Institut für Physik

Masterstudiengang Engineering Physics

Masterarbeit
angefertigt am DLR Institut für Technische Thermodynamik

Untersuchung von platinreduzierten und platinfreien Gasdiffusionselektroden für die Hochtemperatur-Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzelle

1. Gutachter: Prof. Dr. Michael Wark (Carl von Ossietzky Universität Oldenburg - Technische Chemie 1)
2. Gutachterin: Dr. Henrike Schmies (DLR-Oldenburg - Institut für Technische Thermodynamik)

Wolfram Deter

Oldenburg, 22. März 2022

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis 4

Tabellenverzeichnis 7

Kurzfassung 9

Abstract 11

1 Einleitung 13

2 Zielsetzung 15

3 Grundlagen 16

3.1 Hochtemperatur-Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzelle 16

3.1.1 Aufbau 16

3.1.2 Prinzip 17

3.2 Katalysatoren für die Sauerstoffreduktionsreaktion 19

3.2.1 Platinbasierte Katalysatoren 20

3.2.2 Platinfreie Katalysatoren 21

3.3 Herstellung von Katalysatorschichten 23

3.3.1 Herstellungsverfahren von Katalysatorschichten 23

3.3.2 Graduierte Katalysatorschichten 25

3.4 Charakterisierung von Gasdiffusionselektroden 26

3.5 Elektrochemische Messverfahren 28

3.5.1 Zyklovoltammetrie 28

3.5.2 Polarisationskurven 30

3.5.3 Impedanzspektroskopie 32

4 Experimenteller Teil 33

4.1 Verwendete Materialien 33

4.2 Herstellung der Gasdiffusionselektroden-Polymerelektrolytmembran-Einheit ... 34

4.2.1 Herstellung der Gasdiffusionselektrode 35

4.2.2 Verpressung der Gasdiffusionselektrode mit der Membran 38

4.3 Gasdiffusionselektroden-Halbzellenaufbau 39

4.3.1 Messaufbau ... 39

4.3.2 Messprotokoll ... 40

4.4 Einzelzelluntersuchung im HT-PEMFC Teststand ... 42

4.5 Quantitative Bestimmung der Platinbeladung mittels Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma ... 44

4.6 Bildgebende Charakterisierung ... 45

4.6.1 Mikro-Computertomographie zur Analyse der GDE Oberfläche sowie Bestimmung der Schichtdicke ... 45

4.6.2 Rasterelektronenmikroskopie mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie zur Analyse des Querschnitts hinsichtlich der vorliegenden Elementverteilung ... 46

5 Ergebnisse und Diskussion ... 48

5.1 Übersicht der hergestellten Gasdiffusionselektroden ... 48

5.2 Elektrochemische Charakterisierung im Halbzellenaufbau ... 50

5.2.1 Charakterisierung der Gasdiffusionselektroden mit kommerziellen Pt/C Katalysator ... 50

5.2.2 Charakterisierung der Gasdiffusionselektroden mit Pt/Fe-N-C Katalysator.. 57

5.2.3 Charakterisierung der Gasdiffusionselektroden mit kommerziellem Fe-N-C Katalysator ... 60

5.2.4 Untersuchung der Einbringung des Füllmaterials in die gesamte Katalysatorschicht der Pt/C GDEs ... 62

5.2.5 Einfluss der Anzahl an von Katalysatorsuspensionen je hergestellter Gasdiffusionselektrode ... 63

5.2.6 Vergleich von Halbzellenuntersuchungen ausgewählter GDEs ... 66

5.2.7 Bestimmung der elektrochemisch aktiven Oberfläche der hergestellten GDEs ... 70

5.2.8 Vergleich der Polarisationskurven einiger Halbzellen-Messungen mit Einzelzelluntersuchungen ... 73

5.3 Morphologische Analyse der GDEs ... 77

5.3.1 3D-Analyse mittels Mikro-Computertomographie ... 77

5.3.2 Querschnittsanalyse mittels Rasterelektronenmikroskopie mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie 84

6 Zusammenfassung 88

7 Fazit und Ausblick 91

8 Literaturverzeichnis 93

9 Anhang 98

9.1 Tintenrezeptur 98

9.2 gemessene Spannung sowie berechnete Leistungsdichten der Polarisationskurven 100

9.3 ermittelte ECSA-Werte der Halbzellenmessungen 101

9.4 Schichtdickenbestimmung mittels µ-CT-Untersuchung von GDE-Querschnitten 101

Danksagung 102

Erklärung 103

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1 - schematischer Aufbau einer HT-PEMFC mit Zuordnung der Komponenten 16
Abbildung 2 - Struktur von Fe-N-Cs, angelehnt an [28] 21
Abbildung 3 - Mechanismus der Sauerstoffreduktionsreaktion entsprechend der verschiedenen aktiven Zentren in Fe-N-C Katalysatoren, angelehnt an [28] 22
Abbildung 4 - Vor- und Nachteile der verschiedenen Messmethoden zur Untersuchung von Katalysatoren, entnommen aus [38] 26
Abbildung 5 - grundlegender Aufbau von 3-Elektroden-Messverfahren mit WE, CE sowie RE, entnommen aus [40] 28
Abbildung 6 - CV-Messung einer polykristallinen Platinelektrode mit 100 mV s^{-1} Vorschubgeschwindigkeit bei 20 °C und 85%iger H_3PO_4 29
Abbildung 7 - ORR-Kurve einer kommerziellen De Nora-GDE mit PtNi/C-Katalysator, gemessen bei 160 °C, 85wt.% H_3PO_4 31
Abbildung 8 - angelegtes, periodisches Störsignal mit hohen bis niedrigen Frequenzen (a) & Nyquist-Plot einer mit GDE mit Pt/C Katalysator unter Anlegung eines Stromstörsignals bei 1 mA, 160 °C und 85 wt.% H_3PO_4 32
Abbildung 9 - Ultraschallsprühgerät ExactaCoat der Firma Sonotek zur homogenen Beschichtung der GDL mit Katalysatortinte. 36
Abbildung 10 - Alurahmen mit 5x5 cm² Ausschnitt der GDL, welcher auf der verwendeten Heizplatte für die Beschichtung fixiert ist, Copyright @ DLR 37
Abbildung 11 – Meander-förmiges Sprüh- und Trockenmuster, welches nach jeder Schicht um 90 ° gedreht wird 37
Abbildung 12 - 2-Säulen-Laborpresse TRG-2 der Firma P/O/Weber für die Membran-Verpressung 38
Abbildung 13 - Platzierung der GDE- und Membran zwischen PTFE-Ausschnitten und Blechen 39
Abbildung 14 - Schema FlexCell von Gaskatel, entnommen aus [40] 39
Abbildung 15 - ICP-MS - Messgerät XSeries2 der Firma Thermo Fischer Scientific (links) inklusive Autosampler (rechts) zum automatischen Ansteuern der zu untersuchenden Proben 44
Abbildung 16 - Mikro-Computertomograph Skyscan 1172 der Firma Bruker für die 3D-Analyse der Struktur 45

Abbildung 17 - SEM/EDS Messgerät 47
Abbildung 18 - Schematische Zusammensetzung der GDE-PEM-Einheit mit aufgeteilter CL 48
Abbildung 19 - Polarisationskurve der Pt/C Referenz-GDEs; Messparameter: 160 °C, 85% H_3PO_4, 150 mL min^{-1} O_2 51
Abbildung 20 - Polarisationskurve der Pt/C Komposit-GDEs mit BP auf GDL-Seite bzw. Membran-Seite verglichen mit der Pt/C Referenz; Messparameter: 160 °C, 85% H_3PO_4, 150 mL min^{-1} O_2 53
Abbildung 21 - Polarisationskurve des Pt/C Komposits mit Fe-N-C auf GDL- sowie Membran-Seite verglichen mit Pt/C Komposit mit BP auf GDL- bzw. Membran-Seite und Pt/C Referenz; Messparameter: 160 °C, 85% H_3PO_4, 150 mL min^{-1} O_2 55
Abbildung 22 - Massennormierte Polarisationkurve des Pt/C Komposits mit Fe-N-Cs auf GDL-Seite verglichen mit Fe-N-Cs auf Membran-Seite und Pt/C Referenz; Messparameter: 160 °C, 85% H_3PO_4, 150 mL min^{-1} O_2 57
Abbildung 23 - Polarisationskurve der Pt/Fe-N-C GDE mit 0,33 bzw. 0,52 mg_{Pt} cm^{-2} sowie Pt/Fe-N-C Komposit vs. Pt/C Referenz; Messparameter: 160 °C, 160 °C, 85% H_3PO_4, 150 mL min^{-1} O_2 58
Abbildung 24 - Polarisationskurve der platinfreien Fe-N-C GDE vs. Pt/C Referenz-GDE; Messparameter: 160 °C, 85% H_3PO_4, 150 mL min^{-1} O_2 60
Abbildung 25 - Polarisationskurven: Pt/C GDE mit BP innerhalb gesamter CL verglichen mit BP innerhalb GDL- bzw. Membran-Seite (a); Pt/C GDE mit Fe-N-C innerhalb gesamter CL verglichen mit Fe-N-C innerhalb GDL- bzw. Membran-Seite (b); Messparameter: 160 °C, 85% H_3PO_4, 150 mL min^{-1} O_2 62
Abbildung 26 - Polarisationskurve der Pt/C GDE mit zwei identischen Katalysatorschichten sowie einer zusätzlichen Pt/C Referenz mit ursprünglichem Rezept verglichen mit alter. Pt/C Referenz; Messparameter: 160 °C, 85% H_3PO_4, 150 mL min^{-1} O_2 64
Abbildung 27 - Polarisationskurven: Pt/C Referenz-GDE verglichen mit. Pt/C+BP(M)_0,48, Pt/C+Fe-N-C(G)_0,49; Pt/Fe-N-C_0,52 bzw._0,33, Pt/Fe-N-C+Fe-N-C(G)_0,54, Fe-N-C_2,96_nicht_gesintert; Messparameter: 160 °C, 85% H_3PO_4, 150 mL min^{-1} O_2 66
Abbildung 28 - Vergleich der Leistungsdichten aller hergestellter GDEs bei -500 mA cm^{-2} 68

Abbildung 29 - massennormierte Polarisationskurve: alte und neue Pt/C Referenz-GDE verglichen mit. Pt/C+BP(M)_0,48, Pt/C+Fe-N-C(G)_0,49; Pt/Fe-N-C_0,52 bzw._0,33, Pt/Fe-N-C+Fe-N-C(G)_0,54, Fe-N-C_2,96_nicht_gesintert; Messparameter: 160 °C, 85% H_3PO_4, 150 mL min^{-1} O_2 69
Abbildung 30 - CVs der Pt/C GDEs (a) im Vergleich mit den CVs der Pt/Fe-N-C & Fe-N-C GDEs (b); Messparameter: 160 °C, 85% H_3PO_4, 133 mL min^{-1} N_2 70
Abbildung 31 - Vergleich der ECSAs der hergestellten Pt/C GDEs..... 71
Abbildung 32 - CVs der hergestellten Pt/C GDEs; Messparameter: 160 °C, 85% H_3PO_4, 133 mL min^{-1} N_2 72
Abbildung 33 - Vergleich der Polarisationskurven unter Sauerstoff von Halb- (a) und Einzelzelluntersuchungen (b) ausgewählter GDEs; Messparameter: 160 °C, 85% H_3PO_4, 133 mL min^{-1} N_2 (a); 160 °C, H_2/O_2 λ = 1,5/9,5; 0,75 MPa (b) 74
Abbildung 34 - Massennormierte Polarisationskurve der MEA-Untersuchungen einiger GDEs; Messparameter: 160 °C, H_2/O_2 λ = 1,5/9,5; 0,75 MPa 76
Abbildung 35 -µ-CT-Aufnahmen mit Blick auf die Oberfläche der hergestellten Pt/C GDEs ohne Fe-N-Cs, Pt/C_0,84 (a), Pt/C_0,47 (b), Pt(C+BP(G)_0,54 (c), Pt/C+BP(M)_0,48 (d), Pt/C+BP_0,66 (e), Pt/C+Fe-N-C_0,61 (f), Pt/C_(2-Schichten)_0,54 (g) 78
Abbildung 36 - µ-CT-Aufnahme mit Blick auf die Oberfläche der hergestellten Pt/C GDEs mit Fe-N-Cs sowie Fe-N-C_2,96_nicht-gesintert..... 80
Abbildung 37 - µ-CT-Aufnahme mit Blick auf den Querschnitt der hergestellten Komposit-GDEs im Vergleich mit Pt/C_0,47 81
Abbildung 38 - µ-CT-Messung: kompletter Querschnitt von Pt/C+BP(G)_0,54 mit CL (a), GDL (b) sowie Wachs (c), auf welchem Probe platziert wurde 82
Abbildung 39 - Schichtdicken hergestellter GDEs..... 82
Abbildung 40 - SEM-Aufnahme (a) sowie Platin- (b) und Eisenverteilung (c) von Pt/C_0,84 84
Abbildung 41 - SEM-Aufnahme (a) sowie Platin- (b) und Eisenverteilung (c) von Pt/C+Fe-N-C(G)_0,49 85
Abbildung 42 - SEM-Aufnahme (a) sowie Platin- (b) und Eisenverteilung (c) von Fe-N-C_2,96_nicht_gesintert 86

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1 - 2- und 4-Elektronen ORR-Reduktionswege 19
Tabelle 2 - assoziativer und dissoziativer Reaktionsweg, entnommen aus [7]..... 20
Tabelle 3 - Für die Herstellung des Katalysatormaterials bzw. GDE verwendete Materialien..... 33
Tabelle 4 - Gewicht der Bestandteile der Katalysatorsuspension einiger Proben mit angegebener Sprühschichtanzahl..... 35
Tabelle 5 - Parameter der durchgeführten Zyklovoltammetrie und anschließenden EIS-Messung [48]..... 41
Tabelle 6 - Parameter der durchgeführten galvanostatischen Messungen sowie der entsprechenden EIS-Messung zur Erstellung der ORR-Kurven [48]..... 42
Tabelle 7 - verwendete Chemikalien für die Vorbereitung der Proben für die Beladungsbestimmung mittels ICP-MS - Messung..... 44
Tabelle 8 - Parameter der durchgeführten Mikro-Computertomographie..... 46
Tabelle 9 - Übersicht aller hergestellten Gasdiffusionselektroden..... 49
Tabelle 10 - Spannung und Leistungsdichte bei -0,66 bzw. -500 mA cm^{-2} der in Abbildung 19 dargestellten GDEs..... 52
Tabelle 11 - Spannung und Leistungsdichte bei -0,66 bzw. -500 mA cm^{-2} der in Abbildung 20 dargestellten GDEs..... 54
Tabelle 12 - Spannung und Leistungsdichte bei -0,66 bzw. -500 mA cm^{-2} der in Abbildung 21 dargestellten GDEs..... 56
Tabelle 13 - Spannung und Leistungsdichte bei -0,66 bzw. -500 mA cm^{-2} der in Abbildung 23 dargestellten GDEs..... 59
Tabelle 14 - berechnete Leistungsdichte der Fe-N-C GDEs sowie Pt/C Referenz-GDE bei 0,66 mA cm^{-2} bzw. 66 mA cm^{-2} 61
Tabelle 15 - Spannung und Leistungsdichte bei -0,66 bzw. -500 mA cm^{-2} der Pt/C Referenz-GDE sowie Pt/C GDEs mit Füllmaterialien..... 63
Tabelle 16 - Spannung und Leistungsdichte bei -0,66 bzw. -500 mA cm^{-2} der alten sowie wiederholten Pt/C Referenz-GDEs 65
Tabelle 17 - Leistungsdichten der in Abbildung 27 dargestellten GDEs bei -0,66 sowie -500 mA cm^{-2} 67
Tabelle 18 - Leistungsdichte der ausgewählten GDEs bei 2 A cm^{-2}..... 74

Tabelle 19 - massennormierte Leistungsdichten der in Abbildung 34 dargestellten GDEs 76
Tabelle 20 - Spannung und Leistungsdichte bei -0,66 bzw. -500 mA cm^{-2} 100
Tabelle 21 - Spannung und Leistungsdichte bei 0,66 bzw. 66 mA cm-2 100
Tabelle 22 - ECSA der hergestellten GDEs mit Pt/C Katalysator 101
Tabelle 23 - Ergebnisse der Schichtdickenanalyse durch Auswertung der µ-CT-Aufnahmen 101

Kurzfassung

Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Reduzierung des Platingehalts in Gasdiffusionselektroden (engl. gas diffusion electrode, GDE) von Hochtemperatur Polymerelektrolytmembran Brennstoffzellen (engl. high temperature polymer-electrolyte-membrane fuel cell, HT-PEMFC). Die HT-PEMFC besteht aus mehreren Komponenten, von denen die Katalysatorschicht (engl. catalyst layer, CL) den Platinkatalysator beinhaltet. Da Platin ein seltenes und daher teures Edelmetall ist, ist die Reduzierung des Platingehalts innerhalb der CL eines der Hauptziele in der weiteren Entwicklung und Kosteneinsparung von HT-PEMFCs. Einen hohen Einfluss auf die gesamte Leistung von HT-PEMFCs hat die Sauerstoffreduktionsreaktion (engl. oxygen reduction reaction, ORR) an der Kathode. Der Grund hierfür ist, dass die ORR sechsmal langsamer abläuft als die Oxidation von Wasserstoff (engl. hydrogen oxidation reaction, HOR) an der Anode [1]. Zur Reduzierung des Platingehaltes wurden in dieser Arbeit GDEs mit einer dualen CL, bestehend aus zwei Schichten unterschiedlicher volumetrischer Platinkonzentration, hergestellt. Bei dieser wurde die volumetrische Platinkonzentration in der CL nahe der mikroporösen Schicht (engl. micro porous layer, MPL) reduziert. Dies wurde durch die Einbringung von Füllmaterialien wie einem mesoporösem Kohlenstoff (Black Pearls (BP) 2000) sowie ORR-aktiven Fe-N-Cs erreicht. Die Menge des Füllmaterials entsprach 10 wt.% der Feststoffmasse der CL, in welche es eingebracht wurde. Als Katalysatormaterialen wurden ein kommerzielle Pt/C Katalysator sowie ein Fe-N-C Katalysator verwendet. Zusätzlich diente ein vor Ort synthetisierter Pt/Fe-N-C Katalysator zur Herstellung weiterer GDEs. Neben der Reduzierung der volumetrischen Platinkonzentration wurden somit auch Hybrid-GDEs, bei welchem innerhalb der CL mehrere Katalysatormaterialien genutzt wurden, hergestellt. Bei diesen wurden Fe-N-Cs als Füll- bzw. Trägermaterial für Platin genutzt. Die jeweiligen Katalysatormaterialien wurden mittels Ultraschallsprühverfahren auf kommerzielle Gasdiffusionsschichten beschichtet. Für die elektrochemische Charakterisierung wurden Halbzellen-Messungen durchgeführt. Dabei wurden ausgewählte GDEs mit geeigneter Leistung im Rahmen von ergänzenden Einzelzellaufbauten charakterisiert. Als Referenz diente eine GDE mit einer Platinbeladung von 0,50 mg_{Pt} cm^{-2}, deren Beladung als Richtwert für alle weiteren GDEs galt. Die Leistung der ORR der GDEs wurde anhand von Polarisationskurven ermittelt und verglichen. Bei der Herstellung der Pt/C Referenz-GDE wurde eine deutliche

Abweichung der Leistungsdichte verschiedener Proben festgestellt. Dabei zeigte eine wiederholte Pt/C Referenz-GDE eine höhere Leistungsdichte als die ursprünglich verwendete Referenz. Dennoch konnte mit einer Pt/C GDE mit Fe-N-Cs als Füllmaterial sowie einer Pt/Fe-N-C GDE, welche Fe-N-Cs als Trägermaterial nutzte, eine vergleichbare Leistung zu den Pt/C Referenzen festgestellt werden. So wurde bei der Nutzung von Fe-N-Cs als Trägermaterial eine nur 7 % geringere Leistungsdichte im Vergleich mit der Pt/C Referenz festgestellt. Bei der Verwendung von Fe-N-Cs als Füllmaterial fiel die Leistungsdichte nur 3 % geringer aus. Bei den ergänzenden Einzelzelluntersuchungen im HT-PEMFC-Teststand konnten bei den Hybrid-GDEs verglichen mit der Pt/C Referenz-GDE sogar eine höhere ORR-Leistung festgestellt werden. Somit wurde das größte Potential zur Reduzierung des Platingehalts bei der Nutzung von Hybrid-GDEs mit Pt/C und Fe-N-C Katalysator festgestellt. Anhand von bildgebenden Verfahren wie Mikro-Computertomographie- (engl. micro X-ray computed tomography, µ-CT) sowie Rasterelektronenmikroskopie (engl. scanning electron microscope, SEM) mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie (engl. energy dispersive X-ray spectroscopy, EDS) konnte kein visueller Unterschied der GDEs mit dualer CL hinsichtlich eingebrachter Materialien festgestellt werden. Dies ist vermutlich auf den gewählten Massenanteil der Füllmaterialien von 10 wt.% zurückzuführen. Somit war die elektrochemische Charakterisierung der hergestellten GDEs möglich, während mit den angewandten Parametern der bildgebenden Verfahren der vorliegende strukturelle bzw. materielle Unterschied der GDEs mit dualer CL nicht sichtbar gemacht werden konnte.

Abstract

This thesis covers the investigation of reducing the amount of platinum inside gas diffusion electrodes (GDEs) of high temperature polymer electrolyte-membrane fuel cells (HT-PEMFCs). HT-PEMFCs consist of several components, out of which the catalyst layer (CL) contains the platinum catalyst. Since platinum is a rare and therefore expensive material, the reduction of platinum inside the CL is one of the main goals in development of HT PEMFC. The oxygen reduction reaction (ORR) at the cathode has the highest impact on the overall performance of HT-PEMFCs, because the ORR is six times slower than thy hydrogen oxidation reaction (HOR) at the anode [1]. In this study, the amount of platinum is reduced by fabrication of GDEs with a dual CL, consisting out of two layers with different volumetric platinum densities. This density was reduced towards the microporous layer (MPL) by incorporating a filler material inside the catalyst layer like mesoporous carbon particles (Black Pearls (BP) 2000), as well as ORR active Fe-N-Cs. The amount of filler material corresponds to 10 wt.% of the mass of the CL, in which it was incorporated. Commercial Pt/C catalyst as well as a Fe-N-C catalyst were used. Furthermore, a Pt/Fe-N-C catalyst, which was synthesized on site, was utilized to fabricate more GDEs with single as well as dual CLs. Hereby, Hybrid-GDEs, where two catalyst materials were utilized inside the CL, were fabricated next to GDEs with reduced volumetric platinum density. The respective catalyst material was coated onto commercial gas diffusion layers (GDL) by Ultra-sonic spray coating. For electrochemical characterisation, half-cell measurements where conducted. A Pt/C GDE with a platinum loading of around 0.50 mg_{Pt} cm^{-2} served as a reference for all other GDEs, while their performance was determined and compared by polarisation curves. A large deviation of the power density regarding the fabrication of the Pt/C reference-GDE was observed for several samples. In this case, a repeated Pt/C reference-GDE showed a higher power density than the originally used reference. Nevertheless, Pt/C GDEs with Fe-N-Cs as a filler material as well as Pt/Fe-N-C GDEs displayed a comparable performance to the Pt/C reference-GDEs. By using Fe-N-Cs as a support material, the power density was only 7 % lower compared to the reference. By using Fe-N-Cs as a filler material, the power density decreased by only 3 %. GDEs with suitable performance were investigated with additional single cell measurements under HT-PEMFC conditions. During those measurements, hybrid-GDEs achieved an even higher ORR performance in comparison to the Pt/C Reference GDE. This proves Hybrid-GDEs to be a promising method to

reduce the platinum content. By conducting imaging processes like µ-CT and SEM/EDS measurements, no visible difference in GDEs with dual CL regarding introduced materials was observed. The reason for this can be found in the chosen mass amount of filler material of 10 wt.%.

1 Einleitung

Das Pariser Klimaabkommen von 2015 ist einer der wichtigsten Übereinkommen zum Schutz des Klimas. In diesem einigten sich 197 Nationen, die globale Erderwärmung auf unter 2 °C zu halten indem der Temperaturanstieg auf 1,5 °C begrenzt wird [2]. Damit dieses Ziel eingehalten werden kann, ist es wichtig, die Nutzung von konventionellen Energieträgern wie Kohle und Erdgas, die den CO_2-Anteil der Atmosphäre weiter erhöhen, zu reduzieren und eine nachhaltige Energiebereitstellung zu priorisieren. Hierbei wird eine Mischung aus Wind-, Solar sowie Bioenergie für den zukünftigen Energiemix essenziell. Verglichen mit konventionellen Energieträgern ergeben sich vor allem bei Wind- und Solarenergie Fluktuationen beim elektrischen Energieangebot, was eine Herausforderung für die Versorgungssicherheit darstellt. Daher ist vor allem die Speicherung bzw. Umwandlung überschüssiger Energie ein weiterer wichtiger Bestandteil der zukünftigen Energiebilanz [3]. Eine Möglichkeit zur Umwandlung von Energie ist durch sogenannte Power-to-Gas-Konzepte gegeben, bei denen u.a. mittels Elektrolyse Wasser zu Wasserstoff umgewandelt und anschließend gespeichert werden kann [4]. Dieser Wasserstoff kann dann bei Bedarf in Brennstoffzellen (engl. fuel cell, FC) zur Erzeugung von elektrischer sowie thermischer Energie genutzt werden. Je nach verwendetem Elektrolyten, sowie verwendeter Membran als auch Betriebstemperatur, existieren dabei unterschiedliche Arten von FCs. So gibt es Anionenaustauschmembran-FCs (engl. anion exchange membrane fuel cells, AEMFC), Polymerelektrolytmembran-FCs (engl. polymer electrolyte membrane fuel cell, PEM) und Festoxid-FCs (engl. solid oxide fuel cell, SOFC). Der elektrische Wirkungsgrad von FCs erreicht dabei in Abhängigkeit des verwendeten Typs zwischen 40 und 70 % [5]. Vielseitig einsetzbar sind Hochtemperatur- (engl. high temperature, HT-) PEMFCs, welche sowohl im stationären als auch mobilen Bereich betrieben werden können. Im Gegensatz zu Niedrigtemperatur- (engl. low temperature, LT) PEMFCs, welche sich hinsichtlich der verwendeten Membran und Betriebstemperatur unterscheiden, können HT-PEMFCs aufgrund ihrer Kohlenstoffmonoxid (CO)-Toleranz mit ungereinigtem Wasserstoff, betrieben werden. Derzeit weisen HT-PEMFCs an der Kathode eine Beladung von 1 $mg_{Pt}\ cm^{-2}$ auf [6]. Die hohe Platinbeladung ist gegenwärtig einer der wichtigsten Faktoren, die einer preislichen Konkurrenzfähigkeit von HT-PEMFCs gegenüber Technologien zur Umwandlung von Energie derzeit noch im Wege steht [6]. An der Kathode findet die Sauerstoffreduktionsreaktion (engl. oxygen reduction reaction,

ORR) statt. Diese läuft sechsmal langsamer als die Oxidation von Wasserstoff (engl. hydrogen oxidaton reaction, HOR) an der Anode ab [1]. Somit ist die ORR für die Leistung der gesamten HT-PEMFC entscheidend, weshalb diese üblicherweise zur Leistungsbestimmung von Katalysatoren betrachtet wird [1]. Die Platinbeladung der Katalysatorschicht (engl. catalyst layer, CL) der Kathode fällt unter anderen dadurch so hoch aus, weil Phosphate, durch den Elektrolyten der mit Phosphorsäure dotierten Polybenzimidazol (PBI)-Membran, auf der Platinoberfläche adsorbieren, wodurch die Zahl der aktiven Zentren reduziert wird [6]. Derzeit wird an verschiedenen Möglichkeiten geforscht, den Platingehalt in der CL weiter reduzieren zu können.

2 Zielsetzung

In dieser Arbeit soll die volumetrische Platinkonzentration innerhalb der CL der GDE von HT-PEMFCs von der Membran in Richtung der mikroporösen Schicht (engl. microporous layer, MPL) reduziert werden. Hierfür soll die CL durch Hinzugabe eines elektrisch leitfähigen Füllmaterials optimiert wird. Als Ansatz wird angenommen, dass die Anzahl von Protonen in Richtung der MPL abnimmt, da diese mit dem an Katalysator adsorbierten Sauerstoff sowie Elektronen zu Wasser reagieren. Dies könnte in Richtung MPL zu einer niedrigeren Anzahl von zu Verfügung stehenden Protonen führen. Entsprechend dieser Annahme kann die Konzentration der Platinpartikel innerhalb der CL in Richtung der MPL ebenfalls reduziert werden. Im Rahmen dieser Masterarbeit sollen daher Komposit-GDEs mit einer dualen CL hergestellt werden, welche zwei verschiedene Platinkonzentrationen aufweisen. Zur Reduzierung der Platinkonzentration in Richtung MPL werden Black Pearls (BP) 2000 genutzt und einem kommerziellen 40 wt.% Pt/C Katalysator beigemischt. Zusätzlich werden Hybrid-GDEs hergestellt, welche platinhaltige als auch platinfreie Katalysatormaterialien zusammen in der CL beinhalten. Vergleichbare Untersuchungen wurden bereits bei LT-PEMFC Bedingungen durchgeführt und sollen nun auf HT-PEMFC Verhältnisse übertragen werden [7]. Dabei werden zum einen ein kommerzieller Fe-N-C Katalysator analog zu den BPs als Füllmaterial innerhalb der MPL-nahen CL eingebracht, welcher in diesem Fall jedoch zusätzlich zum Platinkatalysator als ORR-aktives Material agiert. Des Weiteren werden die Fe-N-Cs auch als Trägermaterial für Platinnanopartikel zur Herstellung eines Pt/Fe-N-C Katalysators verwendet. Als elektrochemische Messverfahren werden Halbzellen- sowie HT-PEMFC Einzelzelluntersuchungen durchgeführt. Dabei liegt das Hauptaugenmerk auf den GDE-Halbzellen-Messungen, mit welchen alle hergestellten GDEs charakterisiert werden. Proben, welche eine vielversprechende ORR-Leistung zeigen, werden dann für die Einzelzelluntersuchungen ausgewählt. Zur strukturellen Analyse der hergestellten GDEs werden mittels Mikro-Computertomographie- (engl. micro X-ray computed tomography, µ-CT) 3D-Analysen durchgeführt. Um Einflüsse der dualen CL auf die Struktur und Elementarverteilung zu untersuchen, wird die Rasterelektronenmikroskopie (engl. scanning electron microscope, SEM) mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie (engl. energy dispersive X-ray spectroscopy, EDS) durchgeführt.

3 Grundlagen

3.1 Hochtemperatur-Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzelle

HT-PEMFCs werden als effiziente Energieumwandler genutzt, bei welchen die Grundlage die stille Verbrennung von Wasserstoff und Sauerstoff zu Wasser ist. Zur Realisierung dieser stillen Verbrennung müssen die Reduktion von Sauerstoff sowie Oxidation von Wasserstoff in der PEMFC getrennt voneinander stattfinden [8]. Verglichen mit anderen Brennstoffzellen, vor allem hinsichtlich LT-PEMFCs, unterscheidet sich die HT-PEMFC durch ihre Betriebstemperatur im Bereich von 120 °C bis 200 °C sowie beispielsweise der Verwendung einer mit Phosphorsäure dotierten PBI-Membran [9,10]. Auf diese sowie weitere wichtige Komponenten wird in den Kapiteln 3.1.1 sowie 3.1.2 eingegangen.

3.1.1 Aufbau

Der Aufbau von HT-PEMFCs ergibt sich aus der MEA sowie Bipolarplatten (engl. bipolar plate, BPP). Die MEA wiederum besteht aus GDLs, MPLs, CLs und der Membran. Die GDL, MPL und CL lassen sich als GDE zusammenfassen, welche als Anode oder Kathode dienen kann. Die Anode und Kathode umschließen ihrerseits die PEM.

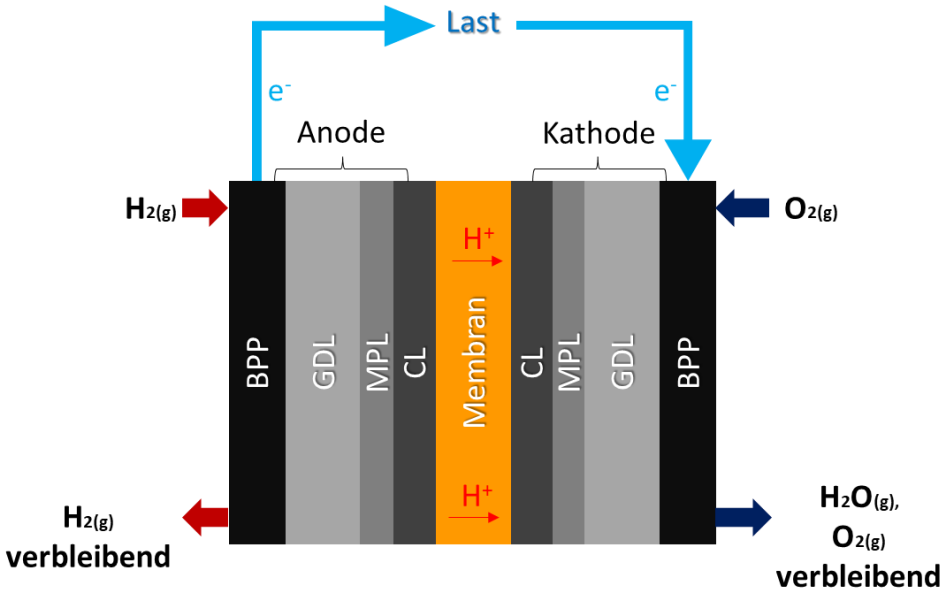

Abbildung 1 - schematischer Aufbau einer HT-PEMFC mit Zuordnung der Komponenten

Die somit komplettierte MEA wird von den Bipolarplatten umgeben. Entsprechend der Aufgabe der Verteilung der Edukte und Abführung der Produkte und erzeugten Stroms

wird die Bipolarplatte auch als Gasverteilungsstruktur bezeichnet [11]. Abbildung 1 zeigt vereinfacht den Aufbau einer HT-PEMFC [8]. Damit die Reaktion der Anode bzw. Kathode innerhalb der CL optimal ablaufen kann, ist es wichtig, dass die Reaktionsprodukte zu den aktiven Zentren in der CL zugeführt werden. Zudem muss vor allem an der Kathode der entstehende Wasserdampf als Reaktionsprodukt abgeführt werden können. Daher setzt sich die CL aus einer komplexen heterogenen Mikro- bzw. Nanostruktur zusammen [12]. Diese besteht bei HT-PEMFCs aus einem Kohlenstoffträgermaterial, auf welchem als Katalysator Platin in Form von Nanopartikeln aufgebracht ist [12]. Durch eine ausreichende Porosität wird der Transport der Reaktionsgase, als auch des produzierten Wasserdampfs, gewährleistet [13,14]. Für eine ausreichende Hydrophobie der CL wird zudem ein Bindermaterial wie beispielsweise Polytetrafluorethylen (PTFE) verwendet. Dieses soll die Abführung des Reaktionswasserdampfes unterstützen und zudem verhindern, dass die CL zu sehr mit der Phosphorsäure der Membran geflutet wird [6].

Die GDL, auf der zur Reduzierung des Kontaktwiderstands oftmals eine MPL aufgetragen ist, dient bei der Herstellung der CL je nach Verfahren als Grundlage für die GDE. Sie soll eine optimale Zufuhr der Reaktionsgase zur CL und damit zur Anode bzw. Kathode ermöglichen, während gleichzeitig der entstehende Wasserdampf abtransportiert werden muss [15,16]. Der Abtransport des Wasserdampfs wird durch eine poröse Struktur begünstigt. Allerdings darf die GDL nicht zu porös sein, da sonst die elektrische Leitfähigkeit sinkt, welche eher durch eine dichte Struktur begünstigt wird [15]. Als Material werden für GDLs hauptsächlich Kohlenstoffpapiere bzw. -gewebe verwendet, da diese eine gute elektrische Leitfähigkeit bieten und eine ausreichende mechanische und chemische Beständigkeit aufweisen, um die weiteren Komponenten der Brennstoffzelle zu stabilisieren [15,16]. Darüber hinaus werden auch metallische GDLs entwickelt, welche eine bessere Korrosionsbeständigkeit aufweisen können [17]. Die BPP schließt direkt an die GDL an. In Brennstoffzellenstacks befindet sich eine BPP zwischen zwei MEAs, dies bedeutet, dass sie auf beiden Seiten die jeweiligen Reaktionsgase und den Strom mit einer entsprechenden Struktur leiten muss [11].

3.1.2 Prinzip

Wie in Abbildung 1 zu sehen ist, lassen sich die GDL, MPL sowie CL zur einer GDE und damit zur Anode bzw. Kathode zusammenfassen. An der Anode findet die HOR statt, wo

pro Wasserstoffmolekül zwei Elektronen sowie zwei Protonen, wie in Formel (4) dargestellt, freigesetzt werden [18].

$$H_2 \rightleftarrows 2H^+ + 2e^- \tag{4}$$

Über einen äußeren Stromkreis werden die Elektronen durch einen angeschlossenen Verbraucher zur Kathode geleitet, während die Protonen durch die Membran zu dieser gelangen. An der Kathode findet die ORR statt, bei welcher Sauerstoff mithilfe der Elektronen reduziert und entsprechend Formel (5) mit den Protonen das Reaktionsprodukt Wasser bildet [19]. Bei dieser Reaktion wird zusätzlich Wärme freigesetzt [18].

$$\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftarrows H_2O \tag{5}$$

Die bei der in Formel (5) dargestellten Reaktion freiwerdenden -237,13 kJ mol^{-1} werden als Gibbs-Energie *G* bezeichnet [18]. Mit dieser lässt sich das theoretische Zellspannung, wie in Formel (6) zu sehen, bei Standardbedingungen (25 °C, 1013 hPa) berechnen [18].

$$E = -\frac{\Delta G}{z*F} = -\frac{237{,}13\,\frac{kJ}{mol}}{2*96486\,\frac{C}{mol}} = 1{,}23*10^{-3}\,\frac{kJ}{C} = 1{,}23\ V \tag{6}$$

F steht für die Faraday-Konstante und z für die Anzahl der beteiligten Elektronen. Dabei werden bei der HT-PEMFC stattfindenden Reaktion, wie in Formel (5) dargestellt, zwei Elektronen übertragen. Im Betrieb wird die theoretische Spannung von 1,23 V aufgrund von Überspannungen unterschritten, welche in Kapitel 3.5.2 näher erläutert werden [18].

In HT-PEMFCs wird oft eine mit Phosphorsäure dotierte PBI-Membran verwendet, welche die Elektroden voneinander trennt und die Protonen transportiert. Durch den Grotthus-Mechanismus lässt sich der Protonentransport vereinfacht darstellen.

Anode: $$H_2PO_4^- + H^+ \rightleftarrows H_3PO_4 \tag{7}$$

Membran: $$H_3PO_4 + PBI \rightleftarrows H_2PO_4^- + PBI{\cdot}H^+ \tag{8}$$

Kathode: $$PBI{\cdot}H^{+} \rightleftarrows PBI + H^{+} \quad (9)$$

[9]

Die Protonen wandern somit von der Anode zu Kathode durch die PBI-Membran, welche daher eine sehr gute Protonenleitfähigkeit bieten muss, was durch die Dotierung mit Phosphorsäure sichergestellt wird. Gleichzeitig muss ein Kontakt der Reaktionsgase Sauerstoff und Wasserstoff durch die Membran verhindert werden, weshalb sie eine gute mechanische sowie chemische Stabilität besitzen muss und zudem nicht elektrisch leitfähig sein darf [13].

3.2 Katalysatoren für die Sauerstoffreduktionsreaktion

Katalysatoren sind für den Betrieb von HT-PEMFCs wichtig, da durch sie die Aktivierungsenergie der ORR gesenkt wird und diese bei der gegebenen Betriebstemperatur ablaufen kann. Bei Katalysatoren ist eine hohe Aktivität hinsichtlich der ORR wichtig. In Formel (5) wurde die Reduktion von Sauerstoff sowie die Reaktion mit den Protonen zu Wasser zusammenfassend dargestellt. Die Reaktion kann dabei über zwei verschiedene Reduktionswege ablaufen, die sich durch die Anzahl von Elektronen pro Reaktionsschritt unterscheiden. Der 4-Elektronen Reaktionsweg ist bei der ORR in HT-PEMFCs wünschenswert, da keine Peroxide, welche Degradationen an der Elektrode und der Elektrolytmembran begünstigen könnten, entstehen [19]. Zudem wird bei dem 4-Elektronen Reaktionsweg ein Potential von 1,23 V erreicht, während der 2-Elektronen Reaktionsweg nur 0,68 V erzielt werden [19]. Zudem kann bei dem 2x2-Elektronen Reaktionsweg Wasserstoffperoxid als Zwischenprodukt entstehen, welches weiter zu H_2O reagieren kann. Die beiden Reaktionswege unterscheiden sich wie in Tabelle 1 dargestellt.

Tabelle 1 - 2- und 4-Elektronen ORR-Reduktionswege

4-Elektronen Reaktionsweg	2x2-Elektronen Reaktionsweg
$O_2 + 4H^{+} + 4e^{-} \rightarrow 2H_2O$	$O_2 + 2H^{+} + 2e^{-} \rightarrow H_2O_2$ $H_2O_2 + 2H^{+} + 2e^{-} \rightarrow 2H_2O$

Je nach Katalysatormaterial unterscheidet sich der Anteil des 2x2-Elektronen Reaktionswegs an der ORR. Ein wichtiger Faktor ist die Bindungsenergie von Sauerstoff an der Katalysatoroberfläche. Diese sollte nicht zu

schwach sein, damit der Sauerstoff nicht direkt wieder desorbiert und gleichzeitig nicht zu stark, damit sauerstoffhaltige Adsorbate desorbieren können [20]. Der 4-Elektronen-Reaktionsweg tritt vor allem bei Platinkatalysatoren auf, die in Kapitel 3.2.1 näher erläutert werden [21]. Bei anderen Katalysatoren wie Fe-N-Cs, auf welche in Kapitel 3.2.2 näher eingegangen wird, hingegen kommt es zu einer vermehrten Bildung von Peroxiden durch den 2x2-Elektronen Reaktionsweg.

3.2.1 Platinbasierte Katalysatoren

Platinkatalysatoren zeigen eine geeignete Bindungsenergie für Sauerstoff [22]. Durch Platinlegierungen wie z.B. PtNi/C Katalysatoren kann die Bindungsenergie weiter angepasst werden, da sie z.B. bei der Pt/C Variante ein wenig zu stark ausfällt, wodurch die Kinetik des 4-Elektronen-Reaktionswegs leicht gehemmt wird [20]. Für Katalysatoren werden zwei verschiedene Reaktionswege angenommen, die sich in dem Mechanismus zur Bindung des Sauerstoffs an die Katalysatoroberfläche unterscheiden. Der sogenannte assoziative sowie der dissoziative Reaktionsweg sollen anhand von Platin als Katalysatormaterial in Tabelle 2 verglichen werden.

Tabelle 2 - assoziativer und dissoziativer Reaktionsweg, entnommen aus [7]

Assoziativer Reaktionsweg	Dissoziativer Reaktionsweg
$O_2 + * \rightarrow O_2^*$	
$O_2^* + H^+ + e^- \rightarrow HO_2^*$	$O_2 + 2^* \rightarrow 2O^*$
$HO_2^* + H^+ + e^- \rightarrow H_2O + O^*$	$2O^* + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2OH^*$
$O^* + H^* + e^- \rightarrow OH^*$	$2OH^* + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O + 2^*$
$OH^* + H^+ + e^- \rightarrow H_2O + *$	

Beim assoziativen Reaktionsweg adsorbiert ein Sauerstoffmolekül an einem Platinatom (*), während beim dissoziativen Reaktionsweg je ein Sauerstoffatom des Moleküls an ein Platinatom adsorbiert und Sauerstoffmolekül dann dissoziiert [22,23]. Im Verlauf des assoziativen Reaktionsweg kann als Zwischenprodukt Wasserstoffperoxid (H_2O_2) entstehen, welches bei Platinkatalysatoren zu H_2O weiterreagiert [24]. Beim dissoziativen Reaktionsweg fällt bei Platin in der Regel kein H_2O_2 als Zwischenprodukt an, da das O_2 auf zwei Platinatomen adsorbiert und getrennt wird [24].

Als Trägermaterial werden für Platinkatalysatoren meistens Kohlenstoffruße genutzt, welche eine hohe Elektronenleitfähigkeit sowie möglichst große Oberfläche aufweisen, wodurch mehr Platinnanopartikel auf dieser Platz finden [25]. Die übliche Partikelgröße von Platinnanopartikeln in HT-PEMFCs beträgt 2-4 nm [26]. Kleinere Partikel können aufgrund der niedrigeren Kohäsionsenergie dazu tendieren zu Agglomeraten zu migrieren [27].

3.2.2 Platinfreie Katalysatoren

Im sauren Milieu sind Fe-N-Cs die vielversprechendste Alternative zu Platin [28]. Es handelt sich um einzelne Metallatome, welche an Stickstoff(N)-Zentren koordinieren, die in einer graphitischen Kohlenstoffstruktur eingebettet sind. Zudem sind auch N-Funktionalitäten vorhanden, die ebenfalls in der Kohlenstoffstruktur eingebaut sind [29]. Verglichen mit Pt/C Katalysatoren, bei denen Platin-Nanopartikel auf einer Trägerstruktur liegen, sind die Fe N_x- und N-dotierten Zentren somit selbst Teil der Kohlenstoffstruktur, was in Abbildung 2 verdeutlicht ist. Im Vergleich zu Pt/C Katalysatoren verfügen Fe-N-Cs über eine geringere Dichte von aktiven Zentren.

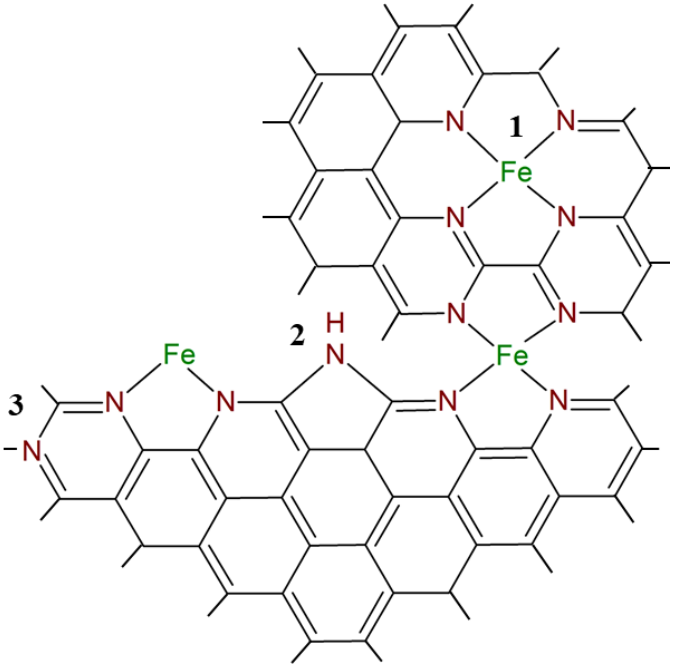

Abbildung 2 - Struktur von Fe-N-Cs, angelehnt an [28]

Fe-N-Cs besitzen mit ihren metallhaltigen sowie metallfreien funktionellen Gruppen unterschiedliche elektrochemisch aktive Zentren, welche sich in ihrer Selektivität zur Bildung von H_2O und H_2O_2 unterscheiden. Dies ist derzeit noch ein großes Problem von

Fe-N-Cs, da sich H_2O_2 negativ auf die Stabilität auswirkt [19]. H_2O_2 kann die Kohlenstoffstruktur oxidieren und die metallhaltigen Zentren aus der Struktur lösen, was zur Degradation führt [7]. Des Weiteren können die dadurch freigesetzte Fe-Ionen mit Wasserstoffperoxid wiederum reaktive Hydroxid-Radikale bilden, die ebenfalls oxidierend wirken [7].

Grundsätzlich finden durch FeN_x-Zentren (**1**) innerhalb der Struktur von Fe-N-Cs der 2x2- als auch 4-Sauerstoffreduktionsweg statt, wobei letzterer wünschenswert ist, da bei diesem kein H_2O_2 als Zwischenprodukt entsteht [28]. Allerdings haben bei Fe-N-Cs auch metallfreie funktionelle Gruppen wie pyrrolische (**2**) sowie pyridinische (**3**) Stickstoffzentren einen Einfluss auf die Selektivität der ORR, was mithilfe von Abbildung 3 näher erläutert werden soll.

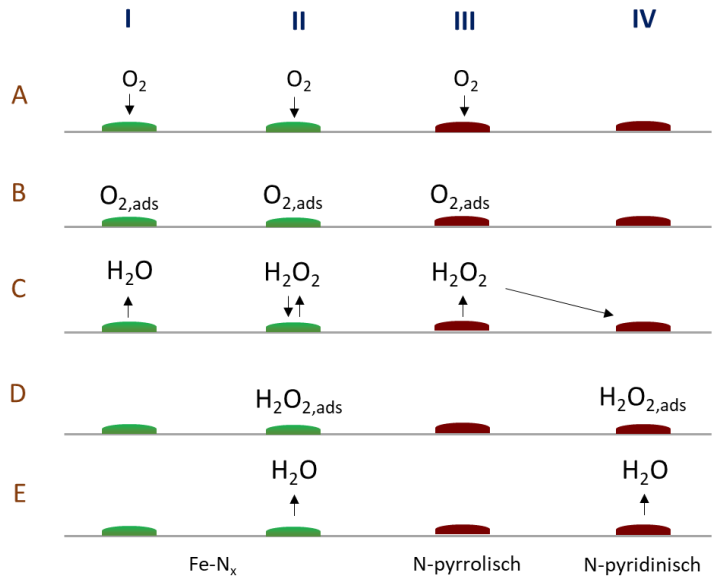

Abbildung 3 - Mechanismus der Sauerstoffreduktionsreaktion entsprechend der verschiedenen aktiven Zentren in Fe-N-C Katalysatoren, angelehnt an [28]

Die Kennziffern I bis IV stellen die unterschiedlichen ORR-Reaktionswege entsprechend den aktiven Zentren dar. Da bei den FeN_x-Zentren der 4- (I) sowie 2x2-Elektronen ORR-Reaktionsweg (II) möglich ist, sind zwei Spalten zu sehen. Bei dem 2-Elektronen ORR-Reaktionsweg wird nach der Adsorption von Sauerstoff (II & III, A & B) H_2O_2 gebildet, welches von den Fe-N_x-Zentren wiederum adsorbiert werden kann (D). Dieses reagiert dann mithilfe zwei weiterer Elektronen und Protonen weiter zu H_2O (E), was bei dem 4-Elektronen Reaktionsweg direkt geschieht (I, A bis C). Zusätzlich können auch pyrrolische N-Zentren O_2 adsorbieren (III, B), welches bei diesen zu H_2O_2 reagiert (III, C). Dieses kann an pyridinischen N-Zentren adsorbieren (IV, D) und mithilfe

zweier Elektronen weiter zu H_2O reagieren (IV, E). Hier zeigt sich, dass eine erhöhte Anzahl an pyridinischen N innerhalb der Struktur von Fe-N-Cs wünschenswert ist, damit der Anteil von H_2O_2 an den Reaktionsprodukten reduziert werden kann [19].

3.3 Herstellung von Katalysatorschichten

Zur Herstellung der CL, in welcher die gewünschte Reaktion stattfinden soll, gibt es verschiedene Verfahren, die unterschiedliche Vor- und Nachteile mit sich bringen. In Kapitel 3.3.1 soll ein kurzer Überblick über unterschiedliche Arten der CL-Herstellung gegeben werden, wobei auf das für die Arbeit angewandte Ultraschallsprühverfahren näher eingegangen wird. In Kapitel 3.3.2 wird im Anschluss auf verschiedene Untersuchungen von CLs mit variabler Katalysator- bzw. Materialverwendung eingegangen und der Vergleich zur der in der Arbeit durchgeführten Untersuchung gezogen.

3.3.1 Herstellungsverfahren von Katalysatorschichten

Im Rahmen dieser Arbeit wird die CL auf die GDL aufgetragen, wodurch sich die GDE ergibt. Auf die Beschichtung von Membranen soll daher nur kurz eingegangen werden. Hinsichtlich der Verfahren zur Beschichtung der CL wird zwischen Trocken- und Nassverfahren unterschieden, wobei im Folgenden auf letztere genauer eingegangen werden soll. Trockenverfahren erfolgen meist mittels Herstellungsmethoden, bei denen das Elektrodenpulver durch elektrostatische Kräfte auf die Membran bzw. GDL aufgetragen wird. Da die elektrostatischen Kräfte jedoch nur für bestimmte Partikeldurchmesser wirken, muss das Katalysatorpulver vor der Auftragung angepasst werden [30]. Bei Nassverfahren wird das Katalysatorpulver zusammen mit Lösungsmitteln sowie einem Bindermaterial vermischt, wodurch eine Katalysatorsuspension erstellt wird. Die nötige Viskosität der Katalysatormischung hängt dabei von der Art des Nassverfahrens ab [30]. Bei der Herstellung der CL muss diese auf einen bestimmten Untergrund aufgetragen werden. Hierfür wird entweder die Membran, die GDL oder ein Substrat genutzt, letzteres muss beim späteren Zusammenbauen der einzelnen Brennstoffzellenkomponenten entfernt werden. Bei der Beschichtung der Membran (engl. catalyst coated membrane, CCM) mit der CL kommt es generell zu einem niedrigeren ionischen Widerstand, was sich positiv auf den Protonenaustausch auswirkt [31]. Allerdings kann es bei der weiteren Assemblierung der HT-PEMFC Komponenten zu einer Quellung der Membran kommen, was sich negativ auf die Struktur der CL

auswirken kann [32]. Hier bietet sich oft an, die CL auf ein Substrat oder die GDL zu beschichten, wodurch die CL erst nach der Dotierung der Membran auf diese verpresst wird. Verfahren, bei denen ein Substrat beschichtet wird, werden als Decal-Verfahren bezeichnet. [32]

Das Aufbringen der CL mit einer Rakel ist ein Verfahren, was für ein Substrat oder eine GDL angewandt werden kann. Über eine Rakel bzw. ein Abstreifmesser wird die Katalysatormischung mit einer definierbaren Dicke auf ein Trägermaterial oder die GDL aufgetragen [32]. Beim Rakel-Verfahren können hohe Produktionsgeschwindigkeiten erreicht werden, allerdings darf der Partikeldurchmesser nicht höher als die eingestellte Dicke der CL sein [32]. Zudem muss die GDL hydrophob sein, da ansonsten die Katalysatormischung in die GDL eindringen kann und deren Poren für den Gastransport verstopft [32].

Ein weiteres Herstellungsverfahren von CLs ist das Ultraschallsprühverfahren. Dieses erlaubt zum einen hochgradig reproduzierbaren Sprühnebel aufgrund der in der Düse verwendeten Ultraschallvibration, welcher zudem eine Verstopfung der Düse durch die Partikel der Katalysatorsuspension vermeidet [33]. Da die CL sich durch viele einzeln beschichteten Schichten zusammensetzt, können sehr dünne Schichtdicken erreicht werden [33]. Auch erlaubt das Auftragen mehrerer Schichten nacheinander einzelne Zwischentrocknungsschritte, wodurch eine homogenere Verteilung der Partikel erreicht wird. Durch die Trockenschritte können sich Makroporen in der CL bilden, welche einen verbesserten Stofftransport ermöglichen [30]. Besonders hinsichtlich des verwendeten Bindermaterials, welches bei HT-PEMFCs meist PTFE ist, ist eine homogene Verteilung wichtig. So kann sich PTFE beim Rakelprozess in den höheren Schichten ansammeln, wodurch ohne Break-In-Prozess der Start-Up von HT-PEMFCs verlängert wird, da es die Verteilung der Phosphorsäure in der CL aufgrund seiner hydrophoben Eigenschaften hemmt [34]. Da der Sprühstrahl mit konstanter Durchflussrate hochgradig reproduzierbar ist, können Materialien eingespart und die Membran bzw. GDL/MPL relativ genau beschichtet werden [33]. Verglichen mit einer Rakel kann allerdings weniger GDE-Material im selben Zeitraum hergestellt werden. Das für die Arbeit verwendete Ultraschallsprühgerät wird im experimentellen Teil in Kapitel 4.2.1 näher erläutert.

3.3.2 Graduierte Katalysatorschichten

Die CL ist, wie in Abbildung 1 zu sehen, umgeben von sehr unterschiedlichen Komponenten, zum einen der Membran, welche mit Phosphorsäure dotiert ist, zum anderen mit der MPL bzw. GDL, welche sehr porös ist. Daher müssen bei der Herstellung der CL verschiedene äußere Einflüsse und Anforderungen berücksichtigt werden.

Neben der Reduzierung des Platingehaltes durch den Einsatz von Fe-N-Cs gibt es Bestrebungen, die CL strukturell flexibler zu gestalten. Dabei finden auch bei der Forschung an LT-PEMFCs Fortschritte statt, welche teilweise für HT-PEMFCs nutzbar sind und daher in diesem Kapitel erläutert werden sollen.

Su *et al.* (2014) haben den Einsatz zweier verschiedener Bindermaterialien innerhalb der CL für HT-PEMFCs untersucht, welche eine unterschiedliche Hydrophobie aufweisen. So wurde an der Membranseite Polyvinylidenfluorid (PVDF) verwendet, während an der GDL/MPL-seitigen CL PTFE verwendet wurde, wodurch die CL aus zwei Schichten bestand [35]. Diese Bindermaterialien weisen hinsichtlich des Massentransports sowie Hydrophobie unterschiedliche Vor- und Nachteile auf. So besitzt PTFE eine höhere Hydrophobie im Vergleich zu PVDF, was die Flutung der CL mit Phosphorsäure hemmt und somit Massentransportlimitierungen vermeidet [35]. PVDF hingegen ist hydrophiler und zeigt eine bessere Affinität für Phosphorsäure, weshalb eine besseren Elektrodenkinetik nahe der Membran festgestellt wird [35]. Bei der gemeinsamen Verwendung der beiden Bindermaterialien in einer GDE konnte bei den Untersuchungen eine 13.1% bzw. 16,1 % höhere maximale Leistungsdichte als nur mit einem Bindematerial festgestellt werden [35].

Kim *et al.* (2015) hingegen verfolgten den Ansatz, die Vorteile verschiedener Herstellungsprozesse zu kombinieren. So wurde eine Doppel-CL hergestellt, bei welcher die eine Schicht mittels des Decal-Verfahrens auf die Membran aufgetragen wurde, während die andere Schicht auf die GDL bzw. MPL beschichtet wurde [36]. Zur Beschichtung der GDL als auch der Trägerfolie wurde eine Rakel genutzt [36]. So konnte zum einen ein besserer Kontakt zwischen CL und Membran erreicht werden, zum anderen konnte der Wassertransport an der Kathode der LT-PEMFC verbessert werden [36].

Yang *et al.* (2020) gelang es, mittels einer Hybrid-GDE, welche sowohl Pt/C als auch Fe-N-C Katalysatoren nutzt, die ORR der Kathode einer LT-PEMFC zu verbessern, was auf Synergieeffekte beider Katalysatoren zurückgeführt wurde [7]. Zum einen konnte die

längere Aktivierungszeit von Pt/C Katalysatoren durch die Fe-N-Cs ausgeglichen werden [7]. Zum anderen konnte die Stabilität der Fe-N-Cs erhöht werden, da die von ihnen erzeugten Peroxide an den Platinpartikeln weiterreagieren konnten [7].

Eine duale CL für HT-PEMFCs wurde in der Arbeit von Zhang *et al.* (2021) untersucht, bei der eine höhere Platinkonzentration an der Membranseite als an der MPL-Seite aufgetragen wurde. Die beste Leistung wurde mit einem 40 wt.% Pt/C Katalysator auf der Membran-Seite sowie einer 20 wt.% Pt/C Variante auf der MPL-Seite bei einer Gesamtbeladung von 0,5 mg_{Pt} cm^{-2} erreicht [37].

Es zeigt sich auch unter Einbeziehung der Forschung an LT-PEMFCs, dass eine Optimierung der CL durch Nutzung verschiedener Materialien als auch variabler Beladungen in erhöhten ORR-Aktivitäten resultieren kann.

3.4 Charakterisierung von Gasdiffusionselektroden

Zur Untersuchung von Katalysatoren für Brennstoffzellen gibt es verschiedene Charakterisierungsmethoden. Angewandt werden dabei in der Praxis rotierende Scheibenelektroden- (engl. rotating disk electrode, RDE), GDE- und MEA-Messungen.

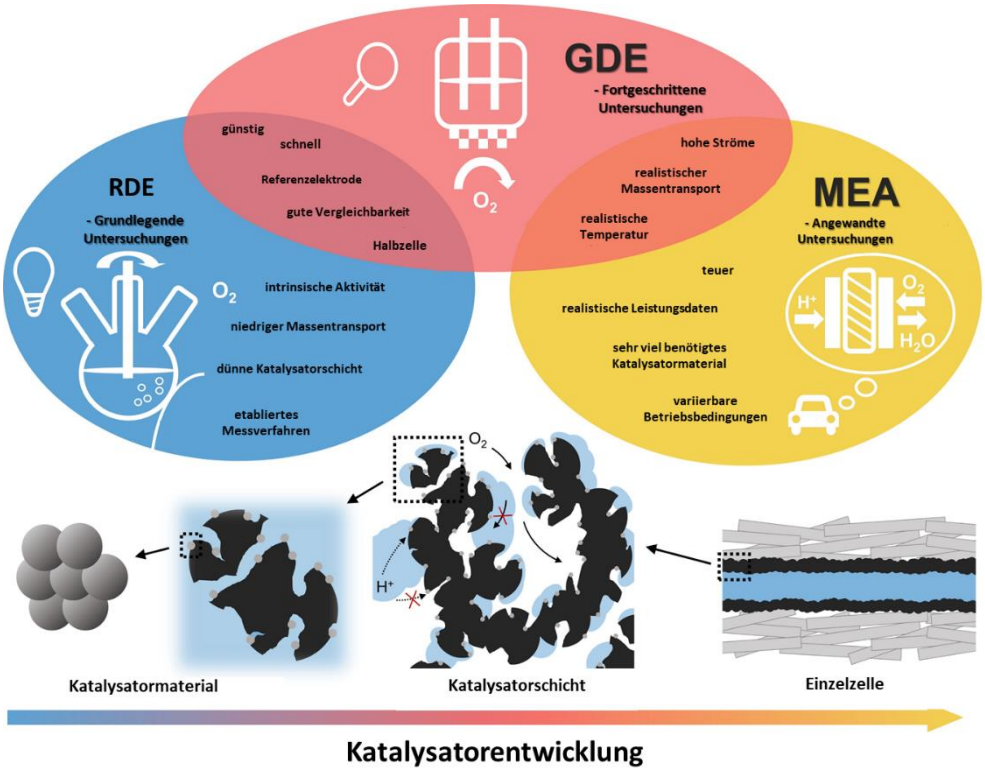

Abbildung 4 - Vor- und Nachteile der verschiedenen Messmethoden zur Untersuchung von Katalysatoren, entnommen aus [38]

Die Vor- und Nachteile sowie Überschneidungspunkte dieser sind in Abbildung 4 dargestellt. Zusätzlich ist der typische Verlauf der angewandten Messmethode bezogen auf den Entwicklungszustand eines Katalysatormaterials zu sehen.

Während RDE-Messungen vor allem für die grundlegende Untersuchung von Katalysatormaterialien geeignet sind, bieten sich GDE-Messungen zur Untersuchung vollständiger CLs an. Beide Messmethoden sind im Gegensatz zu MEA-Untersuchungen weniger zeitaufwändig und erlauben einen kostengünstigeren Materialeinsatz. GDE-Messungen ermöglichen jedoch annähernd anwendungsnahe Betriebsbedingungen wie bei MEA-Experimenten, z.B. das Simulieren einer realistischen Betriebstemperatur und eines typischen Massentransports [1].

Als Grundlage der GDE-Halbzellenmessung dient das 3-Elektoden-Messverfahren. Dabei fungiert die zu untersuchende GDE als Arbeitselektrode (engl. working electrode, WE), die einem elektrischen Feld ausgesetzt wird, welches durch die Gegenelektrode (engl. counter electrode, CE) erzeugt wird. Ein flüssiger Elektrolyt dient dabei als elektrischer Leiter zwischen CE und WE. Durch das Anlegen von bestimmten Spannungen bzw. Strömen an der WE können gezielt gewünschte elektrochemische Reaktionen an dieser hervorgerufen und gemessen werden. Um eine Referenz zur Vergleichbarkeit mit anderen Messungen zu haben, wird eine dritte Elektrode in der Testzelle installiert. Dabei handelt es sich um die Referenzelektrode (engl. reference electrode, RE). Durch den Elektrolyt sowie weitere Bestandteile des Messaufbaus werden die Messergebnisse allerdings durch den sogenannten ohmschen Spannungsabfall zwischen RE und WE beeinflusst [39]. Um diesen zu korrigieren, wird eine Haber-Luggin-Kapillare von der RE aus in unmittelbare Nähe an die WE herangeführt wird, um das Potential an dieser zu messen [39]. In Abbildung 5 ist das Schema der 3-Elektroden-Anordnung innerhalb der in Kapitel 4.3.1 näher erläuterten Testzelle hervorgehoben.

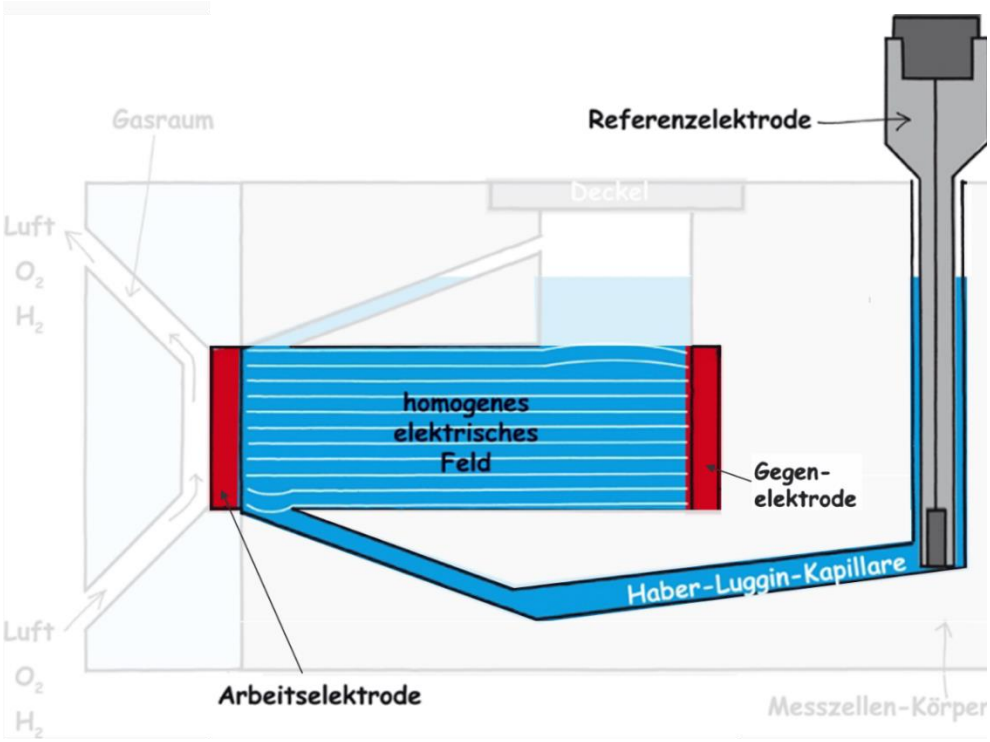

Abbildung 5 - grundlegender Aufbau von 3-Elektroden-Messverfahren mit WE, CE sowie RE, entnommen aus [40]

Die an der WE gemessene Spannung E entspricht dem dortigen Potential bezogen auf die verwendete Referenzelektrode, was in Formel (10) dargestellt ist [39].

$$E(I) = \varphi(I) - \varphi_{ref} \tag{10}$$

I entspricht der Stromstärke, welche zwischen WE und CE fließt. φ_{ref} definiert das Potential der RE, während ϕ dem absoluten Potential entspricht, welches sich nicht messen lässt. Bei jeder Messung muss die Art der verwendeten RE angegeben werden, da sich diese hinsichtlich der Standardpotentiale voneinander unterscheiden [39].

3.5 Elektrochemische Messverfahren

3.5.1 Zyklovoltammetrie

Mittels Zyklovoltammetrie (engl. cyclic voltammetry, CV) können Rückschlüsse auf die stattfindenden Oberflächenreaktionen wie Redoxprozesse gezogen werden. Im Rahmen der Arbeit werden CV-Messungen vor allem dazu genutzt, die elektrochemisch aktive Oberfläche (engl. electrochemical surface area, ECSA) der hergestellten CL zu bestimmen. Zur Erstellung eines CV wird an der WE ein Potential angelegt, welches zwischen zwei Umkehrpotentialen über die Zeit hinweg variiert wird. Um katalytische Reaktionen zu vermeiden, kann die Messung unter Inertgasatmosphäre durchgeführt

werden. Aufgrund der resultierenden chemischen Prozesse an der Arbeitselektrode ergibt sich ein messbarer Strom [41]. Entsprechend den Vorgaben der *International Union of Pure and Applied Chemistry*- (IUPAC) Nomenklatur wird der Hinlauf zur höheren Potentialen als anodischer Halbzyklus und der Rücklauf zu niedrigeren Potentialen als kathodischer Halbzyklus definiert. Während des anodischen Halbzyklus laufen Oxidationsreaktionen ab, während der kathodische Halbzyklus Reduktionsreaktionen beschreibt [18,41,42]. In Abhängigkeit vom untersuchten Elektrodenmaterial werden durch Stromspitzen bzw. sogenannte "Peaks" verschiedene Reaktionen deutlich, über die sich u.a. die ECSA berechnen lässt. Abbildung 6 zeigt das CV einer Platin-Elektrode, welche in einer RDE-Messzelle bei 20 °C sowie 85%iger Phosphorsäure als Elektrolyt untersucht wurde. Die Vorschubgeschwindigkeit, mit der die Spannung pro Sekunde verändert wird, liegt bei 100 mV s^{-1} Die Umkehrpotentiale betragen 0,04 und 1,20 V.

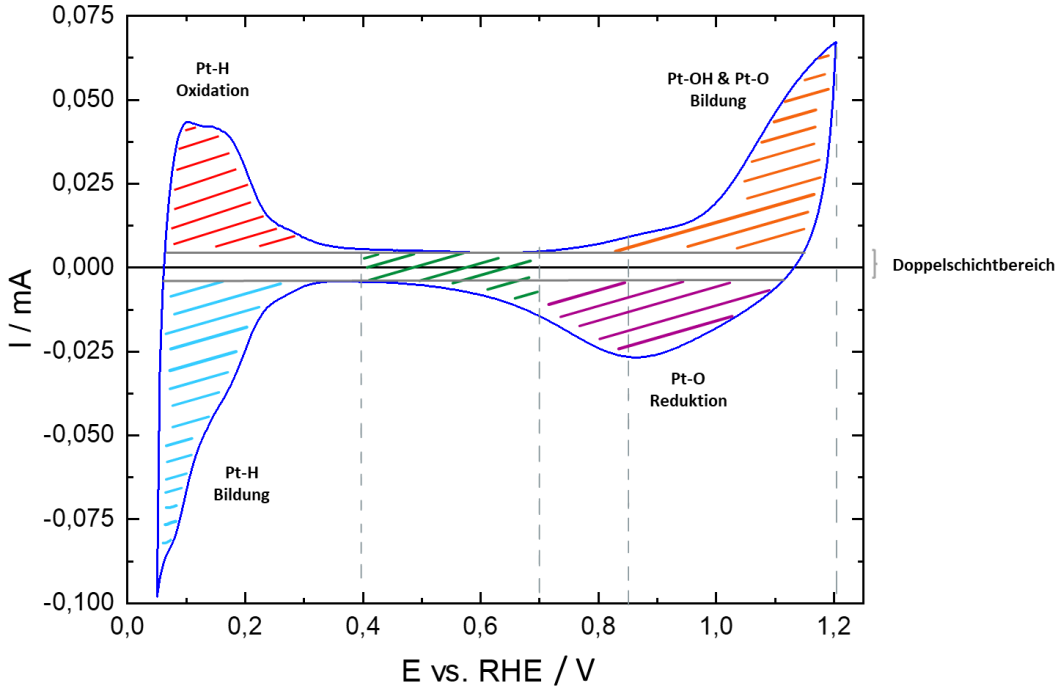

Abbildung 6 - CV-Messung einer polykristallinen Platinelektrode mit 100 mV s^{-1} Vorschubgeschwindigkeit bei 20 °C und 85%iger H_3PO_4

Beim anodischen Halbzyklus zwischen 0,04 bis 0,40 V kommt es zur Wasserstoffunterpotentialabscheidung, welche im Diagramm mit der rot schraffierten Fläche markiert ist. Dabei werden Wasserstoff-Adsorptionsschichten an der Platinoberfläche oxidativ desorbiert [41]. In der grün schraffierten Fläche finden zwischen 0,40 und 0,70 V keine Reaktionen statt, und es fließen an der WE keine Faraday‘schen Ströme. Daher ist in diesem Bereich nur der Doppelschichtbereich zu sehen, in welchem nur kapazitive Ströme fließen. Im Bereich der orange schraffierten Fläche werden unter

Beteiligung von Sauerstoff Platinhydroxide gebildet, welche bei steigendem Potential weiter zu Platinoxid oxidieren [41]. Diese werden beim anschließenden kathodischen Halbzyklus vor allem beim Peak der lila schraffierten Fläche bei 0,85 V reduziert [41]. Unterhalb von 0,40 V kommt es im Bereich der hellblau schraffierten Fläche zur Bildung von Wasserstoff-Adsorptionsschichten an der Platinoberfläche. Diese werden dann wie bereits erwähnt beim anschließenden anodischen Halbzyklus zwischen 0,04 und 0,40 V oxidativ desorbiert [41]. Dieser Peak kann zur Berechnung der ECSA genutzt werden. Die Grenzen der rot-schraffierten Fläche werden so gewählt, dass der y-Wert dem niedrigsten Strom vor Beginn des Doppelschichtbereichs entspricht. Zunächst lässt sich die Ladung q_{hupd} bestimmen, was in Formel (11) dargestellt ist. Dabei hängt die Stromdichte j von der gewählten Vorschubgeschwindigkeit v ab. Mithilfe von Formel (12) lässt sich nun die ECSA bestimmen. Dabei steht die Konstante q_0 für die spezifische Ladung der Wasserstoffmonolage bezogen auf die Platinkatalysatoroberfläche und hat einen Wert von 210 µC cm^{-2} indem ein Elektron pro Pt-Atom übertragen wird [43]. A_{geo} steht für die geometrische Fläche der Elektrode und L_{Pt} für die analytisch bestimmte Platinbeladung der CL.

$$q_{H_{UPD}} = \frac{\int J\, dE}{v}\, C \tag{11}$$

$$ECSA = \frac{q_{H_{UPD}}}{q_0 * A_{geo} * L_{Pt}} \frac{m^2}{g_{Pt}} \tag{12}$$

3.5.2 Polarisationskurven

Polarisationskurven dienen üblicherweise zur Feststellung der Katalysatoraktivität bezogen auf die ORR. Hierfür wird ein festlegbarer Strombereich abgefahren, wodurch eine resultierende Spannung an der WE aufgenommen werden kann. Die Messung findet unter Zufuhr von Sauerstoff statt.

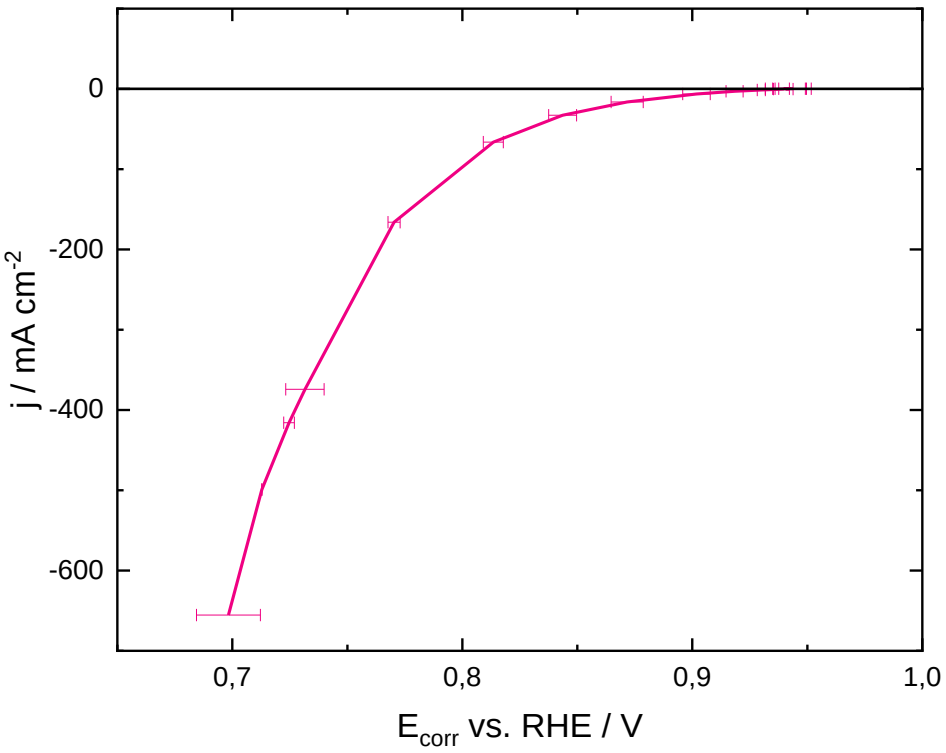

Abbildung 7 - ORR-Kurve einer kommerziellen De Nora-GDE mit PtNi/C-Katalysator, gemessen bei 160 °C, 85wt.% H_3PO_4

In Abbildung 7 ist der typische Verlauf einer Polarisationskurve im 3-Elektroden-Messaufbau innerhalb einer GDE Halbzelle dargestellt. Es wurde eine kommerzielle GDE der Firma De Nora mit PtNi/C Katalysator untersucht. Die Messtemperatur lag bei 160 °C und als Elektrolyt wurde 85%ige Phosphorsäure verwendet.

Die Einteilung der Polarisationskurve ist in drei Bereiche möglich, deren Überspannungen durch unterschiedliche Einflüsse dominiert werden. Von diesen werden im Rahmen von GDE-Messungen zwei Bereiche deutlich. Im Strombereich von 0 bis -200 mA cm^{-2} kommt es zu einem exponentiellen Abfall der Spannung, da hier die Aktivierungsenergie der ORR überwunden wird [44]. Ab -200 mA cm^{-2} treten vor allem Widerstände bei der ionischen sowie elektronischen Leitung und dementsprechend ohmsche Verluste auf [44]. Die Änderung der Spannung erfolgt hier proportional zu der der Stromdichte, weshalb ein linearer Verlauf zu sehen ist. Im Bereich höherer Stromdichten kommt es in der Theorie zu Massentransportlimitierungen, da der zugeführte Sauerstoff nicht mehr ausreicht, weshalb die Spannung wieder exponentiell abfallen würde. Dies liegt daran, dass das Diffusionsverhalten von Sauerstoff an der Kathode begrenzt ist [44]. Zudem wird bei hohen Strömen mehr Wasser produziert, welches als Wasserdampf abgeführt werden muss.

3.5.3 Impedanzspektroskopie

Die elektrochemische Impedanzspektroskopie (engl. electrochemical impedance spectroscopy, EIS) eignet sich zur Untersuchung von Eigenschaften sowie Elektrodenreaktionen in einem elektrischen System [45]. Im Rahmen der Arbeit dient sie der Ermittlung des unkompensierten Widerstands, welcher die Messergebnisse der Zyklovoltammetrie sowie Polarisationskurven beeinflusst.

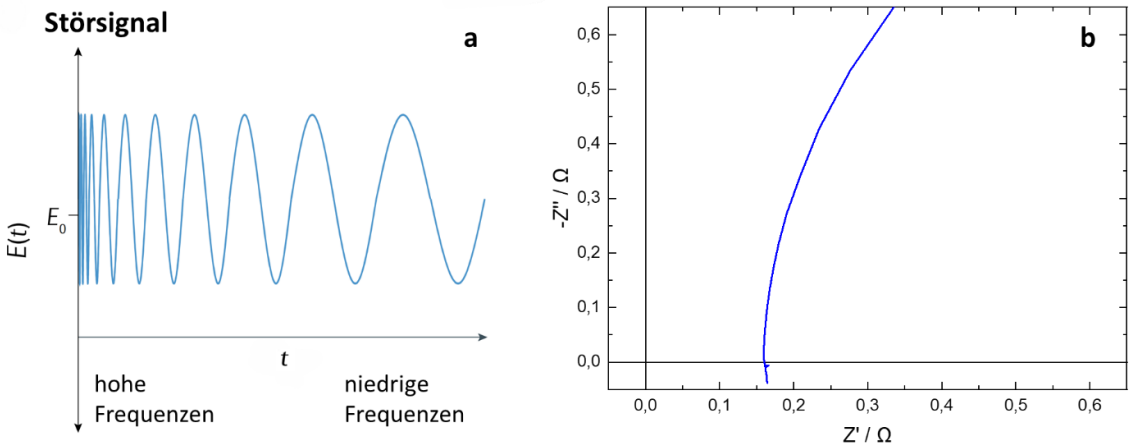

Abbildung 8 - angelegtes, periodisches Störsignal mit hohen bis niedrigen Frequenzen (a) & Nyquist-Plot einer mit GDE mit Pt/C Katalysator unter Anlegung eines Stromstörsignals bei 1 mA, 160 °C und 85 wt.% H_3PO_4

Der unkompensierte Widerstand resultiert aus den verschiedenen Eigenwiderständen des Messaufbaus bzw. der Testzelle, welche sich auf Strom bzw. die Spannung auswirken, welche die Probe tatsächlich erreicht. Die Durchführung der EIS lässt sich durch Anlegen eines Spannungs- bzw. Stromstörsignals zwischen WE und RE mit variierender Frequenz erreichen, was in Abbildung 8 a) vereinfacht dargestellt ist [45].

Mit dem resultierenden frequenzabhängigen Widerstand Z' sowie dem frequenzabhängigen Widerstand Z" kann die Impedanz Z(ω) mittels Formel (13) berechnet werden [18].

$$Z(\omega) = Z' + j * Z'' \tag{13}$$

In der Regel wird Z' gegen -Z" im sogenannten Nyquist-Plot aufgetragen. Dies ist in Abbildung 8 b) dargestellt. Hierbei ist der Schnittpunkt der resultierenden Kurve mit der x-Achse der Wert, an welchem Z‘‘ 0 Ω beträgt. Somit entspricht Z' entsprechend Formel (13) der Impedanz, mit welcher die Messergebnisse korrigiert werden können [18].

4 Experimenteller Teil

In diesem Kapitel sollen die verwendeten Materialien zur Herstellung der GDEs sowie der Messaufbau und -protokoll der durchgeführten elektrochemischen Messungen vorgestellt werden. Zudem werden die Methoden zur strukturellen Analyse der hergestellten GDEs erläutert.

4.1 Verwendete Materialien

Die zu untersuchenden GDEs wurden im Labor selbst hergestellt. Dabei wurde auf verschiedene kommerzielle sowie selbst synthetisierte Materialien zurückgegriffen. In Tabelle 3 sind die für die Herstellung der Katalysatormaterialien sowie Durchführung der elektrochemischen Messungen verwendeten Materialien bzw. Chemikalien aufgelistet.

Tabelle 3 - Für die Herstellung des Katalysatormaterials bzw. GDE verwendete Materialien

Materialien / Chemikalien	Eigenschaften / Hersteller
Gewebte GDL mit MPL	Celtec® P1200W, *De Nora*, gewebt mit MPL
Pt/C Katalysator	TEC10E40E, *Tanaka*, 40 wt.% Pt
Pt/Fe-N-C Katalysator	40 wt.% Pt
Fe-N-C Katalysator	PMF-011904, *Pajarito Powder*
Black Pearls (BP)	BP 2000, *Cabot*
PBI-Membran	H_3PO_4-dotiert, Celtec®-P, *Trigona/BASF*
Hexachloroplatinsäure (H_2PtCl_6)	1,4 mmol, *Alfa Aesar*, 99,95 %
Ethylenglykol ($C_2H_4(OH)_2$)	Carl Roth, ≥ 99 %
Natriumhydroxid/Ethylenglykol-Lösung	2 M
Reinstwasser (H_2O)	Millipore, 18.2 MΩ cm^{-2}
Salzsäure (HCl)	*VWR*, p.a.
Aceton (C_3H_6O)	*Sigma Aldrich*, p.a.
Isopropanol (C_3H_8O)	*Carl Roth*, 99,5%
85%ige Phosphorsäure (H_3PO_4) → Konditionierung PBI-Membran → Elektrolyt für GDE-Halbzellenaufbau	*Carl Roth*, 85%, p.a.

Als Grundlage für die geplanten CLs diente eine gewebte GDL, auf welcher bereits die MPL vorhanden war. Die unterschiedlichen Katalysatorsuspensionen, welche mittels Ultraschallsprühverfahren auf die GDL aufgetragen werden sollen, wurden mit verschiedenen Katalysatoren hergestellt. Als platinhaltige Katalysatoren wurden ein kommerzieller 40 wt.% Pt/C sowie ein selbst synthetisierter 40 wt.% Pt/Fe N C

Katalysator genutzt. Als platinfreie Variante wurde der kommerziell verfügbare Fe-N-C Katalysator eingesetzt. Dieser diente zudem als Trägermaterial für den Pt/Fe-N-C Katalysator sowie als elektrochemisch aktives Füllmaterial einiger geplanter GDEs. Als ein weiteres Füllmaterial wurden Black Pearls (BP) verwendet. Da bei den elektrochemischen Messungen GDE-Membran-Einheiten untersucht werden sollen, wurde eine mit Phosphorsäure dotierte PBI-Membran auf die hergestellte GDE verpresst, was in Kapitel 4.2.2 näher erläutert wird.

Für die Herstellung des Pt/Fe-N-C Katalysators wurde die sogenannte Polyolsynthese durchgeführt, bei welcher Platinnanopartikel hergestellt werden, bevor diese auf den Fe-N-Cs abgeschieden werden. Der angestrebte Platingehalt soll 40 wt.% betragen.

Als Polyol wurde Ethylenglykol verwendet, um die Hexachloroplatinsäure chemisch zu reduzieren. Hierfür wurden 725 mg Hexachloroplatinsäure in 88 mL Ethylenglykol gelöst, bevor 12 mL einer 2 mol L^{-1} Natriumhydroxid/Ethylenglykol-Lösung hinzugefügt wurden, um einen pH-Wert von 12 zu erreichen. Im Anschluss wurde die Lösung für 4 Stunden bei einer Temperatur von 140 °C gerührt. Dabei oxidiert Ethylenglycol chemisch zu Glycolsäure, welche in der alkalischen Lösung deprotoniert [23]. Die Glycolatanionen stabilisieren daraufhin die entstehenden Platinnanopartikel, welche einen Durchmesser von 0,7 bis 4 nm aufweisen [46].

Für die Abscheidung von 40 wt.% Pt auf Fe-N-C wurden 19,53 mL der Platinsuspension mit 40 mL einer 1 mol L^{-1} Salzsäure in drei Schritten gewaschen. Dazu wurde die Suspension jeweils 10 Minuten bei 7500 rpm zentrifugiert. Die gereinigten Platinnanopartikel wurden dann in ca. 2 mL Aceton dispergiert und zu 60 mg des Trägermaterials Fe-N-C gegeben. Die Suspension wurde anschließend im Ultraschallbad behandelt, damit das Aceton abdampft. Im Anschluss wird der Katalysator mit Reinstwasser gewaschen, bevor dieser in einem Ofen bei 60 °C für mindestens 24 Stunden getrocknet wird. Das Katalysatorpulver wird danach abgewogen und bis zur Herstellung der Katalysatorsuspension in Inertgasatmosphäre gelagert. Die Synthese des Katalysators wurde von Levi Laurenz Schlüschen (DLR) durchgeführt.

4.2 Herstellung der Gasdiffusionselektroden-Polymerelektrolytmembran-Einheit

Für die Herstellung der GDE-Polymerelektrolytmembran-Einheit (GDE-PEM-Einheit) für die elektrochemischen Charakterisierung sind aufgrund der verwendeten Materialien zwei Schritte nötig. Als erster Schritt wird die GDE mittels Ultraschallsprühverfahren

hergestellt, bevor als zweiter Schritt die Verpressung mit der Membran erfolgt. Auf diese beiden Abläufe soll in den folgenden Kapiteln näher eingegangen werden

4.2.1 Herstellung der Gasdiffusionselektrode

Für die Beschichtung der GDLs mit dem Katalysatormaterial musste dieses für das angewandte Ultraschallsprühverfahren als Suspension vorbereitet werden. Als Grundlage für alle Katalysatorsuspensionen galt ein Feststoffanteil von 3 %. Reinstwasser sowie Isopropanol wurden verwendet, um die für die Ultraschallbeschichtung nötige Viskosität der Suspension zu gewährleisten. Das Verhältnis von H_2O zu Isopropanol betrug 1 zu 4. Der PTFE-Anteil jeder Beschichtung betrug 40 wt.% bezogen auf die Masse der CL. Durch unterschiedliche Zielbeladungen sowie der Zugabe von Füll- bzw. Co-Katalysatormaterial ergaben sich für die verschiedenen Suspensionen unterschiedliche Rezepte. Tabelle 4 zeigt den Auszug des Tintenrezepts einiger hergestellter GDEs, welche im Anhang vollständig aufgelistet sind. Dabei ist das Soll-Gewicht der verschiedenen Bestandteile sowie die von der Ultraschallsprühanlage aufgebrachte Sprühschichtanzahl zum Erreichen der gewünschten Zielbeladung gelistet.

Tabelle 4 - Gewicht der Bestandteile der Katalysatorsuspension einiger Proben mit angegebener Sprühschichtanzahl

Probe	Sollgewicht	Sprühschichtanzahl
Pt/C_0,47	171,7 mg - Katalysator 1890,1 mg - Reinstwasser 7566,4 mg - Isopropanol 189,6 mg - PTFE	121
Pt/C+BP(G)_0,54	103,27 mg - Katalysator 1360,87 mg - Reinstwasser 5447,81 mg - Isopropanol 136,51 mg - PTFE 20,57 mg - BP	87
	123,84 mg - Katalysator 1360,87 mg - Reinstwasser 5447,81 mg - Isopropanol 136,51 mg - PTFE	73
Fe-N-C_2,96_ _nicht_gesintert	212,4 mg - Katalysator 2345 mg - Reinstwasser 9751,6 mg - Isopropanol 237 mg - PTFE	240

Die Katalysatorsuspensionen wurden entsprechend dem Gesamtvolumen in einem Rollrandglas mit 25 bzw. 50 mL angesetzt. Die geplanten Mengen wurden mit der Waage XA 210/X der Firma *Radwag* abgewogen. Nachdem der Katalysator sowie H_2O und

2-Propanol eingewogen wurden, wurde die Suspension in einem Ultraschallbad homogenisiert. Nach der anschließenden Zugabe von PTFE wurde die Katalysatortinte ein weiteres Mal mit dem Ultraschallstab Digital Sonifier 450 Ultra der Firma *Branson* dispergiert. Die Ultraschallbehandlung wurde für 20 Minuten durchgeführt, wobei alle 30 Sekunden für 10 Sekunden pausiert wurde, damit entstehende Agglomerate innerhalb der Suspension wieder absinken und aufgebrochen werden konnten. Damit sich die Tinte nicht zu sehr erwärmen und der Isopropanolanteil verdampfen konnte, wurde eine Kristallisierschale mit Eiswasser um das Tintengefäß platziert. Eine ausreichende Intensität der Ultraschallbehandlung wurde mit einer am Gerät einstellbaren Amplitude von 15 % sichergestellt.

Abbildung 9 - Ultraschallsprühgerät ExactaCoat der Firma Sonotek zur homogenen Beschichtung der GDL mit Katalysatortinte.

Die Beschichtung der GDL wurde mit der Ultraschallsprühanlage ExactaCoat der Firma *Sonotek* durchgeführt. Die gewünschte Zielbeladung ergab sich durch die Anzahl der eingestellten Sprühschichten. Bei einer Flussrate von 0,2 mL min^{-1} konnte in Vorversuchen eine Beladung von 4,126 μg_{Pt} cm^{-2} pro Sprühschicht erreicht werden. Bei einer Zielbeladung von 0,5 mg_{Pt} cm^{-2} waren somit 121 Schichten notwendig. Für die Beschichtung wurde ein 8x8 cm² großer Ausschnitt der GDL zwischen zwei Aluplatten fixiert. Die der Ultraschalldüse zugewandte Platte hat einen 5x5 cm² großen Ausschnitt, wodurch eine Beschichtungsfläche von 25 cm² erreicht wird. Durch diese Fläche ergibt sich ausreichend GDE-Material für bis zu vier elektrochemischen Charakterisierungen sowie der Bestimmung des Platingehalts. Abbildung 10 zeigt die verwendeten Alurahmen sowie die darin fixierte GDL.

Abbildung 10 - Alurahmen mit 5x5 cm² Ausschnitt der GDL, welcher auf der verwendeten Heizplatte für die Beschichtung fixiert ist, Copyright @ DLR

Während der Beschichtung wurden die Alurahmen mit Klebestreifen auf einer Heizplatte fixiert. Neben einer Flussrate von 0,2 mL min^{-1} wurde die Besprühung bei einer Ultraschallfrequenz von 48 kHz durchgeführt. Das meander-förmige Sprühmuster der Beschichtung wurde nach jedem Sprüh- sowie zusätzlichem Trocknungsschritt um 90 ° gedreht, was in Abbildung 11 zu sehen ist [47]. Auf diese Weise wurde das Ausgangsmuster nach vier Sprühschichten wieder erreicht. Die meander-förmige Besprühung resultiert in einer homogenen Beschichtung der CL auf der MPL. Der Trockenschritt, welcher an jeden Sprühschritt anschließt, wurde mit einem Stickstoffstrahl mit 30 mbar erreicht. Dieser dient neben der auf 40 °C erwärmten Heizplatte zur beschleunigten Trocknung der Tinte auf der MPL.

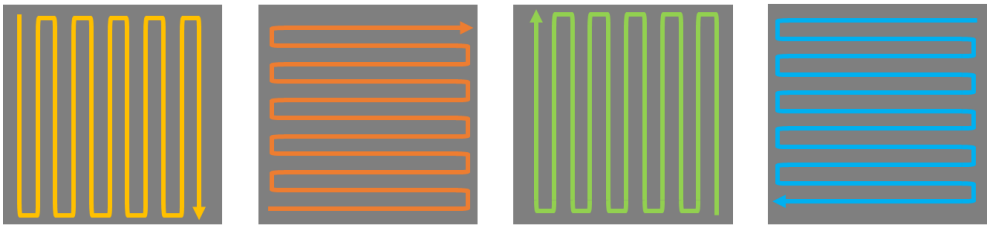

Abbildung 11 – Meander-förmiges Sprüh- und Trockenmuster, welches nach jeder Schicht um 90 ° gedreht wird

Nach der Beschichtung wurde die nun hergestellte GDE für mindestens 24 Stunden in einem Stickstoffschrank gelagert und anschließend gewogen. Durch den Vergleich mit dem Leergewicht der GDL/MPL kann die Beladung quantitativ bestimmt werden. Als nächstes wurde die GDE in dem Rohrofen RHTC 80-230/15 der Firma *Nabertherm* gesintert. Um oxidative Reaktionen bzw. Verbrennungen während des Sinterns zu vermeiden, wurde die Probe während des gesamten Sinterprozess einem Stickstofffluss von 100 L h^{-1} ausgesetzt. Die GDE wurde innerhalb einer Stunde auf 350 °C erhitzt,

10 Minuten bei dieser Temperatur gehalten und anschließend wieder abgekühlt. Die Schmelztemperatur von PTFE wurde somit überschritten, wodurch sich dieses besser in der CL verteilen kann und zu einer verbesserten Hydrophobie führt. Nach dem Sinterprozess konnte die GDE für die verschiedenen Messmethoden genutzt werden. Für die elektrochemischen Messungen wurde diese mit einer Membran verpresst.

4.2.2 Verpressung der Gasdiffusionselektrode mit der Membran

Vor der Verpressung wurde die Membran mindestens 24 Stunden in 50%ige Phosphorsäure eingelegt, welche aus 82,2 mL H_2O sowie 68,8 mL 85%iger H_3PO_4 angesetzt wird. Für die Verpressung wurde ein 25x25 mm² großer Ausschnitt der Celtec®-Membran auf den vorbereiteten GDE-Ausschnitt platziert und anschließend mit der 2-Säulen-Laborpresse TRG-2 der Firma *P/O/Weber* für 30 Sekunden bei einem Druck von 1 kN und einer Temperatur von 140 °C verpresst. Die Vorkonditionierung der Membran sowie das Heißpress-Protokoll wurde analog dem im Projekts HT-PEM 2.0 adaptiert.

Abbildung 12 - 2-Säulen-Laborpresse TRG-2 der Firma P/O/Weber für die Membran-Verpressung

Als Heißpresse wurde die 2-Säulen-Laborpresse TRG-2 der Firma *P/O/Weber* genutzt. Damit die Proben nicht zerdrückt wurden, wurden seitlich Bleche platziert, die 80 % der Dicke der GDE und Membran vor dem Heißpressen entsprechen. Zusätzlich umgaben zwei PTFE-Folien die Probe, damit die mit Phosphorsäure dotierte Membran die

umliegenden Metallstücke nicht korrosiv beschädigt. Dies ist in Abbildung 13 vereinfacht dargestellt.

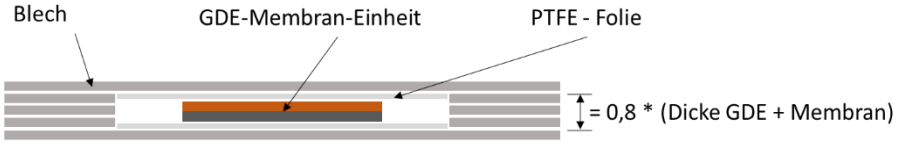

Abbildung 13 - Platzierung der GDE- und Membran zwischen PTFE-Ausschnitten und Blechen

Die nach dem Heißpressen hergestellte GDE-Membraneinheit wurde direkt in die GDE-Halbzelle eingebaut.

4.3 Gasdiffusionselektroden-Halbzellenaufbau

4.3.1 Messaufbau

Für die elektrochemische Untersuchung der GDE-Membraneinheit wird die FlexCell von *Gaskatel* genutzt, welche in Abbildung 14 zu sehen ist.

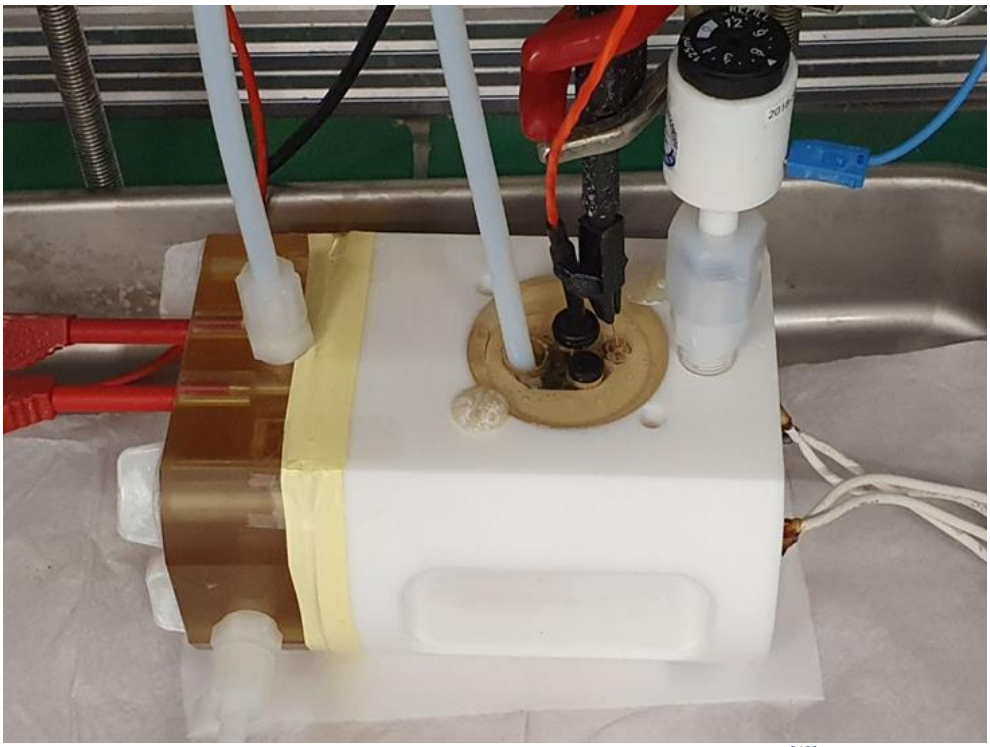

Abbildung 14 - Schema FlexCell von Gaskatel, entnommen aus [40]

Da die Testzelle aus PTFE besteht und die Elektroden starr angeordnet sind, eignet sie sich als Versuchsträger für die geplanten Messungen, welche bei 160 °C durchgeführt wurden [40]. Als Elektrolyt wurden 40 mL 85%iger Phosphorsäure genutzt. Der Aufbau der Testzelle gliedert sich in zwei Hauptkomponenten, dem Gasraum sowie dem Testzell-Körper. Letzterer beinhaltet den Elektrolyten sowie die CE und RE, während die

WE zwischen dem Messzellen-Körper und dem Gasraum eingespannt wurde. Der Gasraum ermöglicht die Gas-Zufuhr zur Probe [40].

Als CE wurde eine spiralförmige Platin-Iridium-Elektrode genutzt, welche einen Durchmesser von 1,95 cm hat. Als RE diente die RHE „Hydroflex“ von *Gaskatel*, welche über einen Kanal mit dem restlichen Elektrolytraum verbunden ist. Durch die Position der Einmündung des Kanals in den Elektrolytraum wird eine möglichst gute Abtastung des Potentials an der Probe erreicht. Die Probe bzw. WE wurde mit zwei Silikondichtungen umschlossen, um eine ausreichende Dichtigkeit zu erreichen. Die Kontaktierung der WE wurde mit einer Kupferplatte sichergestellt, welche 1 mm dick ist und die Probe außerdem vor einem zu festen Anziehen der Kontaktstifte schützt. Ein PTFE-Band, welches um die Lücke zwischen Gasraum und Messzellkörper gewickelt wurde, verhindert das Eindringen von Luft in die Messzelle und damit einer Verfälschung der ECSA-Bestimmung. Die Regelung der Messtemperatur wird über die Temperaturkontrollbox von *Gaskatel* sowie ein angeschlossenes Widerstandsthermometer sichergestellt, wobei die nötige Wärme von zwei Heizelementen erbracht wurde, welche in entsprechende Öffnungen in der Testzelle gelegt wurden.

4.3.2 Messprotokoll

Das Messprotokoll für die elektrochemischen Messungen wurde aus dem zuvor durchgeführten Forschungspraktikum übernommen. Dieses wird hinsichtlich der angewandten CV- sowie ORR-Messungen in den folgenden Kapiteln vorgestellt.

4.3.2.1 Zyklovoltammetrie

Zur Bestimmung der ECSA wurde Stickstoff mit einer Flussrate von 133 mL min^{-1} zur GDE geführt und anschließend in den Elektrolyten geleitet, um den Einfluss von Sauerstoff auf die Messung auszuschließen. Die Spülung des Elektrolyten wurde bereits vor dem Aufheizen gestartet, damit das Heizgerät direkt die nötige Heizleistung erbringen und durch ein späteres Einstellen der Flussrate die Testzelle nicht erst wieder abgekühlt ist. Das Messprotokoll, welches in Tabelle 5 dargestellt ist, wurde für alle GDEs gleichermaßen angewendet.

Tabelle 5 - Parameter der durchgeführten Zyklovoltammetrie und anschließenden EIS-Messung [48]

Parameter Zyklovoltammetrie						
	Start & Stop Potential / V	Oberes Potential / V	Unteres Potential / V	Scanrate / mV s^{-1}	Anz. Zyklen	Zweck
CV1	0,5	1,05	0,04	50	3	Scans vor der Konditionierung
CV2	0,5	1,05	0,04	100	3	
CV3	0,5	1,2	0,04	200	200	Konditionierung
CV4	0,5	1,05	0,04	50	3	Scans nach der Konditionierung
CV5	0,5	1,05	0,04	100	3	
Parameter EIS						
	Angelegtes Potential / V		Frequenzbereich / Hz		Amplitude der Wechselspannung / V	
EIS	0,5		10^5 - 10		0,01	

Zur Konditionierung wurden 200 Zyklen durchgeführt, wobei vorher und nachher zwei weitere CVs mit je drei Zyklen gefahren wurden. Durch diese können Vorher-/Nachher-Vergleiche durchgeführt werden. CV5 dient zudem zur Berechnung der ECSA. Zur Korrektur des internen Widerstands wurde eine EIS-Messung im Anschluss an die CVs durchgeführt. Dabei wurde eine konstante Spannung E von 0,5 V gewählt, da bei diesem überwiegend kapazitive Ströme fließen. Der ermittelte Widerstand R_u wurde mit dem gemessenen Strom i multipliziert und von E abgezogen, wodurch sich der Wert der korrigierten Spannung E_{corr} ergab. Die Korrektur wurde entsprechend Formel (13) durchgeführt.

$$E_{corr}=E - R_u * i \tag{13}$$

4.3.2.1 Polarisationskurven

Für die Aufnahme der Polarisations- bzw. ORR-Kurven wurde Sauerstoff mit einer Flussrate von 150 mL min^{-1} zur GDL der Probe geleitet. Aufgrund des Wechsels der Gaszufuhr der vorher durchgeführten CV-Messung wurde mit dem Start der Messung gewartet, bis sich das Ruhepotential weniger 1 mV min^{-1} änderte, mindestens jedoch 15 Minuten. Die ORR-Kurve ergibt sich aus mehreren galvanostatischen Messungen, deren Parameter in Tabelle 6 dargestellt sind. Die höheren Ströme resultierten in einer schnellen Erwärmung des Elektrolyten, weshalb die Haltezeit mit zunehmendem Strom verringert wurde.

Tabelle 6 - Parameter der durchgeführten galvanostatischen Messungen sowie der entsprechenden EIS-Messung zur Erstellung der ORR-Kurven [48]

Galvanostatische Messung		EIS - Messung	
Strom / A	Haltezeit / s	Amplitude / A	Frequenzbereich der EIS-Messung / Hz
-0,0001 / -0,0002	90	0,0001	10^5 - 10
-0,0005 / -0,001	60	0,001	10^5 - 10
-0,002 / -0,005 / -0,01 / -0,02	30	0,01	10^4 - 10
-0,05 / -0,1 / -0,2 / -0,5	5	0,01	10^4 - 10
-1 / -1,25 / -1,5 / -2,0	5	0,01	10^4 - 100

Im Anschluss an jede galvanostatische Messung erfolgte eine EIS-Messung bei identischer Stromstärke, womit die erhaltenen Potentialwerte entsprechend Formel (11) korrigiert werden konnten. Zur Auswertung wurden die Potentialdaten der letzten 5 Sekunden jeder galvanostatischen Messung gemittelt und gegen die entsprechende Stromdichte aufgetragen. Für jede Probe wurden zwei ORR-Kurven erstellt, wobei die Scanrichtung einmal von -0,0001 bis -2 A als (Vorwärts) und einmal umgekehrt (Rückwärts) erfolgte. Für die Auswertung wurde lediglich der Rückwärtsscan berücksichtigt. Für jeden GDE Typ wurden mindestens zwei unabhängige Messungen mit je einem einer anderen GDE aus demselben, beschichteten Batch durchgeführt und gemittelt. Als höhere Stromstärken bzw. Stromdichten werden im Ergebnisteil Werte in Richtung -2 A bzw. -600 mA cm^{-2} definiert. Die Leistungsdichte wurde entsprechend Formel (14) betragsmäßig berechnet.

$$|P| = U * A \tag{14}$$

4.4 Einzelzelluntersuchung im HT-PEMFC Teststand

Zusätzlich zu den GDE-Messungen sollten ausgewählte Proben für Einzelzelluntersuchungen im HT-PEMFC Teststand verwendet werden, um die Ergebnisse der elektrochemischen Charakterisierung mittels Halbzelle durch Einzelzellmessungen zu komplettieren. Es wurde die mit Phosphorsäure dotierte PBI-Membran des Typs Celtec®-P von *Trigona* bzw. *BASF*, welche ebenfalls für die GDE-Messungen benutzt wurde. Analog zur Probenherstellung für die GDE-Messungen

wurde die Membran für mindestens 12 Stunden in 50 wt.% Phosphorsäure gelagert, um einen vergleichbaren Säureanteil zu erreichen. Als Anode diente eine kommerzielle Pt/C GDE von *De Nora*. Die MEA wurde bei 140 °C, 30 kN für 30 Sekunden verpresst. Für die MEA-Untersuchungen wurde ein Evaluator-C Teststand von *FuelCon* genutzt. Die MEAs wurden bei einem Anpressdruck von 0,75 MPa im Teststand installiert und unter Stickstoffstrom auf 120 °C erhitzt. Im Anschluss wurde auf die Zufuhr von Luft/Sauerstoff mit einer Stöchiometrie von 1,5/2,0 gewechselt und die Zelle weiter auf 160 °C erwärmt. Danach wurde unter Anlegung eines konstanten Stroms von 0,3 A cm^{-2} eine Einfahrprozedur für 48 Stunden durchgeführt. Zu Beginn der elektrochemischen Charakterisierung wurde eine U-I-Polarisationskurve mit Startpunkt von 0,3 A cm^{-2} durchgeführt, wobei drei Scans mit einer maximalen Stromdichte von 2 A cm^{-2} bzw. minimaler Spannung von 0,25 V gefahren wurden mit einer Schrittweite von 0.1 A. Im Anschluss wurden ein EIS-Messung durchgeführt, wobei ein Potentiostat des Typs 2100 von *Modulab* mit einem externen Booster mit maximal 12 V/20 A von *Solatron Analytical* genutzt wurde. Die Spektren wurden mit einer Amplitude von 0,01 V in einem Frequenzbereich zwischen 100 kHz und 100 mHz bei Stromdichten von 0,03, 0,1, 0,2, 0,3 und 0,4 A cm^{-2} aufgenommen. Zwischen jeder Messung wurde der Zelle 8 Minuten Zeit gegeben, damit diese wieder ein Gleichgewicht herstellen konnte. Für die Messung unter Sauerstoffzufuhr wurden die Reaktionsgase auf Wasserstoff/Sauerstoff mit einer Stöchiometrie von 1,5/9,5 gewechselt. Daraufhin wurden analog zu den Messungen unter Luftzufuhr Polarisationskurven und Impedanzspektren aufgenommen. Zum Schluss wurden voltammetrische Messungen durchgeführt, bei welchen die Kathode als Arbeitselektrode und die Anode als Gegen- sowie Referenzelektrode diente. Dabei wurde die Last ausgeschaltet, und an der Kathode wurde der Gasfluss auf Stickstoff gestellt, wobei eine Flussrate von 0,1 L min^{-1} eingestellt wurde. An der Anode lag weiterhin ein Wasserstofffluss mit einer Flussrate von 0.1 L min^{-1} an. Es wurde 10 Minuten gewartet, bis sich innerhalb der Zelle ein Gleichgewicht eingestellt hat, bevor 7 Scans zwischen 0,05 - 1,00 V mit einer Scanrate von 100 mV s^{-1} durchgeführt wurden. Danach wurde der Gasfluss auf 0,3 l min^{-1} an der Anode sowie Kathode erhöht und eine lineare Voltammetrie in einem Spannungsbereich von 0,1 bis 0,5 V mit einer Scanrate von 2 mV s^{-1} aufgenommen. Die Teststandsmessungen wurden von Julia Müller-Hülstede und Jamish Goyani (beide DLR) durchgeführt.

4.5 Quantitative Bestimmung der Platinbeladung mittels Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma

Um die Beladung der hergestellten GDEs zu bestimmen und somit auch eine massennormierte Darstellung der ORR-Aktivität zu ermöglichen, wurde die Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (engl. inductively coupled plasma-mass spectrometry, ICP-MS) genutzt. Es wurde das in Abbildung 15 zu sehende Gerät XSeries2 der Firma *Thermo Fischer Scientific* verwendet.

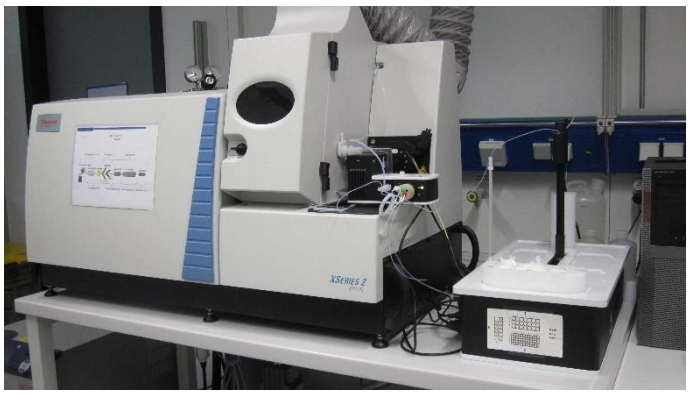

Abbildung 15 - ICP-MS - Messgerät XSeries2 der Firma Thermo Fischer Scientific (links) inklusive Autosampler (rechts) zum automatischen Ansteuern der zu untersuchenden Proben

Tabelle 7 zeigt die verwendeten Chemikalien zum Aufschluss der GDE und Verdünnung der Probe für die ICP-MS-Messung.

Tabelle 7 - verwendete Chemikalien für die Vorbereitung der Proben für die Beladungsbestimmung mittels ICP-MS - Messung

Material	Hersteller; Eigenschaften
Salpetersäure (HNO_3)	*Carl Roth*, Supra; 69 %
Salzsäure (HCl)	*Carl Roth*, Supra; 35 %
Lutetium-Standardlösung (Lu)	*Carl Roth*; 1000 mg L^{-1} Lu in 2 - 3 % HNO_3
Reinstwasser (H_2O)	*Millipore*; 18.2 MΩ cm^{-2}
Platin-Standardlösung	*Carl Roth*, in 10 % HCl

Von den hergestellten GDEs wurde jeweils ein Ausschnitt mit einem Durchmesser von 8 mm und damit einer Fläche von 50,27 mm² ausgestanzt. Aus dieser definierten Fläche wurde im Anschluss mittels Königswasseraufschluss das enthaltene Platin gelöst. Dabei wurden der Probe zunächst 1,6 mL 35%iger HCl-Lösung hinzugegeben. Im Anschluss wurde die Probe für 5 Minuten im Ultraschallbad behandelt, bevor dieser 1,2 mL 69%iger HNO_3 hinzugefügt wurden. Die Probe wurde für mindestens 15 Stunden in dem gebildeten Königswasser belassen, damit sich das Platin vollständig aus der CL löst. Im

Anschluss wurde die Mischung filtriert und mit 2%iger HNO_3 auf ein Volumen von 250 mL aufgefüllt. Danach wurde die Probe unter Zugabe von 0,3 mL 69%iger HNO_3, 10 µL Lu-Standardlösung sowie H_2O um den Faktor 5 verdünnt, um ein Gesamtvolumen von 10 mL zu erhalten. Neben der Vorbereitung der zu untersuchenden Probe erfolgte die Herstellung einer Platin-Kalibrierreihe, um die von der ICP-MS festgestellten Intensitäten einer Platinkonzentration zuzuordnen. Hierfür wurden mehrere definierte Platinkonzentrationen vorgegeben (100, 200, 400, 600 und 800 µg L^{-1}), die unter Zugabe von Platin-Stammlösung, 0,3 mL 69%iger HNO_3, 0,01 mL Lu-Standardlösung sowie H_2O erreicht wurden. Bei der Messung wurden die Signale der Platinisotope ^{194}Pt, ^{195}Pt und ^{196}Pt detektiert. Aus diesen wurde ein Mittelwert berechnet, der der Platinkonzentration der Probe entspricht. Für die Auswertung wurden ausschließlich Ergebnisse mit einem Korrelationsfaktor von mindestens 0,999 genutzt.

4.6 Bildgebende Charakterisierung

Die bildgebende Charakterisierung dient der strukturellen Analyse der hergestellten GDEs. Hierfür wurden µ-CT-Messungen von Dr. Henrike Schmies sowie SEM/EDS-Untersuchungen von Stefanie Laue (beide DLR) durchgeführt.

4.6.1 Mikro-Computertomographie zur Analyse der GDE Oberfläche sowie Bestimmung der Schichtdicke

Zur 3D-Analsye und Bestimmung der Schichtdicke der hergestellten GDEs wurden µ-CT-Messungen durchgeführt. Diese wurden mit dem Gerät SkyScan 1172 der Firma Bruker realisiert, welches in Abbildung 16 zu sehen ist.

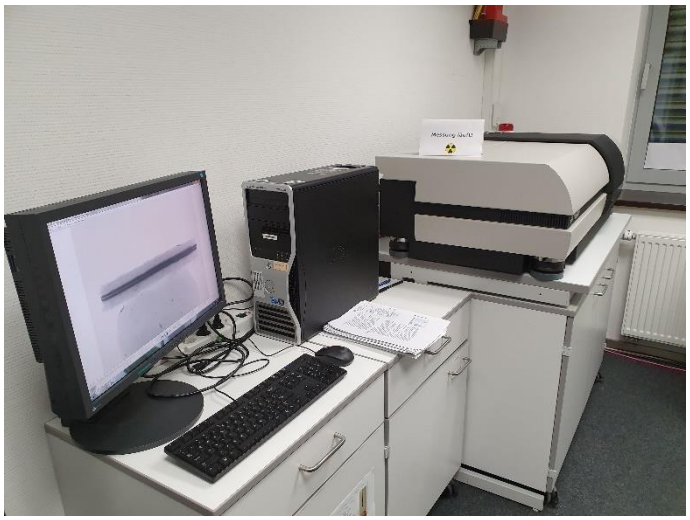

Abbildung 16 - Mikro-Computertomograph Skyscan 1172 der Firma Bruker für die 3D-Analyse der Struktur

Für die Untersuchungen wurde ein Ausschnitt mit einem Durchmesser von 6 mm und damit einer Fläche von 28,27 mm² der zu untersuchenden Probe erstellt und horizontal auf einen Probenträger fixiert. Die Messparameter sind in Tabelle 8 zusammengefasst.

Tabelle 8 - Parameter der durchgeführten Mikro-Computertomographie

Parameter	Wert/Einheit
Beschleunigungsspannung	80 kV
Stromstärke	0,1 mA
Rotationsschritt	0,2 °
Auflösung	1,7 - 2,0 µm
Belichtungszeit	1350 ms
Zufallsbewegung	4
Durchschnittliche Aufnahmen	10
Temperatur	22,5 - 24,0 °C

Die Einzelbilder der Messung wurden mit der Software NRecon von *Bruker* rekonstruiert. Mit dem Programm DataViewer wurden aussagekräftige Ausschnitte mit einer Abmessung von 700*700*250 Pixel extrahiert. Ebenfalls mittels DataViewer erfolgte die Bestimmung der Schichtdicke, wobei 30 unterschiedliche Positionen von zwei repräsentativen Querschnitten gemessen und gemittelt wurden. Mit der Software CTVox von *Bruker* wurden 3D-Bilder der untersuchten GDEs erstellt, welche im Ergebnisteil vorgestellt werden.

4.6.2 Rasterelektronenmikroskopie mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie zur Analyse des Querschnitts hinsichtlich der vorliegenden Elementverteilung

Zur Analyse der Querschnittsstruktur der Proben, insbesondere hinsichtlich der vorliegen Elementverteilung, wurden SEM/EDS-Messungen durchgeführt. Für die SEM-Messung wurde das in Abbildung 17 zu sehende Gerät NEON 40 EsB CrossBeam der Firma *Carl Zeiss* verwendet, welches für das EDS-Mapping zusätzlich mit dem Drift-Detektor X-Max-silicon der Firma *Oxford Instruments* ausgestattet ist.

Abbildung 17 - SEM/EDS Messgerät

Von jeder Probe wurde ein Querschnitt mit einem Durchmesser von 6 mm vorbereitet, aus dem bei der Messung besonders aussagekräftige Stellen aufgenommen wurden. Die Beschleunigungsspannung während der Messung betrug 20 kV. Die Probe wurde in einem Abstand von 2,8 bis 3,7 mm mit einer Vergrößerung von 50 bis 150 sowie einer Verweilzeit von 130 µs aufgenommen. Die Auswertung der EDS-Daten, welche die Elementverteilung im Querschnitt der GDEs beinhalten, wurde mit der Software INCA von *Oxford Instruments* durchgeführt.

5 Ergebnisse und Diskussion

5.1 Übersicht der hergestellten Gasdiffusionselektroden

In diesem Kapitel soll eine Übersicht der hergestellten GDEs gegeben werden. Diese sind in Tabelle 9 dargestellt. Bei der Bezeichnung der Proben wurde die Art des Katalysators, die CL, in welcher das Füllmaterial eingebracht wurde, sowie die mittels ICP-MS Untersuchung ermittelte Platinbeladung berücksichtigt. Es wurden zwei Referenz-GDEs mit dem kommerziellen Pt/C Katalysator hergestellt. Zum Vergleich mit Standardbeladungen wurde eine GDE mit einer Beladung von 0,85 mg_{Pt} cm^{-2} hergestellt. Die zweite Referenz diente mit einer Beladung von 0,50 mg_{Pt} cm^{-2} als Grundlage für alle weiteren GDEs mit Ausnahme der platinfreien Probe und um den Einfluss der Platinreduzierung auf die Leistung der ORR aufzeigen. Die Zielbeladung der beiden Schichten der GDEs mit dualer CL wurde auf 0,25 mg_{Pt} cm^{-2} festgelegt. Abbildung 18 zeigt das Schema der GDEs mit dualer CL. Zur Vereinfachung wurde die CL bzw. Schicht 1, welche der MPL/GDL Einheit näher war, als GDL-Seite (G) bezeichnet. Schicht 2 entsprach somit der Schicht an der Membran-Seite (M). Durch die Einbringung der Füllmaterialien BP bzw. Fe-N-C sollte die volumetrische Platinkonzentration in der jeweiligen Schicht reduziert werden. Das Füllmaterial entsprach 10 wt.% der CL, in die es eingebracht wurde.

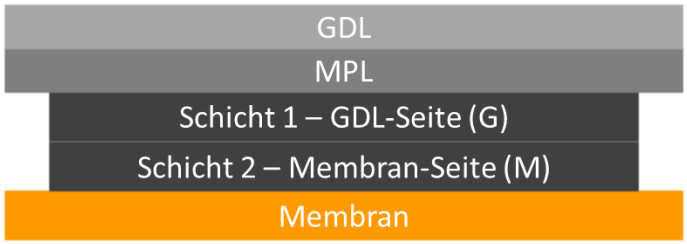

Abbildung 18 - Schematische Zusammensetzung der GDE-PEM-Einheit mit aufgeteilter CL

Neben der Verwendung des Füllmaterials in Schicht 1 wurde zum Vergleich eine GDE mit dem Füllmaterial in Schicht 2 vorgesehen. Hinsichtlich des Pt/Fe-N-C Katalysators ist als Referenz zur Komposit-GDE eine weitere GDE mit nur einer CL vorgesehen. Die Zielbeladung der platinfreien Fe-N-C GDE wurde angelehnt an Werte aus der Literatur auf 3 $mg_{Fe\text{-}N\text{-}C}$ cm^{-2} festgesetzt [49]. Dabei konnte die Beladung aufgrund bisheriger ICP-MS-Messergebnisse aus dem Projekt HT-PEM 2.0 gravimetrisch bestätigt werden.

Tabelle 9 - Übersicht aller hergestellten Gasdiffusionselektroden

Katalysator	Angestrebte Beladung GDE / mg_{Pt} cm^2		Beladung ICP-MS / mg_{Pt} cm^{-2}	Probenname
	Schicht 1 (G)	Schicht 2 (M)		
40 wt.% Pt/C	0,85		0,84	Pt/C_0,84
	0,6		0,58	Pt/C_0,58
	0,50		0,47	Pt/C_0,47
	0,50		0,51	Pt/C_0,51
	0,25	0,25	0,54	Pt/C_(2 Schichten)_0,54
	0,25 + BP	0,25	0,54	Pt/C+BP(G)_0,54
	0,25 +BP	0,25	0,71	Pt/C+BP(G)_0,71
	0,25	0,25 + BP	0,48	Pt/C+BP(M)_0,48
	0,25	0,25 + BP	0,79	Pt/C+BP(M)_0,79
	0,50 + BP		0,66	Pt/C+BP_0,66
	0,25 + Fe-N-C	0,25	0,49	Pt/C+Fe-N-C(G)_0,49
	0,25 + Fe-N-C	0,25	0,74	Pt/C+Fe-N-C(G)_0,74
	0,25	0,25 + Fe-N-C	0,57	Pt/C+Fe-N-C(M)_0,57
	0,50 + Fe-N-C		0,62	Pt/C+Fe-N-C_0,61
40 wt.% Pt/Fe-N-C	0,50		0,33	Pt/Fe-N-C_0,33
	0,50		0,52	Pt/Fe-N-C_0,52
	0,25 + Fe-N-C	0,25	0,54	Pt/Fe-N-C+ Fe-N-C(G)_0,54
Fe-N-C	3 mg_{Fe-N-C} cm^{-2}		2,77 mg_{Fe-N-C} cm^{-2} (gravimetrisch)	Fe-N-C_2,77
	3 mg_{Fe-N-C} cm^{-2}		2,96 mg_{Fe-N-C} cm^{-2} (gravimetrisch)	Fe-N-C_2,96_ nicht-gesintert

Mit Pt/C_0,58, Pt/C_(2 Schichten)_0,54 sowie Pt/C_0,51 wurden zusätzliche Referenzen hergestellt, wobei letztere von Jamish Goyani (DLR) beschichtet wurde. Außerdem wurden mit Pt/C+BP_0,66 und Pt/C_Fe-N-C_0,62 GDEs produziert, in welchen das Füllmaterial in beiden Seiten eingebracht wurde. Diese zwei GDEs wurden von Arne Schechterle (DLR) hergestellt. Daher sind in Tabelle 9 auch Proben aufgeführt, bei welchen die Zielbeladung nicht erreicht wurde, wie z.B. Pt/Fe-N-C_0,33, Pt/C+BP(M)_0,79 und Pt/C+Fe-N-C(G)_0,74. Bei Pt/Fe-N-C_0,33 wurde die Zielbeladung von 0,5 mg_{Pt} cm^{-2} deutlich unterschritten, da die Tinte während der

Besprühung sedimentiert ist. Bei den Pt/C Kompositen Pt/C+BP(G)_0,71, Pt/C+BP(M)_0,79 und Pt/C+Fe-N-C(G)_0,74 lag die Platinbeladung hingegen deutlich über dem gewünschten Wert, weshalb die Anzahl an Sprühschichten reduziert wurde. Mit Pt/C+BP(G)_0,54, Pt/C+BP(M)_0,48 sowie Pt/C+Fe-N-C(G)_0,49 wurde die vorgesehene Beladung dann erreicht. Mit Fe-N-C_2,96_nicht_gesintert wurde eine GDE untersucht, bei welcher der Sinterprozess nicht angewandt wurde. In der Literatur finden sich Hinweise auf einen negativen Einfluss des Sinterprozesses auf die ORR-Leistung von Fe-N-C GDEs, welcher bei selbst durchgeführten Untersuchungen bestätigt und in Kapitel 5.2.8 näher erläutert werden soll [50]. Die leicht unterschiedlichen Beladungen können auf Abweichungen während der Vorbereitung der Proben für die ICP-MS-Messung zurückzuführen sein, bei welcher die Proben filtriert und mehrmals auf ein bestimmtes Volumen verdünnt werden müssen. Zum Vergleich von Proben mit unterschiedlichem Platingehalt bei ähnlicher ORR-Leistung wurde daher im Ergebnisteil unter anderem die massennormierte Darstellung gewählt, bei welcher die Leistungsdichte in Bezug auf die gemessene Platinbeladung gesetzt wurde. Die Präsentation und Diskussion der Ergebnisse der elektrochemischen Charakterisierung sowie Untersuchung mittels bildgebender Verfahren findet in den folgenden Kapiteln statt.

5.2 Elektrochemische Charakterisierung im Halbzellenaufbau

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der elektrochemischen Charakterisierung der GDEs in der GDE-Halbzelle vorgestellt. Die Untersuchung der GDEs fand mit konzentrierter Phosphorsäure als Elektrolyt bei einer Temperatur von 160 °C statt. Dabei werden die Ergebnisse entsprechend des verwendeten Katalysatormaterials gruppiert voneinander diskutiert, bevor diese später miteinander verglichen werden.

5.2.1 Charakterisierung der Gasdiffusionselektroden mit kommerziellen Pt/C Katalysator

In diesem Kapitel wird die ORR-Leistung der Pt/C Referenz-GDE sowie Pt/C Komposite vorgestellt und diskutiert. Dabei soll bei den Kompositen vor allem der Einfluss des verwendeten Füllmaterials auf die Aktivität hinsichtlich der ORR eingegangen werden.

5.2.1.1 Referenz Gasdiffusionselektrode

Als Basis für die elektrochemische Charakterisierung wurden zwei Referenz-GDEs mit Zielbeladungen von 0,85 bzw. 0,50 $mg_{Pt}\ cm^{-2}$ hergestellt. Zudem wurde eine platinfreie GDE mit Fe-N-C Katalysator hergestellt. Bei dieser GDE wurde der Sinterprozess bei der Herstellung ausgelassen, da dieser einen negativen Einfluss auf die ORR-Leistung von

Fe-N-Cs haben kann [50]. Die entsprechenden Untersuchungen diesbezüglich werden in Kapitel 5.2.3 vorgestellt. Daher wird Fe-N-C_2,96_nicht_gesintert als Referenz verwendet. Abbildung 19 zeigt die Polarisationskurven der Pt/C sowie Fe-N-C Referenz-GDEs.

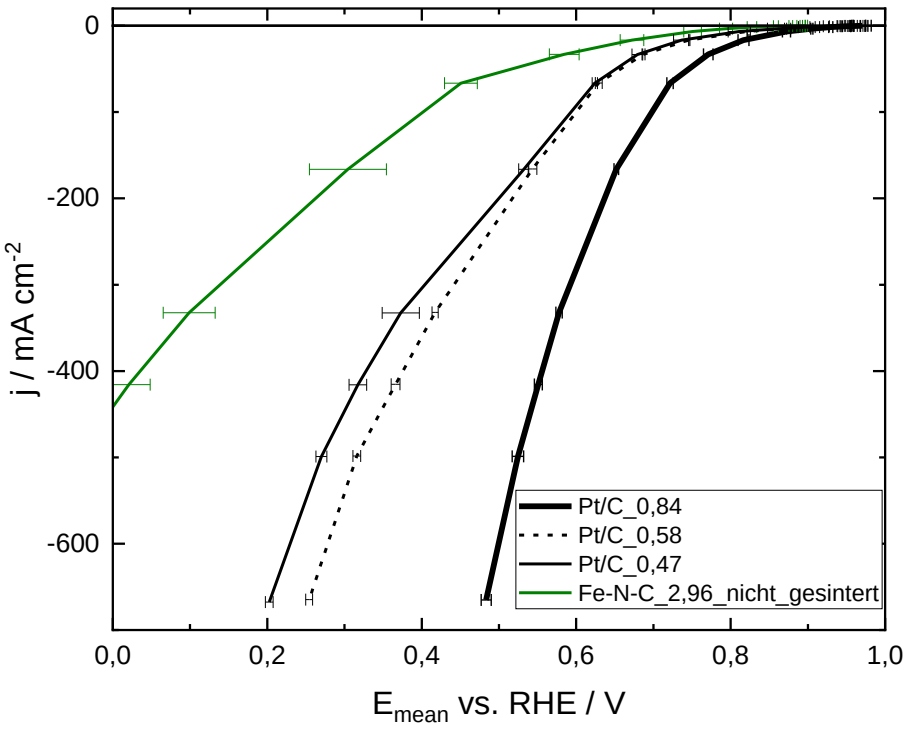

Abbildung 19 - Polarisationskurve der Pt/C Referenz-GDEs; Messparameter: 160 °C, 85% H_3PO_4, 150 mL min^{-1} O_2

Es ist zu erkennen, dass eine Reduzierung der Platinbeladung zu einer Verschiebung der Kurve in Richtung niedrigerer Potentiale führt. Im Bereich der höheren Stromdichten sinkt die Spannung von Pt/C_0,47 deutlich stärker als bei Pt/C_0,84. Somit wird bei Pt/C_0,84 eine höhere ORR-Leistung in diesem Bereich erreicht. Dies kann zunächst auf die geringere Beladung von Pt/C_0,47 zurückgeführt werden, wodurch weniger Katalysatormaterial zur Verfügung steht. Da der Leistungsunterschied jedoch sehr deutlich ausfällt und die Pt/C Referenz-GDE als Grundlage für die weiteren Pt/C Komposite genutzt werden sollte, wurde eine weitere Pt/C GDE mit Zielbeladung von 0,60 mg_{Pt} cm^{-2} hergestellt. Diese als Pt/C_0,58 bezeichnete GDE besaß im Vergleich mit Pt/C_0,47 jedoch keine nennenswerte höhere ORR-Leistung. Daher wurde Pt/C_0,47 als Referenz für die weiteren Untersuchungen genutzt. Hinsichtlich der platinfreien Fe-N-C Referenz-GDE lässt sich ein deutlich höherer Spannungsverlust bei höheren Stromdichten feststellen. Dies entspricht Erfahrungen aus der Literatur, in welcher Fe-N-C GDEs aufgrund der geringeren volumetrischen Dichte von aktiven Zentren eine höhere CL-Dicke aufweisen, welche allerdings auch mit einem höheren Massentransport

einhergeht [7]. Der selbe Trend wurde auch für GDE-Messungen im alkalischen Bereich festgestellt [51]. Ein weiterer Grund für die niedrigere Leistungsdichte könnte sein, dass Fe-N-Cs N-Funktionalitäten aufweisen. Pimperl *et al.* konnten bei Einzelzelluntersuchungen unter HT-PEMFC-Bedingungen von N-dotierten Kohlenstoffen eine Leistungsreduktion aufgrund der Flutung der CL mit Phosphorsäure feststellen [52]. Die höhere Flutung wurde damit begründet, dass die N-Funktionalitäten des verwendeten Katalysators von der Phosphorsäure protoniert werden und daher neigen, diese anzuziehen [52]. Dies könnte auf den verwendeten Fe-N-C Katalysator übertragen werden, welcher entsprechend XPS-Messungen von Primbs *et al.* pyrrolische sowie pyridinische N-Zentren besitzt und daher einen hydrophileren Charakter als die GDEs mit Pt/C Katalysator haben könnte [53]. Somit könnten die Fe-N-C Zentren schlechter für Sauerstoff zugänglich sein. Zur Quantifizierung der Leistung sind in Tabelle 10 das gemessene Potential sowie die Leistungsdichte bei einer Stromdichte von -0,66 sowie -500 mA cm^{-2} angegeben.

Tabelle 10 - Spannung und Leistungsdichte bei -0,66 bzw. -500 mA cm^{-2} der in Abbildung 19 dargestellten GDEs

Probe	-0,66 mA cm^{-2}		-500 mA cm^{-2}	
	V	**mW cm^{-2}**	**V**	**mW cm^{-2}**
Pt/C_0,84	0,95	0,63	0,52	261
Pt/C_0,47	0,93	0,61	0,27	135
Pt/C_0,58	0,93	0,61	0,32	160
Fe-N-C_2,96_nicht_gesintert	0,86	0,57	-0,05	25

Die Leistungsdichte wurde aus dem Produkt der mittleren Spannung mit der angelegten Stromdichte berechnet. Im Bereich von -500 mA cm^{-2} weist Pt/C_0,47 mit 135 mW cm^{-2} eine 48 % geringere Leistungsdichte auf als Pt/C_0,84 mit 261 mW cm^{-2}. Pt/C_0,58 zeigt bei 500 mA cm^{-2} mit 160 mW cm^{-2} nur eine 17 % höhere Leistungsdichte als Pt/C_0,47. Die Leistungsdichte von Fe-N-C_2,96_nicht_gesintert liegt bei -500 mA cm^2 bereits im negativen Bereich und damit mehr als 100 % unter Pt/C_0,47. In Kapitel 5.2.3 wird diese Probe daher bei einer geringeren Stromdichte mit Pt/C_0,47 verglichen. Es wurden zunächst keine weiteren Pt/C Referenz-GDEs hergestellt, da es keine Anzeichen für eine deutlich bessere Leistungsdichte gab. Da bei den Pt/C Kompositen eine Platinbeladung zwischen 0,47 und 0,54 mg_{Pt} cm^2 bestimmt wurde, diente Pt/C_0,47 weiterhin als Referenz.

5.2.1.2 Einbringung von Black Pearls als Füllmaterial

Bei der Pt/C Komposit-GDE Pt/C+BP(G)_0,54 wurde zunächst das Füllmaterial BP auf der GDL-Seite eingebracht, um die Platinkonzentration in Richtung GDL zu reduzieren. Außerdem wurde mit Pt/C+BP(M)_0,48 eine weitere GDE hergestellt, bei welcher als Vergleich die BPs auf der Membranseite eingebracht wurden. Die ORR-Kurve von Pt/C+BP(G)_0,54 ist im Vergleich zur Pt/C Referenz in Abbildung 20 dargestellt.

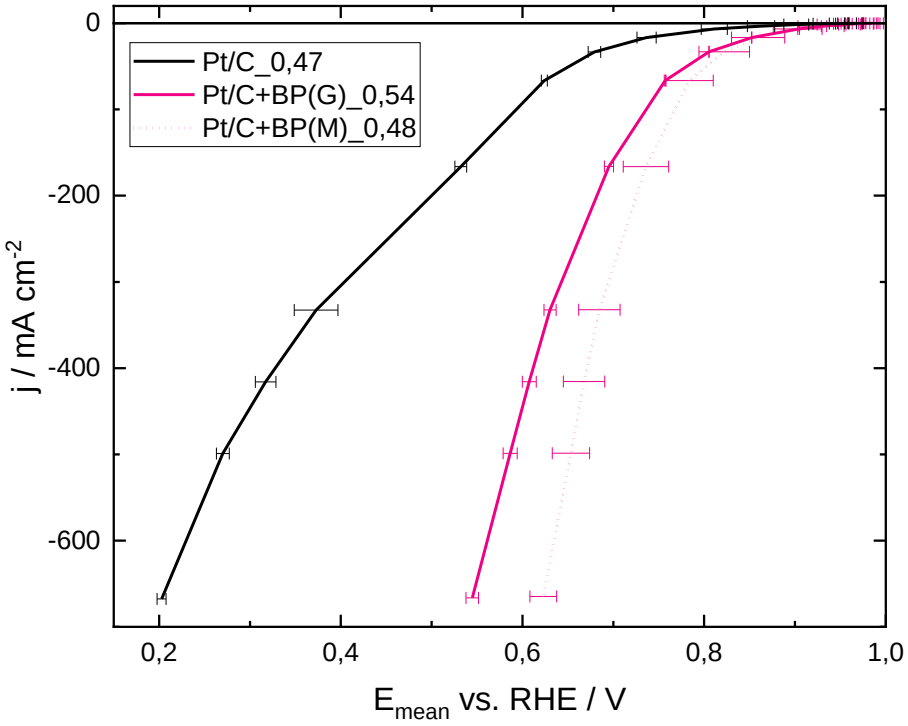

Abbildung 20 - Polarisationskurve der Pt/C Komposit-GDEs mit BP auf GDL-Seite bzw. Membran-Seite verglichen mit der Pt/C Referenz; Messparameter: 160 °C, 85% H_3PO_4, 150 mL min^{-1} O_2

Die Verwendung von BPs als Füllmaterial resultiert in einer deutlichen Verschiebung der Kurve in Richtung höherer Potentialie. Zudem ist zu erkennen, dass Pt/C+BP(M)_0,48 eine höhere ORR-Leistung als Pt/C+BP(G)_0,48 besitzt. Dies deutet auf eine höhere ORR-Leistung bei Einbringung von BPs in der Membran-seitigen CL hin. Die ursprüngliche Idee, die volumetrische Platinkonzentration in Richtung MPL zu reduzieren führt im Vergleich zur Pt/C Referenz-GDE zu einer höheren Leistung der ORR. Allerdings lässt sich aus dem Verlauf von Pt/C+BP(M)_0,48 ableiten, dass die Einbringung von BPs innerhalb der membran-seitigen CL zu einer noch höheren ORR-Leistung führt. Die Werte der gemessenen Potentiale sowie der entsprechenden Leistungsdichten, aus welchen die prozentualen Unterschied berechnet wurden, sind Tabelle 11 zu entnehmen.

Tabelle 11 - Spannung und Leistungsdichte bei -0,66 bzw. -500 mA cm^{-2} der in Abbildung 20 dargestellten GDEs

Probe	-0,66 mA cm^{-2}		-500 mA cm^{-2}	
	V	mW cm^{-2}	V	mW cm^{-2}
Pt/C_0,47	0,93	0,61	0,27	135
Pt/C+BP(G)_0,54	0,97	0,64	0,59	295
Pt/C+BP(M)_0,48	0,96	0,63	0,65	325

Bei -0,66 mA cm^{-2} weisen die beiden Pt/C Komposite ein im Vergleich mit der Pt/C Referenz-GDE höheres Potential auf. Bei -500 mA cm^{-2} zeigt Pt/C+BP(M) mit 325 mW cm^{-2} die größte Leistungsdichte. Im Vergleich mit Pt/C+BP(G)_0,54, welche bei 500 mA cm^{-2} 295 mW cm^{-2} erreicht, ergibt sich somit bei der Nutzung von BP als Füllmaterial eine 10 % höhere ORR-Leistung, wenn diese auf der Membran-Seite eingebracht werden. Daraus folgt, dass die Reduzierung der volumetrischen Platinkonzentration nahe der Membran zu einer höheren Leistungsdichte führt als bei der Reduzierung der Platinpartikel nahe der MPL. So erreicht Pt/C+BP(G)_0,54 eine 119 % höhere Leistung verglichen mit Pt/C_0,47, während die ORR-Leistung von Pt/C+BP(M)_0,48 141 % über der Pt/C Referenz liegt. Ein Grund für die höhere Leistungsdichte der Pt/C Komposit-GDEs mit BPs, welche durch die Einbringung des Füllmaterials erreicht wird, kann die veränderte Morphologie innerhalb der Struktur der Schicht sein, in welcher die BP vorhanden sind. So kann die höhere Leistungsdichte, der Pt/C Komposit-GDEs eventuell auf die große Oberfläche von BPs zurückgeführt werden. Die verwendeten BPs zeigen eine spezifische Oberfläche nach BET von 1443 m² g^{-1}, während das Trägermaterial des Pt/C Katalysators lediglich 800 m² g^{-1} aufweist [54]. Pro Volumeneinheit steht somit eine größere Fläche zu Verfügung, auf welcher sich die Phosphorsäure so verteilt, dass ein dünnerer Film entsteht, durch welchen Sauerstoff leichter zu den aktiven Zentren diffundieren kann. Möglicherweise ist der Effekt bei Einbringung von BPs in die GDL-seitige CL niedriger, da diese nicht mehr so sehr durch die Phosphorsäure erreicht wird und die Protonenanzahl niedriger ausfällt. Darüber hinaus besitzen BPs kaum Sauerstoffgruppen an der Oberfläche, was auf einen eher hydrophoben Charakter schließen lassen könnte [55]. Der eher hydrophobe Charakter könnte zudem einer zu starken Benetzung des Platinkatalysators und einer dadurch schlechteren Erreichbarkeit durch Sauerstoff zusätzlich entgegenwirken. Die Einbringung von BPs auf der GDL- sowie Membran-Seite führte in beiden Fällen im Vergleich zur Pt/C Referenz-GDE zu einer erhöhten Leistung. Daher wurde eine

Pt/C GDE mit BPs innerhalb der gesamten CL hergestellt, deren ORR-Kurve in Kapitel 5.2.4 diskutiert wird. Vorher werden die Ergebnisse der Einbringung von Fe-N-C als zusätzlich aktives Material analog der Einbringung von BPs in Membran und GDL-Seite diskutiert.

5.2.1.3 Einbringung von Fe-N-Cs als zusätzliches Katalysatormaterial für die ORR

Wie in Kapitel 3.2.2 beschrieben und in Kapitel 5.2.1.1 gezeigt, können Fe-N-Cs als platinfreie Katalysatoren für die ORR verwendet werden. In diesem Kapitel wird die Einbringung von Fe-N-Cs in eine Pt/C Komposit-GDE untersucht. Die Fe-N-Cs wurden mit demselben Massenanteil wie die BPs eingebracht, welche allerdings keinen Beitrag zur ORR leisten und nur zur Reduzierung der volumetrischen Platinkonzentration in der eingebrachten CL dienen. Analog zu der Untersuchung des Einflusses von BPs auf die ORR-Leistung wurde auch eine GDE hergestellt, bei welcher die Fe-N-Cs in der membran-seitigen CL eingebracht wurden.

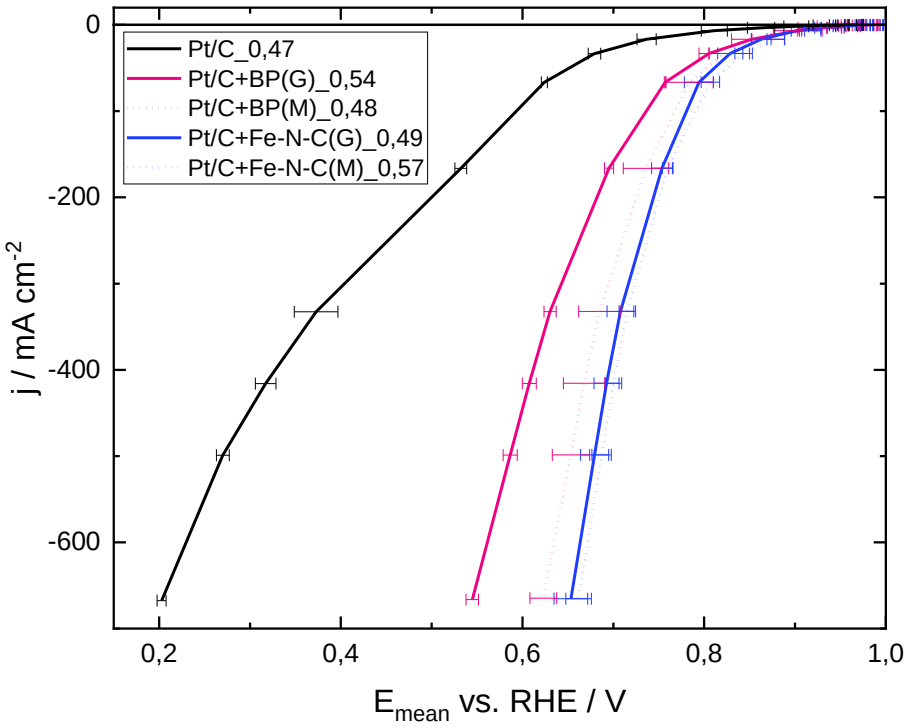

Abbildung 21 - Polarisationskurve des Pt/C Komposits mit Fe-N-C auf GDL- sowie Membran-Seite verglichen mit Pt/C Komposit mit BP auf GDL- bzw. Membran-Seite und Pt/C Referenz; Messparameter: 160 °C, 85% H_3PO_4, 150 mL min^{-1} O_2

In Abbildung 21 sind die Polarisationskurven der Pt/C GDEs mit BPs als auch Fe-N-Cs im Vergleich miteinander dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die Einbringung von Fe-N-Cs zu einer höheren ORR-Leistung führt als die BP-haltigen Pt/C GDEs. So fällt die Spannung von Pt/C+Fe-N-C(G)_0,49 sowie Pt/C+Fe-N-C(M)_0,57 in Richtung

höherer Stromdichten am geringsten ab. Daraus lässt sich zunächst Schlussfolgern, dass die elektrochemisch aktiven Fe-N-Cs im Vergleich mit den lediglich elektrisch leitfähigen BPs in einer zusätzlichen Aktivität in Richtung ORR resultieren. Zudem führt die membran-seitige Einbringung von Fe-N-Cs zu einer zusätzlichen Verschiebung der Kurve in Richtung höherer Potentiale und damit höheren katalytischen Aktivität, was dem Trend bei den Pt/C GDEs mit BPs entspricht. Allerdings fällt dieser Trend bei den Fe-N-Cs deutlich kleiner aus und zudem liegen beide Kurven im Bereich der Standardabweichung. Die ermittelte Leistungsdichte ist Tabelle 12 zu entnehmen.

Tabelle 12 - Spannung und Leistungsdichte bei -0,66 bzw. -500 mA cm^{-2} der in Abbildung 21 dargestellten GDEs

Probe	-0,66 mA cm^{-2}		-500 mA cm^{-2}	
	V	mW cm^{-2}	V	mW cm^{-2}
Pt/C_0,47	0,93	0,61	0,27	135
Pt/C+BP(G)_0,54	0,97	0,64	0,59	295
Pt/C+BP(M)_0,48	0,96	0,63	0,65	325
Pt/C+Fe-N-C(G)_0,49	0,96	0,63	0,68	340
Pt/C+Fe-N-C(M)_0,57	0,98	0,65	0,70	350

Im Bereich von -0,66 mA cm^{-2} ergibt sich für alle GDEs eine vergleichbare Leistungsdichte, da hier die Aktivierungsenergie der ORR zunächst überwunden werden muss und die Spannung bei allen Proben gleichermaßen stark sinkt. Bei -500 mA cm^{-2} hingegen erreicht Pt/C+Fe-N-C(G)_0,49 eine 152 % bzw. 5 % höhere Leistungsdichte als die Pt/C Referenz-GDE bzw. Pt/C+BP(M)_0,48. Wie vermutet, führt das Einbringen von Fe-N-Cs zu einer erhöhten Leistung verglichen mit der Einbringung von BPs, da Fe-N-Cs katalytisch aktiv sind. Ähnlich wie bei der Einbringung von BPs lässt sich bei der Nutzung von Fe-N-Cs in der Membran-seitigen CL eine verbesserte Leistung feststellen. Bei -500 mA cm^{-2} tritt eine 3 %ige Zunahme der Leistungsdichte bei Pt/C+Fe-N-C(M)_0,57 im Vergleich zu Pt/C+Fe-N-C(G)_0,49 auf.

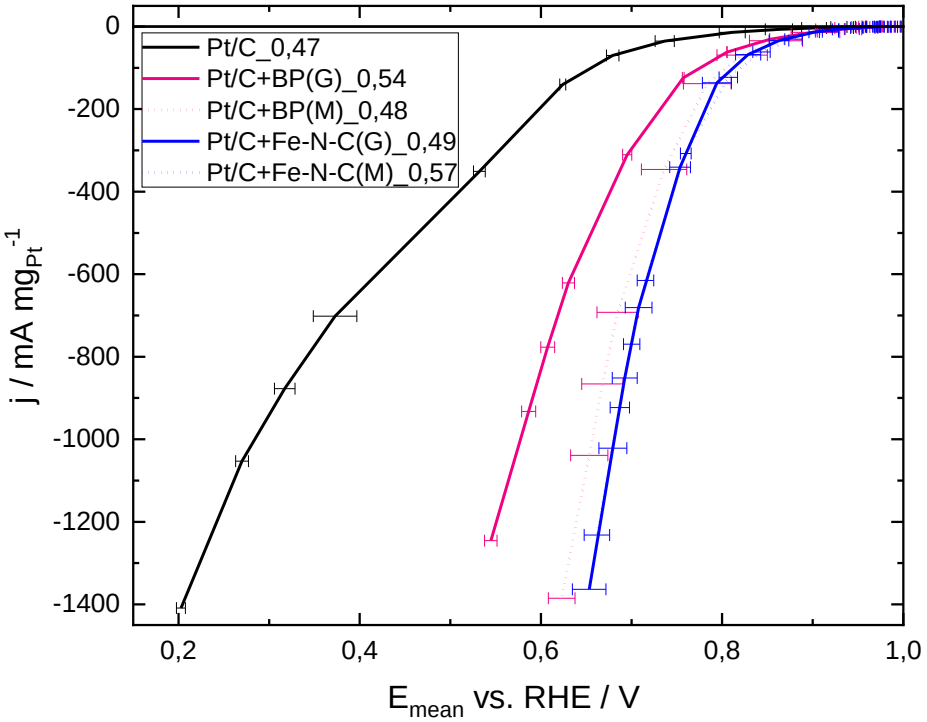

Abbildung 22 - Massennormierte Polarisationkurve des Pt/C Komposits mit Fe-N-Cs auf GDL-Seite verglichen mit Fe-N-Cs auf Membran-Seite und Pt/C Referenz; Messparameter: 160 °C, 85% H_3PO_4, 150 mL min^{-1} O_2

Der Effekt der Leistungszunahme war somit bei der Einbringung von BPs höher. Zudem wurde bei Pt/C+Fe-N-C(M)_0,57 mit 0,57 mg$_{Pt}$ cm^{-2} eine leicht höhere Platinbeladung gemessen, weshalb in Abbildung 22 zusätzlich die massennormierte Darstellung zu sehen ist, in welcher die Leistung bezogen auf die Platinbeladung berechnet wurde. Zwischen Pt/C+Fe-N-C(G)_0,49 und Pt/C+Fe-N-C(M)_0,57 ergibt sich bezogen auf die Platinbeladung kein maßgeblicher Unterschied bei der massennormierten Leistungsdichte, sodass die Position bei der Einbringung von Fe-N-Cs in eine Platin-CL einen deutlich geringeren Einfluss als bei BP hat. Insgesamt lässt sich jedoch ein übereinstimmender Trend mit den Untersuchungen von Yang *et al.*, bei welchen Hybrid-GDEs in Einzelzelluntersuchungen unter LT-PEMFC-Bedingungen untersucht wurden, feststellen [7]. So kann auch bei Halbzellenuntersuchungen unter HT-PEMFC-Bedingungen ein positiver Einfluss von Fe-N-Cs auf die ORR-Leistung von Pt/C GDEs festgestellt werden.

5.2.2 Charakterisierung der Gasdiffusionselektroden mit Pt/Fe-N-C Katalysator

In diesem Kapitel wird die Nutzung von Fe-N-Cs als Trägermaterial für den Platinkatalysator untersucht. Im Gegensatz zum Pt/C Katalysator sollen die Fe-N-Cs somit als ORR aktives Trägermaterial agieren und mit dem Ansatz der Nutzung von Fe-N-C als aktives Füllmaterial verglichen werden. Wie in Kapitel 4.1 beschrieben,

wurden hierfür 40 wt.% Platinnanopartikel auf Fe-N-Cs abgeschieden. Neben einer Pt/Fe-N-C Referenz-GDE wurde zudem eine Pt/Fe-N-C GDE hergestellt, bei welcher während der Herstellung auf der GDL-Seite zudem Fe-N-C als Füllmaterial genutzt wurde, um den Fe-N-C-Anteil weiter zu erhöhen (Pt/Fe-N-C+Fe-N-C(G)_0,54). Auf die Einbringung von Fe-N-C auf der Membran-Seite wurde verzichtet, da bereits festgestellt wurde, dass die Position des Einbringens keinen Einfluss auf die Aktivität zeigte. Bei der Herstellung der Pt/Fe-N-C GDE mit konstanter CL wurde mit 0,33 mg_{Pt} cm^{-2} eine Beladung erreicht, welche deutlich unter der gewünschten Zielbeladung lag. Dies ist auf eine erhöhte Sedimentation der Katalysatorsuspension während der Ultraschallbeschichtung zurückzuführen, was bei dem Pt/Fe-N-C Katalysator auf eine veränderte Wechselwirkung mit den Lösungsmitteln hindeutet. Daher wurde die Herstellung mit Pt/Fe-N-C wiederholt, wobei die Beschichtung auf zwei Katalysatorsuspensionen aufgeteilt wurde, um der Sedimentation nach der Hälfte der nötigen Sprühschichten mit einer frisch homogenisierten Katalysatortinte entgegenzuwirken. Bei der wiederholten GDE wurde nun eine Beladung von 0,52 mg_{Pt} cm^{-2} erreicht, Pt/Fe-N-C_0,33 wird jedoch als zusätzlicher Vergleich in die Diskussion miteinbezogen. Abbildung 27 zeigt die Pt/Fe-N-C GDE mit sowie ohne Komposit in der CL.

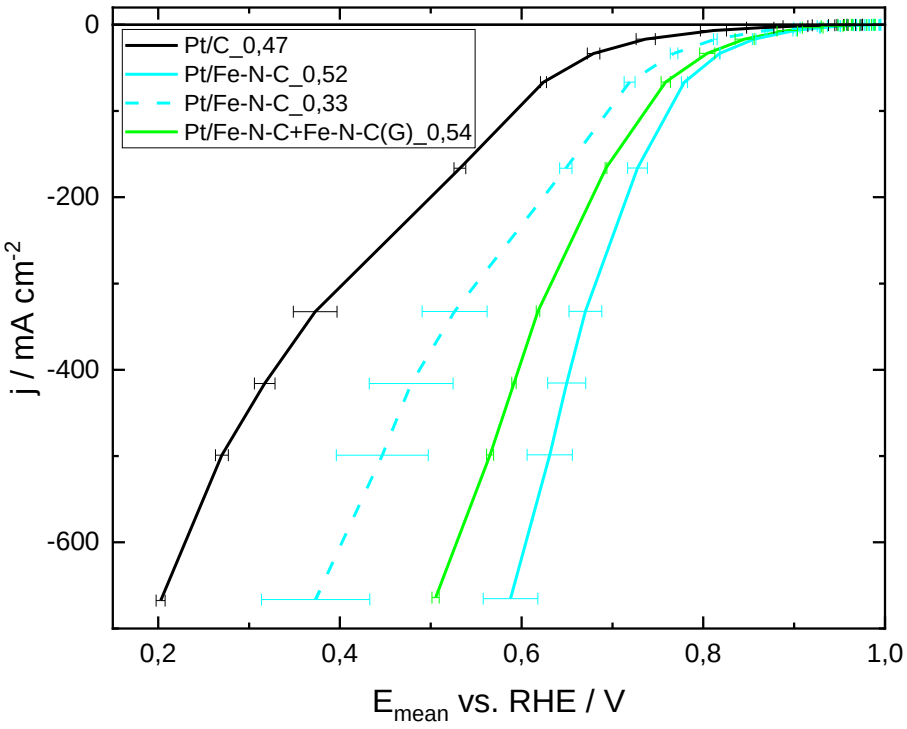

Abbildung 23 - Polarisationskurve der Pt/Fe-N-C GDE mit 0,33 bzw. 0,52 mg_{Pt} cm^{-2} sowie Pt/Fe-N-C Komposit vs. Pt/C Referenz; Messparameter: 160 °C, 160 °C, 85% H_3PO_4, 150 mL min^{-1} O_2

Bei der Verwendung des Pt/Fe-N-C Katalysators lässt sich eine im Vergleich zur Pt/C Referenz-GDE höhere ORR-Leistung feststellen. Dies zeigt, dass Fe-N-C als Trägermaterial die ORR-Leistung erhöht. Außerdem lässt sich im Vergleich von Pt/Fe-N-C_0,33 sowie Pt/Fe-N-C_0,52 feststellen, dass die höhere Platinbeladung in einer höheren Aktivität der ORR resultiert. Pt/Fe-N-C+Fe-N-C(G)_0,54 hingegen zeigt, dass die zusätzliche Nutzung von Fe-N-Cs als Füllmaterial zu einer Verschiebung der Polarisationskurve in Richtung niedrigerer Potentiale führt. Daraus lässt sich zunächst ein geringerer Nutzen der zusätzlichen Einbringung von Fe-N-Cs bei Pt/Fe-N-C GDEs feststellen. Die ermittelte Leistungsdichte ist Tabelle 13 zu entnehmen.

Tabelle 13 - Spannung und Leistungsdichte bei -0,66 bzw. -500 mA cm^{-2} der in Abbildung 23 dargestellten GDEs

Probe	-0,66 mA cm^{-2}		-500 mA cm^{-2}	
	V	mW cm^{-2}	V	mW cm^{-2}
Pt/C_0,47	0,93	0,61	0,27	135
Pt/Fe-N-C_0,33	0,96	0,63	0,45	225
Pt/Fe-N-C_0,52	0,97	0,64	0,63	315
Pt/Fe-N-C+Fe-N-C(G)_0,54	0,96	0,63	0,57	285

Bei einer Stromdichte von -0,66 mA cm^{-2} zeigen die Pt/Fe-N-C GDEs eine leicht höhere Leistungsdichte als die Pt/C Referenz-GDE. Bei -500 mA cm^{-2} zeigt Pt/Fe-N-C_0,52 mit 315 mW cm^{-2} die höchste Leistungsdichte, welche 133 % über der Pt/C Referenz liegt. Pt/Fe-N-C+Fe-N-C(G) und Pt/Fe-N-C_0,33 hingegen weisen eine 109 % bzw. 64 % höhere Leistungsdichte im Vergleich mit der Pt/C Referenz-GDE auf, wobei bei Pt/Fe-N-C_0,33 die geringere Platinbeladung sehr wahrscheinlich einen hohen Einfluss auf die ORR-Leistung hat. Der Grund für die 10 % geringere Leistungsdichte von Pt/Fe-N-C+Fe-N-C(G)_0,54 gegenüber Pt/Fe-N-C_0,52 könnte der höhere Anteil von Fe-N-Cs innerhalb der CL-Schicht sein, da diese bei der Komposit-GDE nicht nur als Trägermaterial, sondern auch als Füllmaterial verwendet werden. Durch den höheren Anteil von Fe-N-Cs könnte die in Kapitel 5.2.1.1 vermutete, niedrigere Hydrophobie von Fe-N-Cs aufgrund vorkommender N-Funktionalitäten stärker ausfallen. Des Weiteren fällt die Schichtdicke von Pt/Fe-N-C+Fe-N-C(G)_0,54 aufgrund der Verwendung des Füllmaterials womöglich dicker aus, wodurch es zu Massentransportlimitierungen kommen kann. Insgesamt zeigt sich jedoch, dass sich Fe-N-Cs als Trägermaterial für Platinkatalysatoren eignen und ähnlich wie bei der Einbringung von Fe-N-Cs in CLs mit Pt/C Katalysator eine Möglichkeit zur Reduzierung des Platingehalts darstellen.

5.2.3 Charakterisierung der Gasdiffusionselektroden mit kommerziellem Fe-N-C Katalysator

In diesem Kapitel werden die aufgenommenen Polarisationskurven der platinfreien Fe-N-C GDE vorgestellt und erläutert. Es wurde zunächst eine Fe-N-C GDE hergestellt, welche wie alle anderen GDEs bei 350 °C gesintert wurde. Das Sintern ist ein wichtiger Herstellungsschritt von GDEs für die HT-PEMFC und wird durchgeführt, um eine optimale Verteilung des PTFEs innerhalb der CL und eine damit optimale Hydrophobie der CL zu erreichen [56]. Abbildung 24 zeigt die Leistung der gesinterten Fe-N-C GDE mit einer gravimetrisch bestimmten Beladung von 2,77 $mg_{Fe\text{-}N\text{-}C}$ cm^{-2} im Vergleich zur Pt/C Referenz-GDE.

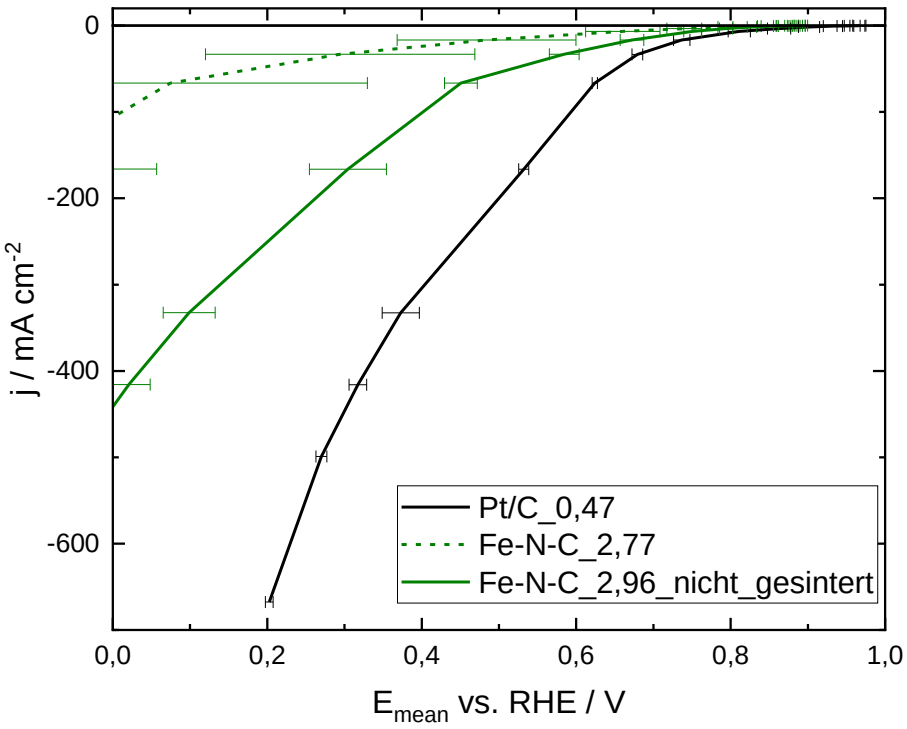

Abbildung 24 - Polarisationskurve der platinfreien Fe-N-C GDE vs. Pt/C Referenz-GDE; Messparameter: 160 °C, 85% H_3PO_4, 150 mL min^{-1} O_2

Zudem wurde mit Fe-N-C_2,96_nicht_gesintert eine weitere Fe-N-C GDE hergestellt, bei welcher auf den Sinterprozess verzichtet wurde. Mukerjee *et al.* haben bei Einzelzelluntersuchungen festgestellt, dass Fe-N-C GDEs, bei welchen der Sinterprozess nicht durchgeführt wird, eine höhere ORR-Leistung erreichen [50]. Dabei wurden vergleichbare Proben mit einem PTFE-Anteil von 40 % charakterisiert [50]. Daher wurde der Einfluss des Sinterprozesses auch in dieser Arbeit untersucht. Abbildung 24 zeigt, dass in Richtung höherer Stromdichten die Spannung der gesinterten Probe Fe-N-C_2,77 deutlich schneller sinkt als bei Fe-N-C_2,96_nicht_gesintert. Dies bestätigt Ergebnisse

aus der Literatur, dass der Sinterprozess bei GDEs mit Fe-N-C Katalysator zu einer Verschiebung der Polarisationskurve in Richtung niedrigere Potentiale führt und somit einen negativen Effekt auf die katalytische Aktivität hat. Aufgrund der geringeren Leistungsdichten der Fe-N-C GDEs wurde der Vergleich der Leistungsdichte bei -0,66 sowie -66 mA cm^{-2} durchgeführt. Dieser ist in Tabelle 14 aufgeführt.

Tabelle 14 - berechnete Leistungsdichte der Fe-N-C GDEs sowie Pt/C Referenz-GDE bei 0,66 mA cm^{-2} bzw. 66 mA cm^{-2}

Probe	-0,66 mA cm^{-2}		-66 mA cm^{-2}	
	V	**mW**	**V**	**mW**
Pt/C_0,47	0,93	0,61	0,63	41,58
Fe-N-C_2,77	0,84	0,55	0,07	4,62
Fe-N-C_2,96_nicht_gesintert	0,86	0,57	0,45	29,70

Die Fe-N-C_2,77 GDE zeigt bei -66 mA cm^{-2} eine 89% geringere Leistungsdichte als Pt/C_0,47. Gleichzeitig ist die Standardabweichung der gemessenen Potentiale deutlich höher. Nach der Messung wurde beobachtet, dass sich die Membran auf Fe-N-C_2,77 teilweise abgelöst hat. Dies ist vermutlich auf eine Wasserstoffbildung im Bereich unter 0 V an der CL und der damit resultierenden Gasbildung zwischen GDE und Membran zurückzuführen. Die beiden Ausschnitte aus dem GDE-Material von Fe-N-C_2,77, welche elektrochemisch charakterisiert wurden, weisen eine unterschiedlich starke Separation von CL und Membran auf.

Fe-N-C_2,96_nicht_gesintert zeigt bei -66 mA cm^{-2} nur eine 29 % geringere Leistungsdichte als die Pt/C Referenz. Es wird deutlich, dass auch hier der Sinterprozess einen negativen Einfluss auf die Leistung der GDEs mit Fe-N-C Katalysator hat, wie bereits in der Literatur beobachtet wurde [50]. Eine Möglichkeit ist, dass das PTFE während des Sinterprozesses die aktiven Zentren der Fe-N-C Struktur bedecken könnte, wodurch diese nicht mehr mit Wasserstoffprotonen und Sauerstoff in Kontakt kommen und die ORR nicht stattfinden kann. Der verwendete Pt/C Katalysator besitzt ein Porenvolumen von 0,497 cm^3 g, während es bei den Fe-N-Cs 1,03 cm^3 g^{-1} sind [57,53]. Daher könnte das PTFE beim Sintern leichter in die größeren Poren von Fe-N-Cs eindringen und die aktiven Zentren verdecken.

5.2.4 Untersuchung der Einbringung des Füllmaterials in die gesamte Katalysatorschicht der Pt/C GDEs

Aufgrund der Ergebnisse der Pt/C Komposite mit BP bzw. Fe-N-C als Füllmaterial sowohl auf der GDL- als auch Membran-Seite sollte überprüft werden, wie sich die Einbringung von Füllmaterial innerhalb beider bzw. der kompletten CL auf die Leistung der ORR auswirkt. Daher wurden Pt/C+BP_0,66 sowie Pt/C+Fe-N-C_0,61 hergestellt, welche eine einfache CL aufwiesen. Abbildung 25 (a) zeigt den Vergleich der GDEs mit BP mit der Pt/C Referenz-GDE, während (b) die Pt/C GDEs mit Fe-N-Cs beinhaltet.

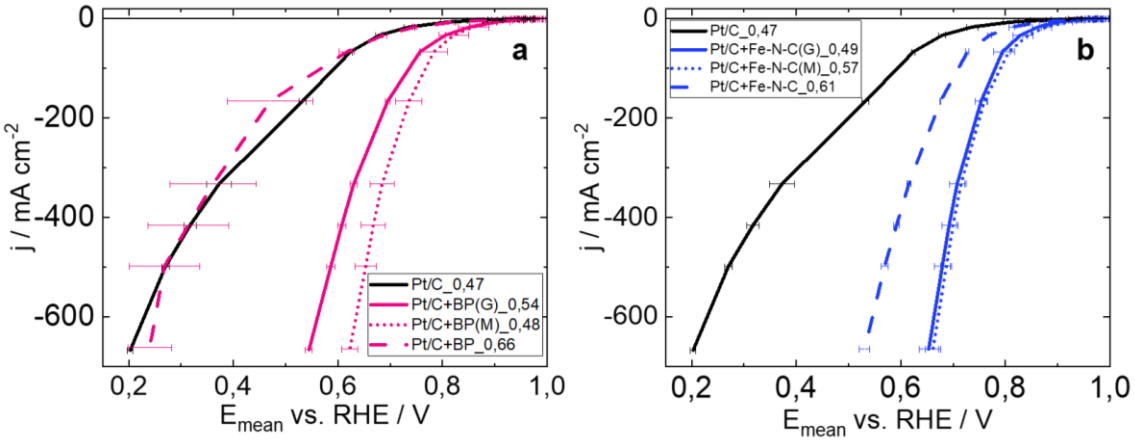

Abbildung 25 - Polarisationskurven: Pt/C GDE mit BP innerhalb gesamter CL verglichen mit BP innerhalb GDL- bzw. Membran-Seite (a); Pt/C GDE mit Fe-N-C innerhalb gesamter CL verglichen mit Fe-N-C innerhalb GDL- bzw. Membran-Seite (b); Messparameter: 160 °C, 85% H_3PO_4, 150 mL min^{-1} O_2

Pt/C+BP_0,66 zeigt im Vergleich mit der Pt/C Referenz-GDE einen ähnlichen Verlauf der Polarisationskurve. Die Standardabweichung fällt unterhalb von -100 mA cm^{-2} deutlich höher aus, allerdings zeigt Pt/C+BP_0,66 geringere Spannungen im Bereich höherer Stromdichten auf als Pt/C+BP(G)_0,54 und Pt/C+BP(M)_0,48. Da bei Pt/C+BP_0,66 mit 0,66 mg_{Pt} cm^{-2} eine Beladung oberhalb der Zielbeladung erreicht wurde, ist sie zunächst bedingt vergleichbar mit den anderen aufgeführten GDEs. Allerdings müsste die Leistung entsprechend Kapitel 5.2.1.1 erwartungsgemäß höher ausfallen. Pt/C+Fe-N-C_0,61 zeigt ebenfalls eine ORR-Leistung höheren Stromdichten als die Komposite, welche die Fe-N-Cs nur auf einer Seite beinhalten. Allerdings fällt die ORR-Leistung verglichen mit der Pt/C Referenz sowie Pt/C+BP_0,66 deutlich höher aus. Tabelle 15 zeigt die berechnete Leistungsdichten bei -0,66 mA cm^{-2} und -500 mA cm^{-2}.

Tabelle 15 - Spannung und Leistungsdichte bei -0,66 bzw. -500 mA cm^{-2} der Pt/C Referenz-GDE sowie Pt/C GDEs mit Füllmaterialien

Probe	-0,66 mA cm^{-2}		-500 mA cm^{-2}	
	V	mW cm^{-2}	V	mW cm^{-2}
Pt/C_0,47	0,93	0,61	0,27	135
Pt/C+BP(G)_0,54	0,97	0,64	0,59	295
Pt/C+BP(M)_0,48	0,96	0,63	0,65	325
Pt/C+Fe-N-C(G)_0,49	0,96	0,63	0,68	340
Pt/C+Fe-N-C(M)_0,57	0,98	0,65	0,70	350
Pt/C+BP_0,66	0,92	0,61	0,27	135
Pt/C+Fe-N-C_0,61	0,96	0,63	0,57	285

Pt/C+Fe-N-C_0,61 weist verglichen mit Pt/C+Fe-N-C(G)_0,49 bei 500 mA cm^{-2} eine 16 % niedrigere Leistungsdichte auf. Dabei lag gleichzeitig eine höhere Platinbeladung von 0,61 mg_{Pt} cm^{-2} vor. Verglichen mit Pt/C+BP_0,66 erreicht Pt/C+Fe-N-C_0,61 bei 500 mA cm^{-2} eine 111 % höhere Leistungsdichte. Auch bei den Pt/C Kompositen wurde mit Fe-N-Cs eine bessere Leistung erreicht als bei der Einbringung von BPs. Allerdings fällt bei den Pt/C Kompositen der Unterschied zwischen BP und Fe-N-C geringer aus. Die geringere Leistung der GDEs, bei welchen das Füllmaterial auf beiden Seiten eingebracht wurde, könnte auf eine möglicherweise höhere Schichtdicke zurückgeführt werden. Folglich könnten dies in höheren Massentransportverlusten resultieren. Ein weiterer Einfluss könnte durch die Anzahl der vorbereiteten Katalysatorsuspensionen gegeben sein. Für die GDEs mit dualer CL mussten zwei verschiedene Katalysatorsuspensionen vorbereitet werden. Für die GDEs mit einfacher CL hingegen war nur eine Katalysatorsuspension nötig. Letztere zeigten in den bisherigen Kapiteln überwiegend eine niedrigere ORR-Leistung. Ein möglicher Einfluss der Anzahl an vorbereiteter Katalysatorsuspensionen pro GDE auf die Leistung wird daher in Kapitel 5.2.5 diskutiert.

5.2.5 Einfluss der Anzahl an von Katalysatorsuspensionen je hergestellter Gasdiffusionselektrode

Aufgrund des Verdachts, dass die Anzahl an eingesetzten Katalysatorsuspensionen bei der Ultraschallbeschichtung einen Einfluss auf die resultierende Leistung hat, wurden weitere Untersuchungen durchgeführt. Dabei wurde eine GDE entsprechend der Pt/C Referenz-GDE hergestellt, bei welcher für eine konstante CL zwei Katalysatorsuspensionen vorbereitet und nacheinander eingesetzt wurden. Hierfür wurde nach der Hälfte Beschichtung eine weitere, frisch homogenisierte Katalysatorsuspension

eingesetzt. Somit sollte die gleiche Gesamtbeladung sowie Teilbeladungen der einzelnen CLs sichergestellt werden. Darüber hinaus erfolgte die Herstellung einer weiteren Pt/C Referenz-GDE, welche weiterhin mit einer Katalysatorsuspension hergestellt wurde. Es wurde zusätzlich den in Kapitel 5.2.1.1 durchgeführten Untersuchungen, ein weiteres Mal überprüft, ob Fehler bei der Probenvorbereitung zu der geringen Leistung von Pt/C_0,47 geführt haben könnten. Die Polarisationskurve der zusätzlichen Pt/C Referenz-GDE ist in Abbildung 26 zu sehen.

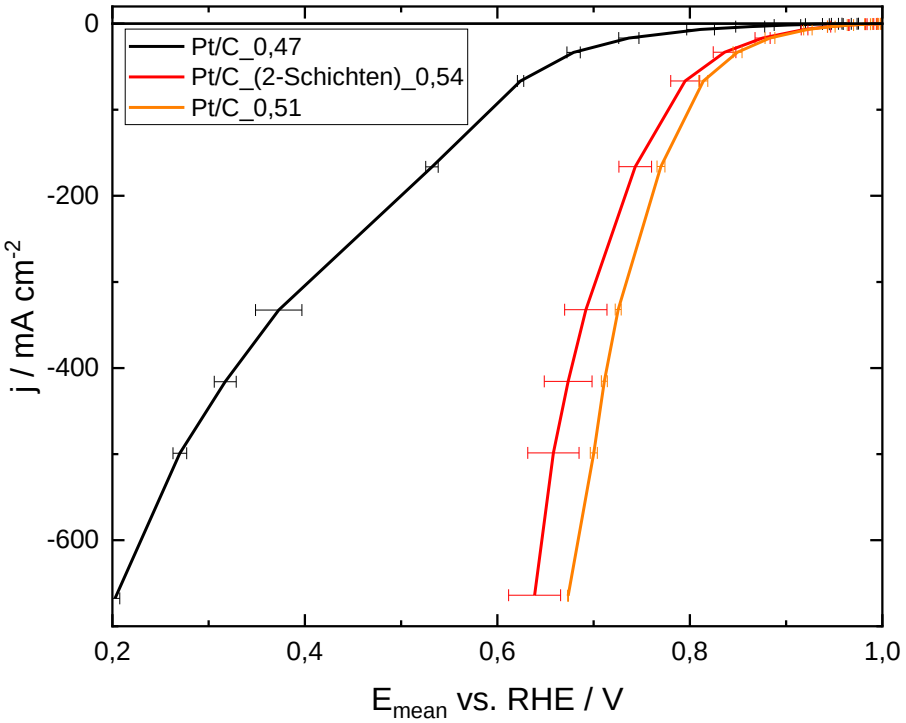

Abbildung 26 - Polarisationskurve der Pt/C GDE mit zwei identischen Katalysatorschichten sowie einer zusätzlichen Pt/C Referenz mit ursprünglichem Rezept verglichen mit alter. Pt/C Referenz; Messparameter: 160 °C, 85% H_3PO_4, 150 mL min^{-1} O_2

Die höchste ORR-Leistung wird von Pt/C_0,51 erreicht. Dies ist entsprach nicht den Erwartungen, da Pt/C_0,47 auf dieselbe Art und Weise hergestellt wurde. Zwar erreicht Pt/C_(2-Schichten)_0,54 ebenfalls eine im Vergleich zu Pt/C_0,47 deutlich höhere ORR-Leistung. Allerdings kann anhand von Pt/C_0,51 ausgeschlossen werden, dass durch den Wechsel während der Ultraschallbeschichtung zu einer frisch homogenisierten Katalysatortinte ein positiver Einfluss auf die ORR-Leistung der GDE besteht. Tabelle 16 zeigt die berechneten Leistungsdichten der GDEs aus Abbildung 26 im Vergleich miteinander.

Tabelle 16 - Spannung und Leistungsdichte bei -0,66 bzw. -500 mA cm^{-2} der alten sowie wiederholten Pt/C Referenz-GDEs

Probe	-0,66 mA cm^{-2}		-500 mA cm^{-2}	
	V	mW cm^{-2}	V	mW cm^{-2}
Pt/C_0,47	0,93	0,61	0,27	135
Pt/C_(2-Schichten)_0,54	0,98	0,65	0,66	330
Pt/C_0,51	0,98	0,65	0,70	350

Pt/C_(2-Schichten)_0,54 besitzt verglichen mit Pt/C_0,47 bei 500 mA cm^{-2} eine 144 % höhere Leistungsdichte. Pt/C_0,51 hingegen erreicht eine höhere Leistungsdichte als Pt/C_0,47 und Pt/C_(2-Schichten)_0,54. So liegt die Leistungsdichte von Pt/C_0,51 bei -500 mA cm^{-2} 159 % über Pt/C_0,47 sowie 6 % über Pt/C_(2-Schichten)_0,54. Ein Einfluss der Anzahl an Katalysatorsuspensionen während der Beschichtung auf die ORR-Leistung der GDE lässt sich somit ausschließen. Es scheint, als wäre bei der GDE Pt/C_0.47 ein Fehler während der Herstellung unterlaufen, welche die geringe Leistung dieser Probe verursachte. Eine mögliche Fehlerquelle während der Herstellung der GDEs könnte der Sinterprozess sein. Hierbei wird die Probe in einer Glühschale platziert, welche in die Mitte des verwendeten Rohrofens geschoben wird. Dabei ist eine möglichst waagerechte Platzierung wichtig, damit sich das PTFE während des Sinterns gleichmäßig innerhalb der kompletten CL verteilt. Würde die Glühschale schräg platziert, würde sich in einem Teil der CL das PTFE stärker ansammeln. Dies könnte jedoch in einer deutlich höheren Standardabweichung der GDEs sichtbar werden, da mehrere Ausschnitte untersucht wurden. Zudem weist bspw. Pt/C_(2-Schichten)_0,54 in Abbildung 26 eine überwiegend höhere Standardabweichung als Pt/C_0,47 bei gleichem PTFE-Anteil auf, was auf keine ungleichmäßigere und damit leistungsmindernde PTFE-Verteilung in letzterer schließen lässt. Auch die Platinbeladung der Pt/C Referenz-GDEs ist vergleichbar, weshalb auf keine Sedimentation, während der Ultraschallbeschichtung geschlossen werden kann. Es kann daher nicht eindeutig geklärt werden, weshalb die ORR-Leistung von Pt/C_0,47 im Vergleich mit den wiederholten Beschichtungen deutlich geringer ausfällt. In Kapitel 5.3.1.2 werden die Ergebnisse der Schichtdickenanalyse vorgestellt, welche eventuell weitere Rückschlüsse auf die deutlich abweichende Leistungsdichte ermöglichen. Durch Pt/C_0,51 ergibt sich ein verändertes Gesamtbild der bisher vorgestellten GDEs, welche im folgenden Kapitel 5.2.6 miteinander verglichen werden sollen.

5.2.6 Vergleich von Halbzellenuntersuchungen ausgewählter GDEs

Die Leistung von Pt/C_0,51 ist in Abbildung 27 im Vergleich zur besseren Übersicht mit einigen ausgewählten GDEs zu sehen, welche in den vorherigen Kapiteln diskutiert wurden. Es wurde sowohl Pt/C_0,47 als auch Pt/C_0,51 als neue Referenz berücksichtigt. Pt/C+Fe-N-C(G)_0,49 und Pt/C+BP(M)_0,48 wurden ausgewählt, da diese, auch mit Hinblick auf die Beladung, die Pt/C Komposit-GDEs mit der höchsten Leistungsdichte bei -500 mA cm^{-2} waren. Auf Pt/C+Fe-N-C(M)_0,57 wurde verzichtet, da die leicht höhere Leistung gegenüber Pt/C+Fe-N-C(G)_0,49 wie in Kapitel 5.2.1.3 beschrieben sehr wahrscheinlich auf die Platinbeladung zurückzuführen ist. Hinsichtlich der Pt/Fe-N-C GDEs wurde auch Pt/Fe-N-C_0,33 für den Vergleich herangezogen, da aufgrund der erreichten Leistung trotz der geringen Platinbeladung für die in Kapitel 5.2.8 durchgeführten Einzelzelluntersuchungen verwendet wurde. In Abbildung 27 sind die Polarisationskurven der erwähnten GDEs dargestellt.

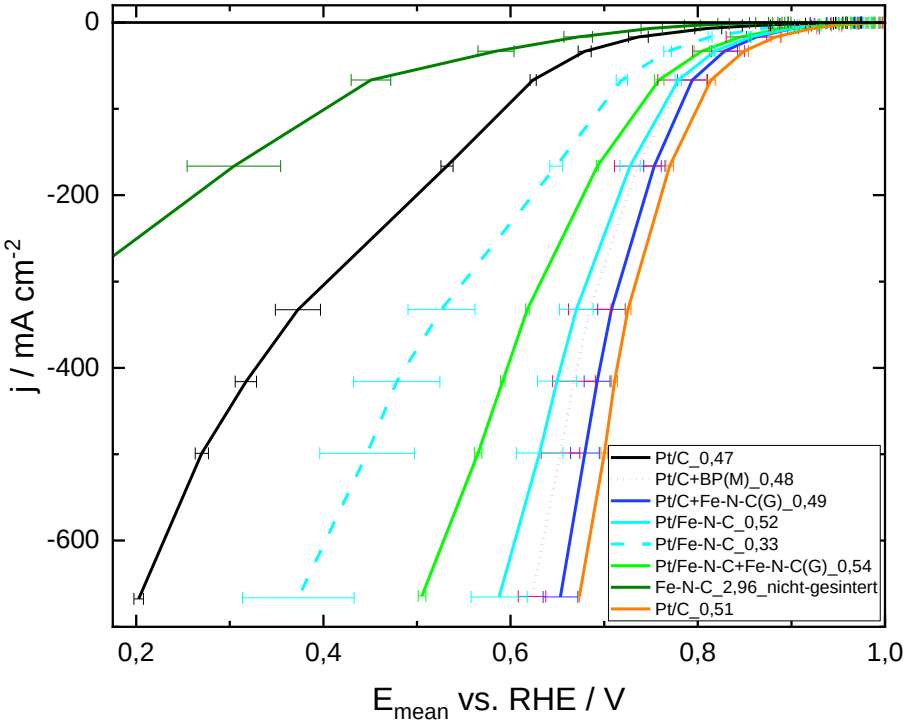

Abbildung 27 - Polarisationskurven: Pt/C Referenz-GDE verglichen mit. Pt/C+BP(M)_0,48, Pt/C+Fe-N-C(G)_0,49; Pt/Fe-N-C_0,52 bzw._0,33, Pt/Fe-N-C+Fe-N-C(G)_0,54, Fe-N-C_2,96_nicht_gesintert; Messparameter: 160 °C, 85% H_3PO_4, 150 mL min^{-1} O_2

Es ist zu sehen, dass Pt/C_0,51 im Vergleich zu den anderen dargestellten GDEs die höchste ORR-Leistung präsentiert. Pt/C+Fe-N-C(G)_0,49 zeigt jedoch in Abhängigkeit zur Standardabweichung einen nur geringfügig niedrigeren Potentialverlauf. Somit ist bei diesen beiden GDEs die höchste ORR-Leistung festzustellen. Pt/C+BP(M)_0,48 und Pt/Fe-N-C_0,52 zeigen im Rahmen der Standardabweichung eine vergleichbare

Leistung. Pt/Fe-N-C+Fe-N-C(G)_0,54 sowie Pt/Fe-N-C_0,33 besitzen in Richtung höherer Stromdichten deutlich höhere Spannungsverluste, bei letzterer ist dies aber wie bereits erwähnt auf die geringere Platinbeladung zurückzuführen. Aus Tabelle 17 sind die berechneten Leistungsdichten der GDEs bei -0,66 mA cm^{-2} sowie -500 mA cm^{-2} zu entnehmen.

Tabelle 17 - Leistungsdichten der in Abbildung 27 dargestellten GDEs bei -0,66 sowie -500 mA cm^{-2}

Probe	-0,66 mA cm^{-2}		-500 mA cm^{-2}	
	V	**mW cm^{-2}**	**V**	**mW cm^{-2}**
Pt/C_0,47	0,93	0,61	0,27	135
Pt/C+BP(M)_0,48	0,96	0,63	0,65	325
Pt/C+Fe-N-C(G)_0,49	0,96	0,63	0,68	340
Pt/Fe-N-C_0,33	0,96	0,63	0,45	225
Pt/Fe-N-C_0,52	0,97	0,64	0,63	315
Pt/Fe-N-C+Fe-N-C(G)_0,54	0,96	0,63	0,57	285
Fe-N-C_2,96_nicht_gesintert	0,86	0,57	-0,05	25
Pt/C_0,51	0,98	0,65	0,70	350

Bis auf Pt/C_0,47 sowie Fe-N-C_2,96_nicht_gesintert zeigen alle GDEs bei einer angelegten Stromdichte von -0,66 mA cm^{-2} eine vergleichbare Leistungsdichte im Bereich von 0,63-0,65 mW cm^{-2}. Bei einer angelegten Stromdichte von -500 mA cm^{-2} lässt sich, wie in Abbildung 27 bereits zu erkennen, für Pt/C_0,51 mit 350 mW cm^{-2} die größte Leistungsdichte feststellen. Bei -500 mA cm^{-2} liegt Pt/C+Fe-N-C(G)_0,49 mit 340 mW cm^{-2} nur 3 % hinter Pt/C_0,51, während Pt/C+BP(M)_0,48 und Pt/Fe-N-C_0,52 eine 7 % bzw. 10 % geringere Leistungsdichte aufweisen. Durch die Einbringung von Fe-N-Cs innerhalb der GDL-Seite einer Pt/C GDE ist die Leistung somit nur leicht gesunken. Auch die Einbringung von BPs als Füllmaterial sowie die Nutzung von Fe-N-Cs als Trägermaterial resultiert in einer maximal 10 % geringeren Leistungsdichte. Abbildung 28 soll den Vergleich der Leistungsdichten aller hergestellter GDEs bei -500 mA cm^{-2} zur Übersicht darstellen.

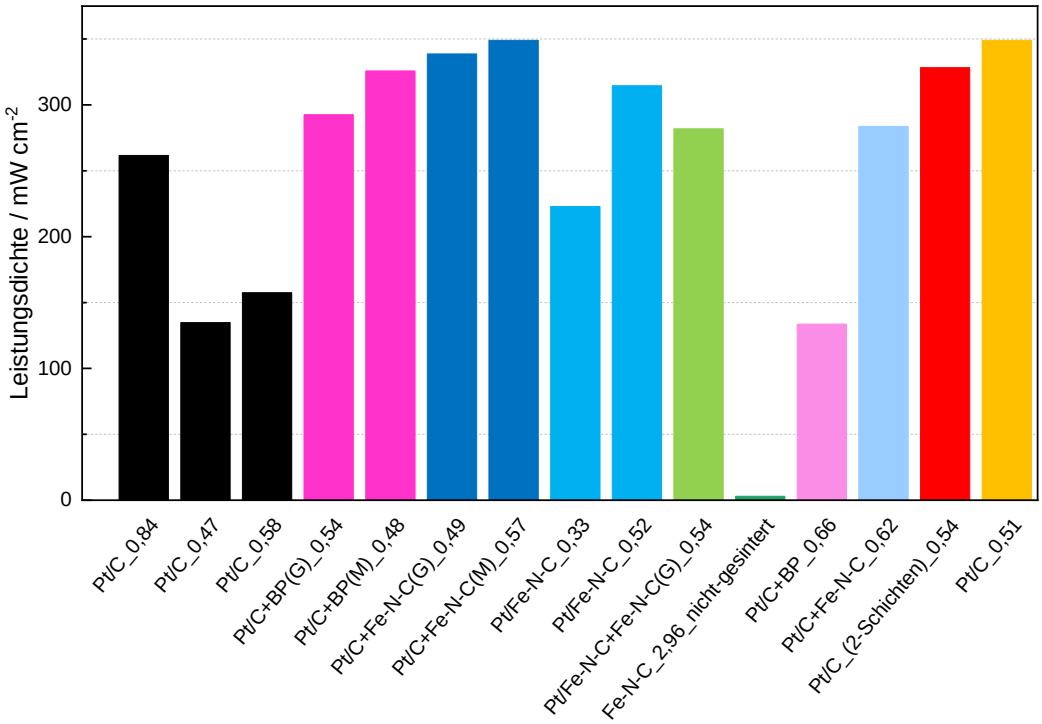

Abbildung 28 - Vergleich der Leistungsdichten aller hergestellter GDEs bei -500 mA cm^{-2}

Es ist zu sehen, dass Pt/C+Fe-N-C(M)_0,57 eine vergleichbar hohe Leistungsdichte wie Pt/C_0,51 besitzt, diese ist jedoch mit hoher Wahrscheinlichkeit auf die leicht höhere Platinbeladung zurückzuführen. Dennoch zeigt sich, dass durch die Nutzung von Fe-N-Cs als Füllmaterial die Leistung von Pt/C GDEs bei gleichzeitig geringerer Platinkonzentration, in zumindest einem Teil der CL, beibehalten werden kann. Da bei den GDEs nicht immer exakt die gleiche Platinbeladung erreicht wurde, wird in Abbildung 29 die massennormierte Stromdichte der GDEs aufgeführt.

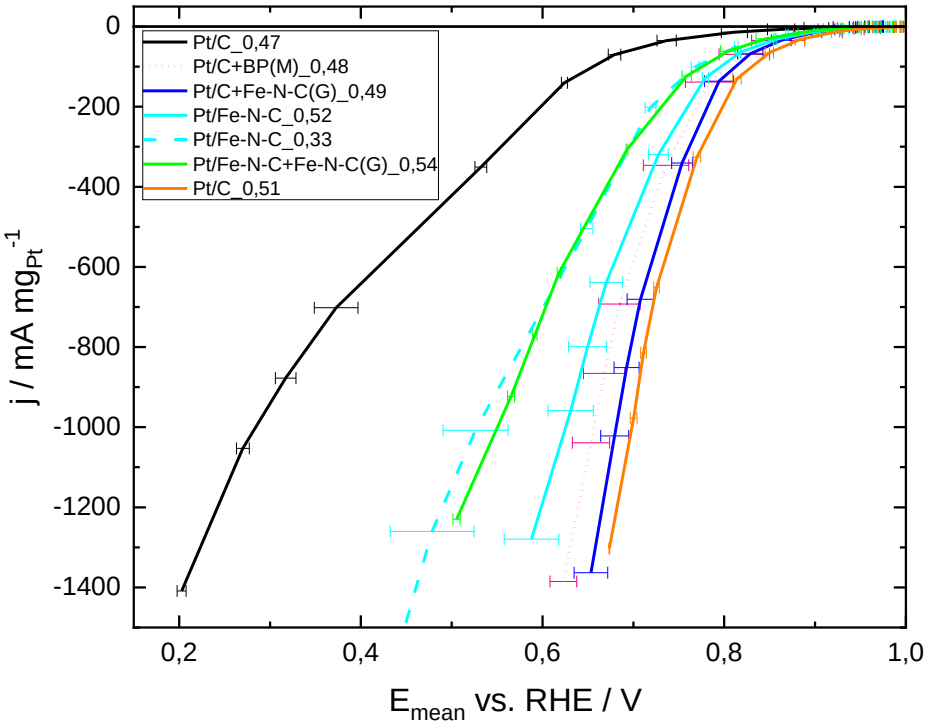

Abbildung 29 - massennormierte Polarisationskurve: alte und neue Pt/C Referenz-GDE verglichen mit. Pt/C+BP(M)_0,48, Pt/C+Fe-N-C(G)_0,49; Pt/Fe-N-C_0,52 bzw._0,33, Pt/Fe-N-C+Fe-N-C(G)_0,54, Fe-N-C_2,96_nicht_gesintert; Messparameter: 160 °C, 85% H_3PO_4, 150 mL min^{-1} O_2

Die massennormierte Darstellung zeigt einen ähnlichen Trend der Leistung der GDEs, Pt/Fe-N-C_0,33 schneidet jedoch nun deutlich vergleichbarer zu den anderen GDEs ab. Weiterhin zeigt Pt/C_0,51 die größte massennormierte Leistung, jedoch erreichen Pt/C+Fe-N-C(G)_0,49 sowie Pt/C+BP(M)_0,48 eine vergleichbare Aktivität. Somit kann durch die gemeinsame Nutzung von Fe-N-C und Pt/C Katalysator eine ähnliche ORR-Leistung im GDE-Halbzellenaufbau erreicht werden. Zudem kann festgestellt werden, dass die Reduzierung der volumetrischen Platinkonzentration in Richtung Membran zu einer ähnlichen Leistungsdichte bei höheren Stromdichten führt. Die Nutzung von Pt/Fe-N-C Katalysatoren resultiert im GDE-Halbzellenaufbau zwar in einer niedrigeren ORR-Leistung bei steigender Stromdichte, allerdings zeigt Pt/Fe-N-C_0,33 trotz geringerer Platinbeladung eine vergleichbare, massennormierte Leistungsdichte mit Pt/Fe-N-C+Fe-N-C(G)_0,54. Für die in Kapitel 5.2.8 vorgestellten Einzelzelluntersuchungen unter HT-PEMFC Bedingungen soll daher unter anderem Pt/Fe-N-C_0,33 anstelle von Pt/Fe-N-C_0,52 ausgesucht werden. Vorher wird im folgenden Kapitel mittels CV-Messungen und H_{upd}-Methode die ECSA der hergestellten GDEs vorgestellt.

5.2.7 Bestimmung der elektrochemisch aktiven Oberfläche der hergestellten GDEs

Zur Bestimmung der ECSA sollte mittels CV-Messung der H_{upd}-Peak wie in Kapitel 3.5.1 beschrieben, integriert werden. In Abbildung 30 sind die CVs der Pt/C GDEs (a) im Vergleich mit den Pt/Fe-N-C sowie reinen Fe-N-C GDEs (b) repräsentativ dargestellt.

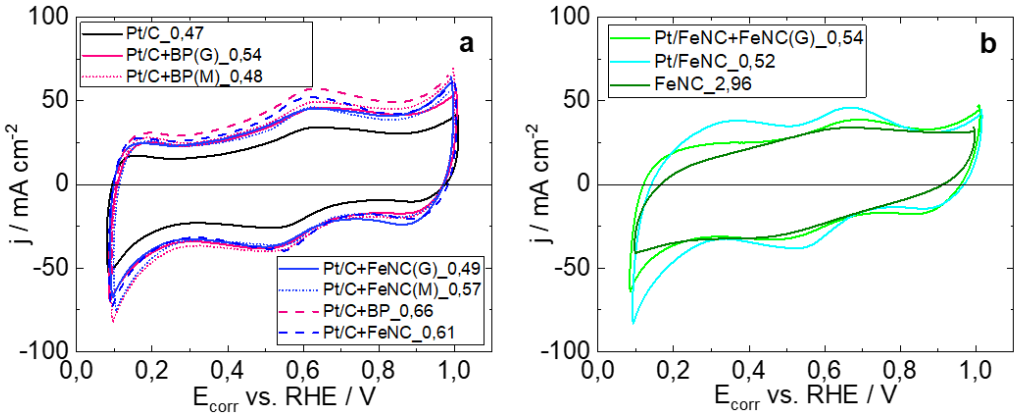

Abbildung 30 - CVs der Pt/C GDEs (a) im Vergleich mit den CVs der Pt/Fe-N-C & Fe-N-C GDEs (b); Messparameter: 160 °C, 85% H_3PO_4, 133 mL min^{-1} N_2

Die GDEs mit Pt/C Katalysator zeigen in Abbildung 30 (a) zu Beginn des anodischen Halbzyklus im Spannungsbereich zwischen 0,1 bis 0,2 V einen H_{upd}-Peak. Hinsichtlich der Pt/Fe-N-C sowie Fe-N-C GDEs lässt sich im selben Spannungsbereich hingegen kein Peak erkennen. Daher war es nur für die Pt/C GDEs möglich, die ECSA mithilfe der H_{upd}-Methode zu berechnen. Der erhöhte Fe-N-C-Anteil könnte der Grund für den unterschiedlichen Verlauf sein, jedoch zeigen die Pt/C Komposite mit Fe-N-C als Füllmaterial einen eher typischen Verlauf eines Platin-CVs, wie es im Grundlagenteil in Abbildung 6 dargestellt ist. In Abbildung 31 ist die entsprechend Formel (11) und (12) berechnete ECSA der Pt/C GDEs zur Übersicht als Balkendiagramm dargestellt. Dabei wurde der Mittelwert aus den ECSA-Werten der zwei untersuchten Ausschnitte jeder hergestellten Probe ermittelt. Bei Pt/C_0,47 war bei den zwei Proben nur bei einer GDE ein H_{upd}-Peak zu erkennen. Daher fehlt bei diesen Proben die ermittelte Standardabweichung. In Anhang 11.3 sind die exakten Werte zudem tabellarisch gelistet.

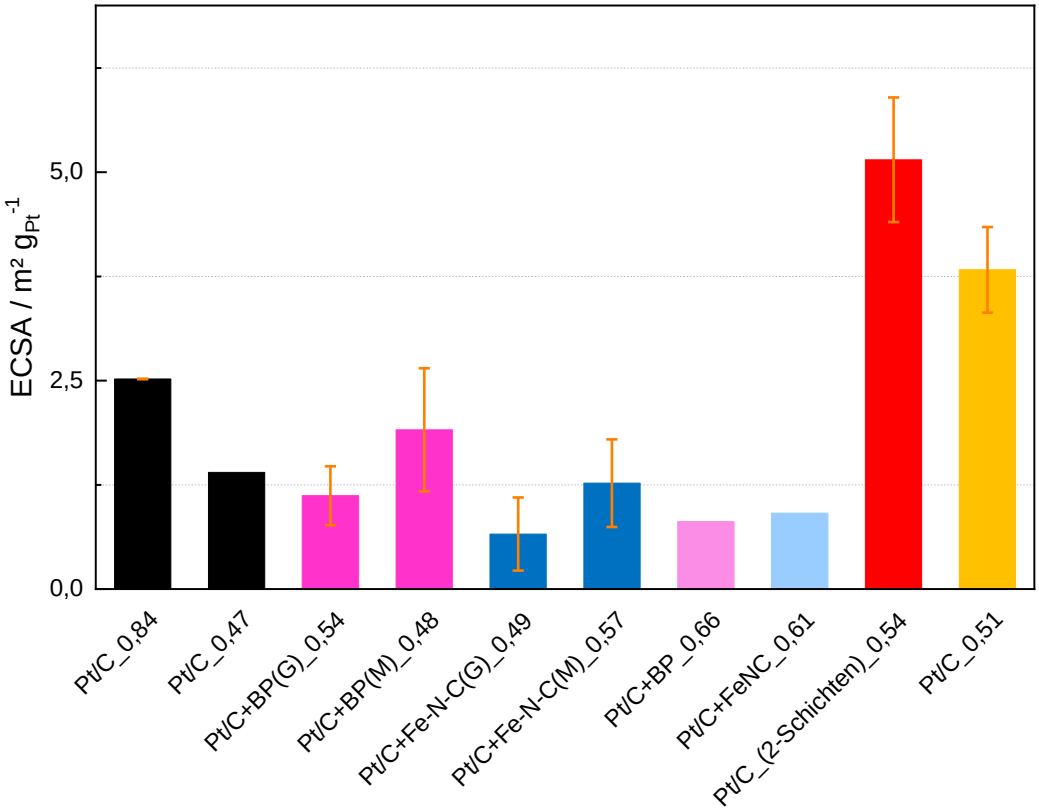

Abbildung 31 - Vergleich der ECSAs der hergestellten Pt/C GDEs

Pt/C_0,84 zeigt eine im Vergleich zu Pt/C_0,47 höhere ECSA. Dies entspricht den unterschiedlichen ORR-Leistungen. Hinsichtlich der Pt/C Komposite mit BPs als Füllmaterial ist zu erkennen, dass Pt/C+BP(M)_0,48 eine höhere ECSA als Pt/C+BP(G)_0,54 zeigt, was mit der höheren Leistungsdichte bei den Polarisationskurven der GDE-Messung übereinstimmt. Zudem wurde für Pt/C+Fe-N-C(M)_0,57 ebenfalls entsprechend der ORR-Leistung während der GDE-Habzellenversuche eine höhere ECSA als Pt/C+Fe-N-C(G)_0,49 ermittelt. Bei den Pt/C Kompositen fällt die ECSA somit höher aus, wenn das jeweils verwendete Füllmaterial auf der Membran Seite eingebracht wurde. Die unterschiedliche ECSA kann auf eine unterschiedliche Zugänglichkeit bzw. Benetzbarkeit der aktiven Zentren mit Sauerstoff bzw. Phosphorsäure hindeuten. Für Pt/C+BP(M)_0,48 entspricht dies der in Kapitel 5.2.1.2 vermuteten besseren Zugänglichkeit der aktiven Zentren zu Phosphorsäure als auch Sauerstoff, besonders an den Membran-nahen Bereichen. Bei Pt/C+Fe-N-C(M)_0,57 entspricht die höhere ECSA der ebenfalls festgestellten höheren ORR-Leistung, allerdings konnte in Kapitel 5.2.1.3 bei der massennormierten Darstellung kein Zusammenhang zwischen der Seite, in welche die Fe-N-Cs eingebracht wurden sowie der ermittelten ORR-Leistung festgestellt werden. Bei der Verwendung von Fe-N-C als Füllmaterial für die Pt/C Komposite fällt jedoch auf, dass die ECSA eher niedriger

ausfällt als bei der Zugabe von BPs. auf. Dies widerspricht einem Zusammenhang mit dem Trend der Polarisationskurven. Pt/C_(2-Schichten)_0,54 und Pt/C_0,51 zeigen im Vergleich zu den anderen Pt/C GDEs die höchste ECSA. Daraus lässt sich Schlussfolgern, dass bei diesen GDEs die die Zugänglichkeit zu den aktiven Zentren wahrscheinlichen höchsten ausfällt. Beim Vergleich von Pt/C_0,51 sowie Pt/C+Fe-N-C(G)_0,49 lässt sich feststellen, dass der Unterschied der ECSA sich nicht im Trend beim Vergleich der ORR-Leistung aus Kapitel 5.2.6 entspricht, da diese dort eine ähnlich hohe Aktivität zeigten.

Ein Grund für die den unterschiedlichen Trend der ORR-Leistung der Pt/C GDEs im Vergleich mit der mittels H_{UPD}-Methode ermittelten ECSA könnte sein, dass bei der Aufnahme der CVs keine in situ-Kompensation des iR-Abfalls durchgeführt wurde, sondern die gemessenen Werte durch eine anschließende EIS-Messung erst nachträglich korrigiert wurden. Somit kann sich der iR-Abfall in einem unterschiedlichen, unteren Umkehrpotential äußern, welches die untersuchte Probe erreicht. Daher kann es bei den Messungen zu einer unvollkommenen Darstellung des H_{UPD}-Peaks kommen. Dies wird bei der Betrachtung der unteren Umkehrpotentiale der unterschiedlichen Pt/C GDEs deutlich. Zur besseren Erkennbarkeit der unteren Umkehrpotentiale der Pt/C GDEs stellt Abbildung 32 eine Vergrößerung von Abbildung 31 (a) dar.

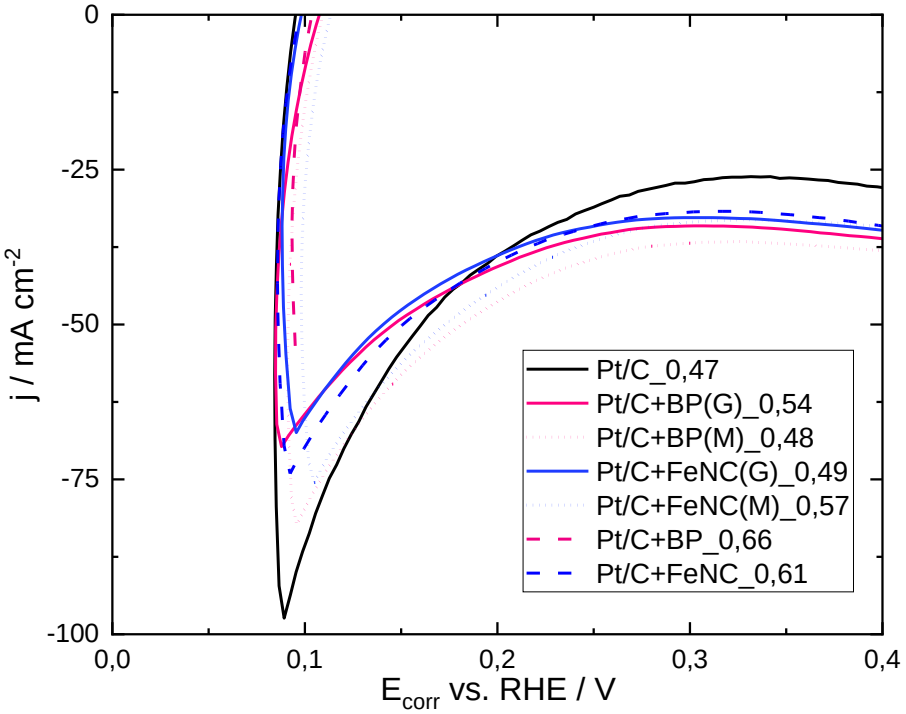

Abbildung 32 - CVs der hergestellten Pt/C GDEs; Messparameter: 160 °C, 85% H_3PO_4, 133 mL min^{-1} N_2

Wie in Abbildung 32 zu sehen ist, weichen die korrigierten Umkehrpotentiale der verschiedene Pt/C GDEs voneinander ab und liegen eher im Bereich von 0,10 V, was eine unpräzise Aufnahme des H_{UPD}-Peaks wahrscheinlich macht. Ehelebe *et al*. stellten bei Halbzellen-Messungen von Pt/C Katalysatoren fest, dass es bereits ab einer Inertgas Flussrate von 50 mL min^{-1} zu einer Verschiebung des CVs in positiver Spannungsrichtung kommen kann, wodurch die ECSA unterbestimmt wird [58]. Die für die CV-Messung angewandte Stickstoff-Flussrate lag in dieser Arbeit bei 133 mL min^{-1}. Daher lässt sich mittels der durchgeführten CV-Messungen keine zweifelsfreie Aussage über die ECSA der unterschiedlichen Pt/C GDEs treffen. Ehelebe *et al.* konnten bei GDE-Untersuchung von Pt/C Katalysatoren unter LT-PEMFC-Bedingungen mittels CO-Stripping eine höhere ECSA feststellen als bei der Bestimmung mittels H_{upd}-Peak [59]. Dementsprechend könnte die ECSA auch unter HT-PEMFC-Bedingungen durch Bestimmung mithilfe der H_{upd}-Methode nicht optimal ermittelt werden.

5.2.8 Vergleich der Polarisationskurven einiger Halbzellen-Messungen mit Einzelzelluntersuchungen

Zusätzlich zu den Halbzell-Messungen wurden Pt/C_0,47, Pt/C_0,51, Pt/C+Fe-N-C(G)_0,49, Pt/C+BP(G)_0,54, sowie Pt/Fe-N-C_0,33 für Einzelzelluntersuchungen ausgewählt. Damit sollten diese GDEs, welche unter Halbzellenuntersuchungen eine gute Leistung erzielen konnten, unter realistischen Bedingungen charakterisiert werden. Die GDEs wurden im Einzelzellaufbau als Kathode verwendet, während in der Einzelzelle auch die Anode sowie die Gasverteilungsstruktur vorhanden ist. Außerdem ist Phosphorsäure Halbzellenaufbau sowie der Einzelzelle mit unterschiedlichen Volumina vertreten. So dient in der Einzelzelle die HOR an der Anode als Quelle für die Protonen, welche für die ORR an der Kathode genutzt werden. Zudem ist die Phosphorsäure anfangs nur in der Membran vorhanden, wohingegen diese in der Halbzelle mit einem deutlich höheren Volumen existiert. Dies könnte sich in einer unterschiedlichen Benetzung der CL mit Phosphorsäure äußern. Außerdem könnte der Break-In-Prozess, welcher bei den Einzelzelluntersuchungen durchgeführt wird, in einer homogeneren Benetzung der CL mit Phosphorsäure resultieren. Für die Einzelzelluntersuchungen wurde eine Membran desselben Typs wie bei den GDE-Messungen genutzt, während als Anode eine kommerzielle Pt/C GDE verwendet wurde. Die in Abbildung 33 zu sehenden Polarisationskurven wurden bei 160 °C unter

Wasserstoff sowie Sauerstoffzufuhr durchgeführt, wobei die Stöchiometrie von H_2/O_2 bei 1,5/9,5 lag. Der Anpressdruck der Zelle betrug 0,75 MPa.

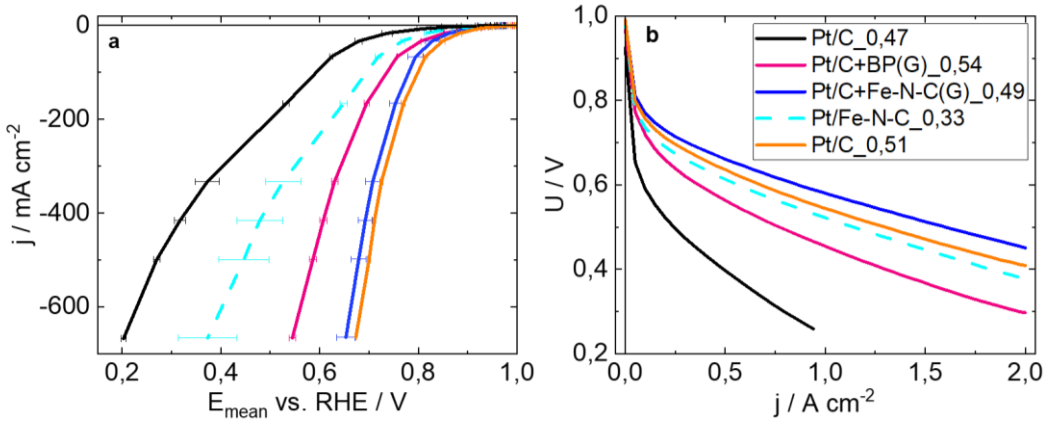

Abbildung 33 - Vergleich der Polarisationskurven unter Sauerstoff von Halb- (a) und Einzelzelluntersuchungen (b) ausgewählter GDEs; Messparameter: 160 °C, 85% H_3PO_4, 133 mL min^{-1} N_2 (a); 160 °C, H_2/O_2 λ = 1,5/9,5; 0,75 MPa (b)

Bei den Einzelzelluntersuchungen muss analog zu den GDE-Messungen im Bereich niedriger Stromdichten die Aktivierungsenergie der ORR überwunden werden. In diesem Bereich sind daher auch bei den Einzelzelluntersuchungen kaum Unterschiede der einzelnen GDEs festzustellen, da die Spannung bei allen GDEs zunächst deutlich abnimmt. Im Bereich der ohmschen Verluste ist ab 0,2 A cm^{-2} in Richtung höherer Stromdichten ein unterschiedlicher Trend hinsichtlich der Leistungsdichten erkennbar. Zunächst besteht weiterhin ein deutlicher Unterschied zwischen Pt/C_0,47 und Pt/C_0,51, wobei letztere analog zu den GDE-Messungen deutlich besser abschneidet. Anders als bei den Halbzellenversuchen hingegen besitzt Pt/C+Fe-N-C(G)_0,49 im Bereich der ohmschen Verluste einen niedrigeren Spannungsverlust als Pt/C_0,51. Außerdem erreicht Pt/Fe-N-C_0,33 eine mit Pt/C_0,51 vergleichbare ORR-Leistung und liegt im Gegensatz zu den Halbzellenversuchen über Pt/C+BP(G)_0,54. In Tabelle 18 sind die Leistungsdichten der GDEs während der Einzelzelluntersuchungen bei einer Stromdichte von 2 A cm^{-2} dargestellt.

Tabelle 18 - Leistungsdichte der ausgewählten GDEs bei 2 A cm^{-2}

Probe	Leistungsdichte bei 2 A cm^{-2} / W cm^{-2}
Pt/C_0,47	-
Pt/C_0,51	0,82
Pt/C+BP(G)_0,54	0,59
Pt/C+Fe-N-C(G)_0,49	0,90
Pt/Fe-N-C_0,33	0,75

Die Pt/C Referenz-GDE Pt/C_0,51 zeigt bei 2 A cm^{-2} eine Leistungsdichte von ca. 0,82 W cm^{-2}, welche sich mit Literaturwerten deckt. So konnten Kongstein et al. bei Einzelzelluntersuchungen unter HT-PEMFC-Bedingungen bei 0,4 V bzw. 2,1 A cm^{-2} und einer Temperatur von 175 °C eine Leistungsdichte von 0,83 W cm^{-2} erreichen [60]. Als Anode und Kathode diente ein Pt/C Katalysator mit dualer CL, mit einem Platinanteil von 20 bzw. 50 wt.% und zur Herstellung der MEA wurde eine PBI-Membran mit den Elektroden verpresst [60]. Die Beladung der Anode betrug 0,4 mg_{Pt} cm^{-2} und die Beladung der Kathode 0,6 mg_{Pt} cm^{-2}. Für Pt/C_0,47 liegen hingegen nur Werte bis 1 A cm^{-2} vor. Pt/Fe-N-C erreicht bei 2 A cm^{-2} mit 0,90 W cm^{-2} eine 10 % höhere Leistungsdichte als Pt/C_0,51. Pt/C+BP(G)_0,54 hingegen besitzt mit 0,59 W cm^{-2} eine 28 % geringere Leistungsdichte als die neue Pt/C Referenz-GDE auf. Pt/Fe-N-C_0,33 erreicht dagegen trotz 35 % geringerer Platinbeladung eine nur 9 % geringere Leistungsdichte als Pt/C_0,51 und liegt somit deutlich näher an der Pt/C Referenz-GDE als bei den GDE-Messungen. Ein Grund hierfür könnte sein, dass Pt/Fe-N-C_0,33 aufgrund der geringeren Beladung sehr wahrscheinlich eine dünnere CL besitzt, in welcher weniger Massentransportverluste auftreten. Zudem könnte eine zu starke Flutung der CL mit Phosphorsäure innerhalb der GDE-Halbzelle im Einzelzellaufbau deutlich geringer ausfallen, was ein Grund für die deutliche Abweichung zur GDE-Messung sein könnte. Im Vergleich zu den GDE-Messungen in Abbildung 33 (a) ist der positive Einfluss von Fe-N-C als Füllmaterial bzw. Trägermaterial auf die Leistung der GDE im Rahmen der Einzelzelluntersuchungen somit stärker als bei Verwendung von BPs. Da Pt/Fe-N-C_0,33 eine geringere Beladung als Pt/C_0,51 besitzt, soll in Abbildung 34 auf die massennormierte Leistungsdichte eingegangen werden.

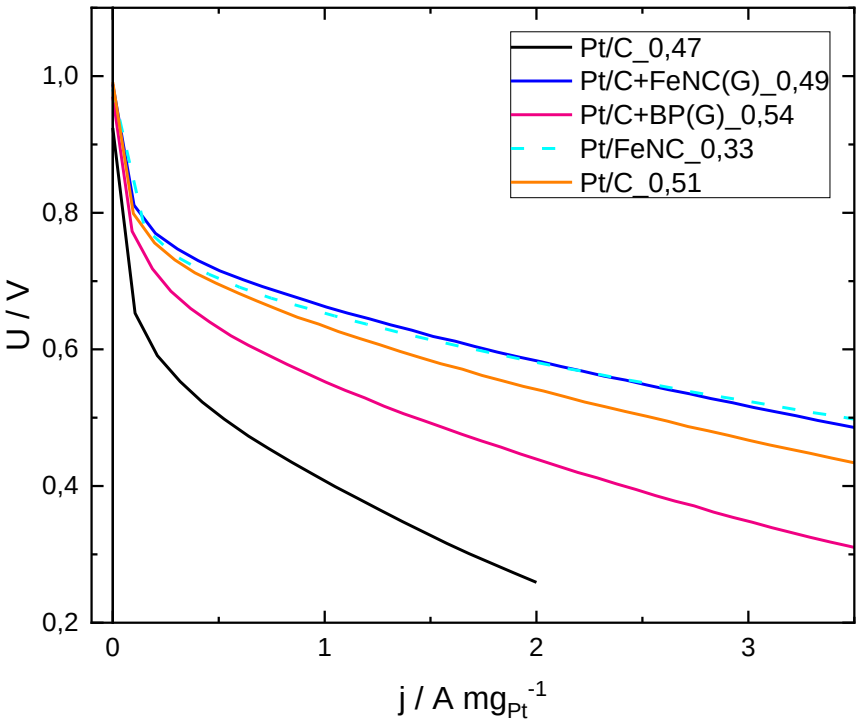

Abbildung 34 - Massennormierte Polarisationskurve der MEA-Untersuchungen einiger GDEs; Messparameter: 160 °C, H_2/O_2 λ = 1,5/9,5; 0,75 MPa

In Abbildung 34 wird das Potential zur Reduzierung des Platingehalts mittels Pt/Fe-N-C Katalysator deutlich. So erreicht Pt/Fe-N-C_0,33 eine mit Pt/C+Fe-N-C(G)_0,49 vergleichbare, massennormierte Leistungsdichte im Bereich der ohmschen Spannungsverluste. Der restliche Trend entspricht dem aus Abbildung 33 (b). In Tabelle 19 sind zusätzlich die massennormierten Leistungsdichten bei einer Stromdichte von 2 A mg_{Pt}^{-1} dargestellt.

Tabelle 19 - massennormierte Leistungsdichten der in Abbildung 34 dargestellten GDEs

Probe	Leistungsdichte bei 2 A mg_{Pt}^{-1} / W mg_{Pt}^{-1}
Pt/C_0,47	0,52
Pt/C_0,51	1,08
Pt/C+BP(G)_0,54	0,88
Pt/C+Fe-N-C(G)_0,49	1,17
Pt/Fe-N-C_0,33	1,16

Bezogen auf die Platinbeladung erreichen Pt/Fe-N-C_0,33 und Pt/C+Fe-N-C(G)_0,49 bei 2 A mg_{Pt}^{-1} eine 7 % bzw. 8 % höhere, massennormierte Leistung als Pt/C_0,51. Anhand Pt/Fe-N-C_0,33 kann gezeigt werden, dass Fe-N-Cs erfolgreich als Trägermaterial genutzt werden können und sogar bei verringerter Platinbeladung eine vergleichbare Leistung möglich ist wie bei Pt/C+Fe-N-C(G)_0,49. Im Vergleich von Pt/Fe-N-C_0,33 zu Pt/C_0,51 wird durch die Einbringung der Fe-N-Cs bei 35 % geringerem Pt Anteil

eine 7 % höhere Leistung erreicht. Somit deutet Pt/Fe-N-C_0,33 auf ein großes Potential zur Reduzierung des Platingehalts bei der Nutzung von Fe-N-Cs als Trägermaterial für Platin hin. Pt/C+BP(G)_0,54 hingegen erreicht bezogen auf die Platinbeladung eine 19 % niedrigere Leistungsdichte als die neue Pt/C Referenz-GDE, während der Unterschied bei Pt/C_0,47 verglichen mit Pt/C_0,51 48 % beträgt.

Eine Möglichkeit für den unterschiedlichen Trend von Halbzell- und Einzelzelluntersuchungen könnte sein, dass die GDEs mit Fe-N-C als Füll- bzw. Trägermaterial vom Break-In-Prozess profitieren, welcher bei den Einzelzelluntersuchungen vor der Messung durchgeführt wird. Dieser dauert ca. 48 Stunden und resultiert in einer homogeneren Verteilung der Phosphorsäure sowie des produzierten Wasserdampfs, einer erhöhte Katalysatoraktivität durch die Entfernung von möglichen Verunreinigungen, sowie eine verbesserte Protonenleitfähigkeit der Membran [61]. Bei den GDE-Messungen hingegen findet hingegen nur die CV-Messung als Art der Aktivierung statt, welche mit ca. 40 Minuten jedoch deutlich kürzer durchgeführt wird. Daher könnten die hergestellten und untersuchten GDEs durch den Break-In vor allem hinsichtlich der Verteilung von Phosphorsäure und Wasserdampf innerhalb der Membran und CL besser vorkonditioniert werden.

5.3 Morphologische Analyse der GDEs

Neben der elektrochemischen Charakterisierung der hergestellten GDEs wurde die Struktur und Morphologie dieser mittels bildgebender Verfahren untersucht. Besonders mit Hinblick auf die verwendeten Katalysatormaterialien sowie hergestellten Komposite ist eine sichtbare Unterscheidung mittels µ-CT-Messung sowie SEM/EDS-Untersuchung von Interesse. Die µ-CT-Messung erlaubt zudem die Bestimmung der Schichtdicke. In den folgenden Kapiteln werden daher die Ergebnisse der bildgebenden Verfahren vorgestellt und diskutiert.

5.3.1 3D-Analyse mittels Mikro-Computertomographie

Dieses Kapitel behandelt die Ergebnisse der µ-CT-Untersuchungen der hergestellten GDEs.

5.3.1.1 Untersuchung der Beschaffenheit der Katalysatorschicht

In diesem Kapitel soll die Beschaffenheit der CL der hergestellten GDEs untersucht und diskutiert werden. Für jede Probe wird ein repräsentativer Ausschnitt dargestellt, welcher die Betrachtung der CL sowie den Querschnitt umfasst. Die GDEs werden zur besseren

Darstellung entsprechend dem Vorhandensein von Fe-N-Cs innerhalb der CL unterschieden. Dabei zeigt Abbildung 35 die Pt/C GDEs ohne Fe-N-C, während Abbildung 36 die 3D-Analyse der GDEs mit Fe-N-C innerhalb der CL beinhaltet. Die Hintergrundfarben orientieren sich an der Darstellung elektrochemischen Charakterisierung.

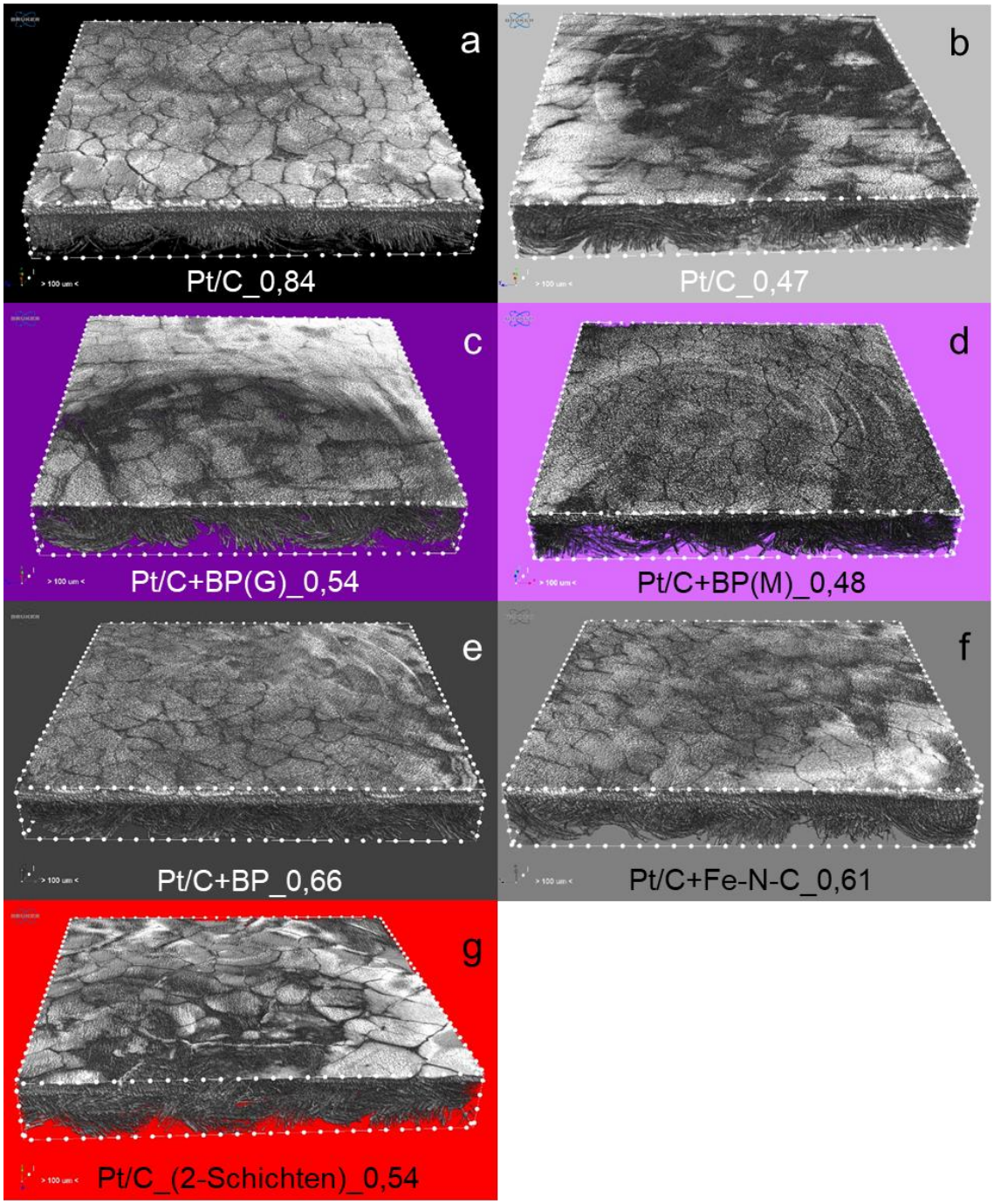

Abbildung 35 -µ-CT-Aufnahmen mit Blick auf die Oberfläche der hergestellten Pt/C GDEs ohne Fe-N-Cs, Pt/C_0,84 (a), Pt/C_0,47 (b), Pt(C+BP(G)_0,54 (c), Pt/C+BP(M)_0,48 (d), Pt/C+BP_0,66 (e), Pt/C+Fe-N-C_0,61 (f), Pt/C_(2-Schichten)_0,54 (g)

Bezüglich der Aufnahmen ist zu beachten, dass Platin, welches einen höheren Absorptionskoeffizienten als Kohlenstoff hat, erscheint auf den µ-CT-Aufnahmen hell [34]. Kohlenstoffe, welche einen niedrigeren Absorptionskoeffizient aufgrund geringerer Dichte besitzen, werden in den Aufnahmen dunkel dargestellt. Auch Fe-N-Cs, welche zu einem Großteil auch aus Kohlenstoff bestehen, erscheinen innerhalb der Aufnahmen dunkel. Auf den µ-CT-Aufnahmen ist die gewobene GDL sowie die darauf befindliche CL erkennbar. Hinsichtlich der Homogenität der CL fällt auf, dass die GDEs mit höherer Platinbeladung insgesamt weniger helle und dunkle Stellen aufweisen und dementsprechend einen gleichmäßigeren Kontrast liefern. So zeigt Pt/C_0,47 sehr helle und dunkle Stellen, während Pt/C_0,84 und auch Pt/C+BP_0,66 eine insgesamt konstante Helligkeit aufweist. Die dunkelsten Flecken weisen dabei auf Stellen hin, an welcher keine CL vorhanden ist und somit die MPL, welche hauptsächlich aus Kohlenstoff besteht, sichtbar wird. Diese dunklen Flecken sind dabei vor allem bei den Pt/C GDEs mit einer Beladung ≥ 0,54 mg_{Pt} cm^{-2} zu erkennen. Dies macht deutlich, dass Platin nicht auf der gesamten CL gleichermaßen verteilt ist. Außerdem sind Risse innerhalb der CL erkennbar. Diese sind vor allem bei Pt/C_0,84 und auch Pt/C+BP_0,66 stärker ausgeprägt, was darauf hindeutet, dass die Risse stärker auftreten, wenn die Beladung und dementsprechend die Schichtdicke höher ausfällt. Laut Pollet *et al.* kann die Rissbildung bei GDEs mit Pt/C Katalysator auftreten, bei welchen eine Katalysatorsuspension vor der Beschichtung mittels Ultraschallfinger homogenisiert wurde [62]. Diese Risse können sich negativ auf den Sauerstofftransport innerhalb der CL auswirken [62]. Zudem kann Phosphorsäure aus der Membran sehr leicht verloren gehen, da diese bei den Rissen nicht ausreichend von der CL zurückgehalten werden kann [63]. Kuroki *et al.* konnten bei LT-PEMFC-Untersuchungen bei der Herstellung von GDEs durch Erreichen einer homogeneren CL ohne Risse eine höhere Leistung feststellen [64]. Dabei wurde ein Dispersionsverfahren mittels hydrodynamischer Kavitation eingesetzt [64]. Ein weiterer Faktor könnte der Trockungs- bzw. Sinterprozess sein, bei welchem die restliche Feuchtigkeit aus der CL entfernt wird und Risse in der Struktur hinterlässt. Die Risse treten auch bei kommerziellen Pt/C GDEs auf, wie Ehelebe *et al.* feststellten [59]. Über die in Abbildung 35 zu sehenden Risse kann jedoch kein vergleichbarer Trend der GDEs bei den elektrochemischen Untersuchungen festgestellt werden. Des Weiteren zeigen die Aufnahmen nur einem Teil der Probe. So haben die quadratischen Aufnahmen eine Fläche von 2,6x2,6 mm², während die gesamte beschichtete Fläche 50x50 mm² beträgt.

Somit wird nur ein Probenausschnitt gezeigt, durch den größere Inhomogenitäten nicht sichtbar werden können. Deshalb kann die zu sehenden Strukturen nicht zweifelsfrei auf die gesamte CL der zugrunde liegenden GDE übertragen werden können. Auch der große Leistungsunterschied von Pt/C_0,47 sowie Pt/C_0,51 lässt sich mit den µ-CT Aufnahmen nicht erklären. Die feststellbaren konzentrischen Kreise hingegen sind auf Artefakte bei der µ-CT-Messung zurückzuführen. In Abbildung 36 sind die Fe-N-C-haltigen GDEs zu sehen.

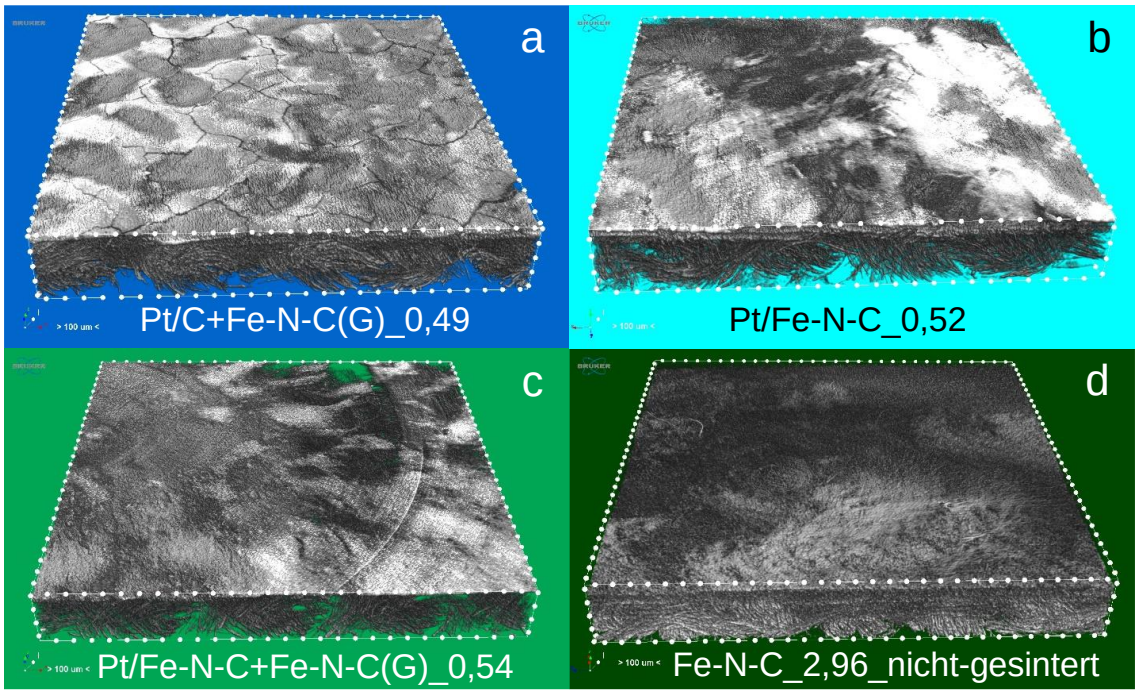

Abbildung 36 - µ-CT-Aufnahme mit Blick auf die Oberfläche der hergestellten Pt/C GDEs mit Fe-N-Cs sowie Fe-N-C_2,96_nicht-gesintert

Es ist zu sehen, dass nur Pt/C+Fe-N-C(G)_0,49 Risse innerhalb der CL aufweist. Dabei scheint die Dichte der Risse verglichen mit den Pt/C GDEs geringer auszufallen, was die höhere Leistungsdichte bei den Einzelzelluntersuchungen erklären könnte. Allerdings bildet die Aufnahme, wie bereits erwähnt nur einen kleinen Teil der zugrunde liegenden GDE ab. Pt/Fe-N-C_0,52 und Pt/Fe-N-C+Fe-N-C(G)_0,54 sowie Fe-N-C_2,96_nicht_gesintert weisen innerhalb der CL keine Risse auf. Somit lässt sich die Rissbildung nur für GDEs mit Pt/C Katalysator feststellen. Anhand der hellen Stellen sind sehr deutlich die Bereiche zu erkennen, an welchen das Platin vorhanden ist. Fe-N-C_2,96_nicht_gesintert hingegen zeigt überwiegend dunkle Stellen auf, da Fe-N-Cs überwiegend aus Kohlenstoff bestehen und somit im Vergleich mit Platin deutlich weniger Eisen vorhanden ist.

5.3.1.2 Querschnittsanalyse und Schichtdickenbestimmung

Da vor allem die Analyse des Querschnitts der hergestellten Komposite interessant ist, sind in Abbildung 37 die hergestellten GDEs mit dualer CL im Vergleich zu Pt/C_0,47 dargestellt.

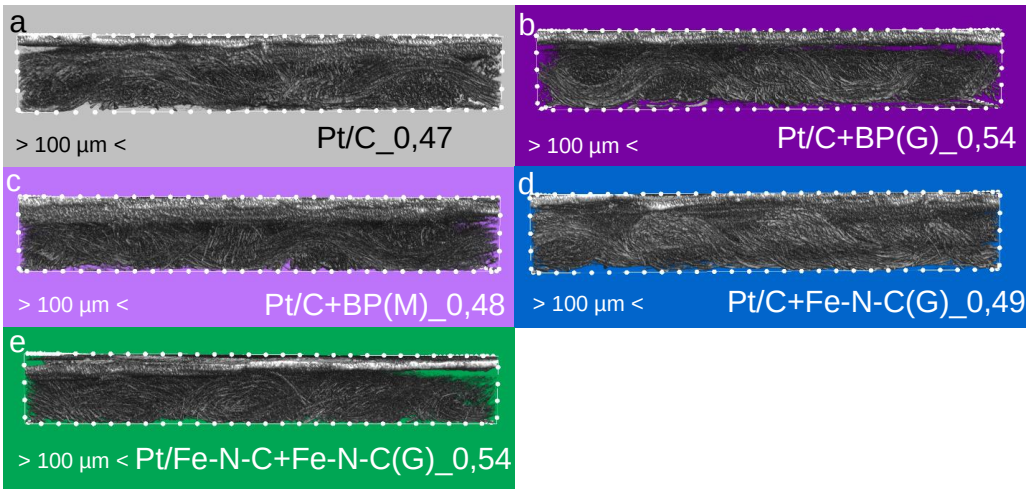

Abbildung 37 - µ-CT-Aufnahme mit Blick auf den Querschnitt der hergestellten Komposit-GDEs im Vergleich mit Pt/C_0,47

Die Querschnittsaufnamen zeigen, dass es mittels µ-CT schwierig ist, die verschiedenen CLs der Komposite zu unterscheiden. Zwischen der Referenz-GDE Pt/C_0,47 sowie bspw. Pt/C+BP(M)_0,48 müssten Unterschiede im Kontrast erkennbar sein, da bei der Komposit-GDE die volumetrische Platinkonzentration in Richtung Membran abnimmt. Dementsprechend müsse auch die Helligkeit der CL nach oben hin abnehmen, dies lässt sich jedoch nicht feststellen. Möglicherweise könnte eine höhere Auflösung bei der Untersuchung mittels µ-CT deutlichere Unterschiede des Kontrasts ermöglichen. Allerdings ist mit 10 wt.% der Massenanteil des Füllmaterials an der CL, in die es eingebracht wurde, relativ gering. Dies macht eine visuelle Unterscheidung beider CLs zusätzlich schwierig. Zwar zeigt Pt/Fe-N-C+Fe-N-C(G)_0,54 im rechten Abschnitt der Aufnahme in Abbildung 37 (d) einen Unterschied innerhalb der CL hinsichtlich des Kontrasts, dieser setzt sich jedoch nicht innerhalb der gesamten CL fort. Daher ist zweifelhaft, ob dies mit der Beschichtung unterschiedlicher CLs zusammenhängt. Die Visualisierung der unterschiedlichen Schichten ist somit eher unwahrscheinlich. Somit ist es anhand der Querschnittsaufnahmen mittels µ-CT-Messung nicht möglich, einen Unterschied innerhalb der CL der hergestellten Komposite festzustellen. Dementsprechend soll der Querschnitt zusätzlich mittels SEM/EDS-Untersuchungen charakterisiert werden, deren Ergebnisse in Kapitel 5.3.2 vorgestellt werden.

Die Aufnahme des Querschnitts erlaubt jedoch die Auswertung der Schichtdicke, welche wie in Kapitel 4.6.1 beschrieben, durchgeführt wurde. Hierfür wurde die Aufnahme der gesamten vorbereiteten Probe genutzt. Als Beispiel ist in Abbildung 38 der gesamte Querschnitt einer GDE zu sehen.

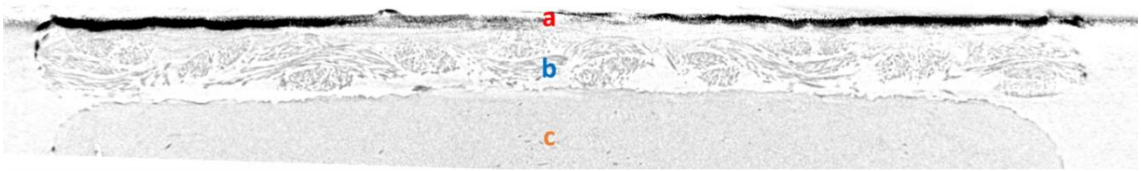

Abbildung 38 - µ-CT-Messung: kompletter Querschnitt von Pt/C+BP(G)_0,54 mit CL (a), GDL (b) sowie Wachs (c), auf welchem Probe platziert wurde

In der Abbildung markiert sind die CL (a), die GDL (b) sowie der Wachs (c), auf welcher der Ausschnitt der GDE fixiert wurde. Es wurde die Dicke der gesamten GDE gemessen, von welcher dann die Dicke einer nicht beschichteten GDL mit MPL abgezogen wurde, da sich die alleinige Untersuchung der CL vor allem im Falle der Pt-freien Schicht aufgrund geringer Materialkontraste schwer gestaltet. In Abbildung 39 sind die ausgewerteten Mittelwerte der Dicken der untersuchten GDEs zusammen mit der Standardabweichung dargestellt. Zum besseren Vergleich mit den untersuchten GDEs wurde die Standardabweichung der GDL mit einem grauen Balken dargestellt.

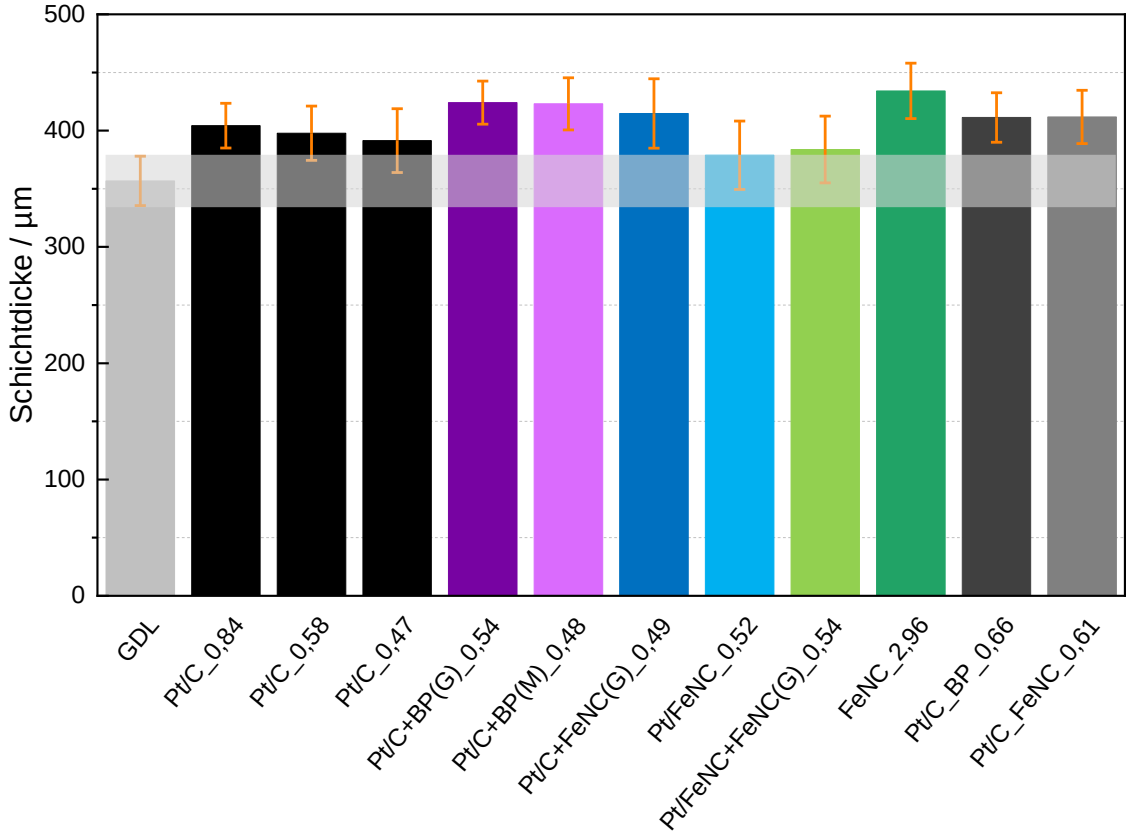

Abbildung 39 - Schichtdicken hergestellter GDEs

Es ist zu sehen, dass die GDEs überwiegend im Bereich der jeweiligen Standardabweichung liegen, weshalb unter Einbeziehung der Fehlerbalken zunächst kaum Unterschiede zu erkennen sind. Bezogen auf den Mittelwert besitzt Pt/C_0,84 mit 404 µm eine 3 % höhere Gesamtdicke als Pt/C_0,47, was auf die höhere Platinbeladung zurückgeführt werden kann. Die Pt/C Komposite zeigen eine leicht höhere Schichtdicke, was vor allem auf die Verwendung eines Füllmaterials innerhalb der CL zurückzuführen ist. Dabei besitzt Pt/C+Fe-N-C(G)_0,49 eine leicht dünnere Schicht als die Pt/C Komposite mit BP als Füllmaterial, allerdings ist die Standardabweichung deutlich höher. Der Grund für die geringere Schichtdicke könnte daran liegen, dass der verwendete Fe-N-C Katalysator mit 593 $m^2\ g^{-1}$ eine geringere Oberfläche als die BPs mit 1500 $m^2\ g^{-1}$ aufweist [54,53]. Die Pt/Fe-N-C GDEs zeigen die niedrigsten Schichtdicken aller Proben. Gegenüber dem Fe-N-C Katalysator besitzt der Pt/C Katalysator eine Oberfläche von 800 $m^2\ g^{-1}$ [57]. Außerdem war durch die Sedimentation des Pt/Fe-N-C Katalysators während der Ultraschallbeschichtung vermutlich der Flüssigkeitsanteil innerhalb der Katalysatorsuspension höher. Dadurch könnte ein gewisser Anteil in die Poren der MPL eingezogen sein.

Die Pt/C GDEs mit Füllmaterialien auf beiden Seiten weisen eine geringere Schichtdicke als die Pt/C Komposite mit Füllmaterial auf nur einer der beiden Schichten auf. Dies ist entspricht nicht den Erwartungen, da zum einen die Beladung von Pt/C+BP_0,66 sowie Pt/C+Fe-N-C_0,61 höher als die der Komposite ist und zum anderen der Massenanteil des Füllmaterials an der CL mit 20 wt.% doppelt so hoch wie bei den Pt/C Kompositen ist. Eventuell könnte dies ein Hinweis auf eine dichtere Struktur innerhalb der CL der Pt/C GDEs mit Füllmaterial innerhalb beider Schichten sein, welche sich negativ auf den Massentransport sowie die Benetzung mit Phosphorsäure auswirken könnte und damit die ORR-Leistung mindert. Bei den GDE-Messungen wurde bei Pt/C+BP_0,66 eine deutlich geringere Leistung verglichen mit den Pt/C Kompositen mit BP innerhalb lediglich einer der beiden Schichten festgestellt. Fe-N-C_2,96_nicht_gesintert besitzt von allen hergestellten GDEs die größte CL-Dicke. Dies liegt an der höheren Anzahl an Schichten bei der Herstellung der CL und der hohen Katalysatorbeladung, da die volumetrische Aktivität bei Fe-N-C Katalysatoren niedriger als bei Pt/C Katalysatoren ist [65]. Pt/C_(2-Schichten)_0,54 verfügt bezogen auf den Mittelwert vergleichbare Schichtdicke wie Pt/C_0,47, was in keinem Zusammenhang mit dem deutlichen Unterschied bei der ORR-Leistung von Pt/C_0,47 und Pt/C_(2-Schichten)_0,54 in

Kapitel 5.2.5. Mittels µ-CT-Analyse war es nicht möglich, die Zusammensetzung der Komposite bzw. und Anordnung der Füllmaterialien innerhalb der CL zu erkennen. Es konnte jedoch mittels Querschnittsanalyse die Schichtdicke der GDEs bestimmt werden, allerdings war die Standardabweichung so hoch, dass die Abweichungen der GDEs nur bedingt verglichen werden konnten. Ein erkennbarer Trend der Schichtdicke mit den Ergebnissen der elektrochemischen Charakterisierung konnte nicht einwandfrei festgestellt werden.

5.3.2 Querschnittsanalyse mittels Rasterelektronenmikroskopie mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie

Zusätzlich zur Querschnittsanalyse mittels µ-CT-Messungen, welche keinen sichtbaren Unterschied der CLs ermöglicht hat, sollen mit SEM-Untersuchungen die hergestellten GDEs genauer untersucht werden und mit EDS-Mapping die Elementverteilung innerhalb der CL genauer bestimmt werden. Die Proben wurden, wie in Kapitel 4.6.2 beschrieben, vorbereitet und untersucht. SEM- sowie EDS-Mapping werden im Folgenden für Pt/C_0,84, Pt/C+Fe-N-C(G)_0,49 und Fe-N-C_2,96_nicht_gesintert vorgestellt. Da sich die Materialien dieser Proben am ehesten voneinander unterscheiden, könnten bei diesen Proben am meisten Rückschlüsse auf die Eignung der Untersuchung gezogen werden.

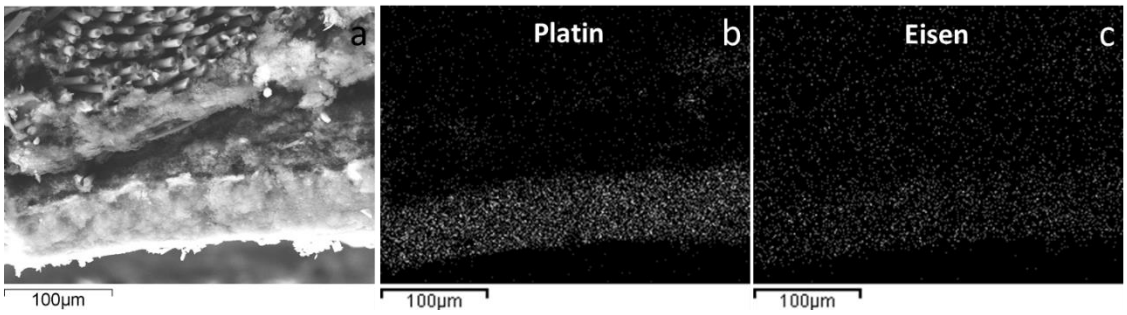

Abbildung 40 - SEM-Aufnahme (a) sowie Platin- (b) und Eisenverteilung (c) von Pt/C_0,84

Abbildung 40 zeigt die SEM/EDS-Messergebnisse von Probe Pt/C_0,84. Innerhalb der SEM-Messung soll anhand dieser Probe die sichtbaren Komponenten der GDE erläutert werden. So ist die GDL im oberen Bereich und die CL im unteren Bereich der SEM-Aufnahme in Abbildung 40 (a) zu sehen. Mittels EDS-Mappings wird in Abbildung 40 (b) die Verteilung von Platin innerhalb der CL ersichtlich. Teilweise wird im Bereich der GDL ebenfalls Platin detektiert, dies könnte jedoch durch die Probenvorbereitung bedingt sein, bei welcher der Querschnitt mithilfe eines Keramikmessers erzeugt wurde, wobei Partikel des Pt/C Katalysators aus der geschnittenen CL auf die MPL bzw. GDL

getragen wurden. Für Pt/C_0,84 wurde kein Eisen verwendet, jedoch ist dieses bei der EDS-Aufnahme in Abbildung 40 (c) vor allem innerhalb der CL erkennbar. In der GDL wird ebenfalls Eisen detektiert, jedoch ist das Vorkommen innerhalb der CL sichtbar stärker. Da für diese GDE kein Eisen bei der Vorbereitung der Katalysatorsuspension genutzt wurde, kann nicht eindeutig erklärt werden, weshalb das EDS-Mapping auf einen verstärkten Eisenanteil in der CL hindeutet. Abbildung 41 zeigt den Querschnitt sowie die Elementverteilung von Pt/C+Fe-N-C(G)_0,49, bei welcher innerhalb der GDL-seitigen CL Fe-N-Cs eingebracht wurden.

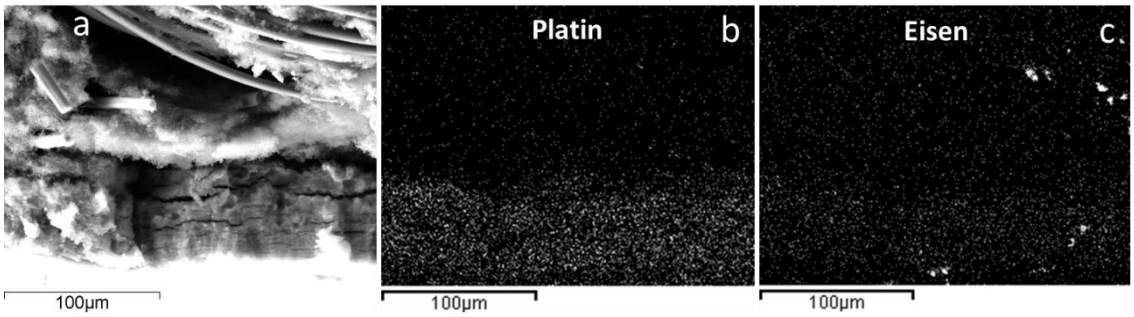

Abbildung 41 - SEM-Aufnahme (a) sowie Platin- (b) und Eisenverteilung (c) von Pt/C+Fe-N-C(G)_0,49

Die SEM-Aufnahme von Pt/C+Fe-N-C(G)_0,49 in Abbildung 41 (a) deutet auf einen unpräzisen Querschnitt der GDE hin, sodass die gewobene GDL wieder näher am Betrachter liegt. Dennoch kann die CL von den restlichen Komponenten unterschieden werden. Bei der Aufnahme der SEM-Messungen werden horizontale Risse innerhalb der CL deutlich. Diese weisen jedoch mit hoher Wahrscheinlichkeit nicht auf die zwei verschiedenen CLs hin, sondern stammen vermutlich vom Ultraschallbeschichtungsverfahren. Elementarverteilung in Abbildung 41 (c) kann kein höher Eisenanteil in auf der GDL-Seite im Vergleich zur Membran-Seite erkannt werden. Lediglich die generell höhere Eisenverteilung innerhalb der CL lässt sich analog zu Pt/C_0,84 erkennen. Somit kann anhand des EDS-Mappings bei Pt/C+Fe-N-C(G)_0,49 keine Aussage über einen sichtbaren Unterschied innerhalb der dualen CL der Komposit-GDE getroffen werden. Abbildung 42 sind die SEM/EDS-Messergebnisse der platinfreien Fe-N-C GDE aufgeführt.

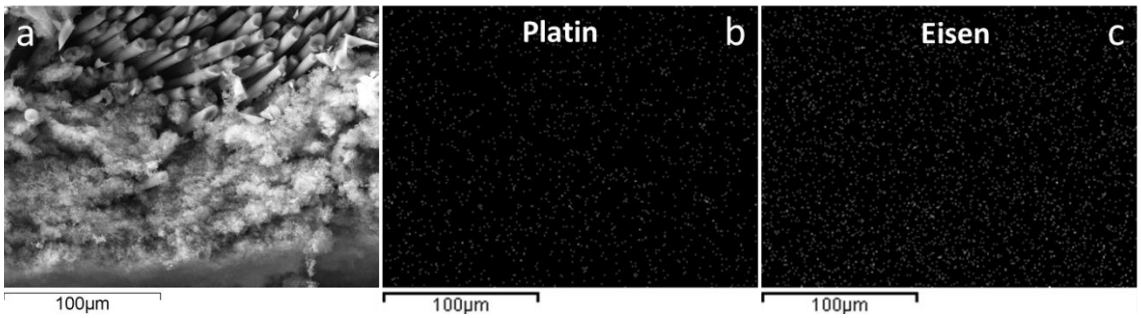

Abbildung 42 - SEM-Aufnahme (a) sowie Platin- (b) und Eisenverteilung (c) von Fe-N-C_2,96_nicht_gesintert

Die SEM-Aufnahme von Fe-N-C_2,96_nicht_gesintert in Abbildung 42 (a) zeigt wie Pt/C_0,84 einen präziseren Schnitt der Probe als Pt/C+Fe-N-C(G)_0,49. So sind die CL sowie die GDL gleich weit vom Betrachter entfernt und leicht zu erkennen. Bei Betrachtung der Elementverteilung von Platin und Eisen in Abbildung 42 (b) und (c) fällt auf, dass Platin detektiert wird. Allerdings ist die Verteilung innerhalb der CL nicht höher, weshalb dies eher auf ein Grundrauschen bei der EDS-Messung zurückzuführen ist. Hinsichtlich der Eisenanteils lässt sich ebenfalls keine erhöhte Verteilung innerhalb der CL feststellen. Dies liegt vermutlich an der deutlich geringeren Dichte von Eisenspezies innerhalb des Fe-N-C Katalysators. Primbs *et al.* stellten mittels ICP-MS-Untersuchungen bei dem Fe-N-C Katalysator 011904 von *Pajarito Powder* für Eisen einen Massenanteil von 0,6 wt.% fest [53]. Im Vergleich mit dem Massenanteil der verwendeten Platinkatalysatoren von 40 wt.% ist die sichtbare Detektion von Eisen mittels EDS-Mappings somit deutlich unwahrscheinlicher.

Insgesamt ist die CL bei allen platinhaltigen GDEs mit EDS-Mapping sichtbar geworden. Allerdings konnte bei Pt/C+Fe-N-C(G)_0,49 sowohl mit der SEM- als auch mit der EDS-Mapping kein sichtbarer Unterschied der verschiedenen CLs festgestellt werden. Generell war bei den Pt-GDEs ein erhöhtes Eisenvorkommen in der CL-Schicht feststellbar. Während der Probenvorbereitung wurden alle Katalysatorsuspensionen auf dieselbe Art und Weise hergestellt. Allerdings wurde bei den reinen Fe-N-C GDEs während der Homogenisierung eine andere Ultraschallspitze genutzt, um eine Kontamination durch Platinpartikel zu verhindern. Pollet *et al.* untersuchten den Einfluss der Homogenisierung von Katalysatorsuspensionen mittels Ultraschallbehandlung. Unter anderem wurde angemerkt, dass sich bei der Homogenisierung mittels Ultraschallspitze von dieser, mit zunehmendem Grad der Abnutzung, Partikel abtragen und in die Katalysatorsuspension gelangen können [62]. Somit könnte die Ultraschallspitze mit welcher die Pt/C Katalysatoren vorbereitet wurden stärker abgenutzt sein als die Spitze

für die Fe-N-C Katalysatoren. Darüber hinaus ist es auch möglich, dass während der Ultraschallbeschichtung Partikel der verwendeten Bauteile sich in der Suspension ansetzen. Es ist jedoch weniger wahrscheinlich, dass die gemessenen Eisenpartikel anders als der Fe-N-C Katalysator einen nennenswerten Einfluss auf die ORR-Leistung haben.

6 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden GDEs mit dualer CL für die HT-PEMFC hergestellt und elektrochemisch sowie mittels bildgebender Verfahren charakterisiert. Dabei wurden vor allem elektrochemische Untersuchungen mittels GDE-Halbzelle durchgeführt. Als Grundlage für die Untersuchungen wurden in Kapitel 5.1 alle hergestellten GDEs sowie deren Platinbeladung, welche mittels ICP-MS-Messung festgestellt wurde, aufgelistet. Für den Großteil der platinhaltigen GDEs konnte eine Zielbeladung von ca. 0,50 mg_{Pt} cm^{-2} erreicht werden.

In Kapitel 5.2 fand die elektrochemische Charakterisierung der hergestellten GDEs statt, wobei der Fokus auf der Auswertung der Polarisationskurven lag. Hinsichtlich der Referenz-GDE mit reduzierter Platinbeladung von 0,50 mg_{Pt} cm^{-2} wurde eine niedrigere ORR-Leistung festgestellt, weshalb diese GDE mit erhöhter Platinbeladung von ca. 0,60 mg_{Pt} cm^{-2} wiederholt wurde, was jedoch in keiner deutlich verbesserten Leistung resultierte. Daher wurde an der Zielbeladung für die weiteren GDEs von 0,50 mg_{Pt} cm^{-2} festgehalten.

Die Einbringung von BPs in der Membran-seitigen CL resultierte in einer höheren ORR-Leistung als bei der Einbringung innerhalb der GDL-seitigen CL. Vermutlich kam es aufgrund der BPs zu einer Erhöhung der Oberfläche nahe der Membran pro Volumen, wodurch sich ein dünner Phosphorsäure-Film verteilen konnte, durch welchen Sauerstoff leichter diffundieren kann. Bei der Verwendung von Fe-N-Cs hingegen konnte kein Unterschied zwischen der GDL- und Membran-seitigen Einbringung festgestellt werden. Dennoch konnte im Vergleich zu der Verwendung von BPs eine höhere ORR-Leistung erreicht werden, da BPs zwar elektrisch leitfähig, jedoch keine Aktivität hinsichtlich der ORR zeigen.

Auch bei allen GDEs mit Pt/Fe-N-C Katalysator konnte eine im Vergleich mit der Referenz-GDE höhere ORR-Leistung erzielt werden. Die Pt/Fe-N-C Komposit-GDE, welche auf der GDL-Seite zusätzlich Fe-N-Cs als Füllmaterial enthielt, zeigte dabei eine geringere Leistung als die Pt/Fe-N-C GDE mit einfacher CL. Dies wurde auf den höheren Anteil von Fe-N-Cs und deren vermutlich hydrophileren Charakter zurückgeführt, welcher von der Protonenaffinität der N-Funktionale der Fe-N-Cs herrühren könnte.

Anschließenden wurden die Ergebnisse der reinen Fe-N-C GDEs diskutiert. Es konnte in Kapitel 5.2.3 festgestellt werden, dass der Sinterprozess die Leistung von reinen Fe-N-C GDEs hemmt, wobei vermutet wurde, dass sich das PTFE während des Sinterns über die aktiven Zentren legt, welche somit nicht mehr für Sauerstoff sowie Protonen erreichbar sind. Eine daraufhin hergestellte Fe-N-C GDE, welche nicht gesintert wurde, wies eine verbesserte ORR-Leistung auf.

Bei der beidseitigen Einbringung der Füllmaterialien in Pt/C GDEs wurden in Kapitel 5.2.4 sowohl bei BPs als auch Fe-N-Cs eine geringere ORR-Leistung verglichen mit den Pt/C Komposit-GDEs festgestellt. Die vermutete Ursache war, dass die Anzahl von Katalysatorsuspensionen während der Probenvorbereitung einen entscheidenden Einfluss auf die ORR-Leistung haben könnte. Dies wurde dadurch bekräftigt, dass die Komposit-GDEs mit dualer CL überwiegend eine höhere ORR-Leistung als GDEs mit einer einfacher CL zeigten. Daher wurde in Kapitel 5.2.5 anhand der Pt/C Referenz-GDE überprüft, ob sich die Anzahl an Katalysatorsuspensionen auf die ORR-Leistung auswirkt. Dies konnte widerlegt werden, allerdings wurde mit einer weiteren Pt/C Referenz-GDE eine deutlich höhere ORR-Leistung festgestellt, weshalb die Aussagekraft der ursprünglichen Pt/C Referenz-GDE stark angezweifelt werden musste.

Unter Berücksichtigung der Ergebnisse der wiederholten Pt/C Referenz-GDEs wurden in Kapitel 5.2.6 zusammenfassend die wichtigsten Ergebnisse GDE-Halbzellenmessungen miteinander verglichen. Dabei konnten die Pt/C Komposit-GDEs mit BPs auf der Membran-Seite bzw. Fe-N-Cs auf der GDL-Seite weiterhin eine mit der neuen Pt/C Referenz-GDE vergleichbare ORR-Leistung erreichen.

In Kapitel 5.2.7 wurde die ECSA der hergestellten GDEs diskutiert. Diese konnte nur für die Pt/C GDEs bestimmt werden, da für Pt/Fe-N-C sowie Fe-N-C GDEs die H_{upd}-Methode nicht anwendbar war. Für die Pt/C GDEs konnte kein Trend der ECSA festgestellt werden, welcher mit dem der Polarisationskurven übereinstimmte. Ein Grund hierfür war vermutlich die fehlende in-situ Kompensation des iR-Drops bei den CV-Messungen.

Im Rahmen der ergänzenden Einzelzelluntersuchungen wurden die Polarisationskurven ausgewählter GDEs im HT-PEMFC Teststand charakterisiert. Hierbei konnte bei GDEs mit Fe-N-Cs als Füll- bzw. Trägermaterial im Vergleich mit der neuen Pt/C Referenz-GDE eine höhere ORR-Leistung festgestellt werden. Ein Grund hierfür

könnte der vor der Untersuchung durchgeführte Break-In-Prozess und die damit optimierten Zugänglichkeit zu Sauerstoff sowie Protonen sein. GDEs mit zwei verschiedenen Katalysatormaterialien könnten hiervon am stärksten profitieren.

Bei der Charakterisierung der Proben mittels bildgebender Verfahren wurden µ-CT sowie SEM/EDS-Messungen durchgeführt. Für beide Messmethoden konnte kein sichtbarer Unterschied innerhalb der Morphologie der GDEs mit dualer CL festgestellt werden. Daneben wurde die µ-CT-Messung zur Bestimmung der Schichtdicke verwendet. Hierbei war die Standardabweichung jedoch so hoch, dass nur teilweise Rückschlüsse auf das Abschneiden der elektrochemischen Untersuchungen geschlossen werden können. Die hohe Standardabweichung wurde darauf zurückgeführt, dass eine gewobene GDL verwendet wurde, welche strukturbedingt eine nicht konstante Dicke aufweist.

7 Fazit und Ausblick

Hinsichtlich der Referenz-GDEs fiel bei der erneuten Herstellung auf, dass die ursprünglich als Referenz dienende GDE eine geringe ORR-Leistung zeigte. Die Abweichung lässt sich auf die Herstellungsweise zurückführen. So wurde bei der später wiederholten Herstellung entdeckt, dass diese bei einer Beladung von 0,50 mg_{Pt} cm^{-2} eine deutlich bessere ORR-Leistung aufweisen, als dies ursprünglich der Fall war. Für die Untersuchungen wurden mehrere Ausschnitte einer hergestellten GDE untersucht, um die Standardabweichung zu bestimmen. Aufgrund der hohen Abweichungen der ORR-Leistung bei den Referenz-GDEs bietet es sich daher an, die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse durch Messungen von Ausschnitten von separat hergestellten GDEs mit gleichem Tintenrezept zu untersuchen.

Hinsichtlich der elektrochemischen Messergebnisse zeigt sich vor allem bei der Nutzung von Fe-N-Cs und Platin innerhalb einer CL ein hohes Potential zur Reduzierung der Platinbeladung. Dabei konnten die positiven Erfahrungswerte von Hybrid-GDEs aus dem LT-PEMFC Bereich auch unter HT-PEMFC Bedingungen bewiesen werden [7]. Für weitere Untersuchungen bietet es sich vor allem an, Fe-N-Cs als Trägermaterial für Platin zu nutzen, da bspw. bei Pt/C_0,33 trotz deutlich niedrigerer Platinbeladung eine vergleichbare Leistung erzielt werden konnte. Weitere Untersuchungen könnten sich daher mit Langzeittests dieser GDEs bei und zudem mit der weiteren Reduzierung des Platingehalts beschäftigen.

Mittels H_{upd}-Methode konnte die ECSA nur für die Proben mit Pt/C Katalysator bestimmt werden, allerdings aufgrund einer fehlenden in situ-Kompensation nur annähernd mit den Polarisationskurven in Verbindung gebracht werden. Für zukünftige GDE-Messungen sollte daher zusätzlich die CO-Stripping Methode etabliert werden, um zumindest bei GDEs mit Platinkatalysator die ECSA präziser zu bestimmen.

Die Schichtdicke der GDEs wurde mittels µ-CT bestimmt. Es konnte keine zweifelsfreie Interpretation der Daten durchgeführt werden, da die meisten GDEs im Bereich der gegenseitigen Standardabweichung lagen. Da die gesamte Dicke der GDE genutzt wurde, weil die CL allein anhand der Aufnahmen nicht getrennt betrachtet wurde, fiel die Standardabweichung vermutlich durch die Beschaffenheit der gewobenen GDL hoch aus. Für zukünftige Messungen könnte eventuell eine höhere Auflösung bei den µ-CT-Untersuchungen verwendet werden, mit welcher die CL eindeutiger von den

restlichen Komponenten der GDE zu unterscheiden ist, womit die Standardabweichung geringer ausfallen könnte. Außerdem könnte mit besonders unterschiedlich hergestellten CL-Dicken überprüft werden, wie groß der Einfluss auf die ORR-Leistung ausfällt.

Hinsichtlich der dualen CLs konnte weder mit µ-CT noch mit SEM/EDS-Messungen ein sichtbarer Unterschied festgestellt werden. Zukünftig könnten GDEs hergestellt werden, bei welchen der Massenanteil der Füllmaterialien deutlich höher als 10 wt.% der CL ausfällt. Damit könnte festgestellt werden, ob neben einer möglichen Optimierung der Auflösung der bildgebenden Verfahren überhaupt ein sichtbarer Unterschied feststellbar ist. So könnte eine Komposit-GDE hergestellt werden, welche eine Schicht mit Pt/C und eine weitere Schicht ausschließlich mit Fe-N-C Katalysator aufweist, was besonders bei den EDS-Mappings sichtbar werden könnte. Hinsichtlich der Eisen- bzw. Titan-Detektion innerhalb Fe-N-C-freier CLs sollte überprüft werden, ob eine möglicherweise abgenutzten Ultraschallspitze oder auch das EDS-Mapping selbst der Grund sein könnten.

Ein gegebenenfalls unterschiedlicher Grad der Flutung der CL beim Vergleich von GDE-Halbzelle sowie Einzelzelluntersuchungen im HT-PEMFC Teststand aufgrund des unterschiedlichen Volumens an Phosphorsäure könnte mittels Titration der GDEs untersucht werden. Dabei würde überprüft werden, ob in der CL welche in der GDE-Halbzelle charakterisiert wurde, mehr Phosphorsäure vorhanden ist als bei der Einzelzelluntersuchung. Zudem könnte der PTFE-Anteil innerhalb der CLs angepasst werden, deren Füllmaterialien einen zusätzlichen Einfluss auf die Hydrophobie haben.

Abschließend kann festgestellt werden, dass Fe-N-Cs ein großes Potential zur Reduzierung des Platingehaltes von HT-PEMFCs bieten. Bis diese eine ausreichende Stabilität und Leistung besitzen, können sie im Verbund mit Platinkatalysatoren genutzt werden, deren volumetrische Dichte innerhalb der CL somit reduziert werden kann.

8 Literaturverzeichnis

[1] K. Ehelebe, D. Seeberger, M. T. Y. Paul, S. Thiele, K. J. J. Mayrhofer, S. Cherevko, *J. Electrochem. Soc.* **2019**, *166*, F1259-F1268.

[2] "Übereinkommen von Paris - Klimapolitik - European Commission", zu finden unter https://ec.europa.eu/clima/policies/international/negotiations/paris_de, **2021**.

[3] A. Varone, M. Ferrari, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2015**, *45*, 207.

[4] Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme ISE, "Fraunhofer-Cluster of Excellence erarbeitet 13 Thesen zur Energiewende in Deutschland - Fraunhofer ISE", zu finden unter https://www.ise.fraunhofer.de/de/presse-und-medien/presseinformationen/2020/fraunhofer-cines-erarbeitet-13-thesen-zur-energiewende-in-deutschland.html, **2022**.

[5] S. G. Poulopoulos, V. J. Inglezakis (Hrsg.) *Environment and Development. Basic Principles, Human Activities, and Environmental Implications*, Elsevier Reference Monographs, s.l., **2016**. S. 435.

[6] R. Zeis, *Beilstein J. Nanotechnol.* **2015**, *6*, 68.

[7] X. Yang, G. Zhang, L. Du, J. Zhang, F.-K. Chiang, Y. Wen, X. Wang, Y. Wu, N. Chen, S. Sun, *ACS Applied Materials & Interfaces* **2020**, *12*, 13739.

[8] F. Maillard, N. Job, M. Chatenet in *New and Future Developments in Catalysis. Catalysis by Nanoparticles* (Hrsg.: S. L. Suib), Elsevier Science, Burlington, **2013**, S. 406.

[9] R. E. Rosli, A. B. Sulong, W. Daud, M. A. Zulkifley, T. Husaini, M. I. Rosli, E. H. Majlan, M. A. Haque, *International Journal of Hydrogen Energy* **2017**, *42*, 9293.

[10] A. Alaswad, A. Palumbo, M. Dassisti, A. G. Olabi in *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering* (Hrsg.: S. Hashmi), Elsevier, Amsterdam, **2016**.

[11] B. Abderezzak in *Introduction to Transfer Phenomena in PEM Fuel Cell* (Hrsg.: B. Abderezzak), ISTE Press Limited - Elsevier Incorporated, San Diego, **2018**, S. 1–51.

[12] F.-Y. Zhang, S. G. Advani, A. K. Prasad in *Polymer electrolyte fuel cell degradation* (Hrsg.: M. M. Mench, E. C. Kumbur, T. N. Veziroğlu), Academic Press, Amsterdam, Boston, **2012**, S. 365–421.

[13] R. P. Ramasamy in *Encyclopedia of electrochemical power sources* (Hrsg.: J. Garche), Elsevier, Amsterdam, **2009**, S. 787–805.

[14] S. Longo, M. Cellura, F. Guarino, M. Ferraro, V. Antonucci, G. Squadrito in *Hydrogen Economy. Supply Chain, Life Cycle Analysis and Energy Transition for Sustainability* (Hrsg.: A. Scipioni, A. Manzardo, J. Ren), Academic Pr, s.l., **2017**, S. 139–169.

[15] C. Hartnig, C. Roth (Hrsg.) *Woodhead Publishing Series in Energy, Vol. 30*, WP Woodhead Publ, Oxford, **2012**.

[16] B. G. Pollet, A. A. Franco, H. Su, H. Liang, S. Pasupathi in *Woodhead Publishing Series in Energy, v.Volume 3* (Hrsg.: F. Barbir, A. Basile, T. N. Veziroglu), Elsevier Reference Monographs, s.l., **2015**, S. 3–56.

[17] M. C. Bermúdez Agudelo, M. Hampe, T. Reiber, E. Abele, *Materials (Basel, Switzerland)* **2020**, *13*.

[18] P. Kurzweil, *Brennstoffzellentechnik. Grundlagen, Komponenten, Systeme, Anwendungen*, 2. Aufl., Springer Vieweg, Wiesbaden, **2013**. S. 3, 4, 28.

[19] H. Shen, T. Thomas, S. A. Rasaki, A. Saad, C. Hu, J. Wang, M. Yang, *Electrochem. Energ. Rev.* **2019**, *2*, 252.

[20] S. Sui, X. Wang, X. Zhou, Y. Su, S. Riffat, C. Liu, *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5*, 1808.

[21] Y. Nie, L. Li, Z. Wei, *Chemical Society reviews* **2015**, *44*, 2168.

[22] J. K. Nørskov, J. Rossmeisl, A. Logadottir, L. Lindqvist, J. R. Kitchin, T. Bligaard, H. Jónsson, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 17886.

[23] Dana Schonvogel, *Dissertation*, Carl von Ossietzky Universität, Oldenburg, **2018**.

[24] J. Zhang (Hrsg.) *SpringerLink Bücher*, Springer London, London, **2008**. S. 112.

[25] Jung N, Chung DY, Ryu J, Yoo SJ, Sung YE, *Nano Today* **2014**, *9*, 433.

[26] K. Wikander, H. Ekström, A. E. Palmqvist, G. Lindbergh, *Electrochimica Acta* **2007**, *52*, 6848.

[27] a) L. Su, W. Jia, C.-M. Li, Y. Lei, *ChemSusChem* **2014**, *7*, 361; b) K. Sasaki, N. Marinkovic, H. S. Isaacs, R. R. Adzic, *ACS Catal.* **2016**, *6*, 69.

[28] T. Asset, P. Atanassov, *Joule* **2020**, *4*, 33.

[29] N. Bevilacqua, T. Asset, M. A. Schmid, H. Markötter, I. Manke, P. Atanassov, R. Zeis, *Journal of Power Sources Advances* **2021**, *7*, 100042.

[30] Till Kaz, *Dissertation*, Institut für Thermodynamik und Wärmetechnik, Stuttgart, **2008**.

[31] T.-C. Jao, G.-B. Jung, H.-L. Shen, C.-C. Yeh, Y.-J. Su, *OJA* **2013**, *03*, 33.

[32] Q. Li, D. Aili, H. A. Hjuler, J. O. Jensen, *High Temperature Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells*, Springer International Publishing, Cham, **2016**.

[33] Sono-Tek, "Ultrasonic Spray Benefits | Sono-Tek", zu finden unter https://www.sono-tek.com/ultrasonic-coating/ultrasonic-spray-benefits/, **2021**.

[34] F. Mack, M. Klages, J. Scholta, L. Jörissen, T. Morawietz, R. Hiesgen, D. Kramer, R. Zeis, *Journal of Power Sources* **2014**, *255*, 431.

[35] H. Su, T.-C. Jao, S. Pasupathi, B. J. Bladergroen, V. Linkov, B. G. Pollet, *Journal of Power Sources* **2014**, *246*, 63.

[36] G. Kim, K. Eom, M. Kim, S. J. Yoo, J. H. Jang, H.-J. Kim, E. Cho, *ACS Applied Materials & Interfaces* **2015**, *7*, 27581.

[37] W. Zhang, D. Yao, L. Tian, Z. Xie, Q. Ma, Q. Xu, S. Pasupathi, L. Xing, H. Su, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* **2021**, *125*, 285.

[38] K. Ehelebe, S. Cherevko, *Meet. Abstr.* **2021**, *MA2021-01*, 1868.

[39] C. H. Hamann, W. Vielstich, *Elektrochemie*, 4. Aufl., Wiley-VCH-Verlag GmbJ &Co. KGaA, Weinheim, **2005**. S. 159.

[40] Gaskatel, "Messzellen für die Elektrochemie - Gaskatel", zu finden unter https://gaskatel.de/ratgeber/flexcell-messzelle-fuer-voltammetrie-und-korrosion/, **2021**.

[41] J. Mitzel, *Dissertation*, Universität Des Saarlandes, **2012**.

[42] N. Elgrishi, K. J. Rountree, B. D. McCarthy, E. S. Rountree, T. T. Eisenhart, J. L. Dempsey, *J. Chem. Educ.* **2018**, *95*, 197.

[43] B. Schwanitz, ETH Zurich, **2012**.

[44] H. Löhn, *Leistungsvergleich von Nieder- und Hochtemperatur-Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzellen - Experimentelle Untersuchungen, Modellierung und numerische Simulation*, Darmstadt, **2010**.

[45] S. Wang, J. Zhang, O. Gharbi, V. Vivier, M. Gao, M. E. Orazem, *Nat Rev Methods Primers* **2021**, *1*.

[46] C. Bock, C. Paquet, M. Couillard, G. A. Botton, B. R. MacDougall, *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 8028.

[47] Kevin Obermann, *Bachelorarbeit*, Carl von Ossietzky Universität, Oldenburg, **2017**.

[48] Tanja Zierdt, *Masterarbeit*, Carl von Ossietzky Universität, Oldenburg, **2021**.

[49] N. Bevilacqua, T. Asset, M. A. Schmid, H. Markötter, I. Manke, P. Atanassov, R. Zeis, *Impact of catalyst layer morphology on the operation of high temperature PEM fuel cells*, **2021**.

[50] S. Mukerjee, P. Atanassov, B. Zulevi, R. Pavlicek, S. Pann, E. de Castro, L. Lipp, *Innovative Non-PGM Catalysts for High-Temperature PEMFCs*, **2017**.

[51] K. Ehelebe, T. Ashraf, S. Hager, D. Seeberger, S. Thiele, S. Cherevko, *Electrochemistry Communications* **2020**, *116*, 106761.

[52] N. Pimperl, N. Bevilacqua, M. A. Schmid, P. A. Loichet Torres, H. A. El-Sayed, R. Zeis, K. P. Zeyer, *Journal of Power Sources* **2021**, *507*, 229971.

[53] M. Primbs, Y. Sun, A. Roy, D. Malko, A. Mehmood, M.-T. Sougrati, P.-Y. Blanchard, G. Granozzi, T. Kosmala, G. Daniel et al., *Energy Environ. Sci.* **2020**, *13*, 2486.

[54] A. Macías-García, M. A. Díaz-Díez, M. Alfaro-Domínguez, J. P. Carrasco-Amador, *Heliyon* **2020**, *6*, e04024.

[55] D. Pantea, H. Darmstadt, S. Kaliaguine, C. Roy, *Applied Surface Science* **2003**, *217*, 181.

[56] Elica Petkucheva, Evelina Slavcheva, Galin Rusev Borisov, *Effect of sintering temperature on performance and durability of HT-PEFC cathodes*, **2020**.

[57] T. Novalin, D. Pan, G. Lindbergh, C. Lagergren, P. Jannasch, R. W. Lindström, *Journal of Power Sources* **2021**, *507*, 230287.

[58] K. Ehelebe, D. Seeberger, M. T. Y. Paul, S. Thiele, K. J. J. Mayrhofer, S. Cherevko, *J. Electrochem. Soc.* **2019**, *166*, F1259-F1268.

[59] K. Ehelebe, N. Schmitt, G. Sievers, A. W. Jensen, A. Hrnjić, P. Collantes Jiménez, P. Kaiser, M. Geuß, Y.-P. Ku, P. Jovanovič et al., *ACS Energy Lett.* **2022**, 816.

[60] O. E. Kongstein, T. Berning, B. Børresen, F. Seland, R. Tunold, *Energy* **2007**, *32*, 418.

[61] S. Thomas, S. S. Araya, J. R. Vang, S. K. Kær, *International Journal of Hydrogen Energy* **2018**, *43*, 14691.

[62] B. G. Pollet, S. S. Kocha, *Johnson Matthey Technology Review* **2021**.

[63] J. Zhang, H. Bai, W. Yan, J. Zhang, H. Wang, Y. Xiang, S. Lu, *J. Electrochem. Soc.* **2020**, *167*, 114501.

[64] H. Kuroki, K. Onishi, K. Asami, T. Yamaguchi, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2019**, *58*, 19545.

[65] F. Jaouen, D. Jones, N. Coutard, V. Artero, P. Strasser, A. Kucernak, *Johnson Matthey Technology Review* **2018**, *62*, 239.

9 Anhang

9.1 Tintenrezeptur

Probe	Sollgewicht	Sprühschichtanzahl
Pt/C_0,84	257,55 mg - Kat 2835,15 mg - H_2O 11349,6 mg - IPA 284,4 mg - PTFE	206
Pt/C_0,58	206,04 mg - Kat 2268,12 mg - H_2O 9079,68 mg - IPA 227,52 mg - PTFE	145
Pt/C_0,47	171,7 mg - Kat 1890,1 mg - H_2O 7566,4 mg - IPA 189,6 mg - PTFE	121
Pt/C_0,51	171,7 mg - Kat 1890,1 mg - H_2O 7566,4 mg - IPA 189,6 mg - PTFE	121
Pt/C_(2-Schichten)_0,54	171,7 mg - Kat 1890,1 mg - H_2O 7566,4 mg - IPA 189,6 mg - PTFE	60
	171,7 mg - Kat 1890,1 mg - H_2O 7566,4 mg - IPA 189,6 mg - PTFE	61
Pt/C+BP(G)_0,54	103,27 mg - Kat 1360,87 mg - H_2O 5447,81 mg - IPA 136,51 mg - PTFE 20,57 mg - BP	87
	123,84 mg - Kat 1360,87 mg - H_2O 5447,81 mg - IPA 136,51 mg - PTFE	73
Pt/C+BP(M)_0,48	123,84 mg - Kat 1360,87 mg - H_2O 5447,81 mg - IPA 136,51 mg - PTFE	73
	103,27 mg - Kat 1360,87 mg - H_2O 5447,81 mg - IPA 136,51 mg - PTFE 20,57 mg - BP	87
Pt/C+BP_0,66	206,54 mg - Kat 2721,74 mg - H_2O	174

	10895,62 mg - IPA 273,02 mg - PTFE 41,14 mg - BP	
Pt/C+Fe-N-C(G)_0,49	103,27 mg - Kat 1360,87 mg - H_2O 5447,81 mg - IPA 136,51 mg - PTFE 20,57 mg - Fe-N-C	87
	123,84 mg - Kat 1360,87 mg - H_2O 5447,81 mg - IPA 136,51 mg - PTFE	73
Pt/C+Fe-N-C(M)_0,57	123,84 mg - Kat 1360,87 mg - H_2O 5447,81 mg - IPA 136,51 mg - PTFE	73
	103,27 mg - Kat 1360,87 mg - H_2O 5447,81 mg - IPA 136,51 mg - PTFE 20,57 mg - Fe-N-C	87
Pt/C+Fe-N-C_0,61	206,54 mg - Kat 2721,74 mg - H_2O 10895,62 mg - IPA 273,02 mg - PTFE 41,14 mg – Fe-N-C	174
Pt/Fe-N-C_0,33	181,8 mg Kat 2001,28 mg H_2O 8011,48 mg IPA 200,75 mg - PTFE	145
Pt/Fe-N-C_0,52	181,8 mg - Kat 2001,28 mg - H_2O 8011,48 mg - IPA 200,75 mg - PTFE	72
	181,8 mg - Kat 2001,28 mg - H_2O 8011,48 mg - IPA 200,75 mg - PTFE	75
Pt/Fe-N-C+Fe-N-C(G)_0,54	89,0 mg Kat 1175,8 mg H_2O 4704,85 mg IPA 118,11 mg PTFE 17,72 mg - Fe-N-C	94
	114,9 mg cat 1265,23 mg H_2O 5062,58 mg IPA 127,1 mg - PTFE	78
Fe-N-C_2,77	212,4 mg - Kat 2345 mg - H_2O	240

	9751,6 mg - IPA 237 mg - PTFE	
Fe-N-C_2,96_nicht_gesintert	212,4 mg - Kat 2345 mg - H_2O 9751,6 mg - IPA 237 mg - PTFE	240

9.2 gemessene Spannung sowie berechnete Leistungsdichten der Polarisationskurven

Tabelle 20 - Spannung und Leistungsdichte bei -0,66 bzw. -500 mA cm^{-2}

Probe	-0,66 mA cm^{-2}		-500 mA cm^{-2}	
	V	**mW cm^{-2}**	**V**	**mW cm^{-2}**
Pt/C_0,84	0,95	0,63	0,52	261
Pt/C_0,47	0,93	0,61	0,27	135
Pt/C_0,58	0,93	0,61	0,32	160
Pt/C+BP(G)_0,54	0,97	0,64	0,59	295
Pt/C+BP(M)_0,48	0,96	0,63	0,65	325
Pt/C+Fe-N-C(G)_0,49	0,96	0,63	0,68	340
Pt/C+Fe-N-C(M)_0,57	0,98	0,65	0,70	350
Pt/Fe-N-C_0,33	0,96	0,63	0,45	225
Pt/Fe-N-C_0,52	0,97	0,64	0,63	315
Pt/Fe-N-C+Fe-N-C(G)_0,54	0,96	0,63	0,57	285
Fe-N-C_2,96	0,86	0,57	-0,05	25
Pt/C+BP_0,66	0,92	0,61	0,27	135
Pt/C+Fe-N-C_0,61	0,96	0,63	0,57	285
Pt/C_(2-Schichten)_0,54	0,98	0,65	0,66	330
Pt/C_0,51	0,98	0,65	0,70	350

Tabelle 21 - Spannung und Leistungsdichte bei 0,66 bzw. 66 mA cm-2

Probe	0,66 mA cm^{-2}		66 mA cm^{-2}	
	V	**mW**	**V**	**mW**
Pt/C_0,47	0,93	0,62	0,63	41,80
Fe-N-C_2,77	0,84	0,53	0,07	4,95
Fe-N-C_2,96_nicht_gesintert	0,86	0,57	0,45	29,96

9.3 ermittelte ECSA-Werte der Halbzellenmessungen

Tabelle 22 - ECSA der hergestellten GDEs mit Pt/C Katalysator

Probe	Durchschnittswert / $cm^2\ mg_{Pt}^{-1}$	Standardabweichung / $cm^2\ mg_{Pt}^{-1}$
Pt/C_0,84	25,2	0,02
Pt/C_0,47	14,0	-
Pt/C+BP(G)_0,54	11,2	3,53
Pt/C+BP(M)_0,48	19,1	7,39
Pt/C+Fe-N-C(G)_0,49	6,6	4,38
Pt/C+Fe-N-C(M)_0,57	12,7	5,25

9.4 Schichtdickenbestimmung mittels µ-CT-Untersuchung von GDE-Querschnitten

Tabelle 23 - Ergebnisse der Schichtdickenanalyse durch Auswertung der µ-CT-Aufnahmen

Probe	Mittelwert / µm	Standardabweichung / µm	CL-Dicke / µm
GDL	356,80	21,21	
Pt/C_0,84	404,27	19,18	47,48
Pt/C_0,58	397,76	23,36	40,96
Pt/C_0,47	391,34	27,44	34,54
Pt/C+BP(G)_0,54	424,03	18,50	67,23
Pt/C+BP(M)_0,48	423,06	22,42	66,27
Pt/C+Fe-N-C(G)_0,49	414,74	29,80	57,94
Pt/Fe-N-C_0,52	378,79	29,43	21,99
Pt/Fe-N-C +Fe-N-C(G)_0,54	383,78	28,71	26,98
Fe-N-C_2,96_ _nicht_gesintert	434,15	23,86	77,35
Pt/C_BP_0,66	411,28	21,31	54,48
Pt/C_Fe-N-C_0,61	411,80	22,92	55,00
Pt/C_(2-Schichten)_0,54	387,84	27,91	31,04

Danksagung

Im Folgenden möchte ich mich bei all denjenigen bedanken, die zu dieser Masterarbeit durch Mitwirkung und Unterstützung beigetragen haben.

Als erstes danke ich Prof. Dr. Michael Wark, der als Erstgutachter die wissenschaftliche Betreuung der Arbeit übernahm. Dr. Henrike Schmies danke ich für die Übernahme des Zweitgutachtens und auch für die fachlichen Diskussionen sowie der Unterstützung bei der Anfertigung dieser Arbeit. Gleichermaßen möchte ich mich bei Julia Müller-Hülstede bedanken, da sie sich jederzeit für einen fachlichen Austausch Zeit genommen hat. Peter Wagner möchte ich für die Ermöglichung der Masterarbeit sowie der Unterstützung bei der Erstellung der Arbeit danken.

Darüber hinaus möchte ich der gesamten Abteilung für das freundliche Arbeitsumfeld danken.

Für die Durchführung der bildgebenden Messungen meiner Proben möchte ich mich außerdem bei Dr. Henrike Schmies sowie Stefanie Laue bedanken. Für die Durchführung der ergänzenden Einzelzelluntersuchungen bedanke ich mich bei Julia Müller-Hülstede sowie Jamish Goyani.

Abschließend möchte ich mich bei meiner Familie und meinen Freunden, sowie insbesondere bei meiner Freundin Tanja für die großartige Unterstützung und die Rücksichtnahme bedanken.

Erklärung

Ich versichere, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt und die allgemeinen Prinzipien wissenschaftlicher Arbeit und Veröffentlichungen, wie sie in den Leitlinien guter wissenschaftlicher Praxis der Carl-Ossietzky-Universität Oldenburg festgelegt sind, befolgt habe.

W. Deter

Wolfram Deter, Oldenburg 22. März 2022