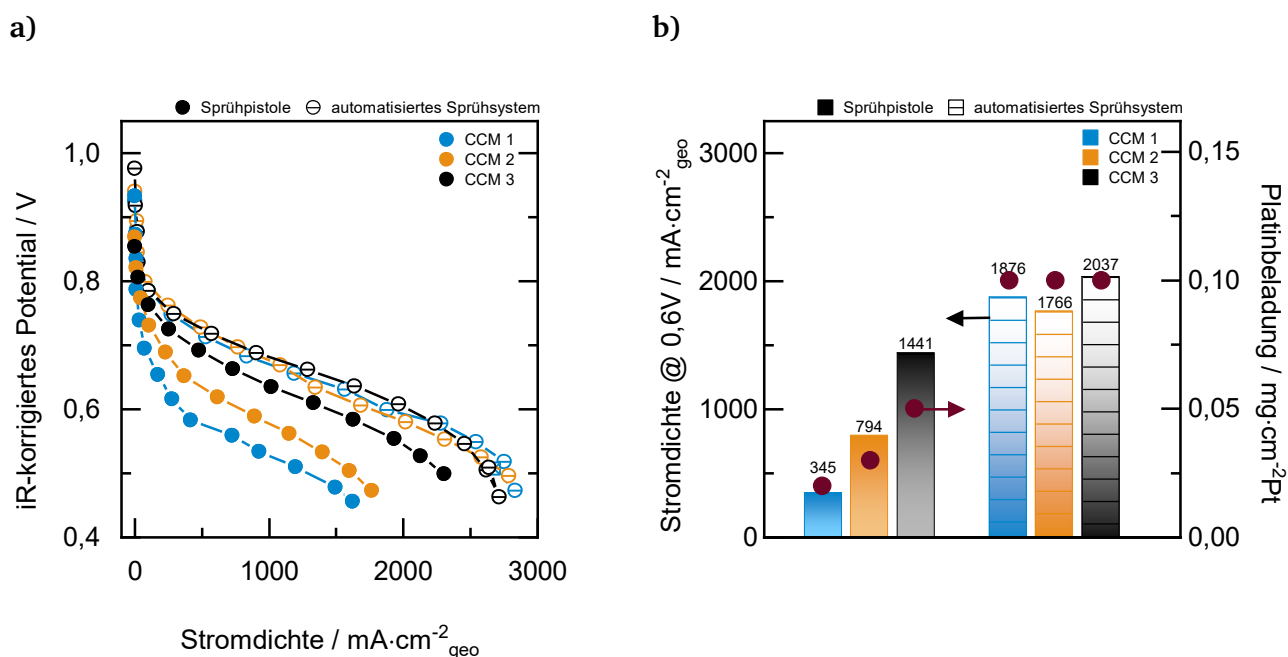


Abbildung 31: ORR-Polarisationskurven gemessen mit drei vorbereiteten MEAs, die mit einer Sprühpistole und einem automatisierten Sprühsystem beschichtet wurden b) Stromdichten bei einer widerstandskorrigierten Spannung von 0,60 V und deren Katalysatorbeladung an der Kathode: 0,02, 0,03, 0,05 und 0,1 mg·cm⁻²Pt, [geschlossene Symbole: Sprühpistole; offene Symbole mit Strich: automatisiertes System], Messbedingungen: H₂/O₂, Durchfluss 0,20 L·min⁻¹, 100 %RH, 5 cm² Zelle, Zelltemperatur: 80 °C, 39 BC GDL, Scan: OCV vs. 0,30 V.

Es wird deutlich, dass der Einsatz des automatisierten Beschichtungssystems die Kurven in Richtung höherer Stromdichten verschiebt und deutliche Abweichungen von den mit Sprühpistolen beschichteten MEAs zeigt. Darüber hinaus wird anhand der Kurven eine Reproduzierbarkeit der automatisch beschichteten MEAs beobachtet, während gravierende Abweichung der mit Sprühpistole beschichteten MEAs im ohmschen und stofftransportlimitierten Bereich erkennbar sind. Ein ähnliches Bild ergibt sich für die in Abbildung 31 b gezeigten Stromdichten bei einem konstanten Potential von 0,60 V.

Die Stromdichte wird mit einem Mittelwert von 1893 mA·cm⁻² mit einem automatisierten Beschichtungssystem und einer Beladung von 0,1 mg·cm⁻² erreicht, Abweichungen liegen bei einem

Wert zwischen 7 bis 8 %. Bei der Beschichtung mit der Sprühpistole weichen die Werte vom Mittelwert der erreichten Stromdichte um bis zu 60 % ab und zeigen keine gleichmäßige Beladung mit Platin auf.

Die ermittelten geringen Abweichungen zeigen, dass die Beschichtung mit den automatisierten Verlauf CCMs mit einer hohen Reproduzierbarkeit herstellen kann.

Der große Stromdichteunterschied impliziert eine Abhängigkeit der Platinbeladung auf der Kathodenseite, hier wurde versucht, mit der Sprühpistole und dem automatisierten System dreimal die gleichen Beladungen von $0,10 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ zu erreichen.

Während die Beladungsmenge beim automatisierten System funktioniert hat und zu sehr ähnlichen Ergebnissen führte, lassen die Ergebnisse der Sprühpistole auf starke Abweichungen schließen, wie der Abbildung 31 zu entnehmen ist.

Dieses Phänomen deutet darauf hin, dass sich die Tinte im Laufe der Zeit absetzt und agglomert und sich somit direkt auf das Verhalten der Sprühdüse auswirkt. Neben dem möglichen Verstopfen/Absetzen der Tinte an der Sprühdüse lassen sich die Zeitintervalle durch die Bedienung der Sprühpistole von Hand nicht wirklich kontrollieren, so dass ein großer Sprühstoß zu Beginn immer unregelmäßig auf die Membran trifft. Darüber hinaus können weitere Aspekte wie das Trocknungsverhalten auf der Membran den Sprühvorgang mit der Beladungsmenge und -verteilung beeinflussen.

Für diesen Labortest wurde versucht, mit einem Abstandshalter für die Sprühpistole, einer Heizplatte für die Trocknung sowie einem Zeitfenster für den gesamten Sprühvorgang gleiche Bedingungen zu schaffen. Mit der Integration einer Spritzenpumpe, einer Ultraschalldüse sowie eines automatisierten Sprühvorgangs durch einen CNC-Tisch konnten alle Punkte, die eindeutig zu Problemen mit der Sprühpistole führten, beseitigt und die Reproduzierbarkeit der CCMs erreicht werden, da die Beladung konstant bei $0,10 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ gehalten wird und die Polarisationskurven eindeutig übereinstimmen.

Im Falle der Sprühpistolen-CCMs wird auch gezeigt, dass mit solch geringen Beladungen eine Messungenauigkeit entsteht und eine Reproduzierbarkeit für diesen Beschichtungsprozess nicht möglich ist.

Weitere Untersuchungen wurden mit Hilfe von CVs durchgeführt um den Einfluss des Sprühprozesses zu bewerten (siehe Abbildung 32).

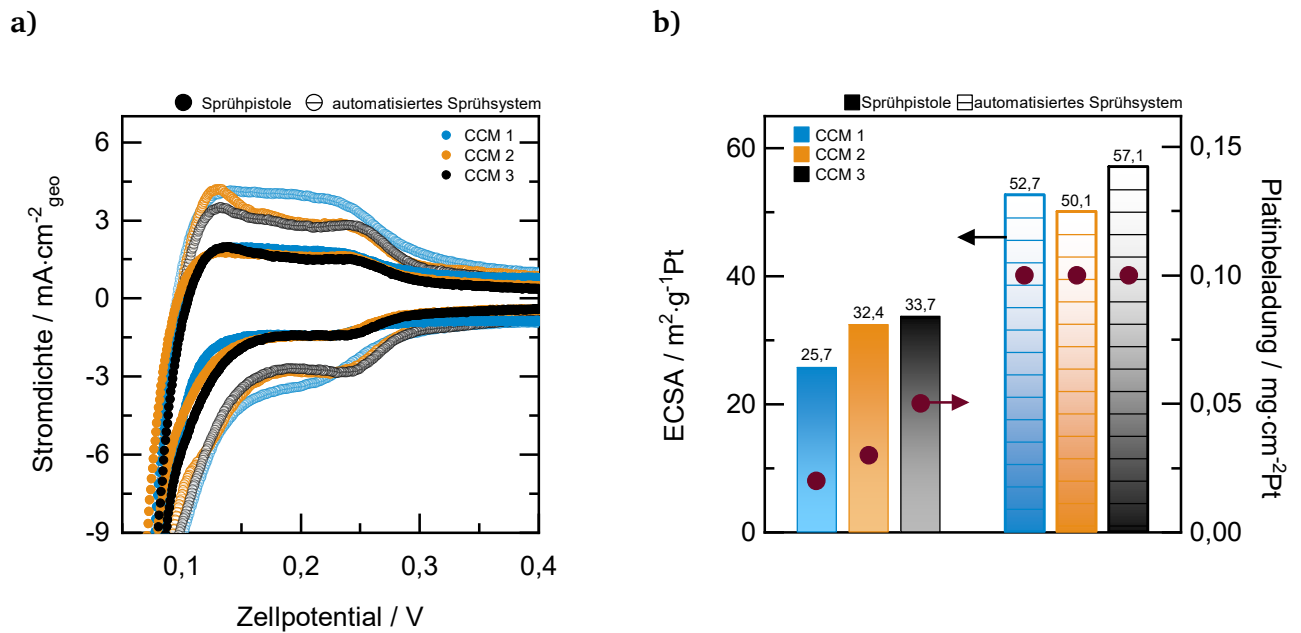


Abbildung 32: Cyclovoltogramme und die Bestimmung der elektrochemisch aktiven Oberfläche gemessen mit drei vorbereiteten MEAs, die mit einer Sprühpistole und einem automatisierten Sprühsystem beschichtet wurden, a) CVs und b) berechnete ECSA der MEAs nach der Aktivierungsphase, [geschlossene Symbole: Sprühpistole; offene Symbole mit Strich: automatisiertes System], Messbedingungen: Katalysatorbeladung an der Kathode: 0,02, 0,03, 0,05 und 0,10 mg·cm⁻²Pt, H₂/N₂, Durchfluss 0,20 L·min⁻¹, 5 cm² Zelle, Zelltemperatur: 35 °C, 39 BC GDL, Scan: 0,05 bis 0,80 V. Die relative Standardabweichung wird über dem Fehlerbalken angezeigt.

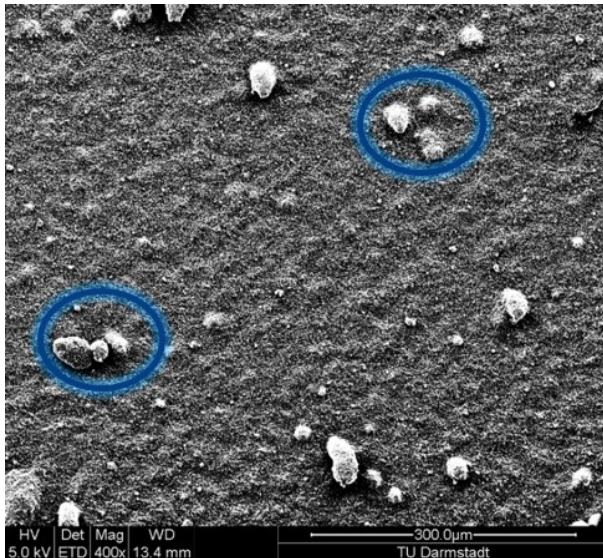
Diese CVs verhalten sich im Bereich der Peakbildung ähnlich, jedoch sind die CVs der sprühpistolenbeschichteten CCMs deutlich geringer, während im positiven Stromdichtebereich größere Ströme für die automatisiert besprühten CCMs vorliegen. Ähnliche Trends sind für die ECSA in Abbildung 32 b zu sehen. Hier werden wieder die Vergleiche und Abweichungen zu den erreichten Mittelwerten der ECSA herangezogen. Bei den automatisiert beschichteten CCMs wird ein Durchschnittswert von 53,3 m²·g⁻¹ erreicht, die Abweichungen liegen hier wieder in einem Bereich zwischen 6 und 7%. Die CCMs 1-3 ergaben mit der Sprühpistolenbeschichtung einen Durchschnittswert von 33,6 m²·g⁻¹, wobei Abweichungen von bis zu 17% auftraten.

Die Unterschiede zwischen manuellen und automatisierten Sprühverfahren können sich auf die Zugänglichkeit der Adsorption und Desorption von Platin auswirken. Es ist möglich, dass das automatisierte Verfahren zu einer besseren Zugänglichkeit führt, weil es eine homogenere Verteilung des Katalysators und Ionomers fördert.

Bei der Betrachtung der einzelnen Methoden fällt auf, dass die ECSA-Werte je nach verwendetem Sprühverfahren in ähnlichen Größenordnungen liegen. Bei der Sprühpistolenbeschichtung ergeben sich Werte von mindestens 25,7 bis maximal 33,7 m²·g⁻¹ und im Vergleich zur automatisierten Beschichtung mindestens von 50,1 bis maximal 57,1 m²·g⁻¹.

Zusammenfassend deutet die elektrochemische Oberfläche eher daraufhin, dass dieser Einfluss durch strukturelle Unterschiede erfolgt und eine Untersuchung der Oberflächenbeschaffenheit hier ausschlaggebend ist. Mittels REM-Aufnahmen wird ein Vergleich der Oberflächenbeschaffenheit der CL-Morphologie dieser zwei Sprühprozesse untersucht und miteinander verglichen.

a)



b)

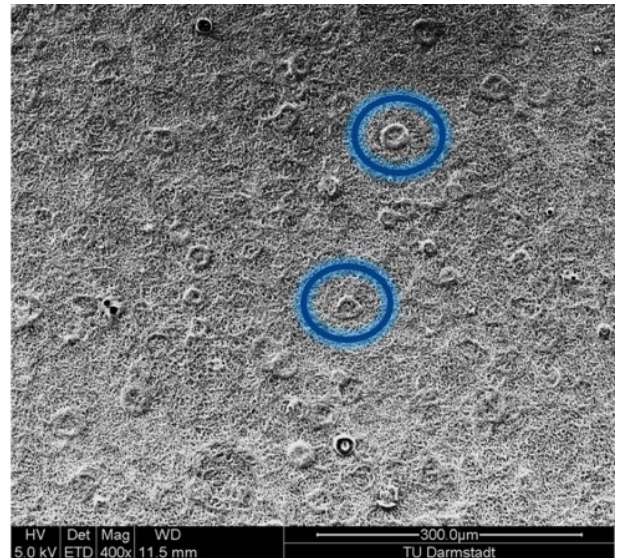


Abbildung 33: REM-Aufnahmen der Oberfläche von gesprühten CCMs mit a) Sprühpistole und b) automatisiertem Beschichtungssystem (Gemessen von B. Thybusch, Fachbereich Material- und Geowissenschaften, TU Darmstadt).

Anhand der Aufnahmen können bei Abbildung 33 a die mit Sprühpistolen beschichtete CCM größere Agglomerate (blau) mit Durchmessern von 20-50 μm beobachtet werden. Währenddessen in Abbildung 33 b die automatisiert beschichtete CCM im Vergleich eine sehr gleichmäßige Katalysatoroberfläche aufweist und lediglich kleine Agglomeraten beobachtet werden. Die Oberflächendarstellung zeigt, wie sehr sich die CL-Morphologie unterscheidet, obwohl keine Unterschiede in der Tintenzusammensetzung durchgeführt worden sind. Die Veränderungen der Morphologie bestätigen somit den vermuteten Einfluss der Herstellungstechnologie. Bei der Darstellung der automatisiert beschichteten CCM ist eine gleichmäßige Ringform erkennbar. Die deutliche Ringbildung der aufgespritzten Katalysatorpartikel erfordert eine genauere Untersuchung (siehe Abbildung 34). Dazu werden Aufnahmen von TEM-Untersuchungen herangezogen, um die Proben sorgfältig zu charakterisieren und zu analysieren. Diese Untersuchung wurde parallel in der Dissertation von Herrn Kai Brunnengräber niedergeschrieben, um die Verteilung in einer CL-Schicht des eingesetzten Ionomers sowie der ionischen Flüssigkeiten für SCILL-Elektrokatalysatoren zu bestimmen.¹²⁸

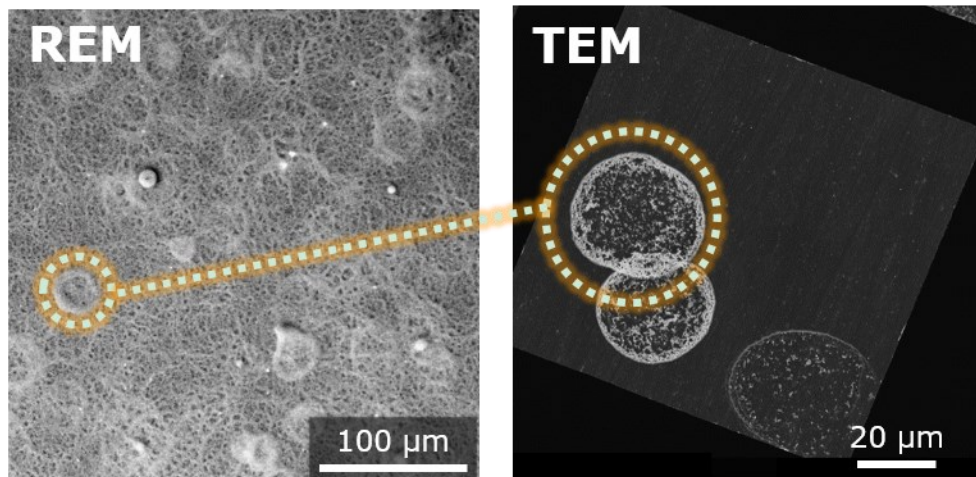


Abbildung 34: Aufnahmen einer automatisierten Beschichtung einer Pt/C-Katalysatorfarbe auf einer CCM für REM (Gemessen von B. Thybusch, Fachbereich Material- und Geowissenschaften, TU Darmstadt) und einer gesprühten Probe für die TEM-Charakterisierung (Gemessen von K. Brunnengräber).

Um einen weiteren Einblick in die Verteilung des Katalysators auf der Membranschicht zu erhalten, werden Schichtdicke und Materialanalyse mittels energiedispersiver Röntgenfluoreszenzanalyse gemessen. Die elementare Zusammensetzung der Materialprobe und der Schichten wird qualitativ und quantitativ gemessen. Anhand der Ergebnisse wurde gezeigt, dass die mit Waage analysierte Beladung der CCMs in einem Klimaraum die korrekten durchschnittlichen Ergebnisse der Pt-Beladung ergibt, siehe Tabelle 6 im Anhang 8. In Abbildung 35 wird ein Beispiel einer gemessenen Beladungsverteilung an einer hergestellten CCM mit Pt/C dargestellt, um die Verteilung des Platins genauer zu untersuchen.

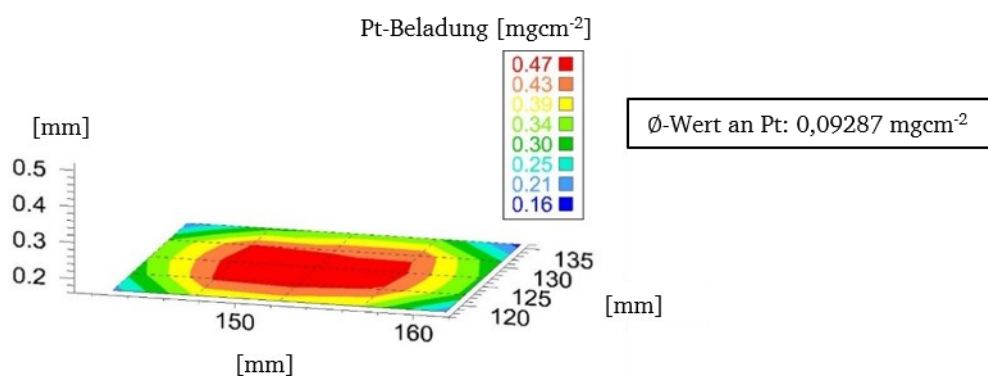


Abbildung 35: RFA-Aufnahme der Katalysatorschicht einer gesprühten CCM mit einer Sollbeladung von $0,10 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2} \text{Pt}$. Eine 2D-Darstellung mit X/Y-Achse die den Verfahrweg in mm und die räumliche Größe der Probe aufzeigen, die Pt-Beladung wird über die Farbskala angegeben (Gemessen von VW, Filip Stehle).

Im Zentrum sind deutlich Bereiche mit einer hohen Konzentration (rot) und mit einer geringen Konzentration an Platin (blau, grün in der Abbildung 35) zu erkennen. Die hohe Konzentration

könnte durch die Fahrweise des CNC-Tisches bedingt sein, die niedrige durch die Abschattungseffekte. Hier könnte eventuell eine andere Schablone als weitere Optimierungsmaßnahme helfen. Mit den aufgenommen TEM-Bildern werden durch ein kleines Aufnahme Fenster und eine Zyklusfahrweise eine Überlagerung der Tröpfchen durch das Sprühen beobachtet, eine Überlagerung der Tröpfchen mit engen Fahrbahnen könnte somit für die hohe Konzentration der Platinbeladung im Zentrum der CCM verantwortlich sein.

Mit der intern besprühten katalysatorbeschichteten Membran wird ein Vergleich der zuvor beschriebenen Leistungsdaten mit kommerziell erhältlichen CCMs verglichen und in Abbildung 36 erweitert dargestellt. Die intern sprühbeschichtete Membran mit der Bezeichnung Sprühbeschichtete CCM wurde mit $0,10 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ Platin beladen.

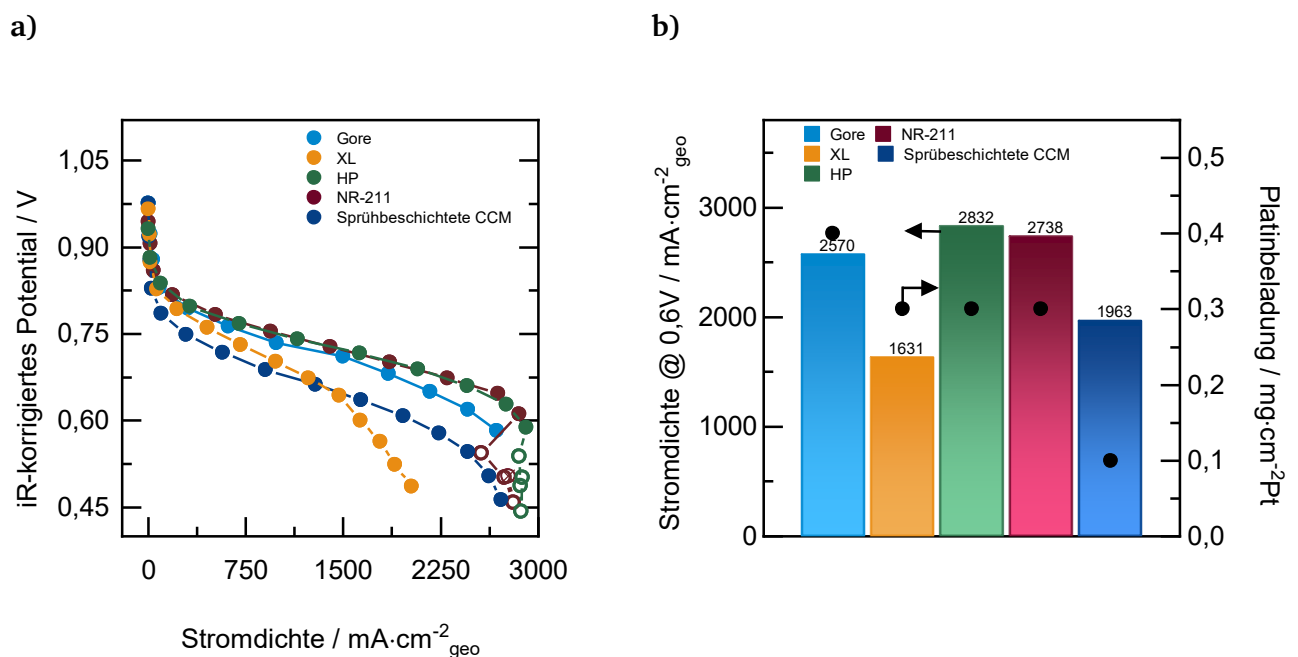


Abbildung 36: a) ORR-Polarisationskurven und b) Zusammenfassung der Stromdichten von verschiedenen kommerziellen MEAs im Vergleich der intern sprühbeschichteten MEA. Messbedingungen: H_2/O_2 , Durchfluss $0,20 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, 100 %RH, 5 cm^2 Zelle, Zelltemperatur: $80 \text{ }^\circ\text{C}$, 39 BC GDL, Scan: OCV vs. $0,30 \text{ V}$ (offene Symbole: GGW-Störung im diffusionslimitierten Bereich).

Bei der Betrachtung der Polarisationskurven zeigt sich, dass die CCM von Gore mit der höchsten Platinladung von $0,40 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ bereits bei einem Potential von $0,60 \text{ V}$ eine Stromdichte von $2570 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ erreicht. Im Vergleich dazu erreichen die beiden anderen CCMs HP und NR-211 mit einer Platinbeladung von $0,3 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ die höchsten Stromdichten von 2832 bzw. $2738 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Obwohl die Platinbeladung mit der Sprühbeschichteten CCM geringer ist und bei einer Beladung von $0,1 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ liegt, wurde dennoch eine relativ hohe Stromdichte von $1963 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ erreicht, die nicht weit von der Stromdichte entfernt ist, die mit einer Platinbeladung von $0,40 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ erreicht wurde. Dies zeigt, dass die Sprühbeschichteten CCM eine vielversprechende Methode zur Reduzierung der Platinbeladung und zur Verbesserung der Brennstoffzellenleistung sind. Wenn der Bereich des

ohmschen Widerstands aus der Polarisationskurve herangezogen wird, ergibt sich ein Verlauf von sprühbeschichteter CCM < XL < Gore < NR-211 und HP. Aus der Reihenfolge wird im Folgenden der Vergleich zwischen den beiden MEAs mit Sprühbeschichteter CCM und HP ausführlicher erörtert. Obwohl beide MEAs in Bezug auf die Polarisationskurve dargestellt werden können, unterscheiden sie sich erheblich in der Art ihrer Herstellung sowie der verwendeten Materialien. Es kann davon ausgegangen werden, dass sich das Verhalten der Polarisationskurve dem des kommerziellen HP annähert, wenn die Platinladung der internen sprühbeschichteten CCM erhöht wird, da dies der einzige bekannte Parameter ist, der hier in Vergleich gestellt werden kann.

Es gibt jedoch noch andere Faktoren und Parameter, die sich auf das Verhalten der Polarisationskurve auswirken könnten und die nicht bekannt sind. Um eine genaue Aussage über das Polarisationsverhalten in Abhängigkeit von der Platinbeladung treffen zu können, wären weitere Informationen der kommerziell erhältlichen CCMs nötig.

Zusätzlich zu den bereits untersuchten kommerziellen CCMs kann das Verhalten der kommerziellen NR-211 in Kombination mit der intern sprühbeschichteten CCM einen weiteren Parameter ausschließen, der mit der Membran zusammenhängt. Hier wird derselbe Membrantyp verwendet, was bedeutet, dass das Verhalten nicht auf die Unterschiede in der Membran zurückgeführt werden können. Stattdessen kann das Verhalten, insbesondere im Vergleich zur kommerziellen HP, eher auf Unterschiede bei der Katalysatorbeladung und der Herstellungstechnik zurückgeführt werden.

Zusammenfassend werden große morphologische Unterschiede der Katalysatorschichten beobachtet, obwohl bei beiden Sprühverfahren die gleiche Menge und Formulierung an Katalysatorfarbe verwendet wurde. Auffällig ist, dass beim automatisierten Verfahren ein zwei- bis dreimal höheres Gewicht der Katalysatorschicht auf der Membran, sowie eine höhere Platinbeladung festgestellt wird. Ziel dieser Optimierung und Weiterentwicklung des Sprühprozesses war es, eine kontrollierte Struktur der porösen Katalysatorschicht in einer CCM zu erzeugen und somit reproduzierbare CCMs herzustellen. Eine inhomogene Katalysatorschicht der Sprühpistolenbeschichteten CCMs und die Ursache der Agglomeratbildung lassen vermuten, dass der Herstellungsprozess hier der verantwortliche Schritt ist und deshalb keine einheitlichen Ergebnisse geliefert werden können. Bei der Agglomeration von Katalysatorpartikeln wird eine schlechtere Zugänglichkeit der Reaktionsgase zu den aktiven Zentren angenommen, was die Platinausnutzung reduziert und die elektrochemische Charakterisierung mit PEMFC beeinflusst. Dies würde erklären, warum die homogene Verteilung den großen Leistungsunterschied im automatisierten Prozess ausmacht, da hierdurch ein verbesserter Protonen- und Sauerstofftransport mit der CL-Schicht ermöglicht und eine Steigerung der Katalysatoraktivität, sowie hohe Stromdichten erreicht werden können. Gleichzeitig kann eine homogene Verteilung der Katalysatorschicht den Wasseraustrag begünstigen und allgemein ein besseres Wassermanagement regulieren.¹²⁹

Zusätzlich wurde eine erfolgreiche Validierung für einen CCM-Benchmark auf der Grundlage einiger weniger Parameter durchgeführt. Basierend auf den Faktoren Platinbeladung, Herstellungstechnik, Membran- und GDL-Typauswahl konnten mit kommerziell erhältlichen Exemplaren vergleichbare CCMs mit konkurrierender Funktion erhalten werden. Eine intern gefertigte und mit $0,10 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ Platin besprühte CCM, eine NR211 Membran und eine GDL 39 BC werden für weitere Untersuchungen in den folgenden Kapiteln verwendet und analysiert.

5.1.3. Untersuchung zum Einfluss der Anodenbeladung

Um den Einfluss der Anodenseite in Bezug auf die intern beschichteten CCMs zu untersuchen, wurden die CCMs mit einem kommerziellen Platin auf kohlenstoffbasierten Katalysator HISPEC-3000 (Johnson Matthey) mit unterschiedlichen Beladungen besprüht $0,06$; $0,10$; $0,20$; $0,30$; $0,47 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ und in der Brennstoffzelle vermessen. Die Kathodenseite konstant mit $0,20 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ Platin beladen. Die Messungen der in Abbildung 37 gezeigten Polarisationskurven erfolgten für fünf verschiedene Beladungen der Anodenseiten bei einer relativen Feuchtigkeit von 100 % unter Luft und Sauerstoff. Zu diesem Zweck wird das in Kapitel 4.3.1 beschriebene Messprotokoll verwendet.

Dargestellt sind die Polarisationskurven als Auftragung der widerstandskorrigierten Spannung gegen die Stromdichte, die auf der geometrischen Fläche der Elektrodenzelle basieren. Alle Polarisationskurven durchlaufen während eines Aktivierungsprozesses einen Spannungsabfall von hoch nach niedrig und werden so bestimmt.

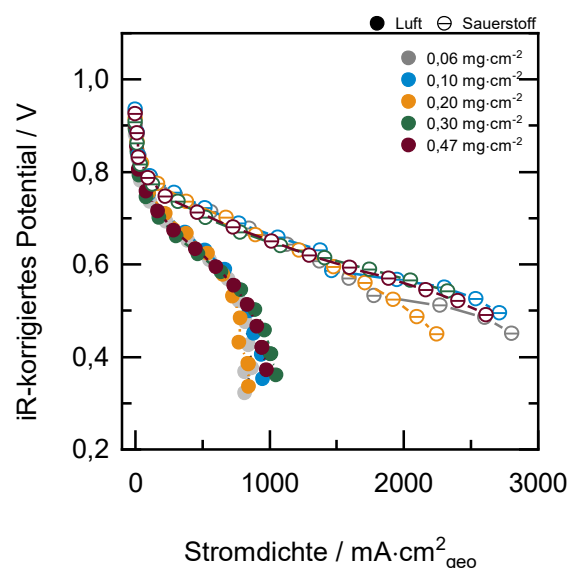


Abbildung 37: Vergleich von ORR-Polarisationskurven mit fünf unterschiedlich beladenen Anodenseite $0,06$; $0,10$; $0,20$; $0,30$; $0,47 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}\text{Pt}$ und einer konstanten Kathodenseite von $0,20 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}\text{Pt}$, [geschlossene Symbole: Luft; offene Symbole mit Strich: Sauerstoff], Messbedingungen: H_2/O_2 , H_2/Luft , Durchfluss $0,20 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, 100 %RH, 5 cm^2 Zelle, Zelltemperatur: $80 \text{ }^\circ\text{C}$, 39 BC GDL, Scan: OCV vs. $0,30 \text{ V}$.

Aus dieser Abbildung 37 geht hervor, dass sich die Kurven im katalytischen Aktivitätsbereich ähnlich verhalten. Im mittleren linearen Bereich der Polarisationskurve verhalten sich die Kurven nahezu parallel zueinander. Es können jedoch kleine Änderungen im hohen Stromdichtebereich erfasst werden.

Eine mögliche Erklärung für das Verhalten bei hohen Stromdichten ist die hohe Wasserbildungsrate. Aufgrund einer starken Hydratation an der Kathode und der hohen Elektrosmose kann der Wassertransfer bei hohen Stromdichten einen geringen Unterschied aufweisen. Die MEAs wurden im Sprühverfahren mit einer Platinbeladung von $0,20 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ auf der Kathodenseite intern im Haus hergestellt, um gleiche Kathodenbedingungen für alle fünf Anodenseiten zu gewährleisten. Dennoch können kleine Effekte oder Fehler nicht ausgeschlossen werden, die an der Kathode stattfinden. Um diese Effekte quantitativ beschreiben zu können, wurden aus den Polarisationskurven die Stromdichten bei einer widerstandskorrigierten Spannung von $0,60 \text{ V}$ sowie die maximale Leistung in Abhängigkeit von der Anodenbeladung bestimmt (Abbildung 38).

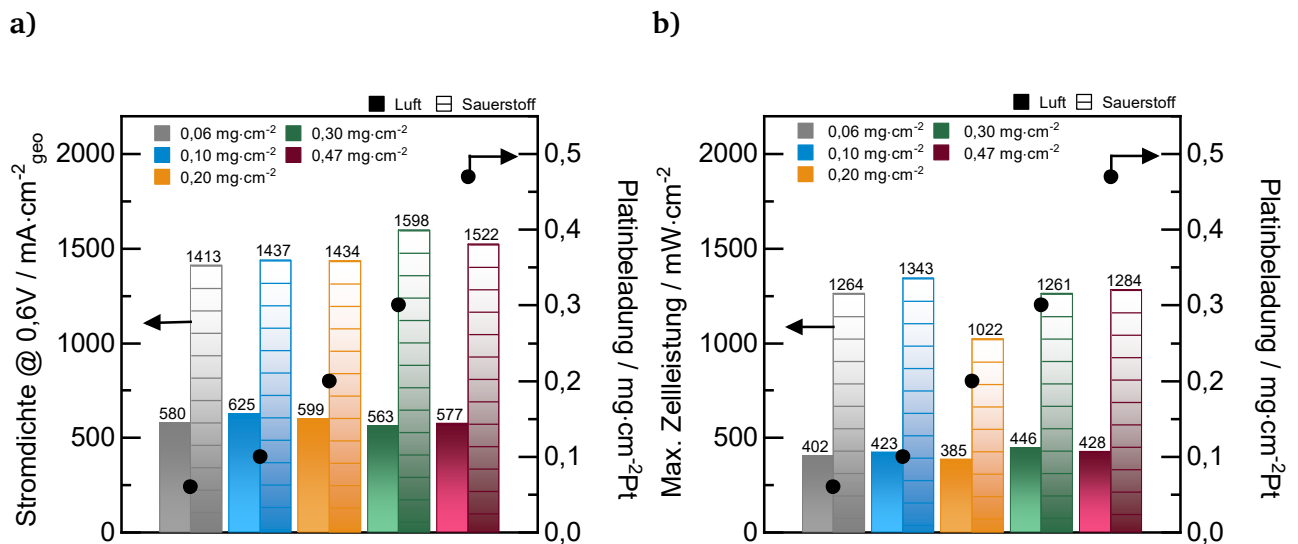


Abbildung 38: a) Zusammenfassung der Stromdichten gemessen bei $0,60 \text{ V}$ und b) die maximale Leistung mit fünf unterschiedlich beladenen Anodenseiten $0,06; 0,10; 0,20; 0,30; 0,47 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}\text{Pt}$ und deren Katalysatorbeladung an der Katode: $0,20 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}\text{Pt}$, [geschlossene Symbole: Luft; offene Symbole mit Strich: Sauerstoff], Messbedingungen: H_2/O_2 , H_2/Luft , Durchfluss $0,20 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, 100 \%RH , 5 cm^2 Zelle, Zelltemperatur: $80 \text{ }^\circ\text{C}$, 39 BC GDL , Scan: OCV vs. $0,30 \text{ V}$.

Bei näherer Betrachtung zeigen die Stromdichten bei einer konstanten Spannung von $0,60 \text{ V}$ keinen wesentlichen Unterschied auf. Alle Messungen mit Luft liegen in einem Stromdichtebereich zwischen 560 und $625 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ und mit Sauerstoff in einem Bereich von 1410 bis $1600 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Die experimentelle Auswertung zeigt keinen eindeutigen Trend bei steigender Platinbeladung, so dass Aussagen über den Einfluss von Pt sehr gewagt erscheinen. Dieser Befund verdeutlicht erneut eher das Problem der Reproduzierbarkeit bei der internen Herstellung von MEAs.

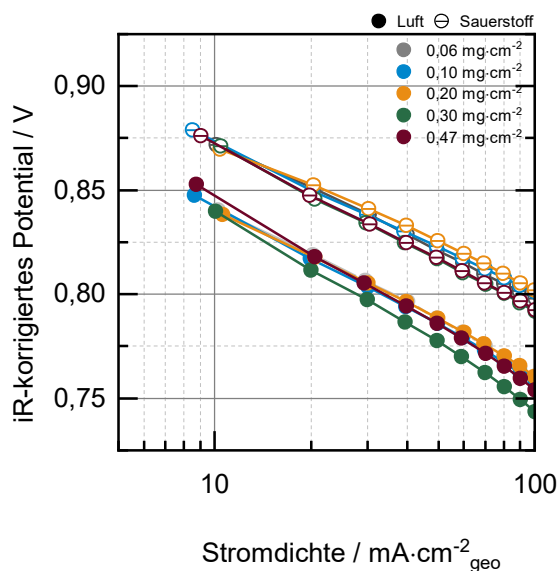
Gasteiger et al. untersuchten eingehend die Wirkung der Platinreduktion sowohl an der Anode als auch an der Kathode und verglichen die Pt-Katalysatorbeladungen mit den entsprechenden Zellspannungen. Eine Variation der Beladung an der Anode von 0,05 bis 0,40 mg·cm⁻² und eine konstante Beladung an der Kathode von 0,40 mg·cm⁻² zeigte bei der Messung an einer 50 cm² Zelle bei 80 °C mit Wasserstoff und Luft jedoch keinen signifikanten Verlusten der Zellspannung an.

Wie bereits gezeigt sind Änderungen nur im geringen Maßstab zu entnehmen und sollten keinen großen Einfluss durch die Anodenbeladung ausüben. Zusätzlich sind die maximalen Zelleistungen der jeweiligen MEAs in Abbildung 38 b zusammengefasst. Für Luft werden Leistungen zwischen 384 und 446 mW·cm⁻² erreicht, während für Sauerstoff 1022 bis 1343 mW·cm⁻² erreicht werden.

Die beobachteten geringfügigen Unterschiede bei den Messungen der internen MEAs könnten auf die Herstellungstechnologie zurückzuführen sein. Allerdings sind auch andere Komponenten in einem Brennstoffzellensystem wichtig und können die Leistung beeinflussen, insbesondere im Hinblick auf die Flutung mit Wasser bei hohen Stromdichten. Selbst kleine Materialunterschiede können zu unterschiedlichen Zeitpunkten während der Messung auftreten und große Leistungsunterschiede verursachen.

Aus den Messdaten bei geringen Stromdichten kann die Tafel-Steigung bestimmt werden (Abbildung 39).

a)



b)

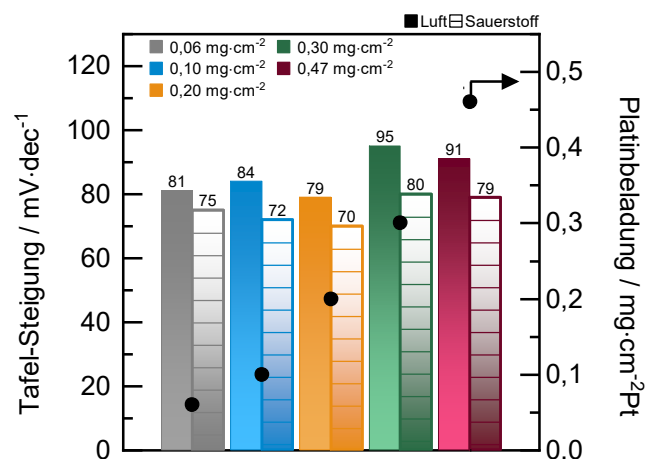
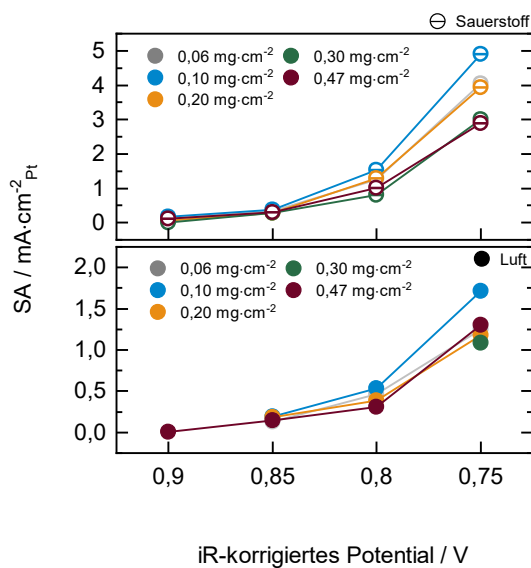


Abbildung 39: a) Vergleich von Tafel-Plots b) die aus a) resultierenden Tafelsteigungen mit fünf unterschiedlich beladenen Anodenseiten 0,06; 0,10; 0,20; 0,30; 0,47 mg·cm⁻²Pt und deren Katalysatorbeladung Katode: 0,20 mg·cm⁻²Pt, [geschlossene Symbole: Luft; offene Symbole mit Strich: Sauerstoff], Messbedingungen: H₂/O₂, H₂/Luft, Durchfluss 0,20 L·min⁻¹, 100 %RH, 5 cm² Zelle, Zelltemperatur: 80 °C, 39 BC GDL, Scan: OCV vs. 0,30 V.

Für reines, adsorbat-freies Platin ergibt sich eine theoretische Tafel-Steigung von $70 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$.¹³⁰⁻¹³² Die Tafel-Steigungen der Messungen von reinem Sauerstoff liegen tendenziell näher am Wert von reinem Platin und erreichen einen Durchschnittswert von etwa $75 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$, als die der Luftmessung mit einem Mittelwert von $86 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$. Theoretisch sollte die Tafel-Steigung unabhängig von der Konzentration der Reaktanten sein, die Ergebnisse zeigen jedoch, dass die Tafel-Steigung mit abnehmender Sauerstoffkonzentration steigt. Bei der Darstellung der beiden Reaktanten wird beobachtet, dass Massentransporteffekte wie die Diffusion von Sauerstoff durch die Ionomer- und Katalysatorschichten an der Kathode die Tafel-Plots und die Steigung beeinflussen. Es ist ersichtlich, dass der kinetische Strom im dargestellten Potentialbereich nahezu identisch ist und die ORR gleichermaßen aktiviert wird. Diese Untersuchungen veranschaulichen, dass die Anodenseite in den Messungen nicht limitiert und die Brennstoffzellen genutzt werden können, um die Kathode zu charakterisieren. Diese Messungen sind hilfreich, um weitere Aussagen und Einflüsse der Brennstoffzellentests zu ermöglichen und einen Einfluss der Anodenseite auszuschließen. In Abbildung 40 werden weitere Ergebnisse zur Katalysatoraktivität unter den Berechnungen aus Gleichungen Kapitel 4.3.5 berechnet und für Luft- und Sauerstoffmessungen bei Potentialen von 0,90 bis 0,75 V zusammengetragen.

a)



b)

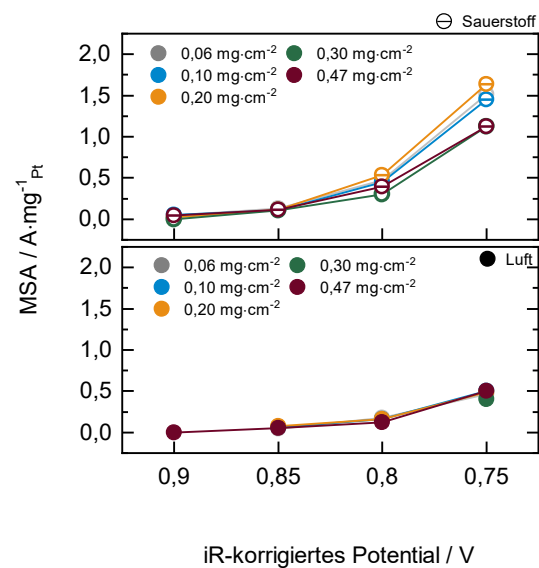


Abbildung 40: Elektrokatalytische a) Massenbezogene Aktivität (MSA) und b) Spezifische Aktivität (SA) in Abhängigkeit des Potentials mit fünf unterschiedlich beladenen Anodenseiten 0,06; 0,10; 0,20; 0,30; 0,47 $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}\text{Pt}$ und deren Katalysatorbeladung Kathode: 0,20 $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}\text{Pt}$, [geschlossene Symbole: Luft; offene Symbole mit Strich: Sauerstoff], Messbedingungen: H_2/O_2 , H_2/Luft , Durchfluss 0,20 $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$, 100 %RH, 5 cm^2 Zelle, Zelltemperatur: $80 \text{ }^\circ\text{C}$, 39 BC GDL, Scan: OCV vs. 0,30 V.

Wie bereits erwähnt, ist die HOR-Kinetik so schnell, dass es sehr schwierig ist, diese experimentell zu bestimmen. Aufgrund von Störungen durch Stoffübergangswiderstände ist die Tafel-Steigung hier eher ein Anhaltspunkt. Es ist wichtig zu beachten, dass sich die hier ermittelten katalytischen

Aktivitäten auf die ORR beziehen und nicht zur Bewertung der Anodenreaktion herangezogen werden können.

Die massenbezogene Aktivität von Platin zeigt für Luft- oder Sauerstoffmessungen, dass sich die Anfangswerte bei den Potentialen von 0,90 V nicht signifikant unterscheiden. In beiden Abbildungen sind ähnliche Trends zu beobachten, und die Aktivität ändert sich in Abhängigkeit von den Potentialen. In Bezug auf die Sauerstoffmessungen zeigen die Platinbeladungen von 0,06 bis 0,20 mg·cm⁻² höhere Aktivitäten bei 0,80 und 0,75 V an als die der Luftmessungen.

Die spezifische Aktivität verhält sich andererseits mit abnehmender Spannung relativ ähnlich, zeigt jedoch ab Potentialen ab 0,80 V wieder unterschiedliche Aktivitäten auf. Die SA beträgt bei 0,80 V für Luft den minimalsten Wert bei 0,31 mA·cm⁻² und maximal 0,54 mA·cm⁻², die beiden Werte liegen um etwa 43 % auseinander. Bei Sauerstoffmessungen werden SA-Werte zwischen 1,00 und 1,52 mA·cm⁻² ermittelt, die eine Differenz von 34 % ergeben. Die Streuung der Messwerte von MSA und SA in einem Bereich von 0,80 V könnten darauf hindeuten, dass der Herstellungsprozess der MEAs geringfügigen Defekten unterliegt und dass die Beladung von 0,20 mg·cm⁻² Platin auf der Kathodenseite sich leicht unterscheidet. Es ist jedoch möglich, dass auch andere Faktoren innerhalb der Zelle für diese Abweichungen verantwortlich sind, wie z. B. die Nafionmembran oder die GDL, die möglicherweise unterschiedlich auf das Wassermanagement reagieren können.

Die MSA-Werte könnten ein Hinweis auf dieses Phänomen geben, da sich die Werte bei Luftmessungen für alle Potentiale nicht unterscheiden. Sobald jedoch Messungen mit 100 % Sauerstoff durchgeführt werden, sind stärkere Abweichungen der jeweiligen MEAs ab 0,80 V deutlich sichtbar. Durch den hohen Sauerstoffanteil bildet das System mehr Wasser, das die Transport- und Diffusionsvorgänge beeinflussen kann und somit einen Einfluss auf die Aktivität ausübt.

Die für die spezifische Aktivität verwendete ECSA wurde anhand Kapitel 4.3.6 bestimmt. Die um den Wasserstoffübergang und der Doppelschichtkapazität korrigierten Cyclovoltogramme werden in Abbildung 41 a gezeigt, die berechnete ECSA der Katalysatoren in Abhängigkeit der Platinbeladung ist in Abbildung 41 b dargestellt.

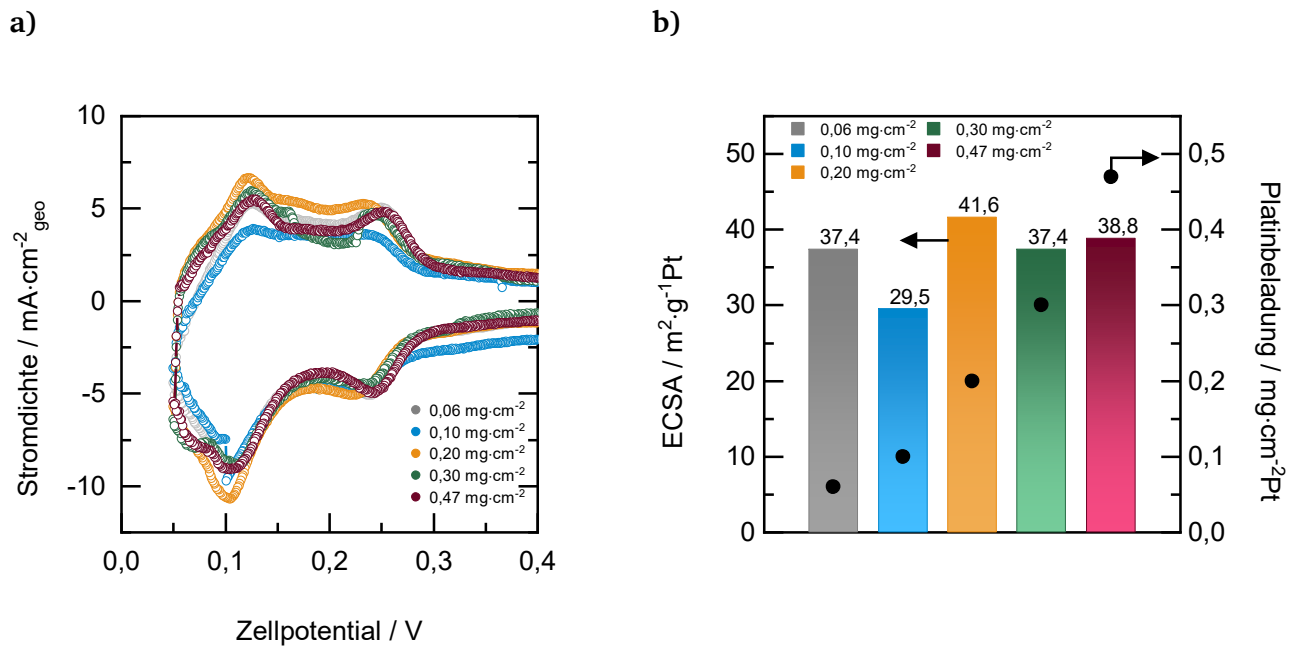


Abbildung 41: a) Cyclovoltogramme und b) die Bestimmung der elektrochemisch aktiven Oberfläche nach der Aktivierungsphase mit fünf unterschiedlich beladenen Anodenseiten 0,06; 0,10; 0,20; 0,30; 0,47 mg·cm⁻²Pt und deren Katalysatorbeladung Katode: 0,20 mg·cm⁻²Pt. Messbedingungen: H₂/ N₂, Durchfluss 0,20 L·min⁻¹, 5 cm² Zelle, Zelltemperatur: 35 °C, 39 BC GDL, Scan: 0,05 bis 0,80 V.

Typische Cylovoltogramme für alle gemessenen MEAs werden erhalten die in den meisten Fällen ECSA-Werte für die Kathode von 38 m²·g⁻¹ besitzen, wobei die 0,10 mg·cm⁻² Beladung, eine deutlich geringere ECSA zeigt.

Die vorliegenden Messergebnisse bestätigen, dass es bei niedrigen Strömen in der CV keine Limitierung an der Anode zu beobachten gibt. Zudem sollte hier berücksichtigt werden, dass die Vermessung mit der Arbeitselektrode lediglich Ergebnisse für die Kathodenseite liefert.

Diese Ergebnisse verdeutlichen erneut die große Herausforderung einer reproduzierbaren MEA-Herstellung oder die Möglichkeit, dass die MEA während des Betriebs Einflüssen ausgesetzt ist, die eine Veränderung der ECSA verursachen können. Denn obwohl jedes einzelne CCM eine Kathodenbeladung von 0,20 mg·cm⁻² aufweisen sollte, deuten geringfügige Änderungen im Verhalten darauf hin, dass andere unbekannte Parameter eine Rolle spielen könnten. Bekannt ist bei den Messungen der CVs, dass der Wasserhaushalt eine entscheidende Rolle spielt. Wenn das Gleichgewicht nicht ausreichend hergestellt ist oder der Wasser Abtransport in den Schichten unterschiedlich ist, kann dies die Ergebnisse deutlich beeinflussen.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die unterschiedlichen Beladungen der Anode in diesem System keinen signifikanten Einfluss auf die Leistung der MEAs ausüben.

Abweichungen können jedoch aufgrund der Herstellung der CCMs zurückzuführen sein, die eine konstante Beladung von 0,20 mg·cm⁻² aufweisen sollten. Das Verhalten der Polarisationskurven ist bei

allen bis zum ohmschen Widerstandsbereich stabil, im Bereich der Stofftransportlimitierung bei sehr hohen Stromdichten zeigen die Kurven deutliche Unregelmäßigkeiten. Aufgrund der Diffusionslimitierung der Reaktanten und des Wassermanagements, die hier als dominierenden Kräfte wirken, können keine relevanten Annahmen getroffen werden. Die Kurven der aufgenommenen CVs entsprechen den typischen elektrochemischen Pt-Oberflächen und zeigen keine signifikanten Unterschiede auf. Bei diesen Messungen werden die Beladungen der Anode vernachlässigt und nur die Kathodenreaktionen bewertet, die zumindest zeigen, dass die Verteilung und Beladung der Kathode konsistente Ergebnisse liefern.

In diesem Kapitel wird deutlich, dass in der Literatur Platinbeladungen von $0,40 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ bis $0,20 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ auf beiden Seiten der MEA üblicherweise als Maßstab bekannt und verwendet werden. Im vorliegenden System konnte die Anodenbeladung jedoch auf $0,06 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ reduziert werden, ohne dass signifikante Auswirkungen auf der Kathodenseite beobachtet wurden. Für nachfolgende Tests wurde eine Anodenbeladung von $0,20 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ gewählt.

5.1.4. Untersuchung des Einflusses der Gasdiffusionsschichten

Um den Einfluss von GDL auf das Brennstoffzellensystem zu untersuchen, wurden vier verschiedene GDLs an der Kathode und Anode verwendet. Im Rahmen dieser Arbeit werden GDLs auf Kohlenstoff-Basis von Sigracet® untersucht. Dies sind GDLs der Typen 28, 29, 39 BC und 39 BB. Die Typenbezeichnung der GDLs erfolgt mit einer Zahl gefolgt von einer Buchstabenkombination. Die Zahl gibt einen Hinweis auf die Eigenschaften wie Material, Dicke, Porosität und hydrophober Anteil in einer GDL an und die Buchstabenkombination gibt Auskunft über den Schichtaufbau (ein-, zwei- oder dreischichtig). Alle hier untersuchten GDLs enthalten eine Kohlenstofffaserschicht mit 5 Gew.-% PTFE und eine zusätzliche MPL-Schicht aus Ruß mit einem PTFE-Anteil von 23 Gew.-%. Die 28 und 29 BC unterscheiden sich in der Gesamtdicke zu 39 BC von $235\ \mu\text{m}$ zu $325\ \mu\text{m}$. 28 und 29 BC unterscheiden sich wiederum in ihrer Porosität, sodass 28 BC eine geringere Porosität als 29 BC aufweist.

Alle zugehörigen unterschiedlichen Parameter des Herstellers sowie die Präferenz der zu verwendeten Typen für verschiedene Brennstoffzellenanwendungen sind im Anhang 8 bei den Materialdaten der GDLs ersichtlich. In Abbildung 42 wird mit Hilfe einer speziellen Variante eines Rasterelektronenmikroskops (engl. Environmental Scanning Electron Microscope, ESEM) ein Querschnitt und die Oberfläche der 39 BC Gasdiffusionslage der Firma SGL Carbon vermessen.

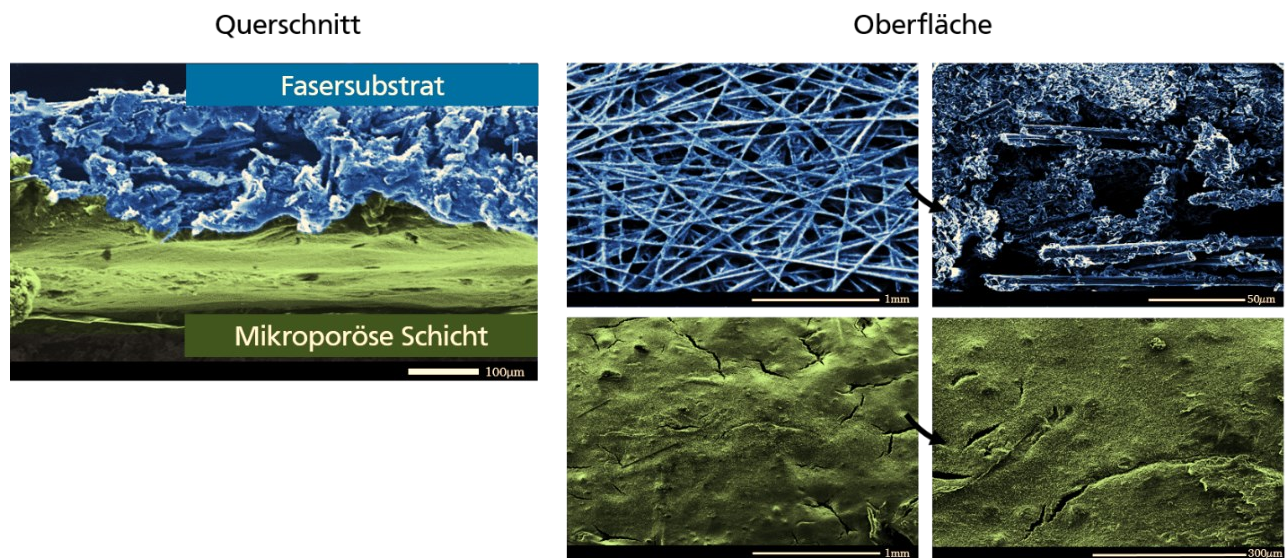
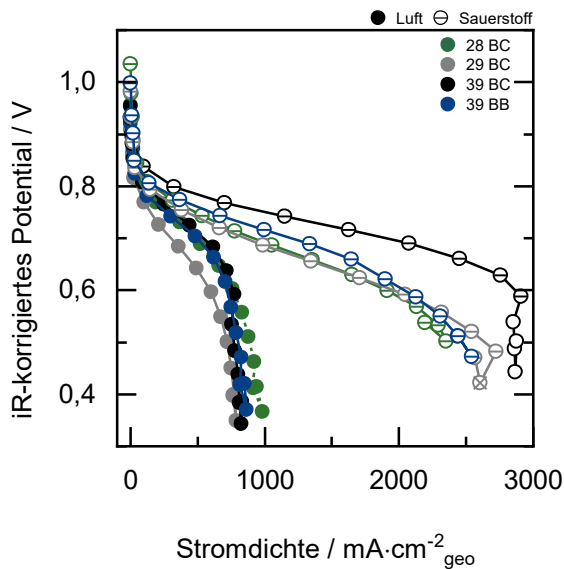


Abbildung 42: Querschnitt und Oberfläche mit Front und Rückansicht einer GDL. Modell des Fasersubstrats (blau), sowie einer mikroporösen Schicht (grün). REM Aufnahmen von B. Thybusch, Fachbereich Material- und Geowissenschaften (TU Darmstadt).

Für die Variation der vier GDL-Typen wurden kommerziell erhältlichen CCMs von Ionpower mit einer Beladung von $0,30\ \text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ auf Anode und Kathode verwendet, so dass der reine Einfluss der verschiedenen GDLs zu testen. Abbildung 43 a zeigt die Polarisationskurven und b die Stromdichten bei einem konstanten Potentialwert von $0,60\ \text{V}$ für Luft- und Sauerstoff.

a)



b)

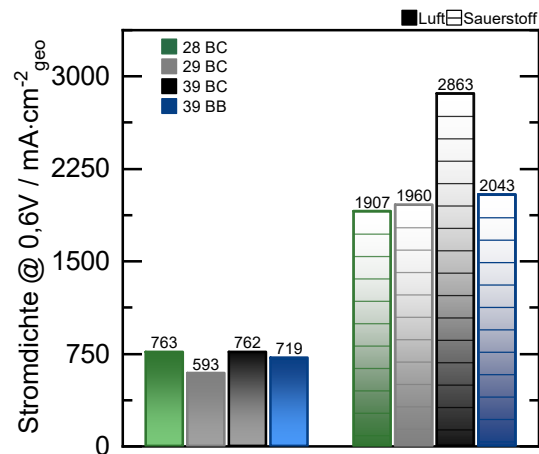


Abbildung 43: a) ORR-Polarisationskurven gemessen mit verschiedenen GDL-Typen 28, 29, 39 BC und 39 BB mit kommerzieller HP-CCM von Ionpower b) Stromdichten bei einer widerstandskorrigierten Spannung von 0,60 V, Katalysatorbeladung an der Kathode: 0,30 mg·cm⁻²Pt, [geschlossene Symbole: Luft; offene Symbole mit Strich: Sauerstoff], Messbedingungen: H₂/O₂, Durchfluss 0,20 L·min⁻¹, 100 %RH, 5 cm² Zelle, Zelltemperatur: 80 °C, 39 BC GDL, Scan: OCV vs. 0,30 V.

Abbildung 43 a zeigt Veränderungen des Polarisationsverhaltens in Bezug auf die GDL auf. Während mit Ausnahme der 29 BC alle GDLs bei Luftmessungen ähnlich sind, ist das Verhalten mit reinem Sauerstoff eindeutig abweichend und zeigt mit der 39 BC eine deutliche Leistungssteigerung gegenüber den anderen GDLs an. Das Verhalten bei Luftmessungen könnte ein Hinweis auf das Kompressionsverhalten und den Wasserhaushalt sein.

Der Hersteller gibt an, dass die auffälligsten Unterschiede zwischen den Typen 29 und 39 BC in der Schichtdicke zu finden sind. Allerdings weist die 28 BC die gleiche Schichtdicke wie die 29 BC auf. Daher könnte es sein, dass die Kombination aus Schichtdicke und hoher Porosität einen Einfluss auf den Kontaktwiderstand in der Zelle hat. Um diese Differenz zu charakterisieren, wären weitere Untersuchungen notwendig.

Weiterhin zeigen die Messungen mit reinem Sauerstoff bei 100 %-RH, dass sich 28 und 29 BC in den Polarisationskurven nicht mehr unterscheiden, während bei 39 BB leichte und bei 39 BC klare Veränderungen zu sehen sind.

Dies macht deutlich, wie effektiv die GDLs das Wassermanagement in der PEMFC unterstützen und wie leicht Parameter wie Schichtdicke und Porosität die Eigenschaften einer GDL verändern können. Die richtige Wahl der GDL ist wichtig, um eine optimale Leistung zu erzielen. Die 39 BC erreicht höhere Stromdichten und zeigt eine starke Abweichung gegenüber den anderen Polarisationskurven ab einem Potential unter 0,60 V. Dies zeigt, dass die Stromdichte mit abnehmendem Potential nicht mehr zunimmt, sondern konstant bleibt. Bei einigen Messungen wird in diesem Bereich kein

konstantes, sondern ein sprunghafter Wechsel zwischen hohen und niedrigen Stromdichtewerten beobachtet, wie in Abbildung 43 a mit der 29 BC gezeigt wird.

Ein Beispiel hierfür ist, dass bei einem Potential von 0,48 V eine maximale Stromdichte von 2723 mA·cm⁻² erreicht wird, während bei dem nächst niedrigeren Potenzial von 0,42 V nur eine maximale Stromdichte von 2605 mA·cm⁻² gemessen wird. Dieses inkongruente Verhalten tritt in den meisten Fällen außerhalb des kinetischen und ohmschen Bereichs auf und wird relevant, sobald ein niedriges Potential erreicht wird. Nicht bei allen Messungen wird dieses inkongruente Verhalten beobachtet, daher wird vermutet, dass der Wassertransport in der GDL pulsweise verläuft.¹³³

Die Darstellung in Abbildung 43 b zeigt ebenfalls einen signifikanten Einfluss der Sauerstoffmessung auf die GDL 39 BC und eine Abweichung von 31,2 % gegenüber den anderen GDLs, die eine durchschnittliche Stromdichte von 1970 mA·cm⁻² erreichen. Dieses Phänomen wird nur bei Sauerstoffmessung beobachtet und unterstützt die Annahme des Wassermanagements. Denn auch hier kann aufgrund von kommerziell eingesetzter CCMs ausgeschlossen werden, dass die Platinbeladung einen Einfluss auf das Polarisationsverhalten hat.

Um den Einfluss der GDL weiter aufzuklären, wird die elektrochemische Pt-Oberfläche mittels Cyclovoltammetrie charakterisiert, die entsprechenden CVs sind in Abbildung 44 a dargestellt.

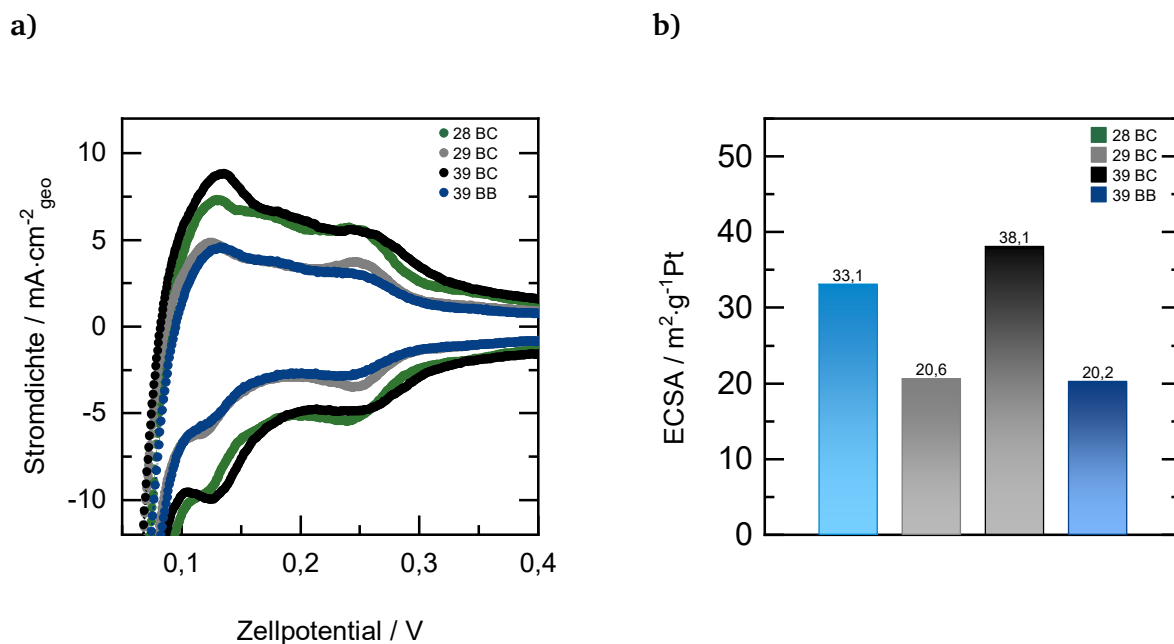


Abbildung 44: Cyclovoltagramme und die Bestimmung der elektrochemisch aktiven Oberfläche gemessen mit verschiedenen GDL-Typen 28, 29, 39 BC und 39 BB mit kommerzieller HP-CCM von Ionpower, a) CVs und b) berechnete ECSA der MEAs nach der Aktivierungsphase, Messbedingungen: Katalysatorbeladung an der Kathode: 0,30 mg·cm⁻²Pt, H₂/N₂, Durchfluss 0,20 L·min⁻¹, 5 cm² Zelle, Zelltemperatur: 35 °C, 39 BC GDL, Scan: 0,05 bis 0,80 V.

In diesem Fall liegt die Platinbeladung konstant bei 0,30 mg·cm⁻² und die CCM wurde kommerziell von der Firma IonPower hergestellt. Alle gezeigten CVs entsprechen dem zu erwartenden CV für Pt/C mit Peaks im Bereich von 0,05 bis 0,40 V. Die verwendeten GDLs haben einen erheblichen Einfluss auf die Größe des Doppelschichtbereichs und die Pt-Peaks. Es scheint, dass die Katalysatorschicht auf

der CCM durch die GDL oder die daraus resultierende Wasserverteilung unterschiedlich kontaktiert wird.

Um dies zu quantifizieren, werden die ECSA-Daten aus den Peaks berechnet und in Abbildung 44 b dargestellt. Werden die einzelnen GDLs betrachtet, fällt auf, dass die ECSA-Werte sich in zwei Gruppen einteilen lassen.

Die 39 BC zeigt eine deutlich bessere Zugänglichkeit der Platinadsorption und -desorption und erreicht den höchsten Wert von $38,1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ gefolgt von 28 BC mit $33,1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Die unteren Werte liegen in einem ähnlichen Bereich, mit ECSA-Werten von $20,6 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ bei 29 BC und $20,2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ bei 39 BB.

Zusammenfassend deuten die Ergebnisse darauf hin, dass der Unterschied in der elektrochemischen Oberfläche eher auf die Materialeigenschaften und Wassertransporteigenschaften der GDLs zurückzuführen ist. Für alle GDLs konnten in den Polarisationskurven sehr hohen Stromdichten erreicht werden. Die Messung mit dem 39 BC zeigt sich als optimal für das hier verwendete PEMFC-System und wurde auch für nachfolgende Untersuchungen verwendet.

5.1.5. Untersuchung des Einflusses des Feuchtigkeitsgehalts

Um die Auswirkungen der relativen Luftfeuchtigkeit sowohl auf der Anoden- als auch auf der Kathodenseite zu bestimmen, wurde eine MEA bestehend aus einer CCM mit einer Platinbeladung von $0,20 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ und einer 39 BC GDL verwendet.

Die relative Luftfeuchtigkeit wurde von 16 bis 100 % variiert. Die resultierenden Polarisationskurven für Luft und reinem Sauerstoff sind in Abbildung 45 dargestellt.

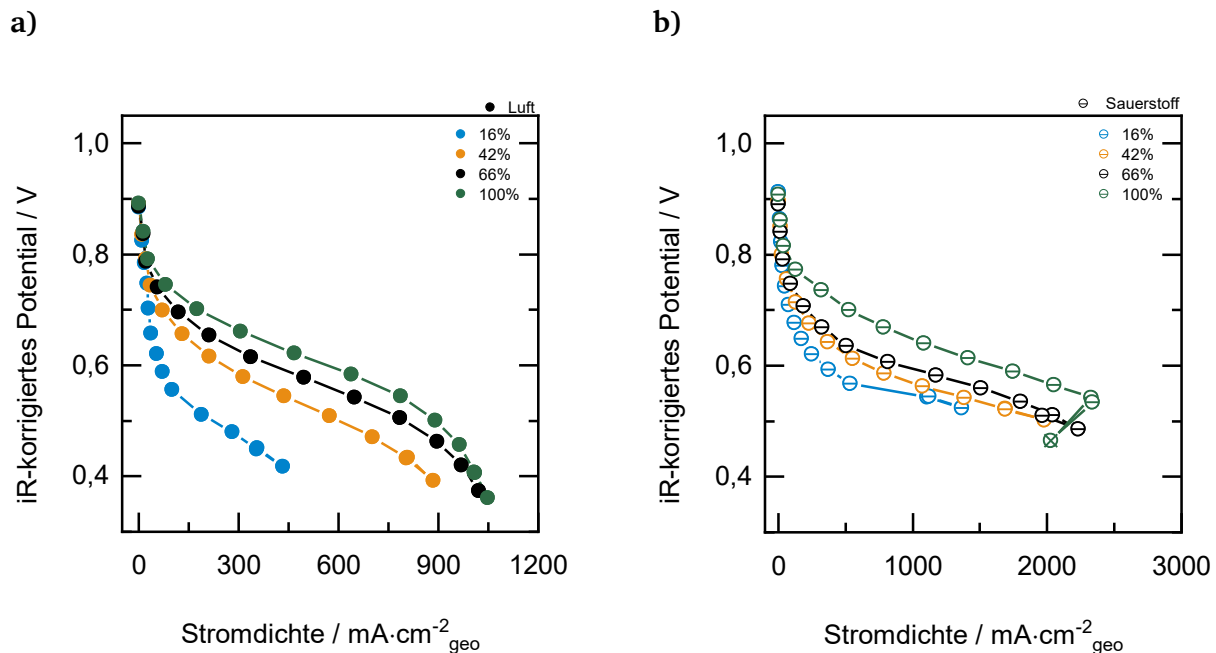


Abbildung 45: ORR-Polarisationskurven a) H_2/Luft und b) H_2/O_2 gemessen bei relativen Feuchten von 16, 42, 66 und 100 %-RH, [geschlossene Symbole: Luft; offene Symbole: Sauerstoff], Messbedingungen: Durchfluss $0,20 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, 5 cm^2 Zelle, Zelltemperatur: $80 \text{ }^\circ\text{C}$, 39 BC GDL, Katalysatorbeladung Kathode: $0,20 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}\text{Pt}$, Scan: OCV vs. $0,30 \text{ V}$.

Die Polarisationskurven für jede Feuchtigkeitseinstellung wurden dreimal wiederholt, um sicher zu stellen, dass nach ändern der relativen Feuchte ein stabiler Messpunkt erreicht wurde. Eine bessere Leistung der MEA wird in beiden Fällen bei einer relativen Feuchtigkeit von 100 %-RH beobachtet. Wie erwartet nimmt die Zelleistung mit abnehmender relativer Feuchte deutlich ab. Bei niedrigen relativen Feuchten wie 16 und 42 %-RH könnte die Membran nicht ausreichend befeuchtet sein und die Zelle aufgrund der begrenzten Protonenleitfähigkeit nicht voll funktionsfähig. Darüber hinaus werden bei 16 und 42 %-RH nur niedrige Stromdichten erreicht, bei denen noch keine Stofftransportlimitierung stattfindet.

Basierend auf diesen Ansätzen wird hier am ehesten ein Problem des Wassermanagements und somit der ionischen Kontaktierung innerhalb der Zelle vermutet. Ab einer relativen Feuchtigkeit von 66 bis 100 %-RH werden andere Ergebnisse erzielt und zeigen entsprechend gute Polarisationskurven mit einem Optimum bei 100 %-RH auf.

In Abbildung 46 wird der elektrische Widerstand der Zelle gegen die Stromdichte gezeigt, diese Darstellung wird hier nochmal aufgegriffen vor allem wegen der Zellabhängigkeit der relativen Luftfeuchten.

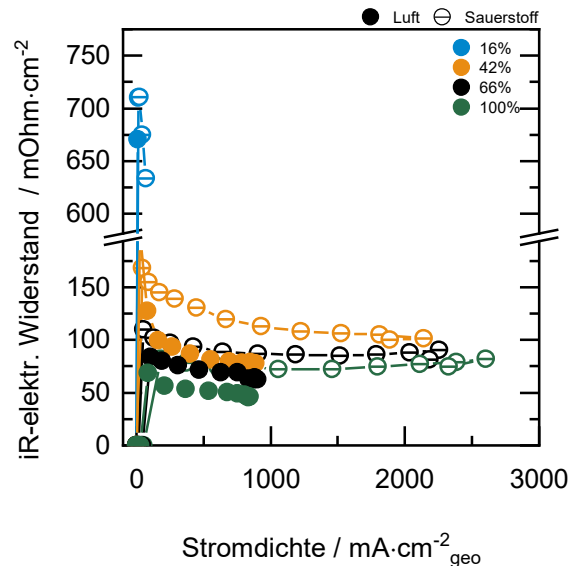
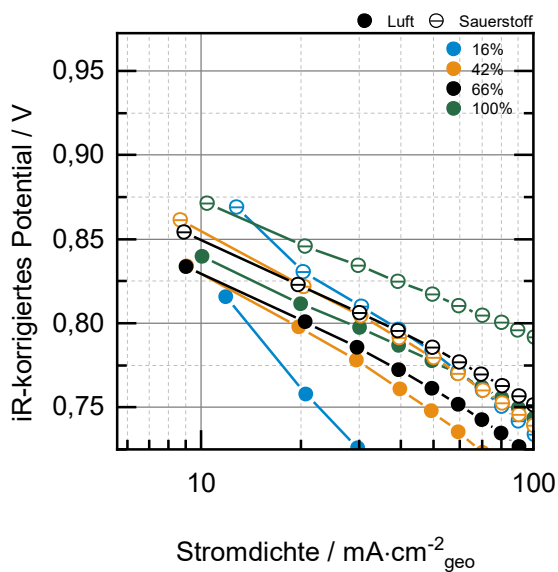


Abbildung 46: Elektrischer Widerstand der eingestellten relativen Feuchten von 16, 42, 66 und 100 %-RH, [geschlossene Symbole: Luft; offene Symbole: Sauerstoff], Messbedingungen: H₂/ Luft und H₂/O₂, Durchfluss 0,20 L·min⁻¹, 5 cm² Zelle, Zelltemperatur: 80 °C, 39 BC GDL, Katalysatorbeladung Kathode: 0,20 mg·cm⁻²Pt, Scan: OCV vs. 0,30 V.

Es ist zu erkennen, dass der Widerstand ab einer Stromdichte von 1000 mA·cm⁻² einen stabilen Wert annimmt und dies wie bereits in Kapitel 5.1.1 ein Indiz dafür ist, dass die Membran nicht trocken vorliegt. Mit zunehmendem Widerstand jeweils bei Luft und Sauerstoff bei einer rel. Feuchte von 16 %-RH wird eine sogenannte „trockene“ Membran vermutet, da Widerstände über 700 mOhm·cm⁻² in der Zelle erreicht werden und diese mit steigender rel. Feuchte um ca. 1/7 reduziert wird.

Es ist möglich, dass die Widerstandsstabilität, die von der relativen Luftfeuchtigkeit abhängt, auf die Beweglichkeit der Protonen in der Membran zurückzuführen ist, jedoch gibt es viele andere Widerstände in der Zelle, die ebenfalls einen Einfluss haben könnten (siehe 4.3.3). Detaillierte Effekte der relativen Feuchte werden anhand von Tafel-Plots erläutert, die in Abbildung 47 dargestellt sind. Hierbei werden durch die logarithmische Stromdichte gegen die widerstandskorrigierte Zellspannung die Tafel-Plots aufgezeigt. Die Tafel-Plots werden mit Hilfe einer linearen Regression über den kinetischen Bereich von 10 bis 100 mA·cm⁻² bestimmt, die erhaltene Steigung entspricht der Tafel-Steigung.

a)



b)

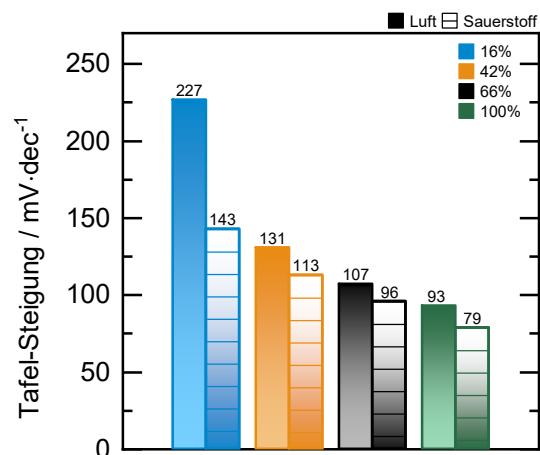


Abbildung 47: a) Vergleich von Tafel-Plots b) die aus a) resultierenden Tafelsteigungen bei relativen Feuchten von 16, 42, 66 und 100 %-RH, [geschlossene Symbole: Luft; offene Symbole mit Strich: Sauerstoff], Messbedingungen; H_2/O_2 , H_2/Luft , Durchfluss $0,20 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, 5 cm^2 Zelle, Zelltemperatur: $80 \text{ }^\circ\text{C}$, 39 BC GDL, Katalysatorbeladung Kathode: $0,20 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}\text{Pt}$, Scan: OCV vs. $0,30 \text{ V}$.

Die Tafel-Plots können verwendet werden, um die Auswirkungen der relativen Feuchte mit Werten von 16 bis 100 %-RH im niedrigen Stromdichtenbereich zu erfassen.

Unabhängig vom verwendeten Oxidationsmittel ist deutlich zu erkennen, dass hohe Tafelwerte darauf hinweisen, dass die Reaktionskinetik an der Elektrodenoberfläche begrenzt ist und dass es Schwierigkeiten bei der Diffusion der Reaktanten an die Elektrodenoberfläche geben kann. Niedrige Feuchten führen aufgrund der langsamen Transportprozesse der Protonen, die durch die Membran geleitet werden, und der langsameren Reaktionsgeschwindigkeit an der Elektrode selbst zu einer schwächeren Kinetik. Aufgrund der hohen Tafel-Werte mit niedriger Feuchte sind weitere unbekannte Verluste innerhalb der Katalysatorschicht möglich.

Mit einer rel. Feuchte von 100 %-RH verhält sich das System im Bereich der zu erwarteten und literaturbekannten Tafel-Steigungen. Allerdings ist zu beachten, dass bei vollständig gesättigten Systemen die Gefahr einer Überflutung bei hohen Stromdichten besteht, da Wasser als Produkt an der Kathode abtransportiert werden sollte. Hierbei kann sich Wasser in den Kanälen der GDL ansammeln und dadurch den Gastransport hemmen. Diese Ergebnisse zeigen, dass die relative Feuchte einen Einfluss auf die Elektrodenkinetik ausübt, aber um genauere Aussagen über die ORR-Kinetik machen zu können, sollten die niedrigen Stromdichtebereiche detaillierter untersucht werden. Die Polarisationskurven in diesem niedrigen Stromdichtebereich sind zu nah aneinander, um Unterschiede zu analysieren.

5.1.6. Einfluss des Ionomer-Kohlenstoff-Verhältnisses auf den Sprühprozess und die Leistungsdaten der resultierenden MEAs

Mit Hilfe einer Studie zur Stabilität von Suspensionen konnten wichtige Erkenntnisse über die visuelle Alterung, die Stabilität und die Veränderungen der Zusammensetzung gewonnen werden. Die Studie umfasste die Betrachtung von Fotografien, die die Auswirkungen der Alterung und Stabilität auf die Suspensionen veranschaulichen.

Abbildung 48 a zeigt einen Ausschnitt des Aufbaus zur visuellen Studie und Abbildung 48 b zeigt ein Screening des Tintenrezepts mit fünf verschiedenen Lösungsmitteln, die von null bis mehr als 72 h die Stabilität der Tinte darstellen.

a)



b)



Abbildung 48: Fotodokumentation a) Fotoaufnahmestation und b) Stabilitätstest der Standard- Tintenzusammensetzung mit fünf verschiedenen Lösungsmitteln H₂O, MeOH, EtOH und 1-,2-Propanol und einem IC-Verhältnis von 0,54 und einem Verhältnis von Wasser zu Alkohol von 0,04.

Die auf der Basis von Wasser (H₂O), Methanol (MeOH), Ethanol (EtOH) und 1,2-Propanol (PrOH-1,-2) hergestellten Tinten waren über einen Zeitraum von etwa 72 h stabil und zeigten keine Sedimentation. Auf der Grundlage der früheren Tintenzusammensetzungen und der dargestellten Stabilität bei einem IC-Verhältnis von 0,54 und einem Verhältnis von Wasser zu Alkohol von 0,04 wurde als Lösungsmittel 2-Propanol weiterhin beibehalten.

Drei Membranelektrodenheiten wurden mit unterschiedlichen Ionomer zu Kohlenstoffverhältnissen für die Kathodenseite anhand der Standard-Tintenzusammensetzung präpariert und mit IC-Verhältnissen von 0,20, 0,54 und 0,95 verglichen (Tintenzusammensetzung, siehe Tabelle 2, Anhang 8).

Die Anodenseite wurde generell mit einem IC-Verhältnis von 0,54 beladen und die Platinbeladung beider Elektroden betrug 0,20 mg·cm⁻². Die IC-Verhältnisse werden in den Polarisationskurven als

Auftragung der widerstandskorrigierten Spannung gegen die Stromdichte, sowie den ermittelten Stromdichten bei einem konstanten Potentialwert von 0,60 V mit Luft- und Sauerstoffmessungen dargestellt.

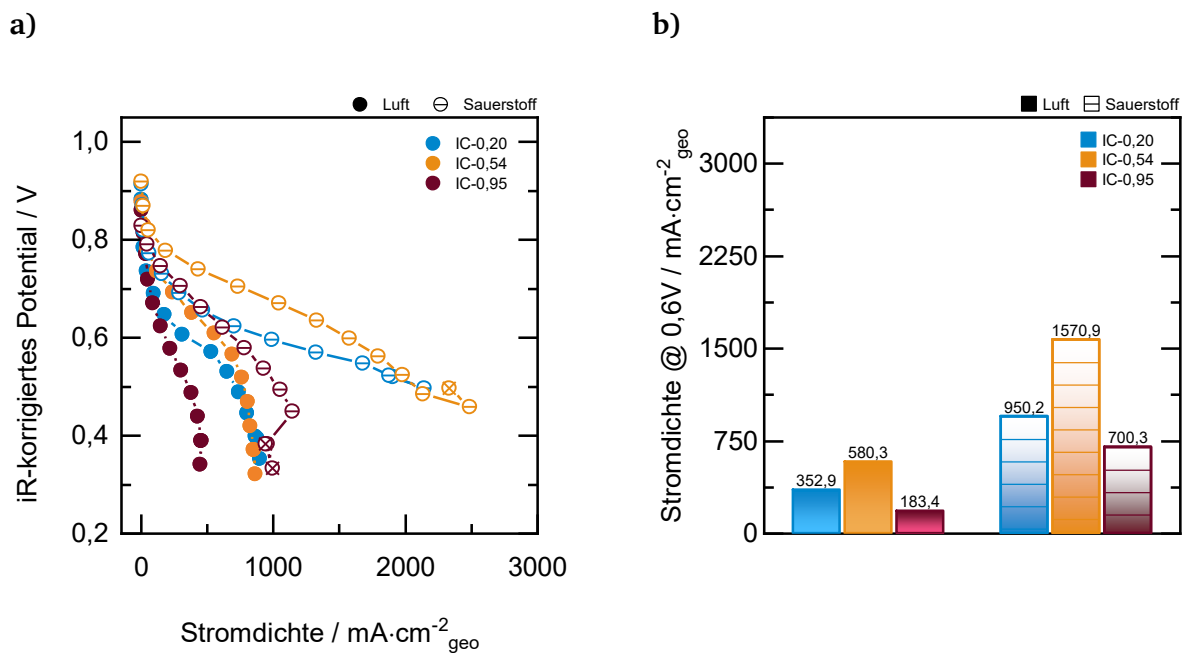


Abbildung 49: a) ORR-Polarisationskurven gemessen mit drei verschiedenen IC-Verhältnissen b) Stromdichten bei einer widerstandskorrigierten Spannung von 0,60 V und deren Katalysatorbeladung an Kathode: 0,20 mg·cm⁻²Pt, [geschlossene Symbole: Luft; offene Symbole mit Strich: Sauerstoff], Messbedingungen: H₂/O₂, H₂/Luft, Durchfluss 0,20 L·min⁻¹, 100 %RH, 5 cm² Zelle, Zelltemperatur: 80 °C, 39 BC GDL, Scan: OCV vs. 0,30 V.

Die Polarisationskurven in Abbildung 49 a zeigen, dass unabhängig von Luft- oder Sauerstoffmessungen der gleiche Trend bezüglich der IC-Verhältnisse zu erkennen ist und ähnliche Werte für die Leerlaufspannung als Ausgangspunkt der Kurven gelten. Ein IC-Verhältnis von 0,54 zeigt in dieser Variation gegenüber 0,20 und 0,95 ein optimales Verhältnis auf. Diese weist im Vergleich zu den anderen Verhältnissen die geringsten Spannungsverluste auf, dies wird sowohl bei niedrigen als auch bei hohen Stromdichten beobachtet. Die IC-Verhältnisse mit 0,20 und 0,95 weisen einen geringen Wirkungsgrad auf, sodass deutlich wird, dass bereits bei einer Zu- oder Abnahme einer geringen Ionermenge zu teilweise erheblichen Spannungsverlusten in der Zelle kommen kann. Abbildung 49 b zeigt die starken Abweichungen der Stromdichten bei einem konstanten Potentialwert von 0,60 V und bestätigt das optimale Verhältnis von 0,54 bei einer konstanten Platinbeladung von 0,20 mg·cm⁻². Die Leistung nimmt mit den Verhältnissen von 0,54 auf 0,20 und bis zu 0,95 ab. Bei einem mittleren Stromdichtewert der Luftmessung von 372,2 mA·cm⁻² bei 0,60 V erreicht das IC-Verhältnis von 0,54 eine Leistungssteigerung von 35,86 %. Der Mittelwert für Sauerstoff beträgt 1073,8 mA·cm⁻² und zeigt eine Leistungssteigerung von 31,64 % an. Dies bestätigt, dass zur Erzielung einer bestimmten Leistung zunächst auf eine stabile Wechselwirkung zwischen Ionomer und Kohlenstoff geachtet und je nach verwendetem Material eine optimale

Zusammensetzung für das Brennstoffzellensystem entwickelt werden sollte. Um einen besseren Einblick in die einzelnen Bereiche der Polarisationskurven zu erhalten, zeigt Abbildung 50 Stromdichteverteilungen mit widerstandskorrigierten Spannungen über konstante Stromdichten für Luftmessungen im Bereich von 10, 50, 100, 200, 400, 600 und 800 mA·cm⁻² sowie Sauerstoffmessungen von 50, 100, 250, 500, 1000, 1500, 2000 und 2500 mA·cm⁻².

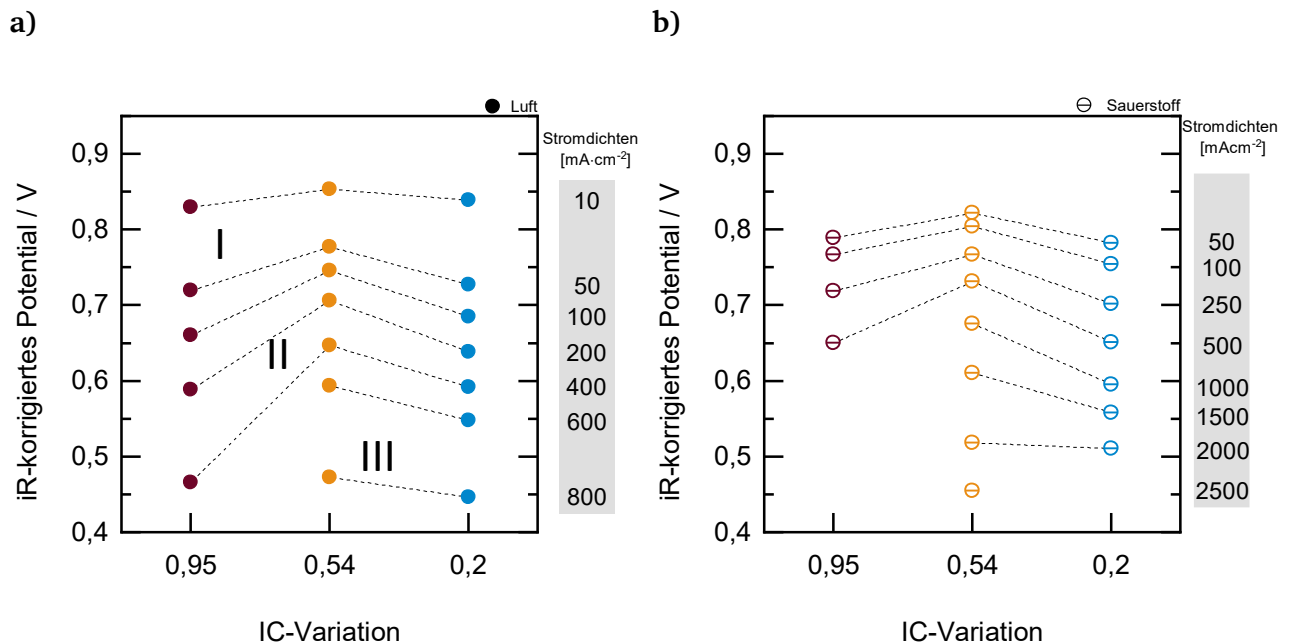


Abbildung 50: Konstante Stromdichteverteilungen markiert in drei typische Polarisationsbereiche. Mit drei verschiedenen IC-Verhältnissen gemessen bei a) H₂/Luft b) H₂/O₂, [geschlossene Symbole: Luft; offene Symbole mit Strich: Sauerstoff], Messbedingungen: Katalysatorbeladung an Kathode: 0,20 mg·cm⁻²Pt, Durchfluss 0,20 L·min⁻¹, 100 %RH, 5 cm² Zelle, Zelltemperatur: 80 °C, 39 BC GDL, Scan: OCV vs. 0,30 V.

Die Darstellung in Abbildung 50 a und b mit den unterschiedlichen konstanten Stromdichten zeigt die möglichen drei Polarisationsbereiche an, die allgemein für die Abnahme der Zellspannung in der PEMFC verantwortlich sind. Das Verhalten im katalytischen Aktivitätsbereich wird mit niedrigen Stromdichten und hohen Potentialen abgebildet. Bis zu einer Stromdichte von 100 mA·cm⁻² variieren die Werte der Leerlaufspannung und der Aktivierungsüberpotentiale nicht wesentlich, der Trend mit einem etwas besseren Wirkungsgrad gegenüber dem IC-Verhältnis von 0,54 ist dennoch erkennbar. Im mittleren linearen Bereich der Stromdichten bis ca. 600 mA·cm⁻² für Luft und bis ca. 2000 mA·cm⁻² für Sauerstoff und den mittleren Potentialwerten, verhalten sich die IC-Verhältnisse im gleichen Trend wie im Aktivierungsbereich, sodass die katalytische Reaktionsgeschwindigkeit des ohmschen Überpotentials entspricht, jedoch etwas ausgeprägter bei niedrigem und hohem Ionomermengen. Die Reaktionsgeschwindigkeit hängt von der Protonenleitung und der Diffusion der Gasreaktanten ab. Bei hohen Stromdichten im massentransportbegrenzten Bereich zeigen Luft- und Sauerstoffmessungen, dass mit einer höheren Ionomermenge keine hohen Stromdichten erreichbar sind. Hervorgehoben wird hier die Unzugänglichkeit der Gastransportkanäle, sowie die Abnahme der

elektrischen Leitfähigkeit der Katalysatorschicht. Es wird vermutet, dass die Kanäle in der Katalysatorschicht mit steigender Ionomermenge blockiert und die Reaktanten- und Produktdiffusion dadurch gestört werden. Bei relativ geringen Ionomermengen, wie einem IC-Verhältnis von 0,20, nimmt die Zellspannung mit hohen Stromdichte deutlicher ab als die bei 0,54. Weitere Stromdichten in Höhe von $2500 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ werden mit geringen Ionomermenge bei Sauerstoffmessungen nicht erreicht. Basierend auf den Polarisationskurven werden die Annahmen anhand von weiteren elektrochemischen Untersuchungen überprüft. Die um den Wasserstoffübergang und die Doppelschichtkapazität korrigierten zyklischen Voltagramme werden in Abbildung 51 a gezeigt, eine Übersicht der berechneten Werte für die elektrochemisch aktive Oberfläche der IC-Variationen sind in Abbildung 51 b dargestellt.

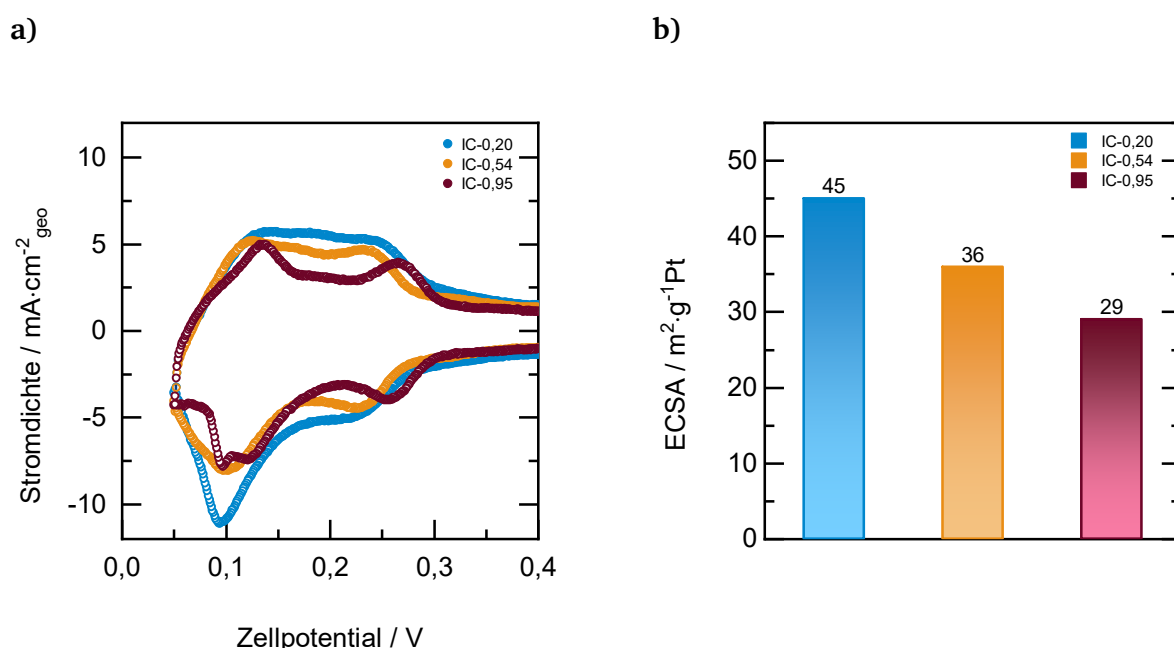


Abbildung 51: Cyclovoltagramme und die Bestimmung der elektrochemisch aktiven Oberfläche gemessen mit drei verschiedenen IC-Verhältnissen, a) CVs und b) berechnete ECSA der MEAs nach der Aktivierungsphase, Messbedingungen: Katalysatorbeladung an der Kathode: $0,20 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}\text{Pt}$, H_2/N_2 , Durchfluss $0,20 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, 5 cm^2 Zelle, Zelltemperatur: $35 \text{ }^\circ\text{C}$, 39 BC GDL, Scan: 0,05 bis 0,80 V.

Alle gezeigten CVs entsprechen dem zu erwartenden CV für Pt/C mit Peaks im Bereich von 0,05 bis 0,40 V. Die Ausprägung der Peaks ist auf die unterschiedlichen Ionomermengen zurückzuführen. Bei Betrachtung der erhaltenen Ergebnisse für die ECSA fällt bei einem IC-Verhältnis von 0,20 auf, dass die höchste ECSA von $45 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ermittelt wird, gefolgt von 36 und $29 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ mit steigender Ionomermenge. Dieses Verhalten zeigt, dass bei einem IC-Verhältnis von 0,20 möglicherweise eine geringe Menge an Ionomer eine größere Katalysatoroberfläche für elektrochemische Reaktionen bereitstellt. Die aktive Oberfläche wird möglicherweise blockiert, was wiederum die niedrigeren Werte der ECSA mit steigender Ionomermenge erklärt. Die CCMs wurden mit der gleichen Menge an Platin beladen und die gleiche GDL 39 BC verwendet, um keine signifikanten Veränderungen im

System zu bewirken. Es kann somit davon ausgegangen werden, dass die Veränderungen durch den Einfluss der Ionomermenge stattfinden. Unterstützt wird diese Annahme durch die Grundlage der Reproduzierbarkeits- und GDL-Variationsergebnissen.

Zusammenfassend wurde das optimale Verhältnis zwischen Ionomer und Kohlenstoff für PEMFC-Untersuchungen bei 0,54 entnommen, deutliche Unterschiede in den IC-Verhältnissen in Polarisationskurven und in der Stromdichteverteilung zeigen, dass das Gleichgewichtsverhältnis zwischen Ionomer und Kohlenstoff in der PEMFC zu berücksichtigen ist, dabei erlangte das optimale Verhältnis minimale Spannungsverluste und erreichte die höchsten Stromdichten bei etwa $2500 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Bei hoher und niedriger Ionomermenge sind deutliche Spannungsabfälle zu beobachten. Die schlechteste Leistung geht mit einem IC-Verhältnis von 0,95 einher. Diese Wechselwirkung mit Ionomer zu Kohlenstoff wurde mit einer Blockierung der Kanäle angenommen. Es könnte jedoch eine weitere Wechselwirkung stattfinden, so dass es möglich wäre, dass das überschüssige Ionomer mit den Platinpartikeln an der Oberfläche interagiert und den Katalysator durch Blockieren der aktiven Zentren vergiftet. Dieses Phänomen könnte durch den erhöhten Widerstand des Sauerstofftransports erklärt werden.

Beide Annahmen sind möglich, da Nafion™ die Eigenschaft hat, mit den hydrophilen Sulfonsäuregruppen auf Platinpartikeln zu adsorbieren und sich mit dem hydrophoben Rückgrat an den Kohlenstoff abzulagern, was durch mehrere Publikationen gestützt wird.^{73, 106, 134-137}

Weiterhin wurde die spezifische Oberfläche mit zyklischen Voltagrammen bestimmt, je mehr Ionomer zugegeben wird, desto schlechter wird die spezifische Oberfläche pro Gramm, so dass eine Blockierung der Kanäle realistisch erscheint. In einem PEMFC-System ist es wichtig, genügend Ionomer in der Zusammensetzung vorliegen zu haben. Dabei darf nicht vergessen werden, dass Nafion™ mehrere Funktionen besitzt und ein optimales Verhältnis die ORR-Aktivität verbessern könnte.⁴⁹ Da eine ausreichende Menge eine gute Protonenleitfähigkeit gewährleisten und gleichzeitig einen ausreichenden Zugang zum Katalysator ermöglichen sollte, um die elektrochemische Reaktion nicht zu hemmen.

5.2. Methodenentwicklung und Übertragung der Herstellung von CCMs bei Verwendung von hydrophoben Katalysatormaterialien

5.2.1. Einfluss der Tintenformulierung auf die Präparation von Katalysatorschichten mit IL modifizierten Katalysatoren

Im Rahmen dieser Arbeit wird der Einfluss von drei ILs auf den Sprühprozess und die resultierende Leistung der MEAs in der PEMFC untersucht. Da nach dem SCILL-Konzept immobilisierte IL sich auch in der Katalysatorfarbe wieder lösen kann, wurde zunächst der Einfluss der direkten Zugabe von IL zu einer Katalysatorfarbe mit modifiziertem Katalysator untersucht. Es wurde visuell untersucht wie sich die Stabilität der Standardfarbe bei Zugabe von 1 Tropfen IL verhält. Abbildung 52 zeigt einen Ausschnitt der dokumentierten Serie der bisher verwendeten Standardfarbe bei Zugabe von 1 Tropfen IL-[BMIM][BETI] (BB), es zeigt ein sofortiges absetzen der Farbe auf.

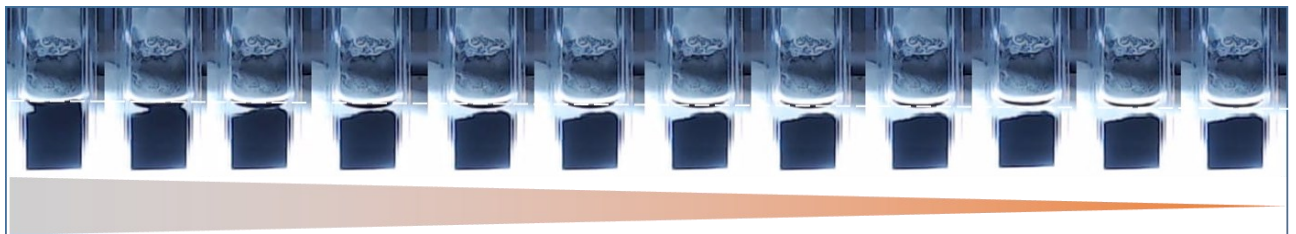


Abbildung 52: Fotodokumentation der Standardfarbe mit IL-Zugabe (1 Tropfen IL-[BMIM][BETI] (BB)).

Mit Hilfe einer Variation der Lösungsmittel in Kombination mit Ionischer Flüssigkeit wird die Farbzusammensetzung soweit optimiert, dass eine IL-Zugabe unter stabilen Voraussetzungen möglich ist. Abbildung 53 a zeigt ein Screening des Farbrezepts mit fünf verschiedenen Lösungsmitteln, die von null bis ca. 7 Stunden die Stabilität der Farbe anzeigen.

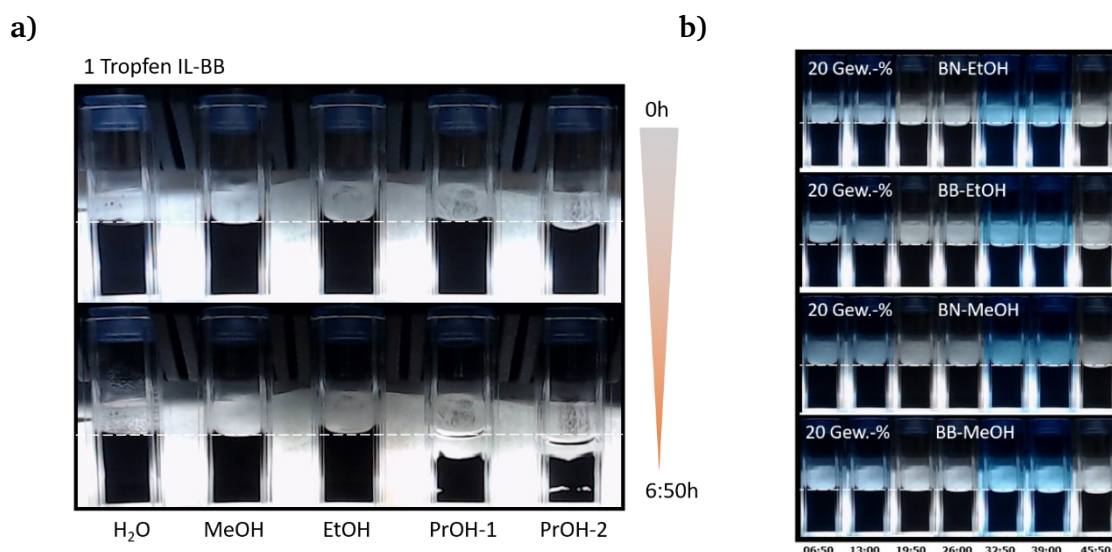


Abbildung 53: Fotodokumentation a) der Lösungsmittelvariation mit IL-Zugabe [BMIM][BETI] (BB), b) Stabilitätstest der Farbzusammensetzung mit IL-Zugabe [BMIM][BETI] (BB) und [BMIM][NTF2] (BN) von 20 Gew.-% für Methanol und Ethanol.

Die Tinten auf Basis von Wasser (H₂O), Methanol (MeOH) und Ethanol (EtOH) zeigen bei Zugabe von einem Tropfen der IL-BB keine optischen Veränderungen auf. Bei 1-,2-Propanol (PrOH-1,-2) sind die Zusammensetzungen über den Zeitraum von ca. 7 Stunden nicht stabil und zeigen eine starke Sedimentation auf. Basierend auf der visuellen Aussage der ersten drei stabilen Tinten werden weitere Tests bezüglich der Zugabe von IL untersucht (Abbildung 53 b). Der kommerzielle Pt/C-Katalysator wird mit einem Anteil von 20 Gew.-% IL nach Kapitel 4.1.3 modifiziert und mit einer Lösungsmittelvariation zwischen Methanol und Ethanol versetzt, um die Stabilisierung der Tintenzusammensetzung innerhalb von ca. 46 Stunden zu erfassen. Die Sprühversuche haben gezeigt, dass reines Wasser in diesem System nicht geeignet ist, da die Membran mit Wasser zu schnell aufquillt und leichtflüchtige Lösungsmittel notwendig sind. Um auszuschließen, dass nur die gewählte IL-[BMIM][BETI] (BB) einen Einfluss in der Tintenzusammensetzung ausübt, wird eine weitere IL, die [BMIM][NTF2] (BN), zum Screening herangezogen. Dies zeigt, dass unabhängig von der IL und dem zugesetzten Lösungsmittel bei der Menge von 20 Gew.-% in der Tintenzusammensetzung keine optischen Veränderungen auftreten, so dass die Standardtinte mit einem Lösungsmittelwechsel von 2-Propanol zu Ethanol verwendet wurde. Für die weiteren elektrochemischen Messungen werden die CCMs mit der neuen Tintenzusammensetzung präpariert, hierbei wird der Pt/C Katalysator wie nach Kapitel 4.1.3 mit verschiedenen ILs modifiziert. Somit können ILs in Verbindung mit einer geeigneten Tintenzusammensetzung zur Beeinflussung der Aktivität in Bezug auf die ORR in einem PEMFC-System untersucht werden.

5.2.2. Reproduzierbarkeit der CCM-Herstellung von mit [BMIM][BETI] modifizierten Katalysatoren

Mit dem Ziel, die Effekte von ILs in einem PEMFC-System zu untersuchen, wurden zunächst drei Pt/C-Katalysatoren mit gleicher Menge an IL [BMIM][BETI] (BB) mit 15 Gew.-% beladen, um deren elektrochemisches Verhalten zu beobachten und deren Reproduzierbarkeit zu veranschaulichen. CCMs werden mit der neuen Tintenzusammensetzung aus dem zu vorherigen Kapitel präpariert und gemäß dem Protokoll in Kapitel 4.3.1 unter gleichen Bedingungen charakterisiert und in Abbildung 54 anhand von Polarisationskurven mit widerstandskorrigierter Spannung entlang der Stromdichte, sowie den ermittelten Stromdichten bei einem konstanten Potentialwert von 0,60 V dargestellt.

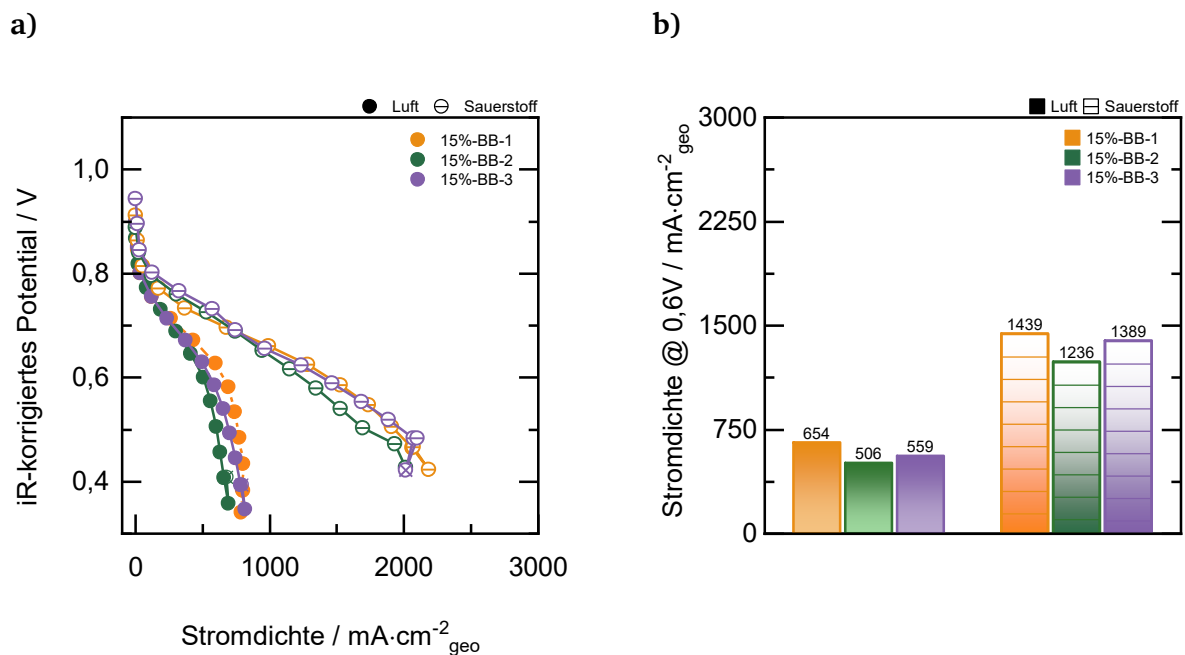
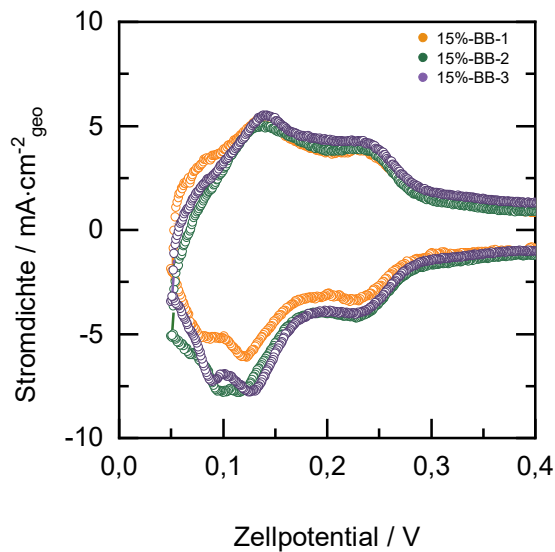


Abbildung 54: a) ORR-Polarisationskurven von drei CCMs mit neuer Tintenzusammensetzung aus Kapitel 5.2.1, mit demselben Anteil an IL von 15 Gew.-% [BMIM][BETI] (BB) b) Stromdichten bei einer widerstandskorrigierten Spannung von 0,60 V, [geschlossene Symbole: Luft; offene Symbole mit Strich: Sauerstoff], Messbedingungen: Katalysatorbeladung an der Kathode: 0,20 mg·cm⁻²Pt, H₂/O₂, H₂/Luft, Durchfluss 0,20 L·min⁻¹, 100 %RH, 5 cm² Zelle, Zelltemperatur: 80 °C, 39 BC GDL, Scan: OCV vs. 0,30 V.

Es konnte für die IL modifizierten Katalysatoren die Zielbeladung sehr reproduzierbar eingestellt werden. Abbildung 54 a zeigt nur kleine Unterschiede in den Polarisationskurven für die dreifache Reproduktion. Leichte Unterschiede ergeben sich vor allem bei niedrigeren Potentialen (Abbildung 54 b). Hier werden bei einem konstanten Potential von 0,60 V für Luftmessungen Stromdichte von 506 bis 654 mA·cm⁻² und für reinen Sauerstoff von 1236 bis 1439 mA·cm⁻² erzielt. Eine unterschiedliche Luft oder Sauerstoffzugänglichkeit könnte die Unterschiede eher im stofftransportlimitierten Bereich erklären. Als weitere Charakterisierung der Elektroden wurde die elektrochemische Pt-Oberfläche mittels Cyclovoltammetrie bestimmt. Die entsprechenden CVs sind in Abbildung 55 a dargestellt.

a)



b)

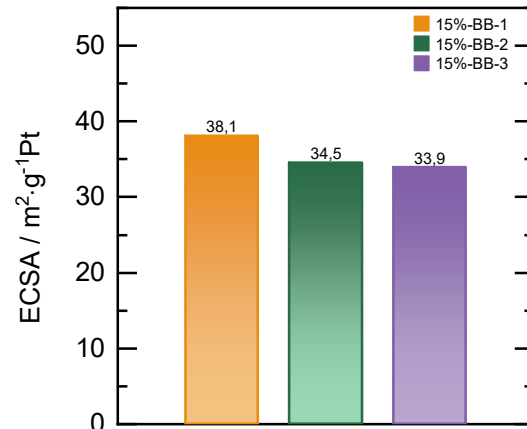


Abbildung 55: Cyclovoltammogramme und die Bestimmung der elektrochemisch aktiven Oberfläche gemessen mit drei verschiedenen MEAs jedoch demselben Anteil an 15 Gew.-% IL-BB, a) CVs und b) berechnete ECSA der MEAs nach der Aktivierungsphase, Messbedingungen: Katalysatorbeladung an der Kathode: 0,20 mg·cm⁻²Pt, H₂/N₂, Durchfluss 0,20 L·min⁻¹, 5 cm² Zelle, Zelltemperatur: 35 °C, 39 BC GDL, Scan: 0,05 bis 0,80 V.

Alle gezeigten CVs entsprechen dem zu erwartenden CV für Pt/C-HISPEC 3000 mit Peaks im Bereich von 0,05 bis 0,40 V. Die Größe der Peaks ist möglicherweise auf die unterschiedliche Anordnung der IL im System zurückzuführen. Die elektrochemische Charakterisierung mit den gemessenen CVs und den ermittelten ECSA-Werten zeigt, dass durch die Zugabe von IL ein signifikanter Einfluss auf die Pt-Oberfläche ausgeübt wird und damit möglicherweise die aktiven Zentren blockiert werden oder keine einheitliche H⁺-Zugänglichkeit aufweisen, was zu unterschiedliche ECSA-Werte in einem Bereich von 34-38 m²·g⁻¹Pt führen kann. Insgesamt wird mit den IL-Modifikationen leicht geringere Reproduzierbarkeit erzielt als für unmodifizierte Katalysatoren (siehe Kapitel 5.1.2).

5.2.3. Einfluss der [BMIM][BETI]-Modifizierung auf die elektrochemischen Eigenschaften

Um den Einfluss der Modifikation von Pt/C Katalysator mit der IL [BMIM][BETI] (BB) weiter zu untersuchen, wurden drei unterschiedlichen Gewichtsanteilen 5, 15 und 20 Gew.-% gewählt um die Polarisationskurven für Luft- und Sauerstoff bestimmt (siehe Abbildung 56).

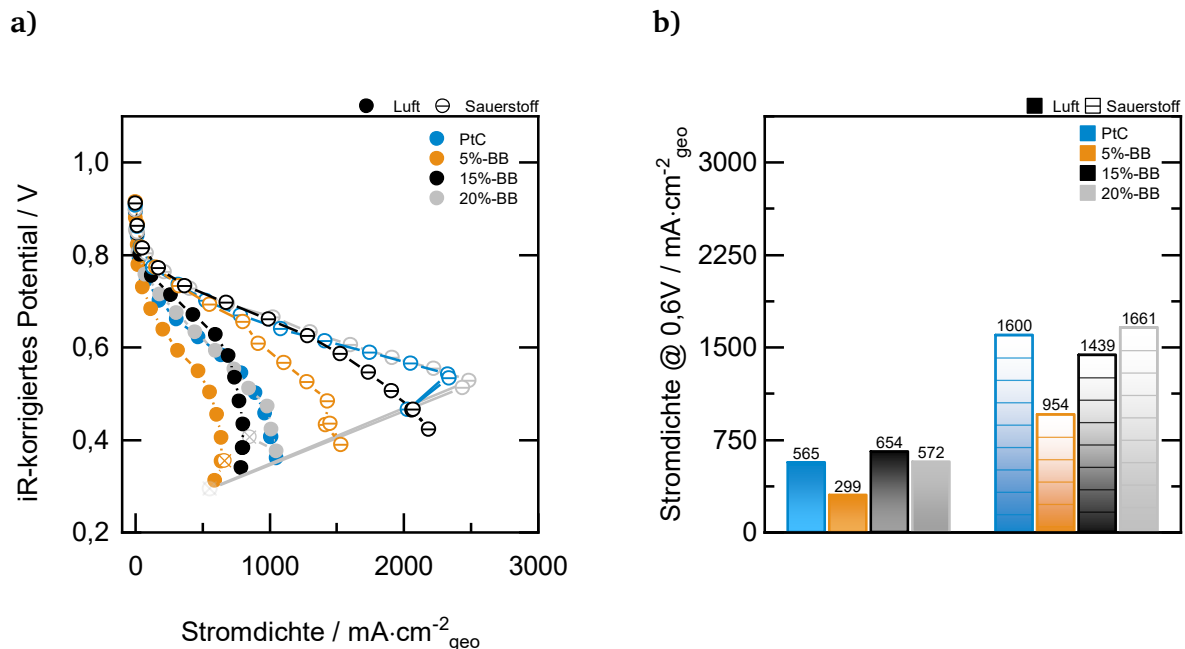


Abbildung 56: a) ORR-Polarisationskurven gemessen mit unbehandelten und IL-[BMIM][BETI] (BB) -modifizierten Katalysatoren sowie deren b) Stromdichten bei einer widerstandskorrigierten Spannung von 0,60 V und deren Katalysatorbeladung an der Kathode: 0,20 mg·cm⁻²Pt, [geschlossene Symbole: Luft; offene Symbole mit Strich: Sauerstoff], Messbedingungen: H₂/O₂, Durchfluss 0,20 L·min⁻¹, 100 %RH, 5 cm² Zelle, Zelltemperatur: 80 °C, 39 BC GDL, Scan: OCV vs. 0,30 V (offene Symbole mit einem x gekennzeichnet: GGW-Störung im diffusionslimitierten Bereich).

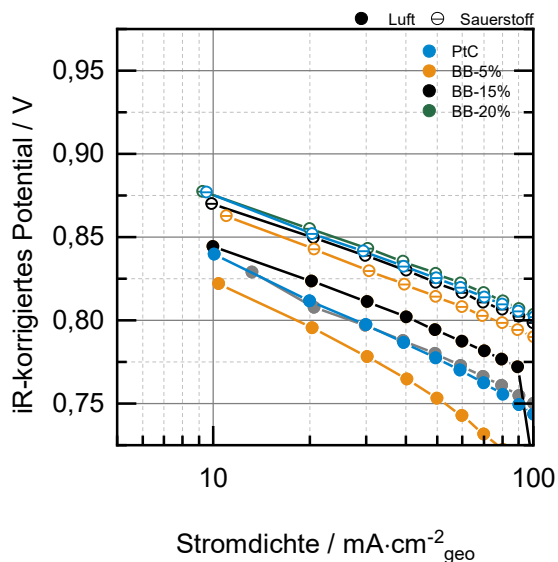
Abbildung 56 a zeigt eine Änderung des Polarisationsverhaltens in Bezug auf die SCILL-Katalysatoren in Abhängigkeit von der IL-Beladung. Die Polarisationskurven zeigen deutlich, dass das Verhalten bei der kleinsten Beladung von 5 Gew.-% einen sichtbaren Leistungsverlust sowohl für Luft wie auch Sauerstoff-Messungen aufweist. Bei der 15 Gew.-% Beladung ergibt sich in den kinetischen und ohmschen Bereichen bei Stromdichten unter 1000 mA·cm⁻² eine leichte Aktivitätssteigerung.

Im stofftransportlimitierten Bereich wird jedoch eine Abnahme der Kurven gegenüber dem unbehandelten Katalysator beobachtet. Auffällig verhalten sich die Polarisationskurven mit der 20 Gew.-% Beladung, da hier das gleiche Verhalten wie bei der unbehandelten MEA beobachtet wird. Abbildung 56 b zeigt die Stromdichten bei einem Potential von 0,60 V auf. Diese Auftragung verdeutlicht den oben beschriebenen Trend und das Verhalten der Polarisationskurven bei Luftmessungen. Bei Sauerstoffmessungen hingegen wird eine Leistungsminderung der SCILL-Katalysatoren mit 5 und 15 Gew.-% beobachtet. In diesem Potentialbereich scheint der stofftransportlimitierte Bereich zu dominieren und somit die Leistung zu reduzieren. In diesem Fall

stellt sich wieder die Frage, welchen Effekt die IL in diesem System auslösen kann und ob dieser verstärkt im kinetischen oder doch im stofftransportlimitierten Bereich der PEMFC vorliegt.

Mit der Darstellung der Tafel Plots in Abbildung 57 der verschiedenen Gewichtsanteile der IL [BMIM][BETI] (BB) wird die intrinsische Elektrodenkinetik durch den kinetischen Teil der Reaktion zur Bewertung herangezogen. In diesem Bereich wird der Einfluss auf die ORR-Aktivität ausgeübt.

a)



b)

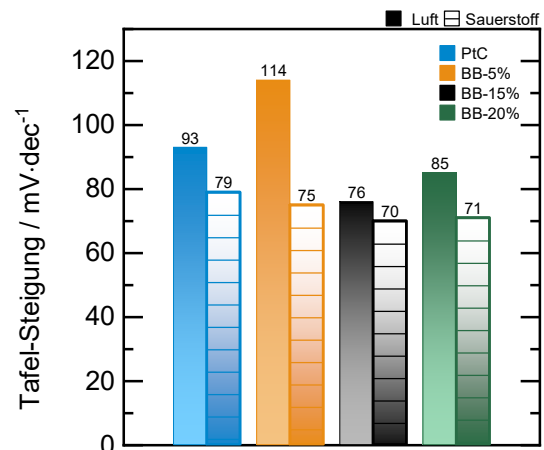
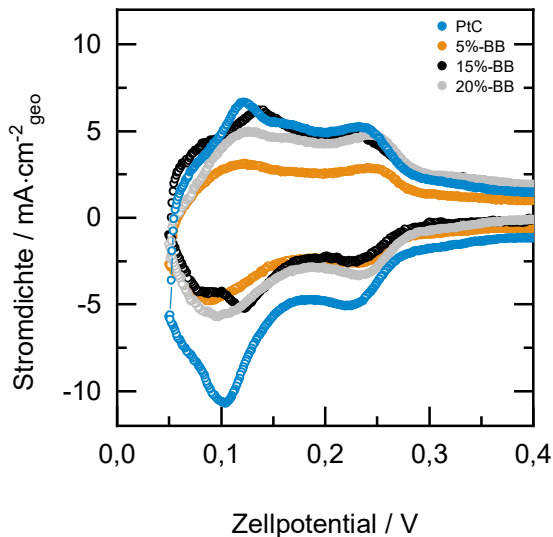


Abbildung 57: a) Vergleich von Tafel-Plots b) die aus a) resultierenden Tafelsteigungen mit unbehandelten und IL-[BMIM][BETI] (BB) modifizierten Katalysatoren, [geschlossene Symbole: Luft; offene Symbole mit Strich: Sauerstoff], Messbedingungen: H₂/O₂, H₂/Luft, Durchfluss 0,20 L·min⁻¹, 5 cm² Zelle, Zelltemperatur: 80 °C, 39 BC GDL, Katalysatorbeladung Kathode: 0,20 mg·cm⁻²Pt, Scan: OCV vs. 0,30 V.

Es wird beobachtet, dass unterhalb von 15 Gew.-% keine Aktivitätssteigerungen des Katalysators auftreten und bereits eine geringe IL-Beladung zu einer Abnahme der ORR-Aktivität führt. Bei einem Gewichtsanteil von 15 Gew.-% ist eine leichte Aktivitätssteigerung zu beobachten, die ermittelten Tafelsteigungen bei Luft- und Sauerstoffmessungen liegen bei Werten von 76 und 70 mV·dec⁻¹ und stimmen relativ gut mit den theoretischen definierten Werten für reines adsorbat-freies Platin mit 70 mV·dec⁻¹ überein.¹³⁰⁻¹³² Die höchste IL-Beladung von 20 Gew.-% zeigt jedoch wieder eine Verringerung der Aktivität auf und erreicht einen ähnlichen Zustand zur unbehandelten MEA, hier wird in Anwesenheit von viel IL kein Einfluss beobachtet. Die Tafel-Steigung des unbehandelten Katalysators weist auf eine höhere Tafelsteigung als die des theoretischen reinen Platins hin, während die IL-beladenen Katalysatoren (mit Ausnahme von BB-5% bei Luft) in Relation näher an dem Steigungswert liegen. Entsprechend der Kinetik sind IL [BMIM][BETI] (BB) beladene Katalysatoren mit reinem adsorbat-freiem Platin ähnlich. Die Annahme von Snyder et al.⁹⁹, dass die Zugabe von ILs den Pt/C-Katalysator vor der Adsorption unreaktiver Spezies schützen könnte, könnte diese Ergebnisse unterstützen, da vermutet werden kann, dass mehr aktive Stellen auf der Pt-Oberfläche

für elektrochemische Reaktionen zur Verfügung stehen, was zu einer höheren Leistung in der PEMFC führen kann.

a)



b)

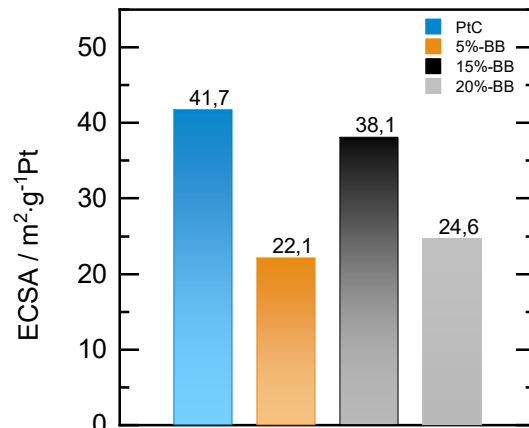


Abbildung 58: Cyclovoltogramme und die Bestimmung der elektrochemisch aktiven Oberfläche gemessen mit unbehandelten und IL [BMIM][BETI] (BB) modifizierten Katalysatoren, a) CVs und b) berechnete ECSA der MEAs nach der Aktivierungsphase, Messbedingungen: Katalysatorbeladung an der Kathode: 0,20 mg·cm⁻²Pt, H₂/N₂, Durchfluss 0,20 L·min⁻¹, 5 cm² Zelle, Zelltemperatur: 35 °C, 39 BC GDL, Scan: 0,05 bis 0,80 V.

Abbildung 58 zeigt zyklischen Voltagramme des unbehandelten und des modifizierten Katalysators. Diese zeigen die typischen Eigenschaften einer Pt-Oberfläche, indem ein breiter Peak innerhalb des Bereiches von 0,05-0,40 V die Wasserstoffadsorption und -desorption zeigt. Die von den SCILL-Katalysatoren erhaltenen Peaks zeigen deutliche Unterschiede in der Ausprägung der Peaks. Diese CVs dienen zur Ermittlung der ECSA (Abbildung 58 b), der Unterschied der SCILL-Katalysatoren kann hier genauer erklärt werden. Hier sind der unbehandelte Katalysator und die SCILL-Katalysatoren je nach Beladung mit [BMIM][BETI] von 5-20 Gew.-% zusammengefasst.

Der unbehandelte Katalysator Pt/C erreicht einen ECSA-Wert von 41,7 m²·g⁻¹, während die SCILL-Katalysatoren niedrigere ECSA-Werte aufweisen. Die Modifikation von Pt/C mit der IL [BMIM][BETI] und die Beladungen von 5 und 20 Gew.-% zeigen ECSA-Werte im Bereich von 22 bis 25 m²·g⁻¹. Der ECSA-Wert für 15 Gew.-% von 38,1 m²·g⁻¹ zeigt jedoch unter Berücksichtigung der Standardfehler bei der Herstellung von CCMs keine signifikante Veränderung gegenüber dem unbehandelten Katalysator auf. Die Vermutung, dass die IL-Modifikation die aktiven Zentren blockieren könnte, kann in diesem Falle nicht ausgeschlossen werden und wurde in der in RDE-Experimenten je nach IL und vor allem bei Imidazol-basierter ILs mit langen Seitenketten beobachtet.^{100, 138}

Die unterschiedlichen ECSA-Werte können keine eindeutigen Erklärungen liefern. Mit diesen Ergebnissen wird zusammengefasst und gezeigt, dass die Erhöhung der IL-Beladung eine

Aktivitätssteigerung fördern kann, jedoch ist dieser Effekt aufgrund von einzelnen Messungen nicht erklärbar um damit einen SCILL-Effekt zu bewerten.

Zusammenfassend wird eine Verringerung der ORR-Aktivität bei geringer IL-Beladung beobachtet. Mit einem Gewichtsprozentanteil von 15 % wird in diesem System das optimale Verhältnis gefunden, um eine leichte Aktivitätssteigerung zu beobachten. Mit zunehmender Beladung wird wiederum eine Abnahme der Aktivität beobachtet. Aus einer vorherigen Charakterisierung des Einflusses von Ionomer im System wurde gezeigt, wie stark das System von einer geeigneten Zusammensetzung der Tinte abhängt, bei einer weiteren Komponente wie der Zugabe von IL wird dieser Einfluss wieder verändert und es zeigt sich wie zuvor, dass eine geeignete Tintenzusammensetzung notwendig ist, um stabile und leistungsstarke Ergebnisse zu erzielen.

Auf Basis der Ergebnisse könnten mehrere Hypothesen aufgestellt werden, um zu erklären warum die ECSA in Gegenwart von IL-Zugabe abnimmt. Einerseits könnte die Verteilung der IL als Indikator für diese Ergebnisse eine große Rolle spielen. Die Frage, inwieweit die IL gleichmäßig über die gesamte Oberfläche des Kohlenstoffs verstreut wird, wurde nicht erforscht und es könnte eine Möglichkeit sein, dass die IL bevorzugt in der Nähe von Platinpartikeln liegt, was die Zugänglichkeit für Adsorption tendenziell behindert. Andererseits könnte die IL mit NafionTM interagieren und eine Art Porenblockierung ausbilden, was zu einer inhomogenen Verteilung der Katalysatorkomponenten in der porösen Elektrode führt und den Protonentransport zuzüglich hemmt

5.2.4. Untersuchung der Auswirkungen verschiedener Methoden der IL-Zugabe [BMIM][BETI] auf die PEMFC-Leistung

Zur Vorbereitung von IL modifizierten MEAs können unterschiedliche Methoden der IL-Zugabe verwendet werden. Alle MEAs werden nach dem automatisierten Sprühsystem hergestellt und unterscheiden sich durch die jeweiligen Abkürzungen. Standardmodifikation des Katalysators und den zuvor beschriebenen Untersuchungen nach Kapitel 4.3.1 werden mit der Abkürzung **BB-Kat** gekennzeichnet, **BB-Ink** hingegen ist eine Modifikation, bei der die IL-Menge direkt der Standardtinte zugegeben und mithilfe eines Ultraschallhomogenisators dispergiert wird.

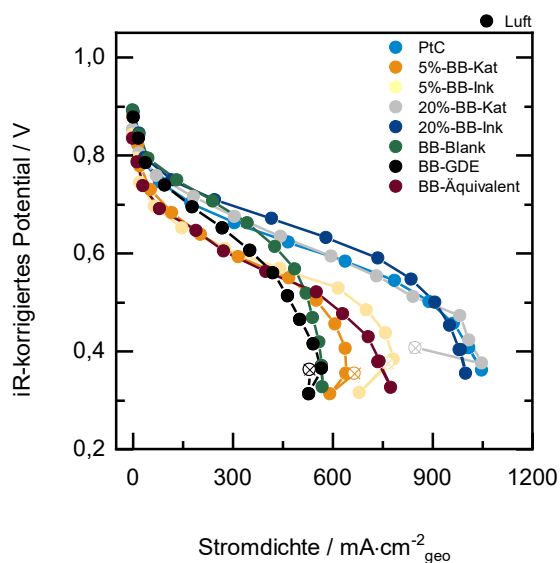
Mit der **BB-Blank** wird zuerst eine Standard-CCM mit reinem Pt/C hergestellt, dann wird nach dem gleichen Prinzip eine Isopropanol/IL-Suspension mit der Menge von 5 Gew.-% an IL pro Katalysator in 2 mL an Isopropanol (Tabelle 3 im Anhang 8 zu entnehmen) auf die fertige CCM aufgesprüht.

Eine weitere Methode wurde hinzugefügt, indem die GDL anstelle von einer Membran besprüht wurde, hierfür wurde eine Standardtinte mit 5 Gew.-% [BMIM][BETI] versetzt und als **BB-GDE** bezeichnet.

Schließlich wurde zuletzt der Ionomeranteil der Tintenzusammensetzung durch IL komplett ersetzt und als **BB-Äquivalent** bezeichnet.

Die IL-Modifikation wird mit den verschiedenen Methoden der IL-Zugabe verglichen. Neben der Methode der IL-Zugabe wird auch eine Variation der beiden Methoden **BB-Kat** und **BB-Ink** mit zwei verschiedenen Gewichtsanteilen variiert, wobei die erhaltenen Daten in Abbildung 59 anhand von Polarisationskurven mit widerstandskorrigierter Spannung entlang der Stromdichte dargestellt sind.

a)



b)

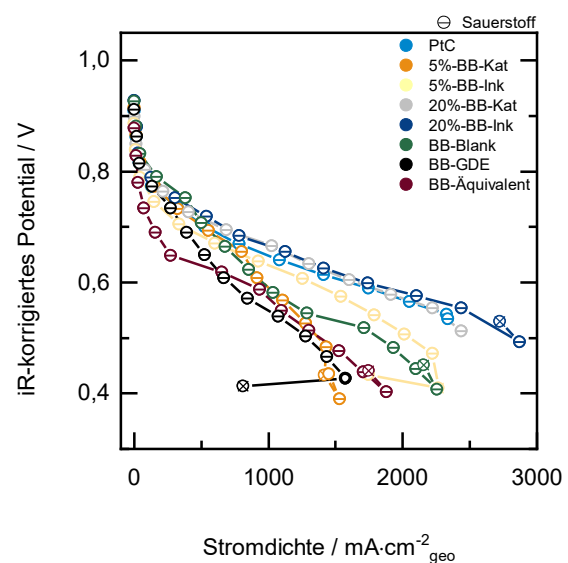


Abbildung 59: ORR-Polarisationskurven anhand unterschiedlicher IL-Zugabe Methoden gemessen mit unbehandelten und IL [BMIM][BETI] (BB) modifizierten Katalysatoren, [geschlossene Symbole: Luft; offene Symbole mit Strich: Sauerstoff], Messbedingungen: Katalysatorbeladung an der Kathode: $0,20 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}\text{Pt}$, Durchfluss $0,20 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, 100 %RH, 5 cm^2 Zelle, Zelltemperatur: $80 \text{ }^\circ\text{C}$, 39 BC GDL, Scan: OCV vs. $0,30 \text{ V}$ (offene Symbole mit einem x gekennzeichnet: GGW-Störung im diffusionslimitierten Bereich).

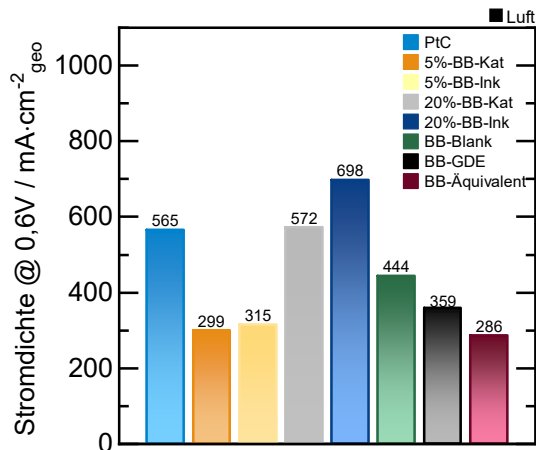
Abbildung 59 a zeigt alle Polarisationskurven der unterschiedlich hergestellten MEAs gemessen unter Luftbedingungen und Abbildung 59 b unter reinem Sauerstoff. Das Verhalten in beiden Abbildungen zeigt deutliche Abweichungen in den Polarisationskurven.

Diese Unregelmäßigkeiten zeigen jedoch, dass die mit BB-Kat und BB-Ink hergestellten CCMs insgesamt dem unbehandelten Katalysator am nächsten kommen und in ähnlichen Bereichen liegen. Die 20%ige BB-Ink zeigt jedoch deutliche Leistungsunterschiede bei niedrigen Stromdichten im Bereich von 100 und $500 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ auf. Somit zeigt die 20%ige BB-Ink die beste Leistung, während alle anderen Methoden eine Verschlechterung der Polarisationskurven aufweisen und nicht die Stromdichten der unbehandelten CCM erreichen.

Obwohl die Art der IL-Zugabe geändert wurde, zeigt sich jedoch, dass die 5 Gew.-% BB-Kat und BB-Ink hier weiterhin die schlechtere Leistung gegenüber der unbehandelten CCM und den 20 % modifizierten Katalysatoren erbringen, wie bereits in Abschnitt 5.2.3 dargestellt.

In Abbildung 60 werden die Stromdichten bei 0,60 V dargestellt, um einen deutlicheren Vergleich der unterschiedlichen IL-Zugabe Methoden zu realisieren.

a)



b)

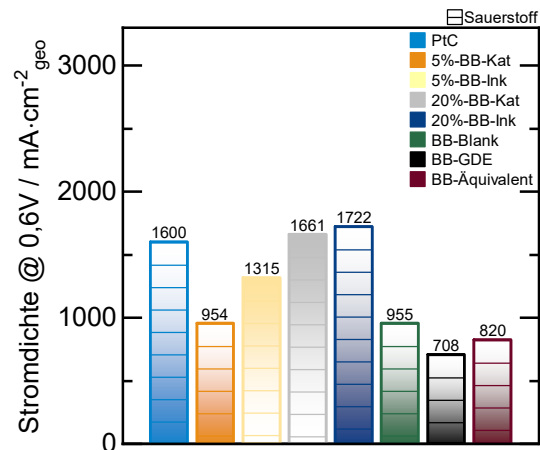


Abbildung 60: a) Stromdichten bei einer widerstandskorrigierten Spannung von 0,60 V und deren Katalysatorbeladung an der Kathode: 0,20 mg·cm⁻²Pt gemessen mit unbehandelten und IL-BB-modifizierten Katalysatoren, [geschlossene Symbole: Luft; offene Symbole mit Strich: Sauerstoff], Messbedingungen: Durchfluss 0,20 L·min⁻¹, 100 %RH, 5 cm² Zelle, Zelltemperatur: 80 °C, 39 BC GDL, Scan: OCV vs. 0,30 V.

Die unterschiedlichen Leistungssteigerungen werden mit Abbildung 60 genauer beobachtet, so zeigt weiterhin die 20 %-BB-Ink einen positiveren Einfluss auf die Stromdichte zu haben. Mit Luft werden mit dem unbehandelten Katalysator Stromdichten von 565 mA·cm⁻² erreicht, während die 20 %-BB-Ink bei einem Wert von 698 mA·cm⁻² liegt. Dieses wird auch bei Sauerstoffmessungen beobachtet, so dass statt 1600 mA·cm⁻² mit der Modifikation mit 20 %-BB-Ink Stromdichten von 1722 mA·cm⁻² erreicht werden.

Bei Luftmessungen wird eine Leistungssteigerung von 23,54 % zwischen Pt/C und 20 %-BB-Ink erreicht, bei Sauerstoffmessungen reduziert sich die Differenz auf nur noch 7,63 %. Diese Beobachtung ist bei den BB-Kat modifizierten Katalysatoren nicht zu erkennen, sie zeigen ein sehr ähnliches Verhalten zu den unbehandelten Katalysatoren auf.

Zusammenfassend wird ein geringer Unterschied bei den beiden IL-Zugabe Methoden BB-Kat und BB-Ink beobachtet, ob die IL langsam durch Evakuierung in die Pore eingebracht oder direkt in die Tintenzusammensetzung zur direkten Präparierung der CCMs verwendet wird. Um jedoch die Aussage zu bestätigen, dass die IL möglicherweise bei direkter Zugabe zur Tinte einen positiven Einfluss haben könnte, sollten mehrere CCMs erstellt und untersucht werden, da sich hier mehrere Effekte wie Tintenformulierung, Morphologie und Stofftransport deutlich überlagern. Andere Methoden, die IL nachträglich oder auf andere Weise mit dem Katalysatorsystem einzubringen,

führen zu schlechten Leistungen in der PEMFC, bei denen eine starke Abnahme der Stromdichten beobachtet wird.

5.2.5. Einfluss von [BMIM][BETI], [MTBD][BETI] und [BMIM][NTF2] auf die elektrochemischen Eigenschaften

Um den Einfluss der Zugabe von IL nicht nur auf eine einzelne ionische Flüssigkeit zu beziehen, werden zwei weitere ILs verwendet, die sich von der bisher betrachteten [BMIM][BETI] durch die Variation von Anion bzw. Kation unterscheiden, um einen SCILL-Effekt auf die elektrokatalytischen Eigenschaften im PEMFC-System weiter zu untersuchen. Dazu wird der unbehandelte Katalysator Pt/C mit drei verschiedenen ILs gemäß Kapitel 4.1.3 modifiziert und mit verschiedenen IL-Beladungen hergestellt, da zuvor ein Zusammenhang zwischen der Wirkung und der Beladung der SCILL-Katalysatoren beobachtet wurde. So werden neben [BMIM][BETI] (BB) zwei weitere ILs verwendet und einmal das Kation mit [MTBD] und das Anion mit [NTF2] ersetzt. Die folgenden ILs werden mit dem Austausch erhalten: [MTBD][BETI] (MB) und [BMIM][NTF2] (BN). Um den Einfluss der IL zu untersuchen, wurden Polarisationskurven vermessen (Abbildung 61). Der unbehandelte reine Katalysator Pt/C wird mit den IL-modifizierten Katalysatoren nach drei verschiedenen Gewichtsanteilen 5, 15 und 20 Gew.-% zusammengefasst und verglichen.

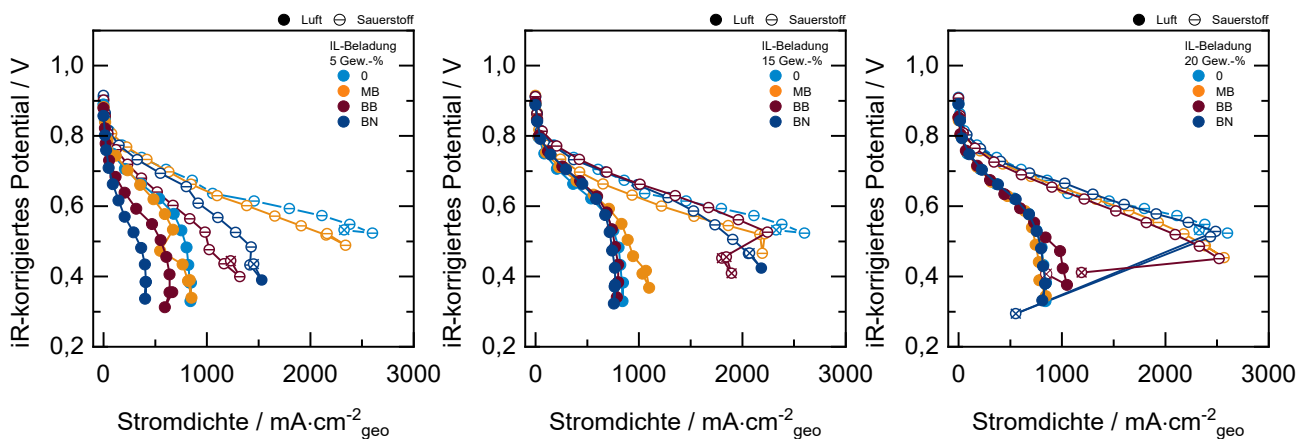


Abbildung 61: ORR-Polarisationskurven gemessen mit unbehandelten und IL modifizierten Katalysatoren mit [BMIM][BETI] (BB), [MTBD][BETI] (MB) und [BMIM][NTF2] (BN) mit Gewichtsanteilen von 5% (links) bis 20% (rechts), [geschlossene Symbole: Luft; offene Symbole mit Strich: Sauerstoff], Messbedingungen: H_2 /Luft und H_2/O_2 , Katalysatorbeladung an der Kathode: $0,20 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}\text{Pt}$, Durchfluss $0,20 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, 100 %RH, 5 cm^2 Zelle, Zelltemperatur: $80 \text{ }^\circ\text{C}$, 39 BC GDL, Scan: OCV vs. $0,30 \text{ V}$ (offene Symbole mit einem x gekennzeichnet: GGW-Störung im diffusionslimitierten Bereich).

In den hier gezeigten Polarisationskurven werden die drei ILs mit dem unbehandelten Katalysator mit Luft- und Sauerstoffmessungen in der Anordnung der Gewichtsanteile von 5 bis 20 Gew.-% dargestellt. Insgesamt zeigen die IL modifizierten Katalysatoren auf den ersten Blick nur bei 5 Gew.-% einen starken Leistungseinbruch. Mit 15 oder 20 Gew.-% werden bis zum ohmschen Bereich tendenziell ähnliche Leistungen beobachtet und zeigen geringe Abweichungen gegenüber dem unbehandelten Katalysator auf. Die geringste Leistung wird bei der Modifikation von [BMIM][NTF2] (BN) beobachtet, gefolgt von [BMIM] [BETI] (BB) und [MTBD][BETI] (MB).

Um einen möglichen Einfluss auf die ORR-Aktivität der IL modifizierten Katalysatoren zu verdeutlichen, wird in Abbildung 62 der Entwicklungstrend bezüglich den ILs bei einem Potential von 0,60 V für alle Katalysatoren näher betrachtet, sowie die elektrochemische aktive Oberfläche ECSA dargestellt.

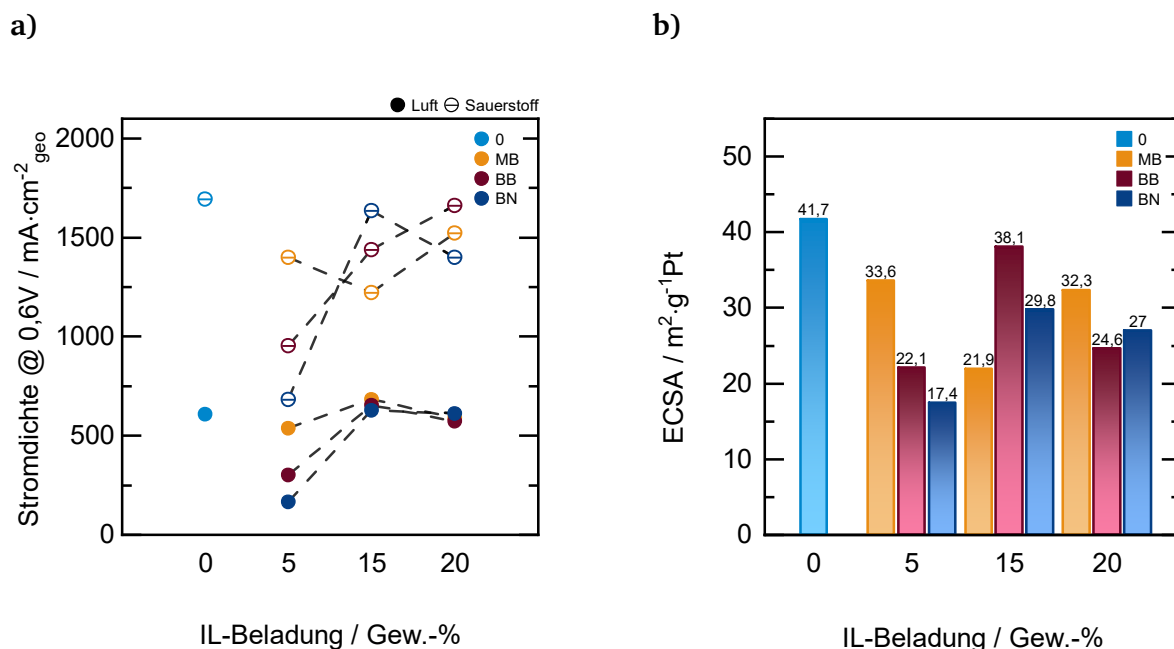


Abbildung 62: a) Stromdichten bei einer widerstandskorrigierten Spannung von 0,60 V und b) Bestimmung der elektrochemisch aktiven Oberfläche gemessen mit [BMIM][BETI] (BB), [MTBD][BETI] (MB) und [BMIM][NTF2] (BN) mit Gewichtsanteilen von 5% bis 20%, [geschlossene Symbole: Luft; offene Symbole mit Strich: Sauerstoff], Messbedingungen: a) H₂/Luft und H₂/O₂, Katalysatorbeladung an der Kathode: 0,20 mg·cm⁻²Pt, Zelltemperatur: 80 °C, 100 %RH, 5 cm² Zelle, 39 BC GDL, Scan: OCV vs. 0,30 V und b) H₂/N₂, Zelltemperatur: 35°C, Scan: 0,05 bis 0,80 V, Durchfluss 0,2 L·min⁻¹.

Bei einem Potential von 0,60 V mit Luft und Sauerstoffmessungen wird deutlich, dass bei Luftmessungen eine leichte Aktivitätssteigerung mit 15 Gew.-% bei allen verwendeten ILs vorliegt. Dieser Anstieg verschwindet jedoch, sobald mit Sauerstoff gemessen wird, da in diesem Bereich der limitierte Stofftransport und das Wassermanagement dominieren wird ein Verlauf von MB<BB<BN beobachtet. Nebenbei wird wir bereits in den vorherigen Kapiteln bei allen drei ILs eine deutliche Abnahme mit 5 Gew.-% entnommen. Insgesamt lassen diese Messungen keine Hypothesen zu, da ein Vergleich zum unbehandelten Katalysator zu gering ist. Eine Abhängigkeit zwischen den variierten

Anionen und Kationen wie [BETI] und [NTF2] oder [MTBD] oder [BMIM] kann keine Identifizierung hinsichtlich eines Einflusses auf die ORR geben.

In Abbildung 62 b werden die ECSA-Werte durch die zusätzliche elektrochemische Charakterisierung aus CV-Aufnahmen mit und ohne IL-Modifikation bestimmt und berücksichtigt. Insgesamt werden die ECSA in einem Bereich zwischen 17 und 42 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ bestimmt, auch die modifizierten Katalysatoren zeigen prinzipiell alle die für Pt/C zu erwartenden Peaks in den Bereichen 0,05 bis 0,40 V auf (siehe Anhang 8). Die Zugabe von IL reduziert die ECSA im Vergleich zum unbehandelten Katalysator lediglich. Die größte Abnahme der ECSA wird bei 5 Gew.-% BN beobachtet, während die geringste Abnahme bei 15 Gew.-% BB vorliegt. Die Werte zeigen keinen klaren Verlauf oder Trend mit der IL an.

Wie zuvor bei der Betrachtung der Variation des Anteils der IL [BMIM][BETI] BB, könnte unabhängig von der Wahl der IL eine mögliche Blockierung der aktiven Zentren fördern, was in mehreren Literaturberichten zu finden ist.^{105, 108, 138}

Aufgrund der deutlichen Leistungsunterschiede in der PEMFC bezüglich der IL-Anteile im Vergleich von 5 Gew.-% und 20 Gew.-%, wurde erneut die Stabilität der Tintenzusammensetzung näher betrachtet.

Bei der Herstellung der Tinten wird beobachtet (siehe Abbildung 63), dass nach den ersten drei Ultraschall-Dispergierschritten mit beispielsweise dem 5 Gew.-% MB modifizierten Katalysator keine Homogenisierung erreicht wird, wie dies bei 20 Gew.-% der Fall ist. Trotz der Behandlung wird eine Art Abstoßung mit feiner Verteilung sichtbar. Nach der sechsten und letzten Dispergierung wird dieses Phänomen nicht mehr sichtbar wahrgenommen es kann sich hierbei jedoch um einen zeitlichen Aspekt handeln bis sich die Trennung fortsetzt. Das mittig umkreiste Bild zeigt deutlich am Rand gebildete kleine Ausreißer bei 5 Gew.-% und eine Art Katalysatorschmiere am Eppendorf-Behälter. Hier stellt sich die Frage warum die geringe Menge an IL einen solchen Effekt auslöst und ob hier evtl. die Interaktion geringer Mengen an IL mit Nafion™ einen großen Einfluss hat.

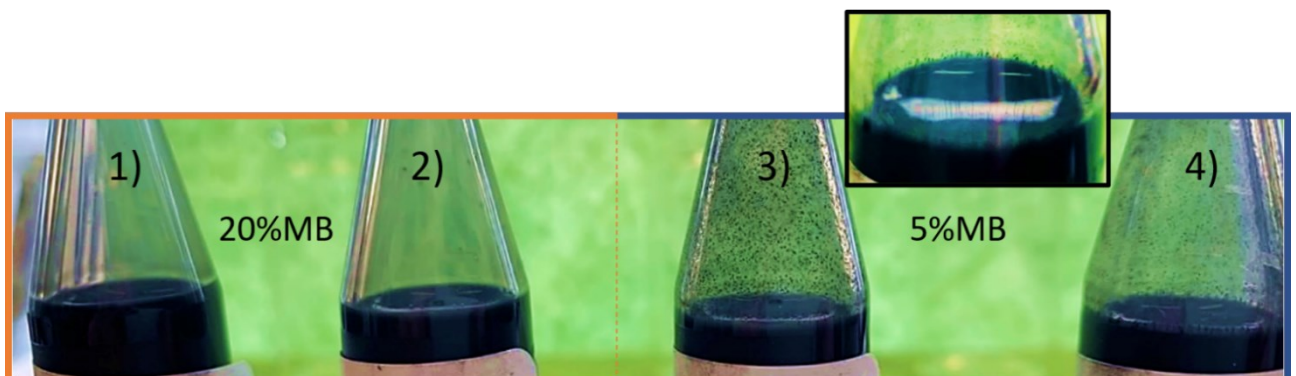


Abbildung 63: Fotodokumentation der Standardtinte mit IL-Zugabe [MTBD][BETI] (MB). Links (1-2) in orangen Bereich mit 20 Gew.-% und rechts (3-4) im blauen Bereich mit 5% Gew.-%.

Um einen Einblick in das Verhalten der Einflussnahme der IL besser zu verstehen, wird das Verhältnis von Ionischer Flüssigkeit zum Verhältnis mit Sulfonsäuregruppen des verwendeten Ionomers berechnet und nach Gewichtsbeladung bestimmt (Abbildung 64), die dazugehörigen Rechnungen sind im Anhang 8 Tabelle 5 zu entnehmen.

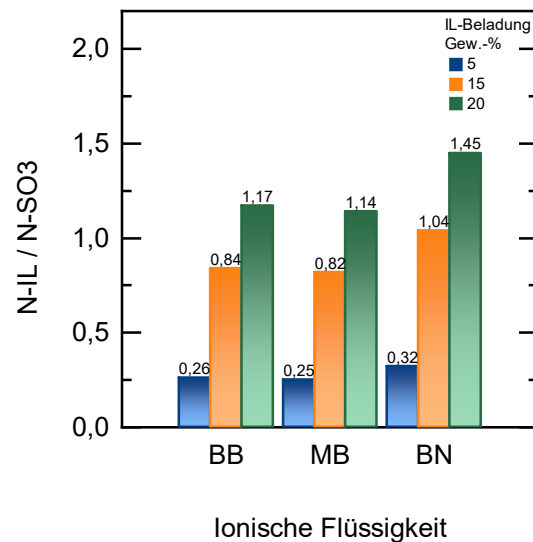


Abbildung 64: Ionenaustausch der IL und des Ionomers in Abhängigkeit der 5 bis 20 Gewichtsbeladungen der PtC-Katalysatoren.

Abbildung 64 zeigt das Verhältnis der IL zu Sulfonsäuregruppen des Ionomers auf. Hier wird deutlich, dass 15 Gew.-% und 20 Gew.-% nahe an einem 1 zu 1 Verhältnis sind, während die Modifikation mit 5 Gew.-% bei ca. 1 zu 4 liegt. Eine Erklärung für dieses Verhalten ist schwer zu bestimmen, da NafionTM nicht nur als Binder fungiert, sondern auch als Ionomer den Protonentransport in der Katalysatorschicht sicherstellt. Durch einen (partiellen) Ionenaustausch mit den Kationen der IL könnte sowohl die Strukturierung des NafionsTM, wie auch die Protonenleitung beeinflusst werden. Zusätzliche freie IL kann einen Protonentransport übernehmen aber auch eine Gasbarriere darstellen.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass eine weitere Komponente, wie die Verwendung einer ionischen Flüssigkeit in der Tintenzusammensetzung, einen weiteren komplexen Träger darstellt. In diesem Fall wurden erste Studien mit IL-modifizierten Katalysatoren in einer PEMFC untersucht, und es ist schwierig zu beurteilen, welche Einflüsse zu den beobachteten Leistungen führen, liegt es hier nur an der ionischen Flüssigkeit oder finden hier Wechselwirkungen statt, die nicht bekannt sind. Neben den möglichen Theorien der Porenblockierung wie in der IC-Verhältnis-Studie könnten hier auch andere Effekte wie die Wechselwirkung der IL mit dem Ionomer, dem Katalysator oder dem Lösungsmittel eine Rolle spielen.

5.2.6. Einfluss von unbehandeltem und [MTBD][BETI]-modifiziertem Katalysator auf die elektrochemische Stabilität

Zur Untersuchung der elektrochemischen Stabilität wurde ein Stresstest nach dem Protokoll des US-amerikanischen Energieministeriums DOE (engl. Accelerated Stress Test, AST) durchgeführt.¹³⁹ Das hier verwendete Protokoll ist Anhang 8 Tabelle 4 zu entnehmen, dass sich auf Elektrokatalysatoren bezieht und sich auf die Degradation der Pt-Partikel konzentriert.

Zu Beginn wurden mit einem unbehandelten Pt/C und mit einem mit [MTBD][BETI] modifizierten Katalysator Polarisationskurven vor und nach dem AST mit einem Gegendruck von 0,5 kPa angelegt und mit Luft vermessen. Hier ist jedoch zu beachten, dass die Platinbeladung des unbehandelten Katalysators in diesem Zusammenhang nicht wie üblich $0,20 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ beträgt. Aufgrund von Engpässen in der Laborausstattung wurde eine andere Spritzenhülle verwendet, die mit einer anderen Materialbeständigkeit verbunden ist, so dass mit den jeweils gleichen Bedingungen nach Kapitel 4.1.5 eine Platinbeladung von $0,13 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ erreicht werden konnte.

Die daraus resultierenden Polarisationskurven sind in Bezug auf die unterschiedlichen Platinbeladungen nicht vergleichbar und liefern eine erste orientierende Studie zur Stabilität.

In den Polarisationskurven in Abbildung 65 werden die Zyklen Anzahl von 0 und 30 000 abgebildet und zusätzlich die Stromdichtedifferenzen der beiden Polarisationskurven bei Potentialen von 0,70, 0,60, 0,50 und 0,40 V entsprechend gekennzeichnet.

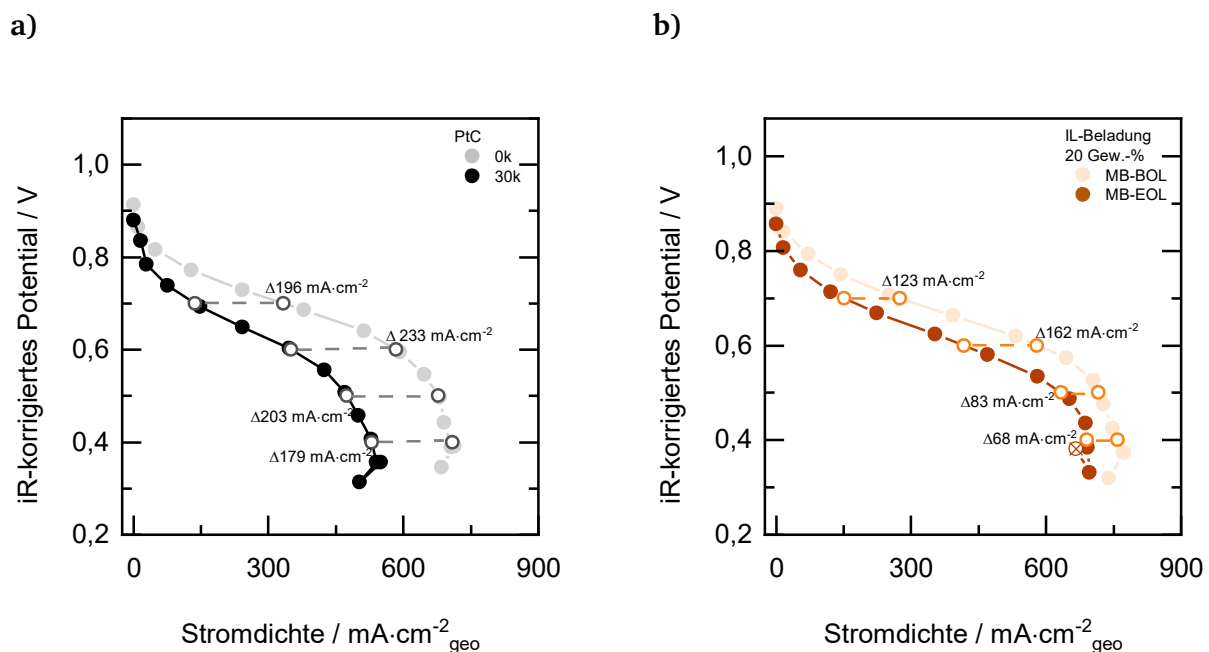


Abbildung 65: ORR-Polarisationskurven vor und nach dem AST gemessen mit a) unbehandelten und b) 20-Gew.-%- [MTBD][BETI] (MB) modifizierten Katalysator; Messbedingungen: Katalysatorbeladung an der Kathode: a) $0,13$ und b) $0,20 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}\text{Pt}$, H_2/Luft , Durchfluss $0,20 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, 100 %RH, 5 cm^2 Zelle, Zelltemperatur: $80 \text{ }^\circ\text{C}$, 39 BC GDL, Scan: OCV vs. $0,30 \text{ V}$; Gegendruck von $0,5 \text{ kPa}$.

In Abbildung 65 a und b wurden Polarisationskurven vor und nach dem Stabilitätstest aufgenommen, um eine katalytische Aktivität bezüglich der ORR zu bewerten. Hier wird ein Protokoll verwendet, dass für den Verlust der Katalysatorleistung eingesetzt wird, in beiden Fällen verschieben sich die Polarisationskurven nach dem Stabilitätstest in Richtung niedrigerer Stromdichten. Je nach Potential verändern sich die Stromdichten immer weiter und zeigen eine starke Abnahme der katalytischen Aktivität.

Bei beiden untersuchten Systemen ist zu beobachten, dass der unbehandelte Katalysator nach dem Stabilitätstest eine deutlich stärkere Verschiebung der Polarisationskurven aufweist als der mit 20 Gew.-%-MB-modifizierte Katalysator. Der höchste Wert der Verschiebung wird bei einem Potential von 0,60 V gemessen, der unbehandelte Katalysator zeigt eine Abnahme von $233 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ nach dem Stabilitätstest, während der IL-modifizierte Katalysator eine Verschiebung von $162 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ in diesem Bereich zeigt, was einer prozentualen Abnahme von 43,83 % entspricht.

Der niedrigste Differenzwert wird bei einem Potential von 0,40 V für den IL-modifizierten Katalysator gemessen und entspricht eine Verschiebung von $68 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ anstelle von $179 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ wie beim unbehandelten Katalysator. Es scheint, dass die IL aufgrund ihres hydrophoben Charakters eine Art Schutzschicht bildet und das Produktwasser deutlich besser abführen lässt als der unbehandelte Katalysator, was deutlich im ohmschen und stofftransportlimitierten Bereich zu erkennen ist. Dies bestätigt wiederum die Annahme, dass die Blockierung aktiver Zentren durch sauerstoffhaltige Spezies nicht erfolgen kann und eine Art Schutzmechanismus aufgebaut wird.⁹⁹

Diese Ergebnisse und Annahmen bedürfen aufgrund der unterschiedlichen Platinbeladungen weiterer Untersuchungen und sind lediglich Hypothesen, die auf früheren RDE-Studien beruhen.^{9, 101}

Zusätzlich wurden zyklische Voltammogramme und deren ECSAs bestimmt. Die Polarisationskurven, CVs und die ermittelten ECSAs der jeweiligen Zyklen mit den Zwischenschritten von 1 k, 5 k und 10 k werden für den unbehandelten und modifizierten Katalysator im Anhang 8 hinterlegt und zeigen den langsamen Abbau der Katalysatorleistung.

In Abbildung 66 sind die CVs vor und nach dem Stabilitätstest mit BOL (engl. Begin of Life) und EOL (engl. End of Life) gekennzeichnet bei a) einem unbehandelten Pt/C-Katalysator und in b) mit 20 Gew.-%-MB-modifizierten Katalysator dargestellt.

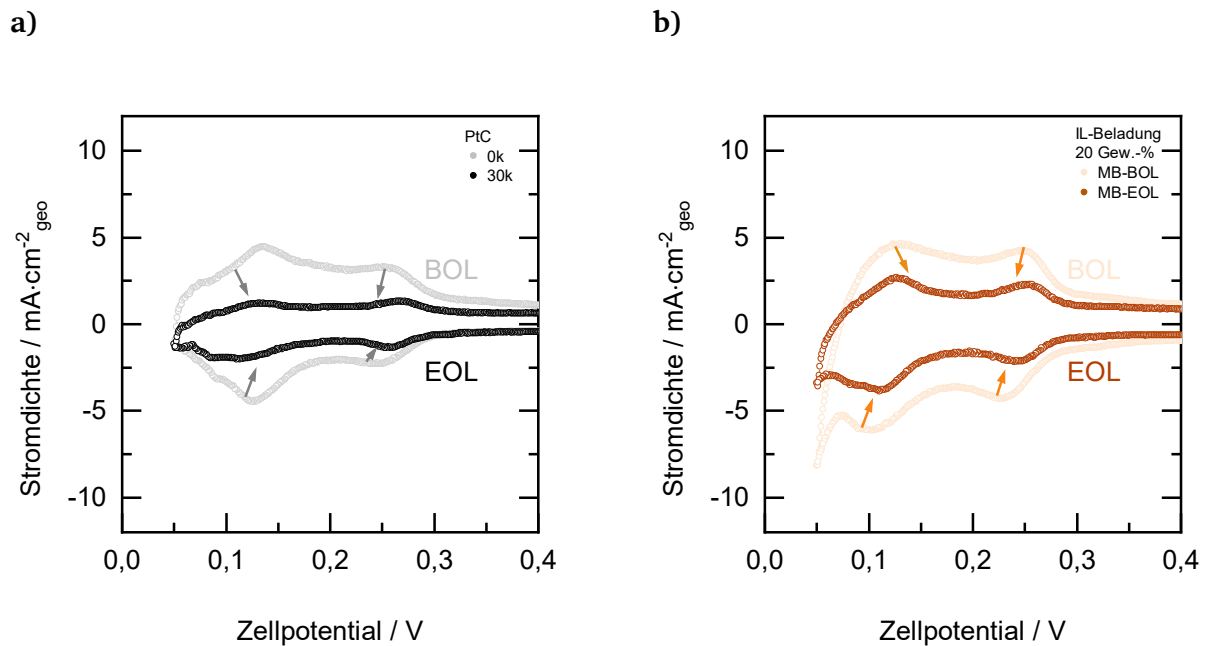


Abbildung 66: Cyclovoltogramme gemessen vor und nach dem AST für a) unbehandelten und b) 20-Gew.-%- [MTBD][BETI] (MB) modifizierten Katalysator; Messbedingungen: Katalysatorbeladung an der Kathode: a) 0,13 und b) 0,20 $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}\text{Pt}$, H_2/N_2 Durchfluss 0,20 $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$, 5 cm^2 Zelle, Zelltemperatur: 35 °C, 39 BC GDL, Scan: 0,05 bis 0,80 V.

Bei beiden CVs wird deutlich, dass die Fläche im CV nach dem Stresstest abnimmt und somit die verfügbare Oberfläche an Platin auch sinkt. Diese Beobachtungen zeigen Desaktivierungen, die üblicherweise mit einem solchen Stabilitätstest aufgeführt werden. Hier werden klassische Mechanismen die Platin-Auflösung und Kohlenstoffkorrosion, Partikelablösungen oder generell strukturelle Veränderungen des Katalysators wie Agglomerationen oder Ostwald-Reifung in Betracht gezogen.¹⁴⁰⁻¹⁴¹ Die berechneten ECSAs aus den Wasserstoffdesorptionspeak der CVs für BOL und EOL für beide Katalysatoren werden in Abbildung 67 zusammengestellt.

Werden die ECSAs miteinander verglichen, so zeigen die Anfangswerte wiederum, dass die Zugabe von IL wie zuvor in den beschriebenen Kapiteln eine Abnahme der verfügbaren Platinoberfläche zum kommerziellen Pt/C-Katalysator aufzeigt. Allerdings ist hier die Platinbeladung des unbehandelten Katalysators zu berücksichtigen. Hier wird nicht die übliche Platinbeladung von 0,20 $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ dargestellt, sondern beträgt eine Beladung von 0,13 $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ Platin.

Deshalb könnte die Zugänglichkeit an Platin in diesem Fall etwas höher sein als bei den Standardbeschichtungen. Auf Basis der zuvor berechneten ECSAs für Pt/C ist jedoch davon auszugehen, dass diese sich in einem Bereich von 37 bis 41 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ befinden und die Tatsache der Abnahme bei Zugabe von IL weiterhin bestehen würde.

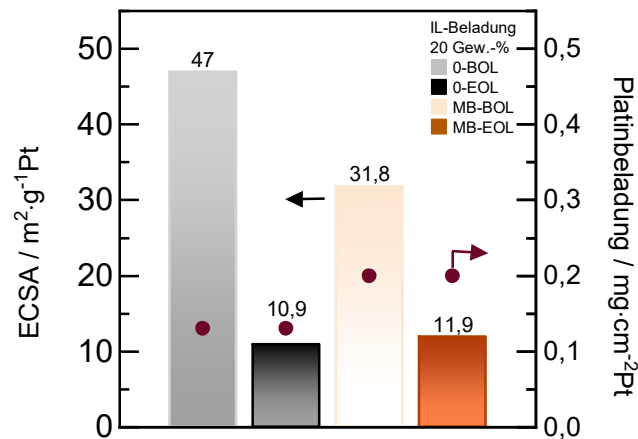


Abbildung 67: Bestimmung der elektrochemisch aktiven Oberfläche gemessen vor und nach dem AST für unbehandelten und 20-Gew.-%-MB-modifizierten Katalysator in Abhängigkeit der Platinbeladung Messbedingungen: Katalysatorbeladung an der Kathode: unbehandelt mit 0,13 und modifiziert mit 0,20 mg·cm⁻²Pt, H₂/N₂, Durchfluss 0,20 L·min⁻¹, 5 cm² Zelle, Zelltemperatur: 35 °C, 39 BC GDL, Scan: 0,05 bis 0,80 V.

Wie zuvor könnte die Hypothese aufgestellt werden, dass die IL die Blockade von Adsorptionsstellen fördert, wodurch die Wasserstoffadsorption unterdrückt wird und der Rückgang der ECSA bestimmt wird. Werden die ECSA-Werte nach dem Stresstest berücksichtigt, nimmt im Vergleich die aktive Oberfläche durch den Stabilitätstest des unbehandelten Katalysators um etwa 77 % ab, während der MB-modifizierten Katalysator zu einer Verringerung von 63 % führt. Der IL-modifizierte Katalysator zeigt somit eine etwas geringere Abnahme der ECSA als der unbehandelte Katalysator auf, bei dem die IL die Stabilität des Katalysators möglicherweise geringfügig erhöht.

Werden die Ergebnisse zusammengefasst, wirkt sich die IL-Modifikation tendenziell positiv auf Katalysatorstabilität aus. Diesen Einfluss erreichten Zhang et al.¹⁰¹ mit Studien am gleichen kommerziell erhältlichen Pt/C-Katalysator HISPEC 3000. Mit diesen Ergebnissen wird gezeigt, dass es möglicherweise Wege für PEMFC Katalysatoren gibt längere Lebensdauern aufrecht zu erhalten und unter PEMFC Bedingungen eine Degradation zu vermeiden. Jedoch können aufgrund der Datenbasis von nur zwei Versuchen lediglich Hypothesen erfasst werden. Um den Einfluss der IL weiter zu untersuchen, sollten mehrere ILs sowie unterschiedliche Gewichtsanteile weiter charakterisiert werden. Insgesamt wird hier die Etablierung eines Stresstests erfolgreich eingeführt und steht im Einklang mit literaturbekannten Ergebnissen.

6. Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war es, eine geeignete Messmethode für die generelle Untersuchung der PEMFC zu entwickeln und etablieren. Der Fokus lag dabei auf der Implementierung geeigneter Protokolle, optimaler Materialauswahl, Reproduzierbarkeit und Optimierung von Elektrokatalysatoren. Insbesondere für die Optimierung von Elektrokatalysatoren sollte die Anwendung des SCILL-Konzepts untersucht werden. Aus der Literatur ist bekannt, dass diese Aktivität und Stabilität der ORR begünstigt. Die Arbeit ist in zwei Kapitel gegliedert: Kapitel 5.1 fasst alle relevanten Messungen zur allgemeinen Untersuchung der PEMFC zusammen und in Kapitel 5.2 werden alle gewonnenen Erkenntnisse zur Anwendung des SCILL-Konzepts auf das Systemlevel der PEMFC übertragen. Zusätzlich soll mit Hilfe von ionischen Flüssigkeiten (IL) die Hydrophobizität der Katalysatoren so beeinflusst werden, dass neben einer Aktivitätssteigerung auch eine Reduzierung des Materialeinsatzes erreicht wird.

Ausgehend von ersten Untersuchungen mit kommerziellen CCMs wurde zunächst die Implementierung einer geeigneten Messmethode entwickelt, um eine möglichst stabile und hohe Leistung in der PEMFC zu gewährleisten. Durch den Vergleich der verschiedenen eingesetzten CCMs, konnte ein CCM-Benchmark validiert werden. Dies ermöglichte den Betrieb der PEMFC mit einer katalysatorbeschichteten CCM (Platinbeladung von $0,10 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$) mit einer Nafion™ Membran Typ NR211 und einer GDL 39 BC.

Dazu konnte mit der Implementierung von kontrolliert reproduzierbaren CCMs durch den Vergleich von handgefertigten CCMs über Sprühpistole bis hin zu einem automatisierten Beschichtungssystem für die PEMFC realisiert werden. Im Folgenden werden die wichtigsten Vorteile des automatisierten Beschichtungssystems zusammengefasst:

- zwei- bis dreifach höhere Katalysatorbeladung auf der Membran möglich
- höhere Leistung und hohe Stromdichten
- eine kontrollierte und homogen verteilte Struktur der porösen Katalysatorschicht
- keine Agglomeration der Katalysatorpartikel, was zu schlechterer Zugänglichkeit der Reaktionsgase zu den aktiven Zentren führen würde
- Zeitersparnis und Vermeidung der Zersetzung der Tinte
- automatisierte und kontrollierte Zugabe der Tinte
- Reproduzierbare CCMs

Weiterhin konnte mit Hilfe von fünf unterschiedlichen Beladungen auf der Anodenseite und konstant gehaltener Kathodenseite, ein Einfluss der Anodenseite auf die Gesamtleistung der PEMFC ausgeschlossen werden. Weiterhin zeigte die Untersuchung der Anodenseite, dass die Beladung bis

auf einen Wert von $0,06 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ reduziert werden konnte, ohne dass signifikante leistungsmindernde Effekte auf der Kathodenseite entstehen.

Durch die Verwendung vier verschiedener kommerzieller GDL-Membranen wurde eine Auswahl einer geeigneten GDL getroffen. Hierbei zeigte sich, dass die Materialeigenschaften Dicke, Porosität, Hydrophobizität und Wassertransportfähigkeit der GDL einen Einfluss auf die PEMFC-Leistung haben. Die PEMFC mit der ausgewählten 39 BC zeigte unter Verwendung von kommerziellen CCMs die besten Ergebnisse für dieses PEMFC-System ohne Wassertransportprobleme mit reinem Sauerstoff aufzuzeigen, gleichzeitig konnten höhere Stromdichten bis $2900 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ erreicht werden.

Wassertransportprobleme werden nicht nur durch die Materialauswahl beeinflusst, diese treten auch in Abhängigkeit der Betriebsbedingungen in PEMFCs auf. Eine optimale Einstellung der relativen Feuchtigkeit ist hierbei notwendig, um eine Überflutung oder ein Austrocknen der Zelle zu vermeiden. Ein Vergleich der Feuchtigkeitseinstellung von niedrig bis hoch konnte die Auswirkungen auf die Zelleistung mit Luft und reinem Sauerstoff zeigen. Die maximale Verbesserung der Zelleistung wurde bei einer Temperatur von $80 \text{ }^\circ\text{C}$ unter vollständig gesättigten Bedingungen von 100 \%RH , unabhängig von der Zusammensetzung des Oxidationsmittels, erzielt. Eine Verringerung der relativen Feuchten führte zu einem Anstieg des ohmschen Widerstands und einer damit verbundenen begrenzten Protonenleitfähigkeit.

Neben Variationen bei den Brennstoffzellenparametern und Herstellungsverfahren wurden auch Elektrokatalysatoren selbst untersucht. Aufgrund der Komplexität und der Wechselwirkungen der einzelnen Komponenten in einer Tintenzusammensetzung, wurde zunächst eine Variation der Ionomermenge (NafionTM) betrachtet. Dabei wurden Tinten mit drei verschiedenen Verhältnisse von Ionomer zu Kohlenstoff hergestellt und charakterisiert. Die besten Ergebnisse wurden mit einem Verhältnis von $0,54$ erzielt und erreichten maximale Stromdichten bis zu etwa $2500 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Sowohl bei niedrigeren als auch höheren Verhältnissen wurde lediglich ein Maximum von $1000 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ erreicht. Außerdem kam zu erheblichen Spannungsabfällen, die möglicherweise auf eine schlechtere Protonenleitfähigkeit und einen nicht ausreichenden Zugang zum Katalysator zurückzuführen sind.

Die wichtigsten Erkenntnisse aus dem vorigen Kapitel sollten anschließend bei der Anwendung des SCILL-Konzeptes in der PEMFC berücksichtigt und auf das Systemlevel der PEMFC übertragen werden. Die Auswirkungen der Tintenzusammensetzung wurde bereits mittels einer Variation der Ionomermenge untersucht. Jedoch wird der Tinte bei Anwendung des SCILL-Konzeptes eine weitere Komponente, die IL, hinzugefügt, welche das System aufs Neue beeinflusst. So kann bei zuvor stabilen Tintenzusammensetzung durch die Zugabe von IL, eine nicht stabile Tintenzusammensetzung entstehen. Aus diesem Grund wurde eine Lösungsmittelvariation der Standardtinte untersucht, um

eine stabilisierte Herstellung von PtC-SCILL Tinten zu erreichen. Die beste Kombination wurde mit einer IL auf Imidazolbasis und Ethanol erzielt. Allerdings konnten mit diesen Tinten mit dem SCILL-Katalysator keine kontrolliert reproduzierbaren CCMs mit optimalen Eigenschaften wie in den Kapiteln zuvor realisiert werden. Die erhaltenen Polarisationskurven weisen nur geringe Abweichungen auf, während die ECSAs der Katalysatormembranen deutlich abnehmen und nicht einheitliche Ergebnisse liefern.

In einem weiteren Schritt wurde die Wirkung des SCILL-Katalysators in Abhängigkeit von der Beladung untersucht und mit einem unbehandelten PtC-Katalysator verglichen. Dabei zeigte sich, dass mit einem Gewichtsprozentanteil von 15 % die besten Ergebnisse in Bezug auf die ORR-Aktivität erzielt werden und mit zunehmender und abnehmender Beladung eine Abnahme beobachtet wird. Sobald das System in den Bereich des ohmschen Widerstands und der Limitierung des Stofftransports übergeht, ändern sich die Trends und die höhere Beladung von 20 Gew.-% sowie die des unbehandelten Katalysators zeigten ähnliche Leistung der PEMFC auf.

Als weitere Einflussfaktor wurden verschiedene Methoden der IL-Zugabe mit den erhaltenen SCILL-CCMs verglichen. Bei der Herstellung der CCMs wurde die IL mit verschiedenen Methoden in das System eingebracht. Die besten Ergebnisse wurden mit zwei Kombinationen erreicht: Zum einen mit einer konventionellen Modifikation durch langsames Evakuieren der IL in das Katalysatorsystem und zum anderen durch die direkte IL-Zugabe zur Tintenherstellung. Die Polarisationskurven zeigten jedoch bei beiden Kombinationen ein sehr vergleichbares Verhalten zu den unbehandelten Katalysatoren. Eine geringfügige Leistungssteigerung könnte auf die direkte Zugabe zurückgeführt werden, da in diesem speziellen Fall maximale Stromdichten von bis zu $2900 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ erreicht werden können. Andere Methoden, bei denen die IL nachträglich oder auf andere Weise in das Katalysatorsystem eingebracht wurde, führten zu CCMs mit geringerer Performance, bei denen eine starke Abnahme der Stromdichten beobachtet wurde.

In einer weiteren Untersuchung konnte kein Einfluss der variierten Anionen und Kationen der IL, wie [BETI] und [NTF2] bzw. [MTBD] und [BMIM], auf die ORR-Aktivität festgestellt werden. Jedoch zeigte sich, anhand dieser Variation, dass die IL modifizierten Katalysatoren jeweils bei 5 Gew.-% einen starken Leistungsabfall aufweisen, wobei eine Reihenfolge von [BMIM][NTF2] < [BMIM][BETI] < [MTBD][BETI] festgestellt wurde.

Insgesamt wurden die besten Ergebnisse bei einer Beladung von 15 Gew.-% erzielt, allerdings war es mit zunehmender IL-Menge nicht möglich, eine abhängige Reihenfolge der jeweils verwendeten IL in Bezug auf die Leistungsabnahme oder -steigerung zu bestimmen.

Untersuchungen der Stabilität an einem SCILL-Katalysator und einem unbehandelten Katalysator wurden zusätzlich durchgeführt. Diese führten zu dem Ergebnis, dass die Stabilität des unbehandelten Katalysators nicht aufrechterhalten werden konnte, während die IL-Modifikation tendenziell einen positiven Effekt auf die Katalysatorstabilität ausübte.

Zusammenfassend konnte das Ziel der Arbeit, eine geeignete Messmethode für die generelle Untersuchung der PEMFC zu entwickeln und etablieren, erreicht werden. Allerdings sind Fragen zu den SCILL-Katalysatoren noch offen und bedürfen einer näheren Betrachtung, da hier nur Hypothesen aus teilweisen einzelnen Messungen vorliegen. Unter vielen möglichen Fragen wären beispielsweise folgende zu untersuchen:

- Wo übt die IL ihre Wirkung in einer PEMFC aus? (nur ORR-Aktivität?)
- Welche Wechselwirkung findet mit der IL statt? (Drei verschiedene mögliche Interaktionen zwischen Katalysator, Ionomer oder Lösungsmittel)
- Was passiert bei einer Beladung von 5 Gew.-%, warum werden Leistungsverluste in der PEMFC detektiert?
- Was passiert mit der Tinte bei direkter IL-Zugabe würde diese Reproduzierbar sein?

7. Literaturverzeichnis

1. Andújar, J. M.; Segura, F., Fuel cells: History and updating. A walk along two centuries. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2009**, *13* (9), 2309-2322.
2. Greeley, J.; Markovic, N. M., The road from animal electricity to green energy: combining experiment and theory in electrocatalysis. *Energy & Environmental Science* **2012**, *5* (11), 9246-9256.
3. Laiminger, S.; Url, M.; Payrhuber, K.; Schneider, M., Hydrogen as Future Fuel for Gas Engines. *MTZ worldwide* **2020**, *81* (5), 64-69.
4. Park, S.; Shao, Y.; Liu, J.; Wang, Y., Oxygen electrocatalysts for water electrolyzers and reversible fuel cells: status and perspective. *Energy & Environmental Science* **2012**, *5* (11), 9331-9344.
5. Rikukawa, M.; Sanui, K., Proton-conducting polymer electrolyte membranes based on hydrocarbon polymers. *Progress in Polymer Science* **2000**, *25* (10), 1463-1502.
6. Pollet, B. G.; Kocha, S. S.; Staffell, I., Current status of automotive fuel cells for sustainable transport. *Current Opinion in Electrochemistry* **2019**, *16*, 90-95.
7. Srinivasan, S., *Fuel Cells: From Fundamentals to Applications*. Springer US: 2006.
8. Stamenkovic, V. R.; Fowler, B.; Mun, B. S.; Wang, G.; Ross, P. N.; Lucas, C. A.; Marković, N. M., Improved Oxygen Reduction Activity on Pt₃Ni(111) via Increased Surface Site Availability. *Science* **2007**, *315* (5811), 493.
9. George, M.; Zhang, G.-R.; Schmitt, N.; Brunnengräber, K.; Sandbeck, D. J. S.; Mayrhofer, K. J. J.; Cherevko, S.; Etzold, B. J. M., Effect of Ionic Liquid Modification on the ORR Performance and Degradation Mechanism of Trimetallic PtNiMo/C Catalysts. *ACS Catalysis* **2019**, *9* (9), 8682-8692.
10. Izhar, S.; Yoshida, M.; Nagai, M., Characterization and performances of cobalt–tungsten and molybdenum–tungsten carbides as anode catalyst for PEFC. *Electrochimica Acta* **2009**, *54* (4), 1255-1262.
11. Mani, P.; Srivastava, R.; Strasser, P., Dealloyed Pt–Cu Core–Shell Nanoparticle Electrocatalysts for Use in PEM Fuel Cell Cathodes. *The Journal of Physical Chemistry C* **2008**, *112* (7), 2770-2778.
12. Schmidt, T. J.; Gasteiger, H. A.; Staeb, G.; Urban, P.; Kolb, D. M.; Behm, R. J., Characterization of High-Surface-Area Electrocatalysts Using a Rotating Disk Electrode Configuration. *ChemInform* **1998**, *29*.
13. Bevers, D.; Wagner, N.; Von Bradke, M., Innovative production procedure for low cost PEFC electrodes and electrode/membrane structures. *International Journal of Hydrogen Energy* **1998**, *23* (1), 57-63.
14. Baturina, O. A.; Wnek, G. E., Characterization of Proton Exchange Membrane Fuel Cells with Catalyst Layers Obtained by Electrospraying. *Electrochemical and Solid-State Letters* **2005**, *8* (6), A267.
15. Basu, S., Future Directions of Fuel Cell Science and Technology. In *Recent Trends in Fuel Cell Science and Technology*, Basu, S., Ed. Springer New York: New York, NY, 2007; pp 356-365.
16. Stambouli, A. B.; Traversa, E., Solid oxide fuel cells (SOFCs): a review of an environmentally clean and efficient source of energy. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2002**, *6* (5), 433-455.
17. Bischoff, M., Molten carbonate fuel cells: A high temperature fuel cell on the edge to commercialization. *Journal of Power Sources* **2006**, *160* (2), 842-845.
18. Bizzarri, G.; Morini, G. L., Greenhouse gas reduction and primary energy savings via adoption of a fuel cell hybrid plant in a hospital. *Applied Thermal Engineering* **2004**, *24* (2), 383-400.
19. Kanuri, S. V., UTC Power and the PureCell Model 400 fuel cell power plant finding wide application. *Fuel Cells Bulletin* **2012**, *2012* (2), 12-15.
20. Gülzow, E., Alkaline fuel cells: a critical view. *Journal of Power Sources* **1996**, *61* (1), 99-104.
21. Bacon, F. T., Fuel cells, past, present and future. *Electrochimica Acta* **1969**, *14* (7), 569-585.

22. Appleby, A. J.; Twidell, J.; Dell, R. M.; Huggins, R. A.; Parsons, R.; Steele, B. C. H.; Vincent, A. C., Recent developments and applications of the polymer fuel cell. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **1996**, 354 (1712), 1681-1693.
23. Doppelbauer, M., Kosten. In *Grundlagen der Elektromobilität: Technik, Praxis, Energie und Umwelt*, Springer Fachmedien Wiesbaden: Wiesbaden, 2020; pp 393-415.
24. Nam, J. H.; Lee, K.-J.; Hwang, G.-S.; Kim, C.-J.; Kaviani, M., Microporous layer for water morphology control in PEMFC. *International Journal of Heat and Mass Transfer* **2009**, 52 (11), 2779-2791.
25. Kubanek, F.; Turek, T.; Krewer, U., Modeling Oxygen Gas Diffusion Electrodes for Various Technical Applications. *Chemie Ingenieur Technik* **2019**, 91 (6), 720-733.
26. Weber, A. Z.; Newman, J., Effects of Microporous Layers in Polymer Electrolyte Fuel Cells. *Journal of The Electrochemical Society* **2005**, 152 (4), A677.
27. Sassin, M. B.; Garsany, Y.; Gould, B. D.; Swider-Lyons, K. E., Fabrication Method for Laboratory-Scale High-Performance Membrane Electrode Assemblies for Fuel Cells. *Analytical Chemistry* **2017**, 89 (1), 511-518.
28. Forner-Cuenca, A.; Biesdorf, J.; Gubler, L.; Kristiansen, P. M.; Schmidt, T. J.; Boillat, P., Engineered Water Highways in Fuel Cells: Radiation Grafting of Gas Diffusion Layers. *Advanced Materials* **2015**, 27 (41), 6317-6322.
29. Mehta, V.; Cooper, J. S., Review and analysis of PEM fuel cell design and manufacturing. *Journal of Power Sources* **2003**, 114 (1), 32-53.
30. Velayutham, G.; Kaushik, J.; Rajalakshmi, N.; Dhathathreyan, K. S., Effect of PTFE Content in Gas Diffusion Media and Microlayer on the Performance of PEMFC Tested under Ambient Pressure. *Fuel Cells* **2007**, 7 (4), 314-318.
31. Park, G.-G.; Sohn, Y.-J.; Yang, T.-H.; Yoon, Y.-G.; Lee, W.-Y.; Kim, C.-S., Effect of PTFE contents in the gas diffusion media on the performance of PEMFC. *Journal of Power Sources* **2004**, 131 (1-2), 182-187.
32. Kitahara, T.; Konomi, T.; Nakajima, H., Microporous layer coated gas diffusion layers for enhanced performance of polymer electrolyte fuel cells. *Journal of Power Sources* **2010**, 195 (8), 2202-2211.
33. Pasaogullari, U.; Wang, C.-Y.; Chenb, K., Two-Phase Transport in Polymer Electrolyte Fuel Cells with Bilayer Cathode Gas Diffusion Media. *Journal of The Electrochemical Society - J ELECTROCHEM SOC* **2005**, 152.
34. Ous, T.; Arcoumanis, C., Degradation aspects of water formation and transport in Proton Exchange Membrane Fuel Cell: A review. *Journal of Power Sources* **2013**, 240, 558-582.
35. Chen, G.; Zhang, G.; Guo, L.; Liu, H., Systematic study on the functions and mechanisms of micro porous layer on water transport in proton exchange membrane fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy* **2016**, 41 (9), 5063-5073.
36. Zhou, J.; Shukla, S.; Putz, A.; Secanell, M., Analysis of the role of the microporous layer in improving polymer electrolyte fuel cell performance. *Electrochimica Acta* **2018**, 268, 366-382.
37. Jayakumar, A.; Sethu, S. P.; Ramos, M.; Robertson, J.; Al-Jumaily, A., A technical review on gas diffusion, mechanism and medium of PEM fuel cell. *Ionics* **2015**, 21 (1), 1-18.
38. Atiyeh, H. K.; Karan, K.; Peppley, B.; Phoenix, A.; Halliop, E.; Pharoah, J., Experimental investigation of the role of a microporous layer on the water transport and performance of a PEM fuel cell. *Journal of Power Sources* **2007**, 170 (1), 111-121.
39. Mathur, V. K.; Crawford, J., Fundamentals of Gas Diffusion Layers in PEM Fuel Cells. In *Recent Trends in Fuel Cell Science and Technology*, Basu, S., Ed. Springer New York: New York, NY, 2007; pp 116-128.
40. Mathias, M. F.; Roth, J.; Fleming, J.; Lehnert, W., Diffusion media materials and characterisation. In *Handbook of Fuel Cells*.
41. Latorrata, S.; Pelosato, R.; Gallo Stampino, P.; Cristiani, C.; Dotelli, G., Use of Electrochemical Impedance Spectroscopy for the Evaluation of Performance of PEM Fuel Cells Based on Carbon Cloth Gas Diffusion Electrodes. *Journal of Spectroscopy* **2018**, 2018, 3254375.

42. Towne, S.; Viswanathan, V.; Holbery, J.; Rieke, P., Fabrication of polymer electrolyte membrane fuel cell MEAs utilizing inkjet print technology. *Journal of Power Sources* **2007**, *171* (2), 575-584.
43. Gallo Stampino, P.; Cristiani, C.; Dotelli, G.; Omati, L.; Zampori, L.; Pelosato, R.; Guilizzoni, M., Effect of different substrates, inks composition and rheology on coating deposition of microporous layer (MPL) for PEM-FCs. *Catalysis Today* **2009**, *147*, S30-S35.
44. Kusoglu, A.; Weber, A. Z., New Insights into Perfluorinated Sulfonic-Acid Ionomers. *Chemical Reviews* **2017**, *117* (3), 987-1104.
45. Vishnyakov, A.; Neimark, A. V., Molecular Dynamics Simulation of Microstructure and Molecular Mobilities in Swollen Nafion Membranes. *The Journal of Physical Chemistry B* **2001**, *105* (39), 9586-9594.
46. Mauritz, K. A.; Moore, R. B., State of Understanding of Nafion. *Chemical Reviews* **2004**, *104* (10), 4535-4586.
47. Li, T.; Shen, J.; Chen, G.; Guo, S.; Xie, G., Performance Comparison of Proton Exchange Membrane Fuel Cells with Nafion and Aquivion Perfluorosulfonic Acids with Different Equivalent Weights as the Electrode Binders. *ACS Omega* **2020**, *5* (28), 17628-17636.
48. Kreuer, K. D., On the development of proton conducting polymer membranes for hydrogen and methanol fuel cells. *Journal of Membrane Science* **2001**, *185* (1), 29-39.
49. Pozio, A.; Silva, R. F.; De Francesco, M.; Giorgi, L., Nafion degradation in PEFCs from end plate iron contamination. *Electrochimica Acta* **2003**, *48* (11), 1543-1549.
50. Stewart, S. M.; Spornjak, D.; Borup, R.; Datye, A.; Garzon, F., Cerium Migration through Hydrogen Fuel Cells during Accelerated Stress Testing. *ECS Electrochemistry Letters* **2014**, *3* (4), F19-F22.
51. Wong, C. Y.; Wong, W. Y.; Ramya, K.; Khalid, M.; Loh, K. S.; Daud, W. R. W.; Lim, K. L.; Walvekar, R.; Kadhum, A. A. H., Additives in proton exchange membranes for low- and high-temperature fuel cell applications: A review. *International Journal of Hydrogen Energy* **2019**, *44* (12), 6116-6135.
52. Zhang, J.; Tang, Y.; Song, C.; Xia, Z.; Li, H.; Wang, H.; Zhang, J., PEM fuel cell relative humidity (RH) and its effect on performance at high temperatures. *Electrochimica Acta* **2008**, *53* (16), 5315-5321.
53. Kreuer, K.-D.; Rabenau, A.; Weppner, W., Vehicle Mechanism, A New Model for the Interpretation of the Conductivity of Fast Proton Conductors. *Angewandte Chemie International Edition in English* **1982**, *21* (3), 208-209.
54. Tsang, E. M. W.; Holdcroft, S., 10.35 - Alternative Proton Exchange Membranes by Chain-Growth Polymerization. In *Polymer Science: A Comprehensive Reference*, Matyjaszewski, K.; Möller, M., Eds. Elsevier: Amsterdam, 2012; pp 651-689.
55. Berlinger, S. A.; McCloskey, B. D.; Weber, A. Z., Inherent Acidity of Perfluorosulfonic Acid Ionomer Dispersions and Implications for Ink Aggregation. *The Journal of Physical Chemistry B* **2018**, *122* (31), 7790-7796.
56. Hatzell, K. B.; Dixit, M. B.; Berlinger, S. A.; Weber, A. Z., Understanding inks for porous-electrode formation. *Journal of Materials Chemistry A* **2017**, *5* (39), 20527-20533.
57. Uchida, M.; Aoyama, Y.; Eda, N.; Ohta, A., New Preparation Method for Polymer-Electrolyte Fuel Cells. *Journal of The Electrochemical Society* **1995**, *142* (2), 463-468.
58. Passalacqua, E.; Lufrano, F.; Squadrito, G.; Patti, A.; Giorgi, L., Nafion content in the catalyst layer of polymer electrolyte fuel cells: effects on structure and performance. *Electrochimica Acta* **2001**, *46* (6), 799-805.
59. Qi, Z.; Kaufman, A., Low Pt loading high performance cathodes for PEM fuel cells. *Journal of Power Sources* **2003**, *113* (1), 37-43.
60. Gode, P.; Jaouen, F.; Lindbergh, G.; Lundblad, A.; Sundholm, G., Influence of the composition on the structure and electrochemical characteristics of the PEFC cathode. *Electrochimica Acta* **2003**, *48* (28), 4175-4187.
61. Sasikumar, G.; Ihm, J. W.; Ryu, H., Dependence of optimum Nafion content in catalyst layer on platinum loading. *Journal of Power Sources* **2004**, *132* (1), 11-17.

62. Iden, H.; Ohma, A.; Tokunaga, T.; Yokoyama, K.; Shinohara, K., Measurement of a new parameter representing the gas transport properties of the catalyst layers of polymer electrolyte fuel cells. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2016**, *18* (18), 13066-13073.
63. Inoue, G.; Kawase, M., Understanding formation mechanism of heterogeneous porous structure of catalyst layer in polymer electrolyte fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy* **2016**, *41* (46), 21352-21365.
64. So, M.; Park, K.; Ohnishi, T.; Ono, M.; Tsuge, Y.; Inoue, G., A discrete particle packing model for the formation of a catalyst layer in polymer electrolyte fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy* **2019**, *44* (60), 32170-32183.
65. So, M.; Park, K.; Tsuge, Y.; Inoue, G., A Particle Based Ionomer Attachment Model for a Fuel Cell Catalyst Layer. *Journal of The Electrochemical Society* **2020**, *167* (1), 013544.
66. Punyawudho, K.; Vorayos, N.; Zhang, Y.; Shimpalee, S.; Monnier, J. R., Identification and quantification of performance losses for PEM fuel cells as determined by selective chemisorption and ESA measurements. *International Journal of Hydrogen Energy* **2014**, *39* (21), 11110-11119.
67. Shokuhi Rad, A.; Esfahanian, M.; Maleki, S.; Gharati, G., Application of carbon nanostructures toward SO₂ and SO₃ adsorption: a comparison between pristine graphene and N-doped graphene by DFT calculations. *Journal of Sulfur Chemistry* **2016**, *37* (2), 176-188.
68. Shokuhi Rad, A.; Zareyee, D., Adsorption properties of SO₂ and O₃ molecules on Pt-decorated graphene: A theoretical study. *Vacuum* **2016**, *130*, 113-118.
69. Shin, S. J.; Lee, J. K.; Ha, H. Y.; Hong, S. A.; Chun, H. S.; Oh, I. H., Effect of the catalytic ink preparation method on the performance of polymer electrolyte membrane fuel cells. *Journal of Power Sources* **2002**, *106* (1), 146-152.
70. Koh, S.; Strasser, P., Dealloyed Pt Nanoparticle Fuel Cell Electrocatalysts: Stability and Aging Study of Catalyst Powders, Thin Films, and Inks. *Journal of The Electrochemical Society* **2010**, *157* (4), B585.
71. Wilson, M. S.; Gottesfeld, S., Thin-film catalyst layers for polymer electrolyte fuel cell electrodes. *Journal of Applied Electrochemistry* **1992**, *22* (1), 1-7.
72. Hosseini, M. G.; Mahmoodi, R., The comparison of direct borohydride-hydrogen peroxide fuel cell performance with membrane electrode assembly prepared by catalyst coated membrane method and catalyst coated gas diffusion layer method using Ni@Pt/C as anodic catalyst. *International Journal of Hydrogen Energy* **2017**, *42* (15), 10363-10375.
73. Weber, A. Z.; Kusoglu, A., Unexplained transport resistances for low-loaded fuel-cell catalyst layers. *Journal of Materials Chemistry A* **2014**, *2* (41), 17207-17211.
74. Phillips, A.; Ulsh, M.; Porter, J.; Bender, G., Utilizing a Segmented Fuel Cell to Study the Effects of Electrode Coating Irregularities on PEM Fuel Cell Initial Performance. *Fuel Cells* **2017**, *17* (3), 288-298.
75. Xie, J.; Garzon, F.; Zawodzinski, T.; Smith, W., Ionomer Segregation in Composite MEAs and Its Effect on Polymer Electrolyte Fuel Cell Performance. *Journal of The Electrochemical Society* **2004**, *151* (7), A1084.
76. Suzuki, T.; Tsushima, S.; Hirai, S., Effects of Nafion® ionomer and carbon particles on structure formation in a proton-exchange membrane fuel cell catalyst layer fabricated by the decal-transfer method. *International Journal of Hydrogen Energy* **2011**, *36* (19), 12361-12369.
77. Kriston, Á.; Xie, T.; Gamliel, D.; Ganesan, P.; Popov, B. N., Effect of ultra-low Pt loading on mass activity of polymer electrolyte membrane fuel cells. *Journal of Power Sources* **2013**, *243*, 958-963.
78. Tang, J. M.; Jensen, K.; Waje, M.; Li, W.; Larsen, P.; Pauley, K.; Chen, Z.; Ramesh, P.; Itkis, M. E.; Yan, Y.; Haddon, R. C., High Performance Hydrogen Fuel Cells with Ultralow Pt Loading Carbon Nanotube Thin Film Catalysts. *The Journal of Physical Chemistry C* **2007**, *111* (48), 17901-17904.
79. Su, H.-N.; Zeng, Q.; Liao, S.-J.; Wu, Y.-N., High performance membrane electrode assembly with ultra-low platinum loading prepared by a novel multi catalyst layer technique. *International Journal of Hydrogen Energy* **2010**, *35* (19), 10430-10436.

80. O'Hayre, R.; Lee, S.-J.; Cha, S.-W.; Prinz, F. B., A sharp peak in the performance of sputtered platinum fuel cells at ultra-low platinum loading. *Journal of Power Sources* **2002**, *109* (2), 483-493.
81. Haug, A. T.; White, R. E.; Weidner, J. W.; Huang, W.; Shi, S.; Stoner, T.; Rana, N., Increasing Proton Exchange Membrane Fuel Cell Catalyst Effectiveness Through Sputter Deposition. *Journal of The Electrochemical Society* **2002**, *149* (3), A280.
82. Brault, P.; Caillard, A.; Thomann, A.; Mathias, J.; Boswell, R.; Escribano, S.; Durand, J.; Sauvage, T., Plasma sputtering deposition of platinum into porous fuel cell electrodes. *Journal of Physics D-Applied Physics* **2004**, *37*, 3419-3423.
83. Hirano, S.; Kim, J.; Srinivasan, S., High performance proton exchange membrane fuel cells with sputter-deposited Pt layer electrodes. *Electrochimica Acta* **1997**, *42* (10), 1587-1593.
84. Saha, M. S.; Gullá, A. F.; Allen, R. J.; Mukerjee, S., High performance polymer electrolyte fuel cells with ultra-low Pt loading electrodes prepared by dual ion-beam assisted deposition. *Electrochimica Acta* **2006**, *51* (22), 4680-4692.
85. Taylor, A. D.; Kim, E. Y.; Humes, V. P.; Kizuka, J.; Thompson, L. T., Inkjet printing of carbon supported platinum 3-D catalyst layers for use in fuel cells. *Journal of Power Sources* **2007**, *171* (1), 101-106.
86. Shukla, S.; Stanier, D.; Saha, M. S.; Stumper, J.; Secanell, M., Analysis of Inkjet Printed PEFC Electrodes with Varying Platinum Loading. *Journal of The Electrochemical Society* **2016**, *163* (7), F677-F687.
87. Welton, T., Ionic liquids in catalysis. *Coordination Chemistry Reviews* **2004**, *248* (21-24), 2459-2477.
88. Wasserscheid, P.; Welton, T., *Ionic Liquids in Synthesis* Wiley-VCH: Weinheim **2003**, *1* (2), 7-23.
89. Anthony, J. L.; Anderson, J. L.; Maginn, E. J.; Brennecke, J. F., Anion Effects on Gas Solubility in Ionic Liquids. *The Journal of Physical Chemistry B* **2005**, *109* (13), 6366-6374.
90. Mehnert, C. P.; Mozeleski, E. J.; Cook, R. A., Supported ionic liquid catalysis investigated for hydrogenation reactions. *Chemical Communications* **2002**, (24), 3010-3011.
91. Riisager, A.; Eriksen, K. M.; Wasserscheid, P.; Fehrmann, R., Propene and 1-Octene Hydroformylation with Silica-Supported, Ionic Liquid-Phase (SILP) Rh-Phosphine Catalysts in Continuous Fixed-Bed Mode. *Catalysis Letters* **2003**, *90* (3), 149-153.
92. Association, I. C. B., *Carbon Black User's Guide: Safety, Health & Environmental Information* **2016**, (Aufgerufen am 11.04.2021).
93. Kernchen, U.; Etzold, B.; Korth, W.; Jess, A., Solid Catalyst with Ionic Liquid Layer (SCILL) – A New Concept to Improve Selectivity Illustrated by Hydrogenation of Cyclooctadiene. *Chemical Engineering & Technology* **2007**, *30* (8), 985-994.
94. Sobota, M.; Happel, M.; Amende, M.; Paape, N.; Wasserscheid, P.; Laurin, M.; Libuda, J., Ligand Effects in SCILL Model Systems: Site-Specific Interactions with Pt and Pd Nanoparticles. *Advanced Materials* **2011**, *23* (22-23), 2617-2621.
95. Zhang, G.-R.; Etzold, B. J. M., Emerging Applications of Solid Catalysts with Ionic Liquid Layer Concept in Electrocatalysis. *Advanced Functional Materials* **2021**, *31* (28), 2010977.
96. Arras, J.; Steffan, M.; Shayeghi, Y.; Ruppert, D.; Claus, P., Regioselective catalytic hydrogenation of citral with ionic liquids as reaction modifiers. *Green Chemistry* **2009**, *11* (5), 716.
97. Herrmann, T.; Rößmann, L.; Lucas, M.; Claus, P., High-performance supported catalysts with an ionic liquid layer for the selective hydrogenation of acetylene. *Chemical Communications* **2011**, *47* (45), 12310-12312.
98. Snyder, J.; Fujita, T.; Chen, M. W.; Erlebacher, J., Oxygen reduction in nanoporous metal-ionic liquid composite electrocatalysts. *Nature Materials* **2010**, *9* (11), 904-907.
99. Snyder, J.; Livi, K.; Erlebacher, J., Oxygen Reduction Reaction Performance of [MTBD][beti]-Encapsulated Nanoporous NiPt Alloy Nanoparticles. *Advanced Functional Materials* **2013**, *23* (44), 5494-5501.

100. Zhang, G.-R.; Wolker, T.; Sandbeck, D. J. S.; Munoz, M.; Mayrhofer, K. J. J.; Cherevko, S.; Etzold, B. J. M., Tuning the Electrocatalytic Performance of Ionic Liquid Modified Pt Catalysts for the Oxygen Reduction Reaction via Cationic Chain Engineering. *ACS Catalysis* **2018**, *8* (9), 8244-8254.
101. Zhang, G. R.; Munoz, M.; Etzold, B. J., Boosting performance of low temperature fuel cell catalysts by subtle ionic liquid modification. *ACS Appl Mater Interfaces* **2015**, *7* (6), 3562-70.
102. Jinnouchi, R.; Anderson, A. B., Electronic structure calculations of liquid-solid interfaces: Combination of density functional theory and modified Poisson-Boltzmann theory. *Physical Review B* **2008**, *77* (24), 245417.
103. Chen, C.; Kang, Y.; Huo, Z.; Zhu, Z.; Huang, W.; Xin, H. L.; Snyder, J. D.; Li, D.; Herron, J. A.; Mavrikakis, M.; Chi, M.; More, K. L.; Li, Y.; Markovic, N. M.; Somorjai, G. A.; Yang, P.; Stamenkovic, V. R., Highly crystalline multimetallic nanoframes with three-dimensional electrocatalytic surfaces. *Science* **2014**, *343* (6177), 1339-43.
104. Benn, E.; Uvegi, H.; Erlebacher, J., Characterization of Nanoporous Metal-Ionic Liquid Composites for the Electrochemical Oxygen Reduction Reaction. *Journal of The Electrochemical Society* **2015**, *162* (10), H759-H766.
105. Li, Y.; Van Cleve, T.; Sun, R.; Gawas, R.; Wang, G.; Tang, M.; Elabd, Y. A.; Snyder, J.; Neyerlin, K. C., Modifying the Electrocatalyst-Ionomer Interface via Sulfonated Poly(ionic liquid) Block Copolymers to Enable High-Performance Polymer Electrolyte Fuel Cells. *ACS Energy Letters* **2020**, *5* (6), 1726-1731.
106. Khandavalli, S.; Park, J. H.; Kariuki, N. N.; Myers, D. J.; Stickel, J. J.; Hurst, K.; Neyerlin, K. C.; Ulsh, M.; Mauger, S. A., Rheological Investigation on the Microstructure of Fuel Cell Catalyst Inks. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2018**, *10* (50), 43610-43622.
107. Dai, Z.; Ansaloni, L.; Ryan, J. J.; Spontak, R. J.; Deng, L., Nafion/IL hybrid membranes with tuned nanostructure for enhanced CO₂ separation: effects of ionic liquid and water vapor. *Green Chemistry* **2018**, *20* (6), 1391-1404.
108. Sood, R.; Iojoiu, C.; Espuche, E.; Gouanvé, F.; Mendil-Jakani, H.; Lyonard, S., Influence of different perfluorinated anion based Ionic liquids on the intrinsic properties of Nafion®. *Journal of Membrane Science* **2015**, *495*, 445-456.
109. Sood, R.; Iojoiu, C.; Espuche, E.; Gouanvé, F.; Gebel, G.; Mendil-Jakani, H.; Lyonard, S.; Jestin, J., Proton Conducting Ionic Liquid Doped Nafion Membranes: Nano-Structuration, Transport Properties and Water Sorption. *The Journal of Physical Chemistry C* **2012**, *116* (46), 24413-24423.
110. Shinozaki, K.; Zack, J. W.; Richards, R. M.; Pivovar, B. S.; Kocha, S. S., Oxygen Reduction Reaction Measurements on Platinum Electrocatalysts Utilizing Rotating Disk Electrode Technique. *Journal of The Electrochemical Society* **2015**, *162* (10), F1144-F1158.
111. Zhang, L.; Kim, J.; Singh, S.; Tsay, K.; Zhang, J., A Novel Half-Cell Design and Fabrication for an In-Situ Evaluation of Pem Fuel Cell Electrocatalysts. *International Journal of Green Energy* **2014**, *11* (1), 1-11.
112. Alinejad, S.; Inaba, M.; Schröder, J.; Du, J.; Quinson, J.; Zana, A.; Arenz, M., Testing fuel cell catalysts under more realistic reaction conditions: accelerated stress tests in a gas diffusion electrode setup. *Journal of Physics: Energy* **2020**, *2* (2), 024003.
113. Shinozaki, K.; Zack, J. W.; Pylypenko, S.; Pivovar, B. S.; Kocha, S. S., Oxygen Reduction Reaction Measurements on Platinum Electrocatalysts Utilizing Rotating Disk Electrode Technique. *Journal of The Electrochemical Society* **2015**, *162* (12), F1384-F1396.
114. Kocha, S. S.; Shinozaki, K.; Zack, J. W.; Myers, D. J.; Kariuki, N. N.; Nowicki, T.; Stamenkovic, V.; Kang, Y.; Li, D.; Papageorgopoulos, D., Best Practices and Testing Protocols for Benchmarking ORR Activities of Fuel Cell Electrocatalysts Using Rotating Disk Electrode. *Electrocatalysis* **2017**, *8* (4), 366-374.
115. Tanuma, T.; Kawamoto, M.; Kinoshita, S., Effect of Properties of Hydrophilic Microporous Layer (MPL) on PEFC Performance. *Journal of The Electrochemical Society* **2017**, *164* (6), F499-F503.

116. Wu, J.; Yuan, X. Z.; Wang, H.; Blanco, M.; Martin, J. J.; Zhang, J., Diagnostic tools in PEM fuel cell research: Part I Electrochemical techniques. *International Journal of Hydrogen Energy* **2008**, *33* (6), 1735-1746.
117. Bernhard, D.; Kadyk, T.; Krewer, U.; Kirsch, S., How platinum oxide affects the degradation analysis of PEM fuel cell cathodes. *International Journal of Hydrogen Energy* **2021**, *46* (26), 13791-13805.
118. O'Hayre, R.; Cha, S. W.; Colella, W.; Prinz, F. B., *Fuel Cell Fundamentals*. Wiley: 2016.
119. Ren, X.; Springer, T. E.; Zawodzinski, T. A.; Gottesfeld, S., Methanol Transport Through Nafion Membranes. Electro-osmotic Drag Effects on Potential Step Measurements. *Journal of The Electrochemical Society* **2000**, *147* (2), 466.
120. Inaba, M.; Kinumoto, T.; Kiriake, M.; Umebayashi, R.; Tasaka, A.; Ogumi, Z., Gas crossover and membrane degradation in polymer electrolyte fuel cells. *Electrochimica Acta* **2006**, *51* (26), 5746-5753.
121. Kocha, S. S.; Deliang Yang, J.; Yi, J. S., Characterization of gas crossover and its implications in PEM fuel cells. *AIChE Journal* **2006**, *52* (5), 1916-1925.
122. Bezmalinovic, D.; Simic, B.; Barbir, F., Characterization of PEM fuel cell degradation by polarization change curves. *Journal of Power Sources* **2015**, *294*, 82-87.
123. Stumper, J. r.; Haas, H.; Granados, A., In Situ Determination of MEA Resistance and Electrode Diffusivity of a Fuel Cell. *Journal of The Electrochemical Society* **2005**, *152* (4), A837.
124. Song, C.; Tang, Y.; Zhang, J. L.; Zhang, J.; Wang, H.; Shen, J.; McDermid, S.; Li, J.; Kozak, P., PEM fuel cell reaction kinetics in the temperature range of 23–120°C. *Electrochimica Acta* **2007**, *52* (7), 2552-2561.
125. Berning, T.; Lu, D. M.; Djilali, N., Three-dimensional computational analysis of transport phenomena in a PEM fuel cell. *Journal of Power Sources* **2002**, *106* (1), 284-294.
126. Zhang, J.; Tang, Y.; Song, C.; Zhang, J.; Wang, H., PEM fuel cell open circuit voltage (OCV) in the temperature range of 23°C to 120°C. *Journal of Power Sources* **2006**, *163* (1), 532-537.
127. Ramani, V.; Kunz, H. R.; Fenton, J. M., Investigation of Nafion®/HPA composite membranes for high temperature/low relative humidity PEMFC operation. *Journal of Membrane Science* **2004**, *232* (1), 31-44.
128. K, B., Einblick in die Struktur von SCILL Elektrokatalysatoren für PEM-Brennstoffzellen über STEM-DEX und Sorptions-Analytik. *Dissertation TU Darmstadt* **2023**.
129. Zhang, F.-Y.; Spornjak, D.; Prasad, A. K.; Advani, S. G., In Situ Characterization of the Catalyst Layer in a Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell. *Journal of The Electrochemical Society* **2007**, *154* (11), B1152.
130. K.R.Cooper, V. R., J.M.Fenton, H.R.Kunz, Experimental Methods and Data Analyses for Polymer Electrolyte Fuel Cells. *Scribner Associates* **2015**.
131. Williams, M. V.; Kunz, H. R.; Fenton, J. M., Analysis of Polarization Curves to Evaluate Polarization Sources in Hydrogen/Air PEM Fuel Cells. *Journal of The Electrochemical Society* **2005**, *152* (3), A635.
132. Xu, H.; Song, Y.; Kunz, H. R.; Fenton, J. M., Effect of Elevated Temperature and Reduced Relative Humidity on ORR Kinetics for PEM Fuel Cells. *Journal of The Electrochemical Society* **2005**, *152* (9), A1828.
133. Manke, I.; Hartnig, C.; Grünerbel, M.; Lehnert, W.; Kardjilov, N.; Haibel, A.; Hilger, A.; Banhart, J.; Riesemeier, H., Investigation of water evolution and transport in fuel cells with high resolution synchrotron x-ray radiography. *Applied Physics Letters* **2007**, *90* (17), 174105.
134. Subbaraman, R.; Strmcnik, D.; Stamenkovic, V.; Markovic, N. M., Three Phase Interfaces at Electrified Metal–Solid Electrolyte Systems 1. Study of the Pt(hkl)–Nafion Interface. *The Journal of Physical Chemistry C* **2010**, *114* (18), 8414-8422.
135. Kodama, K.; Motobayashi, K.; Shinohara, A.; Hasegawa, N.; Kudo, K.; Jinnouchi, R.; Osawa, M.; Morimoto, Y., Effect of the Side-Chain Structure of Perfluoro-Sulfonic Acid Ionomers on the Oxygen Reduction Reaction on the Surface of Pt. *ACS Catalysis* **2018**, *8* (1), 694-700.
136. Liu, C.; Uchiyama, T.; Nagata, N.; Arao, M.; Yamamoto, K.; Watanabe, T.; Gao, X.; Imai, H.; Katayama, S.; Sugawara, S.; Shinohara, K.; Oshima, K.; Sakurai, S.; Uchimoto, Y., Operando

-
- X-ray Absorption Spectroscopic Study on the Influence of Specific Adsorption of the Sulfo Group in the Perfluorosulfonic Acid Ionomer on the Oxygen Reduction Reaction Activity of the Pt/C Catalyst. *ACS Applied Energy Materials* **2021**, 4 (2), 1143-1149.
137. Orfanidi, A.; Madkikar, P.; El-Sayed, H. A.; Harzer, G. S.; Kratky, T.; Gasteiger, H. A., The Key to High Performance Low Pt Loaded Electrodes. *Journal of The Electrochemical Society* **2017**, 164 (4), F418-F426.
138. Zhang, G.-R.; Munoz, M.; Etzold, B. J. M., Boosting Performance of Low Temperature Fuel Cell Catalysts by Subtle Ionic Liquid Modification. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2015**, 7 (6), 3562-3570.
139. Garland, N.; Benjamin, T.; Kopasz, J., DOE Fuel Cell Program: Durability Technical Targets and Testing Protocols. *ECS Transactions* **2019**, 11 (1), 923-931.
140. Meier, J. C.; Galeano, C.; Katsounaros, I.; Witte, J.; Bongard, H. J.; Topalov, A. A.; Baldizzone, C.; Mezzavilla, S.; Schüth, F.; Mayrhofer, K. J. J., Design criteria for stable Pt/C fuel cell catalysts. *Beilstein Journal of Nanotechnology* **2014**, 5, 44-67.
141. Zhang, J.; Wu, J.; Zhang, H.; Zhang, J., *PEM Fuel Cell Testing and Diagnosis*. Elsevier Science: 2013.

8. Anhang

Tabelle 1: Verwendete Chemikalien.

Chemikalien	Formel	Hersteller
Argon	Argon	Westfalen
[BMIM][BETI] 1-Butyl-3-methylimidazolium bis(perfluoroethylsulfonyl)imid	C ₁₂ H ₁₅ F ₁₀ N ₃ O ₄ S ₂	IoLiTec-Ionic Liquids Technologies
[BMIM][NTF2] 1-Butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imid	C ₁₀ H ₁₅ F ₆ N ₃ O ₄ S ₂	Sigma Aldrich
Ethanol	C ₂ H ₆ O	Fischer Scientific
HISPEC 3000	Pt/C	Johnson Matthey
[MTBD][BETI] 7-Methyl-1,5,7-triazabicyclo [4.4.0] dec-5-ene bis(perfluoroethylsulfonyl)imid	C ₁₂ H ₁₆ F ₁₀ N ₄ O ₄ S ₂	TU Darmstadt (Kai Brunnengräber und Katharina Jeschonek)
Sauerstoff	O ₂	Westfalen
Stickstoff	N ₂	Westfalen
Wasser	H ₂ O	VWR

Tabelle 2: Verwendete Einwaagen für unterschiedliche IC-Messungen.

	m Hispec3000 [mg]	m Nafion-Lsg. [mg]	V dest.Wasser [μl]	V Isopropanol [μl]	Ionomer- Kohlenstoff- Verhältnis
Standard Tinte	20	43,2	138,2	4840,0	0,54
IC- Variation	20	16	138,2	4866,7	0,20
IC- Variation	20	76	138,2	4807,8	0,95

Tabelle 3: Verwendete Einwaagen für unterschiedliche IL-Gewichtsbeladungen.

Probe [%]	m Hispec3000 [mg]	m IL [mg]
0	100	0
5	100	5,26
15	100	17,65
20	100	25

Tabelle 4: Verwendetes Protokoll für Stabilitätsmessungen.

Potentialbereich [V]	Gaszufuhr [Anode/Kathode]	Temperatur [°C]	Gegendruck [kPa]	Zyklusanzahl [k]
OCV, CV, OCV, LSV-1	H ₂ /N ₂	35		0, 1, 5,10, 30
OCV, CV, OCV, LSV-2	H ₂ /N ₂	80		0, 1, 5,10, 30
Spannungs-Stufen-Experiment	H ₂ /Luft	80	0,50	0, 1, 5,10, 30
Polarisationskurve	H ₂ /Luft	80	0,50	0, 1, 5,10, 30
AST	H ₂ /N ₂	80	-	0, 1, 5,10, 30
OCV, CV, OCV, LSV-3	H ₂ /N ₂	80		0, 1, 5,10, 30

Tabelle 5: Berechnungsdaten für Ionenaustausch zwischen ILs und Ionomer Nafion™ mit einem Equivalentgewicht von 1100.

	N_C	N_H	N_N	N_O	N_F	N_S	M
[BMIM][NTF2]	10	15	3	4	6	2	419,53
[BMIM][BETI]	12	15	3	4	10	2	519,54
[MTBD][BETI]	12	16	4	4	10	2	534,62

Tabelle 6: Durchschnittswerte der geeichten RFA-Messung bei VW.

Probe	Gesamt [g·cm ⁻²]	Pt [g·cm ⁻²]	Co [mg·cm ⁻²]	Ni [mg·cm ⁻²]	Ir [mg·cm ⁻²]	Zn [mg·cm ⁻²]	Qualitäts- faktor [<5]
10	0,38876	0,32206	0,04412	0,00549	0,00193	-0,00039	3,5
BL 83 5x5	0,0745	0,09287	0,01275	0,00118	0,00082	0,00081	0,952

Tabelle 7: Verschiedene GDL-Typen und ihre Anwendungen nach SIGRACET®.

Bevorzugte SIGRACET® GDL-Typen für verschiedene Anwendungen

Anwendung	GDL 22 215 µm hohe Porosität	GDL 28 235 µm geringe Porosität	GDL 36 280 µm mediale Porosität	GDL 39 315 µm hohe Porosität
PEMFC Stationär		•	•	
PEMFC Automobil	••	•	••	
PEMFC Portabel				•
HT- PEMFC			••	
PEM Elektrolyse	•			•

Cyclovoltogramme zu **Kapitel 5.2.5** – Einfluss von [BMIM][BETI], [MTBD][BETI] und [BMIM][NTF2] auf die elektrochemischen Eigenschaften

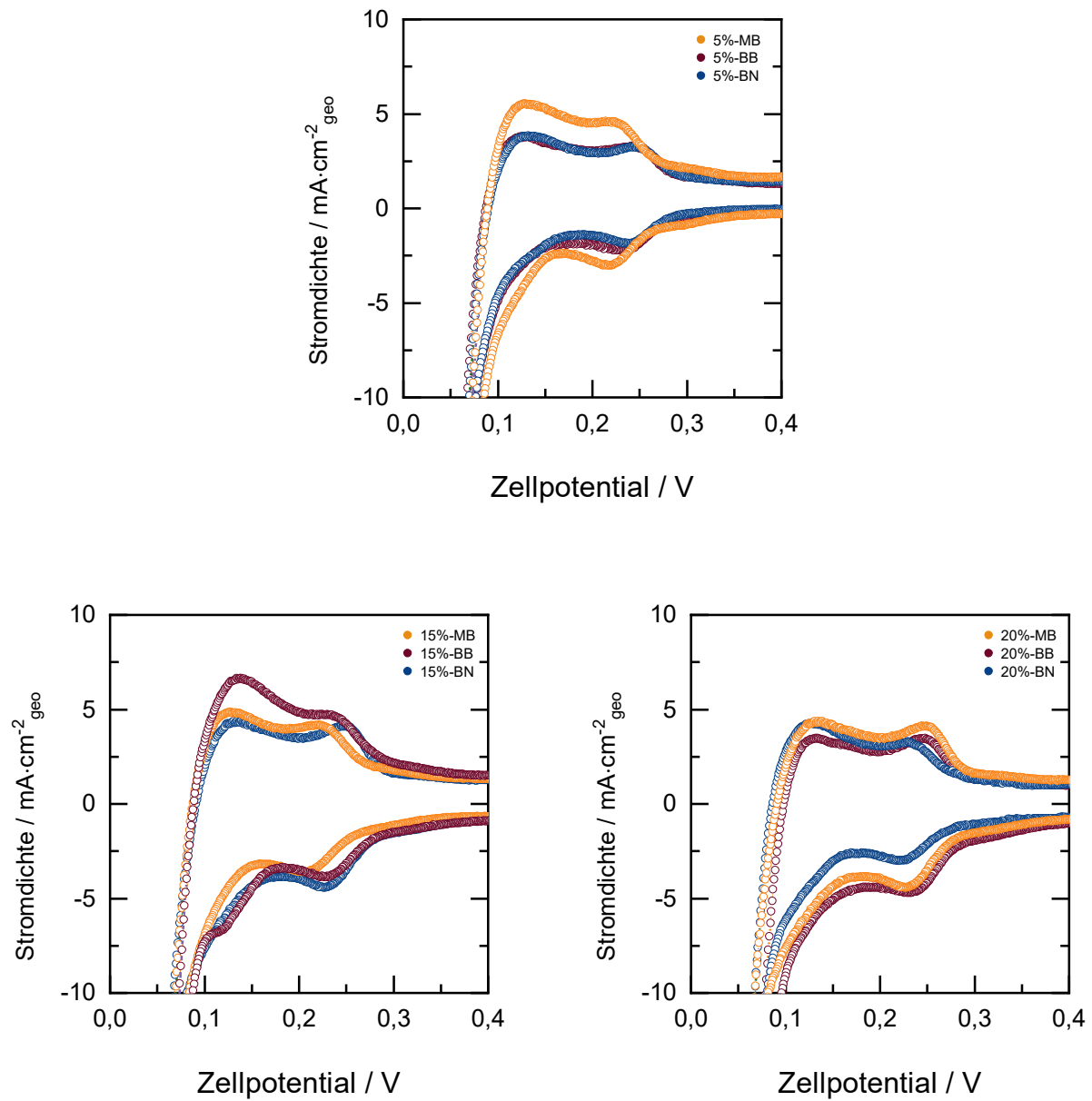


Abbildung 68: Cyclovoltogramme gemessen mit [BMIM][BETI] (BB), [MTBD][BETI] (MB) und [BMIM][NTF2] (BN) mit Gewichtsanteilen von 5% bis 20%, Messbedingungen: a) H_2/Luft und H_2/O_2 , Katalysatorbeladung an der Kathode: $0,20 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}\text{Pt}$, Zelltemperatur: $80 \text{ }^\circ\text{C}$, 100 %RH, 5 cm^2 Zelle, 39 BC GDL, Scan: OCV vs. $0,30 \text{ V}$ und b) H_2/N_2 , Zelltemperatur: $35 \text{ }^\circ\text{C}$, Scan: $0,05$ bis $0,80 \text{ V}$, Durchfluss $0,2 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$.

Polarisationskurven und Cyclovoltogramme zu **Kapitel 5.2.6** – Einfluss von unbehandeltem und [MTBD][BETI]-modifiziertem Katalysator auf die elektrochemische Stabilität

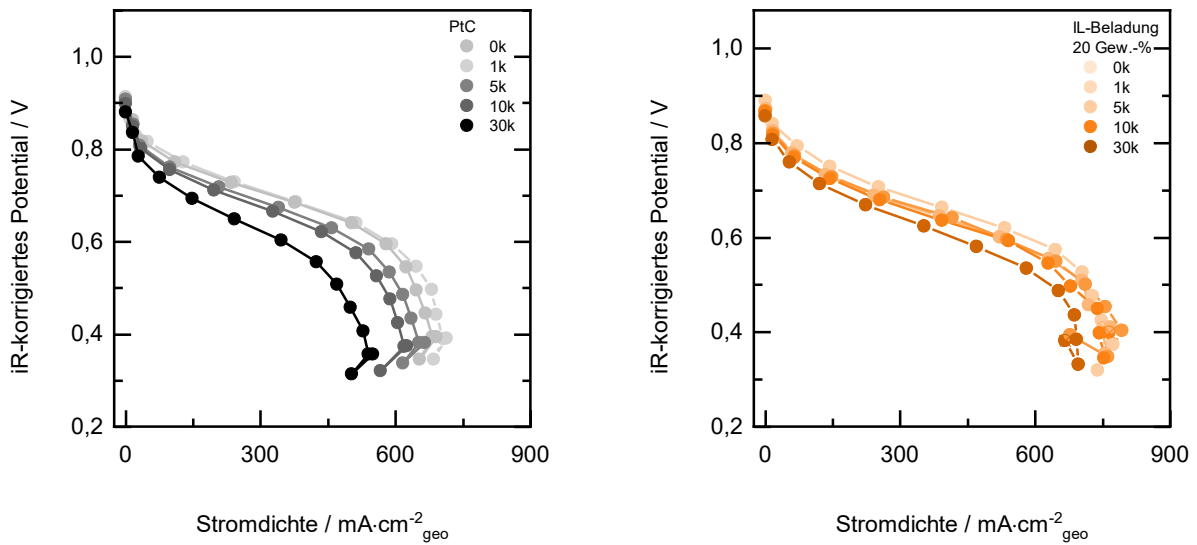


Abbildung 69: ORR-Polarisationskurven von 0k bis 30k AST gemessen mit a) unbehandelten und b) 20-Gew.-%-MB-modifizierten Katalysator; Messbedingungen: Katalysatorbeladung an der Kathode: a) 0,13 und b) 0,20 mg·cm⁻²Pt, Durchfluss 0,20 L·min⁻¹, 100 %RH, 5 cm² Zelle, Zelltemperatur: 80 °C, 39 BC GDL, Scan: OCV vs. 0,30 V; Gegendruck von 0,5 kPa.

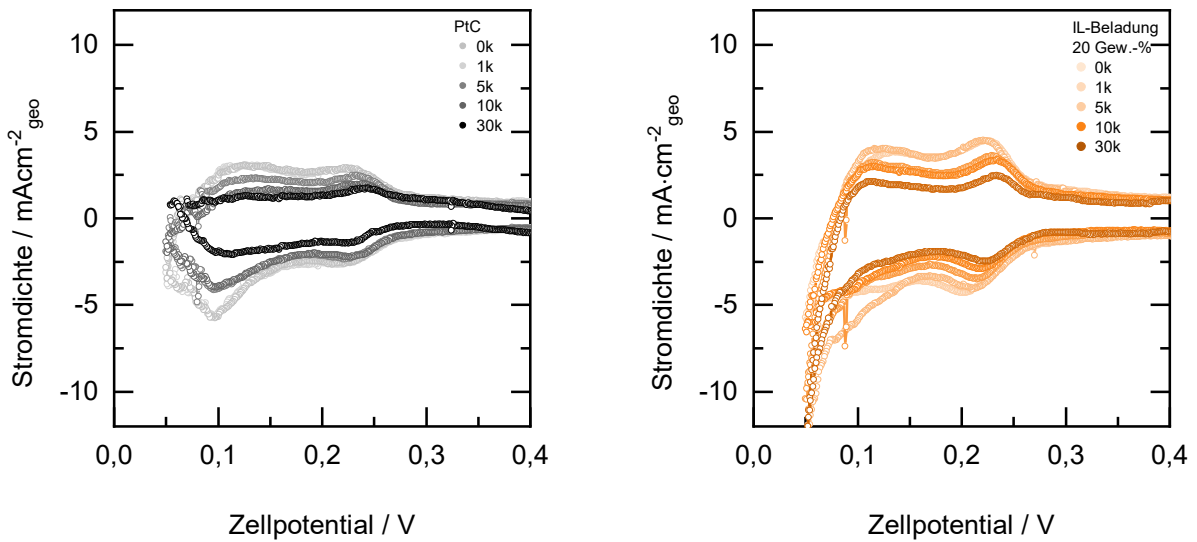


Abbildung 70: Cyclovoltogramme gemessen von 0k bis 30k AST für a) unbehandelten und b) 20-Gew.-%-MB-modifizierten Katalysator; Messbedingungen: Katalysatorbeladung an der Kathode: a) 0,13 und b) 0,20 mg·cm⁻²Pt, Durchfluss 0,20 L·min⁻¹, 5 cm² Zelle, Zelltemperatur: 35 °C, 39 BC GDL, Scan: 0,05 bis 0,80 V.

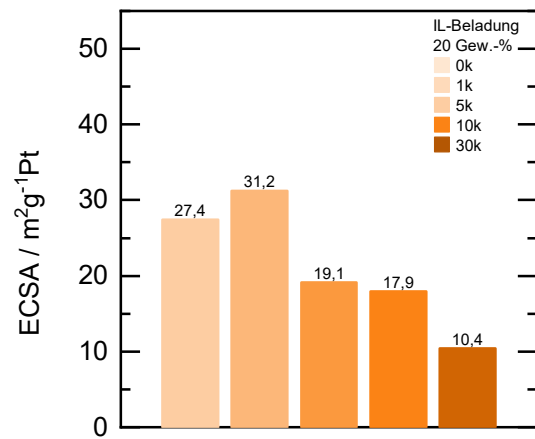
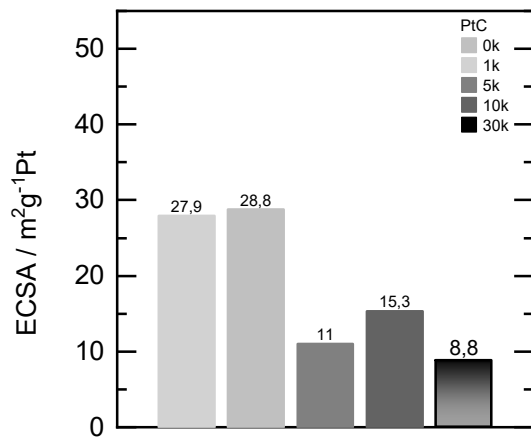


Abbildung 71: Bestimmung der elektrochemisch aktiven Oberfläche gemessen von 0k bis 30k AST für unbehandelten und 20-Gew.-%-MB-modifizierten Katalysator in Abhängigkeit der Platinbeladung Messbedingungen: Katalysatorbeladung an der Kathode: unbehandelt mit 0,13 und modifiziert mit 0,20 mg·cm⁻²Pt, H₂/N₂, Durchfluss 0,20 L·min⁻¹, 5 cm² Zelle, Zelltemperatur: 35 °C, 39 BC GDL, Scan: 0,05 bis 0,80 V.