

Kompositelektroden und -membranen für Polymerelektrolytmembran- brennstoffzellen

Von der Fakultät Elektrotechnik und Informationstechnik
der Universität Stuttgart zur Erlangung der Würde
eines Doktors der Ingenieurwissenschaften (Dr. Ing.) genehmigte Abhandlung

Vorgelegt von
Martin Quintus
aus Göppingen

Hauptberichter: Prof. Dr. J. H. Werner
Mitberichter: Prof. Dr. E. Roduner

Tag der mündlichen Prüfung: 13. Juni 2002

UNIVERSITÄT STUTTGART
INSTITUT FÜR PHYSIKALISCHE ELEKTRONIK
Prof. Dr. rer. nat. habil. J. H. Werner

2002

Hiermit erkläre ich, daß ich unter Verwendung der im Literaturverzeichnis aufgeführten Quellen und unter fachlicher Anleitung diese Dissertation selbst verfaßt habe.

Martin Quintus

Inhaltsverzeichnis

1	Zusammenfassung / Abstract	5
2	Einleitung und Problemstellung	9
2.1	Organisation der Arbeit	13
3	Theoretische und methodische Grundlagen	15
3.1	Elektrochemische Grundlagen	15
3.1.1	Elektrochemisches Potential	15
3.1.2	Zellspannung	17
3.1.3	Elektrochemische Zelle unter Last	19
3.2	Strom-Spannungs-Kennlinien	21
3.2.1	Tafel-Auftragung	22
3.2.2	Elektrokatalyse	23
3.3	Charakterisierungsmethoden	26
3.3.1	Strom-Spannungs-Kennlinie der Brennstoffzelle	26
3.3.2	Impedanzspektroskopie	30
3.3.3	Cyclovoltammetrie	35
3.3.4	Röntgeninduzierte Photoelektronenspektroskopie	37
3.3.5	Transmissionselektronenmikroskopie	37
3.4	Niedertemperaturbrennstoffzellen	38
3.4.1	Aufbau der Polymermembranbrennstoffzelle	38
3.4.2	Die Direktmethanolbrennstoffzelle	42
4	Elektroden aus modifizierten Carbon-Nanotubes	47
4.1	Motivation	47
4.2	Eigenschaften von Carbon-Nanotubes	47
4.3	Herstellungsverfahren für Carbon-Nanotubes	52
4.3.1	Synthese im Lichtbogen	52
4.3.2	Laser-Ablation	52
4.3.3	Chemische Vakuumdeposition	53
4.3.4	Andere Methoden	53
4.4	Reinigung von Carbon-Nanotubes	53
4.5	Modifizierung mit Katalysatornanopartikeln	53
4.6	Analyse mit dem Transmissionselektronenmikroskop	55
4.6.1	Zusammenfassung	55
4.6.2	Charakterisierung	55
4.7	Röntgenuntersuchungen	59

4.7.1	Zusammenfassung	59
4.7.2	Ergebnisse	59
4.8	Leitfähigkeitsmessungen	69
4.8.1	Bestimmung der Leitfähigkeit der Elektroden	69
4.9	Charakterisierung durch Cyclovoltammetrie	70
4.9.1	Zusammenfassung	70
4.9.2	Cyclovoltametrische Messungen	70
4.10	Kennlinien und Impedanzmessungen	75
4.10.1	Zusammenfassung	75
4.10.2	Herstellung der Membran-Elektroden-Einheiten	75
4.10.3	Strom (I)/Spannungs (U)-Kennlinien und Impedanzmessungen	76
4.10.4	Fazit und Ausblick	90
5	Kompositmembranen	93
5.1	Zusammenfassung	93
5.2	Einführung	93
5.3	Aufbau und Funktionsweise von Kompositmembranen	95
5.4	Membranherstellung	96
5.5	Membrancharakterisierung durch optische Mikroskopie	98
5.6	Kennlinien- und Impedanzcharakterisierung	102
5.6.1	H_2/O_2 -Betrieb	102
5.6.2	CH_3OH/O_2 -Betrieb	105
5.7	Fazit und Ausblick	108
6	Anhang	111
6.1	Warburgimpedanz	111
6.2	XPS-Spektren und Fitparameter	111
6.3	Membranherstellung	115
	Abbildungsverzeichnis	116
	Tabellenverzeichnis	123
	Abkürzungsverzeichnis	124
	Literaturverzeichnis	127
	Lebenslauf	135
	Danksagung	136

Kapitel 1

Zusammenfassung / Abstract

Der Durchbruch der Polymerelektrolytmembranbrennstoffzelle (PEMFC) scheidet zur Zeit noch an zwei Hauptproblemen. Die eingesetzten, teuren Edelmetallkatalysatoren, wie Platin *Pt* und Ruthenium *Ru*, die auf einem Substrat aus amorphem Graphit geträgert sind, liefern zu geringe Austauschstromdichten, um einen kompakten, billigen Zellaufbau zu ermöglichen. Für hohe Leistungsdichten muß eine zu große Katalysatormenge eingesetzt werden. Um die Leistungsdichte zu erhöhen, muß entweder ein aktiverer Katalysator gefunden werden, oder man verwendet ein anderes Substrat, das positiven Einfluß auf den Katalysevorgang nimmt. In dieser Arbeit werden zum erstenmal Carbon-Nanotubes (CNTs) als Substrat für Brennstoffzellenelektroden verwendet, die für eine höhere Austauschstromdichte sorgen. Eine weitere Möglichkeit, die Katalysatoraktivität zu erhöhen, ist die Erhöhung der Betriebstemperatur. Die Betriebstemperatur wird bisher durch die als Elektrolyt verwendeten perfluorierten Membranen limitiert, die nicht bei Temperaturen über $T = 120^\circ\text{C}$ betrieben werden können. Zum Einen trocknen sie aus und sind dann nicht mehr ionenleitend, zum Anderen werden sie gasdurchlässig, da ihre Glastemperatur überschritten wird. Zur Erhöhung der Betriebstemperatur werden in dieser Arbeit neue Konzepte mit der Entwicklung von Kompositmembranen vorgestellt. Durch die Erhöhung der Betriebstemperatur entledigt man sich gleichzeitig des zweiten Hauptproblems der PEMFC, nämlich der Katalysatorvergiftung durch Kohlenmonoxid *CO*. Kohlenmonoxid kommt in geringem Maße selbst in hochreinem Wasserstoff vor, und schon 10 ppm CO verschlechtern die Leistung der PEMFC immens. Bei der Direktmethanolbrennstoffzelle tritt noch mehr Kohlenmonoxid auf, da es als Zwischenprodukt bei der Methanoloxidation entsteht. Bei einer Betriebstemperatur $T \geq 150^\circ\text{C}$ wird das Kohlenmonoxid durch thermische Energie zu Kohlendioxid *CO*₂ aufoxidiert und mit dem Gasstrom aus der Zelle ausgeschieden, so daß der Katalysator aktiv bleibt. Die Erhöhung der Betriebstemperatur ist vor allem auch für den Einsatz im Automobil erwünscht, da dann ein wesentlich kleineres Kühlsystem eingesetzt werden kann.

Die vorliegende Arbeit berichtet über Herstellung, Entwicklung und Charakterisierung mikroheterogener Materialien aus Carbon Nanotubes (CNT) und Edelmetallclustern (*Pt*, *Ru*) sowie Oxid/Polymer-Hybridmaterialien als alternative Elektroden- und Membranmaterialien für *H*₂/*O*₂- und *CH*₃*OH/O*₂-Brennstoffzellen mit Betriebstemperaturen $T > 100^\circ\text{C}$. Zur Herstellung der CNT/Edelmetall-Elektroden mußte zunächst kommerziell erhältliches Ausgangsmaterial (Tubes@Rice) aufgereinigt und die CNT-Oberfläche mittels Oxidation in konzentrierter Schwefel- und Salpetersäure modifiziert werden. Das Aufbringen von katalytisch aktiven Edelmetallpartikeln an die CNT-Oberflächengruppen

erfolgte in einem eigens entwickelten Verfahren. Die Morphologie und die chemische Zusammensetzung der CNT/(Pt, Ru)-Nanokomposite wurden anhand von Transmissionselektronenmikroskopmessungen (TEM) und röntgeninduzierter Photoelektronenspektroskopie (XPS) bestimmt. Die CNTs liegen als Bündel einzelner Nanoröhren vor, auf deren Oberflächen Pt- oder Ru-Cluster mit Durchmessern von ca. 2 nm und deren Aggregate gebunden sind. Die XPS-Messungen zeigen eine gegenüber konventionellen Pt/Graphit-Elektroden stark erhöhte Oberflächenkonzentration an OH-, CO- sowie CO₂H-Gruppen auf dem Kohlenstoffsubstrat. Leitfähigkeitsmessungen und cyclovoltammetrische Untersuchungen bestätigen die grundsätzliche Eignung der Materialien als Brennstoffzellenelektroden (metallische Leitfähigkeit und ausreichende elektrochemische Stabilität bei Potentialen $U > +1 V$ vs NHE). Die *in situ* Charakterisierung der als Anode geschalteten Elektroden erfolgte mittels Strom-Spannungs-Kennlinien und Impedanzmessungen. Als Vergleich dienen Elektroden mit dem Standardmaterial Graphit Vulcan XC72. Die neuentwickelten Elektroden zeichnen sich sowohl im H₂- als auch im CH₃OH-Betrieb durch eine stark erhöhte Austauschstromdichte aus (Faktor 5-10). Es wird ein Modell zur Erklärung der Erhöhung der Katalysatoraktivität und damit der Erhöhung der Austauschstromdichte vorgestellt, in dem die CNT-Oberflächengruppen zum Einen das Substrat hydrophiler machen und damit den Abtransport der Protonen vom Reaktionsort fördern, und zum Anderen als Cokatalysator wirken und damit positiv in die Reaktionskinetik eingreifen. Zur Verbesserung der CNT/Edelmetall-Elektroden sind zunächst weitergehende Untersuchungen zum Elektroden/Membran-Kontakt erforderlich (Minimierung des Kontaktwiderstandes). Für den sich anbietenden Einsatz in miniaturisierten Brennstoffzellensystemen sind neue Konzepte und Methoden zur gezielten Aufbringung von Nanoröhren sowie ihrer Mikrostrukturierung auszuarbeiten. Um die elektrochemische Kinetik weiterzuverfolgen, müssen Experimente unter Variation der OH-Gruppen Konzentration durchgeführt werden. Zum Beispiel kann mittels Infrarotspektroskopie der Stoffumsatz pro Zeiteinheit und die Reaktionskinetik in Abhängigkeit der OH-Konzentration untersucht werden. Dadurch läßt sich dann die Anzahl der Oberflächengruppen optimieren. Zur Betriebstemperaturerhöhung und zur Vermeidung der Kohlenmonoxidvergiftung des Katalysators wurden Kompositmembranen entwickelt. Die neuentwickelten BZ-Membranen enthalten unterschiedliche nanoskalige Oxidpartikel (TiO₂, AlOOH, Al(OH)₃) und β'-Aluminiumoxid (protonenausgetauscht) als passive oder aktive Komponente in einem polymeren Netzwerk. Oxidpartikel binden als oberflächenaktive Substanzen Wasser und erschweren damit ein Austrocknen der Membran bei Temperaturen über 100°C. Bei sehr hohen Füllgraden überschreiten die Nanoteilchen die Perkolationsgrenze und fungieren als aktive H⁺-Leiter. In diesem Fall können als polymere Komponenten auch nicht-ionenleitende, temperaturstabile Funktionspolymere eingesetzt werden. Die Membrane wurden aus feingemahlten Oxiden und ionenleitfähigen Polymeren hergestellt. Sie erwiesen sich auch noch bei 200°C als stabil und nicht zu spröde. Zur Demonstration ihrer Funktionsfähigkeit wurden die Membranen *in situ* im Brennstoffzellenteststand charakterisiert. Es konnten Kennlinien- und Impedanzmessungen bis zu 120°C aufgenommen werden. Die Leitfähigkeit nimmt mit steigender Temperatur zu; ebenso, wenn man mit dem Füllmaterial die Perkolationsgrenze überschreitet. Die Optimierung der Membran-Elektroden-Anordnung (MEA) und die Festlegung der Betriebsparameter, unter denen ein stabiler, quasistationärer Brennstoffzellenbetrieb möglich ist, wird Schwerpunkt zukünftiger Arbeiten sein.

Abstract

Nowadays the breakthrough of the polymer electrolyte membrane fuel cell (PEMFC) failed by two main problems. The used, expensive precious metal catalysts like platinum *Pt* and ruthenium *Ru*, supported on an amorphous graphite substrate, delivers too little current exchange densities to make a compact and cheap cell design possible. To reach high power densities a high amount of catalyst has to be used. To increase the power density a catalyst with higher activity has to be found or a substrate which influences the catalyzed reaction has to be used. In this work carbon-nanotubes (CNTs) have been used as a substrate for fuel cell electrodes for the very first time, which increases the exchange current density. Another possibility to increase the catalyst activity is to increase the operating temperature. Up to now the operating temperature is limited by the perfluorinated membranes used as electrolyte. They can not be used above temperatures $T = 120^\circ\text{C}$, because they will dry out and then they are not anymore ionconductive, and on the other hand they will become gas permeable, because they will be operated above their glass temperature. In this work new concepts with the development of composite membranes are introduced to increase the operating temperature. By increasing the operating temperature the second main problem of the PEMFC will be solved, the catalyst poisoning through carbon monoxide *CO*. Even in hydrogen with high purity level is carbon monoxide included and even 10 ppm *CO* decrease the performance of the cell tremendously. In case of the direct methanol fuel cell (DMFC) carbon monoxide exists even more, because it is produced as a byproduct during methanol oxidation. Beginning at a operation temperature $T \geq 150^\circ\text{C}$ the carbon monoxide will be oxidized by thermal energy to carbon dioxide and will leave the cell with the gas stream, so that the catalyst stays active. The increasing of the operation temperature is especially desired by the automotive application, because then you can build a much smaller cooling system. This work reports about the production, development and characterization of microheterogeneous materials made of Carbon Nanotubes (CNT) and precious metal clusters (*Pt*, *Ru*) as well as oxide/polymer-hybride materials designed as alternative electrode and membrane materials for H_2/O_2 - and $\text{CH}_3\text{OH}/\text{O}_2$ -fuel cells with operation temperatures $> 100^\circ\text{C}$. In case of the CNT/(*Pt*, *Ru*)-electrodes the commercially available CNT starting material (Tubes@Rice) had to be purified and the surface modified by oxidation in sulfuric and nitric acid. The precious metal catalyst particles were deposited on the CNT surface by a self developed procedure which includes complex formation of the precious metal salt with the CNT surface groups, reduction with H_2 (creation of nucleation centers) and controlled cluster growth. The morphology and the chemical composition of the CNT/(*Pt*, *Ru*)-Nanocomposite was controlled by transmission electron microscopy (TEM) and x-ray photoelectron spectroscopy (XPS) measurements. The CNTs exist as bundles of Single Walled tubes. According to TEM *Pt*- or *Ru*-clusters with diameters of about $< 2\text{ nm}$ and their aggregates are generated on the CNT surface. The XPS-measurements show in comparison to conventional *Pt*/graphite-electrodes an enhanced surface concentration of *OH*-, *CO*- and *CO}_2\text{H}*-groups. Conductivity measurements and cyclovoltametric investigations (CV) confirm their suitability as fuel cell electrodes (high electronic conductivity, electrochemical stability against potentials $U > +1\text{ V}$ vs NHE). The *in situ* characterisation took place through polarisation curves and impedance measurements. For comparison,

electrodes made of standard material graphite Vulcan XC72 were used. The new developed electrodes exhibit improved exchange current density in H_2 - and also in DMFC-operation (factor 5-10). A model for the explanation of the increasing of the catalyst activity and there for the increasing of the exchange current density is introduced. In that model the CNT surface groups make the substrate more hydrophilic and there for they speed up the transport of the protons from the reaction site. On the other hand the CNT surface groups act as cocatalyst and make the kinetic of the oxidation reaction more efficient. For the possible application in miniaturized fuel cell systems new concepts and methods for the controlled growth and patterning of nanotubes and their microstructuring has to be achieved. Concerning electrode kinetics experiments under variation of the OH -content has to be done, e.g. with infra red spectroscopy.

To increase the operating temperature and to avoid carbon monoxide poisoning of the catalyst composite membranes were developed. The newly developed ion fuel cell membranes contain different kinds of nanoscale oxide particles (TiO_2 , $AlOOH$, $Al(OH)_3$) and β -alumina (proton exchanged) as passive or active component in a polymeric network. The oxide particles function as surface active substances preventing loss of water at $T > 100^\circ C$. By increasing the oxide content above the percolation limit a proton conducting network is formed by the inorganic component of the composite. Membranes consisting of e.g. $s - PEEK/PBI$ and oxide nanoparticles are stable up to $200^\circ C$ and not too brittle. They were characterized *in situ* in the fuel cell test stand by polarisation curves and impedance measurements up to $120^\circ C$. The performance increased with temperature and also with oxide particles content. The control of the water content under fuel cell operation parameters proved to be critical. The optimization of the membrane and the determination of the operation parameters, which allows stable, quasi stationary fuel cell operation, will be the main part of future work.

Kapitel 2

Einleitung und Problemstellung

Brennstoffzellen (BZ) bilden aufgrund ihrer hohen Effizienz und ihrer geringen Abgasemission eine Alternative zu konventionellen Energiewandlern. Sie können chemische Energie direkt in elektrische Energie umwandeln, ohne die in der Verbrennung üblichen Verluste durch Wärme-Kraft-Kopplung. Ihr Wirkungsgrad ist daher weit höher als der des Carnot-Prozesses und es können theoretische Wirkungsgrade von über 90% erreicht werden [1]. Derzeit sind Systemwirkungsgrade, d.h. unter Einbezug von anderen Systemkomponenten wie Luftkompressor und Gasbefeuchter, von bis zu 65% realisiert [2], während Verbrennungsmotoren (Dieselmotor) auf maximal 28% kommen [3]. Bei der Verwendung von Wasserstoff als Brennstoff der Brennstoffzelle entsteht als einziges Reaktionsprodukt reines Wasser, kein Kohlenmonoxid CO , kein Kohlendioxid CO_2 und auch keine Stickoxide NO_x . Abbildung 2.1 zeigt den prinzipiellen Aufbau einer wasserstoffbetriebenen Brennstoffzelle mit protonenleitendem Elektrolyt.

Die Anode wird mit Wasserstoff H_2 versorgt, die Kathode mit Sauerstoff O_2 (oder Luft) und beide sind durch den Elektrolyten ionenleitend miteinander verbunden. Die Elektroden bestehen aus Kohlenstoff, auf den der Katalysator geträgert ist. Der Katalysator beschleunigt die ansonsten langsam ablaufenden Oxidations- und Reduktionsreaktionen, indem er energetisch günstige Reaktionszwischenstufen ermöglicht. Erst dadurch ist der Betrieb einer Brennstoffzelle möglich. Die Effektivität des Katalysators ist wichtig für den Wirkungsgrad der Brennstoffzelle. Den Ladungstransport in der Zelle übernehmen die Protonen, die den Elektrolyten durchqueren, während die Elektronen über den äußeren Stromkreis fließen und elektrische Arbeit verrichten können. Die stark exotherme Gesamtreaktion — auch als Knallgasreaktion bekannt —



wird auf diese Weise in zwei Teilreaktionen aufgespalten, wobei an der Anode Wasserstoff



und an der Kathode Sauerstoff



umgesetzt wird. Die Angabe der elektrochemischen Potentiale φ^0 erfolgt immer in Bezug auf eine Referenz (i.d.R. die Normalwasserstoffelektrode NHE), da ein Potential nicht

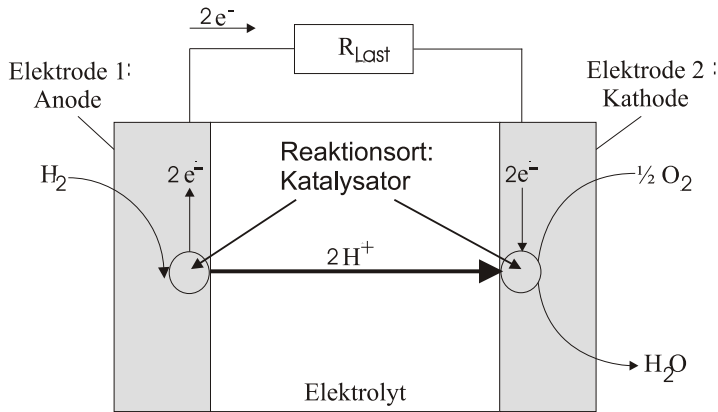


Abbildung 2.1: Funktionsprinzip einer Brennstoffzelle mit protonenleitendem Elektrolyt. An der Anode (Minuspol) wird Wasserstoff oxidiert. Die Elektronen wandern über den äußeren Verbraucher zur Kathode, die Protonen wandern durch den Elektrolyten. An der Kathode (Pluspol) wird Sauerstoff mit den ankommenden Elektronen und Protonen zu Wasser reduziert. Als Reaktionsort dient jeweils ein Katalysatorpartikel, der die Redoxreaktionen schneller ablaufen läßt.

allein, sondern nur in Bezug auf ein bekanntes Potential gemessen werden kann.¹ Der hochgestellte Index 0 weist darauf hin, daß es sich um eine Gleichgewichtsreaktion unter Standardbedingungen handelt. Bei der H_2/O_2 -Zelle läßt sich nach Gl. 2.2 und 2.3 eine Leerlaufspannung U_{oc} von maximal 1,228 V erreichen. Beide Reaktionen laufen eigentlich von selbst ab, um aber Stromdichten zu erreichen, die die Brennstoffzelle für die Energieerzeugung interessant machen, sind Katalysatoren nötig. Der Katalysator bietet sowohl der Anodenreaktion als auch der Kathodenreaktion Reaktionszwischenstufen an, die die Aktivierungsenergie heruntersetzen und so die Redoxreaktionen wesentlich schneller ablaufen lassen. Zur Zeit werden in der Brennstoffzelle nur Edelmetall-Katalysatoren, dabei hauptsächlich Platin Pt und Ruthenium Ru eingesetzt, die relativ teuer sind. Um eine Verringerung der Katalysatorbelegung zu erreichen, müssen entweder Katalysatoren gefunden werden, die aktiver sind, d.h. eine hohe Austauschstromdichte liefern, oder man erhöht die Austauschstromdichte, wie in der vorliegenden Arbeit beschrieben, indem die Katalysatorumgebung positiv abgeändert wird.

Aufgrund ihres modularen Aufbaus lassen sich mit Brennstoffzellen Energieversorgungen in sehr unterschiedlichen Leistungsbereichen (Watt bis Megawatt) realisieren. Gegenüber Batterien und Akkumulatoren haben sie den Vorteil des kontinuierlichen Betriebes, d.h. sie arbeiten so lange, wie ihnen Brennstoff zugeführt wird. Dies macht die Brennstoffzellen im unteren Leistungsbereich (wenige Watt) interessant für die Mobilfunk- und Computerindustrie. Im (5 – 10 kW)-Bereich werden zur Zeit Brennstoffzellen entwickelt,

¹Bei der hier verwendeten Referenzelektrode handelt es sich um die Normalwasserstoffelektrode (NHE), deren Gleichgewichtsreaktion $H_2 \rightleftharpoons 2H^+ + 2e^-$ per Definition in der Elektrochemie gleich 0 gesetzt wird.

die sich zur Hausenergieversorgung eignen, im höheren Kilowattbereich (30 – 100 kW) ist die Automobilindustrie intensiv mit Forschungs- und Entwicklungsarbeiten beschäftigt. Auch im Megawattbereich gibt es schon Demonstrationsanlagen, die Krankenhäuser oder ganze Wohnviertel mit Energie versorgen. Eine gute Darstellung der technischen Entwicklung der Brennstoffzelle findet man in Referenz [4] und [5].

Brennstoffzellen werden durch ihre Elektrolyten unterschieden. Eine Übersicht über die wichtigsten Brennstoffzellentypen mit Angabe des Elektrolyten, des Brennstoffes, des Oxidanten, des Temperaturbereiches, in dem die jeweilige Zelle arbeitet, sowie des elektrischen Wirkungsgrades gibt Tabelle 2.1. Im mittleren Temperaturbereich zwischen 200°C bis 600°C kann keine der bisher bekannten Brennstoffzellen eingesetzt werden. In diesem Temperaturbereich hat man keine Probleme mehr mit der Kohlenstoffmonoxidvergiftung des Katalysators, da die thermische Energie ausreicht, um das Kohlenmonoxid zu Kohlendioxid aufzuoxidieren und mit dem Abgasstrom aus der Zelle abzuführen. Desweiteren arbeiten Kühler bei höheren Temperaturen wesentlich effektiver, was einen einfacheren Systemaufbau speziell im Automobil zu lassen würde. Ein großes Problem besteht in der Speicherung und Handhabung des Brennstoffes Wasserstoff. Bisher werden entweder Druckgasspeicher, die im Vergleich zum Flüssigspeicher eine geringere Menge an Wasserstoff bei gleichem Volumen und Gewicht speichern, oder Flüssiggasspeicher verwendet. Letztere haben den Nachteil, daß zur Verflüssigung des Wasserstoffes schon 1/3 seines Energieinhaltes aufgewendet werden muß [6]. In neuester Zeit wird intensiv an alternativen Speichermöglichkeiten geforscht. Dazu gehören Metallhydridspeicher, die bisher für mobile Anwendungen noch zu schwer sind, und die Speicherung in Kohlenstoff-Nanoröhren (Carbon Nanotubes: CNTs), über deren Speicherverhalten derzeit jedoch keine abschließende Beurteilung möglich ist.

Als Alternative zur H_2/O_2 -Brennstoffzelle bietet sich die Direktmethanolbrennstoffzelle (DMFC) an. Die DMFC hat wie die Polymerelektrolytmembranbrennstoffzelle (PEMFC) eine protonenleitende Membran als Elektrolyten, und man führt ihr direkt Methanol als Brennstoff zu. Methanol hat gegenüber Wasserstoff eine größere volumenbezogene Energiedichte (H_2 flüssig: 2,36 kWh/l und CH_3OH 5,00 kWh/l [8]) und ist als Flüssigkeit leichter zu speichern und zu handhaben. Die DMFC hat weiterhin gegenüber der indirekten Methanolbrennstoffzelle (IMFC), bei der Methanol zuerst in einem Reformier in ein wasserstoffreiches Gas umgewandelt wird, den Vorteil einer viel kompakteren und preiswerteren Systemauslegung. Sowohl die wasserstoff- als auch die methanolbetriebene Brennstoffzelle mit Platin als Katalysator reagieren sehr empfindlich auf CO-Verunreinigungen. Das CO lagert sich am Katalysator an und verringert dadurch die aktive Oberfläche für die Umsetzung des Brennstoffes. Schon geringste Menge an CO (≈ 10 ppm) vermindern die Leistungsfähigkeit der Zelle beträchtlich [9], [10]. Dieser Vergiftungseffekt tritt auch in der DMFC auf, da CO als Zwischenprodukt bei der Methanoloxidation entsteht. Im Sankey-Diagramm (Abbildung 2.2) sind zur Veranschaulichung alle bei einer DMFC auftretenden Verluste sowie die gewonnene Energie bezogen auf den unteren Heizwert des Methanols angegeben. Die Verluste der DMFC sind zu 40% auf die verminderte Elektrodenkinetik und zu 10% auf den Methanolverlust (Durchbruch) zurückzuführen [11].

In der vorliegenden Arbeit wurden sowohl nanostrukturierte Elektrodenmaterialien als auch nanostrukturierte Kompositmembrane für die PEMFC und für die DMFC entwickelt, um zum Einen höhere Austauschstromdichte, das heißt höhere Leistungsdichten, zu erzielen und zum Anderen höhere Zelltemperaturen bis zu $T = 200^\circ C$ zu erreichen. Höhere Austauschstromdichten tragen über eine geringere Katalysatorbelegung und über einen

Tabelle 2.1: Übersicht über die wichtigsten Brennstoffzellentypen [7].

Brennstoffzellentyp	Elektrolyt	Brennstoff	Oxidant	Temperaturbereich	elektrischer Wirkungsgrad
Alkalische-BZ (AFC)	30% Kalilauge	reinst H_2	reinst O_2	60-90 ° C	Zelle: 60-70 % System: 62%
Membran-BZ (PEMFC)	protonenleitende Membran z.B. Nafion, Dow	H_2	O_2 , Luft	50-100 ° C	Zelle: 50-68% System: 43-58%
Direkt-Methanol-BZ (DMFC)	protonenleitende Membran z.B. Nafion, Dow	CH_3OH	O_2 , Luft	80-130 ° C	Zelle: 20-30 %
Phosphorsaure-BZ (PAFC)	konzentrierte Phosphorsäure (H_3PO_4)	Erdgas Biogas H_2	O_2 , Luft	160-220 ° C	Zelle: 55% System: 40%
Schmelzkarbonat-BZ (MCFC)	Alkalikarbonat-schmelzen (Li_2CO_3, K_2CO_3)	Erd-/Biogas Kohlegas (H_2)	O_2 , Luft	620-660 ° C	Erdgas: Zelle: 65% System: 55-60%
Oxidkeramische-BZ (SOFC)	Yttriumstabilisiertes Zirkonoxid (ZrO_2/YO_3)	Erd-/Biogas Kohlegas H_2	O_2 , Luft	800-1000 ° C	Erdgas: Zelle: 60-65% System: 55%

kompakteren Zellaufbau zur Kostenreduktion bei. Höhere Betriebstemperaturen vermeiden das Problem der Katalysatorvergiftung durch Kohlenmonoxid, da das Kohlenmonoxid bei Temperaturen $T \geq 150^\circ C$ durch thermische Energie zu Kohlendioxid oxidiert wird und mit dem Abgasstrom aus der Zelle abgeführt wird. Außerdem ermöglichen höhere Betriebstemperaturen vor allem im Automobilbereich die Benutzung eines wesentlich geringeren Kühlsystems, da der Temperaturunterschied zwischen Zelle und Kühlmedium höher und somit die Kühlung effektiver ist.

Gute Brennstoffzellenelektroden zeichnen sich durch eine möglichst effektive 3-Phasengrenze aus (makroskopische Bereiche, in denen der Katalysator, der Elektrolyt und der Brennstoff wechselwirken). In der Regel verwendet man eine sehr dünne, poröse und katalysatorgefüllte elektronen- und ionenleitende Schicht aus Graphit-Nafion-Lösung mit gutem elektronischem Rückkontakt und guter Anbindung an die ionenleitende Membran. In dieser Arbeit werden Carbon-Nanotubes (CNTs) als neues Substrat eingeführt werden. Versetzt mit Platinpartikeln als Katalysator sollten die CNT/Pt-Nanokomposite eine sehr gute 3-Phasengrenze ausbilden. Zudem wurden neue Verfahren zur Oberflächenmodifikation und der damit verbundenen Verbesserung der Reaktionskinetik, Probenpräparationen und Charakterisierungsmethoden entwickelt. Durch die Anlagerung von Oberflächen-

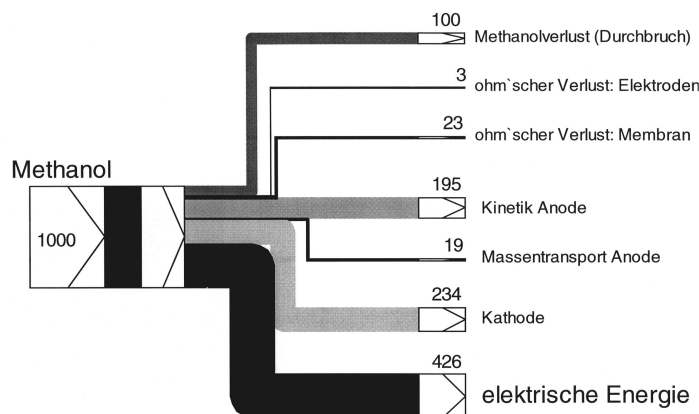


Abbildung 2.2: Wirkungsgradverluste der DMFC unter typischen Betriebsbedingungen bezogen auf den unteren Heizwert des eingesetzten Methanols. Betriebstemperatur $T_{DMFC} = 110^\circ C$, Stromdichte $J = 250 \text{ mA/cm}^2$, Spannung $U = 500 \text{ mV}$. Alle Angaben in Promille [11].

gruppen wird das Substrat hydrophiler und kann damit mehr Protonen abtransportieren. Weiterhin sollten die Elektroden *in situ* in der Brennstoffzelle getestet werden.

Bisher verhindert der Membranelektrolyt in der PEMFC und der DMFC einen Betrieb bei Temperaturen $T \geq 120^\circ C$, da die heutzutage verwendeten perfluorierten Membranen bei $110^\circ C \leq T \leq 130^\circ C$ ihre Glastemperatur haben, weich werden und nicht mehr gasdicht sind, was dann zu einer Knallgasreaktion führt. Zusätzlich erhält man bei höheren Betriebstemperaturen prinzipiell eine verbesserte Elektrodenkinetik und damit über eine höhere Austauschstromdichte eine höhere Leistungsdichte, was wiederum zu einem einfacheren, billigeren Zelldesign führt. In der vorliegenden Arbeit wurden neue Herstellungsverfahren und Charakterisierungsmethoden für Polymembranen mit nanoskaligen Oxidpartikeln als Füllmaterialien eingeführt. Zuerst dienen die Oxidpartikel als Wasserspeicher, da sie Wasser bis zu Temperaturen von $T = 300^\circ C$ speichern, während die reine Polymembran ab $T = 100^\circ C$ auszutrocknen beginnt. Beim Überschreiten der Perkolationsgrenze des Füllmaterials bilden die Oxide durch die Membran durchgehende Kanäle aus und können so direkt zur Ionenleitung beitragen und im Extremfall ganz übernehmen. Im Extremfall können dann billige, temperaturstabile, nichtionenleitende Polymere eingesetzt werden.

2.1 Organisation der Arbeit

Nach dieser Einleitung (Kap. 2) gibt Kapitel 3 eine Einführung in die Elektrochemie, die zum Verständnis der Brennstoffzellentechnologie benötigt wird, und in die in dieser Arbeit verwendeten Untersuchungsmethoden. Abschnitt 3.1 beschäftigt sich mit den elektrochemischen Grundlagen. In 3.2 wird die Strom (I)/Spannungs (U)-Kennlinie einer durchtritts-

kontrollierten Reaktion hergeleitet. Im Unterkapitel 3.3 werden die verwendeten Untersuchungsmethoden vorgestellt. Abschnitt 3.4 beschreibt den Aufbau und die Arbeitsweise von H_2 - und CH_3OH -betriebenen Niedertemperaturbrennstoffzellen basierend auf einer protonenleitfähigen Ionenaustauschermembran. Kapitel 4 behandelt Carbon-Nanotubes als Substrat für modifizierte Elektroden. Zuerst wird die Herstellung und Reinigung von CNTs und Elektroden beschrieben, anschließend werden die Ergebnisse dargestellt.

Kapitel 5 gibt die Entwicklung von Kompositmembranen und deren Charakterisierung wieder.

In Kapitel 6 (Anhang) sind ausführliche Datensätze zu den XPS-Spektren und Fitparameter angegeben. Außerdem wird eine Rezeptur für die Herstellung von Kompositmembranen gegeben.

Kapitel 3

Theoretische und methodische Grundlagen

3.1 Elektrochemische Grundlagen

3.1.1 Elektrochemisches Potential

Das *chemische Potential* μ_i der i -ten Komponente einer Mischphase entspricht der Energie, die nötig ist, um ein Mol dieser Komponente aus dem wechselwirkungsfreien Zustand (Vakuumniveau, Abstand $x \rightarrow \infty$) in das Innere dieser Phase zu bringen. Chemisches Gleichgewicht beim direkten Kontakt zweier Phasen I und II herrscht, wenn das chemische Potential jeder im System vorhandenen Komponente i in beiden Phasen gleich ist

$$\mu_i(I) = \mu_i(II). \quad (3.1)$$

Falls diese Bedingung nicht erfüllt ist, läuft so lange eine chemische Reaktion ab, bis sich Gleichgewicht eingestellt hat, bzw. die Freie Reaktionsenthalpie ΔG in Abhängigkeit des Drucks p und der Temperatur T ein Minimum eingenommen hat, da das chemische Potential μ der Freien Reaktionsenthalpie G pro Mol N entspricht. Die molare maximale Nutzarbeit einer elektrochemischen Reaktion ist nach Nernst durch die molare Freie Reaktionsenthalpie ΔG festgelegt gemäß

$$\Delta G_{p,T} = -nFE_0, \quad (3.2)$$

wobei n die Anzahl der Elektronen, F die Faraday-Konstante und E_0 die elektromotorische Kraft (EMK) ist. E_0 entspricht im Falle der Brennstoffzelle der Leerlaufspannung U_{oc} . Damit ergibt sich als Bedingung für das elektrochemische Gleichgewicht

$$\Delta G + nFE_0 = 0. \quad (3.3)$$

Als Beispiel dient das in Abbildung 3.1 dargestellte Eintauchen einer Metallelektrode in eine Lösung seiner Ionen. Im Augenblick des Eintauchens ist die Bed. 3.1 im allgemeinen nicht erfüllt. Somit beginnt eine Ausgleichsreaktion, Metallauflösung oder Metallabscheidung. Diese Reaktion läuft allerdings nicht bis zum chemischen Gleichgewicht ab, da sich zwischen beiden Phasen eine Potentialdifferenz einstellt. Ist das chemische Potential der z -wertigen Metallionen im Metall größer als in der Lösung, gehen Metallionen in Lösung

und laden die Lösungsgrenzschicht positiv auf. Die zurückbleibenden Elektronen bewirken eine negative Aufladung der Elektrode. Es entsteht eine elektrische Doppelschicht. Eine umgekehrte Doppelschicht erhält man, wenn das chemische Potential des Metalls kleiner als das der Lösung ist. Schematische Darstellungen von Doppelschichten in ei-

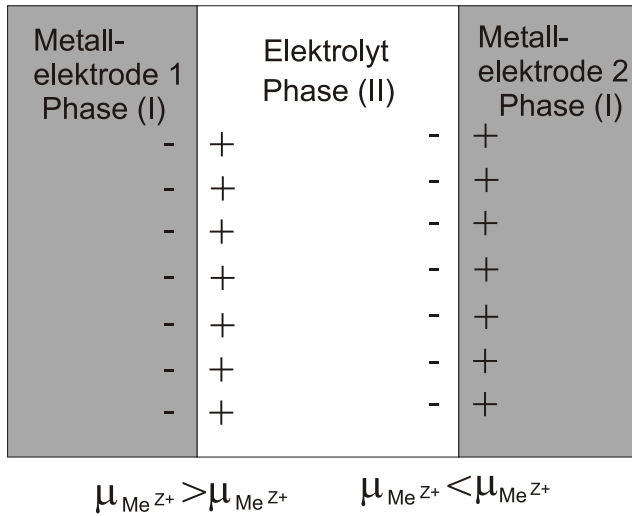


Abbildung 3.1: Entstehung einer Potentialdifferenz zwischen Metallelektrode und Lösung seiner Ionen führt zur Ausbildung einer elektrolytischen Doppelschicht an der Phasengrenze Elektrode/Elektrolyt.

ner elektrochemischen Zelle sind in Abbildung 3.2 gegeben. Abbildung 3.2 a) zeigt das Helmholtz-Modell [12] der starren Doppelschicht. Diese wird als planarer Plattenkondensator beschrieben, wobei die gegenüberliegenden Platten entgegengesetzte Ladungen tragen. Zwischen den Platten befinden sich keine Ladungen, das elektrische Feld ist konstant und der Potentialverlauf deshalb linear. Das Helmholtz-Modell ist weitgehend verifiziert bei Grenzflächen zwischen sehr guten Leitern mit hohen Ladungsträgerkonzentrationen (Metalle, hochdotierte Halbleiter) und einem konzentrierten, flüssigen Elektrolyten. Das Helmholtz-Modell wurde von Stern weiterentwickelt [13], indem er die Vorstellung von Gouy-Chapman [14] [15] der diffusen Doppelschicht mit dem Helmholtz-Modell vereinte (siehe Abbildung 3.2 b)). Die diffuse Doppelschicht bildet sich z.B. an der Grenzfläche Metall/Ionenleiter aus. Nur in der ersten Randschicht ist das elektrische Feld konstant und fällt dann mit abnehmender Ladungsträgerkonzentration ins Innere der Phase hin ab. Für eine exakte mathematische Beschreibung der Doppelschicht siehe [16].

Die zwischen Elektrode (I) und Elektrolyt (II) entstandene Potentialdifferenz $\Delta\varphi_0 = \varphi(I) - \varphi(II)$ wird Galvanispannung genannt. Dem Einfluß dieser Potentialdifferenz wird in der Gleichgewichtsbedingung Rechnung getragen werden, indem man die elektrische

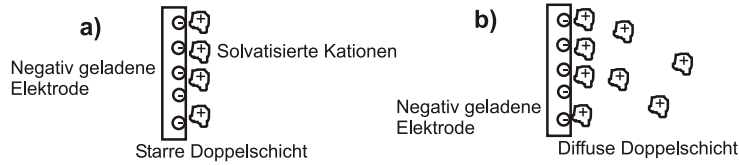


Abbildung 3.2: Modelle der elektrischen Doppelschicht: a) Helmholtz-Modell und b) Stern-Modell.

Arbeit $z_i F \varphi$ berücksichtigt

$$\mu_i^*(I) = \mu_i^*(II) \quad \text{mit} \quad \mu_i^* = \mu_i + z_i F \varphi = \mu_i^0 + RT \ln a_i + z_i F \varphi. \quad (3.4)$$

μ_i^* wird als *elektrochemisches Potential* bezeichnet. Die Größe a_i bezeichnet die Aktivität der i -ten Komponente¹ und F die Faradaykonstante. Für die Gleichgewichtsgalvanispannung ergibt sich mit $\Delta \varphi_{00} = (\mu_i^0(II) - \mu_i^0(I))/(zF)$ [17] die Gleichung

$$\varphi_0 = \varphi_{00} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}} \quad \text{Nernst - Gleichung} \quad (3.5)$$

mit φ_{00} als Standardpotential in Bezug auf die Normalwasserstoffelektrode.

3.1.2 Zellspannung

Aus thermochemischen Messungen kann man die Freie Reaktionsenthalpie ΔG einer Reaktion bestimmen. Bei konstantem Druck und konstanter Temperatur gilt die Gibbs-Helmholtzsche Beziehung²

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0. \quad (3.6)$$

Hierbei ist ΔH^0 die Standard-Reaktionsenthalpie und ΔS^0 die Standardreaktionsentropie. ΔH^0 und ΔS^0 entsprechen den Differenzen der Enthalpien bzw. der Entropien der Endprodukte E und der Ausgangsstoffe A der Reaktion. Mit den Werten aus Tabelle 3.1 läßt sich die maximal nutzbare Arbeit einer H_2/O_2 -Brennstoffzelle zu

$$\begin{aligned} \Delta G^0 &= 1 \cdot \Delta H_{H_2O,fl}^0 - 1 \cdot \Delta H_{H_2,g}^0 - \frac{1}{2} \cdot \Delta H_{O_2,g}^0 \\ &\quad - T \cdot (1 \cdot S_{H_2O}^0 - 1 \cdot S_{H_2,g}^0 - \frac{1}{2} \cdot S_{O_2,g}^0) \\ &= [1 \cdot (-285,25) - 1 \cdot 0 - \frac{1}{2} \cdot 0 \\ &\quad - 298,15 \cdot (1 \cdot 0,07012 - 1 \cdot 0,13074 - \frac{1}{2} \cdot 0,20525)] kJmol^{-1} \\ &= -237 kJmol^{-1} \end{aligned} \quad (3.7)$$

berechnen. Die Redoxreaktionen in der Brennstoffzelle laufen spontan ab, da die Freie Enthalpie negativ ist. Als reversible Leerlaufspannung E_{rev}^0 ergibt sich somit

$$E_{rev}^0 = -\frac{\Delta G^0}{nF} = -\frac{-237 kJmol^{-1}}{2 \cdot 96485 Cmol^{-1}} = 1,228 V \quad (3.8)$$

mit n als Anzahl der Elektronen pro oxidiertem Wasserstoffmolekül und F als Faraday-Konstante ($F = 96484,56 \frac{As}{mol}$). Der Index g bezieht sich auf die gasförmige Phase, in welcher der jeweilige Stoff vorliegt.

¹ $a_i = \gamma c_i$ (c_i Konzentration, γ Aktivitätskoeffizient. Im Falle verdünnter Lösungen wird $\gamma \approx 1$.)

²Standardbedingungen ($T = 298,15 K$, $p = 1013,25 hPa$) gekennzeichnet durch den Index 0.

Tabelle 3.1: Bindungsenthalpien ΔH^0 , Entropien S^0 und Freie Reaktionsenthalpien ΔG^0 für H_2 , O_2 und H_2O [18].

Stoff	Zustand	$\Delta H^0 [kJ mol^{-1}]$	$S^0 [kJ K^{-1} mol^{-1}]$	$\Delta G^0 [kJ mol^{-1}]$
H_2	gasförmig	0	0,13074	0
O_2	gasförmig	0	0,20525	0
H_2O	flüssig	-285,25	0,07012	-237
$H_2 =$	gasförmig	-241,82	0,1888	8,06

3.1.2.1 Temperaturabhängigkeit der Zellspannung

Für die Temperaturabhängigkeit der Zellspannung folgt aus $E_0 = -\Delta G/nF$

$$\left(\frac{\delta E_0}{\delta T}\right)_{p,V} = -\frac{1}{nF} \frac{\delta \Delta G}{\delta T}. \quad (3.9)$$

Bei konstantem Druck gilt nach Einsetzen der entsprechenden Maxwell-Relationen

$$\left(\frac{\delta E_{rev}^0}{\delta T}\right)_p = \frac{\Delta S^0}{nF}. \quad (3.10)$$

Setzt man nun die Werte für die H_2/O_2 -Brennstoffzelle ein, erhält man aus Gl. 3.9 einen Wert von $-0,85 mV K^{-1}$. Die reversible Zellspannung erniedrigt sich mit steigender Temperatur. Für eine Temperaturerhöhung um $\Delta T = 100 K$ ergibt sich eine Verringerung der BZ-Leerlaufspannung auf $1,228 V - 0,085 V = 1,143 V$.

3.1.2.2 Druckabhängigkeit der Zellspannung

Für die Änderung der Freien Reaktionsenthalpie ΔG mit dem Druck gilt bei konstanter Temperatur

$$\left(\frac{\delta \Delta G}{\delta p}\right)_T = \Delta V. \quad (3.11)$$

Durch Einsetzen von $E_0 = -\Delta G/nF$ wird Gl. 3.11 zu

$$\left(\frac{\delta E_{rev}}{\delta p}\right)_T = -\frac{\Delta V}{nF}. \quad (3.12)$$

Wegen der geringen Druckabhängigkeit des Volumens betrachten wir nur gasförmige Stoffe und setzen das ideale Gasgesetz $\Delta V = \sum_i \nu_i (RT/p_i)$ mit ν_i als stöchiometrischem Faktor, p_i als Partialdruck und R als idealer Gaskonstante, ein und erhalten

$$\left(\frac{\delta E_{rev}}{\delta p}\right)_T = -\sum_i \nu_i \frac{RT}{nF p_i} \quad (3.13)$$

bzw. integriert nach p

$$E_{rev} = konst - \sum_i \nu_i \frac{RT}{nF} \ln p_i. \quad (3.14)$$

Die Konstante entspricht der elektromotorischen Kraft bei $p_i = 1013,25 \text{ mbar}$. Unter Standardbedingungen ergibt sich für die EMK in Volt

$$E_{rev} = E_{rev}^0 - \sum_i \nu_i \frac{0,059}{n} V \cdot \log p_i. \quad (3.15)$$

Im Falle der H_2/O_2 Reaktion ergibt sich somit

$$E_{rev} = E_{rev}^0 + \frac{3}{4} 0,059 V \log \frac{p_{H_2}}{p_{O_2}}. \quad (3.16)$$

Eine Erhöhung des Druckes beider Gase von 1 auf 10 bar würde in diesem Fall die Spannung um 89 mV erhöhen. Bei dieser Rechnung wurden die Werte für Flüssigwasser verwendet.

3.1.2.3 Der thermodynamische Wirkungsgrad

Der thermodynamische oder ideale Wirkungsgrad η eines galvanischen Elementes ist definiert als das Verhältnis von maximal erhältlicher elektrischer Energie ($nFE = -\Delta G$) zur Reaktionsenthalpie ΔH der Zellreaktion

$$\eta = \frac{\Delta G}{\Delta H} = 1 - T \frac{\Delta S}{\Delta H}. \quad (3.17)$$

Nach Gl. 3.17 kann bei negativem ΔS der Wirkungsgrad sogar über 100% liegen, normalerweise wird aber der Betrag $T\Delta S$ als Wärme an die Umgebung abgegeben.

Aus den Daten aus Tabelle 3.1 und Gl. 3.8 und unter Verwendung von Gl. 3.17 kann man den thermodynamischen Wirkungsgrad einer H_2/O_2 -Brennstoffzelle mit $n = 2$ Elektronen berechnen. Unter der Annahme, daß sich die Reaktionsenthalpie ΔH^0 vollständig in elektrische Energie umwandelt (d.h. es wird keine Wärme an die Umgebung abgegeben), erhält man die thermoneutrale Spannung E_{th}^0 zu [19]

$$E_{th}^0 = -\frac{\Delta H^0}{nF} = -\frac{-285,25 \text{ kJ mol}^{-1}}{2 \cdot 96485 \text{ C mol}^{-1}} = 1,478 \text{ V}. \quad (3.18)$$

Mit Gleichung 3.17 folgt

$$\eta_{th} = 1 - \frac{T\Delta S}{\Delta H} = \frac{\Delta G^0}{\Delta H^0} = \frac{E_{ref}^0}{E_{th}^0} = \frac{1,228 \text{ V}}{1,478 \text{ V}} = 0,83. \quad (3.19)$$

η_{th} übertrifft den Wirkungsgrad einer Wärmekraftmaschine, der durch den Carnot-Faktor $\eta_{Carnot} = (T_1 - T_2)/T_1$ limitiert ist, deutlich. Dabei ist T_1 die höhere und T_2 die niedrigere Temperatur während des Kreisprozesses. Praktisch liegt das Maximum des Carnot-Wirkungsgrads bei 0,4 – 0,5 [20]. Die in der Praxis erreichten Wirkungsgrade betragen etwa 0,25 (siehe Abbildung 3.3).

3.1.3 Elektrochemische Zelle unter Last

Bisher wurden galvanische Zellen im elektrochemischen Gleichgewicht behandelt. Verbindet man deren Elektroden über einen elektrischen Leiter und einen Verbraucher, fließt

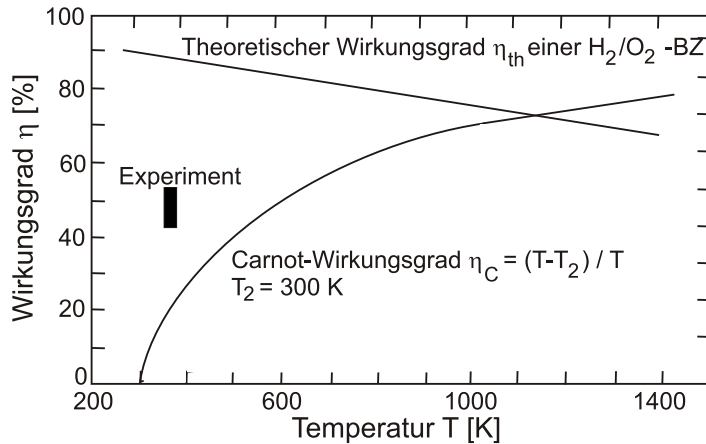


Abbildung 3.3: Vergleich der theoretischen Wirkungsgrade einer Brennstoffzelle und des Carnot-Wirkungsgrads in Abhängigkeit von der Temperatur. Bei der Carnot-Kurve gibt T_2 die tiefere Temperatur des Kreisprozesses an [21]. Das Experiment-Feld gibt den aktuellen Stand der Brennstoffzellentechnologie an.

aufgrund der negativen Freien Reaktionsenthalpie ein Strom und die Elektroden befinden sich nicht mehr im thermodynamischen Gleichgewicht.

Das Potential der Wasserstoffelektrode verschiebt sich mit Ablauf der Oxidationsreaktion



in positiver, das der Sauerstoffelektrode in negativer Richtung aufgrund der Reduktion des Sauerstoffs zu O^{2-} -Ionen



In diesem Fall fließen Elektronen von der Wasserstoffseite zur Sauerstoffseite. Die an der Anode zurückgebliebenen Protonen diffundieren aufgrund des Konzentrationsgefälles durch den Elektrolyten zur Kathode und bilden dort Wasser.

Unter Stromfluß ist — bei geringen Stromdichten — das Verhalten der Zelle durch den Spannungsabfall an den Elektroden charakterisiert. Die Abweichung des Elektrodenpotentials φ vom Gleichgewichtspotential φ_0 wird als Überspannung η bezeichnet

$$\eta = \varphi - \varphi_0 \quad (3.22)$$

Mehrere unterschiedliche elektrochemische Prozesse können zur Überspannung beitragen. In der Regel überwiegt die Durchtrittsüberspannung η_D , die durch die endliche Geschwindigkeit des Ladungstransfers an der Phasengrenze Elektrode/Elektrolyt bestimmt ist, so daß diese im folgenden als bestimmende Größe für das BZ-Verhalten bei kleinen Strömen angenommen wird. Mögliche weitere Beiträge sind die Konzentrationsüberspannung

η_C , die sich aus einem zu langsamen Stofftransport vom Elektrolyten zur Elektrodenoberfläche ergibt, und die Reaktionsüberspannung η_R , die aus einer nicht hinreichenden Geschwindigkeit gekoppelter Reaktionsschritte resultiert.

3.2 Strom-Spannungs-Kennlinien

Zur Beschreibung des Verhaltens einer elektrochemischen Zelle als Funktion der Überspannung η_D betrachten wir das Elektrodengleichgewicht ($\varphi = \varphi_0$)

$$Y_{ox} + ne^- \rightleftharpoons Y_{red} \quad (3.23)$$

mit Y_{ox} oxidierte Substanz, Y_{red} reduzierte Substanz und n Anzahl der Elektronen, die dem gleich schnellen, entgegengesetzt gerichteten Ablauf von kathodischer und anodischer Teilreaktion entsprechen. Im Nichtgleichgewicht wird eine Teilreaktion beschleunigt und die andere gehemmt. Daraus ergibt sich ein Stoffumsatz und damit verbunden ein elektrischer Strom. Die Geschwindigkeitsraten für die Anoden- und Kathodenreaktion hängen von den Geschwindigkeitskonstanten k und den Konzentrationen der beteiligten Stoffe ab. Mit einem Arrhenius Ansatz für die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante

$$k_{red} = A \exp\left(\frac{-\Delta G_{red}^\ddagger(\Delta\varphi)}{RT}\right) \quad (3.24)$$

folgt für die Geschwindigkeitsrate v der Kathodenreaktion, bzw. des Übergangs der Elektronen aus der Elektrode in den Elektrolyten,

$$v = k_{red} c_{ox}(0, t). \quad (3.25)$$

Hierbei ist c_{ox} die Bulk-Konzentration der reagierenden Spezies und ΔG_{red}^\ddagger die von der Potentialdifferenz $\Delta\varphi$ abhängige freie Aktivierungsenthalpie, A ist eine Konstante. Die elektrische Stromdichte J der Reaktion ergibt sich aus

$$J = \frac{I}{A} = NFv, \quad (3.26)$$

wobei F der Faradaykonstante und N der Anzahl der Mole entspricht. Bei der Gesamtbetrachtung einer Redoxreaktion an einer Elektrode muß die Differenz der Stromdichten der Hin- und Rückreaktion gebildet werden. Mit (3.26) und (3.25) und nach einigen Umformungen ergibt sich der Zusammenhang zwischen resultierender Stromdichte und der Überspannung η zu

$$J = J_0^{ref} \left(\frac{c_{ox}(0, t)}{c_{ox}^{ref}} \exp\left[\frac{\alpha n^* F}{RT} \eta\right] - \frac{c_{red}(0, t)}{c_{red}^{ref}} \exp\left[-\frac{(1-\alpha)n^* F}{RT} \eta\right] \right), \quad (3.27)$$

mit

$$J_0^{ref} = n^* F k_{ref} c_{ox}^{ref(1-\alpha)} c_{red}^{ref^\alpha}. \quad (3.28)$$

J_0^{ref} ist die Austauschstromdichte im Standardzustand, α der Durchtrittsfaktor, n^* die Anzahl der beteiligten Elektronen im reaktionsgeschwindigkeitsbestimmenden Schritt, k_{ref}

die Geschwindigkeitskonstante im Standardzustand, $c(0, t)$ die Konzentration an der Elektrodenoberfläche zum Zeitpunkt t und c^{ref} die Konzentration im Standardzustand. Eine ausführliche Herleitung des Zusammenhanges zwischen Stromdichte und Überspannung findet sich z.B. in Ref. [22] und Ref. [23].

Der Durchtrittsfaktor α ($0 < \alpha < 1$) bestimmt zum einen die Abhängigkeit des Stromes vom Elektrodenpotential, zum anderen gibt er die Änderung der Aktivierungsenergie mit dem Potential wieder und beschreibt so die Temperaturabhängigkeit des Stroms [24]. Für die meisten Reaktionen gilt $0,4 < \alpha < 0,6$, bzw. $\alpha \approx 0,5$ als gute Näherung.

In der Anwendung benutzt man eine vereinfachte Form von Gleichung 3.27, die sogenannte Butler-Volmer-Gleichung

$$J = J_0^{ref} \left(\exp \left[\frac{\alpha n^* F}{RT} \eta_d \right] - \exp \left[- \frac{(1 - \alpha) n^* F}{RT} \eta_d \right] \right). \quad (3.29)$$

Gl. 3.29 gilt nur, falls folgende Annahmen erfüllt sind

- Die Konzentration der beteiligten Stoffe in unmittelbarer Nähe zur Elektrodenoberfläche entspricht den Konzentrationen, unter denen die Austauschstromdichte J_0^{ref} bestimmt wurde.
- Die Durchtrittsreaktion ist der reaktionsgeschwindigkeitsbestimmende Schritt. Das bedeutet, daß in der Überspannung η die Durchtrittsüberspannung η_D dominiert.

In Abbildung 3.4 ist die Butler-Volmer-Gleichung für einen Durchtrittsfaktor $\alpha = 0,5$ mit kathodischem und anodischem Term und der Austauschstromdichte j_0^{ref} dargestellt.

3.2.1 Tafel-Auftragung

Falls

$$\eta_d \gg \frac{RT}{n^* F} \quad \left(\frac{25,7 mV}{n^*} \text{ bei } 25^{\circ} C \right). \quad (3.30)$$

gilt [25], kann bei der Redoxreaktion die jeweilige Gegenreaktion vernachlässigt werden und der kathodische bzw. anodische Ast der $\ln \eta_d$ -Kennlinie ergibt sich somit aus der Butler-Volmer-Gleichung (3.29) zu

$$J = -J_0^{ref} \exp \left[\frac{(1 - \alpha) n^* F}{RT} \eta_d \right] \quad (3.31)$$

bzw.

$$J = J_0^{ref} \exp \left[\frac{\alpha n^* F}{RT} \eta_d \right]. \quad (3.32)$$

Nach Logarithmieren und Auflösen nach η_d folgt

$$\eta_d = \frac{2,3 \cdot RT}{(1 - \alpha) n^* F} \log J_0^{ref} - \frac{2,3 \cdot RT}{(1 - \alpha) n^* F} \log J \quad (3.33)$$

bzw.

$$\eta_d = - \frac{2,3 \cdot RT}{(\alpha) n^* F} \log J_0^{ref} + \frac{2,3 \cdot RT}{\alpha n^* F} \log J. \quad (3.34)$$

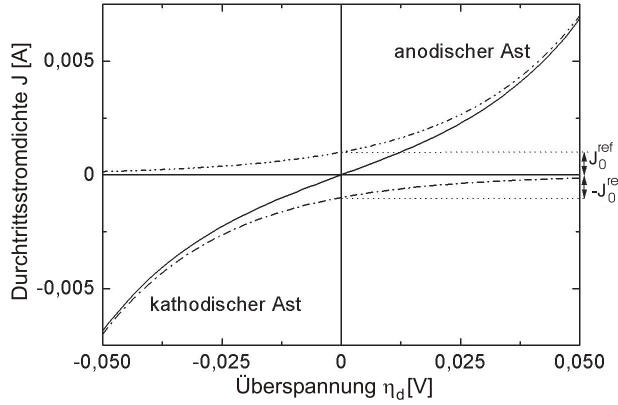


Abbildung 3.4: Anodischer und kathodischer Ast der Kennlinie (Butler-Volmer-Gleichung für $\alpha = 0,5$).

Die Kennlinien haben in dieser Darstellung die Form einer Geraden und werden Tafelsche Geraden genannt. Folgende Darstellung eignet sich für die graphische Bestimmung der Austauschstromdichte J_0^{ref} besser

$$\log J = \log J_0^{ref} + \frac{(1-\alpha)n^*F}{2,3 \cdot RT} \eta_d \quad (3.35)$$

bzw.

$$\log J = J_0^{ref} + \frac{\alpha n^* F}{2,3 \cdot RT} \eta_d, \quad (3.36)$$

da sie direkt als Achsenabschnitt entnommen werden kann (siehe Abbildung 3.40). α ergibt sich aus der Steigung der Geraden.

Für sehr kleine Überspannungen $\eta_d \leq 10mV$ kann die Entwicklung der Butler-Volmer-Gleichung (3.29) nach dem zweiten Glied abgebrochen werden (Taylorentwicklung für $e^x = 1 + x$ für kleine x [26]). Dann erhält man eine Gerade, deren Steigung nur von J_0^{ref} abhängt, nicht aber von α

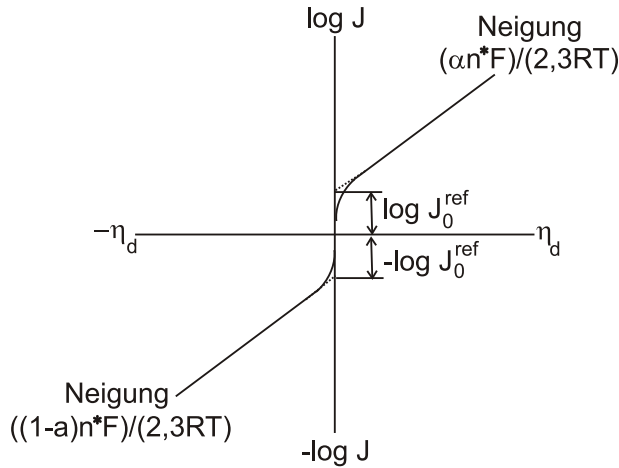
$$J = J_0^{ref} \frac{n^* F}{RT} \eta_d. \quad (3.37)$$

Der Durchtrittswiderstand R_d ist dann durch die erste Ableitung gegeben [27]

$$R_d = \frac{d\eta_d}{dj_d} = \frac{RT}{n^* F J_0^{ref}}. \quad (3.38)$$

3.2.2 Elektrokatalyse

Ist die Aktivierungsenergie einer Reaktion hoch, haben bei normalen Temperaturen nur wenige Moleküle genügend Energie, um zu reagieren. Ein Katalysator setzt die Aktivierungsenergie einer Reaktion herab, ohne selbst chemisch zu reagieren. Der Katalysator

Abbildung 3.5: Tafelsche Geraden ($\alpha = 0,5$).

ermöglicht einen anderen Reaktionsweg, so daß der langsame, geschwindigkeitsbedingende Schritt der nicht katalysierten Reaktion vermieden wird [28]. Es gibt zwei Typen von Katalysatoren. Zum einen den homogenen Katalysator, der sich in derselben Phase befindet wie die Reaktionsmischung, zum anderen den heterogenen Katalysator, der in einer zweiten Phase vorliegt. Wir betrachten nur letzteren, wie er in der Brennstoffzellentechnologie verwendet wird. Dabei wird durch den Katalysator die Überspannung η , speziell die Durchtrittsüberspannung η_d , minimiert. Dies kann durch Katalysatormaterialien, die eine hohe Austauschstromdichte liefern, oder über große reaktive Flächen erfolgen. Erst in letzter Zeit wurden neue experimentelle Methoden entwickelt, um diesen Katalysevorgang auf molekularer und atomarer Ebene zu charakterisieren, z.B. durch die Entwicklung des Tunnelmikroskopes (scanning tunneling microscope: STM) [29]. Mit Hilfe dieser Methode wurde die katalytische Wasserstoffoxidation an Platin zu Wasser über adsorbierte Sauerstoffatome aufgeklärt [30]. Femtosekundspektroskopie ermöglichte die Untersuchung der Oxidation von CO zu CO_2 auf Ru-Oberflächen [31]. Allerdings geschahen diese Untersuchungen nicht unter Brennstoffzellen-Bedingungen, sondern teilweise bei sehr tiefen Temperaturen und unter Inertgasumgebung, so daß eine direkte Übertragung der Ergebnisse auf die Brennstoffzellenreaktion nicht möglich ist.

Die Anodenreaktion der Wasserstoffoxidation (siehe Abb. 2.1)

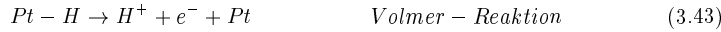


stellt nur eine Vereinfachung der komplizierteren Reaktionsschritte an Platin Pt in Kontakt mit wässrigem Elektrolyten dar. In der Literatur werden im wesentlichen zwei verschiedene Reaktionsmechanismen diskutiert [32].

- Volmer-Tafel-Mechanismus



- Volmer-Heyrowski-Mechanismus



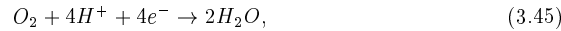
Bei diesen Reaktionsmechanismen wird der Tatsache Rechnung getragen, daß Wasserstoff an vielen Metallen vorwiegend als $Pt - H$ in atomarer Form als H_{ad} adsorbiert wird [33]. Die Energie für das Aufbrechen der $H - H$ Bindung wird dabei durch die Adsorptionswärme aufgebracht. Das Adsorptionsvermögen der Metalle ist aber keine ausreichende Erklärung für ihre Eignung als guter Katalysator. Allgemein sind Materialien geeignet, die unaufgefüllte d -Schalen besitzen, besonders also die Übergangsmetalle der achten Hauptgruppe des Periodensystems wie Platin und Palladium.

Die Wasserstoffoxidation läuft bei geeigneten Katalysatoren bei geringen Überspannungen ab. Es werden i.a. hochdisperse Pt -Katalysatoren, die auf Kohlenstoff geträgert sind, benutzt. Dadurch haben die Katalysatoren eine größere effektive Oberfläche (je mehr freie Reaktionsstellen auf der Katalysatoroberfläche zum Adsorbieren von Wasserstoffatomen zur Verfügung stehen, um so mehr Brennstoff kann umgesetzt werden). Die Effektivität hängt also auch vom Bedeckungsgrad θ der Elektrode ab. Diesem Sachverhalt wird in der Butler-Volmer-Gleichung für die Austauschstromdichte Rechnung getragen

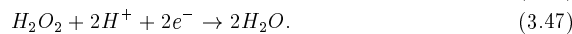
$$J = J_0^{ref} \left[\frac{\theta}{\theta_0} \exp\left(\frac{\alpha F}{RT} \eta\right) - \frac{1 - \theta}{1 - \theta_0} \exp\left(-\frac{(1 - \alpha)F}{RT} - \eta\right) \right] \quad (3.44)$$

θ_0 gibt dabei den Gleichgewichtsbedeckungsgrad an.

Die chemische Reaktion an der ebenfalls mit Pt bedeckten Sauerstoffelektrode ist weit komplexer als die in Gl. 3.40-3.43 beschriebene Wasserstoffoxidation und der genaue Reduktionsmechanismus ist noch nicht aufgeklärt. Man beobachtet an der Elektrode große Überspannungen von ca. 400 mV. Die Ursache für dieses Verhalten ist in den starken Bindungskräften des Sauerstoffs zu suchen. Die hohe Überspannung ist darauf zurückzuführen, daß am Katalysator zwei Parallelreaktionen ablaufen. Zum einen die direkte Reduktion zu Wasser



zum anderen eine indirekte Reaktion über Wasserstoffperoxid als Zwischenprodukt



Insgesamt läuft bei der Sauerstoffreduktion ein 4-Elektronenmechanismus ab, der sich deutlich komplizierter verhält als der $2e^-$ -Transfer an der Wasserstoffelektrode.

3.3 Charakterisierungsmethoden

In diesem Kapitel werden kurz diejenigen Untersuchungsmethoden vorgestellt, die in dieser Arbeit für die Charakterisierung von Brennstoffzellen und Brennstoffzellenkomponenten verwendet wurden. Dabei wird in den ersten drei Unterkapiteln auf die Strom-Spannungs-Kurven (IU-Kennlinie), die Impedanzspektroskopie (IS) und die Cyclovoltammetrie (CV) eingegangen. Anschließend werden die röntgeninduzierte Photoelektronenspektroskopie (XPS) und die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) vorgestellt.

3.3.1 Strom-Spannungs-Kennlinie der Brennstoffzelle

Die Strom (I)/Spannungs (U)-Kennlinie (IU-Kurve) ist die wichtigste und die am häufigsten benutzte Charakterisierungsmethode in der Brennstoffzellentechnologie. Dabei wird das gesamte Kennlinienfeld aufgenommen, von der Leerlaufspannung U_{oc} (oc: open circuit) bis zum Kurzschlussstrom J_{sc} (sc: short circuit; Spannung $U = 0 V$). In Abbildung 3.6 ist eine typische IU-Kennlinie für die PEMFC dargestellt,³ die mit einer Überlagerung von Überspannungen, welche bei unterschiedlichen Stromdichten dominieren, erklärt werden kann. Bei nicht belasteter Zelle verringert sich die theoretisch erreichbare Leerlaufspannung von $U_{oc} = 1,228 V$ um η_0 auf $U_{oc} \approx 1,0 V$ aufgrund der gehemmten Sauerstoffreduktion an der Kathode.

Bei geringer Stromdichte J ist wie oben beschrieben die Überspannung η_D bestimmend.⁴ Die Überspannung η_Ω als weiterer Verlustmechanismus folgt dem Ohmschen Gesetz und ändert sich deshalb linear mit der Stromdichte (Ohmscher Verlust iR). Sie setzt sich aus den einzelnen Ohmschen Widerständen der Zellkomponenten zusammen. Als wichtigste sind hier zu nennen der Widerstand des Elektrolyten $\eta_{Elektrolyt}$, die Summe der Kontaktwiderstände $\eta_{Kontakt}$ und der Widerstand des äußeren Leiterkreises $\eta_{Leitung}$. Die Ohmsche Überspannung kann daher in den protonischen Widerstand des Elektrolyten $R_{Membran}$ und den elektronischen Widerstand der Elektroden und der Leitungen $R_{Zuleitung}$ aufgetrennt werden

$$\eta_\Omega = (R_{Membran} + R_{Zuleitung}) \cdot j. \quad (3.48)$$

Bei großen Stromdichten ist die Diffusionsüberspannung η_{Diff} dominierend. Sie entsteht, wenn die Reaktanden nicht mehr schnell genug an den Reaktionsort transportiert werden. η_{Diff} führt zur Begrenzung der maximal erreichbaren Stromdichte j_{sc} und ist durch

$$\eta_{Diff} = \frac{RT}{n_e F} \ln\left(1 - \frac{J}{J_{sc}}\right) \quad (3.49)$$

gegeben. Die Zellspannung unter Stromfluß ergibt sich somit zu

$$U = U_{rev}^0 - \eta_0 - \eta_{BV} - \eta_\Omega - \eta_{Diff}. \quad (3.50)$$

Um die Verlustmechanismen besser einordnen zu können, sind diese in der Abbildung 3.7 schematisch über der Stromdichte aufgetragen. Die Kombination der einzelnen Verluste bestimmt letztendlich die Form der IU-Kennlinie der PEMFC.

Etwas anders gestalten sich die Verlustmechanismen im Falle der DMFC, wie wir in Abbildung 3.8 sehen. Dort sinkt die theoretisch erreichbare Leerlaufspannung aufgrund des

³Korrektweise müßte es U(I)-Kennlinie heißen, in der Brennstoffzellentechnologie hat sich aber der Ausdruck IU-Kennlinie eingebürgert.

⁴Bei geringen Stromdichten kann die Konzentrationsüberspannung η_C gegenüber η_D vernachlässigt werden.

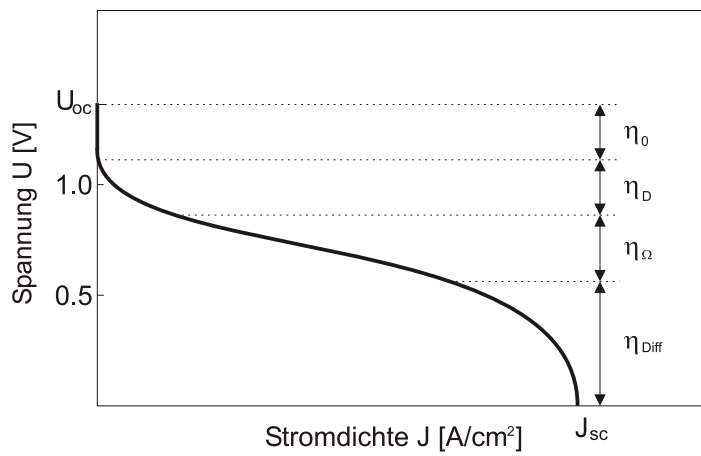


Abbildung 3.6: IU-Kennlinie einer PEMFC. Unterschiedliche Verlustmechanismen dominieren bei verschiedenen Stromdichten. η_0 Sauerstoffreduktionsüberspannung, η_D Durchtrittsüberspannung, η_Ω Ohmsche Überspannung, η_{Diff} Diffusionsüberspannung.

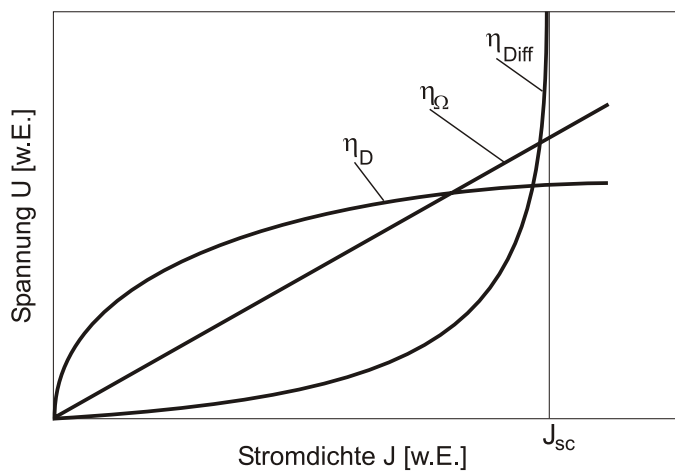


Abbildung 3.7: Stromdichteabhängigkeit der PEMFC-Verlustmechanismen Diffusionsüberspannung η_{Diff} , Ohmsche Überspannung η_Ω und der Durchtrittsüberspannung η_D .

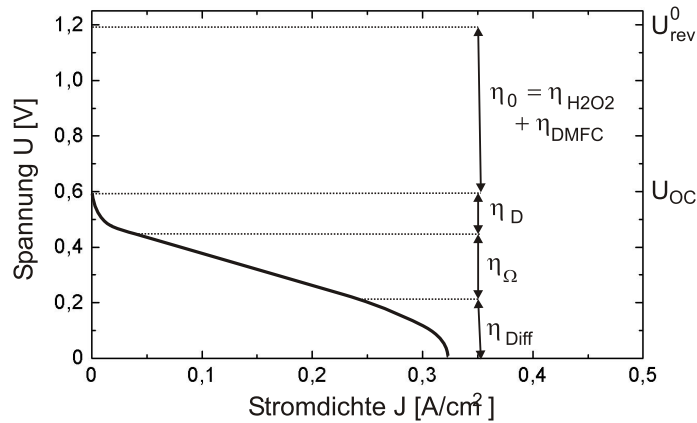


Abbildung 3.8: IU-Kennlinie einer DMFC und dominierende Überspannungen in den jeweiligen Bereichen. η_0 Sauerstoffreduktions- und Methanoloxidationsüberspannung, η_D Durchtrittsüberspannung, η_Ω Ohmsche Überspannung, η_{Diff} Diffusionsüberspannung.

zusätzlichen Spannungsverlustes η_{DMFC} , der zum einen durch die Mischpotentialbildung bei Methanoldurchtritt und zum anderen durch die zur Desorption der CO-Gruppen von der Katalysatoroberfläche notwendigen Überspannung bestimmt ist.

3.3.1.1 Kennlinienaufnahme

Die Aufnahme der Kennlinie erfolgt über eine Vierpunktmessung, wie sie in Abbildung 3.9 dargestellt ist. Der Potentiostat wird über den Meßrechner gesteuert und variiert den

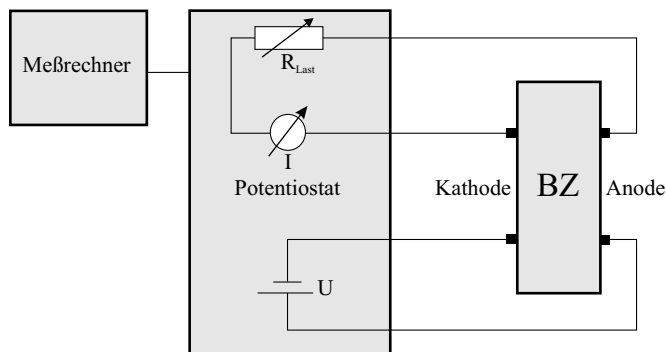


Abbildung 3.9: Prinzip der Strom (I)/Spannungs (U)-Kennlinienaufnahme in Vierpunktmessung.

gewünschten Spannungsbereich ausgehend von der Leerlaufspannung U_0 bis $U = 0$. In dieser Arbeit wurden, falls nicht ausdrücklich anders erwähnt, die Kennlinien mit einer Scangeschwindigkeit von 10 mV/s aufgenommen. Diese Scangeschwindigkeit ist bei der Charakterisierung von Brennstoffzellen üblich, da die erhaltenen Daten nur sehr wenig von denen der stationären Methode abweichen. Der vom Potentiostat bei der jeweiligen Zellspannung entnommene Strom wird über den Datenbus an den Meßrechner zur Auswertung übergeben.

Bei den Kennlinienmessungen handelt es sich um eine *in situ* Untersuchung im Brennstoffzellenteststand. Abbildung 3.10 zeigt die Grundkonfiguration des Brennstoffzellenteststandes der in dieser Arbeit verwendet wurde [34] [35]. Die wichtigsten Komponenten des Teststandes, der als H_2/O_2 -, $H_2/Luft$ -, CH_3OH/O_2 - und als $CH_3OH/Luft$ -Stand betrieben und zusätzlich mit Stickstoff gespült werden kann, sind der Nummerierung nach folgende:

1. Ventilleiste zum Umschalten auf verschiedene Betriebsgase
2. Druckventile
3. Wasserstoffbefeuchter
4. Sauerstoffbefeuchter
5. Umschalter von Wasserstoff auf Methanol
6. Drucksensoren
7. Methanol-Druckausgleichsbehälter
8. Brennstoffzelle
9. Druckhalteventile
10. Methanolvorratsbehälter

Nicht mit abgebildet sind die Mass Flow Controller (MFCs), über die der Gasfluß geregelt und gesteuert wird. Die Temperaturen an der Brennstoffzelle und den Zuleitungen sowie den Befeuchtern sind frei voreinstellbar und werden von einem PC über ein LabView-Programm gesteuert. Ebenfalls frei einstellbar durch das Kontrollsystem sind die Gasflüsse. Die Zuleitungen und die Gasbefeuchter werden über Heizdrähte, die Brennstoffzelle über zwei Heizpatronen beheizt. Der Teststand ist auf den Temperaturbereich $20^\circ\text{C} \leq T \leq 125^\circ\text{C}$ ausgelegt. Der Druckaufbau erfolgt über Öffnen und Schließen der Druckhalteventile. Die Druckmessung erfolgt mit zwei Drucksensoren. Die Methanolversorgung wird von einer Pumpe, die ebenfalls über das LabView-Programm gesteuert wird, gewährleistet. Der Druckausgleichsbehälter unterbindet die von der Pumpe verursachten Druckschwankungen. Der Maximaldruck der Anlage beträgt 6 bar . Für die Versorgung mit Wasserstoff und Stickstoff steht jeweils eine Druckgasflasche der Reinheit 5.0 und für Sauerstoff eine Druckgasflasche der Reinheit 3.5 zur Verfügung. Die Druckluftversorgung erfolgt über den Hausanschluß.

Während dieser Arbeit wurden Einzelzellen mit quadratischer aktiver Fläche von 1 cm^2 und 5 cm^2 hergestellt und in Betrieb genommen. Um die 5 cm^2 Zelle zu vermessen, genügt

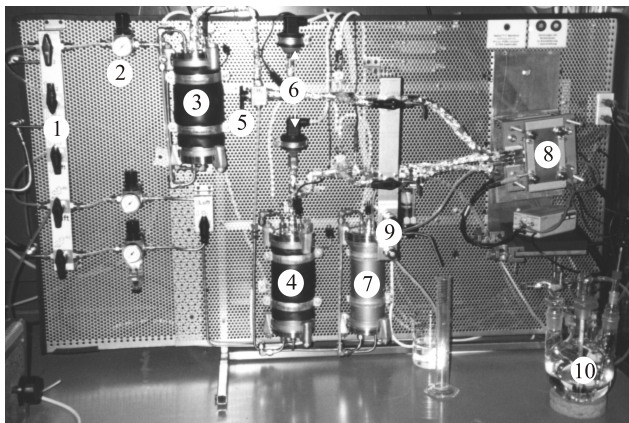


Abbildung 3.10: Grundkonfiguration des Brennstoffzellenteststands am Institut für Physikalische Elektronik.

der vorhandene Potentiostat nicht mehr. Es wurde daher eine elektronische Last, die bis zu 50 A aufnehmen kann, implementiert.⁵

3.3.2 Impedanzspektroskopie

Die Impedanzspektroskopie (IS) spielt eine wichtige Rolle in der angewandten Elektrochemie und den Materialwissenschaften, da sie es erlaubt, komplexe Ladungs- und Massetransportprozesse, die sich aus mehreren gekoppelten Vorgängen zusammensetzen, aufzulösen, wenn sich diese Vorgänge auf verschiedenen Zeitskalen abspielen [36] [37]. Die Analyse elektrochemischer Systeme ist allerdings nicht so einfach wie die halbleitender Materialien, bei der man es meist mit exakt definierten, rein elektronischen Systemen zu tun hat. In der Elektrochemie spielen Grenzflächen zwischen Elektronenleitern und Ionenleitern die Hauptrolle. Bei Elektrodenreaktionen handelt es sich um in der Regel heterogene chemische Reaktionen, deren Raten einfach über die Änderung des Potentials kontrolliert werden können [38]. Die Parameter, die man aus der IS erhält, lassen sich folgendermaßen einteilen

- nur vom Material selbst abhängig wie Leitfähigkeit, Dielektrizitätskonstante, Mobilität von Ladungsträgern, Gleichgewichtskonzentrationen und Volumengenerations- und -rekombinationsraten oder
- grenzschichtabhängig wie Adsorptionsraten oder Kapazitäten der Grenzschicht.

⁵Diese Last wird mit Hilfe eines separaten PC über ein LabView-Programm gesteuert. Eine 25 cm^2 Zelle befindet sich gerade im Bau, um Grenzflächeneffekte zu minimieren.

3.3.2.1 Impedanzdarstellung

Die Impedanz ist definiert als frequenzabhängiger komplexer Wechselstromwiderstand

$$Z(\omega) = \frac{U(\omega)}{I(\omega)}. \quad (3.51)$$

Vom theoretischen Standpunkt aus betrachtet eignet sich jede zeitabhängige Anregung zur Bestimmung der Impedanz eines Systems. Dies können eine einzelne Impulsanregung, weißes Rauschen oder eine sinusförmige Anregung sein. Wird dem zu untersuchenden System eine sinusförmige Wechselspannung $U(t, \omega)$ mit der Frequenz $f(\omega = 2\pi f)$ überlagert (monochromatisch)

$$U(t) = \hat{U} \sin(\omega t), \quad (3.52)$$

so ergibt sich als Antwort auf diese Anregung ein Wechselstrom gleicher Frequenz, der um den Phasenwinkel φ verschoben ist (im Grenzfall von reinem Widerstandsverhalten ($\omega \rightarrow 0$) wird der Phasenwinkel $\varphi = 0$)

$$I(t) = \hat{I} \sin(\omega t - \varphi). \quad (3.53)$$

Mit Hilfe der Eulerschen Beziehung $\exp(i\omega) = \cos(\omega) + i \sin(\omega)$, wobei die Imaginärzahl $i \equiv \sqrt{-1} \equiv \exp(i\pi/2)$ ist, kann die Impedanz $Z(\omega)$ in der komplexen Ebene dargestellt werden

$$Z(\omega) = \frac{\hat{U}}{\hat{I}} \frac{(\cos(\omega t) + i \sin(\omega t))}{(\cos(\omega t - \varphi) + i \sin(\omega t - \varphi))} = Z \cdot \frac{\exp(i\omega t)}{\exp(i(\omega t - \varphi))} = Z \exp(i\varphi), \quad (3.54)$$

bzw. in kartesischen Koordinaten

$$Z = Z + iZ = \operatorname{Re}Z - i\operatorname{Im}Z \quad (3.55)$$

mit folgenden Beziehungen der einzelnen Größen untereinander

$$\begin{aligned} \operatorname{Re}Z &= Z \cdot \cos\varphi \\ \operatorname{Im}Z &= Z \cdot \sin\varphi \\ Z &= \sqrt{(\operatorname{Re}Z)^2 + (\operatorname{Im}Z)^2} \\ \varphi &= \arctan \frac{\operatorname{Im}Z}{\operatorname{Re}Z}. \end{aligned}$$

Die Auswertung von Impedanzmessungen basiert auf dem Vergleich bzw. der Anpassung der Meßdaten an eine Reihe möglicher Ersatzschaltkreise, die aus Reihen- und Parallelschaltung von Impedanzelementen bestehen (Ohmsche Widerstände, Kondensatoren, Induktivitäten, usw.) [39]. Der ausgewählte Ersatzschaltkreis spiegelt dann das Transportverhalten des untersuchten Systems wieder. Beim Entwurf eines Ersatzschaltkreises ist darauf zu achten, daß so wenig Schaltelemente wie möglich benutzt werden. Ein nicht zu unterschätzendes Problem bei der Entwicklung der Ersatzschaltbildes ist, daß oft mehrere Ersatzschaltkreise aufgestellt werden können, die eine gleiche Frequenzabhängigkeit besitzen. In Abbildung 3.11 ist das einfachste mögliche Ersatzschaltbild einer elektrochemischen Zelle mit seriellen und parallelen Beiträgen von Elektrolyt- und Elektrodenprozessen dargestellt. Dabei ist R_E der Elektrolytwiderstand, R_D der Durchtrittswiderstand

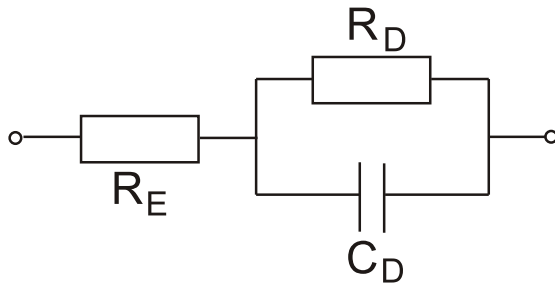


Abbildung 3.11: Elektrisches Ersatzschaltbild einer Elektrode mit Durchtrittsreaktion.

und C_D spiegelt die Doppelschichtkapazität der Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt wieder. Aus dieser Anordnung ergibt sich folgendes frequenzabhängiges Impedanzverhalten

$$Z(\omega) = R_E + \frac{R_D - i\omega R_D^2 C_D}{1 + \omega^2 R_D^2 C_D^2}. \quad (3.56)$$

Die Impedanzdaten nach Gleichung 3.56 können auf unterschiedliche Art und Weise aufgetragen werden. In den Abbildungen 3.12 und 3.13 sind die gebräuchlichsten am Beispiel einer Zelle mit $R_E = 1 \Omega \text{cm}^2$ und $R_D = 88,5 \Omega \text{cm}^2$ dargestellt. Beim Nyquist-Plot (Abbildung 3.12) werden die Daten in der komplexen Zahlenebene aufgetragen (auch Ortskurve oder Cole-Cole-Plot genannt), und zwar entspricht die x-Achse dem Realteil der Impedanz, die y-Achse dem negativen Imaginärteil. Dabei tritt die Frequenz nicht explizit als Koordinatenachse auf, sondern ist der Parameter entlang der Kurve. Das Auftreten eines Halbkreises ist typisch für die Beteiligung einer Kapazität am Prozeß. Im Grenzfall unendlich hoher Frequenz dient der Wechselstrom nur zum Umladen des Kondensators, der Imaginäranteil wird gleich Null und somit entspricht der x-Achsenabschnitt dem Elektrolytwiderstand R_E . Beim Grenzfall unendlich kleiner Frequenz entspricht das Verhalten des Systems dem Gleichstromverhalten, d.h. der gesamte Strom fließt über den Widerstand und es gibt wiederum keine imaginären Anteile. Dieser x-Achsenabschnitt entspricht der Summe aus Elektrolyt- und Durchtrittswiderstand $R_E + R_D$. Bei den dazwischenliegenden Frequenzen folgt der Strom der Spannung mit einer gewissen Verzögerung, die als Phasenwinkel φ dem Diagramm entnommen werden kann. Aus der Frequenz am Maximum des Halbkreises kann über $\omega = 1/RC$ der Wert für die Kapazität C_D entnommen werden. Eine andere Darstellungsweise ist die, bei der man den Betrag der Impedanz Z und die Phasenverschiebung φ über der Frequenz aufträgt. In dieser Darstellungsart, auch Bode-Plot genannt, erkennt man direkt die Frequenzabhängigkeit.

Reale elektrochemische Systeme zeigen i.a. ein viel komplexeres Impedanzverhalten und erzeugen somit mehrere, überlagerte Halbkreise. Je nach Frequenz bestimmen unterschiedliche Vorgänge das Spektrum. Bei niedrigen Frequenzen lassen sich die in der Regel langsamen Diffusionsvorgänge und Stofftransportvorgänge untersuchen, bei hohen Frequenzen sind elektronische Prozesse vorherrschend.⁶ In Tabelle 3.2 sind die am häufigsten

⁶Zwei unterschiedliche Vorgänge lassen sich in getrennte Halbkreise aufteilen, wenn sich ihre Zeitkonstanten RC um eine Größenordnung unterscheiden [40].

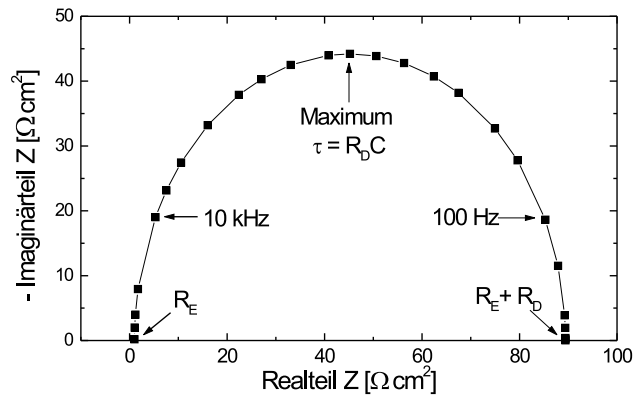


Abbildung 3.12: Nyquistplot einer elektrochemischen Zelle mit $R_E = 1,0 \Omega \text{ cm}^2$ und $R_D = 88,5 \Omega \text{ cm}^2$.

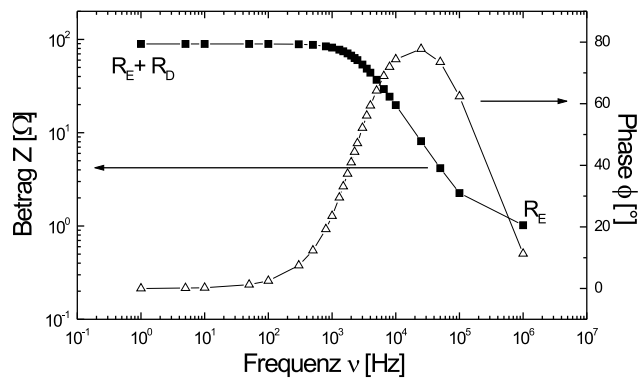


Abbildung 3.13: Bode-Plot einer elektrochemischen Zelle mit $R_E = 1,0 \Omega \text{ cm}^2$ und $R_D = 88,5 \Omega \text{ cm}^2$.

verwendeten Impedanzelemente der Elektrochemie zusammengestellt. Dabei steht R für

Tabelle 3.2: Die wichtigsten Impedanzelemente.

Element	Symbol	Impedanz	Phasenwinkel
Widerstand	Z_0	R	0°
Kapazität	Z_C	$1/(i\omega C)$	-90°
Induktivität	Z_L	$i\omega L$	$+90^\circ$
Nernstimpedanz	Z_N	$(W \tanh(d_N(i\omega/D_{ij})^{1/2})/(i\omega)^{1/2})$	-45°
Warburgimpedanz	Z_W	$W/(i\omega)^{1/2}$	-45°

mit $W = (\nu_i m_k RT a)/(n^2 F^2 A c_j (D_{ij}^{1/2}))$

den Widerstand, C für die Kapazität, L für die Induktivität. Die Größe W bezeichnet den Warburgfaktor mit ν_i als Stöchiometrieffaktor, m_k als Reaktionsordnung der Adsorption, a als Faktor, der von der Durchtrittsströmddichte abhängt, und D_{ij} als binärem Diffusionskoeffizient. Die Größe d_n bezeichnet den Diffusionsweg. Zur Veranschaulichung der Warburgimpedanz und der Nernstimpedanz siehe Abbildung 6.1 im Anhang.

Die Impedanzspektren wurden mit derselben Vierpunkt-Anordnung wie die Strom (I)/Spannungs (U)-Kennlinien aufgenommen. Zusätzlich wird nur noch ein Frequenzanalysator benötigt, der die nötige Wechselspannung liefert und die wechselstromabhängigen Antwortdaten bearbeitet. Diese werden dann an den Meßrechner weitergegeben. Der Frequenzanalysator wird über den Meßrechner angesteuert. Das Meßprinzip ist in Abbildung 3.14 schematisch dargestellt.

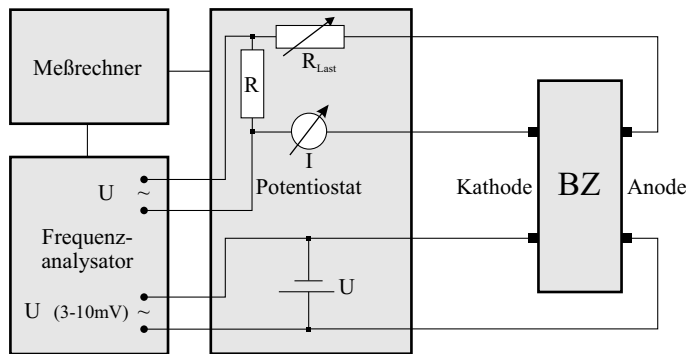


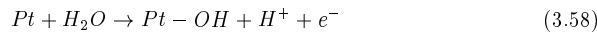
Abbildung 3.14: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus für die Impedanzspektroskopie.

3.3.3 Cyclovoltammetrie

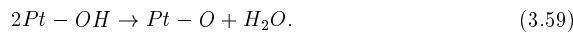
Elektrochemische Systeme werden in der Regel zunächst mit Hilfe der Cyclovoltammetrie (CV) charakterisiert [41]. Bei der CV wird das Potential der Arbeitselektrode zeitlich linear mit einer konstanten Scangeschwindigkeit v verändert, zumeist in der Form eines Dreiecks [42]

$$v = \frac{d\varphi}{dt}. \quad (3.57)$$

Gemessen wird dabei das Strom-Potential-Diagramm, wobei die Potentialachse gleichzeitig einer Zeitachse entspricht. Als maximales Potential wird i.a. das Potential der Wasserstoff- bzw. der Sauerstoffentwicklung gewählt. Diese Vorgehensweise hat oft den Vorteil, daß sich die Elektrode automatisch aktiviert, d.h. aus der Lösung adsorbierte Verunreinigungen werden durch Reduktion bzw. Oxidation entfernt [43]. Anhand von Abbildung 3.15 diskutieren wir die Strom-Potential-Kurve für eine Platinelektrode in 1M Schwefelsäure H_2SO_4 . Dabei wurde wie bei allen CV-Messungen in dieser Arbeit eine Standardcalomelektrode (SCE) als Referenzelektrode benutzt und eine Scangeschwindigkeit von 50 mV/s eingestellt. Das Potential der SCE ist gegenüber der Normalwasserstoffelektrode (NHE) um -242 mV verschoben [44]. Beginnend bei 0 V und Potentialänderung in positiver Richtung fließt zunächst nur der für die Aufladung der elektrolytischen Doppelschicht notwendige Strom (Doppelschichtbereich). Es schließt sich ab ca. 800 mV gegen SCE die Ausbildung einer Pt-OH-Schicht nach



an. Ab ca. 1200 mV gegen SCE findet die Ausbildung einer Platinoxidschicht statt



Ab ca. 1450 mV setzt die Sauerstoffentwicklung ein. Die letzteren Vorgänge bilden den Sauerstoffbereich (siehe Abbildung 3.15). Beim Potentialrücklauf in negativer Richtung wird die Sauerstoffbelegung mit einer Überspannung von mehreren 100 mV wieder reduziert. Es folgen ein schmaler Doppelschichtbereich und ab ca. -100 mV gegen SCE die Adsorption von atomarem Wasserstoff



Bei Erreichen des Wasserstoffpotentials (-240 mV vs SCE) schließlich steigt der kathodische Strom stark an und es entwickelt sich Wasserstoff. Im wieder beginnenden Potentialvorlauf findet man, bevor man erneut in den Doppelschichtbereich eintritt, die Oxidation von $Pt - H$. Durch Integration des CV-Diagramms, lassen sich die ausgetauschten Ladungsmengen bestimmen. Bei Änderung der Scan-Geschwindigkeit ändert sich die Form des CV-Diagramms, woraus Aussagen über den vorliegenden Reaktionsmechanismus getroffen werden können.

Dieses Beispiel wurde ausgewählt, da die Brennstoffzellenreaktionen — Oxidation von Wasserstoff und Reduktion von Sauerstoff — ebenfalls am Platinkatalysator stattfinden. Somit hat man einen Vergleichsstandard für CV an Carbon-Nanotubes (CNT) und Graphit, die mit Katalysator belegt sind. Ausführliche theoretische Abhandlungen der CV-Methode findet man z.B. in [45] und [46].

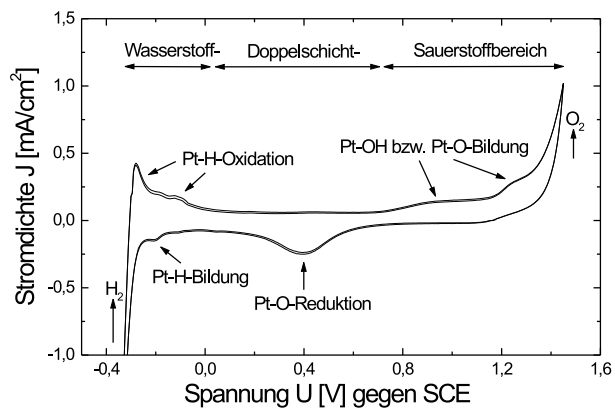


Abbildung 3.15: CV-Diagramm von Platin in 1M Schwefelsäure.

3.3.4 Röntgeninduzierte Photoelektronenspektroskopie

Die röntgeninduzierte Photoelektronenspektroskopie (XPS) ist eine Variante der Photoelektronen-Spektroskopie. Bei dieser Methode werden die Ionisierungsenergien von Elektronen in Molekülen oder Atomen gemessen. Mit der XPS ist es aufgrund der höheren Energie der Röntgenstrahlung möglich, Rumpfelektronen zu untersuchen, im Gegensatz zur UV-Elektronen-Spektroskopie (UPS), bei der Valenzelektronen durch den photoelektrischen Effekt aus der Probe herausgelöst werden [47] (siehe Abbildung 3.16). Bei der XPS absorbiert ein Atom der Probe ein Photon der Energie $h\nu$, das von der Röntgenquelle emittiert wurde, und emittiert daraufhin ein Elektron aus einer inneren Schale mit einer für das jeweilige Element charakteristischen Bindungsenergie E_b . Die Bindungsenergie E_b des Photoelektrons kann aus der kinetischen Energie E_k des emittierten Elektrons berechnet werden [48], gemäß

$$E_b = h\nu - E_k - \phi. \quad (3.61)$$

Dabei ist ϕ eine vom Spektrometer abhängige Funktion.

Das in der inneren Schale fehlende Elektron kann auch von einem Elektron einer äußeren Schale ersetzt werden (siehe Abb. 3.16). Die bei diesem Prozeß freigesetzte Energie kann von einem weiteren Elektron aufgenommen werden und es verläßt die Probe als Auger-Elektron mit einer elementspezifischen Energie oder als Röntgenphoton. Normalerweise wird in der XPS als Röntgenquelle die MgK_α -Linie bei 1253,6 eV oder die AlK_α -Linie bei 1486,3 eV benutzt. Mit der XPS können die ersten 1 – 6 nm einer Probe untersucht werden, da Elektronen von tieferliegenden Atomen gestreut werden, bevor sie die Probe verlassen. Beim Streuvorgang geben die Elektronen Energie ab und können so nicht mehr eindeutig dem entsprechenden Element zugeordnet werden [49]. Die Bindungsenergie der emittierten Elektronen ist aber nicht nur elementspezifisch, sondern liefert auch durch eine Verschiebung des erhaltenen Spektrums Informationen über den Bindungszustand (Chemischer Shift). Bei Brennstoffzellenelektroden läßt sich so z.B. leicht feststellen, ob und in welchem Verhältnis sich auf dem porösen Graphitsubstrat Platin oder Ruthenium befindet. Zudem läßt sich auch feststellen, wie die Bindungsverhältnisse zwischen dem Katalysator und dem Substrat und unter den Katalysatorpartikeln selbst sind. XPS-Messungen finden immer unter Vakuum statt.

3.3.5 Transmissionselektronenmikroskopie

Die morphologische Charakterisierung der in dieser Arbeit hergestellten und mit Pt- und Pt/Ru-Nanoclustern modifizierten CNT-Elektroden erfolgte mit dem Transmissionselektronenmikroskop (TEM).

Die Methode der Transmissionselektronenmikroskopie ist mit der Lichtmikroskopie im Durchlichtverfahren verwandt. Anstelle des Lichtes wird die Probe im TEM von einem Elektronenstrahl durchstrahlt. Als Strahlung werden Elektronen hoher Energie eingesetzt. Als Elektronenquelle (Kathode) dient ein gebogener Wolframdraht oder eine Wolframspitze, der elektrisch auf ca. 2000°C erhitzt wird, was zum Austritt von Elektronen aus dem Metall führt. Auf dem Wege zur Anode werden die Elektronen durch ein Hochspannungsgefälle auf 100 – 400 keV beschleunigt. Zur Abbildung werden magnetische Linsen verwendet. Der so gebündelte Elektronenstrahl durchstrahlt im Hochvakuum die Probe. Infolge der geringen Wellenlänge der Elektronen ist das Auflösungsvermögen sehr viel höher als das des Lichtmikroskopes. Das Auflösungsvermögen reicht im Falle des hoch-

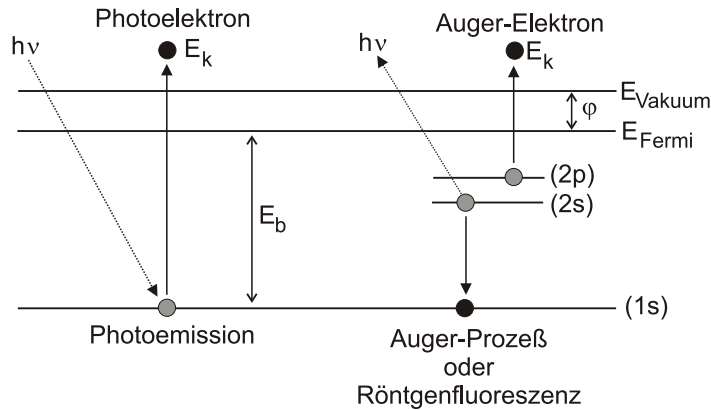


Abbildung 3.16: Photoemissionsprozeß, Augerprozeß und Röntgenfluoreszenz.

auflösenden TEM bis in atomare Strukturen. Ausführliche Einführungen in diese Technik findet man z.B. in [50], [51] und [52].

Die in der vorliegenden Arbeit erhaltenen hochauflösende TEM-Aufnahmen wurden dazu benutzt, die Partikelgröße und -verteilung des Katalysators auf dem Kohlenstoffsubstrat (hier Carbonnanotubes) zu bestimmen. Mit einem hochauflösenden TEM können einzelne Nanotubes sichtbar und somit in ihrem Aufbau und Durchmesser charakterisiert werden.

3.4 Niedertemperaturbrennstoffzellen

3.4.1 Aufbau der Polymermembranbrennstoffzelle

In Abbildung 3.17 ist der prinzipielle Aufbau einer Polymerelektrolytmembranbrennstoffzelle (PEMFC) im Direktmethanolbetrieb dargestellt.

Die Brennstoffverteiler, die aus Graphit oder Edelstahl bestehen, haben die Aufgabe, den Brennstoff über die gesamte aktive Fläche zu verteilen, und dienen auch als Stromkollektoren. Dadurch, daß die Brennstoffzelle mit befeuchteten Gasen (und hier insbesondere mit befeuchtetem Sauerstoff) betrieben wird, müssen sie auch bei höheren Potentialen korrosionsbeständig sein. In der Korrosionsbeständigkeit, im geringeren Gewicht und in der höheren thermischen Leitfähigkeit, hat Graphit Vorteile gegenüber Edelstahl zu verzeichnen. Die Verteiler müssen gasdicht sein, damit kein Brennstoff nach außen entweichen kann. Die Dichtigkeit ist vor allem wichtig, wenn man mehrere Einzelzellen direkt hintereinander schaltet, um höhere Betriebsspannungen zu erreichen.⁷ An die Brennstoffverteiler schließt sich eine Gasdiffusionsschicht, auch "Backing" genannt, an. Diese Schicht hat die Aufgabe, die Brenngase, und im Falle der DMFC auch das flüs-

⁷Bei einem solchen Brennstoffzellenstapel spricht man von einem Stack, der von den Endplatten, meist aus Aluminium, auch bei einem Überdruck von mehreren Hektopascal zusammengehalten wird.

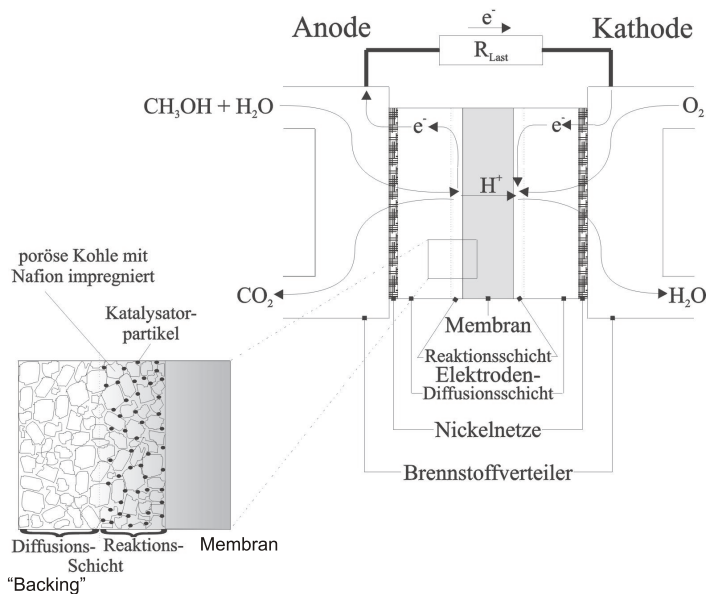


Abbildung 3.17: Aufbau einer PEMFC im DMFC-Betrieb mit vergrößertem Ausschnitt der Grenzfläche Elektrode/Membran [53].

sige Methanol-Wasser-Gemisch, homogen über die gesamte Reaktionsfläche zu verteilen (siehe vergrößerten Ausschnitt in Abbildung 3.17). Außerdem führt sie den elektrischen Strom vom Reaktionsort ab und gibt ihn an die Gasverteiler weiter. Das "Backing" besteht meistens aus porösem Kohlenstoff und ist durch das Beimischen von Polytetrafluorethylen (PTFE: Teflon) hydrophobiert worden, damit das kathodenseitige Reaktionswasser besser abtransportiert wird. Die Reaktions- und Diffusions- Schicht unterscheidet sich vom "Backing" nur dadurch, daß auf das Kohlenstoffsubstrat der Katalysator aufgetragen ist. Im Falle der PEMFC dienen als Katalysatormaterial Platincluster, sowohl auf der Anoden- als auch auf der Kathodenseite. Im Gegensatz dazu benutzt man bei der DMFC auf der Anodenseite zur leichteren Oxidation von Methanol ein Platin-Ruthenium-Gemisch 3.4.2. Zwischen diesen beiden Elektroden befindet sich der Elektrolyt, im Falle der PEMFC und der DMFC eine protonenleitende Polymermembran. Eine Elektroden-Membran-Anordnung (MEA: membrane electrode assembly) erhält man, indem man die Elektroden mit der Membran heißverpresst. Zuvor werden die Elektroden mit einer Lösung des verwendeten Polymers bestrichen, um eine möglichst große Dreiphasenzone bzw. möglichst hohen Umsatz zu erhalten. In dieser Zone treffen das Reaktionsgas, der elektrische Leiter und der Ionenleiter zusammen und dort finden die Reaktionen 2.2 und 2.3 oder 3.62 und 3.63 statt. Diese Redoxreaktionen sind schematisch in Abbildung 3.18 und 3.19 dargestellt.

Als protonenleitfähige Membranen werden hauptsächlich sulfonierte, perfluorierte Polymere verwendet. Bei diesen Systemen handelt es sich um ein Polytetrafluorethylengerüst,

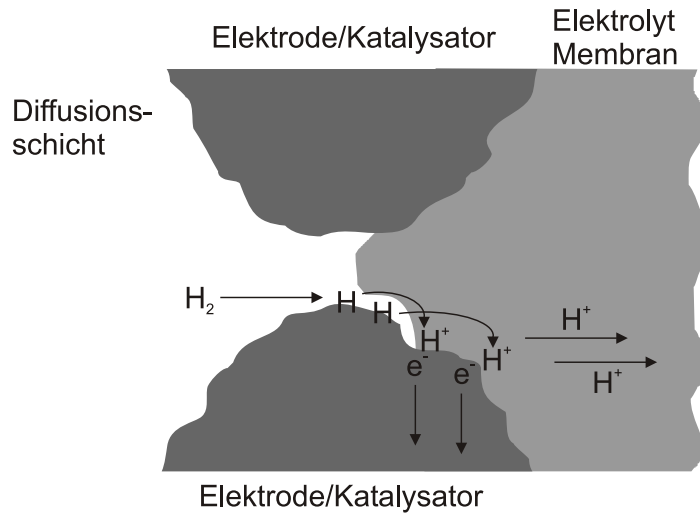


Abbildung 3.18: Anodenreaktion der PEMFC: Wasserstoff gelangt durch die Diffusionsschicht an die 3-Phasengrenze (Brennstoff/Katalysator/Elektrolyt) und wird dort in H^+ und e^- überführt.

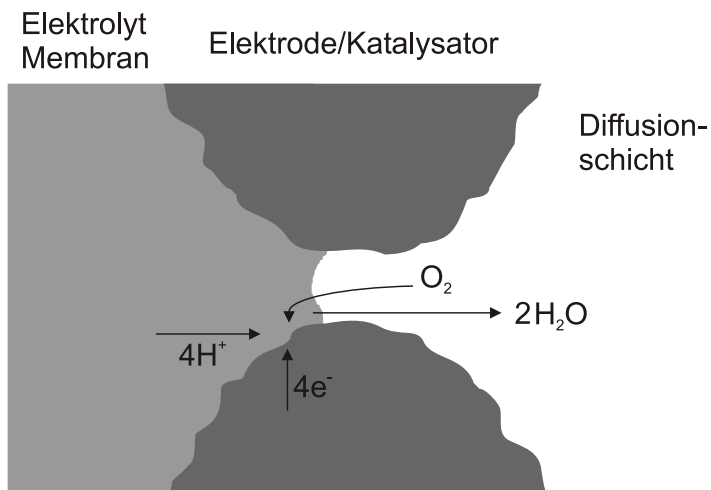


Abbildung 3.19: Kathodenreaktion der PEMFC: O_2 gelangt durch die Diffusionsschicht an die 3-Phasengrenze und wird dort mit den aus der Anodenreaktion entstandenen Protonen und Elektronen in Wasser überführt.

in das Sulfonsäuregruppen SO_3H eingebracht wurden. Diese Membranen kombinieren sehr gut wichtige Eigenschaften, nämlich hohe Protonenleitfähigkeit, große chemische Stabilität unter den typischen Brennstoffzellenbedingungen und eine geringe Gasdurchlässigkeit [54] [55]. Als Standardmaterial hat sich das von DuPont hergestellte *Nafion*[®] durchgesetzt, obwohl die Dow-Membran bessere Eigenschaften bezüglich der Protonenleitfähigkeit hat und bei Vergleichsmessungen eine viermal höhere Stromdichte als Nafion lieferte [56]. Das Patent der Dow-Membran wurde zwischenzeitlich von DuPont aufgekauft. Die Strukturformeln sind in Abbildung 3.20 wiedergegeben.

In der vorliegenden Arbeit wurde Nafion als Standardmaterial neben den selbstentwickelten Membranen eingesetzt. Die Nafion-Membran ist in verschiedenen Dicken zwischen $50\ \mu m$ und $178\ \mu m$ kommerziell erhältlich. Ich habe hauptsächlich Nafion 117 mit einer Dicke von $178\ \mu m$ benutzt, da dieses mechanisch sehr stabil und einfach zu handhaben ist. Die Protonenleitfähigkeit von Nafion hängt stark vom Wassergehalt der Membran ab. Da die Leitfähigkeit mit steigendem Wassergehalt zunimmt, wird eine mit Wasser gesättigte Membran angestrebt. In Nafion bilden sich durch Phasenseparation hydrophobe und hydrophile Bereiche aus. Die hydrophoben Bereiche bestehen aus dem perfluorierten Polymergerüst, die hydrophilen Bereiche aus den Sulfonsäuregruppen, die sich zu den oben erwähnten Bereichen von ca. $40\ \text{Å}$ Durchmesser zusammenziehen und durch die ca. $10\ \text{Å}$ dicken Kanäle verbunden sind [57]. In Abbildung 3.21 ist der Protonentransport durch Nafion schematisch dargestellt. Der grau schraffierte Bereich entspricht der Reichweite der elektrostatischen Kräfte der ortsfesten Anionen. Bewegliche Anionen können die Kanäle nur schwer passieren, solvatisierte Kationen unter dem Einfluß des Feldes jedoch sehr gut. Das gerade vorgestellte Modell ist auch unter dem Namen Cluster-Network-Modell bekannt [59].

Zur Einstellung des Wassergehaltes der Membran werden der PEMFC befeuchtete Gase zugeführt. Das Befeuchten ist gegen das Austrocknen und der damit verbundenen sinkenden Leitfähigkeit vor allem auf der Anodenseite nötig, da die dort erzeugten Protonen auf ihrem Weg durch die Membran durchschnittlich 2,5 Wassermoleküle in ihrer Solvathülle mitnehmen (elektroosmotischer Transport). Dem gegenüber steht eine Rückdiffusion des auf der Kathodenseite produzierten Wassers durch den Konzentrationsunterschied. Die Rückdiffusion wird noch dadurch verstärkt, daß die Kathode mit einem höheren Druck betrieben wird. Eine Wasserbilanz zeigt aber dennoch einen Nettowasserfluß von $0,2 H_2O/H^+$. Ein „Fluten der Elektroden“ wird dadurch verhindert, daß man die Zelle mit überstöchiometrischen Gasflüssen betreibt. Die auf H^+ -Transport in wässrigen Medien basierende Leitfähigkeit hat zur Folge, daß die PEMFC nicht weit über $100^\circ C$

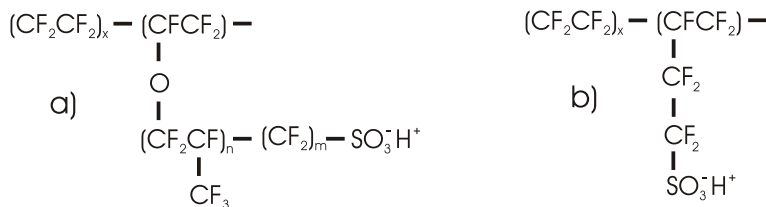


Abbildung 3.20: Chemische Struktur von a) Nafion- und b) Dow-Membran.

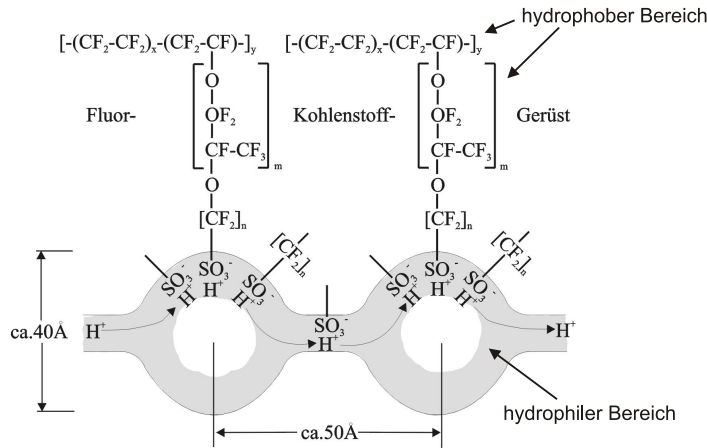


Abbildung 3.21: Modellvorstellung des Protonentransport durch Nafion-Membranen [58].

betrieben werden kann (hängt von den Drücken ab, mit denen die Zelle betrieben wird), da sonst der Wasserpartialdruck $> 1 \text{ atm}$ wird, Wasser ausdiffundiert und die Membran austrocknet. Besonders bei der DMFC ist das ein großer Nachteil, da bei dieser niedrigen Betriebstemperatur Kohlenmonoxid nur in sehr geringem Maße zu Kohlendioxid aufoxidiert werden kann (siehe 3.4.2).

Das komplizierte Wassermanagement der PEMFC, das im Automobilbereich noch dadurch verstärkt wird, daß ein Auto auch bei Minusgraden anspringen muß, und der zur Zeit noch sehr hohe Preis der Membran von ca. 2000 DM/m^2 läßt viele Wissenschaftler an neuen Membranmaterialien forschen. Optimal wäre eine Membran, die wasserfrei Protonen leitet und bei über 150°C arbeitet, um die CO -Vergiftung des Katalysators zu umgehen, da dann das Kohlenmonoxid durch thermische Energie zu Kohlendioxid aufoxidiert und aus der Zelle mit dem Gasstrom ausgeschieden wird. Diese Membran ist aber bisher nicht in Sicht. Neuartige, im Wasserpartialdruck reduzierte Kompositmembranen werden in Kapitel 5 vorgestellt.

3.4.2 Die Direktmethanolbrennstoffzelle

Die Direktmethanolbrennstoffzelle (DMFC) wird im Unterschied zur PEMFC anodenseitig nicht mit Wasserstoff, sondern mit flüssigem oder gasförmigem Methanol betrieben. Die Nettoreaktionen der DMFC unterscheiden sich von denen der PEMFC letztlich nur auf der Anodenseite



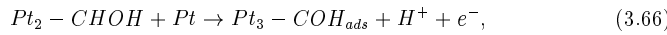
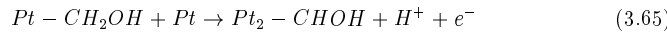
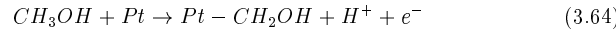
die Kathodenreaktion bleibt gleich



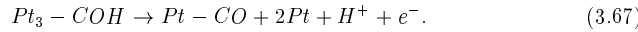
Die theoretisch erreichbare Leerlaufspannung ergibt sich damit zu $\varphi_{revO_2}^0 - \varphi_{revCH_3OH}^0 = 1,183V$ ähnlich hoch wie die der H_2/O_2 -Brennstoffzelle. Der theoretisch erreichbare thermodynamische Wirkungsgrad errechnet sich mit Gl. 3.17 und $\Delta G^0 = -702,5 kJmol^{-1}$ bzw. $\Delta H^0 = -726,6 kJmol^{-1}$ [60] zu $\eta_{thM} = 0,967$ und liegt damit sogar über dem einer H_2/O_2 -Brennstoffzelle. Der theoretisch höhere Wirkungsgrad kann aber bisher im realen Betrieb nicht ausgenutzt werden, da die schon in der Einleitung erwähnten Nachteile (mäßige Elektrodienkinetik, Methanolpermeation durch die Elektrolymembran) keine hohe Zelleistung erlauben.

3.4.2.1 Reaktionskinetik

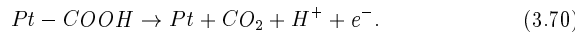
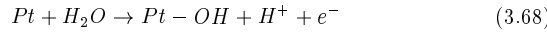
Nach Gleichung 3.62 handelt es sich bei der Oxidation von Methanol auf der Anodenseite um einen 6 Elektronentransferprozeß. Der gleichzeitige Übergang aller 6 Elektronen ist aber sehr unwahrscheinlich, und so kommt es zur Bildung von Zwischenprodukten auf der Katalysatoroberfläche. Nach Hamnett [61] sieht der Ablauf der Reaktion an der Pt -Oberfläche folgendermaßen aus



wobei die Indizes am Element Platin die Anzahl der an der Bindung beteiligten Platinateome symbolisieren. Das entstandene Zwischenprodukt $(COH)_{ads}$ ist kurzlebig, und es spaltet sich ein weiteres Proton ab



Die Desorption von CO bedingt eine Auroxidation zu Kohlendioxid CO_2 , die durch einen Sauerstofftransfer von anwesendem Wasser ermöglicht wird (siehe Abbildung 3.22)



Bei vollständiger Methanoloxidation erhält man also als Reaktionsprodukte neben den Protonen und Elektronen nur CO_2 , das mit dem Abgas aus der Zelle abgeführt wird.

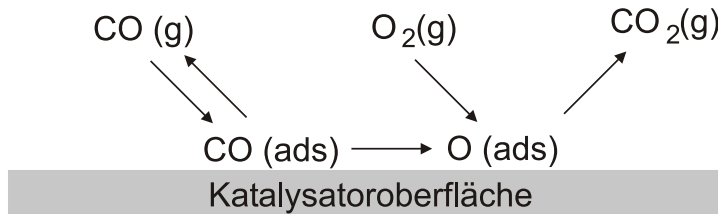
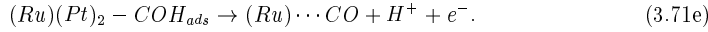
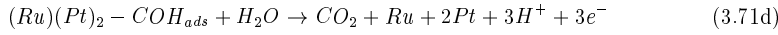
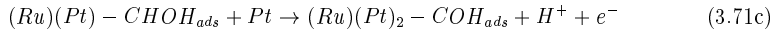
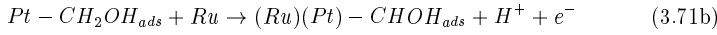
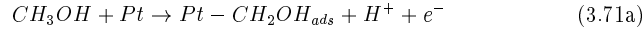


Abbildung 3.22: Auroxidation des CO zu CO_2 .

Aufgrund der komplexen Elektrodenkinetik sind die anodenseitigen Verluste der Brennstoffzelle nicht mehr zu vernachlässigen, wie das bei der PEMFC der Fall ist. Die nicht mehr zu vernachlässigende Anodenüberspannung wird in Abbildung 3.23 deutlich. Die Aufoxidation von CO zu CO_2 erfolgt erst bei Überspannungen von 450 mV und wirkt dann der Katalysatorbelegung entgegen [62].

Ursache ist die vergleichsweise stabile $Pt - CO$ Bindung, und zwar verbindet sich dabei das eine $Pt - d$ -Orbital mit dem $CO - \pi^*$ -Orbital [63]. Das CO haftet also auf der Katalysatoroberfläche und je höher der Bedeckungsgrad wird, desto weniger aktive Zentren stehen für die eigentliche Reaktion zur Verfügung. Die Leistungsfähigkeit der Zelle läßt durch die „Vergiftung“ der Katalysatoroberfläche stark nach. In Abbildung 3.24 ist dieser Vorgang schematisch dargestellt.

Um diesem Vergiftungsvorgang entgegenzuwirken, verwendet man in der DMFC auf der Anodenseite hochdisperse Platin-Ruthenium-Legierungskatalysatoren. Das Ruthenium (Ru) bewirkt, daß die Überspannung zur Aufoxidation von CO auf 250 mV abgesenkt wird. Eine der vielzähligen Erklärungsversuche für dieses Verhalten besagt, daß das Ruthenium die elektrischen Eigenschaften des Platin beeinflusst, was zu einer Schwächung der $Pt - CO$ Bindung führt, und damit die Oxidation erleichtert [65]. Andererseits können sich adsorbierte Oberflächenoxide bei niedrigeren Potentialen ausbilden. Die Reaktionsfolge lautet nach Burstein [66] folgendermaßen:



Zur Zeit wird intensiv nach noch aktiveren Katalysatoren für die Elektrokatalyse des Methanols gesucht. Allerdings gibt es nur sehr wenige Materialien, die den korrosiven Umgebungsbedingungen der DMFC überhaupt standhalten. Legierungen, die zur Zeit untersucht werden, sind z.B. $Pt/Ru/Sn$ [67] oder auch quaternäre Systeme wie $Pt/Ru/Sn/W_x$ [68]. Bisher hat sich aber noch immer die $Pt_{0,5}/Ru_{0,5}$ -Legierung als die effektivste erwiesen.

Bei der elektrochemischen Betrachtung der Reaktion (elektrochemische Kinetik) und der damit verbundenen Belegung der Katalysatoroberfläche durch CO mit dem Bedeckungsgrad θ muß nun auch in der Butler-Volmer-Gleichung Rechnung getragen werden. Die Berücksichtigung des Vergiftungseffektes geschieht durch Anpassung der Vorfaktoren, indem man θ_{ox} als Bedeckungsgrad für die Oxidationsreaktion und $(1 - \theta_{ox})$ als die für die Reduktionsreaktion zur Verfügung stehende Fläche berücksichtigt [69]. Damit erhält man aus Gl. 3.27 die Stromdichte J

$$J = n^+ F (1 - \theta_{ox}) k_{red}^{ref} c_{red}^{ref} \exp \left[\frac{\alpha n^+ F}{RT} \eta \right] - n^+ F \theta_{ox} k_{ox}^{ref} c_{ox}^{ref} \exp \left[- \frac{(1 - \alpha) n^+ F}{RT} \eta \right]. \quad (3.72)$$

Die Gl. 3.72 gilt allerdings nur für niedrige Überspannungen $\eta < 0,2$. Für höhere Überspannungen kommt es zu einer Abhängigkeit $\theta(\eta)$. Für sehr hohe Überspannungen geht

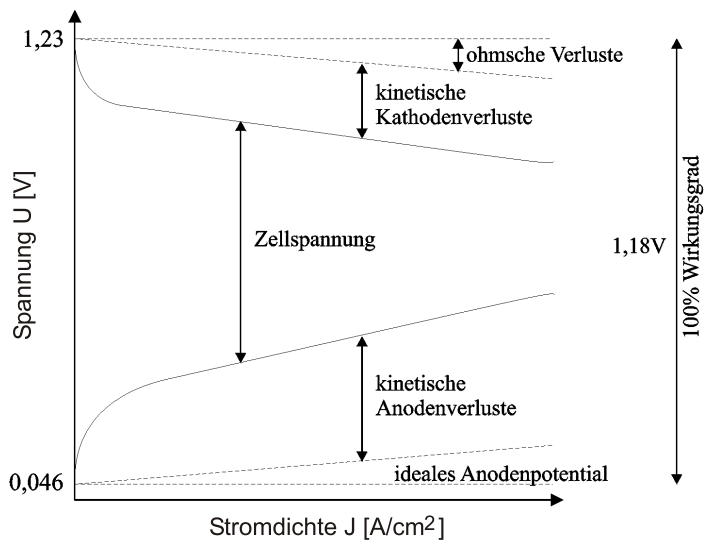


Abbildung 3.23: Strom-Spannungskurven von Anode und Kathode einer DMFC und Darstellung der den Wirkungsgrad begrenzenden kinetischen und Ohmschen Verluste.

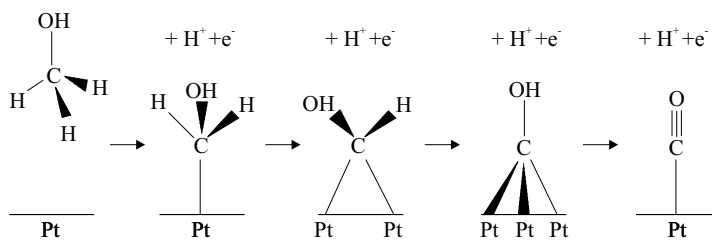


Abbildung 3.24: Adsorption von Methanol auf Platin in einem sauren Elektrolyten und Bildung des Katalysatorgiftes CO_{ads} unter schrittweiser Abgabe eines Protons und eines Elektrons [64].

dann die Begrenzungsstromdichte i_{lim} über in

$$i = i_{lim}^{des} = nFv_{des}, \quad (3.73)$$

wobei v_{des} die Geschwindigkeit der Desorption von CO und n die Anzahl beteiligter Elektronen an der geschwindigkeitsbestimmenden Oxidationsreaktion des Methanols sind.

Weitere und auch erfolgreiche Versuche, die CO -Vergiftung zu verhindern, sind zum einen das sogenannte „Air Bleeding“ oder „Oxygen Bleeding“ [70] [71]. Bei diesem Verfahren wird auf der Anodenseite bis zu 5% Sauerstoff oder Luft zugefügt. Die Sauerstoffzugabe reicht aus, um einen Großteil des Kohlenmonoxids zu Kohlendioxid aufzuoxidieren. Ein von Stimming et al. entwickeltes Verfahren beruht auf der pulsformigen Änderung des Anodenpotentials, so daß am Katalysator adsorbiertes CO aufoxidiert wird [72]. Die Spannungspulse haben allerdings zur Folge, daß das System immer wieder aus dem Gleichgewicht gebracht wird und so nur vermindert leistungsfähig ist.

Kapitel 4

Elektroden aus modifizierten Carbon-Nanotubes

4.1 Motivation

Bisher wird in der PEM-Brennstozelle amorphes Graphit als Elektrodensubstrat, auf das der Katalysator als nanoskalige Partikel aufgetragen ist, eingesetzt. Graphit eignet sich deshalb sehr gut, da sich aus ihm poröse Strukturen mit guter elektrischer und hoher thermischer Leitfähigkeit herstellen lassen. Graphit hat allerdings den Nachteil, daß es hydrophob ist und deshalb die bei der Anodenreaktion entstehenden Protonen nur erschwert abgeführt werden können. In der vorliegenden Arbeit werden nun Carbon-Nanotubes (CNTs) als neues Substratmaterial verwendet. Die CNTs haben den Vorteil, daß man über eine Behandlung in Säure die Oberfläche mit hydrophilen Gruppen modifizieren kann und man deshalb eine höhere Austauschstromdichte über den schnellen Abtransport der Protonen und das Eingreifen der Oberflächengruppen als Cokatalysator erreichen sollte. Dies würde Katalysatorkosten sparen und einen kleineren Zellaufbau ermöglichen. Amorphes Graphit wird bei der Behandlung mit Säure einfach zu Kohlendioxid wegoxydiert, da es durch viele Fehlordnungen nicht so inert ist wie die CNTs.

4.2 Eigenschaften von Carbon-Nanotubes

Kohlenstoff unterscheidet sich von den anderen Mitgliedern der vierten Hauptgruppe dadurch, daß er in seinem Grundzustand nicht nur ein sp^3 -gebundenes kubisches Gitter aufbaut (Diamant, der härteste aller bekannten Stoffe), sondern auch ein hexagonales zweidimensionales Gitter mit sp^2 -Bindungen, ein höchst anisotropes, beinahe zweidimensionales Halbmetall (Graphit). In diesem Kohlenstoff-Allotrop bildet der sp^2 -hybridisierte Kohlenstoff drei σ -Bindungen mit einem Winkel von 120° aus, wodurch ein hexagonales Gitter entsteht. Die restlichen π -Elektronen sind in der Ebene delokalisiert. Untereinander sind die Graphitschichten nur schwach über van-der-Waals-Kräfte gebunden. Eine perfekt sp^2 -gebundene Graphitebene besitzt halbmetallischen Charakter. Fehlordnungen in diesem Gitter erzeugen lokalisierte Zustände nahe des Fermi-Niveaus und eine Bandlücke zwischen Valenz- und Leitungsband. Je höher die Fehlordnung bzw. je höher der Anteil an sp^3 -Bindungen ist, desto größer wird die Bandlücke. Ein weiteres Allotrop des Kohlenstoffs sind die Fullerene, „fußballartige“ Modifikationen, die aus Fünf- und Sechs-

ecken aufgebaut sind (siehe Abbildung 4.1). 1991 entdeckte Iijima (NEC Fundamental Research Laboratory, Japan) bei der Fullerenherstellung eine weitere nanostrukturierte Kohlenstoffart [73]: Zylindrische Graphitgebilde mit einem Durchmesser von wenigen Nanometern und Längen bis zu einigen Mikrometern, sogenannte Kohlenstoffnanoröhren (CNT: Carbon Nanotube). Dabei handelt es sich im Falle von einwandigen Nanoröhren (SWNT: single-wall carbon nanotube) um zum Zylinder aufgerollte Graphitebenen, deren Enden von Fullerenhalbkugeln geschlossen sind. Mehrwandige CNTs (MWCT: multi-wall carbon nanotubes) bestehen aus ineinander geschachtelten SWNTs. Die Struktur einer Nanotube wird durch den Aufrollvektor $\vec{C}_h = m\vec{a}_1 + n\vec{a}_2$ beschrieben, wobei es sich bei \vec{a}_1 und \vec{a}_2 um Gittervektoren, und bei m und n um ganze Zahlen handelt (siehe Abbildung 4.2 [74]).

In Abbildung 4.3 sind die dadurch möglichen CNTs dargestellt. Von diesen jeweiligen Konfigurationen hängt es auch ab, ob die CNTs metallisch oder halbleitend sind. Metallisch sind sie, falls $2m + n = 3N$ (N : ganze Zahl) gilt, ansonsten sind sie halbleitend. Der Unterschied zeigt sich in der elektronischen Zustandsdichte (DOS: density of states) der Tubes, die nur bei den halbleitenden eine Energielücke aufweisen [76]. Liegt im Graphit ein zweidimensionales elektronisches System vor, bildet eine SWNT aufgrund ihres geringen Durchmessers ein quasi eindimensionales System. Die elektronische Zustandsdichte (DOS: density of states) wird durch die für eindimensionale Systeme charakteristischen van-Hove-Singularitäten geprägt. Während bei der (10,0) SWNT eine Bandlücke besteht (Halbleiter), besitzt die (9,0) SWNT an der Fermikante eine endliche Zustandsdichte und ist damit metallisch. Insgesamt lassen sich die SWNTs in in drei Gruppen einordnen:

- Bei Armchair-Röhren ($m = n$) kreuzen sich die Energiebänder in den k-Punkten, sie sind echte Metalle.
- Röhren, für die gilt

$$\frac{n - m}{3} = \text{ganze Zahl}, \quad (4.1)$$

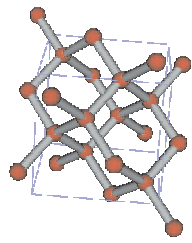
sind metallische SWNTs mit ähnlichen Verhältnissen wie im Graphen. Sie besitzen aufgrund der Krümmung der Nanotubes jedoch eine Bandlücke von wenigen meV .

- Die restlichen $2/3$ aller möglichen (m,n)-Kombinationen sind Halbleiter mit einer Bandlücke von einigen hundert meV .

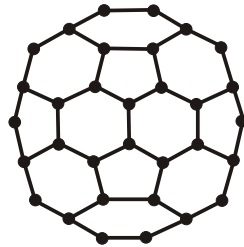
Die Energielücke E_{gap} zwischen den van-Hoove-Singularitäten wird nicht nur von der Symmetrie, sondern auch vom Durchmesser d_{NT} der SWNTs beeinflusst. Es gilt

$$E_{gap} \sim \frac{1}{d_{NT}}. \quad (4.2)$$

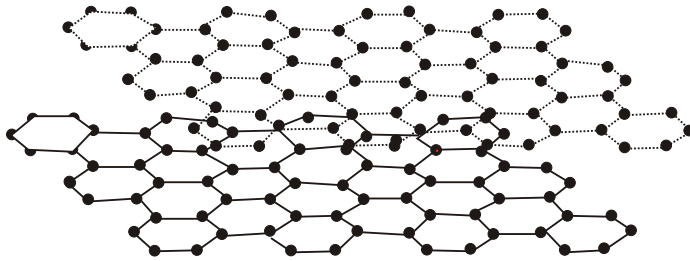
Der Statistik folgend besteht also ein Gemisch aus Nanotubes zu einem Drittel aus metallischen und zu zwei Dritteln aus halbleitenden Tubes. Dies gilt auch für die von uns verwendeten Nanotubes von Tubes@Rice, wie uns das gemessene Absorptionsspektrum in Abbildung 4.4 zeigt. Das Spektrum weist drei breite Absorptionsbanden bei $0,65 eV$, $1,25 eV$ und $1,9 eV$ sowie eine breite Plasma-Bande bei $h\nu > 2,2 eV$ auf. Die beiden erstgenannten Absorptionsbanden entsprechen den ersten beiden Übergängen der halbleitenden CNTs, während die Bande bei $1,9 eV$ dem ersten Übergang der metallischen CNTs



Diamant



Fullerene



Graphit

Abbildung 4.1: Allotrope des Kohlenstoffs.

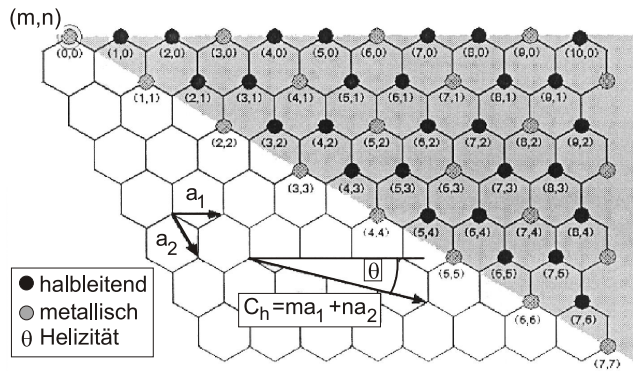


Abbildung 4.2: Graphitebene, die durch die Gittervektoren \vec{a}_1 und \vec{a}_2 aufgespannt wird. Eine SWNT wird durch die Richtung des Aufrollvektors $C_n(m, n)$ beschrieben [75].

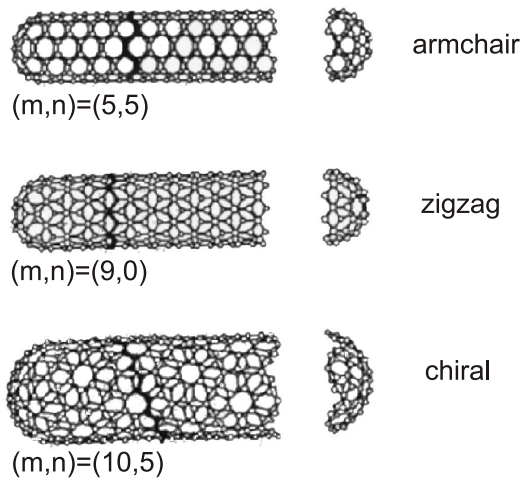


Abbildung 4.3: Carbon-Nanotubes in verschiedenen Chiralitäten.

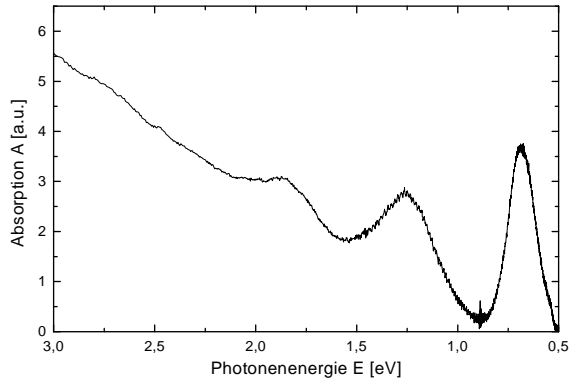


Abbildung 4.4: Optisches Absorptionsspektrum eines Nanotube-Films.

entspricht. Die Breite der Banden erklärt sich durch die vorliegende Durchmesserverteilung der Tubes. Durch die Bestimmung der Bandenlagen und -breiten können Aussagen über die jeweils vorliegende Durchmesserverteilung getroffen werden [77].

Aufgrund ihres außerordentlichen Verhältnisses von Länge (bis zu mehreren μm) zu Breite ($0,6 - 2,0 nm$), welches die CNTs zu einer Verbindung zwischen mikroskopischer und makroskopischer Welt werden läßt, und ihrer besonderen elektrischen, chemischen und mechanischen Eigenschaften sind die Nanotubes in den Mittelpunkt der Forschung und Entwicklung gerückt. Ihre praktisch eindimensionale Form eignet sich hervorragend für Untersuchungen von Quanteneffekten an eindimensionalen Drähten. Im Vergleich zu Kohlenstoff, der aufgrund seiner elektrischen, thermischen, chemischen und mechanischen Eigenschaften Anwendungen als Heizelement, Moderator für Nuklear-Reaktoren, Oberflächenbeschichtung, Elektrode, elektrischer Kontakt, Bremsklotz usw. findet, werden für CNTs noch sehr verschiedene, z.T. spekulative Anwendungsmöglichkeiten diskutiert. Von Nanowerkzeugen [78] über Nanosensoren [79] bis zu Aktuatoren [80] reicht die Spanne der Neuentwicklungen. CNT-besetzte Kraftmikroskopiespitzen werden schon kommerziell hergestellt [81]. Aufgrund des sehr geringen Krümmungsradiuses geschlossener CNTs eignen sie sich weiterhin als Feldemitter (Prototypen von Flachbildschirmen wurden schon hergestellt [82]). Der theoretische Young-Faktor von $5000 GPa$ (10x so hoch wie bei Iridium) macht die CNTs sehr interessant für hochstabile und biegefähige Kompositmaterialien [83]. Außerdem ist es möglich, die Tubes mit den verschiedensten Stoffen zu füllen. So wird zur Zeit intensiv an der Möglichkeit der Wasserstoffspeicherung geforscht, und es konnten — je nach Experimentführung — $1 - 6 gew. %$ gespeichert werden [84] [85] [86]. Durch ihre immense Oberfläche eignen sich die CNTs auch für Anwendungen in der Energietechnik, sei es als Elektroden in Superkondensatoren, oder aber als Elektroden in Batterien und Brennstoffzellen. So zeigen mit *Pt* versetzte CNTs bei der Sauerstoffreduktion 5x höhere Austauschstromdichten als Graphit (siehe Tabelle 4.1 [87]). Bessel und Mitarbeiter untersuchten weiterhin die elektrochemische Oxidation von Methanol an platinmodifizierten Graphitnanofasern, und berichten, daß Nanofasern mit $5 gew. % Pt$ das gleiche Oxidationsvermögen haben wie Vulcan Carbon mit $24 gew. % Pt$

[88]. Diese Ergebnisse können aber nicht unmittelbar auf Nanoröhren übertragen werden. Untersuchungen über die katalytische Aktivität wurden allerdings erst möglich, nachdem verschiedene Verfahren zur Herstellung und Reinigung von CNTs in größeren Mengen entwickelt wurden.

4.3 Herstellungsverfahren für Carbon-Nanotubes

4.3.1 Synthese im Lichtbogen

S. Iijima berichtete als erster über CNTs in einer Graphit-Suspension, die er über einen Lichtbogen zwischen zwei Graphitelektroden in einem Ofen erzeugt hatte. Dabei wird zwischen den beiden Elektroden in Inertgasatmosphäre ein Plasma entzündet, und während die Anode verbraucht wird, findet an der Kathode die Ablagerung des Reaktionsproduktes statt, das aus bis zu 40% MWNTs besteht. Typischerweise beträgt der Abstand der beiden Elektroden ca. 1 mm, der Durchmesser der Elektroden 8 mm, es wird eine Spannung von ungefähr 24 V angelegt und der Endladungsstrom ist etwa 80 A stark. Die Synthese findet in Heliumatmosphäre mit einem Druck von etwa 670 hPa statt, um eine gute Ausbeute zu erreichen [89]. Bei 130 hPa oder noch geringerem Druck entstehen meist Fullerene. Für die Herstellung von SWNTs wird die Anode durch ein Metall-Graphit-Katalysatormischung modifiziert. Hiermit erhält man an der Kathode ein Material, das aus bis zu 70% SWNTs besteht. Die Ausbeute, Länge und Durchmesserverteilung der NTs hängt dabei weiterhin von der Form des Ofens, der Gasfüllung und der Temperatur ab.

4.3.2 Laser-Ablation

Bei der laserinduzierten Herstellungsmethode, die auch zur ersten Herstellung von C-60-Fullerenen 1985 verwendet wurde [90], entstehen wesentlich kürzere Nanotubes als bei der elektrischen Bogenentladung. Die Methode hat sich vor allem für die Herstellung von SWCNTs durchgesetzt, da man dabei eine gute Ausbeute an Nanoröhren erreicht (70–90%) [91]. Bei dem Verfahren wird ein mit Cobalt/Nickel-Katalysatoren versetztes Graphit-target mit zwei gepulsten Lasern verdampft. Auf einem gekühlten Kupferfinger wachsen aus dem verdampften Graphitmaterial SWNTs in großen Bündeln auf. Die Durchmesserverteilung der gewonnenen CNTs kann durch die Zusammensetzung des Targets, die Intensität und Frequenz der Laserpulse und die Temperatur beeinflusst werden.

Tabelle 4.1: Austauschstromdichte verschiedener Elektrodenmaterialien bei der Sauerstoffreduktion in Schwefelsäure [87].

Elektrodenmaterial	Stromdichte J_0
Carbon-Nanotubes	$6,3 \cdot 10^{-4} \text{ Acm}^{-2}$
Graphit	$1,2 \cdot 10^{-4} \text{ Acm}^{-2}$

4.3.3 Chemische Vakuumdeposition

Bei der Herstellung von CNTs mittels der chemischen Vakuumdeposition (CVD) wird ein Gasstrom aus Kohlenwasserstoffen über einen erhitzten Katalysator geleitet. Dieser bewirkt, daß sich die Kohlenwasserstoffe in Wasserstoff und Kohlenstoff aufspalten. Meistens wird ein Äthylen- oder Acetylgas benutzt, das über Eisen, Nickel oder Cobalt bei einer Temperatur von $500 - 700^{\circ}\text{C}$ streift [92]. SWNTs lassen sich am besten mit Methan und Eisenoxidpartikeln geträgert auf Aluminiumoxid als Katalysator bei Temperaturen zwischen 900 und 1000°C herstellen. Die Wachstumsrichtung ist durch die Substratstrukturierung einflußbar, so daß auch Proben mit hochgeordneten, ausgerichteten CNT-Bereiche hergestellt werden können. Die Selbstorganisation entsteht durch van-der-Waals-Wechselwirkung zwischen den wachsenden CNTs [93].

4.3.4 Andere Methoden

Als weitere Methoden seien hier noch die Hochtemperaturelektrolyse von Graphit in Salzen wie LiCl [94] oder die Aktivierung mit Hilfe der Solarenergie [95] erwähnt, die z.Z. jedoch eine geringere technische Relevanz haben.

4.4 Reinigung von Carbon-Nanotubes

Bei allen Herstellungsverfahren entstehen CNTs mit einer Reihe von C-Modifikationen und Katalysatorpartikeln, deren Anzahl von der Herstellungsmethode und vom Hersteller abhängt [96]. Für aussagekräftige Experimente müssen daher die CNTs sorgfältig gereinigt werden. Zuerst werden aus der Kohlenstoffmischung Katalysatornanopartikel und Graphitstücke mechanisch entfernt. Anschließend werden MWCNTs bei oxidierenden Bedingungen von weiteren Graphitpartikeln befreit. Hierbei nutzt man die Eigenschaft, daß sich amorpher Kohlenstoff durch eine größere Defektdichte gegenüber CNTs auszeichnet. Dies erzeugt eine erhöhte Reaktivität gegenüber dem Oxidationsmittel HNO_3 oder H_2SO_4 [97]. Die dabei entstehenden CNTs sind dann zum Teil an der Oberfläche mit Hydroxyl-, Carbonyl- und Carbonsäuregruppen funktionalisiert [98] [99]. Allerdings ist die Ausbeute an gereinigten MWCNTs sehr gering. Für SWCNTs wurden verschiedene Reinigungsverfahren entwickelt, wie die Behandlung mit heißem Wasser [100] oder physikalische Verfahren wie die Zentrifugentechnik [101] oder die Mikrofiltration [102]. Als effektivstes Verfahren wurde die Reinigung über eine chromatographische Methode entwickelt, die es zudem erlaubt, die CNTs ihrer Länge nach aufzutrennen [103] [104].

In der vorliegenden Arbeit wurden ausschließlich SWCNTs der Firma Tubes@Rice verwendet, welche über die Lichtbogen-Synthese mit NiY-Katalysator hergestellt und oxidativ mit Salpetersäure nachgereinigt wurden.

4.5 Modifizierung mit Katalysatornanopartikeln

In dieser Arbeit wurde ein einfaches Verfahren zur Anbindung von Edelmetallen an die CNT-Oberfläche entwickelt.¹ Das chemische Verhalten der CNTs ist dem des Graphits

¹Ein ähnliches Verfahren für Ruthenium zeigte gute Ergebnisse hinsichtlich der Katalyseeigenschaften [105] [106].

ähnlich. Die perfekte sp^2 -konjugierte Oberfläche reagiert nur mit sehr starken Oxidations- oder Fluorierungsmitteln [107], obwohl durch die Krümmung der Oberfläche eine etwas erhöhte Reaktionsfreudigkeit zu erwarten ist. Zunächst habe ich die Oberfläche der CNTs funktionalisiert, indem man sie 5h in einer 1 : 1-Mischung (Volumenanteile) aus konzentrierter Salpetersäure HNO_3 und konzentrierter Schwefelsäure H_2SO_4 oxidiert habe. Die Bildung funktionaler Gruppen auf der Oberfläche von Kohlenstoff-Nanoröhren wurde auch schon durch Oxidation mit $KMnO_4$, OsO_4 und RuO_4 erzielt [108] [109] [110], allerdings nahm man dabei in Kauf, daß die CNTs geöffnet wurden, die Tubularstruktur gestört wurde oder Verunreinigungen in die CNTs gerieten [111]. Nach dem Oxidationsprozeß erhält man eine schwarz-braune Suspension aus CNTs, an deren Oberfläche sich im wesentlichen Hydroxyl-, Carbonyl- und Carboxylgruppen gebildet haben (siehe nachfolgende XPS-Daten). Dadurch wird die CNT-Oberfläche hydrophiliert, wodurch sich die funktionalisierten CNTs in wässrigen Medien lösen lassen. Anschließend wird die Suspension mit destilliertem Wasser verdünnt und mehrere Stunden gerührt oder ins Ultraschallbad gestellt. Dann wird das Wasser verdampft und mehrmals wieder aufgefüllt, um jegliche Säurereste aus der Suspension zu entfernen (dies wurde solange durchgeführt bis ein pH-Wert von 7 erreicht wurde)². Der Lösung der modifizierten CNTs wird dann eine kalkulierte Menge an Hexachloroplatinatlösung H_2PtCl_6 zugegeben und mit H_2 reduziert. Dabei dienen die funktionalisierten Gruppe an der CNT-Oberfläche als Nukleationszentren für das Wachstum der Pt-Nanocluster. Die Menge an H_2PtCl_6 wurde so berechnet, daß man 20gew% Pt auf CNT bei vollkommener Reduktion des H_2PtCl_6 erhält.

Für den DMFC-Betrieb wurden die CNTs mit Pt und Ru versehen. Dabei wurde der CNT-Lösung zunächst eine Ru-Lösung zugegeben und anschließend erst die Pt-Lösung. Diese Reihenfolge ist wichtig, da ansonsten das Ru schon reduziert wird, bevor es sich an die CNTs angebonden hat und als Feststoff ausfällt. Dabei wurden die Lösungen so berechnet, daß man PtRu im atomaren Verhältnis von 1 : 1 auf den CNTs erhält. Zur Elektrodenherstellung erwies es sich als vorteilhaft, die Lösung einfach auf das Kohlenstoffbacking aufzuträufeln und das Lösungsmittel verdampfen zu lassen. Als Backing wurde ein kommerziell erhältliches der Firma E-TEK verwendet. Als Vergleichsmaterialien dienen Standard-E-TEK-Elektroden mit einer Katalysatorbelegung von entweder 0,96 mg Pt/cm² oder von 3,5 mg PtRu/cm² sowie auf Backing abgeschiedenes mit Katalysator versehenem Vulcan XC72. XC72 wird standardmäßig zur Herstellung von Brennstoffelektroden verwendet. Bei letzterem handelt es sich um amorphen Kohlenstoff mit einer Oberfläche von 250m²/g [112]. Amorpher Kohlenstoff besteht zu 90% aus sp^2 -hybridisiertem und zu 10% aus sp^3 -hybridisiertem Kohlenstoff. Er hat eine Dichte von 2,26 g/cm³ und eine Leitfähigkeit von $10^2 - 10^3$ S/cm. Auf dem Vulcan XC72 sind entweder 20gew.% Platin aufgebracht oder aber eine Platin-Ruthenium-Legierung mit ebenfalls 20gew.%. Das Pt zu Ru-Verhältnis beträgt atomar 1:1.

²Yu et al. filtrieren an dieser Stelle die Nanotubes direkt aus der Säurelösung ab, was aber immer noch Säurereste in den CNTs zurückläßt, die die Elektrode bei Temperung zerstören.

4.6 Analyse mit dem Transmissionselektronenmikroskop

4.6.1 Zusammenfassung

In diesem Kapitel werden die für die Elektrodenpräparation hergestellten CNT/Edelmetall-Nanokomposite mit dem Transmissionselektronenmikroskop hinsichtlich ihrer Morphologie untersucht. Die CNTs liegen als Single Wall-Bündel vor, auf deren Oberflächen *Pt*- oder *Ru*-Cluster mit Durchmessern von $< 2\text{ nm}$ bis maximal 20 nm angebunden sind. Die Lage und die Abstände der einzelnen Edelmetallcluster deuten darauf hin, daß sie sich vorwiegend in strukturgestörten Bereichen der CNT-Oberfläche anlagern.

4.6.2 Charakterisierung

Die Charakterisierung mit dem Transmissionselektronenmikroskop wurde in Zusammenarbeit mit Georg Düsberg am Max-Planck-Institut für Metallforschung durchgeführt. Abbildung 4.5 zeigt das Rohmaterial, wie es von der Firma Tubes@Rice geliefert wurde (allerdings schon vom Hersteller vorgereinigt, so daß die Tubes in höherer Konzentration vorliegen). Zahlreiche Bündel von Nanotubes bilden ein Netzwerk, in das auch noch andere Graphitpartikel implementiert sind. In den runden Knotenpunkten sind metallische Katalysatorpartikel, auf denen die CNTs bei der Herstellung wachsen, eingeschlossen. Abbildung 4.6 zeigt eine TEM-Aufnahme von den in dieser Arbeit eingesetzten in Salpeter- und Schwefelsäure nachgereinigten (oxidierten) Tubes. Im Vergleich zum Ausgangsmaterial ist ein aufgelockertes Netzwerk zu erkennen, in dem nur noch sehr wenige Katalysatorpartikel vorliegen.

Nach dem in Kapitel 4.15 beschriebenen Platinierungsschritt erkennt man in den TEM-Aufnahmen *Pt*-Cluster mit einem Durchmesser von $2\text{--}20\text{ nm}$. Dabei haben sich die Cluster an die CNT-Oberfläche angelagert. Abbildungen 4.7 und 4.8 zeigen Aufnahmen in 200000-facher Vergrößerung. Im ersten Bild gewinnt man einen Überblick über die Verteilung des Platins über die gesamte Probe. Im zweiten Bild sieht man die Anlagerung des Platins an einem einzelnen Nanotube-Bündel.

Abbildung 4.8 wurde dazu benutzt, um die Abstände zwischen den einzelnen *Pt*-Clustern statistisch auszuwerten. In Abbildung 4.9 ist über dem Abstand zwischen zwei benachbarten *Pt*-Clustern entlang des CNT-Bündels die auftretende Häufigkeit aufgetragen. Maxima existieren bei ca. 30 nm , 55 nm und 100 nm . Für das Wachstum von Katalysatorpartikeln genügen also nicht nur das Vorhandensein von durch den Oxidationsvorgang induzierten Oberflächengruppen, sondern es müssen auch noch Defekte auf der NT-Oberfläche (z.B. unabgesättigte Bindungen, 3D-Defekte, wie Kreuzungen oder Knicke in Nanotubebündeln) vorhanden sein.

Keine nennenswerten Unterschiede sind in den Proben zu erkennen, bei denen sowohl *Pt* als auch *Ru* abgeschieden wurde (siehe Abbildung 4.10). Auch im Falle von *Pt/Ru* auf Nanotube geträgerten Katalysatorpartikeln bilden sich Cluster zwischen 2 und 20 nm aus. Sehr schön erkennt man, daß die größeren Partikel aus vielen kleinen Nanopartikeln mit einem Durchmesser d von ca. 2 nm aufgebaut sind.

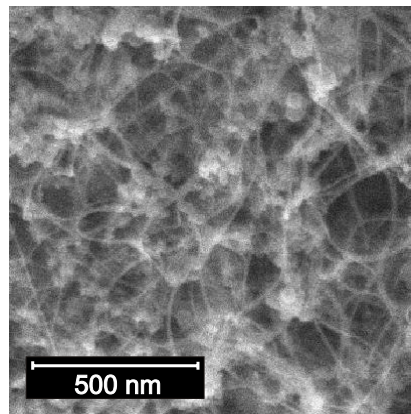


Abbildung 4.5: TEM-Aufnahme des Ausgangsmaterials (Tubes@Rice) in 200000-facher Vergrößerung. Netzwerk aus CNTs mit anderen Graphitpartikeln und Katalysatorpartikel aus dem Herstellungsprozess.

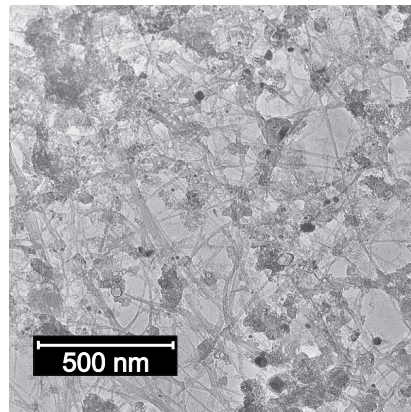


Abbildung 4.6: TEM-Aufnahme der mit konzentrierter HNO_3 und konzentrierter H_2SO_4 oxidativ nachgereinigten Probe in 200000-facher Vergrößerung. Im Gegensatz zum Ausgangsmaterial ist das Netzwerk aufgelockert und die restlichen Graphit- und Katalysatorpartikel sind entfernt.

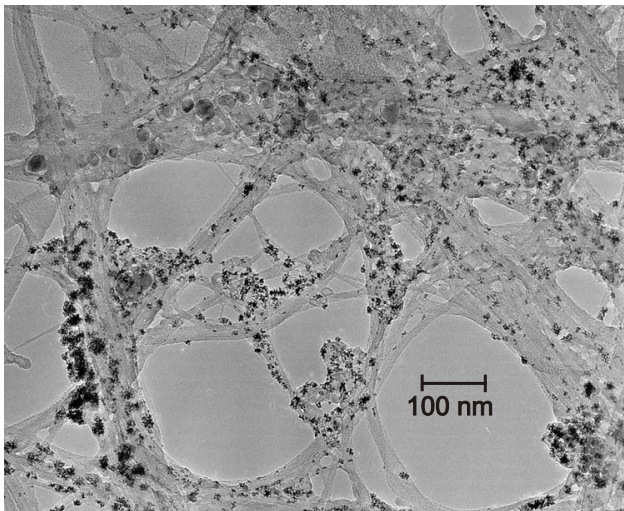


Abbildung 4.7: TEM-Aufnahme *Pt*-modifizierter Carbon-Nanotubes in 200000-facher Vergrößerung. Man erkennt Platincluster geträgert auf Nanotubebündeln.

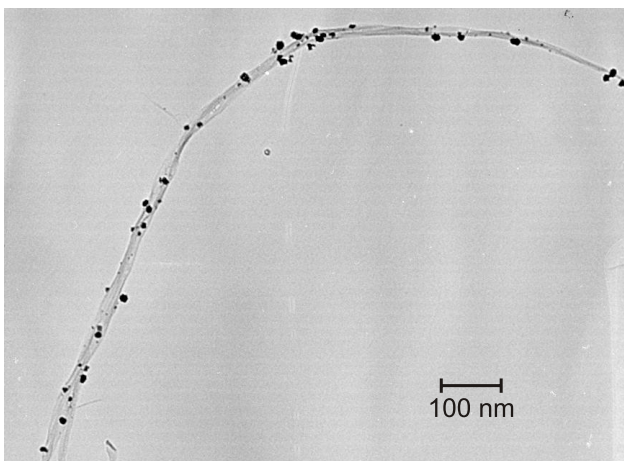


Abbildung 4.8: TEM-Aufnahme eines einzelnen *Pt* modifizierten CNT-Bündels in 200000-facher Vergrößerung.

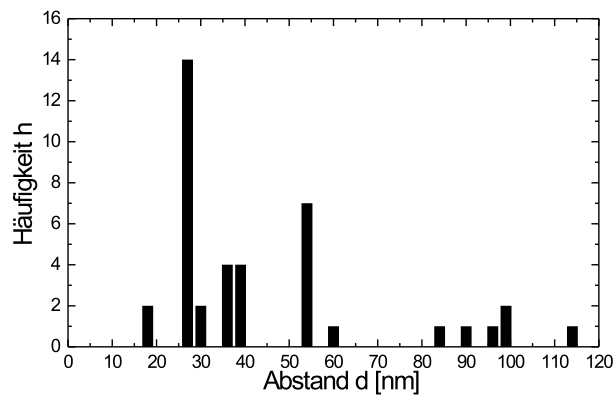


Abbildung 4.9: Statistische Auswertung der Abstände zwischen direkt benachbarten *Pt*-Clustern entlang eines einzelnen CNT-Bündels. Es kann kein Zusammenhang zwischen den Abständen der *OH*-Gruppen und dem Clusterwachstum festgestellt werden.

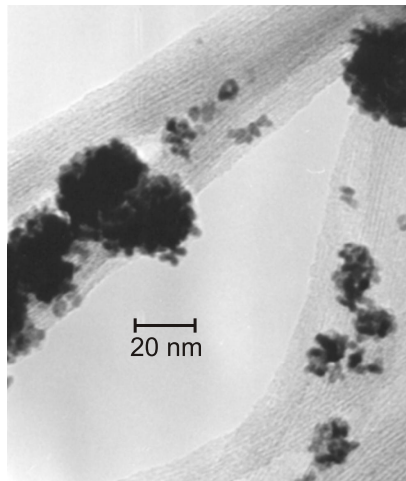


Abbildung 4.10: TEM-Aufnahme von CNTs modifiziert mit *Pt*- und *Ru*-Clustern in 250000-facher Vergrößerung. Die im Durchmesser ca. 20 nm breiten Katalysatorcluster sind aus einem 2 nm großen Nukleationskern gewachsen.

4.7 Röntgenuntersuchungen

4.7.1 Zusammenfassung

Die XPS-Messungen zeigen, daß der hauptsächliche Unterschied zwischen CNT- und XC72-Material in der Anzahl der Oberflächengruppen $C-OH$, $C=O$ und CO_2H liegt. Zugleich wurde die Zusammensetzung der einzelnen Probe und dabei insbesondere der Katalysatorgehalt aus den Fits der einzelnen Messungen bestimmt.

4.7.2 Ergebnisse

Die Untersuchungen mit der röntgeninduzierten Photoelektronenspektroskopie (XPS) wurden am Institut für Physikalische Elektronik (IPE) der Universität Stuttgart von Dr. Gerhard Bilger durchgeführt und anschliessend von mir gefittet und ausgewertet. Mit Hilfe der Spektren charakterisierte ich die Zusammensetzungen und die Bindungsverhältnisse der Elektroden. Die Messungen erfolgten mit einem Spektrometer MAX100 der Firma Leybold unter Verwendung der MgK_{α} -Linie bei 1253,6 eV und wurden mit Hilfe des Programms SpecsLab ausgewertet. Die prozentuale Zusammensetzung der einzelnen Proben wurde mit der speziellen, ebenfalls in SpecsLab integrierten Quantifizierungssoftware durchgeführt und anhand eines Fittes über das gesamte Spektrum verifiziert. Alle %-Angaben bezüglich der XPS-Spektren sind in Atomprozent angegeben. Die Abweichungen waren minimal, so daß der Fehler sicherlich unter $\leq 10\%$ liegt. Die Fitparameter der wichtigsten Spektren sind im Anhang wiedergegeben.

Durch Absaugen der modifizierten CNTs in Lösung auf einem Filter aus teflonbeschichtetem Fiberglas entstand ein dichter, freistehender Film, der in der XPS-Anlage vermessen werden konnte.³ Zum Vergleich der prozentualen Zusammensetzung und der Bindungsverhältnisse dient eine Probe aus CNTs, die nur in Säure oxidiert wurde. Aus XC72, versehen mit Pt oder mit PtRu wurde auf gleiche Weise jeweils ein Film hergestellt, um eventuelle stöchiometrische Zusammensetzungen und unterschiedliche Bindungsverhältnisse zwischen Kohlenstoffsubstrat und Katalysator oder aber unter den Katalysatorclustern selbst zu untersuchen und Unterschiede zu den CNT-Proben auszumachen.

In Tabelle 4.2 sind die wichtigsten untersuchten Elementorbitale und deren Energie aufgelistet, wobei die Zuordnung durch Vergleich mit den Referenzdaten aus [113] und [114] erfolgte.

Manche Elemente spielen für die Auswertung nur eine sehr untergeordnete Rolle. So hat z.B. der nur in sehr geringen Mengen vorkommende und als Katalysatorgift bekannte Schwefel mit einer Konzentration $\ll 1\%$ keinen Einfluß auf die Herstellung und die Eigenschaften der Elektroden. Dieser Effekt ist auch schon von Untersuchungen an oxidierten Fullerenen her bekannt [115]. Im Spektrum sind der $2p_{3/2}$ -Peak und $2p_{1/2}$ -Peak von S um 4,6 eV auf 168,6 eV bzw. 170,0 eV gegenüber elementarem Schwefel verschoben. Solch große Verschiebungen gegenüber elementarem S können nur durch Bindungen mehrerer Sauerstoffatome am Schwefelatom hervorgerufen werden (siehe Tabelle 4.2). Der Peak entspricht exakt der Lage von SO_4^{2-} . Stickstoff kommt ebenfalls nur in geringen Mengen vor. Die XC72-Proben haben einen Stickstoffanteil von 0,7 bzw. 0,2 %. Bei den CNT-Proben

³Ansonsten wurde der Film auf der Unterlage vermessen und die elektrische Aufladung der Probe durch die Isolationsschicht in der Auswertung durch eine Verschiebung, der anhand des Kohlenstoff-Peaks bestimmt wurde, berücksichtigt.

Tabelle 4.2: Für die XPS relevante Elemente, Orbitale und energetische Peaklagen [113].

Element	Orbital	Energie [eV]	Orbital	Energie [eV]
<i>Pt</i>	4f7/2	71,2	4f5/2	74,5
<i>Ru</i>	3d5/2	280,1	3d3/2	284,3
<i>Ru</i>	3p3/2	463,0	3p1/2	485,0
<i>C</i>	1s	284,5		
<i>Cl</i>	2p3/2	198,5	2p1/2	200,1
<i>O</i>	1s	531,0		
<i>N</i>	1s	398,1		
<i>S</i>	2p3/2	164,0	2p1/2	165,1

Tabelle 4.3: Zusammensetzung der untersuchten Elektroden aus XPS-Daten in Atomprozent.

Probe	<i>C</i> [%]	<i>O</i> [%]	<i>N</i> [%]	<i>S</i> [%]	<i>Cl</i> [%]	<i>Pt</i> [%]	<i>Ru</i> [%]
CNT oxidiert	84,2	12,1	3,2	0,3	0,1	—	—
CNT + <i>Pt</i>	85,3	11,4	2,7	0,2	0,1	0,4	—
CNT + <i>Ru</i>	84,8	12,2	2,4	0,1	« 0,1	—	0,5
CNT + <i>PtRu</i> (1 : 1)	85,6	11,6	1,8	0,5	« 0,1	0,2	0,2
XC72 + <i>Pt</i>	88,7	5,3	0,7	0,3	« 0,1	5,0	—
XC72 + <i>PtRu</i> (1 : 1)	88,5	6,2	0,2	0,6	« 0,1	2,2	2,1

liegt der N-Anteil durch die Oxidation in HNO_3 etwas höher zwischen 1,8 und 2,7%. Bei allen Proben liegt der Stickstoff als NH_3^+ mit vermutlich OH^- als Gegenion, als Ammoniumion NH_4^+ oder noch weiter verschoben in oxidierte Form als NO_3^- im Verhältnis von ca. 3:1:4 vor und hat wie der Schwefel keinen Einfluß auf die Elektrodeneigenschaften (siehe Kap. 4.4, 4.9 und 4.10). Beim NO_3^- handelt es sich sehr wahrscheinlich um Reste der Salpetersäure. Stickstoff spielt auch keine Rolle bei der Abscheidung des Katalysators auf den Kohlenstoffnanoröhrchen [116]. Typische Schwefel- und Stickstoffspektren sind im Anhang wiedergegeben.

Im Falle von Ruthenium konnte der $3d$ -Peak nicht ausgewertet werden, da er bei ca. 281eV liegt und mit dem Kohlenstoffspektrum überlappt. Deshalb wurde zur Auswertung das $3p$ -Orbital des *Ru* herangezogen. In Tabelle 4.3 sind die prozentualen Zusammensetzungen der untersuchten Proben aufgelistet. Bei den beiden XC72-Proben handelt es sich um Material von E-TEK, Inc., wie es standardmäßig in der Brennstoffzellentechnologie verwendet wird. Dieser Graphit ist hoch amorph und in einem Fall mit 20gew.% *Pt* versehen, im anderen Fall mit 20gew.% *PtRu*, wobei die beiden Metalle im Atomverhältnis 1:1 vorliegen. Im Übersichtsspektrum der XC72-*PtRu*-Probe erscheint ein Peak bei 293,5 eV, der durch den Teflonanteil der Unterlage hervorgerufen wird. Daß bei dieser Probe die Unterlage durchscheint, wird durch den Peak bei 533,9 eV bestätigt, da es sich dabei um

SiO_2 , das im Fiberglas enthalten ist, handelt. Diese beiden Peaks können also vernachlässigt werden.

In Abbildung 4.11a) und b) sind typische XPS-Übersichtsspektren der untersuchten Proben dargestellt. Abbildung 4.11a) ist das Originalspektrum, in Abbildung 4.11b) ist die Kurve geglättet, auf die Transmission normiert und der Hintergrund abgezogen. Die unbeschrifteten Peaks bei höheren Energien entsprechen tiefer gelegenen Schalen eines Elements, z.B. dem $4d$ -Orbital des Platins. Schon aus dem Übersichtsspektrum lassen sich Aussagen über die Häufigkeit der einzelnen Elemente machen. Interessanten Bereiche wurden schließlich über einen längeren Zeitraum im Mittelungsverfahren vermessen, um das Signal-Rausch-Verhältnis zu verbessern.

Die $XC72 + Pt$ -Probe besitzt neben Schwefel und Stickstoff einen Sauerstoffanteil von 5,3%, bei dem es sich hauptsächlich um adsorbierte und an die Oberfläche von Kohlenstoff oder Platin stärker gebundenen Sauerstoff handelt. Der asymmetrische $1s$ Graphitpeak bei $71,4 eV$ fällt zu höheren Energien, aufgrund von Mehrelektronenwechselwirkung zwischen den Leitungselektronen nur langsam ab [117]. Ihm überlagert befinden sich noch, wie man aus dem Fit in Abb. 4.12a) erkennt, weitere Peaks, die $C - O$ und $C = O$ Bindungen entsprechen. Der am weitesten verschobene Peak bei $290,2 eV$ entspricht einer COO -Spezies (Carbonsäure, Ester). Das Verhältnis von reinem Kohlenstoff zu sauerstoffhaltigem ist $65 : 35$ (siehe Abbildung 4.12, in der die Kohlenstoffspektren dargestellt sind).

Der $4f$ -Peak des Platins bei $71,2 eV$ hat eine Spin-Bahn-Aufspaltung von $3,3 eV$ in die $4f_{7/2}$ und $4f_{5/2}$ -Zustände. Das Spektrum kann mit drei Paaren der $4f$ -Orbitale gefittet werden. Während der energetisch niedrigste Zustand bei $71,2 eV$ bzw. $74,5 eV$ metallischem Pt entspricht, kann der erste um $0,7 eV$ verschobene Peak eingelagertem O zugeordnet werden ($Pt(O)$: subsurface oxide). Der um $2,2 eV$ verschobene Peak wird der $Pt(OH)_2$ -Bindung zugeordnet [113]. Die Peaks liegen im Verhältnis $33 : 57 : 10$ vor. Es handelt sich also um sehr kleine Pt -Cluster, die viele Bindungen zum Kohlenstoff ermöglichen. Lt. Herstellerangabe (E-TEK) liegt die mittlere Clustergröße bei $2,5 nm$.

Im Vergleich zur $XC72 + Pt$ -Probe betrachten wir nun die Nanotube-Probe mit Pt . Um den Abscheidungsprozeß des Platins zu untersuchen, ziehen wir zunächst die nur oxidierte CNT-Probe heran. Auffallend im Vergleich zum $XC72$ ist der hohe Sauerstoffanteil von 16,5%, der nicht mehr nur durch adsorbierten Sauerstoff erklärt werden kann. Er kommt vielmehr durch die Oxidation des Kohlenstoffs und der damit verbundenen Bildung von sauerstoffhaltigen Oberflächengruppen der Nanotubes zustande. Dieser Effekt wird auch am Kohlenstoffpeak deutlich, der im Spektrum neben $C - C$ zu mehr als 40% $C - O$ (z.B. Alkohol, Ether) und $C = O$ (z.B. Ketone, Aldehyde) Spezies aufweist (siehe Abb. 4.12c)), wobei letztere Spezies durch zwei Peaks, die symmetrisch zum eigentlichen Peak liegen, gefittet wurde. Besonders deutlich wird der Unterschied beim Vergleich der Spektren im Bereich von $286 eV$. Dort haben die CNT-Spektren (Abb. 4.12b) und c)) einen deutlichen Peak, der bei der $XC72$ -Probe nicht auftaucht. Daraus folgt, daß bei den CNT-Proben wesentlich mehr $C - OH$ Oberflächengruppen vorhanden sind und zwar im Bereich von 6 Atomprozent. Ebenfalls deutlicher fällt der Peak $288 eV$ aus, der einer CO -Doppelbindung zugeordnet wird. Man erhält also bei den CNT-Proben eine veränderte Oberfläche dadurch, daß einzelne π -Bindungen aufgebrochen werden (die Leitfähigkeit der Proben ändert sich aber nicht wesentlich, wie in Kapitel 4.4 dargestellt). Durch den Platinierungsprozeß in Hexachloroplatinatlösung H_2PtCl_6 kann man noch sehr geringe Mengen an Chlor in den Proben detektieren (siehe Tabelle 4.3). Die Zusammensetzung

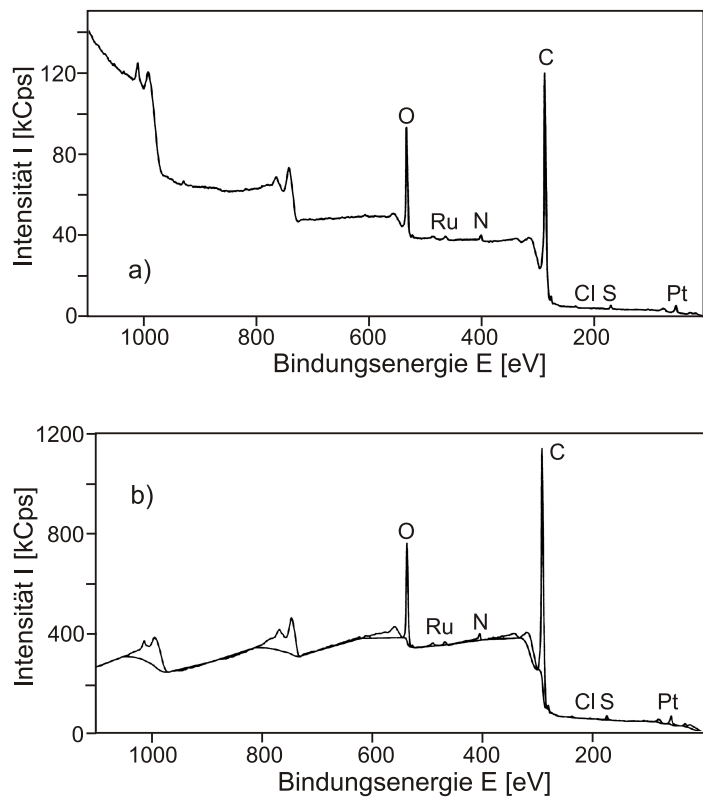


Abbildung 4.11: Typische XPS-Übersichtsspektren der *PtRu/CNT*-Elektrode mit Zuordnung der gemessenen Elemente *O*, *Ru*, *N*, *C*, *Cl*, *S* und *Pt*. A) Original und B) Spektrum geglättet, auf Transmission normiert und Hintergrund abgezogen.

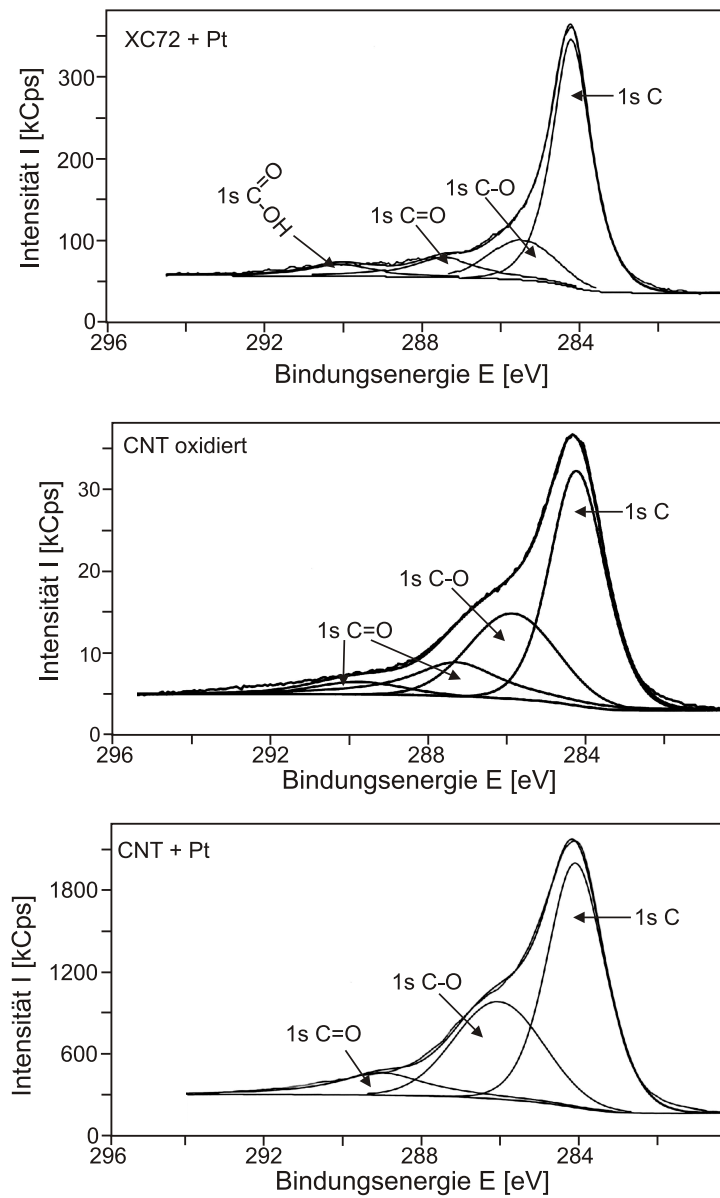


Abbildung 4.12: XPS-Spektren für Kohlenstoff von a) XC72 + Pt, b) CNT oxidiert und c) CNT + Pt. Deutlich ist der größere C – O-Peak bei den CNT-Proben zu erkennen, d.h. die CNT-Proben haben mehr Sauerstoff an der Oberfläche gebunden.

des C -Peaks ist nur minimal zur oxidierten Probe verändert. Das bedeutet, daß sich das Pt über Sauerstoffbrücken an den Kohlenstoff bindet und man weiterhin nur $C-C$ - und $C-O$ -Bindungen detektiert.

Im Pt -Spektrum (siehe Abb. 4.14 a) und b)) erkennt man aber, daß das Pt in metallischer und in oxidiert Form als $Pt(OH)_2$ und $Pt(O)$ vorliegt. Die Proben weisen einen 0,5%-igen Platinanteil auf. Bei der CNT-Probe hat man es mit einem weit höheren metallischen Anteil als bei der XC72-Probe zu tun. Eine Verbindung zum Substrat ist im XPS-Spektrum nicht zu erkennen, was auf die größeren Katalysatorcluster zurückzuführen ist, da bei einem Durchmesser von 20 nm die Cluster auch eine Höhe von ca. 10 nm haben, und deshalb die Anbindung vom Pt an das Graphen mit XPS nicht untersucht werden kann. Aufgrund der größeren Katalysatorpartikeln und des geringeren Katalysatorgehaltes hat die CNT-Elektrode eine weit größere freie Graphitoberfläche. In Abbildung 4.13 sind zur Verdeutlichung die Katalysatorverteilungen der XC72- und der CNT-Proben schematisch dargestellt. Bei der XC72-Probe ist das Verhältnis von metallischem Pt zu kovalent an Kohlenstoff gebundenem Pt und zu mit OH -Gruppen belegtem Pt gleich 38 : 51 : 11. Bei der CNT-Probe ist das Verhältnis von metallischem Pt zu mit OH -Gruppen belegtem Pt zu oxidiertem Pt gleich 69 : 7 : 25. Die Pt -Spektren sind in Abbildung 4.14 aufgetragen. Diese Verhältnisse lassen sich auch aus der Clustergröße abschätzen. Kleinere Cluster haben auch ein kleineres Volumen und damit einen geringeren Anteil an metallischem Pt . Außerdem haben sie eine größere Kohlenstoffbelegungsfläche und damit mehr PtC -Bindungen. Die größere Katalysatoroberfläche ist wichtig für die Oxidation des Brennstoffes in der Brennstoffzelle und deshalb hat hier die XC72-Probe Vorteile gegenüber der noch nicht optimierten CNT-Probenpräparation.

Die XPS-Ergebnisse lassen sich mit folgenden mikroskopischen Prozessen bei der Elektrodenherstellung vereinbaren. Zunächst werden durch Oxidation in Säure an der Oberfläche und an den offenen Enden der CNTs funktionelle Oberflächengruppen, wie Hydroxyl (OH), Carboxyl (CO_2H) oder Carbonyl (CO) erzeugt. Diese Gruppen können von den Pt^{2+} -Verbindungen als Nukleationskerne genutzt werden, mit Sauerstoff als verbindendem Element zum Graphitsubstrat. Die an der CNT-Oberfläche fixierten Komplexe werden durch das durchströmende Wasserstoffgas zu metallischem oder ungeladenem Pt reduziert. In Abbildung 4.15 ist der Prozeß schematisch dargestellt. Bei der statistischen Auswertung der Katalysatorpartikelabstände in Kap. 4.6 hat sich gezeigt, daß Oberflächengruppen zur Katalysatoranlagerung nicht ausreichen. Vielmehr muß noch ein zusätzlicher Strukturdefekt auftreten, um das Clusterwachstum starten zu lassen. Gerade solche Fehlstellen werden während der Oxidation, aber auch bevorzugt durch Oberflächengruppen modifiziert, so daß beide Effekte zusammenkommen.

In den beiden platinhaltigen Proben wurde anhand der XPS-Daten die Quantifizierung der einzelnen Elemente ein starker Unterschied im Pt -Gehalt festgestellt. Von den Atomprozent auf Gewichtsprozent umgerechnet bedeutet dies, daß die XC72-Probe den 8-fachen Pt -Anteil der CNT-Probe hat. Bei der CNT-Probenpräparation läßt sich der Katalysatorgehalt nicht genau vorbestimmen, da es bei der Wasserstoffbehandlung auch zur Pt -Bildung nicht auf der CNT-Oberfläche kommt. Desweiteren wird nicht das gesamte Pt der Platinatlösung umgesetzt. Die Korrektheit dieser Katalysatorgehaltbestimmungen wurde anhand von XPS-Messungen an einem Pt-Blech, an reinem Graphit und an E-TEK-Elektroden, die mit einem Katalysatorgehalt von 30gew.% vom Hersteller angegeben wurden, verifiziert.

Für einen aussagekräftigen Vergleich der Daten wird die unterschiedliche Pt -Belegung

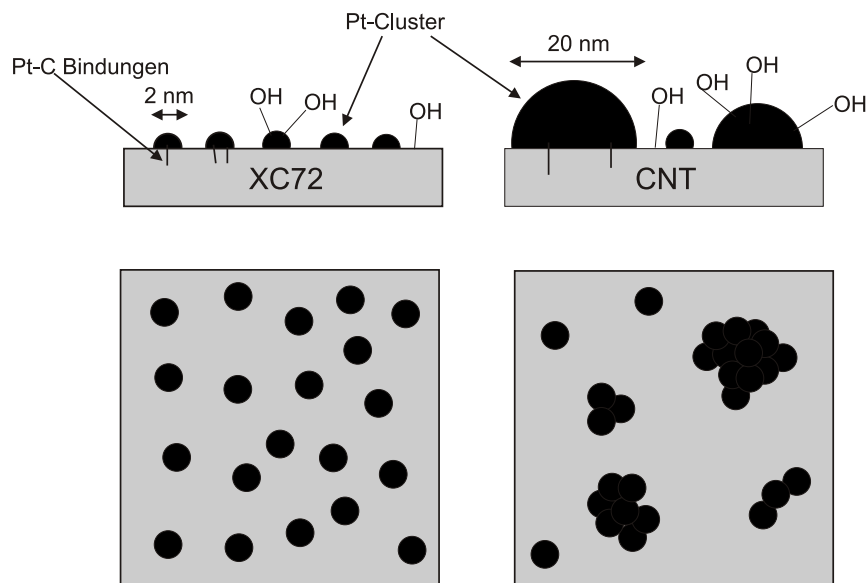


Abbildung 4.13: Schematische Darstellung der Katalysatorverteilung der XC72- und der CNT-Elektrode, die beide mit *Pt*-Katalysator modifiziert sind. Beim XC72-Modell sind 2 nm große *Pt*-Cluster gleichverteilt, während beim CNT-Modell *Pt*-Cluster in verschiedenen Größen aus kleinen Clustern gewachsen sind.

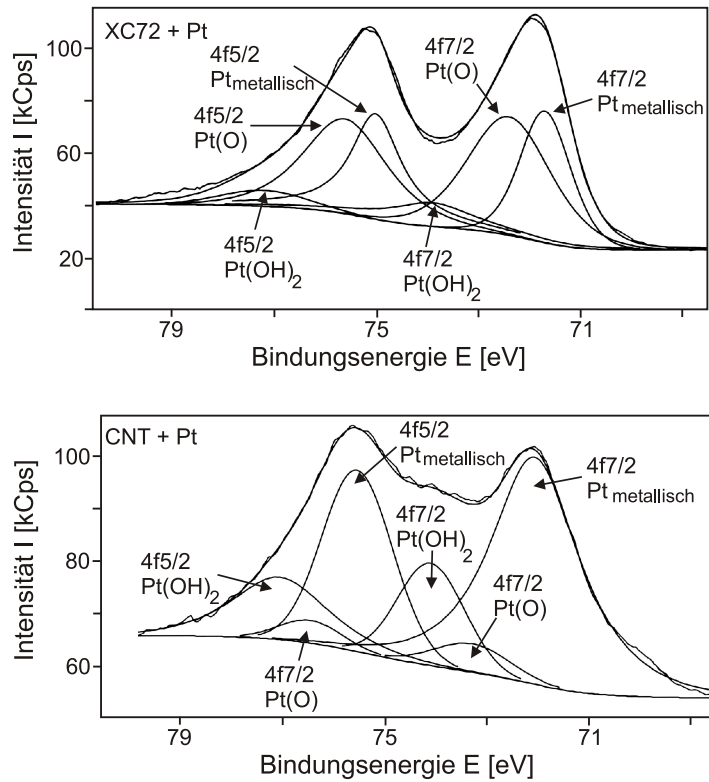


Abbildung 4.14: XPS-Spektren für Platin der XC72-*Pt*- und der CNT-*Pt*-Probe. Bei der XC72-Probe überwiegt *Pt*(O) in der oxidierten Platinform, während bei der CNT-Probe *Pt*(OH)₂ überwiegt.

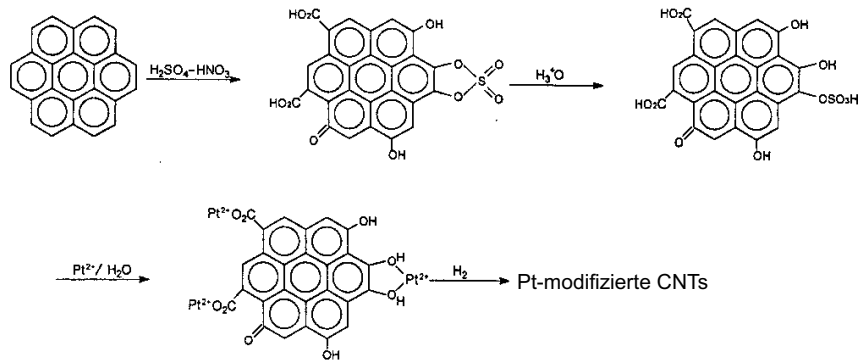


Abbildung 4.15: Funktionalisierung und Modifizierung von Carbon Nanotubes mit Platin-Katalysator.

der Proben im nächsten Kapitel über Brennstoffzellenkennlinien und Impedanzmessungen durch die Normierung auf einen Katalysatorgehalt von 1 mg/cm^2 berücksichtigt [118]. Bei Katalysatorgehalten unter $35\text{ gew.}\%$ kann in guter Näherung ein linearer Zusammenhang zwischen Katalysatorgehalt und effektiver Oberfläche angenommen werden [119].

Hinsichtlich der XPS-Daten für Kohlenstoff ergibt sich bei den Proben, die mit Ruthenium oder Platin und Ruthenium modifiziert wurden, keine wesentliche Änderung. Die beiden CNT-Proben, eine nur mit *Ru* und eine mit *PtRu*, haben exakt das gleiche Spektrum wie die mit *Pt* versehene Probe. Die XC72-Elektrode mit *PtRu* hat das gleiche C-Spektrum wie die XC72-Probe nur mit *Pt*. Das Platin-Spektrum der XC72 mit der *PtRu*-Legierung entspricht dem vorigen Platinspektrum der XC72-Probe.

Bei der mit *PtRu* versehenen CNT-Probe kommt es im *Pt*-Spektrum zu einer Verschiebung der jeweiligen Anteile. Der metallische Anteil nimmt von 69% auf 56% ab. Dafür steigen die beiden anderen Anteile an. Der *Pt(O)*-Anteil steigt von 25 auf 30% an, der *Pt(OH)₂*-Anteil von 6 auf 14% an. Dies kommt dadurch zustande, daß nur noch die halbe *Pt*-Menge abgeschieden wurden, und sich kleinere Cluster gebildet haben. Das *Pt*-Spektrum hat sich also in Richtung der XC72-Spektren verschoben. Durch die Abscheidung geringerer Mengen hat man also die Möglichkeit, die Clustergröße zu beeinflussen. Allerdings nimmt man dabei in Kauf, daß bei unserem Abscheideverfahren die Gesamtkatalysatormenge auch abnimmt.

Die *CNT + Ru*-Probe weist einen 0,5%igen Rutheniumanteil auf. Dieser liegt exakt gleich hoch wie bei der *Pt*-modifizierten Probe der *Pt*-Anteil. Alle anderen Elemente unterscheiden sich nur minimal in ihrer Zusammensetzung. Die des Kohlenstoffes ist im Vergleich zur *Pt*-Elektrode unverändert. Bei der mit *Pt* und *Ru* modifizierten CNT-Probe ergeben sich, wie erwartet, je 0,2 Atomprozentanteile der beiden Metalle. Das Ruthenium spaltet sich zu fast gleichen Teilen in metallisches *Ru*, *RuO₂* und *RuO₄* (3:2:1) auf. Das instabile *RuO₃* ist nicht vorhanden. In Abbildung 4.16 ist das $3p_{3/2}$ -Spektrum aufgetragen, da der $3d$ -Peak vom $C1s$ -Peak überdeckt wird. Die Bindungsverhältnisse in der Edelmetall / CNT-Probe sind sehr ähnlich, außer daß Ruthenium in noch höheren Oxidationsstufen vorkommt. Die restliche Zusammensetzung unterscheidet sich wieder nur

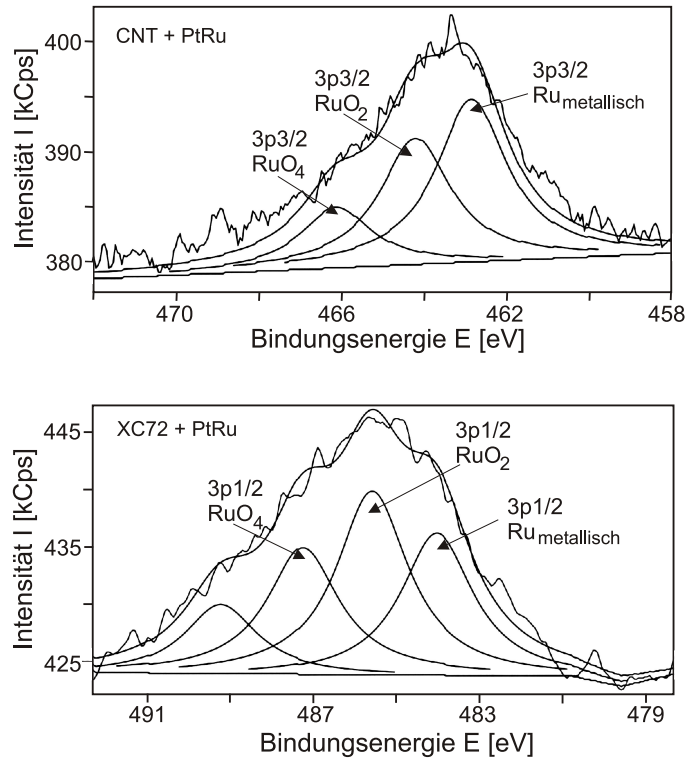


Abbildung 4.16: XPS-Spektren für Ruthenium der CNT-*PtRu*- und der XC72-*PtRu*-Probe. Bei der CNT-Probe ist das Verhältnis von *Ru* zu oxidiertem *Ru* gleich 1:1. Bei der XC72-Probe überwiegt die oxidierte Form im Verhältnis 1:2.

unwesentlich zu den vorher angesprochenen Proben. Das *Pt* hat sich im Verhältnis etwas mehr zur oxidierten Form hin verschoben (Verhältnis 57:43), während es im *Ru*-Spektrum keine Änderung gibt. Aufgrund der durchscheinenden Unterlage kann bei der XC72-Probe mit *PtRu* nur der $3p_{1/2}$ -Peak, der gegenüber dem $3p_{3/2}$ -Peak um ca. 20 eV zu höherer Energie hin verschoben ist, ausgewertet werden (siehe Abbildung 4.16). Dabei zeigt sich wiederum, daß es bei der XC72-Probe um kleinere Katalysatorcluster mit größerer Oberfläche handelt, denn das Verhältnis hat sich zum oxidierten *Ru* hin verschoben. Ohne Berücksichtigung des Peaks bei 489,1 eV, der höchstwahrscheinlich von der Unterlage stammt, da eine solch große Verschiebung für *Ru* nicht erklärbar ist, ist das Verhältnis von metallischem *Ru* zu *RuO₂* und *RuO₄* ca. gleich 3 : 4 : 3.

Zusammenfassend ist festzuhalten, daß die CNT-Proben einen höheren Sauerstoffgehalt haben und die Substratoberfläche mehr oxidiert ist als beim Graphit XC72. Aufgrund der größeren Katalysatorcluster auf den CNT-Proben liegt dort der Katalysator mehr in metallischer Form als beim XC72 vor. Auf dem amorphen Graphit ist der Katalysator mehr oxidiert. Die Anlagerung des Nukleationskernes für das Wachstum der Katalysatorcluster ist aufgeklärt. Es müssen sowohl Strukturdefekte als auch Oberflächengruppen für die Anlagerung eines Katalysatorions vorhanden sein.

4.8 Leitfähigkeitsmessungen

4.8.1 Bestimmung der Leitfähigkeit der Elektroden

Die Elektroden wurden mit einer einfachen DC Zweipunktmessung auf ihre Leitfähigkeit hin untersucht. Dabei ergeben sich keine allzu großen Unterschiede, wie man in Tabelle 4.4 sieht. Alle Materialien sind, wie für Elektroden gefordert, bei Raumtemperatur metallisch hochleitend. Die Gleichstromleitfähigkeitsmessungen zeigen keine großen Unterschiede der

Tabelle 4.4: Leitfähigkeiten der Elektroden ($T = 300\text{ K}$).

Probe	Leitfähigkeit
E-TEK Backing	5,9 Scm^{-1}
E-TEK + Pt	3,0 Scm^{-1}
CNT + Pt	2,3 Scm^{-1}
XC72 + Pt	3,7 Scm^{-1}

einzelnen Proben. Alle Elektroden sind bei Raumtemperatur elektrisch hochleitend und deshalb für den Elektronentransport aus der Brennstoffzelle geeignet.

4.9 Charakterisierung durch Cyclovoltammetrie

4.9.1 Zusammenfassung

Die cyclovoltammetrischen Messungen zeigen, daß die CNTs eine höhere Anzahl von sauerstoffhaltigen Oberflächengruppen bilden und eine höhere Austauschstromdichte als das XC72-Material liefern. Die Überspannung zur Bildung dieser Oberflächengruppen ist für CNTs gegenüber XC72 um ca. 200 mV herabgesetzt. Die Überspannung der Methanoloxidation wurde ebenfalls herabgesetzt. Alle verwendeten Materialien sind oxidationsstabil bis 1,5 V gegenüber NHE.

4.9.2 Cyclovoltammetrische Messungen

Neben den E-TEK-Elektroden wurden die auf den Backings abgeschiedenen CNTs und das XC72, beide modifiziert mit Pt, Nafion-frei untersucht. Zunächst wurden CVs in 1N H_2SO_4 aufgenommen. Um eine Verfälschung der Resultate durch Verunreinigungen auszuschließen, wurden bei jeder Probe zunächst ca. 60 Scans in 1N H_2SO_4 mit einer Scangeschwindigkeit von 500 mV/s und anschließend 20 Scans mit einer Scangeschwindigkeit von 100 mV/s jeweils von -500 mV bis 1200 mV vorgenommen, bis sich schließlich eine stationäre CV-Kurve einstellte. Zur Kontrolle bzw. zur Aufnahme einer Baseline wurde zunächst das CV eines E-TEK-Backings ohne Katalysator aufgenommen, also von reinem Kohlenstoff (siehe Abbildung 4.17). Im Bereich $-0,2$ V $< U < 1,2$ V sind sowohl beim Scan in Richtung positiver Potentiale (Hinscan) keine signifikante Wasserstoffadsorption als auch beim Rückscan keine entsprechenden Redox-Peaks zu erkennen. Ab 1,25 V steigt die Sauerstoffoxidation stark an und bei $-0,25$ V erscheint der Wasserstoffpeak. Als Gegenstück zu dieser Messung dient die eines Platinbleches als Katalysator (Kapitel 4.9, siehe Abbildung 3.15).

Im Vergleich der drei verschiedenen mit Platin modifizierten Elektrodensystemen E-TEK, XC72 und CNT fallen zunächst die großen Unterschiede in der Stromdichte auf (siehe Abbildung 4.18), die auf die großen Unterschiede in der Pt-Belegung zurückgeführt werden können. Die Standard-E-TEK-Elektrode hat eine Beladung von $0,96$ mg Pt/cm², die XC72-Probe von $0,5$ mg Pt/cm² und die CNT-Elektrode von nur $0,05$ mg Pt/cm². Zum Vergleich der Daten sind in Abbildung 4.19 die CVs der E-TEK-Elektrode und der CNT-Elektrode normiert auf 1 mg/cm² Katalysatorgehalt aufgetragen. Die XC72-Kurve wurde weggelassen, da sie in dieser Auftragung von der x-Achse kaum unterschieden werden kann. Umso bemerkenswerter ist es, daß die CNT-Elektrode viel höhere Austauschstromdichten erzeugt als die XC72-Probe. Auch im Vergleich mit der sehr hoch beladenen E-TEK-Elektrode schneidet die CNT-Probe unter diesem Gesichtspunkt sehr gut ab (eine mögliche Erklärung hierfür erfolgt im Kapitel 4.10.3.1). Beim Vergleich des Wasserstoffoxidationspeaks fällt neben dem sehr großen Peak der E-TEK-Elektrode bei ca. 125 mV auf, daß der Peak bei der XC72-Elektrode nicht nur kleiner, sondern auch zu kleinerer Spannung bei ca. -100 mV hin verschoben ist. Bei der CNT-Probe fehlt der Wasserstoffoxidationspeak gänzlich. Man könnte einzig das Abknicken der Kurve bei -250 mV als Ansatz des Peaks interpretieren, aber dagegen spricht, daß man im Rückscan auch keine H-Adsorption erkennen kann. Mögliche Erklärung für dieses Verhalten sind eine sehr geringe Adsorptionsenergie und die sehr geringe Konzentration an H_{ad} (Belegung der Nanotubes mit Pt $\approx 0,05$ mg/cm²). Der O- oder OH-Adsorptionspeak taucht in allen

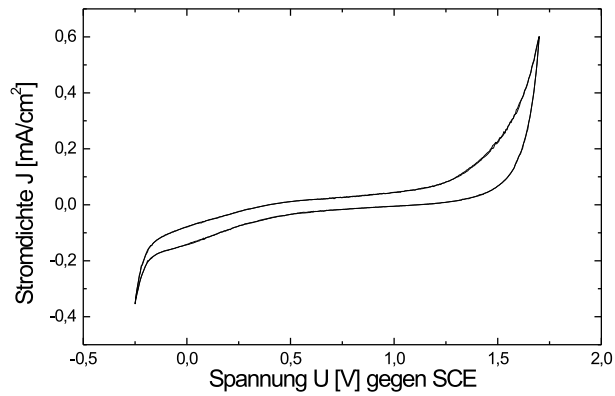


Abbildung 4.17: CV von E-TEK-Backing in $1N H_2SO_4$. Scangeschwindigkeit $50 mV/s$.

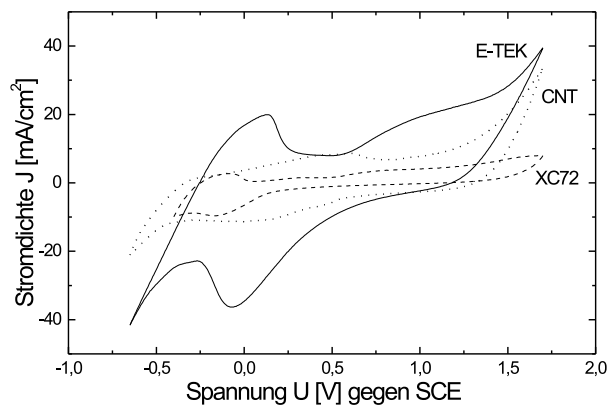


Abbildung 4.18: CVs von E-TEK, XC72 und CNT, modifiziert mit Pt in $1N$ Schwefelsäure. Scangeschwindigkeit $50 mV/s$. Die E-TEK Elektrode liefert aufgrund ihrer hohen Katalysatorbeladung die größte Stromdichte, erfolgt von der CNT- und der XC72-Probe.

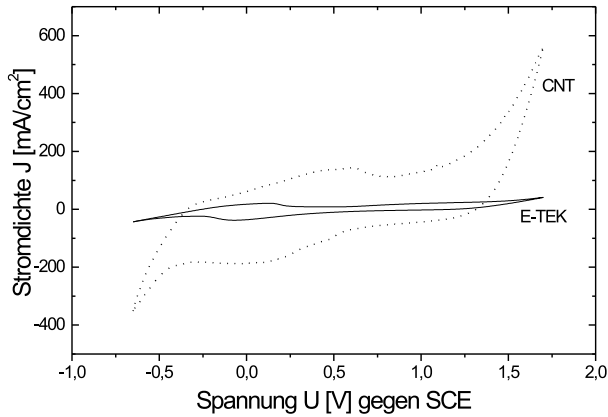


Abbildung 4.19: CVs von E-TEK + Pt und CNT + Pt normiert auf einen Katalysatorgehalt von 1 mg/cm^2 . Die CNT-Probe liefert sowohl bei der Sauerstoffreduktion als auch bei der Wasserstoffoxidation wesentlich höhere Stromdichten als die XC72-Elektrode.

drei Kurven auf und ist sehr breit. Bei der E-TEK-Elektrode liegt sein Maximum bei $1,1 \text{ V}$, bei der XC72-Elektrode ist auch dieser Peak zu kleinerem Potential hin verschoben (Max. bei $0,8 \text{ V}$), allerdings relativ flach, aber in der Höhe zum Wasserstoffoxidationspeak der E-TEK-Elektrode vergleichbar. Bei der CNT-Elektrode ist der Adsorptionspeak noch weiter verschoben auf $0,5 \text{ V}$ und gut ausgeprägt. Wenn man das Integral über die Kurven bildet, erhält man die Gesamtzahl der Ladungen an der Grenzschicht bzw. die Doppelschichtkapazität. Qualitativ ist sofort ersichtlich, daß sich bei der CNT-Probe die meisten OH-Gruppen an der Oberfläche gebildet haben. Die Sauerstoffreduktion im Rückscan zeigt, daß die Reduktion bei der CNT-Elektrode mit der geringsten Überspannung der drei Elektroden bei $0,1 \text{ V}$ stattfindet. Das entspricht einer Überspannung von nur 400 mV . Bei der XC72-Probe hat man eine Überspannung von ca. 1 V , und bei der E-TEK-Elektrode von $1,2 \text{ V}$.

Um das Oxidationsverhalten von Methanol zu untersuchen, wurden die Elektroden in einem $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{SO}_4$ -Gemisch vermessen. Schwefelsäure mußte zugesetzt werden, da das reine Methanol eine zu geringe Elektrolytleitfähigkeit aufweist. Als Referenz wurde wieder ein Platinblech vermessen. In Abbildung 4.20 ist das Cyclovoltammogramm der Referenzprobe abgebildet. Im Gegensatz zum CV in $1 \text{ N H}_2\text{SO}_4$ ohne Methanol (siehe Abbildung 3.15) werden die Peaks in der Wasserstoffregion unterdrückt, es fließt aber weiterhin ein geringer Oxidationsstrom. In diesem Potentialbereich läuft die dissoziative Adsorption des Methanols ab, bis die Katalysatoroberfläche mit CO bedeckt ist, so daß kein Strom mehr fließt [120]. Ab ca. 400 mV setzt die oxidative Entfernung des CO ein und die Bulk-Oxidation des Methanols beginnt. Der Strom durchläuft dann ein Maximum, da bei höheren Potentialen die Pt-Oberfläche oxidiert (Anlagerung von O- und OH-Gruppen) und diese gebildeten Oxide katalytisch inaktiv sind. Eine vergleichbare Kurve erhält man bei der E-TEK-Elektrode (siehe Abbildung 4.21). Das Maximum liegt hier bei $0,7 \text{ V}$, ist aber weniger ausgeprägt als beim reinen Platin. Beim Reduktionspeak im Rückscan

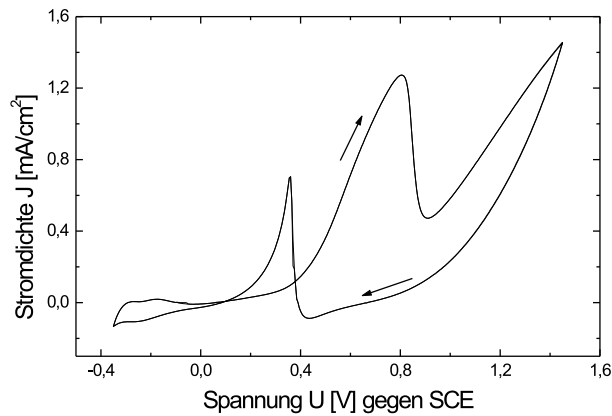


Abbildung 4.20: CV von Pt-Blech in einem 1M Methanol - 1N Schwefelsäure - Gemisch (120 ml : 10 ml). Scangeschwindigkeit 50 mV/s . Durch das Methanol werden die Peaks aufgrund der CO -Bedeckung in der Wasserstoffregion unterdrückt. Ab 400 mV setzt die Entfernung des Kohlenmonoxids ein.

ist das ebenso der Fall. Bei der CNT-Probe dagegen ist nur bei Herausvergrößerung ein schwacher Peak erkennbar, der allerdings 200 mV zu niedrigerem Oxidationspotential hin verschoben ist, d.h. Methanol ist schon bei einem geringeren Potential aufoxidierbar. Daß bei der CNT-Probe kein solch ausgeprägter Peak vorhanden ist, liegt sehr wahrscheinlich an der geringen Katalysatormenge, denn die Belegung mit CO ist proportional zur Katalysatoroberfläche. Dafür ist der Peak breiter als bei E-TEK, d.h. es kommt zu einer stärkeren Anlagerung von OH -Gruppen, was wiederum eine verstärkte elektrochemische Doppelschicht zur Auswirkung hat.

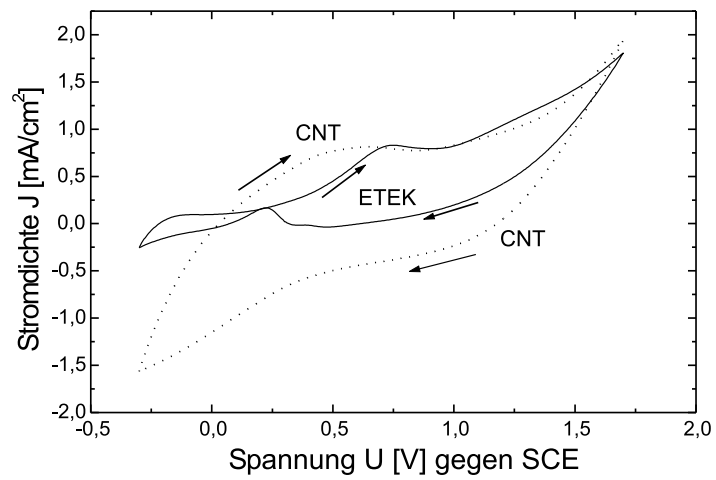


Abbildung 4.21: CV von E-TEK- und CNT-Elektrode in einem 1M Methanol - 1N Schwefelsäure - Gemisch (120 ml : 10 ml). Scangeschwindigkeit 50 mV/s. Die Methanoxidation ist bei der CNT-Elektrode gegenüber der E-TEK-Elektrode um 200 mV zu geringerer Spannung verschoben. Daraus resultiert eine geringere Überspannung.

4.10 Kennlinien und Impedanzmessungen

4.10.1 Zusammenfassung

Die hergestellten Elektroden bzw. Membran-Elektroden-Anordnungen (MEAs) wurden *in situ* im Brennstoffzellenteststand untersucht, wobei neben IU-Kennlinien auch Impedanzmessungen an verschiedenen Arbeitspunkten durchgeführt wurden. Die neuentwickelten CNT/Edelmetallkatalysator-Elektroden zeichnen sich sowohl im H_2 - als auch im CH_3OH -Betrieb durch eine stark erhöhte Austauschstromdichte aus (Faktor 5-10). In diesem Kapitel wird ein Modell für diesen Effekt entwickelt und vorgestellt. Die Impedanzmessungen werden durch ein stark vereinfachtes Modell der MEA interpretiert, indem nur ein Anodeneffekt angenommen wird. Für die Erstellung eines Ersatzschaltbildes und die exakte Interpretation des Impedanzverhaltens der Zelle sind weiterführende Arbeiten nötig. Um die einzelnen Effekte aufzutrennen zu können, sind weitere Versuche und Versuchsaufbauten wie in [121] beschrieben nötig.

4.10.2 Herstellung der Membran-Elektroden-Einheiten

Die von DuPont gelieferte Nafion117-Membran wurde für die Herstellung der Membran-Elektroden-Anordnungen zunächst etwa 6 Stunden in 1M Schwefelsäure konditioniert, um sicher zu gehen, daß alle Kationen Na^+ gegen Protonen H^+ ausgetauscht sind. Anschließend wurde die Membran mit deionisiertem Wasser gespült und in deionisiertem Wasser gelagert, um Säurereste zu entfernen und die Membran zu quellen, da mit steigendem Wassergehalt die Protonenleitfähigkeit zunimmt. Zum Vergleich wurde auf der Kathodenseite immer eine E-TEK-Elektrode mit $30\text{gew.}\%Pt/cm^2$ des Typs „ELAT/HL/DS/V2 30% Pt/C 0,96 mg/cm^2Pt “ verwendet.

Die zu untersuchenden Elektroden wurden als Anode aufgebracht, um Aussagen über die elektrochemische Kinetik der verschiedenen Kohlenstoff/(Pt, Ru)-Elektroden treffen zu können. Wie zuvor beschrieben, wurde das XC72-Nafion-Gemisch und das CNT-Nafion-Gemisch auf einem E-TEK-Backing abgeschieden. Der Nafiongehalt wurde so kalkuliert, daß er im Verhältnis zum Katalysatorgehalt etwa 2:5 betrug. Als E-TEK-Elektroden kamen zum einen die gleiche wie auf der Kathodenseite, und zum anderen eine mit PtRu-Katalysator versehene Elektrode des Typs „ELAT/HL/DS/V2 60% Pt/Ru/C (1 : 1)3,5 $mg/cm^2Pt/Ru$ “ zum Einsatz. Die kommerziellen E-TEK-Elektroden wurden schon Nafion-behandelt geliefert. Für die Aufnahme von Kennlinien und Impedanzdaten wurden alle Elektroden mit den gleichen Parametern zu MEAs verpresst. Diese wurden zunächst in Alufolie gepackt, um ein Verrutschen beim Heißpressen zu verhindern. Anschließend wurden die MEAs bei $145^\circ C$ und einem Druck von etwa $850\text{ kPa}/cm^2$ für 4 Minuten heißverpresst. Diese Parameter hatten sich für unseren Teststand und unsere MEAs als optimal herausgestellt [122] [123].

Die zu untersuchenden MEAs wurden alle unter den gleichen Betriebsbedingungen in einer Zelle mit einer aktiven, quadratischen Fläche von 1 cm^2 und einem mäandrierförmigen Gasverteiler untersucht. Für den Einbau wurde neben der Membrandicke auch die Dicke der MEA mit einer Mikrometerschraube bestimmt. Die Dichtungen, die nicht nur dafür sorgen, daß kein Gas nach außen entweicht, sondern die ebenfalls so gewählt werden, daß ein guter elektrischer Kontakt zwischen Elektrode und Stromabnehmer entsteht, wurden so gewählt, daß die MEA um ca. $80\text{ }\mu\text{m}$ dicker war als die Membran + Dichtungen.

Anschließend wurden die Schrauben, die die beiden Endplatten zusammenhalten, mit einem Drehmomentschlüssel auf 4 Nm angezogen, um die MEA möglichst gleichmäßig einzuspannen.

4.10.3 Strom (I)/Spannungs (U)-Kennlinien und Impedanzmessungen

Die Proben wurden zunächst im H_2/O_2 -Betrieb konditioniert und charakterisiert, um sie für den Methanolbetrieb in einen definierten Ausgangszustand zu versetzen. Zunächst wurden Kennlinien von der Leerlaufspannung U_{oc} (oc: open circuit) aus startend bis $0,8\text{ V}$, dann bis $0,7\text{ V}$, $0,6\text{ V}$ und schließlich bis $0,5\text{ V}$ aufgenommen. Anschließend wurde die Zelle bei einer Spannung von $U = 0,5\text{ V}$ für ca. 5 Stunden betrieben, bis sich eine konstante Stromdichte eingestellt hatte. Dann wurden die H_2/O_2 -Kennlinien und Impedanzspektren aufgenommen.⁴ Nach diesen Messungen wurde die Wasserstoffseite auf Methanol (1M Methanol-Wasser-Gemisch) umgestellt. Mit den DMFC-Messungen wurden begonnen, sobald sich eine konstante Leerlaufspannung U_{oc} eingestellt hatte. Die Betriebsbedingungen waren die folgenden

- Betriebstemperatur $T_{BZ} = 80^\circ\text{C}$
- Befeuchtertemperatur Wasserstoff $T_{H_2} = 100^\circ\text{C}$
- Befeuchtertemperatur Sauerstoff $T_{O_2} = 95^\circ\text{C}$
- Zuleitungstemperatur Wasserstoff $T_{Z_H} = 105^\circ\text{C}$
- Zuleitungstemperatur Sauerstoff $T_{Z_O} = 100^\circ\text{C}$
- Zuleitungstemperatur Methanol $T_{CH_3OH} = 100^\circ\text{C}$
- Druck Anodenseite $p_{H_2} = 1,5\text{ bar}$ oder $p_{CH_3OH} = 1,5\text{ bar}$
- Druck Kathodenseite $p_{O_2} = 3,0\text{ bar}$
- Wasserstofffluß $F_{H_2} = 7,5\text{ l/h}$
- Sauerstofffluß $F_{O_2} = 7,5\text{ l/h}$
- Methanolfluß $F_{CH_3OH} = 300\text{ ml/h}$.

Die Kennlinien wurden mit einer Scangeschwindigkeit von 10 mV/s aufgenommen. Die Impedanzdaten wurden im Frequenzbereich von 300 kHz bis 1 Hz ermittelt. Messungen bei höheren Frequenzen sind aufgrund der Induktivitäten der Zuleitungen oft nicht aussagekräftig und niedrigere Frequenzen verlängern die Meßzeit um ein Vielfaches, brachten aber keine neuen Erkenntnisse.

⁴Die mit *Ru* versehenen MEAs, die für die DMFC-Charakterisierung hergestellt wurden, wurden nie unter $0,4\text{ V}$ betrieben, da bei niedrigeren Spannungen bzw. hohen Stromdichten der *Ru*-Katalysator degradiert. Auch ist in den meisten Fällen das Verhalten der Zellen bei solch niedrigen Spannungen zum Verständnis nicht von Interesse, da man zum einen in den diffusionskontrollierten Bereich kommt, zum anderen für Anwendungen dieser Bereich vermieden wird, da die Zelle zu schnell degradiert.

Wie wichtig die Präparation der Elektroden ist, zeigt Abbildung 4.22. Dort sind zwei Kennlinien von CNT-Elektroden mit $PtRu$ aufgetragen, wobei der einen bei der Probenherstellung Nafionlösung beigefügt wurde, der anderen nicht. Die 5%ige Nafionlösung wurde der CNT-Suspension nach deren Modifizierung mit Pt oder $PtRu$ zugegeben und dann im Ultraschallbad vermischt. Das Hinzufügen von Nafion zur Elektrode trägt wesentlich zur Erhöhung des 3-Phasen-Grenzflächenanteils bei. Aus dem linearen Bereich der beiden Kurven läßt sich aus der Steigung jeweils der ohmsche Widerstand berechnen. Er beträgt bei der Probe ohne Nafion $22,2 \Omega$ und sinkt durch die bessere Drei-Phasen-Ausbildung sowie einen besseren Elektrode / Membran-Kontakt nach Beimengung von Nafion auf $1,7 \Omega$ ab.

Alle weiteren Messungen und Auswertungen beziehen sich auf Nafion-behandelte Elektroden. Leider war es nicht möglich, Elektroden mit demselben Katalysatorgehalt herzustellen. Die kommerziell erhältlichen Elektroden sind immer mit einem relativ hohen Katalysatorgehalt versehen. Die in dieser Arbeit hergestellten Elektroden haben dagegen einen sehr geringen Katalysatorgehalt, wobei es äußerst schwierig ist, den gleichen Gehalt einzustellen. Der exakte Gehalt wurde aus den XPS-Messungen ermittelt. Um die Proben direkt auf das Oxidationsvermögen hin vergleichen zu können, werden wir uns neben den Messdaten auch noch die linear auf einen Katalysatorgehalt von 1 mg/cm^2 normierten Kennlinien anschauen. Bei diesem linearen Ansatz setzt man voraus, daß sich bis zu einem Katalysatorgehalt von $35 \text{ gew.}\%$ nur die Anzahl der Katalysatorpartikel nicht aber deren Größe bzw. Katalyseigenschaften ändern [119]. Zur Auswertung der Austauschstromdichte wird die Tafelauftragung herangezogen, die uns die Austauschstromdichte direkt als y-Achsenabschnitt liefert (vgl. 3.2.1).

4.10.3.1 Pt-modifizierte Elektroden im H_2/O_2 -Betrieb

In Abbildung 4.23 sind die Kennlinien einer E-TEK-Elektrode ($0,96 \text{ mg Pt/cm}^2$), einer XC72-Probe ($0,46 \text{ mg Pt/cm}^2$) sowie einer CNT-Probe ($0,06 \text{ mg Pt/cm}^2$) aufgetragen. Ebenfalls über der Stromdichte wurde die Leistungsdichte $p = UI$ dargestellt (Abbildung 4.24). Die Strom-Spannungs-Kennlinien variieren mit dem Katalysatorgehalt. So hat die E-TEK-Elektrode einen Widerstand im linearen Bereich der Kennlinie von $0,51 \Omega$, die XC72-Elektrode von $0,82 \Omega$ und die CNT-Elektrode von $1,69 \Omega$. Die CNT-Elektrode tritt aufgrund der geringen Katalysatormenge schon bei $0,5 \text{ V}$ in den diffusionskontrollierten Bereich ein. Im gleichen Maße wie die Widerstände ansteigen, nehmen die Leistungsdichten mit fallendem Katalysatorgehalt ab (siehe Abbildung 4.24). Um die Daten miteinander direkt vergleichen zu können, sind die Leistungsdichten in Abbildung 4.25 auf den Katalysatorgehalt 1 mg/cm^2 normiert aufgetragen. Die CNT-Elektrode liefert die höchste Leistung, gefolgt von der XC72-Probe. Die E-TEK-Elektrode hat eine etwas geringere Leistungsdichte als die XC72-Probe, obwohl sie aus demselben Material hergestellt wird. Diese geringe Abweichung kommt durch einen etwas unterschiedlichen Drei-Phasen-Anteil in den MEAs zustande. Der sehr große Leistungsdichteanstieg bei sehr geringen Stromdichten der CNT-MEA kann auf eine verbesserte Kinetik der Anodenreaktion zurückgeführt werden, wie die Tafel-Plots in Abbildung 4.26 zeigen. Die E-TEK-Elektrode und die XC72-Probe haben dieselbe Austauschstromdichte, so wie es bei dem gleichen Material auch sein sollte. Dies ist gleichzeitig eine sehr gute Kontrolle der Bestimmung des Katalysatorgehaltes der XC72-Probe aus der XPS-Messung. Die Nanotube-Probe liefert eine um eine Größenordnung höhere Austauschstromdichte als das XC72-Material und das, obwohl

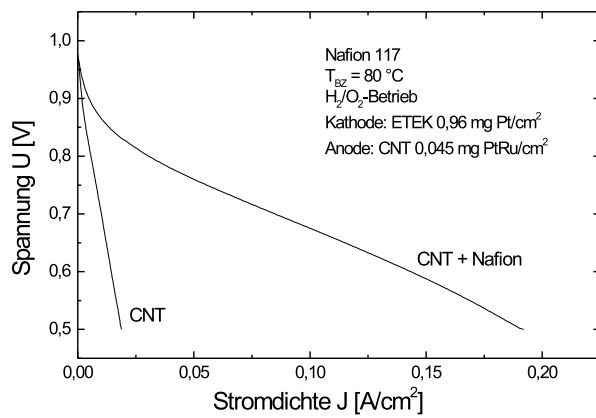


Abbildung 4.22: Vergleich der Kennlinien von Carbon-Nanotube-Elektroden mit und ohne Nafion. $0,06 \text{ mg Pt/cm}^2$. Scangeschwindigkeit 10 mV/s . Ersichtlich wird wie wichtig eine gute und optimierte Elektrodenherstellung ist.

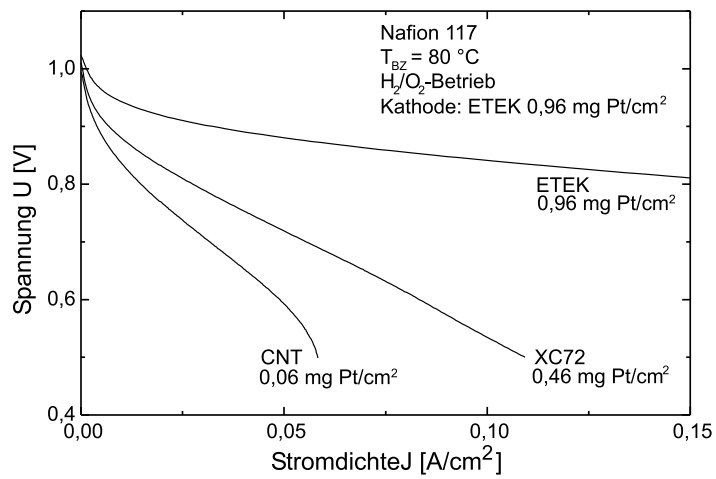


Abbildung 4.23: Kennlinien einer E-TEK-Elektrode, einer XC72-Elektrode und einer CNT-Elektrode auf der Anodenseite. Scangeschwindigkeit 10 mV/s .

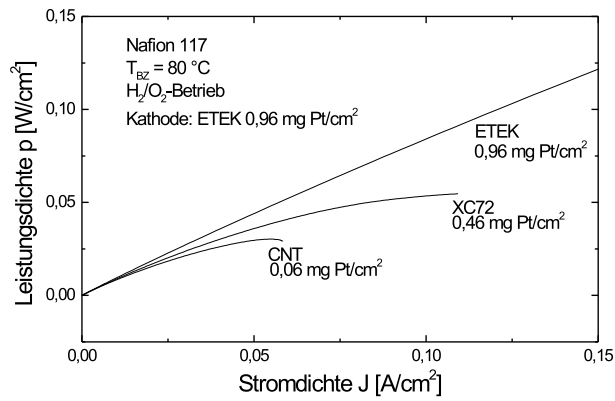


Abbildung 4.24: Leistungsdichtedaten der untersuchten MEAs. Die Leistungsdichte steigt sich mit dem Katalysatorgehalt.

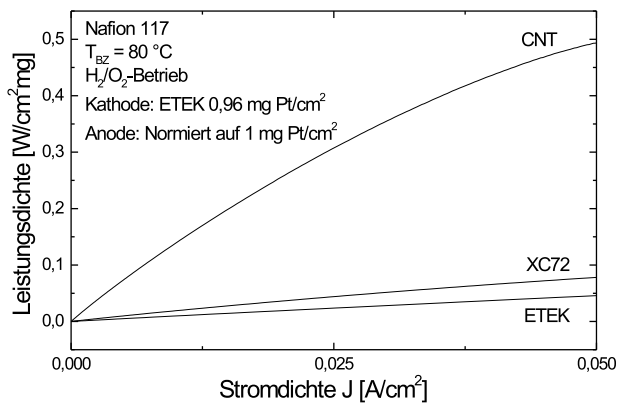


Abbildung 4.25: Leistungsdichtevergleich der Elektroden E-TEK, XC72 und CNT normiert auf den Katalysatorgehalt pro 1 mg/cm^2 . Die CNT-Elektrode ist den beiden anderen weit überlegen.

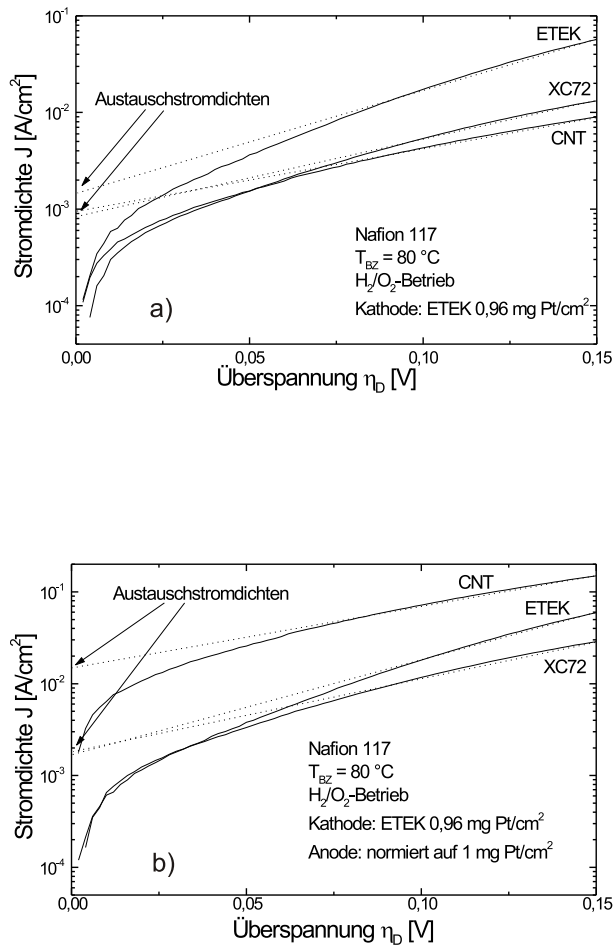


Abbildung 4.26: a) Tafel-Plot der E-TEK-, XC72- und CNT-Elektrode und die daraus bestimmten Austauschstromdichten $i_{0,h}$. Alle liegen ungefähr im gleichen Bereich. b) Stromdichten normiert auf einen Katalysatorgehalt von 1 mg/cm^2 . Die CNT-Elektrode liefert eine um eine Größenordnung höhere Austauschstromdichte als die beiden anderen Elektroden.

den TEM-Aufnahmen zufolge die CNT-Probe größere Katalysatorpartikel und damit eine etwas geringere aktive Oberfläche aufweist. Die Austauschstromdichte der CNT-Elektrode beträgt $5 * 10^{-3} A/cm^2$, die der beiden anderen Elektroden $0,8 * 10^{-3} A/cm^2$. Aus der Austauschstromdichte läßt sich über Gl. 4.3 der Durchtrittswiderstand R_D berechnen

$$R_D = \frac{d\eta_D}{di_D} = \frac{RT}{n^* F i_0^{ref}} \quad (4.3)$$

n^* ist die Anzahl der bei der Reaktion ausgetauschten Elektronen. Da auf der Kathoden-seite immer die gleiche Elektrode eingesetzt wurde, kann der Unterschied im Durchtrittswiderstand nur von der Anodenseite herrühren und deshalb setze ich $n^* = 2$. R_D beträgt damit für die CNT-MEA $R_D = 3,0 \Omega$ und für die beiden anderen $R_D = 19,0 \Omega$. Damit ist $R_D > R_{Membran}$, wie für den durchtrittskontrollierten Bereich gefordert.

Der Effekt einer viel höheren Austauschstromdichte der CNT-Elektrode gegenüber XC72-Material hat sich auch schon in den CVs gezeigt und kann mehrere Gründe haben. Da sich diese beiden Graphitmaterialien elektrisch gesehen nur sehr wenig unterscheiden, ist der Effekt sehr wahrscheinlich mit einer veränderten Elektrodenkinetik verbunden. Dabei spielen die bei der CNT-Herstellung beteiligten Katalysatoren wie Nickel, Eisen oder Yttrium vermutlich keine Rolle, da sie zum einen im XPS-Spektrum nicht zu detektieren sind, und zum anderen führen schlecht gereinigte Proben zu keiner Erhöhung des Effektes. Auch ist ein Oberflächeneffekt auszuschließen, da beide Materialien eine Oberfläche von ca. $150 m^2/g$ haben und das XC72-Material zudem eine größere Dreiphasengrenze ausbildet, da auf ihm kleinere Katalysatorcluster ausgebildet sind. Ich führe diesen Effekt daher auf die — wie im CV-Spektrum gesehen — stark erhöhte OH -Konzentration an der CNT-Oberfläche zurück. Zum einen führt die Anbindung von OH -Gruppen an Platin zu einer Absenkung der Reaktionsüberspannung. Die Absenkung wurde auch schon in den CV-Messungen an der Verschiebung des $Pt - OH$ -Peaks zu kleineren Potentialen hin deutlich. Für einige Metalle wurde der Einfluß der Adsorption von Anionen auf die Überspannung wurde schon sehr früh untersucht und eine Verminderung mit steigender Anionenkonzentration beobachtet [125] [126]. Die Anbindung von OH -Gruppen an das CNT-Substrat führt zur Hydrophilierung der Oberfläche. Dadurch sammelt sich mehr Wasser in der Katalysatorschicht an und trägt zum Abtransport der erzeugten Protonen bei [127].

Denkbar ist folgender Reaktionsmechanismus. Die CNTs treten als Cokatalysator auf, wie in Abbildung 4.27 dargestellt. Gelangt ein H_2 -Molekül durch Diffusion an den Reaktionsort auf der Pt -Oberfläche und wird adsorbiert, so liegt es gleichzeitig im Einflußbereich der auf der CNT-Oberfläche gebundenen OH -Gruppen. Es kommt zu einer Wechselwirkung zwischen dem Sauerstoffatom der OH -Gruppe und dem adsorbierten Wasserstoffatom, nachdem die OH -Gruppe ein Proton, welches sofort solvatisiert wird und zur Leitfähigkeit der Membran beiträgt, abgegeben hat (Abbildung 4.27 B-C). Das Sauerstoffatom bindet nun eines der zwei adsorbierten Wasserstoffatome, während das andere wie beim Katalysevorgang solvatisiert wird und sich von der Platinoberfläche löst. Nun ist die Ausgangsstellung wieder erreicht und der Katalysevorgang beginnt von neuem. Möglicherweise wird der Effekt auch dadurch unterstützt, daß die strukturellen Effekte der CNT-Oberfläche als Cokatalysatoren auftreten und den Oxidationsvorgang erleichtern, was zu einer hohen Austauschstromdichte führt.

Die höhere Anzahl von OH -Oberflächengruppen bei den CNTs im Gegensatz zum amorphen XC72 kann auch auf die geordnete Graphitstruktur der CNTs zurückgeführt

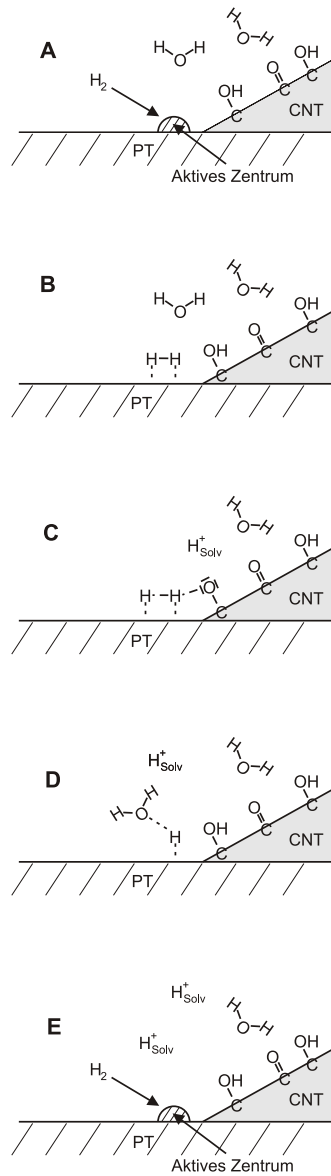


Abbildung 4.27: Schematische Darstellung des Einflusses der Oberflächengruppen der CNTs auf die Oxidation von Wasserstoff. Die OH -Gruppen auf der CNT-Oberfläche greifen positiv in die Oxidationsreaktion ein. Es wird für die Reaktion ein weiterer Zwischenschritt angeboten, der die Austauschstromdichte erhöht.

werden. Bei Störungen dieser geordneten Struktur lassen sich in der Umgebung der Störung die Moleküle als Makromolekül-ähnlich auffassen, was zur Ausbildung einer Keto-Enol-ähnlichen Gleichgewichtsstruktur führt (Abbildung 4.28). Die Ausbildung der De-

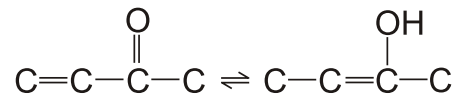


Abbildung 4.28: Keto-Enol-ähnliche Defektstruktur im gestörten CNT-Oberflächenbereich.

fektstruktur würde auch erklären, warum es zu einer vermehrten Platinanlagerung an Störstellen kommt. Diese *OH*-Gruppen auf dem CNT-Substrat können nun wiederum als Cokatalysator auftreten und die Wasserstoffoxidation positiv beeinflussen.

4.10.3.1.1 Impedanzmessungen Aus den Impedanzmessungen lassen sich Erkenntnisse über die elektrischen Parameter einer MEA gewinnen. In Abbildung 4.29 sind die Impedanzspektren der drei Proben aufgetragen. Die Spektren wurden bei $U = 0,8 V$, also im Butler-Volmer-dominierten Bereich, und bei $0,5 V$ aufgenommen. Bei $U = 0,5 V$ befindet man sich mitten im linearen Bereich der IU-Kennlinie und die Überspannung wird vom ohmschen Spannungsabfall über der Elektrolytmembran geprägt. Wie in Abbildung 3.12 dargestellt, lassen sich aus der Spektrenanpassung an das dort gewonnene Ersatzschaltbild die Werte für den Elektrolytwiderstand R_E und die Doppelschichtkapazität C_D entnehmen. Für eine Abschätzung von C_D wurde ein Elektrodenhalbkreis ohne diffusionskontrolliertes Element W angenommen. Anhand der $0,8 V$ -Kurven ergeben sich für alle drei Proben Werte zwischen 10 und $20 mF/cm^2$. Daraus folgt, daß die Grenzfläche Elektrode / Elektrolyt aller drei Materialien ungefähr gleich groß ist. Diese liegt bei ca. $150 m^2/g$. Die Elektrolytwiderstände schwanken zwischen $0,25$ und $0,5 \Omega cm^2$. Diese Schwankung läßt auf einen unterschiedlichen Befeuchtungsgrad der Membran schließen, der sich aber während des Betriebes in dieser Größenordnung ändert. In den Impedanzmessungen am Arbeitspunkt $0,8 V$ macht sich der hohe Katalysatorgehalt der ETEK-Elektrode positiv bemerkbar. Aber auch hier zeigt sich, daß das CNT-Material bessere Werte als das Carbon XC72-Material liefert. Bei der ETEK-Probe steigt der Elektrolytwiderstand vom Arbeitspunkt $0,8 V$ zum Arbeitspunkt $0,5 V$ um $0,05 \Omega cm^2$ an. Dies kann auf den hohen Stromfluß und der damit verbundenen Änderung der inneren Wasserstruktur bei dieser Probe zurückgeführt werden. Sehr gut erkennt man den Einfluß des Katalysatorgehaltes. Bei der CNT-Probe sieht man aufgrund des sehr geringen Anodenkatalysatorgehaltes nur einen Anodenbogen. Bei der XC72-Elektrode ist der Katalysatorgehalt der Anode halb so groß wie auf der Kathodenseite, deshalb sind beide Bögen sichtbar. Beim hohen Katalysatorgehalt der E-TEK-Elektrode erkennt man nur noch den Einfluß der Sauerstoffreduktion auf der Kathodenseite. Aufgrund der unterschiedlichen Katalysatormengen sind die Spektren nur sehr schwer miteinander zu vergleichen.

An dieser Stelle aber gilt es auf ein noch nicht gelöstes Problem der CNT-Elektroden aufmerksam zu machen, welches aber durch höhere Katalysatorbelegungen gelöst werden kann. In Abbildung 4.30 ist in der Kennlinie das häufig auftretende instationäre Verhalten der CNT-Elektrode zu erkennen. Bei der ersten Kurve fällt zu Beginn des Messens die Spannung stark ab, während beim Rückscan weit höhere Stromdichten erzielbar sind. Je öfter man die Kennlinie durchfährt desto besser wird sie. Ursache ist die Unreinheit des Brenngases. Leider sind auch in Wasserstoff der Reinheit 5.0 noch Verunreinigungen aus dem Herstellungsprozeß im ppm-Bereich enthalten. Vor allem Kohlenmonoxid führt dann bei der geringen Katalysatormenge und der geringen effektiven Oberfläche zu Vergiftungserscheinungen, die durch Potentialerniedrigung bzw. höheren Stromfluß minimiert werden können, bis man eine charakteristische Kennlinie erhält. Ab ca. $0,2 V$ kommt man in den diffusionskontrollierten Bereich der Kennlinie, die Leistung geht zurück und der Stromdichtewert fällt ab, da der Wasserstoff nicht mehr schnell genug an den Reaktionsort nachgeliefert wird.

Insgesamt bedeutet es, daß durch eine Optimierung des Abscheideprozesses auf kleinere und höhere Anzahl der Cluster hin die Leistungsdichte nochmals gesteigert werden kann. Die in dieser Arbeit entwickelten CNT / Edelmetall-Nanoelektroden eignen sich momentan am besten für den Kleinleistungsbereich, d.h. für den Einsatz in der Mikroelektronik.

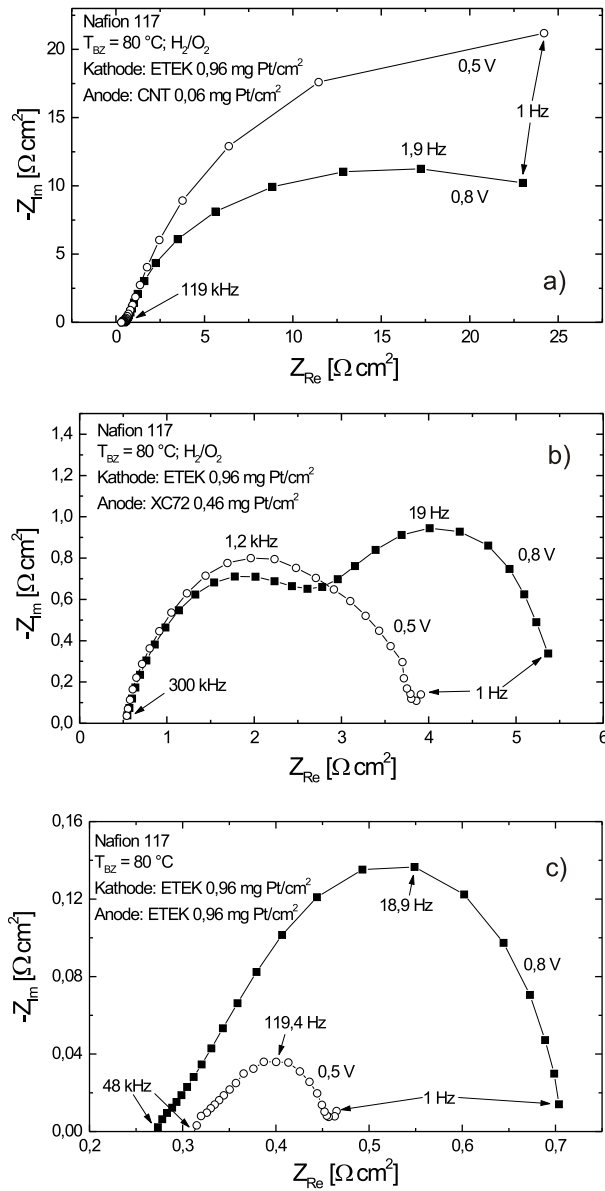


Abbildung 4.29: Impedanzspektren von a) CNT-MEA (nur Anodenbogen sichtbar), b) XC72-MEA (Anode und Kathode im Spektrum sichtbar) und c) ETEK-MEA (nur Kathodenbogen sichtbar), aufgenommen bei 0,8 und 0,5 V.

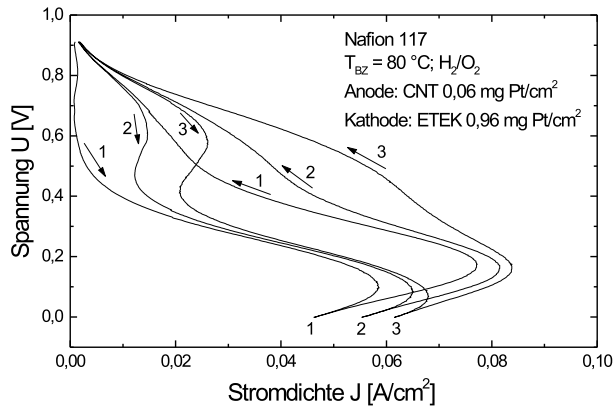


Abbildung 4.30: Kennlinie einer CNT-MEA mit starken Stromdichteschwankungen.

4.10.3.2 PtRu-modifizierte Elektroden im H₂/O₂-Betrieb

Die mit Platin und Ruthenium für den Direktmethanolbetrieb präparierten Elektroden wurden zunächst im Wasserstoff/Sauerstoff-Betrieb konditioniert und anhand ihrer Kennlinien und Impedanzen charakterisiert. In den Diagrammen wurde auf die Daten der ETEK-Elektrode verzichtet, da sie zum einen eine sehr hohe Katalysatorbeladung von $3,5 \text{ mg PtRu/cm}^2$ hat und zum anderen mit dem XC72-Material übereinstimmt. Es bestätigen sich bei der auf die Katalysatormenge normierten Auswertung die Ergebnisse des vorigen Kapitels. Durch die hohe Katalysatorbeladung ist die ETEK-Elektrode so ausgelegt, daß die Elektrode auch bei einer gewissen Katalysatorvergiftung noch gut arbeitet. Dabei ist aber wieder zu berücksichtigen, daß mit steigendem Katalysatorgehalt auch der Anteil zunimmt, der nicht an der Drei-Phasen-Grenze beteiligt ist. Die XC72-Elektrode hatte einen Katalysatorgehalt von $0,35 \text{ mg PtRu/cm}^2$ und die CNT-Elektrode von $0,045 \text{ mg PtRu/cm}^2$. Wie bei den rein Pt-modifizierten MEAs sind in Abbildung 4.31 die Kennlinien, die Leistungsdichten und die auf 1 mg PtRu/cm^2 normierten Leistungsdichten aufgetragen. Es bestätigen sich die Ergebnisse des vorigen Kapitels. Wieder zeichnet sich die CNT-Probe durch einen sehr starken Leistungsanstieg bei geringen Stromdichten aus. Auch die Kennlinie ist für diese Katalysatormenge ausgesprochen gut, außer daß sie natürlich schon sehr früh in den diffusionsbestimmten Bereich kommt (dieser Bereich ist aber für einen Betrieb sowieso nicht erwünscht, da die Degradation vor allem für den Rutheniumanteil zu hoch ist). Aus dem linearen Bereich der Kennlinie ergibt sich für die XC72-MEA ein Widerstand von $0,85 \Omega$ und für die CNT-MEA einer von $1,67 \Omega$. Auch in der Austauschstromdichte (siehe Abbildung 4.32) ist die Nanotube-MEA dem Graphit überlegen. Hier unterscheidet sich die Austauschstromdichte um mehr als eine Größenordnung. Sie liegt bei der XC72-Probe bei 2 mA/cm^2 und bei der CNT-Probe bei 25 mA/cm^2 . Damit liegen diese Werte trotz niedrigerer Katalysatorbeladung höher als bei den nur mit Platin versehenen Elektroden. Als Durchtrittswiderstände ergeben sich für die XC72-Probe $3,80 \Omega$ und für die CNT-Probe $0,30 \Omega$ am Arbeitspunkt von $0,5 \text{ V}$.

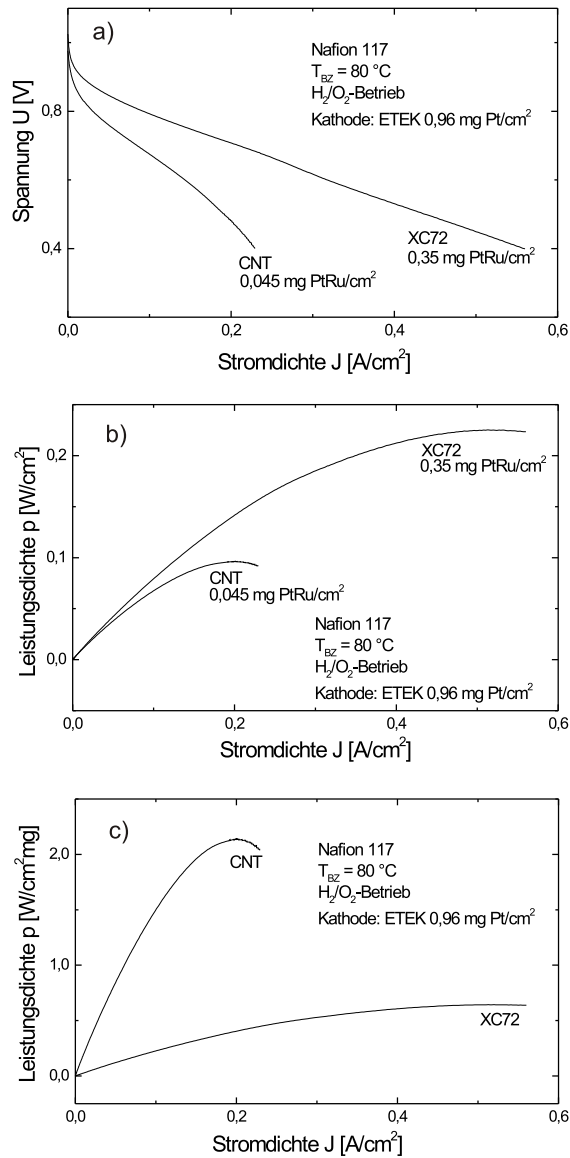


Abbildung 4.31: Kenndaten von PtRu-modifizierten XC72- und CNT-Elektroden im Vergleich. a) IU-Kennlinien, b) Leistungsdichten und c) normierte Leistungsdichten. Gleiches Verhalten wie bei den mit Pt modifizierten Elektroden. Die CNT-Elektrode liefert eine sehr hohe normierte Leistungsdichte.

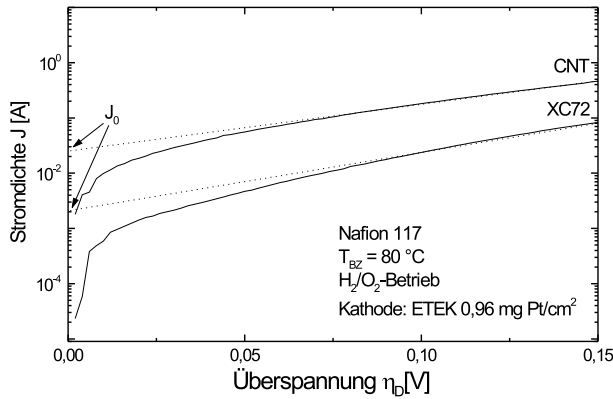


Abbildung 4.32: Normierter Austauschstromdichtevergleich von PtRu-modifizierten XC72- und CNT-Elektroden im H_2/O_2 -Betrieb. Die Austauschstromdichte der CNT-Elektrode ist um eine Größenordnung höher als die der XC72-Probe.

In Abbildung 4.33 sind die Impedanzspektren bei $U = 0,5$ und $U = 0,8V$ aufgetragen. Wieder sind die Unterschiede im Serienwiderstand nur geringfügig, d.h. die Membran ist exakt gleich konditioniert. Der normierte Durchtrittswiderstand R_D beträgt bei $0,8V$ diesmal für die XC72-Elektrode $0,80 \Omega$ und für die CNT-Elektrode $0,28 \Omega$. Diese Werte sinken aufgrund des erhöhten Stromdurchtritts bei $U = 0,5 V$ auf $0,28 \Omega$ (XC72) und $0,11 \Omega$ (CNT) ab. Die aus dem $0,8 V$ -Spektrum berechneten Doppelschichtkapazitäten C_D ergeben $37,0 mF/cm^2$ für das XC72 und $94,8 mF/cm^2$ für die Nanotubes. Es werden also die Ergebnisse der Pt-modifizierten Proben qualitativ bestätigt.

4.10.3.3 PtRu-modifizierte Elektroden im CH_3OH/O_2 -Betrieb

Auch im Direktmethanolbetrieb hat der Katalysatorgehalt einen großen Einfluß auf den Kennlinienverlauf, was sich schon im unterschiedlichen Leerlaufpotential zeigt. So liegt die Leerlaufspannung U_{oc} bei der XC-72-Elektrode bei $0,456 V$. Diese hat einen Katalysatorgehalt von $0,35 mg PtRu/cm^2$. Bei der CNT-Elektrode mit einem Katalysatorgehalt von $0,046 mg PtRu/cm^2$ liegt U_{oc} nur noch bei $0,259 V$ (um die Zelle in einem größeren Potentialbereich betreiben zu können, sind größere Katalysatorbelegungen notwendig). In Abbildung 4.34 sind die Kennlinien der CNT- und der XC72-Probe aufgetragen. Der Unterschied in der Leerlaufspannung ist deutlich zu erkennen. Aufgrund des geringen Katalysatorgehalts gehen beide Proben auch schon früh in den diffusionskontrollierten Bereich über. In Abbildung 4.35 sind wieder die auf $1 mg PtRu/cm^2$ normierten Leistungsdichten und die zugehörigen Tafelplots aufgetragen. Auch im Methanolbetrieb ist der Leistungsanstieg bei kleinen Stromdichten der Nanotube-Elektrode enorm. Die Nanotube-Elektroden haben also auch für den Methanolbetrieb ein deutliches Entwicklungspotential.

Die Impedanzspektren werden diesmal bei einem Potential von $0,15 V$ verglichen, da

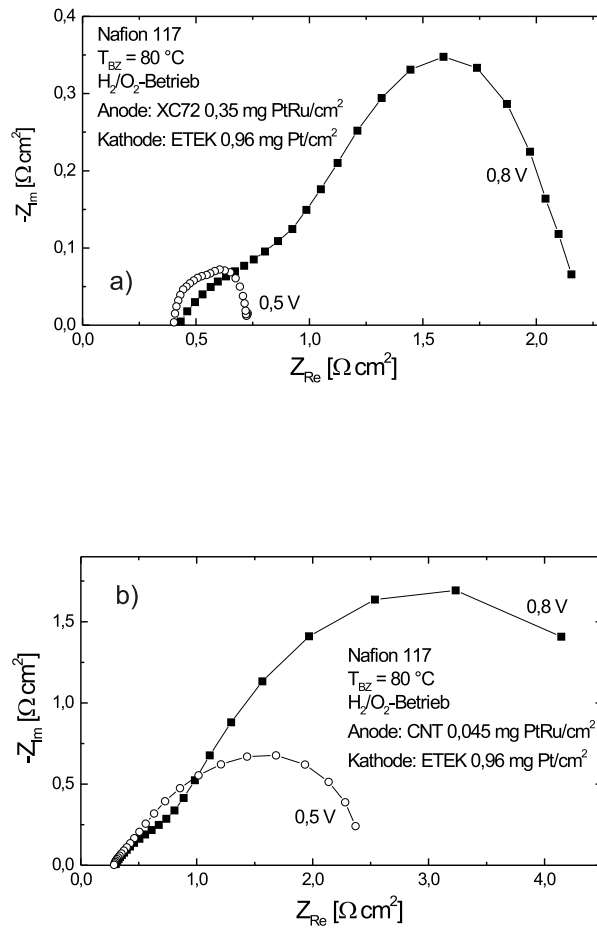


Abbildung 4.33: Impedanzspektren für PtRu-modifizierte Elektroden im H_2/O_2 -Betrieb bei 0,5 und 0,8 V. a) XC72 und b) CNT. Beide Proben unterscheiden sich nur wenig im Elektrolytwiderstand. Aufgrund des höheren Katalysatorgehaltes hat die XC72-Proben einen geringeren Durchtrittswiderstand.

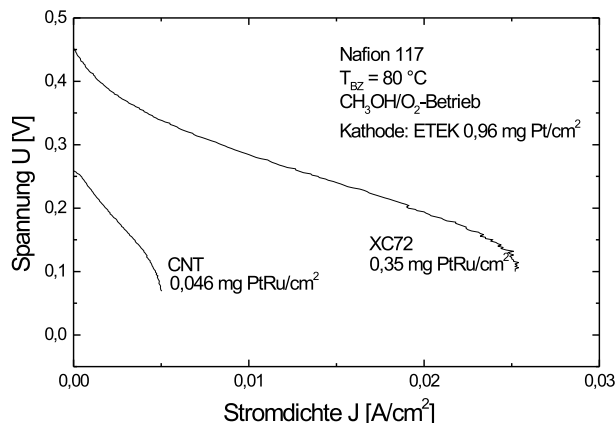


Abbildung 4.34: IU-Kennlinien der PtRu-modifizierten XC72- und CNT-Elektroden im Direktmethanolbetrieb. Beim DMFC-Betrieb macht sich ein Unterschied in der Katalysatorbelegung auf der Anodenseite stark bemerkbar.

sich nur hier beide Proben im linearen Bereich ihrer Kennlinie befinden (andere Potentiale sind zum Vergleich ungeeignet als Folge der sehr unterschiedlichen Ausgangszustände). Wieder unterscheidet sich der Serienwiderstand nur gering (siehe Abbildung 4.36).

4.10.4 Fazit und Ausblick

In diesem Kapitel wurde gezeigt, daß sich CNTs über chemische Modifizierung mit Katalysatorpartikeln mit einem Durchmesser zwischen 2 und 20 nm versehen lassen. Sowohl die Kennlinien als auch die Impedanzmessungen haben gezeigt, daß sich CNTs hervorragend als Substrat für Elektroden eignen. Es lassen sich um bis zu eine Größenordnung höhere Austauschstromdichten als mit herkömmlichem Graphit erreichen. Eine mögliche Erklärung für die verbesserte Elektrodenkinetik ist ein veränderter Reaktionsmechanismus, an dem die CNT-Oberfläche als Cokatalysator beteiligt ist.

Zur Verbesserung der CNT/Edelmetall-Elektroden sind zunächst weitergehende Untersuchungen zum Elektroden/Membran-Kontakt erforderlich (Minimierung des Kontaktwiderstandes). Für den sich anbietenden Einsatz in miniaturisierten Brennstoffzellensystemen sind neue Konzepte und Methoden zur gezielten Aufbringung von Nanoröhren sowie ihrer Mikrostrukturierung auszuarbeiten. Um die elektrochemische Kinetik weiterzuverfolgen, müssen Experimente unter Variation der OH-Gruppen Konzentration durchgeführt werden. Zum Beispiel kann mittels Infrarotspektroskopie der Stoffumsatz pro Zeiteinheit und die Reaktionskinetik in Abhängigkeit der OH-Konzentration untersucht werden.

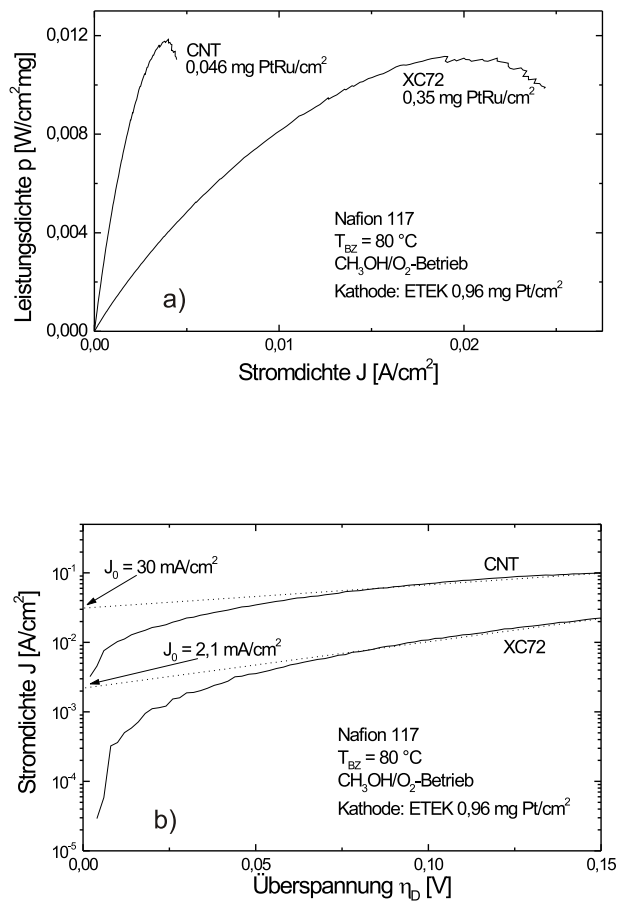


Abbildung 4.35: Leistungsdichtevergleich und Tafel-Plots der XC72- und CNT-Elektroden im CH_3OH/O_2 -Betrieb. Auch im DMFC-Betrieb liefert die CNT-Elektrode eine um eine Größenordnung höhere Austauschstromdichte und Leistungsdichte.

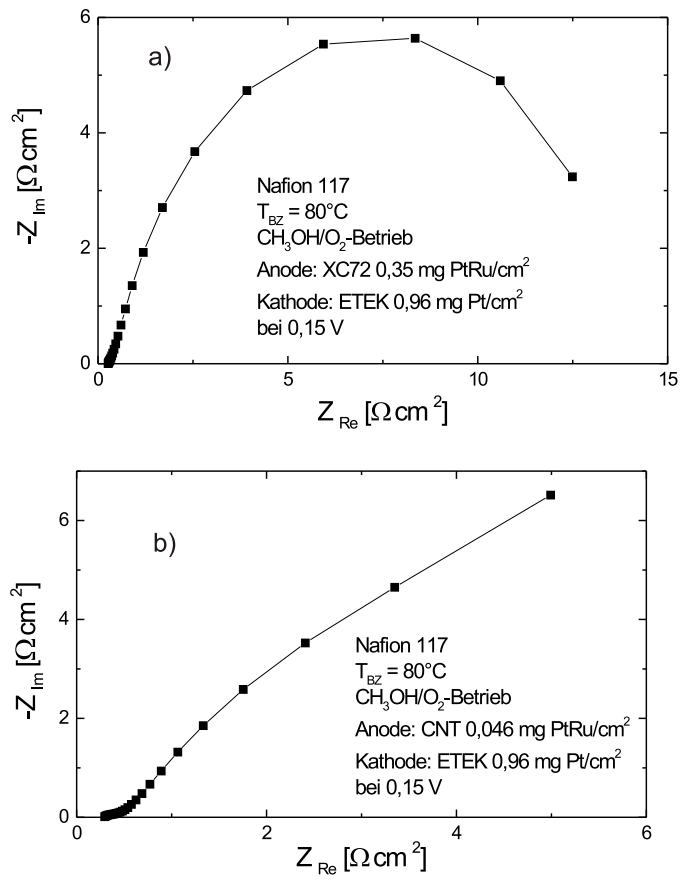


Abbildung 4.36: Impedanzspektren der XC72- und der CNT-MEA bei 0,15V im Direktmethanolbetrieb. Der Elektrolytwiderstand ist aufgrund des hohen Wassergehaltes sehr niedrig. Die hohen Durchtrittswiderstände zeigen, daß der Katalysatorgehalt für hohe Leistungsdichten zu niedrig ist.

Kapitel 5

Kompositmembranen

5.1 Zusammenfassung

Sowohl bei der Kompositmembran als auch bei den CNT-Elektroden handelt es sich um nanoskalige Brennstoffzellenkomponenten. Die Membran limitiert zur Zeit die Betriebstemperatur der PEMFC und verhindert somit eine erhöhte Elektrodenkinetik, die zu einer höheren Austauschstromdichte führt. Im Kapitel 4 wurde gezeigt, daß sich diese auch durch die Wahl eines anderen Elektrodensubstrates erhöhen läßt. Allerdings wird damit nicht das Problem der Katalysatorvergiftung durch Kohlenmonoxid gelöst. Dieses Problem kann nur durch die Erhöhung der Betriebstemperatur oder durch kohlenmonoxidtolerante Katalysatoren, die bisher aber nicht gefunden wurden, gelöst werden.

In dieser Arbeit wurden erste Versuchsexemplare von Kompositmembranen mit nanoskaligen Komponenten (Oxidpartikel), die sich für einen Einsatz in der PEM-Brennstoffzelle bei einer Betriebstemperatur von $T > 100^\circ\text{C}$ eignen, entwickelt. Im folgenden wird über Aufbau und Funktionsweise, die Membranherstellung, deren Charakterisierung anhand optischer Mikroskopie sowie Strom/Spannungs-Kennlinien und Impedanzmessungen berichtet. Dabei werden erstmals die Füllpartikel nicht nur als Wasserspeicher [136], sondern auch als Protonenleiter selbst eingesetzt. Sowohl hinsichtlich der mechanischen und thermischen Stabilität genügen die Membranen den Anforderungen der Brennstoffzellentechnologie. Die *in situ* Untersuchungen im Brennstoffzellenteststand bei $T > 100^\circ\text{C}$ demonstrieren die prinzipielle Funktionsfähigkeit der Membranen (Protonenleitfähigkeit nimmt mit Füllgrad und Temperatur zu), weisen jedoch auch auf die notwendige, weitere Optimierung der Membranen hin. Speziell hinsichtlich der Kontrolle des Wassergehaltes unter Betriebsbedingungen müssen deutliche Verbesserungen erzielt werden.

5.2 Einführung

Nur elektrochemisch und mechanisch stabile Ionomere eignen sich für den Einsatz in PEM-Brennstoffzellen. So werden bis heute hauptsächlich perfluorierte Materialien (z.B. Nafion) sowohl in der PEMFC wie auch in der DMFC eingesetzt. Diese Membranen haben jedoch gravierende Nachteile, wie z.B. der sehr hohe Preis von ca. $2000\text{ DM}/\text{m}^2$, der durch die teure Fluortechnologie entsteht, und die Schwierigkeiten beim Recycling von fluorhaltigen Polymeren. Im DMFC-Einsatz kommt noch der Nachteil der Methanolpermeabilität hinzu, der zum Einen einen Brennstoffverlust nach sich zieht, zum Anderen für elektrische

Verluste durch Mischpotentialbildung verantwortlich ist.¹ Es wird von verschiedenen Arbeitsgruppen auch versucht, die Methanolpermeabilität durch Modifikation bestehender Membranen, wie Nafion, zu unterdrücken. Die Reduzierung des Methanoldurchbruches kann zum Einen durch Abscheidung einer Palladiumschicht auf der Membran erfolgen [133] [134], oder aber durch eine Plasmabehandlung der Nafionoberfläche [135]. Beide Ansätze liefern eine verminderte Methanoldurchlässigkeit, aber die Zelleffizienz fällt bei beiden stark ab. Bei der *Pd*-modifizierten Membran hat man den Nachteil, daß *Pd* das bei der CH_3OH -Oxidation entstehende CO stark adsorbiert und damit die Zelle vergiftet. Die plasmabehandelte Probe hat einen sehr hohen Widerstand (Faktor 100 höher als Nafion). Antonucci et al. haben eine Kompositmembran aus Nafion und nanokristallinem Siliziumdioxid hergestellt, die bei $145^\circ C$ arbeitet [136]. Unter diesen Bedingungen wird die ansonsten langsame Oxidationskinetik des Methanols beschleunigt. Hinsichtlich der Systemauslegung ist nachteilig, daß die Messungen nur unter einem hohen Druck von $5 - 10 \text{ bar}$ durchgeführt werden konnten. Dennoch wurden die Messungen noch mit hohen Katalysatorgehalten gemacht. In Abbildung 5.1 sind die temperaturabhängigen Leitfähigkeiten verschiedener Ionenleiter dargestellt. Der technisch interessante Bereich für PEM-Brennstoffzellen im mittleren Temperaturbereich ($100^\circ C \leq T \leq 300^\circ C$), in dem keine Katalysatorvergiftung über Kohlenmonoxid mehr stattfindet und in dem eine Stackkühlung wesentlich effektiver arbeitet, wird durch die beiden gestrichelten Geraden eingegrenzt. In diesen Bereich fallen verschiedene Oxidmaterialien. Ein sehr gut geeignetes Material ist z.B. protonenausgetauschtes β^{α} -Aluminiumoxid, dessen thermische Stabilität und Ionenleitfähigkeit in der Literatur wohl bekannt ist, ebenso wie $AlOOH$ und $Al(OH)_3$. Die Leitfähigkeiten dieser Materialien liegen zwar niedriger als bei PEMFC, Wasser und Säure, reichen dafür aber bis zu Temperaturen von $300^\circ C$. Der Leitfähigkeitsmechanismus beruht auf dem Effekt, daß Oxidpartikel Wasser auch bei $T \gg 100^\circ C$ fest binden. Die Betriebstemperatur der Brennstoffzelle kann dadurch bis in diesen Temperaturbereich ohne Austrocknen der Membran gesteigert werden. Dieser Speichereffekt zeigt sich deutlich in Untersuchungen zum thermischen Zersetzungsverhalten, wie sie in [137] für β^{α} -Aluminiumoxid (Al_2O_3) und Aluminiumhydroxid ($Al(OH)_3$) durchgeführt wurden. Dabei verliert nanoskaliges Al_2O_3 bei $300^\circ C$, $Al(OH)_3$ schlagartig erst bei $500^\circ C$ Wasser. Die eingesetzten Charakterisierungsmethoden (DTA, TGA) sind eine Unterart der Thermoanalyse. Die DTA (Differenzthermoanalyse) mißt den Wärmeaustausch bei Phasenumwandlungen, sowohl endotherm als auch exotherm. Die TGA (Thermogravimetrie) beobachtet den Gewichtsverlust beim Aufheizen der Probe. Bei der Desorption von Adsorbaten oder der thermischen Zersetzung der Probe werden gasförmige Produkte frei und die Probenmasse nimmt ab. Durch die Kombination dieser Methoden kann festgestellt werden, ob physikalische Umwandlungen oder chemische Abspaltungsreaktionen den Vorgängen zugrundeliegen [138]. Meist werden in den Spektren auch noch die ne-

¹Als Alternative wurden in den letzten Jahren fluorfreie Membranen hauptsächlich auf der Basis von polyaromatischen Systemen wie das sulfonierte Polyetheretherketon (*sPEEK*), entwickelt [129], die aber in der Effizienz bisher nicht an Nafion herankommen. Eine weitere Alternative ist ein Zweiphasensystem aus Polybenzimidazol (*PBI*) und Phosphorsäure H_3PO_4 [130]. Diese Membran arbeitet zwar auch bei Temperaturen über $100^\circ C$ und vermindert den Methanoldurchtritt um den Faktor 10, ist aber aufgrund des hohen Dampfdrucks von H_3PO_4 nicht langzeitstabil. Polymerblendmembranen aus Ionomeren und modifizierten sowie unmodifizierten Polymeren haben den Vorteil, daß man durch Variation des Mischungsverhältnisses Membranen mit definierter Ionenaustauscherkapazität und damit definierter Ionenleitfähigkeit sowie Quellung herstellen kann. Am erfolgversprechendsten erwiesen sich bisher Blends aus sulfoniertem Polyethersulfon (*sPSU*) und *sPEEK* [131] [132].

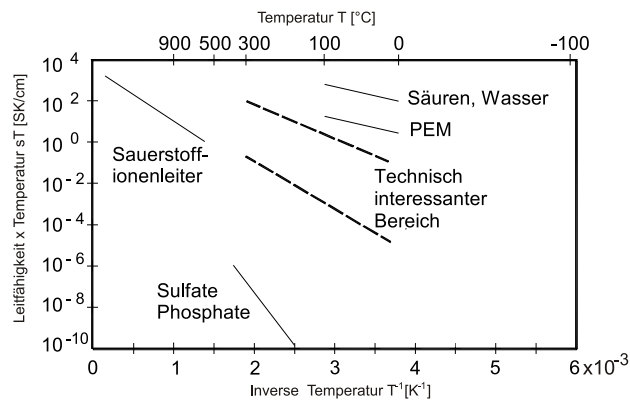


Abbildung 5.1: Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit von Ionenleitern. Der technisch interessante Bereich beginnt bei 150°C aufwärts, da in diesem Bereich keine Kohlenmonoxidvergiftung des Katalysators mehr stattfindet.

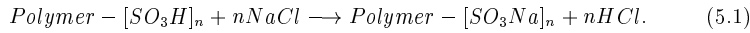
gativen Ableitungen der Funktionen dargestellt, um eine eindeutige Identifizierung eines Umwandlungsprozesses zu erhalten.

5.3 Aufbau und Funktionsweise von Kompositmembranen

Synthetische Ionenaustauschermembranen werden aus Polymermaterialien mit dissoziationsfähigen sauren oder basischen Substituenten, sogenannten Polyelektrolyten, hergestellt [139]. Als Basismaterialien dienen häufig Polystyrol, Polyäthylen oder perfluoriertes Polyäthylen (PTFE). Kationenaustauschermembranen enthalten häufig als Substituenten COOH- , $\text{SO}_3\text{H-}$ oder $\text{H}_3\text{PO}_4\text{-}$ Gruppen (siehe Kapitel 3.17 als Beispiel Nafion). Der reversible Austausch der Hydroniumionen durch andere Kationen zeichnet Membranen mit saurer Polymermatrix als Kationenaustauschermembranen aus. Die geladenen Gruppen verleihen den ursprünglich hydrophoben Basispolymeren die Eigenschaft, Wasser aufnehmen zu können. Typische Werte liegen zwischen $25 - 40\text{gew.}\% \text{H}_2\text{O}$. Die Polymermatrix quillt, bis sich ein Gleichgewicht zwischen dem wirksamen osmotischen Druck und den relativ elastischen Rückstellkräften der Polymerketten einstellt. Der Ionentransport geschieht dann wie in Kapitel 3.17 beschrieben.

Zur Charakterisierung von Ionenaustauschermembranen werden i.a. als Parameter die elektrische Leitfähigkeit, der Wassergehalt, die Permeabilität und die Ionenaustauscherkapazität (IEC) herangezogen. In dieser Arbeit wird die Leitfähigkeit der Membran mit Hilfe der Impedanzspektroskopie und der IU-Kennlinien ermittelt. Die Austauscherkapazität wurde während des Herstellungsprozesses gezielt eingestellt. Die IEC beschreibt die Konzentration der Festladungsdichte (Ionen) der Membran. Diese kann durch Titration mit Natronlauge (NaOH) bestimmt werden. Dabei wird ein Stück der hergestellten Mem-

bran 24h in gesättigter Natriumchlorid-Lösung ($NaCl$) aufbewahrt. In dieser Zeit werden alle H^+ -Ionen durch Na^+ -Ionen ersetzt, und die H^+ -Ionen wandern in die Lösung



Die Kapazität der Membran wird aus der Menge an verbrauchter Base und dem Trockengewicht der Membran berechnet. Die Einheit der IEC wird üblicherweise in Milliequivalent pro Gramm trockener Membran angegeben

$$IEC \left[\frac{meq}{g} \right] = \frac{V_{NaOH}}{W_{dry}} \left[\frac{ml}{g} \right] C_{NaOH} \left[\frac{meq}{ml} \right]. \quad (5.2)$$

Eine gute Ionenaustauschermembran besitzt einen IEC von über 1. Sulfontiertes *PEEK* hat z.B. einen IEC von 1,5 – 1,8 meq/g.

5.4 Membranherstellung

Die Herstellung einer Ionenaustauschermembran kann durch verschiedene Methoden erfolgen [140]. Es können z.B. zuerst ionische Gruppen in die Monomere eingeführt werden, und anschließend die Monomere, falls nötig, mit weiteren Monomeren polymerisiert. Andererseits kann aber auch zuerst polymerisiert und dann die Membran modifiziert werden. (so wird z.B. eine Membran aus sulfoniertem Phenol mit Formaldehyd hergestellt [141]). Bei einem weiteren häufig angewendeten Verfahren wird zuerst ein sogenanntes Ionenaustauscherharz durch Pressen in ein inertes Binderpolymer eingebracht (oder das Austauscherharz in eine Matrixpolymer-Lösung suspendiert), und anschließend das Lösungsmittel abgedampft. Dieses einfache Verfahren wird von uns für das Einbetten von oxidischen Metallpartikeln in eine Polymermatrix benutzt. So stellten wir zunächst über die Sulfonierung mit Schwefelsäure ein sulfoniertes Polyetheretherketon (*sPEEK*) in Lösung her [142]. Als Lösungsmittel wurde N-Methyl-2-Pyrrolidon (NMP) verwendet.

In die Polymerlösung wurden 10gew.% der Nanooxidpartikeln hinzugegeben, um sicher zu gehen, daß die Membran nicht zu spröde wird. Dieser Wert liegt in der Nähe der Perkolationsgrenze ($\approx 40 \text{ vol}\%$ für wechselwirkungsfreie, sphärische Teilchen). Es wurden drei verschiedene Kompositmembrane hergestellt. Als Füllpartikel wurden Aluminiumoxid ($Na^+ - \beta$ -Aluminiumoxid), Aluminiumhydroxid ($Al(OH)_3$, Handelsname Bayerit oder $AlO(OH)$, Handelsname Böhmit) und Titandioxid (TiO_2 , Handelsname Hombikat) verwendet. In Abbildung 5.3 ist eine Rasterlektronenmikroskopaufnahmen (REM) von Bayerit $Al(OH)_3$ dargestellt. Das nanoskalige Pulver zu etwa $1 \mu m$ großen Partikeln aggregiert. Es ist deutlich erkennbar, daß diese Agglomerate aus kleineren Einheiten aufgebaut sind.

Zunächst wurde *sPEEK* gelöst in NMP (N-methyl-2-Pyrrolidon) in ein Becherglas gegeben. Dazu das jeweilige Oxid (berechnet auf 10gew.%). Das Ganze wird mit dem Rührstab zerkleinert und vermischt, bis man eine homogene Mischung erhält. Das Gemisch wird auf dem Rührtisch für eine halbe Stunde bei ca. $70^\circ C$ gerührt. Anschließend wird es im Vakuum entgast. Bei unseren Proben fand dieser Vorgang bei 14 – 35 Torr statt. Das Entgasen ist wichtig, da es sonst beim Membranziehen zu Blasenbildung bzw. makroskopischen Defekten kommt. Nach dem Entgasen wird das Gemisch auf eine Glasplatte geschüttet und mit dem Rakel oder einer Filmzieheinrichtung zu einer etwa $60 \mu m$ dicken Schicht gezogen. Dann wird die Membran im Vakuumofen für ca. 3 h bei $150^\circ C$ getrocknet. Wichtig dabei ist, daß das gesamte Lösungsmittel verdampft. Danach wird

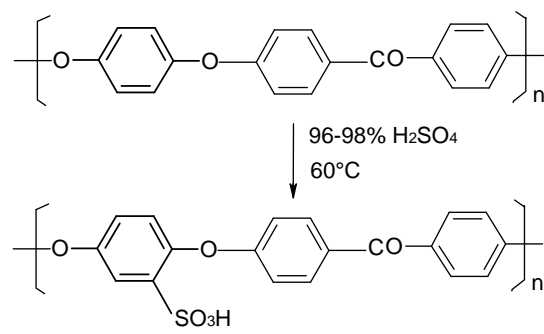


Abbildung 5.2: Sulfonierungsverfahren des Polyetheretherketons über elektrophile Substitution.

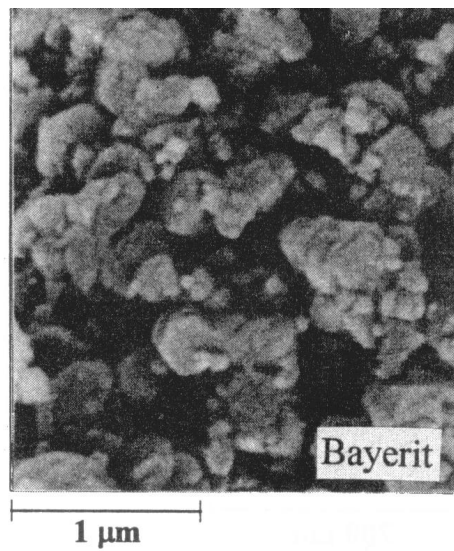


Abbildung 5.3: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von Bayerit [143]. Es bilden sich bis zu 1 μm große Oxidpartikel.

die Glasplatte zum Ablösen der Membran in destilliertes Wasser getaucht und schließlich in Wasser aufbewahrt. Alle Membrane besaßen eine Dicke von $70 \pm 5 \mu\text{m}$.

Zusätzlich wurde aus dem vielversprechendsten Material, protonenausgetauschtem $\beta^{\text{-}}$ -Aluminiumoxid ($H^+ - \beta^{\text{-}}$ -alumina), eine weitere Membran hergestellt. Dabei wurde die Konzentration der Füllpartikel auf $50\text{gew.}\%$ erhöht, um den Einfluß des Nanooxids zu erhöhen, und um sicher zu gehen, die Perkolationsgrenze überschritten zu haben. Diesmal wurde als Polymermaterial ein Säure-Basen-Blend aus *sPEEK* und *PBI* (Polybenzimidazol) eingesetzt, da dies eine vernetzte Polymerschicht bildet, und sich deshalb trotz des hohen Füllgrades als stabil herausstellte. Eine detaillierte Beschreibung des Herstellungsprozesses wird im Anhang wiedergegeben

5.5 Membrancharakterisierung durch optische Mikroskopie

Zur Kontrolle der makroskopischen Homogenität der Membranen wurde die optische Mikroskopie benutzt. In den folgenden Abbildungen sind Membranoberflächen jeweils in 100-facher Vergrößerung zu sehen. In Abbildung 5.4 ist die auf Bayerit basierende Membran zu sehen. Die Bayeritpartikel sind homogen über den gesamten Membranausschnitt verteilt. Die Perkolationsgrenze ist jedoch noch nicht erreicht, so daß bei der Leitfähigkeitsscharakterisierung der Oxidanteil noch nicht dominierend sein sollte. Interessant dagegen ist die Überprüfung der Temperaturstabilität. Abbildung 5.5 zeigt uns Aufnahmen der Vorder- und Rückseite der mit Hombikat gefüllten *sPEEK*-Membran. Auch hier zeigt sich wieder eine homogene Verteilung der Oxidteilchen. Bei Betrachtung der Rückseite sieht man allerdings, daß während des Herstellungsprozesses Partikel in der Membran absinken, und deshalb vermehrt auf der Probenrückseite auftreten. In Abbildung 5.6 sind die beiden unterschiedlichen Böhmit-Membranen dargestellt. Die obere Abbildung zeigt die mit $10\text{gew.}\%$ Böhmit gefüllte *sPEEK*-Membran, die untere die mit $50\text{gew.}\%$ Böhmit gefüllte *sPEEK - PBI*-Blendmembran. Sehr deutlich erkennt man die Unterschiede im Füllungsgrad der Membranen. Im Blendmembranfall ist die Perkolationsgrenze deutlich überschritten, so daß Ionenleitungseigenschaften auf jeden Fall auf die Oxidpartikel zurückgeführt werden können. In allen Fällen ist aber eine kleinere Partikelgröße wünschenswert, um die Homogenität weiter zu steigern. Dies war aber durch das Mahlen mit dem Thorax nicht möglich, und muß deshalb in zukünftigen Versuchen auf eine andere Weise erfolgen.

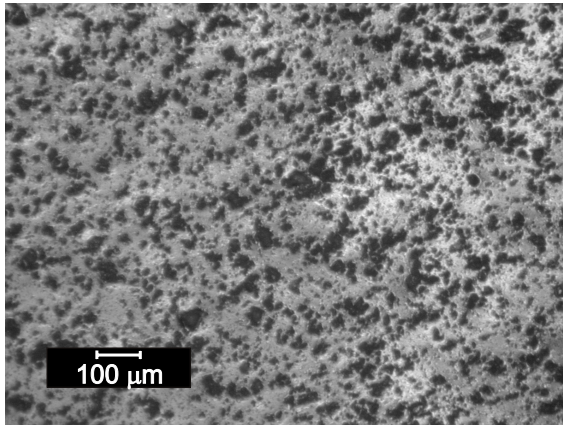
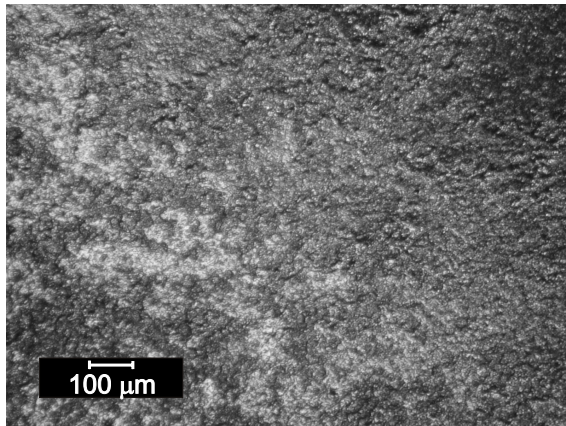
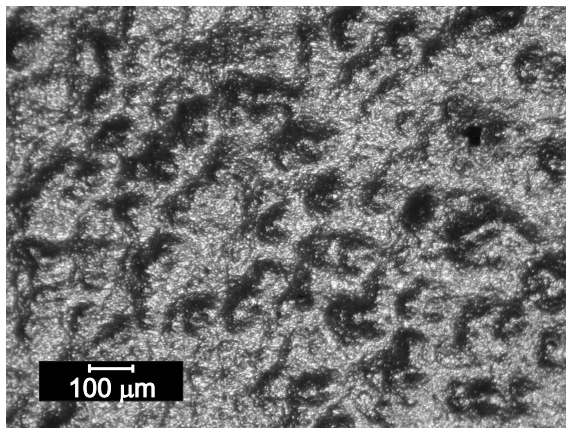


Abbildung 5.4: Mikroskopaufnahme von mit Bayerit gefüllter *sPEEK*-Membran in 100-facher Vergrößerung. Die Oxidpartikel verteilen sich gleichmäßig in der gesamten Membran.

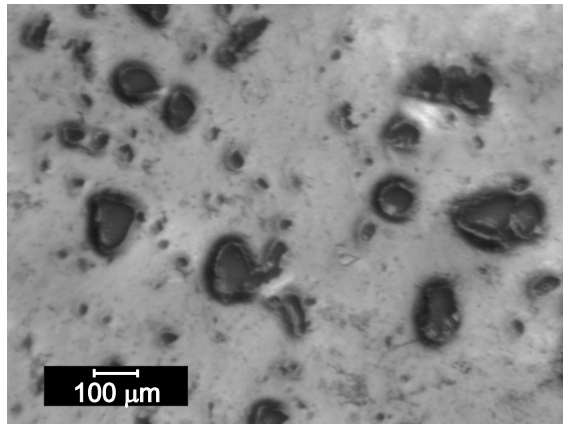


Vorderseite

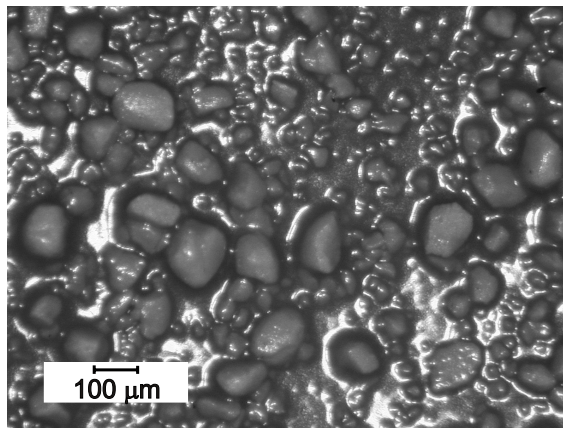


Rückseite

Abbildung 5.5: Mikroskopaufnahmen der mit nanoskaligem TiO_2 gefüllten *sPEEK*-Membran in 100-facher Vergrößerung (Probenvorderseite und -rückseite). Das Füllmaterial sinkt während des Herstellungsprozesses ab.



10gew.%



50gew.%

Abbildung 5.6: Mikroskopaufnahmen von Oben: Mit 10gew.% Böhmit gefüllte sPEEK-Membran. Unten: Mit 50gew.% Böhmit gefüllte sPEEK/PBI-Membran. Das Additiv besteht aus relativ großen Partikeln.

5.6 Kennlinien- und Impedanzcharakterisierung

5.6.1 H_2/O_2 -Betrieb

Bei den mit *sPEEK* präparierten Membranen wurde zur Kontrolle zunächst das Referenzmaterial, d.h. das reine *sPEEK* selbst, im H_2/O_2 -Betrieb untersucht. Alle Membranen wurden mit den gleichen Elektroden zu MEAs verpresst: auf der Anodenseite mit einer E-TEK-Elektrode mit einem Katalysatorgehalt von $3,5 \text{ mg PtRu/cm}^2$, und auf der Kathodenseite mit einer E-TEK-Elektrode mit einem Katalysatorgehalt von $0,96 \text{ mg Pt/cm}^2$. Mit dieser Anordnung können die Membranen sowohl im PEMFC- als auch im DMFC-Betrieb getestet werden. Abbildung 5.7 zeigt uns die Wasserstoffkennlinie. Trotz der Verwendung einer nichtoptimierten *sPEEK*-Membran mit niedrigem IEC erreicht die Zelle gute Leistungsdichten und weist im linearen Bereich einen Serienwiderstand von $\approx 0,9 \text{ } \Omega \text{ cm}^2$ auf (die besten Membranen erreichen derzeit einen Wert von ca. $0,1 \text{ } \Omega \text{ cm}^2$). Die H_2/O_2 -Kennlinien wurden bis $U = 0 \text{ V}$ aufgenommen, um die Daten über den gesamten zugänglichen Bereich vergleichen zu können. Für die Messungen mit Methanol als Brennstoff wurden neue MEAs präpariert und im H_2/O_2 -Betrieb nur bis zu $0,4 \text{ V}$ betrieben. Der aus der Kennlinie gewonnene Widerstandswert wird durch die Impedanzmessung bei $0,5 \text{ V}$ bestätigt, bei der die Anordnung einen Serienwiderstand von $1,0 \text{ } \Omega \text{ cm}^2$ aufweist. Bei $0,8 \text{ V}$ steigt dieser Wert auf $1,2 \text{ } \Omega \text{ cm}^2$ an (siehe Abbildung 5.8), was durch einen veränderten Wassergehalt der Membran, bzw. eine veränderte H^+ -Leitfähigkeit erklärt werden kann.

5.6.1.1 Strom/Spannungs -Kennlinien

In Abbildung 5.9 sind die Kennlinien für die aluminiumoxidhaltigen Kompositmembranen aufgetragen. Die Kennlinien sind deutlich schlechter geworden, da das Füllmaterial nicht die Perkolationsgrenze, ab der das Oxid auf jeden Fall durch die Membran durchgehende Kanäle bildet, erreicht hat, und somit keinen Beitrag zur Protonenleitung liefert, sondern ganz im Gegenteil durch seinen Volumenanteil noch die Leitfähigkeit der *sPEEK*-Komponente vermindert. Die Perkolationsgrenze liegt bei diesen Systemen bei ca. $30 \text{ gew.}\%$ Füllmaterial [144]. Auffallend ist die verminderte Leerlaufspannung der $Al(OH)_3$ -Probe, die durch einen veränderten Elektroden-Elektrolyt-Kontakt oder aber durch ein Gasleck in der Membran hervorgerufen wird. Die Widerstände im linearen Bereich betragen für die $\beta^{\text{-}}$ -Aluminiumoxid-Probe $25,8 \text{ } \Omega \text{ cm}^2$ und für die Bayerit-Probe $20,0 \text{ } \Omega \text{ cm}^2$.

Eine wesentlich bessere Kennlinie liefert die mit $10 \text{ gew.}\%$ TiO_2 gefüllte *sPEEK*-Membran (siehe Abbildung 5.10). Obwohl die Leerlaufspannung gegenüber der $\beta^{\text{-}}$ -Aluminiumoxid-Membran erniedrigt ist, erreicht man Leistungswerte, die immerhin halb so groß sind wie bei der reinen *sPEEK*-Membran. Erwartungsgemäß nimmt der Membranwiderstand mit steigender Temperatur ab. Bei 80° C hat die Membran noch einen Widerstand von $1,72 \text{ } \Omega \text{ cm}^2$, der bei 100° C nur noch $1,07 \text{ } \Omega \text{ cm}^2$ beträgt und bei 110° C auf $0,7 \text{ } \Omega \text{ cm}^2$ abnimmt. Die aus den Kennlinien ermittelten Membranwiderstände werden durch die Impedanzdaten bestätigt. Für die TiO_2 -haltige Membran sind diese Messungen in Abbildung 5.11 dargestellt. Der Serienwiderstand bei $0,5 \text{ V}$ beträgt $1,4 \text{ } \Omega \text{ cm}^2$, der Durchtrittswiderstand $1,2 \text{ } \Omega \text{ cm}^2$.

Da der Brennstoffzellenteststand nicht für Temperaturen größer 120° C ausgelegt ist, wurden die Proben zur Kontrolle ihrer thermischen Stabilität bis auf 200° C aufgeheizt. Al-

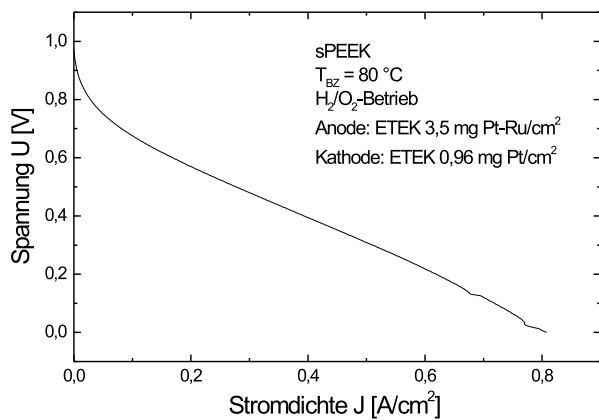


Abbildung 5.7: Kennlinie der reinen *sPEEK*-Membran im H_2/O_2 -Betrieb. Scangeswindigkeit 10 mV/s .

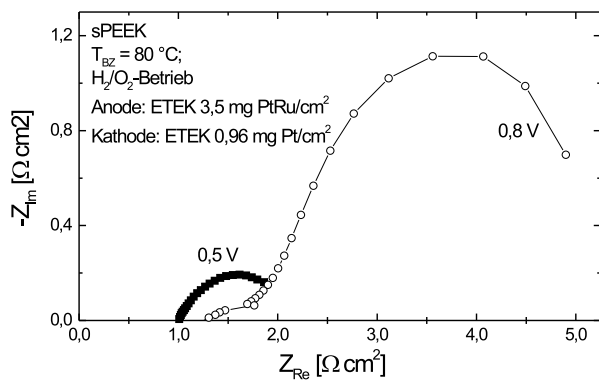


Abbildung 5.8: Nyquistplot von *sPEEK* bei $0,5$ und $0,8 \text{ V}$.

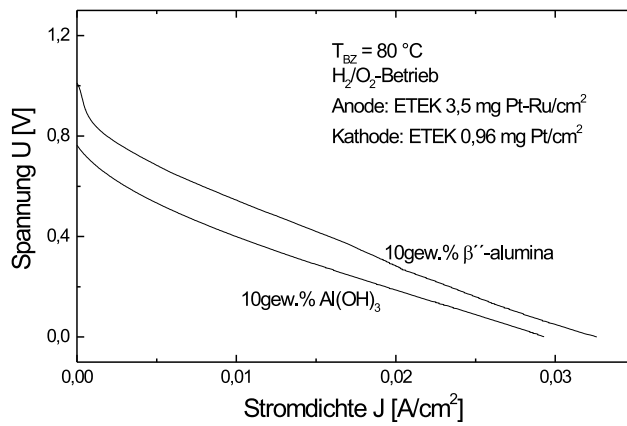


Abbildung 5.9: Kennlinien für $sPEEK$ -Membran gefüllt mit $10 \text{ gew.}\% \beta^{\alpha}$ -Aluminiumoxid oder $Al(OH)_3$ bei $80^\circ C$. Die β^{α} -Aluminiumoxid-Membran liefert eine bessere Kennlinie mit höherem Leerlaufpotential.

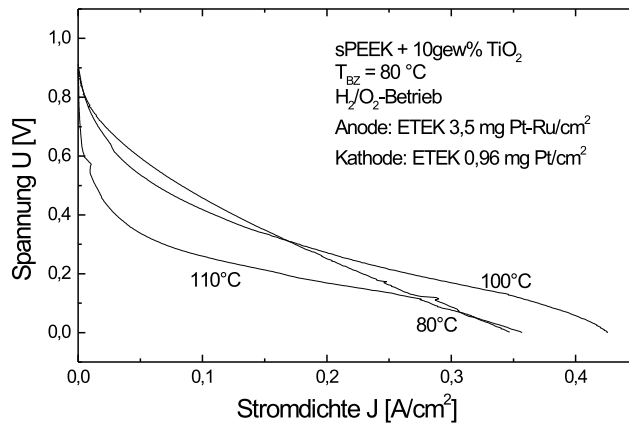


Abbildung 5.10: Kennlinie der mit $10 \text{ gew.}\% TiO_2$ gefüllten $sPEEK$ -Membran bei verschiedenen Temperaturen. Die geringere Steigung im linearen Bereich der Kennlinie mit steigender Temperatur zeigt, daß es sich um einen aktivierten Ionentransportprozeß handelt, der mit noch höherer Temperatur noch effektiver wird.

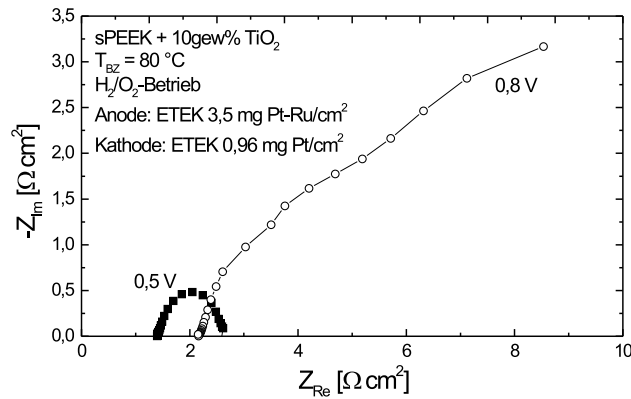


Abbildung 5.11: Impedanzmessungen der Kompositmembran aus *sPEEK* und 10 *gew.% TiO₂* bei 0,8 und 0,5 V.

le Proben überstanden die Temperaturbehandlung ohne erkennbare Schäden. Dies bedeutet, daß die Kompositmembrane vom mechanischen Standpunkt aus bei den gewünschten Temperaturen über 150°C eingesetzt werden können.

Welches Potential noch in der Weiterentwicklung dieser Membranen steckt, zeigt uns das Beispiel der Kompositmembran aus *sPEEK/PBI* und 50 *gew.% β^α-Aluminiumoxid*. In Abbildung 5.12 sehen wir die H_2/O_2 -Kennlinie dieser Membran. Der Membranwiderstand beträgt nur noch $1,2\ \Omega\text{cm}^2$ im Gegensatz zur mit nur 10 *gew.% β^α-Aluminiumoxid* gefüllten *sPEEK*-Membran, deren Widerstand $25,8\ \Omega\text{cm}^2$ betrug. Bei einem Füllgrad von 50 *gew.%* ist die Perkolationsgrenze mit Sicherheit überschritten, so daß die beobachtete Leitfähigkeit im wesentlichen von der Leitfähigkeit der Oxidpartikel bestimmt ist. Die zur Kontrolle durchgeführte Impedanzmessung am Arbeitspunkt 0,5 V einen Serienwiderstand von $0,81\ \Omega\text{cm}^2$ und einen Durchtrittswiderstand von ca. $1,2\ \Omega\text{cm}^2$ liefert (siehe Abbildung 5.13).

5.6.2 $\text{CH}_3\text{OH}/\text{O}_2$ -Betrieb

Als nächstes wurden das Verhalten der o.a. Membranen im Direktmethanolbetrieb untersucht. Nach dem Konditionieren im H_2/O_2 -Betrieb wurden im Methanol-Betrieb Kennlinien und Impedanzen bei 80°C aufgenommen, dann wurde die Temperatur zunächst auf 100°C und schließlich auf 120°C erhöht. Bei diesen Temperaturen wurden wieder Kennlinien- und Impedanzmessungen durchgeführt. Auf die Bayerit-Probe wurde allerdings verzichtet, um die Zeiten, in denen der Teststand am Temperaturlimit betrieben wurde, einzuschränken. Abbildung 5.14 zeigt die temperaturabhängigen Kennlinien der reinen *sPEEK*-, der mit 10 *gew.% β^α-Aluminiumoxid* gefüllten *sPEEK*- und der mit 10 *gew.% TiO₂* gefüllten *sPEEK*-Membran. Bei der reinen *sPEEK*-Membran hat man eine konstante Leerlaufspannung von ca. $0,7\ \text{V}$. Die Kennlinien bei 80°C und 100°C sind nahezu identisch mit einem Membranwiderstand von $4,44\ \Omega\text{cm}^2$. Bei 120°C macht sich

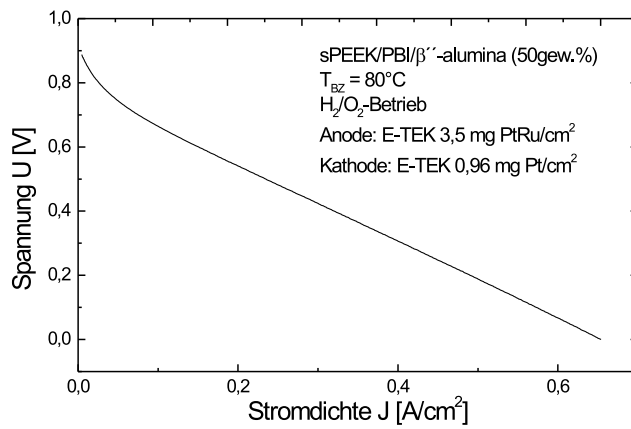


Abbildung 5.12: IU-Kennlinie im Wasserstoff-Sauerstoff-Betrieb bei 80°C der Kompositmembran aus dem Säure-Basen-Blend *sPEEK/PBI* und $50\text{gew.}\%$ β^{α} -Aluminiumoxid)

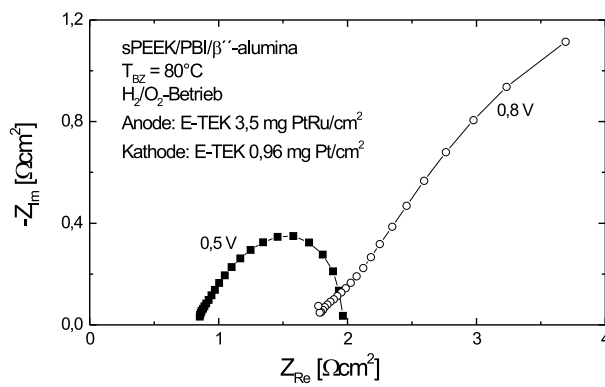


Abbildung 5.13: Impedanzmessungen von *sPEEK/PBI* mit $50\text{gew.}\%$ β^{α} -Aluminiumoxid bei 0,8 und 0,5 V.

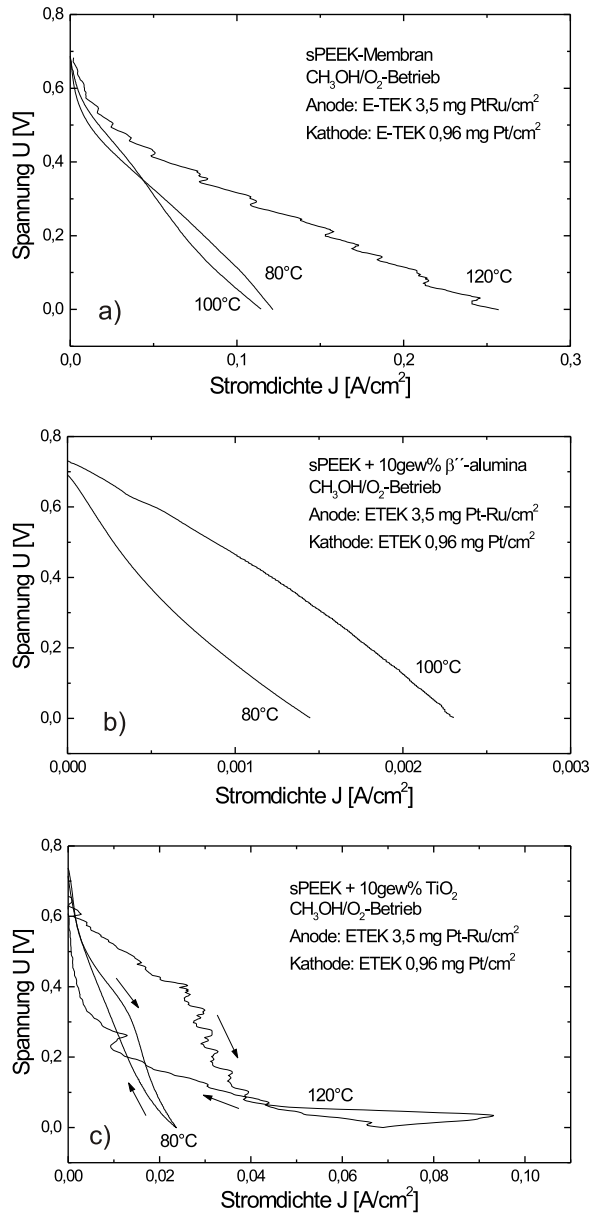


Abbildung 5.14: Temperaturabhängige Kennlinien der Kompositmembranen im Direktmethanolbetrieb. a) *sPEEK*-Membran. b) Kompositmembran aus *sPEEK* und 10 *gew.%* β''-Aluminiumoxid. c) Kompositmembran aus *sPEEK* und 10 *gew.%* TiO₂.

eine verbesserte Elektrodenkinetik im durchtrittskontrollierten Bereich bemerkbar, d.h. hier kann dem System eine relativ hohe Stromdichten entnommen werden. Der Membranwiderstand sinkt auf $2,08 \Omega \text{cm}^2$ ab. Die Kennlinie zeigt allerdings zeitweise instationäres Verhalten, was auf den hohen Wasserdampfdruck im System und die damit ungleichmäßige Befeuchtung der Membran zurückzuführen ist. Um zwei Größenordnungen kleinere Stromdichten liefert die mit β -Aluminiumoxid-gefüllte Membran aufgrund starker Schwankungen im System, die sehr wahrscheinlich auf die noch zu großen Oxidteilchen oder einen nicht vollständig protonenausgetauschten Zustand zurückzuführen sind. Bei 120°C lieferte die Zelle nur noch Stromdichten im μA -Bereich. Wesentliche Merkmale der Kennlinien dieser Membranen sind eine konstante Leerlaufspannung von $0,7 \text{ V}$ und vergleichsweise hohe Serienwiderstände. Bei 80°C beträgt dieser Widerstand $300 \Omega \text{cm}^2$ und steigt für 100°C auf $370 \Omega \text{cm}^2$ an.

Viel besser sehen die Kennlinien für die Kompositmembran mit TiO_2 -Nanopartikeln aus. Die Stromdichte der 80°C -Kennlinie ist nur um eine Größenordnung kleiner als die der *sPEEK*-Membran. Sie hat eine Leerlaufspannung von knapp über $0,7 \text{ V}$ und der Widerstand variiert zwischen $17,5$ und $31,7 \Omega \text{cm}^2$, was auf eine ungleichmäßige Befeuchtung der Membran schließen lässt. Bei Erhöhung der Temperatur auf 120°C ändert sich die Kennlinie drastisch. Es zeigen sich einerseits die von der *sPEEK*-Membran her bekannten Schwankungen, andererseits verschlechtert sich die Kennlinie bei kleinen Stromdichten stetig, bis es bei sehr kleinen Spannungen zu einem fast widerstandslosen Anstieg der Stromdichte kommt. Eine mögliche Erklärung dieses Verhaltens ist eine plötzliche Erhöhung der Protonenleitfähigkeit der Membran, die nur durch eine starke Erhöhung der Feuchtigkeit bedingt sein kann. Ähnlich wie bei den Kennlinienuntersuchungen treten auch in den Impedanzkurven starke Schwankungen bei $T > 100^\circ\text{C}$ auf. Im wesentlichen werden aber die Membranwiderstandswerte aus den Steigungen der IU-Kennlinien bestätigt.

In Abbildung 5.15 ist die Kennlinie der Kompositmembran aus *sPEEK/PBI* und $50 \text{ gew.}\% \beta$ -Aluminiumoxid dargestellt. Sie hat einen Serienwiderstand von $22,4 \Omega \text{cm}^2$ und liegt damit im Bereich der TiO_2 -Membran. Außerdem zeigt sie in ihrer Kennlinie schon bei 80°C starke Schwankungen, aufgrund deren bei höheren Temperaturen nicht mehr gemessen werden konnte. Dies ist der gleiche Wassermanagementeffekt wie bei der TiO_2 -Membran. Das Einbinden von Oxidpartikeln in eine Polymermatrix bedingt auch in diesem System große Schwierigkeiten, eine konstante Befeuchtung der Membran herzustellen. Inwieweit die Optimierung des Oxidanteils und der Größe der Oxidpartikel diese Probleme beheben können, wird Aufgabe weiterer Messungen sein.

5.7 Fazit und Ausblick

Die auf Basis von Kompositmaterialien entwickelten Membranen besitzen ausreichende mechanische Stabilität und können ohne Probleme Temperaturen von 200°C ausgesetzt werden. Bei einer noch zu erreichenden akzeptalen Leitfähigkeit spielt dann CO , wie es selbst in hochreinem Wasserstoff oder bei der Oxidation von Methanol als Zwischenprodukt vorkommt, keine Rolle mehr, da es afoxydiert und mit dem Gasstrom ausgeschieden wird. Auch bei einem hohen Anteil von Oxidpartikeln werden die Membranen nicht übermäßig spröde und können somit gut gehandhabt werden. Bei geringen Füllgraden, bei denen die Perkolationsgrenze noch nicht erreicht wird, verschlechtern die zugesetzten

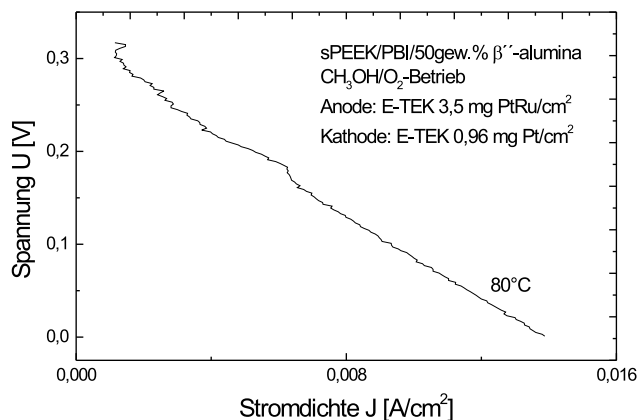


Abbildung 5.15: Kennlinie im Direktmethanolbetrieb bei 80°C der Kompositmembran aus *sPEEK/PBI* mit 50 *gew.%* β'' -Aluminiumoxid.

Oxide wie β'' -Aluminiumoxid, $\text{Al}(\text{OH})_3$ oder TiO_2 zunächst die Leitfähigkeit des Ausgangsmaterials. Die Protonenleitfähigkeit nimmt aber bei Erhöhung des Füllgrades über die Perkolationsgrenze wieder stark zu. Als vielversprechendstes der bisher untersuchten Materialien hat sich TiO_2 herausgestellt, das sowohl im H_2/O_2 - als auch im $\text{CH}_3\text{OH}/\text{O}_2$ -Betrieb gute Kennlinien liefert. Dies liegt vermutlich daran, daß das TiO_2 kaum aggregiert als nanoskaliges Pulver vorliegt und somit ein lokal mikroheterogenes auf makroskopischer Ebene jedoch homogenes System liefert.

Die Herstellung der Kompositmembran und dabei vor allem die Präparation der Oxidpartikel muß weiterentwickelt werden. Die Oxidpartikel müssen über spezielle Mahlverfahren noch weiter verkleinert werden, um eine große Oberfläche und eine noch homogenere Membran zu erhalten. Für die Optimierung der Membran-Elektroden-Einheiten muss zunächst der Kontaktwiderstand minimiert werden, bevor man die Betriebsbedingungen, unter denen ein stabiler, quasistationärer Betrieb möglich ist festlegt. Als weitere Arbeiten müssen *in situ* Tests bei Temperaturen $T \gg 100^{\circ}\text{C}$ durchgeführt werden, bei denen CO als Katalysatorgift keinen Einfluß mehr hat.

Kapitel 6

Anhang

6.1 Warburgimpedanz

In Abbildung 6.1 ist der Einfluß der Warburg- und Nernst-Impedanz auf ein Impedanzspektrum in Nyquistauftragung dargestellt.

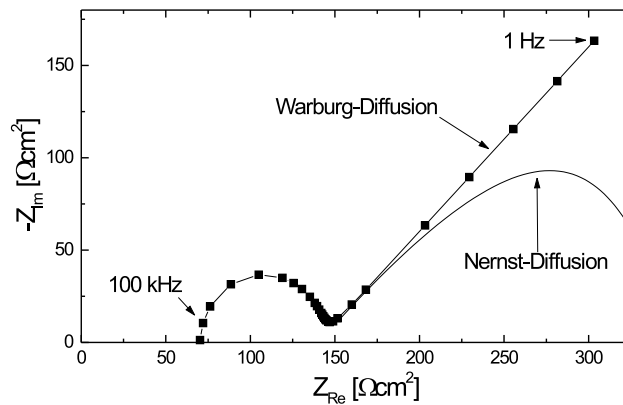


Abbildung 6.1: Warburg-Impedanz W in Nyquist-Darstellung.

6.2 XPS-Spektren und Fitparameter

In diesem typischen XPS-Sauerstoff-Spektrum sind aufgrund der hohen Symmetrie des 1s Peaks viele verschiedene Fits möglich.

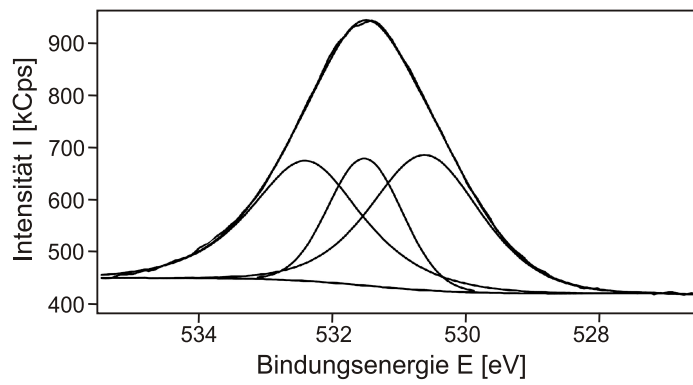


Abbildung 6.2: Typisches XPS-Sauerstoff-Spektrum des 1s Peaks.

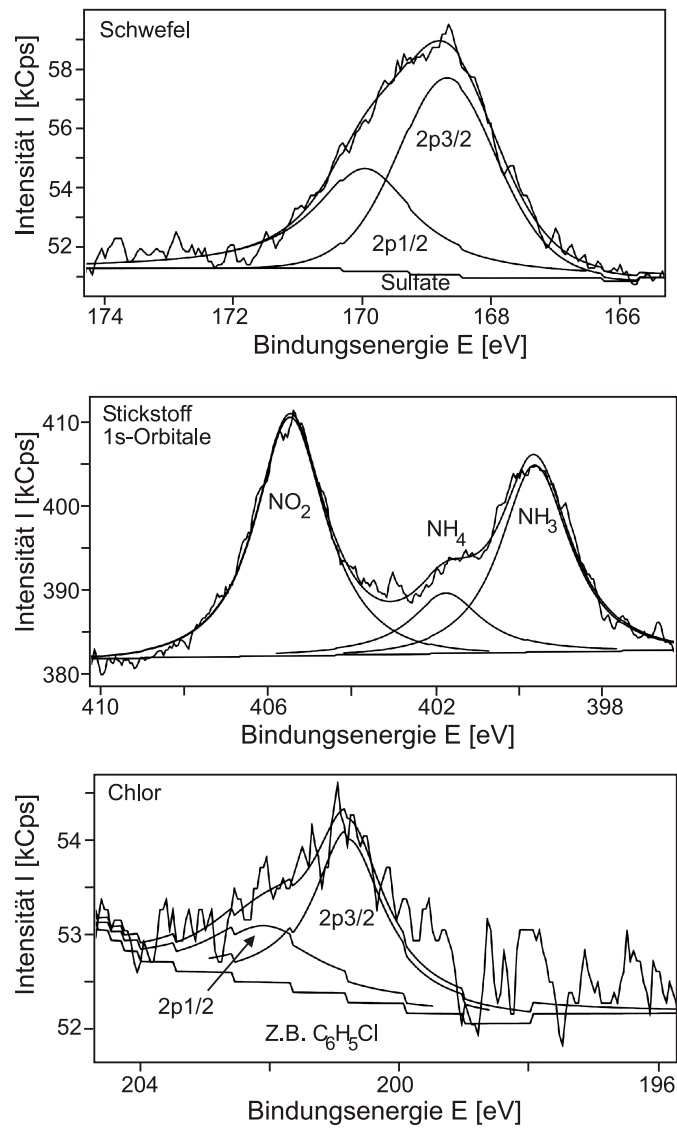


Abbildung 6.3: Typische XPS-Spektren von Schwefel, Stickstoff und Chlor.

Fitparameter für die wichtigsten XPS-Spektren.

Tabelle 6.1: Fitparameter für XPS-Kohlenstoff-Spektren

Probe	Orbital	Peakzentrum [eV]	Halbwertsbreite	Anteil [%]
CNT oxidiert	1s	284,1	1,30	57,8
CNT oxidiert	1s	285,4	2,00	31,9
CNT oxidiert	1s	286,4	2,00	5,7
CNT oxidiert	1s	288,3	2,00	4,7
CNT + Pt	1s	284,1	1,36	57,2
CNT + Pt	1s	285,6	2,00	33,3
CNT + Pt	1s	287,8	2,00	9,6
XC72 + Pt	1s	284,1	1,23	66,7
XC72 + Pt	1s	285,5	2,00	24,2
XC72 + Pt	1s	287,6	2,00	3,7
XC72 + Pt	1s	290,2	2,00	5,4

Tabelle 6.2: Fitparameter für XPS-Platin-Spektren

Probe	Orbital	Peakzentrum [eV]	Halbwertsbreite	Anteil [%]
CNT + Pt	4f7/2	73,8	1,93	38,9
CNT + Pt	4f5/2	77,0	1,50	28,8
CNT + Pt	4f7/2	75,0	1,59	3,5
CNT + Pt	4f5/2	77,9	1,32	3,1
CNT + Pt	4f7/2	75,7	1,41	11,3
CNT + Pt	4f5/2	78,4	2,07	14,4
XC72 + Pt	4f7/2	72,7	1,22	16,3
XC72 + Pt	4f5/2	76,0	1,19	22,0
XC72 + Pt	4f7/2	73,4	2,00	24,1
XC72 + Pt	4f5/2	76,6	2,00	27,3
XC72 + Pt	4f7/2	74,9	2,00	6,0
XC72 + Pt	4f5/2	78,2	2,00	4,2

Durch unterschiedliche elektrische Aufladungen der Probe liegen die Peaks nicht exakt bei den gleichen Energien, aber die chemischen Verschiebungen lassen sich betragsmäßig gut vergleichen.

Tabelle 6.3: Fitparameter für XPS-Ruthenium-Spektren

Probe	Orbital	Peakzentrum [eV]	Halbwertsbreite	Anteil [%]
CNT + <i>PtRu</i>	3p3/2	462,9	2,00	46,8
CNT + <i>PtRu</i>	3p3/2	464,2	2,00	36,1
CNT + <i>PtRu</i>	3p3/2	466,1	2,00	17,1
XC72 + <i>PtRu</i>	3p1/2	483,1	2,00	30,7
XC72 + <i>PtRu</i>	3p1/2	484,5	2,00	40,7
XC72 + <i>PtRu</i>	3p1/2	486,1	2,00	28,6

Bei der XC72-Probe wurde der Peak bei der höchsten Energie herausgerechnet, da er von der Wechselwirkung mit der durchscheinenden Unterlage stammt.

6.3 Membranherstellung

Zunächst wurde ein *sPEEK* mit IEC von $1,75 \text{ meq/g}$ in ein Becherglas gegeben. Diesem wurde als Base im Überschuß Triethylamin zur Salzbildung zugegeben. Dies ist deshalb nötig, da jedes Proton der Säure vom Triethylamin, das 1 Proton pro Molekül abgeben kann, neutralisiert werden muß. Ansonsten verbindet sich das *sPEEK* beim Zugeben von *PBI* sofort mit diesem, da *PBI* eine stärkere Base als Triethylamin ist und deshalb jedes Proton des *sPEEK* absättigen würde. Dies hätte zur Folge, daß eine *sPEEK* – *PBI*-Verbindung flockig ausfallen würde. Für unsere Membran verwendeten wir 3 g sPEEK mit einem Gesamt-IEC von $3 \cdot 1,75 \text{ meq/g} = 5,25 \frac{\text{meq}}{\text{g}}$. Da das Triethylamin ein Molekulargewicht von 101 hat und ein Proton pro Molekül abgeben kann, hat es also ein IEC von $9,9 \text{ meq/g}$. Zur Sicherheit gaben wir 1 g anstatt $0,53 \text{ g}$ Triethylamin zur *sPEEK*-Lösung hinzu. Im weiteren Prozeß verdampft das Triethylamin wieder. Die Membran soll ein Gesamt-IEC von 1 bekommen, deshalb geben wir $0,302 \text{ g PBI}$ mit einem IEC von $6,44 \text{ meq/g}$ hinzu. Das Ganze wird dann mit $3 \text{ g } \beta$ -Aluminiumoxid mit dem Rührstab vermischt und anschließend wieder nach oben beschriebenem Verfahren zur Membran verarbeitet.

Abbildungsverzeichnis

2.1	Funktionsprinzip einer Brennstoffzelle mit protonenleitendem Elektrolyt. An der Anode (Minuspol) wird Wasserstoff oxidiert. Die Elektronen wandern über den äußeren Verbraucher zur Kathode, die Protonen wandern durch den Elektrolyten. An der Kathode (Pluspol) wird Sauerstoff mit den ankommenden Elektronen und Protonen zu Wasser reduziert. Als Reaktionsort dient jeweils ein Katalysatorpartikel, der die Redoxreaktionen schneller ablaufen läßt.	10
2.2	Wirkungsgradverluste der DMFC unter typischen Betriebsbedingungen bezogen auf den unteren Heizwert des eingesetzten Methanols. Betriebstemperatur $T_{DMFC} = 110^\circ C$, Stromdichte $J = 250 mA/cm^2$, Spannung $U = 500 mV$. Alle Angaben in Promille [11].	13
3.1	Entstehung einer Potentialdifferenz zwischen Metallelektrode und Lösung seiner Ionen führt zur Ausbildung einer elektrolytischen Doppelschicht an der Phasengrenze Elektrode/Elektrolyt.	16
3.2	Modelle der elektrischen Doppelschicht: a)Helmholtz-Modell und b)Stern-Modell.	17
3.3	Vergleich der theoretischen Wirkungsgrade einer Brennstoffzelle und des Carnot-Wirkungsgrads in Abhängigkeit von der Temperatur. Bei der Carnot-Kurve gibt T_2 die tiefere Temperatur des Kreisprozesses an [21]. Das Experiment-Feld gibt den aktuellen Stand der Brennstoffzellentechnologie an.	20
3.4	Anodischer und kathodischer Ast der Kennlinie (Butler-Volmer-Gleichung für $\alpha = 0, 5$).	23
3.5	Tafelsche Geraden ($\alpha = 0, 5$).	24
3.6	IU-Kennlinie einer PEMFC. Unterschiedliche Verlustmechanismen dominieren bei verschiedenen Stromdichten. η_0 Sauerstoffreduktionsüberspannung, η_D Durchtrittsüberspannung, η_Ω Ohmsche Überspannung, η_{Diff} Diffusionsüberspannung.	27
3.7	Stromdichteabhängigkeit der PEMFC-Verlustmechanismen Diffusionsüberspannung η_{Diff} , Ohmsche Überspannung η_Ω und der Durchtrittsüberspannung η_D	27
3.8	IU-Kennlinie einer DMFC und dominierende Überspannungen in den jeweiligen Bereichen. η_0 Sauerstoffreduktions- und Methanoxidationsüberspannung, η_D Durchtrittsüberspannung, η_Ω Ohmsche Überspannung, η_{Diff} Diffusionsüberspannung.	28
3.9	Prinzip der Strom (I)/Spannungs (U)-Kennlinienaufnahme in Vierpunktmessung.	28

3.10	Grundkonfiguration des Brennstoffzellenteststands am Institut für Physikalische Elektronik.	30
3.11	Elektrisches Ersatzschaltbild einer Elektrode mit Durchtrittsreaktion.	32
3.12	Nyquistplot einer elektrochemischen Zelle mit $R_E = 1,0 \Omega cm^2$ und $R_D = 88,5 \Omega cm^2$	33
3.13	Bode-Plot einer elektrochemischen Zelle mit $R_E = 1,0 \Omega cm^2$ und $R_D = 88,5 \Omega cm^2$	33
3.14	Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus für die Impedanzspektroskopie.	34
3.15	CV-Diagramm von Platin in 1M Schwefelsäure.	36
3.16	Photoemissionsprozeß, Augerprozeß und Röntgenfluoreszenz.	38
3.17	Aufbau einer PEMFC im DMFC-Betrieb mit vergrößertem Ausschnitt der Grenzfläche Elektrode/Membran [53].	39
3.18	Anodenreaktion der PEMFC: Wasserstoff gelangt durch die Diffusionsschicht an die 3-Phasengrenze (Brennstoff/Katalysator/Elektrolyt) und wird dort in H^+ und e^- überführt.	40
3.19	Kathodenreaktion der PEMFC: O_2 gelangt durch die Diffusionsschicht an die 3-Phasengrenze und wird dort mit den aus der Anodenreaktion entstandenen Protonen und Elektronen in Wasser überführt.	40
3.20	Chemische Struktur von a) Nafion- und b) Dow-Membran.	41
3.21	Modellvorstellung des Protonentransport durch Nafion-Membranen [58].	42
3.22	Aufoxidation des CO zu CO_2	43
3.23	Strom-Spannungs-Kurven von Anode und Kathode einer DMFC und Darstellung der den Wirkungsgrad begrenzenden kinetischen und Ohmschen Verluste.	45
3.24	Adsorption von Methanol auf Platin in einem sauren Elektrolyten und Bildung des Katalysatorgiftes CO_{ads} unter schrittweiser Abgabe eines Protons und eines Elektrons [64].	45
4.1	Allotrope des Kohlenstoffs.	49
4.2	Graphitebene, die durch die Gittervektoren \vec{a}_1 und \vec{a}_2 aufgespannt wird. Eine SWNT wird durch die Richtung des Aufrollvektors $C_h(m, n)$ beschrieben [75].	50
4.3	Carbon-Nanotubes in verschiedenen Chiralitäten.	50
4.4	Optisches Absorptionsspektrum eines Nanotube-Films.	51
4.5	TEM-Aufnahme des Ausgangsmaterials (Tubes@Rice) in 200000-facher Vergrößerung. Netzwerk aus CNTs mit anderen Graphitpartikeln und Katalysatorpartikel aus dem Herstellungsprozeß.	56
4.6	TEM-Aufnahme der mit konzentrierter HNO_3 und konzentrierter H_2SO_4 oxidativ nachgereinigten Probe in 200000-facher Vergrößerung. Im Gegensatz zum Ausgangsmaterial ist das Netzwerk aufgelockert und die restlichen Graphit- und Katalysatorpartikel sind entfernt.	56
4.7	TEM-Aufnahme Pt -modifizierter Carbon-Nanotubes in 200000-facher Vergrößerung. Man erkennt Platincluster geträgert auf Nanotubebündeln.	57
4.8	TEM-Aufnahme eines einzelnen Pt modifizierten CNT-Bündels in 200000-facher Vergrößerung.	57

4.9 Statistische Auswertung der Abstände zwischen direkt benachbarten *Pt*-Clustern entlang eines einzelnen CNT-Bündels. Es kann kein Zusammenhang zwischen den Abständen der *OH*-Gruppen und dem Clusterwachstum festgestellt werden. 58

4.10 TEM-Aufnahme von CNTs modifiziert mit *Pt*- und *Ru*-Clustern in 250000-facher Vergrößerung. Die im Durchmesser ca. 20 nm breiten Katalysatorcluster sind aus einem 2 nm großen Nukleationskern gewachsen. 58

4.11 Typische XPS-Übersichtsspektren der *PtRu*/CNT-Elektrode mit Zuordnung der gemessenen Elemente *O*, *Ru*, *N*, *C*, *Cl*, *S* und *Pt*. A) Original und B) Spektrum geglättet, auf Transmission normiert und Hintergrund abgezogen. 62

4.12 XPS-Spektren für Kohlenstoff von a) XC72 + *Pt*, b) CNT oxidiert und c) CNT + *Pt*. Deutlich ist der größere *C – O*-Peak bei den CNT-Proben zu erkennen, d.h. die CNT-Proben haben mehr Sauerstoff an der Oberfläche gebunden. 63

4.13 Schematische Darstellung der Katalysatorverteilung der XC72- und der CNT-Elektrode, die beide mit *Pt*-Katalysator modifiziert sind. Beim XC72-Modell sind 2 nm große *Pt*-Cluster gleichverteilt, während beim CNT-Modell *Pt*-Cluster in verschiedenen Größen aus kleinen Clustern gewachsen sind. 65

4.14 XPS-Spektren für Platin der XC72-*Pt*- und der CNT-*Pt*-Probe. Bei der XC72-Probe überwiegt *Pt(O)* in der oxidierten Platinform, während bei der CNT-Probe *Pt(OH)₂* überwiegt. 66

4.15 Funktionalisierung und Modifizierung von Carbon Nanotubes mit Platin-Katalysator. 67

4.16 XPS-Spektren für Ruthenium der CNT-*PtRu*- und der XC72-*PtRu*-Probe. Bei der CNT-Probe ist das Verhältnis von *Ru* zu oxidiertem *Ru* gleich 1:1. Bei der XC72-Probe überwiegt die oxidierte Form im Verhältnis 1:2. 68

4.17 CV von E-TEK-Backing in 1N *H₂SO₄*. Scangeschwindigkeit 50 mV/s. 71

4.18 CVs von E-TEK, XC72 und CNT, modifiziert mit *Pt* in 1N Schwefelsäure. Scangeschwindigkeit 50 mV/s. Die E-TEK Elektrode liefert aufgrund ihrer hohen Katalysatorbelegung die größte Stromdichte, erfolgt von der CNT- und der XC72-Probe. 71

4.19 CVs von E-TEK + *Pt* und CNT + *Pt* normiert auf einen Katalysatorgehalt von 1 mg/cm². Die CNT-Probe liefert sowohl bei der Sauerstoffreduktion als auch bei der Wasserstoffoxidation wesentlich höhere Stromdichten als die XC72-Elektrode. 72

4.20 CV von Pt-Blech in einem 1M Methanol - 1N Schwefelsäure - Gemisch (120 ml : 10 ml). Scangeschwindigkeit 50 mV/s. Durch das Methanol werden die Peaks aufgrund der *CO*-Bedeckung in der Wasserstoffregion unterdrückt. Ab 400 mV setzt die Entfernung des Kohlenmonoxids ein. 73

4.21 CV von E-TEK- und CNT-Elektrode in einem 1M Methanol - 1N Schwefelsäure - Gemisch (120 ml : 10 ml). Scangeschwindigkeit 50 mV/s. Die Methanoloxidation ist bei der CNT-Elektrode gegenüber der E-TEK-Elektrode um 200 mV zu geringerer Spannung verschoben. Daraus resultiert eine geringere Überspannung. 74

4.22	Vergleich der Kennlinien von Carbon-Nanotube-Elektroden mit und ohne Nafion. $0,06 \text{ mg Pt/cm}^2$. Scangeschwindigkeit 10 mV/s . Ersichtlich wird wie wichtig eine gute und optimierte Elektrodenherstellung ist.	78
4.23	Kennlinien einer E-TEK-Elektrode, einer XC72-Elektrode und einer CNT-Elektrode auf der Anodenseite. Scangeschwindigkeit 10 mV/s	78
4.24	Leistungsdichtedaten der untersuchten MEAs. Die Leistungsdichte steigert sich mit dem Katalysatorgehalt.	79
4.25	Leistungsdichtevergleich der Elektroden E-TEK, XC72 und CNT normiert auf den Katalysatorgehalt pro 1 mg/cm^2 . Die CNT-Elektrode ist den beiden anderen weit überlegen.	79
4.26	a) Tafel-Plot der E-TEK-, XC72- und CNT-Elektrode und die daraus bestimmten Austauschstromdichten $i_{0,h}$. Alle liegen ungefähr im gleichen Bereich. b) Stromdichten normiert auf einen Katalysatorgehalt von 1 mg/cm^2 . Die CNT-Elektrode liefert eine um eine Größenordnung höhere Austauschstromdichte als die beiden anderen Elektroden.	80
4.27	Schematische Darstellung des Einflusses der Oberflächengruppen der CNTs auf die Oxidation von Wasserstoff. Die OH-Gruppen auf der CNT-Oberfläche greifen positiv in die Oxidationsreaktion ein. Es wird für die Reaktion ein weiterer Zwischenschritt angeboten, der die Austauschstromdichte erhöht.	82
4.28	Keto-Enol-ähnliche Defektstruktur im gestörten CNT-Oberflächenbereich.	83
4.29	Impedanzspektren von a) CNT-MEA (nur Anodenbogen sichtbar), b) XC72-MEA (Anode und Kathode im Spektrum sichtbar) und c) ETEK-MEA (nur Kathodenbogen sichtbar), aufgenommen bei $0,8$ und $0,5 \text{ V}$	85
4.30	Kennlinie einer CNT-MEA mit starken Stromdichteschwankungen.	86
4.31	Kenndaten von PtRu-modifizierten XC72- und CNT-Elektroden im Vergleich. a) IU-Kennlinien, b) Leistungsdichten und c) normierte Leistungsdichten. Gleiches Verhalten wie bei den mit Pt modifizierten Elektroden. Die CNT-Elektrode liefert eine sehr hohe normierte Leistungsdichte.	87
4.32	Normierter Austauschstromdichtevergleich von PtRu-modifizierten XC72- und CNT-Elektroden im H_2/O_2 -Betrieb. Die Austauschstromdichte der CNT-Elektrode ist um eine Größenordnung höher als die der XC72-Probe.	88
4.33	Impedanzspektren für PtRu-modifizierte Elektroden im H_2/O_2 -Betrieb bei $0,5$ und $0,8 \text{ V}$. a) XC72 und b) CNT. Beide Proben unterscheiden sich nur wenig im Elektrolytwiderstand. Aufgrund des höheren Katalysatorgehaltes hat die XC72-Proben einen geringeren Durchtrittswiderstand.	89
4.34	IU-Kennlinien der PtRu-modifizierten XC72- und CNT-Elektroden im Direktmethanolbetrieb. Beim DMFC-Betrieb macht sich ein Unterschied in der Katalysatorbelegung auf der Anodenseite stark bemerkbar.	90
4.35	Leistungsdichtevergleich und Tafel-Plots der XC72- und CNT-Elektroden im CH_3OH/O_2 -Betrieb. Auch im DMFC-Betrieb liefert die CNT-Elektrode eine um eine Größenordnung höhere Austauschstromdichte und Leistungsdichte.	91
4.36	Impedanzspektren der XC72- und der CNT-MEA bei $0,15 \text{ V}$ im Direktmethanolbetrieb. Der Elektrolytwiderstand ist aufgrund des hohen Wassergehaltes sehr niedrig. Die hohen Durchtrittswiderstände zeigen, daß der Katalysatorgehalt für hohe Leistungsdichten zu niedrig ist.	92

5.1 Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit von Ionenleitern. Der technisch interessante Bereich beginnt bei 150°C aufwärts, da in diesem Bereich keine Kohlenmonoxidvergiftung des Katalysators mehr stattfindet. 95

5.2 Sulfonierungsverfahren des Polyetheretherketons über elektrophile Substitution. 97

5.3 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von Bayerit [143]. Es bilden sich bis zu 1 µm große Oxidpartikel. 97

5.4 Mikroskopaufnahme von mit Bayerit gefüllter sPEEK-Membran in 100-facher Vergrößerung. Die Oxidpartikel verteilen sich gleichmäßig in der gesamten Membran. 99

5.5 Mikroskopaufnahmen der mit nanoskaligem TiO₂ gefüllten sPEEK-Membran in 100-facher Vergrößerung (Probenvorderseite und -rückseite). Das Füllmaterial sinkt während des Herstellungsprozesses ab. 100

5.6 Mikroskopaufnahmen von Oben: Mit 10gew.% Böhmit gefüllte sPEEK-Membran. Unten: Mit 50gew.% Böhmit gefüllte sPEEK/PBI-Membran. Das Additiv besteht aus relativ großen Partikeln. 101

5.7 Kennlinie der reinen sPEEK-Membran im H₂/O₂-Betrieb. Scangeschwindigkeit 10 mV/s. 103

5.8 Nyquistplot von sPEEK bei 0,5 und 0,8 V. 103

5.9 Kennlinien für sPEEK-Membran gefüllt mit 10gew.% β^α-Aluminiumoxid oder Al(OH)₃ bei 80°C. Die β^α-Aluminiumoxid-Membran liefert eine bessere Kennlinie mit höherem Leerlaufpotential. 104

5.10 Kennlinie der mit 10gew.% TiO₂ gefüllten sPEEK-Membran bei verschiedenen Temperaturen. Die geringer werdende Steigung im linearen Bereich der Kennlinie mit steigender Temperatur zeigt, daß es sich um einen aktivierten Ionentransportprozeß handelt, der mit noch höherer Temperatur noch effektiver wird. 104

5.11 Impedanzmessungen der Kompositmembran aus sPEEK und 10gew.%TiO₂ bei 0,8 und 0,5 V. 105

5.12 IU-Kennlinie im Wasserstoff-Sauerstoff-Betrieb bei 80°C der Kompositmembran aus dem Säure-Basen-Blend sPEEK/PBI und 50gew.% β^α-Aluminiumoxid) 106

5.13 Impedanzmessungen von sPEEK/PBI mit 50gew.% β^α-Aluminiumoxid bei 0,8 und 0,5 V. 106

5.14 Temperaturabhängige Kennlinien der Kompositmembranen im Direktmethanolbetrieb. a) sPEEK-Membran. b) Kompositmembran aus sPEEK und 10gew.% β^α-Aluminiumoxid. c)Kompositmembran aus sPEEK und 10gew.% TiO₂. 107

5.15 Kennlinie im Direktmethanolbetrieb bei 80°C der Kompositmembran aus sPEEK/PBI mit 50gew.% β^α-Aluminiumoxid. 109

6.1 Warburg-Impedanz *W* in Nyquist-Darstellung. 111

6.2 Typisches XPS-Sauerstoff-Spektrum des 1s Peaks. 112

6.3 Typische XPS-Spektren von Schwefel, Stickstoff und Chlor. 113

Tabellenverzeichnis

2.1	Übersicht über die wichtigsten Brennstoffzellentypen [7].	12
3.1	Bindungsenthalpien ΔH^0 , Entropien S^0 und Freie Reaktionsenthalpien ΔG^0 für H_2 , O_2 und H_2O [18].	18
3.2	Die wichtigsten Impedanzelemente.	34
4.1	Austauschstromdichte verschiedener Elektrodenmaterialien bei der Sauerstoffreduktion in Schwefelsäure [87].	52
4.2	Für die XPS relevante Elemente, Orbitale und energetische Peaklagen [113].	60
4.3	Zusammensetzung der untersuchten Elektroden aus XPS-Daten in Atomprozent.	60
4.4	Leitfähigkeiten der Elektroden ($T = 300\text{ K}$).	69
6.1	Fitparameter für XPS-Kohlenstoff-Spektren	114
6.2	Fitparameter für XPS-Platin-Spektren	114
6.3	Fitparameter für XPS-Ruthenium-Spektren	115

Abkürzungsverzeichnis

α	Durchtrittsfaktor
η	Wirkungsgrad
η_c	Konzentrationsüberspannung
η_D	Durchtrittsüberspannung
η_{Diff}	Diffusionsüberspannung
ϕ	Potential
μ	chemisches Potential
μ	chemisches Potential der Komponente i
γ	Aktivitätskoeffizient
γ_i	stöchiometrischer Faktor
Θ	Belegungsgrad
a	Aktivität
AFC	Alkalische Brennstoffzelle
Al_2O_3	Aluminiumoxid
$Al(OH)_3$	Aluminiumhydroxid
BZ	Brennstoffzelle
c	Konzentration
C	Kohlenstoff
C_D	Doppelschichtkapazität
CH_3OH	Methanol
Cl	Chlor
CNT	Carbonnanotube
CO	Kohlenmonoxid
CO_2	Kohlendioxid
CV	Cyclovoltammetrie
CVD	chemische Vakuumdeposition
D_{ij}	binärer Diffusionskoeffizient
d_{NT}	Nanotubedurchmesser
DMFC	Direktmethanolbrennstoffzelle
DOS	Zustandsdichte
DTA	Differenzthermoanalyse
E_0^{ref}	reversible Leerlaufspannung
E_b	Bindungsenergie
E_{gap}	Energieschlücke
E_k	kinetische Energie
EMK	elektromotorische Kraft
F	Faradaykonstante
F	Fluor
F_{CH_3OH}	Methanolfluß
F_{H_2}	Wasserstofffluß
F_{O_2}	Sauerstofffluß
G	Freie Reaktionsenthalpie
$h\nu$	Photonenenergie
H^0	Standard-Reaktionsenthalpie

H_2	Wasserstoff
H_2O	Wasser
H_2PtCl_6	Hexachloroplatinat
H^+	Proton
HNO_3	Salpetersäure
H_2SO_4	Schwefelsäure
J	Stromdichte
J_0^{ref}	Austauschstromdichte
J_{sc}	Kurzschlußstromdichte
IEC	Ionenaustauscherkapazität
IMFC	Indirekte Methanolbrennstoffzelle
IS	Impedanzspektroskopie
k	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante
L	Induktivität
MCFC	Schmelzkarbonatbrennstoffzelle
MEA	Membran-Elektroden-Anordnung
MFC	Gasflußmesser
MWNT	mehrwandige Kohlenstoff-Nanoröhren
N	Molzahl
n^*	Anzahl der beteiligten Elektronen
Na	Natrium
NHE	Normalwasserstoffelektrode
NMP	N-methyl-2-Pyrrolidon
NH_4^+	Ammoniumion
NO_x	Stickoxid
O_2	Sauerstoff
OH	Hydroxylgruppe
p	Druck
P_i	Partialdruck der Komponente i
PAFC	Phosphorsaure Brennstoffzelle
PEMFC	Polymermembranbrennstoffzelle
PBI	Polybenzimidazol
Pt	Platin
R	Widerstand
R_D	Durchtrittswiderstand
R_E	Elektrolytwiderstand
Ru	Ruthenium
S	Schwefel
S^0	Standard-Bildungsentropie
SO_3H	Sulfonsäuregruppe
SCE	Standardcalomelektrode
SOFC	Festoxidbrennstoffzelle
sPEEK	sulfoniertes Polyetheretherketon
sPSU	sulfoniertes Polyethersulfon
STM	Rastertunnelmikroskop
SWNT	einwandige Kohlenstoff-Nanoröhren
T	Temperatur

T_{BZ}	Betriebstemperatur der Brennstoffzelle
T_{H_2}	Befeuchtertemperatur Wasserstoff
T_{O_2}	Befeuchtertemperatur Sauerstoff
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
TGA	Thermogravimetrie
TiO_2	Titandioxid
U	Spannung
U_0	Leerlaufspannung
V	Volumen
W	Warburgglied
XC72	Graphitmaterial
XPS	Röntgeninduzierte Photoelektronenspektroskopie
Z	Impedanz

Literaturverzeichnis

- [1] K. Kordesch, G. Simander, *Fuel Cells and Their Applications* (VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1996) S. 11.
- [2] K. Ledjeff, *Brennstoffzellen Entwicklung-Technologie-Anwendung* (C. F. Müller Verlag, Heidelberg, 1995) S. 25.
- [3] C. Wood, in *Encyclopedia of energy technology and the environment*, edited by A. Bisio and S. Boots (John Wiley & Sons, New York, 1995).
- [4] A. J. Appleby, F. R. Foulkes, *Fuel Cell Handbook* (Krieger Publishing Company, Malabar, 1993) S. 7ff.
- [5] G. Sandstede, *From electrocatalysis to fuel cells* (University of Washington Press, Seattle, 1972) S.1ff.
- [6] C-J. Winter, *Wasserstoff als Energieträger - 22 Argumente*, Vortrag auf der Wasserstoff-Expo, Hamburg 2001.
- [7] Seite 30 in Ref [2].
- [8] W. Zittel, in *3. Deutsches Kraftstoff- und Motor-Kolloquium* (Schriftenreihe Praxis-Forum, Neu-Isenburg/Frankfurt, 1996) S. 177.
- [9] S. Gottesfeld, T. A. Zawodzinski, in *Advances in Electrochemical Science and Engineering Vol. 5*, edited by R. C. Alkire, H. Gerischer, D. M. Kolb, C. W. Tobias (Viley-VCH Verlag, Weinheim, 1999) S. 219ff.
- [10] *Fuel Cell Handbook*, edited by J. H. Hirschenhofer, R. R. Engleman (M. G. Klett, Morgantown, 1998) S. 1-3ff.
- [11] J. T. Müller, *Direktverstromung flüssiger Energieträger in Brennstoffzellen*, Dissertation, RWTH Aachen (Shaker Verlag, Aachen, 2000).
- [12] P. W. Atkins, *Physikalische Chemie* (VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1987) S. 813.
- [13] Seite 813 in Ref [12].
- [14] G. Gouy, *J. Phys.* **9**, 457 (1910).
- [15] D. L. Chapman, *Phil. Mag.* **25**, 475 (1913).

- [16] C. H. Hamann, W. Vielstich, *Elektrochemie* (Wiley-VCH, 3. überarb. Auflage, Weinheim - New York - Chichester - Brisbane - Singapore - Toronto, 1998) S. 107f.
- [17] P. W. Atkins, *Physikalische Chemie* (VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1990) S. 272.
- [18] Seite 79 in Ref [16].
- [19] D. Bevers, *Elektroden-Membran Verbundstrukturen für Membran-Brennstoffzellen*, Dissertation, Universität Stuttgart (Fortschrittsberichte VDI Reihe 6 Nr. 405, VDI-Verlag, Düsseldorf, 1998) S. 5.
- [20] Seite 44 in Ref [1].
- [21] Seite 47 in Ref [1].
- [22] A. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical methods* (John Wiley & Sons, 1980) S. 100ff.
- [23] Seite 812ff in Ref [17].
- [24] W. Schmickler, *Grundlagen der Elektrochemie* (Friedrich Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft mbH, 1996) S. 100ff.
- [25] Seite 155 in Ref [16].
- [26] H. Fischer, H. Kaul, *Mathematik für Physiker* (B. G. Teubner, Stuttgart, 1990) S. 188.
- [27] Seite 157 in Ref [16].
- [28] Seite 742 in Ref [17].
- [29] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, E. Weibel, *Phys. Rev. Lett.* **49**, 57 (1982).
- [30] S. Völkening, K. Bedürftig, K. Jacobi, J. Wintterlin, G. Ertl, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 2672 (1999).
- [31] M. Bonn, S. Funk, Ch. Hess, D. N. Denzler, C. Stampfl, M. Scheffler, M. Wolf, G. Ertl, *Science* **285**, 1042 (1999).
- [32] K. J. Vetter, *Elektrochemische Kinetik* (Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg, 1961) S. 412ff.
- [33] M. Breiter, R. Clamroth, *Z. Elektrochem.* **58**, 493 (1954).
- [34] G. Bender, *Transportmechanismen und Wasserhaushalt einer Polymer-Elektrolyt-Membran-Brennstoffzelle*, 2. Semesterarbeit, Universität Stuttgart (1998) S. 10.
- [35] J. Sauler, *Konzeption und Aufbau einer computerunterstützten Steuerung und Regelung eines Brennstoffzellenmeßstandes*, 1. Semesterarbeit, Universität Stuttgart (1998) S. 24f.

- [36] J. R. Macdonald, *Impedance Spectroscopy* (John Wiley & Sons, 1987) S. VII.
- [37] C. Gabrielli, Technical Report Number 004/83, Solartron Instruments (1984) S. 1.
- [38] M. Sluyters-Rehbach, J. H. Sluyters, in *Electroanalytical Chemistry Vol. 4*, edited by A. J. Bard (Marcel Dekker - New York, 1970) S.3.
- [39] D. Ende, K.-M. Mangold, *Chemie in unserer Zeit* **27**, 137 (1993).
- [40] S. Ahn, B. J. Tatarchuk, *J. Electrochem. Soc.* **142**, 4169 (1995).
- [41] R. Greef, R. Peat, L. M. Peter, D. Pletcher, J. Robnison, *Instrumental Methods in Electrochemistry* (Ellis Horwood Limited, West Sussex 1985) S. 178.
- [42] E. Gileadi, *Electrode Kinetics for Chemists, Chemical Engineers and Material Scientists* (VCH New York, 1993) S. 403ff.
- [43] Seite 252 in Ref [16].
- [44] Seite 86 in Ref [16].
- [45] Seite 251ff in Ref [16].
- [46] Seite 213ff in Ref [22].
- [47] Seite 492 in Ref [17].
- [48] J. W. Niemantsverdriet, *Spectroscopy in Catalysis* (VCH Weinheim, 1993) S. 39.
- [49] Seite 605 in Ref [22].
- [50] L. Reimer, *Transmission Electron Microscopy* (Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, 1993) S. 1ff.
- [51] P. Buseck, J. Cowley, L. Eyring, *High-Resolution Transmission Electron Microscopy* (Oxford University Press, New York, 1988) S. 3ff.
- [52] G. Thomas, M. J. Goringe, *Transmission Electron Microscopy of Materials* (John Wiley & Sons, New York - Chichester - Brisbane - Toronto, 1979) S. 1ff.
- [53] E. Haug, *Elektrochemische und massenspektrometrische Untersuchungen an Direktmethanolbrennstoffzellen*, Diplomarbeit, Universität Stuttgart (1999) S. 30.
- [54] Seite 200 in Ref [9].
- [55] M. Eikerling, A. A. Kornyshev, U. Stimming, *J. Phys. Chem. B* **101**, 10807 (1997).
- [56] T. Koppel, *Powering the Future* (John Wiley & Sons Canada Ltd, Toronto-New York-Chichester-Weinheim-Brisbane-Singapore, 1999) S. 91.
- [57] Y. W. Hsu, T. D. Gierke, *Journal of Membrane Science* **13**, 307 (1983).
- [58] Seite 368 in 16].

- [59] Seite 368 in Ref [16].
- [60] Seite 45 in Ref [1].
- [61] A. Hamnett, *Catalysis Today* **38**, 445 (1997).
- [62] M. P. Hogarth, G. A. Hards, *Platinum Metals Rev.* **40**, 150 (1996).
- [63] Seite 7 in Ref [11].
- [64] Siehe Ref [62].
- [65] Siehe Ref [62].
- [66] G. T. Burstein, C. J. Barnett, A. R. Kucernak, K. R. Williams, *Catalysis Today* **38**, 425 (1997).
- [67] G. L. Troughton, A. Hamnett, *Bull. Electrochem.* **7**, 488 (1991).
- [68] A. S. Arico, Z. Poltarzewski, H. Kim, A. Morana, N. Giordano, V. Antonucci, *J. Power Sources* **55**, 159 (1995).
- [69] Seite 205 in Ref [16].
- [70] S. Gottesfeld, J. Pafford, *J. Electrochem. Soc.* **135**, 2651 (1988).
- [71] S. Gottesfeld, US Patent 4 910 099 (1990).
- [72] U. Stimming, K. A. Friedrich, W. Unkauf, DE Patent DE19971010819 19970315 (1998).
- [73] S. Iijima, *Nature* **354**, 56 (1991).
- [74] K. Tanaka, M. Okada, Y. Huang, in *The Science and Technology of Carbon Nanotubes*, edited by K. Tanaka, T. Yamabe, K. Fukui (Elsevier Science Ltd. 1999) S. 42.
- [75] G. S. Duesberg, *Reinigung und Charakterisierung von Kohlenstoff-Nanoröhren*, Dissertation, Universität Tübingen, (2001) S. 5.
- [76] R. A. Jishi, M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, *Phys. Rev. B.* **47**, (1993).
- [77] O. Jost, A. A. Gorbunov, W. Pompe, T. Pichler, R. Friedlein, M. Knupfer, M. Reibold, H. D. Bauer, L. Dunsch, M. S. Golden, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 2217 (1999).
- [78] P. Kim, C. M. Lieber, *Science* **286**, 2148 (1999).
- [79] J. Kong, N. R. Franklin, C. W. Zhou, M. G. Chapline, S. Peng, K. J. Cho, H. J. Dai, *Science* **287**, 622 (2000).
- [80] R. H. Baughman, C. X. Cui, A. A. Zakhidov, Z. Iqbal, J. N. Barisci, G. M. Spinks, G. G. Wallace, A. Mazzoldi, D. De Rossi, A. G. Rinzler, O. Jaschinski, S. Roth, M. Kertesz, *Science* **284**, 1340 (1999).

- [81] J. H. Hafner, C. L. Cheung, C. M. Lieber, *Nature* **398**, 761 (1999).
- [82] W. A. de Heer, A. Chatelain, D. Ugarte, *Science* **270**, 1179 (1996).
- [83] P. Calvert, in *Carbon Nanotubes - Preparation and Properties*, edited by T. W. Ebbesen (CRC Press, 1997) S. 282.
- [84] A. C. Dillon, K. M. Jones, T. A. Bekkedahl, C. H. Kiang, D. S. Bethune, M. J. Heben, *Science* **386**, 377 (1997).
- [85] C. Nutzenadel, A. Zuttel, D. Chatouni, L. Schlapbach, *Electrochem. Solid State Lett.* **2**, 30 (1999).
- [86] Q. Y. Wang, J. K. Johnson, *J. Phys. Chem. B* **103**, 4809 (1999).
- [87] P. J. Britto, K. S. V. Santhanam, A. Rubio, J. A. Alonso, P. M. Ajayan, *Advanced Materials* **11**, 154 (1999).
- [88] C. A. Bessel, K. Laubernds, N. M. Rodriguez, R. T. K. Baker, *J. Phys. Chem. B* **105**, 1115 (2001).
- [89] M. Yumura, in *The Science and Technology of Carbon Nanotubes*, edited by K. Tanaka, T. Yamabe, K. Fukui (Elsevier Science Ltd., 1999) S. 3.
- [90] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, *Nature* **318**, 162 (1985).
- [91] A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. J. Dai, P. Petit, J. Robert, C. H. Xu, Y. H. Lee, S. G. Kim, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, G. E. Scuseria, D. Tomanek, J. E. Fischer, R. E. Smalley, *Science* **273**, 483 (1996).
- [92] H. Dai, *Physics World* **13**, 43 (2000).
- [93] S. S. Fan, M. G. Chapline, N. R. Franklin, T. W. Tomblor, A. M. Cassell, H. J. Dai, *Science* **283**, 512 (1999).
- [94] W. K. Hsu, M. Terrones, J. P. Hare, H. Terrones, H. W. Kroto, D. R. M. Walton, *Chem. Phys. Lett.* **262**, 161 (1996).
- [95] D. Laplaze, P. Bernier, W. K. Maser, G. Flamant, T. Guillard, A. Loiseau, *Carbon* **36**, 685 (1998).
- [96] T. W. Ebbesen, in *Carbon Nanotubes - Preparation and Properties*, edited by T. W. Ebbesen (CRC Press, 1997) S. 139f.
- [97] N. Yao, V. Lordi, S. X. C. Ma, E. Dujardin, A. Krishnan, M. M. J. Treacy, T. W. Ebbesen, *J. Mater. Res.* **13**, 2432 (1998).
- [98] H. Hiura, T. W. Ebbesen, K. Tanigaki, *Adv. Mater* **7**, 275 (1995).
- [99] C. N. R. Rao, A. Govindaraj, B. C. Satishkumar, *Chem. Comm.* 1525(1996).
- [100] K. Tohji, H. Takahashi, Y. Shinoka, N. Shimizu, B. Jeyadevan, I. Matsuoka, Y. Saito, A. Kasuya, T. Ohsuna, K. Hiraga, Y. Nishina, *Nature* **383**, 679 (1996).

- [101] S. Bandow, S. Asaka, X. Zhao, Y. Ando, *Appl. Phys. A* **67**, 23 (1998).
- [102] A. G. Rinzler, J. Liu, H. Dai, P. Nikolaev, G. B. Huffman, F. J. Rodriguez-Macias, P. J. Boul, A. H. Lu, D. Heyman, D. T. Colbert, R. S. Lee, J. E. Fischer, A. M. Rao, P. C. Eklund, R. E. Smalley, *Appl. Phys. A* **67**, 29 (1998).
- [103] G. S. Duesberg, J. Muster, V. Krstic, M. Burghard, S. Roth, *Appl. Phys. A* **67**, 117 (1998).
- [104] Seite 28 in Ref [75].
- [105] R. Yu, L. Chen, Q. Liu, J. Lin, K-L. Tan, S. C. Ng, H. S. O. Chan, G-Q. Xu, T. S. A. Hor, *Chem. Mater.* **10**, 718 (1998).
- [106] J. M. Planeix, N. Coustel, B. Coq, V. Brotons, P. S. Kumbhar, R. Dutartre, P. Geneste, P. Bernier, P. M. Ajayan, *J. Am. Chem. Soc* **116**, 7935 (1994).
- [107] E. T. Mickelson, C. B. Huffmann, A. G. Rinzler, R. E. Smalley, R. H. Hauge, J. L. Margrave, *Chem. Phys. Lett.* **296**, 188 (1998).
- [108] S. C. Tsang, Y. K. Chen, J. P. F. Harris, M. L. H. J. Green, *Nature* **372**, 159 (1994).
- [109] K. C. J. Hwang, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **117**, 173(1995).
- [110] H. Hiura, T. W. Ebbesen, K. Tanigaki, *Adv. Mater.* **7**, 275 (1995).
- [111] R. M. Lago, S. C. Tsang, K. L. Lu, Y. K. Chen, M. L. H. J. Green, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 1355 (1995).
- [112] E-TEK, Inc., Internetseite: www.ETEK-inc.com/C1-7.html.
- [113] J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, K. D. Bomben, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, edited by J. Chastain, (Perkin-Elmer Corporation, Eden Prairie, 1992) S. 45ff.
- [114] C. D. Wagner, W. M. Riggs, L. E. Davis, J. F. Moulder, *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, edited by G. E. Muilenberg, (Perkin-Elmer Corporation, Eden Prairie, 1979) S. 24ff.
- [115] L. Y. Chiang, L. Y. Wang, J. W. Swirczewski, S. Soled, S. J. Cameron, *J. Org. Chem* **59**, 2960 (1994).
- [116] R. Yu, L. Chen, Q. Liu, J. Lin, K-L. Tan, S. C. Ng, H. S. O. Chan, G-Q. Xu, T. S. A. Hor, *Chem. Mater.* **10**, 718 (1998).
- [117] M. Attekum, G. K. Wetheim, *Phys. Rev. Lett.* **43**, 1896 (1979).
- [118] C. Lamy, J-M. Leger, in *New Materials For Fuel Cell And Modern Battery Systems II*, edited by O. Savadogo and P. R. Roberge (Ecole Polytechnique Montreal, 1997) S. 486.

- [119] Dr. L. Jörissen, persönliche Mitteilung, Zentrum für Sonnenenergie und Wasserstoffforschung, Ulm.
- [120] Seite 63 in Ref [11].
- [121] Seite 28 in Ref [11].
- [122] J. Kallo, *Palladium-modifizierte Polymer-Elektrolyt-Membran-Brennstoffzellen im Wasserstoff- und Methanolbetrieb*, Diplomarbeit, Universität Stuttgart (1998) S. 22.
- [123] Seite 62 in Ref [53].
- [124] Dr. L. Jörissen, persönliche Mitteilung, Zentrum für Sonnenenergie und Wasserstoffforschung, Ulm.
- [125] S. Jofa, B. Kabanow, E. Kuchinsky, F. Chistyakow, J. phys. Chem. USSR **13**, 1105 (1939).
- [126] E. P. Andrejewa, J. phys. Chem. USSR **29**, 699 (1955).
- [127] Dr. C. Stone, persönliche Mitteilung, Ballard Power Systems (Vancouver, Kanada).
- [128] P. L. Antonucci, A. S. Aricò, P. Creti, E. Ramunni, V. Antonucci, Solid State Ionics **125**, 431 (1999).
- [129] G. Bender, *Fuel Cell Application of Poly-Ether-Ether-Keto: Electrochemical Reaction Kinetics and Dielectric Constant*, Diplomarbeit, Universität Stuttgart (1999).
- [130] J. S. Wainright, J. T. Wang, D. Weng, R. S. Savinell, M. Litt, J. Electrochem. Soc. **140**, L121 (1995).
- [131] J. Kerres, A. Ullrich, T. Häring, M. Baldauf, U. Gebhardt, W. Preidel, J. New Mat. Electrochem. Systems **3**, 129 (2000).
- [132] J. Kerres, A. Ullrich, F. Meier, T. Häring, Solid State Ionics **125**, 243 (1999).
- [133] F. Philipps, N. Nicoloso, in *DECHEMA-Monographien*, edited by J. Russow, G. Sandstede, R. Staab, **14**, 306 (1999).
- [134] Seite 42 in Ref [53]
- [135] M. Walker, K.-M. Baumgaertner, M. Kaiser, J. Kerres, A. Ullrich, E. Raeuchle, J. Appl. Poly. Sci. **74**, 67 (1999).
- [136] P. L. Antonucci, A. S. Aricò, P. Creti, E. Ramunni, V. Antonucci, Solid State Ionics **125**, 431 (1999).
- [137] A. P. de Kroon, *Phasenbeziehungen im Bereich der Beta-Aluminate des Systems $K_2O - MgO - Al_2O_3$* , Dissertation, Universität Stuttgart (Stuttgart, 1996) S. 124.

- [138] H. G. Elias, *Makromoleküle Vol. 1*, (Hüthig und Wepf, Basel - Heidelberg - New York, 1990) S. 700.
- [139] H. Holdik, *Impedanzspektroskopische Charakterisierung von tensidverursachten Foulingvorgängen an Ionenaustauscher-Membranen*, Dissertation, Universität des Saarlandes (Saarbrücken, 1999) S. 10.
- [140] W. Cui, *Entwicklung und Charakterisierung von Kationenaustauschermembranen aus Arylpolymeren*, Dissertation, Fortschritts-Berichte VDI, Reihe 3 Verfahrenstechnik Nr. 596, Frankfurt/Höchst (1999) S. 9f.
- [141] H. Strathmann, in *Membrane Handbook*, edited by W. S. Winston (1992) S. 230f.
- [142] H. M. Freddy, Patent 0574791 A2 (1993).
- [143] A. P. de Kroon, *Phasenbeziehungen im Bereich der Beta-Aluminate des Systems $K_2O - MgO - Al_2O_3$* , Dissertation, Universität Stuttgart (Stuttgart, 1996). S. 126.
- [144] T. Häring, persönliche Mitteilung, Institut für Chemische Verfahrenstechnik der Universität Stuttgart.

Lebenslauf

Martin Quintus

geboren am 21. Oktober 1968 in Göppingen

- 1975-79 Grundschule in GP-Bezgenriet
- 1979-88 Mörrike-Gymnasium in Göppingen
- 1988 Abitur
- 1989-96 Studium der Physik in Ulm
- 1996 Diplomarbeit am Institut für Experimentelle Physik
der Universität Ulm (Prof. Marti)
Thema: „Temperaturabhängigkeit mechanischer Eigenschaften
von Polymeroberflächen (gemessen mit dem Rasterkraftmikroskop)“
- 1997 Praktikum bei der Firma ElektroChem in Boston, USA
auf dem Gebiet der Brennstoffzellentechnologie
- 1997-2001 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Physikalische Elektronik
der Universität Stuttgart

Danksagung

Ich danke allen, die mir bei der Durchführung dieser Arbeit behilflich waren, insbesondere:

Prof. Dr. Jürgen H. Werner für die freundliche Aufnahme an seinem Institut und für die Möglichkeit zur Durchführung dieser Promotion.

Prof. Dr. Emil Roduner für die Übernahme des Mitberichtes und viele hilfreiche Anmerkungen.

Dr. habil. N. Nicoloso (Nico) für die intensive Betreuung, viele Diskussionen und sehr wertvolle Anregungen.

Brigitte Lutz für viele perfekte Probenpräparationen und die angenehme Atmosphäre im Hysolar-Haus.

Dr. Gerhard Bilger für die Durchführung der XPS-Messungen und Hilfestellung bei der Auswertung.

Dr. Georg Düsberg als CNT-Lieferant, wandelndes CNT-Lexikon und viele spannende Versuche wie elektrochemische Raman- oder TEM-Messungen.

Thomas Häring und Dr. Jochen Kerres für die Einführung in die Membrantechnologie, gemeinsame Membranziehversuche und die Bereitstellung von Rohmaterialien.

Dr. Günther Schäfer für die optischen Mikroskopaufnahmen.

Ralf Kaiser für viele gemeinsame CCM-Präparationen.

Anton Riß und seinem Werkstattteam für die Herstellung der Brennstoffzellenhardware.

Dem DLR-Hysolar-Team für die angenehme Atmosphäre und die reichhaltig ausgestattete Werkstatt.

Dem Hysolar-Team Dieter Klemm, Elmar Haug, Oliver Thalau, Jürgen Sauler, Guido Bender, Jens Werner und Josef Kallo für die Erstellung von Diagrammen und Schaubildern, viel Spaß und lebhaftes Diskussionsniveau nicht nur über die Brennstoffzelle. Mein besonderer Dank geht an meinen Zimmerkollegen Dieter Klemm, der die BZ jetzt zum Fahren bringt.

Nici für die Erduldung einiger Launen, vor allem während des Zusammenschreibens, und die Unterstützung in allen Lebenslagen.

Meiner Familie, ohne die das Studium und die Promotion nicht möglich gewesen wäre. Meinem Bruder für das Korrekturlesen und ganz besonders meinen Eltern für die Unterstützung von Anfang an.