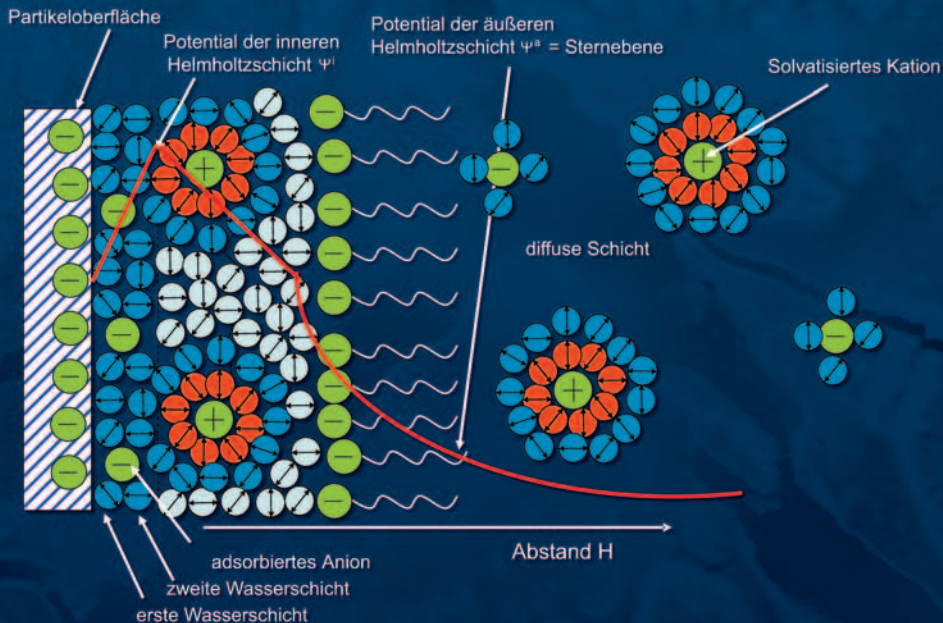


Stabilitäts- und Strukturmodifikationen in Katalysatordispersionen der Direktmethanolbrennstoffzelle

Carola Schlumbohm



Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energietechnik / Energy Technology

Band / Volume 48

Forschungszentrum Jülich GmbH
Institut für Werkstoffe und Verfahren der Energietechnik 3:
Energieverfahrenstechnik

Stabilitäts- und Strukturmodifikationen in Katalysatordispersionen der Direktmethanolbrennstoffzelle

Carola Schlumbohm

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energietechnik / Energy Technology

Band / Volume 48

ISSN 1433-5522

ISBN 3-89336-429-3

Bibliografische Information Der Deutschen Bibliothek
Die Deutsche Bibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen
Nationalbibliografie; detaillierte Bibliografische Daten sind im Internet
über <<http://dnb.ddb.de>> abrufbar.

Herausgeber: Forschungszentrum Jülich GmbH
Zentralbibliothek
D-52425 Jülich
Telefon (02461) 61-5368 · Telefax (02461) 61-6103
e-mail: zb-publikation@fz-juelich.de
Internet: <http://www.fz-juelich.de/zb>

Umschlaggestaltung: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Druck: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Copyright: Forschungszentrum Jülich 2006

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energietechnik / Energy Technology Band / Volume 48

D 82 (Diss., RWTH Aachen, 2005)

ISSN 1433-5522
ISBN 3-89336-429-3

Alle Rechte vorbehalten. Kein Teil des Werkes darf in irgendeiner Form (Druck, Fotokopie oder
in einem anderen Verfahren) ohne schriftliche Genehmigung des Verlages reproduziert oder
unter Verwendung elektronischer Systeme verarbeitet, vervielfältigt oder verbreitet werden.

STABILITÄTS- UND STRUKTURMODIFIKATIONEN IN KATALYSATORDISPERSIONEN DER DIREKT-METHANOLBRENNSTOFFZELLE

Von Carola Schlumbohm

KURZZUSAMMENFASSUNG:

Brennstoffzellensysteme zeichnen sich durch emissionsarme Energiebereitstellung aus. Trotz der bisherigen Fortschritte in Forschung und Entwicklung zur Produktion in größeren Serien, weisen Brennstoffzellensysteme noch vergleichsweise hohe Herstellungskosten gegenüber anderen Energieerzeugungs- oder Speichersystemen auf. Die Verbesserung der Leistungsfähigkeit bei geringen Kosten ist daher eine wesentliche Randbedingung für die Marktreife und den Markteintritt.

Das Ziel dieser Arbeit ist daher durch systematische Analysen die Haupteinflussparameter für die kostengünstigere maschinelle Elektrodenherstellung in Bezug auf die Leistung pro Fläche und Edelmetallmenge zu identifizieren und zu optimieren.

Für die kostensenkende maschinelle Verarbeitung der Dispersionen erwies sich in Beschichtungsversuchen der Zusatz geeigneter Additive zur Einstellung des rheologischen Verhaltens und der mechanischen Stabilität der Elektrode als vorteilhaft. Additivzusätze führen zu stabilen und reproduzierbaren Dispersion für technische Beschichtungsverfahren. Die besten Ergebnisse bezüglich Viskosität und Zelleistung zeigte die Zugabe von Polyacrylsäure. Die mechanischen Eigenschaften der Elektroden lassen sich durch eingebrachte Fasern in die Dispersion deutlich verbessern.

Um eine Optimierung bezüglich der Elektrodenleistung zu erzielen, ist eine systematische Untersuchung der Struktur der Dispersion durchgeführt worden, um die Wechselwirkungen zwischen den Bestandteilen der Dispersion zu ermitteln und zu modifizieren. Die Analyse führt zu dem Ergebnis, daß die wesentlichen Parameter die eingesetzten Lösungsmittel und das Dispergiervfahren sind. Als besonders günstig auf die zeitliche Stabilität und damit auf die Reproduzierbarkeit der Elektroden wirkten sich polymere Zusätze aus. Eine weitere Möglichkeit stabile Dispersionen zu erhalten, zeigen Partikelgrößenmessungen mit unterschiedlichen Lösungsmitteln: Relativ kleine Partikelaggregate im Subnanometerbereich weisen höhere Standzeiten auf als Aggregate bzw. Agglomerate oberhalb von einem Mikrometer. Das Dispergiervfahren als weiterer Parameter beeinflusst die Breite der Aggregatgrößenverteilung und die Struktur der Dispersion und der daraus hergestellten Elektrode. Zu deutlichen Leistungssteigerungen führten die Dispergierungen mittels Magnetrührwerk und Ultraschall.

Mit Hilfe der statistischen Versuchsplanung wird der Einfluß der Schlüsselparameter: Dispergiervfahren, Edelmetallanteil des Katalysators und der Additive auf die Dispersion und letztlich die Leistung der daraus hergestellten Brennstoffzelle betrachtet. Bei einem konstanten Edelmetallanteil eines geträgerten Katalysators zeigt sich, daß neben dem Edelmetallanteil das Dispergiervfahren das größte Potential zur Leistungssteigerung einer Brennstoffzelle aufweist.

STABILITY AND STRUCTURE MODIFICATIONS IN CATALYST DISPERSIONS FOR DIRECT METHANOL FUEL CELLS

by Carola Schlumbohm

ABSTRACT:

Fuel cell systems are especially advantageous for low-emission energy supply. Despite the progress made in research and development for series production, fuel cell systems still involve higher production costs in comparison to traditional energy power generation and energy storage systems. Improving cell performance and lowering the costs is one important condition for commercial maturity and market launch.

The aim of this work is a systematic in-depth analysis to identify and optimize the main parameters influencing electrode manufacture with respect to performance per area and precious metal load.

Experiments demonstrate that the adjustment of rheological behaviour to catalyst dispersions and the mechanical stability of the catalyst layers is advantageous for a mechanized coating process. Additives lead to stable and reproducible dispersions for technical coating processes. Best results with respect to viscosity and performance were achieved by the addition of polyacrylic acid. The addition of fibres considerably improved the mechanical properties of the electrodes.

In order to optimize cell performance a systematic study of the dispersion structure was performed to determine and modify interactions of the constituent parts of the dispersion. The result of this analyse is that the main parameters are the solvent applied and the dispersion method. Polymer additives are particularly beneficial for stabilizing the dispersion over time and improving the reproducibility of electrodes. An alternative operation for obtaining stable dispersions is indicated by particle size measurements with different kinds of solvents. Small particle aggregates show longer lifetimes than aggregates or agglomerates with particle sizes above one micrometre. The other parameter affecting the range of particle size distributions is the dispersion method and in this way mainly influences the structure of the dispersion and the electrodes produced from it.

The design of the experiments is used to analyse the influence of key parameters on structural modifications of the dispersion and, finally, the performance of the fuel cell produced from it. Results show that for a fixed amount of precious metal on the supported catalyst the dispersion method generally affects the power density. Besides the precious metal load, the dispersion method has the greatest potential for increasing the power density of fuel cells.

1	EINLEITUNG UND AUFGABENSTELLUNG	1
2	GRUNDLAGEN UND LITERATURÜBERBLICK.....	5
2.1	Interpartikuläre Wechselwirkungen in Dispersionen.....	8
2.2	Dispergierv Verfahren für Katalysatoren	27
2.3	Strukturuntersuchungen in Katalysatordispersen	37
2.4	Beschichtungsverfahren für Elektroden	44
3	PROBENPRÄPARATION UND ANALYTIK.....	49
3.1	Ansetzen von Dispersen	49
3.2	Fertigung von Elektroden.....	52
3.3	Analytische Untersuchungsmethoden	53
3.3.1	Rheologisch-mechanische Methoden	53
3.3.2	Elektromagnetisch-optische Methoden	57
3.3.3	Elektrochemische Messungen.....	59
3.3.4	Chemische Analysen	60
3.4	Zusammenfassung	61
4	STABILITÄTS- UND STRUKTURMODIFIKATIONEN	63
4.1	Auswahl von Additiven für Katalysatordispersen	64
4.1.1	Modifikation der Fließeigenschaften	65
4.1.2	Modifikation der mechanischen Stabilität	76
4.1.3	Modifikation der Dispergierbarkeit	80
4.1.4	Zusammenfassung	83
4.2	Methodenauswahl zur Stabilitätsmessung	85
4.2.1	Stabilitätskriterien	87
4.2.2	Vergleich der Zetapotential Meßmethoden	90
4.2.2.1	Elektrophoretische Messungen	91
4.2.2.2	Akustische Messungen	96
4.2.3	Weiterentwicklung der Auswertung für akustische Messungen	106
4.2.4	Zusammenfassung	124
4.3	Strukturmodifikationen von Katalysatordispersen.....	125
4.3.1	Modellvorstellung einer Dispersionsstruktur.....	127
4.3.2	Lösungsmittel und Dispersionsstruktur	131
4.3.3	Dispergierv Verfahren und Dispersionsstruktur	139
4.3.4	Zusammenfassung	144
5	VERIFIZIERUNG DER ELEKTRODENSTRUKTUR.....	145
5.1	Einfluß der Additive	145
5.2	Einfluß des Lösungsmittels	160
5.3	Einfluß des Dispergierv Verfahrens	161
5.4	Zusammenfassung	168
6	STATISTISCHE VERSUCHSPPLANUNG UND -AUSWERTUNG.....	171

7	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	177
8	ABKÜRZUNGEN, FORMELZEICHEN, INDIZES.....	183
8.1	Abkürzungen	183
8.2	Formelzeichen	184
9	LITERATUR.....	186
10	ANHANG	191

1 EINLEITUNG UND AUFGABENSTELLUNG

Bereits 1839 war der Entdecker der Brennstoffzelle Sir William Grove davon fasziniert bei konstanter Zufuhr von Brennstoffen kontinuierlich elektrische Energie zu erhalten, was ihn dazu veranlaßte 1842 die erste Wasserstoff-Sauerstoffzelle zu konstruieren. Die eigentliche Umwandlung von chemisch gespeicherter in elektrische Energie läuft dabei über chemische Reaktionen in zwei Elektroden ab, die durch eine semipermeable Membran voneinander getrennt sind. Entgegen seiner Erwartungen stellte sich die Verbrennung und die Dampferzeugung zunächst als der kostengünstigere Weg dar, elektrische Energie in großen Mengen zu gewinnen. Seine Erfindung geriet vorerst in Vergessenheit.

Bis ca. 1970 konnte die Brennstoffzelle in Nischen für Hochpreisanwendungen vordringen. Das wohl bekannteste Beispiel ist die Anwendung in der Raumfahrt. Mit der Energiekrise von 1973 stieg das Interesse an alternativer Energieversorgung zum Erdöl. In den letzten Jahrzehnten konnten beträchtliche Fortschritte in der Leistungsabgabe und Lebensdauer erzielt werden. Die Entwicklung umfaßte sowohl Brennstoffzellensysteme im Bereich von wenigen Watt als auch im Kilowatt- und Megawattbereich. Trotzdem stehen einem Markteintritt noch die hohen Fertigungskosten entgegen.

In Abhängigkeit vom Brennstoffzellentyp werden sich unterschiedliche Anwendungen für den Markteintritt ergeben. Dies hängt mit den unterschiedlichen Brennstoffen, Aufbauten und vor allem Betriebs- bzw. Temperaturbereichen und der damit verbundenen Leistungsdynamik der Brennstoffzelle unter Last zusammen. Die Einteilung der Brennstoffzellen erfolgt daher nach der Arbeitstemperatur bzw. nach dem Elektrolyten, durch den der Temperaturbereich oftmals eingeschränkt ist. Zu den Hochtemperaturbrennstoffzellen (600°C-1000°C) gehören die festoxidischen oder keramischen Brennstoffzellen (Solid Oxide Fuel Cells, SOFC), die Schmelzcarbonat Brennstoffzellen (Molten Carbonate Fuel Cells, MCFC) und die phosphorsauren Brennstoffzellen (Phosphor Acid Fuel Cells, PAFC). Dem Niedertemperaturbereich (<120°C) sind die Alkalische Brennstoffzelle (Alkalic Fuel Cell, AKF) sowie die beiden Polymerelektrolytbrennstoffzellen (PEFC) mit Wasserstoff bzw. der mit Methanol betriebenen Direktmethanolbrennstoffzelle (direct methanol fuel cell, DMFC) zugeordnet. Die DMFC als Zelle mit einem hohen Marktpotential für portable Anwendungen und leichte Traktion wird Gegenstand der vorliegenden Arbeit sein.

Die in der DMFC eingesetzten Edelmetallkatalysatoren und Spezialmaterialien verursachen hohe Kosten, die sich nachteilig auf das Kosten zu Nutzenverhältnis auswirken. Um dieses zu verbessern und damit den Markteintritt zu erleichtern, ist es unter anderem Ziel weiterer Arbeiten die Elektrodeneffizienz bei abnehmendem Edelmetalleinsatz weiter zu erhöhen.

An der Phasengrenze zwischen Brennstoff (Methanollösung), Katalysator und Elektrolyt erfolgt die chemische Reaktion in einer DMFC. Die freigesetzten Ladungen werden spezifisch über Protonenleiter, dem Elektrolyten und Elektronenleiter (Elektroden) abtransportiert. Die Reaktionsprodukte Wasser und Kohlendioxid müssen die Reaktionszone verlassen können, damit

ausreichend Methanol und Luftsauerstoff nachgeliefert werden kann. Der Aufbau der Reaktionszone sowie die Brennstoffzufuhr und der Abtransport der Reaktionsprodukte stellen daher hohe Anforderungen an die Zusammensetzung und Herstellung des Kernstücks einer DMFC, der Membranelektroden Einheit (MEA). In der Mitte einer MEA befindet sich ein Polymerelektrolyt, die sogenannte Membran, die beide Elektroden elektrisch voneinander trennt. Die Membran sorgt für den Transport der durch chemische Reaktionen in der Anode freigesetzten Protonen von der Anode zur Kathode.

Die beiden von einer Membran getrennten Elektroden setzen sich aus einer Katalysatorschicht und einer elektronenleitenden porösen Gasdiffusionsschicht (GDL) zusammen. Die Herstellung dieser Elektroden kann auf unterschiedliche Arten erfolgen: Zum einen durch die Beschichtung der Gasdiffusionsschicht, zum anderen über eine direkte Beschichtung der Membran. Ersteres wird als Gasdiffusionselektrode bzw. GDE, letzteres als Catalyst Coated Membrane bzw. CCM bezeichnet. Das Auftragen des Katalysators erfolgt über verschiedene Techniken, zum Beispiel Drucken auf Substrat, der Membran oder Gasdiffusionsschicht.

Für die Elektrodenfertigung in Kleinserien werden in der Regel manuelle Verfahren gewählt. Typisch sind hier das Sprühen, Pinseln oder Transferfolienverfahren. Allen gemein ist die relativ geringe Reproduzierbarkeit und Qualität der Elektroden, welche hauptsächlich von der Erfahrung und Routine des Laborpersonals abhängt. Die Produktionsgeschwindigkeit, Qualität und Reproduzierbarkeit läßt sich durch halbautomatische und maschinelle Beschichtungsverfahren deutlich verbessern. Wie beschrieben soll gleichzeitig die Ausnutzung des verwendeten Katalysators sowohl elektrochemisch bei der Reaktion als auch bei der Verarbeitung aus Kostengründen gesteigert werden. Aus diesem Grund wurde der Beschichtungsvorgang der GDL-Herstellung im IWW-3 auf eine maschinelle Fertigung übertragen. Noch nicht zufriedenstellend gelöst ist jedoch die maschinelle Elektrodenbeschichtung auf ein Substrat. Dieser fehlende Schritt bildet den Ansatzpunkt für diese Arbeit: Der Erarbeitung von Kriterien für eine erfolgreiche Übertragung halbautomatischer Laborversuche auf den Technikummaßstab.

Sowohl Siebdruck als auch Rakeltechniken stehen als manuelle und halbautomatische Beschichtungstechniken für Elektroden zur Auswahl. Beide Verfahren ermöglichen die Realisierung verschiedener Edelmetallbelegungen, welche idealerweise in einem Beschichtungsschritt je Elektrode erreicht werden sollten. Die CCM-Herstellung erfordert vor allem eine hohe Positioniergenauigkeit der aktiven Fläche verbunden mit hoher Konturgenauigkeit, um in regelmäßigen Abständen die Beschichtung reproduzierbar durchzuführen. Der Abstand zwischen den aktiven Flächen wird benötigt, um Kurzschlußströme innerhalb der Zelle zu vermeiden. Im Gegensatz dazu ist bei der Herstellung einer GDE eine kontinuierliche und großflächige Beschichtung möglich, da die Konturgenauigkeit durch die anschließende Nachbearbeitung gewährleistet ist. In Abhängigkeit von der erforderlichen Edelmetallbelegung und der Handhabung des Substrates während der Verarbeitung ergeben sich somit verfahrensspezifische Vor- und Nachteile.

Aus Literatur und Erfahrungen ist bekannt, daß ein Wechsel des Beschichtungsverfahrens aufgrund unterschiedlicher Verarbeitungsprozesse eine Anpassung der Dispersion hinsichtlich der Feststoffkonzentration, des Fließverhaltens und teilweise der Lösungsmittel erfordert. Für die manuellen Verfahren, beispielsweise beim Sprühen kommen sehr niedrigviskose Dispersionen mit einem hohen Lösungsmittelanteil (>90 Vol-%) zum Einsatz. Bei dem Übergang von den manuellen zu den halbautomatischen Beschichtungen und später zu den maschinellen stellen sich daher folgende Fragen:

- Welches Beschichtungsverfahren wird ausgewählt?
- Welche Anforderungen werden an die Dispersion gestellt?

Einen Einfluß auf die Viskosität und damit auf das Fließverhalten hat auch das verwendete Katalysatormaterial. In der Vergangenheit sind bevorzugt reine Edelmetallkatalysatoren, sogenannte Schwarzmetalle, zum Einsatz gekommen. Dagegen können bei Verwendung von geträgerten Katalysatoren, bei denen die Nanopartikel des Katalysators fein verteilt auf einem porösen Trägermaterialien wie Ruß aufgebracht sind, höherviskose Dispersionen bei gleichem Katalysatoranteil erhalten werden. Neben einem wesentlichen Einfluß auf die Fließeigenschaften trägt die nanodisperse Verteilung des Katalysators auf dem Trägermaterial zu einer geringeren Alterung der Brennstoffzellen bei, wie Forschungsergebnisse zeigen. Die Alterung wird dabei auf die Agglomerationseffekte der Schwarzmetall Katalysatorpartikel und damit einer Reduzierung der aktiven Oberfläche zurückgeführt. Um den Edelmetallanteil je Elektrode von bisherigen 4 mg/cm² auf 2 mg/cm² zu verringern, ist es notwendig die aktive Oberfläche besser auszunutzen. Daher werden in dieser Arbeit geträgerte Katalysatoren eingesetzt.

Die halbautomatische Beschichtung allein stellt unabhängig vom gewählten Verfahren spezielle Anforderungen an die Dispersionsformulierung, das heißt die Zusammensetzung der Dispersion, Herstellung und Beschichtungseigenschaften. Die wiederum sind verknüpft mit Qualität, Reproduzierbarkeit und Fertigungsgeschwindigkeit. Jedes Verfahren erfordert für die optimale Verarbeitung eine Anpassung der rheologischen Eigenschaften. Verfahrenstechnisch wird dies oftmals durch den Einsatz von Additiven realisiert. Da die Membran gegenüber metallischen Verunreinigungen mit einer verminderten protonischen Leitfähigkeit und Degradation reagiert, welches beides zu einer verminderten Zelleistung führt, sind die Additive sorgsam auszuwählen. Neben den Fließeigenschaften spielt zudem die Haftung auf der Oberfläche des Substrates eine wesentliche Rolle. Diese wird durch die Zusammensetzung der Dispersion beeinflusst. Verschiedene Bestandteile, wie zum Beispiel Fasern, können als Additiv eingesetzt zu einer höheren mechanischen Festigkeit der Katalysatorschicht führen.

- Welche Additive können die Fließeigenschaften modifizieren?
- Welche Additive tragen zur mechanischen Stabilität der Elektrode bei?

Die Zusammensetzung der Dispersion und damit die Wechselwirkungen der verschiedenen Bestandteile untereinander sind für die Ausbildung der rheologischen Eigenschaften und der Stabilität verantwortlich. Dabei kann es aufgrund verschiedener Mechanismen zu Aggregat-

bildungen zwischen den Einsatzstoffen kommen. Diese Aggregate haben eine geringere freie Oberfläche was zu einer geringeren Zelleistung führt. Teilweise treffen jedoch diese nanometergroßen Aggregate aufeinander und bilden Partikelformationen im Bereich von einigen Mikrometern, sogenannte Agglomerate. Unterschiede in der Aggregation und Agglomeration führen zu verschiedenen Dispersionseigenschaften, wie Viskositäten und Stabilitäten. Diese unterschiedlichen Strukturen in der Dispersion werden sich über den Beschichtungsprozeß auf die Katalysatorschicht übertragen. Für den Fertigungsschritt bedeutet dies: Dispersionen beispielsweise aus Primärpartikeln werden feindispers und stabiler sein und zu einer glatten und homogenen Schicht führen, während Aggregate zu einer rauhen ungleichmäßigen Oberfläche führen. Ziel dieser Arbeit ist es, die Einflußfaktoren auf die Wechselwirkungen und die Stabilität der Katalysatordispersion zu ermitteln und zu untersuchen, um die Reproduzierbarkeit und elektrochemischen Eigenschaften der daraus hergestellten Elektroden gezielt zu verändern. Als Hauptvariationsgrößen auf die Struktur und Stabilität dienen dabei die Zusammensetzung der Dispersion und die Dispergierv Verfahren.

- Welche Wechselwirkungen treten in der Dispersion auf?
- Was sind die Einflußfaktoren auf die Stabilität der Dispersion?

Diese Fragestellungen sind verbunden mit meßtechnischen und analytischen Herausforderungen, da Nanopartikel und speziell schwarze oder lichtabsorbierende Substanzen für optische Analysemethoden ungeeignet sind. In der Regel wird dies durch die Messung bei hohen Verdünnungen gelöst. Als Folge reduzieren sich jedoch die interpartikulären Wechselwirkungen, da die deutlich größeren Abstände zwischen den Partikeln nicht mehr die realen Verhältnisse in der Dispersion abbilden. Zur Messung und Untersuchung der Stabilitäten und Strukturen in Dispersionen werden daher akustische Zetapotentialmessungen und eine neue optische Methode, die Kreuzkorrelation, zur Partikel- bzw. Agglomeratgrößemessung eingesetzt. Beide Methoden bieten den Vorteil optisch dichte und somit relativ konzentrierte Proben ($>0,1$ Vol-%) vermessen zu können, was anhand von Versuchen mit Katalysatordispersionen in dieser Arbeit untersucht wird. Besondere Herausforderungen stellen hier die Probenpräparation und die grundsätzliche Entwicklung geeigneter Auswerteverfahren für die erhaltenen Meßergebnisse dar, da kaum bzw. keine Literatur- oder Erfahrungswerte für beide Methoden mit stark absorbierenden Nanopartikeln bekannt sind.

- Welche Strukturen bilden sich in der Dispersion aus?
- Was sind geeignete Methoden um Stabilitäten und Strukturen in Katalysatordispersionen zu betrachten?

Das Ziel ist ein besseres Verständnis für die Kräfte und Wechselwirkungen in der Dispersion und deren Stabilität. Dies soll dazu verwendet werden gezielte Strukturbeeinflussungen in den Dispersionen und Elektrodenschichten vorzunehmen.

2 GRUNDLAGEN UND LITERATURÜBERBLICK

In der Literatur existieren ausführliche Beschreibungen über das Funktionsprinzip einer DMFC Brennstoffzelle, siehe Bild 2.1.

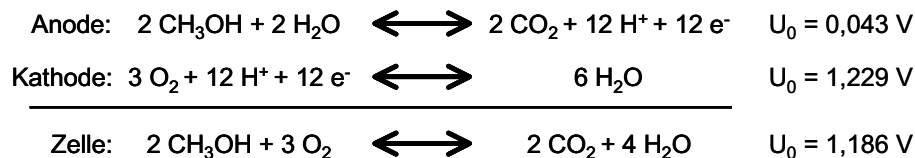
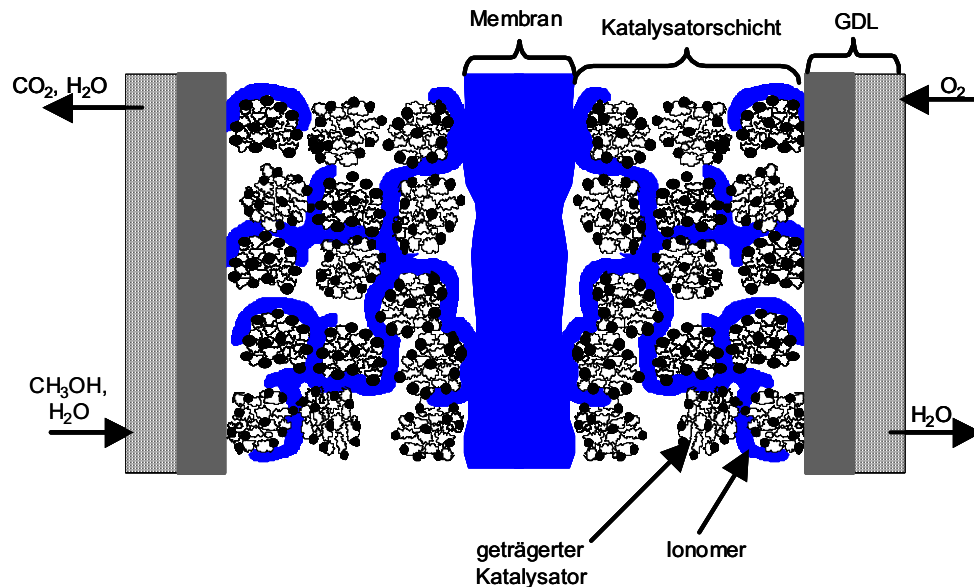


Bild 2.1 Funktionsprinzip einer DMFC

An der Anode wird das Methanol katalytisch oxidiert, dabei werden Kohlendioxid, Elektronen und Protonen freigesetzt. Die Elektronen werden nach außen abgeführt und zur Energienutzung verwendet, bevor sie auf der Kathode zusammen mit den durch die Membran gewanderten Protonen und dem Sauerstoff zu Wasser reagieren. In der ca. 20-60 µm dicken Katalysatorschicht der Elektrode finden diese komplexen Reaktionen an der Oberfläche der ca. 2-3 nm großen Edelmetallpartikel auf dem Trägermaterial Ruß (ca. 20-30 nm) statt. Der Aufbau und die Struktur dieser Katalysatorschicht wird im wesentlichen durch die Dispersion und deren Auftragung auf die Membran oder die Gasdiffusionsschicht (gas diffusion layer, GDL) bestimmt.

Dispersionen bilden hier das zentrale Thema, da Brennstoffzellenelektroden üblicherweise aus Katalysatordispersionen, bestehend aus einer Mischung von Lösungsmitteln mit Katalysatorpartikeln und Polymerteilchen des Ionomers, hergestellt werden. Nur in wenigen Ausnahmen

kommen Pulverbeschichtungs- oder chemische Aufdampfverfahren (Chemical Vapor Deposition, CVP) zum Einsatz. Aufgrund der sehr unterschiedlichen Bezeichnungen, die aus anderen Fachgebieten oder der angelsächsischen Literatur stammen, wird hier die Definition für Dispersionen von Lagaly verwendet: „Suspensionen sind Dispersionen aus schweren Partikeln, die unter Schwerkrafteinfluß schnell sedimentieren“, [1, p. 45]. Suspensionen stellen demnach einen Sonderfall der Dispersion, also einer fest flüssig Mischung dar. Eine schnelle Sedimentation tritt bei großen Dichteunterschieden ab ca. 8 g/cm^3 auf. Die Dichte der geträgerten Katalysatorpartikel ist mit ca. $2\text{-}3 \text{ g/cm}^3$ relativ gering, so daß der Dichteunterschied zu dem Lösungsmittel sehr klein und daher keine schnelle Sedimentation zu erwarten ist.

Die Dispergierung erfolgt mit unterschiedlichen Dispergierwerkzeugen, die sich im wesentlichen in der Art des Energieeintrages unterscheiden, in verschiedenen Lösungsmitteln und Lösungsmittelmischungen. Wie gut sich die Partikel darin dispergieren lassen, hängt von der Partikelgröße und -verteilung, den Morphologie- und den Oberflächeneigenschaften, also der Partikelform und den chemischen Gruppen auf der Oberfläche der Partikel ab. Diese Eigenschaften der Einsatzstoffe sind für die Strukturausbildung in der Katalysatorschicht maßgeblich verantwortlich – deren optimale Abstimmung aufeinander entscheidet über die Qualität des Produktes.

Ein Beispiel aus der Schokoladenherstellung verdeutlicht dies: Schokolade besteht aus Kakao, Milchpulver und Zucker. Von diesen Bestandteilen weist Zucker die größte und härteste Partikelart auf. Grobe Zuckerkristalle von ca. $25 \mu\text{m}$ sind noch zu fühlen und sollten daher vermieden werden. Andererseits tritt bei zu kleinen Teilchen ein bitterer Nebengeschmack auf und führt zum Verkleben der Schokolade. Auch hier bestimmt beispielsweise die Kristallgröße die Qualität. Ein weiteres Beispiel sind Straßenmarkierungen: Während der Fahrt müssen die Markierungen zu erkennen sein, daher kommt es auf die gezielte Reflexion des Lichtes von der Farbfläche an. Nur monodisperse Partikelverteilungen können diesen Anforderungen genügen.

Die Korrelation zwischen den Stoffwerten der Einsatzmaterialien und den Produkteigenschaften wird nach [2] als Eigenschaftsfunktion bezeichnet. Diese direkte Beziehung ist jedoch nur eingeschränkt gültig, denn um komplexe Ursache-Wirkungsbeziehungen erfassen zu können, müssen auch die Prozeßparameter selbst mit einbezogen werden. Für die Katalysatordispersionen bedeutet dies, daß die Parameter der Dispergierung und Beschichtung ebenso wichtig für die Elektroden Eigenschaften sind, wie die Parameter der Ausgangsmaterialien. Inwieweit die Prozeßparameter, zum Beispiel die Dispergierung, einen Einfluß auf die Eigenschaften der hergestellten Dispersion und schließlich der Elektrode haben, wird üblicherweise über Experimente in Sensibilitätsstudien ermittelt, [3]. Um die Veränderungen überhaupt detektieren zu können, ist eine geeignete Analytik notwendig. Bisherige Methoden konzentrierten sich vorwiegend auf mikrometergroße Partikel, so daß für die eingesetzten Nanopartikel des Katalysators bzw. Rußes in dieser Arbeit entsprechende Auswertemethoden

weiterentwickelt bzw. mehrere analytische Methoden in Kombination angewandt werden. Eine wesentliche Rolle dabei spielt die Erfahrung bei der Interpretation der gewonnenen Meßergebnisse, [4].

Warum unterscheiden sich aber nun Katalysatordispersionen von den verfahrenstechnisch bereits besser bekannten Suspensionen?

In den Anwendungsbereichen von Partikeln und speziell Nanopartikeln ist bekannt, daß die große Oberfläche der Partikel deren Eigenschaften und Verhalten wesentlich bestimmt. Anschaulich bedeutet dies, daß sich mit der Abnahme des Radius des Partikels von 1 µm nach 1 nm, also um den Faktor 1000 die Oberfläche um diesen Faktor im Verhältnis zum Volumen vergrößert.

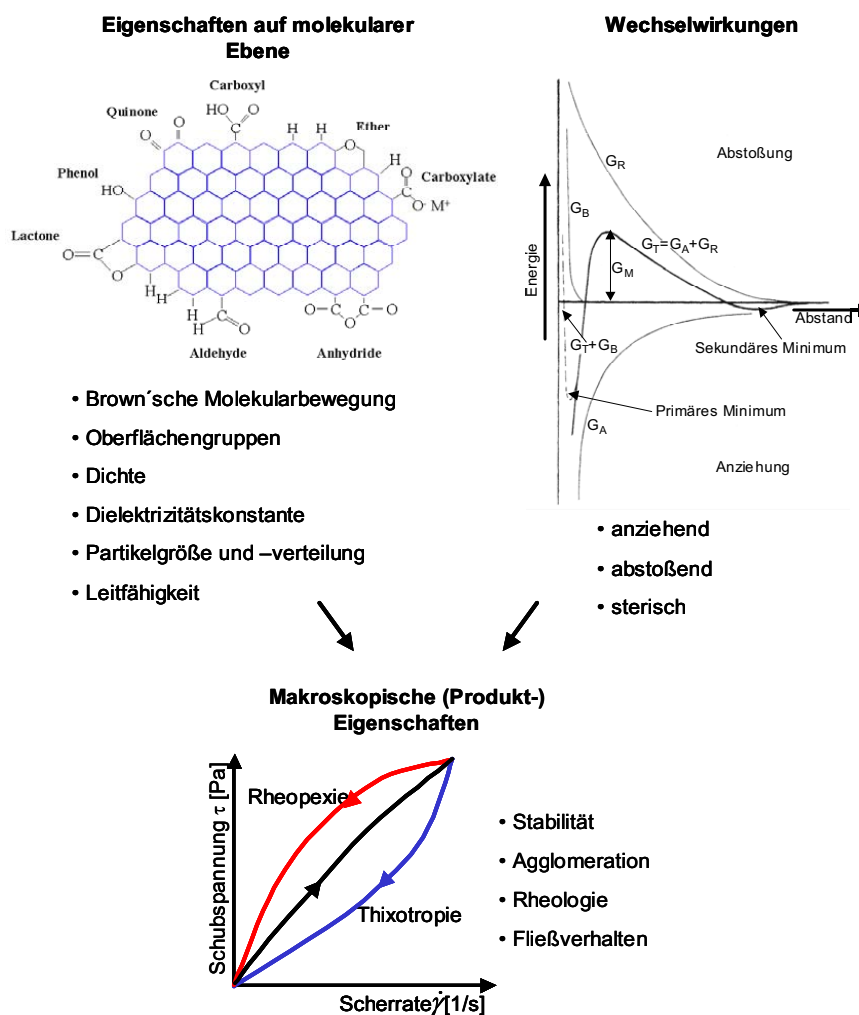


Bild 2.2 Einfluß molekularer Eigenschaften der Ausgangsmaterialien auf die Eigenschaften der Dispersion

Über die Beeinflussung der Wechselwirkungen auf molekularer Ebene ist es möglich die Dispersioneigenschaften und damit letztlich auch die Produkteigenschaften der Elektrode zu verändern, Bild 2.2. Um eine frühzeitige Auftrennung der Mischung zu verhindern, daß heißt um eine Dispersion zu stabilisieren, müssen die Wechselwirkungen zwischen den Partikeln einerseits und den Partikeln mit dem Lösungsmittel andererseits kontrolliert werden. Diese hängen maßgeblich von den physikalischen und chemischen Eigenschaften der Oberflächen ab. Dafür ist eine Betrachtung der unterschiedlichen Wechselwirkungskräfte erforderlich, wie sie der folgende Abschnitt 3.1. einführt.

Auf die dazugehörigen Modelle und den daraus abgeleiteten Stabilisierungsmethoden der Dispersion gehen die folgenden Abschnitte ein. Dabei wird der Verarbeitungsprozeß, das Dispergieren und Auftragen der Dispersion mit in die Stabilitätsbetrachtungen einbezogen, da sie maßgeblich für die Strukturbildung der daraus hergestellten Katalysatorschicht und deren Eigenschaften sind.

2.1 Interpartikuläre Wechselwirkungen in Dispersionen

Ziel der Formulierung von Katalysatordispersionen ist es die Wechselwirkungen zwischen kolloidalen Teilchen zu identifizieren und zu verstehen. Die Dispersion aus Katalysatorpartikeln, Ionomer und Lösungsmittel setzt sich aus einer Summe von Wechselwirkungen zusammen, die zwischen den Lösungsmittelmolekülen und den Teilchen bzw. zwischen den verschiedenen Teilchen oder gleichartigen Teilchen wirken. Diese Wechselwirkungsenergien sind folglich für die Strukturausbildung in der Dispersion verantwortlich und werden über verschiedene empirische Modelle beschrieben. Welche Faktoren Einfluß auf die zwischenpartikuläre freie Energie und damit die Stabilität ausüben, erfolgt über die Betrachtung der verschiedenen interpartikulären Kräfte. Aufbauend auf den molekularen Kräften findet der Übergang zu den partikulären Wechselwirkungskräften statt, aufgrund von:

- van-der-Waals Wechselwirkungen
- elektrostatischen Wechselwirkungen
- sterischen Wechselwirkungen.

Basierend auf den eingeführten Wechselwirkungen werden anschließend Modelle zur Beschreibung der räumlichen Ladungsverteilung an einer Grenzfläche vorgestellt. Dienten diese zunächst vorrangig dem Verständnis des Ladungsaufbaus, werden sie heute für die Analyse der Stabilitäten von Dispersionen eingesetzt.

Speziell für kleine Partikeln stellt die Stabilität ein Zusammenspiel zwischen interpartikulären Kräften und kinetischen Vorgängen dar, wie zum Beispiel bei der Kollision von Partikeln.

Grundlegende Arbeiten von van der Waals (1873) zeigen, daß zwischen nichtpolaren Molekülen Anziehungskräfte existieren. Erst einige Jahre später hat London (1930) diese Kräfte über quantenmechanische Berechnungen als Wechselwirkung zwischen fluktuierenden

Dipolen beschreiben können. Nichtpolare Moleküle weisen zeitlich begrenzt asymmetrische Ladungsverteilung auf und wirken daher wie Dipole. Die Anziehung zwischen zwei kugelförmigen Massepunkten im Vakuum ist proportional zu der siebten Potenz ihres Kernabstandes. Die Arbeit ein Molekül von einem Abstand d auf einen unendlichen zu trennen ergibt sich durch Integration zu:

$$W = A \cdot \int_d^{\infty} \left(\frac{1}{r^7} \right) dr = \frac{A}{6d^6} = \frac{A'}{d^6} \quad (\text{Gl. 2.1})$$

A: Konstante
 r: Kernabstand [m]
 A': Experimentell zugängliche Konstante
 d: Abstand zwischen zwei Molekülen [m]

Wird die Energie im Abstand unendlich zu Null gesetzt, ergibt sich die freie Anziehungsenergie zu:

$$\Delta G^{an} = -W = -\frac{A'}{d^6} \quad (\text{Gl. 2.2})$$

ΔG^{an} : Freie Anziehungsenergie [J]

Diese sogenannten London-Dispersionskräfte zwischen Molekülen sind von der Konstante A' [5, p. 353] und damit von den einzelnen Molekülen selbst abhängig.

Aus Gleichung (Gl.3.3) ist ersichtlich, daß bei einer Annäherung der Moleküle die Anziehungskraft zunimmt und der Term der freien Energie zunehmend negativ wird. Erst bei sehr geringen Abständen treten die Elektronenwolken der Moleküle miteinander in Wechselwirkung, dies führt zu einer Abstoßung. Damit verbunden ist ein Anstieg der freien Energie. Diese Abstoßungsenergie wird auch Born-Abstoßung genannt und geht proportional mit der reziproken 12. Potenz des Abstandes einher. Die Gesamtwechselwirkung ergibt sich dann aus der Summation von van-der-Waals Anziehung und Born'scher Abstoßung, auch als Lennard-Jones-Potential bekannt:

$$\Delta G = \Delta G^{ab} + \Delta G^{an} = \left(\frac{B'}{d^{12}} \right) - \left(\frac{A'}{d^6} \right) \quad (\text{Gl. 2.3})$$

ΔG^{ab} Freie Abstoßungsenergie [J]
 ΔG Freie Gesamtwechselwirkungsenergie [J]
 B' Konstante

Die Konstanten A' und B' können nach Everett [6, p.34] zweckmäßiger über das Minimum des Potentials bei dem Abstand r_0 ausgedrückt werden:

$$\Delta G = 4 \cdot \varepsilon_{\min} \left[\left(\frac{r_0}{d} \right)^{12} - \left(\frac{r_0}{d} \right)^6 \right] \quad (\text{Gl. 2.4})$$

$\varepsilon_{\min}$:	Potentialminimum [J]
r_0 :	Abstand zwischen zwei Molekülen im Potentialminimum [m]
d :	Abstand zwischen zwei Molekülen [m]

Die Wechselwirkungen von Molekülen sind die Grundlage für die Betrachtung der zwischenpartikulären Kräfte. Ausgangspunkt ist dabei, daß jedes Molekül des Partikels mit jedem Molekül des anderen Partikels in Wechselwirkung steht.

Van-der-Waals Wechselwirkung

Hamaker stellte dazu 1937 [5, p. 355] ein molekulares Modell zur Berechnung der einzelnen Dispersionskräfte zwischen Partikeln vor. Hamakers Modell basiert auf der quantenmechanischen Theorie von London, welche er auf die Partikelebene überträgt. Die anziehende Wechselwirkung setzt sich dann aus dem Partikelabstand, einem Geometriefaktor in Abhängigkeit von der Partikeloberfläche und einer Materialkonstanten, der sogenannten Hamakerkonstanten A , zusammen. Für viele Stoffsysteme sind diese Konstanten als London- oder Hamakerkonstanten tabelliert zu finden. Die Konstante beschreibt die Wirkung des umgebenden Mediums auf das Partikel, ist meist von der betreffenden Substanz nur im Vakuum angegeben. Jedoch liegen die Partikel üblicherweise in einer Dispersion in einem Lösungsmittel vor und wechselwirken mit diesem. Die Berechnung dieser Hamakerkonstanten eines Partikels P in einem Medium M , erfolgt über vereinfachte Näherungsgleichungen. Zum Beispiel für eine Partikelart P in einem Medium M errechnet sich die Hamakerkonstante nach [5, p. 357]:

$$A_H = \left[A_{P0}^{1/2} - A_{M0}^{1/2} \right]^2 \quad (\text{Gl. 2.5})$$

A_{P0}	Hamakerkonstante des Partikels im Vakuum [J]
A_{M0}	Hamakerkonstante des Mediums im Vakuum [J]

Qualitativ läßt sich aus der obigen Gleichung (Gl. 3.5) die Aussage ableiten, daß die Hamakerkonstante um so kleiner ist, je ähnlicher die disperse Phase und das Medium sind. Da die Anziehungskraft proportional mit der Hamakerkonstanten einhergeht (Gl. 3.6), wird diese dementsprechend kleiner. Werden über weitere Näherungsgleichungen die Hamakerkonstanten (A_{PMP}) zwischen zwei Partikeln in unterschiedlichen Medien betrachtet, ergibt sich das sogenannte „De Boer-Hamaker-Theorem“ [5, p. 357], welches besagt, daß sich gleichartige Partikel immer anziehen, unabhängig davon in welchem Medium sie sich befinden.

Bei einem Vergleich der Hamakerkonstanten fällt auf, daß leitfähige Materialien deutlich höhere Werte aufweisen, als nicht leitende Materialien. Ursache dafür sind die freien

Elektronen der Metalle, welche eine stärkere und leichtere Polarisierung zulassen und folglich stark anziehende Dispersionskräfte ausüben können.

Mit Hilfe der Hamakerkonstanten lassen sich die Dispersionsenergien für kugelförmige Partikel mit dem Radius a und dem Abstand H mit Hilfe folgender Gleichung beschreiben:

$$\Delta G_A = \frac{-A_H}{6} \left[\frac{2a^2}{H^2 - 4a^2} + \frac{2a^2}{H^2} + \ln \left(1 - \frac{4a^2}{H^2} \right) \right] \quad (Gl. 2.6)$$

ΔG_A	Freie Anziehungsenergie [J]
H :	Abstand der Partikel [m]
A_H :	Hamakerkonstante [J]
a :	Radius der Partikel [m]

Lifshitz hat wenig später (1956) dazu sein weiterentwickeltes molares Modell zur Berechnung der Dispersionskräfte zwischen Partikeln eingeführt, [5, p. 355]. Er geht von zwei planaren Oberflächen aus, die zueinander in Wechselwirkung treten. Damit können Retardationseffekte vernachlässigt werden. Retardationseffekte oder Verzögerungseffekte zwischen ausgesandtem und zurückkommenden Wechselwirkungssignal spielen bei planaren Oberflächen keine Rolle, da die Abstände der Oberflächen zueinander gleich bleiben, im Gegensatz zu kugelförmigen Oberflächen. Hamaker hat für diese Verzögerungseffekte, in Form einer Wechselwirkung, Korrekturterme. Lifshitz's Ansatz ähnelt dem eines Plattenkondensators, beim Auftreten von Wechselwirkungen findet eine Umorientierung der Moleküle oder Ausrichtung der Dipole statt, so daß Feldstörungen auslöst werden. Daher basiert sein Modell auf frequenzabhängigen Dielektrizitätskonstanten, die jedoch nur für wenige Werte tabelliert sind. Daher formulierten Ninham und Parsegian einen Ansatz, um Frequenzabhängigkeiten aus Ultraviolett- oder Infrarot-Spektroskopien zu ermitteln, [5, p. 366]. Mit Hilfe eines formelmäßigen Zusammenhangs kann über die frequenzabhängige Dielektrizitätskonstante eine Konstante (A_{123}), ähnlich der Hamakerkonstanten, gebildet werden. Diese geht in die Gleichung für die freie anziehende Energie nach Lifshitz ein:

$$\Delta G_A^L = \frac{-A_{123}}{12\pi \cdot H^2} \quad (Gl. 2.7)$$

ΔG_A^L	Freie Anziehungsenergie nach Lifshitz [J]
A_{123} :	Konstante nach Lifshitz

Neben der Berechnung besteht auch die Möglichkeit diese Konstante A_{123} durch AFM (atomic force microscopy) Messungen an Feststoffen zu ermitteln.

Vielfach ist die Berechnung über Lifshitz deutlich aufwendiger, so daß in der Literatur bevorzugt der Weg über den Ausdruck von Hamaker gewählt wird, um die Wechselwirkungen in Dispersionen zu beschreiben. Kritisch ist hier vor allem die komplette Vernachlässigung der zwischenmolekularen Wechselwirkungen auf einem Partikel zu sehen, was erwartungsgemäß

zu höheren Wechselwirkungsenergien führen müßte. Experimente zeigen jedoch, daß die obigen Gleichungen für Abschätzungen der Anziehungskräfte und –energien vollkommen ausreichend sind und daher auch so in der Literatur eingesetzt werden.

Die Born'schen Kräfte weisen eine sehr geringe Reichweite auf, da sie erst durch die erzwungene Überlappung von Molekülorbitalen zustande kommen. Diese Kräfte sind relativ klein und treten erst bei Kontakt der Partikel auf, daher werden sie in der Regel vernachlässigt.

Elektrostatische Wechselwirkungen

Die abstoßenden oder elektrostatischen Kräfte werden durch Oberflächenladungen der Partikel hervorgerufen, denen unterschiedliche Mechanismen zugrunde liegen. Üblicherweise tragen die Partikel in wäßrigen Dispersionen eine Ladung. Beispielsweise bei gelösten Salzen halten sich geladenen Ionen in der Lösung, die von assoziierte Wassermolekülen umgeben sind. Diese wirken als sterische Barriere, die gerade groß genug ist, um der mittleren kinetischen Energie ($\approx kT$) entgegen zu wirken. Ein ähnliches Prinzip gilt auch für Partikel. Das die Partikel überhaupt geladen sind, läßt sich durch die Wanderung im elektrischen Feld, der Elektrophorese, nachweisen. Wie dies für die Beschreibung von Katalysatordispersionen genutzt werden kann, wird in Kapitel 5 beschrieben. Zunächst werden jedoch die Mechanismen betrachtet, die zu diesen Ladungen der Partikel führen, um anschließend deren Wirkung auf die Stabilität der Dispersion zu untersuchen.

Generell sind die Partikeloberflächen in destilliertem Wasser negativ geladen. Es gibt nur wenige Ausnahmen. Zurückzuführen ist dies auf die verschiedenen Mechanismen, die zu einer elektrischen Ladung der Partikel führen:

- (a) Ionisierung von Oberflächengruppen
- (b) Differentielle Lösung von Ionen aus der Oberfläche
- (c) Isomorphe Substitution
- (d) Spezifische Ionenadsorption.

Die Ionisierung beruht auf der Dissoziation saurer, seltener basischer, Oberflächengruppen des Partikels und führt in wäßriger Lösung zu einer negativen, seltener positiven Ladung der Oberfläche. Die Höhe der Ladung ist von der Säuren- bzw. Basenstärke und vom pH-Wert des Lösungsmittels abhängig. Metalle zeigen oft amphoterer Verhalten, sie haben sowohl saure als auch basische Oberflächengruppen, beispielsweise in Abhängigkeit vom Oxidationszustand. Meßtechnisch kann die Oberflächenladung mittels Ladungstitration ermittelt werden: Dabei wird durch die Zugabe von Säuren bzw. Laugen der Punkt ausgeglichener Oberflächenladungen oder Point of Zero Charge (PZC) gemessen. Dieser ist definiert als der negative Briggsche Logarithmus (Basis von 10) der Aktivität des potentialbestimmenden Ions bei dem die Nettoladung des Partikels Null ist. Daß heißt, an diesem Punkt sind die Oberflächenladungen ausgeglichen.

Die differentielle Lösung von Ionen aus der Oberfläche bezieht sich auf die unterschiedliche Löslichkeit von Ionen in dem jeweiligem Medium. Dadurch verbleibt ein größerer Teil der Kationen (Anionen) auf dem Partikel und führt damit zu einer positiven (negativen) Oberflächenladung. Im Fall der isomorphen Substitution wird ein Anion (Kation) durch ein mehrwertiges Anion (Kation) ersetzt. Durch die Änderung der Ladung des Ions erfolgt die Ladung der Oberfläche. Ein Beispiel für die spezifische Ionenadsorption sind Tenside, bei Verwendung von kationischen Tensiden ergeben sich positive Oberflächenladungen.

Die Beschreibung der abstoßenden bzw. elektrostatischen Kraft zwischen zwei geladenen Oberflächen erfolgt stark vereinfacht mit Hilfe des Coulombschen Gesetzes:

$$F_C = \frac{q_1 \cdot q_2}{4\pi \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot d^2} \quad (Gl. 2.8)$$

F_C :	Coulombsche Kraft [N]
ϵ_0 :	Elektrische Feldkonstante [C/(V*m)]
q_1, q_2 :	Elektrische Ladungen 1 und 2 [C]
d :	Abstand der elektrischen Ladungen [m]
ϵ_r :	Relative Dielektrizitätskonstante [-]

Aus dieser Gleichung läßt sich mit Hilfe der Vorzeichenkonvention ablesen, daß sich gleiche Ladungen (gleiche Vorzeichen) abstoßen während sich entgegengesetzte anziehen. Die Arbeit, die sich daraus ergibt die zwei Ladungen q_1 und q_2 in einem Medium der Dielektrizitätszahl ϵ_r von unendlicher Entfernung auf den Abstand d zusammenzubringen, errechnet sich nach:

$$\Delta G^{el} = -W = -\int_{\infty}^d F_C dh = \frac{q_1 \cdot q_2}{4\pi \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot d} \quad (Gl. 2.9)$$

ΔG^{el} :	Freie elektrische Energie [J]
h :	Entfernung [m]

Die Ladung q_2 erzeugt ein elektrisches Feld. Um eine Einheitsladung q_1 aus unendlicher Entfernung auf den Abstand d zu bringen, ist die Arbeit aus Gleichung 3.9 aufzubringen. Werden die Partikel nun als Punktladungen aufgefaßt, dann ist eine Beschreibung ihrer elektrischen Wechselwirkungsenergie mit der Gleichung 3.9 möglich. Entsprechend des Partikelabstandes läßt sich den Punktladungen auch ein elektrisches Potential zuweisen: Direkt auf der Partikeloberfläche im Abstand null handelt es sich um das sogenannte Nernst-Potential (ϕ_0). In realen physikalisch-chemischen Systemen wird dieses Potential von den umgebendem Medium beeinflusst, es kommt zu einer lokalen Umverteilung der Ladungen. Dies erfolgt durch sogenannte Ladungswolken um die Partikel, welche als elektrische Doppelschicht bezeichnet werden. Die Struktur dieser Doppelschicht, welche aus einer Konzentration an Gegenionen als Funktion des Abstandes beschrieben wird, erfolgt mathematisch über die Poisson-Boltzmann-

Gleichung [5, p. 316], siehe Gl.3.18. Da diese eine inverse Funktion des Potentials ist, existieren analytische Ansätze die sich auf die Ausbildung des Potentialverlaufs zwischen zwei ebenen, parallel angeordneten Platten gleichen Potentials beschränken, also ähnlich einem plattenförmigen Kondensators. Dem Modell liegen die Annahmen zugrunde, daß das Potential zwischen den Partikeln sich aus der Summe der einzelnen Potentialverläufe errechnet und daß die Doppelschichten sich nicht überlappen. In Abhängigkeit von der eingesetzten Partikelgröße (a) und Ionenkonzentration existieren für zwei sich nicht überlappende Doppelschichten von Kugeln zwei bekannte Ansätze: Zum einen die Derjaguin Näherung, die als Randbedingung dünne Doppelschichten und große Partikel fordert, ($\kappa a \gg 1$) zum anderen die Debye-Hückel Näherung, die nur für dicke Doppelschichten gültig ist, ($\kappa a \ll 1$). Die Dicke der Doppelschicht ($1/\kappa$) ist stark abhängig von der Ionenwertigkeit des Mediums und berechnet sich nach Debye-Hückel über:

$$\kappa = \sqrt{\frac{2 \cdot n_0 \cdot z^2 \cdot e^2}{\varepsilon_r \cdot \varepsilon_0 \cdot kT}} \quad (\text{Gl. 2.10})$$

ε_0 :	Elektrische Feldkonstante [C/(Vm)]
ε_r :	Relative Dielektrizitätskonstante des Mediums [-]
z:	Ionenwertigkeit [-]
e:	Elementarladung $1,6022 \cdot 10^{-19}$ [C]
k:	Boltzmann Konstante $1,3806 \cdot 10^{-23}$ [J/K]
T:	Temperatur [K]

Die Derjaguin Näherung lautet ($\kappa a \gg 1$):

$$\Delta G_R^{Kugel} = \frac{16 \cdot \pi \cdot \varepsilon_r \cdot \varepsilon_0 \cdot k^2 \cdot T^2 \cdot \gamma^2}{n_0 \cdot z^2 \cdot e^2} \exp(-\kappa \cdot H) \quad (\text{Gl. 2.11})$$

n_0 :	Konzentration im bulk [mol/m ³]
κ :	Debye-Hückel Länge [1/m]
H:	Abstand der Partikelzentren [m]

mit:

$$\gamma = \tanh \frac{z \cdot e \cdot \Phi_0}{4kT} \quad (\text{Gl. 2.12})$$

Φ_0 : Potential an der Partikeloberfläche [V]

Debye-Hückel hat für $\kappa a \ll 1$ folgende Beziehung gefunden:

$$\Delta G_R^{Kugel} = \frac{4 \cdot \pi \cdot a^2 \cdot \varepsilon_r \cdot \varepsilon_0 \cdot \Phi_0^2}{2a + H} \exp(-\kappa \cdot H) \quad (\text{Gl. 2.13})$$

a: Partikeldurchmesser [m]

Beiden Ansätzen gemeinsam ist, daß das elektrische Potential in dem Medium exponentiell mit dem Abstand von der Partikeloberfläche abfällt. Die Ausdehnung dieses Potentials wird über $1/\kappa$ beschrieben. Dies ist ein Maß für die Dicke der Doppelschicht, beispielsweise an der Oberfläche eines Katalysatorpartikels, und wird als Debye-Hückel Länge bezeichnet.

Nachteile ergeben sich für beide Ansätze aufgrund der stark eingeschränkten Gültigkeit und der getroffenen Vereinfachungen, daß die Doppelschichten zweier Partikel sich nicht überlappen dürfen. Die Debye-Hückel Näherung eignet sich gut für kleine Partikel in unpolaren Medien, da dort wesentlich leichter eine dicke Doppelschicht aufgebaut werden kann als in polaren Medien. Für kleine Partikel mit hohen Potentialen sind diese Gleichungen wie beschrieben nicht gültig. Daher hat Overbeek [5, p. 374] einen numerischen Ansatz für diese Partikelart gewählt. Die Ansätze von Derjaguin und Debye Hückel werden jedoch in der Literatur oftmals zum Abschätzen der elektrostatischen Abstoßungskräfte verwendet. In diesem Sinn werden sie auch in der vorliegende Arbeit eingesetzt, um beispielsweise den Einfluß verschiedener Dielektrizitätskonstanten von Lösungsmitteln auf die elektrostatischen Kräfte abzuschätzen.

Einen Sonderfall stellen die unpolaren Medien dar. Elektrostatische Kräfte wirken auch in nicht polaren Flüssigkeiten. Die Mechanismen für die Oberflächenladung sind jedoch verschieden, sie führen zu dem entgegengesetzten Vorzeichen, das man in wäßrigen Lösungsmitteln erwarten würde, da Elektrolyte (Säuren und Basen) nicht gleich dissoziieren und auf der Oberfläche der Partikel adsorbieren können. Während eine Adsorption von Kohlenwasserstoffen in Wasser durch die Entropieänderung im Wasser begünstigt wird, existiert dieser Effekt nicht in unpolaren Flüssigkeiten. Hier spielt die Enthalpieänderung die entscheidende Rolle. Die treibende Kraft ist dabei die Lewis-Säure-Base Wechselwirkung zwischen der Partikeloberfläche und dem Lösungsmittel. Eine Entropieänderung im unpolaren Medium kommt zustande, wenn die Lösungsmittelmoleküle aus dem bulk an die Grenzfläche gelangen. Damit reduzieren sich die Freiheitsgrade des Moleküls und führen zu einer negativen Entropieänderung für die Adsorption. Da dies zu einem positiven Vorzeichen der freien Enthalpie führt, wird diese Reaktion nicht spontan ablaufen. Negative Entropie kann nur durch einen entsprechend großen positiven Beitrag der Enthalpie kompensiert werden. Dafür sind die speziellen Wechselwirkungen zwischen Lösungsmittel und Oberfläche, wie beispielsweise die Lewis-Säure-Base Wechselwirkung erforderlich.

Die Ladung auf einer Partikeloberfläche in unpolaren Lösungsmitteln kommt nach Fowkes [5, p. 282] durch die Bildung von Ionen in den adsorbierten Filmen auf der Partikeloberfläche zustande. Die Oberflächenladungen führen zu elektrostatischen Kräften, welche über den einfachen Coulombschen Ansatz beschrieben werden:

$$\Delta G_R^{NP} = \frac{4 \cdot \pi \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot a^2 \cdot \Phi_0^2}{H + 2a} \quad (\text{Gl. 2.14})$$

ΔG_R^{NP} : Freie abstoßende Wechselwirkungsenergie im nicht polarem (NP) Medium [J]

Abstoßende elektrostatische Energien können damit in unpolaren Medien ebenso wie in wäßrigen bzw. polaren Medien über formelmäßige Zusammenhänge beschrieben werden.

Sterische Wechselwirkungen

Je nach Zusammensetzung der Dispersion treten neben den anziehenden Van-der-Waals- und den abstoßenden elektrostatischen Kräften auch sterische Kräfte auf. Diese sogenannten sterischen oder polymeren Kräfte entstehen durch die Adsorption von Polymeren auf den Partikeloberflächen. Seit langer Zeit ist die stabilisierende Wirkung von Polymerzusätzen bekannt, so konnten zum Beispiel durch Zugabe von Kautschuk die Tinten bei den Chinesen und Ägyptern vor 2000-3000 Jahren haltbarer gemacht werden, [6, p. 49]. Bei heutigen Dispersionen gelten Polyacrylsäuren als bekanntes stabilisierendes Additiv. Das günstigste einzusetzende Polymer wird auch heute noch weitgehend empirisch ermittelt [7], obwohl einige methodisch-systematische Hilfestellungen für die Einschränkung der Auswahl geeigneter Polymere in der Fachliteratur zu finden sind. Abhängig ist die Auswahl vor allem von der Art der Oberfläche des Partikels, da diese mit dem Polymer eine starke Wechselwirkung aufbauen muß. Zu den hydrophilen Oberflächen gehören beispielsweise Glas und Metalloxide, hydrophob dagegen sind üblicherweise Ruß und Graphit.

Aus thermodynamischer Sicht läuft zunächst ein Adsorptionsvorgang ab, also der Übergang eines löslichen Polymers aus seiner Lösung auf die Partikeloberfläche. Dieser Prozeß läßt sich in drei Stufen beschreiben.

- (a) Zunächst muß das Polymer die Wechselwirkungen mit dem umgebenden Lösungsmittel reduzieren, dafür ist Energie notwendig ($\Delta G > 0$).
- (b) Das gleiche gilt für einen Bereich der Partikeloberfläche, dieser muß ebenfalls frei von Lösungsmittelmolekülen sein. Da Wechselwirkungskräfte zwischen Partikel und Lösungsmittel überwunden werden müssen, ist eine Energiezufuhr ($\Delta G > 0$) erforderlich.
- (c) Der Verlust an Freiheitsgraden des Polymers bei der Adsorption dieser Partikeloberfläche muß neben den beiden ersten energiezehrenden Schritten durch die freiwerdende Oberflächenenergie kompensiert werden. Nur dann wird der Adsorptionsvorgang spontan ablaufen, also ($\Delta G_{\text{gesamt}} < 0$) sein.

Die Lage des Gleichgewichtes aus Adsorption und Desorption hängt dabei von der Wechselwirkungsstärke zwischen Partikel und Polymer ab. Aus Gleichgewichtsmessungen läßt sich die Menge des auf der Oberfläche adsorbierten Polymers ermitteln, indem sich die Konzentration des Polymers in dem Lösungsmittel entsprechend meßbar verringert hat. Aus den Zeiten, die das jeweilige Polymer zur Adsorption benötigt, läßt sich bei gleicher sterischer Wirkung das optimale Polymer auswählen. Die Dicke der adsorbierten Schicht hängt unter anderem dabei von dem Molekulargewicht, der Löslichkeit und der Konzentration auf der Oberfläche ab, [5, p. 405]. Die Packung wächst logarithmisch mit der Masse des adsorbierten Polymers. Dabei sind grundsätzlich vier Polymerarten und deren Adsorption zu unterscheiden:

- (a) Homopolymere adsorbieren zunächst nur an einigen Punkten der Oberflächen und legen sich dann mit ihrer gesamten Kettenlänge auf die Oberfläche. Sie haben damit keine in das Lösungsmittel hineinragende Liganden und nehmen insofern auch keinen sterischen oder andersartig stabilisierenden Einfluß.
- (b) Random Polymere adsorbieren selektiv, dabei verbleibt der Großteil der Masse des Polymers in Lösung. Damit wirken sie stabilisierend.
- (c) Blockpolymere bestehen aus zwei Polymerarten, von denen das eine auf der Partikeloberfläche adsorbiert, das zweite sich dann an das erste hängt und dabei nicht auf dem Partikel adsorbieren soll.
- (d) Die verankerten Polymere entstehen oftmals durch Kondensationsreaktion mit einer Oberflächengruppe des Partikels und sind aufgrund dieser Verankerung am effizientesten.

Sind die Polymere auf den Partikeloberflächen durch eine chemische Bindung oder starke Adsorption gebunden, wirkt dieser Verbund nach außen hin wie homogene Partikel mit einem um das Polymer vergrößerten Radius. Dies kann zu einer höheren Anziehung führen, wenn die Eigenschaften und damit die Hamakerkonstanten des Partikels und des Polymers ähnlich sind oder zu geringeren Anziehungen falls sich Polymer und Lösungsmittel ähnlicher sind. Ein Polymer kann seine Kette besser in einem dem Polymer ähnlichem Lösungsmittel entfalten [6, p. 149] und damit überhaupt erst sterisch wirken. Die Anziehungskräfte zwischen diesen polymer-bedeckten Partikeln wird über einen dem van-der-Waals ähnlichen Ansatz beschrieben, [5, p. 398]:

$$\Delta G^d_{PMP} = \frac{-A_{PMP} \cdot a}{12 \cdot H} \quad (Gl. 2.15)$$

ΔG^d_{PMP} :	Freie dispersive Wechselwirkungsenergie zwischen Partikeln P und Medium M [J]
A_{PMP} :	Hamakerkonstante von Partikeln P im Medium M [J]
a:	Durchmesser der Partikel [m]

H: Abstand zwischen den Partikeln oder zweifache Kettenlänge der Polymere
[m]

Sind die Polymerketten „weich“, daß heißt können sie sich bei Stößen durchdringen, dann nimmt im Spalt zwischen den Partikeln die Polymerdichte zu und durch den osmotischen Effekt werden Lösungsmittelmoleküle in den Bereich diffundieren, um die Polymerkonzentration abzusenken. Ein kleiner Spalt führt zu einer Verringerung der Bewegungsmöglichkeiten der Polymerketten und damit zu einer Abnahme der Entropie. Dies bedeutet eine Zunahme der freien Energie ($\Delta G = \Delta H - T\Delta S$). Dieser Effekt wird als entropische Abstoßung bezeichnet. Für die abstoßende Wirkung ist die Dichte der adsorbierten Schicht entscheidend. Ist diese hoch, kann die Annäherung der Teilchen und damit Agglomeration verhindert werden. Doppelschichten aus Gegenionen oder Schichten aus Polymeren, also elektrostatische oder sterische Kräfte lassen sich auch als Abschirmung der eigentlichen Ladung eines Partikels ansehen. Diese Effekte können auch für die Katalysatorpartikel genutzt werden, indem die für Nanopartikel typische hohe Oberflächenladung abgeschwächt und zur Stabilisierung der Dispersion beiträgt.

Wie diese Abschirmung oder Abschwächung der Partikelladung über Modelle beschrieben werden kann, folgt im nächsten Absatz.

Modelle der elektrischen Doppelschicht

Die Ausbildung einer elektrischen Doppelschicht läßt sich nicht vermeiden. Sobald die Partikeloberfläche mit einem Lösungsmitteln in Kontakt kommt, laufen Mechanismen und Reaktionen ab, die zur Ausbildung einer elektrischen Doppelschicht führen. Um diese zu verstehen, werden in diesem Kapitel die dazugehörigen Modelle vorgestellt. Die zuvor eingeführten Wechselwirkungsenergien beeinflussen die elektrische Doppelschicht. Zusammen mit den Modellen ist dann eine Interpretation der Stabilität von Dispersionen möglich.

In der Literatur gibt es mehrere Modelle, um die elektrische Doppelschicht zu beschreiben. Alle basieren auf dem Elektroneutralitätsprinzip nach dem die Ladungen der Partikeloberflächen durch adsorbierende oder angelagerte Ionen ausgeglichen werden. Die Modelle tragen dazu bei, den komplexen räumlichen Ladungsaufbau um ein kleines Teilchen zu veranschaulichen und zu verstehen. Die bekanntesten sind von Helmholtz, Gouy-Chapman und Stern [8, p. 221], weniger bekannt dagegen sind das Modell von Grahame oder Bockris. Helmholtz ging von einer starren Gegenionenschicht in der Nähe der Partikeloberfläche aus und führte daher die Betrachtung über eine Analogie zum Kondensator ein. Grundvorstellung dabei ist, daß die elektrische Doppelschicht als eine Art Molekularkondensator beschrieben werden kann. Im Gegensatz zu einem elektrischen Kondensator ist dieser jedoch vom Potentialverlauf abhängig. Die Dicke der Doppelschicht und die Kapazität des Molekularkondensators verändern sich mit dem angelegten Potential bzw. der Oberflächenladung des Partikels. Helmholtz einfaches Modell geht davon aus, daß jegliche Oberflächenladung sogleich durch eine ent-

sprechende Gegenladung kompensiert wird. Ausgehend von dieser Annahme enthält das Modell von Helmholtz einen linearen Potentialabfall von der Partikeloberfläche aus betrachtet. Helmholtz vernachlässigt mit seiner starren Schicht aus Gegenionen sämtliche weiteren im Medium befindlichen Ionen. Jedoch gelangen durch die thermische Bewegung auch Koionen in die Nähe der Partikeloberfläche, woraufhin von Gouy-Chapman die starre Gegenionenschicht durch eine diffuse Doppelschicht ersetzt wird. In der diffusen Schicht halten sich die Gegenionen aufgrund der thermischen Bewegung und Anziehungskräfte auf. Die mathematische Formulierung wurde unabhängig von Gouy und Chapman entwickelt, indem die Poisson Gleichung mit der Boltzmann Gleichung zur Poisson-Boltzmann Gleichung kombiniert wurde.

Die Poisson Gleichung beschreibt das elektrische Potential als Funktion der Ladungsdichte.

$$\nabla^2 \Phi = \frac{-\rho}{\varepsilon_r \cdot \varepsilon_0} \quad (\text{Gl. 2.16})$$

∇ :	Nabla Operator [-]
Φ :	Elektrische Potential [V]
ε_0 :	Elektrische Feldkonstante [C/(Vm)]
ε_r :	Relative Dielektrizitätskonstante des Mediums [-]
ρ	Ladungsdichte [C/m ³]

Die Boltzmann Gleichung liefert einen Ausdruck für die Ladungsdichte in Abhängigkeit des Potentials. Dabei ist die Ladungsdichte ρ in einer Lösung die algebraische Summe von ionischen Ladungen je Einheitsvolumen.

$$\rho = \sum z_i \cdot e \cdot n_i \quad (\text{Gl. 2.17})$$

$$n_i = n_{i0} \cdot \exp\left(\frac{-z_i \cdot e \cdot \Phi(x)}{kT}\right)$$

n_{i0} :	Ionenkonzentration i im Bulk [mol/m ³]
z_i :	Valenz der Ionen und Vorzeichen [-]
$\Phi(x)$:	Potential im Abstand x [V]
T:	Temperatur [K]

Durch die Kombination dieser beiden Gleichungen entsteht die sogenannte Poisson-Boltzmann Gleichung.

$$\nabla^2 \Phi = \frac{-1}{\varepsilon_r \cdot \varepsilon_0} \sum z_i \cdot e \cdot n_{i0} \cdot \exp\left(\frac{-z_i \cdot e \cdot \Phi}{kT}\right) \quad (\text{Gl. 2.18})$$

Die typische Aufgabe ist bei einer gegebenen Oberflächenladungsdichte die orts aufgelöste Verteilung der Gegenionen zu ermitteln. Die Poisson-Boltzmann Gleichung ist eine implizite

Funktion, die nicht für den gesamten Wertebereich ohne Annahmen und Vereinfachungen analytisch zu lösen ist. Daher sind die Annahmen getroffen worden, daß die Oberflächenladung einheitlich und kontinuierlich über die gesamte Fläche sei und die Ionen in der Lösung als Punktladungen aufgefaßt werden.

Das Modell von Gouy-Chapman liefert nach vereinfachter analytischer Lösung der Differentialgleichung (3.18) einen exponentiellen Potentialabfall von der Partikeloberfläche aus. Die Annahme von Gouy-Chapman nur eine diffuse Schicht vorliegen zu haben, führte später jedoch zu Inkonsistenzen, als die Oberflächenladungsdichte, das Oberflächenpotential und die Kapazitäten gemessen werden konnten. Nach Gouy-Chapman wurde die Kapazität über folgenden Ausdruck beschrieben:

$$C = \left(\frac{2 \cdot n_0 \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon_r}{kT} \right)^{1/2} \cdot \cosh \left(\frac{z \cdot e \cdot \Phi}{2 \cdot kT} \right) \quad (\text{Gl. 2.19})$$

Φ :	Elektrische Potential [V]
n_0 :	Ionenkonzentration im bulk [mol/m ³]
z :	Valenz der Ionen und Vorzeichen [-]
T :	Temperatur [K]

Die theoretisch nach der Gouy-Chapman berechneten Kapazitäten waren immer höher als die gemessenen, [5, p. 324], da die Ionen, speziell die Gegenionen in der Nähe der geladenen Oberfläche in seiner Theorie vernachlässigt werden.

Damit zeigte der Ansatz von Gouy-Chapmann eine Schwäche auf, die Helmholtz in seinem Modell schon gelöst hatte. Durch die Kombination der beiden Modelle leitete Stern sein heute bekanntes Modell her, welches die Struktur der Doppelschicht beschreibt. Dieses Modell berücksichtigt die Gegenionen, durch eine Änderung des Potentialverlaufs bis zur sogenannten Sternebene. Die Ionen werden hier nicht nur durch elektrostatische Kräfte in der diffusen Grenzschicht gehalten, durch Adsorption sind ebenfalls Wechselwirkungen von kurzer Reichweite mit der Partikeloberfläche möglich. Dadurch entsteht der typische lineare Potentialverlauf nach Helmholtz in der Helmholtzschicht und dem exponentiellen Abfall in der diffusen Schicht.

Grahame [8, p. 226-227] stellte später fest, daß eine spezifische Adsorption von Koionen an der Partikeloberfläche möglich ist, obwohl sich gleichnamige Ladungen abstoßen sollten. Damit entwickelte er Stern's Modell weiter zu einem Dreischichtenmodell, siehe Bild 2.3. Die Schicht direkt an der Partikeloberfläche aus Koionen ohne Hydrathülle wird als die innere Helmholtzschicht bezeichnet. Dieser Schicht folgen die Gegenionen ohne Hydrathülle, welche die äußere Helmholtzschicht bilden. Die Helmholtzschicht insgesamt wird auch als starre Schicht bezeichnet, da sich diese mit dem Partikel bewegt. Die dritte Schicht wird von der bekannten diffusen Schicht gebildet. Bild 2.3 zeigt den Schichtenaufbau und den Potentialverlauf eines Partikels mit negativer Ausgangsladung auf der Partikeloberfläche.

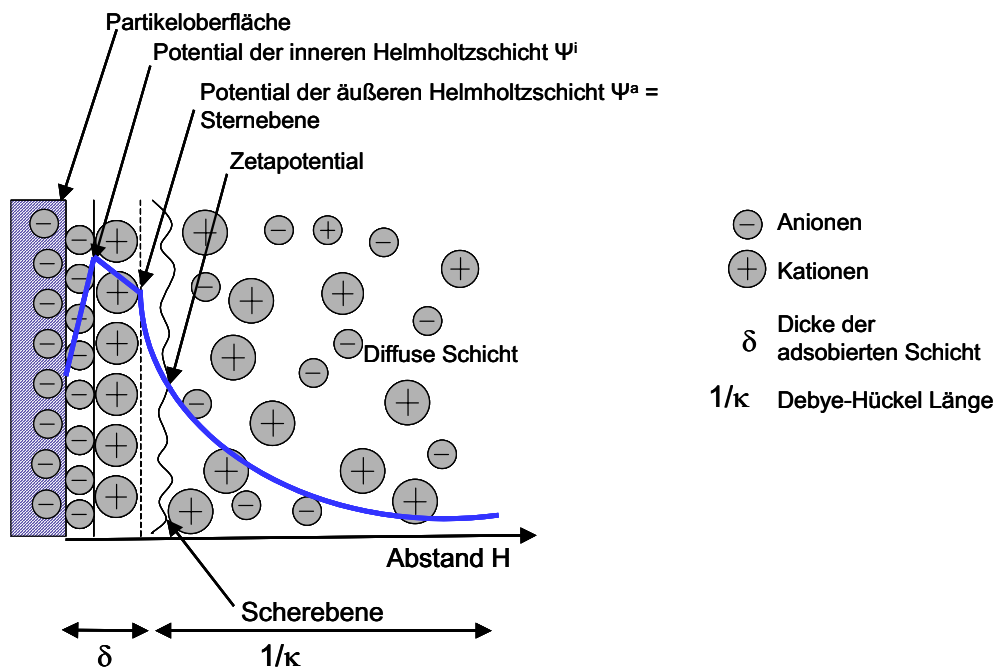


Bild 2.3 Erweitertes Stern-Modell oder Grahame Modell

An die innere Helmholtzschicht adsorbieren nun Gegenionen (Kationen), sie bilden die äußere Helmholtzschicht. Innerhalb dieser fällt das Potential linear auf das Sternpotential ϕ^a ab. Die Kapazität dieser Schichten ergibt sich nun im Gegensatz zu Gouy-Chapman als Serienschaltung der diffusen und der Sternschicht zu:

$$C_{ges} = \frac{C_{diffus} + C_{Stern}}{C_{diffus} \cdot C_{Stern}} \quad (Gl. 2.20)$$

C: Kapazität der einzelnen Schichten [F]

Von dem Sternpotential aus, fällt das Potential mit zunehmender Entfernung von der Partikeloberfläche, wie oben in Gl.3.18 beschrieben, exponentiell ab. Da die Partikeloberfläche und damit die Ladung nicht direkt gemessen werden können, dient das mittels der Zetapotentialmessung ermittelte Sternpotential als Maß für die Oberflächenladung (siehe Kapitel 5).

Die Weiterentwicklung des Grahame Modells stammt von Bockris [9]. Sein Modell basiert auf dem Gedanken eines Molekularkondensators und berücksichtigt adsorbierte Wasserschichten in der inneren Helmholtzschicht. Die Wassermoleküle werden vom elektrischen Feld der Phasengrenze als Dipole ausgerichtet. Die Ausrichtung ist dabei in der ersten adsorbierten Schicht stärker und nimmt mit zunehmenden Abstand von der Oberfläche ab. Sowohl das

elektrische Feld des Partikels als auch der Kationen in der äußeren Helmholtzschicht sorgen für die Orientierung der Dipole.

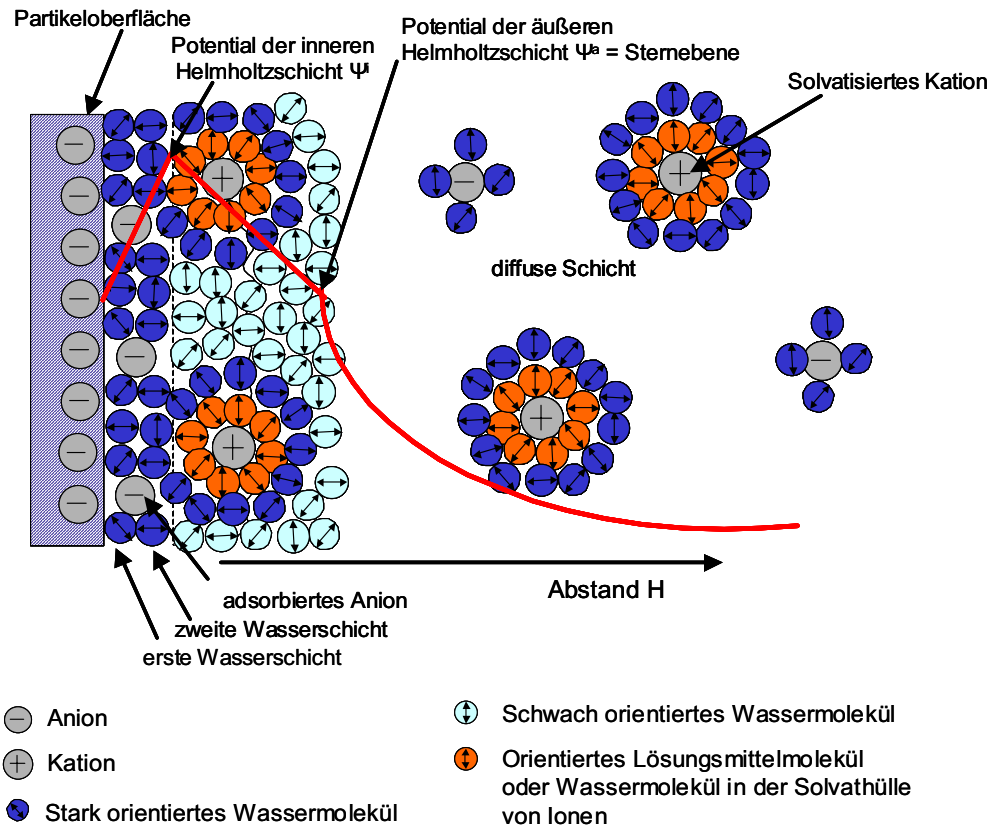


Bild 2.4 Doppelschichtmodell nach Bockris

Eine Übersicht über die bisher diskutierten Modelle gibt Tabelle 2.1:

Bezeichnung	Annahmen und Veränderungen	Potentialverlauf
Helmholtz	Starre Doppelschicht aus Gegenionen	Linearer Verlauf
Gouy-Chapman	Diffuse Doppelschicht aus Ko- und Gegenionen	Exponentieller Abfall
Stern	Zweischichtenmodell Kombination aus starrer Doppelschicht und diffuser Schicht	Linearer Verlauf von der Partikeloberfläche und exponentieller Abfall zum Lösungsmittel
Grahame	Dreischichtenmodell Erweitert das Stern'sche Modell um die spezifische Ionenadsorption an der Partikeloberfläche Einführung einer inneren (Koionen) und äußeren (Gegenionen) Helmholtzschicht	Linearer Verlauf von der Partikeloberfläche in beiden Helmholtzschichten und exponentieller Abfall zum Lösungsmittel
Bockris	Dreischichtenmodell Erweitert Grahames Modell indem Solvathüllen der Ionen berücksichtigt werden	Linearer Verlauf von der Partikeloberfläche in beiden Helmholtzschichten und exponentieller Abfall zum Lösungsmittel

Tabelle 2.1 Übersicht der Merkmale typischer Doppelschichtmodelle

Diese Modelle dienen in den folgenden Kapiteln als Erklärungsmodell der Wechselwirkungsvorgänge in den Katalysatordispersionen.

Stabilität von Dispersionen

In Abhängigkeit der sich ausbildenden Doppelschichtdicke werden die Ladungen der Partikel unterschiedlich stark „sichtbar“ für die anderen Partikel sein, wie sich anschaulich mit den zuvor eingeführten Modellen zeigen lässt. Die Höhe der interpartikulären Wechselwirkungen, hängt davon ab, welche Art von Kräfte in der Dispersion auftreten und welche sich davon als dominant erweisen. Mit den Auswirkungen dieser unterschiedlich starken Wechselwirkungskräfte beschäftigt sich dieser Abschnitt.

Eine Vielzahl von Produkten und technischen Prozessen hängt davon ab, wie gut die abstoßenden und anziehenden Kräfte ausbalanciert werden, um Dispersionen lange Zeit zu stabilisieren. Produkte wie Farben, Aerosole oder Prozesse aus der Papierherstellung oder Emulgierung sind nur einige Beispiele.

In der Kolloidwissenschaft wurde die sogenannte DLVO-Theorie von B.V. DeJaguin und L. Landau in der UdSSR sowie parallel von E.J.W. Verwey und J.Th.G. Overbeek in den Niederlanden entwickelt, die es ermöglicht qualitative und quantitative Aussagen über die Stabilisierungsmechanismen in einem System zu treffen. Ziel der Theorie ist es, über die Summe aus anziehenden und abstoßenden Kräften etwas über die Stabilität auszusagen.

Anziehend wirkt die van-der-Waals Kraft, abstoßend dagegen die Born'sche, die elektrostatische sowie die sterische Kraft. In den vorangegangenen Abschnitten werden diese Wechselwirkungen in Form von Energien beschrieben. Gemäß der DLVO Theorie werden für die Annäherung zweier Teilchen aus unendlichem Abstand auf den Abstand H die einzelnen Energiebeiträge summiert, um die gesamte Wechselwirkungsenergie oder freie Energie zu erhalten:

$$\Delta G = \Delta G^{\text{van-der-Waals}} + \Delta G^{\text{Born}} + \Delta G^{\text{elektrostatisch}} + \Delta G^{\text{sterisch}} \quad (\text{Gl. 2.21})$$

Für die in den vorherigen Abschnitten eingeführten Wechselwirkungsenergien werden vereinfachend die abstoßend wirkenden elektrostatischen und sterischen Anteile mit G_R (R von repulsive) sowie G_B für die Born'sche und die anziehende van der Waals Energie mit G_A (A von attractive) bezeichnet. Das Zusammenwirken der unterschiedlichen Wechselwirkungsenergien wird typischerweise als Funktion des Teilchenabstandes dargestellt, Bild 2.5 [1, p. 47]. Aufgrund der Vorzeichenkonvention erhalten Anziehungsenergie (G_A) ein negatives und Abstoßungsenergien (G_R) ein positives Vorzeichen. Die Summation der anziehenden und abstoßenden Energien führt auf die gesamte Wechselwirkungsenergie (G_T). In Abhängigkeit von der Stärke der anziehenden und abstoßenden Anteile ergibt sich in Abhängigkeit des Partikelabstandes ein Energie- bzw. Potentialverlauf, der kein, ein oder zwei Minima aufweisen kann. Die Höhe einer ausgebildeten Energiebarriere wird als (G_M) bezeichnet.

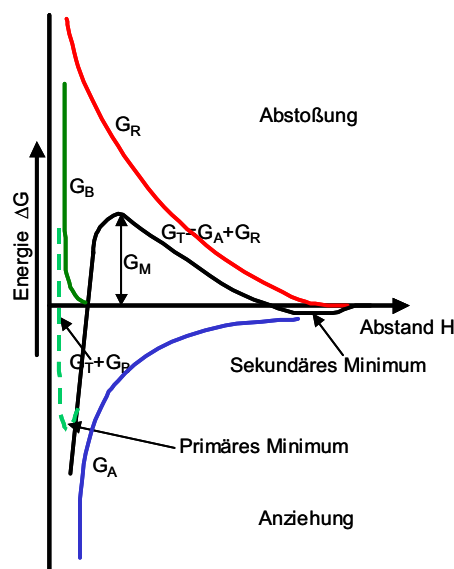


Bild 2.5 Wechselwirkungspotentiale in einer Dispersion nach [1, p. 47]

Für die weiteren Betrachtungen wird (Bild 2.5) zunächst von einem Potentialverlauf mit zwei Minima ausgegangen, da zwei als auch nur ein Minima auftreten können.

Das erste Minimum ist in der Nähe der Partikeloberfläche ($H \rightarrow 0$), das sogenannte primäre Minimum. Die anziehenden Kräfte überwiegen dort die abstoßenden. Partikel mit diesem Abstand agglomerieren, daß heißt es erfolgt eine Vereinigung der Partikel. Das sekundäre Minimum liegt bei größeren Abständen, welches auf große Reichweiten der Anziehungskräfte (größer als die der elektrostatische Abstoßung) zurückzuführen ist. Das zweite Minimum ist deutlich flacher: Die Agglomerate die sich hier bilden, hängen nicht sehr stark aneinander - oftmals wird dieser Zustand auch als Flockenbildung bezeichnet. Die Flocken bestehen aus einem losen Zusammenhang von Partikeln, die sich durch Redispergierung wieder zerstören lassen. Praktischen Nutzen hat dies vor allem bei Lacken und Farben, die nicht sedimentieren, leicht aufzurühren und sich ohne zu verlaufen applizieren lassen. Neben den Minima tritt auch ein Maximum, die sogenannte Energiebarriere auf. In diesem Bereich dominieren die abstoßenden Kräfte. In Abhängigkeit von der Höhe dieser Energiebarriere (G_M) spricht man von einer stabilen oder instabilen Dispersion. Je höher das Maximum, desto stabiler ist die Dispersion und desto unwahrscheinlicher ist es, daß der Energiebeitrag aufgebracht werden kann, um die Barriere zu überwinden und zur Agglomeration zu führen. Beispielsweise kann die Brown'sche Molekularbewegung bei einem flachen Maximum zu einer Überwindung der Barriere ausreichen.

Das Vorliegen nur eines Minimums ist typisch für starke sterische Abstoßungskräfte. In Anwesenheit von sterischen Wechselwirkungen langer Reichweite verlieren die mit geringerer Reichweite an Bedeutung. Die Born'sche Abstoßung kann aufgrund der Polymere auf den Partikeloberflächen nicht auftreten. Die anziehenden van-der-Waalskräfte werden ebenso wie die abstoßenden elektrostatischen Kräfte abgeschwächt. Die Energiebarriere ist jedoch auch hier vorhanden. Die Höhe und Lage läßt sich durch Variation des Lösungsmittels und der Temperatur verschieben, [6, p. 150].

Daher muß in beiden Fällen für eine ausreichende Stabilisierung der Ruß- bzw. Katalysatorpartikel in der Dispersion diese Energiebarriere (ΔG_M) hinreichend hoch gewählt werden.

In Analogie zur Aktivierungsenergie ergibt sich nach [6, p. 155] ein vereinfachter dimensionsloser Ausdruck für das Stabilitätsverhältnis W zu:

$$W = \exp\left(\frac{\Delta G_M}{kT}\right) \quad (\text{Gl. 2.22})$$

W : Stabilitätsverhältnis [-]

ΔG_M : Gesamte freie Wechselwirkungsenergie im Maximum [J]

T : Temperatur [K]

Dieser Gleichung liegen die Annahmen zugrunde, daß es sich um eine binäre Kollision zwischen gleichartigen Partikeln handelt, die relative Diffusion sich als Summe der Einzelpartikeldiffusion ergibt und der Effekt des viskosen Fließens des Mediums auf das Partikel vernachlässigt wird.

Allgemein gilt, daß die elektrostatische Stabilisierung um so wichtiger ist, je größer die Partikel sind. In der Praxis sind die elektrostatischen Kräfte für Mikroemulsionen oder kolloidale Sole nicht geeignet, da allein aufgrund der Brown'schen Molekularbewegung sehr kleine Teilchen die Energiebarriere überwinden können, [5, p. 379]. Idealerweise sollten die Partikel also nicht in die Nähe des primären Minimums gelangen. Daher müssen die abstoßenden Kräfte in verbesserten Katalysatordispersionen ausreichend groß sein, um die starken anziehenden zu kompensieren, damit eine hohe Energiebarriere ausgebildet werden kann.

Entsprechend der vorliegenden Wechselwirkungen kann sich der Verlauf des gesamten freien Wechselwirkungspotentials sehr stark unterscheiden. Sterische Stabilisierung unterscheidet sich von der elektrostatischen, indem die sterische Kraft alle anderen Kräfte dominiert aufgrund ihrer großen Reichweite und daher die Stabilisierung nicht auf einem Kräftegleichgewicht zwischen anziehenden und abstoßenden basiert. Die Polymerschicht sollte so dick sein, daß die anziehenden Dispersionskräfte keine Rolle spielen. Geknäulte Polymerketten sorgen für große Reichweiten bei der Abstoßung. Die Stabilität der sterisch stabilisierten Dispersion hängt damit von der Dicke der Polymerschicht ab.

Größere Partikel lassen sich nur schwer sterisch stabilisieren, da mit zunehmender Partikelgröße die Polymere längere Ketten aufweisen müssen, um eine Dicke und Dichte Polymerschicht um das Partikel zu legen. Die Dicke der Polymerschicht sollte nach [5, p. 379] dabei in etwa eine Größenordnung kleiner sein, als der Partikelradius. Für große Partikel bedeutet dies, es müssen sehr dicke Schichten mit entsprechend langen Polymerketten herstellbar sein. Bei 500 nm Partikeldurchmesser müßte das Polymer dann eine Länge von ca. 50 nm aufweisen. Dies ist selbst mit Fettsäurederivaten nicht mehr zu erreichen, da beispielsweise eine C₂₄-Kette ca. 3-4 nm Bindungslänge aufweist. Aus diesem Grund läßt sich keine sterische Stabilisierung bei großen Partikeln erzielen.

Nachteilig bei der Verwendung von Polymeren ist, daß diese auch die Ursache für Instabilitäten sein können. Gegory [5, p. 525] hat die Mechanismen für Instabilitäten in drei Gruppen zusammengefaßt:

- Brückenflockung bezeichnet die Flockung, bei der ein Polymer mehrere Partikel miteinander verbindet. Dies tritt bevorzugt in verdünnten Dispersionen auf, [6, p. 149ff].
- Mosaik-Flockung trifft auf geladene Polymere zu, die als „Patch“ an einem Partikel adsorbieren und andere Partikel mit anderen Ladungen anziehen.
- Die dritte ist die Flockung aufgrund von Ladungsneutralisation. Die Adsorption des Polymers führt zu einer Neutralisierung der Partikelladung und der elektrostatischen Kräfte.

Zusammenfassung der Wechselwirkungsenergien in Dispersionen

In der folgenden Tabelle (Tabelle 2.2) sind anhand der oben eingeführten Wechselwirkungskräfte und deren formelmäßiger Darstellung die wesentlichen Einflußgrößen auf die Energiebarriere und damit die Struktur in Dispersionen zusammengestellt.

Wechselwirkungsenergie	Gleichung	Einflußgrößen	Ansatzpunkte für Variationen
Anziehende Van-der-Waals-Energie Gl.(2.6)	$\Delta G_A = \frac{-A_H}{6} \left[\frac{2a^2}{H^2 - 4a^2} + \frac{2a^2}{H^2} + \ln \left(1 - \frac{4a^2}{H^2} \right) \right]$	$A_M, A_P,$ H, a	Lösungsmittel (A_M) Dispergierung (H)
Abstoßende elektrostatische Energie Gl.(2.11)	$\Delta G_R^{Kugel}(H) = \frac{16 \cdot \pi \cdot \epsilon_r \cdot \epsilon_0 \cdot k^2 \cdot T^2 \cdot \gamma^2}{n_0 \cdot z^2 \cdot e^2} \exp(-\kappa \cdot H)$	$\epsilon_r, a, n_0,$ z, H, Φ_0	Lösungsmittel (ϵ_r) Dispergierung (H) Partikeloberfläche (Φ_0)
Abstoßende elektrostatische Energie in unpolaren Lösungsmitteln Gl.(2.14)	$\Delta G_R^{NP} = \frac{4 \cdot \pi \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot a^2 \cdot \Phi_0^2}{H + 2a}$	ϵ_r, a, Φ_0	Lösungsmittel (ϵ_r) Partikeloberfläche (Φ_0)
Abstoßende sterische Kräfte Gl.(2.15)	$\Delta G^d_{PMP} = \frac{-A_{PMP} \cdot a}{12 \cdot H}$	$A_M, A_P,$ H, a	Lösungsmittel (A_M) Dispergierung (H)

Tabelle 2.2 Beziehung zwischen Wechselwirkung und Einflußgrößen

Die Oberflächenladung ist partikelspezifisch und eine gezielte Veränderung bei Nanopartikeln noch Thema von Grundlagenforschungen einiger Forschungsgruppen. Daher wird diese Einflußgröße in dieser Arbeit als Materialkonstante behandelt. Wesentlichste Einflußgrößen auf die Stabilität von Katalysatordispersionen sind demnach das Lösungsmittel, die Art der Dispergierung und die Partikelkonzentration. Die Partikel an sich spielen über ihre Oberflächengruppen und -ladungen eine Rolle.

2.2 Dispergiervverfahren für Katalysatoren

Nachdem in Kapitel 3.1 die Wechselwirkungen zwischen Partikeln, Partikeln und Lösungsmittel diskutiert wurden, beschäftigen sich die folgenden Abschnitte mit den Transportmechanismen in Katalysatordispersionen: Beeinflusst werden natürliche Partikelbewegungen wie beispielsweise Brown'sche Molekularbewegungen oder Sedimentationsvorgänge von Dispergiervverfahren. Generell werden Dispergiervverfahren eingesetzt, um für eine gleichmäßige Einarbeitung und Verteilung des Katalysatorpulvers und Ionomers in einem Lösungsmittel bzw. -gemisch zu sorgen. Unabhängig, ob sie im Labormaßstab oder im Technikumsmaßstab angewendet werden. Für die spätere Elektrodenherstellung ist dies von entscheidender

Bedeutung, da die homogene Verteilung der Einsatzstoffe maßgeblich die „aktive“ Elektrodenfläche und damit die Zelleistung beeinflusst.

Aus dem vorherigen Kapitel ist bereits bekannt, daß Flocken im sekundären Minimum durch Dispergieren wieder zerfallen können. Inwieweit das möglich ist, kann mit Hilfe der Gleichungen zu den Transportmechanismen abgeschätzt werden. Da die Materialeigenschaften beispielsweise von Katalysator und Nafion nicht in ausreichendem Umfang bekannt sind und die räumliche und zeitliche Verteilung der Kollisionen zwischen Partikeln hier unberücksichtigt bleibt, handelt es sich um eine Abschätzung: Für die Katalysatordispersionen ermöglichen die Modellgleichungen in dieser Arbeit Trendaussagen und Vergleiche über die dominanten Mechanismen und deren Beeinflussung in Richtung höherer Stabilität.

Ziel ist es mittels des Dispergiervfahrens die Partikel so weit voneinander zu trennen, daß diese nicht aggregieren bzw. agglomerieren können. Aggregation erfolgt in Anlehnung an reaktionskinetische Denkweisen immer, wenn die Partikeln miteinander kollidieren UND aneinander „haften“ bleiben, also erfolgreiche Zusammenstöße stattfinden, siehe Bild 2.5.

Theorie - Transportmechanismen

Ob eine Kollision zur Aggregation führt, hängt wie beschrieben davon ab, ob die Anlagerung eines weiteren Teilchens für das Aggregat energetisch günstig ist, ($\Delta G < 0$). Für die Beschreibung der Aggregatbildungsgeschwindigkeit aus den Einzelpartikeln hat sich ein kinetischer Ansatz zweiter Ordnung bewährt, wie er auch für eine bimolekulare chemische Reaktion Anwendung findet, [10, 11].

$$\frac{-dN}{dt} = \frac{1}{W} \cdot \beta_{\text{Kollision}} \cdot N^2 \quad (\text{Gl. 2.23})$$

N:	Teilchenzahl pro Volumen [$1/\text{m}^3$]
$\beta_{\text{Kollision}}$:	Kollisionsrate [m^3/s]
W:	Stabilitätsverhältnis [-] (Gl. 3.22)

Die Berechnung von W erfolgt nach Gleichung 3.22 und beschreibt den Einfluß der interpartikulären Wechselwirkungskräfte auf das Kollisionsverhalten. Nach [12, p. 242] ergibt sich dieser Faktor aus dem Verhältnis der Gesamtzahl an Zusammenstößen zwischen Partikeln zu der Anzahl an erfolgreichen Zusammenstößen, die zu einer Aggregation führen. Aus einem Beispiel bei Hunter (von Weise und Healy, 1975) geht hervor, das geringe W-Werte im Bereich des Isoelektrischen Punktes bei der Zetapotentialmessung liegen. Die Ermittlung des W-Wertes kann also mit der Messung des Zetapotentials korreliert und daher als Maß für die Stabilität einer Dispersion verwendet werden.

Die Ursachen für die Kollisionen sind Unterschiede in den Relativgeschwindigkeiten der Partikel: Die Kollisionsrate in Dispersionen hängt daher ab von:

- (a) der Brown'sche Molekularbewegung
- (b) den Lokalen Strömungsverhältnisse (z.B. mechanische Einwirkungen/Scherkräfte)
- (c) der Sedimentation.

(a) Brown'sche Molekularbewegung

Aus der Beschreibung dieser Transportmechanismen gehen die stabilitätsbeeinflussenden Parameter der Dispersion hervor. Die Brown'sche Molekularbewegung beruht auf der stochastischen Bewegung und den regellosen Zusammenstößen der dispergierten Partikel. Die Wärmebewegung sorgt für eine ständige, heftige und unregelmäßige Verschiebung der Flüssigkeitsmoleküle, diese stoßen an die Partikel und über Impulsaustausch werden die Partikelbewegungen ausgelöst. Dieser Mechanismus ist bei Teilchen kleiner als ein Mikrometer dominant, da sich die Teilchen aufgrund der geringen Massenträgheit um so stärker bewegen können.

Nach Smoluchowski [10] kann die Kollisionsrate β_B für Brown'sche Bewegung wie folgt berechnet werden:

$$\beta_B(x,y) = \frac{2kT}{3\eta} \cdot (x+y) \cdot \left(\frac{1}{x} + \frac{1}{y} \right) \quad (\text{Gl. 2.24})$$

T:	Temperatur [K]
η :	Dynamische Viskosität des Fluids [Pas]
x,y:	Partikel- bzw. Aggregatgröße der kollidierenden Partikel bzw. Aggregate

Tritt Flockung oder Aggregation infolge der Brown'schen Molekularbewegung ein, also in ruhenden Systemen, spricht man von perikinetischer Aggregation in Katalysatordispersionen.

(b) Lokale Strömungsverhältnisse

Unterschiede in den lokalen Strömungsverhältnissen beruhen auf einer Scherung im Strömungsfeld und führen zur Ausbildung von Geschwindigkeitsgradienten. Die Scherung kann zum Beispiel durch Rührwerke eingetragen werden. Partikel auf benachbarten Stromlinien bewegen sich unterschiedlich schnell. Damit kommt es zu Zusammenstößen.

Die Trägheit der Partikel ist durch ihre Masse, also ihre Dichte und Größe gegeben. Unterschiede in der Trägheit der Partikel führen zu unterschiedlich starken Abweichungen von den Stromlinien und damit zur Kollision. Für die Berechnung der Kollisionsraten aufgrund der Strömungsverhältnisse wird zwischen laminarer und turbulenter Strömung unterschieden.

Für laminare Strömungen ergibt sich nach [13] folgender Zusammenhang:

$$\beta_{lam}(y) = \frac{4}{3} \cdot \dot{\gamma} \cdot \left(\frac{x}{2} + \frac{y}{2} \right)^3 \quad (Gl. 2.25)$$

$\dot{\gamma}$: Laminare Scherrate [1/s]

x, y : Partikel- bzw. Aggregatgröße der kollidierenden Partikel bzw. Aggregate

Für turbulente Strömung gilt nach Smoluchowski [10]:

$$\beta_{turb}(y) = \sqrt{\frac{8\pi}{15}} \cdot \sqrt{\frac{\varepsilon \cdot \rho_F}{\eta}} \cdot \left(\frac{x}{2} + \frac{y}{2} \right)^3 \quad (Gl. 2.26)$$

ε : Massenspezifischer Leistungseintrag [W/kg]

ρ_F : Fluiddichte [kg/m³]

η : Dynamische Viskosität des Fluids [Pas]

Eine laminare Strömung kennzeichnet, daß sich die Partikel auf parallelen Bahnen bzw. Schichten in Scherrichtung bewegen. Laminare Strömungsverhältnisse können somit nur durch geringe Scherungen, als einen geringen Energieeintrag durch das Rührwerkzeug realisiert werden.

Dagegen bei einer turbulenten Strömung kommen zusätzliche stochastische Bewegungskomponenten aller Raumrichtungen hinzu. Typisch für turbulente Strömungen sind beispielsweise Wirbelbildungen mit hohen Geschwindigkeitsgradienten, wie beim Ultra Turrax®. Turbulente Strömungen erfordern einen hohen Energieeintrag, damit entsprechende Reynoldszahlen erhalten werden. Diese werden sich jedoch in Abhängigkeit von der Rührwerksgeometrie hauptsächlich in der Nähe des Rührwerkes selbst ausbilden. Somit können sich in einem Rührgefäß räumlich betrachtet unterschiedliche Zustände ausbilden. Vom Rührwerk aus betrachtet können so schnellere Partikel auf inneren Strömungsbahnen auf langsamere Partikel auf äußeren Bahnen stoßen. Bei turbulenten Strömungen wird die Kollision durch die stark unterschiedlichen Strömungsrichtungen ausgelöst.

Der Eintrag von Energie durch Dispergierung kann zum einen die Partikel voneinander trennen, zum anderen durch orthokinetische Aggregation, also der Aggregation in bewegten Systemen, das genaue Gegenteil bewirken. Entscheidend ist dann, welcher Transportmechanismus in Abhängigkeit der Dispersionszusammensetzung dominant ist.

(c) Sedimentation

Die Sedimentation beschreibt die Auswirkungen des Schwerkräftfeldes auf die unterschiedlich großen und damit unterschiedlich schweren Partikel. Große schwere Partikel sedimentieren deutlich schneller als kleine und leichte Partikel. Beschrieben wird dies über folgende Gleichung, nach [14]:

$$\beta_{Sedi}(y) = \pi \cdot g \cdot \left(1 - \frac{\rho_F}{\rho_P}\right) \cdot \left(\frac{x}{2} + \frac{y}{2}\right)^2 \cdot \frac{2\rho_P}{9\eta} \cdot \left|\left(\frac{x}{2}\right)^2 - \left(\frac{y}{2}\right)^2\right| \quad (Gl. 2.27)$$

g : Erdbeschleunigung $9,81 \text{ [m/s}^2\text{]}$
 ρ_F : Dichte des Fluids $[\text{kg/m}^3]$
 ρ_P : Dichte des Partikels $[\text{kg/m}^3]$
 η : Dynamische Viskosität des Fluids $[\text{Pas}]$

Die Sedimentation der Partikel ist also direkt proportional zur Dichtedifferenz zwischen Partikel und umgebendes Fluid. Je größer diese Differenz, desto schneller werden die Partikel sedimentieren.

In Bild 2.6 sind beispielhaft die Kollisionsraten der unterschiedlichen Mechanismen unter Variation der Partikelgröße y aufgetragen. Es lässt sich relativ schnell erkennen, daß für die kleinen Partikel der Mechanismus der Sedimentation keine Rolle spielt. Andersherum kann die Brown'sche Molekularbewegung für große Partikel vernachlässigt werden.

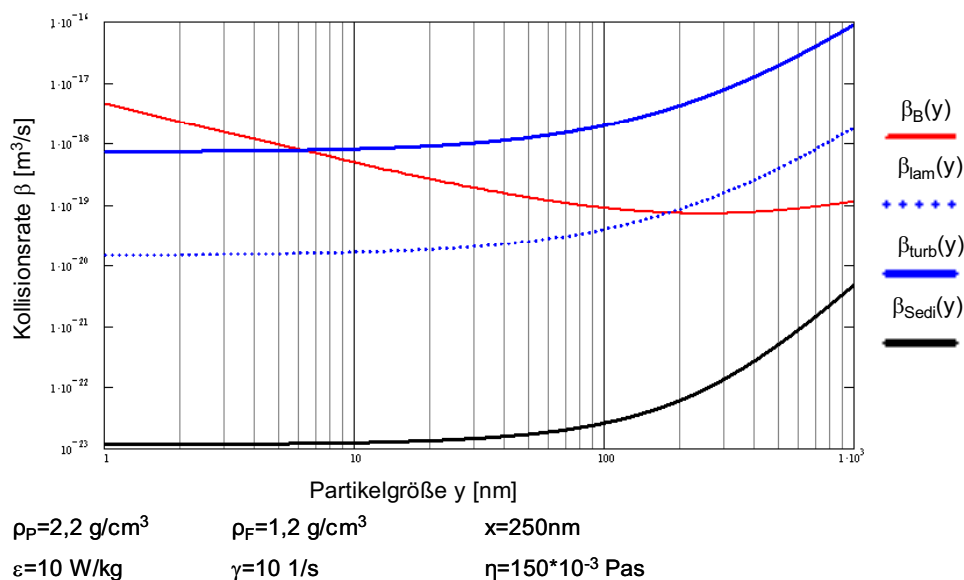


Bild 2.6 Vergleich der Kollisionsrate β in Wasser für ein 250nm Partikel als Funktion der Größe des Kollisionspartners

Gerät die Dispersion jenseits der Energiebarriere in das primäre Minimum, so erfolgt unweigerlich Aggregation, die sich nicht wieder auflösen läßt. In dem deutlich flacherem Minimum bei größeren Abständen der Partikel (Bild 2.5) voneinander kann ein kinetisches Gleichgewicht zwischen Agglomeraten und Aggregaten vorliegen, die sich durch äußere hydrodynamische Kräfte (Rühren) wieder voneinander trennen lassen. Die Stabilität dieser Dispersionen ist ausreichend, um nicht aufgrund der Brown'schen Molekularbewegung in das primäre

Minimum zu gelangen. Ob das Dispergiervfahren geeignet ist, die Partikel bzw. Aggregate aus dem sekundären Minimum wieder zu trennen ist abhängig von dem Energieeintrag und den Strömungsverhältnissen.

Zusammenfassung der Transportmechanismen

Die in diesem Kapitel eingeführten Gleichungen dienen nicht nur dem Verständnis für die komplexen Vorgänge in einer Katalysatordispersion, sondern zugleich der Abschätzung der dominanten Mechanismen für die Dispersionsstabilität. Gleichzeitig lassen sich daraus Ansatzpunkte für die Beeinflussung der Dispersion ableiten, wie es in der folgenden Tabelle (Tabelle 2.3) erfolgt ist.

Transportmechanismus	Gleichung	Einflußgrößen	Ansatzpunkte für Variationen
Brown'sche Molekularbewegung Gl.(2.24)	$\beta_B(y) = \frac{2kT}{3\eta} \cdot (x+y) \cdot \left(\frac{1}{x} + \frac{1}{y} \right)$	η, x, y	Lösungsmittel (η) Dispergierung (x, y) Temperatur (T)
Laminare Strömungsverhältnisse Gl.(2.25)	$\beta_{lam}(y) = \frac{4}{3} \cdot \dot{\gamma} \cdot \left(\frac{x}{2} + \frac{y}{2} \right)^3$	γ, x, y	Dispergierung (x, y, γ)
Turbulente Strömungsverhältnisse Gl.(2.26)	$\beta_{turb}(y) = \sqrt{\frac{8\pi}{15}} \cdot \sqrt{\frac{\varepsilon \cdot \rho_F}{\eta}} \cdot \left(\frac{x}{2} + \frac{y}{2} \right)^3$	$\eta, x, y, \rho_F, \varepsilon$	Lösungsmittel (η, ρ_F) Dispergierung (x, y, ε)
Sedimentation Gl.(2.27)	$\beta_{Sedi}(y) = \pi \cdot g \cdot \left(1 - \frac{\rho_F}{\rho_P} \right) \cdot \left(\frac{x}{2} + \frac{y}{2} \right)^2 \cdot \frac{2\rho_P}{9\eta} \cdot \left \left(\frac{x}{2} \right)^2 - \left(\frac{y}{2} \right)^2 \right $	$\eta, x, y, \rho_F, \rho_P$	Lösungsmittel (η, ρ_F) Dispergierung (x, y) Partikel (ρ_P)

Tabelle 2.3 Einflußgrößen für die Stabilität von Dispersionen abgeleitet aus den Transportmechanismen

Basierend auf diesen theoretischen Ansätzen der Transportmechanismen ergeben sich neben einer Veränderung der Lösungsmittel im wesentlichen durch Verwendung unterschiedlicher Rührwerke bzw. Rührparameter und den damit verbundenen Strömungsverhältnissen weitere Einflußmöglichkeiten auf die Stabilität und Struktur einer Dispersion. Ein interessanter Parameter ist auch die Temperatur, welche vor allem bei kleinen Partikeln Einfluß auf die Brown'sche Molekularbewegung ausübt. Gleichzeitig werden mit einer Änderung der Temperatur auch die Viskosität und Dichte beeinflusst.

Typische Dispergierv Verfahren

Ausgehend von diesen theoretischen Grundlagen sind in der Literatur einige Ansätze zu finden, die sich damit beschäftigen, wie eine stabile Katalysatordispersion mit Hilfe verschiedenster Dispergiergeräte herzustellen ist. Im folgenden werden daher die wesentlichen Dispergierv Verfahren, deren Merkmale und typischen Einsatzgebiete genannt: Diese beruhen auf sehr unterschiedlichen Wirkungsweisen. Im wesentlichen unterscheiden sich das aktiv bewegte Volumen, der Energieeintrag und die Scherrate.

(a) Ultra Turrax®

Der unter dem Markennamen bekannte Ultra Turrax® basiert auf einem Rotor-Stator-Prinzip. Der äußere Ring wird über einen Stator mit regelmäßigen Aussparungen in Umfangsrichtung gebildet. Im Inneren bewegt sich der Rotor im turbulenten Bereich (mind. 10000 U/min), dabei kann es zu einem Naßmahleffekt kommen [15, p. 7]. Anwendungsgebiete finden sich üblicherweise bei Farben, Drucktinten und Papierbeschichtungen. Bei der Herstellung von Pasten für Batterien [16, 17] und Brennstoffzellen-Dispersionen hat sich dieses Rührgerät ebenfalls bewährt, siehe [18] und [19]. Der Ultra Turrax® eignet sich aufgrund der hohen Scherraten gut zur Trennung von Aggregaten. Diese sind in der Regel um ca. zwei Größenordnungen höher als bei dem ebenfalls oft eingesetzten Hochgeschwindigkeitsrührern, wie zum Beispiel einen Dissolver.

(b) Ultraschall

Das Prinzip des Ultraschalldispergierens unterscheidet sich von den herkömmlichen Dispergierv Verfahren gänzlich. Flüssigkeiten werden durch innere Anziehungskräfte (Kohäsion) zusammengehalten, diese bestimmt die Zugfestigkeit der Flüssigkeit. Ultraschall pflanzt sich in flüssigen Medien in Form von Längswellen (Longitudinalwellen) fort. Infolge des Schallwechseldrucks treten dabei Verdichtungen und Verdünnungen auf. Die Zugkräfte in der Sogphase der Schwingung (Verdünnung) können die Flüssigkeit zerreißen; es kommt zur Kavitation. Kavitation ist das Entstehen und schlagartige Kollabieren von Dampfblasen, [20, p. 893]. Sie tritt in Flüssigkeitsströmungen an Stellen mit Drücken nahe dem Dampfdruck auf. Als Resultat kommt es zur Bildung von mikroskopisch kleinen Hohlräumen in der Flüssigkeit. Diese Kavitationsbläschen bilden sich bevorzugt an Keimen (Partikeln) und können sich mit Luft und/oder mit Flüssigkeitsdampf füllen. Meist sind in Flüssigkeiten größere Mengen Luft gelöst, oder als nicht sichtbare Bläschen suspendiert (Durchmesser kleiner als 0,1 mm). In der Sogphase vergrößern sie sich, koagulieren unter dem Einfluß des Strahlungsdrucks und steigen sichtbar auf. Dadurch wird in relativ kurzer Zeit eine sehr intensive Mischung erreicht. Da die Schallwellen über das Fluid auch in eingeschlossene Bereiche zwischen Partikeln in Aggregaten gelangen, können diese aufgebrochen werden. Die Schallwellen breiten sich im Partikel anders aus als im Medium, daher können Partikelgrößenmessungen auch in konzentrierten Katalysatordispersionen akustisch erfolgen, [21].

Für Katalysatordispersion ist die mit der Ultraschalleinwirkung verbundene Wärmeentwicklung nachteilig. Dies ist nach [5, p. 123] auch einer der wesentlichen Gründe, weshalb bisher diese Dispergierart nicht im großtechnischen Bereich eingesetzt wird. Andererseits bestehen durchaus Konzepte mit der Wärme umzugehen bzw. sie auch für chemische Reaktionen zu nutzen. Einige Hersteller bieten bereits für Laborgeräte kleine gekühlte Durchflußzellen an, so daß sich im technischen Einsatz die Wärmeentwicklung nicht nachteilig auswirkt. In [22] wird Ultraschall zur kontinuierlichen Herstellung von Emulsionen eingesetzt.

(c) Magnetrührwerk

Aus [23, 24] ist bekannt, das Magnetrührwerke für die Dispergierung eingesetzt werden. Ein wesentlicher Vorteil liegt darin, daß aufgrund von kleinen Rührwerken nur geringe Mengen an Katalysator einzusetzen sind. Charakteristisch ist der vergleichsweise geringe Energieeintrag, der durch lange Verweilzeiten ausgeglichen werden kann.

(d) Dreiwälzenstuhl

Der Dreiwälzenstuhl besteht aus drei keramischen Walzen, der Aufgabe-, der mittleren und der Abnahmewalze, siehe Bild 2.7.

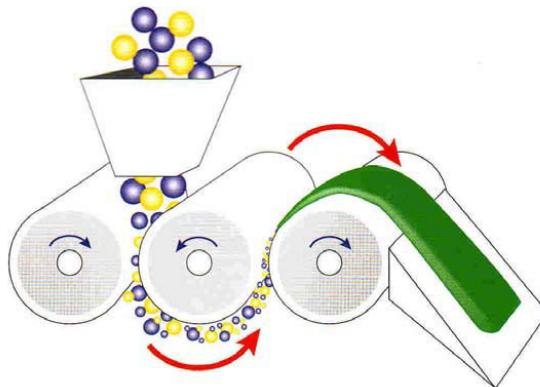


Bild 2.7 Prinzipskizze des Dreiwälzenstuhls, [25]

Diese rotieren mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten im Verhältnis von ungefähr 9:3:1. Eine Dispergierung erfolgt im sogenannten Batchbetrieb, indem nur die beiden Auftragswalzen mit einem engen Spalt betrieben werden, während der zweite Spalt wesentlich größer eingestellt ist und keine Materialabnahme möglich ist. Die Betriebsweise kann bei den elektronischen Modellen über zwei Arten erfolgen, einerseits läßt sich die Kraft wählen mit der die beiden Walzen das Material im Spalt mahlen. Zum anderen kann die Dispergierung über den Abstand der Walzen gesteuert werden. Technische Anwendung findet diese Dispergierung bei hochviskosen (pastösen) Medien, wie zum Beispiel beim Flexodruck oder in der kosmetischen Industrie. Nachteilig ist die große freie Oberfläche, daher sind keine leicht flüchtigen Lösungsmittel geeignet. Nach [5, p. 129], spricht gegen eine technische Anwendung der geringe

Durchsatz. Trotzdem ist diese Technik für die Verarbeitung von Dispersionen für Brennstoffzellen geeignet wie [26, 27] zeigen.

(e) Dissolver

Diese Rührwerke werden so im Gefäß positioniert, daß ein sehr lokaler Energieeintrag, direkt am Rührerblatt, erfolgt. Idealerweise entstehen dabei keine Turbulenzen, sondern das Fluid wird ober- und unterhalb des Rührerblattes im Kreis geführt.

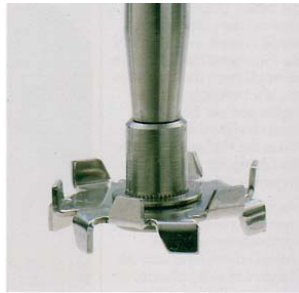


Bild 2.8 DissolVERRührwerk, [28].

Daher sind keine hohen Scherraten zu erreichen und aggregierte Partikel können mit diesen kleinen Kräften nicht voneinander getrennt werden. Durch das Anbringen von Sägezähnen oder Scheiben senkrecht auf dem Rührblatt lassen sich die Scherkräfte des einfachen Scheibenrührers erhöhen, Bild 2.8. Eine Intensivierung des Rühreffektes wird über Kombination aus mehreren Rührwerken erreicht, über Geometrievarianten lassen sich nur begrenzt Vorteile erzielen, da der Energieeintrag ebenfalls sehr lokal erfolgen und daher keine Verbesserung mit sich bringen würde, siehe [15, p. 7]. Andere Rührertypen wie zum Beispiel Ankerührer sind ungeeignet, da sie speziell für den Einsatz in zum Beispiel hochviskosen Medien konstruiert wurden, um für eine ausreichende Wärmeabfuhr zu sorgen.

(f) Kugelmühle

Eine weitere Möglichkeiten durch hohe Kräfte eine Dispergierung verbunden mit einem Mahleffekt zu erreichen, ist die Kugelmühle. Bei der Kugelmühle werden Kugeln aus Edelstahl oder Zirkoniumdioxid als Mahlmedium eingesetzt. Die Mahleffizienz hängt im wesentlichen von der Mahlkugelgröße und damit von der Masse ab. Die Viskosität sollte nicht zu hoch sein, um einen besseren Naßmahlvorgang zu erhalten, [5, p. 124]. Nachteilig ist die große Oberfläche der Mahlkörper, jede Reinigung nach dem Mahlvorgang ist mit Materialverlust verbunden. In technischen Prozessen kann die Mahlung nachts erfolgen, so daß die arbeitsaufwendigen Schritte (Material herausnehmen und Mahlkörper reinigen) am Tag durchgeführt werden können. Von dem Einsatz einer Kugelmühle in Kombination mit geträgerten Katalysatoren berichtet zum Beispiel [24]. Einsatz dieser mahlenden Verfahren wird jedoch bei geträgerten Katalysatoren kritisch gesehen: Ein geträgerter Katalysator besteht aus einem elektronenleitfähigem Trägermaterial. Dies ist in der Regel ein Ruß, der mit Nanopartikeln aus den Edel-

metallen Platin und Platin-Ruthenium belegt ist. Daher besteht die Befürchtung, das Edelmetall könnte durch die intensiven Mahlvorgänge von dem Ruß getrennt werden.

Die Eigenschaften der Dispergierv Verfahren mit einigen typischen Anwendungsbeispielen aus der Literatur sind in der folgenden Tabelle (Tabelle 2.4) zusammengefaßt:

	Energie-eintrag	Funktionsprinzip	Anwendungs-bereiche	Upscaling	sonstiges
Ultra Turrax®	lokal hoch	Scherung zwischen Rotor und Stator	Farben- und Drucktinten; Batterien	Labor, Technikum, batch	
Ultraschall	hoch	Kavitation	Chemische Reaktionen Zellaufschlüsse	Labor, Technikum, batch	
Magnetrührwerk	gering	Scherung	Laborgerät	Labor, batch	geschlossene Gefäße
Dreiwälzenstuhl	hoch	Scherung (Mahlung) zwischen zwei Walzen	Hochviskose Fluide Kosmetika, Farben	kontinuierlich bei geringen Durchsätzen	große Oberfläche
Dissolver	lokal mittel	Scherung an Scheiben oder Zähnen	Farb- und Lackmischungen	Labor, Technikum, batch	
Kugelmühle	hoch	Mahlung mit Mahlkörpern			Materialverlust und Reinigungs-aufwand

Tabelle 2.4 Vor- und Nachteile der verschiedenen Dispergierv Verfahren

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß das Rührwerkzeug zum einen dazu beiträgt eine Dispersion herzustellen, es kann jedoch auch zu einer beschleunigten Aggregation oder Agglomeration führen. Für geflockte oder aggregierte Dispersionen im sekundären Minimum dient das geeignete Rührwerkzeug der Redispergierung. Inwieweit das auf Katalysatordispersion zutreffend ist, hängt davon ab, ob sich die Dispersion im primären oder sekundären Energieminimum befindet. Welches Verfahren dann das geeignete ist, um die Redispergierung durchzuführen, hängt zudem von den Partikeldurchmessern und damit von den dominanten Transportmechanismen ab. Es ist somit die Frage zu klären, ob ein Einfluß des Rührwerkzeugs und damit die Beeinflussung der Strömungsverhältnisse in Katalysatordispersionen vorliegt: Begleitend zu den Dispergierversuchen müssen daher Partikelgrößenmessungen erfolgen, um die mittleren Aggregatgrößen zu ermitteln. Aus diesen Versuchen können dann geeignete Dispergierv Verfahren ausgewählt werden, die zu einer erhöhten Stabilität der Dispersion führen.

2.3 Strukturuntersuchungen in Katalysatordispersionen

In diesem Abschnitt werden die theoretischen Grundlagen aus den vorangegangenen Kapiteln um die Struktur von Katalysatordispersionen erweitert und mit Literaturbeispielen ausgeführt. Da zunehmend geträgerte, also auf Rußen aufgebrachte, Nanokatalysatoren in Brennstoffzellen eingesetzt werden, setzt sich zunächst ein Abschnitt mit den durch das Trägermaterial selbst verursachten Strukturen einer Katalysatordispersion auseinander.

Der Begriff Struktur stammt vom lateinischen ab und bedeutet so viel wie „die Anordnung der Teile eines Ganzen zueinander“; „zum Aufbau gehörend“; „ihn sichtbar machend“, [29]. Wie in den vorangegangenen Kapiteln beschrieben, ist es möglich die Anordnung der einzelnen Bestandteile in einer Dispersion und damit die Struktur zu verändern. Die Struktur einer Dispersion wird durch die sich ausbildenden Doppelschichten - aufgrund verschiedener Wechselwirkungskräfte zwischen Lösungsmitteln und Partikeln - bestimmt. Meßtechnisch erfaßbar oder sichtbar wird diese Struktur durch die Bildung von Aggregaten oder Agglomeraten unterschiedlicher Größe. Diese wiederum können mechanisch über Rührwerke oder über die Zusammensetzung verändert werden. Welche Ansätze und Möglichkeiten hier bereits in der Literatur beschrieben werden, soll im folgenden diskutiert werden.

Die Anpassung oder Optimierung einer Dispersion an ein gegebenes Beschichtungsverfahren durch Additive und / oder Lösungsmittelveränderungen oder das gezielte Einbringen von strukturellen Veränderungen sind Beweggründe, die in der Literatur zu erkennen sind. Bei den Katalysatordispersionen dient die Strukturmodifikation der Ausbildung einer verbesserten Dreiphasenzone. Als Dreiphasenzone wird die Reaktionszone zwischen protonenleitender Phase (Ionomer), elektronenleitender Phase (Katalysator und Trägermaterial) sowie den Reaktanden, bezeichnet.

Basierend auf den zuvor eingeführten Wechselwirkungen und Transportmechanismen lassen sich in der Literatur drei Ansätze der Strukturbeeinflussung über die Dispersionseigenschaften unterscheiden:

- (a) Elektrostatische Wechselwirkung
- (b) Sterische Wechselwirkung
- (c) Transportmechanismen.

(a) Elektrostatische Wechselwirkung

Die Elektrostatische Wechselwirkung wird wesentlich vom Lösungsmittel und damit von den Dielektrizitätskonstanten beeinflusst. In einer Katalysatordispersion ist neben den Katalysatorpartikeln auch ein Polymer, das Ionomer anwesend. Aus anderen Fachrichtungen, wie zum Beispiel in der Baustoffchemie, ist dieser Effekt, der Adsorption des Polymers auf dem Partikel, bekannt [29]. Ob das Ionomer eventuell auch zu einer sterischen Stabilisierung beitragen kann, hängt von der Kettenlänge und dem Lösungsmittel ab. Der Einfluß der Kettenlänge auf die Struktur der elektrischen Doppelschicht ist für Zement von [31] untersucht und

zeigt, daß die Kettenlänge des Additivs auf das Partikel abgestimmt sein muß, um sterisch stabilisierend zu wirken.

Bei den Katalysatordispersionen von [24] und [32] wird das Polymer (Ionomer) und damit die Kettenlänge konstant gehalten, es findet also keine gezielte sterische Stabilisierung der Dispersion statt. Durch Variation des Lösungsmittels versuchen jedoch beide, die Struktur des Ionomers und der Dispersion zu verändern: [32] klassifiziert die Lösungsmittel nach den Dielektrizitätskonstanten in drei Gruppen. Das Ionomer verhält sich bei Lösungsmitteln einer Gruppe ähnlich. Ist die Dielektrizitätskonstante größer als zehn bildet sich eine Lösung, für Werte von drei bis zehn eine kolloidale Lösung und unterhalb von drei fällt das Ionomer aus. Die unterschiedlichen Ionomerstrukturen tragen entscheidend zu einer verbesserten Dreiphasenzone durch eine höhere Ausnutzung des Katalysators bei, siehe Bild 2.9.

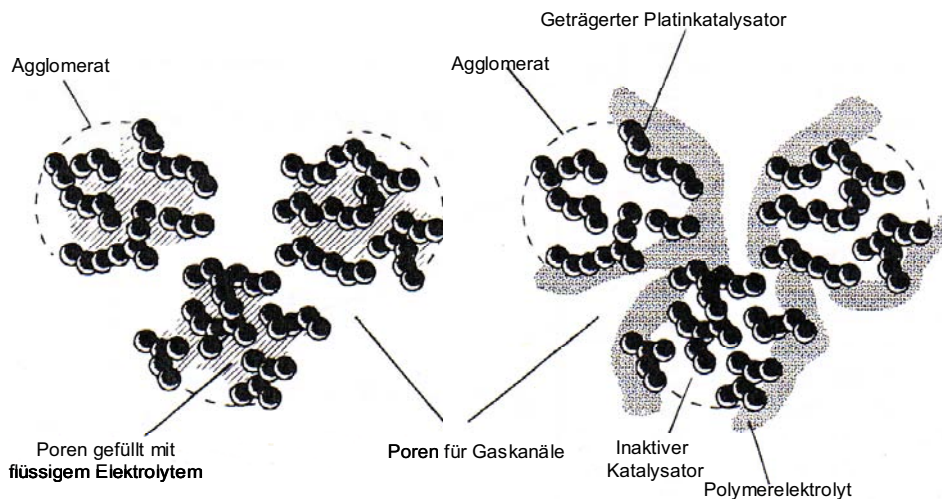


Bild 2.9 Dispersionstruktur in Abhängigkeit des Elektrolyten (links: flüssiger Elektrolyt rechts: Polymerelektrolyt), aus [32]

Im rechten Bildteil ist der üblicherweise eingesetzte Polymerelektrolyt (Ionomer) schematisch dargestellt. Dieser kontaktiert nur teilweise die Katalysatorpartikel, während der flüssige Elektrolyt, aus dem linken Bildteil, zu einem deutlich größeren Teil der Katalysatorpartikel Kontakt hat. Bei [32] wird die Agglomeratgröße des Katalysator Ionomer Verbundes unabhängig von der Struktur des Ionomers als konstant angenommen, ähnlich bei [23]. Dieser geht ebenfalls davon aus über das Lösungsmittel die Ionomerstruktur und dessen Gleichverteilung in der Katalysatorschicht zu beeinflussen - unter der Annahme, daß die Gleichverteilung des Ionomers auf eine verbesserte Reaktionszone schließen läßt. In der Literatur wurde experimentell bestätigt, daß die vergrößerte Oberfläche der Dreiphasenzone zu höheren Umsatzraten der Edukte in der Elektrodenreaktion führt. Daher läßt sich das optimale Lösungsmittel in Abhängigkeit der ausgebildeten Elektrodenstruktur über die Zelleistung ermitteln.

Die höchsten Leistungen der MEA (membran electrode assembly) zeigte die Elektrode mit Ethylenglykol ($\varepsilon \approx 38$) bei [23] und Butylacetat ($\varepsilon \approx 5$) bei [32]. Die einheitliche Zielsetzung über das Lösungsmittel die Dreiphasenzone in der Elektrode zu optimieren, führt aus Strukturgründen der Katalysatordispersion auf zwei verschiedene Lösungsmittel.

Lösungsmittel werden jedoch auch aus verfahrens- oder prozeßtechnischen Gründen verändert. Die Anpassung der rheologischen Eigenschaften und Stabilitäten der Dispersionen sind erforderlich, um mit verschiedenen Beschichtungstechniken Elektroden herzustellen. Dabei sollten die Lösungsmittel nicht niedrig siedend sein, um die Entzündungsgefahr während der Beschichtung herab zu setzen. Andererseits darf der Dampfdruck aber auch nicht zu niedrig sein, damit die Lösungsmittel aus den Elektrode nach der Beschichtung entfernt werden können. Reines Wasser als Lösungsmittel wäre insofern ideal, aber Versuche zeigen [33], daß die Zelleistung geringer ist als bei leicht flüchtigen Lösungsmitteln. Der Einsatz von Wasser als alleiniges Lösungsmittel führt, aufgrund einer höheren Oberflächenspannung zur Agglomeration beim Trocknen und damit zu einer schlechten Haftung der Katalysatorschicht auf dem Substrat.

Die strukturellen Veränderungen der Dispersion sind bei den nächsten beiden Ansätzen eng mit den Verarbeitungseigenschaften (Viskosität, Stabilität, usw.) verknüpft. Der erste Ansatz verwendet mischbare Lösungsmittel, der zweite nichtmischbare:

In [34] werden über mischbare glykolhaltige Lösungsmittel die Fließeigenschaften und Stabilitäten der Dispersion eingestellt, um gleiche Elektrodenqualitäten bei verschiedenen maschinellen Drucktechniken zu gewährleisten. Glykolhaltige Lösungsmittel vermindern die Quellung der Membran und erfüllen damit die Anforderungen der Dispersion für eine selektive und positionsgenaue Beschichtung unter den zuvor genannten Randbedingungen. Konstante Verarbeitungsbedingungen sind auch für das Ionomer erforderlich, daher wird dieses aus dem üblicherweise wäßrig oder wäßrig-alkoholischen Lösungsmitteln in ein anderes, oftmals glykolhaltiges überführt, [34]. [35] dagegen stellt die Stabilität der Dispersion über azeotrope Gemische ein.

Die zweite Ansatz besteht darin, nicht mischbare Lösungsmittel einzusetzen, [45]. Es werden jeweils Katalysatordispersionen mit Ionomer in einem glykolhaltigen und paraffinartigem Lösungsmittel hergestellt. Das Ionomer soll in einem der Lösungsmittel nicht löslich sein. Anschließend werden beide Dispersionen zusammengeführt und verarbeitet. Mit den langkettigen Paraffinen sind die Verarbeitungseigenschaften zu kontrollieren und über die Bedingung der nicht mischbaren Lösungsmittel die Struktur. Vermutlich aufgrund der Paraffine hat sich jedoch nur eine geringe Zelleistung messen lassen.

(b) Sterische Wechselwirkung

Während das Lösungsmittel die elektrostatischen Wechselwirkungen beeinflussen, wirken Polymere sterisch, um die erforderlichen Stabilitäten für die Verarbeitung der Dispersion einzustellen. Alle Additive, die den Katalysatordispersionen zugesetzt werden, beeinflussen wesent-

lich die Wechselwirkungen, aber sie führen in jedem Fall auch zu einer Strukturveränderung der Dispersion. Dies kann zum Beispiel eine Veränderung der Aggregatgrößenverteilung sein. Da Additive aus Molekülen mit aktiven Gruppen bestehen, können sich neben den erwünschten stabilisierenden weitere Wechselwirkungen ausbilden. Zum einen sind Wechselwirkungen mit dem Ionomer, zum anderen Reaktionen oder Wechselwirkungen mit dem Katalysator zu erwarten. Beide können die elektrochemische Reaktion in der Elektrode hemmen, indem sie zum Beispiel die aktive Sulfonsäuregruppe des Ionomers binden oder aber chemisch zersetzt werden und zu Katalysatorgiften reagieren. Aus diesen unerwünschten Nebenwirkungen des Additiveinsatzes lassen sich Kriterien für deren Auswahl ableiten. Neben der für die Beschichtung notwendigen Anpassung der rheologischen Eigenschaften [34] ist auf mögliche Nebenprodukte und -reaktionen des verwendeten Additivs zu achten, um eine leistungsfähige Elektrode zu erhalten. Typische Additive sind sogenannte Binder, die zu einer homogenen bzw. filmartigen Elektrodensicht führen sollen. Polyvinylalkohol (PVA) und Polyethylenoxid (PEO) werden bevorzugt für Decal-Verfahren [36] oder zur Membranbeschichtung verwendet, [37].

Sehr oft in der Literatur zu finden, ist das Tetrabutylammoniumhydroxid (TBAOH), welches über Säure-Base-Wechselwirkungen mit dem Ionomer eine gelartige Struktur aufbaut, [23]. Nachteilig ist, daß es in der Elektrodensicht verbleibt und damit zu verminderten Zelleistungen führt.

Andere Forschungs- und Entwicklungsaktivitäten berücksichtigen diese Problematik bereits im Ansatz. So kann das Additiv, nachdem es in der Dispersion seine Funktion erfüllt hat und in der Elektrode keine besitzt, entfernt werden. Möglichkeiten dies zu realisieren, zeigt [38] auf. Polysaccharide werden hier als stabilisierende Additive vorgeschlagen, da sie bei Veränderung des pH-Wertes leicht zu entfernen sind. Ein weiterer Vorteil ist, daß mit Polysacchariden das rheologische Verhalten der Dispersion für mehrere Beschichtungsverfahren angepaßt werden kann.

(c) Transportmechanismen

Die Zielsetzung die Struktur einer Katalysatordispersion über die Transportmechanismen zu kontrollieren ist bei [39] zu finden: Für kleine Partikel dominiert die Brown'sche Molekularbewegung das Kollisionsverhalten der Partikel. Dieses kann über das Lösungsmittel, die Temperatur und die Partikelgröße verändert werden, Tabelle 2.3. Ein wesentlicher Einflußparameter ist dabei die Temperatur, um die Anzahl der Kollisionen je Zeiteinheit zu kontrollieren: Bei tiefen Temperaturen werden sich die Partikel langsamer bewegen und es wird seltener zu einer Kollision kommen. Voraussetzung für dieses Verfahren ist zunächst eine geeignete Herstellung der Dispersion, deren Struktur dann eingefroren werden soll. Nach [39] entsteht ein dickflüssiges Gel, welches sich leicht beschichten läßt.

Alle diese Ansätze aus der Literatur verfolgen zusammenfassend ein gemeinsames Ziel: Die Zelleistung zu steigern. Aus der Anzahl der Variationsmöglichkeiten ist jedoch ersichtlich, daß die Dispersion ein sehr empfindliches System ist, daß zum Beispiel durch Additive stark ge-

stört werden kann. Andererseits dienen gerade die Additive hier der Stabilisierung der Dispersionen, der Anpassung rheologischer Eigenschaften oder als Binder der mechanischen Stabilität der Elektrodenschicht. Die Veränderungen des Lösungsmittels werden dagegen weniger zu einer Veränderung der Stabilität als vielmehr zur Strukturbeeinflussung der Dispersionen eingesetzt.

Die aus der Literatur bekannten Kriterien für die Auswahl der Lösungsmittel (Kapitel 5) und speziell der Additive werden anhand eigener Untersuchungen für die DMFC Anodenstruktur erweitert. Die Auswahl der rheologisch modifizierenden Additive läßt sich vor allem hinsichtlich einer Anpassung der Dispersion an das Beschichtungsverfahren vornehmen. Jedes Verfahren erfordert spezielle Fließeigenschaften, beispielsweise sind die Anforderungen an eine Rakeldispersion ähnlich denen an eine Siebdruckdispersion, jedoch unterscheiden sie sich erheblich in den erforderlichen Fließeigenschaften: Thixotropie ist eine erforderliche Eigenschaft von Siebdruckdispersionen, da sie nur mit Druck während des Druckvorganges durch das Sieb gedrückt werden soll. Rakeldispersionen können thixotrop sein, müssen aber auf jeden Fall eine hinreichend hohe Viskosität aufweisen, um eine gleichbleibende Beschichtungsqualität zu gewährleisten.

Einfluß des Trägermaterials des Katalysators auf die Struktur der Dispersion

Sowohl die Fließeigenschaften der Dispersion als auch die sich ausbildenden Strukturen sind maßgeblich von der Zusammensetzung der Dispersion abhängig. Beispielsweise bei Einsatz von rußhaltigen Trägermaterialien für den Katalysator tragen diese wesentlich zu den Dispositionseigenschaften bei.

Die Morphologie des Rußes ist für die Strukturausbildung der Dispersion und für die mechanischen Eigenschaften der Elektrode entscheidend. Als Morphologie wird die Gestalt und Form des Rußes bezeichnet, oftmals wird dieser Begriff mit Struktur des Rußes gleichgesetzt. Beispielsweise für einen geträgerten Katalysator beträgt der Volumenanteil des Rußes ca. 92 Vol-% bezogen auf das gesamte Katalysatorvolumen und bestimmt somit wesentlich die rheologischen und mechanischen Eigenschaften. In Bild 3.10 ist die Morphologie von Rußen in Form von unterschiedlich stark ausgeprägter Aggregatbildung für große (a) und (b) und kleine (c) und (d) Primärpartikel gezeigt.

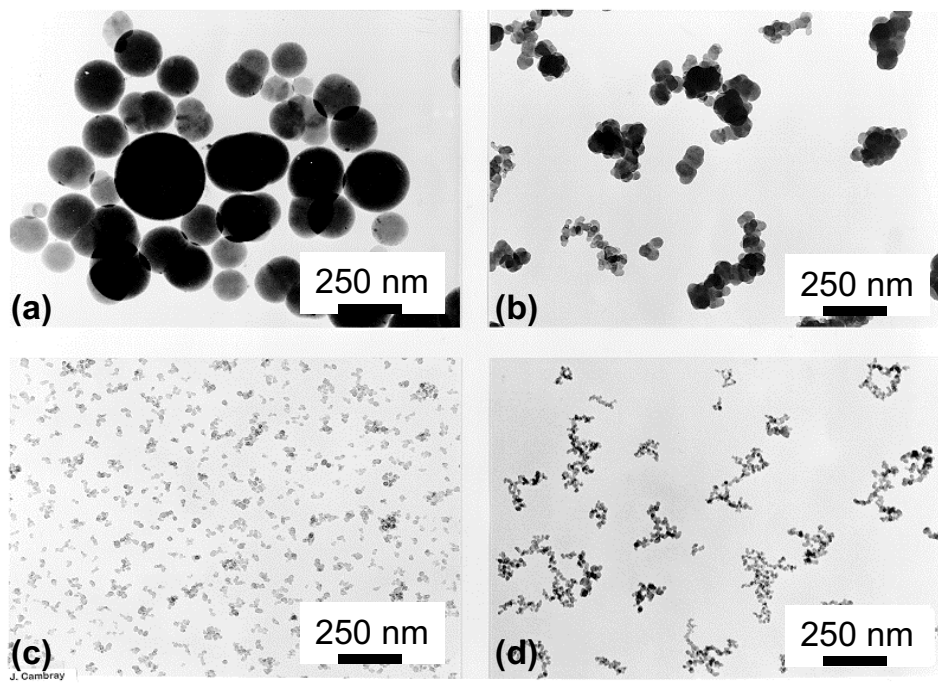


Bild 2.10 Carbon black Aggregate, nach [40]

Wie Bild 3.10 zeigt, weisen (a) und (c) einen geringeren Ordnungsgrad der Aggregate auf als (b) und (d). In Abhängigkeit von der Form dieser Aggregate, werden sie als „kugelförmig“ oder „fraktal“ bezeichnet, siehe [41]. Dabei stellen sich Aggregatgrößen von 50 bis ca. 250 nm ein, [40]. Diese Aggregate sind in der Dispersion für die Strukturbildung verantwortlich.

Die Messung der Morphologie von Rußaggregaten findet über Di-Butyl-Phthalate (DBP), einem Öl, nach DIN 53601 statt. Dabei wird der Ruß mit einer Kraft belastet, das Öl eingeknetet. Der DBP Verbrauch des Rußes bis zu einem definiertem Drehmoment wird gemessen. Aggregate mit einer größeren Anzahl von Primärpartikeln weisen einen großen „Lückengrad“ auf und können so wesentlich mehr DBP einlagern als deutlich kleinere Aggregate. Typische Werte liegen im Bereich von 40 bis 300 ml je 100 g.

Unterschiede in der über die DBP-Zahl beschriebenen Aggregatgröße und der Primärteilchengröße des Rußes führen zu unterschiedlichen Dispersionsstrukturen und mechanischen Stabilitäten in einer Rußschicht. Die mechanische Stabilität der Elektrodenschicht kann durch faserhaltige Zusätze [42] oder über sogenannte Binder, wie beispielsweise Polyvinylalkohol (PVA), verbessert werden. Mit Hilfe von Fasern oder Polymeren sollen sich die einzelnen Ruß- oder Katalysatoraggregate besser miteinander verbinden und damit den Zusammenhalt der Katalysatorschichten verbessern. Für eine maschinelle Verarbeitung bzw. Herstellung von

Elektroden ist eine ausreichende bis gute mechanische Stabilität der Elektrodenschichten notwendig, die ein Abplatzen des Katalysators vermeidet.

In der Literatur wird der Einfluß des Trägermaterials des Katalysators auf die Eigenschaften der Dispersion, wie zum Beispiel die Eindringtiefe in das Substrat bei der Beschichtung, kaum betrachtet bzw. nicht auf die Struktur, sondern allein auf die Fließeigenschaften zurückgeführt. Die Struktur in der Dispersion kann jedoch dafür verantwortlich sein, daß ein Eindringen in tiefere Schichten nicht oder nur begrenzt möglich ist, um beispielsweise die notwendige mechanische Stabilität zu sichern. Die Viskosität steigt jedoch mit verstärkter Aggregatbildung beim Ruß an, so daß die Rußstruktur mit der Viskosität korreliert, [40].

Wie oben bereits beschrieben, entfällt ein großer Volumenanteil von ca. 92 Vol-% auf das Trägermaterial und nur ca. 8 Vol-% auf das Edelmetall, so daß die Struktur der Dispersion entscheidend vom Trägermaterial geprägt wird.

Zusammenfassung

Unter Struktur wird in Brennstoffzellenelektroden im wesentlichen die Ausbildung der Dreiphasenzone zwischen Reaktanden, protonenleitender und elektronenleitender Phase verstanden. Diese wird durch die Dispersion maßgeblich geprägt.

Die Polymeradsorption und die Wechselwirkungen führen zur Ausbildung verschieden dicker elektrischer Doppelschichten. Diese beeinflussen maßgeblich die Aggregatgröße. Als Struktur der Dispersion werden die unterschiedlichen Aggregatgrößen verstanden.

Sämtliche hier vorgestellten Ansätze beziehen sich auf die Formulierung von Dispersionen für verschiedene manuelle, halbautomatische oder maschinelle Auftragsverfahren. Teilweise wird dabei auf Unternehmenswissen (Batterieherstellung) oder auf ähnliche Problematiken in der Literatur (Kopier- und Drucktinten) zurückgegriffen. Mit einer grundsätzlichen und systematischen Auseinandersetzung mit den Wechselwirkungskräften und den Transportmechanismen haben aufgrund der Komplexität der Thematik bisher nur wenige Arbeitsgruppen begonnen: Oftmals werden erst das fertige Endprodukt, die Elektrode oder MEA betrachtet und bewertet, da das Ziel eine möglichst hohe Zelleistung ist. Über die Meßergebnisse lassen sich dann jedoch keine unmittelbaren Rückschlüsse mehr auf die Prozeßparameter, Struktur oder Transportmechanismen der zugrundeliegenden Dispersionen ziehen. Diese weitgehend empirische Vorgehensweise ist daher nur eingeschränkt zielführend.

Die Formulierung einer Dispersion ist eine sehr komplexe Aufgabenstellung, wie aus den vielen Einflußparametern ersichtlich ist. Daher ist kaum zu erwarten, daß diese vielen Einflußgrößen alle mit einer einzigen Messung, der Zelleistung oder Elektrodenkennlinie, korreliert werden können. Veränderungen der Dispersionstruktur werden dabei üblicherweise über rheologische und optische Messungen verfolgt. In rheologischen Messungen äußert sich die Strukturveränderung über Unterschiede im Fließverhalten. Mittels optischer Methoden lassen sich Primärpartikel, Aggregat- und Agglomeratgrößen der Dispersionen ermitteln. Der Einsatz

dieser Methoden ist in den hier vorgestellten Literaturquellen nicht erwähnt. In dieser Arbeit werden daher zunächst ausgewählte Katalysatordispersion systematisch untersucht, siehe Kapitel 5, bevor die Zelleistung in Kapitel 6 betrachtet wird.

2.4 Auftragsverfahren

Ein Beschichtungsverfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator als Dispersion oder in Pulverform auf das Substrat übertragen wird. Dafür bestehen grundsätzlich zwei Möglichkeiten: Das Aufbringen des Katalysators auf die Membran, um eine CCM (catalyst coated membrane) herzustellen, oder auf die Gasdiffusionsschicht (gas diffusion layer, GDL), um eine Gasdiffusionselektrode (GDE) herzustellen.

Für die Herstellung einer beschichteten Membran, der sogenannten CCM, wird die Membran als Substrat eingesetzt und auf dieser selektiv, positionsgenau und mit hoher Konturgenauigkeit der Katalysator aufgebracht, Bild 2.11.

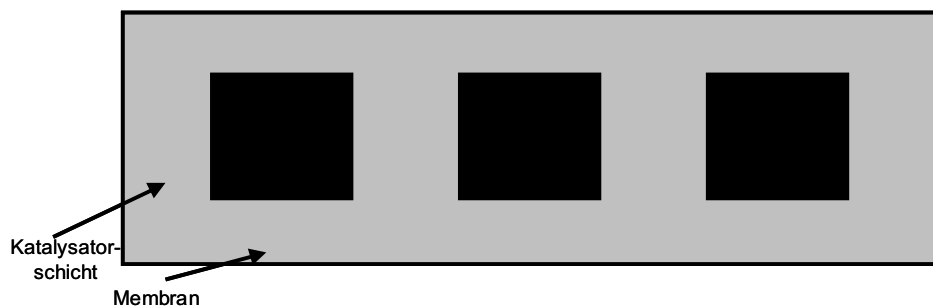


Bild 2.11 Selektive Beschichtung einer CCM (Catalyst-Coated-Membrane)

Die CCM wird mit den Gasdiffusionsschichten, siehe Bild 2.12, zu einer Membran-Elektroden Einheit (MEA) zusammengefügt. Die Beschichtung erfolgt selektiv, das heißt in regelmäßigen Abständen. Im Betrieb der Zelle kann dadurch die elektrisch isolierend wirkende Membran Kurzschlußströme in den Zellen vermeiden.

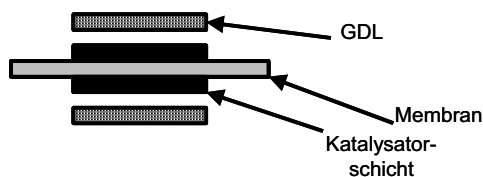


Bild 2.12 Aufbau einer MEA auf Basis einer CCM

Die zweite Möglichkeit Elektroden für die Brennstoffzellen herzustellen ist, die GDL zu beschichten, um eine sogenannte GDE zu erhalten.

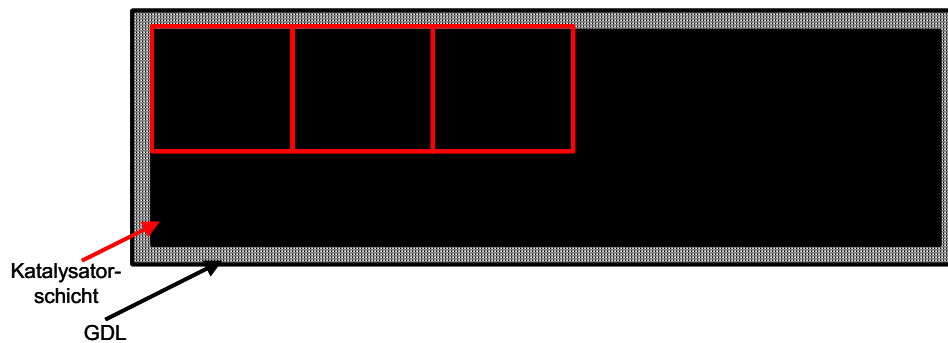


Bild 2.13 Flächige Beschichtung einer GDL zur Herstellung der GDE

Das Substrat, die GDL, kann großflächig beschichtet werden, Bild 2.13. Mit dem Nachbearbeitungsschritt Ausschneiden oder Stanzen lässt sich die erforderliche Konturgenauigkeit der Elektroden gewährleisten. Die Verbindung der anodischen und die kathodischen GDE erfolgt über einen Preßvorgang mit der Membran zu einer MEA, siehe Bild 2.14.

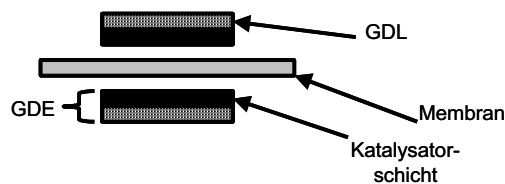


Bild 2.14 Aufbau einer MEA aus zwei GDEs

Sowohl für die GDE- als auch CCM-Herstellung existieren eine Reihe von Verfahren. Es sind jedoch nur wenige von großtechnischem Belang, das heißt für eine kontinuierliche Fertigung mit hohen Stückzahlen zu wirtschaftlichen Kosten. Kostentreibend für den Beschichtungsprozeß sind die Spezialmaterialien und deren besondere Handhabung, die beispielsweise eine langsame Fertigung der Elektroden erfordert.

(a) CCM-Herstellung

In der Literatur sind überwiegend Verfahren zur Herstellung von CCMs zu finden. Die Membran wird zum einen direkt beschichtet, zum anderen über einen Transferprozeß mit dem Katalysatormaterial verbunden, dem sogenannten Decal-Verfahren.

Die Direktbeschichtung auf bandförmige Membran beschreibt [43] über eine Drucktechnik zum selektiven und kontinuierlichen Aufbringen der Elektrodenschicht. Beim Bedrucken der Vorder- und Rückseite treten Dimensionsänderungen der Membran auf, welche beispielsweise aufgrund des Eindringens von Lösungsmittel der Katalysatordispersion zurückgeführt werden. Um diesem entgegenzuwirken, sollte die Membran beim Beschichten einen definierten Wasser-

gehalt von unter 20% aufweisen. Technische Probleme bei der Positioniergenauigkeit von Vorder- und Rückseitendruck führt [44] auf. Das Quellen der Membran vermindert hier zunächst ein Vorquellschritt vor der CCM-Herstellung. Damit das Schrumpfen der Membran beim Trocknen zu keinen Ungenauigkeiten bei Folgebeschichtungen führt, soll die Membran mechanisch durch eine Klammerung daran gehindert werden. Dies führt jedoch leicht zu Beschädigungen der Membran, da sie im gequollenen Zustand nur geringeren mechanische Beanspruchungen standhält, [45]. Eine weitere Möglichkeit die Membran direkt zu beschichten, ist die Pulverbeschichtung nach [46]. Jedoch ergeben sich ebenfalls Positionierungsprobleme durch Auswölbungen und Faltenbildung der Membran.

Eine Alternative zum Direktbeschichten der Membran ist das Decal-Verfahren, [36]. Hier erfolgt die Übertragung der Katalysatorschicht von einer Transferfolie durch Pressen auf die Membran. Die Membran kann dabei in der protonierten- oder in der Natriumform vorliegen. Nachteilig sind die vielen Prozessschritte, welche die Herstellung teuer und nur für Kleinserien geeignet machen. In [47] ist ein Versuch dieses Verfahren in einen kontinuierlichen Prozeß zu übertragen, beschrieben: Die Elektrode wird zunächst auf einem Träger hergestellt. Diese Schicht wird auf der Trägermaterial abgewandten Seite aufgeheizt und unter Druck auf die Membran aufgewalzt.

Nachteilig ist hier, daß dieser Übertragungsprozeß zu Schädigungen der Membran und der Elektrodenschicht führen kann. [48] benutzt ein verbessertes Decal-Verfahren, hier wird die Membran in einem vorgequollenem Zustand verwendet; dies erleichtert den Transfer von der Trägerfolie auf die Membran. Dieser Handhabungsproblematik wirkt [34] durch eine Verfahrensvariation entgegen: Die Membran wird beidseitig mit hoher Positionsgenauigkeit von der Vorder- und Rückseite kontinuierlich bedruckt. Dabei erzielt eine Stützfolie unter der Membran während der Bedruckung der ersten Seite eine Stabilisierung der Membran, anschließend wird die Stützfolie entfernt und die Rückseite bedruckt. Bevorzugt kommen Membranen in der Natrium- oder ähnlichen Alkaliformen zum Einsatz, um höhere Temperaturbeständigkeiten und geringere Quellungen zu erzielen. Beide Maßnahmen, Trägerfolie und Alkalische Form der Membran wirken sich demnach positiv auf die Positionsgenauigkeit des Druckes, in der Regel des Siebdruckes aus. Dies geht ebenfalls aus dem Patent von [49] hervor. Nach dem Druck erfolgt die Nachbehandlung der CCM mit Wasser bei erhöhter Temperatur, um die Elektrodenschichten durch den Dampf zu aktivieren. Dieser Prozeß kann jedoch auch genutzt werden, um Additive zu entfernen. Bisher wird nur für PEFC-Elektroden in [50] eine Aktivierung durch Kochen oder Bedampfen beschrieben.

Neben dem Siebdruck können Elektroden auch über Schablonendruck, Rasterdruck, Rakeln oder Sprühen hergestellt werden. Weiterhin bestehen bleibt die Herausforderung, daß großflächiges Drucken auf dünnen Membranen zu Dimensionsänderungen führt. Positionsgenauigkeiten von $\pm 50\text{-}200\text{ }\mu\text{m}$ ließen sich bei [51] durch die Verwendung einer Membran mit Stützfolie erzielen. Diese Abweichungen sind für Membranbeschichtungen als relativ gut beschrieben, jedoch läßt sich dies bei einer GDE deutlich sicherer mit geringeren Abweichungen

erreichen. Durch die Anwendung des gleichen Beschichtungsverfahrens sowohl für die PEFC als auch für die DMFC sind sehr unterschiedliche Edelmetallbelegungen zu realisieren. Bei der PEFC sind es je Elektrode maximal $0,5 \text{ mg/cm}^2$ Platin, dagegen in der DMFC sind ca. 2 mg/cm^2 Platin-Ruthenium das Ziel. Aus diesem Grund sind für die Herstellung speziell der DMFC Elektroden Mehrfachbeschichtungen mittels Siebdruck notwendig. Um die positionsgenaue Mehrfachbeschichtung zu umgehen, bevorzugt [51] das einseitige Bedrucken ohne Stützfolie. Mit Stützfolie an der Membran sind mehrfache Beschichtungsvorgänge möglich.

Kennzeichnend für den Siebdruck sind die geringen Edelmetallbelegungen, die mit einem Druckvorgang zu erzielen sind. Mehrfache Beschichtungen stellen einen zusätzlichen Aufwand dar und sollten bei den damit verbundenen Handhabungsproblemen mit der Membran vermieden werden. Auf diese Problematik weist auch [46] hin. Daß Druckverfahren für CCMs durchaus anwendbar und kommerzialisierbar sind, zeigt [52]: Zunächst werden beide Elektroden im Decal-Verfahren hergestellt und zusammen in einer Art Laminierstation mit der Membran zusammengeführt, um dort kontinuierlich zu MEAs verpreßt zu werden.

(b) Kombination aus CCM- und GDE-Herstellung

Einen interessanten Lösungsansatz zur Handhabungsproblematik der Membran beschreibt hier [45]. Um die Anbindung zwischen den einzelnen Schichten zu verbessern und gleichzeitig die Mehrfachbeschichtung zu umgehen, wird der Katalysator sowohl auf der Membran, als auch auf der GDL aufgetragen. Um das Quellen der Membran zu reduzieren kommen für die Beschichtung der Membran ein organisches Lösungsmittel und für die Beschichtung mittels Siebdruck der GDL (Toray-Paper) ein wäßriges Lösungsmittel zur Anwendung.

Insgesamt bestehen die größten Probleme bei der Verarbeitung der Membran bei der CCM Fertigung. Sowohl das Decal-Verfahren [52], als auch die Herstellung von GDEs sind sinnvolle Alternativen für die DMFC-Elektrodenherstellung [45].

(c) GDE-Herstellung

Die Herstellung einer GDE erfordert zunächst die Herstellung oder den Einkauf von GDLs. GDLs bieten jedoch nur wenige Firmen (zum Beispiel ELAT) im kleinen Maßstab an. Daher werden oftmals nur die einfachen Karbonsubstrate (ohne Microlayer) als GDL verwendet. Diese Substrate unterscheiden sich vor allem in ihrer Verarbeitbarkeit und der Maschinengängigkeit. So gibt es einige Karbonsubstrate auf Gewebebasis, beispielsweise von Ballard oder Kynol, sowie Papiere von Toray oder Vliese von SGL, die als Substrat eingesetzt werden können. Im IWW-3 wird bevorzugt Karbongewebe zu der selbsthergestellten GDL verarbeitet. Dieses Material weist eine gute Maschinengängigkeit auf und hat sich in Hand- und Maschinenversuchen bewährt. Da die Herstellung von GDLs im IWW 3 schon erfolgreich erprobt und standardisiert ist und die vorrangige Fragestellung die Formulierung einer stabilen Dispersion aus einem geträgertem Katalysator sein sollte, basieren die Versuche dieser Arbeit auf der Herstellung von GDEs.

Die Art der Herstellung ist damit schon auf die Fertigung von GDEs festgelegt: Das Verfahren mit dem die Beschichtung durchgeführt werden soll, ist jedoch noch offen. In der Literatur werden Siebdruckverfahren zur GDE-Herstellung in [19] und [53] beschrieben. Die für DMFC-Elektroden erforderliche Belegung von ca. 2 mg/cm^2 läßt sich jedoch erst durch mehrfache Beschichtungsvorgänge erzielen. Es ist somit aus der Patentliteratur ersichtlich, daß sich das Siebdruckverfahren nur bedingt für die Herstellung von DMFC-Elektroden eignet. Mit Hilfe der maschinell gefertigten GDL besteht die Möglichkeit Beschichtungsversuche sowohl im kleinen als auch großen Maßstab mit der Rakeltechnik durchzuführen. Der Hauptvorteil liegt darin, daß sich auf diese Weise die Edelmetallbelegung in einem Fertigungsschritt realisieren läßt.

Zusammenfassung Auftragsverfahren

In der folgenden Tabelle (Tabelle 2.5) sind alle bisherigen Versuchsergebnisse und Literaturdaten zusammengefaßt. Für jedes Verfahren ergeben sich spezifische Vor- und Nachteile: Sprühen findet hauptsächlich für reine Edelmetallkatalysatoren, sogenannte Schwarzmetalle, Anwendung und stellt hohe Anforderungen an die genaue und reproduzierbare Arbeitsweise, sofern es manuell erfolgt. Decal-Verfahren sind von den Dispersionen und von den Eigenschaften der Transferfolie aufgrund der sich ausbildenden Wechselwirkungen abhängig. Beide Verfahren sind für Kleinserien und Laborversuche gut anwendbar, aber nicht ohne weiteres auf größere Maßstäbe zu übertragen. Siebdruck eignet sich für Schwarzmetalle oder für geringe Belegungen bei der PEFC. Das Rakelverfahren ist das bevorzugte Herstellungsverfahren, da es die variable Einstellung der Edelmetallbelegung (in einem Beschichtungsschritt) über den Spalt erlaubt und grundsätzlich auf den Deskcoater im IWW-3 übertragbar ist. Die Rakeltechnik kann sowohl für die Herstellung von PEFC- als auch DMFC-Elektroden eingesetzt werden.

Auftragsverfahren	Kurzbeschreibung	Substratanforderungen	Anforderungen an die Dispersion
Sprühen	• Beliebige Belegungen • Upscaling prinzipiell möglich	GDE oder CCM geeignet	• Dispersion $\eta \approx 5 \text{ mPas}$
Decal-Transfervverfahren	• Verschiedene Belegungen realisierbar • vorwiegend manuelles Verfahren	Transferfolie muß sich gut abtrennen lassen, keine Rückstände bilden	• Dispersion η abhängig vom Auftragsverfahren auf die Folie
Siebdruck (Drucktechniken)	• Geringe Belegungen in einem Druckvorgang – höhere durch wiederholtes Bedrucken • Upscaling möglich	GDE oder CCM geeignet, oft werden CCMs hergestellt	• Dispersion $\eta \approx 5\text{-}20 \text{ mPas}$ • hohe Standzeit und Stabilität
Rakelverfahren	• Belegungen variabel in einem Beschichtungsvorgang • Upscaling möglich	GDE oder CCM geeignet, vorwiegend für GDEs eingesetzt	• Dispersion $\eta \approx 100 \text{ mPas}\text{-}5 \text{ Pas}$ • mittlere Standzeit und Stabilität

Tabelle 2.5 Auftrags- oder Beschichtungsverfahren für Brennstoffzellen in der Übersicht

3 PROBENPRÄPARATION UND ANALYTIK

Dieses Kapitel führt zunächst in die standardmäßigen Herstellungsweisen von Dispersionen und Elektroden mit verschiedenen Verfahren ein, siehe Kapitel 2.2 und 2.4. Anschließend folgt die Beschreibung der analytischen Methoden, die mit verschiedenen Dispersionen und Elektroden in dieser Arbeit durchgeführt werden.

3.1 Ansetzen von Dispersionen

Die Dispersionen für die anodische DMFC-Elektrode werden in dieser Arbeit aus einem Katalysatorpulver, einer Elektrolytlösung (Nafion) und Lösungsmittel hergestellt. Standardmäßig kommen ein 40 wt% geträgerter Platin-Ruthenium Katalysator auf Ruß XC72 und eine 15 wt% Nafionlösung zum Einsatz. Die verwendeten Lösungsmittel sind üblicherweise eine Mischung aus Wasser, Isopropanol und N-Propanol.

Typischerweise erfolgt die Verteilung der festen Phase (Pulver, Partikel) in der flüssigen Phase mittels Rotor-Stator Rührwerke, wesentlich bekannter unter dem Markennamen Ultra Turrax®. Für die Untersuchung von alternativen Dispergierv Verfahren sind Ultraschallfinger, Magnetrührwerke, ein Dreiwälzwerk und Scheibenrührwerke, sogenannte Dissolver, ausgewählt.

Ultra Turrax®

Das Rührwerk besteht aus zwei Teilen, dem Rotor im Inneren und einen äußeren Stator. In Abhängigkeit von der Größe variiert die Anzahl der Zähne des Stators und des Rotors. Bei dem hier eingesetzten 8 mm Rührwerksdurchmesser besitzt der Rotor nur zwei Zähne. Der Stator fungiert als Strombrecher und ermöglicht damit den Eintrag sehr hoher Scherkräfte auf kleinstem Raum. Aus diesem Grund wird er oftmals zur Naßmahlung eingesetzt.

Für die Dispergierung haben sich Drehzahlen von 10500 Umdrehungen pro Minute und eine leicht exzentrische Rührerposition (von ca. 15°) bei einer Dispergierzeit von zwei Minuten als reproduzierbar erwiesen.

Ultraschall

Der hier verwendete Ultraschallfinger HD2200 von Bandelin besteht aus einem Hochfrequenz-generator und einer Sonotrode. Die Spitze der Sonotrode taucht in die Dispersion zur Übertragung der mechanischen Vibrationen, die aus der Umwandlung der Frequenz der Wechselspannung über ein Piezoelement folgen. Auf diese Weise lassen sich hohe Energieeinträge durch Kavitation in der Dispersion realisieren. Über das Bedienfeld des Hochfrequenzgenerators erfolgt die Einstellung der Verhältnisse aus Beschallungszeit und Ruhezeit, der gesamten Dispergierzeit und dem prozentualen Leistungseintrag.

Für die hier eingesetzte Spitze KE76 haben sich Einstellungen von 0,3 bis 0,4 Sekunden Arbeitszeit und entsprechend einer Ruhezeit von 0,7 und 0,6 Sekunden bewährt. Insgesamt wird zwei Minuten mit der Leistung von ca. 25 % bei diesen Einstellungen dispergiert.

Magnetrührwerk

Generell werden Magnetrührer nur äußerst selten eingesetzt, um Dispergieraufgaben zu erfüllen. Dies liegt vor allem an der mangelnden Skalierbarkeit, so daß hiermit nur Versuche im Labormaßstab durchgeführt werden. Da das Magnetrührwerk einen sehr geringen Energieeintrag und den auch nur sehr lokal, in der Nähe des Rührfisches eintragen kann, dient es in diesen Versuchen als Extrembeispiel für einen geringen Energieeintrag. Eingesetzt werden Mehrfachrührer, die eine Drehzahlregulierung zulassen. Üblicherweise wird mit 600 Umdrehungen pro Minute für 48 Stunden dispergiert.

Dreiwälzwerk

Der Dreiwälzenstuhl besteht aus drei gegeneinander rotierenden Walzen. Die Spaltabstände zwischen den Walzen und die Kraft in jedem Spalt lassen sich getrennt elektronisch einstellen. Bei der Dispergierung von Rußen und Katalysatoren entstehen sehr hohe Kräfte, die bis zur Notabschaltung führten. Für die Versuche ist daher die elektronische Spalt- und Drehzahleinstellung als Parameter zum Einsatz gekommen. Das Schema in Bild 3.1 verdeutlicht das Vorgehen bei der Herstellung der Dispersionen. Die Dispergierung beginnt mit einem sogenannten Batchbetrieb, indem der Spalt zu der vorderen Abnahmewalze zunächst maximal gewählt wird. Dieser wird nach ca. sechs Minuten auf 123 µm verringert, um die Dispersion abzunehmen und erneut auf die Aufgabewalzen zu geben, Schritt (3). Dieses Vorgehen, die Schritte (3) bis (7), wird insgesamt viermal wiederholt mit den in der Tabelle 3.1 aufgelisteten Parametern.

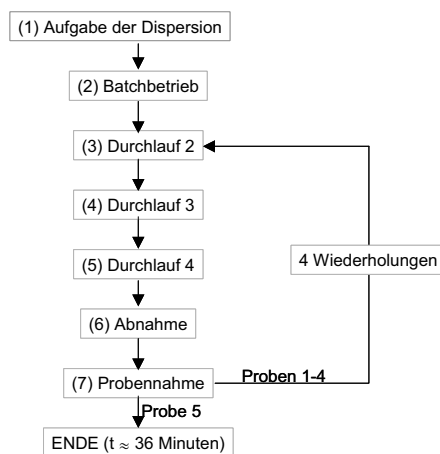


Bild 3.1 Fließbild zur Herstellung einer Katalysatordispersion mit dem Dreiwälzenstuhl

Betriebsparameter für Katalysatordispersionen

Durchlauf	Spalt 1-2 [μm]	Spalt 2-3 [μm]	Drehzahl [U/min]	Zeit [min]
1	20	123	250	6
2	20	123	430	2
3	20	50	430	2
4	20	45	250	2
Abnahme	20	25	250	-

*Tabelle 3.1 Einstellungen für die Spaltabstände für eine Katalysatordispersion***Dissolver**

Die Herstellung der Katalysatordispersion erfolgt in einem Gefäß ($\varnothing$ 40mm) mit einem gezahnten Scheibenrührer ($\varnothing$ 30mm). Die Dispergierung wird stufenweise nach den in Tabelle 3.2 dargestellten Drehzahlen und Dispergierzeiten durchgeführt.

Stufe	Drehzahl [U/min]	Zeit [min]
1	1524	6
2	2000	2
3	1000	7

Tabelle 3.2 Einstellungen für die Dispergierung mit dem Dissolver

Eine Übersicht gibt abschließend die Tabelle 3.3: Im wesentlichen unterscheiden sich die Dispergierungsarten durch das Funktionsprinzip und über den erzielbaren Energieeintrag, dieser ist jedoch stark Probenabhängig und kann nur in Größenordnungen angegeben werden. Daher sind jeweils die Nennleistungen der verwendeten Geräte angegeben. Farblich unterlegt ist der standardmäßig eingesetzte Ultra Turrax®.

	Energie- eintrag	Funktions- prinzip	Anwendungs- bereiche	Upscaling
Ultra Turrax® (Standard)	Lokal und hoch (40-50 W)	Scherung zwischen Rotor und Stator	Pigmente und Drucktinten, Batterien	Labor, Technikum im Batchbetrieb
Ultraschall	hoch (200 W)	Kavitation	Biologie für Zellaufschlüsse	Labor, Technikum im Batch- und kontinuierlicher Betrieb
Magnetrührwerk	Gering (5 W)	Scherung	Laborversuche	Labor im Batchbetrieb
Dreiwälzwerk	hoch	Scherung (Mahlung) zwischen zwei Walzen	Hochviskose Fluide: Pigmente, Kosmetika	Kontinuierlich bei geringen Durchsätzen
Dissolver	lokal und mittel (30-40 W)	Scherung an gezahnter Scheibe	Farb- und Lackmischungen	Labor, Technikum im Batchbetrieb

Tabelle 3.3 Übersicht der verwendeten Dispergierv Verfahren

3.2 Fertigung von Elektroden

Die aus den Standarddispersionen hergestellten Elektroden enthalten einen Trockengewichtsanteil von ca. 30 wt% Nafion und weisen maximal eine Edelmetallbelegung von $2,5 \text{ mg/cm}^2$ auf. Die Beschichtungen erfolgen standardmäßig auf GDL mit einem halbautomatischen Rakelverfahren. Die GDL ist maschinell hergestellt. Somit lassen sich für vergleichende Versuche gleiche GDL Qualitäten einsetzen, um eine veränderte Zelleistung aufgrund der GDL ausschließen zu können.

Die Beschichtung an sich erfolgt mit einem Microcontroller gesteuertem Filmziehgerät der Firma Erichsen, welches die Einstellung einer konstanten Beschichtungsgeschwindigkeit erlaubt. Über das gewählte Ziehrakel wird der Rakelspalt eingestellt. Bewährt haben sich für Belegungen von ca. 2 mg/cm^2 ein Rakelspalt von $200 \mu\text{m}$ und eine Geschwindigkeit von $7,5 \text{ mm/s}$. Diese Einstellungen stellen zugleich eine spätere Übertragbarkeit des Verfahrens auf die maschinelle Herstellung der Elektroden sicher.

Wesentliche Kenngrößen des Herstellungsprozesses sind der Edelmetallanteil und die Dicke: Der über die Beschichtung aufgebrachte Edelmetallanteil wird durch Auswiegen ermittelt. Dazu wird die zu beschichtende GDL für 30 Minuten bei 60°C im Trockenschrank getrocknet und anschließend gewogen. Nach der Beschichtung wird das gleiche Vorgehen für die GDE wiederholt. Aus der Gewichts Differenz berechnet sich mit dem Edelmetallanteil in der Dispersion und der beschichteten Fläche die Edelmetallbelegung in mg/cm^2 .

Die Dickenmessung der GDE wird über eine Zehnpunktemessung mit einer Mikrometerschraube durchgeführt. Der Mittelwert und die Standardabweichung werden herangezogen, um die Reproduzierbarkeit der Beschichtung zu bewerten.

3.3 Analytische Untersuchungsmethoden

Die vorherigen Abschnitte beschäftigen sich mit der Herstellung der Dispersion und der Elektroden, die in dieser Arbeit mit verschiedenen Methoden untersucht werden. Dabei handelt es sich um Standardverfahren, die zur Überprüfung der Materialien oder anderer Meßmethoden in unterschiedlichen Kapiteln Anwendung finden. Dagegen werden die im Rahmen der vorliegenden Arbeit weiterentwickelten und angepaßten Methoden ausführlich in dem Kapitel 4 behandelt.

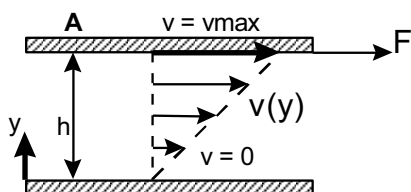
3.3.1 Rheologisch-mechanische Methoden

Eine wesentliche Rolle für die Anpassung einer Dispersion an das Beschichtungsverfahren spielt das Fließverhalten. Dieses kann über verschiedene Viskositätsmessungen durch Scherexperimente am Rotationsrheometer ermittelt werden. Ebenfalls in die Gruppe der mechanischen Methoden ist die Klebestreifenprüfung zur Bestimmung der mechanischen Stabilität der Elektrode einzuordnen.

Scherexperimente

Die Rheologie ist die Lehre von Fließerscheinungen. Die Formen des rheologischen Scherverhaltens befinden sich zwischen den Extremen: Fließen von idealviskosen und Verformen von idealelastischen Festkörpern. Substanzen mit viskosen und elastischen Anteilen werden als viskoelastisch bezeichnet. Mit Hilfe von Rotationsrheometern lassen sich zeitabhängige Messungen durchführen, um das Fließverhalten von Katalysatordispersionen zu ermitteln.

Die Messungen werden an einem Platte-Platte Rheometer der Firma Haake durchgeführt.



- H: Spaltabstand
- $v(y)$: Geschwindigkeitsprofil
- A: Fläche der Platte
- F: Kraft auf der Fläche A

Bild 3.2 Plattenmodell für Scherversuche

Die obere Platte ist beweglich, so daß sich gegenüber der unteren statischen Platte ein Geschwindigkeitsgradient ausbildet, Bild 3.2. Dabei stellt sich eine laminare Schichtströmung ein. Die Bewegung der oberen Platte der Fläche A mit einer Kraft F führt zu einer Schubspannung (τ) an der Flüssigkeit. Dann gilt für die Schubspannung:

$$\tau = \frac{F}{A} \quad (\text{Gl. 3.1})$$

τ : Schubspannung oder Scherspannung [Pa]
 F : (Scher-)Kraft [N]
 A : Scherfläche [m²]

Für die Beschreibung der Veränderung der Fließgeschwindigkeit senkrecht zur Strömungsrichtung, der sogenannten Scherrate, gilt:

$$\dot{\gamma} = \frac{\Delta v}{\Delta h} \quad (\text{Gl. 3.2})$$

$\dot{\gamma}$: Scherrate [1/s]
 Δv : Geschwindigkeitsdifferenz über die Spaltbreite [m/s]
 Δh : Plattenabstand [m]

Die dynamische Viskosität ist ein Maß für den inneren Widerstand der Flüssigkeit gegen das Fließen und wird wie folgt definiert:

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (\text{Gl. 3.3})$$

$\dot{\gamma}$: Scherrate [1/s]
 τ : Schubspannung oder Scherspannung [Pa]
 η : Dynamische Viskosität [Pa*s]

Das zeitunabhängige Fließverhalten wird graphisch über den Zusammenhang zwischen Schubspannung und Scherrate sowie Viskosität und Scherrate beschrieben, siehe Bild 3.3. Ein Newtonsches oder idealviskoses Verhalten liegt dann vor, wenn die Viskosität unabhängig von der Scherrate ist. Dies ist üblicherweise nur bei reinen Flüssigkeiten der Fall, daher ist bei Dispersionen ein nicht ideales Fließverhalten zu erwarten.

Scherverdünnendes Fließverhalten ist gekennzeichnet durch eine abnehmende Viskosität bei steigender Scherrate. Dieses Verhalten wird oftmals als Pseudoplastizität oder Strukturviskosität bezeichnet und ist typisch für Dispersionen, Emulsionen und Polymerlösungen, [54, p. 16]. Konzentrierte Systeme, wie beispielsweise Pasten, weisen zusätzlich eine Fließgrenze auf (Gleichung 4.4). Diese sind gekennzeichnet für starke innere Strukturkräfte, die zunächst überwunden werden müssen, bevor Fließen eintritt. Dieses Verhalten wird als Bingham Fließen bezeichnet, [55, p. 223].

$$\dot{\gamma} = 0 \text{ und } \tau \neq 0. \quad (\text{Gl. 3.4})$$

Scherverfestigendes oder dilatantes Fließverhalten beschreibt eine zunehmende Viskosität bei steigender Deformation, [55, p. 223].

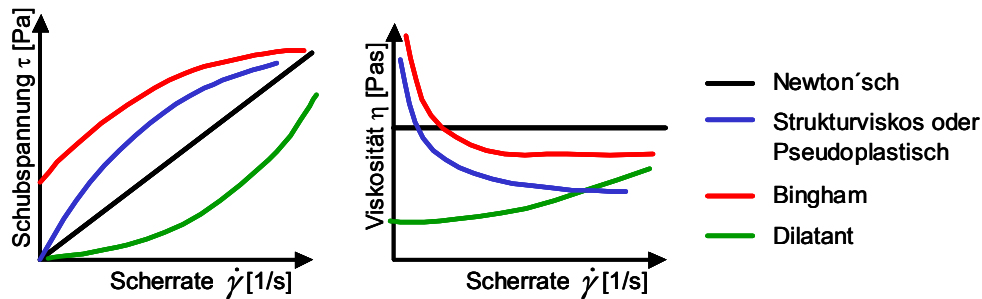


Bild 3.3 Charakteristisches Fließverhalten in Fließkurven (links) und Viskositätskurven (rechts)

Die Messung des Fließverhaltens erfolgt üblicherweise über einen Schubspannungsversuch. Dabei wird diese von 0 Pa linear auf 200 Pa gesteigert, siehe Meßprotokoll Anhang A1. Bei konstanten Einstellungen des Rheometers, wie vor allem bei konstanten Spaltabständen lassen sich die Messungen untereinander vergleichen.

Für die halbautomatische und maschinelle Verarbeitung mittels Rakeltechnik haben sich Viskositäten von ca. 80-200 mPas im einem Scherratenbereich von 100 bis 200 1/s als geeignet erwiesen. Geringere Viskositäten führen zu einem Eindringen der Dispersion in die Microlayer der GDL oder seitlichem Herauslaufen aus dem Rakel.

Das zeitabhängige Fließverhalten wird über einen Rampentest ermittelt, Meßprotokoll siehe Anhang A2. Das Meßergebnis ist eine Hysteresekurve wie in Bild 3.4 dargestellt. Zunächst wird im Versuch gleichmäßig die Scherrate bis zu einem Maximalwert von 400 1/s gesteigert, um die sogenannte Aufwärtskurve zu ermitteln. Anschließend folgt eine Phase konstanter Scherrate bevor diese gleichmäßig vermindert wird, um die Abwärtskurve zu messen. Die Abnahme der Viskosität unter Scherung und langsamer Strukturholung, wenn die Scherung abnimmt, wird als Thixotropie bezeichnet, [54, p. 24]. Thixotropie ist daher die zeitabhängige Analogie zum scherverdünnenden und plastischem Fließverhalten. Das Gegenteil die Rheopexie beschreibt das zeitabhängige scherverfestigende Fließverhalten.

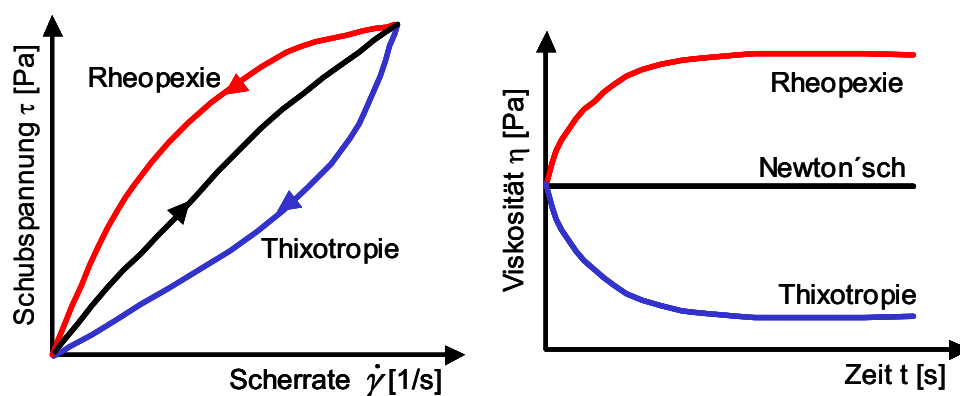
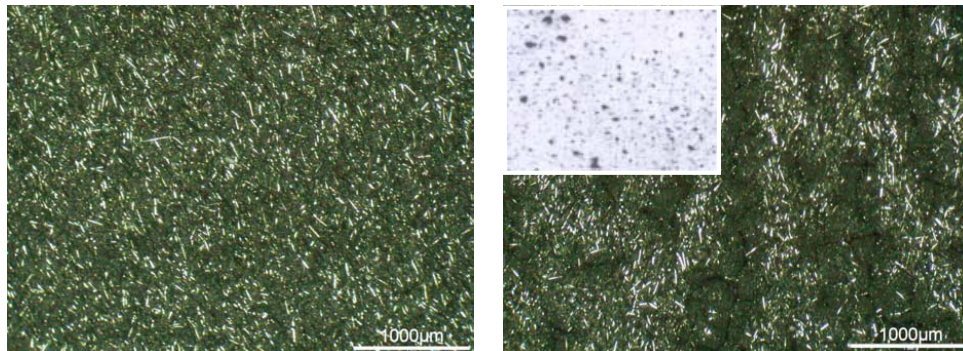


Bild 3.4 Thixotropes und Rheopexes Fließverhalten

Mechanische Stabilität

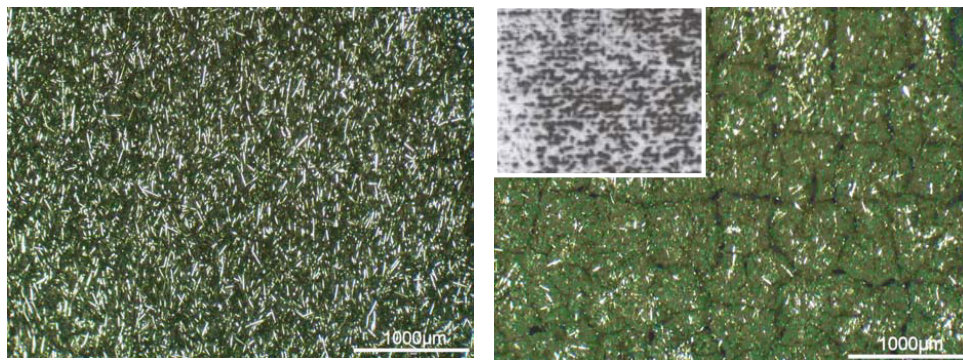
Der Klebestreifentest dient dazu die mechanische Stabilität einer beschichteten Fläche zu überprüfen. Bei der Verarbeitung von Katalysatorschichten ist es von Interesse, daß der Katalysator, auf der GDL haftet und sich nicht nach der Beschichtung wieder von dem Substrat trennt. Dies ist vor allem bei der maschinellen Herstellung und Verarbeitung erforderlich, da mechanische Beanspruchungen zum Abplatzen der Beschichtung führen können.

Der Test wird wie in DIN 53233 beschrieben durchgeführt. Dazu wird ein transparenter Klebestreifen auf die beschichtete Fläche (GDE) geklebt und angedrückt. Nach dem Abziehen des Klebebandes wird dieses auf ein weißes Blatt Papier aufgebracht. Von der GDE werden zum Vergleich vor und nach dem Test Fotos angefertigt, die miteinander verglichen werden. Da teilweise auch Teile der Microlayer mit entfernt werden, sind sowohl Klebestreifen als auch Mikroskopbilder für die Beurteilung heranzuziehen. Beispiele für diese Beurteilung sind in Bild 3.5 (a)-(b) gezeigt.



(a) Mikroskopaufnahmen vor (links) und nach dem Klebestreifentest (rechts), sowie dazugehöriger Klebestreifentest im rechten Bild links oben

Bewertung: Typische faserhaltige Katalysatorschicht, die eine ausreichende mechanische Stabilität und damit Haftung der Katalysatorschicht auf der GDL aufweist.



(b) Mikroskopaufnahmen vor (links) und nach dem Klebestreifentest (rechts), sowie dazugehöriger Klebestreifenausschnitt im rechten Bild links oben

Bewertung: Ein Großteil der Katalysatorschicht kann mit dem Klebestreifen entfernt werden, somit ist kaum bzw. keine Haftung der Katalysatorschicht auf der GDL vorhanden.

Bild 3.5 Bewertungsbeispiele für den Klebestreifentests nach DIN 53233

3.3.2 Elektromagnetisch-optische Methoden

In diesem Abschnitt werden Methoden, die auf dem Transport von elektrischer und magnetischer Energie in Form einer Welle basieren zusammen mit bekannten optischen Methoden vorgestellt.

Rasterelektronenmikroskopie

Die Rasterelektronenmikroskopie (REM) ist eine vielfach eingesetzte Methode um einen detaillierten Einblick der Oberflächentopographie einer Probe zu erhalten. Topographische Informationen werden durch einfache Sekundärelektronenaufnahmen bestimmt, während sich Informationen über die Zusammensetzung der Probe wesentlich aus dem Rückstreubild ermitteln lassen.

Die Energie des auftreffenden Elektronenstrahls auf die Probe führt zum Austritt von Elektronen. Diese werden detektiert, im Signal verstärkt und umgewandelt, bis ein Punkt für Punkt aufgenommenes Bild von der Oberfläche entsteht.

In Abhängigkeit von der gewählten Spannung trifft der Elektronenstrahl schneller oder langsamer auf die Probenoberfläche und führt dementsprechend zu einer höheren bzw. geringeren Eindringtiefe in der Probe. Je höher die gewählte Spannung, desto stärker lädt sich die Probe auf und desto wahrscheinlicher sind dadurch verursachte Zerstörungen. Proben aus Polymeren und nicht elektronenleitendem Material sind besonders anfällig für Veränderungen der Probenoberfläche.

Für die Anfertigung von REM Aufnahmen wird eine ca. 1 cm^2 kleine Probe präpariert und auf einen Probenträger mit elektronenleitendem Kleber aufgebracht.

Einen Überblick über die aus der Rasterelektronenmikroskopie zu gewinnenden Informationen gibt Tabelle 3.4:

REM-Betriebsart	Physikalischer Effekt	Informationen aus der REM-Aufnahme	Auflösungsvermögen
Sekundärelektronenbild	• Inelastische Streuung • Streuung ist abhängig von der Ordnungszahl	Oberflächentopographie (ohne Schatten)	2 - 10 nm
Rückstreuungsbild	• Elastische Streuung • Streuung ist abhängig von der Ordnungszahl	Oberflächentopographie (mit Schatten) Materialkontrast	0,1 - 1 μm

Tabelle 3.4: Übersicht der Informationen aus REM-Aufnahmen

Die REM-Aufnahme einer Katalysatorschicht ist dadurch gekennzeichnet, daß nur die polymerenthaltenden Bereiche heller und damit weiß erscheinen, während alle elektronenleitenden Bereiche grau bis schwarz sind. Damit läßt sich beispielsweise die Gleichverteilung des Katalysators auf der Elektrodenoberfläche untersuchen und liefert somit Informationen über die Elektrodenstruktur.

Mit Hilfe der Rückstreuelektronen, dem sogenannten Backscattering (BSE), lassen sich in Abhängigkeit von der Ordnungszahl der Elemente unterschiedliche Graustufen erkennen. Die

Edelmetalle erscheinen dann als helle bzw. weiße Bereiche während Ruß eher grau ist. Polymere bestehen ebenso wie Ruß aus Kohlenstoffverbindungen, so daß kein Unterschied aufgrund der Elemente detektierbar ist.

Transmissionselektronen Mikroskopie TEM

Das Funktionsprinzip des Transmissionselektronen Mikroskops (TEM) gleicht dem des REM, nur das hier Transmissions- anstelle von Streuungsmessungen an Proben erfolgen. Für die Transmissionselektronen Mikroskopie müssen dünne Präparatschichten hergestellt werden, damit sie von Elektronen durchstrahlt werden können. In dieser Arbeit werden die TEM-Aufnahmen ausschließlich zur Ermittlung der Primärpartikelgröße eingesetzt, so daß die Probenpräparation im Gegensatz zu den speziell anzufertigen Dünnschnitten von Schichten nicht aufwendig ist. Die Herstellung einer feinverteilten Dispersion erfolgt üblicherweise in Butanol, da dieses Lösungsmittel eine gute Haftung der Partikel auf den Probenträgern der TEM ermöglicht. Das Auflösungsvermögen liegt bei 0,2 - 10 nm, [56].

Die Auswertung erfolgt manuell mit Hilfe einer Bildanalysesoftware, welche das Ausmessen der Primärpartikel erlaubt. Mit einer repräsentativen Anzahl von Partikeln (mindestens 100) werden Anzahlverteilungen der Partikel berechnet.

Mikroskop

Die einfachste Möglichkeit Aufnahmen von der Elektrodooberfläche und deren Morphologie zu erhalten ist ein Stereo-Auflicht-Mikroskop. Aufgrund der Linsenkonstruktion erscheint das Bild der Probe dem Betrachter dabei umgekehrt und vergrößert. Mittels einer Digitalkamera kann eine Aufnahme und Weiterverarbeitung der Bildes gewährleistet werden. Sowohl die charakteristischen Risse für eine GDL, GDE und die Ablagerungen von Additivagglomeraten können erkannt und vermessen werden.

Das Stereo-Auflicht-Mikroskop wird daher als Standardinstrument zur Überprüfung der Beschichtungsqualität eingesetzt.

3.3.3 Elektrochemische Messungen

Typischerweise werden die Eigenschaften von Elektroden über verschiedene elektrochemische Messungen beschrieben. Am Verbreitetsten ist dabei die Messung der Strom-Spannungskennlinie einer MEA sowie die Durchführung von Halbzellenmessungen zur Aufnahme von Elektrodenkennlinien.

Halbzellenmessungen

Halbzellenmessungen werden typischerweise nur für eine Elektrode durchgeführt, daß heißt es wird nur eine „halbe“ Brennstoffzelle betrieben. Dabei wird die Spannung gleichmäßig über einen gewählten Bereich von 0 auf 700 mV erhöht und der erhaltene Strom aufgezeichnet. In der graphischen Auftragung ergibt sich üblicherweise eine langsam und dann steil ansteigende Kennlinie. Die Steigung wird als Maß für die Geschwindigkeit der chemischen Reaktion in der

Elektrode verwendet. Die Messung erfolgt in Zellen mit einer aktiven Fläche von ca. 2 cm^2 nach dem Standardverfahren von [57].

Die Messungen zur Additivauswahl finden mit einmolarer Methanollösung und gegen Standardelektroden mit einer Belegung von 2 mg Platin je cm^2 bei 80°C und 50°C statt.

Strom-Spannungs-Kennlinie

Diese Kennlinien werden durch Messungen einer MEA in größeren Zellen von ca. 5 cm^2 bzw. ca. 20 cm^2 ermittelt. Wird die Anode mit der Kathode über einen äußeren Leiterkreis verbunden und die Zelle mit einem konstanten Strom belastet, dann stellt sich eine stromabhängige konstante Spannung ein. Die Messung von Spannungen bei unterschiedlichen Strömen liefert die Strom-Spannungs-Kennlinie.

Die Anode wird mit einmolarer Methanollösung versorgt und die Kathode mit einem vierfachen Luftüberschuß betrieben. Je nach Meßstand unterscheiden sich typische Einfahrweisen und Betriebsweisen, so daß in dieser Arbeit nur jeweils Messungen von gleichen Testständen miteinander verglichen werden. Die Messungen erfolgen jeweils bei 80°C .

3.3.4 Chemische Analysen

Teilweise sind chemische Analysen von Additiven oder Proben erforderlich, die bei der Verarbeitung oder bei der Aufnahme der Strom-Spannungskennlinie ein unerwartetes Verhalten zeigen.

Röntgenstrahlinduzierte Photoelektron Spektroskopie XPS

Die Röntgenstrahlinduzierte Photoelektron Spektroskopie (XPS) wird eingesetzt um Oberflächenanalytik zu betreiben, indem Bindungszustände analysiert werden. Wird ein Atomkern von weicher Röntgenstrahlung getroffen, so wird ein Elektron aus einer inneren Bahn zum Verlassen seiner Bahn gezwungen. Aus der in Elektronenvolt gemessenen kinetischen Energie dieses Photoelektrons läßt sich bei Kenntnis der Röntgen-Anregungsenergie die Bindungsenergie des durch den Photoeffekt emittierten Elektrons bestimmen. Auf diese Weise lassen sich an glatten Proben sowohl die charakteristischen Bindungen der Oberflächengruppen, als auch die darin enthaltenen Elemente qualitativ und quantitativ aus einer Tiefe von maximal 5 nm erhalten, [57, p. 415-427].

Für die Messung werden die Proben von ca. $0,25\text{ cm}^2$ in eine Vakuumatmosphäre gebracht, so daß sich für Elektroden keine spezielle Probenpräparation ergibt.

Besondere Herausforderung ist hier die Interpretation der Ergebnisse. Da die Bindungsenergien von unterschiedlichen Kohlenstoffverbindungen sehr eng beieinander liegen, kann innerhalb des Fehlers von ca. 15 % bei der Ermittlung der Atomverhältnisse nur eine grobe Einordnung erfolgen.

Energiedispersive Röntgenanalytik (Energy Dispersive X-Ray, EDX)

Als zusätzliche Analysemöglichkeit kann anstelle oder zu einer REM-Aufnahme ebenfalls eine sogenannte Röntgenmikrobereichsanalyse durchgeführt werden, indem eine Anregung durch Elektronen zu Ionisationsprozessen von kernnahen Hüllenelektronen mit charakteristischer Röntgenemission führt. Der Nachweis erfolgt über die Energie- bzw. Wellenlängenanalyse.

Mit dieser Methode sind sowohl qualitative als auch quantitative Elementaranalysen von beliebig ausgewählten Flächen möglich. Die Darstellung erfolgt typischerweise in farbigen Elementverteilungsbildern. Die Auflösung liegt bei ca. 0,1-1 µm, [56].

Massenspektroskopie

Als Massenspektroskopie (MS) wird ein physikalisches Verfahren bezeichnet, welches Ionen entsprechend ihrem Verhältnis von Masse zu Ladung auftrennt und erfasst. Diese Erfassung der getrennten Ionen kann entweder auf einer Photoplatte geschehen oder als Ionenstrom elektrisch erfolgen. Im ersten Fall spricht man von Massenspektroskopie und im zweiten von Massenspektrometrie, letzteres findet hier Anwendung. Die verwendeten Geräte werden dementsprechend als Massenspektrograph bzw. Massenspektrometer bezeichnet. Ein Massenspektrometer besteht prinzipiell aus drei Teilen: einer Einrichtung zur Erzeugung von Ionen („Ionenquelle“), einer Trennvorrichtung („Analysator“) und schließlich dem Auffänger (Faraday-Käfig, Sekundärelektronen-Vervielfacher) zur Registrierung der Ionen. Diese Analytikmethode wird für Additive mit unbekannter Zusammensetzung verwendet, [56]. Die Genauigkeit bzw. Reproduzierbarkeit ist mit 3-10 % angegeben.

3.4 Zusammenfassung

Die Herstellung der Standarddispersionen erfolgt mit einem 40 %igen geträgerten Platin-Ruthenium Katalysator und 30 wt% Nafion mit dem Ultra Turrax®. Die Herstellung der Elektroden führt mittels Rakeln auf eine Belegung von maximal 2,5 mg/cm². Sowohl Viskositätsmessungen als auch Edelmetallbelegung und Dickenmessung werden standardmäßig durchgeführt.

Halbzellenmessungen kommen nur für die Additivauswahl zum Einsatz, siehe Kapitel 4. MEA Messungen werden von reproduzierbaren Dispersionen und Elektroden angefertigt. Der Einsatz der eingeführten Analysemethoden erfolgt hauptsächlich in den angegebenen Kapiteln, siehe Tabelle 3.5.

	Methode	Ziel der Untersuchung	Kapitel
Rohstoff / Additive	Massenspektroskopie	Verunreinigung von Additiven	3.3.4
	TEM	Primärteilchengröße	3.3.2
	Halbzellenmessung	Additivauswahl	3.3.3
Dispersion	Scherversuche	Beschichtungseignung	3.3.1
	Zetapotentialmessung	IEP, Stabilität der Dispersion	4.2
	Partikelgrößenmessung	Struktur, Stabilität der Dispersion	4.3
Elektrode	Mikroskop	Oberflächenmorphologie	3.3.2
	REM	Oberflächenmorphologie	3.3.2
	XPS	Oberflächenzusammensetzung	3.3.4
	MEA Messung	MEA Messung und Aufnahme der Strom-Spannungs-Kennlinie	3.3.3

Tabelle 3.5 Übersicht der Analysemethoden und deren Hauptanwendungen in dieser Arbeit

4 STABILITÄTS- UND STRUKTURMODIFIKATION

Die Herstellung der Elektrode teilt sich in zwei wesentliche Prozessschritte: Die Dispersionsherstellung und die Beschichtung, Bild 4.1. Die Herstellung, Modifikation und Untersuchung der Dispersion bildet das Thema in Kapitel 4. Über den Beschichtungsprozeß wird mittels Rakeltechnik die Dispersion auf die GDL aufgetragen. Inwieweit sich Veränderungen in der Dispersionsherstellung bzw. –zusammensetzung auf die Katalysatorschicht der Elektrode auswirken, behandelt Kapitel 5.

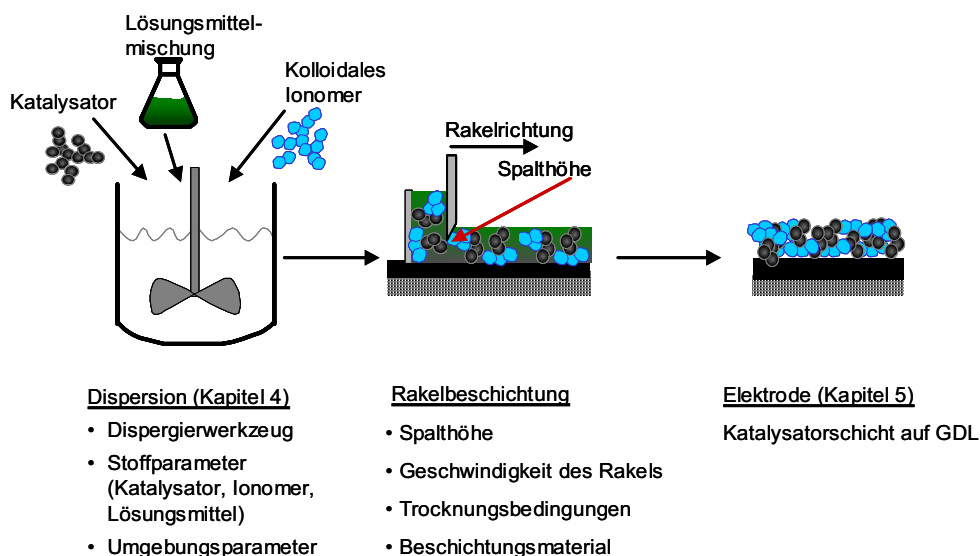


Bild 4.1 Schema Herstellung einer GDE aus einer Katalysatordispersion mittels Rakeltechnik

In diesem Kapitel werden die Wechselwirkungen der Dispersionsbestandteile, sowie deren Einfluß auf die Stabilität und Struktur der Dispersion untersucht. Für weitere elektrochemische oder elektromagnetisch-optische Auswertungen ist es erforderlich, aus der Dispersion über ein Beschichtungsverfahren reproduzierbar Elektroden herzustellen. Damit langfristig ein Übertrag der halbautomatischen Laborversuche auf Produktionsmaschinen möglich ist, werden die weiteren Beschichtungsparameter Geschwindigkeit und Spalthöhe konstant gewählt. Die Voraussetzung für eine halbautomatische oder maschinelle Elektrodenfertigung ist die Einstellung eines geeigneten Fließverhaltens. Die Anpassung des Fließverhaltens erfolgt in der Verfahrenstechnik üblicherweise über Additive. Im Unterschied zu den manuellen oder halbautomatischen Verfahren erfordert die Handhabung der Elektrode in der Maschine eine hinreichende mechanische Stabilität der Katalysatorschicht auf der GDL, um beispielsweise ein Abplatzen der Schicht beim Umlenken zu verhindern. Dafür sind weitere Additive erforderlich.

Additive beeinflussen dabei auch die Stabilität und Struktur eine Katalysatordispersion: Die Fragestellung inwieweit sich die Stabilität und die Struktur einstellen läßt, ist weitaus kom-

plexer als die alleinige Anpassung der Fließeigenschaften. Stabilität beschreibt die Tendenz einer Dispersion über einen längeren Zeitraum keine Agglomerationseffekte zu zeigen bzw. die Möglichkeit die Dispersion durch Redispergierung wieder in den stabilen Zustand überführen zu können. Da Katalysatordispersionen bisher wenig erforscht sind, müssen für das Verständnis der Wechselwirkungen in der Dispersion zunächst grundlegende Untersuchungen durchgeführt werden, bevor eine gezielte Einstellung einer Stabilität überhaupt möglich ist. Dafür wird das System Katalysatordispersion in seine Bestandteile Ruß, Katalysator, Nafion und Lösungsmittel zerlegt und schrittweise mit geeigneten Methoden untersucht. Die Auswahl und Anpassung der Methoden für die Stabilitätsmessungen erfolgt in Kapitel 4.2.

Unterschiede in der Stabilität sind auf strukturelle Veränderungen in den Dispersionen zurückzuführen. Die Modifikation der Dispersionsstruktur kann dabei über die verschiedenen Bestandteile der Dispersion und die Prozeßparameter erfolgen. Eine Modellvorstellung soll den Zusammenhang zwischen eingestellter Dispersionsstruktur und daraus resultierender Elektrodenstruktur verdeutlichen.

4.1 Auswahl von Additiven für Katalysatordispersionen

Dieses Kapitel befaßt sich mit der Anpassung der Dispersion an den Beschichtungsprozeß mittels Rakeltechnik. Die Anpassung erfolgt über Additive. Dies sind zusätzlich in die Katalysatordispersion eingebrachte Materialien, die dazu beitragen sollen die Dispersion hinsichtlich ihrer Fließeigenschaften und Stabilität sowie die mechanischen Festigkeit der Katalysatorschicht zu modifizieren, siehe Bild 4.2.

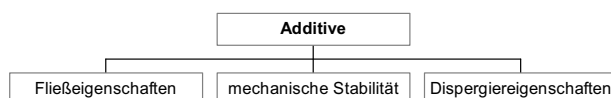


Bild 4.2 Aufgaben der Additive

Die Standardrezeptur eines 40 %igen geträgerten Katalysators mit einem Anteil von 30 wt% Nafion weist für die Beschichtung mittels Rakeltechnik nicht die erforderliche Viskosität von ca. 100 mPas bei einer Scherrate von 100 1/s auf. Eine Optimierung der Fließeigenschaften ist folglich erforderlich, um gerakelte Gasdiffusionselektroden herzustellen.

Im Unterschied zu der Handhabung der GDE im Labor werden bei maschinellen Verarbeitungsverfahren beispielsweise Umlenkungen eingesetzt, die zum Abplatzen der Katalysatorschicht führen können. Dies kann über eine verbesserte mechanische Festigkeit der Elektroden vermieden werden. Wie bereits aus vielen technischen Anwendungen bekannt ist, eignen sich Faserzusätze für diese Aufgabe. Daher werden in dieser Arbeit den Dispersionen verschiedene Fasern zugesetzt.

Des weiteren werden kommerziell eingesetzte Additive, sogenannte Dispergierhilfsstoffe, verwendet. Diese werden in technischen Anwendungen üblicherweise eingesetzt, um die Fließeigenschaften einer Dispersion zu modifizieren oder die Dispersion zu stabilisieren und damit die Zeit bis zur Agglomeration bzw. Bodensatzbildung zu verlängern.

Auswahlkriterien

Additive sind zusätzlich in die Dispersion und Elektrode eingebrachte Materialien, die mit der eigentlichen Brennstoffzellenfunktion nichts zu tun haben. Oftmals werden sie als störend empfunden: Mögliche Wechselwirkungen und Auswirkungen im Brennstoffzellenbetrieb, beispielsweise eine Katalysatorvergiftung lassen sich nicht oder nur sehr schwer abschätzen. In weiterführenden Versuchen ist das Ziel daher die Entfernung dieser Additive, sobald sie ihre Funktion während des Beschichtungsprozesses erfüllt haben.

Um die Vielzahl der hier vorgestellten Additive auf eine sinnvolle Auswahl für weiterführende Versuche einzuschränken, erfolgt eine Bewertung der Additive anhand der folgenden Verarbeitungskriterien:

- Lösungsmittelverträglichkeit
- Verarbeitungseigenschaften (Viskosität und Daniel flow point test [59])
- Bodensatzbildung.

Dieser subjektiven Bewertung folgen objektive bzw. meßtechnisch erfaßbare Kriterien:

- Viskosität der Dispersion für Rakelauftrag
- Kennlinie der Elektrode
- Reinheit des Additivs bzw. die Art und Menge der Verunreinigungen.

Von vorrangigem Interesse ist zunächst das Anpassen der Viskosität, welche die halbautomatische Herstellung einer Elektrode erlaubt. Für die Verwendung der Rakeltechnik hat sich ein Wert von ca. 100 mPas bei einer Scherrate von 100 1/s als minimal erforderliche Viskosität erwiesen. Im folgenden Schritt kann mittels der elektrochemischen Charakterisierung über die prinzipielle Eignung des Additivs für Elektroden in Brennstoffzellen entschieden werden. Additive, die nicht die Verarbeitungskriterien erreichen, werden ausgeschlossen. Von den verarbeitbaren Additiven werden solche ausgewählt, die bei geringsten Additivmengen auf vergleichbare Zelleistungen oder Elektrodenkennlinien im Vergleich zum Standard führen. Als Bezug bzw. Standard für die nachfolgenden Untersuchungen dient eine Zusammensetzung von 40 %igem geträgerten Katalysator und 30 wt% Nafion in einer wäßrig-alkoholischen Lösungsmittelmischung.

4.1.1 Modifikation der Fließeigenschaften

Die Fließeigenschaften sind ein wesentliches Kriterium für die Verarbeitbarkeit der Dispersion zu Elektroden sowohl halbautomatisch im Labor als auch maschinell. In Ergänzung zu Bild 4.2

werden in Bild 4.3 die zu untersuchenden Additive bezüglich der Modifikation der Fließeigenschaften vorgestellt.

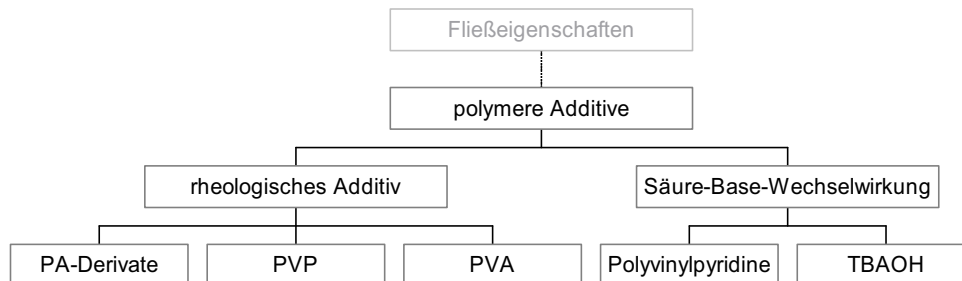


Bild 4.3 Einteilung der Additive zur Modifikation der Fließeigenschaften

Die Gruppe der Additive zur Beeinflussung der Fließeigenschaften basieren sämtlich auf Polymeren. Daher werden sie auch als polymere Additive bezeichnet.

Die Polymere lassen sich entsprechend ihrer Wirkungsweise in zwei Gruppen einteilen: Die rheologischen und die auf Säure-Base-Wechselwirkung basierenden Additive. Die rheologischen Additive verschiedener Polyacrylsäure Derivate (PA), Polyvinylpyrrolidone (PVP) und Polyvinylalkohol (PVA) werden der Dispersion zugesetzt, um die Viskosität zu erhöhen, ohne daß sie dabei spezifische Wechselwirkungen aufbauen sollen. Im Gegensatz zu den basischen Polymeren Polyvinylpyridine und Tetrabutylammoniumhydroxid (TBAOH), deren viskositätssteigernder Effekt darauf beruht, daß sie in Wechselwirkung zu den sauren Sulfonsäuregruppen des Ionomers treten.

TBAOH und PVA sind bereits aus der Literatur bekannte Additive, um die Fließeigenschaften einer Dispersion auf den Siebdruck anzupassen, [36].

Die genannten Additiven werden bevorzugt in pharmazeutischer Qualität verwendet, da diese gewöhnlich geringste Mengen an Verunreinigungen aufweisen, welche die Leitfähigkeit der Membran beeinträchtigen könnten.

Polyacrylsäure ist ein bekanntes Monomer in der chemischen Industrie, [60]. Unter dem Trivialnamen Carbopol oder Carbomer werden die vernetzten Varianten der Polyacrylsäure eingesetzt. Vielfach sind diese als Additiv in pharmazeutischen und Körperpflegeprodukten (zum Beispiel Flüssigseifen, Shampoo) enthalten. Polyacrylsäuren liegen im trocknen Zustand pulverförmig als kompaktes Knäuel vor. In feuchter Umgebung oder bei Zugabe von Wasser weiten sich die Knäuel auf, indem sie Wasser in die Zwischenräume der Polymerketten einlagern. Aufgrund der hohen Wasserspeichermöglichkeiten werden diese Polymere auch als Superabsorber bezeichnet. Nach Herstellerangaben führen bereits geringe Mengen (ca. 1 wt%) der Polyacrylsäure zu einem sehr starken Viskositätsanstieg. Bis in den leicht alkalischen Bereich (pH-Wert < 9) führt die oben beschriebene Kettenaufweitung zu einer

Viskositätssteigerung. Ein Übergang zu größeren pH-Werten führt zu einer Auflösung der Polymerknäuel und ist damit viskositätsmindernd. Die Derivate der Polyacrylsäure tragen teilweise, neben der Carbonsäuregruppe, noch weitere funktionelle Gruppen (Bild 4.4).

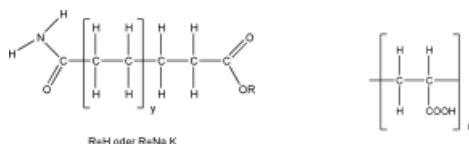


Bild 4.4 Strukturformel der Polyacrylsäure von Sigma Aldrich (links) und von Carbopol® von der Firma Noveon™ (rechts)

Das Polyacrylsäurepulver (2-6 wt%) wird in wässrigen Lösungsmitteln dispergiert, um das Additiv quellen zu lassen. Erst danach werden die weiteren Dispersionsbestandteile zugesetzt. Die gemessenen Viskositäten (η) der Polyacrylsäuren von Sigma-Aldrich sind in Abhängigkeit von der Scherrate ($\dot{\gamma}$) in Bild 4.5 dargestellt. In Bild 4.5 sind jeweils deutliche Steigerungen der Viskosität im Vergleich zum Standard zu erkennen. Die Polyacrylsäurelösung (PA Lsg.) führt erst bei hohen Polymeranteilen (6 wt%) zu einer deutlichen Steigerung der Viskosität. Eine Verarbeitung zu einer Elektrode erforderte jedoch diesen hohen Polymeranteil. Im Gegensatz dazu führten die geringeren Anteile der pulverförmigen Polyacrylsäure (PA) von ca. 2 wt% PA auf eine doppelt so hohe Viskosität im Vergleich zum Standard. Beide Polyacrylsäuren erfüllen das Viskositätskriterium für Rakelbeschichtung.

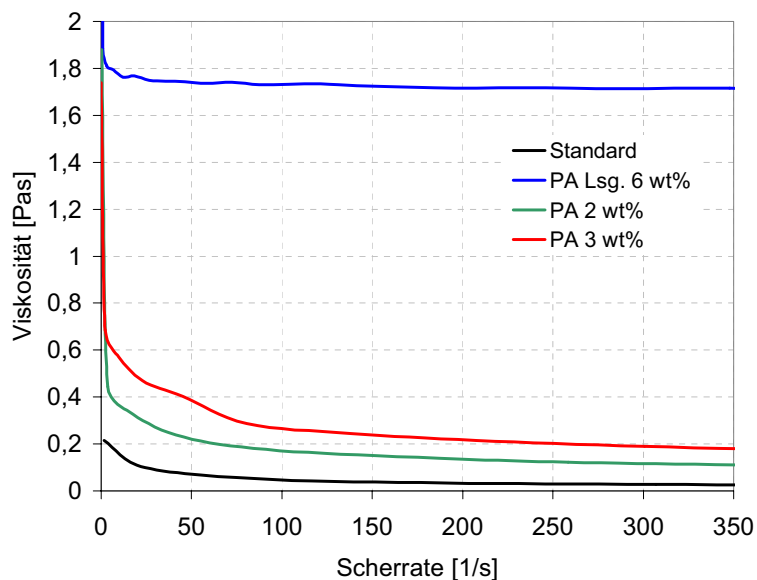


Bild 4.5 Viskositätskurven für die Polyacrylsäuren von Sigma-Aldrich

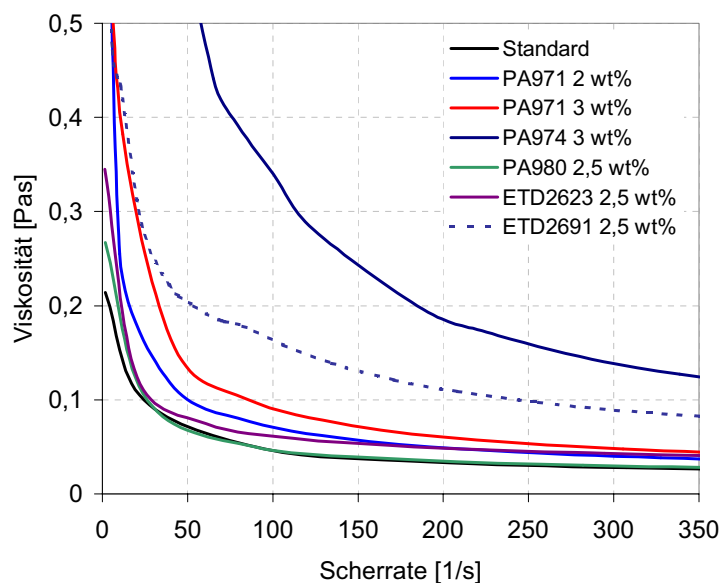


Bild 4.6 Viskositätskurve der pharmazeutischen und technischen Carbopol Qualitäten

In Bild 4.6 ist der Viskositätsverlauf der verschiedenen Carbopol Qualitäten über der Scherrate aufgetragen. Die Katalysatordispersionen mit einem Anteil von 2-3 wt% Carbopol lassen sich gut verarbeiten, so daß Elektroden für die elektrochemische Messung hergestellt werden konnten. Auffällig ist die geringe Viskositätssteigerung für einige PA-Varianten, vor allem PA980 (2,5 wt%) und ETD2623 (2,5 wt%). Beides sind technische Qualitäten der PA971 und der PA974 und weisen herstellungsbedingt einen höheren zulässigen Verunreinigungsgrad auf. ETD ist die Abkürzung für Easy To Disperse und soll eine besonders leicht und damit auch gleichmäßiger in die Dispersion einzuarbeitende Variante der PA sein. Von den technischen Qualitäten weist die ETD2691 einen geringeren Vernetzungsgrad auf als die ETD2623: Die Unterschiede im Viskositätsverhalten beruhen auf den unterschiedlichen Vernetzungsgraden und den damit verbundenen Möglichkeiten Wasser in dieses Netzwerk einzulagern. Dabei ist die technische Qualität der höher vernetzten PA980 mit 2,5 wt% ähnlich niedrig viskos wie die Standardrezeptur. Eine gerade ausreichende Viskosität zeigt die ETD2623. Dagegen sind die geringer vernetzten Carbopole PA971 und ETD2691 auch bei geringeren Polymeranteilen den höhervernetzten überlegen. Die Ausnahme bildet die PA974, welche sich von den anderen durch eine deutlich höhere Viskosität absetzt. Damit erfüllen alle PA- und ETD-Varianten bis auf PA980 das Viskositätskriterium. Es konnte jedoch von allen Dispersionen eine Beschichtung durchgeführt werden. Daher scheint es angebracht das Viskositätskriterium für polymere Additive von 100-200 mPas herabzusetzen auf ca. 70-150 mPas im Scherratenbereich von 100-200 1/s, sofern die Herstellung einer Elektrode möglich ist.

Eine typische Elektrodenkennlinie aus der Halbzellenmessung ist im folgenden Bild 4.7 für die Polyacrylsäure von Sigma Aldrich dargestellt.

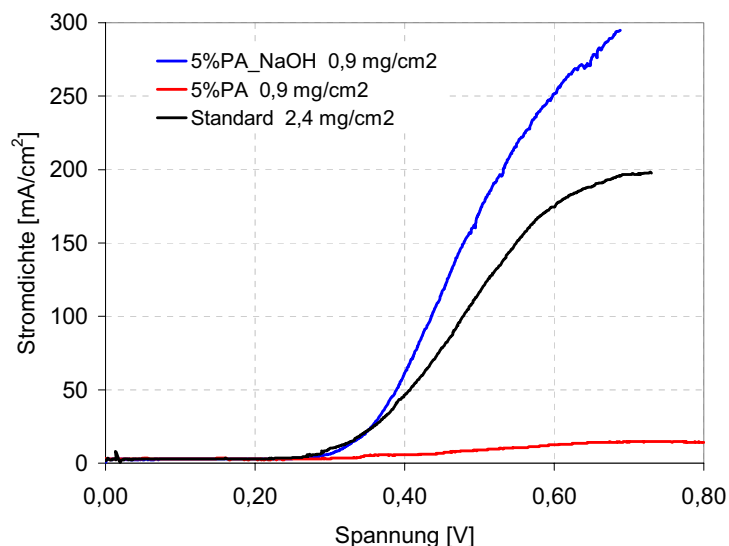


Bild 4.7 Halbzellenmessungen von Sigma Aldrich Polyacrylsäure

Es zeigt sich, daß die Kennlinie der mit Polyacrylsäure von Sima Aldrich versetzten Elektroden unterhalb der von der Standardelektrode liegt. Vom Hersteller der Carbopole ist bekannt, daß die Polymerketten sich aufweiten, wenn neutralisierende Basen zugesetzt werden. Daher wird die Elektrode mit einmolarer Natronlauge für eine Stunde bei 80°C gewaschen, um die Polymerketten aus der Elektrode herauszulösen. Rühren unterstützt diesen Prozeß, indem die Katalysatorschicht mechanisch beansprucht wird. Das Polymer kann anscheinend entfernt werden, da eine deutliche Verbesserung der Kennlinie zu erkennen ist. Der Grund der Verbesserung der Elektrodenkennlinie durch die Nachbehandlung mit Natronlauge soll bei der Beeinflussung der Elektrodenstruktur in Kapitel 5 näher betrachtet werden. Aus der Literatur sind weiterhin Nachbehandlungsschritte mit Schwefelsäure bekannt [46]: Sie dienen in der Regel dazu, das in alkalischer Form verarbeitete Ionomer in die saure Form zu überführen. Diese weist eine höhere protonische Leitfähigkeit auf und führt damit zu einer Verbesserung der Elektrodenkennlinie, [27].

Die Elektrodenkennlinien der Carbopole in pharmazeutischer Qualität in Bild 4.8 zeigen kaum Abweichungen von der Standardzelle, obwohl der Additivanteil mit 3,5 wt% relativ hoch ist.

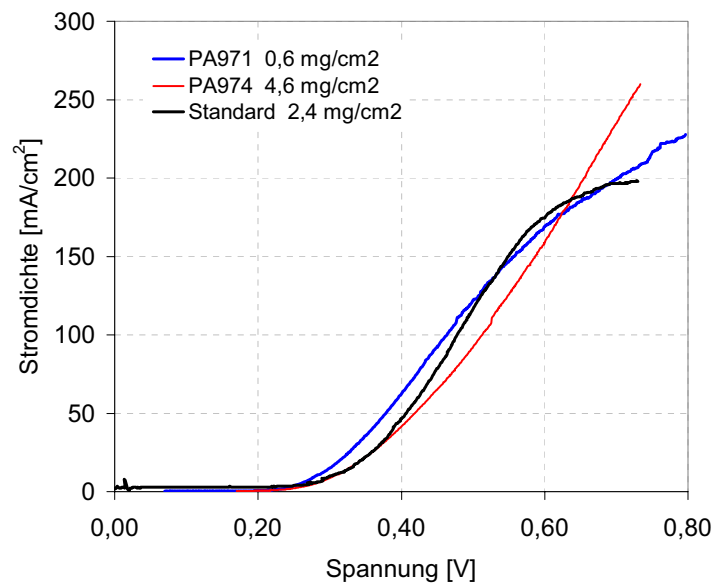


Bild 4.8 Halbzellenmessung der pharmazeutischen Qualitäten der Carbopole mit einem Anteil von 3,5 wt% in der Elektrodenschicht

Die Halbzellenmessungen für die mit Natronlauge nachbehandelten Sigma Aldrich Polymere und für die unbehandelte PA971 erreichen vergleichbare Kennlinien wie die Standard-elektrode.

Die Strom-Spannungskennlinien und Leistungskurven der MEA Messungen der Carbopole in technischer Qualität sind im Vergleich zu einer Standard MEA in Bild 4.9 dargestellt.

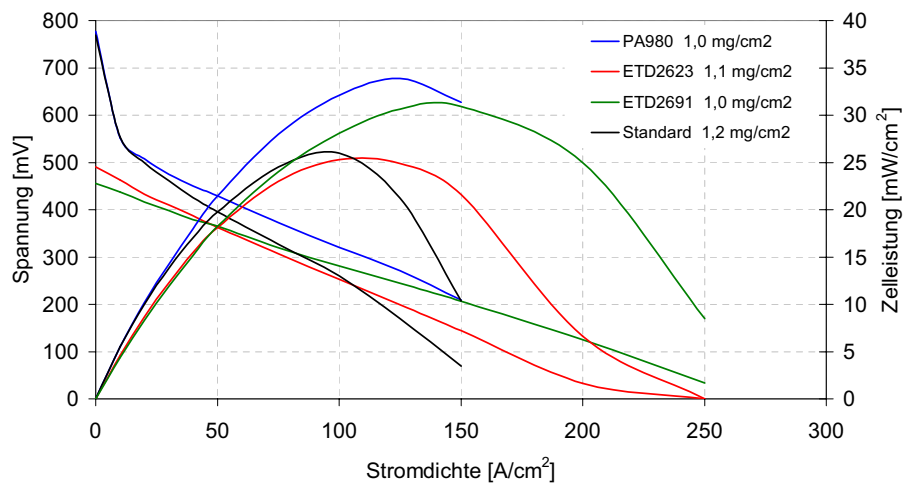


Bild 4.9 Zellmessungen von Elektroden mit technischen Varianten des Carbopols versetzt mit 2,7 wt%

Die Carbopole mit technischer Qualität zeigen mit einem Anteil von 2,7 wt% Polymer ein vergleichbares oder besseres Verhalten als eine Standard-MEA.

Die Ergebnisse der massenspektrometrischen Analyse zeigen für ETD2623 einen erhöhten Verunreinigungsgrad mit Zirkonium und Wolfram, siehe chemische Analyse Anhang B1. Metalle sind als Ionomergifte einzustufen [61], da sie die Sulfonsäuregruppen für den Protonentransport durch die Membran blockieren können und somit zu einer geringeren Leistung der MEA führen. Aus diesem Grund wird ETD2623 für weitere Versuche ausgeschlossen.

Polyacrylsäuren sind als Ergebnis dieser Untersuchungen als rheologische Additive geeignet, da mit diesen eine gezielte Einstellung der Fließeigenschaften möglich ist ohne die Zelleistung zu vermindern. Die Carbopole zeichnen sich gegenüber den Polyacrylsäuren von Sigma Aldrich durch eine geringere Beeinflussung der Zelleistung bei geringen Additivanteilen aus, daher werden diese bevorzugt weiterverfolgt.

Polyvinylpyrrolidone sind unter den Trivialnamen Kollidon oder PVP bekannt. Typische Einsatzgebiete sind Zusätze in pharmazeutischen und kosmetischen Produkten. Die Schwermetallbelastung des pulverförmigen Produktes ist laut Hersteller kleiner als 10 ppm [62]. Kollidone sind gut löslich in wässrigen und alkoholischen Lösungsmitteln, in geringem Anteil auch in Toluol. Die Viskosität ist größtenteils pH-Wert abhängig [63, p. 23], in alkoholischen Lösungsmitteln ist sie jedoch generell höher als in rein wässrigen [63, p. 27]. Ein Übergang vom sauren in den alkalischen Bereich oder Temperaturerhöhung führt zum Vernetzen der Kollidone, die dadurch nicht mehr in Wasser löslich sind, Bild 4.10. Bevorzugt eingesetzt werden Kollidone als Filmbildner [63, p. 71], da sie eine Affinität zu hydrophilen und hydrophoben Gruppen und verdickende Eigenschaften aufweisen. Kollidone sind mit unterschiedlichen Kettenlängen erhältlich: Die hier eingesetzte mittlere Kettenlänge sollte zur Stabilisierung von Nanopartikeln geeignet sein und die Viskosität der Dispersion erhöhen.

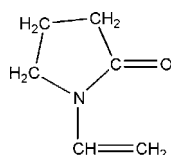


Bild 4.10 Strukturformel Polyvinylpyrrolidone (PVP)

Das pulverförmige Additiv lässt sich mit etwas Lösungsmittel dispergieren und anschließend werden die anderen Dispersionsbestandteile zugesetzt, um das Additiv gleichmäßig einarbeiten zu können. Nach Herstellerangaben sollen bereits geringe Mengen (<5 wt%) zur Filmbildung führen, jedoch waren mindestens 10 wt% PVP notwendig, um ausreichende Viskositäten für eine Rakelbeschichtung zu erhalten. Die Beschichtung war sowohl auf GDL als auf Membran möglich. Die Viskositätsmessung zeigt für die Standardrezeptur, die aus einem Lösungsmittelgemisch aus Wasser, Isopropanol und 1-Propanol besteht einen ähnlichen Verlauf wie mit Zusatz von PVP in einer wässrigen Lösung (Wasser_m_PVP), siehe Anhang B2. Wird dagegen das typische Lösungsmittelgemisch eingesetzt, liegt die Viskosität deutlich

höher. Neben der Viskositätserhöhung konnten bei hohen Polymeranteilen von ca. 60 wt% PVP sehr stabile Dispersionen erhalten werden, die über Tage keine Bodensatzbildung zeigten.

Prinzipiell ist PVP damit auch geeignet in Dispersionen zur Modifizierung der Viskositätseigenschaften eingesetzt zu werden. Der Effekt ist jedoch nicht so stark wie bei den Polyacrylsäuren, daher sind zunächst nur hohe Additivanteile zum Einsatz gekommen, die wiederum eine sehr geringe Zelleistung zur Folge hatten, siehe Anhang B2.

Da PVP keinen Vorteil gegenüber der Polyacrylsäuren mit sich bringt, wie zum Beispiel höhere Viskositäten bei geringerem Additivanteil und trotzdem guten Zelleistungen, wird es in dieser Arbeit nicht weiterverfolgt. Interessant könnte PVP jedoch für eine Beschichtung auf Membranen sein, da es zur Filmbildung führt.

Polyvinylalkohol (PVA) wird oft als rheologisches und filmbildendes Additiv eingesetzt, typischerweise in Reinigungsmitteln und Körperpflegeprodukten als Filmbildner oder Bindemittel von wässrigen und alkoholischen Dispersionen. Die filmbildende Wirkung ist vor allem bei der Beschichtung der Membran vorteilhaft, [36, 37]. Vorrangig sollte hier der viskositätssteigernde Effekt, durch Wechselwirkung der Hydroxidgruppen untereinander und mit dem Lösungsmittel für die Katalysatordispersion ausgenutzt werden, Bild 4.11. Daher werden PVA-Zusätze von 0,2 wt% verwendet.

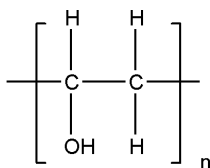
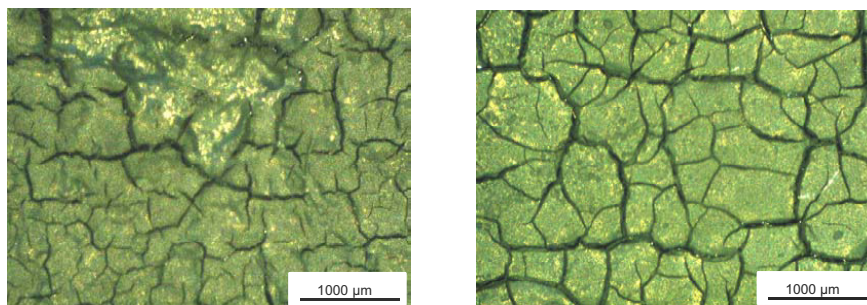


Bild 4.11 Strukturformel Polyvinylalkohol (PVA)

Aufgrund der geringen Menge von 0,2 wt% mit der PVA eingesetzt wird, hat sich die Vordispersierung des Pulvers mit Wasser als vorteilhaft erwiesen. In Anwesenheit des Katalysatormaterials und von Alkoholen besteht die Gefahr, daß PVA vernetzt. Die Kondensationsreaktion mit Acetonen, Aldehyden oder Alkoholen wird zum Beispiel in der Lack- und Farbenindustrie zur Erhöhung der Haltbarkeit von Lacken und Farben verwendet [64].

Bereits geringste Mengen (< 0,1 wt%) an PVA führten zu einer ausreichenden Anpassung des Fließverhaltens für die Verarbeitung und Beschichtung: Wie anhand von Bild 4.12 (a) am oberen Bildrand zu erkennen ist, legt sich das Polymer bevorzugt als makroskopisches Knäuel oder Film auf die Oberfläche der Katalysatorschicht. Im Vergleich dazu im Bild 4.12 (b) eine Elektrode ohne Additivzusatz mit gleichmäßigerer Oberflächentopographie.



*Bild 4.12 links: Aufsicht auf eine Elektrodenfläche mit Polyvinylalkohol als Additiv
rechts: Elektrode ohne Additive*

Diese Polymerablagerungen führen zu einer verminderten aktiven Oberfläche und daher auch zu einer deutlich erkennbaren Verschlechterung der Kennlinie im Vergleich zu einer Standardelektrode, siehe Anhang B3.

Diese Polymerfilmbildung auf der Elektrodenfläche ist vermutlich auf chemische Reaktionen innerhalb der Dispersion zurückzuführen: PVA neigt zum Vernetzen, als Reaktionspartner stehen in der Dispersion das Ionomer und Propanole zur Verfügung. In der Dispersion entstehen aufgrund chemischer Reaktionen beim Dispergieren aus den Alkoholen Ketone bzw. Aldehyde und damit weitere mögliche Reaktionspartner. Mit Aceton läßt sich beispielsweise ein regelrechter weißer Niederschlag erhalten. Aus der Folienherstellung ist unter anderem bekannt, daß PVA durch Nachbehandlung mit Aldehyden zu gasundurchlässigen (Sauerstoff, Stickstoff, Helium, Wasserstoff, Kohlendioxid) Folien führt, [56]. Da die gasförmigen Reaktionsprodukte der Elektrode in Bereichen mit PVA-Filmen nicht entweichen können, kann nur ein geringer Teil der Elektrodenfläche für die Reaktion genutzt werden. Dies führt zu einer Elektrodenkennlinie die unterhalb der einer Standardelektrode verläuft, Anhang B3.

Ein nachträgliches Entfernen des Polymers ist nach einer chemischen Reaktion erfolglos, da nur lockere Polymerschlaufen wieder herausgelöst werden können. Als Konsequenz konnten nach Waschversuchen mit 80°C heißem Wasser keine Änderungen im Verlauf der Kennlinie erzielt werden.

Bereits bei geringen PVA Anteilen von 0,01 - 0,02 wt% wird eine Viskositätssteigerung verbunden mit einer deutlichen Verminderung der Elektrodenkennlinie erhalten, so daß dieses Additiv von der Auswahl ausgeschlossen wird.

Polyvinylpyridine liegen in Pulverform vor und werden beispielsweise in Körperpflege- und Kosmetikprodukten eingesetzt. Das Polymer besitzt eine basische Amino-Gruppe, die den Aufbau einer Säure-Base Wechselwirkung bzw. auch Bindung mit der Sulfonsäuregruppe des Ionomers ermöglicht, Bild 4.13. Diese Wechselwirkung bzw. Bindung mit dem Ionomer reduziert dessen aktiven Anteil für die Brennstoffzellenfunktion (Protonenleitung) und wird sich somit nachteilig auf die Kennlinie auswirken. Dieser Effekt soll durch einen möglichst geringen Anteil des Polymers (< 1-5 wt%) klein gehalten werden.

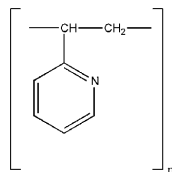


Bild 4.13 Strukturformel Poly(2-vinylpyridine)

Die Zudosierung erfolgt tropfenweise oder durch Übersichten der fertig hergestellten Katalysatordispersion, um die Viskositätserhöhung aufgrund der Säure-Base-Wechselwirkung bei geringen Poly(2-vinylpyridine)-Anteilen nutzen zu können: In den Versuchen zeigte sich, daß hohe Scherraten zu einer Zerstörung des Netzwerkes führen und damit weder Stabilität noch ausreichende Viskosität für Rakelbeschichtungen erzielen werden können, daher ist die Polymerzugabe am Ende der Dispergierung erforderlich.

Die um ca. 50 % verminderte Viskosität durch eine Lagerung von 24 Stunden zeigt, daß die Säure-Base-Wechselwirkung relativ schwach ist und schon durch die einfache Brown'sche Molekularbewegung beeinflusst werden kann. Danach müßte eine Beschichtung innerhalb von 24 Stunden erfolgen, um eine ausreichende Viskosität für die maschinelle Verarbeitung zu gewährleisten.

Wie beschrieben handelt es sich um eine Säure-Base-Wechselwirkung, die somit abhängig ist von den Säure- und Basenanteilen in der Dispersion. Die hier vorgestellte Poly(2-vinylpyridine) Menge ist nur für einen 30 wt% Ionomergehalt geeignet. Für geringere Ionomergehalte könnten ähnliche Viskositätserhöhungen mit gleichen Poly(2-vinylpyridine) Gehalten erzielt werden, jedoch wären damit die Sulfonsäuregruppen des Ionomers blockiert und damit die Zelleistung vermindert, ähnlich wie es in den Kennlinien der Halbzellenmessung mit den höheren Poly(2-vinylpyridine)-Anteilen zu erkennen ist, siehe Anhang B4.

Aufgrund der starken Abhängigkeit des basischen Poly(2-vinylpyridine) von dem Ionomergehalt, wird dieses Additiv nicht weiter vertiefend betrachtet.

Tetrabutylammoniumhydroxid (TBAOH) ist von der Wirkungsweise ähnlich wie Poly(2-vinylpyridine). Auch diese Base bildet mit dem Ionomer ein schwaches Netzwerk, welches jedoch in dem richtigem Lösungsmittel mit dem richtigen Katalysator zu einer deutlichen Viskositätserhöhung führt. In Versuchen hat sich dieses Netzwerk, oftmals als Gel bezeichnet, nur bei Einsatz von Glycerin als Lösungsmittel und Platin Schwarzmetall bzw. Platin geträgertem Katalysator ausgebildet. Interessanterweise sind auch nur diese Rezepturen von [65] patentiert worden. Möglicherweise ist der Einsatz dieses Additivs für die DMFC weniger geeignet als für die PEFC, denn hier existieren gleich mehrere Literaturquellen, die von dem Einsatz von TBAOH in den Katalysatordispersionen aus Platin berichten, so zum Beispiel bereits 1993 [36] oder in letzter Zeit [23], hier jedoch auch wieder in Zusammenhang mit den PEFC Elektroden.

TBAOH (Bild 4.14) ist in wäßrigen, alkoholischen Lösungsmitteln und Benzol löslich, wird jedoch vorwiegend als gelöstes Tetrabutylammoniumsalz in organischen Lösungsmitteln zur Katalyse, für Anionenextraktionen und als Leitsalze für Voltammetrie oder Titrations eingesetzt, [56].

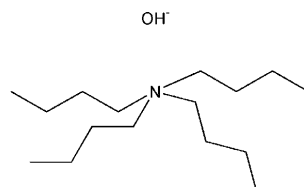


Bild 4.14 Strukturformal des Tetrabutylammoniumhydroxid ($C_{16}H_{37}NO$)

Die Zudosierung erfolgt durch tropfenweisen Zusatz unter Rühren oder durch Überschichten und kurzes Schütteln, um das Gel zu erhalten. Dies war relativ instabil und führte zu sehr geringen Belegungen aufgrund des hohen Lösungsmittelanteils, welcher erforderlich ist um das Gel zu stabilisieren. Daher wird TBAOH bevorzugt für PEFC Elektroden verwendet. Mit Platin-Ruthenium Schwarzmetall ließ sich ebenfalls eine Dispersion herstellen. Diese wies ähnliche Fließeigenschaften auf, aber ein sehr instabiles Gel.

Durch die Veränderung der Lösungsmittels und den eingeschränkten Einsatz bei Schwarzmetallen ist dieses Additiv bereits nach den Dispergierversuchen als ungeeignet ausgeschieden. Versuche trotz allem eine hinreichende Belegung zu erzielen, scheiterten an dem hohen Lösungsmittelanteil bzw. einer zu geringen Viskosität der Dispersion, um eine Beschichtung durchführen zu können.

Aus der Literatur ist zusammenfassend bekannt [7], daß die Suche nach dem geeigneten Additiv, mangels zuverlässiger Vorhersagemethoden überwiegend empirisch erfolgt. Zunächst sind Additive ausgesucht worden, um die rheologischen Eigenschaften der Dispersion dahingehend zu verändern, daß die Katalysatordispersion mit der Rakeltechnik auf eine GDL aufgebracht werden kann, (Bild 4.15). Daher sind jeweils Viskositätsmessungen und Beschichtungsversuche sowie in der Regel Halbzellenmessungen durchgeführt worden. Nur solche Additive kommen für weiterführende Untersuchungen in Betracht, die eine ausreichende Steigerung der Viskosität bei geringen Zusatzmengen und bei vergleichbaren Zelleistung wie eine Standardzelle zeigen konnten.

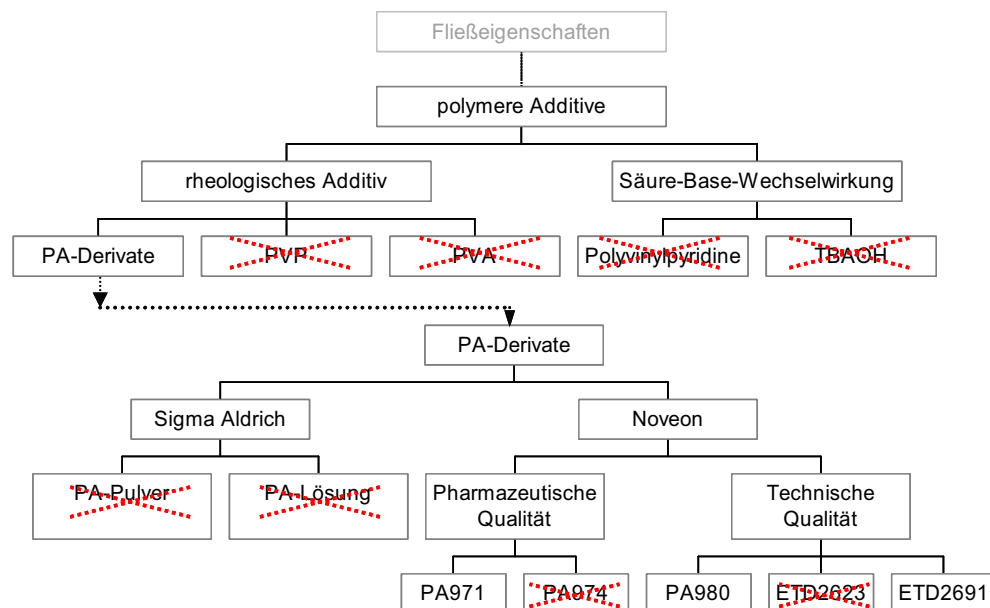


Bild 4.15 Auswahl der fließeigenschaftsmodifizierenden Additive in der Übersicht

4.1.2 Modifikation der mechanischen Stabilität

Die mechanische Stabilität ist neben der Anpassung der Fließeigenschaften der Dispersion ein weiteres Kriterium, daß jedoch erst für größere Beschichtungsflächen relevant wird. Bei maschinellen Beschichtungen beispielsweise werden die Elektroden über Umlenkungen geführt oder Durchlaufen mehrere Nachbearbeitungsschritte bevor eine MEA hergestellt ist. Damit keine Beschädigungen der Katalysatorschicht auftreten, ist eine gute Anbindung zum Substrat als auch ein guter Zusammenhalt der Katalysatorschicht an sich erforderlich.

Da die mechanische Stabilität der Elektrode zunächst die Fertigung der Elektrode und damit eine geeignete Viskosität der Katalysatordispersion voraussetzt, sind beide Kriterien für die folgenden Additive zu prüfen. Die Prüfung auf mechanische Stabilität erfolgt nach der DIN 53233, Vergleich Kapitel 3.

Aus vorangegangenen Arbeiten [66] ist bekannt, daß anorganische Zusätze von Graphit- bzw. Silicapartikeln zu einer deutlichen Beeinflussung der hydrophilen und hydrophoben Eigenschaften einer Elektrode führen, aber auch sehr gut deren mechanische Stabilität verbessern können. Zur Erhöhung der Elektrodenstabilität sollen hier speziell verschiedene Partikel und Fasern jeweils karbonisiert bzw. graphitiert zum Einsatz gekommen, da diese in vielen vergleichbaren technischen Anwendungen genutzt werden. So zum Beispiel in der Kunststoffindustrie bei der Herstellung von Faserverbundwerkstoffen. Für die Microlayer hat [42] ebenfalls Fasern zur mechanischen Stabilisierung ausgewählt.

Viele geträgerte Katalysatoren, wie der in dieser Arbeit verwendete 40%Platin-Ruthenium auf XC72R geträgerte Katalysator, führen nicht auf die für die Rakeltechnik erforderliche Viskosität. Versuche zeigten, daß eine Mischung aus Schwarzmetall und Rußen zu höheren Viskositäten führt, als sich mit gleichen Edelmetallgehalt bei einem geträgerten Katalysator erreichen lassen. Die Zelleistung verhält sich sehr ähnlich, wie in Bild 4.16 zu sehen ist.

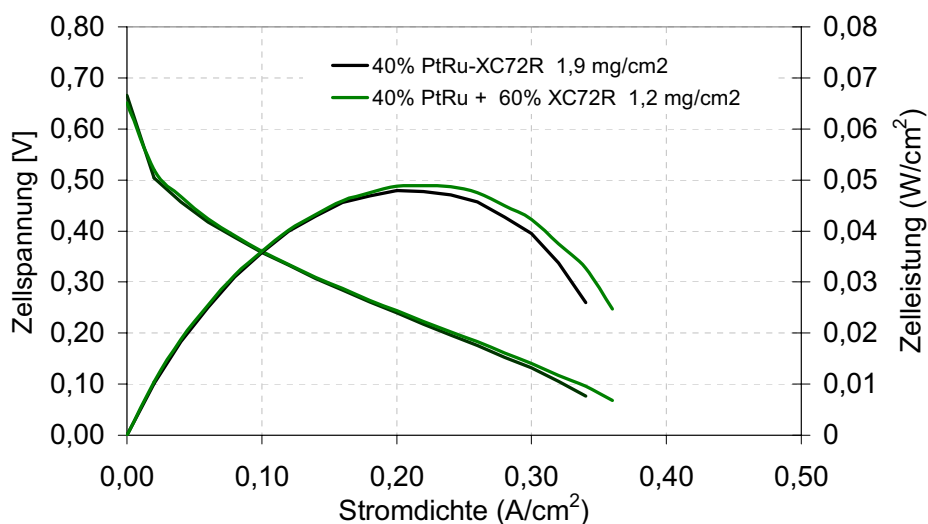


Bild 4.16 Vergleich in einer Zellmessung zwischen einem geträgerten Katalysator und einer Mischung aus Ruß und Katalysator

Da diese quasi 40 %ige Katalysatormischung die Voraussetzungen für eine Rakelbeschichtung bei ähnlichen Zelleistungen erfüllt, kann sie als Grundlage für weitere Versuche verwendet werden. Der Einfluß auf die Struktur wird für beide Katalysatordispersionen getrennt in Kapitel 5 betrachtet.

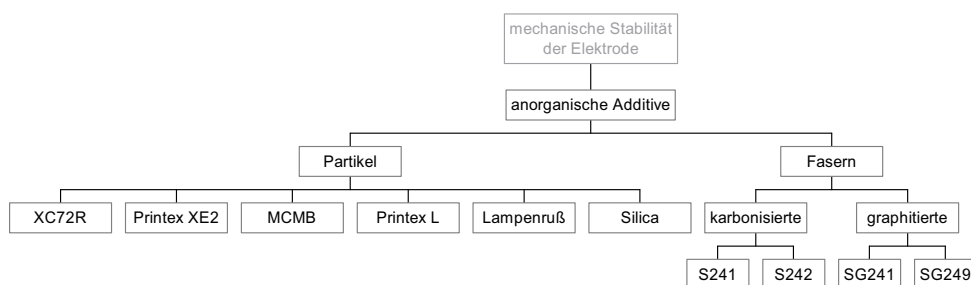


Bild 4.17 Zur Auswahl stehende anorganischen Additive

Die anorganischen Additive lassen sich in zwei Gruppen den Fasern und den Partikeln aufteilen. Bei den Partikeln handelt es sich um Ruße unterschiedlicher Eigenschaften und um

Silica. Die Fasern werden in karbonisierte und graphitierte Fasern unterschiedlicher Längen eingeteilt.

Rußpartikel

Die Auswahl der Ruße ist sehr groß und konnte zunächst durch XPS Messungen eingegrenzt werden, indem die Ruße mit Schwefelgehalten ausgeschlossen werden, Anhang B5. Einzige Ausnahme bildet hier der Ruß Vulcan XC72R von Cabot, welcher als typisches Trägermaterial trotz seines Schwefelgehaltes aus Vergleichbarkeitsgründen mit dem auf XC72R geträgerten Katalysator eingesetzt wird. Ein von der Partikelgröße her ähnliches Material ist Printex XE2 von Degussa. Dieser weist jedoch im Vergleich zu XC72R eine größere Oberfläche auf. Printex L ist ebenfalls ein Ruß mit kleinen Primärteilchen, unterscheidet sich von Printex XE2 jedoch in der Strukturausbildung, also der DBP-Zahl (siehe Kapitel 2.3). Diese ist bei Printex L und dem Lampenruß mit ca. 115 ml je 100 g nur ca. ein Drittel so groß wie bei Printex XE2. Die Vulcan XC72 Ruße weisen einen DBP-Wert von ca. 200 auf, also knapp dem Doppelten von Printex L. Weiterhin werden sogenannte Mesocarbon Microbeads (MCMB) von der Firma Südchemie verwendet, welche als graphitierter Ruß mit einer sehr geringen Oberfläche und großer Partikelgröße typischerweise in der Batterieindustrie eingesetzt werden.

	BET- Oberfläche	Primärpartikelgröße
	[m ² /g]	[nm]
Vulcan XC72R	254	20-30
Printex XE2	1000	20-30
MCMB	2,4	10000-15000

Tabelle 4.1 Herstellerangaben der ausgewählten Ruße [67, 68, 69]

Die Verwendung von Rußen zur Anpassung der mechanischen Eigenschaften allein ist nicht ausreichend, da sich keine Unterschiede im Vergleich zu einem geträgerten Katalysator mit den gleichen bzw. ähnlichen Rußmaterialien (XC72R und XE2) ergeben. Ein Zusatz von MCMB zu der Katalysatordispersion führt zu keinen verarbeitbaren Viskositäten der Dispersion.

Fasern

Zur mechanischen Stabilisierung werden karbonisierte und graphitierte Fasern zugesetzt, welche die Anbindung zwischen Microlayer und Katalysatorschicht und die mechanische Festigkeit der GDE erhöhen sollen. Die karbonisierten und graphitierten Fasern weisen sehr ähnliche Eigenschaften auf (Tabelle 4.2), Details siehe Anhang B6. Die karbonisierten Fasern S241 und S242 sowie die graphitierten Fasern SG241 und SG249 von der Firma Südchemie sind in unterschiedlichen Längen zum Einsatz gekommen.

Produkt		Mittlere Faserlänge
Karbonisierte Fasern	S-241	130 ± 40 µm
	S-242	370 ± 80 µm
Graphitierte Fasern	SG-241	130 ± 40 µm
	SG-249	110 ± 20 µm

Tabelle 4.2 Herstellerangaben zu den Faserlängen der karbonisierten und graphitierten Fasern, [67]

Kombination von Rußen und Fasern

Der alleinige Einsatz von Fasern und Katalysatoren ist nicht sinnvoll, da die Fasern ähnlich dem Ruß MCMB eine sehr geringe BET-Oberfläche aufweisen und damit entsprechend schwierig zu dispergieren sind. Eine geringere BET-Oberfläche bedeutet bei gleicher Masse, daß die Viskosität der daraus hergestellten Katalysatordispersion geringer ist. Gleiche Massenanteile sind jedoch erforderlich, um die Vergleichbarkeit zu dem kommerziellen 40 %igen geträgerten PtRu-Katalysator herzustellen. Eine geeignete Dispersion kann bei Materialien mit geringen BET-Oberflächen nur durch Verminderung der Lösungsmittelmenge erzielt werden, dabei muß jedoch bei konstanten Beschichtungsparametern ein Anstieg der Edelmetallbelegung auf über 2 mg/cm² in Kauf genommen werden.

Diese Versuche dienten dazu den Einfluß der Fasern auf die Elektroden und Membran zu ermitteln: Es besteht bei längeren Fasern (> 100 µm) die Möglichkeit, daß sie nicht für die Verwendung in der Brennstoffzelle geeignet sind. Beispielsweise könnten sie Löcher in die gequollene Membran bohren und so zu Kurzschlüssen in der Zelle führen. Die Halbzellenmessungen geben jedoch keine Hinweise auf mögliche Probleme mit den Fasern im Zellbetrieb. Die Kennlinien liegen jeweils oberhalb der Standardelektrode aus 40 %igem geträgertem Katalysator, siehe Anhang B6. Da die längste Faser S242 sich nicht verarbeiten ließ bzw. keine ausreichende Anbindung an die Microlayer und damit mechanische Festigkeit herstellen konnte, um in der Halbzelle vermessen zu werden, mußte auf diese Messung verzichtet werden. Die mangelnde mechanische Stabilität der Katalysatorschicht bei Verwendung von Faser Schwarzmetall Mischungen und die hohen Belegungen der Elektroden können über eine Kombination der Additive gelöst werden.

Bereits Bild 4.16 zeigt eine Alternative auf: Indem Ruße mit großen Oberflächen eingesetzt werden, um die Viskosität anzupassen und die Fasern der Dispersion zugesetzt werden, um die mechanischen Eigenschaften der Elektrode zu beeinflussen.

Alle Fasern werden daher in Kombination mit den oben ausgewählten Rußen Vulcan XC72R, Printex XE2 und MCMB eingehender in Kapitel 5 unter dem Aspekt der mechanischen Stabilisierung der Elektrode betrachtet.

Silica Partikel sollen basierend auf der Masterarbeit im IWW-3 [66] als mechanisch stabilisierende Partikel in die Katalysatorschicht eingebracht werden. Als Dispergierhilfsstoffe sind

Silicazusätze aus der Automobilindustrie bekannt, da das Fließen von Pulvern (beispielsweise Ruß bei der Reifenherstellung) und die Gleichverteilung von Rußen durch den Zusatz von Silica verbessert werden kann. Daher sollte das Dispergierverhalten und die homogene Verteilung des geträgerten Katalysators durch den Zusatz von Silica beeinflusst werden. Die Silica Partikel TS610 mit der mittleren BET-Oberfläche von ca. $123 \text{ m}^2/\text{g}$ sollten sich im Gegensatz zu Partikeln mit einer größeren Oberfläche leichter dispergieren lassen und aufgrund der hydrophilen Oberflächen zu Viskositätssteigerungen führen. Die Viskosität konnte gegenüber einer Standardprobe nur für einen Anteil von 0,15 wt% Silica deutlich um 25 % auf 100 mPas bei einer Scherrate von 100 $1/\text{s}$ erhöht werden. Die erwarteten verbesserten Dispergiereigenschaften äußerten sich jedoch nicht in einer höheren und gleichmäßigen Steigerung der Viskositätsmessung (Anhang B7) oder einer höheren Leistung der hergestellten MEA (Anhang B7).

Polymere Additive lassen sich zuverlässiger zur Einstellung der Fließeigenschaften verwenden, als das Silica TS610, daher werden keine vertiefenden Untersuchungen mit diesem Additiv durchgeführt. Generell bleibt Silica für weiterführende Arbeiten hinsichtlich der Modifikation der Fließeigenschaften der Dispersion sowie der Hydrophilie oder Hydrophobie in der Elektrode ein interessantes Additiv.

Damit verbleiben nach diese Auswahl folgende Additive (Bild 4.18) zur Modifizierung der mechanischen Stabilität:

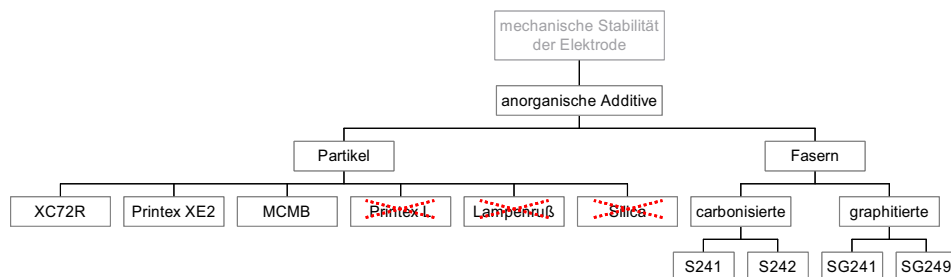


Bild 4.18 Reduzierte Auswahl bei den anorganischen Additiven

4.1.3 Modifikation der Dispergierbarkeit

In diesem Abschnitt werden Additive zur Verbesserung der Dispergierbarkeit vorgestellt, die üblicherweise Anwendung in technischen Produkten finden, also deutlich geringere Anforderungen an die Reinheit der Produkte, zum Beispiel im Bereich der Schwermetallbelastung, stellen. Es kann eine Aufteilung in die folgenden zwei funktionellen Gruppen rheologische Additive und Dispergierhilfsstoffe vorgenommen werden:

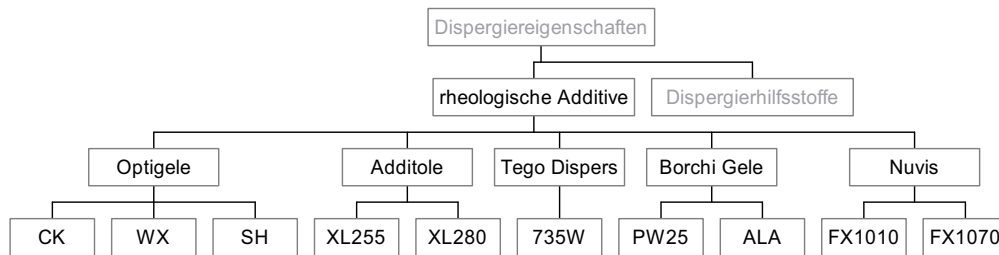


Bild 4.19 Additive zur Modifikation der Dispergierbarkeit – Gruppe rheologische Additive

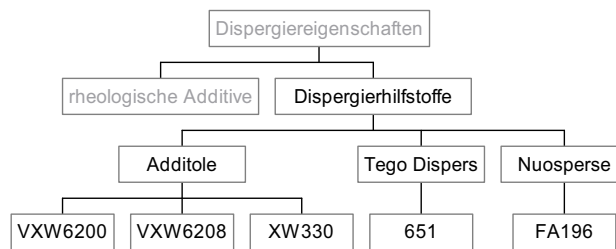


Bild 4.20 Additive zur Modifikation der Dispergierbarkeit – Gruppe Dispergierhilfsstoffe

In der Regel handelte es sich somit um Additive, die in der Kunststoffverarbeitung eingesetzt werden, um den Farbstoff oder das leitfähige Rußmaterial gleichmäßig in der Kunststoffmasse zu verteilen. Daher wies der Großteil dieser Additive höher siedende Lösungsmittel auf, die nicht für die Anwendung in der Niedertemperaturbrennstoffzelle geeignet sind. Diese sind hinsichtlich ihrer Dispergiereigenschaften von Ruß einem Kurztest, der sogenannten Daniel flow point Methode [59] unterzogen worden, um ihre grundsätzliche Eigenschaft als Dispergier- oder rheologisches Additiv an Rußdispersionen zu überprüfen. Bei diesem Test wird XC72R Ruß, als Fließeigenschaften bestimmendes Material, mit dem jeweiligen Additiv mit steigendem Anteil versetzt bis die Fließeigenschaften denen einer guten Dispersion nach [59] entsprechen. Eine gute Dispersion ist dadurch gekennzeichnet, daß die Dispersion eine beschichtungsfähiges Fließverhalten aufweist. Aus Erfahrungswerten von anderen gut zu verarbeitenden Dispersionen ergibt sich damit eine optische Beurteilung der Dispersion (cremig, pastös, usw.), die über die grundsätzliche Eignung des Additivs hinsichtlich einer Anwendung als Dispergier- bzw. rheologisches Additiv entscheidet.

Die Daniel flow point Methode ist unter der Randbedingung, daß der Anteil dieser größtenteils unbekannten Substanzen 10 wt% nicht überschreiten sollte, für alle Additive durchgeführt worden, um deren prinzipielle Funktion in Rußdispersionen zu testen. Die Ergebnisse der Versuche sind in den folgenden Tabellen zusammengefaßt, Tabelle 4.3 und Tabelle 4.4.

rheologische Additive	Hersteller	Bezeichnung	Hauptbestandteil	Daniel flow point test
	Surface Specialities	Additol XL 280	mit synthetischen Fettsäuren modifizierter Alkydharz	-
		Additol XL 255	mit natürliche Fettsäuren mod. Alkydharz	o
	Tego (degussa)	Tego Dispers 735W	modifiziertes Polyacrylat	-
	Borchers	Borchi Gel PW25	Verdickungsmittel auf Polyurethanbasis	-
		Borchi Gel ALA	Verdickungsmittel auf Polyacrylatbasis für Lacksysteme	-
	Grolmann	Nuvis FX1010	Verdickungsmittel auf Polyurethanbasis	-
		Nuvis FX1070	Verdickungsmittel auf Polyurethanbasis	o
	Südchemie	Optigel CK	Bentonitprodukt	+
		Optigel WX	Smektitprodukt	+
		Optigel SH	Synthetisches Schichtsilikat	+

Tabelle 4.3 Ergebnisse der Daniel flow point Methode für die rheologischen Additive (+: gute Additiveignung; o: befriedigende Ergebnisse im Test; -: ungenügend)

Dispergiertstoffe	Hersteller	Bezeichnung	Hauptbestandteil	Daniel flow point test
	Surfaces Specialities	Additol VXW 6200	Acrylpolymer (anionisch)	-
		Additol VXW 6208	modifiziertes Acrylpolymer in wässriger Lösung nichtionisch	-
		Additol XW 330	Polyacrylsäure-Ammoniumsalz nichtionisch	-
	Tego (degussa)	Tego Dispers 651	modifiziertes Polyether	-
	Grolmann	Nuosperse FA 196	anionisches Netzmittel für Ruße	o

Tabelle 4.4 Ergebnisse der Daniel flow point Methode für Dispergiertstoffe (+: gute Additiveignung; o: befriedigende Ergebnisse im Test; -: ungenügend)

Die rheologischen Additive sind in der Erwartung einer Modifizierung der Viskosität eingesetzt worden: Bei den Dispergierversuchen stellte sich heraus, daß teilweise Additivgehalte von > 50 wt% benötigt wurden, um den gewünschten Effekt einzustellen. Dies führte dann zu einer ungenügenden Bewertung (-) in Tabelle 4.3 und Tabelle 4.4. Andere Additive neigten zum Verkleben, wie zum Beispiel Nuvis FX1070, oder wirkten eher viskositätsherabsenkend, wie zum Beispiel Additol XL255. Die Bewertung erfolgte mit befriedigend (o) da ein Einsatz in der

Katalysatordispersion nicht sinnvoll, jedoch in der Dispersion für die Microlayer möglich erscheint.

Gut (+) dagegen schnitten die Optigele ab. Typischerweise sind diese rheologischen Additive in Haushaltsprodukten (Scheuermilch, Haushaltsreiniger) enthalten. Bei den betrachteten Optigelen (CK, SH, WX) handelt es sich um ein Bentonitprodukt (CK), ein Smektitprodukt (WX) und ein synthetisches Schichtsilikat (SH). Aufgrund des hohen Geliereffektes den diese Produkte bereits in geringen Mengen (0,5 bzw. 1 wt%) mit Wasser aufweisen, führten sie zu einer deutlichen Verbesserung der Viskosität (100 %) der Katalysatordispersion gegenüber dem Standard, (Anhang B8).

Von diesen mit geringen Anteilen (0,5 bzw. 1 wt%) Optigel versetzten Dispersionen sind Elektroden für MEA Messungen hergestellt worden. Dabei zeigten alle mit Optigelen versetzten Elektroden eine sehr geringe Zelleistung, die sich vermutlich durch die hohen Verunreinigungen erklärt, wie die chemische Analyse der Gele zeigt, Anhang B8. Damit erfüllen diese Additive weder die Anforderungen an die Reinheit der eingesetzten Materialien noch den Anspruch, eine vergleichbare Zelleistung wie herkömmliche Elektroden zu erbringen.

Von den Dispergierhilfsstoffen fiel einzig das Nuosperse FA196 positiv auf. Dieses Additiv wird daher einer Katalysatordispersion für die Elektrodenherstellung zugesetzt. In MEA Messungen führte bereits ein Anteil von 2 wt% zu einer deutlichen Absenkung der Zelleistung, siehe Anhang B9. Damit kann auch dieses Additiv nicht die Anforderungen an eine vergleichbare Zelleistung erfüllen.

In den Versuchen nach der Daniel flow point Methode schieden bereits sehr viele Additive für die Modifizierung der Dispergiereigenschaften der Katalysatordispersion aus. Die Optigele bzw. das Nuosperse FA196 konnten erfolgreich die Fließ- und Dispergiereigenschaften der Dispersion beeinflussen, jedoch konnten diese nicht das Kriterium der vergleichbaren Zelleistungen bei geringen Additivgehalten erfüllen. Es erscheint daher sinnvoll, die Zusammensetzung und Inhaltsstoffe der Additive zu kennen, um die Additive entsprechend einsetzen zu können. Falls die Additive nicht zu hohe metallische Verunreinigungen aufweisen und sich als ungeeignet für die Katalysatordispersion erweisen, jedoch den gewünschten Effekt einstellen, dann könnten sie beispielsweise Einsatz bei den Dispersionen für die Microlayer finden. Genauere Kenntnisse über die Art der Additive würde es aber auch ermöglichen geeignete Nachbehandlungsschritte zu entwickeln, um das Additiv nach der Beschichtung wieder zu entfernen.

4.1.4 Zusammenfassung Einsatz von Additiven

Die Vielfalt der Additive für die verschiedensten Einsatzgebiete erfordert eine zielgerichtete Auswahl. Entsprechend den eingangs genannten Verarbeitungskriterien wurden die Additive individuell bewertet. Vielversprechende Additive werden für weiterführende Versuche bezüglich ihres Einflusses auf die Struktur der Dispersion und der Elektrode ausgewählt.

Additive, die aufgrund ihres Elektrodenkennlinienverlaufs überzeugen, sind die Polyacrylsäure-Derivate PA980, PA971 und ETD2691, welche für die Modifikation der Fließeigenschaften der Katalysatordispersion ausgewählt sind. Für die Modifikation der mechanischen Stabilität der Elektrode und der Anbindung an die Microlayer werden die Ruße Vulcan XC72R, Printex XE2 und MCMB und die Fasern S241, S242, SG241 und SG249 in weiteren Versuchen in Kombination eingesetzt und detaillierter betrachtet. Von den Dispergierhilfsstoffen konnte kein Additiv die Kriterien erfüllen, daher sind hier keine weiteren vertreten. Einige hier nicht ausgewählte Additive sind generell für Brennstoffzellendispersionen geeignet, erfüllen jedoch hier nicht die Anforderungen an eine maschinell verarbeitbare Rakeldispersion für die Herstellung von GDEs. Eine Übersicht über die bisherigen Ergebnisse geben Tabelle 4.5 und Tabelle 5.4.

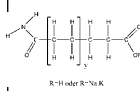
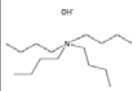
Bezeichnung	Strukturformel	Beabsichtigte Wirkung	Mögliche Wechselwirkung in der Dispersion	Bewertung Ergebnis aus		Vorteile	Nachteile
				Viskositätsmessung	Halbzellenmessung		
Polyacrylsäure (PA) von Sigma Aldrich (Pulver und Lösung)		Viskositäts-erhöhend	sterisch	2-5wt% PA erhöhen Viskosität deutlich	5wt% führen ohne Nachbehandlung zur Beeinträchtigung	flexible Viskositätsbeeinflussung	Nachbehandlung mit Lauge (NaOH) erforderlich
Polyacrylsäure von Noveon (971, 974, 980, ETD2623, ETD2691)		Viskositäts-erhöhend und sterisch	sterisch	2-3wt% PA erhöhen Viskosität deutlich	3,5wt% ohne Nachteil einsetzbar	sehr flexible Viskositätsbeeinflussung	technische Qualitäten weisen zu hohe Metallverunreinigungen auf
Kollidon (PVP)		Viskositäts-erhöhend und sterisch	sterisch	erst 10-20wt% PVP erhöhen die Viskosität	>20wt% keine sinnvolle Zelleistung	geeignet als Filmbildner für CCM's oder Siebdruck	Starke Beeinträchtigung der Zelleistung
Polyvinylalkohol (PVA)		Viskositäts-erhöhend	Chemische Reaktion mit Bestandteilen der Dispersion	<1wt% PVA bereits ausreichend	bereits <1wt% beeinträchtigt Zelle erheblich		Chemische Reaktionen in der Dispersion
Poly(2-vinylpyridine)		Viskositäts-erhöhend und sterisch	Säure-Base-Wechselwirkung	<1wt% Poly(2-vinylpyridine) hat kurzfristige Viskositätssteigerung zur Folge	<1wt% kaum bzw. keine Beeinträchtigung der Zelle		Abhängigkeit vom Ionomeranteil; Viskositätssteigerung nur kurzzeitig
Tetrabutylammoniumhydroxid (TBAOH)		Viskositäts-erhöhend	Säure-Base-Wechselwirkung	keine für geträgerte PtRu-Katalysatoren	Mit geträgerten PtRu-Katalysatoren konnte keine Dispersion und somit keine Elektrode hergestellt werden.	Siebdruck geeignet aufgrund der Gelbildung; für PEFC gut einsetzbar	nur für Schwarzmetallkatalysatoren oder Pt-C geeignet

Tabelle 4.5 Ergebnisdarstellung bisheriger Versuche geeignete Polymere für die Modifikation der Fließeigenschaften in Brennstoffzellendispersionen auszuwählen

Bezeichnung		Beabsichtigte Wirkung	Wirkung in der Dispersion	Bewertung / Ergebnis		Vorteile	Nachteile
				Mechanische Festigkeit	Halbzellenmessung		
	Vulcan XC72R (Cabot)	Viskositäts-erhöhend	Viskositäts-erhöhend	+	+	typisches Trägermaterial	enthält Schwefel
	Vulcan XC72 Pearls (Cabot)	Viskositäts-erhöhend	kein Effekt auf Viskosität	n.d.	n.d.	Handhabung - weniger staubig	Qualität der Dispersion ist von der Zerkleinerung der Perlen abhängig
	Printex XE2 (degussa)	Viskositäts-erhöhend	Viskositäts-erhöhend	+	+	ähnlich wie XC72R, aber ohne Schwefel	große BET-Oberfläche der Partikel erfordert höheren Einsatz an Lösungsmittel
	MCMB (Südchemie)	mechanische Stabilisierung der Elektrode	Viskositäts-herabsenkend	O	+	Typisches Batterieelektrodenmaterial, ohne Schwefel	geringe BET-Oberfläche erschwert Dispergierung
	Silica TS610		teilweise Viskositäts-erhöhend	O	+	geringe Additivmenge	stark abweichende Ergebnisse vom Silicagehalt
	Carbonisierte Faser S241	mechanische Stabilisierung der Elektrode und Verbesserung der Anbindung an GDL	Viskositäts-herabsenkend	.*	+		geringe BET-Oberfläche erschwert Dispergierung
	Carbonisierte Faser S242			.*	n.d.		
	Graphitierte Faser SG241			.*	+		
	Graphitierte Faser SG249			.*	+		

Tabelle 4.6 Ergebnisdarstellung bisheriger Versuche geeignete anorganische Additive für die Modifikation der mechanischen Stabilität der Brennstoffzellenelektroden auszuwählen (*: für Schwarzmetall-Fasermischungen führen zu nicht ausreichenden mechanischen Stabilitäten der Elektroden; n.d: nicht durchgeführt)

4.2 Methodenauswahl zur Stabilitätsmessung

Speziell für die technische Elektrodenherstellung aus Dispersionen ist es von Interesse, daß diese eine über die Verarbeitungszeit gleichbleibende Qualität und damit Stabilität aufweisen. Die in der Dispersion eingestellte Struktur durch Herstellung der Katalysatordispersion führt über einen Beschichtungsprozeß direkt auf die Struktur der Katalysatorschicht, siehe Bild 4.1. Sind die Beschichtungsparameter konstant gewählt, wirkt sich demnach eine Veränderung der Dispersionsstruktur auf die Katalysatorschicht aus. Die Struktur der Elektrode wiederum zeigt sich beispielsweise in der Elektrodenkennlinie oder Zelleistung. Damit können gleiche Elektrodenqualitäten, oftmals über die Zelleistung beschrieben, nur bei konstanten Strukturen in der Dispersion erhalten werden. Verändert sich eine Dispersion und damit ihre Struktur nicht mit der Zeit, wird sie als stabil bezeichnet.

Stabilität beschreibt die Tendenz einer Dispersion über einen längeren Zeitraum keine Agglomerationseffekte zu zeigen bzw. die Möglichkeit die Dispersion durch Redispergierung wieder

in den stabilen Zustand überführen zu können. Die Standzeit ist ein zeitliches Maß für den Verarbeitungszeitraum einer Dispersion.

Für die maschinelle Beschichtung spielt die Stabilität der Dispersion eine noch größere Rolle als bei den halbautomatischen Laborversuchen, aufgrund der längeren Verarbeitungszeiten. Im Zusammenhang damit stehen die Verarbeitungsbedingungen. Erfolgt die Verarbeitung beispielsweise im Batchbetrieb, so sind monatelange Standzeiten nicht notwendig, wenn der Batch innerhalb von zwei Stunden verarbeitet ist. Ebenso wenig wie sehr kurze Standzeiten bei einem kontinuierlichen Prozeß erfolgsversprechend sind.

Die Stabilität einer Dispersion beruht auf den Gesetzmäßigkeiten der Kolloidwissenschaft, dort wird zwischen folgenden Mechanismen unterschieden, siehe auch Kapitel 2.1:

- Verarmungsstabilisierung
- Sterische Stabilisierung
- Elektrostatische Stabilisierung,

auf die in den folgenden Kapiteln näher eingegangen werden soll.

Eine stabile Dispersion kann nach der DLVO-Theorie nur erhalten werden, wenn entweder die abstoßend wirkenden elektrostatischen oder die sterischen Kräfte zwischen den Partikeln größer sind als die anziehende van-der-Waals Kraft. In dieser Arbeit wird auf die wesentlichen Parameter von Katalysatordispersionen eingegangen, die sich aus der Analyse der formelmäßigen Beschreibung der Stabilisierungsvorgänge (Tabelle 2.2 und Tabelle 2.3) in Dispersionen ergeben:

- Eigenschaften des Partikel und dessen Oberfläche,
- Lösungsmittel und
- Dispergierung.

Die Oberflächen von Nanopartikeln sind nur sehr schwierig zu beeinflussen, daran wird derzeit noch intensiv geforscht, [70]. Diese wird hier als Konstante betrachtet, da Katalysator-material aus einer Charge zum Einsatz kommt. Damit verbleiben zwei Einflußgrößen auf die Stabilität und Struktur der Dispersion.

Eine Katalysatordispersion ist sehr komplex aufgrund der Vielzahl an Parametern der einzelnen Komponenten (Katalysator, Ionomer, Lösungsmittel) und deren Zusammenwirken. Die Stabilität einer Dispersion zu ermitteln bedeutet, das Zusammenspiel der einzelnen Komponenten zu kennen. Dies Ziel kann nur erreicht werden, wenn die Aufgabe in kleinere Teilaufgaben zerlegt wird, welche sich mit den Interaktionen von zunächst zwei Komponenten beschäftigt und anschließend stufenweise die Anzahl der Komponenten erhöht wird.

Das vorliegende Kapitel 4.2 beschäftigt sich zunächst mit der Festlegung von Kriterien mit denen sich die Stabilität von trüben Dispersionen beschreiben läßt. Davon ausgehend folgt die

Wahl der geeigneten Meßmethode, welche die Interaktionen zwischen den einzelnen Komponenten der Katalysatordispersion messen kann.

4.2.1 Stabilitätskriterien

Typischerweise wird mit Stabilität in der Literatur die Standzeit ohne lokale Veränderung der Zusammensetzung und die Neigung zur Bodensatzbildung einer Dispersion verstanden. Die Möglichkeit der Redispersierung wird nur selten in die Definition einer stabilen Dispersionen miteinbezogen. Damit stellt sich die Frage inwieweit sich diese Begriffe auf Katalysatordispersionen übertragen lassen und was demnach als meßbares Kriterium für Stabilität anwendbar ist.

Traditionelle Kriterien, welche die Stabilität einer Dispersion beschreiben sind:

- Bodensatzbildung
- Optisch ermittelte Veränderungen
- Wert des Zetapotentials.

Diese typischen Kriterien wie beispielsweise „Bodensatzbildung nach fünf Minuten“ sind relativ einfach und anschaulich, da sie sich ohne weitere Hilfsmittel allein durch Betrachtung einer Dispersion erfassen lassen. Für Nanopartikel ist dies jedoch nicht ganz so einfach, da aus physikalischen Gründen (siehe Gleichung 5.1) kleine Partikel deutlich langsamer als große sedimentieren.

$$v_g = \frac{2 \cdot a^2 \cdot \Delta\rho \cdot g}{9 \cdot \eta} \quad (\text{Gl. 4.1})$$

v_g :	Sinkgeschwindigkeit aufgrund der Gravitation g [m/s]
g :	Gravitationskonstante [m/s ²]
$\Delta\rho$:	Dichtedifferenz zwischen Partikel und umgebendes Lösungsmittel [g/cm ³]
η :	Dynamische Viskosität [mPas]
a :	Partikeldurchmesser [m]

So benötigen 5 µm große Partikel für eine Strecke von 1 cm beispielsweise drei Minuten, während 500 nm kleine Partikel erst nach fünf Stunden sedimentiert sind. Die Gravitationskraft ist für die großen Partikel wesentlich bedeutender als für die kleinen.

Hinzu kommt die Brown'sche Molekularbewegung, die zur Kollision dieser kleinen Teilchen und damit zu größeren und damit wieder sichtbaren Aggregaten führt, die zwar schneller sedimentieren jedoch nur eine der Phasen in einer Nanopartikeldispersion darstellen. Einige kleine Teilchen verbleiben in einer getrübbten stabilen Zwischenphase. Nach Lagaly [1, p. 5] wird diese Phasentrennung als Koaservat bezeichnet. Typischerweise teilt sich eine instabile Dispersion in diese drei Phasen: Auf dem Boden des Gefäßes setzen sich die großen sedi-

mentierten Agglomerate ab, in der Mitte befinden sich noch kleine Partikel im Lösungsmittel und im oberen Teil des Gefäßes befindet sich nahezu reines Lösungsmittel.

Die zeitlich Veränderung der Partikelgröße dient in der Industrie ebenfalls als Maß für die Stabilität von Dispersionen. Üblicherweise wird die gemessene mittlere Partikelgröße in der Dispersion kleiner, wenn die Sedimentation der größeren Agglomerate einsetzt. Diese bisher bekannte Meßmethode aus der Partikelgrößenmessung auf die konzentrierten trüben bzw. blickdichten Katalysatordispersionen anzuwenden scheitern in der Regel, da keine Mehrfachstreuung an den Partikeln auftreten sollte, die das Meßergebnis verfälscht. Üblicherweise werden daher Rußdispersionen soweit verdünnt, bis sie mit herkömmlichen Laserstreuverfahren zur Partikelgrößenmessung gemessen werden können. Das bedeutet, eine blickdichte Dispersion einer Konzentration von ca. 6 Vol-% wird durch eine 1:10000 Verdünnung in eine klare Dispersion mit sehr wenigen Partikeln in großen Abständen voneinander überführt. Vorteilhaft ist, daß sich aufgrund der weiten Verbreitung der Meßmethode relativ schnell Vergleichsmessungen in der Literatur finden lassen. Nachteilig ist jedoch die nicht mehr vorhandene oder stark verfälschte Information über die realen Zustände und Wechselwirkungen der Dispersion, deren Eigenschaften es gerade zu erfassen gilt.

Nach dem Stand der Technik sind noch keine Partikelgrößenmeßmethoden bekannt, die in konzentrierten nanopartikulären Dispersionen messen können. Als Folge müssen für die erforderlichen Untersuchungen an den Dispersionen die Methoden entweder neu entwickelt oder die vorhanden hinsichtlich ihrer Eignung für dunkle Dispersionen angepaßt werden. Üblicherweise beziehen sich die hohen Konzentrationsangaben der Hersteller auf ideale helle Partikel, wie zum Beispiel Latex, Polystyrol oder Silica, oder aber es werden nur die großen Partikel ($> 1 \mu\text{m}$) betrachtet. Eine Kombination aus dunklen bzw. farbigen Nanopartikeln und hohen Konzentrationen ist aus der Literatur nicht bekannt.

Eine weitere sehr bekannte und verbreitete Methode zur Stabilitätsanalyse ist die Zetapotentialmessung. Eine Parametervariation des Abstandes (a) der Partikel voneinander und des Zetapotentials (ZP) ist in Bild 4.21 gezeigt. Der Berechnung liegen die in Kapitel 2.1 eingeführten Gleichungen der Wechselwirkungsenergien zugrunde.

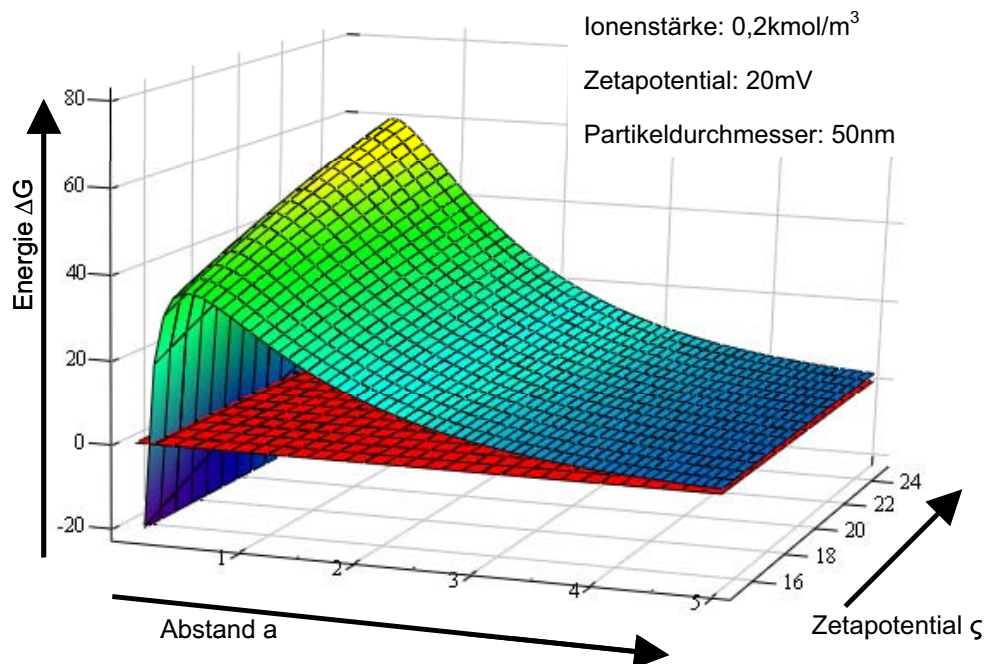


Bild 4.21 Parametervariation zeigt Zetapotential korreliert mit gesamten Wechselwirkungspotential

Die Energiebarriere, hier durch ein wachsendes Wechselwirkungspotential (ΔG) auf der Ordinate gekennzeichnet, steigt mit zunehmendem Zetapotentialwert. Gemäß der DLVO-Theorie ist die Höhe der Energiebarriere ein Maß für die Stabilität einer Dispersion, Kapitel 2.1. Das Zetapotential ist ein Maß für die Oberflächenladung der Partikel. Mit zunehmender Ladung werden sich die Partikel stärker abstoßen, der Anteil der elektrostatischen Wechselwirkungskräfte steigt und damit erhöht sich die Energiebarriere, siehe Gleichung (2.23). Daher wird das Zetapotential als Maß für die Stabilität einer Dispersion verwendet. Tabellen, wie beispielsweise die aus [71, p. 53] geben eine Übersicht, danach ist eine Dispersion im Bereich von 30 mV bis 100 mV als stabil einzuordnen. [72, p. 294] differenziert nach Art der Dispersion, so sind beispielsweise Öl-Wasser-Emulsion bei 5 mV und Metallsole bei 70 mV als stabil zu betrachten. Eine Übersicht über aktuelle Meßmethoden liefert [73].

Andere Verfahren zur Stabilitätsanalyse beruhen allein auf der optischen Erfassung der Partikel mit einer Durchlichteinheit am Mikroskop. Dabei sind große Partikel einfacher zu beobachten als kleine und dunkle, also blickdichte Nanopartikeldispersionen.

Da alle Verfahren ihr Vor- und Nachteile im Zusammenhang mit Katalysatordispersionen aufweisen, werden die vorhandenen Methoden hinsichtlich ihrer Eignung für trübe nanopartikuläre Dispersionen geprüft. Generell ist zu erwarten, daß die oben genannten traditionellen Kriterien auch weiterhin angewendet werden können, jedoch eine Anpassung der Methode, Auswertung

und Interpretation der Ergebnisse erforderlich wird. Die Kombination bzw. der Vergleich verschiedener Methoden soll die Auswahl erleichtern und sicherstellen, daß die Schlußfolgerungen aus den Messungen zutreffend sind. Dies ist notwendig, da wie beschrieben bisher keine Erfahrungswerte bzw. Literaturergebnisse zu diesen Material- und Methodenkombinationen vorliegen.

4.2.2 Vergleich der Zetapotential Meßmethoden

In diesem Kapitel werden die derzeitigen Charakterisierungsmöglichkeiten mit den einzelnen Zetapotential Meßmethoden, ihre Theorien und Geräte unter dem Gesichtspunkt einer Anwendung für Katalysatordispersionen vorgestellt. Dabei werden mögliche Schwierigkeiten bei der Messung und der Dateninterpretation bereits im Vorfeld angesprochen und in der Auswertung der Daten von Rußdispersionen veranschaulicht.

Das Zetapotential ist das Maß für den Potentialsprung an der Gleitebene zwischen dem stationären Teil der elektrischen Doppelschicht und dem diffusen Teil. An dieser sogenannten Scherebene kann das Potential meßtechnisch erfaßt werden. Der Betrag des Zetapotentials ist ein zahlenmäßiger Ausdruck für die Höhe der Energiebarriere nach der DLVO-Theorie. Das Zetapotential kann sowohl positiv als auch negativ sein, ganz in Abhängigkeit von den Wechselwirkungen von Partikeloberfläche und umgebendem Medium.

Es existieren vier elektrokinetische Zetapotential Meßmethoden, siehe Bild 4.22 aus [74]. Diesen Meßprinzipien liegt zugrunde, daß die eine Phase jeweils starr ist, während sich die andere bewegt.

Methoden	Strömungs- potential	Elektroosmose	Elektrophorese	Sedimentations- potential
Messgröße	dU/dp	dV/dt	V/E	U/g
Gleichung	$\zeta = \frac{dU}{dp} \frac{\eta}{\epsilon \epsilon_0} \frac{L}{QR}$	$\zeta = \frac{dV/dt}{U} \frac{\eta}{\epsilon \epsilon_0} \frac{L}{Q}$	$\zeta = \frac{v}{E} \frac{\eta}{\epsilon \epsilon_0}$	$\zeta = \frac{3\eta \kappa U}{\epsilon \epsilon_0 r^3 d \rho n g}$
Geräteschema				
Probenform	Fasern, Pulver, Platten, Folien	Fasern, Pulver	Suspensionen, Emulsionen	Suspensionen

ζ = Zetapotential, U = Potential, p = Druck, η = Viskosität der flüssigen Phase, ϵ = Dielektrizitätskonstante der flüssigen Phase, ϵ_0 = Influenzkonstante, $L + Q$ = Länge und Querschnitt des Strömungskanal, R = Widerstand im System, V = Flüssigkeitsvolumen, t = Zeit, v = Partikelgeschwindigkeit, E = Feldstärke, κ = spez. Leitfähigkeit der Flüssigkeit, r = Partikelradius, ρ = Flüssigkeitsdichte, n = Partikelkonzentration, g = Erdbeschleunigung.

Bild 4.22 Elektrokinetische Zetapotential Meßmethoden aus [74]

Die Strömungspotentialmessung und die Elektroosmose sind dadurch gekennzeichnet, daß die feste Phase starr und die flüssige Phase an der Oberfläche vorbeiströmt. Anders dagegen bei der Elektrophorese und dem Sedimentationspotential, hier stellen die Partikel die bewegliche Phase dar. Typische Anwendungsgebiete für Strömungspotential und Elektroosmotische Messungen sind Flüssigkeiten mit Fasern oder relativ großen Partikeln (100 µm-Bereich). Ebenfalls ausschließlich auf große Partikel im Mikrometerbereich ist das Sedimentationspotential anwendbar. Nur die Elektrophorese eignet sich für kleinere Partikel. Daher ist diese Methode für Rußdispersionen ausgewählt und angewandt worden, siehe Kapitel 4.2.2.1. Wesentlicher Nachteil dieser Methoden sind die vergleichsweise geringen Feststoffkonzentrationen ($< 0,1$ Vol-%) mit denen gemessen werden kann.

Eine Alternative bieten akustische Zetapotential Meßmethoden, die Messungen in konzentrierten Dispersionen mit hohen Feststoffgehalten von bis zu 60 Vol-% ermöglichen. Der Anwendungsbereich ist von der Partikelgröße nicht eingeschränkt, da sowohl Nanopartikel als auch Mikrometerpartikel mit dieser Methode vermessen werden können. Das Meßprinzip basiert auf dem Anlegen eines akustischen Feldes und der Messung des resultierenden elektrischen Feldes. Dies wird als das colloid vibration potential (CVP) beschrieben. Alternativ kann ein elektrisches Feld angelegt und das resultierende akustische Feld über die Schallamplitude (electronic sonic amplitude, ESA) gemessen werden.

Kompatibilitätsuntersuchungen der Zetapotential Meßmethoden [74] zeigten, daß der ermittelte isoelektrische Punkt (IEP), also dort wo Zetapotentialwerte von Null erreicht werden, methodenunabhängig ist. Da dieser Punkt generell zeigt, daß die Dispersion an diesem Punkt am wenigsten Stabilität aufweist, soll er auch für den Vergleich von Ruß- und Katalysatordispersionen ermittelt werden.

Im Forschungszentrum steht sowohl die Elektrophorese als geeigneter Vertreter der elektrokinetischen als auch die akustische Methode zur Auswahl. Aus vergleichenden Messungen zwischen beiden Meßverfahren soll die geeignetere für die weiteren Versuche zur Ermittlung der Stabilität von Katalysatordispersionen ausgewählt werden.

4.2.2.1 Elektrophoretische Meßmethode

Die elektrophoretische Messung des Zetapotentials beruht darauf, daß sich die Partikel relativ zu der Flüssigkeit bewegen. Ein angelegtes elektrisches Feld von zwei Seiten der Meßzelle (Bild 4.23) wirkt als elektrische Kraft auf die Doppelschicht der Partikel. Bei Gleichspannung wird eine konstante Partikelbewegung erzielt. Das Verhältnis von Partikelwanderungsgeschwindigkeit zum elektrischen Feld wird als elektrophoretische Mobilität bezeichnet. Aufgrund der Bewegung der festen Phase des Partikels relativ zu der flüssigen Phase des Lösungsmittels bildet sich eine Scherebene aus, dessen elektrisches Potential, das Zetapotential, experimentell ermittelt wird. Es handelt sich nicht um das exakte Oberflächenpotential, welches experimentell nicht zugänglich ist, da immer eine Adsorption von positiven bzw. negativen Ionen innerhalb der Sternschicht vorhanden ist. Diese Ionen können zu einer scheinbar ver-

größerten oder invertierten Ladung des Partikels führen. Daher ist es nicht akkurat zu sagen, daß mit der Zetapotentialmessung die Ladung des Partikels gemessen wird, es ist jedoch der meßbare Wert, der dem Oberflächenpotential am nächsten kommt. Neben einem Maß für die Ladung des Partikels können beispielsweise pH-Wert abhängige Zetapotentialmessungen dazu dienen, die Chemie an den Partikeloberflächen zu verstehen.

Für die Messung wird die Dispersion in eine schmale Meßzelle gefüllt, an deren Enden Platinelektroden angebracht sind. Die Beobachtung der Partikel innerhalb dieser Meßzelle erfolgt mit einem Mikroskop. Schon bevor ein elektrisches Feld angelegt ist, bewegen sich die Partikel, da sie von einem elektroosmotischen Fluß beeinflusst werden, der durch die Ladung der Meßzellenwände zustande kommt. Die elektrophoretische Mobilität der Partikel wird daher in einer stationären Schicht gemessen, Bild 4.23. Die moderne Bildanalyse Software ermöglicht ein automatisches Auszählen und Auswerten der Partikelbewegungen.

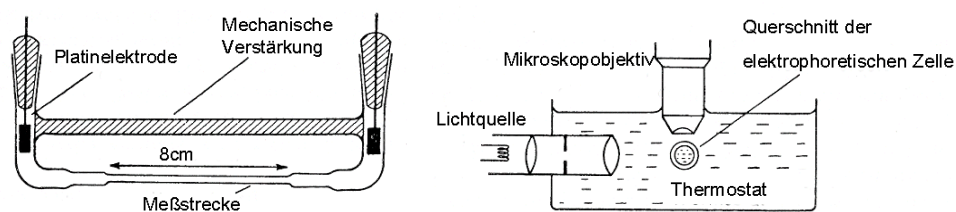


Bild 4.23 Aufbau einer elektrophoretischen Zelle (links) und Meßanordnung (rechts), aus [55 p. 65]

Die Gleichung zur Berechnung des Zetapotentials leitet sich aus dem Kräftegleichgewicht zwischen der Reibungskraft und dem angelegten elektrischen Feld ab.

Im elektrischen Feld (E) wird das Partikel aufgrund seiner Ladung (q) beschleunigt:

$$F_E = E \cdot q \quad (\text{Gl. 4.2})$$

q : Ladung des Partikels [C]

E : Elektrische Feldstärke [V/m]

Dieser Bewegung wirkt im wesentlichen die Reibungskraft, beschrieben durch die Gleichung nach Stokes ($Re < 0,25$), entgegen:

$$F_{St} = 6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot v \cdot a \quad (\text{Gl. 4.3})$$

η : Dynamische Viskosität der Flüssigkeit [mPas]

v : elektrophoretische Geschwindigkeit des Partikels [m/s]

a : Partikeldurchmesser [m]

Weitere bremsende Kräfte wie die elektrophoretische Retardationskraft sowie die hydrodynamische Kraft sind zu klein und können vernachlässigt werden, [71, p. 79]. Aus dem Kräftegleichgewicht folgt dann:

$$\begin{aligned} F_E &= F_{St} \\ E \cdot q &= 6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot v \cdot a \\ \frac{q}{a} &= \frac{6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot v}{E} \end{aligned} \quad (Gl. 4.4)$$

η :	Dynamische Viskosität der Flüssigkeit [mPas]
v :	elektrophoretische Geschwindigkeit des Partikels [m/s]
a :	Partikeldurchmesser [m]
q :	Ladung des Partikels [C]
E :	Elektrische Feldstärke [V/m]

Unter der Annahme kugelförmiger Partikel entspricht q/a damit dem gemessenen Zetapotential. Das Verhältnis aus der gemessenen Geschwindigkeit der Partikel (v) zum angelegten elektrischen Feld (E) wird als elektrophoretische Mobilität (v_E) bezeichnet und in m/s je V/m angegeben.

In Abhängigkeit von der Ionenstärke und des Partikelradius und damit der dimensionslosen Zahl χa (Gleichung 2.10) können zwei bekannte Fälle unterschieden werden: Für hohe Salzkonzentrationen oder große Partikeln, ist die Dicke der diffusen Schicht wesentlich kleiner als der Partikelradius, d.h. $\chi a \gg 1$. Nach Helmholtz und Smoluchowski gilt dann für nichtleitende Partikel in Wasser:

$$\zeta = \frac{\eta \cdot v}{E \cdot \varepsilon} \quad (Gl. 4.5)$$

ζ :	Zetapotential [mV]
η :	Dynamische Viskosität [mPas]
v :	Geschwindigkeit der Partikel [m/s]
E :	Elektrische Feldstärke [V/m]
ε :	Elektrische Feldkonstante* Relative Dielektrizitätskonstante [C/Vm]

Hückel hat für punktförmige Ladungen, also sehr kleinen Partikeln in Wasser oder Öl bei geringer Ionenstärke eine Gleichung aufgestellt: Diese basiert auf der Annahme, daß die elektrischen Feldlinien gerade von Elektrode zu Elektrode durch die Dispersion laufen. Die Gleichung entspricht der Gleichung von Smoluchowski ergänzt um einen Faktor 3/2 auf der rechten Seite. Gültig ist dieser Zusammenhang, solange die Partikelradien sehr viel kleiner als die Dicke der diffusen Schicht sind, d.h. $\chi a \ll 1$.

Eine Näherung von Henry für dazwischenliegende Werte von χa sind nur für sehr kleine Zetapotentiale gültig, allerdings werden die elektrophoretische Retardationskraft sowie die hydrodynamische Kraft berücksichtigt, [71, p. 79].

Durchführung und Ergebnisse der elektrophoretischen Messungen

Für die Messung werden Rußdispersionen XC72R (3,5 Vol-%) in wäßrig-alkoholischem Lösungsmittel verwendet. Diese Dispersionen sind blickdicht und sind somit nicht in dieser Konzentration meßbar. Da die Grundannahme dieser Meßmethode das Vorliegen punktförmiger Ladungen ist, erfolgt eine Verdünnung von 1:10000 mit Wasser. Dadurch wird die Partikelanzahl in dem beobachteten Volumen entsprechend reduziert, so daß mit dem Mikroskop die Einzelpartikel bzw. Aggregate verfolgt werden können. Die Dispersion ist somit klar und lichtdurchlässig.

Die größten Schwierigkeiten bei der Probenpräparation bestehen darin, die kapillarförmige Meßzelle sauber und blasenfrei zu befüllen. Die meßbare Partikelkonzentration muß zudem im Experiment empirisch ermittelt werden, indem die Anzahl der sichtbaren Partikel im Mikroskop kontrolliert wird und solange verdünnt wird, bis von Einzelpartikeln und damit Punktladungen ausgegangen werden kann.

Anschließend wird in der Meßzelle die stationäre Ebene mit dem Mikroskop gesucht, indem die Höhe der betrachteten Ebene durch einen Laserstrahl verändert wird, Bild 4.23 rechts. In dem mittleren Bereich der Meßzelle bewegen sich die Partikel nicht, solange kein elektrisches Feld anliegt, dort kann die Messung erfolgen. Diese läuft weitgehend automatisch mittels einer Software ab. Nach Anlegen des elektrischen Feldes werden die Einzelpartikelbewegungen aufgezeichnet und daraus wird dann mit Hilfe der Smoluchowski Gleichung das Zetapotential berechnet.

Um statistische Sicherheit zu erhalten wird diese Messung fünfmal an der gleichen Probe wiederholt und an einer neuen Probe wiederholt. Das Ergebnis dieser Messungen ist in Bild 4.24 dargestellt. Auf der Abszisse ist die Geschwindigkeit der Partikel aufgetragen und auf der Ordinate eine relative Anzahl der Partikel.

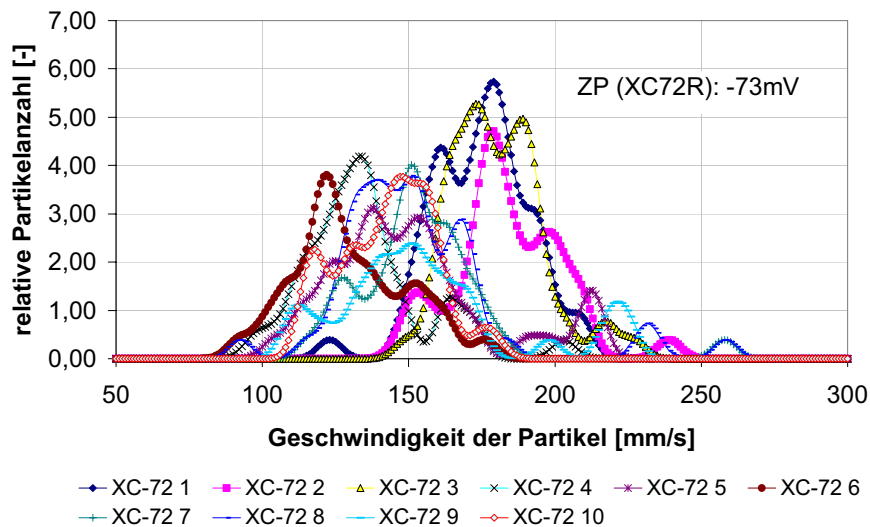


Bild 4.24 Ergebnis der elektrophoretischen Zetapotentialmessung an Ruß Vulcan XC72R

Aus diesen Messung wird ein Mittelwert von -73 mV mit einer Standardabweichung von 10 mV nach Smoluchowski berechnet. Der standardmäßig eingesetzte 40 %ige geträgerte Platin Ruthenium Katalysator erreichte in den elektrophoretischen Messungen Werte von -44 mV und einer Standardabweichung von 5 mV. Die Berechnung des Zetapotentials erfolgt nach einer Theorie deren Annahmen im folgenden geprüft werden.

Vulcan XC72R ist ein Ruß, der eine Primärpartikelgröße von ca. $20\text{--}30$ nm aufweisen sollte. Damit also nicht zu den großen Partikeln im Sinne der Smoluchowski Gleichung zählt. Da einer Auswertung nach Hückel nur ein Faktor eingeführt wird, ergäbe sich damit ein Zetapotential von -48 mV. Die Annahme, die Messungen werden im wässrigen Medium durchgeführt, trifft zu. Durch die hohe Verdünnung ($1:10000$) kann auch die Annahme der Betrachtung von Einzelpartikeln als realistisch angesehen werden, damit sind jedoch Betrachtungen von interpartikulären Wechselwirkungen ausgeschlossen. Daraus läßt sich ableiten, daß hier vermutlich ein derartig hohes Zetapotential auf eine Verarmungsstabilisierung zurückzuführen ist. Dabei sind die einzelnen Partikel so weit voneinander entfernt, daß sie sich nicht gegenseitig beeinflussen können. Weniger zutreffend ist jedoch die Annahme der nichtleitenden Partikel: Ruße sind sehr leitfähige Partikel und werden so wesentlich die Messung beeinflussen. Da hier eine wesentliche Voraussetzung der Auswertung bzw. Berechnung nach Smoluchowski und Hückel verletzt ist, können diese Werte nicht sinnvoll interpretiert werden in Bezug auf die hier verwendeten Dispersionen. Von einer Anwendung dieser Methode für weitere Versuche mit leitfähigen Materialien wird daher abgesehen.

Aus den notwendigerweise durchgeführten hohen Verdünnungen für diese Meßmethode ergibt sich ein weiterer Kritikpunkt. Die so durchgeführten Messungen geben keinen Eindruck von

den realen Verhältnissen und Wechselwirkungen in der Dispersion, daher werden die Versuche mit der akustischen Zetapotentialmessung wiederholt.

4.2.2.2 Akustische Meßmethode

Die elektroakustische Spektroskopie wird in diesem Abschnitt zunächst von der theoretischen Seite mit den wesentlichen Effekten und Formeln sowohl für die Partikelgrößemessung als auch für die Zetapotentialmessung beschrieben. Anschließend wird die Theorie, Probenpräparation und Meßmethode bezüglich der Anwendung für Katalysatordispersionen geprüft und vergleichende Messungen zu den elektrophoretisch erhaltenen Zetapotentialen durchgeführt.

Akustische Zetapotentialmessungen beruhen auf mechanischen Schwingungen (Schall) und führen zu umfangreichen Meßdaten, die komplexere Auswertungen im Vergleich zur Elektrophorese erfordern. Die relevanten Größen, wie das Oberflächenpotential der Partikel oder Materialeigenschaften sind nicht direkt zugänglich, daher wird versucht über die Theorie eine Beziehung zwischen makroskopisch meßbaren und mikroskopischen Eigenschaften herzustellen. Zu den makroskopischen Eigenschaften zählen die Schallgeschwindigkeit, die Abschwächung, die akustische Impedanz und die Winkelabhängigkeit des gestreuten Schalls. Mit Hilfe dieser Größen, werden die mikroskopischen Eigenschaften: Stabilität, Zusammensetzung, Struktur, elektrische Oberflächeneigenschaften und Partikelgrößenverteilungen beschrieben.

Eine solche Theorie muß daher folgende Ansprüche abdecken können:

1. Abdeckung eines Partikelgrößenbereiches von 10 nm bis 1 mm und Frequenzen von 1 bis 100 MHz
2. Verwendung konzentrierte Dispersionen (> 0,1 Vol-%) und damit Berücksichtigung der Partikel-Partikel-Wechselwirkungen
3. Wechselwirkungsmechanismen des Ultraschalls mit dem Kolloid müssen beschrieben werden. Dazu gehören: viskose, thermische, streuungs-, intrinsische, strukturelle und elektrokinetische Effekte.

Als akustische Abschwächung wird vereinfacht ausgedrückt das Verhältnis zwischen ausgesandten und detektiertem Schall bezeichnet, wie es in Bild 4.25 dargestellt und mathematisch formuliert in Gleichung 5.6 ist.

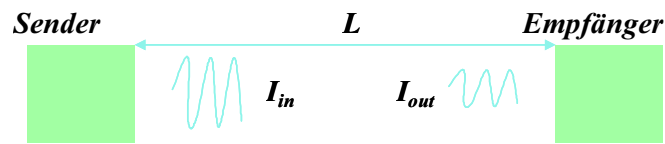


Bild 4.25 Veranschaulichung der Abschwächung des Schallsignals, aus [75]

$$\alpha = \frac{10}{f \cdot L} \cdot \log \frac{I_{in}}{I_{out}} \quad (\text{Gl. 4.6})$$

α :	Abschwächung [db/MHz/cm]
f :	Frequenz [MHz]
L :	Meßstrecke [cm]
I :	Ausgesendetes (In) und verändertes (Out) Schallsignal [dB]

Mit Hilfe dieser Technik ist es sowohl möglich Zetapotentialmessungen als auch Partikelgrößenmessungen durchzuführen.

Theorien

Die Theorie zu der akustischen Zetapotentialmessung nennt sich Elektroakustische Spektroskopie, hier wird der Schall entweder zur Anregung oder als Meßgröße verwendet. Die Theorie beschäftigt sich daher mit den Beziehungen zwischen elektrischen und akustischen Feldern. Einige der bekanntesten und neusten Theorien werden im folgenden kurz vorgestellt.

Die wohl bekannteste Theorie stammt von Epstein, Carhart, Allegra und Hawley (**ECAH Theorie**), [77]. Die Theorie beschreibt den Einfluß von Ultraschall auf das Einzelpartikel, der sogenannten „single particle theory“ und dem Zusammenwirken von Partikel und Dispersion (macroscopic theory). Nicht berücksichtigt werden interpartikuläre Wechselwirkungen, weswegen die Anwendung auf stark verdünnte Systeme limitiert ist. Die gesamte Abschwächung des Ultraschalls durch das System wird durch Superposition der Einzelpartikelabschwächungen ermittelt.

In der Literatur existieren eine Reihe von Modellen, die diese Theorie hinsichtlich der Berücksichtigung von interpartikulären Wechselwirkungen erweitern sollen. Für die Theorie des Einzelpartikels sind beispielsweise das Zellenmodell [76] oder das Kern-Hülle-Modell [78] und für die makroskopische Theorie sind Streuungs- und Mehrfachstreuungstheorien [79] und die phänomologische Theorie von Temkin [80] zu finden. Trotz steigender Komplexität der ECAH Theorie können mit diesen Theorien nicht der geforderte Partikelgrößen- und Frequenzbereich abgedeckt werden.

O'Brien [81] formulierte die Basis der Theorie von Dukhin und Goetz [82]. Diese entwickelten die mathematischen Beziehungen weiter und implementierten sie im hier eingesetzten

akustischen Zetapotentialgerät DT1200 von Dispersions Technologies. Die Anforderungen an den Partikelgrößen- und Frequenzbereich kann die Theorie erfüllen, es bestehen aber weiterhin folgende wesentlichen Einschränkungen:

- 1) Die Dicke der Doppelschicht ist eine Funktion der Leitfähigkeit und ist wesentlich kleiner als die Partikelgröße ($\chi a \gg 1$), so daß $\chi a = 10$ eine kritische Grenze bildet (als schwarz gekennzeichnete Gerade in Bild 4.26) .
- 2) Sämtliche Effekte durch Oberflächenleitfähigkeit werden vernachlässigt, so daß zum Beispiel hohe Ionenkonzentrationen nicht zulässig sind.
- 3) Die Doppelschichten sind isoliert und überlappen sich nicht, dies hat zur Folge, daß die Theorie nur für geringe Partikelkonzentrationen zulässig ist.

Die neuste Theorie stammt von **Shilov et. al.** [83]. Hier wird zum ersten Mal der Einfluß der Oberflächenleitfähigkeit berücksichtigt. Sie kann damit sowohl für organische und als auch nicht wäßrige Systeme angewandt werden. Gemäß Shilov kann χa mit Hilfe der Oberflächenleitfähigkeit wie folgt beschrieben werden:

$$\kappa a \approx \sqrt{\frac{K_m \cdot a^2}{\varepsilon_0 \cdot \varepsilon_m \cdot D_{eff}}} \quad (Gl. 4.7)$$

$1/\kappa$:	Dicke der Doppelschicht
a :	Partikelgröße [m]
K_m :	Leitfähigkeit des Mediums [S/cm]
D_{eff} :	Effektiver Diffusionskoeffizient für Ionen
ε :	Dielektrizitätskonstante vom Vakuum (Index 0) und Medium (Index m)

In Abhängigkeit von der Konzentration und der Oberflächenleitfähigkeit errechnet sich beispielsweise für ein $\kappa a = 0,1$ eine kritische Volumenkonzentration von 0,04 Vol-%, ab der die Doppelschichten sich überlappen. In diesem Fall ist die herkömmliche Theorie nicht mehr gültig, daher hat Shilov et. al. zwei neue Theorien aufgestellt, die auch diese Messungen ermöglichen sollen. Die erste Theorie ist für alle Frequenzen, aber nur für eingeschränkte κa -Werte gültig und wird als „quasi-homogenoues model“ bezeichnet. Die Theorie für beliebige κa ist nur für hohe Frequenzen gültig und wird daher als „high frequency model“ bezeichnet. Die bisherigen Einschränkungen sind im folgenden Diagramm aus [75] veranschaulicht:

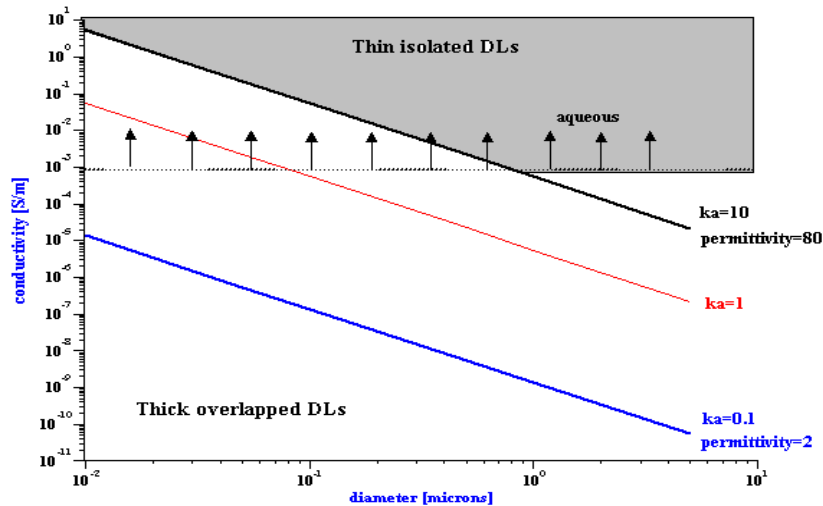


Bild 4.26 Gültigkeitsgrenzen typischer Theorien zur Berechnung des Zetapotentials in wäßrigen Systemen, aus [75]

Typische wäßrige Systeme weisen eine Leitfähigkeit größer als 0,001 S/m auf, eingetragen als Horizontale in das obige Bild 4.26. In rot dargestellt ist der Verlauf von $\kappa a = 1$, üblicherweise sind die Werte für die Doppelschichtdicke multipliziert mit der Partikelgröße wesentlich größer oder wesentlich kleiner als dieser Wert ($\chi a \gg 1$ oder $\chi a \ll 1$). In blau ist die Bedingung der Hückel Theorie eingetragen, welche für dicken Doppelschichten mit $\kappa a < 0,1$ gültig ist.

Eine Übersicht über die beschriebenen Theorien und deren Gültigkeitsbereich gibt Tabelle 4.7:

Theorie	Beschreibung	Vorteil	Nachteil
Helmholtz-Smoluchowski	Dünne Doppelschichten $\kappa a > 10$		Keine Oberflächenleitfähigkeit der Partikel zugelassen; Messung erfolgt bei geringen Konzentrationen
Debye-Hückel	Dicke Doppelschichten $\kappa a < 0,1$		
Henry	Übergangsbereich $0,1 < \kappa a < 10$		
ECAH Epstein, Carhart, Allegra, Hawley	Einzelpartikeltheorie und Theorie zum Zusammenwirken der Partikel; Superposition der Einzelabschwächungen		< 0,1 Vol-%; keine interpartikulären Wechselwirkungen
O'Brien und Dukhin	Isolierte nicht überlappende Doppelschichten	Konzentrierte Dispersionen bis zu 40 Vol-%; interpartikuläre Wechselwirkungen	
Shilov	Modell für alle κa	Für organische und wässrige Systeme geeignet; Oberflächenleitfähigkeit der Partikel ist zulässig	

Tabelle 4.7 Übersicht der derzeitigen Theorien zur Zetapotentialmessung

Abschwächungsmechanismen

Alle Theorien basieren auf den gleichen Abschwächungsmechanismen des Ultraschalls, die hier vorgestellt werden. Die Abschwächungen werden generell nach dem Superpositionsprinzip betrachtet. Dadurch wird die Theorie sehr komplex, jedoch ergeben sich unter bestimmten Randbedingungen und in Abhängigkeit der verwendeten Theorien Vereinfachungen. Die Eigenschaften einer Dispersion werden über sechs Mechanismen beschrieben:

- 1) viskose Mechanismus
- 2) thermische Mechanismus
- 3) Streuungsmechanismus
- 4) intrinsische Mechanismus
- 5) strukturelle Mechanismus
- 6) elektrokinetische Mechanismus.

Der **viskose Mechanismus** ist hydrodynamischer Natur. Er stellt die Beziehung zwischen dem aufgeprägtem akustischen Druckfeld und den daraus resultierenden Scherungen zwischen Partikeln und Dispersion durch die Oszillation der Partikel im akustischem Feld her. Die Scherung zwischen Partikeln und Medium (Dispersion) führt zu einer Bewegung, deren Ursache die Dichteunterschiede der Partikel zu dem Medium sind. Aus diesem Grund, scheren die Flüssigkeitshüllen (Hydrathüllen) der Partikel aneinander. Diese nicht-stationäre Ver-

schiebung der Flüssigkeit am Partikel wird als „shear wave“ beschrieben und bedeutet einen Verlust an Schallwellenenergie (akustische Energie) durch die Scherung dieser Hydrathüllen. Dominant wird dieser Mechanismus bei Partikeln unterhalb von 3 μm , wie zum Beispiel bei Pigmenten, Rußen, Keramiken und Zement.

Der **thermische Mechanismus** ist thermodynamischer Natur und beschreibt den Zusammenhang zwischen den Temperaturgradienten in der Nähe der Partikeloberfläche. Diese resultieren aus dem Zusammenhang zwischen Druck und Temperatur. Die Abschwächung an akustischer Energie aufgrund des thermischen Effektes wird dominant bei weichen Partikeln, zum Beispiel Emulsionen und Latex.

Der **Streuungsmechanismus** ist im wesentlichen analog zur Lichtstreuung. Akustische Streuung bedeutet, die Partikel leiten einen Teil der Energie um. Damit kann dieser Anteil nicht von dem Schallempfänger detektiert werden. Dieser Mechanismus wird dominant für Partikel oberhalb von 3 μm .

Der **intrinsische Mechanismus** bezieht sich auf die Abschwächung durch Wechselwirkungen zwischen Schallwellen, Partikeln und Medium. Dieser Effekt muß, bei geringen Abschwächungen und für geringe Feststoffanteile im Volumen berücksichtigt werden.

Der **strukturelle Mechanismus** verbindet rheologische Eigenschaften mit akustischen. Die Ausbildung von Aggregaten und Agglomeraten führt zu mangelnden Freiräumen und Beweglichkeiten der Einzelpartikel und damit zu weiteren Energieverlusten.

Der **elektrokinetische Mechanismus** beschreibt die Wechselwirkungen des Schalls mit der Doppelschicht der Partikel. Oszillationen geladener Partikel im akustischem Feld führen zur Generierung eines alternierenden elektrischen Feldes und folglich zu einem alternierendem elektrischen Strom. Dieser Mechanismus stellt die Basis für die elektroakustischen Messungen dar. [82] zeigt, daß diese akustischen Messungen vollkommen unabhängig von den elektrischen Eigenschaften der Dispersion und der Doppelschicht sind.

Die hier aufgezählten Mechanismen lassen sich in Abhängigkeit von der Transformation der akustischen Energie in der Dispersion in zwei Gruppen zerlegen. Die Abschwächung resultiert entweder aus einer Absorption der akustischen Energie oder deren Umlenkung (Streuung). In Analogie zur Lichtstreuung gilt der auf Lord Rayleigh zurückgehende Ansatz, daß die Extinktion sich aus Absorption und Streuung zusammensetzt.

In Abhängigkeit der erwarteten Partikelgröße oder der Materialeigenschaften, wie z.B. bei weichen Polymeren, ergeben sich Vereinfachungen, indem einige Terme vernachlässigt werden können, wie in folgender Tabelle 4.8 zusammengefaßt:

Abschwächungsmechanismus	Beschreibung	Dominant bei	Relevanz
Viskoser	Scherung der Hydrathüllen aneinander	Interpartikulären Wechselwirkungen; Partikeldurchmesser kleiner als 3 μm	Abschwächungsmessung
Thermischer	Thermische Effekte an den Partikeloberflächen	weichen, polymeren Partikeln	Abschwächungsmessung
Streuung	Umleitung der akustischen Energie	Partikeldurchmesser größer als 3 μm und keine interpartikulären Wechselwirkungen	Abschwächungsmessung
Intrinsischer	Wechselwirkungen der Schallwellen mit der Flüssigkeit	reinen Flüssigkeiten, z.B. Hintergrundmessungen	Abschwächungsmessung
Struktureller	Rheologische Effekte – Aggregate verhalten sich anders als Einzelpartikel	hohen Partikelkonzentrationen; hochviskose Medien	Abschwächungsmessung
Elektrokinetischer	Wechselwirkungen der Schallwellen mit den Partikeln	in allen Dispersionen	Zetapotential Messung

Tabelle 4.8 Abschwächungsmechanismen bei akustischen Messungen

Auffallend ist, daß der Großteil der Mechanismen nur für die Abschwächungsmessung und damit der Rohdatenermittlung für die Partikelgrößenverteilung notwendig ist. Nur die elektrokinetische Abschwächung bildet die Basis für die Zetapotentialmessung.

Zwei Varianten werden genutzt, um mit Hilfe der elektrokinetischen Abschwächung die akustische Zetapotentialmessung durchzuführen. Es wird entweder ein akustisches Feld angelegt und das sich bildende elektrische Feld gemessen oder das elektrische Feld angelegt und das resultierende akustische Feld gemessen.

Für die folgenden Versuche erfolgt die Messung über ein angelegtes akustisches Feld. Gemessen wird der Strom (colloid vibration current, CVI), welcher in der Dispersion fließt. Voraussetzung dafür sind Unterschiede zwischen den Dichten der Partikel und des Mediums. Die Partikel bewegen sich dann relativ zum Medium unter dem Einfluß der Ultraschallwellen. Diese Bewegung führt zu Verschiebungen in den inneren und äußeren Schichten der Doppelschicht und damit zur Ausbildung eines induzierten Dipolmomentes. Die Superposition der elektrischen Felder dieser induzierten Dipole über ein Partikelkollektiv führt zu einem makroskopischen elektrischem Feld, welches über das Colloid Vibration Potential beschrieben wird. Somit führt dieser interpartikuläre Wechselwirkungsmechanismus zu einer Transformation in elektrische Energie.

$$CVI \approx \frac{A(\omega) \cdot F(Z_T, Z_S) \cdot \varphi \cdot (\rho_p - \rho_m)}{\rho_m} \cdot \mu_d \quad (Gl. 4.8)$$

μ_d :	Elektrophoretische Geschwindigkeit
CVI:	Colloid Vibration Current – Rohdaten der Messung
ρ_m :	Dichte des Mediums [g/cm ³]
ρ_p :	Dichte der Partikel [g/cm ³]
$A(\omega)$:	Frequenzabhängige Instrumentenkonstante, durch Kalibrierung ermittelt
Z_T :	Akustische Impedanz des Transducers
Z_S :	Akustische Impedanz der Dispersion
φ :	Volumenanteil [-]

Anstelle von CVI kann in diese Gleichung auch ESA eingesetzt werden, vgl. [82, p.154], O'Brien konnte zeigen [81], daß diese Beziehung sowohl für verdünnte, als auch für konzentrierte Systeme bis zu 40 Vol-% (bei $\kappa a < 0,1$) gültig ist. Dabei berechnet sich die elektrophoretische Geschwindigkeit nach folgender Gleichung [82, p.155]:

$$\mu_d = \frac{2 \cdot \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_m \cdot \zeta}{3 \cdot \eta} \cdot G(s) \cdot (1 + F(Du, \omega')) \quad (Gl. 4.9)$$

$\varepsilon_0, \varepsilon_m$:	Dielektrizitätskonstanten Vakuum (Index 0) [-] und Medium (Index m) [C/Vm]
ζ :	Zetapotential [mV]
η :	Dynamische Viskosität [mPas]
$G(s)$:	Funktion abhängig von der Dicke der Doppelschicht
$F(Du, \omega')$:	Funktion in Abhängigkeit von der Dukhinzahl und Frequenz
Du:	Dukhinzahl: Verhältnis aus Oberflächenleitfähigkeit zu Mediumleitfähigkeit

CVI und ESA sind komplexe Größen, welche die gleiche Information beinhalten. Jeder Teil ist ausreichend, um die Dispersion zu beschreiben. [82] verwenden daher den CVP- oder ESA-Werte und die Phase zur Beschreibung des Meßergebnisses.

Der CVI- oder ESA-Wert ist ein Meßwert aus dem das Zetapotential berechnet wird, wie aus obigen Gleichungen (Gl. 5.8 und 5.9) ersichtlich wird. Eine wesentliche Rolle spielt dabei die akustische Impedanz, da in diese die Schallgeschwindigkeit, die Dichte, die Abschwächung und die Wellenlänge des Schalls im Medium eingeht [82, p.22]. Die Messung des CVI-Wertes bzw. die Berechnung des Zetapotentials kann somit nur so genau sein, wie es die Angaben der einzelnen Dispersionsbestandteile sind.

Probenpräparation und Durchführung der Messung

Vor jeder Messung erfolgt eine Kalibrierung mit einer Silica Ludox TM50 Dispersion. Bei einer Konzentration von 10 wt% Silica in einer Kaliumchloridlösung (10^{-2} mol/l) wird ein Zetapotential von -38 mV bei einem pH-Wert von 9,3 erwartet.

Für die Messung müssen die folgenden Materialparameter bekannt sein:

- Dichte der Flüssigkeit,
- Dielektrizitätskonstante der Flüssigkeit und
- Viskosität der Flüssigkeit,
- Dichte der Partikel,
- Dielektrizitätskonstante der Partikel,
- Partikelgröße und
- Konzentration der Partikel.

Die Messung an sich erfolgt, indem die Meßsonde (Bild 4.27) in die Dispersion eingetaucht wird. Dabei sollte das Volumen so gewählt sein, daß die Sonde tief genug eintaucht, aber nicht in Berührung mit der pH-Elektrode, der Titrationseinheit oder dem Rührfisch des Magnetrührers kommt.

Die Meßsonde, wie in Bild 4.27 dargestellt, besteht im wesentlichen aus zwei Teilen: dem Sender und dem Empfänger. Die äußere Elektrode bildet den Sender, der aus einem Piezoelement besteht, der Frequenz-Impulse in akustische Energie konvertiert. Die Verzögerungsstrecke gibt die akustischen Pulse auf die Dispersion nach einer angemessenen Verzögerung. Die akustische Anregung der Dispersion führt bei den Partikeln zur Ausbildung von induzierten Dipolmomenten. Diese generieren ein elektrisches Feld. Der Empfänger besteht aus zwei Antennen in der Probe. Das elektrische Feld verändert das Potential des einen Elementes im Vergleich zum zweiten. Wenn die Impedanz des Meßkreises der beiden Empfängereinheiten klein ist, verursacht das elektrische Feld einen Strom in der Antenne, den colloid vibration current (CVI).

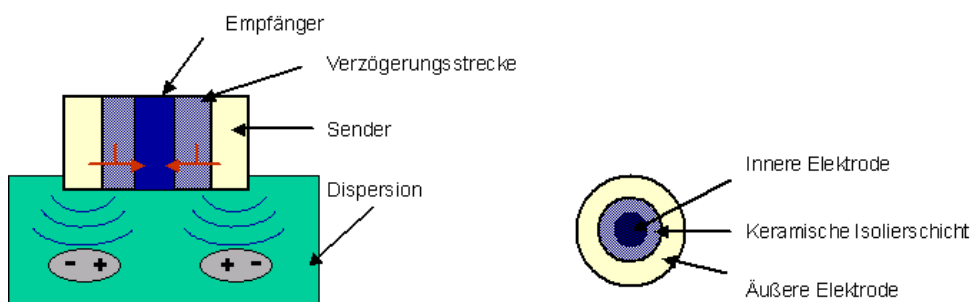


Bild 4.27 Meßprinzip und prinzipieller Aufbau der Meßsonde für die akustische Zetapotentialmessung

Der detaillierter Sondenauflauf ist in [82, p. 236] dargestellt. Der mittlere Teil der Sonde ist aus unterschiedlichen Materialien aufgebaut, welche die Funktion haben, durch bekannte Materialien und Materialeigenschaften zu definierten Abschwächungen und Verlusten bei der

akustischen Messung zu führen. Verluste sind beispielsweise Umwandlungsverluste durch die Frequenzimpulse in akustische im Piezoelement. An der Grenzfläche zwischen den Materialien im mittleren Teil des Empfängers entstehen Reflektionsverluste und an der Grenzfläche zu der Dispersion Reflexionsverluste. Durch die Kalibrierung vor jeder Messung kann die Software mit einem Standard die notwendigen internen Konstanten ermitteln, siehe zum Beispiel die Gerätekonstante $A(\omega)$ in Gleichung 5.8.

Aus dem gemessenen CVI-Wert wird mit Hilfe der Angaben zu den Materialien, die in die Gleichungen 5.8 und 5.9 eingehen das Zetapotential berechnet.

Titrationen sind CVI- bzw. Zetapotentialmessungen in Abhängigkeit vom pH-Wert und werden mit einer Titrationseinheit und einem angeschlossenen Rührwerk durchgeführt. Vorgaben bezüglich der verwendeten Titrierflüssigkeit und die für jeden Schritt zudosierte Menge sind vor der Messung festzulegen. Üblicherweise werden hier Schrittweiten von 100 μl verwendet, da der Tropfen sich dann gut von der Titriereinheit in die Dispersion geben läßt und nicht zu einer Verfälschung der Meßwerte führt. Um eine Verdunstung der Lösungsmittels zu vermeiden werden Abdeckungen verwendet, die nur Aussparungen für die Sonde, die pH-Elektrode und die Titriereinheit lassen. Gleiche Einstellungen bei der Titration erlauben den Vergleich der Messungen.

Wesentlicher Vorteil dieser Meßmethode ist, daß selbst typische Katalysatordispersionen in der Konzentration (7 Vol-%) vermessen werden können. Eine automatische Titration war mit diesen Konzentrationen nicht möglich, daher wird für diese Dispersionen jeweils nur ein Zetapotentialwert gemessen. Für eine Titrationsmessung ist ein sehr großes Meßvolumen von mindestens 20 ml erforderlich, um eine ausreichende Eintauchtiefe der Meßsonde zu gewährleisten. Titrationen werden an verschiedenen Dispersionen mit Konzentrationen von 0,04 Vol-% (Schwarzmetalle) bis 0,3 Vol-% (Ruß) durchgeführt, da dies die Nutzung der automatischen Titrationseinheit ermöglichte und gleichzeitig Meßfehler durch Ablagerungen von Partikeln auf der Meßsonde reduziert. Die realistischen, aber relativ geringen Konzentrationen, bei denen die Messungen durchgeführt werden sind vorteilhaft, da nach Shilov [83] mit steigender Dicke der elektrischen Doppelschicht die Konzentration vermindert werden muß, damit die Messungen noch innerhalb des Gültigkeitsbereiches der im DT1200 implementierten Theorie liegen.

Partikelgrößenmessungen werden in einer weiteren Meßkammer mit ca. 50-70 ml Fassungsvermögen durchgeführt. Eine Art Kalibrierung oder Kontrolle, ob zum Beispiel die Meßkammer sauber ist, wird über eine Messung mit destilliertem Wasser sichergestellt. Die Abschwächung sollte bei einer Frequenz von 10 MHz mit 0,2 db/cm/MHz betragen. Die Messung an sich erfolgt indem für 18 verschiedene Abständen bei 18 Frequenzen die Abschwächung in der Dispersion gemessen wird. Das Ergebnis, ein Abschwächungsspektrum, kann einerseits in eine Partikelgrößenverteilung umgerechnet, oder in dieser Rohdatenform verwendet werden.

Ergebnisse der vergleichenden Messungen

Zunächst sollte die elektrophoretische Meßmethode des Zetapotentials mit der akustischen verglichen werden, um eine geeignete Methode für Stabilitätsmessungen an Katalysatordispersionen zu ermitteln. Zu diesem Zweck ist die gleiche Dispersion noch einmal für eine akustische Messung hergestellt worden. Erst wenn diese Messung sinnvolle, also mit der Beobachtung übereinstimmende Ergebnisse liefert, sollten weitere Messungen dieser Art erfolgen.

Die physikalischen Eigenschaften von Wasser und Rußpartikeln waren bereits in der Datenbank enthalten. Damit konnte in einer Konzentration von ca. 3 Vol-% eine vergleichende Zetapotentialmessung für die Katalysator- und Rußdispersion vorgenommen werden. Die Ergebnisse sind mit den Beobachtungen an den Originaldispersionen in Tabelle 4.9 gegenübergestellt.

Probenbezeichnung	Elektrophoretisches Zetapotential	Akustisches Zetapotential	Beobachtung
PtRu-XC72	-44 ± 5 mV	-24 ± 3 mV	Bodensatz
XC72R	-73 ± 10 mV	-7 ± 3 mV	Bodensatz

Tabelle 4.9 Ergebnis des Vergleichs von elektrophoretischen und akustischen Zetapotentialmessungen

In Übereinstimmung mit den Beobachtungen, der Bodensatzbildung, lieferte die akustische Messung einen sehr geringen Zetapotentialwert, der für instabile Dispersionen typisch ist. Aufgrund der hohen Verdünnung handelte es sich bei der elektrophoretischen Messung um eine Verarmungsstabilisierung. Da elektrophoretische Messungen somit nicht die realen Dispersionswechselwirkungen wiedergeben können, werden weitere Versuche mit der akustischen Methode durchgeführt.

4.2.3 Weiterentwicklung der Auswertung für akustische Messungen

Die Zetapotentialmessung an sich ist schon eine relative Meßgröße, da sie über die Kalibrierung mit einem Silica Ludox TM50 Standard erhalten wird. Der Wert des Zetapotential dieses Standards wurde in Strömungspotentialmessungen von verschiedenen Autoren ermittelt, vgl. [82, p.306].

Die in Tabelle 4.9 dargestellten Zetapotentialwerte sind Ergebnisse verschiedener Methoden. Aus [74] ist bekannt, daß die einzelnen Anteile der Wechselwirkungskräfte in einer Dispersion in Abhängigkeit von der gewählten Methode unterschiedlich gut erfaßt werden. Verwendet man die Richtwerte aus [71, p.53] so wäre eine Dispersion mit einem Betrag des Zetapotentialwerts oberhalb von 30 mV stabil. Es ist jedoch fraglich inwieweit diese Werte auf die akustische Messung an Katalysatordispersionen übertragen werden können.

Da das Zetapotential ein berechneter Wert ist, in den verschiedene Fehler aus den Angaben der Materialeigenschaften oder aber aus der Messung selbst enthalten sein können, wird für

die weiteren Versuche eine aussagekräftige Darstellung gewählt: Da die Messungen mit vergleichbaren Materialien unter gleichen Bedingungen durchgeführt werden, können diese Messungen normiert werden.

Alle Zetapotentialmesswerte ($ZP_{i,m}$) einer Dispersion oder eines Material m über die Zeit i werden daher auf den Startwert normiert, daß heißt das Zetapotential ohne Zugabe einer Titrationsflüssigkeit ($ZP_{0,m}$). Die Berechnung erfolgt nach:

$$\left(\frac{ZP_i}{ZP_0} \right)_m \quad (Gl. 4.1)$$

ZP: Zetapotential [mV]
 i: i-te Meßwert des Zetapotentials
 m: m-te Material (Dispersion) in einer Titration
 0: noch keine Titrationsflüssigkeit zugesetzt

Bei der Normierung beziehen sich alle pH-Wert abhängigen Meßwerte ZP_i jeweils auf dieselbe Dispersion m . Damit bleibt der typische Kurvenverlauf einer pH-Wert abhängigen Zetapotentialmessung erhalten. Vergleiche zwischen zwei oder mehreren Messungen erfordern daher die Einführung einer Verhältniszahl, damit der relative Bezug der Startwerte ($ZP_{0,m}$) erhalten bleibt. Das Verhältnis wird gebildet aus dem Quotienten aus dem jeweiligem Startwert $ZP_{0,m}$ und dem kleinsten Startwert $\min(ZP_{0,m})$ der zu vergleichenden m verschiedenen Messungen, nach:

$$Verhältniszahl := \frac{ZP_{0,m}}{\min(ZP_{0,m})} \quad (Gl. 4.2)$$

Min (): Minimumsuche von ()

Die Kombination beider Gleichungen liefert dann einen relativen vom pH-Wert abhängigen und normierten Zetapotentialverlauf ($ZP_normiert$), der zu vergleichenden m -Materialien. Die allgemeine Berechnung erfolgt nach:

$$ZP_normiert := \left(\frac{ZP_i}{ZP_0} \right)_m \cdot \frac{ZP_{0,m}}{\min(ZP_{0,m})} \quad (Gl. 4.3)$$

Vorteil dieser Normierung ist das gleichbleibende und linear in die Berechnung eingehende Fehler herausfallen, wie zum Beispiel Fehler in der Angabe der Partikelgröße oder auch der Oberflächenleitfähigkeit der Partikel. Die Oberflächenladung ist noch nicht in der implementierte Theorie der Software enthalten, da die einzige Theorie, die dies berücksichtigt, erst von Shilov [83] entwickelt wurde. Aufgrund der Normierung bei vergleichbaren Dispersionen wirkt sich dieser systematische Fehler nicht auf die relativen Aussagen aus.

Die Darstellung des normierten Zetapotentials (ZP_{normiert}) erfolgt über dem pH-Wert oder dem zudosierten Titrationsvolumen. Die Normierung auf eine dimensionslose Zahl ermöglicht das Ablesen von Trends aus den Diagrammen. Steigt das normierte Zetapotential mit zunehmender Menge der Titrationsflüssigkeit, so weist dies auf ein steigendes Zetapotential und somit auf eine stabilere Dispersion hin.

Diese Form der normierten Darstellung wird im folgenden für die Untersuchung der Einflußparameter auf die Dispersion verwendet. Ziel der weiteren Versuche ist das Verhalten von Rußen, Schwarzkatalysatoren und geträgerten Katalysatoren miteinander zu vergleichen. Dabei soll über die Zudosierung von Lösungsmittel der optimale Lösungsanteil für eine stabile Dispersion, sowie über die Zugabe von Nafionlösung (Säure) oder Natronlauge der Isoelektrische Punkt (IEP) der verschiedenen Dispersionen ermittelt werden.

Das komplexe System der Dispersion, mit einer sehr großen Anzahl von unbekannten Parametern, wird in das Teilprobleme Ruß- bzw. Katalysatorpartikel in Lösungsmittel bei verschiedenen Titrationen zerlegt, siehe Bild 4.28. Danach wird die nächste Partikelsorte, die Nafionlösung mit in die Dispersion gegeben und ebenfalls verschiedene Titrationen durchgeführt.

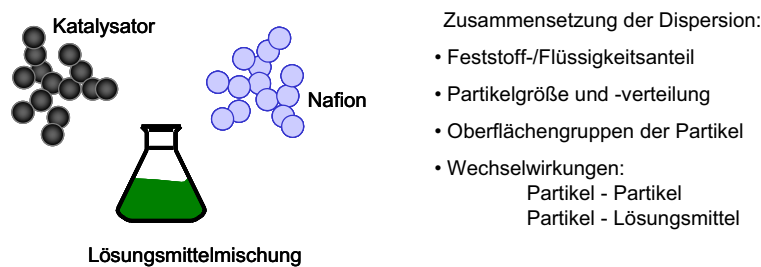


Bild 4.28 Bestandteile einer typischen Katalysatordispersion und deren Parameter

Aus den Teilaufgaben lassen sich folgende Ansätze formulieren:

- (a) optimaler Lösungsmittelegehalt
- (b) Ermittlung des IEP
 - (b1) Säurezudosierung
 - (b2) Laugenzudosierung
- (c) Veränderung der elektrischen Doppelschicht über Salzzugabe
- (d) Sterische Stabilisierung mit Polymeren.

(a) Lösungsmittelgehalt

Die erste Fragestellung ist, ob sich die Standardzusammensetzung der Katalysatordispersion optimieren läßt. Dispergierversuche vom Ruß und Katalysator zeigten, daß die Dispergierbarkeit durch den Anteil alkoholischer Lösungsmittel (1-Propanol und 2-Propanol) beeinflusst werden kann. Daher wird in Abhängigkeit des Lösungsmittelanteils eine optimale Zusammensetzung vermutet.

Das Ergebnis dieser Messung ist in Bild 4.29 dargestellt. Das normierte Zetapotential ist auf der linken Ordinate über der zudosierten Lösungsmittelmenge aufgetragen. Der rechten Ordinate sind die nicht ausgefüllten Symbole der pH-Wert Messung zugeordnet.

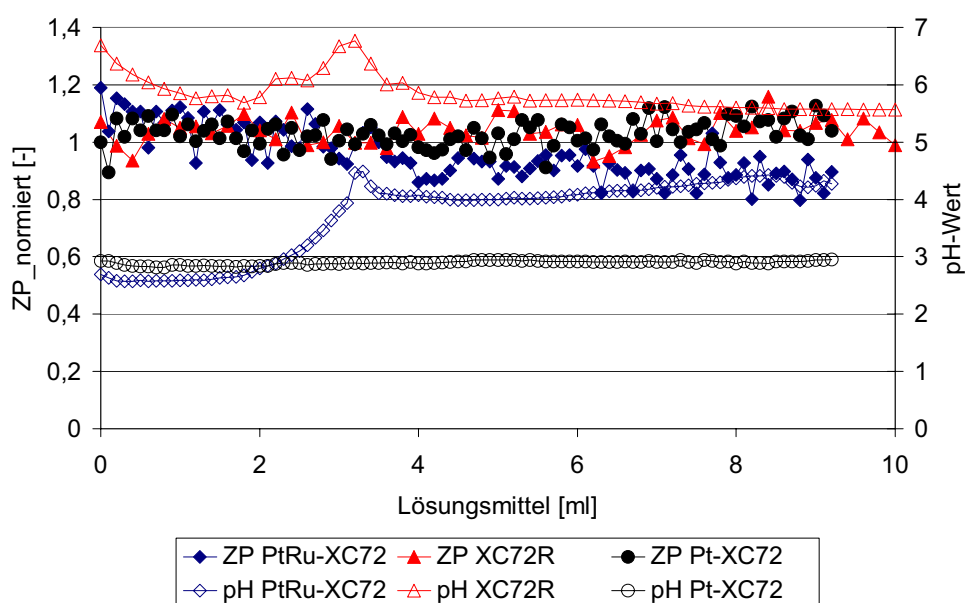


Bild 4.29 Zetapotentialmessung von Ruß- und Katalysatorpartikel in wässriger Lösung unter Zudosierung von 1-Propanol und 2-Propanol als Gemisch (im Verhältnis 1:2)

Die Startwerte der Zetapotentialwerte für die beiden geträgerten Katalysatoren Platin (Pt) und Platin-Ruthenium (PtRu) auf XC72 und für das Trägermaterial XC72R sind vergleichbar. Auch im Laufe der Zudosierung des Lösungsmittels ist keine wesentliche Abweichung für den Ruß und für den Platinkatalysator zu erkennen. Ab ca. 4 ml Lösungsmittelzugabe ergibt sich für den PtRu-Katalysator eine leichte destabilisierende Veränderung. Der pH-Wert des Pt-Katalysators ändert sich während der Messung kaum, die Oberflächengruppen scheinen jegliche Veränderungen durch Zudosierung der Alkohole abzuf puffern. Der pH-Wert des Rußes XC72R liegt zu Beginn nahezu im neutralen Bereich fällt dann ab und steigt noch einmal kurz an (bis ca. 2,8 ml), bevor er dann auf einem Wert von ca. 5,5 einläuft. Der Abfall läßt Reaktionen an der Oberfläche des Rußes durch die Alkohole vermuten. Dies können Veresterungsreaktionen

mit Carboxylgruppen oder auch die Bildung von Anhydriden sein, die erst enden wenn keine weiteren Reaktionen mehr möglich sind. Dann verläuft der pH-Wert ähnlich wie beim Pt-Katalysator konstant. Bei dem PtRu-Katalysator ist der gleiche Effekt wie beim Ruß XC72R, ebenfalls bei ca. 3,8 ml Lösungsmittel, zu beobachten. Zunächst ist der pH-Wert mit dem des Pt-Katalysators vergleichbar bevor er ansteigt und dann wieder auf ca. 4,5 zurückfällt. Da sich beim Pt-Katalysator keine Veränderungen im pH-Wert ergeben, ist es wahrscheinlich, daß die Reaktionen an der Rußoberfläche stattgefunden haben und möglicherweise durch den PtRu-Katalysator noch verstärkt werden. Obwohl der Pt-Katalysator ebenfalls als Trägermaterial XC72R aufweist, sind keine Veränderungen im pH-Wert zu erkennen. Möglicherweise liegen die Oberflächengruppen dieses Katalysators herstellungsbedingt in einem anderen Oxidationszustand vor.

Fehler während der Messung, wie beispielsweise Änderungen des pH-Wertes aufgrund der verzögerten Dosierung oder ungleichmäßigen Verteilung können ausgeschlossen werden: Die Dosierung erfolgte in 100 µl Schritten, so daß der Tropfen groß genug ist, um direkt nach der Dosierung in die Dispersion zu fallen. Das Rühren trägt dazu bei innerhalb von ca. 5 Minuten das Lösungsmittel gleichmäßig in der gesamten Dispersion zu verteilen.

Schwankungen des berechneten Zetapotentials sind für die stark geladenen Oberflächen von Nanopartikeln typisch. Es handelt sich demnach nicht um wesentliche Änderungen [84]. Aufgrund des Rührens während der Messungen, sind ebenfalls Fehler aufgrund von Partikelablagerungen auf der Meßsonde oder pH-Elektrode auszuschließen.

Aus den Beobachtungen im Labor in Abhängigkeit der Propanolmenge eine besser dispergierbare Dispersion zu erhalten, ist nach diesen Messungen nicht unbedingt ein Rückschluß auf eine höhere oder geringere Stabilität der Dispersion möglich. Insgesamt läßt sich damit aus dieser Messung keine Aussage über die optimale Propanolmenge in dem Lösungsmittelgemisch treffen, da weder eindeutige Stabilisierungen noch Destabilisierungen gemessen oder beobachtet werden konnten. Wesentlich interessanter für eine gezielte Stabilisierung oder Destabilisierung einer Dispersion ist die Ermittlung des Isoelektrischen Punktes.

(b) Ermittlung des Isoelektrischen Punktes

Aus der Theorie ergibt sich ein anderer Ansatzpunkt. Am Isoelektrischen Punkt (IEP) ist das Zetapotential null und die Dispersion sollte sehr instabil sein. Dies ist der Punkt, der auch in den Untersuchungen von [74] als der unabhängig von der Methode mit dem er ermittelt wurde betrachtet werden kann. Ausgehend vom IEP können dann gezielte Stabilitätsveränderungen der Dispersion vorgenommen werden.

Alle bisherigen Messungen des Zetapotentials zeigten ein negatives Vorzeichen. Nach dem Modell von Bockris (Kapitel 2.1) ist daher anzunehmen, daß die Ruß- bzw. Katalysatoroberfläche negativ geladen ist. Aus [5, pp.316ff] ist bekannt, daß Partikel in der Dispersion mit pH-Werten unterhalb des Isoelektrische Punktes (IEP) eine positiv geladene Oberfläche aufweisen. Sind die Partikel also negativ geladen, sollten die Dispersion sich in Bereichen eines

hohen pH-Wertes befinden und es sollte möglich sein, durch weitere Verminderung des pH-Wertes den IEP zu erreichen, so wie es in der Skizze Bild 4.30 verdeutlicht ist.

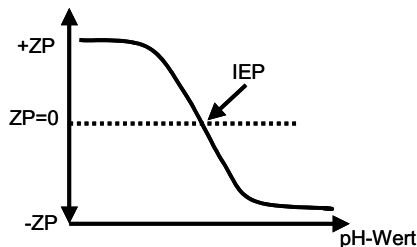


Bild 4.30 Skizze zum typischen Verlauf einer Titrationskurve bei der Zetapotentialmessung

(b1) Säurezudosierung

Aus diesem Grund wird in den nächsten Versuchen den Ruß- bzw. Katalysatorpartikeln im typischen wäßrig-alkoholischen Lösungsmittelgemisch Nafion als Säure zugesetzt. Da Nafion eine starke Säure ist, wird die 15 %ige Nafionlösung mit dem Lösungsmittelgemisch im Verhältnis 1:10 verdünnt. Damit soll vermieden werden, daß mögliche Sprünge im pH-Wert und des Zetapotentials aufgrund der Säurestärke nicht aufgelöst werden können.

Um die Effekte zu trennen, die auf den Katalysator bzw. den Ruß bei einem geträgerten Katalysator zurückzuführen sind, erfolgen Messungen an Ruß, Schwarzmetallen und 40 %igen geträgerten Katalysatoren, Bild 4.31.

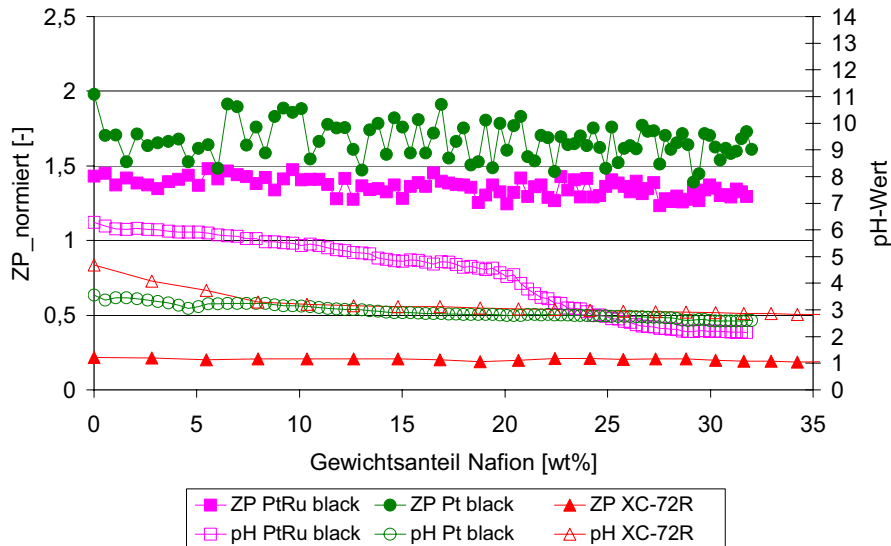


Bild 4.31 Zetapotentialmessung von Ruß- und Schwarzmetall Katalysatorpartikel in Lösungsmittelgemisch unter Zudosierung von Nafionlösung

Die Nafionlösung wird einer Katalysatordispersion typischerweise so zugesetzt wird, daß daraus ein definierter Gewichtsanteil Nafion in der Katalysatorschicht resultiert. Die Dar-

stellung kann dann das normierte Zetapotential über dem (Trocken-) Gewichtsanteil von Nafion zeigen, (Angabe in wt%).

Die Messungen an Ruß und PtRu-Schwarzmetall zeigen einen vom Nafionanteil nahezu unabhängigen Zetapotentialverlauf. Bei Pt-Schwarzmetall dagegen werden Schwankungen des normierten Zetapotentials beobachtet, aber keine abfallende oder ansteigende Tendenz. Der pH-Wert des Rußes fällt langsam auf drei ab und verläuft damit sehr ähnlich wie der des Pt-Schwarzmetalls. Für das PtRu-Schwarzmetall ist ein deutlich langsamerer Abfall des pH-Wertes zu beobachten, ein stärkerer Abfall ist ab einem Nafiongehalt von ca. 20 wt% zu beobachten.

Im Vergleich dazu ist im nächsten Bild 4.32 die gleiche Messung für geträgerte Katalysatoren dargestellt. Hier sind tendenziell die gleichen Verläufe wie in Bild 4.32 zu beobachten. Beim Zetapotential und pH-Wert verlaufen Ruß und Pt-Katalysator deutlich ähnlicher als der PtRu-Katalysator, im Gegensatz den vergleichbaren Zetapotentialverläufen von Pt- und PtRu-Schwarzmetall.

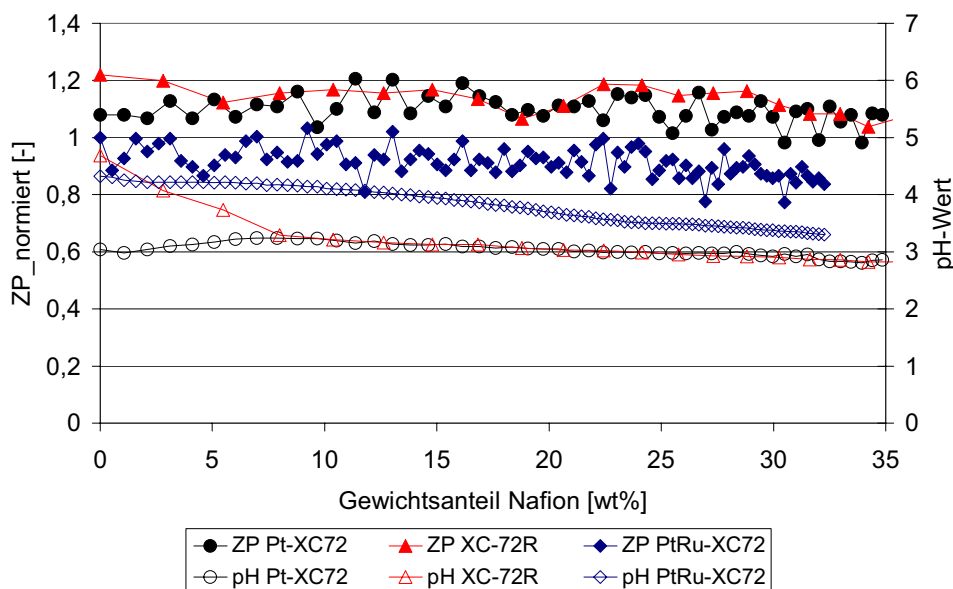


Bild 4.32 Zetapotentialmessung von Ruß- und geträgerte Katalysatorpartikel in Lösungsmittelgemisch unter Zudosierung von Nafionlösung

Beim Vergleich der beiden Messungen dient der Ruß XC72R als Bezugsmaterial. Relativ zu diesem liegen die normierten Zetapotentialwerte der Schwarzmetallkatalysatoren über denen der geträgerten Katalysatoren. Damit sind Dispersionen von Schwarzmetallkatalysatoren in der Lösungsmittelmischung bei verschiedensten Nafiongehalten deutlich stabiler als die geträgerten. Die pH-Werte der Schwarzmetalle liegen ebenfalls höher als die der geträgerten, jedoch verhalten sich Ruß und die beiden Platinkatalysatoren ab einem Nafiongehalt von ca.

7 wt% ähnlich. Die Platin-Ruthenium Katalysatoren weisen einen höheren pH-Wert zu Beginn auf, fallen dann aber auch auf einen pH-Wert von 2,5 bzw. 3,5 ab. Die Änderungen des pH-Werts lassen auf Veränderungen der Oberflächengruppen und der Dispersionszusammensetzung schließen, die sich jedoch nicht auf das Zetapotential auswirken.

Die obige Vermutung, das eine Dispersion mit Partikeln negativ geladener Oberfläche durch den Zusatz von Säure zum IEP führt hat sich nicht bestätigt. Dies läßt darauf zurückführen, daß die in der Literatur oftmals äquivalent verwendeten Begriffe IEP und PZC (Point of zero Charge), in dem vorliegenden Fall nicht gleich sind. Nach Morrison [5, p.317] ist der IEP mit dem PZC identisch, diese Schlußfolgerung ist nach Xu [72, p.294] aber nur zutreffend, wenn sowohl die Konzentration als auch die Ionenstärke beibehalten werden. Nur dann wenn keine spezifischen Adsorptionseffekte auf den Oberflächen der Partikel eine Rolle spielen, wäre die oben gezogene Schlußfolgerung mit der Säurezudosierung richtig gewesen. Da dies nicht der Fall ist, spielen die Oberflächen dieser Nanopartikel von ca. 300 m² je Gramm eine wesentliche Rolle. Es muß jedoch nicht für jedes System ein IEP existieren, wie Messungen von [82, p. 249] zeigen.

Mit diesen Messungen kann kein stabilisierender oder destabilisierender Trend ermittelt werden, der zu einem IEP führt. Der oben beschriebene Ansatz, daß über eine Säurezugabe die Dispersion in Richtung Instabilität, also zum Isoelektrischen Punkt zu bewegen ist, hat sich durch die Zugabe der Säure Nafion nicht bewährt. Typischerweise wird für die Ermittlung des IEP eine Titration mit Säuren und Laugen durchgeführt. Daher wird im nächsten Schritt den Dispersionen Lauge zudosiert um den IEP zu ermitteln.

(b2) Laugenzudosierung

Da der IEP jedoch als instabiler Punkt des Systems Dispersion von wesentlichem Interesse ist, werden im nächsten Schritt der Ruß und die geträgerten Katalysatoren mit Natronlauge versetzt. Das Ergebnis der Messungen ist in Bild 4.33 dargestellt.

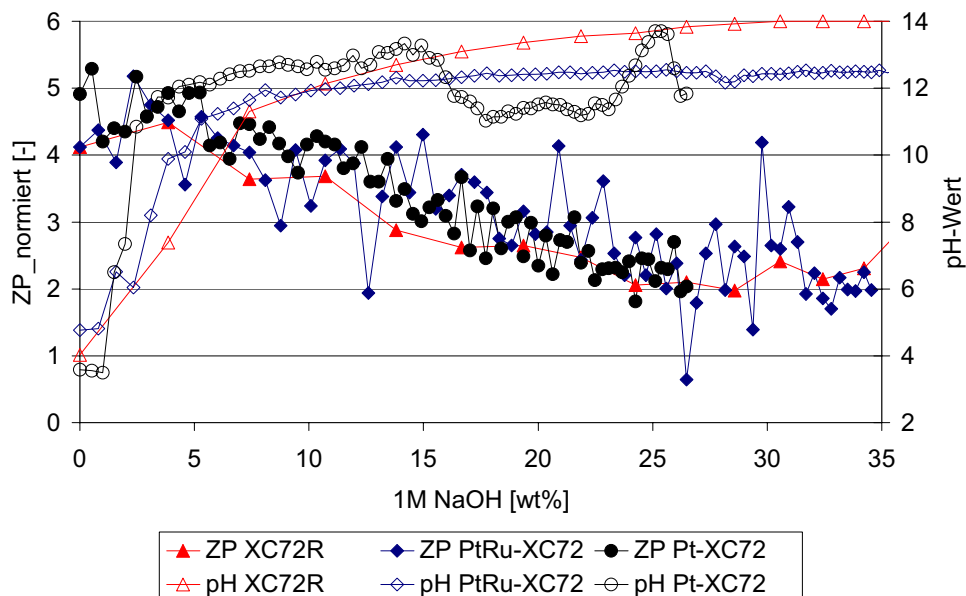


Bild 4.33 Zetapotentialmessung von Ruß- und geträgerte Katalysatorpartikel in Lösungsmittelgemisch unter Zudosierung von 1M Natronlauge

Gegenüber den bisherigen Messungen ist die Änderung in dem Verlauf des normierten Zetapotentials sehr deutlich zu erkennen. Die deutlich fallende Tendenz bei allen Proben zeigt, daß mit Zugabe von Natronlauge die Dispersion instabiler wird und sich das ganze System in Richtung des IEP bewegt. Der pH-Wert steigt deutlich schneller an, als auf der anderen Seite eine Veränderung im Zetapotential zu erkennen ist.

Das System Dispersion läßt sich somit durch die Zugabe von Ionen beeinflussen.

(c) Veränderung der elektrischen Doppelschicht über Salzzugabe

Für Strukturaufklärungsversuche bei (winkelabhängigen) Partikelgrößenmessungen werden üblicherweise Verdünnungen mit Kochsalz (NaCl) hergestellt, um die Dicke der Doppelschicht, der zu untersuchenden Substanz zu beeinflussen, siehe zum Beispiel [72, p. 266]. Bei der optischen Partikelgrößenmessung werden üblicherweise hydraulische Partikeldurchmesser ermittelt. Die Hydrathülle der zu vermessenden Partikel kann durch Zugabe von Salzen verkleinert werden, um den wahren Partikeldurchmesser zu messen. Ähnliche Vorgänge könnten hier zu einer geringeren Dicke der elektrischen Doppelschicht durch den Laugenzusatz geführt haben. Damit werden die interpartikulären Wechselwirkungen wesentlich beeinflusst und deswegen sind Veränderungen in der Struktur und Stabilität der Dispersion bei Salzzugabe zu erwarten.

Um einen Einblick zu erhalten, ob die Doppelschicht sich durch Ionenzusatz beeinflussen lässt und in welcher Stärke, werden ebenfalls Titrationsen mit Kochsalzlösung (1M NaCl) mit Katalysatordispersionen durchführt. Die Messungen sind der Übersicht halber in zwei Diagramme aufgeteilt. Der Zetapotentialverlauf ist in Bild 4.34 und die pH-Werte über der zudosierten Kochsalzmenge in Bild 4.7 dargestellt.

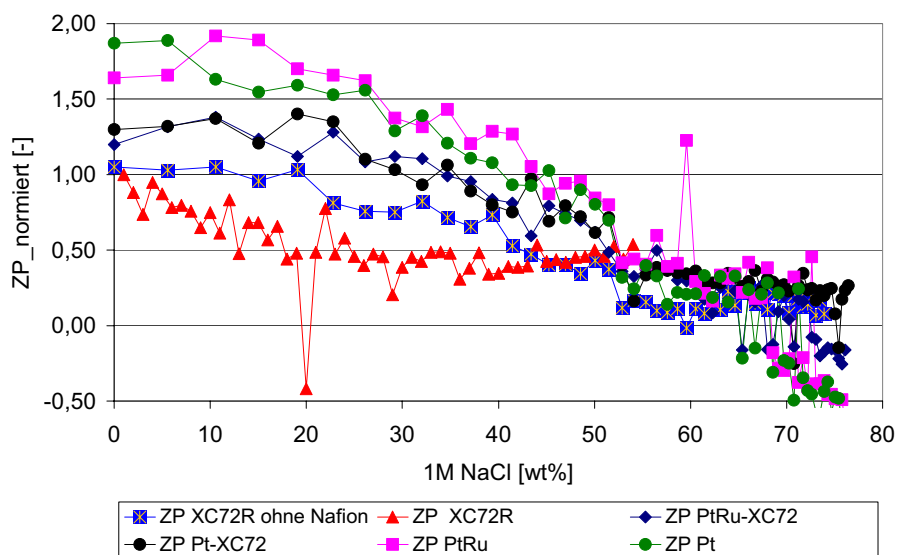


Bild 4.34 Zetapotentialmessung von Ruß- und Katalysatorpartikel in Lösungsmittelgemisch mit 30 wt% Nafion unter Zudosierung von 1M Kochsalzlösung

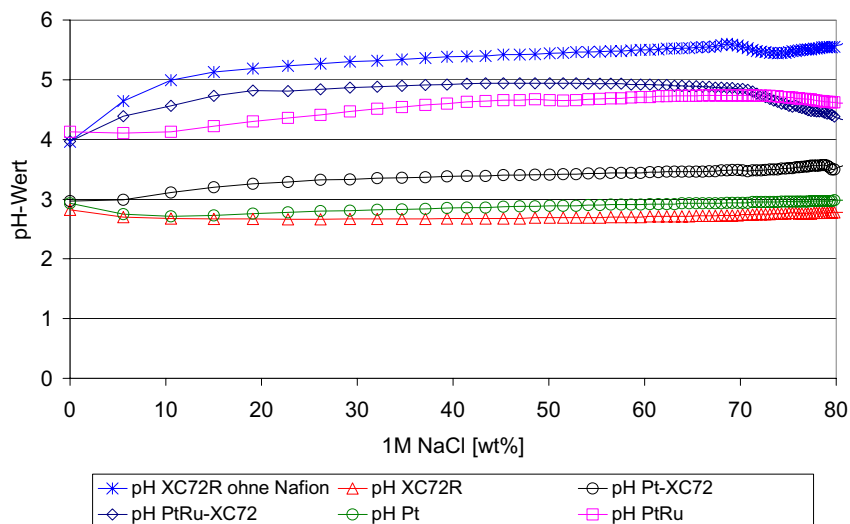


Bild 4.35 pH-Wert Messung von Ruß- und Katalysatorpartikel in Lösungsmittelgemisch mit 30 wt% Nafion unter Zudosierung von 1M Kochsalzlösung

Auffällig ist, daß unabhängig vom Katalysator alle Messungen ein sinkendes Zetapotential und damit eine Abnahme an Stabilität aufweisen. Damit kann auch über einen Zusatz von Kochsalz die Doppelschicht so gestört werden, daß die Stabilität der Dispersion davon betroffen ist. Diese Messungen sind mit 30 wt% Nafion in der Dispersion vorgenommen worden. Ein Vergleich mit und ohne Nafion in der Dispersion mit den Rußpartikeln zeigt, daß die Rußdispersion mit Nafion keine Änderungen im Zetapotentialverlauf aufweist. Dies könnte auf eine Pufferreaktion des Nafion hinweisen, denn bei der Dispersion ohne Nafion ist dieser Effekt erst bei deutlich höheren Kochsalzkonzentrationen von ca. 60 wt% zu erkennen. Ein Anteil von ca. 55 wt% NaCl führt auch bei allen anderen Messungen zu keinen wesentlichen Veränderungen. Die entsprechenden Ergebnisse der pH-Wert Messungen zeigen, daß die geträgerten Katalysatoren und die Rußdispersion ohne Nafion sich ähnlich verhalten, ebenso wie die Rußdispersion mit Nafion und die Schwarzmetall Katalysatoren.

Die Vermutung, daß es sich bei der Rußdispersion mit Nafion um eine Pufferreaktion handelt kann anhand der pH-Wert Verläufe nicht bestätigt werden, da der charakteristische stufenförmige Verlauf einer Pufferreaktion fehlt.

Der Vorzeichenwechsel, der für die Schwarzmetalle bei einem Kochsalzanteil von ca. 70 wt% NaCl festzustellen ist, läßt darauf schließen, daß der IEP erreicht ist. Für die geträgerten Katalysatoren läßt sich dagegen keine eindeutige Veränderung des Zetapotentials beobachten. In den Bereichen mit hohen Salzkonzentrationen (> 10 wt%) wird zusätzlich eine Hintergrundmessung durchgeführt, da das CVI-Signal bei hohen Ionenkonzentrationen von dem Signal der Ionen überdeckt werden kann, [82, pp.305-311].

Mit den Titrationen von Natronlauge und Kochsalz kann gezeigt werden, daß eine deutliche Beeinträchtigung der Dispersionsstabilität durch unterschiedliche Ionenarten und -konzentrationen möglich ist. Unklar ist jedoch inwieweit sich dies auf eine Änderung der Dicke der Doppelschicht durch den Austausch von kleinen gegen größere Ionen und damit einer dünneren inneren und äußeren Helmholtzschicht auswirkt. Über die Modellvorstellung von Bockris ergibt sich der folgende Erklärungsansatz: Kochsalz und Natronlauge dissoziieren in wäßriger Lösung und bilden Hydrathüllen aus. Nach [85, p. 41] bilden die Natriumionen und Chloridionen größere Hydrathüllen aus, als Protonen und Hydroxidionen. Aufgrund statistischer Prozesse werden die solvatisierte Kationen (Protonen) aus der äußeren Helmholtzschicht gegen die größeren solvatisierten Natriumionen ausgetauscht. Dieser Austausch allein ist nach Bockris [8, p.227] nicht entscheidend für die Absenkung des Potentials. Die ausgerichteten Wasserdipole der inneren Helmholtzschicht richten sich in Abhängigkeit von Stärke und Richtung des elektrischen Feldes aus. Durch die Zugabe von Überschussladungen wird das Feld kompensiert und die Dipole des Wassers sind weniger stark in Richtung Partikel ausgerichtet. Ein Austausch der Ionen in der Helmholtzschicht wird somit erleichtert. Werden nun anstelle der Protonen die wesentlich größeren solvatisierten Natriumionen in die Helmholtzschicht eingebunden, verursachen diese eine scheinbare Ausweitung der elektrischen Doppelschicht, siehe Bild 4.36. Damit wirkt nach außen eine kleinere Ladung,

welche über ein ebenfalls kleineres meßbares Zetapotential erfaßt wird. Dies erklärt das Absinken des Zetapotentials im Laufe der Titration. Eine Reduzierung der Doppelschichtdicke, wie sie beispielsweise bei Partikelgrößenmessungen angewandt wird, zeigt das Experiment nicht, da in diesem Fall tendenziell höhere Ladungen und damit steigende Zetapotentialwerte erwartet worden wären.

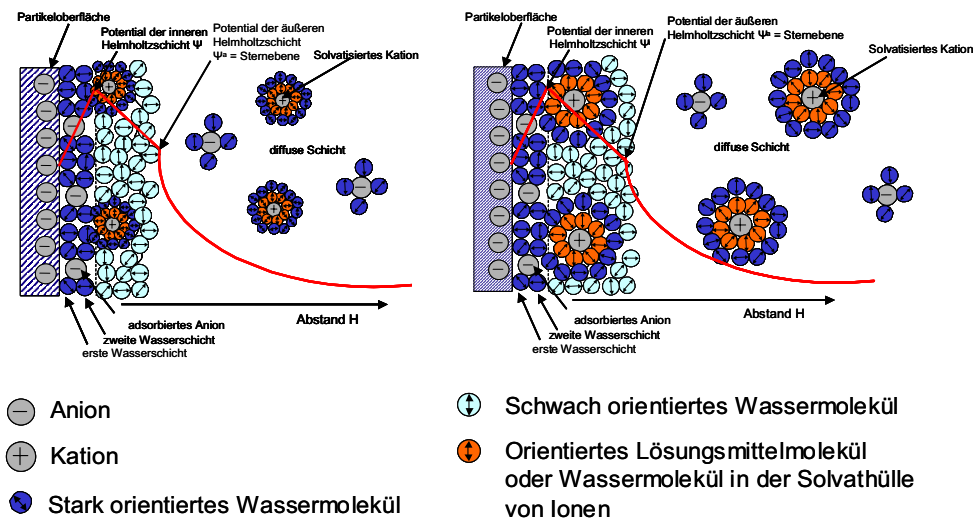


Bild 4.36 Bockris Modelle für unterschiedliche Ionengrößen

Die damit nach außen wirkende Ladung des Partikels ist geringer und damit reduzieren sich die elektrostatischen Abstoßungskräfte, die Partikel können sich also nicht mehr auf großem Abstand voneinander halten, das System wird instabiler.

(d) Sterische Stabilisierung mit Polymeren

Die unter (b) und (c) aufgeführten Versuche zeigen, daß mit der Zugabe von Ionen die elektrostatischen Kräfte zu beeinflussen sind. Da sich tendenziell nur destabilisierende Effekte gezeigt haben, wird in diesem Abschnitt die sterische Stabilisierung mit Polymeren angewandt. Aus der Literatur ist bekannt, daß dies die bevorzugte Art ist Nanopartikel zu stabilisieren, [7].

Im Abschnitt über die Modifikation der Dispersion in Kapitel 4.1. ist die Polyacrylsäure (PA) als gutes rheologisches und möglicherweise sterisch wirkendes Additiv ausgewählt. Die sterische Stabilisierung läßt sich ebenso wie die elektrostatische mittels Zetapotentialmessungen ermitteln. Zu diesem Zweck wird einer Rußdispersion ca. 3 wt% Polyacrylsäure in wäßrig-alkoholischer Lösungsmittelmischung zugesetzt.

Die Titration wird mit Natronlauge durchgeführt, um einen möglichen stabilisierenden oder destabilisierenden Effekt der Polyacrylsäure beobachten zu können. In Bild 4.37 sind die Meßdaten im Vergleich zu einer reinen Rußdispersion dargestellt.

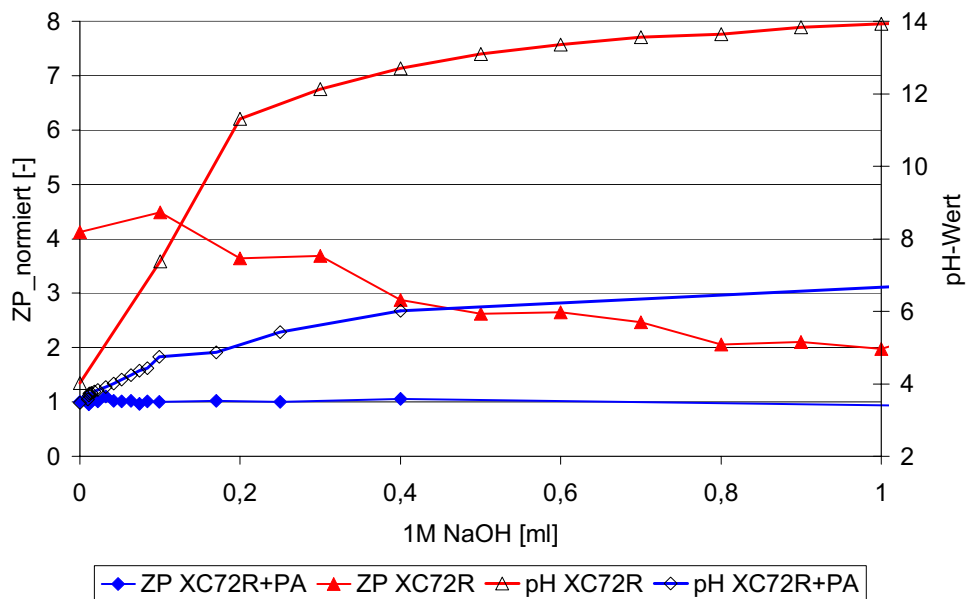


Bild 4.37 Zetapotentialmessung von Rußpartikeln in Lösungsmittelgemisch unter Zudosierung von 1M Natronlauge

Das Zetapotential des Rußes sinkt mit steigendem Natronlaugenanteil, während bei der mit Polyacrylsäure versetzten Dispersion keine Änderung im Wert des Zetapotentials zu erkennen ist. Nach dem einfachen Modell von Stern oder dem erweiterten Modell von Bockris nach [30] in Bild 4.37 lagern sich sterisch wirkende Polymere an der Partikeloberfläche an. In Abhängigkeit von den Wechselwirkungen zwischen Oberfläche des Partikels und des Polymers sowie zwischen Polymer und Lösungsmittel können die Polymere ihre Kette in der Dispersion als „Abstandshalter“ einsetzen und damit die nach außen wirkende Ladung des Partikels reduzieren. Als Folge ergibt die Zetapotentialmessung einen sehr geringen Wert, der eigentlich im Bereich instabiler Dispersionen liegt. Ursache dafür ist die Verschiebung der Scherebene, also der Meßebeine des Zetapotentials an das Ende der angelagerten Polymerkette, der neuen äußeren Helmholtzschicht bei ψ^a , siehe Bild 4.38.

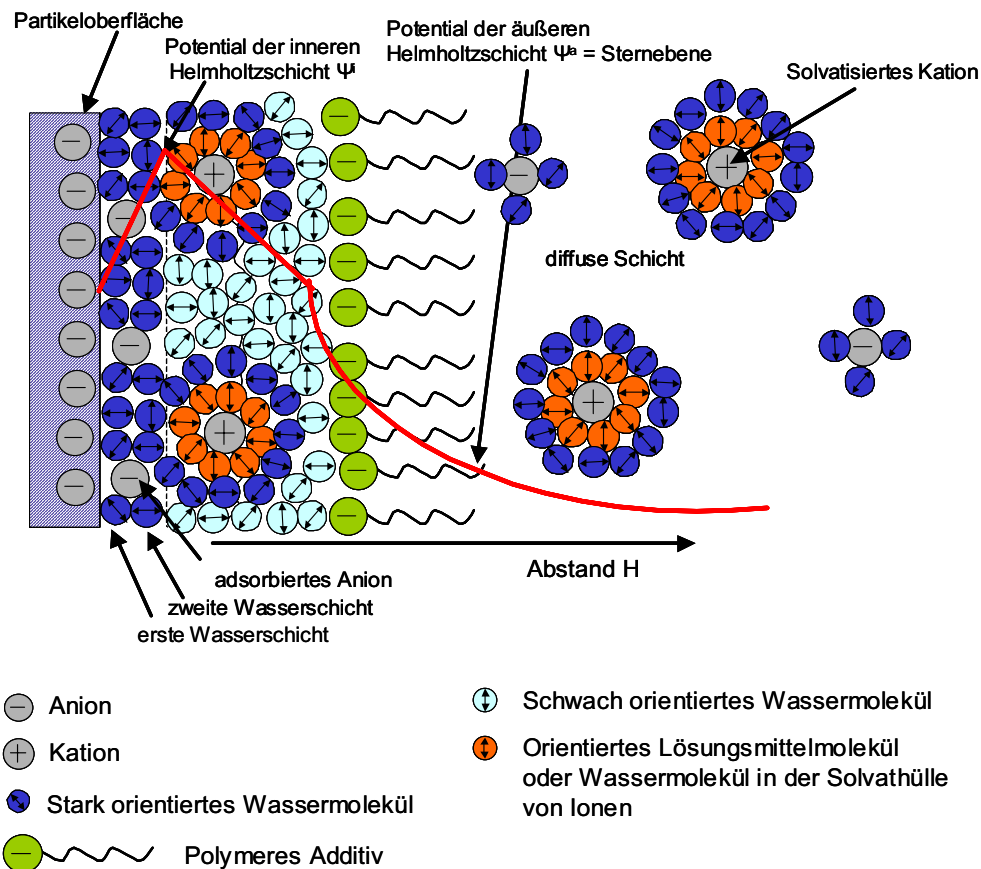


Bild 4.38 Erweitertes Modell nach Bockris für sterisch stabilisierte Dispersionen

Der deutlich geringere Anstieg des pH-Wertes bei der mit Polyacrylsäure versetzten Dispersion ist auf die Wirkungsweise der Polyacrylsäure zurückzuführen: Die Polymerketten weiten sich unter Zugabe von Laugen auf und lagern dabei Wasser und Salze in die Zwischenräume der Ketten ein und wirken damit als Puffer im Vergleich zu einer Dispersion ohne Polyacrylsäure.

Nafion ist ebenfalls ein Polymer, welches sich idealerweise auf bzw. in der Nähe der Partikeloberfläche des Katalysators befinden sollte, damit die Dreiphasenzone für die chemische Reaktion zur Zerlegung des Brennstoffes ausgebildet werden kann. Verhält sich dieses Polymer Nafion ähnlich wie die Polyacrylsäure, dann sollte sich dies im Vergleich der Messungen zeigen, siehe Bild 4.39.

Das Zetapotential der nafionhaltigen Rußdispersion verläuft sehr ähnlich wie das der reinen Rußdispersion und nicht wie das mit der sterisch stabilisierenden Polyacrylsäure. Daher kann hier nicht von einer Anlagerung oder Adsorption des Nafions an der Partikeloberfläche ausgegangen werden. Die stark negative Ladung des Nafions kann dafür verantwortlich sein, daß

bei einer Adsorption auf der Partikeloberfläche keine Abschirmung der Partikelladung wie bei der Polyacrylsäure zu messen ist.

Diese Messungen zeigen, daß das die Polyacrylsäure anders als das Nafion sterisch in der Dispersion wirkt. Die Adsorption des Nafions auf der Partikeloberfläche kann nicht ausgeschlossen werden, ist jedoch angesichts der Meßwerte unwahrscheinlich. Es sind weitere Theorien und Meßmethoden nötig, um dieses Verhalten aufklären zu können.

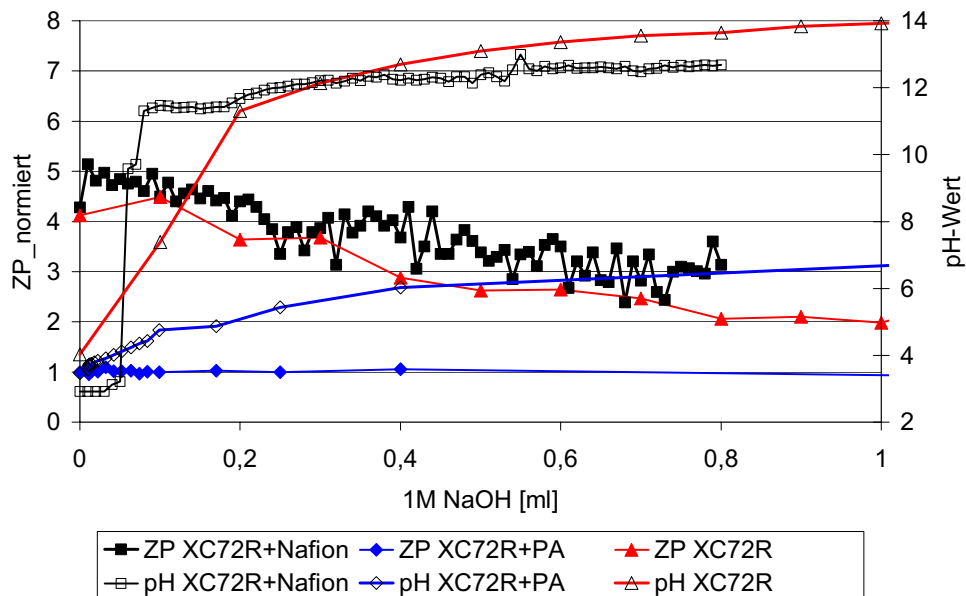


Bild 4.39 Zetapotentialmessung von Rußpartikeln in Lösungsmittelgemisch mit Polymeren unter Zudosierung von 1M Natronlauge

Im folgenden wird basierend auf diesen Meßergebnissen davon ausgegangen, daß in der Dispersion sowohl Katalysator- als auch Nafionaggregate oder -moleküle nebeneinander vorliegen. Dies bedeutet, daß es erst mit der Gleichverteilung dieser Komponenten in der Dispersion und in der Elektroden-schicht zur Ausbildung einer Dreiphasenzone kommt. Somit wäre die Kontrolle der sich ausbildenden Aggregatgrößen in der Dispersion wesentlich, um die Dreiphasenzone und damit die Struktur zu optimieren.

Da die Aggregatgrößen die Struktur der Dispersion bestimmen, beschäftigt sich das nächste Kapitel (4.3) mit der Strukturmodifikation der Katalysatordispersion. Zunächst wird jedoch im nächsten Abschnitt eine kritische Partikelkonzentration ermittelt, welche gerade noch den realen Wechselwirkungen in der Dispersion entspricht, um die Strukturbildung durch Aggregate weiter zu untersuchen.

Akustische Partikelgrößenmessungen

Eine weitere Möglichkeit, Aussagen über die Aggregatgrößen des Katalysators oder des Rußes in der Dispersion zu bekommen, sind Partikelgrößenmessungen mit akustischen und optischen Methoden. Diese Methoden müssen jedoch zunächst für Nanopartikel weiterentwickelt und angepaßt werden, vgl. Kapitel 4.2.1.

Um mit Hilfe von Partikelgrößenmessungen Informationen über die Stabilität der Dispersionen in Abhängigkeit von der Partikelkonzentration zu erhalten, werden akustische Partikelgrößenmessungen und Zetapotentialmessungen an Rußdispersionen durchgeführt. Diese Messungen sollen eine möglichst kleine Volumenkonzentration an Partikeln liefern, welche mit den Wechselwirkungen der realen Dispersion behaftet ist. Auf diese Weise kann der Informationsverlust möglichst klein gehalten werden und bietet dabei die Möglichkeit bieten die Dispersionen mit verschiedenen Methoden zu analysieren. Speziell optische Partikelgrößenmessungen basieren auf sehr hohen Verdünnungen, daher erfolgt die Ermittlung der kritischen Konzentration bzw. eines Arbeitsbereiches mit der für größere Partikelkonzentrationen (bis zu 60 Vol-%) geeigneten akustischen Messung.

Eine akustische Partikelgrößenmessung ist im wesentlichen eine Abschwächungsmessung, welche auf den sechs Mechanismen der Schallabschwächung beruht. Dabei sind je nach Partikelart (weich, hart) und umgebendes Medium sowie Konzentration bestimmte Mechanismen dominant, siehe Tabelle 4.8. Die gesuchten interpartikulären Wechselwirkungen zeigen sich bei Nanopartikeln über den viskosen Abschwächungsmechanismus bei niedrigen Frequenzen.

Von dem Ruß XC72R werden in wäßrig-alkoholischem Lösungsmittel Dispersionen mit Konzentrationen von 0,001 Vol-% bis zu 0,07 Vol-% eingesetzt und vermessen. Bis auf die ersten zwei Konzentrationsstufen bis ca. 0,002 Vol-% sind die Dispersionen eher schwarz als grau, anders als typische Konzentrationen für die optischen Partikelgrößenmessungen.

Die Meßwerte der Abschwächungsmessung sind über der logarithmisch aufgetragenen Frequenz in Bild 4.40 dargestellt.

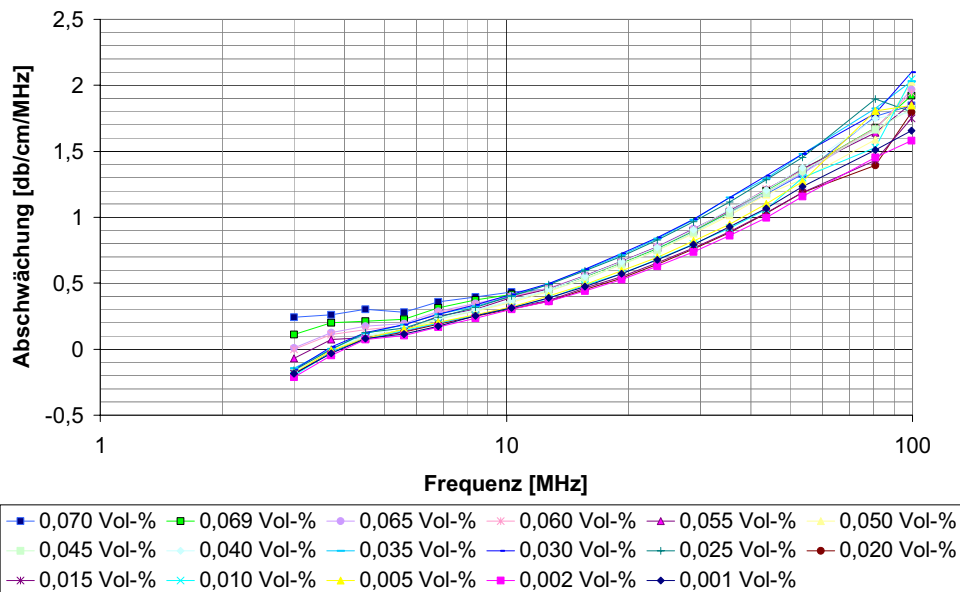


Bild 4.40 Abschwächungsmessungen an Rußdispersionen unterschiedlicher Konzentration

Der Verlauf dieser Abschwächungsspektren ist typisch für die Vermessung von Nanopartikeln, wie beispielsweise für Silica Nanopartikel in [82, p.182]. Speziell der Bereich von 10-100MHz ist für die akustische Partikelgrößenmessung wesentlich, da hauptsächlich in diesem Bereich eine Abschwächung bei Nanopartikeln erfolgt, wie in Bild 4.40 zu sehen ist: Diese ist abhängig von der Partikelgröße, der Konzentration und dem Dichtegradienten zwischen Partikel und Flüssigkeit.

So ist der Anstieg im niedrigeren Frequenzbereich mit der Konzentration auf einen Anstieg der Partikelgröße, also der Bildung von Aggregaten zurückzuführen. Die Änderungen im höheren Frequenzbereich 60-100 MHz dagegen werden hauptsächlich auf die Partikelkonzentration zurückgeführt. Diese Methode findet Anwendung für die Ermittlung der Konzentration in einer Dispersion aufgrund charakteristischen Abschwächungen in diesem Bereich, [82, p. 183].

Wird nur ein Ausschnitt dieser Messungen, wie in Bild 4.41 betrachtet, so zeigt sich, daß die viskosen Verluste im niederfrequenten Bereich erst bei Konzentrationen von 0,06 Vol-% auftreten. In Kombination zu dieser Messung muß die Messung des Zetapotentials gesehen werden, damit sich daraus der Arbeitsbereich für optische Partikelgrößenmessungen ermitteln läßt. Denn allein die Abschwächungsmessung ist nicht ausreichend, um daraus Aussagen über die Stabilität einer Dispersion zu treffen - dafür eignen sich Zetapotentialmessungen. Zetapotentialmessungen erfassen das Verhalten der elektrischen Doppelschicht, während für die Partikelgrößenmessung die Hydrathüllen den wesentlichen Einfluß auf die Abschwächungsmessung ausüben, [82].

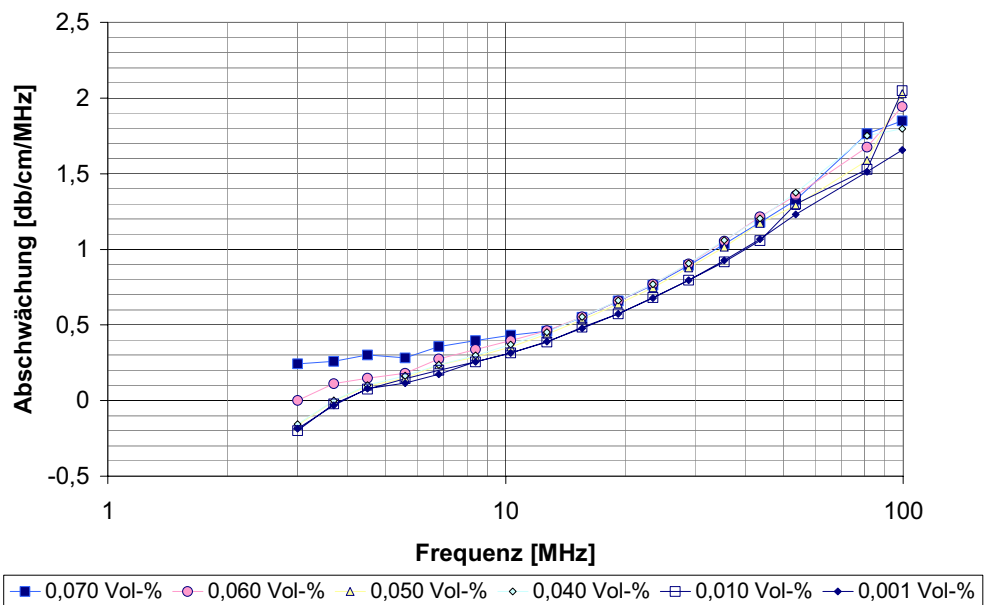


Bild 4.41 Ausgewählte Abschwächungsmessungen an Rußdispersionen unterschiedlicher Konzentration

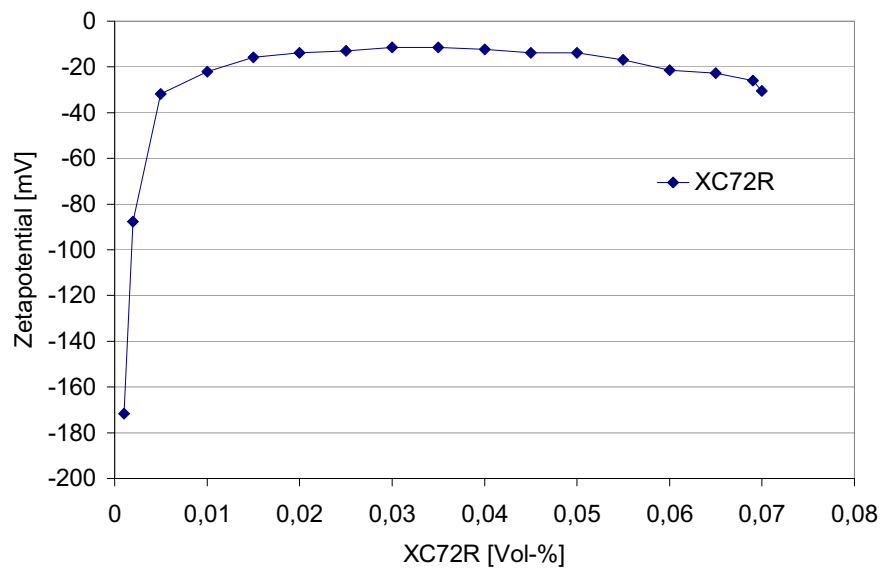


Bild 4.42 Konzentrationsabhängige Zetapotentialmessung an XC72R

In Bild 4.42 sind zu den Abschwächungsmessungen gehörenden Zetapotentialmessungen als Funktion des Volumenanteils von Vulcan XC72R Partikel gezeigt. Die Darstellung erfolgt hier

mit den gemessenen und nicht normierten Zetapotentialwerten. Diese sollen hier jedoch nicht als absolute Werte betrachtet werden, sondern nur einen Trend veranschaulichen, der mit den Beobachtungen von Bodensatzbildung bei den Proben dieser Versuche übereinstimmt. Ab einer Konzentration von 0,005 Vol-% verändert sich das Zetapotential nicht mehr wesentlich. Hier dominieren die interpartikulären Wechselwirkungen, welche dazu führen, daß die Dispersionen innerhalb einer Stunde sedimentieren. Bei Konzentrationen kleiner als 0,005 Vol-% erfolgt eine Verarmungsstabilisierung, ähnlich den Vorgängen bei der elektrophoretischen Messung. Sind die Konzentrationen derartig gering, können die Partikel so große Abstände voneinander einnehmen, daß sie sich gegenseitig aufgrund elektrostatischer Abstoßung stabilisieren.

Ausgehend von diesen Messungen ist es nun möglich einen Arbeitsbereich von 0,005 Vol-% bis 0,06 Vol-% für Partikelgrößenmessungen festzulegen. Geringere Partikelkonzentrationen sind nicht sinnvoll, um Stabilitätsmessungen durchzuführen. Der relativ hohe Volumenanteil bei den Abschwächungsmessungen im niederfrequenten Bereich für die Bildung von Aggregaten ist darauf zurückzuführen, daß während der Messung mit einem Magnetrührwerk die Dispersion in Bewegung gehalten werden muß. Dadurch werden die starken Partikelwechselwirkungen in den Abschwächungsmessungen erst deutlich später sichtbar. Es ist daher in Partikelgrößenmessungen zu erwarten, daß schon bei geringeren Partikelkonzentrationen Aggregatbildung zu beobachten ist. Aus diesem Grund wird der Bereich von 0,005 Vol-% bis 0,06 Vol-% als Startbereich für die Partikelgrößenmessung verwendet.

4.2.4 Zusammenfassung

In diesem Kapitel sollte die Katalysatordispersion hinsichtlich ihrer Stabilität ausgehend von den Wechselwirkungen der Einzelkomponenten mit einer geeigneten Meßmethode für die Stabilität untersucht werden.

Der Vergleich der elektrophoretischen und akustischen Zetapotential Meßmethoden zeigt, daß die akustische für trübe und hochkonzentrierte Dispersionen geeigneter ist. Typischerweise beschreibt der Isoelektrische Punkt (IEP) den instabilsten Punkt einer klassischen Dispersion mit dem Zetapotentialwert Null, der durch die Zudosierung von Säure oder Lauge erhalten werden kann. Bei Zugabe von Säure zu den Ruß- bzw. Katalysatordispersen ließen sich kaum Veränderungen des Zetapotentials erhalten. Dagegen die Laugenudosierung führte zu einer deutlichen Abnahme des Zetapotentials ohne allerdings einen klaren IEP zu zeigen. Dieses Verhalten war sowohl für Rußdispersionen als auch für Dispersen des geträgerten Katalysators zu beobachten.

Da Ionen einen deutlichen Einfluß auf die Dicke der Doppelschicht haben, wie die Zudosierung der Natronlauge zeigen konnte, sind den Dispersen in weiteren Versuchen Kochsalzlösungen zugesetzt worden. Dieses führte ähnlich wie die Laugenzugabe zu einer deutlichen Reduzierung des Zetapotentials und für die Schwarzmatalkatalysatoren bei hohen Ionen-

konzentrationen zu einem IEP. Dieser konnte jedoch nicht für die Dispersionen aus Ruß und geträgerten Katalysatoren ermittelt werden.

Es ist insoweit Verständnis für die Dispersion gewonnen, als daß die hohen Oberflächenladungen sich nur durch ebenfalls hohe Ladungen, wie hier die hohen Ionenkonzentrationen beeinflussen lassen. Da sich die Dispersion in dem verwendeten Lösungsmittel leichter destabilisieren als stabilisieren läßt, können nur sterische Stabilisierungsmechanismen erfolgreich wirken.

In einem weiteren Ansatz ist daher die Polyacrylsäure als sterisch stabilisierendes Additiv erfolgreich zum Einsatz gekommen. Die Überprüfung, ob das Ionomer ebenfalls wie die Polyacrylsäure auf der Partikeloberfläche adsorbiert und damit sterisch wirken kann oder ob es frei beweglich in der Dispersion vorliegt, führt zu dem Ergebnis, daß letzteres der Fall ist.

Für die Struktur der Katalysatordispersion bedeutet dies, daß die in der Dispersion vorliegende Aggregatgröße der Katalysatorpartikel an Bedeutung gewinnt. Je nach Aggregatgröße wird das Ionomer unterschiedlich große Dreiphasenzonen ausbilden können. Die strukturbildenden Prozesse und damit im wesentlichen die Aggregatgröße in der Dispersion werden im folgenden Kapitel 4.3 behandelt.

Zugleich bedeutet dies jedoch auch, daß weitere Grundlagenversuche mit anderen bzw. weiteren Methoden notwendig sind, um einen Einblick in das komplexe System dieser Dispersionen zu erhalten.

Aufgrund theoriebedingter Einschränkungen ist es nicht sinnvoll mit der Methode Zetapotentialmessung weitere wesentliche Einflußparameter auf die Stabilität einer Dispersion zu untersuchen, wird im folgenden die optische Partikelgrößenmessung eingesetzt. Der für die Messungen relevante Konzentrationsbereich für die Anwesenheit interpartikulärer Wechselwirkung konnte durch Abschwächungsmessungen und Zetapotentialmessungen auf 0,005 Vol-% bis 0,06 Vol-% Feststoffgehalt eingeschränkt werden.

Erst wenn das Verständnis für die Dispersion und deren Wechselwirkungsmechanismen geschaffen ist, werden Titrationsmessungen zur Optimierung der Zusammensetzung wieder interessant. Dabei wäre die Theorie von Shilov hilfreich, welche die Oberflächenleitfähigkeit der Partikel und nicht wäßrige Lösungsmittel berücksichtigt.

4.3 Strukturmodifikationen von Katalysatordispersionen

Ziel von Strukturmodifikationen ist es, die Dreiphasenzone in den Elektroden dahingehend zu verändern, daß hohe Leistungen bei geringen Edelmetallbelegungen erhalten werden. Die sich ausbildende Struktur der Elektrode ist abhängig von der Struktur der Dispersion die in diesem Kapitel untersucht wird.

Bisher konnten nur die sterischen Kräfte nachgewiesen werden, die sich durch die geeignete Wahl eines Polymers ausbilden, vgl. Kapitel 4.1.3 und 4.2.3, wie beispielsweise die Polyacryl-

säure. Eine Alternative für Strukturmodifikationen ist die elektrostatische Stabilisierung, die sich über die Variation des Lösungsmittels und / oder des Dispergiervfahrens einstellen läßt, Bild 4.43.

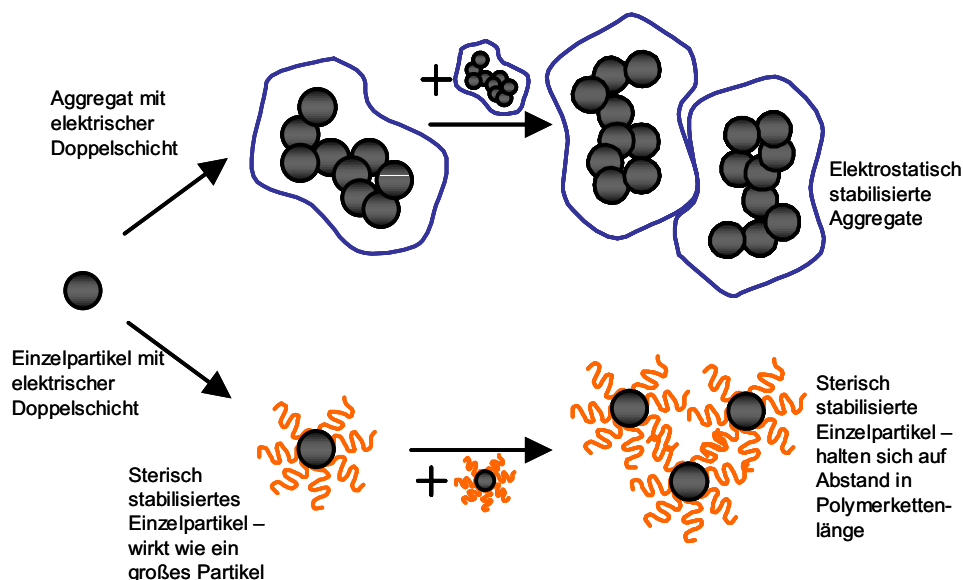


Bild 4.43 Strukturen von Katalysatordispersionen (oben Kapitel 4.3; unten Kapitel 4.2)

Strukturausbildung durch sterische Stabilisierung erfolgt über Polymere, die auf den Oberflächen der Partikel absorbieren und verhindern, daß diese in direkten Kontakt kommen und als Folge aggregieren. Je nach Polymerkonzentration kann sich dann wie hier dargestellt ein Polymermantel um das Partikel legen. Dieses Partikel agiert dann mit anderen Partikeln um einen mit der Polymerkette vergrößerten Partikelradius. Die Einschränkung der Bewegungsfreiheit der Partikel durch die Polymere ist die Ursache für die Bezeichnung sterische Stabilisierung. Als Partikel werden hier sowohl kleinere Aggregate (bis ca. 200 nm) als auch Einzelpartikel (oftmals < 100 nm) bezeichnet. Nachteilig an der sterischen Stabilisierung ist das Einbringen eines weiteren Stoffes in die aktive Schicht. Einige Beispiele in Kapitel 4.1 zeigen die negativen Auswirkungen bzgl. der Zelleistung von Additiven. Die Möglichkeit dieses Additiv weitestgehend aus der Katalysatorschicht zu entfernen wird in Kapitel 5 behandelt.

Strukturausbildung durch elektrostatische Stabilisierung ist ein Ansatz Partikel zu stabilisieren ohne weitere Materialien in die Katalysatordispersion einzubringen. Elektrostatische Wechselwirkungen lassen sich maßgeblich durch das gewählte Lösungsmittel beeinflussen. Die in Kapitel 2.1 vorgestellten Doppelschichtmodelle basieren auf dem Modell eines Kondensators. Die Feldstärke in der Dispersion wird über die Partikelladung bestimmt und diese kann in Abhängigkeit des Dielektrikums, hier dem Lösungsmittel, unterschiedlich stark abgeschwächt werden. Als Folge bilden sich je nach Lösungsmittel unterschiedlich dicke Doppel-

schichten aus, die nach außen (zum bulk) wie ein Partikel mit einer schwachen bzw. starken Ladung agieren. In Abhängigkeit von dieser scheinbaren Ladung werden die einzelnen Partikel bzw. Aggregate sich unterschiedlich stark anziehen bzw. abstoßen.

Die folgenden Abschnitte thematisieren zunächst die Strukturausbildung aufgrund der Wechselwirkungen zwischen den Ruß- bzw. Katalysatorpartikeln und der anderen Bestandteile der Dispersion: Der Einsatz unterschiedlicher Lösungsmittel soll zur Bildung verschiedener Aggregatgrößen der Ruße und Katalysatoren führen. Die Aggregate der Partikel (Bild 4.1) bilden die Struktur der Dispersion, die hier über Partikelgrößenmessungen experimentell ermittelt wird. Diese Versuche dienen dazu ein besseres Modellverständnis für die Wechselwirkungen in den Katalysatordispersionen aufzubauen.

4.3.1 Modellvorstellung einer Dispersionsstruktur

In den nächsten Abschnitten wird zunächst ein einfaches Verständnismodell für die Vorgänge in der Dispersion aufgebaut, um die vorgenommenen Modifikationen der Struktur über die Einflußparameter beschreiben zu können. Langfristig kann dies Modell dazu beitragen zu verstehen, welche Struktur in der Dispersion erforderlich ist, um eine definierte Struktur in der Elektrode zu erzeugen.

In dem folgenden Bild (Bild 4.44) ist die Modellvorstellung über Grenzfälle veranschaulicht.

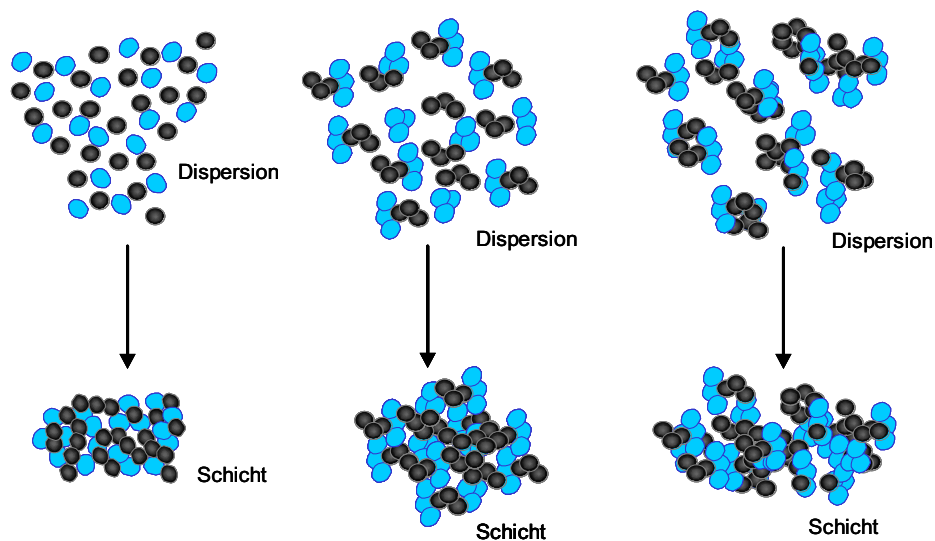


Bild 4.44 Modellvorstellung: Aggregatgrößenabhängige Elektrodenstrukturen; links: feinverteilte Partikel; rechts: Aggregate unterschiedlicher Größe

Das linke Bild zeigt wie sich die Elektrodenstruktur durch die feinverteilten Partikel in der Dispersion bildet, während das rechte Bild die Auswirkungen unterschiedlicher Aggregatgrößen in der Dispersion auf die Elektrodenstruktur zeigt. Deutlich ist zu erkennen, daß beide Elektro-

denstrukturen unterschiedliche mikroskopische Zusammensetzungen aufweisen. Der Einfluß dieser Katalysatorelektrodenstruktur liegt vor allem in einer veränderten aktiven Oberfläche der Elektrode, die für die Methanoloxidation zur Verfügung steht.

Die Modellvorstellung findet hier Anwendung zur Veranschaulichung des Einflusses des Lösungsmittels und Dispergiervfahrens:

(a) Bereits aus der Literatur ist bekannt, daß die Struktur der Ionomerdispersion durch die Variation des Lösungsmittels verändert werden kann. Dabei hat sich eine Einteilung der Lösungsmittel nach ihren Dielektrizitätskonstanten in drei Gruppen bewährt:

- $\varepsilon < 3$
- $3 < \varepsilon < 10$
- $\varepsilon > 10$.

Somit sind bei unterschiedlichen Lösungsmitteln bei ansonsten konstanten Parametern Änderungen der mittleren Aggregatgröße / Agglomeratgröße zu erwarten. Dies sollte sich zum einen in der meßbaren Stabilität und zum anderen in der meßbaren mittleren Partikelgröße ausdrücken.

(b) Eine Dispergierung, die ausreichend Energie einträgt, um die Ruß- oder Katalysatorpartikel gleichmäßig in dem Lösungsmittel zu verteilen führt zu feinverteilten Partikeln oder kleinen Aggregaten.

Eine geeignete Meßmethode für die Strukturanalyse von Katalysatordispersionen müßte demnach Daten zur Verfügung stellen, die Informationen über die Partikel- bzw. Aggregatgröße und die Stabilität der Dispersion in Abhängigkeit von dem verwendeten Lösungsmittel und / oder der Dispergiervfahren liefern kann.

Kreuzkorrelationsmethode zur Stabilitäts- und Partikelgrößenmessung

Die Kreuzkorrelation (Photon Cross Correlation Spectroscopy, PCCS) bietet diese Möglichkeit in konzentrierten Proben (bis zu 50 Vol-%) Partikelgrößen- und Stabilitätsmessungen durchzuführen. Der Meßbereich liegt zwischen 1 nm und 10 µm und eignet sich damit sowohl für die Ruß- bzw. Katalysatorprimärpartikel als auch für die Aggregate, die sich durch die Variation von beliebigen Lösungsmitteln und Dispergiervfahren einstellen.

Im folgenden wird kurz auf die Besonderheiten der Probenpräparation und der Auswertung eingegangen: Bei dieser Meßmethode wird die Störung des Lichtstrahls und damit die Ablenkung des sich geradlinig ausbreitenden Lichtes durch Brechung, Beugung und Reflexion, siehe Anhang C1, zur Messung der Partikelgröße verwendet.

Mit erwarteten Partikelgrößen von 20-30 nm der Primärpartikel und ca. 200-500 nm der Aggregate benutzt die Meßmethode die Mie-Theorie, da die Partikelgröße in der Nähe der Wellenlänge des Lichts liegt.

Die Besonderheit der Methode liegt, im Gegensatz zu der Photonenkorrelationsspektroskopie (Photon correlation spectroscopy, PCS), darin in hochkonzentrierten Proben bis ca. 50 Vol-% zu messen.

Für die folgenden Messungen wird das PCCS Gerät „Nanophox“ der Firma Sympatec eingesetzt. Der Streuwinkel beträgt 90° und der monochromatischer Laser weist eine Wellenlänge von 632,8 nm auf. Unterscheiden sich die dielektrischen Eigenschaften der Teilchen von denen des umgebenden Mediums, verursachen die durch die Flüssigkeit diffundierenden Partikel in einem betrachteten Volumenelement eine Fluktuation der Dielektrizität um ihren Mittelwert. Wird dieses Volumenelement von zwei Laserstrahlen gleicher Intensität (I_0) durchstrahlt, treffen diese in der Küvette mit der Probe unter einem festen Winkel wieder aufeinander. Die Intensitäten der gestreuten Strahlung werden unter einem festen Winkel mit einem Photomultiplier aufgenommen. Das Streulichtmuster setzt sich aus zwei einzelnen Mustern zusammen, deren räumliche und zeitliche Anordnung ähnlich, aber nicht identisch ist, siehe Bild 4.45.

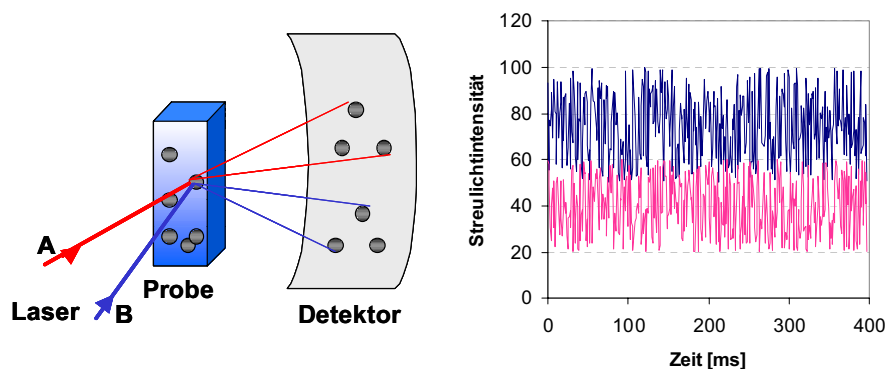


Bild 4.45 Skizze PCCS Meßprinzip – zwei Laserstrahlen erzeugen zwei Signale

Die Unterschiede resultieren aus Mehrfachstreueffekten, so daß die Partikelgrößeninformation in dem identischem Anteil enthalten ist, der mathematisch herausgefiltert wird. Eine detailliertere Beschreibung der Methode ist im Anhang C2 wiedergegeben.

Die Berechnung der Partikelgrößenverteilung erfolgt über eine Korrelationsfunktion, die mit der mathematischen Methode des NNLS (Non Negative Least Square) gefittet wird. Dieses mathematische Verfahren erfordert Vorkenntnisse über die Stoffeigenschaften, beispielsweise Brechungsindizes oder Viskositäten. Dabei werden über eine Anzahl von Stützstellen über die Methode der kleinsten Abweichungsquadrate unter der Nicht-Negativitätsbedingung die Partikelgrößenverteilungen berechnet.

Die Software Windox5 von Sympatec bietet neben dieser Auswertung auch die Methode des 2nd Cumulant an, wie es in der ISO 13321 vorgeschrieben ist. Diese und die Methode CONTIN sind im Anhang C3 beschrieben.

Kleinere Fehler in den Rohdaten werden beispielsweise durch unsachgerechte Benutzung, mangelnde Probenvorbereitung oder –reinigung des Gerätes verursacht. Eine automatische Positionierung der Küvette reduziert bekannte Fehler in der Partikelgrößenmessung, die aus der Verschiebung der Küvette von beispielsweise 0,5 mm resultieren und zu Fehlern von ca. 20 % in der Partikelgröße führen können [87]. Auch Messungen im Randbereich der Küvetten können zu Fehlern aufgrund von Wechselwirkungen der Partikel mit der Küvettenwand führen. Diese Daten lassen sich jedoch mit Hilfe der Angaben zur Küvettenposition herausfiltern. Temperaturunterschiede verursacht beispielsweise durch ein zu kaltes Temperierbad führen zu einer Konvektionsströmung in der Küvette und verfälschen ebenfalls die Messung.

Für die Auswertungen werden massen- bzw. volumengewichtete Partikelgrößenverteilungen berechnet, da die statistischen Prozesse, die zu dieser Verteilung führen, von der Masse der Partikel verursacht werden. Die Messungen basieren auf der Erfassung von der Brown'schen Molekularbewegung der Partikel. Unterschiedliche Massen der Partikel werden sich in unterschiedlichen Bewegungen ausdrücken, diese korrelieren dann mit der Streulichtintensität.

Um Unsicherheiten bei der Auswertung weitestgehend auszuschließen, werden immer die Rohdaten betrachtet und damit der Verlauf der Korrelationsfunktion. Je idealer ein System, desto sicherer kann die Auswertung als Partikelgrößenverteilung und –summenkurve mit NNLS, kurz PGV (Partikelgrößenverteilung) oder PSD (particle size distribution) erfolgen.

Bereits am Verlauf der Korrelationsfunktion ist zu erkennen, ob die Messung ausreichend lange durchgeführt wurde. Grobe bzw. größere Partikel benötigen deutlich längere Meßzeiten als kleine. In der Literatur werden Zeiten von 10^5 - 10^7 ms multipliziert mit der jeweiligen Abklingkonstanten gefordert, [87]. Damit errechnen sich für Partikel von 100 nm mit einer Abklingkonstanten von 1,5 ms mindestens 2,5 Minuten je Messung, für 1000 nm große Partikel errechnen sich so mindestens 25 Minuten je Messung. Üblicherweise werden für die folgenden Messungen bei Variation des Lösungsmittels und des Dispergiervorgangs zehn Messungen je Probe durchgeführt.

Die Genauigkeit der mit der Kreuzkorrelation ermittelten Partikelgröße wird mit der Größe des Primärpartikels aus TEM Aufnahmen und akustischen Partikelgrößenmessungen verglichen. Die Messungen werden mit Silica Ludox TM50 in verschiedenen Konzentrationen (10 wt%, 12 wt% und 18 wt%) durchgeführt. Die Ergebnisse der Messungen sind in Tabelle 4.3 gegenübergestellt:

Silica Ludox TM50	Akustische Partikelgrößen- messung	Optische Partikel- größenmessung 2nd cumulant	Optische Partikel- größenmessung NNLS	TEM
	[nm]	[nm]	[nm]	[nm]
10 wt% Silica	28	32	31	-
12 wt% Silica	22	32	27	50% < 25 nm 90% < 30 nm
18 wt% Silica	25	28	28	-

Tabelle 4.10 Vergleich der gemessenen Partikelgrößen mit verschiedenen Methoden bei Einsatz von 22 nm Standardpartikeln

Die Berechnung der mittleren Partikelgröße aus den akustischen Messungen erfolgt nach [21], die Primärpartikelgröße aus den TEM-Aufnahmen erfolgt durch Auszählen und Vermessen von 100 Partikeln.

Der Hersteller der Silica Partikel Ludox TM50 gibt einen Durchmesser von 22 nm an. Für die Auswertung der optischen Partikelgrößenmessung sind beide Auswertemethoden zum Einsatz gekommen, da eine sehr enge Verteilung erwartet wird und somit auch mit der 2nd cumulant Auswertung sinnvolle Ergebnisse erhalten werden können. Beim Hersteller der 10 wt% Silica Kalibrierlösung wird eine Abweichung von 5 nm vom Durchmesser von 28 nm angegeben. Die berechneten und gemessenen Partikelgrößen in Tabelle 4.10 zeigen eine sehr gute Übereinstimmung, sowohl bei den verschiedenen Meßmethoden, als auch in Abhängigkeit von den Konzentrationen. Damit zeigt sich die Eignung der Kreuzkorrelation für die Partikelgrößenmessung in konzentrierten Dispersionen. Innerhalb der Schwankungsbreite von 5 nm halten sich alle gemessenen Partikelgrößen auf. Die Anzahlverteilung aus den TEM-Messungen liefert, daß die Hälfte der Partikel Durchmesser kleiner als 25 nm und ca. 90 % einen Durchmesser kleiner als 30 nm aufweisen. Im Vergleich zu den akustischen und optischen Partikelgrößenmessungen ist damit nur eine geringe Abweichung vom tatsächlichen Partikeldurchmesser zu erkennen.

4.3.2 Lösungsmittel und Dispersionsstruktur

In den folgenden Versuchen sind kaum diese idealen Ergebnisse wie beim Silica zu erwarten, da in realen Katalysatordispersionen sämtliche Möglichkeiten der Polydispersität in Größe, Material und Form vertreten sind. Aus diesem Grund werden zunächst Mischungen mit Ruß- und Katalysatorpartikeln und Lösungsmitteln allein hergestellt und erst in einer weiteren Stufe wird Nafion zugesetzt. Auf diese Weise besteht die Möglichkeit den Einfluß des Lösungsmittels auf die interpartikulären Wechselwirkungen getrennt messen zu können. Der Übergang zu einer realen Katalysatordispersion ist dann für die im folgenden Abschnitt 4.3.3 durchgeführten Versuch in Abhängigkeit des Dispergiervfahrens erforderlich.

Als Partikel kommen der standardmäßig in dieser Arbeit verwendete Platin-Ruthenium Katalysator auf Ruß XC72 und das Trägermaterial der Ruß Vulcan XC72R zum Einsatz. Aufgrund des gleichen Rußmaterials und des hohen Volumenanteils des Rußes von 92 Vol-% am geträgerten Katalysator könnten Ähnlichkeiten in den Aggregatgrößen und in den Dispersionsstabilitäten erwartet werden. Da herstellungsbedingt der Katalysator andere Oberflächengruppen als der Ruß trägt, ist eine Korrelation nicht zu erwarten. Aus den Messungen des Zetapotentials konnte bereits entnommen werden, daß sich Katalysator und Ruß nur teilweise gleich verhalten, daß also die unterschiedlichen Oberflächengruppen das Wechselwirkungsverhalten und damit die Stabilitäten der Dispersionen wesentlich prägen. Da die Aggregatgrößen sich aufgrund dieser Wechselwirkungen ausbilden, wird hier ein ähnlicher Effekt erwartet.

Die Lösungsmittelauswahl erfolgt anhand der zuvor schon beschriebenen Wertebereiche für Dielektrizitätskonstanten, um die Wechselwirkungen zwischen den Ruß- oder Katalysatorpartikeln so zu beeinflussen, daß sich diese in meßbaren Unterschieden der Aggregatgröße und Stabilitäten ausdrücken. Als weiteres Kriterium werden nur Lösungsmittel gewählt, die sich wieder vollständig aus der Katalysatorschicht entfernen lassen, ohne das dabei die Glastemperatur des Ionomers, hier die des Nafions, von ca. 110-130°C erreicht wird. Hinzu kommt ein weiteres wesentliches verfahrenstechnisches Kriterium, der Sättigungsdampfdruck. Zum einen sollte dieser nicht zu hoch sein, da sich das Lösungsmittel während der Beschichtung nicht verflüchtigen sollte, sondern erst in einem darauffolgenden Trocknungsprozeß. Zum anderen darf der Dampfdruck nicht zu niedrig sein, damit der Trocknungsprozeß nicht mehrere Stunden dauert. Aus einer Abschätzung über einen einfachen Transportansatz aus [88, p.23-27] für den Stoffübergang an einer Platte läßt sich dies verdeutlichen, siehe Gleichung 5.19. Als Parameter gehen in die Gleichung der Umgebungsdruck (p), der Sattedampfdruck des Lösungsmittels (p_i^S) und die maximale bei der Beschichtung mögliche Oberfläche (A) ein.

$$\dot{n}_i = A \cdot \beta \cdot \frac{\rho_{Luft}}{M_{Luft}} \cdot \ln \left(\frac{p - p_i^U}{p - p_i^S(T)} \right). \quad (Gl. 4.1)$$

$\dot{n}_i$:	Molenstrom des Lösungsmittels [mol/s]
A :	Maximale Oberfläche bei der Beschichtung [m ²]
β :	Stoffübergangskoeffizient [m/s]
p :	Gesamtumgebungsdruck von 1013hPa
$p_i^S(T)$:	Sattedampfdruck des Lösungsmittels bei der Temperatur T
p_i^U :	Partialdruck des Lösungsmittels in der Umgebung (hier: ≈ 0)
ρ_{Luft} :	Dichte der Luftmischung, näherungsweise 1,23 kg/m ³
M_{Luft} :	Molmasse der Luftmischung, näherungsweise 0,027 kg/mol

Diese Gleichung kann für eine Trendabschätzung des Stoffübergangs bei der Beschichtung angewendet werden: Am Beispiel des halbautomatischen Tischrakels mit einer Oberfläche von ca. 12 cm² und bei der maschinellen Beschichtung mit einer ca. 150 cm² großen Oberfläche,

wird eine Abschätzung für den sogenannten „worst case“ durchgeführt. Die Beschichtungs-temperaturen unterscheiden sich ebenfalls. Im Labor stellen sich üblicherweise 25°C und an der Maschine 35°C ein. Diese Parameter liefern dann für die Abschätzung, die in der Tabelle 4.11 beispielhaft für einige Lösungsmittel aufgeführten relativen Stoffströme in Bezug auf Wasser.

Lösungsmittel	Rel. Stoffstrom Tischrakel	Rel. Stoffstrom Maschine	Dampfdruck
	[-]	[-]	[mbar]
Aceton	11,4	10,7	30,8
Ethanol	2,6	2,6	7,87
Benzol	4,2	3,8	12,7
2-Propanol	1,9	2,0	6,02
Wasser	1,0	1,0	3,16

Tabelle 4.11 Relativer Stoffübergang und Dampfdruck für eine Lösungsmittelauswahl

Tabelle 4.11 veranschaulicht wie wichtig das Kriterium des Dampfdrucks für die Lösungsmittelauswahl ist. Für die Trocknung einer Rußdispersion mit den Lösungsmitteln Wasser und Aceton, deren Dampfdrücke sich um den Faktor zehn unterscheiden, bedeutet dies beispielsweise, daß sich die Trocknungszeiten deutlich unterscheiden. Laborversuche bei 60°C zeigen, daß die mit Aceton hergestellte GDE nur ein zwölftel der Trocknungszeit benötigt wie eine mit Wasser hergestellte. Es kann sich somit eine Limitierung der Verarbeitungszeit aufgrund des Lösungsmittels für die Dispersionen ergeben. Es zeigt sich, daß diese grobe Abschätzung, die beispielsweise Effekte der Porendiffusion vernachlässigt, hier ein geeignetes Auswahlkriterium für Lösungsmittel darstellt.

Für jeden Wertebereich der Dielektrizitätskonstanten sind Lösungsmittel mit hohen (> 10 mbar) und deutlich kleineren (< 2 mbar) Dampfdrücken in der Auswahl enthalten, da das Hauptinteresse hier zunächst dem grundsätzlichen Verhalten der Partikel in unterschiedlichen Medien gilt. Die Dispersionen für die Partikelgrößenmessung werden mit dem Ultraschallfinger für 30 Sekunden dispergiert und anschließend vermessen. Als Referenzwerte dienen hier herkömmliche Lösungsmittelmischungen und Wasser.

Die Ergebnisse der Ruß- und Katalysatorpartikel Messungen mit den Lösungsmitteln aus der Gruppe mit den kleinsten Dielektrizitätskonstanten sind in der nächsten Tabelle 4.12 gegenübergestellt. Aus den einzelnen zehn Messungen je Lösungsmittel sind die Mittelwerte dargestellt, sofern die Messungen auswertbar sind. Es sind jeweils die drei charakteristischen Punkte einer Summenkurve aufgeführt: x_{10} beschreibt, daß 10 % der Partikel kleiner als die angegebene Größe sind, x_{50} teilt die Summenkurve in gleiche Anteile für größere und kleinere Partikel und x_{90} zeigt wie groß maximal 90 % der Partikel sind. Teilweise liegen bei der Auswertung die Aggregatgrößen außerhalb des Meßbereiches von 10 µm (Decan).

Lösungs- mittel	Vulcan XC72R			40 wt% Platin-Ruthenium auf XC72		
	x_{10}	x_{50}	x_{90}	x_{10}	x_{50}	x_{90}
	[nm]	[nm]	[nm]	[nm]	[nm]	[nm]
Decan	-	>10000	>10000	-	>10000	>10000
Toluol	800	1200	1800	3300	4300	5700

Tabelle 4.12 Partikelgrößenauswertung für Lösungsmittel mit $\varepsilon < 3$

Es zeigt sich, daß in dieser Gruppe die Aggregatgrößen deutlich über den Meßbereich hinausgehen. Die Berechnung der Partikelgrößen kann nur eingeschränkt erfolgen, da zudem sehr starke Wechselwirkungen in den Dispersionen festzustellen waren. Hier verhalten sich Ruß- und Katalysatordispersionen sehr ähnlich. Die Ergebnisse der Messungen der Übergangsgruppe mit Dielektrizitätskonstanten zwischen drei und zehn sind ebenfalls als Mittelwerte in Tabelle 4.13 aufgeführt.

Lösungs- mittel	Vulcan XC72R			40 wt% Platin-Ruthenium auf XC72		
	x_{10}	x_{50}	x_{90}	x_{10}	x_{50}	x_{90}
	[nm]	[nm]	[nm]	[nm]	[nm]	[nm]
N-Butyl- acetat	350	650	1250	400	800	1800
Essigsäure	150	200	300	600	800	1000

Tabelle 4.13 Partikelgrößenauswertung für Lösungsmittel mit $3 < \varepsilon < 10$

Die drei charakteristischen Werte der Summenkurve zeigen jeweils für den Ruß kleinere Partikelgrößen als für den Katalysator in dieser Gruppe. Bei Betrachtung der Verteilungsbreite zwischen den x_{10} und x_{90} Werten fällt auf, daß N-Butylacetat eine sehr breite (> 1000 nm) Verteilung im Gegensatz zu einer engen (< 300 nm) bei Essigsäure aufweist. Ruß- und Katalysatordispersionen weisen in dieser Gruppe damit die Trend auf, daß jeweils die Aggregate des Katalysators größer als die des Rußes sind. Es besteht also ein Zusammenhang zwischen dem Verhalten des Katalysators und des Rußes.

Diese Beobachtungen lassen sich auch für die folgenden Messungen mit Dielektrizitätskonstanten größer als zehn durchführen, Tabelle 4.14. Innerhalb diese Gruppe konnten sowohl kleinere als auch größere Aggregate für den Katalysator als für den Ruß gemessen werden. Nur bei Butanol und Ethylenglykol werden kleinere Aggregate für den Katalysator als für den Ruß ermittelt. Bei 1-Hexanol sind die Aggregate ungefähr gleich groß, für alle anderen nimmt die Größe jedoch ab, wenn auf dem Ruß noch Edelmetall aufgebracht ist. Das Aufbringen des Edelmetalls erfolgt über einen chemischen Prozeß, der wie schon bei den Zetapotentialmessungen des Kapitels 4.2 gezeigt die Oberflächengruppen beeinflusst und somit die Wechselwirkungen zwischen Partikel und umgebenden Lösungsmittel. Da der Edel-

metallanteil des geträgerten Katalysators nur ca. 8 Vol-% gegenüber dem dominierenden Rußanteil von 92 Vol-% ausmacht, hätte ein reiner Volumeneffekt auf ein ähnliches Verhalten schließen lassen. Dominieren jedoch wie hier die Oberflächengruppen das Wechselwirkungsverhalten der Partikel, dann bilden sich Unterschiede in den Strukturen der Dispersionen, wie in Tabelle 4.14 gezeigt. Dies Verhalten ist im wesentlichen auf die herstellungsbedingten Veränderungen der Oberflächengruppen des Rußes bei der Produktion des geträgerten Katalysators zurückzuführen.

Lösungsmittel	Vulcan XC72R			40 wt% Platin-Ruthenium auf XC72		
	x_{10}	x_{50}	x_{90}	x_{10}	x_{50}	x_{90}
	[nm]	[nm]	[nm]	[nm]	[nm]	[nm]
1-Butanol	400	550	750	200	250	300
1-Pentanol	600	700	900	1100	1500	2200
1-Hexanol	250	350	500	300	400	500
Ameisensäure	100	150	200	300	600	1400
Ethylenglykol	300	400	500	100	250	500

Tabelle 4.14 Partikelgrößenauswertung für Lösungsmittel mit $\varepsilon > 10$

Die Referenzmaterialien Wasser und die Standard-Lösungsmittelmischung (LM) für diese Versuche sind in der untenstehenden Tabelle 4.15 aufgeführt. Auch hier sind die Katalysatoraggregate größer als die Rußaggregate.

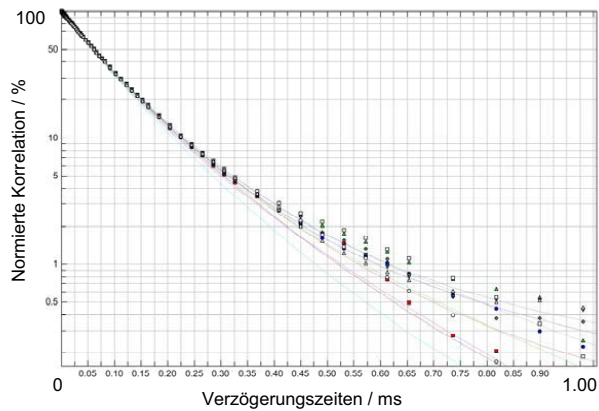
Lösungsmittel	Vulcan XC72R			40 wt% Platin-Ruthenium auf XC72		
	x_{10}	x_{50}	x_{90}	x_{10}	x_{50}	x_{90}
	[nm]	[nm]	[nm]	[nm]	[nm]	[nm]
LM	500	700	900	1600	2400	3500
Wasser	250	400	800	700	1000	1400

Tabelle 4.15 Partikelgrößenauswertung für Referenzlösungsmittel

Aus den x_{50} Werten lassen sich für die Katalysatorpartikel bei Dielektrizitätskonstanten von kleiner drei Werte deutlich über ein Mikrometer erhalten, während die in der Übergangsgruppe bei ungefähr 800 nm liegen. Die Lösungsmittel mit Dielektrizitätskonstanten größer als zehn, zeigen x_{50} Werte, die kleiner als 600 nm sind. Als einzige Ausnahme verbleibt hier das Pentanol, daß zugleich mit einer sehr großen Verteilungsbreite auffällt.

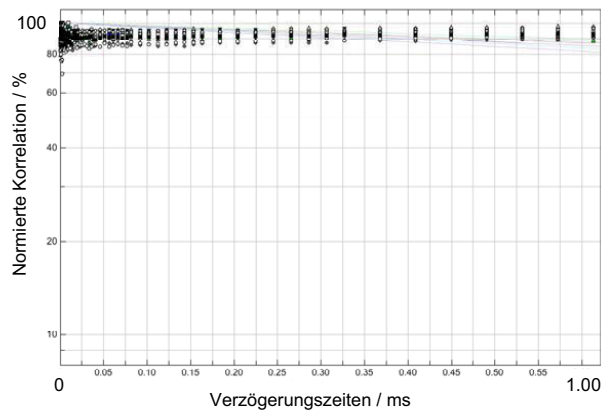
Bei traditionellen Dispersionen gibt üblicherweise die Breite der Partikelgrößenverteilung Aufschluß über deren Stabilität. Bei dieser Partikelgrößenmessung beschreibt die zeitliche Veränderung der Amplitude der Korrelationsfunktion die Stabilität einer Dispersion während der zehn aufeinanderfolgenden Messungen. Da für die weiteren Versuche sowohl Lösungsmittel mit einer hohen als auch geringen Stabilität gesucht sind, werden die Ruß- und Katalysator-

partikelmessungen an einem repräsentativen Ausschnitt hinsichtlich ihrer Stabilität bewertet, Bild 4.46.



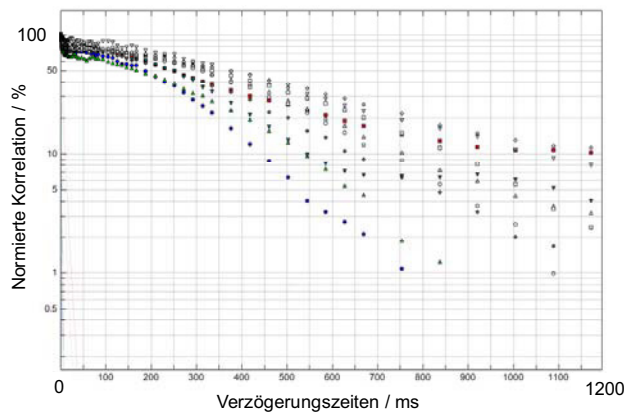
Hohe Stabilität der Dispersion
(+)

Es sind kaum bzw. keine Abweichungen von der Amplitude auf der Ordinate über der Zeit zu erkennen. Die Korrelationsfunktionen liegen für kleine Zeiten übereinander.



Mittlere Stabilität der Dispersion
(O)

Es sind nur geringe Abweichungen von der Amplitude auf der Ordinate über der Zeit zu erkennen.



Nicht ausreichende Stabilität der Dispersion
(-)

Es sind starke bzw. offensichtliche Abweichungen von der Amplitude auf der Ordinate über der Zeit zu erkennen.

Bild 4.46 Bewertungskriterien für die Stabilität einer Dispersionen

Die Veränderungen der Stabilität der Dispersion sind auf Änderungen der Dispersionsstruktur zurückzuführen. Hohe Dispersionsstabilitäten zeigen, daß die Struktur in der Dispersion über lange Zeiten erhalten bleibt und somit auf jeden Fall während der Beschichtung.

Den Stabilitätsmessungen liegen nur die Rohdaten zugrunde, daß heißt die Bewertung hier erfolgt unabhängig von den Materialeigenschaften, die für die PartikelgröÙenauswertung angegeben werden müssen. Anhand der obigen Bewertungsbeispiel ist das Stabilitätsergebnis in den folgenden Tabellen (Tabelle 4.16, Tabelle 4.17, Tabelle 4.18, Tabelle 4.19) dargestellt.

Lösungsmittel	Stabilität von Vulcan XC72R	Stabilität von 40 wt% Platin-Ruthenium auf XC72
Decan	-	-
Toluol	○	-

Tabelle 4.16 Stabilitätsbewertung für Lösungsmittel mit $\varepsilon < 3$

Für Lösungsmittel mit $\varepsilon < 3$ ist ein deutlicher Trend zu großen Instabilität zu erkennen, was gut zu den großen (gemessenen) AggregatgröÙen paÙt. Denn Sedimentationseffekte sind bei großen Partikeln um die 10 μm in Dispersionen mit geringen Dichteunterschieden, wie es hier der Fall ist, zu erwarten.

In der Übergangsgruppe (Tabelle 4.17) ist N-Butylacetat als instabil eingestuft. Ähnlich wie das Toluol weist N-Butylacetat eine breite Verteilung und gleichzeitig große AggregatgröÙen auf. Die Essigsäure dagegen zeigt für den RuÙ eine enge Verteilung mit einem x_{50} -Wert von 200 nm. Für den Katalysator vergrößert sich die Breite der Verteilung und der x_{50} -Wert, die Dispersion ist nur noch mittelmäßig stabil. Strukturelle Veränderungen in den Dispersionen sind damit sehr wahrscheinlich.

Lösungsmittel	Stabilität von Vulcan XC72R	Stabilität von 40 wt% Platin-Ruthenium auf XC72
N-Butylacetat	-	-
Essigsäure	+	○

Tabelle 4.17 Stabilitätsbewertung für Lösungsmittel mit $3 < \varepsilon < 10$

In der letzten Gruppe (Tabelle 4.18) mit den größten Werten für die Dielektrizitätskonstanten werden sowohl stabilere als auch instabilere Dispersionen beim Katalysator als beim RuÙ erhalten. Für Butanol und Ethylenglykol ist die Katalysatordispersion stabiler als die RuÙdispersion zu bewerten, während bei Pentanol und Ameisensäure die Stabilität bei der RuÙdispersion höher ist. Somit ist ein Trend zu kleineren mittleren PartikelgröÙen und engen Verteilungen, um stabilere Dispersionen zu erhalten. Die Ameisensäure ist für den Katalysator hier erwartungsgemäß als instabil bewertet, da diese ein Zwischenprodukt der Methanoloxydation ist und somit in der Dispersion umgesetzt werden kann.

Lösungsmittel	Stabilität von Vulcan XC72R	Stabilität von 40 wt% Platin-Ruthenium auf XC72
1-Butanol	○	+
1-Pentanol	+	○
1-Hexanol	+	+
Ameisensäure	+	-
Ethylenglykol	○	+

Tabelle 4.18 Stabilitätsbewertung für Lösungsmittel mit $\varepsilon > 10$

Die Stabilitätsbewertung der Referenzlösungsmittel (Tabelle 4.19) zeigt eine geringere Stabilität des Katalysators im Vergleich zu den Rußpartikeln in der Dispersion. Jedoch nimmt auch hier die Aggregatgröße und die Verteilungsbreite zu.

Lösungsmittel	Stabilität von Vulcan XC72R	Stabilität von 40 wt% Platin-Ruthenium auf XC72
LM	+	○
Wasser	+	○

Tabelle 4.19 Stabilitätsbewertung für Referenzlösungsmittel

Bei Betrachtung der Ergebnisse aus Sicht der Modellvorstellungen, die eine Analogie zum Kondensator aufbauen, wäre für Lösungsmittel mit geringen Dielektrizitätskonstanten, die nur zu einer geringen Abschwächung des Feldes der Partikel führen, eine elektrostatische Stabilisierung aufgrund hoher abstoßender Ladungen zu erwarten gewesen. Dagegen sprechen allerdings die geringen Stabilitäten die für Lösungsmittel mit $\varepsilon < 3$ gemessen werden. Andererseits könnten aber auch hohe Dielektrizitätskonstanten ($\varepsilon > 10$) zu einer starken Abschwächung der ohnehin sehr hohen Partikelladung führen und so zu einer elektrostatischen Stabilisierung der Dispersion beitragen. Dafür würden hier die deutlich besseren Stabilitätsbewertungen dieser Lösungsmittelgruppe sprechen.

Die gemeinsame Auswertung von den Stabilitätsergebnissen und den Verteilungsbreiten (hier von x_{10} bis x_{90}) anhand obiger Meßwerte führen zu den folgenden Ergebnissen: Für den Ruß ist nur die Dispersionen mit N-Butylacetat instabil. Diese weist eine sehr breite Verteilung mit ca. 900 nm auf. Mittlere bis gute Stabilitäten dagegen konnten bei Verteilungsbreiten zwischen 100 nm (Ameisensäure) und 550 nm (Wasser) beobachtet werden. Dabei sind speziell die Verteilungen bis ca. 250 nm (Ameisensäure, Essigsäure, Hexanol) als stabil einzuordnen während im Bereich zwischen ca. 250 nm und ca. 600 nm sowohl mittlere als auch gute Stabilitäten auftreten. Ähnlich zu den Partikelgrößenverteilungen sind die Stabilitäten für das Lösungsmittel Hexanol sowohl beim Ruß als auch beim Katalysator gut. Als stabile Dispersionen stellen sich auch für den Katalysator sehr enge Verteilungen von ca. 200 nm (Butanol, Hexanol) heraus. Im Bereich bis ca. 800 nm werden sowohl mittlere als auch gute Stabilitäten

erhalten, deutlich darüber im Bereich von einigen Mikrometern sind die Dispersionen tendenziell instabiler.

In Abhängigkeit der Lösungsmittel können somit sehr extreme Verteilungsbreiten erhalten werden, die zum einen kleiner als 200 nm bzw. größer als 800 nm. Die engen Verteilungen sind wie bei klassischen Dispersionen am stabilsten. Die extrem breiten Verteilungen von einigen Mikrometern haben sich wie erwartet als sehr instabil erwiesen. Damit kann für die Stabilität eine enge Verteilung von ca. 200 nm angestrebt werden, um mittlere bis stabile Dispersionen zu erhalten. Basierend auf den obigen Ergebnissen gilt dies für Katalysatoraggregate die einen x_{50} -Wert von kleiner als 600 nm aufweisen können. Aggregate die eines dieser beiden Kriterien verletzen, führen zu mittleren Dispersionsstabilitäten.

Es ist damit möglich, elektrostatisch Katalysatorpartikel in verschiedenen Lösungsmitteln zu stabilisieren, sofern eine enge Verteilung und kleine mittlere Aggregatgrößen eingestellt werden können.

Nach Betrachtung der vereinfachten Katalysatordispersen aus Ruß- bzw. Katalysatorpartikeln und Lösungsmittel erfolgt in einem zweiten Schritt durch die Zugabe des Nafions der Übergang zu den realen Katalysatordispersen.

4.3.3 Dispergierv Verfahren und Dispersionsstruktur

Der Einfluß des Dispergiervfahrens auf die Dispersionsstruktur beginnt bei der Herstellung der Dispersion. In Abhängigkeit des Energieeintrages sollten sich unterschiedliche Aggregatgrößen bei den gleichen Lösungsmitteln einstellen. Inwieweit dies der Fall ist und sich auch noch reproduzieren läßt, sollen die nächsten Versuche zeigen. Versuche werden mit dem Ultra Turrax®, dem Ultraschallfinger, dem Magnetrührwerk und dem Dreiwalzenstuhl durchgeführt.

Zunächst wird anhand der Referenzlösungsmittel Wasser und der Standardlösungsmittelmischung (LM) der Einfluß der Zugabe des Nafions auf die Stabilität und die Struktur betrachtet. Für wäßrige Ruß- und Katalysatordispersen mit und ohne einen Anteil von 30 wt% Nafion kann der in Bild 4.47 dargestellte Verlauf der Korrelationsfunktion gemessen werden. Diesen Korrelationsfunktionen ist zu entnehmen, daß mit der Zugabe von Nafion zu den Ruß- und Katalysatordispersen eine deutliche Verschiebung nach links zu kleineren Verzögerungszeiten auftritt. Kleine Verzögerungszeiten stehen für kleine mittlere Partikelgrößen. Das Kreuzen der Fitkurve (durchgezogene Linie) und der Meßkurve ist auf starke Wechselwirkungen in der Dispersion zurückzuführen. Dies läßt sich in der Regel durch eine Reduzierung der Konzentration verhindern. Da in dieser Arbeit aber gerade die Wechselwirkungen untersucht werden, findet keine weitere Verdünnung statt. Mit der Anwesenheit weiterer Partikel nimmt die Polydispersität der Dispersion zu. Es ist daher sinnvoller die Korrelationsfunktionen und nicht die Partikelgrößenverteilungen für Vergleiche heranzuziehen.

Im folgenden Bild 4.48 ist die Korrelationsfunktion ebenfalls für die Darstellung des Einflusses des Nafion bei Einsatz des Standardlösungsmittels (LM) verwendet worden.

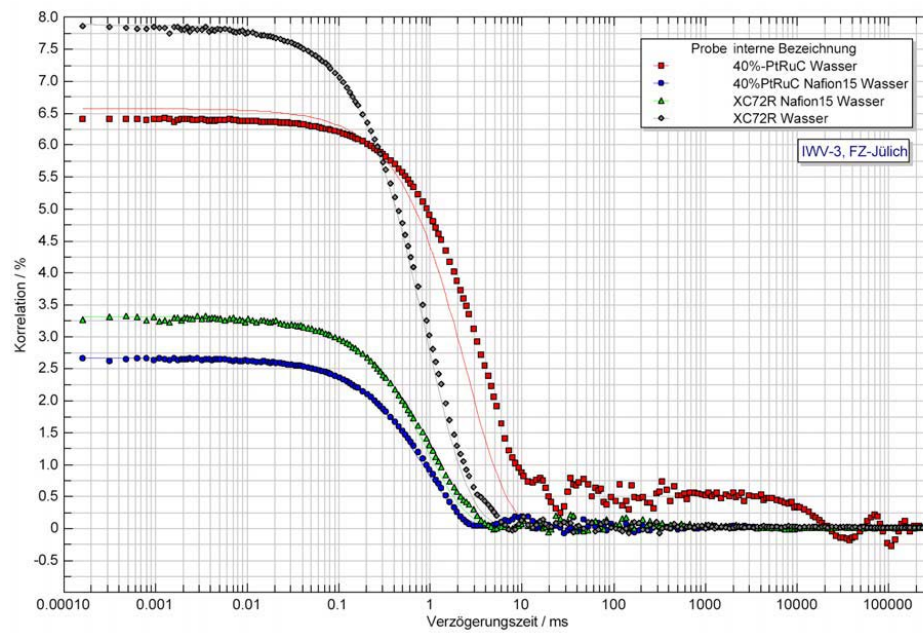


Bild 4.47 Korrelationsfunktionen für wässrige Ruß- und Katalysatordispersionen mit und ohne Nafion

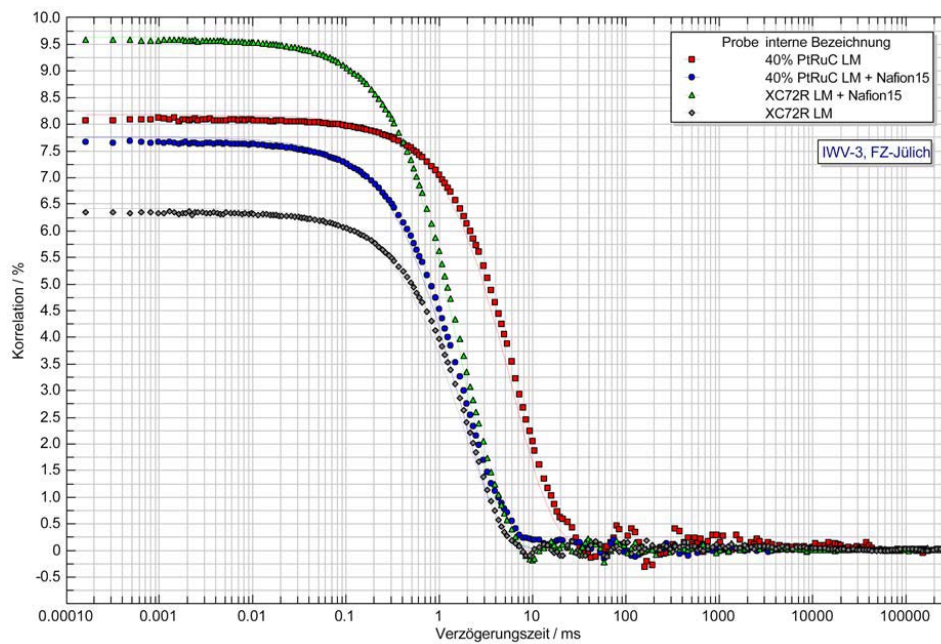


Bild 4.48 Korrelationsfunktionen für wässrig-alkoholische Ruß- und Katalysatordispersionen mit und ohne Nafion

Im Gegensatz zum rein wäßrigen Lösungsmittel kann hier nur für die Katalysatordispersion eine Verschiebung von größeren Aggregatgrößen zu kleineren beobachtet werden. Die anderen drei Dispersionen zeigen einen sehr ähnlichen Verlauf der Korrelationsfunktion, so daß diese auf sehr ähnliche Partikelgrößenverteilungen führen, siehe Bild 4.49.

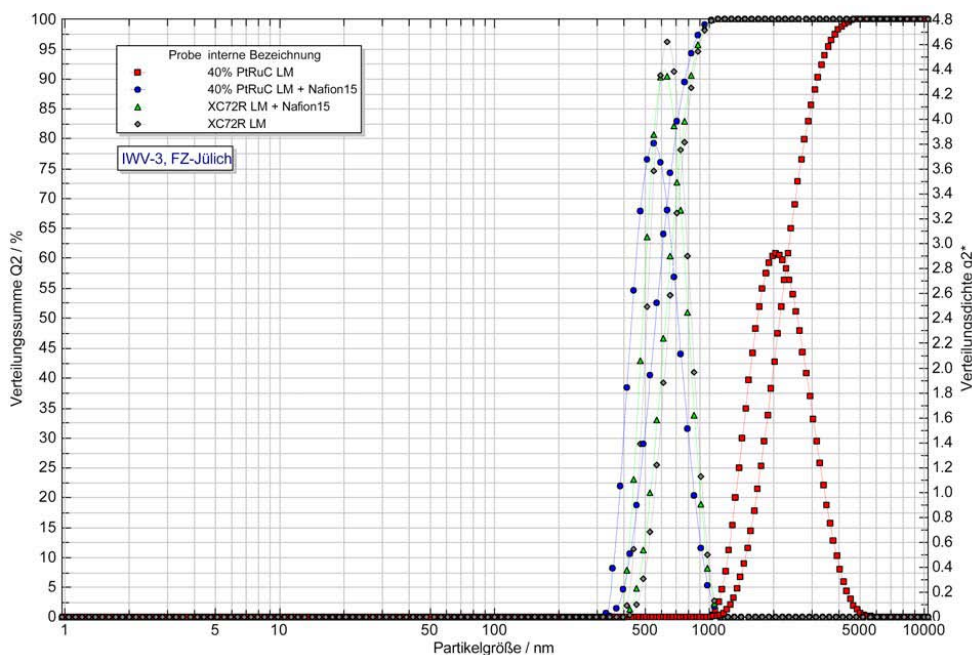


Bild 4.49 Partikelgrößenverteilung und Summenkurve der wäßrig-alkoholischen Ruß- und Katalysatordispersionen mit und ohne Nafion

Die Darstellung einer Partikelgrößenverteilung bzw. Summenkurve ist hier möglich, da das verwendete Nafion ($n = 1,352$) eine sehr ähnlichen Brechungsindex wie die Lösungsmittelmischung ($n = 1,353$) aufweist. Eine generelle Fehlerrechnung ist nicht möglich, da der Einfluß des relativen Brechungsindex $n(\text{Lösungsmittel})/n(\text{Partikel})$ direkt in die Berechnungen eingeht und damit von den jeweiligen gewählten Auswerteparametern abhängig ist. Eine Abschätzung des Fehlers in Kombination mit den Unsicherheiten beim Brechungsindex für die Rußpartikel führt jedoch für Ruße und geträgerte Katalysatoren in der typischen Lösungsmittelmischung auf Abweichungen von 10 bis 40 nm bei der Berechnung des x_{50} -Wertes. Weiterhin ist eine volumengewichtete Partikelgrößenauswertung mit der Annahme verbunden, daß es sich um eine Partikelart und damit eine Dichte handelt. Für die realen Katalysatordispersionen ist dies jedoch nicht der Fall. Daher wird für die Versuche mit verschiedenen Dispergierv Verfahren die Darstellung über die Korrelationsfunktion gewählt.

Die Zugabe von Nafion führt zu zwei positiven Effekten, zum einen verschiebt sich die Korrelationsfunktion zu kleineren Werten und damit in Richtung kleinerer Aggregate bei gleichzeitiger Reduzierung der Breite der Verteilung der Breite, wie Bild 4.49 zu entnehmen ist. Die Stabilität

der Dispersion bleibt dabei unverändert. Nafion hat damit eine ähnliche Wirkung wie ein Tensid für die Dispersion.

Ausgehend von diesen Messungen können nun mit den verschiedenen Dispergierv Verfahren Ultra Turrax®, Ultraschallfinger, Dreiwälzenstuhl und Magnetrührwerk Dispersionen hergestellt werden. Um spätere Auswirkungen auf die Elektrodenstrukturen beobachten zu können, sind die Dispersionen so herzustellen, daß sie eine für die Rakelbeschichtung geeignete und reproduzierbare Viskosität zeigen. Aufgrund des unterschiedlichen Viskositätsverhaltens ist daher zunächst der Lösungsmittelanteil an der Dispersion einzustellen. Für die Partikelgrößenmessung sind den Katalysatordispersionen mit einer Konzentration von 0,015 Vol-% zum Einsatz gekommen. Die Korrelationsfunktionen dieser Messungen sind in Bild 4.50 gezeigt.

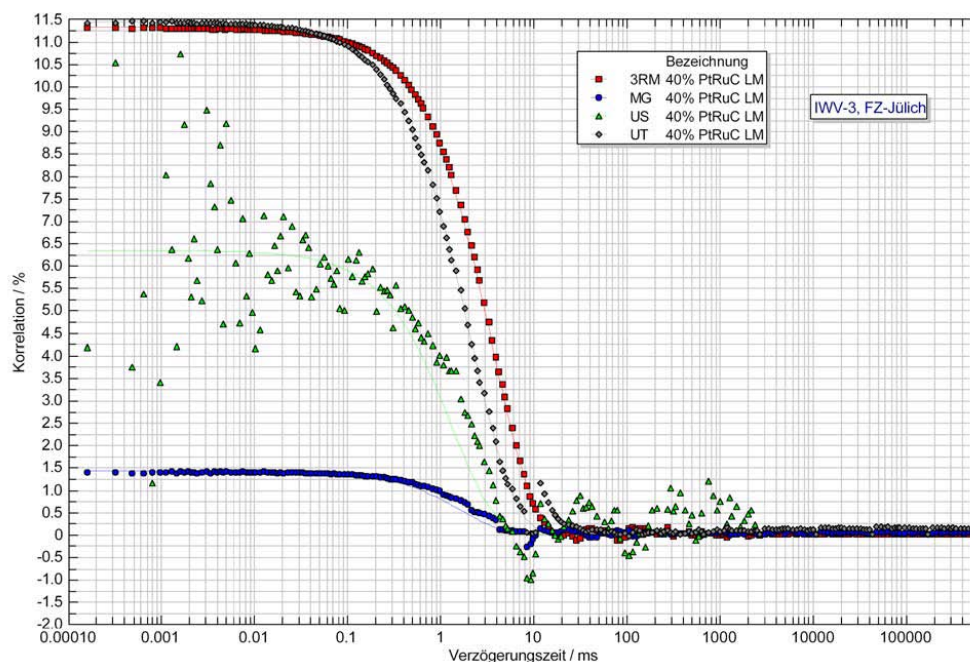


Bild 4.50 Korrelationsfunktionen für wässrig-alkoholische Katalysatordispersionen mit 30 wt% Nafion bei Einsatz verschiedener Dispergierv Verfahren (US: Ultraschall; UT: Ultra Turrax®; MG: Magnetrührwerk; 3RM: Dreiwälzenstuhl)

Die Korrelationsfunktionen des Ultra Turrax® und des Dreiwälzenstuhls verlaufen sehr ähnlich, es können also ähnliche Strukturen in den Dispersionen für die Standardlösungsmittel-mischung (LM) erwartet werden. Die Ultraschalldispersion liegt noch weiter links Richtung kleinerer Partikelgrößen ähnlich wie die Korrelationsfunktion für die mittels Magnetrührwerk hergestellte Dispersion.

Die Partikelgrößenverteilung in Bild 4.51 zeigt, das mit einer Veränderung des Dispergierv fahrens eine Änderung der Verteilungsbreite einher geht. Der Dreiwälzenstuhl zeigt mit ca.

300 nm die geringste Breite der Verteilung. Es folgen der Ultraschallfinger mit ca. 500 nm, der Magnetrührer mit ca. 600 nm und schließlich der Ultra Turrax® mit einer Breite von ca. 850 nm.

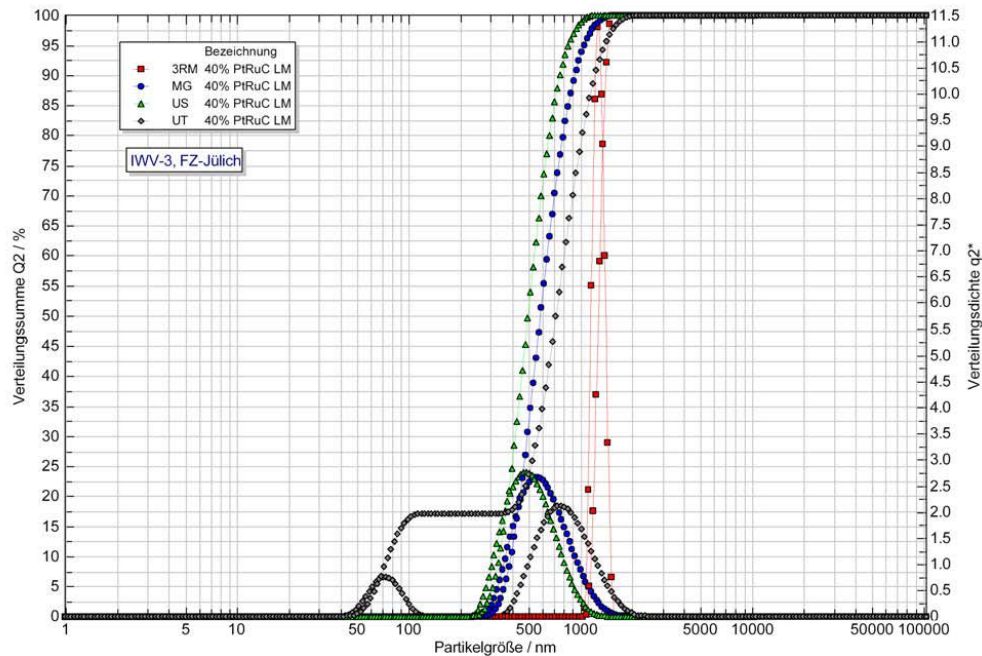


Bild 4.51 Partikelgrößenverteilung und Summenkurve für wäßrig-alkoholische Katalysatordispersionen mit 30 wt% Nafion bei Einsatz verschiedener Dispergierv Verfahren (US: Ultraschall; UT: Ultra Turrax®; MG: Magnetrührwerk; 3RM: Dreiwalzenstuhl)

Der Haupteinfluß des Dispergiervfahrens besteht demnach in der Strukturveränderung einer Dispersion über die Breite der Aggregatgrößenverteilung. Das heißt, es kann in Abhängigkeit von der gesuchten Verteilungsbreite das geeignete Dispergiervfahren ausgewählt werden. Sind zum Beispiel sehr ähnliche Aggregatgrößen für die Dispersion günstig, so kann dies über die hohen Energieeinträge mittels Ultraschall oder über eine Dispergierung mit dem Ultra Turrax® erfolgen. Sind dagegen große Verteilungsbreiten ideal, könnten diese über einen geringeren Energieeintrag oder mit einem Magnetrührwerk eingestellt werden.

Für die hier ausgewählten Dispergiervfahren zeigen die vorgestellten Ergebnisse das Potential der Meßmethode, verdeutlichen aber auch gleichzeitig die Schwierigkeit diese Dispersionen gezielt in ihren Eigenschaften zu kontrollieren und meßtechnisch zu erfassen.

4.3.4 Zusammenfassung

Die Modifikation der Dispersionsstabilität führt zugleich zu einer Veränderung der Dispersionsstruktur. Finden im Abschnitt 4.1 hauptsächlich verfahrenstechnische Gesichtspunkte hinsichtlich der Anpassung der rheologischen Eigenschaften Berücksichtigung, so ist es in den Abschnitten 4.2 und 4.3 die Dispersionsstruktur.

Zetapotentialmessungen sind für eine Reihe von Dispersionen durchgeführt worden, konnten aber aufgrund theoriebedingter Einschränkungen nicht mehr sinnvoll für die Variation des Lösungsmittels und der Dispergiervorgänge eingesetzt werden. Daher kommt im Abschnitt 4.3 die optische Partikelgrößenmessung mittels Kreuzkorrelationstechnik zur Anwendung, die über die Aggregatgrößenmessung Auskunft über die Struktur der Dispersion gibt. Aus der zeitlichen Veränderung der gemessenen Korrelationsfunktion lassen sich gleichzeitig Aussagen über die Stabilitäten der Proben ableiten.

An einem Teilsystem der Dispersion ist über eine Variation des Lösungsmittels erfolgreich eine Beeinflussung der Struktur und Stabilität der betrachteten Ruß- und Katalysatorpartikeldispersionen durchgeführt worden: Es konnten extreme Verteilungsbreiten eingestellt werden, die kleiner als 200 nm bzw. größer als 800 nm sind. Für hohe Dispersionsstabilitäten sind enge Verteilungen von ca. 200 nm anstrebenswert, die gleichzeitig eine für die Aggregatgröße einen x_{50} -Wert von kleiner als 600 nm aufweisen können. In den Versuchen erfüllten Butanol und Hexanol für den 40 %igen geträgerten Platin-Ruthenium Katalysator diese Kriterien. Die Strukturmodifikation führen zugleich zu einer elektrostatischen Stabilisierung über den Einsatz verschiedener Lösungsmittel und bieten damit eine Alternative zu der sterischen Stabilisierung über die Polyacrylsäure.

Während über das Lösungsmittel im wesentlichen die Größe der Aggregate einstellbar ist, kann über das Dispergiervorgang die Breite der Aggregatgrößenverteilung angepaßt werden. Der Ultra Turrax® führt auf deutlich breitere Verteilungen (> 900 nm), als der Magnetrührer oder der Ultraschallfänger (< 600 nm).

Diese Versuche zeigen das Potential, daß in der Stabilitäts- und Strukturmodifikation von Katalysatordispersionen steckt. Allein über die Zusammensetzung und die Dispergierung können wesentliche Veränderungen in den Dispersionsstrukturen vorgenommen werden.

5 VERIFIZIERUNG DER ELEKTRODENSTRUKTUR

Das Ziel vieler Forschungsarbeiten ist die Optimierung der Katalysatorschicht. Im Vordergrund steht die Dreiphasenzone, die vergrößert werden soll, um die Katalysatornutzung zu steigern. Eine Möglichkeit diese Zone zu vergrößern besteht in der strukturellen Änderung der Elektrode durch Strukturmodifikation der für die Elektrodenherstellung verwendeten Dispersionen.

Gegenstand dieses Kapitels sind die Auswirkungen der Stabilitäts- und Strukturmodifikationen in der Dispersion auf die Oberflächenmorphologie der GDE und die Zelleistung der DMFC.

5.1 Einfluß der Additive

Additive werden den Katalysatordispersionen in dieser Arbeit eingesetzt zur:

- (a) Optimierung der rheologischen Eigenschaften über die Polyacrylsäure, Kapitel 5.1.1.
- (b) Modifikation der mechanischen Eigenschaften der Katalysatorschichten über Partikel- und Faserzusätze, Kapitel 5.1.2.

(a) Optimierung der rheologischen Eigenschaften mittels Polyacrylsäure

Der Zusatz von Polyacrylsäure (PA971) kann über die Herstellung einer Lösung oder über die Zugabe des Pulvers zu der Dispersion erfolgen. Um die Zelleistung bei gleichzeitiger Anpassung der Viskosität möglichst wenig zu beeinträchtigen, sind drei Wege verfolgt worden:

- (I) Senkung des Polymergehaltes
- (II) Zugabe eines zweites Additivs
- (III) Nachbehandlung zur Entfernung des Additivs.

(I) Senkung des Polymergehaltes

Die in Kapitel 5.1 gezeigten Elektroden zeigten noch einen relativ hohen Polymergehalt (ca. 2 wt%) auf. Dieser konnte in weiteren Versuchen erfolgreich von 1,2 wt% in der Elektrode auf ca. 0,5 wt% reduziert werden. Mit der Abnahme des Polymeranteils haben sich zugleich auch die Standardabweichung der Viskosität der Dispersion verkleinert (Bild 5.1), so daß von einer verbesserten Reproduzierbarkeit der Elektroden mit geringeren Polymergehalten ausgegangen werden kann.

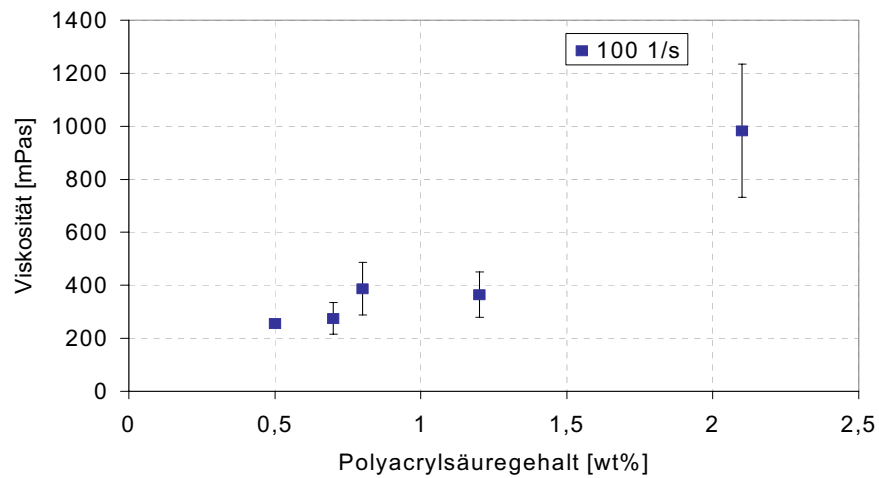
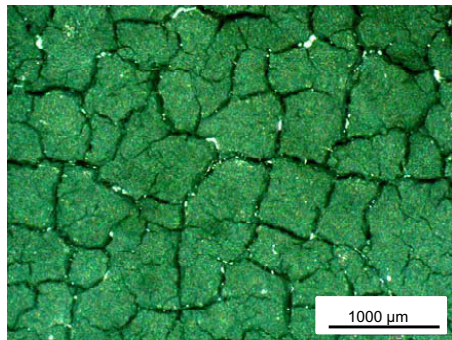
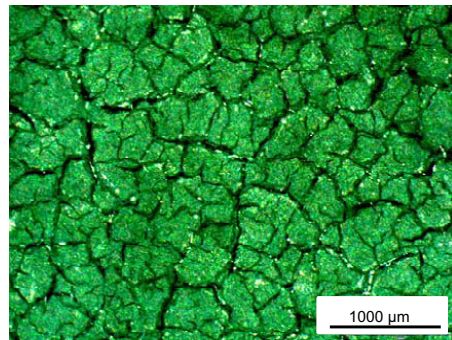


Bild 5.1 Viskositäten und Standardabweichungen bei einer Scherrate von 100 1/s in Abhängigkeit von der Polyacrylsäuremenge

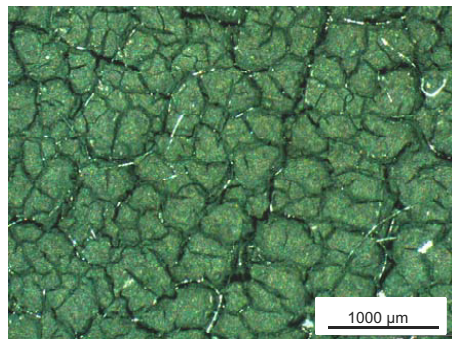
Die nachweislich sterisch wirkende Polyacrylsäure sollte aufgrund ihrer guten stabilisierenden Wirkung zu einer Gleichverteilung der Partikel in der Katalysatordispersion beitragen und damit keine nennenswerten Auswirkungen auf die Oberflächenmorphologie zeigen (Bild 5.2), trotz der relativ großen Standardabweichungen bei den gemessenen Viskositäten. Für geringe Polyacrylsäureanteile (0,5 wt%) sind die Oberflächen in den Mikroskopaufnahmen Bild 5.2 (d) mit denen der Standardelektrode vergleichbar Bild 5.2 (e).



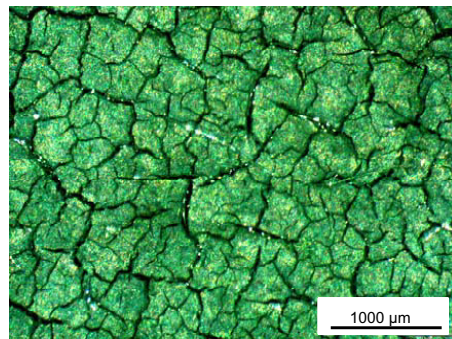
(a) Polyacrylsäure 1,2 wt%



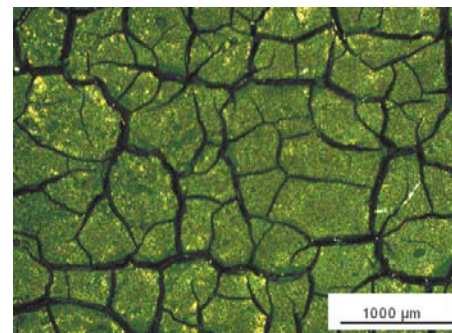
(b) Polyacrylsäure 0,8 wt%



(c) Polyacrylsäure 0,7 wt%



(d) Polyacrylsäure 0,5 wt%



(e) Referenz: ohne Additivzusatz

Bild 5.2 Mikroskopaufnahmen von der Oberfläche der Polyacrylsäure versetzten Elektroden

Die Auswirkungen der Reduzierung des Polyacrylsäureanteils von 1,2 wt% auf 0,5 wt% auf die elektrochemische Leistung werden in MEA Messungen untersucht. Die Darstellung erfolgt getrennt für die pulverförmige Zugabe der Polyacrylsäure Bild 5.3 und die Zugabe als Lösung Bild 5.4 jeweils in Bezug zur Standardelektrode.

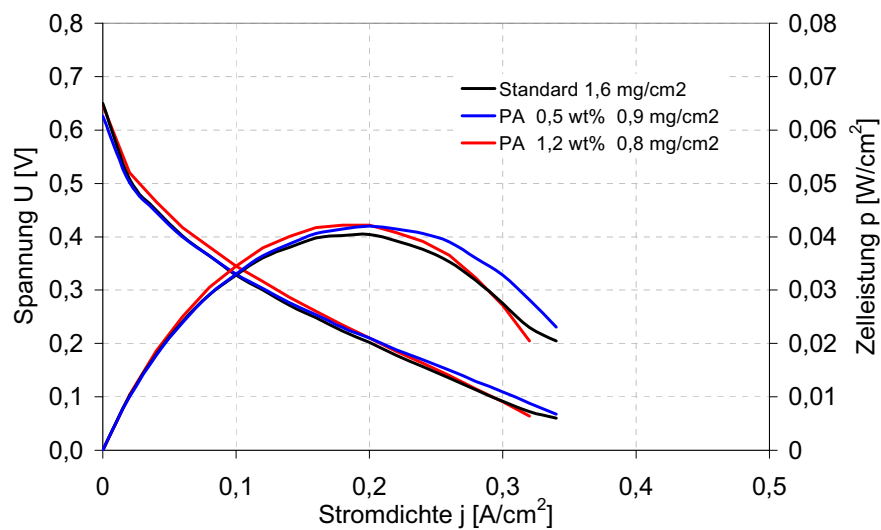


Bild 5.3 Strom-Spannungskennlinien für die pulverförmig zugesetzte Polyacrylsäure (PA)

Für die pulverförmige Zugabe der Polyacrylsäure zu der Katalysatordispersion ist kein wesentlicher Unterschied im Verlauf der Strom-Spannungskennlinie oder der Leistungskurve bis zum Maximum zu erkennen. Alle Werte liegen innerhalb des üblichen Fehlers von ca. 2-3 mW/cm^2 . Erst bei höheren Stromdichten liegt die Elektrode mit einem Polyacrylsäureanteil von 0,5 wt% über dem der Standardelektrode. Erfolgt die Zugabe der Polyacrylsäure dagegen als Lösung, werden folgende Kennlinien erhalten, Bild 5.4.

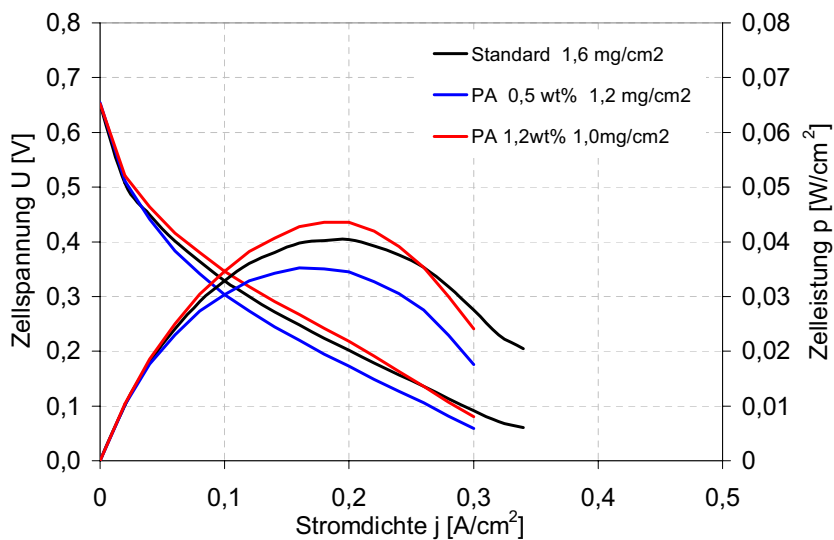
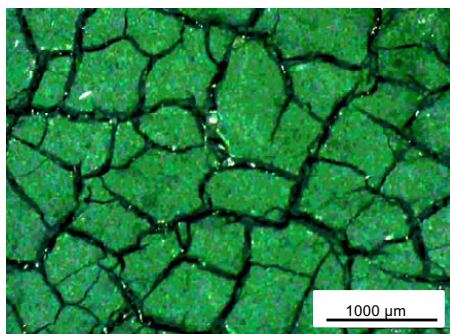


Bild 5.4 Strom-Spannungskennlinien für die als Lösung zugesetzte Polyacrylsäure (PA)

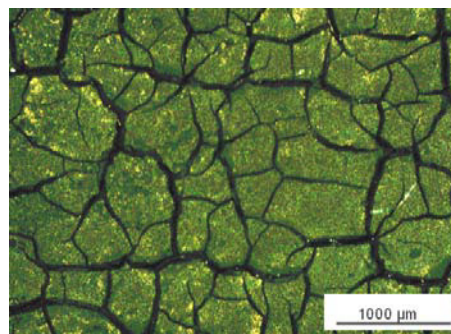
Der Verlauf der Strom Spannungskennlinie zeigt hier, daß die Kennlinie für hohe Polymeranteile (1,2 wt%) bis zu Stromdichten von ca. 200 mA/cm² oberhalb der Kennlinie für Standardelektroden verläuft. Ein Anteil von 0,5 wt% Polyacrylsäure dagegen führt auf geringere Leistungen. Damit ergibt die pulverförmige Zugabe zunächst unabhängig von der Polyacrylsäuremenge jedoch bei geringerer Edelmetallbelegung eine vergleichbare Leistung, während bei der Zugabe als Lösung auch Leistungssteigerungen möglich sind.

(II) Zugabe eines zweites Additivs

Um den Polymergehalt in der Elektrode möglichst gering zu halten, kommt ein zweites neutralisierendes Additiv Neutrol TE in den Dispersionen zur Anwendung. Vom Hersteller der Polyacrylsäure wird oftmals empfohlen die Säure mit einer Lauge oder einem entsprechenden basischem Additiv zu neutralisieren, um die Kettenaufweitung zu begünstigen. Daher wird das Additiv Neutrol TE (tetrahydroxypropyl ethylene-diamine) von BASF mit einem Anteil von 0,8 wt% der Katalysatordispersion mit 2,2 wt% PA971 zugesetzt. Auf diese Weise werden ebenfalls reproduzierbare Viskositäten und mit einer geringen Standardabweichung speziell für den Zusatz des Additivs als Lösung erhalten. Die Elektrodenoberfläche (Bild 5.5) unterscheidet sich dabei kaum von der Referenzelektrode bzw. von den zuvor gezeigten Elektroden, für deren Herstellung ausschließlich Polyacrylsäure als Additiv eingesetzt wurde.



(a) Polyacrylsäure 0,4 wt% und 0,8 wt%
Neutrol TE



(b) Referenz: ohne Additivzusatz

Bild 5.5 Mikroskopaufnahmen von der Oberfläche der Polyacrylsäure versetzten Elektroden

Makroskopisch läßt sich kein Einfluß der modifizierten Dispersionen auf die Elektrodenstruktur in Bild 5.5 erkennen, weder zu der Referenzelektrode ohne Additiv noch zu den zuvor gezeigten Elektroden mit verschiedenen Polyacrylsäureanteilen (Bild 5.2).

Die MEA Messung liefert für die pulverförmige Zugabe der Polyacrylsäure die in Bild 5.6 dargestellten Kennlinien. Zum Vergleich ist neben der Kennlinie von der Standardelektrode auch die der pulverförmig zugegebenen Polyacrylsäure mit dem geringsten Gehalt von 0,5 wt% gezeigt. Die Kombination aus den beiden Additiven Polyacrylsäure mit 0,4 wt% und Neutrol TE mit 0,8 wt% zeigt eine Steigerung der Leistung von ca. 11 % auf 45 mW/cm².

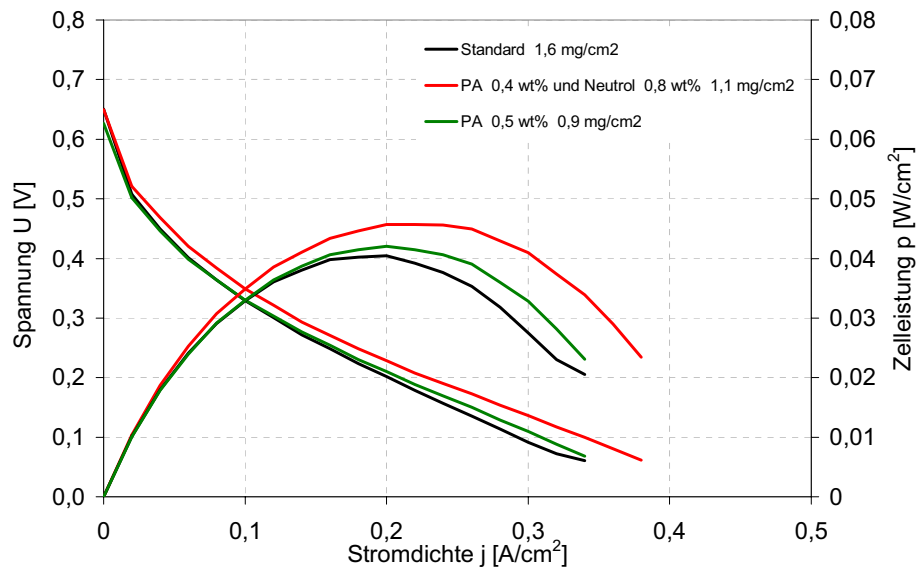


Bild 5.6 Strom-Spannungskennlinien für die pulverförmig zugesetzte Polyacrylsäure (PA) mit Neutrol

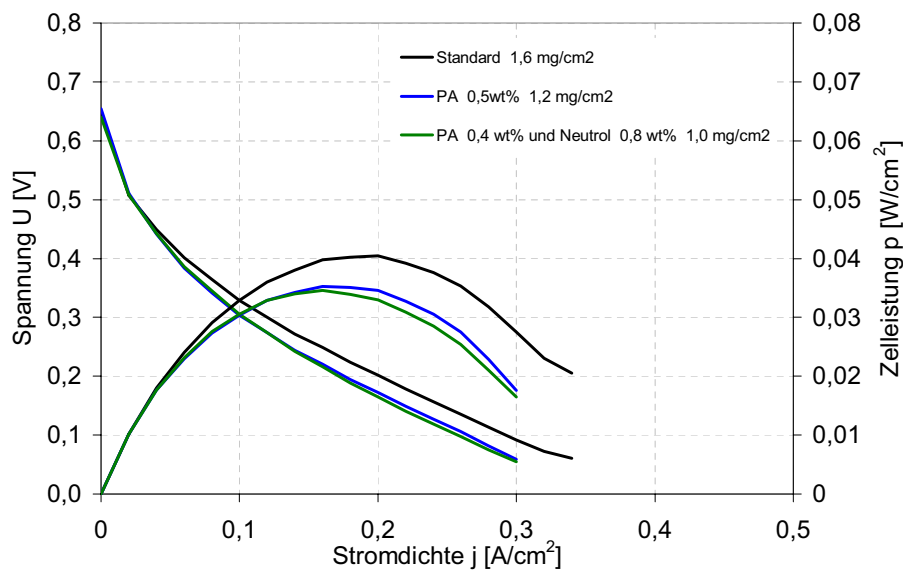


Bild 5.7 Strom-Spannungskennlinien für die als Lösung zugesetzte Polyacrylsäure (PA) mit Neutrol

Die MEA Messungen für die Zugabe der Polyacrylsäure als Lösung (Bild 5.7) mit und ohne Neutrolzusatz sind ebenfalls im Vergleich zu einer Standardelektrode zu sehen. Bei Verwendung der Polyacrylsäurelösung verhält sich die Additivkombination mit Neutrol und die reine Polyacrylsäure versetzte Elektrode ähnlich. Damit ergibt sich kein spezifischer Vorteil für

diese Additivkombination in Lösung im Vergleich zu der pulverförmigen Zugabe der Polyacrylsäure (Bild 5.6). Insgesamt liegen die maximalen Leistungen (ca. 35 mW/cm²) der als Lösung zugesetzten Polyacrylsäure unterhalb denen der Standardelektrode (ca. 40 mW/cm²) und damit auch denen der pulverförmig eingesetzten Polyacrylsäure. Diese erweist sich mit einer Leistungssteigerung von ca. 11 % als wesentlich vorteilhafter.

Da die Polyacrylsäure ein rheologisch wirkendes Additiv ist für die elektrochemische Reaktion irrelevant ist, kann es beispielsweise für die Zugabe der Polyacrylsäure als Lösung vorteilhaft sein diese wieder zu entfernen.

(III) Nachbehandlung zur Entfernung des Additivs

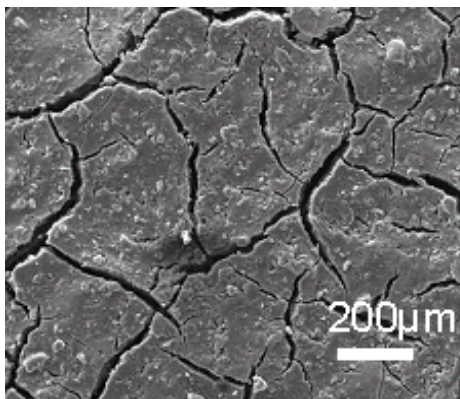
Die Neutralisierung der Polyacrylsäure kann wie oben beschrieben (Kapitel 4.1.1) zur Aufweitung der Polymerketten führen. Für einen sehr hohen Zusatz an Lauge werden die Ketten soweit gedehnt, daß die geknäulte Struktur des Polymers sich auflöst und unter mechanischer Einwirkung aus der Elektrode entfernt werden kann. Inwieweit dies erfolgreich ist, zeigen zum einen die XPS Messungen der Elektroden und zum anderen läßt sich anhand der REM Aufnahmen (Bild 5.9) der Einfluß der Nachbehandlung auf die Oberfläche der Elektrode erkennen.

	Indikatoren für:	Additiv		Nafion		Katalysator	
Nr.	Probenbezeichnung	Na	N	F	S	Pt	Ru
		[At%]	[At%]	[At%]	[At%]	[At%]	[At%]
(1)	PA971 (0,5wt%)	-	1,0	35,4	1,2	1,8	2,6
(2)	PA971 (0,5wt%) mit Nachbehandlung	1,4	0,8	29,2	1,1	1,9	2,4
(3)	PA971 (0,4wt%) und Neutrol TE (0,8wt%)	-	1,2	43,6	1,5	1,1	1,4
(4)	PA971 (0,4wt%) und Neutrol TE (0,8wt%) mit Nachbehandlung	2,0	0,4	41,7	1,4	1,1	1,4

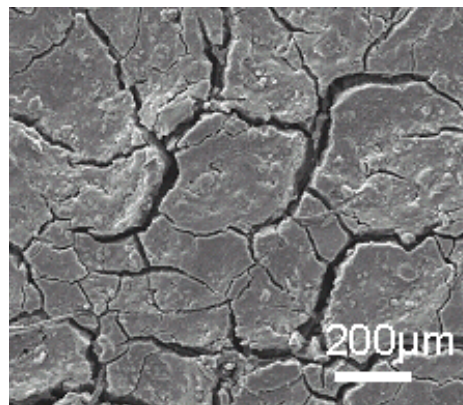
Tabelle 5.1 Ergebnisse der XPS Messungen für nachbehandelte mit Additiv versetzte Elektroden

Die Ergebnisse der Oberflächenanalyse Tabelle 5.1 sind entsprechend den charakteristischen Elementen der Dispersionskomponenten in drei Gruppen aufgeteilt. Platin (Pt) und Ruthenium (Ru) sind kennzeichnend für den Katalysator, Fluor (F) und Schwefel (S) sind typisch für Nafion und Stickstoff (N) sowie Natrium (Na) sind charakteristische Elemente die im Zusammenhang mit Polyacrylsäure auftreten. Für eine erfolgreich durchgeführte Nachbehandlung der Elektroden ist es typisch, daß Natrium in diesen nachgewiesen werden kann (Proben (2) und (4)) und das der Stickstoffgehalt abnimmt. Da Polyacrylsäure nach [89] bevorzugt Stickstoff aus der Luft anlagert, kann der Stickstoff als Indikator für die Reduzierung des Polyacrylsäureanteils dienen. Dies ist für die PA971 (0,5 wt%) Proben der Fall, denn der Stickstoffanteil

reduziert sich hier von 1,0 At% auf 0,8 At%. Mit der Nachbehandlung konnte daher nur ein Teil des Polymers von der unmittelbaren Oberfläche entfernt werden. Etwas anders sieht es für die deutlich höheren Stickstoffanteile bei den Proben (3) und (4) aus, dort kann ein Großteil des Stickstoffs entfernt werden. Hier ist jedoch zu beachten, daß gerade das zweite Additiv Neutrol TE zu einem größeren Anteil aus Stickstoff besteht und daher ein Großteil der Additivmischung entfernt werden kann, aber noch nicht die gesamte Polyacrylsäure. Die Änderungen der Anteile des Platins Pt und Rutheniums Ru und damit des Katalysators sind als nicht wesentlich zu interpretieren, da ein relativer Fehler von 15% möglich ist. Beim Schwefel sind keine Änderungen festzustellen, jedoch beim zweiten Indikator für Nafion dem Fluor F. Der Fluoranteil reduziert sich von Probe (1) durch die Nachbehandlung (2) um ca. 6 At%, ähnlich verhält es sich bei den Proben (3) und (4) hier ist allerdings nur eine Abnahme von ca. 2 At% zu messen gewesen. Daß diese Änderungen auf den Meßfehler zurückzuführen sind, ist angesichts der geringeren Änderungen der Katalysatoranteile und des Schwefels nicht wahrscheinlich. Es muß daher angenommen werden, daß Nafion von der Oberfläche der Elektrode durch den Nachbehandlungsprozeß entfernt wird. Dagegen wird der Katalysatoranteil auf der Oberfläche durch die mechanischen Beanspruchungen nicht vermindert. Welche Auswirkungen die Nachbehandlung auf die Oberflächenmorphologie hat, zeigen die nächsten REM Aufnahmen, Bild 5.8 und Bild 5.9.

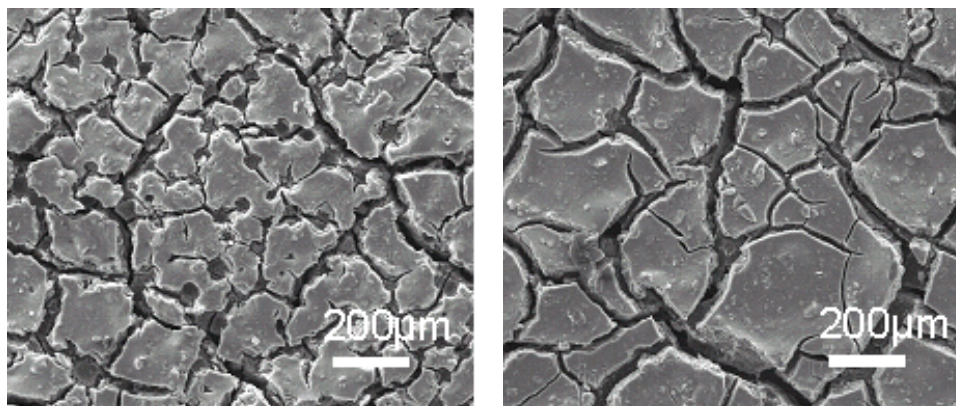


(1) Polyacrylsäure PA971 (0,5 wt%)



(2) Polyacrylsäure PA971 (0,5 wt%) mit
Nachbehandlung

Bild 5.8 REM Aufnahmen von der Oberfläche der mit Polyacrylsäure versetzten Elektroden



(3) Polyacrylsäure PA971 (0,4 wt%) und
Neutrol TE (0,8 wt%)

(4) Polyacrylsäure PA971 (0,4 wt%) und
Neutrol TE (0,8 wt%) mit Nachbehandlung

Bild 5.9 REM Aufnahmen von der Oberfläche der mit Polyacrylsäure versetzten Elektroden

Die REM Aufnahmen zeigen, daß die Oberfläche der Proben (3) und (4) glatter sind als die der Proben (1) und (2). Die in Bild 5.9 (3) aufgenommenen Löcher sind nicht repräsentativ für die gesamte Elektrode. Auffällig ist, daß die mit Neutrol TE versetzten Dispersionen zu einer stärker von Rissen geprägten Oberfläche führen. Die vom Trocknen gebildeten Schollen sind relativ glatt und weisen kaum Aggregate auf. In Bild 5.9 (1) und (2) kann die GDL komplett von der Katalysatorschicht verdeckt werden, anders als es in den unteren beiden Aufnahmen zu erkennen ist. Auch sehen die Risse oben stärker von der Katalysatorschicht geprägt aus, als in den unteren Aufnahmen.

Die bereits aus den Abschnitten (a) und (b) bekannten Elektroden und MEA Messungen werden nun mit denen der mit Natronlauge nachbehandelten Elektroden verglichen. Jeweils wieder aufgeteilt in die pulverförmige (Bild 5.10) und als Lösung zugesetzte Polyacrylsäure, Bild 5.11.

Die Elektroden, bei deren Herstellung die Polyacrylsäure pulverförmig zugesetzt wird (Bild 5.10), liefern in einer MEA höhere Leistungsmaxima als die Standardelektrode. Dabei ist es unabhängig davon, ob die Additivkombination oder allein die pulverförmige Polyacrylsäure zum Einsatz kommt. Findet jedoch eine Nachbehandlung mit Natronlauge (W) statt, so kann für die ausschließlich mit Polyacrylsäure versetzte Elektrode eine höhere Leistung (ca. 20 %) als ohne Nachbehandlung gemessen werden. Dagegen für die ebenfalls nachbehandelte Additivkombination wird eine geringere Leistung erhalten. Die Oberflächenanalytik (Tabelle 5.1) zeigt für beide nachbehandelten Elektroden eine Verminderung des Fluor und somit des Nafiongehaltes und jeweils eine Abnahme des Stickstoffgehaltes. Diese Reduzierung des Nafionanteils und der hohe Natriumgehalt sind vermutlich die Ursache für die verminderte Leistung der Elektrode. Denn bereits aus der Literatur ist bekannt, daß die Überführung des Nafions in die alkalische Natriumform mit einer Reduzierung der protonischen Leitfähigkeit

verbunden ist. Ist nun wie hier der über die Nachbehandlung eingebrachte Natriumanteil hoch, so erklärt dies die hier erhaltende geringe Leistung der Elektrode mit dem hohem Natriumanteil gegenüber der mit dem geringeren.

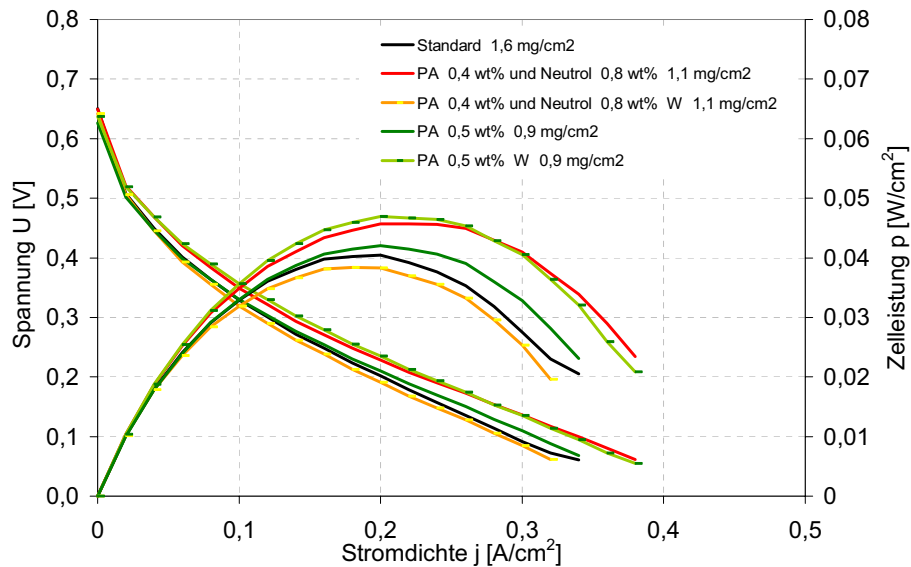


Bild 5.10 Strom-Spannungskennlinien für die pulverförmig zugesetzte Polyacrylsäure (PA) und anschließender Nachbehandlung mit Lauge (W)

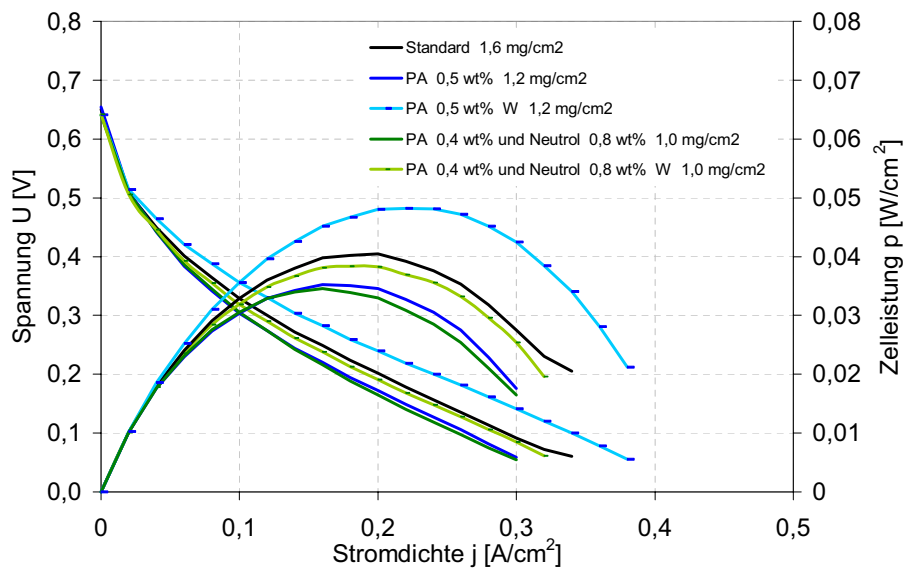


Bild 5.11 Strom-Spannungskennlinien für als Lösung zugesetzte Polyacrylsäure (PA) und anschließender Nachbehandlung mit Lauge (W)

Die Nachbehandlung der mit Polyacrylsäurelösung hergestellten Elektroden führt jeweils zu einer Leistungssteigerung. Als erfolgreichsten erweist sich hier ein „Post-Treatment“ der ausschließlich mit Polyacrylsäure als Additiv versetzten Elektrode. Diese führt unabhängig von der Einsatzart des Additivs zu deutlich höheren Leistungen (ca. 20 %) im Vergleich zu einer Standardelektrode.

Die Nachbehandlung erfolgt über Neutralisation des Polymers wie zuvor beschrieben, also ähnlich wie die Zugabe des Neutrol TE. Ein Teil der eingesetzten Natronlauge verbleibt als Natriumionen in der Elektrode und läßt sich teilweise über die Analyse der Oberflächengruppen mittels XPS nachweisen. Der Einfluß dieses Natriums auf die Struktur der Elektrode kann in dieser Arbeit nicht allein aus den REM Aufnahmen, den XPS und den MEA Messungen erklärt werden. Anhand der Oberflächengruppen läßt sich jedoch zeigen, daß diese Proben einen größeren Anteil adsorbiertes Wasser und einen größeren Anteil an Carbonsäuregruppen aufweisen, als eine vergleichbare Standardelektrode, Anhang D1. Da Polyacrylsäure eine stark hygroskopisch wirkende Substanz ist, kann damit der höhere Anteil des adsorbierten Wasser erklärt werden. Die höheren Anteile von Carbonsäuregruppen sind auf die Polyacrylsäure selbst zurückzuführen, siehe Strukturformel Kapitel 4.1.1.

Die höchste Leistung von ca. 48 mW/cm² kann damit die mit Natronlauge nachbehandelte und als Lösung zugesetzte polyacrylsäurehaltige Elektrode aufweisen. Bei Zugabe der Polyacrylsäure als Pulver mit 0,5 wt% und Nachbehandlung bzw. als Additivkombination werden jeweils bessere Leistungen als für eine Standardelektrode erhalten. Die Polyacrylsäure muß daher nicht vollständig aus der Elektrode entfernt werden. Im Gegenteil, die Polyacrylsäure hat einen positiven Einfluß und kann daher als rheologisches Additiv für Katalysatordispersionen empfohlen werden.

(b) Modifikation der mechanischen Eigenschaften der Katalysatorschichten über Partikel- und Faserzusätze

Für die Herstellung von reproduzierbaren Elektroden werden die Viskosität, die Edelmetallbelegung und die Dicke eingehender betrachtet. Die folgenden Tabellen (Tabelle 5.2 und Tabelle 5.3) geben einen Überblick welche der jeweils drei Ruß-Faser-Kombinationen (33 %, 50 %, 66 % Faseranteil) sich als gut reproduzierbar erwiesen haben, wenn:

1. die Viskosität nicht mehr als 10 mPas oder 10 % vom Mittelwert von fünf Dispersionen,
2. die Edelmetallbelegung Abweichungen kleiner als 0,1 mg/cm² oder 10 % vom Mittelwert von fünf Elektroden,
3. die Dicke der Elektrode keine größeren Abweichungen als 20 µm oder 10 % vom Mittelwert von fünf Elektroden,
4. der Klebestreifentest eine ausreichende mechanische Festigkeit zeigt.

Erfolgt die Auswertung nach den jeweils günstigsten Kriterien für jeden der obigen vier Punkte, sind die in der folgenden Tabelle 5.2 aufgelisteten Gewichtsanteile des Rußes als gut reproduzierbar einzustufen. Die Angabe erfolgt jeweils als prozentualer Massenanteil des Rußes an den Ruß-Fasermischungen.

Fasern	Ruß		
	Vulcan XC 72R	Printex XE2	MCMB
Karbonfaser S-241	33 %	33 %	33 %
	50 %	50 %	50 %
	66 %	66 %	-
Karbonfaser S-242	-	33 %	33 %
	50 %	50 %	50 %
	66 %	66 %	66 %
Graphitierte Faser SG-241	-	33 %	33 %
	-	50 %	50 %
	66 %	-	66 %
Graphitierte Faser SG-249	33 %	33 %	33 %
	50 %	50 %	50 %
	66 %	66 %	-

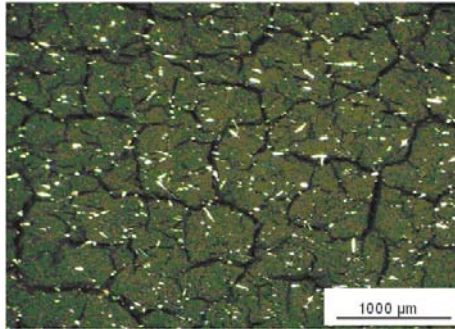
Tabelle 5.2 Reproduzierbare Ruß-Fasermischungen als Massenverhältnisse Ruß- zu Faseranteil bei Wahl des jeweils günstigsten Kriteriums

Bei Verwendung der jeweils strengeren Bewertungsregel, können die in Tabelle 5.3 aufgeführten Ruß Faser Mischungen gut reproduziert werden.

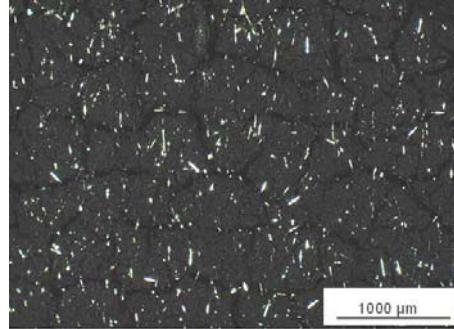
Fasern	Ruß		
	XC 72R	Printex XE2	MCMB
S-241	-	33 %	33 %
	50 %	50 %	-
	66 %	66 %	-
S-242	-	-	-
SG-241	66 %	-	-
SG-249	66 %		

Tabelle 5.3 Reproduzierbare Ruß-Fasermischungen als Massenverhältnisse Ruß- zu Faseranteil bei Wahl des jeweils strengeren Kriteriums

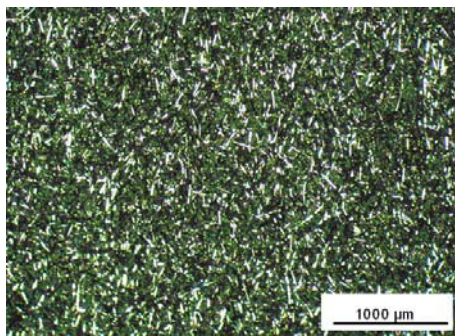
Die Fasern sollen über ihre in alle drei Raumrichtungen gleichverteilte Ausrichtung in der Katalysatorschicht zu dessen höherer mechanischer Stabilität beitragen. Da die Fasern mit über 130 μm relativ groß sind, lassen sich ihre Ausrichtung in der Katalysatorschicht in Mikroskopaufnahmen erkennen, siehe Bild 5.12.



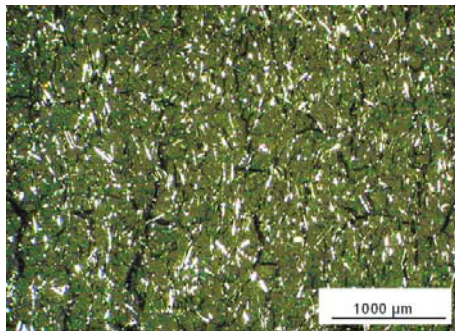
(a) 66 % Ruß XC72R und 33 % Faser S241



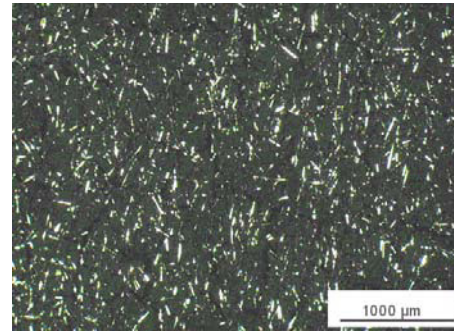
(b) 66 % Ruß Printex XE2 und 33 % Faser S241



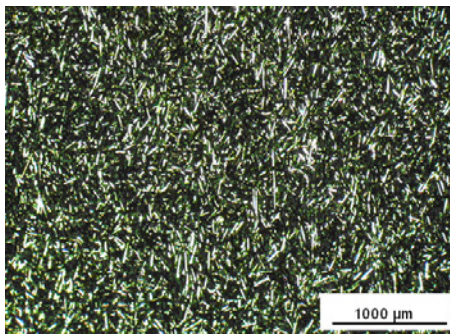
(c) 66 % Ruß MCMB und 33 % Faser S241



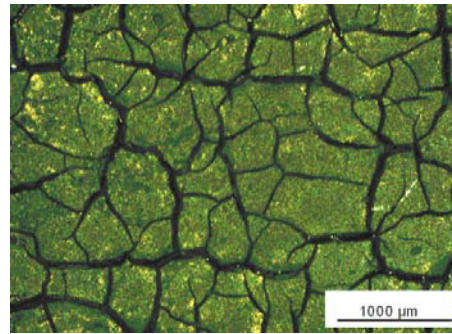
(d) 33 % Ruß XC72R und 66 % Faser S241



(e) 33 % Ruß Printex XE2 und 66 % Faser S241



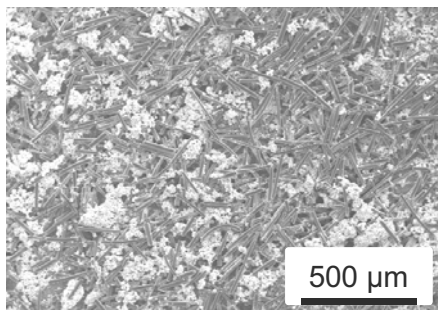
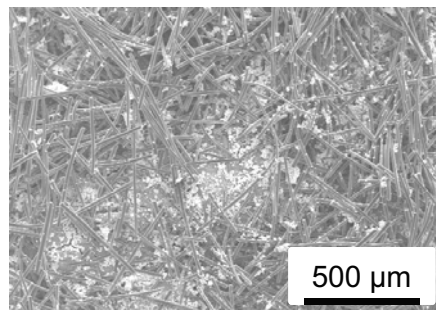
(f) 33 % Ruß MCMB und 66 % Faser S241



(g) Referenz: ohne Additivzusatz

Bild 5.12 Mikroskopaufnahmen von der Oberfläche der faserhaltigen Elektroden

Beispielhaft sind hier die Mikroskopaufnahmen der Elektroden mit der Karbonfaser S241 gezeigt, da sich diese nach obigen Bewertungstabellen am besten mit allen Rußen reproduzieren ließen. Zum einen sind Anteile von 33 % Fasern zum anderen von 66 % Fasern an den Ruß-Fasermischungen dargestellt. Besonders auffällig ist hier, daß nur bei hohen Faseranteilen der rissige Untergrund der GDL abgedeckt werden kann, (d) bis (f). Die vielen Fasern führen zu einer Abdeckung der Risse in der GDL, so daß ein scheinbar geringerer Rißanteil erhalten wird. Nach den Mikroskopaufnahmen sieht es so aus, als wenn die Fasern sich in Beschichtungsrichtung orientieren würden. In diesem Fall könnten sie jedoch nur in dieser Richtung zu einer mechanischen Stabilisierung der Katalysatorschicht beitragen. Daher sind zusätzliche REM Aufnahmen angefertigt worden, siehe Bild 5.13.

(a) Karbonfaser S241 mit
Schwarzmetallkatalysator(b) Karbonfaser S242 mit
Schwarzmetallkatalysator*Bild 5.13 REM Aufnahmen zeigen die willkürliche Ordnung der Fasern an der Elektrodenoberfläche*

Diese REM Aufnahmen zeigen eine willkürliche Anordnung der Fasern an der Elektrodenoberfläche. Gleichzeitig sind die Fasern relativ gleichmäßig auf der Oberfläche verteilt. Aufgrund der Gleichverteilung und der eingebrachten Anisotropie tragen die Fasern daher zur mechanischen Stabilisierung der Katalysatorschicht bei. Eine weitere Einsatzmöglichkeit würde

sich für die Fasern auch direkt in der Microlayer bieten, um einen stabilere und weniger stark von Rissen geprägten Untergrund für Beschichtungen zur Verfügung zu stellen.

In Bild 5.13 ist der Längenunterschied zwischen den beiden Karbonfasern gut zu erkennen. In den Versuchen ließen sich die Karbonfasern mit den größten Längen (S242 mit ca. 370 μm) am schlechtesten reproduzieren. Die in Bild 5.13 gezeigten Fasern sind nur mit Schwarzmetall zusammen dispergiert während die in den Mikroskopaufnahmen gezeigten Fasern zusammen mit den Rußen zu einer guten mechanischen Stabilisierung der Katalysatorschicht beitragen konnten.

Von einigen reproduzierbaren Elektroden, nach Tabelle 5.2 sind die Messungen der MEA durchgeführt worden, Bild 5.14. Mit den drei verschiedenen Rußen konnte jeweils ein Faseranteil von 66 % der S241 Karbonfaser reproduzierbar verarbeitet werden.

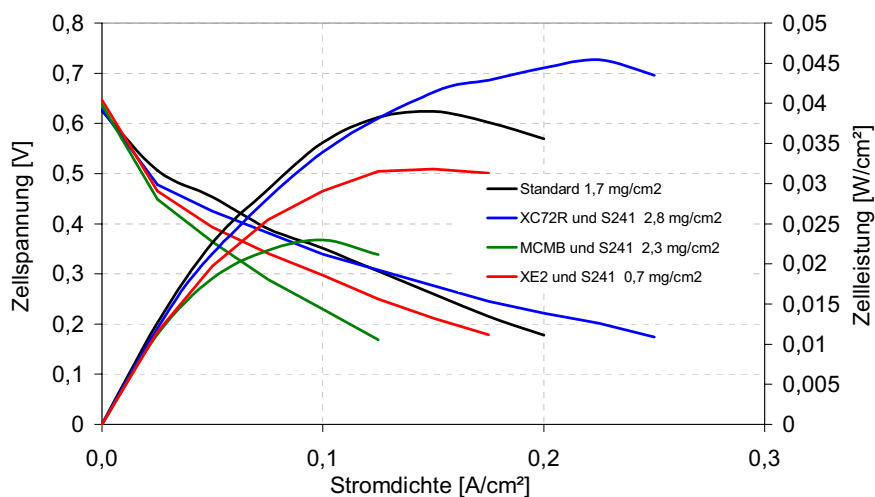


Bild 5.14 Strom-Spannungskennlinien für Ruße (33 %) und Faser S241 (66 %) Kombinationen

Die mit dem Ruß XC72R hergestellte Elektrode liefert eine im Bezug zur Standardelektrode vergleichbare Leistung. Deutlich geringere Leistungen sind bei den verwendeten Rußen MCMB und Printex XE2 zu beobachten. Trotz der geringen Edelmetallbelegung von nur 0,7 mg/cm^2 liegt das Leistungsmaximum hier bei ca. 30 mW/cm^2 gegenüber der mit dem Ruß MCMB hergestellten Elektrode mit einer maximalen Leistung von ca. 22 mW/cm^2 . Die geringen Leistungen der beiden reproduzierbaren Ruße XE2 und MCMB lassen sich nicht auf ein Durchbohren der Fasern durch die Membran zurückführen. Dieses hätte sich deutlicher in den Messungen gezeigt. Es kann sich um ein Stofftransportproblem handeln, da die Elektroden sehr lange Zeiten (> 150 h) benötigten, um diese Leistungen mit Abweichungen kleiner als 5 mW/cm^2 zu erreichen.

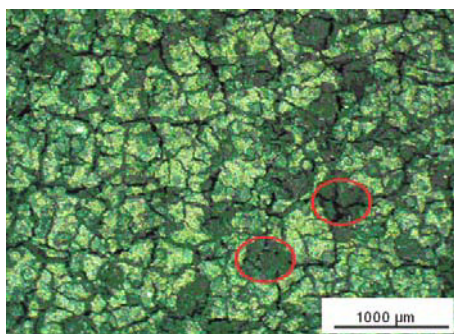
Für die mechanisch stabilisierend wirkenden Faserzusätze in der Katalysatorschicht erweist sich der Ruß XC72R als günstigste Kombination mit der Karbonfaser S241. Diese Zusammen-

setzung der Elektrode führt zu einer Leistungssteigerung von ca. 15 %. Die mit den Rußen Printex XE2 und MCMB hergestellten Elektroden führen neben langen Meßzeiten zu deutlich geringeren Leistungen, als eine vergleichbare Standardelektrode und sind daher nicht zu empfehlen.

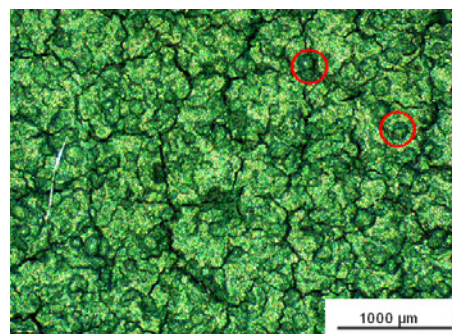
5.2 Einfluß des Lösungsmittels

Die Variationen des Lösungsmittels dienen dazu, die Wechselwirkungen und damit die Struktur der Katalysatordispersion beispielsweise über unterschiedlich große Aggregatgrößen zu modifizieren (Kapitel 5.3.2). Über das Beschichtungsverfahren Rakeln werden die Dispersionsen in dieser Arbeit auf eine GDL aufgebracht, um eine GDE zu fertigen. Dabei hat sich herausgestellt, daß sich die Katalysatordispersionen in Abhängigkeit des Lösungsmittels unterschiedlich gut beschichten lassen. Anhand der folgenden Beispiele wird gezeigt, inwiefern sich die Struktur der Dispersion auf die Elektrode überträgt.

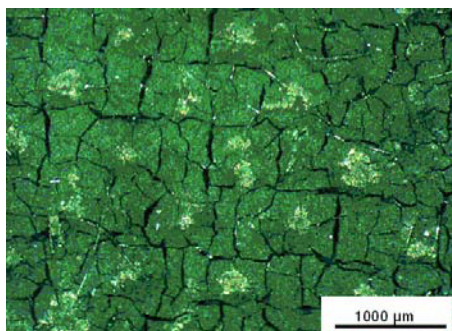
Die folgenden Mikroskopaufnahmen von Elektrodenoberflächen zeigen deutlich wie sich Zusammenlagerungen von Agglomeraten und Aggregaten beim Trocknen auf der Elektrode gebildet haben und als „Flecken“ auf den Aufnahmen ersichtlich sind, siehe beispielhafte rote Markierungen in Bild 5.15.



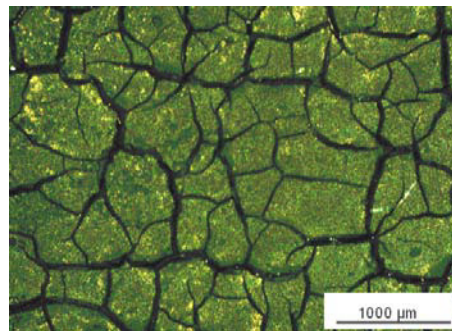
(a) Toluol als Lösungsmittel



(b) N-Butylacetat als Lösungsmittel



(c) Ethylenglykol als Lösungsmittel



(d) Referenz: Lösungsmittelmischung

Bild 5.15 Mikroskopaufnahmen von der Oberfläche der Elektroden im Vergleich

Bereits aus den Partikel- bzw. Aggregatgrößenmessungen in Kapitel 5.3.2 ist bekannt, daß Toluol zu Aggregaten und Agglomeraten im Bereich von einigen Mikrometern ($> 3 \mu\text{m}$) führt. Ähnliches gilt für N-Butylacetat, welches ebenfalls zu größeren Aggregaten von ca. 800 nm neigt. Beide Lösungsmittel fielen bei den Partikelgrößenmessungen als instabile Dispersionen mit einer breiten Verteilung auf. Dies führt zur Koexistenz von großen und kleinen Aggregaten, welche zu einer stark von Agglomeraten geprägten Oberflächenmorphologie (Bild 5.15 (a) und (b)) führen. Die Agglomerate lagern sich durch den Trocknungsprozeß zusammen, so daß diese als dunkle Bereich (rot markiert) auffallen. Der Feinanteil der Katalysatordispersion führt zu den hell erscheinenden und glatten Elektrodenoberflächen. Als Gegenbeispiel zu einer von großen und breit verteilten Aggregatgröße ist in Bild 5.15 (c) das andere Extrem gezeigt. Die Partikelgrößenmessungen für Ethylenglykol als Lösungsmittel ergeben eine sehr enge Verteilung mit einem kleinen x_{50} -Wert von ca. 250 nm. Zugleich ist die Dispersion mit Ethylenglykol sehr stabil, so daß hier eine gleichmäßige Beschichtung der GDL möglich ist. Auf den Mikroskopaufnahmen ist dementsprechend eine glatte Oberfläche ohne Aggregate zu sehen.

Die Referenzelektrode ist mit der Standardlösungsmittelmischung hergestellt, im Gegensatz zu Ethylenglykol weist die mit diesem Lösungsmittel hergestellte Dispersion eine breite Verteilung mit großen Aggregatgrößen auf. Die Dispersion war mittelmäßig stabil, so daß für die Beschichtungsdauer bei kurzen Zeiten von einer stabilen Dispersion ausgegangen werden kann. Diese Stabilität während der Beschichtung führt dann zu einer relativ glatten und gleichmäßigen Elektrodenoberfläche. Nur am linken und unteren Bildrand in Bild 5.15 (d) sind einige Aggregate auf der ansonsten gleichmäßigen Oberfläche zu erkennen.

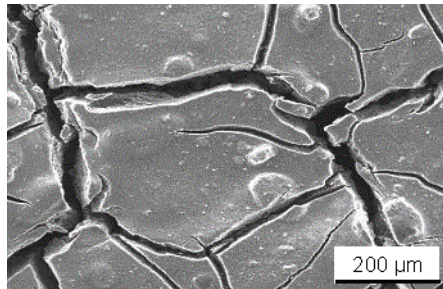
Entsprechend dem in Kapitel 5.3.1 eingeführten Modell lassen sich hier die Auswirkungen von Strukturmodifikationen der Dispersionen erfolgreich in der Oberflächenmorphologie der aus diesen Dispersionen hergestellten Elektroden nachweisen.

5.3 Einfluß des Dispergiervfahrens

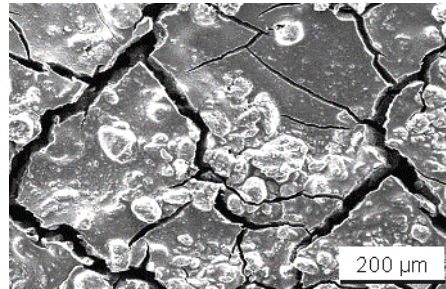
Die Dispergiervfahren bieten neben der Variation des Lösungsmittels eine weitere Möglichkeit, die Struktur der Dispersion zu modifizieren. Die Qualität einer Dispersion in Form von Stabilität und Struktur kann über den Energieeintrag bei der Herstellung der Dispersion beeinflusst werden. In Kapitel 5.3.3 ist dieser Einfluß auf die Breite einer Partikelgrößenverteilung gezeigt worden. Es ist zu erwarten, daß sich diese Veränderungen der Dispersion sich auf die Elektrode übertragen lassen.

In Bild 5.16 sind die REM Aufnahmen für die Dispergiervfahren Magnetrührwerk und das Standardverfahren in dieser Arbeit dem Ultra Turrax[®] gezeigt. Die kleineren Aggregatgrößen und die engeren Verteilung bei der Dispergierung mit dem Magnetrührer im Vergleich zum Ultra Turrax[®] führt in den Aufnahmen von Bild 5.16 zu deutlichen Unterschieden in der Oberflächenmorphologie. Die Dispergierung mit dem Magnetrührwerk zeigt eine glatter erscheinende Oberfläche mit nur wenigen Aggregaten, was zum einen auf die enge Verteilung

und zum anderen auf die kleineren Aggregatgrößen zurückgeführt werden kann. Im Vergleich dazu zeigt die Dispergierung mit dem Ultra Turrax® die Neigung zur Aggregatbildung, jedoch sind auch hier einige glatte Oberflächenbereiche zu erkennen.



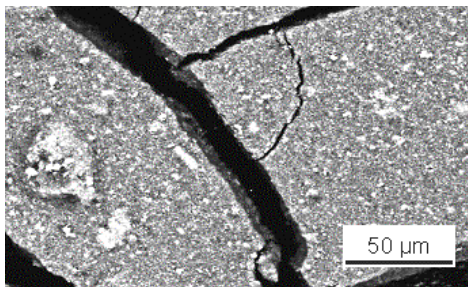
(a) Magnetührwerk



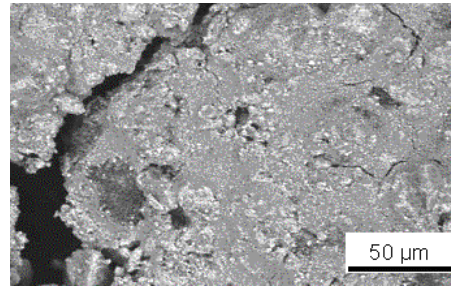
(b) Referenz: Ultra Turrax®

Bild 5.16 REM Aufnahmen von der Oberfläche der Elektroden bei Einsatz unterschiedlicher Dispergiervverfahren

Um festzustellen, welches Dispergiervverfahren zu einer besseren Gleichverteilung der Katalysatorpartikel in der Dispersion beiträgt, wurden Aufnahmen von Elementverteilung angefertigt, Bild 5.17.



(a) Magnetührwerk



(b) Referenz: Ultra Turrax®

Bild 5.17 REM Aufnahmen im BSE Modus von der Oberfläche der Elektroden bei Einsatz unterschiedlicher Dispergiervverfahren

Diese Aufnahmen zeigen daß das Magnetührwerk auf eine gleichmäßigere Verteilung des Katalysators auf der Oberfläche der Elektrode führt. Auf den Mikroskopaufnahmen der Elektrodenoberflächen (Bild 5.18) lassen sich kaum Veränderungen im Vergleich zu der Standardelektrode erkennen. Die mittels Ultraschallfinger Bild 5.18(a) oder Magnetührwerk (Bild 5.18(b)) hergestellten Elektroden zeigen eine gleichmäßigere Verteilung der Dispersion auf der Oberfläche, als die mit dem Dreiwalzenstuhl oder dem Ultra Turrax® hergestellten.

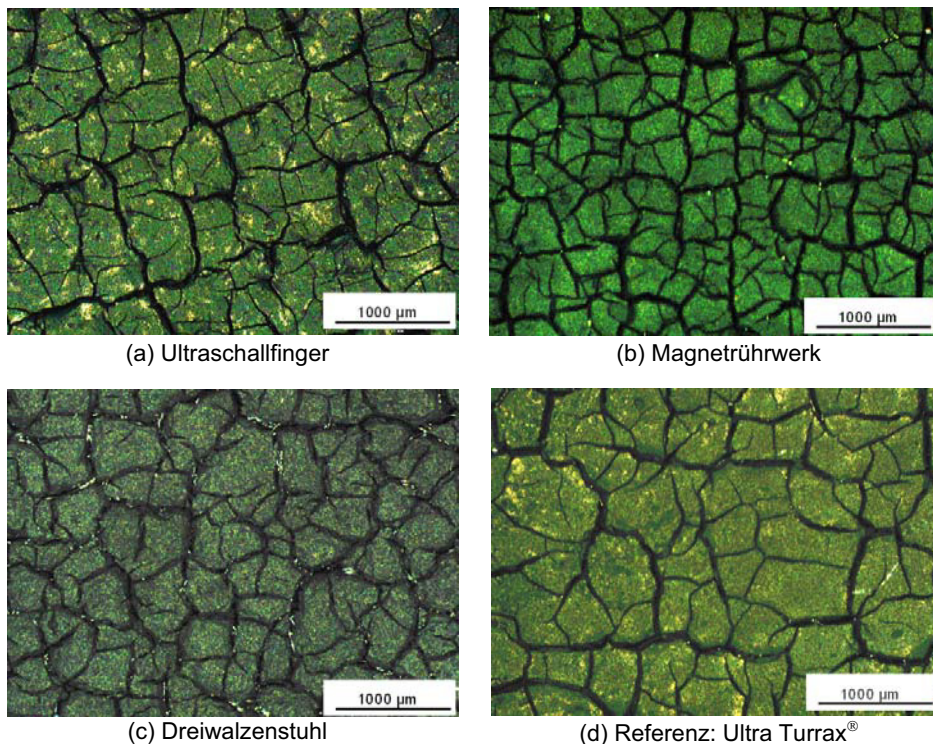


Bild 5.18 Mikroskopaufnahmen von der Oberfläche der Elektroden bei Einsatz verschiedener Dispergierv Verfahren

Zunächst sind die merkliche unterschiedlichen Elektrodenoberflächen in den REM Aufnahmen zwischen einer mit einem Magnetrührwerk und Ultra Turrax® hergestellten Dispersion aufgefallen. Dieser relativ große Unterschied in der Oberflächenmorphologie findet sich auch in den Zellmessungen wieder, siehe Bild 5.19. Die im gleichen Meßstand durchgeführte Messung mit einer Elektrode, die mit einer auf dem Dreiwalzenstuhl hergestellten Dispersion gefertigt wurde, ist zum Vergleich eingezeichnet.

Die Zelleistung der Elektrode mit der gleichmäßigeren Edelmetallverteilung auf der Oberfläche liefert hier die höchste Leistung: Dies ist die mit dem Magnetrührwerk hergestellte Dispersion. Die Standardabweichungen der Meßwerte liegen unterhalb von 5 mW/cm^2 und können daher nicht für diesen Leistungssprung verantwortlich sein. Für die mit dem Dreiwalzenstuhl hergestellte Dispersion, die sich durch relativ große Aggregatgrößen ($> 1 \mu\text{m}$) in einer engen Verteilung auszeichnet, werden vergleichbare Leistungen wie für eine mit dem Ultra Turrax® hergestellte Elektrode erhalten. Da für das Magnetrührwerk deutlich kleiner Aggregatgrößen ($< 700 \text{ nm}$) im Vergleich zum Ultra Turrax® und dem Dreiwalzenstuhl ($> 1 \mu\text{m}$) erhalten werden, besteht ein Zusammenhang zwischen der durch das Dispergierv Verfahren modifizierten Struktur der Dispersion und der daraus resultierenden Elektrodenstruktur.

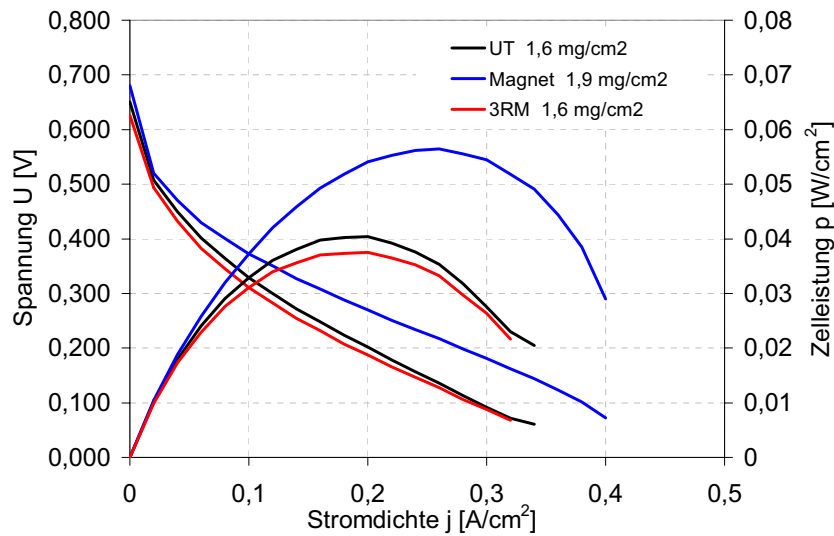


Bild 5.19 Strom- Spannungskennlinien für Elektroden mit unterschiedlichen Dispergiervverfahren hergestellt (UT: Ultra Turrax[®]; Magnet: Magnetrührwerk; 3RM: Dreiwalzenstuhl)

Die durch das Dispergiervverfahren modifizierte Breite der Aggregatgrößenverteilung führt auf eine bessere Gleichverteilung der Katalysatordispersion wenn die Verteilungsbreite klein ist, wie die REM Aufnahmen in Bild 5.17 zeigen. Dieser Einfluß auf die Dispersionsstruktur läßt sich ebenfalls in den MEA Messungen nachweisen, Bild 5.19.

Im direkten Vergleich der beiden Dispergiervverfahren Ultra Turrax[®] und Ultraschallfinger (Bild 5.20) zeigt sich ein ähnliches Bild von der Oberflächenmorphologie wie im Vergleich des Ultra Turrax[®] mit dem Magnetrührwerk.

Die mit Ultraschall hergestellte Elektrode zeigt eine ebenere Elektrodenoberfläche und eine gleichmäßigere Katalysatorverteilung mit kleineren Aggregaten, als im Vergleich von Bild 5.20 (c) und (d) zu erkennen ist. Für den Ultra Turrax[®] zeigen sich deutliche Aggregate auf den Oberflächen, wie bereits beschrieben.

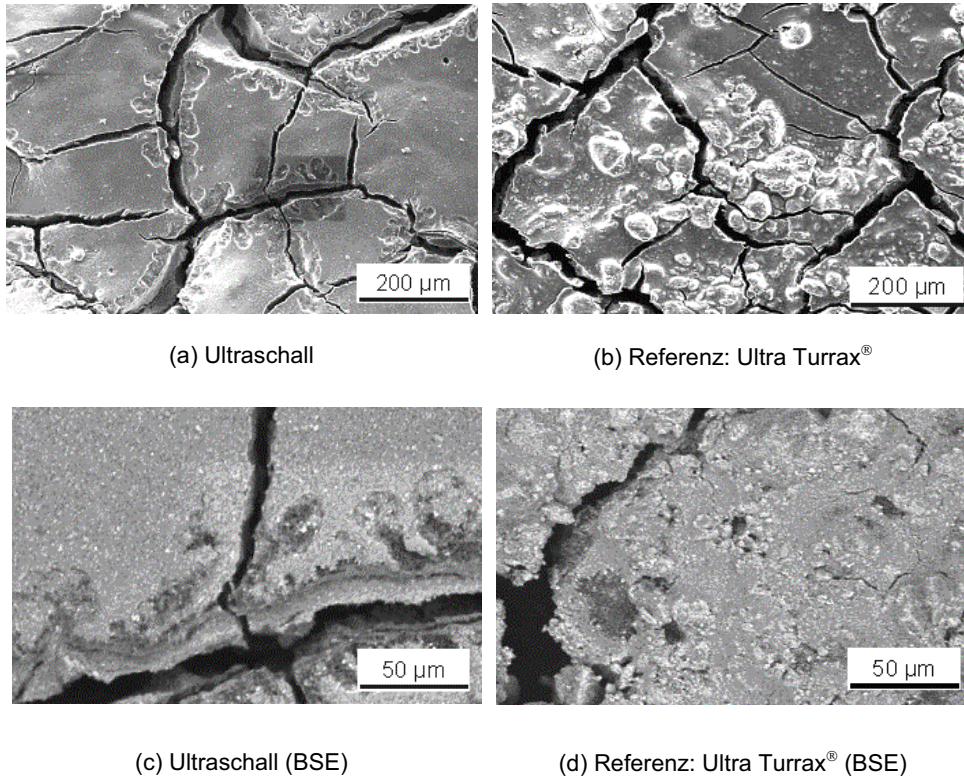


Bild 5.20 REM Aufnahmen von der Oberfläche der Elektroden bei Einsatz verschiedener Dispergiervverfahren und im BSE-Modus (c) und (d)

Die kleineren Aggregatgrößen und die geringere Verteilungsbreite der Dispergierung mit dem Ultraschallfinger führen auf die in Bild 5.20 (c) dargestellte feinere und gleichmäßigere Verteilung des Katalysators auf der Elektrodenoberfläche. Wie oben beschrieben werden für den Ultra Turrax® größere Aggregate in einer breiteren Verteilung erhalten, die in einer ungleichmäßigen Verteilung des Katalysators in Bild 5.20 (d) resultieren.

In MEA Messungen (Bild 5.21) können ebenfalls Unterschiede zwischen den mit verschiedenen Dispergiervverfahren hergestellten Elektroden gemessen werden. Die bereits bekannte feinere Katalysatorverteilung auf der Oberfläche der Elektrode mit der mittels Ultraschallfinger hergestellten Dispersion führt bei vergleichbaren Edelmetallbelegungen zu einer deutlich höheren maximalen Leistung, als für die mittels Ultra Turrax® hergestellte Elektrode. Die Standardabweichungen liegen bei ca. 5 mW/cm^2 , so daß die relativ geringen Abweichungen in der Oberflächenmorphologie zu einem Leistungssprung von über 10 mW/cm^2 führen.

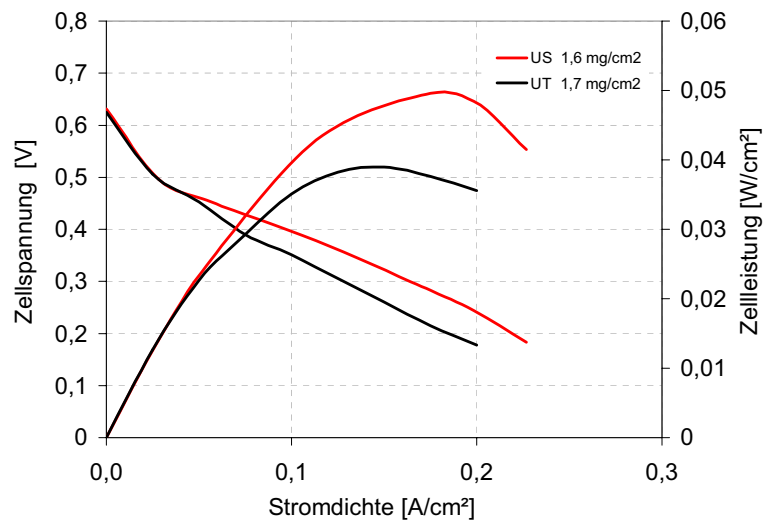
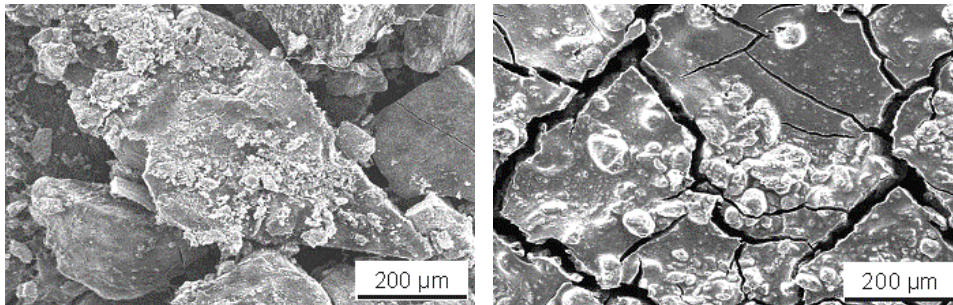


Bild 5.21 Strom- Spannungskennlinien für Elektroden mit unterschiedlichen Dispergiervverfahren hergestellt (UT: Ultra Turrax®; US: Ultraschall)

Ein vergleichbarer Energieeintrag wie bei der Ultra Turrax® Dispergierung kann mit dem Dissolver realisiert werden. Bereits während der Herstellung der Dispersion ließ sich die starke Agglomeratbildung feststellen, wie sie auch die folgende REM Aufnahme der aus dieser Dispersion hergestellten Elektrode zeigt, Bild 5.22 (a).



(a) Dissolver

(b) Referenz: Ultra Turrax®

Bild 5.22 REM Aufnahmen von der Oberfläche der Elektroden bei Einsatz des Dissolvers und des Ultra Turrax® für die Dispergierung

Im Vergleich dazu ist wieder die Elektrodenoberfläche der mittels Ultra Turrax® hergestellten Dispersion abgebildet, Bild 5.22 (b). Die Agglomerate der Dissolverdispergierung zeigen eine Größe von ca. 200-300 µm und gehen damit deutlich über den Meßbereich des Partikelgrößenmeßgerätes hinaus. Bei Bild 5.22 (a) handelt es sich um Extrembeispiel für den Einfluß des Herstellverfahrens auf die Struktur der Dispersion und damit auf die Elektrode. Die MEA

liefert mit ca. 10 mW/cm^2 nur sehr geringe Leistungen (Bild 5.23) und damit die geringste im Vergleich zu zuvor beschriebenen Dispergierv Verfahren.

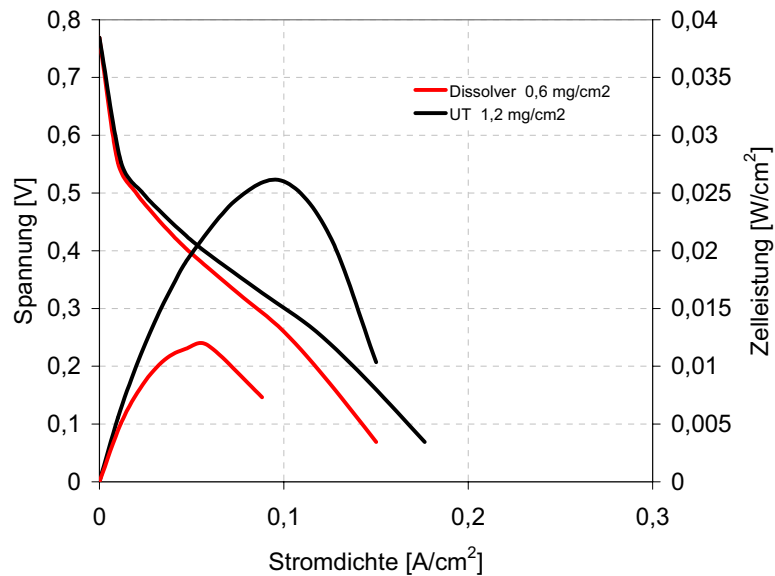


Bild 5.23 Strom- Spannungskennlinien für Elektroden mit unterschiedlichen Dispergierv Verfahren hergestellt (UT: Ultra Turrax®)

Die mittels Dissolverdispergierung hergestellte Elektrode zeigt bisher die geringsten Leistungen. Es sind daher weitere Versuche notwendig, um die Dispergierparameter so einzustellen, daß diese starke Agglomeratbildung vermieden wird.

Die in der Dispersion vorgenommenen Strukturmodifikationen über das Dispergierv Verfahren zeigen sich zum einen sehr deutlichen in der Oberflächenmorphologie der REM Aufnahmen und zum anderen in der MEA Messung. Die Dispergierv Verfahren Ultraschallfinger und Magnet-rührwerk führen zu den gleichmäßigsten Verteilungen des Katalysators auf der Elektrodenoberfläche und gleichzeitig zu den vergleichsweise besten Kennlinien. Gegenüber einer mit dem Ultra Turrax® hergestellten Standardelektrode ließen sich für die mit Ultraschall und Magnetrührwerk hergestellten Dispersionen und Elektroden Leistungssteigerungen von 25-37 % verzeichnen. Ungefähr gleichwertig haben sich hier die Verfahren des Dreiwälzwerkes und des Ultra Turrax® gezeigt. Als einziges Dispergierv Verfahren, das zu einer Strukturmodifizierung mit daraus resultierender geringerer Zelleistung führt, ist der Dissolver zu nennen.

5.4 Zusammenfassung

Ausgehend von den Modifikationen der Dispersionsstruktur über Additive, Lösungsmittel und Dispergiervverfahren zeigen sich deutliche Unterschiede in den Oberflächenmorphologien und Zelleistungen der hergestellten Elektroden. Das rheologische Additiv Polyacrylsäure (PA971) hat bei einem geringen Massenanteil von ca. 0,5 wt% keinen nennenswerten Einfluß auf die Oberflächenmorphologie oder Zelleistung. Einen positiven Einfluß hat die Nachbehandlung mit Natronlauge, die zum einen zu einer rauheren und rissigeren Elektrodenoberfläche und zum anderen zu einer Leistungssteigerung von bis zu 20 % führen kann, sofern die Polyacrylsäure nicht dem zweiten Additiv Neutrol TE kombiniert wird. Elektroden die mit Fasern zur mechanischen Stabilisierung der Katalysatorschicht versetzt worden sind, zeigen speziell für die kurze Karbonfaser S241 in den Elektroden eine reproduzierbar gute mechanische Stabilität. Diese Veränderungen der Elektrodenstruktur führten bei Einsatz des Rußes XC72R auf höhere Zelleistungen (ca. 15 %) als eine vergleichbare Standardelektrode.

Die Variationen des Lösungsmittels zeigten in Kapitel 4.3.2 bereits einen deutlichen Einfluß auf die Dispersionsstruktur und damit die Aggregatgröße. Die Veränderungen in der Dispersion lassen sich nachweislich anhand der Oberflächenmorphologie der aus diesen Dispersionen über Rakeln hergestellten Elektrodenoberflächen zeigen. Dispersionen, die mit Toluol oder N-Butylacetat hergestellt werden, führen auf größere Aggregate (von mindestens 800 nm) die als Agglomeratansammlungen auf den Oberflächen der Elektroden zu erkennen sind. Das bedeutet die Modifikation der Dispersionsstruktur hat einen erheblichen Einfluß auf die erhaltenen Elektrodenstrukturen.

Der Einfluß des Dispergiervfahrens auf die Dispersionsstruktur zeigte, daß dieser in der Beeinflussung der mittleren Aggregatgröße und deren Verteilungsbreite besteht. Die größten Unterschiede sind bei Variation des Dispergiervfahrens in der Oberflächenmorphologie festzustellen gewesen. Die Veränderungen in der Gleichverteilung des Katalysators über die Elektrodenoberfläche und deren Rauigkeit wirken sich in MEA Messungen sehr deutlich aus: Sowohl das Magnetrührwerk als auch der Ultraschallfingerring weisen enge Verteilungen (< 800 nm) bei mittleren Aggregatgrößen von ca. 500-600 nm auf. Die Elektroden lieferten mit ca. 25-37% deutlich höhere Leistung als eine mit dem Ultra Turrax[®] hergestellte Elektrode.

Alle diese Ergebnisse zeigen einen sehr deutlichen Trend: Die Dispersionsstruktur hat einen sehr großen Einfluß auf die Elektrodenstruktur und diese strukturellen Unterschiede in der Elektrode lassen sich sowohl in der Oberflächenmorphologie als auch in den meßtechnisch erfaßbaren Zelleistungen nachweisen.

Elektrodenbezeichnung	Maximale Zelleistung [mW/cm ²]	Prozentuale Veränderung in Bezug auf die Standardelektrode [%]
Standard	40	-
Polyacrylsäure PA971 als Lösung mit Nachbehandlung	48	20
Karbonfaser S241	46	15
Ultraschalldispersion	50	25
Dispersion mit Magnetrührwerk	55	37,5

Tabelle 5.4 Zelleistungen und prozentuale Veränderung in Abhängigkeit des eingesetzten Additivs und Dispergiervfahrens

Die optimierten Elektroden in Tabelle 5.4 zeigen alle eine Leistungssteigerung im Vergleich zu der Standardelektrode auf. Dies ist auf die strukturellen Veränderungen der Dispersion und der daraus resultierenden verbesserten Dreiphasenzone zurückzuführen. Gleichzeitig lassen sich durch den Einsatz des geträgerten Katalysators bei einer geringen Belegung (< 2 mg Edelmetall je cm²) bei der mit Polyacrylsäure versetzten Elektrode die Fertigungskosten reduzieren.

6 STATISTISCHE VERSUCHSPLANUNG UND -AUSWERTUNG

Ausgehend von den bisherigen Ergebnissen zur reproduzierbaren Herstellung von Katalysatordispersionen und –elektroden wird in diesem Kapitel die Methode der statischen Versuchsplanung angewandt, um die Elektrode hinsichtlich ihrer Zusammensetzung und Herstellung weiter zu optimieren.

Eine gängige Methode unbekannte Ursache-Wirkungsbeziehungen experimentell zu untersuchen ist die Einfaktormethode: Dabei wird jeweils eine Prozeßvariable verändert und alle anderen konstant gehalten. Auf diese Weise kann eine sehr hohe Anzahl an Versuchen bei mehreren Prozeßvariablen für eine systematische Analyse entstehen.

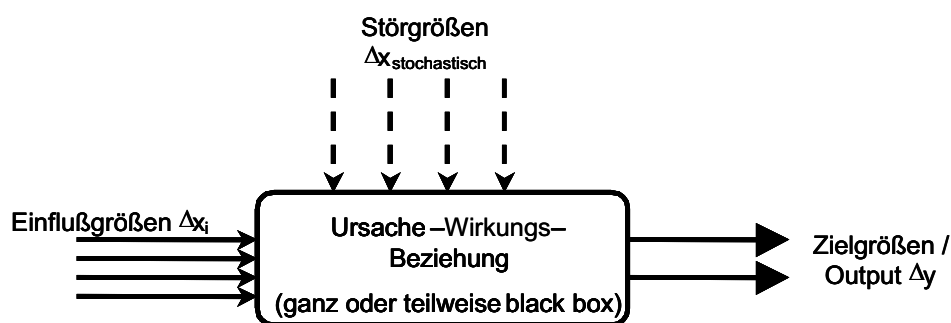


Bild 6.1 Änderung der gemessenen Zielgrößen durch Änderungen der Einflußgrößen und Störgrößen, nach [90, p.3]

Eine Alternative zur Einfaktormethode bietet die bereits 1935 von R.A. Fisher vorgestellte statistischen Versuchsplanung [90, p.1]. Bei der Analyse eines ganz oder teilweise unbekannten Systems (Bild 6.1) ist der Einfluß der Einflußgrößen Δx_i und der Störgrößen $\Delta x_{\text{stochastisch}}$ auf die Zielgröße Δy oftmals unbekannt. In diesen Fällen sind statistische Methoden hilfreich. Diese führt zu einer erheblichen Reduzierung des Versuchsaufwandes, da sich systematisch mehrere Faktoren gleichzeitig variieren lassen und damit die Gesamtzahl der Versuchen sinkt.

In Abhängigkeit der Einflußgrößen Polyacrylsäure, Faseradditiv, Dispergiervverfahren und dem Edelmetallanteil des Katalysators werden hier mit Hilfe der statistischen Versuchsplanung die wesentlichen Effekte auf die Viskosität und Zelleistung ermittelt. Den Ausgangspunkt bilden die in den vorangegangenen Kapiteln ermittelten optimalen Additivgehalte und Dispergiervverfahren bezogen auf die Zelleistung.

Für jede Einflußgröße werden zwei Stufen entsprechend Tabelle 6.1 festgelegt:

Faktor	Bezeichnung	-	+
A	Polyacrylsäure mit Nachbehandlung	0	0,5 wt% PA
B	Faseradditiv S241	0	0,33 wt% S241
C	Dispergiervverfahren	Ultra Turrax®	Magnetrührer
D	Edelmetallanteil des Katalysators	40 wt% PtRu	60 wt% PtRu

Tabelle 6.1 Parametereinstellungen für die Versuche

Mit Plus (+) sind die optimierten Additivgehalte und Dispergiervverfahren gegenüber dem mit Minus (–) gekennzeichneten Standard festgelegt. Neu eingeführt wird hier der geträgerte PtRu-Katalysator mit einem Edelmetallanteil von 60 %.

Als Versuchsstrategie lassen sich für die vier Faktoren vollfaktorielle oder teilfaktorielle Versuchspläne erstellen: Vollfaktorielle Versuchspläne erfassen alle möglichen Kombinationen der Stufen von Einflußgrößen, hier führt dies auf $2^4 = 16$ Versuche. Der Vorteil liegt darin, daß sich die Effekte aller Einflußgrößen voneinander getrennt betrachten lassen. Als Haupteffekte werden dabei die Wirkungen der einzelnen Einflußgrößen (A, B, C, D) auf die Zielgröße bezeichnet. Weiterhin ergeben sich Effekte durch Kombinationen zwischen den Einflußgrößen, sogenannte 2-, 3- und 4-Faktor-Wechselwirkungen in Bezug auf die Zielgröße.

Über Vorüberlegungen bei der statistischen Versuchsplanung lassen sich oftmals Wechselwirkungen zwischen mehr als zwei Faktoren ausschließen. Dies erfüllt die Forderung die Anzahl der durchzuführenden Versuche möglichst gering zu halten, [90, p. 11]. In dieser Arbeit wird basierend auf bisherigen Erfahrungen angenommen, daß sich dreifach- und vierfach-Wechselwirkungen zwischen den Einflußgrößen nicht signifikant auswirken.

Aufgrund dieser Vernachlässigung reduziert sich die Versuchszahl von 16 auf $2^{4-1} = 8$, den dazugehörigen Versuchsplan zeigt Tabelle 6.2. Die mit diesem Plan zu untersuchenden Zielgrößen sind für die Verarbeitung der Katalysatordispersionen die Viskosität und für die Anwendung die Zelleistung bei 400 mV sowie das Leistungsmaximum.

Der wesentliche Vorteil des Versuchsplanes (Tabelle 6.2) liegt darin, daß sich über acht Versuche die Haupteffekte getrennt von den Zweifaktor-Wechselwirkungen betrachten lassen. Die Zweifaktor-Wechselwirkungen sind jeweils überlagert. Nur für den Fall, daß sich diese als signifikant in Bezug auf die Zielgröße erweisen, sind weitere Detailpläne zur Untersuchung dieser Wechselwirkungen erforderlich.

Versuch	A	B	C	AB CD	AC BD	BC AD	D
1	-1	-1	-1	+1	+1	+1	-1
2	+1	-1	-1	-1	-1	+1	+1
3	-1	+1	-1	-1	+1	-1	+1
4	+1	+1	-1	+1	-1	-1	-1
5	-1	-1	+1	+1	-1	-1	+1
6	+1	-1	+1	-1	+1	-1	-1
7	-1	+1	+1	-1	-1	+1	-1
8	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1

Tabelle 6.2 Aufstellung des 2^{4-1} Versuchsplans

Die Ergebnisse der Messungen von Viskosität und der Zelleistung lassen sich nach [91, p. 98] zu Effekten der Einflußfaktoren und Wechselwirkungen berechnen. Diese werden in den folgenden Bildern als Balkendiagramme dargestellt. Je größer ein Balken ist, desto größer ist der Effekt dieses Einflußfaktors auf die Zielgröße.

Für die Anpassung der Dispersionen an das Beschichtungsverfahren spielen die Einflußgrößen auf die Viskosität der Katalysatordispersion die größte Rolle. Die Effekte der Einflußgrößen auf die Viskosität sind in Bild 6.2 dargestellt.

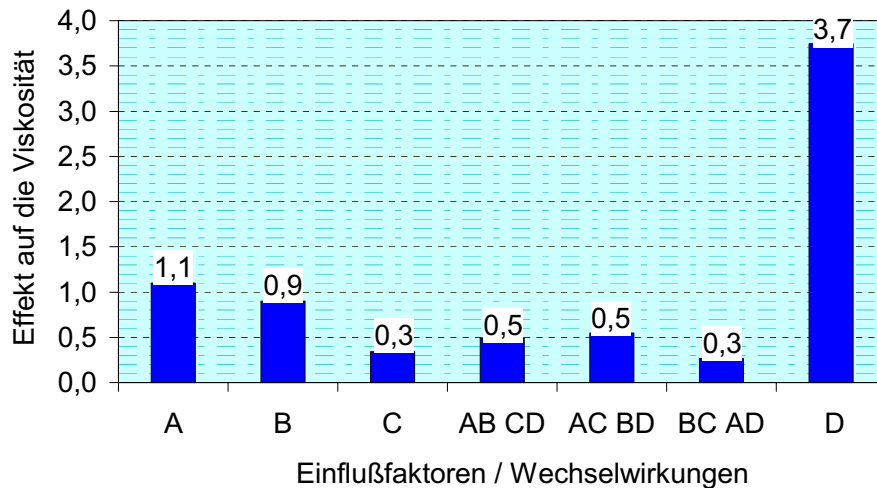


Bild 6.2 Effekt der Einfluß- und Wechselwirkungsgrößen auf die Viskosität der Katalysatordispersion

Der Haupteinfluß auf die Viskosität der Dispersionen wird vom Edelmetallanteil des Katalysators (D) ausgeübt. Darauf folgt die Polyacrylsäure (A) und das Faseradditiv S241 (B). Neben den aus den vorherigen Kapiteln bekannten Viskositätssteigerung aufgrund des

Zusatzes von Polyacrylsäure und der Viskositätsherabsetzung als Folge des Faseradditivs kommt hier mit dem Edelmetallanteil des Katalysators ein weiterer bedeutender Effekt hinzu.

Für die Anwendung dieser aus verschiedenen Dispersionen hergestellten Elektroden, beispielsweise in einem Stack, wird eine hohe Zelleistung bei einer Spannung von 400mV gefordert. Diese wird nach Bild 6.3 im wesentlichen von dem Edelmetallanteil des Katalysators (D) beeinflusst. Einen deutlich kleineren Einfluß haben das Dispergiervverfahren (C) und die Wechselwirkungen zwischen Polyacrylsäure - Dispergiervverfahren (AC) und Faseradditiv – Edelmetallanteil des Katalysators (BD). In Übereinstimmung mit den zuvor in Kapitel 6.1 gezeigten Ergebnissen ist nahezu kein Effekt der nachbehandelten Polyacrylsäure und der Karbonfaser S241 auf die Zelleistung zu erkennen.

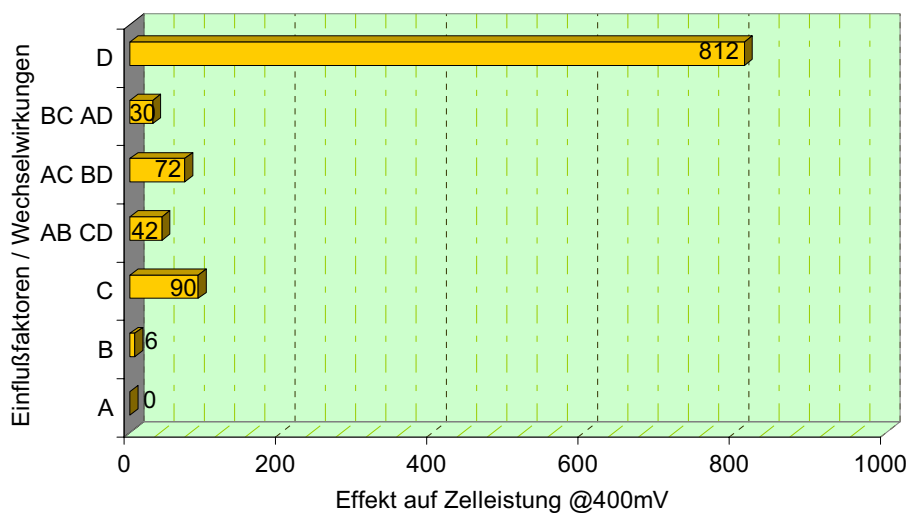


Bild 6.3 Effekt der Einflußgrößen und Wechselwirkungen zwischen diesen auf die Zelleistung bei 400mV

Für die Effekte auf die maximale Zelleistung (Bild 6.4) zeigt sich ebenfalls der Edelmetallanteil des Katalysators als die Haupteinflußgröße. Einen geringeren Einfluß weisen die Zweifaktorwechselwirkungen zwischen Polyacrylsäure-Dispergiervverfahren (AC) und Faseradditiv-Edelmetallanteil (BD), sowie Faseradditiv-Dispergiervverfahren (BC) und Polyacrylsäure-Edelmetallanteil (AD) sowie das Dispergiervverfahren (C) auf. Der geringe Einfluß allein der Additive bestätigt sich ebenfalls für die maximale Zelleistung.

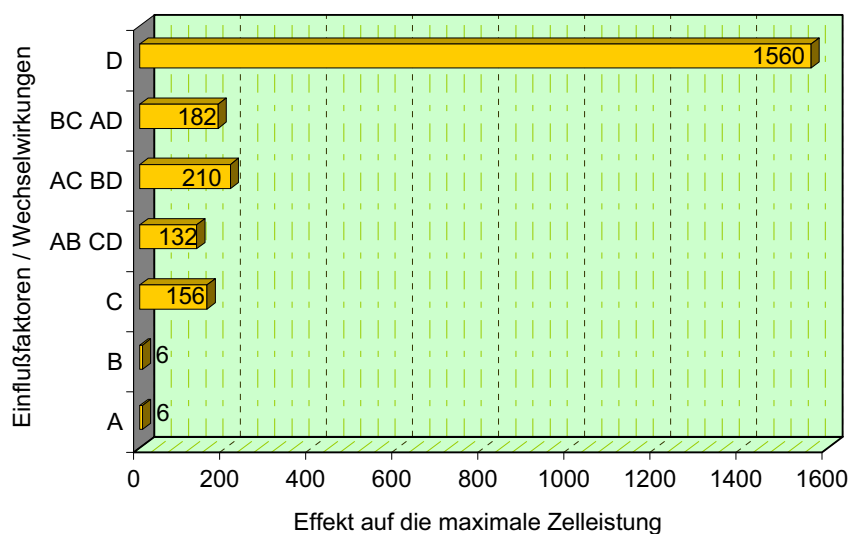


Bild 6.4 Effekt der Einflußgrößen und Wechselwirkungen zwischen diesen auf die maximale Zelleistung

Im Vergleich zu der in dieser Arbeit verwendeten Standardelektrode (Versuch-Nr.1) ergeben sich die in Tabelle 6.3 gegenübergestellten maximalen Zelleistungen für die untersuchten Elektroden und die berechneten Leistungsveränderungen.

Versuch-Nr.	Zusammensetzung der Dispersion / Elektrode	Maximale Zelleistung [mW/cm ²]	Leistungssteigerung im Vergleich zum Standard [%]
1	40%PtRu+UT (Standard)	46	-
2	60%PtRu+PA+UT	63	37
3	60%PtRu+Faser+UT	77	67
4	40%PtRu+Faser+PA+UT	57	24
5	60%PtRu+MG	59	28
6	40%PtRu+PA+MG	51	11
7	40%PtRu+Faser+MG	37	-20
8	60%PtRu+Faser+PA+MG	57	24

Tabelle 6.3 Maximale Zelleistungen und Leistungssteigerung (UT: Ultra Turrax[®]; MG: Magnetrührer; PA: Polyacrylsäure)

Die in der Tabelle 6.3 aufgeführten maximalen Leistungswerte zeigen für den höheren Edelmetallanteil des Katalysators eine ca. 67 %ige Steigerung gegenüber dem Standard, sofern Faseradditive eingesetzt werden und die Dispergierung mit dem Ultra Turrax[®] erfolgt. Für die relativ geringe Edelmetallbelegung der MEA von ca. 3,5 mg/cm² mit einem geträgerten

Katalysator ist diese unter Umgebungsdruck und –luft gemessene Zelleistung verglichen mit Literaturwerten gut, siehe beispielsweise [24].

Die Kombination des höheren Edelmetallanteils mit der Polyacrylsäure und Einsatz des Ultra Turrax® führt auf eine Leistungssteigerung von ca. 37 %. Zwischen den Versuchen 4,5 und 8 lassen sich keine wesentlichen Leistungsunterschiede erkennen, da ein Meßfehler von ca. 3 mW/cm² bei der Leistungsmessung zu berücksichtigen ist.

Zusammenfassend läßt sich somit sagen, daß die Leistungssteigerung im wesentlichen auf den Edelmetallanteil des geträgerten Katalysators zurückzuführen ist. Für die Zelleistung ist bei einem bestimmten Katalysator das Dispergiervfahren und die Kombination von diesem mit den Additiven relevant: Als günstigste Kombination hat sich in diesen Versuchen der geträgerte 60%ige Katalysator mit dem Zusatz der Karbonfaser S241 bei Dispergierung mit dem Ultra Turrax® erwiesen.

7 ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

Die Brennstoffzelle weist gegenüber anderen Energieerzeugungs- oder Speichersystemen vergleichsweise hohe Herstellungskosten auf, was beispielsweise auch in geringen Marktanteilen zum Ausdruck kommt. Aus Entwicklungssicht ist die Direktmethanolbrennstoffzelle (DMFC) in Ihrer Entwicklung zur Produktion in größeren Serien bereits weit fortgeschritten. Der Hauptansatzpunkt eine kostentechnische Weiterentwicklung der DMFC sind die Materialkosten, welche weitestgehend auf den bisher hohen Edelmetallanteil von ca. 8 mg/cm² Edelmetall je MEA zurückzuführen sind.

Kostensenkend und damit technologietreibend wirkt sich somit ein geringerer Edelmetallanteil aus. Daher wird in dieser Arbeit eine Anode mit einer Edelmetallbelegung von ca. 2 mg/cm² entwickelt. Bei unveränderten Fertigungsmethoden bedeutet dies einen erheblichen Leistungsverlust. Eine Reduktion der Katalysatormenge muß daher mit einer höheren Ausnutzung des Katalysators einhergehen. Konkret bedeutet dies die reaktionstechnisch aktiven Dreiphasenzonen der Elektrode hinsichtlich ihrer elektrochemischen und physikalischen Eigenschaften weiterzuentwickeln. Dies kann primär über eine an die Beschichtungstechnik angepaßte Dispersionsstruktur erfolgen: Die Struktur der Dispersion entscheidet über die Morphologie der Elektrode, daß heißt die Katalysatorverteilung, die Aggregatgrößen in der Katalysatorschicht und den von Additiven eingebrachten Verunreinigungen und damit letztendlich über die daraus resultierende Elektrodenkennlinie und Brennstoffzellenleistung. Die Herausforderung besteht in der Identifikation der zahlreichen Parameter, die letztendlich die Struktur der Dispersion beeinflussen und die Leistungsdichte der MEA bestimmen. Sie lassen sich in die Material- und die Herstellungsparameter aufteilen. Materialparameter sind zum Beispiel der Katalysator und das Nafion, während unter den Herstellungsparametern beispielsweise die Zusammensetzung der Dispersion und deren Dispergierung zu verstehen ist.

- In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, daß die zur Dispergierung der Katalysatoren verwendeten Lösungsmittel und das Dispergiervfahren einen wesentlichen Einfluß auf die Struktur der Dispersion und damit der daraus hergestellten Elektrode haben. Weiterhin konnte demonstriert werden, wie sich diese Strukturen durch veränderliche Herstellparameter positiv in Bezug auf Zelleistung beeinflussen lassen.

Eine weitere Strategie zur Kostensenkung ist der Einsatz halbautomatischer bzw. maschineller Herstellungsverfahren für Elektroden. Damit verbunden sind spezielle Anforderungen an die Katalysatordispersionen. Bei der hier eingesetzten Rakelbeschichtung auf Gasdiffusionsschicht führt dies dazu, daß die Fließeigenschaften der Katalysatordispersionen und die mechanische Stabilität der Elektrode an den Beschichtungsprozeß anzupassen sind. Üblicherweise werden für diese Aufgaben Additive eingesetzt; die Vielzahl möglicher Additive erfordert eine zielgerichtete Auswahl. Anhand von Verarbeitungskriterien und des Einflusses auf die Zelleistung führte die individuelle Bewertung der Additive auf die Polyacryl-

säure PA971 zur Modifikation der rheologischen Eigenschaften. Ein optimierter Anteil von 0,5 wt% Polyacrylsäure in der Elektrode weist eine ähnliche Oberflächenmorphologie und Zelleistung wie eine Standardelektrode auf. Ein Nachbehandlungsschritt, welcher dazu dient die Polyacrylsäure weitestgehend aus der Elektrode zu entfernen, führte zu einer Leistungssteigerung von ca. 20 % im Vergleich zum Standard. Die hohen mechanischen Belastungen der Gasdiffusionselektrode bei der Verarbeitung durch Umlenken und Wickeln erfordern weitere Additive. Von der Auswahl an Graphit- und Karbonfasern weist die kurze Karbonfaser S241 mit einem Faseranteil von 33 wt% eine hohe anisotrope Faserausrichtung und demzufolge eine gute mechanische Stabilisierung der Katalysatorschicht auf. Dabei kann eine Leistungssteigerung von ca. 15 % gegenüber der Standardelektrode verzeichnet werden. Für den Einsatz der Additive läßt sich damit folgende Aussage treffen:

- Die Polyacrylsäure PA971 konnte mit 0,5 wt% erfolgreich für die Anpassung der rheologischen Eigenschaften der Katalysatordispersionen zur Rakelbeschichtung eingesetzt werden, ohne dabei die Leistung zu beeinträchtigen. Eine zusätzlich durchgeführte Nachbehandlung führt zu einer Leistungssteigerung von ca. 20 %.
- Die hohe anisotrope Ausrichtung der Karbonfaser S241 wirkt mechanisch stabilisierend und führt zu einer Leistungssteigerung von ca. 15 %.

Die zeitliche Veränderung der Dispersionsstruktur- und Zusammensetzung aufgrund von Agglomerations- und Sedimentationseffekten führt zu unterschiedlichen Elektroden-eigenschaften. Neben den Fließeigenschaften, der mechanischen Stabilität der Elektrode sowie der Struktur einer Dispersion muß daher zugleich auch dessen zeitliche Stabilität betrachtet werden, um mittels halbautomatischer oder maschineller Beschichtungsverfahren reproduzierbare Elektroden mit gleichbleibender Qualität herstellen zu können.

Neben den Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Komponenten einer Katalysatordispersion tragen die Additive zu weiteren Wechselwirkungen bei. Daher stellen die Wechselwirkungen die zentrale Herausforderung bei der Dispersionsformulierung und einer darauf aufbauenden Systematisierung dar: Für eine systematische Optimierung der Dreiphasenzone der Elektrode ist damit ein Forschungsziel ein fundiertes Modell für die komplexen interpartikulären Wechselwirkungen innerhalb eines Lösungsmittels in der Dispersion aus Partikeln, Ionomer, Additiven und weiteren Lösungsmitteln abzuleiten. Eine Herausforderung zur Analyse der Wechselwirkungen zwischen den Komponenten in einer Katalysatordispersion stellt dabei die geeignete meßtechnische Erfassung der darin ablaufenden Vorgänge dar: Bisherige Meßmethoden wie beispielsweise die Laserbeugung zur zeitlichen Erfassung des Sedimentationsverhaltens erforderten starke Verdünnungen der viskosen und lichtabsorbierenden Katalysatordispersionen. Die für eine Elektrodenherstellung erforderliche Übertragbarkeit der Meßergebnisse auf die bei der Produktion eingesetzten konzentrierten Dispersionen ist daher in Frage zu stellen. Eine Lösungsmöglichkeit ist die hier für Katalysatordispersionen eingesetzte und weiterentwickelte akustische Zetapotential Meßmethode. Sie erlaubt für Ruß- und Katalysatordispersionen relative Aussagen

insbesondere auch bei hohen Feststoffkonzentrationen. Damit konnte ein erstes Verständnis der Vorgänge innerhalb der Dispersion gewonnen werden.

- Die pH-Wert abhängigen Zetapotentialmessungen zeigen, daß die interpartikulären Wechselwirkungen in den Dispersionen wesentlich von den Oberflächengruppen beeinflusst werden. Da der Katalysator herstellungsbedingt andere Oberflächengruppen als der Ruß trägt, sind dementsprechend kaum Korrelationen zwischen dem geträgerten Katalysator und dessen Trägermaterial XC72R festzustellen.

Sowohl Ruß- als auch Katalysatordispersionen in wäßrig-alkoholischen Lösungsmitteln zeigen eine starke Beeinträchtigung der Dispersionsstabilität bei erhöhter Ionenkonzentration. Zurückgeführt wird diese auf eine Verschiebung des Gleichgewichts von den abstoßenden elektrostatischen zu den anziehenden van-der-Waals Wechselwirkungen. Dies gilt auch, wenn das Ionomer zugesetzt wird.

Die starken attraktiven interpartikulären Wechselwirkungen lassen sich erfolgreich und effektiv durch die rheologisch und sterisch stabilisierend wirkende Polyacrylsäure PA971 abschwächen. Die Dispersion bleibt dann selbst bei hohen Ionenkonzentrationen stabil. Für das Ionomer Nafion ließ sich dagegen kein sterisch stabilisierender Effekt feststellen.

Der Einsatz der weiterentwickelten und erstmalig zur Messung der Stabilität von Katalysatordispersionen eingesetzten akustischen Zetapotential Meßmethode führt zu folgenden Ergebnissen:

- Die wäßrig-alkoholischen Ruß- und Katalysatordispersionen weisen aufgrund abgeschwächter elektrostatischer Wechselwirkungen eine verminderte Dispersionsstabilität bei hohen Ionenkonzentrationen auf.
- Die Polyacrylsäure PA971 zeigte sich als gut geeignetes Additiv zur sterischen Stabilisierung der Dispersion. Für das Nafion läßt sich dieser Effekt der Polymeradsorption auf den Partikeloberflächen und damit der sterischen Stabilisierung des Katalysators nicht zeigen.

Die Zetapotentialmessungen zeigen, daß eine Beeinflussung der Katalysatordispersion über elektrostatische Wechselwirkungskräfte erfolgreich ist. Aufbauend auf diesen Ergebnissen erfolgte daher in einem weiteren Schritt die Modifikation der interpartikulären elektrostatischen Wechselwirkungskräfte über die Dielektrizitätskonstante verschiedener Lösungsmittel. Dies führt gleichzeitig zu einer Modifikation der Dispersionsstruktur über die aus den Wechselwirkungen resultierende Aggregatgrößenverteilungen. Da die Struktur von Ruß- bzw. Katalysatoraggregaten geprägt ist, kommt für die Untersuchung des Einflusses der Lösungsmittel und der Dispergiervorgänge auf die Eigenschaften der Dispersion die optische Partikelgrößenmessung zum Einsatz. Der Arbeitsbereich und damit der relevante Konzentrationsbereich für die Anwesenheit interpartikulärer Wechselwirkungen konnte mittels akustischer Abschwächungs- und Zetapotentialmessungen auf 0,005 Vol-% bis 0,06 Vol-% eingeschränkt werden.

Die Partikelgrößenmessungen wurden mit Hilfe der Kreuzkorrelation durchgeführt, eine Meßmethode, die bisher noch nicht für die Untersuchung von Katalysatordispersionen für die Herstellung von Brennstoffzellenelektroden eingesetzt wurde. Diese läßt sich nach einer Anpassung der Auswertemethode für die Analyse der Aggregatgrößen und der Dispersionsstabilitäten auf konzentrierte Katalysatordispersionen anwenden.

Mittels der Aggregatgrößenmessung in unterschiedlichen Lösungsmitteln konnte gezeigt werden, daß sich in Abhängigkeit von der mittleren Aggregatgröße und der Verteilungsbreite stabile Dispersionen herstellen lassen: Verteilungen die eine Breite von weniger als 200 nm und eine mittlere Aggregatgröße von kleiner als 600 nm aufweisen, führen zu hohen Dispersionsstabilitäten, wie beispielsweise für Butanol und Hexanol. Die Strukturmodifikationen führen damit gleichzeitig zu einer elektrostatischen Stabilisierung der Dispersion und bieten somit eine Alternative zur Polyacrylsäure.

Basierend auf dem Modellgedanken, daß sich die Struktur der Dispersion auf die Elektrodenstruktur auswirkt, erfolgt für die Variation der Lösungsmittel eine Verifizierung des Wechselwirkungsmodells über die Elektrodenoberfläche. Die Aggregatgrößenmessung lieferte extreme Verteilungsbreiten von kleiner als 200 nm bis weit über 800 nm bei gleichzeitig schwankender mittlerer Aggregatgröße. Diese Schwankungen übertragen sich auf die Oberfläche der Elektrode und können dort bei großen mittleren Aggregatgrößen als Aggregat- oder Agglomeratansammlung nachgewiesen werden, wie beispielsweise für Toluol. Damit bestätigt sich die Vorstellung, daß sich die Strukturen der Dispersion, aufgrund von elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Komponenten der Katalysatordispersion, auf die Elektrodenstruktur überträgt.

Läßt sich die Aggregatgröße im wesentlichen über das Lösungsmittel einstellen, so ist die Breite der Verteilung durch das Dispergiervfahren eingeschränkt. Die engste Verteilungsbreite konnte für die Herstellung der Dispersion mit dem Dreiwalzenstuhl gemessen werden, in aufsteigender Reihenfolge folgen der Ultraschallfinger, das Magnetrührwerk und der Ultra Turrax®.

Am deutlichsten wird die Oberflächenmorphologie der Elektroden durch die Variation des Dispergiervfahrens beeinflusst. Sehr homogene und feinverteilte Katalysatorpartikel auf der Oberfläche lassen sich für das Magnetrührwerk und den Ultraschallfinger erhalten. Die maximalen Leistungen von ca. 55 und 45 mW/cm² führen zu Leistungssteigerungen von ca. 37 % bzw. 25 % gegenüber einer Standardelektrode. Damit kommt als weiterer Parameter für das Modell neben der mittleren Aggregatgröße die Verteilungsbreite hinzu. Die Katalysatordispersionen, die eine enge Verteilung mit kleiner mittlerer Aggregatgröße (< 650 nm) aufweisen, führten zu sehr homogenen Elektrodenoberflächen und damit zu einer sehr gleichmäßigen Katalysatorverteilung, die sich in höheren Zelleistungen ausdrückt.

- Die Variation der Lösungsmittel modifiziert die elektrostatischen Wechselwirkungen und damit die Aggregatgröße sowie die Dispersionsstabilität.

- Die Breite der Aggregatgrößenverteilung wird durch das Dispergiervfahren eingestellt und hat einen wesentlichen Einfluß auf die Elektrodenstruktur hinsichtlich der Oberflächenmorphologie und der elektrochemischen Leistung. Es konnte gezeigt werden, daß die Dispersion mit Magnetrührwerk und Ultraschallfinger auf deutliche Leistungssteigerungen von bis zu 37 % führten.

Da die Anzahl der möglichen Einflußgrößen hoch ist und eine Untersuchung jedes einzelnen Einflusses und deren Kombination untereinander umfangreiche Meßreihen erfordern würde, kam für diese Aufgabe die Statistische Versuchsplanung zum Einsatz. Als Einflußparameter wurden die Additive Polyacrylsäure PA971 und die Karbonfaser S241, das Dispergiervfahren und der Edelmetallanteil des Katalysators hinsichtlich ihres Einflusses auf die Viskosität und Zelleistung untersucht. Das Ergebnis dieser Untersuchung zeigt, daß der Edelmetallanteil des Katalysators sich neben den Additiven als entscheidend für die Einstellung der Dispersionsviskosität erweist. Die elektrochemische Charakterisierung zeigt, daß das Dispergiervfahren nach dem Edelmetallanteil des Katalysators das größte Potential für eine Leistungssteigerung aufweist. In den betrachteten Versuchen führte dies zu einem Anstieg der Leistung von ca. 67 % gegenüber 37 % beim Wechsel des Dispergiervfahrens vom Ultra Turrax® auf den Magnetrührer. Die Additive weisen einen vernachlässigbar geringen Effekt auf die Zelleistung auf und bestätigen damit die bisherigen Versuchsergebnisse. Unabhängig vom Edelmetallanteil führt der Einsatz der Polyacrylsäure und deren Nachbehandlung zu einer Leistungssteigerung von 20 bis zu 37 %.

Das sich aus den Teilergebnissen des Additiveinsatzes von Polyacrylsäure und Karbonfaser und der Strukturmodifikation mittels Dispergiervfahren optimierte Dispersionszusammensetzungen ergeben, zeigen die Ergebnisse der Statistischen Versuchsplanung:

- Auf die Zelleistung hat das Dispergiervfahren nach dem Edelmetallanteil des Katalysators den größten Effekt und bietet damit für einen bestimmten Katalysator das größte Potential zur Leistungssteigerung.
- Der eingesetzte 60 %ige Katalysator zeigt in Kombination mit der Karbonfaser S241 bzw. der Polyacrylsäure bei Dispergierung mit dem Ultra Turrax® die besten Leistungen mit 77 mW/cm².

Die Strukturuntersuchungen der Elektrode könnten in weiterführenden Arbeiten durch Schnitte senkrecht zur Elektrodenoberfläche ergänzt werden. Diese ermöglichen das Identifizieren von Inhomogenitäten in der Schicht und liefern somit Informationen über den Einfluß der Beschichtungsparameter auf die Struktur der Elektrode ausgehend von der Dispersion. Diese Art der detaillierten Strukturanalyse der Elektrode kann beispielsweise Aufschluß über die Optimierung des Katalysator zu Ionomeranteils und somit der Ausbildung der Dreiphasenzone oder der Verarbeitung der Dispersion liefern. Die Analyse der Elektrodenstruktur liefert so einen wesentlichen Beitrag zur Ableitung einer Korrelation zwischen den Eigenschaften einer Dispersion und der daraus hergestellten Elektrode.

Des weiteren lassen sich die Rißanteile der Elektrodenschichten analysieren und ebenfalls als meßbarer Parameter zur Korrelation zwischen Dispersions- und Elektrodenstruktur verwenden. Die Ableitung und das Verständnis für diese Korrelation dient der Zielsetzung einer abgestimmten Optimierung der Struktur hinsichtlich Zusammensetzung der Dispersion und den daraus folgenden Eigenschaften der Elektrode.

Die im Rahmen dieser Arbeit erarbeiteten Methoden eignen sich sehr gut zur Untersuchung und Beschreibung der Stabilität und Struktur von Dispersionen. Der gewählte systematische Untersuchungsansatz von der Theorie der Wechselwirkungen zwischen den Partikeln in einer Dispersion über die daraus resultierende Struktur bis hin zur Elektrode zeigt einen ersten Beitrag zur Anpassung der Elektrodenstruktur auf die Anforderungen einer Gasdiffusionselektrode mittels Rakeltechnik und damit der kostenoptimierten Brennstoffzellenproduktion auf.

8 ABKÜRZUNGEN, FORMELZEICHEN

8.1 Abkürzungen

Abkürzung	Bedeutung
µm	Mikrometer
BET	Ermittlung der spezifischen Oberfläche durch Adsorption nach Brunauer, Emmett und Teller
BSE	Backscattering electron
bzw.	beziehungsweise
ca.	circa
CVD	Chemisches Aufdampfverfahren (chemical vapour deposition)
CVP	colloid vibration potential
ESA	electronic sonic amplitude
F	Fluor
GDL	Gasdiffusionsschicht (gas diffusion layer)
IEP	Isoelektrischer Punkt
lam	laminar
m	Meter
MEA	Membranelektrodeninheit (membrane electrode assembly)
mind.	mindestens
MS	Massenspektrometrie
n	Brechungsindex
n.d.	nicht durchgeführt
NaCl	Kochsalz
NaOH	Natronlauge
nm	Nanometer
Pt	Platin
PZC	Point of zero Charge
Ru	Ruthenium
S	Schwefel
turb	turbulent
usw.	und so weiter
vgl.	vergleiche
z.B.	zum Beispiel
ZP	Zetapotential

8.2 Formelzeichen

Formelzeichen	Einheit	Bedeutung
∇	[-]	Nabla Operator
a	[m]	Radius der Partikel
a	[m]	Partikeldurchmesser
A'	[J*m ⁶]	Experimentell zugängliche Konstante
A_{123}	[J]	Konstante nach Lifshitz
A_H	[J]	Hamakerkonstante
A_{M0}	[J]	Hamakerkonstante des Mediums im Vakuum
A_{P0}	[J]	Hamakerkonstante des Partikels im Vakuum
A_{PMP}	[J]	Hamakerkonstante von Partikeln P im Medium M (Gl.3.15)
At%	[%]	Atomprozent
B'	[J*m ¹²]	Konstante des Lennard-Jones-Potentials (Kapitel3)
C	[F]	Kapazität der einzelnen Schichten
d	[m]	Abstand zwischen zwei Molekülen (Kapitel 3)
d	[m]	Abstand der elektrischen Ladungen
e	[C]	Elementarladung $1,6022 \cdot 10^{-19}$
F_C	[N]	Coulombsche Kraft
g	[m/s ²]	Erdbeschleunigung 9,81
H	[m]	Abstand der Partikel
h	[m]	Entfernung
H	[m]	Abstand der Partikelzentren (Gl. 3.11)
H	[m]	Abstand zwischen den Partikeln oder zweifache Kettenlänge der Polymere
k	[J/K]	Boltzmann Konstante $1,3806 \cdot 10^{-23}$
n_0	[mol/m ³]	Konzentration im bulk
q_1, q_2	[C]	Elektrische Ladungen 1 und 2
T	[K]	Temperatur
Vol-%	[%]	Volumenprozent
W	[-]	Stabilitätsverhältnis
wt%	[%]	Gewichtsprozent
x, y	[nm]	Partikel- bzw. Aggregatgröße der kollidierenden Partikel bzw. Aggregate
z	[-]	Ionenwertigkeit
ρ_F	[kg/m ³]	Fluiddichte
Φ_0	[V]	Potential an der Partikeloberfläche
ΔG	[J]	Freie Gesamtwechselwirkungsenergie

ΔG_A	[J]	Freie Anziehungsenergie
ΔG^{ab}	[J]	Freie Abstoßungsenergie
ΔG_A^L	[J]	Freie Anziehungsenergie nach Lifshitz
ΔG^{an}	[J]	Freie Anziehungsenergie
ΔG_{PMP}^d	[J]	Freie dispersive Wechselwirkungsenergie zwischen Partikeln P und Medium M
ΔG_M	[J]	Gesamte freie Wechselwirkungsenergie im Maximum
ΔG_R^{NP}	[J]	Freie abstoßende Wechselwirkungsenergie im nicht polarem (NP) Medium
ε	[W/kg]	Massenspezifischer Leistungseintrag
ε_0	[C/(V*m)]	Elektrische Feldkonstante
ε_r	[-]	Relative Dielektrizitätskonstante
η	[Pas]	Dynamische Viskosität des Fluids
κ	[1/m]	Debye-Hückel Länge
ρ	[C/m ³]	Ladungsdichte

9 LITERATUR

- [1] Lagaly, Gerhard: Dispersionen und Emulsionen. Steinkopff Verlag, 1997, Kapitel 1
- [2] Rumpf, H.: Über die Eigenschaft von Nutztäuben. In: Staub-Reinhaltung der Luft 27, 1967, S.3-13
- [3] Krekel, J.; Polke, R.: Quality assurance in process-development. In: Chem. Ing. Techn. 64, 1992, S. 528-532
- [4] Persönliche Mitteilung, Dr. Hoheisel, Fortbildungsveranstaltung: „Nanopartikuläre Systeme“ am 18.11.04 in Leverkusen
- [5] Morrison, Ian D.; Ross, Sydney: Colloidal Dispersions, Suspensions, Emulsion and Foams. Wiley Verlag, New York, 2002
- [6] Everett, Douglas H.: Grundzüge der Kolloidwissenschaft. Steinkopff Verlag Darmstadt, 1992, S.36
- [7] Peukert, Wolfgang; Schwarzer, Hans-Christoph; Stenger, Frank: Control of aggregation in production and handling of nanoparticles. In: Chemical Engineering and Processing In Press, 2004
- [8] Dörfler, H.-D.: Grenzflächen und kolloid-disperse Systeme. Springer Verlag, 2002
- [9] Bockris, JO.M.; Conway, B.E.; Yeager, E.: Comprehensive Treatise of Electrochemistry, Vol. 1, The Double Layer, Plenum Press, New York, 1984
- [10] Smoluchowski, M. von: Versuch einer mathematischen Theorie der Koagulationskinetik kolloidaler Lösungen. In Z. Phys. Chem. 92, 1917, S.129-168
- [11] Fuchs, N.: Zur Theorie der Koagulation. In: Z. Physik Chem. A, 1934, 171, S.199-208
- [12] Hunter, Robert, J.: Zeta Potential in Colloid Science, Principles and Applications. London: Academic Press, 1988, S.243
- [13] Mersmann, A.; Braun, B.; Loeffelmann, L.: Prediction of crystallization coefficients of the population balance. In: Chem. Eng. Sci. 57, 2002, S. 4267-4275
- [14] Saffman, P.G.; Turner, J.S.: On the collision of drops in turbulent clouds. In: J. Fluid Mech. 1, 1956, S. 16-30
- [15] Zlokarnik, Marko: Rührtechnik, Theorie und Praxis. Springer Verlag Berlin, 1999
- [16] Ogura, Shizuo; Kamiigusa, Suginami-ku; Mokudai, Hidehisa; Maginu, Miyamae-ku; Kawasaki-shi, Kanagawa-ken; Murata, Makoto; Fujimi, Tsurugashima-shi, Saitama-ken; Davies, Barrie, Linton: Lithium battery and electrode. Aventis Research & Technologies GmbH & Co. KG. World Patent Nr. WO99/50921 – veröffentlicht am 7.10.1999
- [17] Yamamoto, Tetsu; Torimachi, Kawagoe-shi, Saitama; Murata, Makoto, Fujimi, Tsurugashima-shi, Saitama: Method for producing membrane of gel composite electrolyte. Aventis Research & Technologies GmbH & Co. KG. World Patent Nr. WO99/44247 – veröffentlicht am 02.09.1999
- [18] Odgaard, Madeline; Yde-Andersen, Steen: Membrane electrode assemblies for direct methanol fuel cells and methods for their production. World Patent Nr. – WO 02/39533A3 eingereicht November 2000
- [19] Odgaard, Madeline; Yde-Andersen, Steen: Membrane electrode assemblies for direct methanol fuel cells and methods for their production. World Patent Nr. WO 02/39533A2 – veröffentlicht am 16.05.2002
- [20] Dubbel, Taschenbuch für den Maschinenbau. Herausgeber: Beitz und Küttner, 1983

- [21] Dukhin, Andrei S.; Goetz, Philip J.; Hackley, Vincent: Modified log-normal particle size distribution in acoustic spectroscopy. In: Colloids and Surfaces A: Physiochemical and Engineering Aspects, 138, (1998), S.1-9
- [22] Bechtel, Siegfried; Gilbert, Norbert; Wagner, Hans-Günther: Grundlagenuntersuchungen zur Herstellung von Emulsionen im Ultraschallfeld – Teil 2. In: Chemie Ingenieur Technik, 72, 2000, S. 450-457
- [23] Yang, Tae-Hyun; Yoon, Young-Gi; Park, Gu-Gon; Lee, Won-Yong; Kim, Chang-Soo: Fabrication of a thin catalyst layer using organic solvents. In: Journal of Power Source, 127, 2004, S. 230-233
- [24] Lindermeir, A.; Rosenthal, G.; Kunz, U.; Hoffmann, U.: On the question of MEA preparation for DMFCs. In: Journal of Power Sources 129 (2004), S.180-187
- [25] Produktinformationen Dreiwalzwerke von der Firma Exakt Vertriebs GmbH; Norderstedt; www.exakt.de; email: info@exakt.de
- [26] Starz, Karl-Anton; Zuber, Ralf; Kaermer, Anita; Fehl, Knut; Koehler, Joachim; Wittpahl, Sandra: Ink for producing membrane electrode assemblies for fuel cells. OMG AG & Co KG, Deutsches Patent Nr. DE10037074 – veröffentlicht am 14.02.2002
- [27] Binder, Matthias; Zuber, Ralf; Vogt, Markus; Heinz, Gerhards: Membrane electrode unit for polymer electrolyte fuel cells and method of producing the same. OMG AG & Co KG. Europäisches Patent Nr. EP 1176653 – veröffentlicht am 30.01.2002
- [28] Produktinformationen Dissolver der Firma VMA-GETZMANN GmbH; Verfahrenstechnik www.vma-getzmann.de; e-mail: info@vma-getzmann.de
- [29] Drosdowski, Günther; Müller, Wolfgang; Scholz-Stubenrecht, Werner; Wermke, Matthias: Fremdwörter Duden. Dudenverlag, Mannheim, 1990
- [30] Mahltig, B.; Müller-Buschbaum, P.; Wolkenhauer, M.; Wunnicke, O.; Wiegand, S.; Gohy, J.-F.; Jérôme, R.; Stamm, M.: Highly Regular Polyampholytic Structures Adsorbed Directly from Solution. In: Journal of Colloid and Interface Science, 242, 2001, S. 36-43
- [31] Plank, J.; Schwerdt, R.; Vlad, D.; Brandl, A.; Chatziagorastou, P.: Kolloidchemische Aspekte zur Verflüssigung von Zementleimen mit Polycarboxylaten. In: Tagung Bauchemie. GDCh-Fachgruppe Bauchemie 7. und 8. Oktober 2004 in Erlangen, S. 58-69
- [32] Uchida, Makato; Aoyama, Yuko; Eda, Nobuo; Otha, Akira: Investigation of the microstructure in the catalyst layer and effects on both persulfonate ionomer and PTFE-loaded carbon on the catalyst layer of polymer electrolyte fuel cells. In: Journal Electrochemical Society, Vol. 142, No.12, 1995
- [33] Denton, Jan; Gascoyne, John Malcom; Thompson, David: Materials for use in catalytic electrode manufacture. Johnson Matthey PLC – GB. Europäisches Patent Nr. EP0731520 – veröffentlicht am 11.09.1996
- [34] Hohenthanner, Claus-Rupert; Greinemann, Franz; Seipel, Peter: Process for manufacturing of catalyst coated membranes and membrane electrode units for fuel cells. OMG AG & Co KG. Europäisches Patent Nr. EP1341250A1 - Veröffentlicht am 3.9.2003
- [35] Mizuno, Seiji; Kawahara, Tatsuya: Fuel cell electrode catalyst solution and production method therefor. Toyota Motor Co Ltd. Deutsches Patent Nr. DE10113764 A1 – veröffentlicht am 18.10.2001
- [36] Wilson, Mahlon S.: Membrane catalyst layer for fuel cells. University of California, Los Alamos NM. United States Patent Nr. US 5,211,984(1993) – veröffentlicht am 18.05.1993
- [37] Gotwals, Michael D.; Jones, Richard E.: Catv return path impairment detection and location system. Wavetek Wandel Goltermann Inc.. World Patent Nr. WO00/13424 – veröffentlicht am 9.3.2000

- [38] Starz, Karl-Anton; Goia, Dan V.; Koehler, Joachim; Baenisch, Volker. Noble metal nanoparticles, a process for preparing these and their use. OMG AG & Co. KG. Deutsches Patent Nr. DE10037071A – veröffentlicht am 21.2.2002
- [39] Gervais, Wesley; Lauritzen, Michael V.; Zychowka, Kristi M.; Vanderark, Lawrence A.; Colbow, Kevin Michael. Aqueous Ionomeric gels and products and methods related thereto. Ballard Power Systems Inc.. United States Patent Nr. US2003/0109631A1 – veröffentlicht am 12.06.2003
- [40] Harms, Michael: Präsentation Carbon Black Fundamentals. Email vom 28.07.2003
- [41] Barrie, C.L.; Griffiths, P.C.; Abbott, R.J.; Kudryashov, E.; Smyth, C.: Rheology of aqueous carbon black dispersions. In: Journal of Colloid and Interface Science, 272, 2004, S.210-217
- [42] Hiroshi, Kato: Gas diffusion layer for solid polymer electrolyte fuel cell. Japan Gore Tex Inc.. Europäisches Patent Nr. EP0869568A1 – veröffentlicht am 7.10.1998
- [43] Clauss, Joachim; Boensel, Harald; Deckers, Gregor; Frank, Georg; Schneller, Arnold; Wittler, Helmut: Material composites and the continuous production thereof. Hoechst AG. World Patent Nr. WO 97/23916 – veröffentlicht am 3.7.1997
- [44] Hulett, Jay S.: Method of making MEA for PEM/SPE fuel cell. General Motors Corporation. United States Patent Nr. US 6,074,692 – veröffentlicht am 13.06.2000
- [45] Vogt, Markus Robert; Starz, Karl-Anton; Koehler, Joachim: Method for production of membrane electrode assemblies for fuel cells. OMG AG & C. KG. Europäisches Patent Nr. EP 1318559A2 – veröffentlicht am 11.06.2003
- [46] Starz, Karl-Anton; Zuber, Ralf; Goettenhauer, Wolfgang; Fehl, Knut; Diehl, Manfred: Method for applying electrode layers on a tape-like polymer electrolyte membrane for fuel cells. Degussa. Europäisches Patent Nr. EP 1037295 B1 – veröffentlicht am 20.9.2000
- [47] Bevers, Dirk; Wagner, Norbert: Verfahren zur Herstellung eines Verbundes aus Elektrodenmaterial, Katalysatormaterial und einer Festelektrolytmembran. Deutsche Forschungsanstalt für Luft- und Raumfahrt e.V. . Deutsches Patent Nr. DE 195 09 749 – veröffentlicht am 02.10.1996
- [48] Narayanan, Sekharipuram; Surampudi, Subbarao; Halpert, Gerald: Direct liquid-feed fuel cell with membrane electrode and manufacturing thereof. California Institute of Technology. United States Patent Nr. US 5,945,231 – veröffentlicht am 31.08.1999
- [49] Starz, Karl-Anton; Zuber, Ralf; Goettenhauer, Wolfgang; Fehl, Knut; Diehl, Manfred: Verfahren zum Aufbringen von Elektrodenschichten auf eine bandförmige Polymer-elektrolytmembran für Brennstoffzellen. Degussa-Hüls AG. Deutsches Patent Nr. DE 19910773A – veröffentlicht am 28.09.2000
- [50] Qi, Zhigang; Kaufman, Arthur: Enhancement of PEM fuel cell performance by steaming or boiling the electrode. Journal of Power Sources 109 (2002) 227-229
- [51] Schoepf, Harald; Trenkler, Thomas: Electrical component and method for producing the same. Epcos AG. World Patent Nr. WO 02/49047 – veröffentlicht am 20.06.2002
- [52] Ripley, Scott Alan; Hirsch, Donald Ivan; Bader, William Frederic: Lamination apparatus and methods. 3M Innovative properties company. United States Patent Nr. US2003/0191021A1 – veröffentlicht am 9.10.2003
- [53] Datz, Armin; Schricker, Barbara; Waidhas, Manfred: Improved gas diffusion electrode, method for producing said electrode and method for waterproofing a gas diffusion electrode. Siemens AG: World Patent Nr. WO 00/13243 – veröffentlicht am 09.03.2000
- [54] Barnes, H.A.; Hutton, J.F.; Walters F.R.S., K.: An Introduction to rheology. Elsevier Verlag, 1989
- [55] Shaw, Duncan: Introduction to Colloid and Surface Chemistry. Butterworths, 1980

- [56] Römpp CD, 9. korrigierte und verbesserte Auflage, Version 1.0
- [57] Khazova, O.A.; Mikhailova, A.A.; Skundin, A. M.; Tuseeca, E.K. Havranek, A.; Wippermann, K.: Kinetics of Methanol Oxidation on Supported and Unsupported Pt/Ru Catalysts Bonded to PEM. In: Fuel Cells, 2002, 2, No.2
- [58] Skoog, D.A.; Leary, J.J.: Instrumentelle Analytik – Grundlagen – Geräte – Anwendungen. Springer Verlag, 1996, S.415-427
- [59] Daniel, F.K.; Goldman, P.: Evaluation of dispersion by a novel rheological method. In: Industrial and Engineering Chemistry, 18, 1946, S. 26-31
- [60] Lechner, M.D.; Gehrke, K.; Nordmeiser, E.H.: Makromolekulare Chemie, Birkhäuser Verlag, Basel, 1993
- [61] Du Pont Produktionformation: General Information on Nafion Membrane for Electrolysis. In: Bulletin 97-01
- [62] Qualitätsprüfzertifikat 2003111301950 nach DIN 55350-18-4.2.2 für Kollidon 17PF. BASF AG
- [63] Bühler, Volker: Kollidon polyvinylpyrrolidone for the pharmaceutical industry, BASF, 2001
- [64] Bacher, Andreas; Asbeck, Peter; Zeh, Harald; Dietrich, Ulf; Schmitz, Marion; Mayer, Theo; Bauer, Werner; Schorm, Andrea: Verwendung von Vinylalkoholpolymerisaten zur Verlängerung der offenen Zeit von wäßrigen Beschichtungsmitteln. Wacker Polymer Systems GmbH. Deutsches Patent Nr. DE10232664 – veröffentlicht am 20.11.2003
- [65] Starz, Karl-Anton; Zuber, Ralf; Kärmer, Anita; Fehl, Knut; Köhler, Joachim; Wittpahl, Sandra: Tinte zur Herstellung von Membran-Elektroden-Einheiten für PEM-Brennstoffzellen. OMG AG & Co. KG. Deutsches Patent Nr. DE 10037074 A1 – veröffentlicht am 14.02.2002
- [66] Schonert, Morten: Entwicklung robuster Katalysatorschichten für die Direkt-Methanol Brennstoffzelle. Masterarbeit an der Hochschule Bremerhaven und FZ-Jülich, 2002
- [67] Produktionformation graphitierten Kohlenstoffasern Doncarbo SG241 und SG249 sowie Kohlenfasern Doncarbo S241 und S242 und MCMB. Ashland-Südchemie-Kernfest GmbH. Februar 2003
- [68] Produktinformationen degussa: Pigmentruße – Technische Daten, 2004
- [69] Produktübersicht Europa S-136 von Cabot, Cabot Cooperation Special Black Division, Hanau, 2004
- [70] Wirth, Karl-Ernst: Einfluß der elektrostatischen Kräfte auf den Mischvorgang. In: 572. Dechema Kolloquium am 19.Feb. 2004 in Frankfurt
- [71] Müller, Rainer: Zetapotential und Partikelladung in der Laborpraxis. Band 37 Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH, Stuttgart 1996
- [72] Xu, Renliang: Particle Characterization: Light Scattering Methods, Kluwer Verlag, 2000
- [73] Hinze, Frank; Ripperger, Siegfried; Stintz, Michael: Praxisrelevante Zetapotentialmessung mit unterschiedlichen Meßtechniken. In: Chemie Ingenieur Technik, 71, S.338-347, 1999
- [74] Bellmann, Cornelia: Stabilität von Dispersionen. In: Chemie Ingenieur Technik (75), 75, 2003, S.662-668
- [75] Quantachrome DT Workshop-Unterlagen, November 2004
- [76] Dukhin, A.S.; Goetz, P.J.: Acoustic Spectroscopy for Concentrated Polydisperse Colloids with High Density Contrast, Langmuir, 12, 21, S. 4987-4997 (1996)
- [77] Allegra, J.R. and Hawley, S.A. Attenuation of Sound in Suspensions and Emulsions: Theory and Experiments, J. Acoust. Amer., 51, S.1545-1564 (1972)

- [78] Hemar, Y, Hermann, N.; Lemarechal, P.; Hocquart, R. and Legeux, F.: Effect medium model for ultrasonic attenuation due to the thermo-elastic effect in concentrated emulsions, J. Phys. II 7, S. 637-647, 1997
- [79] Epstein, P.S. and Carhart R.R. The Absorption of Sound in Suspensions and Emulsions, J. Acoust. Soc. Amer. , 25, 3, 553-565 (1953)
- [80] Temkin, S.: Viscous attenuation of sound in dilute suspensions of rigid particles. In: Journal of the Acoustical Society of America, Vol. 103, 2, S. 838-849, 1998
- [81] O'Brien, R.W.; Cannon, D.W.; Rowlands, W.N.: Electroacoustic Determination of Particle Size and Zeta Potential. In: Journal of Colloid and Interface Science, 173, (1995), 406-418
- [82] Dukhin, Andrei S.; Goetz, Philip J.: Ultrasound for Charaterizing Colloids. Elsevier Verlag Amsterdam, 2002.
- [83] Shilov, V.N.; Borkovskaja, Y.B.; Dukhin, A.S.: Electroacoustic theory for concentrated colloids with overlapped DLs at arbitrary ka I. Application to nanocolloids and nonaqueous colloids, In: Journal of Colloid and Interface Science, 227, S.347-358, 2004
- [84] Persönliche Mitteilung Herr Priester Quantachrome DT Workshop, November 2004
- [85] Hamann, C.H.; Vielstich, W.: Elektrochemie I, Elektrolytische Leitfähigkeit, Potentiale, Phasengrenzen. 1985
- [86] Persönliche Mitteilung Herr Priester, Telefonat 25.02.2005
- [87] Persönliche Mitteilung Herr Lämmle, 01.09.2004
- [88] Schlünder, Ernst-Ulrich: Einführung in die Stoffübertragung. 1996
- [89] Persönliche Mitteilung Herr Ruffing, Telefonat 04.03.2005
- [90] Scheffler, Eberhard: Statische Versuchsplanung und –auswertung. Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1997
- [91] Gimpel, Bernd: Industrielle Versuchsmethodik. Seminarunterlagen
- [92] Finsy, Robert: Particle Sizing by Quasi-Elastic Light Scattering. In: Advances in Colloid and Interface Science, 52, (1994), S.79-143
- [93] Mie, Gustav : Beiträge zur Optik trüber Medien speziell kolloidaler Metallösungen. In: Annalen der Physik, 25, (1908), S. 377-445
- [94] HAAKE RheoWin Software 2.97 für das Rheostress1 der Thermo Electron Cooperation
- [95] Leschonski, Kurt: Partikelmeßtechnik, Vorlesungsskript an der TU Clausthal, 1996

10 ANHANG

10.1 ANHANG A.....	192
A1 Zeitunabhängige Viskositätsmessung – Constant Shear (CS).....	192
A2 Zeitabhängige Viskositätsmessung – Constant Rate (CR).....	192
10.2 Anhang B	193
B1 Chemische Analyse der Carbopole mittels Massenspektroskopie (MS).....	193
B2 Polyvinylpyrrolidone	196
B3 Polyvinylalkohol PVA.....	197
B4 Poly(2-vinylpyridine)	199
B5 XPS-Messungen an Rußen	201
B6 Eigenschaften der Fasern	201
B7 Silica TS610	202
B8 Optigele	203
B9 NuosperseFA196	206
10.3 Anhang C	207
C1 PCCS Messungen.....	207
10.4 Anhang D	211
D1 XPS Messungen Carbopol und Standardelektrode	211

10.1 Anhang A

A1 Zeitunabhängige Viskositätsmessung – Constant Shear (CS)

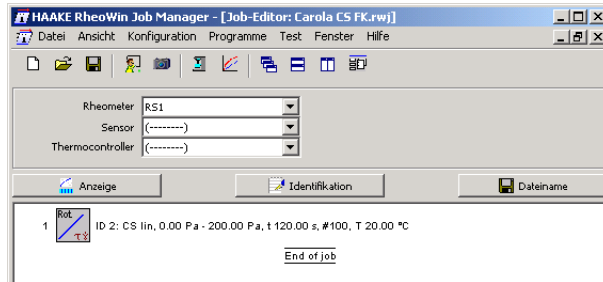


Bild 10.1 Meßprogramm für die zeitunabhängige Viskositätsmessung

A2 Zeitabhängige Viskositätsmessung – Constant Rate (CR)

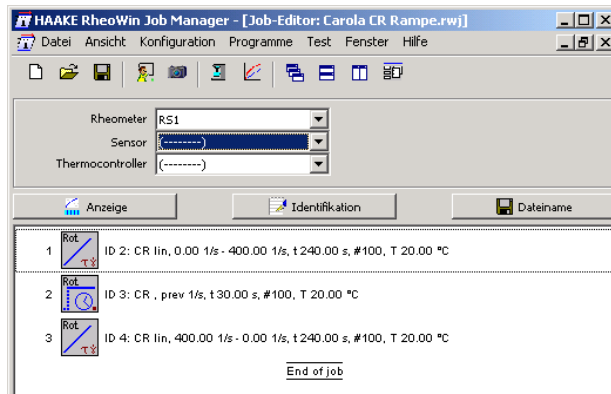


Bild 10.2 Meßprogramm für die zeitabhängige Viskositätsmessung

10.2 Anhang B

B1 Chemische Analyse der Carbopole mittels Massenspektrometrie (MS)

Element	Konzentration [µg/g]	Element	Konzentration [µg/g]
Mg	< 21,2	In	< 0,01
V	< 0,9	Sn	< 2,9
Cr	< 0,29	Sb	< 0,9
Mn	< 0,33	Ba	< 0,20
Fe	< 30	La	< 0,007
Co	< 0,31	Ce	< 0,01
Cu	< 0,40	Er	< 0,002
Zn	< 7,9	Tm	< 0,0005
Rb	0,53 ± 0,03	Yb	< 0,004
Sr	< 0,02	Lu	< 0,003
Y	< 0,003	Ta	< 0,02
Zr	< 1,3	W	< 1,3
Nb	< 0,16	Ir	< 0,01
Mo	< 0,32	Tl	< 0,004
Pd	< 0,30	Pb	< 0,21
Ag	< 0,10	Th	< 0,04
Cd	< 0,26	U	< 0,01

Tabelle 10.1 MS Analyse PA971

Element	Konzentration [µg/g]	Element	Konzentration [µg/g]
V	< 1,70	Ag	< 0,65
Cr	< 1,50	Cd	< 0,27
Mn	< 8,5	In	< 0,01
Fe	< 3550	Sn	< 11,4
Co	< 0,50	Sb	< 0,26
Ni	< 10,4	Ba	< 4,9
Cu	< 4,6	Tm	< 0,002
Zn	< 6,6	Yb	< 0,02
Rb	< 0,53	Lu	< 0,02
Sr	< 1,55	Ta	< 0,05
Y	< 0,41	W	1,62 ± 0,24
Zr	22,8 ± 1,3	Ir	< 0,02
Nb	< 0,10	Tl	< 0,004
Mo	< 0,06	Pb	< 0,40
Ru	< 0,005	U	< 0,06

Tabelle 10.2 MS Analyse ETD 2623

Element	Konzentration [µg/g]	Element	Konzentration [µg/g]
Mg	< 21,2	In	< 0,01
V	< 0,9	Sn	< 2,9
Cr	< 0,29	Sb	< 0,9
Mn	< 0,33	Ba	< 0,20
Fe	< 30	La	< 0,007
Co	< 0,31	Ce	< 0,01
Cu	0,64 ± 0,01	Er	< 0,002
Zn	< 7,9	Tm	< 0,0005
Rb	0,62 ± 0,02	Yb	< 0,004
Sr	< 0,02	Lu	< 0,003
Y	< 0,003	Ta	< 0,02
Zr	< 1,3	W	< 1,3
Nb	< 0,16	Ir	< 0,01
Mo	< 0,32	Tl	< 0,004
Pd	< 0,30	Pb	< 0,21
Ag	< 0,10	Th	< 0,04
Cd	0,30 ± 0,06	U	< 0,01

Tabelle 10.3 MS Analyse PA974

Element	Konzentration [µg/g]	Element	Konzentration [µg/g]
V	< 1,70	Ag	< 0,65
Cr	2,69 ± 0,33	Cd	< 0,27
Mn	< 8,5	In	< 0,01
Fe	< 3550	Sn	< 11,4
Co	< 0,50	Sb	< 0,26
Ni	27,1 ± 3,6	Ba	< 4,9
Cu	< 4,6	Tm	< 0,002
Zn	< 6,6	Yb	< 0,02
Rb	< 0,53	Lu	< 0,02
Sr	< 1,55	Ta	0,11 ± 0,09
Y	< 0,41	W	< 0,80
Zr	< 4,55	Ir	< 0,02
Nb	< 0,10	Tl	< 0,004
Mo	< 0,06	Pb	< 0,40
Ru	< 0,005	U	< 0,06

Tabelle 10.4 MS Analyse ETD2691

Element	Konzentration [µg/g]	Element	Konzentration [µg/g]
V	< 1,70	Ag	< 0,65
Cr	< 1,50	Cd	< 0,27
Mn	< 8,5	In	< 0,01
Fe	< 3550	Sn	< 11,4
Co	< 0,50	Sb	< 0,26
Ni	< 10,4	Ba	< 4,9
Cu	< 4,6	Tm	< 0,002
Zn	< 6,6	Yb	< 0,02
Rb	< 0,53	Lu	< 0,02
Sr	< 1,55	Ta	< 0,05
Y	< 0,41	W	< 0,80
Zr	< 4,55	Ir	< 0,02
Nb	< 0,10	Tl	< 0,004
Mo	< 0,06	Pb	< 0,40
Ru	< 0,005	U	< 0,06

Tabelle 10.5 MS Analyse PA980

B2 Polyvinylpyrrolidone

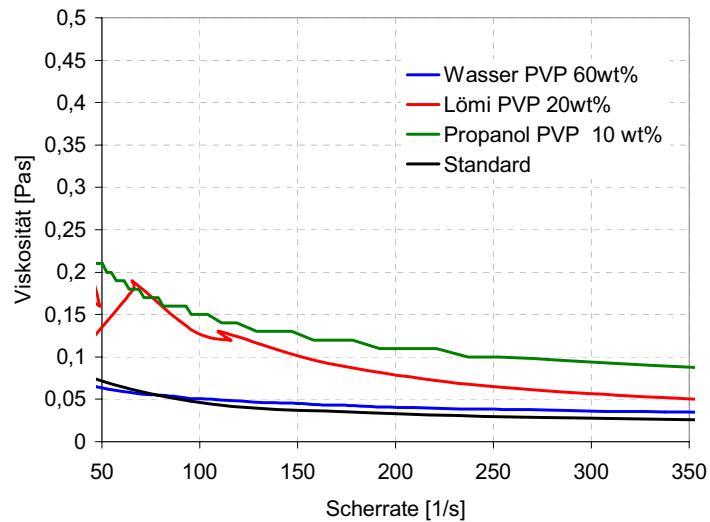


Bild 10.3 Viskosität einer mit Polyvinylpyrrolidone versetzten Katalysatordispersion

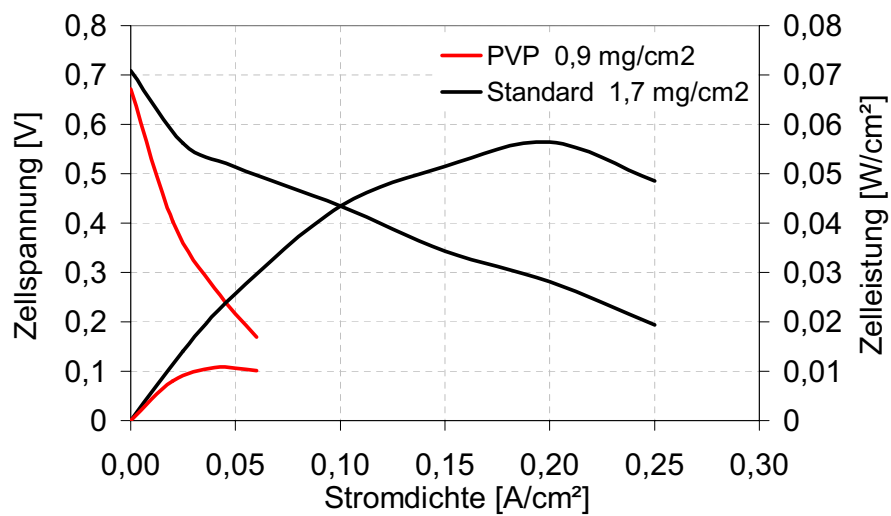


Bild 10.4 MEA-Messungen mit Polyvinylpyrrolidone (Kollidon) in der Anodenschicht

B3 Polyvinylalkohol PVA

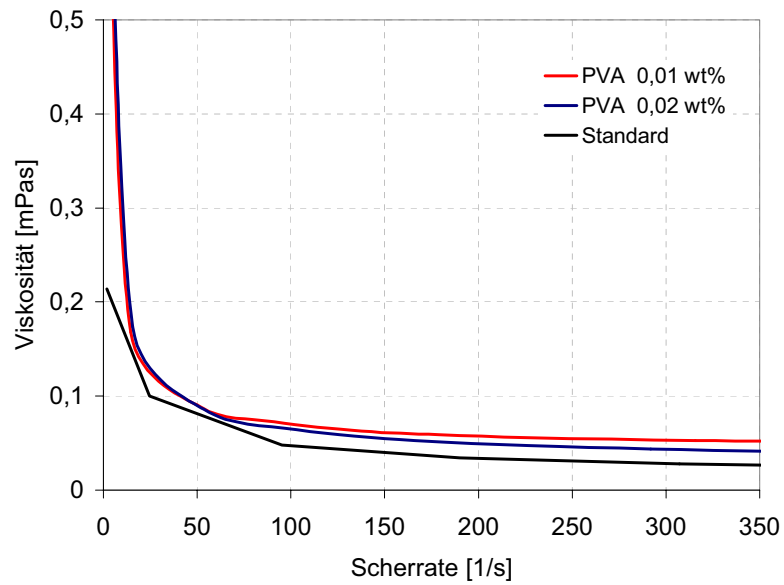


Bild 10.5 Viskosität einer mit PVA versetzten Elektrode

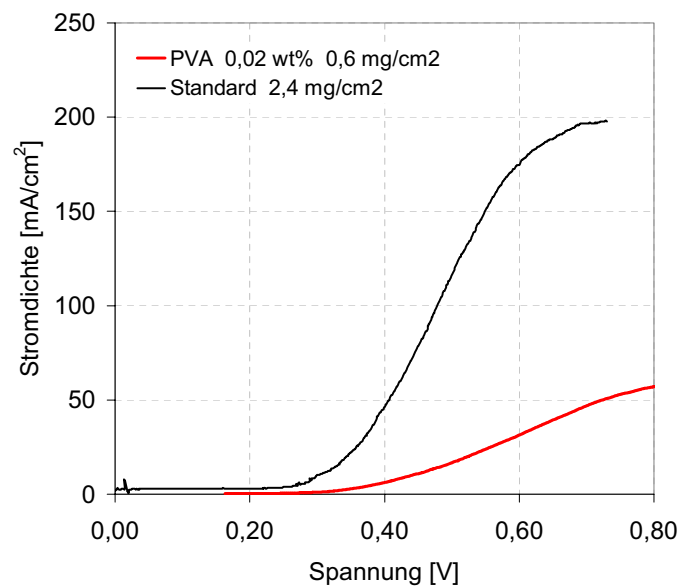


Bild 10.6 Halbzellenmessung mit Polyvinylalkohol als Additiv im Vergleich zu einer Standardelektrode

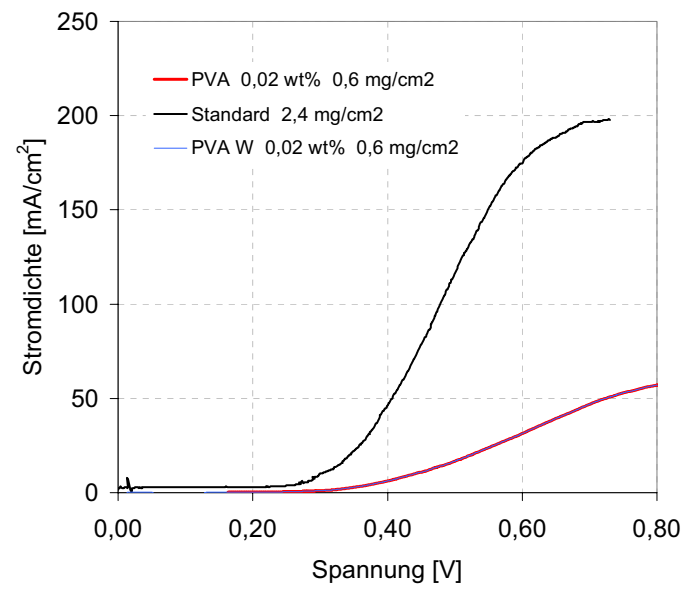


Bild 10.7 Halbzellenmessung mit Polyvinylalkohol als Additiv ohne (rot) und mit (blau) Nachbehandlung (W) im Vergleich zu einer Standardelektrode

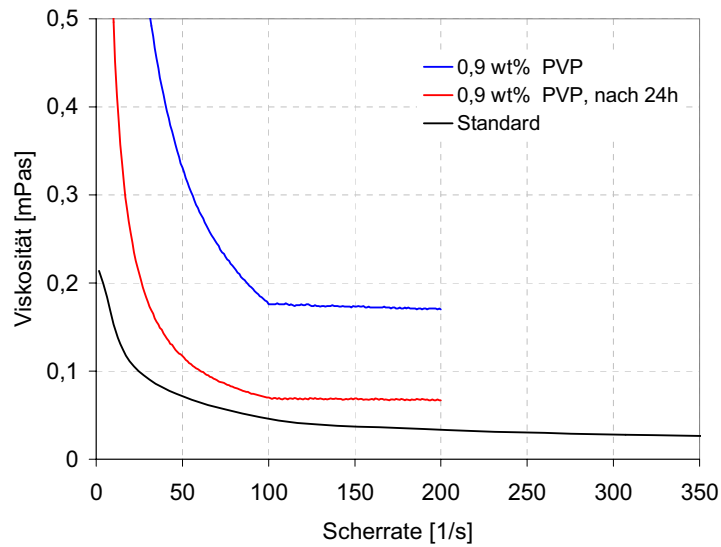
B4 Poly(2-vinylpyridine)

Bild 10.8 Viskositätsmessungen der Katalysatordispersion bei Poly(2-vinylpyridine) Zusatz

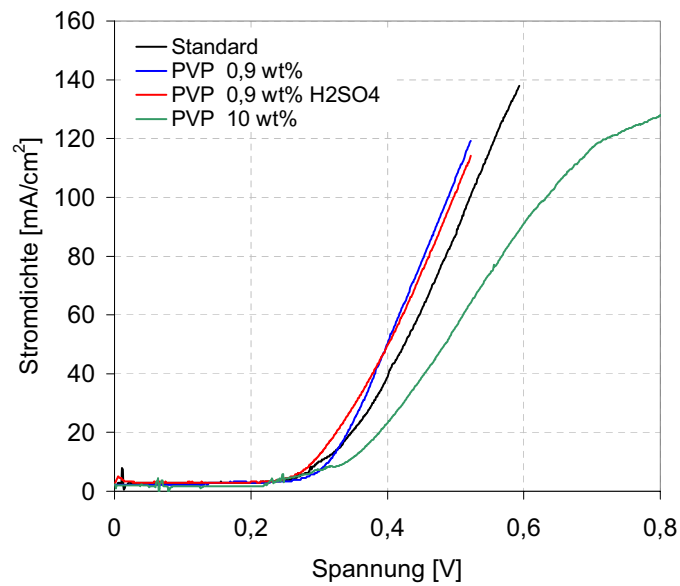


Bild 10.9 Halbzellenmessungen mit Zusatz von 0,9 wt% Poly(2-vinylpyridine) bei einer Edelmetallbelegung von $2 \text{ mg}/\text{cm}^2$ bzw. $2,4 \text{ mg}/\text{cm}^2$ bei der Standardelektrode

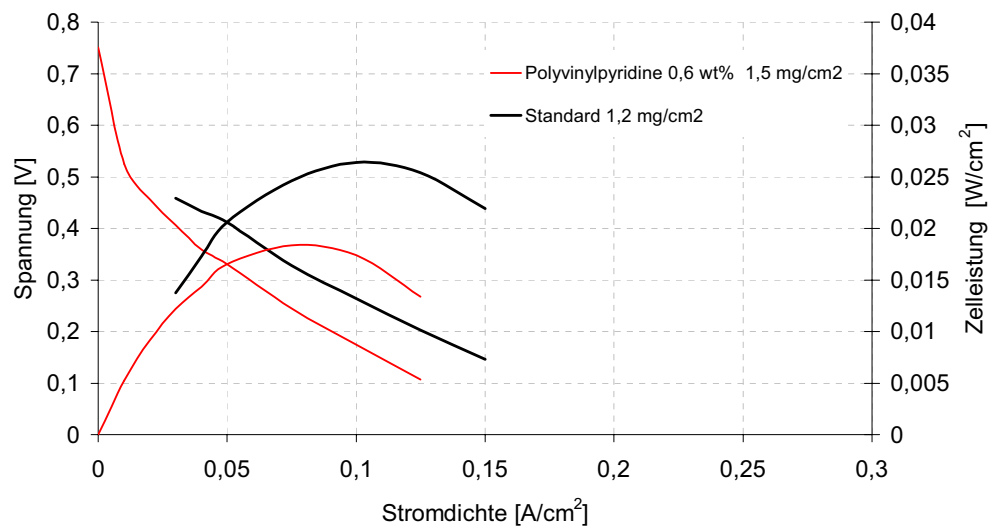


Bild 10.10 MEA Messung mit Zusatz von 0,6 wt% Poly(2-vinylpyridine) im Vergleich zu einer Standardelektrode

B5 XPS-Messungen an Rußen

	Printex L	Printex XE2	Lampenruß	Vulcan 72R	XC-72 Pearls	MCMB
C	99.5	98.6	98.1	98.9	99.3	97.1
F	0.1	1.0	0.9	0.3	0.1	2.3
S	0.1	-	0.4	0.2	0.2	-
O	0.3	0.4	0.5	0.5	0.4	0.6

Tabelle 10.6 Quantifizierung aus den Übersichtsspektren der Ruße (Angaben in At%, Fehler $\leq 15\%$)

B6 Eigenschaften der Fasern

Eigenschaften	Einheiten	Karbonisierte Fasern S-241, S-242	Graphitierte Fasern SG-241, SG-249
Faserdurchmesser	[μm]	13	13
Zugfestigkeit	[MPa]	800	750
Elastizitätsmodul	[GPa]	40	40
Dehnung	[%]	2,0	1,9
Elektrischer Widerstand	[$10^{-2}\text{Ohm}\cdot\text{cm}$]	1	0,3
Spezifische Dichte	[g/cm^3]	1,65	1,64
pH (wäßriger Auszug)	[-]	6-8	7
Kohlenstoffgehalt	[wt%]	min. 95	min. 99

Tabelle 10.7 Herstellerangaben zu den Eigenschaften der verwendeten Fasern, [67]

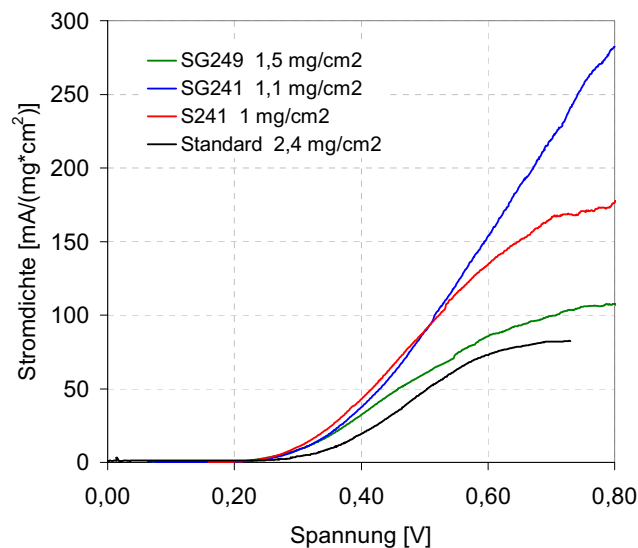


Bild 10.11 Halbzellenmessungen mit verschiedenen Faseradditiven im Vergleich zur Standardelektrode

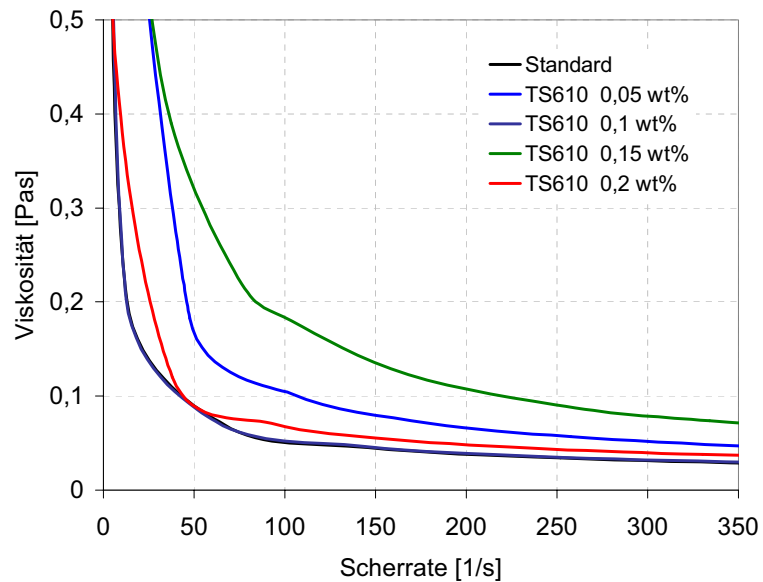
B7 Silica TS610

Bild 10.12 Viskositätsmessung der mit Silica TS610 versetzten Dispersionen im Vergleich zum Standard

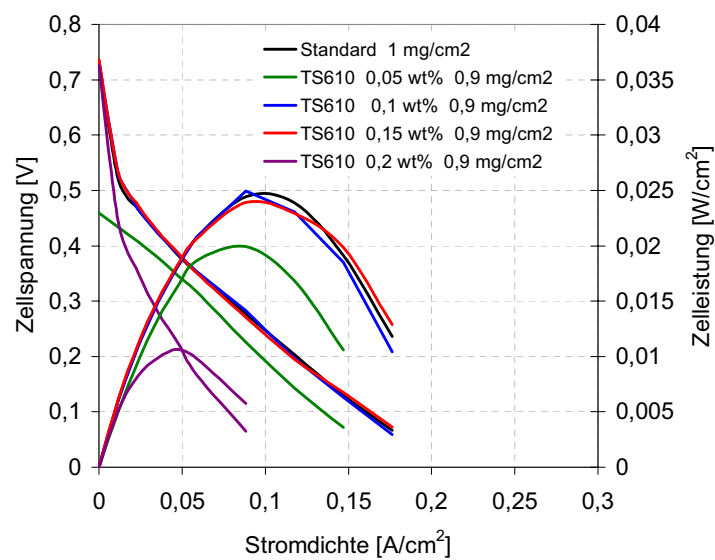


Bild 10.13 Leistungskurven und U-I-Kennlinie für den Silica-Zusatz TS610

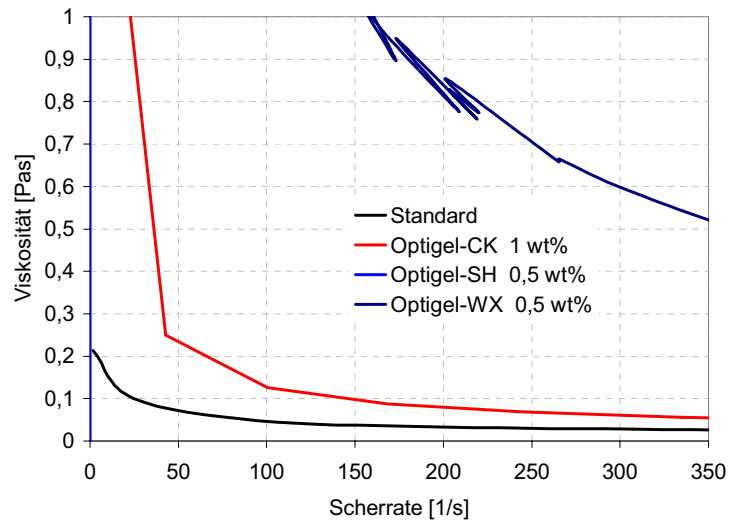
B8 Optigele

Bild 10.14 Viskositätsmessung von mit Optigelen versetzten Dispersionen

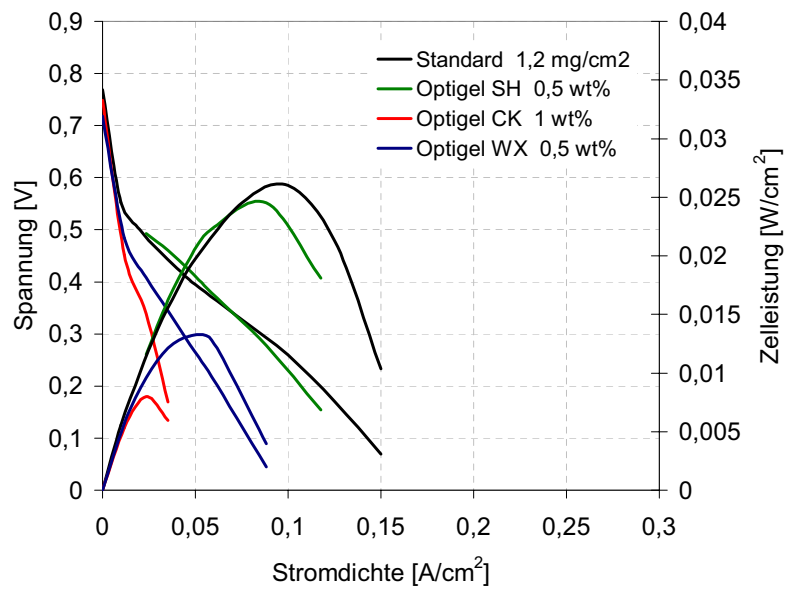


Bild 10.15 U-I-Kennlinie und Leistungskurve für die meßbaren Optigele (0,9 mg/cm²) im Vergleich zum Standard

Element	Konzentration [µg/g]	Element	Konzentration [µg/g]
V	24,8 ± 1,4	Ag	2,23 ± 0,36
Cr	1,84 ± 0,17	Cd	< 0,27
Mn	75 ± 13	In	0,08 ± 0,01
Fe	18489 ± 999	Sn	37,1 ± 6,4
Co	2,99 ± 0,28	Sb	1,66 ± 0,09
Ni	< 10,4	Ba	523 ± 19
Cu	8,1 ± 0,6	Tm	0,31 ± 0,01
Zn	61 ± 7	Yb	2,13 ± 0,15
Rb	11,1 ± 3,1	Lu	0,34 ± 0,02
Sr	360 ± 17	Ta	1,57 ± 0,19
Y	18,3 ± 0,8	W	< 0,80
Zr	173 ± 8	Ir	< 0,02
Nb	10,5 ± 0,4	Tl	0,12 ± 0,01
Mo	0,61 ± 0,1	Pb	32 ± 2
Ru	< 0,005	U	6,8 ± 0,5

Tabelle 10.8 MS Analyse Optigel WX

Element	Konzentration [µg/g]	Element	Konzentration [µg/g]
V	< 1,70	Ag	< 0,65
Cr	3,42 ± 0,59	Cd	< 0,27
Mn	< 8,5	In	< 0,01
Fe	< 3550	Sn	< 11,4
Co	< 0,50	Sb	< 0,26
Ni	< 10,4	Ba	12,7 ± 0,2
Cu	< 4,6	Tm	0,014 ± 0,003
Zn	< 6,6	Yb	0,09 ± 0,01
Rb	< 0,53	Lu	< 0,02
Sr	5,3 ± 1,1	Ta	< 0,05
Y	0,67 ± 0,06	W	< 0,80
Zr	4,6 ± 1,1	Ir	< 0,02
Nb	< 0,10	Tl	< 0,004
Mo	< 0,06	Pb	0,53 ± 0,17
Ru	< 0,005	U	< 0,06

Tabelle 10.9 MS Analyse Optigel SH

Element	Konzentration [$\mu\text{g/g}$]	Element	Konzentration [$\mu\text{g/g}$]
V	$33,6 \pm 2,8$	Ag	$0,75 \pm 0,39$
Cr	$2,13 \pm 0,52$	Cd	$< 0,27$
Mn	139 ± 29	In	$0,21 \pm 0,01$
Fe	25665 ± 2053	Sn	$46,1 \pm 5,4$
Co	$3,54 \pm 0,19$	Sb	$0,74 \pm 0,06$
Ni	$< 10,4$	Ba	626 ± 22
Cu	$< 4,6$	Tm	$0,41 \pm 0,05$
Zn	76 ± 8	Yb	$2,73 \pm 0,23$
Rb	$17,7 \pm 1,1$	Lu	$0,43 \pm 0,04$
Sr	449 ± 39	Ta	$2,25 \pm 0,48$
Y	$23 \pm 1,6$	W	$2,14 \pm 0,29$
Zr	210 ± 8	Ir	$< 0,02$
Nb	$12,9 \pm 0,7$	Tl	$0,44 \pm 0,06$
Mo	$0,34 \pm 0,09$	Pb	37 ± 3
Ru	$< 0,005$	U	$8,2 \pm 1$

Tabelle 10.10 MS Analyse Optigel CK

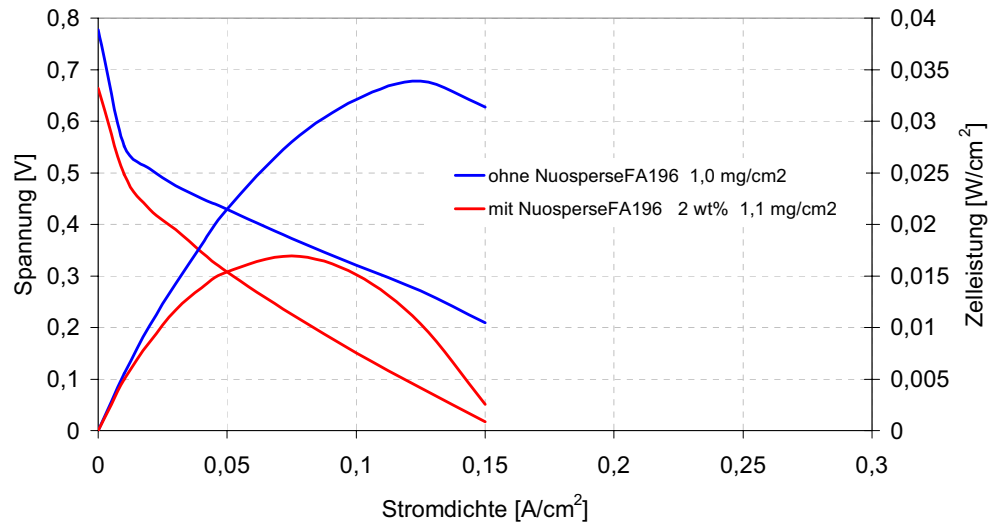
B9 NuosperseFA196

Bild 10.16 Leistungskurven und U-I-Kennlinien einer Elektrode versetzt mit NuosperseFA196 und ohne

10.3 Anhang C

C1 PCCS Messungen

Bei der Partikelgrößenmessung treten verschiedenen Mechanismen auf, die schon von der akustischen Partikelgrößenmessung bekannt sind und auf Lord Rayleigh zurückgehen. Die Messung von Partikelgrößen basiert auf der Streuung und damit der Ablenkung des Lichtes aus der ursprünglichen Richtung durch Brechung, Reflexion und Beugung an kleinen Partikeln. Mit Brechung wird dabei die Ablenkung des Lichtes beim Übergang von einem durchsichtigem Medium in ein anderes bezeichnet. Reflexion tritt an der Grenzfläche zweier Medien auf, dabei wird das Licht zurückgeworfen. Unter dem Begriff Beugung werden die Effekte zusammengefaßt, die zu einer Ablenkung des Lichtes führen, sich jedoch nicht der Brechung oder Reflexion zuordnen lassen. Einige Stoffe absorbieren das Licht, indem sie es in eine andere Energieform umwandeln. Typisch für diese Stoffe ist der komplexe Brechungsindex. In technischen Anwendungen treten Streuung und Absorption oftmals zusammen auf, [95, p. 2-85]

C2 Methode der Partikelgrößenmessung

Partikel streuen und absorbieren elektromagnetische Strahlung. Die sogenannte Rayleigh Streuung tritt bei Partikeln auf, die sehr klein im Verhältnis zur Wellenlänge der Strahlung sind. Das Streuungsmuster der Rayleigh Streuung (Dipolstreuung) ist noch relativ einfach. Ist dagegen die Partikelgröße gegenüber der Wellenlänge nicht mehr vernachlässigbar klein, so handelt es sich um den komplizierteren Mie-Bereich. Mie hat 1908 erstmals eine vollständige Theorie für kugelförmige Partikel auf der Grundlage der Maxwellschen Gleichungen für elektrische und magnetische Felder gegeben. Für Details kann das Studium des Artikels [93] empfohlen werden.

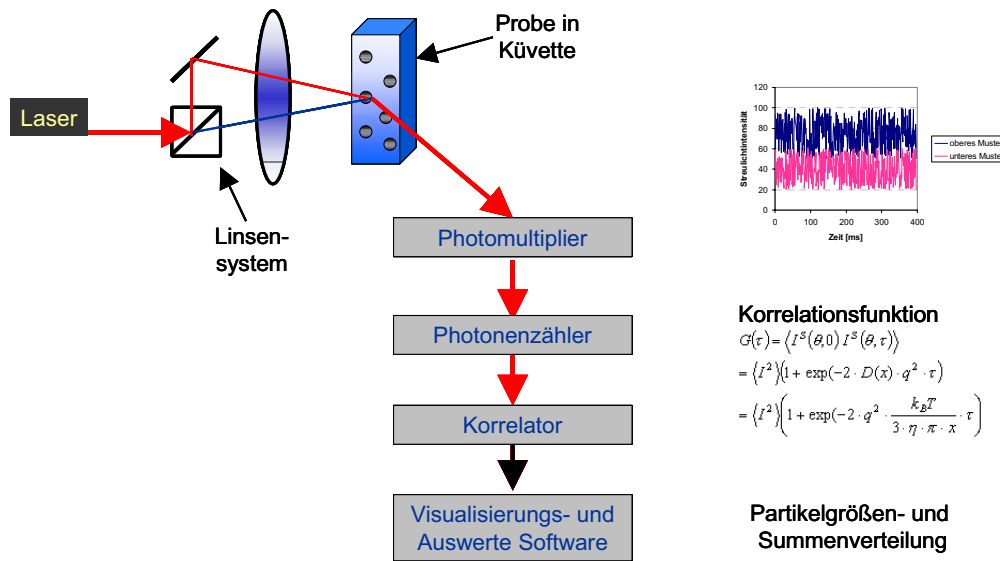


Bild 10.17 schematisiertes Meßprinzip der Photon Cross Correlation Spectroscopy (PCCS)

Experimentell wird so eine Frequenzverteilung des gestreuten Lichtes erhalten, die dazu verwendet wird die Lichtintensität als Funktion der Frequenz über die Zeit darzustellen. Die zeitlichen Fluktuationen werden über Korrelationsfunktionen (KF) des elektrischen Feldes $G(\tau)$ beschrieben werden. Der Zusammenhang zwischen Frequenzverteilung und Korrelationsfunktion wird über die Fouriertransformation hergestellt. Die KF des elektrischen Feldes beschreibt inwieweit zwei Werte nach der Zeit τ noch miteinander korreliert sind. Über eine Normierung ($E(\tau=0)^2$) ergibt sich eine normierte KF erster Ordnung, die für monodisperse Systeme einen exponentiellen Abfall zeigt:

$$g^{(1)}(\tau) = \int_0^\infty \exp(-\Gamma \tau) d\Gamma \quad (\text{Gl. 10.1})$$

$g^{(1)}(\tau)$: Normierte Korrelationsfunktion erster Ordnung
 Γ : Abklingkonstante
 τ : Korrelationszeit

Aufgrund des Zusammenhanges zwischen Durchmesser eines Partikels und Diffusionskoeffizient und damit zeitabhängiger Intensitätsveränderung errechnet sich für die Korrelationsfunktion ein exponentieller Abfall. Die Steigung, oftmals als Relaxationszeit oder Abklingkonstante bezeichnet, ist dabei proportional dem Diffusionskoeffizienten D und dem reziproken hydrodynamischen Durchmesser der Partikel, nach der Stokes Einstein Beziehung und der Annahme kugelförmiger Partikel:

$$D = \frac{k \cdot T}{6 \cdot \eta \cdot \pi \cdot r_H} \quad (\text{Gl. 10.2})$$

k:	Boltzmannkonstante [J/K]
T:	Temperatur [K]
η :	Viskosität der Flüssigkeit [Pas]
r_H	Hydrodynamischer Partikelradius [m]

In realen Dispersionen handelt es sich oftmals um polydisperse Systeme, die aus einer Überlagerung verschiedener Einzelstreuungen in Korrelationsfunktionen abgebildet werden und zu Integralen zusammengeführt werden:

$$g^{(1)}(\tau) = \int_0^\infty F(\Gamma) \cdot \exp(-\Gamma \tau) d\Gamma \quad (\text{Gl. 10.3})$$

$g^{(1)}(\tau)$:	Normierte Korrelationsfunktion erster Ordnung
Γ :	Abklingkonstante
$F(\Gamma)$:	Verteilungsfunktion
τ :	Korrelationszeit

Die Superposition aller Frequenzen produziert ein zeitabhängiges Signal in der Größenordnung von milli- bzw. μ -Sekunden. Die zeitliche Entwicklung und Verschiebung der Amplitude liefert Informationen über die Stabilität der Dispersion, während sich die Korrelationsfunktionen in Abhängigkeit der Abklingkonstante in die Intensitätsverteilung überführen lassen. Die Umrechnung erfolgt über die Mie-Theorie, welche die von jedem Teilchen gestreute Intensität als Funktion der Partikelgröße und des Streuvektors beschreibt, [93]. Die gestreute Intensität ist dabei proportional der sechsten reziproken Potenz des hydrodynamischen Partikelradius:

$$I \sim \frac{1}{r^6} \quad (\text{Gl. 10.4})$$

r:	Partikelradius [nm]
----	---------------------

Das mathematische Problem ist es die Integrale zu invertieren, um die Verteilung der Abklingkonstanten zu erhalten, die dann auf Partikelgrößenverteilung führt. Jede Abklingkonstante korrespondiert mit einer Partikelgröße aufgrund der Abhängigkeit vom Diffusionskoeffizienten.

C3 Auswertemethoden PCCS

2nd Cumulant Methode

Die 2nd Cumulant Methode ist eine Standardauswertemethode die auf der DIN13321 für die PCS basiert. Wesentlicher Vorteil dieser Methode ist, daß keine Kenntnisse über das betrachtete Material vorliegen müssen. Die Voraussetzungen für die Anwendung dieser Methode ist Monomodalität. Nach [92, p. 106] ist diese Voraussetzung heute nicht mehr gegeben ist, die Methode ist demnach auch auf polydisperse Systeme anwendbar. Aus der Abklingkonstanten wird ein mittlerer Durchmesser der Intensitätsverteilung berechnet und eine Breite der Verteilung ausgegeben, vgl. Gleichung 10.5. Dabei handelt es sich bei monodispersen Partikeln um eine sehr enge Verteilung, während diese für polydisperse Systeme breiter wird.

$$I_g(d) = \frac{1}{\sigma \cdot \sqrt{2\pi}} \exp \left[-\frac{(d - d_0)^2}{2\sigma^2} \right] \quad (\text{Gl. 10.5})$$

d:	Partikeldurchmesser [nm]
d ₀ :	Mittlerer Partikeldurchmesser [nm]
σ:	Standardabweichung [nm]
I _g (d):	Intensitätsverteilung als Funktion des Partikeldurchmessers

Diese historisch zu verstehende Methode ist nur bedingt sinnvoll, da durch eine hohe Dämpfung jegliche Strukturinformation aus der Partikelgrößenverteilung entfernt werden.

CONTIN

Dieses Verfahren erfordert Vorkenntnisse über die Stoffeigenschaften, wie beispielsweise Brechungsindices, Basislinie und Auswerteverfahren. Contin nutzt das Wissen, daß die einfachste Lösung, die keine neuen Kenntnisse für die Verteilungsfunktion beinhaltet, bevorzugt verwendet wird. Diese Randbedingung, sowie die Nicht-Negativitätsbedingung werden erzwungen mittels Regulierung, einer gleichmäßigen Approximation durch Treppenfunktionen.

Finsy [93, p. 114] macht bei dieser Methode auf zwei wesentliche Nachteile aufmerksam, so ist die Lösung nicht unabhängig von dem gewählten Partikelgrößenbereich, zum anderen die Wahl der Basislinie.

10.4 Anhang D

D1 XPS Messungen Carbopol und Standardelektrode

	Probe	Standard	Polyacrylsäure
F	(CF ₂ CH ₂) _n	688.0	688.1
C	C amorph	284.5 / 0.22	284.5 / 0.40
	CH ₂	284.9 / 0.36	-
	COH/COC		285.9 / 0.12
	COOH	288.2 / 0.25	288.6 / 0.22
	(CF ₂ CH ₂) _n	291.0 / 0.15	291.0 / 0.22
	(CF ₂ CF ₂) _n	292.9 / 0.03	292.8 / 0.04
O	RuO ₂	529.9 / 0.07	529.8 / 0.11
	Pt ₂ O-Verb.	531.5 / 0.68	531.4 / 0.61
	ads. H ₂ O	533.8 / 0.25	533.9 / 0.28
Pt	Pt ±0	71.5 / 0.31	71.5 / 0.32
	PtO	72.1 / 0.37	72.1 / 0.36
	Pt(OH) ₂	73.0 / 0.32	73.3 / 0.32
Ru	Ru ±0	462.3 / 0.53	462.5 / 0.54
	RuO ₂	464.0 / 0.35	464.3 / 0.34
	RuO ₃	466.5 / 0.12	466.8 / 0.12

Tabelle 10.11 XPS Messungen Standardelektrode und Polyacrylsäure versetzte Elektrode im Vergleich

1. **Fusion Theory**
Proceedings of the Seventh European Fusion Theory Conference
edited by A. Rogister (1998); X, 306 pages
ISBN: 3-89336-219-3
2. **Radioactive Waste Products 1997**
Proceedings of the 3rd International Seminar on Radioactive Waste Products
held in Würzburg (Germany) from 23 to 26 June 1997
edited by R. Odoj, J. Baier, P. Brennecke et al. (1998), XXIV, 506 pages
ISBN: 3-89336-225-8
3. **Energieforschung 1998**
Vorlesungsmanuskripte des 4. Ferienkurs „Energieforschung“
vom 20. bis 26. September 1998 im Congressentrum Rolduc und
im Forschungszentrum Jülich
herausgegeben von J.-Fr. Hake, W. Kuckshinrichs, K. Kugeler u. a. (1998),
500 Seiten
ISBN: 3-89336-226-6
4. **Materials for Advances Power Engineering 1998**
Abstracts of the 6th Liège Conference
edited by J. Lecomte-Beckers, F. Schubert, P. J. Ennis (1998), 184 pages
ISBN: 3-89336-227-4
5. **Materials for Advances Power Engineering 1998**
Proceedings of the 6th Liège Conference
edited by J. Lecomte-Beckers, F. Schubert, P. J. Ennis (1998),
Part I XXIV, 646, X pages; Part II XXIV, 567, X pages; Part III XXIV, 623, X
pages
ISBN: 3-89336-228-2
6. **Schule und Energie**
1. Seminar Energiesparen, Solarenergie, Windenergie. Jülich, 03. und
04.06.1998
herausgegeben von P. Mann, W. Welz, D. Brandt, B. Holz (1998), 112 Seiten
ISBN: 3-89336-231-2
7. **Energieforschung**
Vorlesungsmanuskripte des 3. Ferienkurses „Energieforschung“
vom 22. bis 30. September 1997 im Forschungszentrum Jülich
herausgegeben von J.-Fr. Hake, W. Kuckshinrichs, K. Kugeler u. a. (1997),
505 Seiten
ISBN: 3-89336-211-8

8. **Liberalisierung des Energiemarktes**
Vortragsmanuskripte des 5. Ferienkurs „Energieforschung“
vom 27. September bis 1. Oktober 1999 im Congressentrum Rolduc und
im Forschungszentrum Jülich
herausgegeben von J.-Fr. Hake, A. Kraft, K. Kugeler u. a. (1999), 350 Seiten
ISBN: 3-89336-248-7
9. **Models and Criteria for Prediction of Deflagration-to-Detonation Transition (DDT) in Hydrogen-Air-Steam-Systems under Severe Accident Conditions**
edited by R. Klein, W. Rehm (2000), 178 pages
ISBN: 3-89336-258-4
10. **High Temperature Materials Chemistry**
Abstracts of the 10th International IUPAC Conference, April 10 - 14 2000, Jülich
edited by K. Hilpert, F. W. Froben, L. Singheiser (2000), 292 pages
ISBN: 3-89336-259-2
11. **Investigation of the Effectiveness of Innovative Passive Safety Systems for Boiling Water Reactors**
edited by E. F. Hicken, K. Verfondern (2000), X, 287 pages
ISBN: 3-89336-263-0
12. **Zukunft unserer Energieversorgung**
Vortragsmanuskripte des 6. Ferienkurs „Energieforschung“
vom 18. September bis 22. September 2000 im Congressentrum Rolduc und
im Forschungszentrum Jülich
herausgegeben von J.-Fr. Hake, S. Vögele, K. Kugeler u. a. (2000),
IV, 298 Seiten
ISBN: 3-89336-268-1
13. **Implementing Agreement 026**
For a programme of research, development and demonstration on advances fuel
cells
Fuel Cell Systems for Transportation
Annex X. Final Report 1997 - 1999
edited by B. Höhle; compiled by P. Biedermann (2000), 206 pages
ISBN: 3-89336-275-4
14. **Vorgespannte Guß-Druckbehälter (VGD) als berstsichere Druckbehälter für innovative Anwendungen in der Kerntechnik**
Prestressed Cast Iron Pressure Vessels as Burst-Proof Pressure Vessels for
Innovative Nuclear Applications
von W. Fröhling, D. Bounin, W. Steinwarz u. a. (2000) XIII, 223 Seiten
ISBN: 3-89336-276-2

15. **High Temperature Materials Chemistry**
Proceedings of the 10th International IUPAC Conference
held from 10 to 14 April 2000 at the Forschungszentrum Jülich, Germany
Part I and II
edited by K. Hilpert, F. W. Froben, L. Singheiser (2000), xvi, 778, VII pages
ISBN: 3-89336-259-2
16. **Technische Auslegungskriterien und Kostendeterminanten von SOFC- und PEMFC-Systemen in ausgewählten Wohn- und Hotelobjekten**
von S. König (2001), XII, 194 Seiten
ISBN: 3-89336-284-3
17. **Systemvergleich: Einsatz von Brennstoffzellen in Straßenfahrzeugen**
von P. Biedermann, K. U. Birnbaum, Th. Grube u. a. (2001), 185 Seiten
ISBN: 3-89336-285-1
18. **Energie und Mobilität**
Vorlesungsmanuskripte des 7. Ferienkurs „Energieforschung“
vom 24. September bis 28. September 2001 im Congressentrum Rolduc und
im Forschungszentrum Jülich
herausgegeben von J.-Fr. Hake, J. Linßen, W. Pfaffenberger u. a. (2001),
205 Seiten
ISBN: 3-89336-291-6
19. **Brennstoffzellensysteme für mobile Anwendungen**
von P. Biedermann, K. U. Birnbaum, Th. Grube u. a. (2002)
PDF-Datei auf CD
ISBN: 3-89336-310-6
20. **Materials for Advances Power Engineering 2002**
Abstracts of the 7th Liège Conference
edited by J. Lecomte-Beckers, M. Carton, F. Schubert, P. J. Ennis (2002),
c. 200 pages
ISBN: 3-89336-311-4
21. **Materials for Advances Power Engineering 2002**
Proceedings of the 7th Liège Conference
Part I, II and III
edited by J. Lecomte-Beckers, M. Carton, F. Schubert, P. J. Ennis (2002),
XXIV, 1814, XII pages
ISBN: 3-89336-312-2
22. **Erneuerbare Energien: Ein Weg zu einer Nachhaltigen Entwicklung?**
Vorlesungsmanuskripte des 8. Ferienkurs „Energieforschung“
vom 23. bis 27. September 2002 in der Jakob-Kaiser-Stiftung, Königswinter
herausgegeben von J.-Fr. Hake, R. Eich, W. Pfaffenberger u. a. (2002),
IV, 230 Seiten
ISBN: 3-89336-313-0

23. **Einsparpotenziale bei der Energieversorgung von Wohngebäuden durch Informationstechnologien**
von A. Kraft (2002), XII, 213 Seiten
ISBN: 3-89336-315-7
24. **Energieforschung in Deutschland**
Aktueller Entwicklungsstand und Potentiale ausgewählter nichtnuklearer Energietechniken
herausgegeben von M. Sachse, S. Semke u. a. (2002), II, 158 Seiten,
zahlreiche farb. Abb.
ISBN: 3-89336-317-3
25. **Lebensdaueranalysen von Kraftwerken der deutschen Elektrizitätswirtschaft**
von A. Nollen (2003), ca. 190 Seiten
ISBN: 3-89336-322-X
26. **Technical Session: Fuel Cell Systems of the World Renewable Energy Congress VII**
Proceedings
edited by D. Stolten and B. Emonts (2003), VI, 248 pages
ISBN: 3-89336-332-7
27. **Radioactive Waste Products 2002 (RADWAP 2002)**
Proceedings
edited by R. Odoj, J. Baier, P. Brennecke and K. Kühn (2003), VI, 420 pages
ISBN: 3-89336-335-1
28. **Methanol als Energieträger**
von B. Höhle, T. Grube, P. Biedermann u. a. (2003), XI, 109 Seiten
ISBN: 3-89336-338-6
29. **Hochselektive Extraktionssysteme auf Basis der Dithiophosphinsäuren: Experimentelle und theoretische Untersuchungen zur Actinoiden(III)-Abtrennung**
von S. A. H. Nabet (2004), VI, 198 Seiten
ISBN: 389336-351-3
30. **Benchmarking-Methodik für Komponenten in Polymerelektrolyt-Brennstoffzellen**
von Matthias Gebert (2004), 194 Seiten
ISBN: 3-89336-355-6
31. **Katalytische und elektrochemische Eigenschaften von eisen- und kobalthaltigen Perowskiten als Kathoden für die oxidkeramische Brennstoffzelle (SOFC)**
von Andreas Mai (2004), 100 Seiten
ISBN: 3-89336-356-4

32. **Energy Systems Analysis for Political Decision-Making**
edited by J.-Fr. Hake, W. Kuckshinrichs, R. Eich (2004), 180 pages
ISBN: 3-89336-365-3
33. **Entwicklung neuer oxidischer Wärmedämmschichten für Anwendungen in stationären und Flug-Gasturbinen**
von R. Vaßen (2004), 141 Seiten
ISBN: 3-89336-367-X
34. **Neue Verfahren zur Analyse des Verformungs- und Schädigungsverhaltens von MCrAlY-Schichten im Wärmedämmschichtsystem**
von P. Majerus (2004), 157 Seiten
ISBN: 3-89336-372-6
35. **Einfluss der Oberflächenstrukturierung auf die optischen Eigenschaften der Dünnschichtsolarzellen auf der Basis von a-Si:H und μ c-Si:H**
von N. Senoussaoui (2004), 120 Seiten
ISBN: 3-89336-378-5
36. **Entwicklung und Untersuchung von Katalysatorelementen für innovative Wasserstoff-Rekombinatoren**
von I.M. Tragsdorf (2005), 119 Seiten
ISBN: 3-89336-384-X
37. **Bruchmechanische Untersuchungen an Werkstoffen für Dampfkraftwerke mit Frischdampftemperaturen von 500 bis 650°C**
von L. Mikulová (2005), 149 Seiten
ISBN: 3-89336-391-2
38. **Untersuchungen der Strukturstabilität von Ni-(Fe)-Basislegierungen für Rotorwellen in Dampfturbinen mit Arbeitstemperaturen über 700 °C**
von T. Seliga (2005), 106 Seiten
ISBN: 3-89336-392-0
39. **IWV-3 Report 2005. Zukunft als Herausforderung**
(2005), 115 Seiten
ISBN: 3-89336-393-9
40. **Integrierter Photodetektor zur Längenmessung**
von E. Bunte (2005), XI, 110 Seiten
ISBN: 3-89336-397-1
41. **Microcrystalline Silicon Films and Solar Cells Investigated by Photoluminescence Spectroscopy**
by T. Merdzhanova (2005), X, 137 Seiten
ISBN: 3-89336-401-3

- 42. **IWV-3 Report 2005. Future as a challenge**
(2005), 115 Seiten
ISBN: 3-89336-405-6
- 43. **Electron Spin Resonance and Transient Photocurrent Measurements on Microcrystalline Silicon**
by T. Dylla (2005), X, 138 Seiten
ISBN: 3-89336-410-2
- 44. **Simulation und Analyse des dynamischen Verhaltens von Kraftwerken mit oxidkeramischer Brennstoffzelle (SOFC)**
von M. Finkenrath (2005), IV, 155 Seiten
ISBN: 3-89336-414-5
- 45. **The structure of magnetic field in the TEXTOR-DED**
by K.H. Finken, S.S. Abdullaev, M. Jakubowski, M. Lehnert, A. Nicolai, K.H. Spatschek (2005), 113 Seiten
ISBN: 3-89336-418-8
- 46. **Entwicklung und Modellierung eines Polymerelektrolyt-Brennstoffzellenstapels der 5 kW Klasse**
von T. Wüster (2005), 211 Seiten
ISBN: 3-89336-422-6
- 47. **Die Normal-Wasserstoffelektrode als Bezugselektrode in der Direkt-Methanol-Brennstoffzelle**
von M. Stähler (2006), VI, 96 Seiten
ISBN: 3-89336-428-5
- 48. **Stabilitäts- und Strukturmodifikationen in Katalysatordispersionen der Direktmethanolbrennstoffzelle**
von C. Schlumbohm (2006), II, 211 Seiten
ISBN: 3-89336-429-3

Kurzzusammenfassung:

Brennstoffzellen weisen bisher noch ein ungünstiges Leistungs- zu Kostenverhältnis im Vergleich zu anderen am Markt etablierten energieerzeugenden und energiespeichernden Technologien auf. Ausgehend von systematischen Analysen und experimentellen Untersuchungen können Optimierungsansätze an Dispersionen für eine effiziente maschinelle Beschichtung aufgezeigt werden. Dies beinhaltet die Betrachtung der interpartikulären Wechselwirkungen und damit der Stabilität und Struktur der Dispersionen, die Auswirkung von Additiven auf den Beschichtungsprozess bzw. der Elektrodenstruktur sowie der Zelleistung. Die vorgestellten Ergebnisse wurden in der Elektrodenfertigung für den innovativen Scooter „Jumove“ erfolgreich umgesetzt.

Autor:

Carola Schlumbohm studierte an der Technischen Universität (TU) Clausthal und der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule (RWTH) in Aachen Chemieingenieurwesen. Im Forschungszentrum Jülich begann sie im Jahr 2002 an der maschinellen/technischen Herstellung von Brennstoffzellen-Elektroden aus Dispersionen. Der Inhalt dieses Buches wurde von der RWTH Aachen als Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Ingenieurwissenschaften genehmigt.

Institut:

Die Forschungsaufgaben des Instituts für Energieverfahrenstechnik (IWW-3) sind auf die Realisierung von Hoch- und Niedertemperatur-Brennstoffzellen sowie von entsprechenden Stacks oder Systemen für stationäre, portable oder mobile Anwendungen ausgerichtet. Ferner umfassen die verfahrens- und systemtechnischen Entwicklungen die Bereitstellung von Apparaten zur Brenngaserzeugung. Diese Arbeiten werden von physikalisch-chemischen Grundlagenuntersuchungen sowie systemanalytischen Studien der Energieverfahrenstechnik begleitet.

Forschungszentrum Jülich
in der Helmholtz-Gemeinschaft



Band/Volume 48
ISBN 3-89336-429-3

Energietechnik
Energy Technology