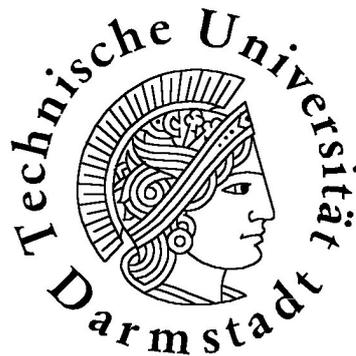


# Strukturelle und elektrochemische Charakterisierung von Pt/X-Katalysatoren für Membran-Brennstoffzellen

Vom Fachbereich Material- und Geowissenschaften  
der Technischen Universität Darmstadt



zur Erlangung des akademischen Grades eines  
Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)

genehmigte  
Dissertation

angefertigt von

Dipl.-Ing. Nathalie Martz

aus Straßburg / Frankreich

|                             |                        |
|-----------------------------|------------------------|
| Berichterstatter:           | Prof. Dr. Hartmut Fueß |
| Mitberichterstatter:        | Prof. Dr. Ralf Riedel  |
| Tag der Einreichung:        | 23. Januar 2004        |
| Tag der mündlichen Prüfung: | 23. April 2004         |

Darmstadt 2004  
D17



Dans la vie, rien est à craindre, tout est à comprendre.  
(Man braucht nichts im Leben zu fürchten, man muß nur alles verstehen.)

**Marie Curie**



Die vorliegende Arbeit wurde im Fachgebiet Strukturforschung des Fachbereiches Material- und Geowissenschaften der Technischen Universität Darmstadt von Februar 2000 bis Januar 2004 unter der Leitung von Prof. Dr.-Ing. Dr. h.c. Hartmut Fieß angefertigt. Finanziell unterstützt wurde die Arbeit mit Mitteln des Schwerpunktprogramms „Chemische Zusammensetzung, Nanomorphologie und elektrokatalytische Aktivität von Mischkatalysatoren für die Direktoxidation von Methanol in Brennstoffzellen“ der Deutschen Forschungsgemeinschaft.



## Danksagung

Bei Herrn Prof. Dr.-Ing. Dr. h.c. Hartmut Fueß bedanke ich mich an dieser Stelle sehr herzlich für die Möglichkeit, über dieses interessante Thema promovieren zu können und für die freundliche Aufnahme in seine Arbeitsgruppe. Zu besonderem Dank bin ich ihm für die vielen Gelegenheiten verpflichtet, Teile meiner Arbeit im Rahmen von Tagungen auf nationaler und internationaler Ebene vorzustellen.

Bei Frau Dr. C. Roth und Herrn Dr. Th. Buhrmester möchte ich mich für die ausgiebigen Diskussionen und für die gute Zusammenarbeit bedanken. Auch die gemeinsamen Meßaufenthalte in Hamburg am DESY und in Grenoble an der ESRF werden mir in guter Erinnerung bleiben.

Herrn Dr. G. Miehe, Herrn Dr. I. MacLaren und Herrn Dr. P. van Aken sei für die Unterstützung am TEM herzlich gedankt.

Ein großes Dankeschön gilt auch Herrn Dr. M. Heck und Herrn C. Schmitt vom Fachgebiet Chemische Analytik für die Durchführung der RFA-Messungen, Herrn Dipl.-Ing. D. Kraft und Herrn Dipl.-Ing. F. Säuberlich vom Fachgebiet Oberflächenforschung für die Durchführung der XPS-Untersuchungen, sowie Frau Dipl.-Ing. C. Fasel vom Fachgebiet Disperse Feststoffe für die Durchführung der TG/DTA-Messungen.

Bei meinen Kollegen Herrn Dipl.-Ing. F. Haaß und Herrn Dipl.-Ing. A. Adams bedanke ich mich an dieser Stelle für die BET-Untersuchungen und für die Hilfe im Chemielabor.

Einen ganz besonderen Dank möchte ich Herrn Dipl.-Ing. H. Mohren und Herrn J.-C. Jaud für die Unterstützung bei den kleinen und größeren Problemen, die im Technikum angefallen sind, aussprechen. Dies gilt auch für die Mitarbeiter der Institutswerkstatt, insbesondere dem Elektroniker, Herrn M. Weber.

Bei allen gegenwärtigen und ehemaligen Kollegen des Fachgebietes Strukturforschung bedanke ich mich für die nicht immer leichten, aber dennoch schönen vergangenen Jahre.

Für deren großen Geduld beim Korrekturlesen bedanke ich mich recht herzlich bei Andreas, Chrisi und Verena, die es in letzter Zeit sicher nicht immer einfach mit mir hatten.

Bei meinen Freunden, lieben Eltern und Andreas möchte ich mich für die großartige Unterstützung auf meinem bisherigen Lebensweg bedanken.



# Inhaltsverzeichnis

|          |   |           |
|----------|---|-----------|
| <b>1</b> | <b>Résumé</b>   | <b>1</b>  |
| <b>2</b> | <b>Einleitung</b>   | <b>5</b>  |
| 2.1      | Die Geschichte der Brennstoffzelle . . . . .                        | 5         |
| 2.2      | Definition der Brennstoffzelle . . . . .                            | 6         |
| 2.3      | Wirkungsgrad . . . . .  | 8         |
| 2.4      | Brennstoffzellensysteme . . . . .                                   | 9         |
| 2.5      | Die Membran-Elektroden-Einheit (MEA) . . . . .                      | 10        |
| 2.6      | PEMFC und DMFC . . . . .  | 12        |
| 2.7      | Elektrokatalyse der Brennstoffzellenreaktion . . . . .              | 14        |
| 2.7.1    | Kathodische Sauerstoffreduktion . . . . .                           | 14        |
| 2.7.2    | Anodische Wasserstoffoxidation . . . . .                            | 16        |
| 2.7.3    | Oxidation von Reformat-Gas . . . . .                                | 17        |
| 2.7.4    | Anodische Methanoloxidation an Platin . . . . .                     | 19        |
| 2.7.5    | Einfluß eines Cokatalysators auf die Aktivität von Platin . . . . . | 20        |
| 2.8      | Ziel der Arbeit . . . . .   | 22        |
| <b>3</b> | <b>Stand der Forschung</b>  | <b>25</b> |
| 3.1      | Einfluß der Morphologie auf die Aktivität . . . . .                 | 25        |
| 3.1.1    | Partikelgrößeneffekt . . . . .                                      | 25        |
| 3.1.2    | Strukturelle Charakterisierung . . . . .                            | 26        |
| 3.2      | Cokatalyse von Platin . . . . .                                     | 29        |
| 3.2.1    | Cokatalyse durch Ruthenium . . . . .                                | 29        |
| 3.2.2    | Cokatalyse durch Molybdän . . . . .                                 | 31        |
| 3.2.3    | Cokatalyse durch Macrozyklische Übergangsmetallkomplexe . . . . .   | 33        |
| 3.2.4    | Cokatalyse durch getrennte Partikel . . . . .                       | 34        |
| <b>4</b> | <b>Grundlagen</b>   | <b>35</b> |
| 4.1      | Elektrochemie . . . . .   | 35        |
| 4.1.1    | Thermodynamik der Brennstoffzelle . . . . .                         | 35        |

|          |   |           |
|----------|---|-----------|
| 4.1.2    | Zyklische Voltametrie (ZV) . . . . .                                    | 37        |
| 4.2      | 3D-Abbildung im TEM . . . . .   | 42        |
| 4.3      | Analytische Transmissionselektronenmikroskopie . . . . .                | 43        |
| 4.3.1    | Wechselwirkung des Elektronenstrahls mit Materie . . . . .              | 44        |
| 4.3.2    | Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie (EELS) . . . . .                | 44        |
| 4.3.2.1  | Aufbau des Gatan-Spektrometers . . . . .                                | 45        |
| 4.3.2.2  | Das EELS-Spektrum . . . . .   | 45        |
| 4.3.2.3  | Auswertung der Spektren . . . . .                                       | 47        |
| 4.3.2.4  | Verteilungs-Bilder . . . . .  | 49        |
| 4.3.3    | Nano-Energie-Dispersive Röntgenspektroskopie (nano-EDXS) . . . . .      | 49        |
| 4.4      | Partikelgröße und Partikelgrößenverteilung . . . . .                    | 51        |
| 4.5      | Aktivität eines Katalysators . . . . .                                  | 53        |
| <b>5</b> | <b>Experimentelles</b>  | <b>55</b> |
| 5.1      | Katalysatorpräparation . . . . .  | 55        |
| 5.1.1    | Synthese von Komplexkatalysatoren . . . . .                             | 56        |
| 5.1.2    | Synthese des ternären Systems Pt/Ru/Mo . . . . .                        | 57        |
| 5.1.3    | Mischungen von Katalysatoren mit verschiedenen Teilchengrößen . . . . . | 58        |
| 5.2      | Strukturelle Charakterisierung der Katalysatoren . . . . .              | 59        |
| 5.2.1    | BET Analyse . . . . .   | 59        |
| 5.2.2    | TG/DTA mit Massenspektrometrie . . . . .                                | 60        |
| 5.2.3    | Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) . . . . .                               | 60        |
| 5.2.4    | Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD) . . . . .                            | 61        |
| 5.2.5    | Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) . . . . .                     | 63        |
| 5.2.6    | Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) . . . . .                      | 63        |
| 5.2.7    | Nano-Energie-Dispersive Röntgenspektroskopie (nano-EDXS) . . . . .      | 65        |
| 5.2.8    | Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie (EELS) . . . . .                | 65        |
| 5.2.9    | Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS) . . . . .                         | 66        |
| 5.3      | Membran-Elektroden-Einheit (MEA) . . . . .                              | 68        |
| 5.3.1    | Herstellung der MEA . . . . .   | 68        |
| 5.3.2    | Charakterisierung der MEA . . . . .                                     | 69        |
| 5.4      | Elektrochemische Messungen . . . . .                                    | 71        |
| 5.4.1    | Zyklische Voltametrie . . . . .   | 71        |
| 5.4.2    | Reale Zell-Messungen . . . . .  | 72        |
| <b>6</b> | <b>Ergebnisse und Diskussion</b>  | <b>77</b> |
| 6.1      | Die Pt- und Pt/Ru-Katalysatoren von E-TEK . . . . .                     | 77        |
| 6.1.1    | Strukturelle Untersuchungen . . . . .                                   | 77        |
| 6.1.2    | Elektrochemische Untersuchungen . . . . .                               | 80        |

|          |  |            |
|----------|--|------------|
| 6.1.3    | Zusammenfassung                                    | 85         |
| 6.2      | Die Komplex-Katalysatoren                          | 85         |
| 6.2.1    | Untersuchungen vor Einsatz in der Brennstoffzelle  | 85         |
| 6.2.2    | Untersuchung nach Einsatz in der Brennstoffzelle   | 101        |
| 6.2.3    | Elektrochemische Untersuchungen                    | 102        |
| 6.2.4    | Zusammenfassung Komplex-Katalysatoren              | 105        |
| 6.3      | Die Pt/Ru/Mo-Katalysatoren                         | 106        |
| 6.3.1    | Untersuchungen vor Einsatz in der Brennstoffzelle  | 107        |
| 6.3.2    | Untersuchungen nach Elektrochemie                  | 115        |
| 6.3.3    | Elektrochemische Untersuchungen                    | 116        |
| 6.3.4    | Zusammenfassung Pt/Ru/Mo Katalysatoren             | 119        |
| 6.4      | Die Mischkatalysatoren                             | 119        |
| 6.4.1    | Partikelgrößeneinstellung                          | 120        |
| 6.4.2    | Strukturelle Untersuchungen                        | 121        |
| 6.4.3    | Elektrochemische Untersuchungen                    | 124        |
| 6.4.4    | Zusammenfassung Mischkatalysatoren                 | 129        |
| 6.5      | MEA Untersuchungen                                 | 129        |
| 6.5.1    | REM-Messungen                                      | 129        |
| 6.5.2    | TEM- und EELS-Messungen                            | 130        |
| 6.5.3    | Zusammenfassung der MEA Ergebnisse                 | 132        |
| 6.6      | EELS-Untersuchungen                                | 132        |
| 6.6.1    | Bestimmung der Kalibrierkurven von Ru/O            | 132        |
| 6.6.2    | Messungen am kommerziellen Pt/Ru E-TEK Katalysator | 134        |
| <b>7</b> | <b>Zusammenfassung und Ausblick</b>                | <b>135</b> |



# Abbildungsverzeichnis

|      |   |    |
|------|---|----|
| 2.1  | Sir William Grove und Galvanische Gasbatterie . . . . .                                     | 5  |
| 2.2  | Gemini-Generator . . . . .  | 6  |
| 2.3  | Elektrodenreaktionen in einer PEMFC . . . . .   | 7  |
| 2.4  | Wirkungsgrade in Abhängigkeit von der Temperatur . . . . .                                  | 8  |
| 2.5  | Betriebsbedingung für die verschiedenen Brennstoffzellen . . . . .                          | 9  |
| 2.6  | Eigenschaften von Nafion <sup>®</sup> . . . . .   | 10 |
| 2.7  | Stoffströme durch die Membran im H <sub>2</sub> - bzw. CH <sub>3</sub> OH-Betrieb . . . . . | 11 |
| 2.8  | Gasdiffusionselektrode . . . . .  | 12 |
| 2.9  | Skizze eines Brennstoffzellenstacks . . . . .   | 13 |
| 2.10 | Vulkankurve . . . . .   | 17 |
| 2.11 | Bifunktionaler Mechanismus am Beispiel von Pt/Ru . . . . .                                  | 21 |
|      |   |    |
| 4.1  | Zellspannung und Leistungsdichte einer PEMFC . . . . .                                      | 38 |
| 4.2  | Dreieckspannungsdiagramm . . . . .  | 38 |
| 4.3  | Schaltkreis für zyklische Voltametrie [1] . . . . .   | 39 |
| 4.4  | Meßzelle für zyklische Voltametrie [1] . . . . .  | 39 |
| 4.5  | Deckschichtdiagramm . . . . .   | 40 |
| 4.6  | Im Goniometer eingebauter Probenhalter . . . . .  | 42 |
| 4.7  | Schematische Darstellung eines Rot-Grün Bildes . . . . .                                    | 43 |
| 4.8  | Ionisationsprozeß . . . . .   | 44 |
| 4.9  | Aufbau des Gatan-Spektrometers [2] . . . . .  | 45 |
| 4.10 | Typisches EELS-Spektrum [3] . . . . .   | 46 |
| 4.11 | Entfaltung [3] . . . . .  | 47 |
| 4.12 | Untergrund-Korrektur [3] . . . . .  | 48 |
| 4.13 | Vergleich der Auflösung im TEM bzw. REM [4] . . . . .                                       | 49 |
| 4.14 | Definition der Partikelgröße . . . . .  | 51 |
| 4.15 | Kennwerte einer Partikelgrößenverteilung . . . . .  | 53 |
|      |   |    |
| 5.1  | Strukturformeln von CoPc und NiPcTSA . . . . .  | 56 |
| 5.2  | Meßanordnung des X1-Meßplatzes am HASYLAB in Hamburg [5] . . . . .                          | 67 |
| 5.3  | Auswertung der zyklischen Voltametrie . . . . .   | 72 |

|      |   |     |
|------|---|-----|
| 5.4  | Fotos des Teststandes und Zelle . . . . .   | 73  |
| 5.5  | Schematische Darstellung des Teststandes im Wasserstoff-Betrieb . . . . .               | 74  |
| 5.6  | Schematische Darstellung des Teststandes im Methanol-Betrieb . . . . .                  | 75  |
| 5.7  | Normierung auf Wasserstoff -Kurve . . . . .   | 76  |
| 6.1  | Diffraktogramme der Pt und Pt/Ru E-TEK Katalysatoren . . . . .                          | 78  |
| 6.2  | TEM-Aufnahmen der Pt und Pt/Ru E-TEK . . . . .  | 79  |
| 6.3  | Zyklische Voltametriemessungen von Pt E-TEK in verschiedenen Medien .                   | 81  |
| 6.4  | Vergleich der zyklischen Voltametriemessungen von Pt E-TEK und Pt/Ru<br>E-TEK . . . . . | 82  |
| 6.5  | Onsetpotentiale für Pt E-TEK und Pt/Ru E-TEK . . . . .                                  | 82  |
| 6.6  | U/i-Kurven der kommerziellen Pt E-TEK und Pt/Ru E-TEK . . . . .                         | 84  |
| 6.7  | XPS-Übersichtspektrum für den Pt/Co/Pc-Katalysator . . . . .                            | 88  |
| 6.8  | Hochaufgelöste XPS-Messungen an Pt/Co-Pc . . . . .                                      | 89  |
| 6.9  | Diffraktogramme der unbehandelten Komplex-Katalysatoren . . . . .                       | 90  |
| 6.10 | Diffraktogramme der behandelten Komplex-Katalysatoren . . . . .                         | 91  |
| 6.11 | TEM-Aufnahmen der Komplex-Katalysatoren . . . . .                                       | 93  |
| 6.12 | Partikelgrößenverteilungen der Komplex-Katalysatoren . . . . .                          | 94  |
| 6.13 | 3D-Abbildung eines geträgerten Katalysators . . . . .                                   | 97  |
| 6.14 | Nano-EDX Ergebnisse für die Komplex-Katalysatoren . . . . .                             | 98  |
| 6.15 | XAS-Spektren der verschiedenen Kanten . . . . .   | 99  |
| 6.16 | Vergleich der mittleren Partikelgrößen vor und nach Einsatz in der Zelle . .            | 102 |
| 6.17 | Vergleich der zyklischen Voltametriemessungen der Komplex-Katalysatoren                 | 103 |
| 6.18 | Onsetpotentiale für die verschiedenen Komplex-Katalysatoren . . . . .                   | 103 |
| 6.19 | XPS Übersichtsspektren der Pt/Ru/Mo-Katalysatoren . . . . .                             | 108 |
| 6.20 | Hochaufgelöste XPS-Messungen . . . . .  | 109 |
| 6.21 | Röntgenpulverdiffraktogramme ausgewählter Pt/Ru/Mo-Katalysatoren . . .                  | 111 |
| 6.22 | XRD (T) für die Proben 1:1:1 aus Synthese I . . . . .                                   | 113 |
| 6.23 | TEM-Aufnahmen der Pt/Ru/Mo-Katalysatoren . . . . .                                      | 113 |
| 6.24 | TEM Abbildung nach den elektrochemischen Untersuchungen . . . . .                       | 115 |
| 6.25 | Vergleich der ZV-Messungen der verschiedenen Pt/Ru/Mo-Katalysatoren .                   | 116 |
| 6.26 | Onset-Potentiale der verschiedenen Pt/Ru/Mo-Katalysatoren . . . . .                     | 117 |
| 6.27 | Partikelgröße in Abhängigkeit von der Temperatur . . . . .                              | 120 |
| 6.28 | Röntgendiffraktogramm der Probe PtRu900 . . . . .                                       | 122 |
| 6.29 | TEM-Aufnahme der Probe PtRu . . . . .   | 123 |
| 6.30 | Zyklische Voltametriemessungen für die Pt(T)-Katalysatoren . . . . .                    | 124 |
| 6.31 | Onsetpotentiale für die verschiedenen Pt(T)-Katalysatoren . . . . .                     | 125 |
| 6.32 | Zyklische Voltametriemessungen für die Mischkatalysatoren . . . . .                     | 126 |
| 6.33 | Onsetpotentiale für die verschiedenen Mischkatalysatoren . . . . .                      | 127 |

|      |  |     |
|------|--|-----|
| 6.34 | REM-Abbildungen der MEA . . . . .                  | 130 |
| 6.35 | TEM-Abbildungen der MEA . . . . .                  | 131 |
| 6.36 | EELS von der Fluor-Kante . . . . .                 | 131 |
| 6.37 | EELS der Ru $M_3$ - und der O $K$ -Kante . . . . . | 133 |
| 6.38 | Kalibrierkurve für Ru/O . . . . .                  | 133 |



# Tabellenverzeichnis

|      |   |     |
|------|---|-----|
| 2.1  | Verschiedene Brennstoffzellentypen . . . . .  | 10  |
| 2.2  | Standardpotentiale verschiedener Übergangsmetalle . . . . .   | 22  |
| 4.1  | Thermodynamische Daten für die Brennstoffzelle . . . . .  | 36  |
| 4.2  | Bestimmungsmethoden und deren Mittelungen . . . . .   | 52  |
| 5.1  | Temperatur-Programm für die Katalysatorbehandlung . . . . .   | 57  |
| 5.2  | Mengeneinwaagen für die Pt/Ru/Mo Synthese I . . . . .   | 57  |
| 5.3  | Mengeneinwaagen für die Pt/Ru/Mo Synthese II . . . . .  | 58  |
| 5.4  | Probenbezeichnungen für die Mischkatalysatoren . . . . .  | 59  |
| 5.5  | Mengeneinwaagen für die Standards der RFA-Messungen . . . . .   | 61  |
| 5.6  | Bindungsenergien und Oxidationszustand für die untersuchten Elemente [6] .                            | 64  |
| 5.7  | Einwaagen für die XAS-Proben . . . . .  | 67  |
| 6.1  | Mittlere Partikelgrößen für Pt und Pt/Ru E-TEK . . . . .  | 80  |
| 6.2  | Stromstärken für Pt E-TEK und Pt/Ru E-TEK . . . . .   | 83  |
| 6.3  | Normierte Stromstärkenmessungen für Pt E-TEK und Pt/Ru E-TEK . . .                                    | 84  |
| 6.4  | Spezifische Oberflächen der untersuchten Komplex-Katalysatoren . . . . .                              | 86  |
| 6.5  | Ergebnisse der TG/DTA mit Massenspektrometrie . . . . .   | 87  |
| 6.6  | Gitterkonstante und mittlere Partikelgröße für die Komplex-Katalysatoren .                            | 92  |
| 6.7  | Mittlere Partikelgröße von den Partikelgrößenverteilungen für die Komplex-<br>Katalysatoren . . . . . | 95  |
| 6.8  | EDX-Übersichtsmessungen an den Komplex-Katalysatoren . . . . .  | 96  |
| 6.9  | Bestimmung von $E_0$ für die verschiedenen Standard- und Katalysatorproben                            | 100 |
| 6.10 | Partikelgrößen und Pt-Gehalte nach Einsatz in der Zelle . . . . .                                     | 101 |
| 6.11 | Stromstärken bei 550 mV vs. NHE für die Komplex-Katalysatoren . . . . .                               | 104 |
| 6.12 | Ergebnisse in der Brennstoffzelle für die Komplex-Katalysatoren . . . . .                             | 105 |
| 6.13 | RFA-Ergebnisse für die Pt/Ru/Mo-Katalysatoren . . . . .   | 107 |
| 6.14 | Gitterkonstante und mittlere Partikelgröße für die Pt/Ru/Mo-Katalysatoren                             | 112 |
| 6.15 | Spezifische Oberflächen für die Pt/Ru/Mo-Katalysatoren . . . . .                                      | 114 |
| 6.16 | Stromstärken bei 550mV für die Pt/Ru/Mo-Katalysatoren . . . . .                                       | 118 |

|      |  |     |
|------|--|-----|
| 6.17 | Ergebnisse für die Pt/Ru/Mo-Katalysatoren in der Brennstoffzelle . . . . . | 118 |
| 6.18 | Durch RFA ermittelte Zusammensetzungen der verschiedenen Mischungen .      | 121 |
| 6.19 | Spezifische Oberflächen für Pt(T) E-TEK und die Mischkatalysatoren . . .   | 123 |
| 6.20 | Stromstärken bei $E = 550$ mV vs. NHE für die Pt(T) . . . . .              | 125 |
| 6.21 | Stromstärken für die Mischkatalysatoren mit verschiedenen Partikelgrößen . | 127 |
| 6.22 | Ergebnisse für die verschiedenen Mischkatalysatoren . . . . .              | 128 |
| 6.23 | Verhältnis Ru/O für die Probe Pt/Ru E-TEK . . . . .                        | 134 |

# Abkürzungsverzeichnis

|         |   |
|---------|---|
| AES     | <b>A</b> uger <b>E</b> lektronen <b>S</b> pektroskopie  |
| AFC     | Alkalische Brennstoffzelle<br><i>engl. Alkaline Fuel Cell</i>   |
| ASAXS   | anomale Kleinwinkelstreuung<br><i>engl. Anomalous Small- Angle Scattering</i>                                       |
| BET     | <b>B</b> runauer <b>E</b> mmett <b>T</b> eller  |
| CV      | <b>Z</b> yklische <b>V</b> oltametrie   |
| CCD     | <i>engl. Charge Coupled Device</i>  |
| DMFC    | Direkt Methanol Brennstoffzelle<br><i>engl. Direct Methanol Fuel Cell</i>   |
| DEMS    | <b>D</b> ifferentielle <b>E</b> lektrochemische <b>M</b> assenspektrometrie   |
| DTA     | <b>D</b> ifferentielle <b>T</b> hermische <b>A</b> nalyse   |
| EDXS    | Energie Dispersive Röntgenspektroskopie<br><i>engl. Energy Dispersive X-ray Spectroscopy</i>                        |
| EELS    | Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie<br><i>engl. Electron Energy Loss Spectroscopy</i>                           |
| ELNES   | Feinkantenstruktur<br><i>engl. Energy Loss Near Fine Structure</i>  |
| EMK     | elektromotorische <b>K</b> raft   |
| EXAFS   | Röntgenabsorptionspektroskopiefeinstruktur<br><i>engl. Extended X-ray Absorption Fine Structure</i>                 |
| GIF     | <i>engl. Gatan Imaging Filter</i>   |
| HASYLAB | <i>engl. Hamburg Synchrotron Laboratory</i>   |
| HRTEM   | Hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie<br><i>engl. High- Resolution Transmission Electron Microscopy</i> |
| IR      | <b>I</b> nfra <b>R</b> ot   |
| LEIS    | Niederenergetische Ionenstreuung<br><i>engl. Low Energy Ion Scattering</i>  |

|       |   |
|-------|---|
| LLS   | Niederenergetischer Verlust Spektrum<br><i>engl. Low Loss Spectrum</i>                        |
| MCFC  | Karbonatschmelzenbrennstoffzelle<br><i>engl. Molten Carbonate Fuel Cell</i>                   |
| MEA   | Membran Elektroden Einheit<br><i>engl. Membrane Electrode Assembly</i>                        |
| NASA  | <i>engl. National Aeronautics and Space Administration</i>                                    |
| NHE   | Normal-Wasserstoffelektrode<br><i>engl. Normal Hydrogen Electrode</i>                         |
| PAFC  | Phosphorsaure Brennstoffzelle<br><i>engl. Phosphoric Acid Fuel cell</i>                       |
| PEEL  | <i>engl. Parallel-acquisition Electron Energy Loss</i>  |
| PEMFC | Membranbrennstoffzelle<br><i>engl. Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell</i>                 |
| PROX  | Präferentielle Oxidation<br><i>engl. Preferential Oxidation</i>                               |
| REM   | <b>R</b> aster <b>E</b> lektronen <b>M</b> ikroskopie   |
| RFA   | <b>R</b> öntgen <b>f</b> luoreszenz <b>a</b> nalyse   |
| SCA   | Hemisphärischer Analysator<br><i>engl. Spherical Capacitance Analyser</i>                     |
| SOFC  | Oxidkeramische Brennstoffzelle<br><i>engl. Solid Oxide Fuel Cell</i>                          |
| STM   | Rastertunnelmikroskopie<br><i>engl. Scanning Tunneling Microscopy</i>                         |
| TEM   | Transmissionselektronenmikroskopie<br><i>engl. Transmission Electron Microscopy</i>           |
| TG    | Thermogravimetrie   |
| TPD   | <b>T</b> emperatur <b>P</b> rogrammierte <b>D</b> esorption                                   |
| XAS   | Röntgenabsorptionsspektroskopie<br><i>engl. X-ray Absorption Spectroscopy</i>                 |
| XANES | Nahkantenröntgenabsorptionsspektroskopie<br><i>engl. X-ray Absorption Near Edge Structure</i> |
| XRD   | Röntgenpulverdiffraktometrie<br><i>engl. X-ray Diffraction</i>                                |
| XPS   | Röntgenphotoelektronenspektroskopie<br><i>engl. X-ray Photoelectron Spectroscopy</i>          |
| ZLP   | Null Energieverlustpeak<br><i>engl. Zero Loss Peak</i>  |

# Symbolverzeichnis

|                      |   |
|----------------------|---|
| $\alpha$             | Kippwinkel  |
| $\alpha_A$           | anodischer Durchtrittsfaktor                      |
| $\alpha_K$           | Kathodischer Durchtrittsfaktor                    |
| $\alpha_{opt}$       | optimaler Öffnungswinkel                          |
| $\beta$              | Kippwinkel  |
| $\Delta G_R$         | freie Reaktionsenthalpie                          |
| $\Delta H_R$         | Reaktionsenthalpie                                |
| $\Delta S_R$         | Reaktionsentropie                                 |
| $\eta_A$             | Überspannung an der Anode                         |
| $\eta_{Akt}$         | Aktivierungsüberspannung                          |
| $\eta_K$             | Überspannung an der Kathode                       |
| $\eta_{Konz}$        | Konzentrationsüberspannung                        |
| $\eta_{th, Elektro}$ | theoretischer Wirkungsgrad einer Brennstoffzelle  |
| $\eta_{th, Carnot}$  | theoretischer Wirkungsgrad eines Carnot-Prozesses |
| $\theta$             | Bedeckungsgrad<br>Beugungswinkel                  |
| $\lambda$            | mittlere freie Weglänge<br>Wellenlänge            |
| $\rho$               | Dichte  |
| $\sigma$             | Wirkungsquerschnitt                               |
| $a_i$                | Aktivität   |
| $A$                  | Amplitude   |
| $c$                  | Konzentration                                     |
| $c_0$                | Konzentration im Gasraum                          |
| $d$                  | Durchmesser<br>Netzebenenabstand                  |
| $d_L$                | längenbezogener Durchmesser                       |
| $d_S$                | flächenbezogener Durchmesser                      |
| $d_V$                | volumenbezogener Durchmesser                      |

|            |   |
|------------|---|
| D          | Partikelgrößendurchmesser                   |
| $D_{eff}$  | effektive Spotsize                          |
| $D_{geo}$  | geometrische Spotsize                       |
| $D_{TEM}$  | mittlere Partikelgröße TEM                  |
| $D_{XRD}$  | mittlere Partikelgröße XRD                  |
| E          | Energie                                     |
| $E_0$      | reversible Zellspannung                     |
| $E^0$      | Standardpotential                           |
| $E_B$      | Bindungsenergie                             |
| $E_{kin}$  | kinetische Energie                          |
| $E_z$      | Klemmspannung                               |
| F          | Faraday Konstante                           |
| K          | Scherrerkonstante                           |
| i          | Stromdichte                                 |
| $i_0$      | Austauschstromdichte                        |
| $i_A$      | Stromdichte an der Anode                    |
| $i_K$      | Stromdichte an der Kathode                  |
| I          | Stromstärke                                 |
| $I_0$      | integrale Intensität des Zero Loss Peaks    |
| $I_k$      | integrale Intensität der Kante k            |
| $I_l$      | integrale Intensität des Low Loss Spektrums |
| $I_t$      | integrale Intensität des totalen Spektrums  |
| $j_0$      | Stromdichte                                 |
| n          | Anzahl der Elektronen                       |
| N          | Anzahl der Atome<br>Koordinationszahl       |
| p          | Leistungsdichte                             |
| $Q_B$      | integrale Ladungsmenge                      |
| r          | Atomabstand                                 |
| $r^*$      | Auflösungsfunktion                          |
| $r_a$      | Astigmatismusfehler                         |
| $r_b$      | Beugungsfehler                              |
| $r_c$      | chromatische Aberration                     |
| $r_s$      | sphärische Aberration                       |
| R          | Gaskonstante<br>Ohmscher Widerstand         |
| $R_{Spez}$ | spezifischer Widerstand                     |

|            |                                 |
|------------|---------------------------------|
| S          | spezifische Oberfläche          |
| t          | Dicke der Probe                 |
| T          | Temperatur                      |
| $T_u$      | untere Temperatur               |
| $T_o$      | obere Temperatur                |
| $U_\Omega$ | Ohmscher Spannungsabfall        |
| w          | Halbwertsbreite                 |
| $x_c$      | Zentrum                         |
| $X_1, X_2$ | Abstand                         |
| y          | Zahl der Platinverbindung zu CO |
| $y_0$      | Offset                          |



# Kapitel 1

## Résumé

Dans les prochaines années la politique d'environnement s'engage à réduire les émissions de gaz d'échappement et industriels car ils engendrent des problèmes de pollution. En conséquence il est donc nécessaire d'utiliser des moyens de production d'énergies renouvelables et moins polluantes. En utilisant des piles à combustible dans les domaines stationnaires, portables et mobiles une solution au problème de pollution serait apportée. De ce fait la recherche sur le domaine des piles à combustible serait nécessaire pour réduire son coût de fonctionnement, ce qui serait même une alternative pour moteurs à essence actuels. L'utilisation de gaz de reformage ou de méthanol à la place de l'hydrogène pur réduirait le prix de fonctionnement de la pile mais aussi ses performances. La raison de cette baisse de performance provient de l'empoisonnement du catalyseur de platine par le monoxyde de carbone. Celui-ci est adsorbé en phase gazeuse et provient directement du gaz de reformage ou de la déshydrogénation du méthanol. Des effets co-catalytiques ont été observés lors de l'addition d'un ou de plusieurs métaux de transition au catalyseur de platine. En effet, le monoxyde de carbone qui bloque les sites de platine réagit avec l'hydroxyde adsorbé sur les sites voisins du platine libérant les sites bloqués. Suite à plusieurs travaux de recherche le système le plus performant étudié à nos jours fonctionnant avec le gaz de reformage est le Pt/Ru avec une composition molaire de 1:1.

Le but du travail présenté est la synthèse ainsi que la caractérisation structurale et électrochimique de catalyseurs binaires et ternaires. Ces catalyseurs ont été préparés par différentes méthodes de synthèse. La synthèse des catalyseurs „Pt/Me/Pc“ (avec Me = Ni et Co) a été faite par imprégnation d'un complexe sur le catalyseur de platine. Les différents

catalyseurs „Pt/Me/Pc“ ont été tempérés dans un four à 700°C sous atmosphère d’azote. Les catalyseurs résultants sont nommés „Pt/Me/Komplex“. Les catalyseurs Pt/Ru/Mo avec différentes compositions ont été préparés par précipitation à l’aide de différents précurseurs contenant du molybdène ( $\text{Mo}(\text{CO})_6$  et  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ ). Une troisième méthode de préparation est le mélange manuel de catalyseurs de platine et ruthénium avec différentes tailles de grains. L’étude structurale des différents catalyseurs a été faite par combinaison de plusieurs méthodes d’analyses. La composition totale des catalyseurs a été déterminée à l’aide de spectroscopie de fluorescence des rayons X (RFA). La taille moyenne des particules cristallines a été mesurée par la diffraction des rayons X (XRD) et la microscopie électronique à transmission (TEM). La dispersion des nanoparticules catalytiques sur le support de carbone a été caractérisée par TEM. La composition des particules a été étudiée par spectroscopie des rayons X (EDXS). D’autres méthodes comme l’analyse par perte de masse (TG/DTA), la spectroscopie d’absorption des rayons X (XAS) ou la spectroscopie de photons (XPS) ont été utilisées pour préciser la caractérisation structurale de différents catalyseurs. L’étude électrochimique des catalyseurs a été déterminée par voltamétrie cyclique et par mesure de courant/potentiel dans une pile à combustible réelle. Pour faire fonctionner la pile réelle, la préparation de la membrane avec ses électrodes de 25 cm<sup>2</sup> (MEA) par pulvérisation a été faite pour chaque catalyseurs étudiés. A la suite des mesures faites dans la pile à combustible, les différents catalyseurs du côté de l’anode ont été séparés délicatement de la membrane pour pouvoir faire à nouveau une étude structurale afin de déterminer les changements (taille des particules, dispersion, oxydation, etc...) du catalyseur après fonctionnement dans la pile à combustible.

Les différents catalyseurs ont été préparés et étudiés à l’aide des méthodes décrites ci-dessus. Chaque système de catalyseur a été comparé avec une référence déterminée. Lors de l’étude des systèmes Pt/Me/Pc et Pt/Me/Komplex une augmentation de l’activité pour les catalyseurs traités à 700°C a été montrée. En effet, lors du traitement de température, une cassure partielle du complexe a été observée. De plus tous les catalyseurs Pt/Me/Pc et Pt/Me/Komplex ont montrés de meilleurs résultats que le catalyseur de référence Pt E-TEK ce qui montre une co-catalyse des ligands. L’analyse des catalyseurs Pt/Ru/Mo par RFA et XPS n’a déterminé aucune présence de molybdène pour les catalyseurs synthétisés avec le précurseur  $\text{Mo}(\text{CO})_6$ . Par contre les résultats dans la pile réelle ont montré

une activité plus importante que celle du catalyseur Pt/Ru de référence. Ce qui a prouvé la co-catalyse par la présence d'un deuxième métal au près du ruténium. La taille des grains de catalyseur a été varié pour déterminer l'influence de la taille sur la co-catalyse du platine. Les mélanges de catalyseurs avec des variations de tailles de grains ont montré de meilleurs résultats que le catalyseur de référence Pt E-TEK. Ce qui démontre la co-catalyse du ruténium par rapport au platine quelle que soit la taille des grains de catalyseurs. En revanche le catalyseur Pt/Ru E-TEK de référence à toujours les meilleurs résultats en électrochimie. Ce qui prouve la nécessité d'une proximité du co-catalyseur envers le platine. La production de mélange très homogène de catalyseur seraient une concurrence pour le catalyseur Pt/Ru E-TEK de référence qui lui est produit par une synthèse compliquée.

Pour avoir un aperçu de la structure la membrane avec ses électrodes, quelques mesures préalables ont été faites au TEM. Pour caractériser la membrane une analyse à l'aide de la spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS) a été faite.



# Kapitel 2

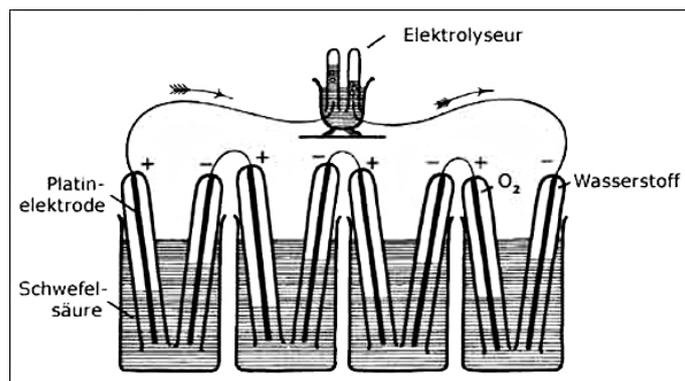
## Einleitung

### 2.1 Die Geschichte der Brennstoffzelle

Die Brennstoffzelle wurde im Jahre 1839 von Sir William Grove (s. Abbildung 2.1 a) erfunden. Er experimentierte damals an der Elektrolyse von Wasser zu Wasserstoff und Sauerstoff und stellte dabei fest, daß sich dieser Prozeß auch umkehren ließ. Schon bald stellte er eine galvanische Gasbatterie vor (s. Abbildung 2.1 b). Da der meßbare Strom dieser Brennstoffzelle sehr gering war, konnte sich diese Art der Energieerzeugung zunächst nicht gegen den Elektrodynamo und den Verbrennungsmotor durchsetzen, und die Forschungen an der Brennstoffzelle wurden zurückgestellt.



a. Sir William Grove



b. Galvanische Gasbatterie

Abbildung 2.1: Galvanische Gasbatterie 1839 entdeckt von Sir William Grove [7]

In den ersten 20 Jahren des 20. Jahrhunderts schlug Wilhelm Ostwald Konstruktionen für Brennstoffzellen vor, die einen berechneten Wirkungsgrad von 83% haben. Die technische

Entwicklung machte bis zur Lösung der Elektrodenkorrosion jedoch keine nennenswerten Fortschritte. In den sechziger Jahren des 20. Jahrhunderts wurden erstmals Brennstoffzellen an Bord von Satelliten der amerikanischen Raumfahrtbehörde NASA eingesetzt: der Gemini-Generator (s. Abbildung 2.2).

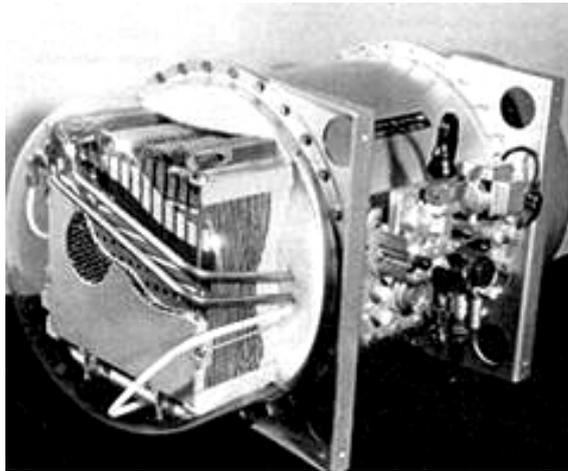


Abbildung 2.2: Gemini-Generator für die Raumfahrt (PEM-Brennstoffzelle), 1963 [8]

Später wurden solche Einheiten sogar bei den Apollo-Mondflügen verwendet. Kosten spielten damals keine Rolle, wohingegen heutzutage der Preis einer der wichtigsten Faktoren für die Brennstoffzelle ist, um sie jedem Verbraucher zugänglich zu machen. Durch schärfere Umweltgesetze nahmen Forschungen an Brennstoffzellen in den 80-90 Jahren des letzten Jahrhunderts zu. Aktuelle Forschungsarbeiten konzentrieren sich auf unterschiedliche Bereiche der Brennstoffzelle, wie z.B. die Katalysatoren, die Elektrolyten bzw. die Peripherie, um so die höchste Effizienz der Zelle bei geringstmöglichen Kosten zu erreichen.

## 2.2 Definition der Brennstoffzelle

Die Brennstoffzelle ist eine elektrochemische Einheit zur Erzeugung von Strom und Wärme durch flüssige oder gasförmige Brennstoffe. Der Unterschied zu einer Batterie besteht in einer kontinuierlichen Zu- und Abfuhr von Reaktanden und Reaktionsprodukten, was einen kontinuierlichen Betrieb ermöglicht.

Brennstoffzellen bestehen aus zwei Elektroden (Anode und Kathode), die durch einen

Elektrolyten gegeneinander isoliert sind. Dabei muß der Elektrolyt eine ionische Leitfähigkeit aufweisen, damit Ionen von der Anode zur Kathode diffundieren können. Abbildung 2.3 zeigt die Wanderung der Protonen und Elektronen in einer Membranbrennstoffzelle (PEMFC).

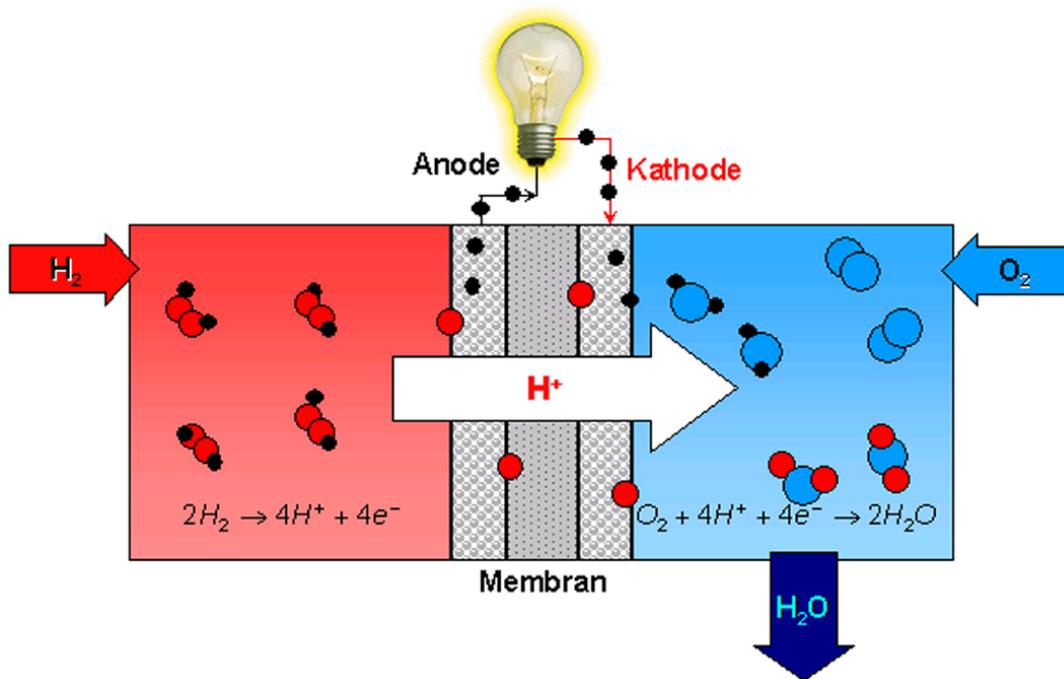
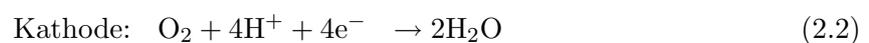


Abbildung 2.3: Elektrodenreaktionen in einer Membranbrennstoffzelle (PEMFC)

Wenn Wasserstoff als Brenngas in der Zelle verwendet wird, laufen die in Gleichung 2.1 dargestellte Teilreaktion an der Anode und die in Gleichung 2.2 dargestellte Teilreaktion an der Kathode ab. Die freiwerdenden Elektronen fließen über den äußeren Stromkreis von der Anode zur Kathode, wobei elektrische Arbeit verrichtet werden kann. Die an der Anode erzeugten Protonen gelangen über den Elektrolyten zur Kathode, wo sie gemäß Gleichung 2.2 weiterreagieren. Die Summe der beiden Reaktionen ergibt die Gesamtreaktion (s. Gleichung 2.3) der Zelle.



## 2.3 Wirkungsgrad

Der theoretische Wirkungsgrad einer elektrochemischen Reaktion und damit der theoretische Wirkungsgrad  $\eta_{th, Elektro}$  einer Brennstoffzelle wird durch Gleichung 2.4 beschrieben. Er hängt von der Temperatur, der Reaktionsentropie  $\Delta S_R$  und der Reaktionsenthalpie  $\Delta H_R$  ab.

$$\eta_{th, Elektro} = \frac{\Delta G_R}{\Delta H_R} = 1 - T \frac{\Delta S_R}{\Delta H_R} \quad (2.4)$$

Bei Wärmekraftmaschinen, die auf der Basis des Carnot-Prozesses arbeiten, ist der Wirkungsgrad  $\eta_{th, Carnot}$  gemäß Gleichung 2.5 definiert.  $T_u$  ist hierbei die untere und  $T_o$  die obere Temperatur des Carnotschen Kreisprozesses.

$$\eta_{th, Carnot} = 1 - \frac{T_u}{T_o} \quad (2.5)$$

In Abbildung 2.4 ist der maximale thermodynamische Wirkungsgrad einer Brennstoffzelle gegenüber dem des Carnot-Prozesses mit  $T_u = 300$  K in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt.

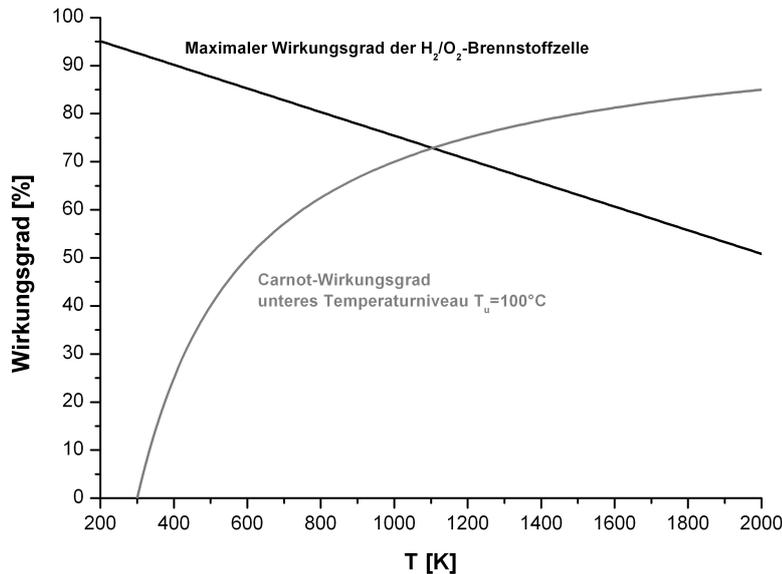


Abbildung 2.4: Vergleich der Temperaturabhängigkeit für die theoretischen Wirkungsgrade  $\eta_{th, Elektro}$  einer Brennstoffzelle und  $\eta_{th, Carnot}$  eines Carnot-Prozesses

Mit sinkender Temperatur steigt  $\eta_{th, Elektro}$  leicht an, während  $\eta_{th, Carnot}$  stark abnimmt. Aus diesem Grund sind Brennstoffzellen insbesondere für Anwendungen bei relativ niedrigen Temperaturen bis ca.  $1000^\circ$  attraktiv.

## 2.4 Brennstoffzellensysteme

Brennstoffzellensysteme können in verschiedene Klassen eingeteilt werden: Hoch-, Mittel- und Niedertemperaturbrennstoffzellen. Bei höheren Betriebstemperaturen von  $650^\circ\text{C}$  bis  $1000^\circ\text{C}$  arbeiten oxidkeramische Brennstoffzellen (SOFC) und Carbonatschmelzebrennstoffzellen (MCFC). Phosphorsaure Brennstoffzellen (PAFC) arbeiten bei mittleren Temperaturen von  $130^\circ\text{C}$  bis  $220^\circ\text{C}$ . Zu den Niedertemperaturbrennstoffzellen zählen die Membranbrennstoffzellen (PEMFC) und die alkalischen Brennstoffzellen (AFC), die bei ca.  $80^\circ\text{C}$  betrieben werden. In Tabelle 2.1 sind die verschiedenen Brennstoffzellentypen, ihre Arbeitstemperatur, der verwendete Elektrolyt und ihre Anwendung aufgeführt.

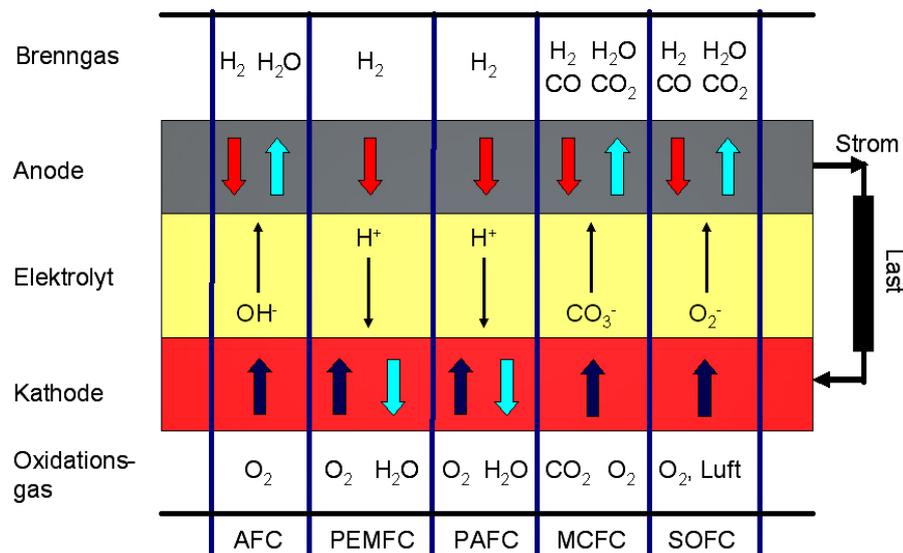


Abbildung 2.5: Brenn- und Oxidationsgase sowie Elektrolyten für die verschiedenen Brennstoffzellentypen

Abbildung 2.5 zeigt für jeden Brennstoffzellentyp an, unter welchen Betriebsbedingungen sie funktionieren. Jeder Brennstoffzellentyp verwendet verschiedene Brenn- und Oxidationsgase sowie Elektrolyten. Jedoch ist die Gesamtreaktion an jeder Zelle immer die gleiche (s. Gleichung 2.3).

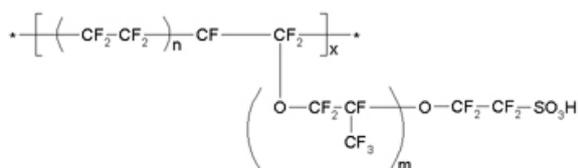
| Typ   | Betriebstemperatur | Elektrolyt                        | Anwendungsgebiete                       |
|-------|--------------------|-----------------------------------|---|
| AFC   | 60-90°C            | Kalilauge                         | Raumfahrt,<br>U-Boote                   |
| PEMFC | 70-90°C            | Polymermembran                    | Stromversorgung,<br>mobile Anwendung    |
| PAFC  | 130-220°C          | konz.<br>Phosphorsäure            | Blockheizkraftwerke,<br>Kleinkraftwerke |
| MCFC  | 650-700°C          | Alkali-<br>carbonatschmelze       | Blockheizkraftwerke,<br>Kleinkraftwerke |
| SOFC  | 650-1000°C         | Yttrium-dotiertes<br>Zirkondioxid | Hausversorgung,<br>Kleinkraftwerke      |

Tabelle 2.1: Verschiedene Brennstoffzellentypen mit Betriebstemperaturen, Elektrolyten und Anwendungsgebieten

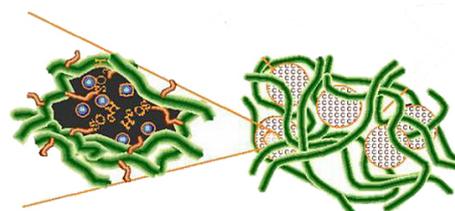
## 2.5 Die Membran-Elektroden-Einheit (MEA)

Die Membran-Elektroden-Einheit (MEA) ist das Kernstück einer Membranbrennstoffzelle, wie sie in der Mitte von Abbildung 2.3 dargestellt ist. Die MEA besteht aus den Elektroden (Anode und Kathode) und dem Elektrolyten. Auf dem Elektrolyten wird beidseitig eine katalytisch aktive Elektrodenschicht aufgebracht, aus geträgerten bzw. ungeträgerten Elektrokatalysatoren in einer Suspension.

Der Elektrolyt ist üblicherweise eine protonenleitende Membran. Der meist verwendete Elektrolyt ist die Nafion<sup>®</sup>-Membran der Firma DuPont. Abbildung 2.6 a) zeigt die chemische Strukturformel der Membran.



a. Strukturformel



b. Phasenseparierung

Abbildung 2.6: Chemische Strukturformel und Phasenseparierung von Nafion<sup>®</sup> [9]

Die Funktion einer Austauschmembran beruht hauptsächlich auf dem Transport von Protonen durch eine hohe Zahl von Festionen. Abbildung 2.6 b) zeigt eine schematische Darstellung der Phasenseparierung, die durch die Struktur der Membran erfolgt. Nur wenn die Membran durch Wasseraufnahme im feuchten Zustand ist, ist die Protonenleitfähigkeit gewährleistet [10]. Aus diesem Grund wird die Anodenseite der Brennstoffzelle befeuchtet. Die Kathodenseite wird durch die durch die Membran hindurch diffundierenden Protonen, welche mit dem Sauerstoff zu Wasser reagieren, befeuchtet. Als Brennstoff dienen in Membranbrennstoffzellen meist Wasserstoff oder Methanol. Die Transportvorgänge des Wassers, der Protonen bzw. des Methanols wurden von Zawodzinski et al. [11] beschrieben (s. Abbildung 2.7). In beiden Betriebsarten werden dieselben Transportmechanismen beobachtet, wobei im Methanolbetrieb zusätzlich eine Methanoldiffusion von der Anode zur Kathode stattfindet, die auch als „Methanol Crossover“ bezeichnet wird und sich negativ auf die Zelleistung auswirkt.

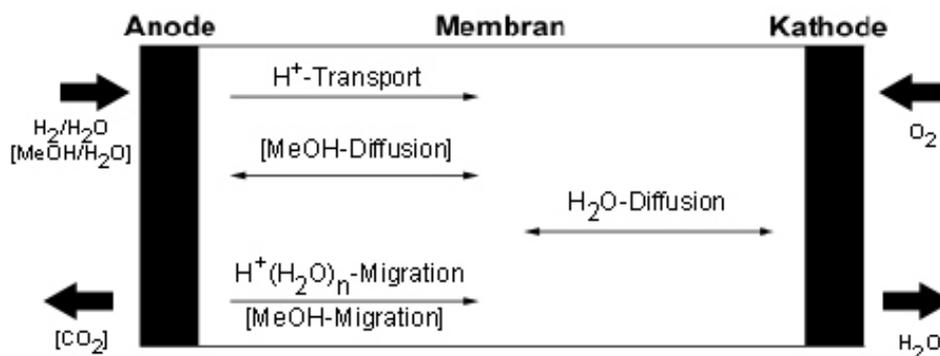


Abbildung 2.7: Stoffströme durch die Membran im Wasserstoff- bzw. Methanolbetrieb

Die elektrochemischen Reaktionen können nur ablaufen, wenn ein Kontakt zwischen dem leitfähigen Kohlenstoffträger, dem Katalysator und dem protonenleitenden Polymerelektrolyten vorliegt. Diese Region wird als Dreiphasengrenze bezeichnet und ist in einem schematischen Querschnitt durch die Gasdiffusionselektrode in Abbildung 2.8 dargestellt. Um viele Dreiphasengrenzen erzeugen zu können, müssen die Elektroden eine hohe Porosität besitzen. Zusätzlich müssen die Elektroden eine hohe Anzahl aktiver Oberflächenzentren aufweisen, um Überspannungen und damit Spannungsverluste zu minimieren. Aus

diesem Grund wurden fein verteilte Katalysatoren (z.B. metallische Nanopartikel) auf einen elektrisch leitenden Träger (z.B. Ruß) aufgebracht.

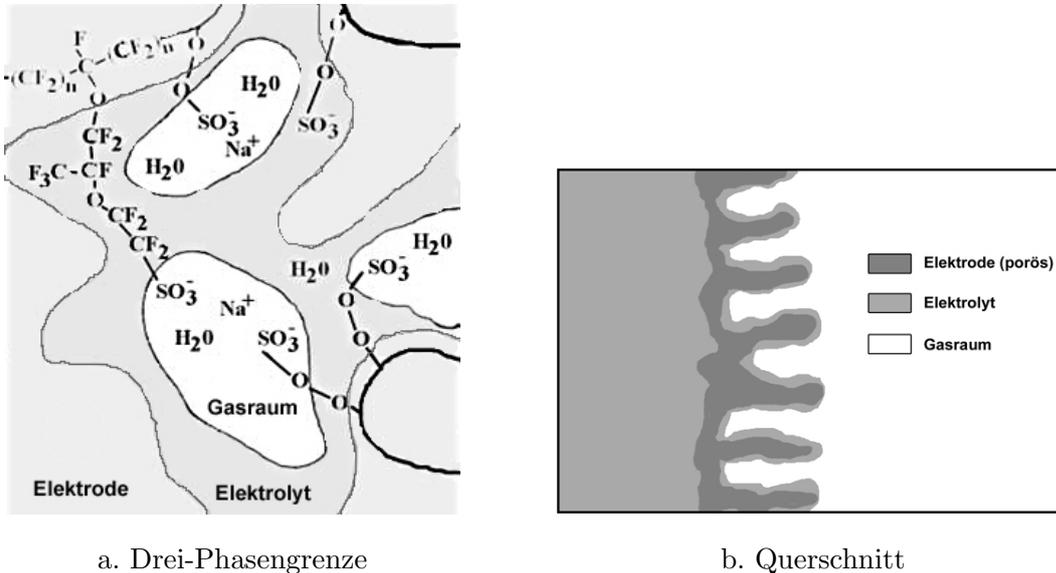


Abbildung 2.8: Schematischer Querschnitt einer Gasdiffusionselektrode und deren Drei-Phasengrenze

Um eine Leistungssteigerung gegenüber einer Einzelzelle zu erhalten, z.B. für Fahrzeugantriebe, werden mehrere MEAs über Bipolarplatten elektrisch in Reihe geschaltet. Eine solche

Reihe wird als Stack bezeichnet und ist in der Skizze in Abbildung 2.9 schematisch dargestellt.

## 2.6 PEMFC und DMFC

Im Betrieb mit Wasserstoff als Brenngas laufen in einer PEMFC die in Abschnitt 2.2 beschriebenen Reaktionen (Gleichung 2.1 bis Gleichung 2.3) ab. Als Elektrolyt dient eine Nafion<sup>®</sup>-Membran, die in Abbildung 2.6 dargestellt ist und als Katalysatoren für die Elektroden werden rußgeträgerte Platin-Nanopartikel eingesetzt. Mit optimierten Elektrodenstrukturen können in Stacks, die gegenwärtig bereits angewendet werden, Leistungsdichten bis  $0,2 \text{ kW} \cdot \text{h}^{-1}$  sowie Wirkungsgrade bis 80% erreicht werden [12].

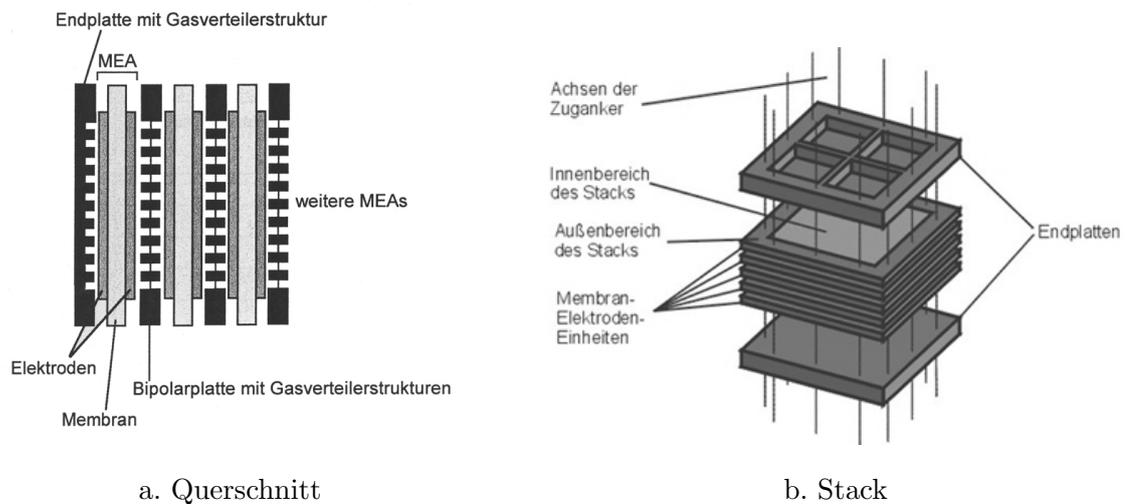
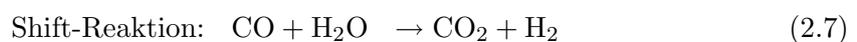
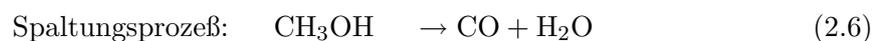


Abbildung 2.9: Skizze eines Brennstoffzellenstacks

Die Verwendung von reinem Wasserstoff als Treibstoff führt jedoch zu mehreren Problemen, die hier kurz aufgeführt werden sollen:

- hohe Kosten durch Notwendigkeit zur Erzeugung von reinem Wasserstoff
- problematische Handhabung des gasförmigen Brennstoffs
- Größe und Gewicht des Tanks

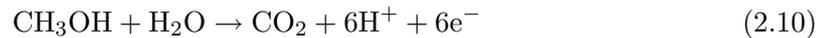
Aus diesen Gründen wurde Wasserstoff durch Methanol als Brennstoff ersetzt. Durch die Reformierung von Methanol kann ein wasserstoffreiches Synthesegas erzeugt werden (s. Gleichung 2.6 bis Gleichung 2.8).



Da CO die verwendeten Anodenkatalysatoren auch in geringen Konzentrationen vergiftet (vgl. Abschnitt 2.7.3), wird in einem zusätzlichen Schritt der CO-Gehalt durch Zugabe von Sauerstoff an einem Katalysator (meist nanodisperses Platin auf  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  oder Gold auf  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  [13]) auf einen Gehalt von weniger als 100 ppm herabgesetzt. Diese Reaktion ist in Gleichung 2.9 dargestellt und wird auch als „Preferential Oxidation“ von CO (PROX) bezeichnet.



Eine mögliche Alternative zur Reformierung von Methanol direkt an Bord wäre, eine wäßrige oder gasförmige Methanollösung direkt in die Brennstoffzelle einzubringen. Dieser Zelltyp wird hier als Direktmethanolbrennstoffzelle (DMFC) bezeichnet. Das Methanol wird dabei gemäß Gleichung 2.10 anodisch oxidiert.



Die DMFC hat den Vorteil, daß neben der PEMFC-Zelle wenig zusätzlicher Aufwand erforderlich ist. Allerdings läuft die anodische Methanoloxidation mit den derzeit besten Katalysatoren bei Temperaturen im Bereich 80-90°C nur mit hohen anodischen Überspannungen ab, so daß nur geringe Leistungsdichten der Zelle erreicht werden können (vgl. Abschnitt 4.1.1). Dieser Betriebstemperaturbereich ist durch die Membran begrenzt. Wenn die Betriebstemperatur der Zelle bis auf 150°C erhöht werden könnte, könnten diese Probleme durch thermische Aktivierung der Anodenreaktion gelöst werden (vgl. auch Abschnitt 2.7.5).

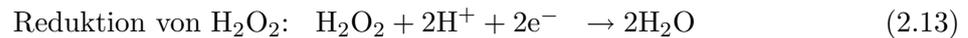
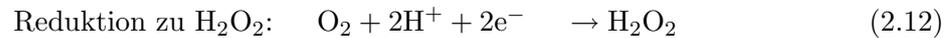
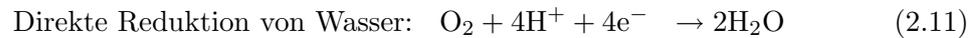
Auch wenn die Forschungen an den PEMFC zu technisch ausgereiften Systemen geführt haben, sind die Kosten für diese Systeme immer noch zu hoch, um dem Ottomotor Konkurrenz machen zu können. Die Kosten eines Brennstoffzellenstacks werden zur Zeit auf ca. 1200 \$/kW geschätzt. Diese Kosten könnten durch Massenfertigung der Komponenten sinken und diese Systeme damit breiten Verbraucherkreisen zugänglich machen.

## 2.7 Elektrokatalyse der Brennstoffzellenreaktion

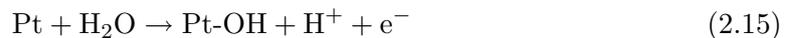
### 2.7.1 Kathodische Sauerstoffreduktion

Als Kathodenkatalysator dient in den meisten Fällen das Edelmetall Platin. Die kathodische Sauerstoffreduktion an Platin in saurem Elektrolyten kann über zwei verschiedene Mechanismen erfolgen:

- über die direkte Reduktion zu Wasser [14] gemäß Gleichung 2.11
- über die Bildung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  in einem intermediären Schritt (gemäß Gleichung 2.12 und Gleichung 2.13), welches dann zu Wasser reduziert wird (gemäß Gleichung 2.14)



Bei Potentialen positiver als 300 mV vs. NHE (Normal-Wasserstoff-Elektrode) überwiegt bei Platinkatalysatoren in sauren Elektrolyten der Vierelektronenmechanismus gemäß Gleichung 2.11. Die Bildung von Wasserstoffperoxid erfolgt nur in geringem Maße, wie durch Untersuchungen mit rotierenden Ring-Scheibenelektroden gezeigt werden konnte [15]. Ab einem Potential von ca. 700 mV setzt an massiven Platinoberflächen die elektrochemische Oxidbildung auf der Oberfläche gemäß Gleichung 2.15 ein [15, 16, 17].



Die oxidierte Platinoberfläche ist inaktiv für die Sauerstoffreduktion. Mit zunehmendem positiven Potential steigt der Anteil an oxidiertem Platin, was zu einer geringeren aktiven Oberfläche führt, die für die Sauerstoffreduktion zugänglich ist. Damit nimmt auch die katalytische Aktivität mit steigendem kathodischen Potential ab. Ab einem Potential von 1000 mV vs. NHE ist die Katalysatoroberfläche nahezu vollständig oxidiert und somit nicht mehr für die Sauerstoffreduktion aktiv. Die Verwendung von Platin als Kathodenkatalysator im sauren Milieu erfordert Überspannungen von -200 bis -300 mV. Für die in Brennstoffzellen herrschenden Bedingungen (Temperaturen von ca. 80°C, bei Potentialen von 800 bis 1300 mV vs. NHE unter Sauerstoffatmosphäre, sowie in stark saurer Umgebung und spurenweiser Bildung von Wasserstoffperoxid) gibt es gegenwärtig keinen anderen langzeitstabilen Katalysator außer Platin. Als alternative Kathodenkatalysatoren wurden Pt/X Legierungen (mit X = Fe, Cr oder Ni) untersucht. Diese weisen höhere Aktivitäten als reines Platin auf, jedoch ist deren Verwendung ebenfalls durch die Oxidation der Oberfläche schon bei niedrigen Potentialen limitiert. Andere Versuche wurden mit der Anwendung von reinen Übergangsmetallen wie V, Cr, Fe und Co gestartet, die als Übergangsmetallkomplexe eingesetzt wurden [18, 19, 20, 21, 22, 23]. Aber wie Coté et al.

[24] berichteten, waren diese ersten Versuche nicht erfolgversprechend, da diese Systeme unter den herrschenden Bedingungen an der Kathode nicht korrosionsstabil sind. Übergangsmetallchalcogenide könnten aber vor allem in der DMFC eine sinnvolle Alternative bieten, da diese Verbindungen für die Methanoxidation inaktiv sind [25]. Allerdings ist die Langzeitstabilität der Systeme nicht ausreichend, da die Verbindungen bei Potentialen von ca. 800 mV vs. NHE anodisch oxidiert werden. Die Komplexe weisen eine bessere Stabilität auf, wenn eine Temperaturbehandlung in Form einer partiellen Pyrolyse des Makrozyklus durchgeführt wurde. Dies ist aber noch immer nicht ausreichend im Hinblick auf die erzielte Langzeitstabilität, um für einen Einsatz in der Brennstoffzelle in Erwägung gezogen werden zu können [26].

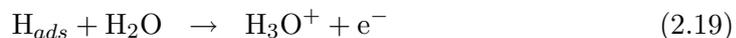
### 2.7.2 Anodische Wasserstoffoxidation

Bei der anodischen Wasserstoffoxidation an Platin wird zunächst der molekulare Wasserstoff gemäß Gleichung 2.16 an der Elektrodenoberfläche adsorbiert. Anschließend bricht die Wasserstoffbindung gemäß Gleichung 2.17.

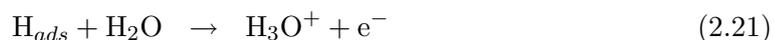


Die folgenden Schritte - Ionisierung und Hydratisierung - laufen nach zwei verschiedenen Mechanismen ab:

- Dem Tafel-Volmer Mechanismus:



- Dem Heyrovski-Volmer Mechanismus:



Der Reaktionsverlauf hängt vom Elektrodenmaterial ab. Die Adsorptionenthalpie des Wasserstoffs auf dem jeweiligen Metall bestimmt, welcher Mechanismus überwiegt. Je

höher die Adsorptionenthalpie, desto schneller läuft die Tafel-Reaktion ab (Gleichung 2.18 und Gleichung 2.19). Andererseits führt eine zu hohe Adsorptionenthalpie zu einer Verlangsamung der Volmer-Reaktion (Gleichung 2.20 und Gleichung 2.21). Daher kommt es zu einem Maximum der Austauschstromdichte bei mittleren Adsorptionenthalpien [27], wie aus der Vulkankurve in Abbildung 2.10 zu sehen ist.

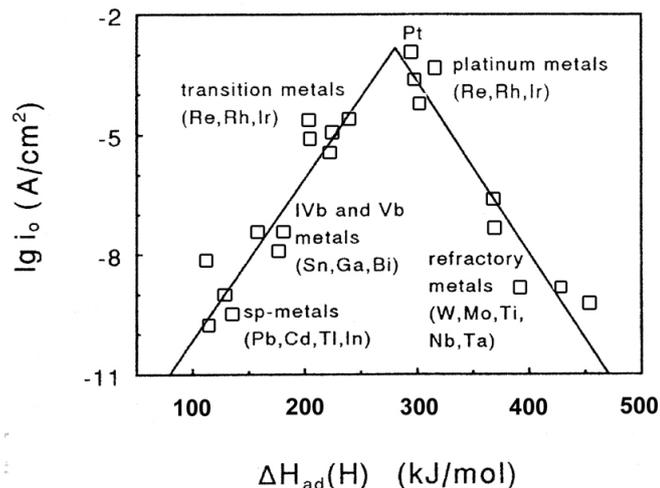


Abbildung 2.10: Wasserstoff-Austauschstromdichten gegen  $\Delta H_{ad}$  des atomaren Wasserstoffs an verschiedenen Metallen [27]: Vulkankurve

Wie der Vulkankurve zu entnehmen ist, sind Platin-Metalle für die Wasserstoffoxidation besonders geeignet, da sie eine mittlere Adsorptionenthalpie bei gleichzeitig hohen Austauschstromdichten aufweisen. Unter Normalbedingungen beträgt die Austauschstromdichte für Platin  $790 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  [28]. Dieser Wert ist deutlich höher als der für die Sauerstoffreduktion mit  $0.5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , d.h. die anodische Oxidation von reinem Wasserstoff an Platin ist kaum gehemmt.

### 2.7.3 Oxidation von Reformat-Gas

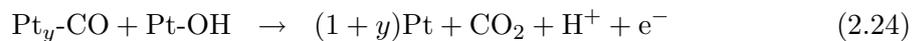
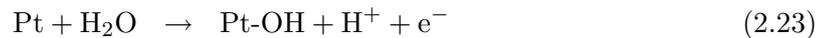
Wasserstoff kann durch Reformierung von Methanol, Benzin oder Dieselöl hergestellt werden. Dieser Wasserstoff enthält trotz einer der Reformierung und Konvertierung nachgeschalteten, selektiven CO-Oxidation Kohlenmonoxid im Bereich einiger 10 bis 100 ppm. Im Gegensatz zur Oxidation von reinem Wasserstoff stellt die Oxidation von CO-haltigem Wasserstoff ein großes Problem für die Membranbrennstoffzelle dar. Bereits niedrige CO-

Konzentrationen beeinflussen die Anode der PEMFC, da CO stark an Platin adsorbiert. Die Adsorptionsenergie von CO an Platin beträgt 120 kJ/mol, was bei Temperaturen von 100°C und einem Gehalt von 10 ppm CO zu einer vollständigen Belegung der Katalysatoroberfläche mit adsorbiertem CO führt [29]. Die Bindung von CO an Platin kann über zwei verschiedene Arten erfolgen: linear oder verbrückt. Allgemein wird die Bindung mit Gleichung 2.22 beschrieben.  $y = 1$  steht für die lineare Verbindung, weil nur ein Platinatom pro  $\text{CO}_{ads}$  benötigt wird. Bei der Verbrückung werden zwei Platinatome pro  $\text{CO}_{ads}$  blockiert, in diesem Fall ist  $y = 2$ .



Die Art der Bindung an der Oberfläche kann variieren, Übergänge von linear zu brücken-gebunden und umgekehrt sind möglich [29], wobei das Verhältnis linear : verbrückt vom Bedeckungsgrad  $\theta_{\text{CO}}$  abhängt. Für Werte  $\theta_{\text{CO}} < 23\%$  ist die gesamte Menge  $\text{CO}_{ads}$  als Brücke an der Katalysatoroberfläche gebunden, während für  $\theta_{\text{CO}} > 90\%$  ausschließlich linear gebundenes  $\text{CO}_{ads}$  gefunden wurde.

Bei den Betriebstemperaturen der PEMFC wurde nur eine sehr langsame Desorption von CO von der Katalysatoroberfläche beobachtet [30]. Eine Entfernung des  $\text{CO}_{ads}$  von der Platinoberfläche kann daher nur oxidativ erfolgen. Deshalb werden sauerstoffhaltige Adsorbate in der Nähe der blockierten Platinlage benötigt (Gleichung 2.23 und Gleichung 2.24).



Die Reaktion von  $\text{Pt}_y\text{-CO}$  mit  $\text{Pt-OH}$  führt zur Bildung von  $\text{CO}_2$ , welches nur schwach an Platin gebunden ist und rasch von der Oberfläche desorbiert. Damit stehen freie Platinlagen wieder für die Wasserstoffoxidation zur Verfügung, bis  $\text{CO}_{ads}$  erneut den Katalysator vergiftet.

Bei Temperaturen  $T < 100^\circ\text{C}$  ist ein Mindestpotential von 700 mV vs. NHE erforderlich, damit die Oxidation an einer massiven Platinelektrode gemäß Gleichung 2.24 stattfindet. Werden massive Elektroden durch nanodisperses Platin ersetzt, werden negativere Potentiale zur Bildung von  $\text{Pt-OH}$  benötigt. Dennoch wird die Leistung der Zelle durch hohe

anodische Überspannungen reduziert, die für die Bildung der Adsorbate zur  $\text{CO}_{ads}$ -Oxidation nötig sind. Zwei verschiedene Ansätze werden zur Lösung dieses Problems diskutiert:

- Die Entwicklung von binären, ternären bzw. von Komplex-Katalysatoren durch Zugabe eines oder mehrerer Metalle bzw. Chelatkomplexe, was die elektrokatalytische Aktivität durch den bifunktionellen Mechanismus (s. Abbildung 2.11) erhöht.
- Die Zudosierung kleiner Mengen von Sauerstoff in das Anodengas, um Sauerstoffadsorbate auf der Katalysatoroberfläche zu erzeugen [31]. Dieser als „air-bleed“ bezeichnete Sauerstoffzusatz führt zu einer deutlich geringeren Vergiftung des Anodenkatalysators. Allerdings wird dabei ein Teil des Brennstoffs (der für die heterogen-katalytische Oxidation vorgesehen ist) aufgebraucht, was zu einer geringeren Brennstoffausnutzung und zu einer unerwünschten Wärmeerzeugung in der Zelle führt.

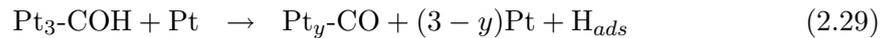
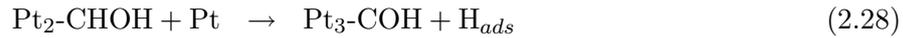
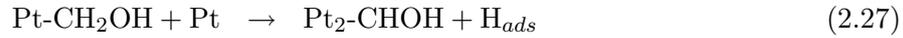
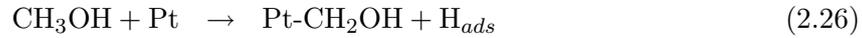
Reformat-Gas enthält neben Wasserstoff noch ca. 25%  $\text{CO}_2$ . Deshalb muß auch der Einfluß des  $\text{CO}_2$  in der Brennstoffzelle untersucht werden. Während die Leistung der Zelle kaum von der Minderung des Wasserstoffpartialdrucks beeinflusst wird, besteht jedoch die Möglichkeit einer Reduktion des  $\text{CO}_2$  zu  $\text{CO}_{ads}$  gemäß Gleichung 2.25, dieser Effekt ist jedoch gering.



#### 2.7.4 Anodische Methanoxidation an Platin

Im Gegensatz zur anodischen Wasserstoffoxidation (s. Abschnitt 2.7.2) ist die anodische Methanoxidation ein aufwendiger Sechselektronenprozeß, der theoretisch noch nicht ganz verstanden ist. Die vollständige Aufklärung dieses Mechanismus ist von großer Bedeutung für die Optimierung der DMFC. Die Bruttoreaktionsgleichung ist in Gleichung 2.10 formuliert. Zahlreiche Untersuchungen weisen auf unterschiedliche Dehydrierungsschritte hin, wie in [32, 33, 34] beschrieben. Die prinzipielle Aufklärung des Reaktionsablaufs wurde schon 1967 von Bagotzky et al. veröffentlicht [35]. Nach diesen Untersuchungen erfolgt zunächst die Adsorption des Methanols an der Katalysatoroberfläche sowie eine sukzessive Dehydrogenierung des Methanols unter Bildung von adsorbiertem Wasserstoff  $\text{H}_{ads}$

und adsorbierte Zwischenprodukte, wie in Gleichung 2.26 und Gleichung 2.27 beschrieben. Anschließend wird  $H_{ads}$  gemäß Gleichung 2.30 elektrochemisch oxidiert.



Wie in Abschnitt 2.7.3 beschrieben, kann das gebildete CO linear oder verbrückt an der Katalysatoroberfläche gebunden sein. Daher kann die Variable  $y$  in Gleichung 2.29 den Wert 1 oder 2 annehmen.

Die Dehydrogenierung des Methanols läuft an Platin bereits bei Potentialen von 1.6 mV vs. NHE ab, während die Weiteroxidation der gebildeten Adsorbate unter Bildung von  $CO_2$  erst bei Potentialen oberhalb 450 mV vs. NHE einsetzt [28]. Ähnlich wie beim Prozeß des Reformat-Gases muß das gebildete CO auf den aktiven Platinlagen durch elektrochemische Oxidation entfernt werden (vgl. Gleichung 2.23 und Gleichung 2.24). Wie bereits in Abschnitt 2.7.3 erläutert, wäre auch für die anodische Methanoloxidation die Zugabe eines Metalls zur Unterdrückung der Katalysatorvergiftung durch das gebildete  $CO_{ads}$  ein Lösungsansatz.

### 2.7.5 Einfluß eines Cokatalysators auf die Aktivität von Platin

Bei Temperaturen oberhalb von 180°C ist Platin der aktivste Katalysator für die Oxidation von Wasserstoff, Reformat-Gas und Methanol, weil schon bei niedrigen anodischen Potentialen die Bildung sauerstoffhaltiger Adsorbate an der Platin-Oberfläche stattfindet. Zusätzlich findet bei diesen Temperaturen eine schnelle Desorption von CO von den Platinpartikeln statt [36], was freie Platinplätze für die Wasserstoffoxidation generiert. Auch bei der anodischen Methanoloxidation an Platin ist die Bildung sauerstoffhaltiger Adsorbate stark temperaturabhängig [37].

Bei den verhältnismäßig niedrigen Betriebstemperaturen der Membranbrennstoffzelle von ca. 80°C stehen nicht genügend freie Platin-Oberflächen-Plätze für eine Katalyse zur

Verfügung, wie in Abschnitt 2.7.3 für das Reformat-Gas und in Abschnitt 2.7.4 für die Methanoloxidation erläutert ist. Die zur Entfernung der Adsorbate notwendigen Überspannungen können durch den Einsatz eines oder mehrerer Metalle als Cokatalysatoren neben Platin deutlich gesenkt werden.

Die anodische Oxidation von CO oder Methanol an Platin mit Hilfe eines Cokatalysators wird meist durch den bifunktionellen Mechanismus erklärt, der von Watanabe et al. vorgeschlagen wurde [38] und in Abbildung 2.11 für das System Pt/Ru dargestellt ist. Der Mechanismus beruht auf der Theorie, daß Ruthenium als sauerstoffübertragende Spezies fungiert.

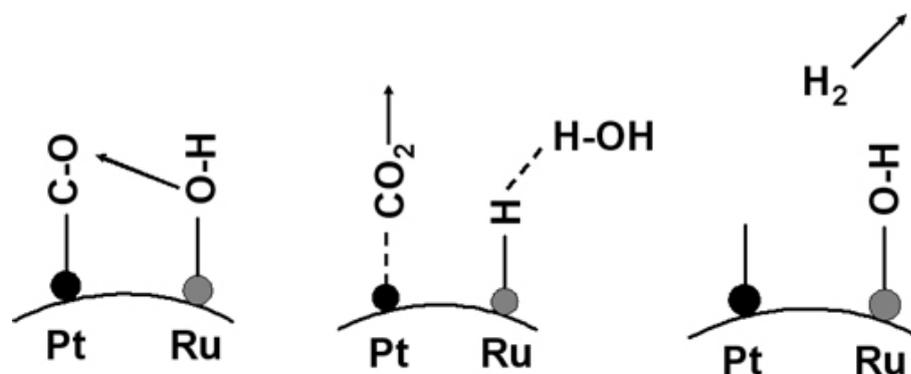


Abbildung 2.11: Bifunktioneller Mechanismus am Beispiel von Pt/Ru

Durch Wasserstoffaktivierung schon bei niedrigen anodischen Potentialen werden sauerstoffhaltige Adsorbate auf Ruthenium früher gebildet als auf Platin. Diese können schon bei Potentialen kleiner 600 mV vs. NHE Kohlenmonoxid oxidieren und somit die blockierten Platin-Plätze befreien. Mit Hilfe der Lage der Gleichgewichtspotentiale von Redox-Reaktionen eines als Cokatalysator in Frage kommenden Elementes in saurer Lösung wäre es möglich, Aussagen über die cokatalytische Aktivität dieses Elements für die Oxidation von CO bzw. Methanol zu treffen. Dafür müßte ein Element ausgewählt werden, dessen Redoxpotential zwischen dem der anodischen Oxidation von CO bzw. Methanol und dem Oxidationspotential von Platin liegt, d.h. ein Potential zwischen 0 und 0,98 V vs. NHE. Dieses Redoxpotential müßte allerdings möglichst nahe am Gleichgewichtspotential der CO- bzw. Methanoloxidation liegen, weil dort von der Thermodynamik die beste Aktivität erwartet wird. Allerdings kann allein aus der Lage des Redoxpotentials keine cokatalytische

Aktivität eines Elements abgeleitet werden, weil noch andere Faktoren wie die ausreichend schnelle Bildung der sauerstoffhaltigen Spezies und deren Reaktion mit  $\text{CO}_{ads}$  sowie die Stabilität des Elementes unter den herrschenden Bedingungen in der Membranbrennstoffzelle gewährleistet sein müssen. In Tabelle 2.2 sind einige wichtige Gleichgewichtspotentiale der relevanten Redoxreaktionen in saurer Lösung zusammengefasst [39, 40, 41].

| Redoxreaktionen   | Standardpotentiale<br>[mV vs. NHE] |
|---|------------------------------------|
| $\text{Pt}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pt} + 2\text{H}_2\text{O}$ | +980                               |
| $\text{RuO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ru} + 2\text{H}_2\text{O}$           | +790                               |
| $\text{Ru}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ru}$   | +450                               |
| $\text{H}_2\text{MoO}_4 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mo} + 4\text{H}_2\text{O}$ | 0                                  |
| $\text{Mo}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mo}$   | -200                               |
| $\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ni}$   | -250                               |

Tabelle 2.2: Standardpotentiale von Redoxreaktionen verschiedener Übergangsmetalle in saurer Lösung

## 2.8 Ziel der Arbeit

In der vorliegenden Arbeit wurde versucht, einen Katalysator zu synthetisieren, der vergleichbare oder bessere cokatalytische Aktivitäten aufweist als der Pt/Ru E-TEK Katalysator. Die Präparation des Katalysators sollte im Hinblick auf eine mögliche industrielle Anwendung einfach werden. Die cokatalytische Aktivität von Co, Ni, Mo und Ru wurde untersucht, indem verschiedene Katalysatoren durch verschiedene Synthesemethoden präpariert wurden. In einem ersten Teil wurden Pt/Me/Komplexe (mit Me = Co und Ni) durch Impregnierung präpariert und untersucht (s. Abschnitt 6.2). Da Pt E-TEK als Ausgangsprodukt für die Synthese verwendet wurde, wurden in diesem Teil der Arbeit die hergestellte Pt/Me/Komplex-Katalysatoren mit dem Pt E-TEK Katalysator als Referenzsystem verglichen. Im zweiten Teil wurden Pt/Ru/Mo Katalysatoren verschiedener Zusammensetzungen durch Fällung mit Hydrazin synthetisiert und untersucht (s. Abschnitt 6.3). Die hergestellten Katalysatoren wurden in diesem Teil mit den Pt- und

Pt/Ru-Katalysatoren [42], die mit der Fällung von Hydrazin präpariert wurden, verglichen. Anschließend wurden Mischungen von Pt E-TEK und Ru E-TEK verschiedener Partikelgrößen im Verhältnis 1 Pt zu 1 Ru (s. Abschnitt 6.4) hergestellt und untersucht. Diese Mischkatalysatoren wurden mit dem Pt E-TEK und Pt/Ru E-TEK Katalysator verglichen.

Voruntersuchungen an der Membran-Elektroden-Einheit (MEA) wurden mit Hilfe von Rasterelektronenmikroskopie und Transmissionselektronenmikroskopie durchgeführt (s. Abschnitt 6.5). EELS-Messungen an den kommerziellen Pt E-TEK und Pt/Ru E-TEK Katalysatoren (s. Abschnitt 6.6) wurden ebenfalls durchgeführt.



# Kapitel 3

## Stand der Forschung

### 3.1 Einfluß der Morphologie auf die Aktivität

#### 3.1.1 Partikelgrößeneffekt

Um die Aktivität der Katalysatoren für die Membranbrennstoffzelle zu maximieren und den Edelmetallbedarf zu reduzieren, wurden geträgerte nanodisperse Katalysatoren entwickelt. Eine der wichtigsten Größen für die Katalyse ist die aktive Oberfläche des Katalysators. Parfitt et al. [43] und Honji et al. [44] beweisen unter Annahme sphärischer Partikel, daß die spezifische Oberfläche  $S$  eines Platin-Katalysators mit sinkendem Partikeldurchmesser  $d$  gemäß Gleichung 3.1 zunimmt. Die Dichte  $\rho_{Pt}$  von Platin beträgt 21.45 g/cm<sup>3</sup> [45].

$$S = \frac{6}{\rho_{Pt} \cdot d} = \frac{280}{d} [m^2/g] \quad (3.1)$$

Durch Minimierung der Partikelgröße auf wenige Nanometer kann zwar die spezifische Oberfläche erhöht werden, jedoch verändern sich gleichzeitig auch die physikochemischen Eigenschaften der Oberfläche mit steigendem Oberflächen-Volumen-Verhältnis. Je kleiner die Partikel werden, desto leichter erfolgt die Oxidation des Partikels durch molekularen Sauerstoff, wie von Parmigiani et al. bewiesen wurde [46]. Zu diesem Ergebnis kamen auch Takasu et al. [47], die mit sinkender Partikelgröße eine zunehmend negative Verschiebung des Oxidationspotentials von Platin fanden. Auch für die kathodische Sauerstoffreduktion wurden Untersuchungen über die Abhängigkeit der Aktivität von der Katalysatorpartikelgröße durchgeführt. Mukerjee [48] zeigte, daß Systeme mit Partikel-

größen von weniger als 4 nm eine abnehmende Aktivität mit sinkender Partikelgröße aufweisen, was mit der Inaktivität oxidiertes Platinoberflächen für die Sauerstoffreduktion von Watanabe et al. und Peukert et al. erklärt wird [49, 50]. Die höchste massenbezogene Aktivität wurde für Partikelgrößen unterhalb von 2 nm festgestellt.

### 3.1.2 Strukturelle Charakterisierung

Die strukturelle Charakterisierung der Brennstoffzelle erfordert die Untersuchung verschiedener Teile mittels verschiedener Methoden:

- Untersuchung der Katalysatoren für Kathode und Anode
- Untersuchung der Membran
- Charakterisierung der MEA

#### Untersuchung der Elektroden

Mit Hilfe der Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD) werden die Katalysatoren charakterisiert sowie mittlere Partikelgrößen und kristalline Phasen ermittelt. Bei binären und ternären Katalysatoren, für welche die Cokatalyse untersucht wurde, sind ein oder mehrere weitere Metalle neben Platin vorhanden. Die meistgestellte Frage dabei ist, ob eine Legierung oder mehrere getrennte Phasen vorliegen. Gasteiger et al. konnten dabei für verschiedene Pt/Ru-Legierungszusammensetzungen die Gitterparameter bestimmen [51]. Es wurde eine lineare Abhängigkeit der Gitterparameter von der Zusammensetzung gefunden, die mit der Vegard'schen Regel übereinstimmt. In [52] wurden binäre, ternäre und quaternäre Pt/Ru/Os/Ir Katalysatoren mittels XRD strukturell untersucht. Die XRD-Untersuchungen dieser synthetisierten Katalysatoren zeigten, daß nur Reflexe der kubisch flächenzentrierten (kfz) Platin-Phase auftreten. Nach einer Temperaturbehandlung bei 500°C unter Stickstoffatmosphäre wurden Reflexe einer hexagonalen (hcp) Phase gefunden, die derjenigen des Rutheniums entspricht. Um Aussagen über das quaternäre System machen zu können, ist die Pulverbeugungsuntersuchung als alleinige Methode nicht ausreichend.

Dafür müssen komplementäre Methoden zum Einsatz kommen, wie z.B. die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS), welche eine oft eingesetzte Methode zur Charakterisierung

der Elektrodenoberfläche ist. Diese Methode kann auch bei nichtkristallinen Proben angewendet werden. Damit können z.B. die Anreicherungen eines Elementes an der Oberfläche sowie Katalysatoroxidation bzw. Alterung untersucht werden. Gasteiger et al. untersuchten mit einer Kombination von XPS und niederenergetische Ionenstreuung (LEIS) die Anreicherung von Platin auf angelassenen Pt/Ru-Legierungen [53]. Miura et al. [54] beobachteten die Segregation des Platins bei einer bimetallischen Pt/Ru-Legierung mit Hilfe von XPS. Weitere Untersuchungen des Oxidationszustandes und der Oberflächenzusammensetzung verschiedener Pt/Ru-, Pt/Os- und Pt/Ru-Os-Legierungen wurden von Liu et al. durchgeführt [55]. Die Ergebnisse zeigten, daß in all diesen Systemen Platin metallisch vorkommt. Das zweite bzw. dritte Element, das dem Platin zulegiert wird, ist in einem partiellen Oxidationszustand vorhanden, was auf den bifunktionellen Mechanismus hinweist. Igarashi et al. untersuchten Legierungen, die mit einem zweiten Nicht-Edelmetall legiert sind [56]. Aufgrund der XPS-Daten wurde vorgeschlagen, daß die zweite Komponente der Legierung eine Hülle um das Platin formt, welche die elektrochemischen Ergebnisse beeinflusst. Bei XPS-Untersuchungen an Nanosystemen wurden zwei Phänomene für die Verschiebung der Bindungsenergien beobachtet:

- die Abhängigkeit von der Partikelgröße
- der Unterschied von nanoskaligen Systemen gegenüber Bulk-Proben

Kao et al. [57] stellten eine Verschiebung von + 0.3 eV für die Pt 4f Bindungsenergie bei Messungen an Nanopartikeln gegenüber Messungen an Bulk-Proben fest. Eine Zunahme der Pt 4f Bindungsenergie bei abnehmender Partikelgröße wurde auch von Eberhardt et al. beobachtet [58]. Zum selben Ergebnis kam Franke [59] in seiner Habilitationsschrift.

Durch die Verwendung der Elektronenmikroskopie ist es möglich, die Katalysatorstruktur direkt abzubilden. Die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) ermöglicht dabei die Partikelgrößenbestimmung im Nanometerbereich. Ausserdem kann die Dispersion der Partikel auf dem Träger abgebildet werden. Radmilovic et al. untersuchten die Partikelgrößenverteilung und die Dispersion eines kommerziellen geträgerten Pt/Ru Katalysators [60]. Mit Hilfe der hochauflösenden Transmissionselektronenmikroskopie (HRTEM) konnten Gitterstruktur und Partikelgeometrie bestimmt werden. Dabei wurde herausgefunden, daß der kommerzielle Katalysator eine statistische uniforme Verteilung von sphärischen

2 nm großen Partikeln auf dem Träger besitzt. HRTEM ermöglicht auch die Bestimmung der Netzebenenabstände, die bei Nanopartikeln von der Partikelgröße abhängig sind. Goyhenex et al. [61] untersuchten die Gitterparameter von geträgerten Palladium-Nanopartikeln in Abhängigkeit von der Partikelgröße. Mit abnehmender Partikelgröße wurde eine Zunahme der Gitterparameter beobachtet, was für Metalle nicht üblich ist. Im Gegensatz dazu wurde für Platin das Gegenteil beobachtet, was von Solliard et al. beschrieben wurde [62]. Bei mittleren Partikelgrößen von 2-3 nm wurde eine Schrumpfung des Gitterparameters von 2% bis 6 % für ein einphasiges System beobachtet. Bei Legierungen wurde eine Gitterverzerrung von 1% beobachtet [60].

Um die chemische Partikelzusammensetzung mittels TEM bestimmen zu können, muß ein analytisches Zusatzinstrument verwendet werden. Hierzu können entweder die Energie-Dispersive Röntgenspektroskopie (EDXS) oder die Elektronen-Energie-Verlustspektroskopie (EELS) zum Einsatz kommen (s. Abschnitt 5.2.8).

Viele weitere Methoden wurden für die Elektrodencharakterisierung der Brennstoffzellen eingesetzt, wie z.B. Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES) [63], Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS) [64], Mößbauerspektroskopie [65], Rastertunnelmikroskopie (STM) [66, 67] und Festkörper NMR an  $^{195}\text{Pt}$  [68, 69, 70, 71, 72].

### MEA-Untersuchungen

MEAs werden häufig mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) untersucht. Dabei ist es aber nur möglich, Aussagen über die Dicke der Elektroden und des Elektrolyten zu machen. Bedingt durch die aufwendige Probenpräparation werden MEAs seltener im TEM untersucht. Blom et al. [73] zeigten jedoch TEM-Aufnahmen und EDXS-Untersuchungen an MEA-Querschnitten.

Bei den bisher beschriebenen Untersuchungen handelt es sich ausschließlich um ex-situ Messungen. Die so erhaltenen Ergebnisse spiegeln jedoch nicht die realen Verhältnisse während des Betriebs der Brennstoffzelle wider. Um Vorgänge in der MEA bzw. den Elektroden im Betrieb zu verstehen, sind in-situ Untersuchungen gefordert. Hierfür wurde an einer realen Brennstoffzelle eine in-situ Meßanordnung realisiert und mittels Röntgenabsorptionsfeinstrukturspektroskopie (XAFS) im Methanol- und Wasserstoffbetrieb un-

tersucht [74]. Erste Untersuchungen wurden im Transmissionsmodus an der Pt  $L_3$ -Kante durchgeführt.

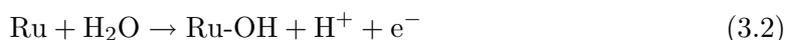
## 3.2 Cokatalyse von Platin

Wie in Abschnitt 2.7.5 schon erläutert, ist der Effekt der Cokatalyse durch ein oder mehrere Metalle für das Platin sehr positiv, es wurden bessere katalytische Aktivitäten beobachtet. In den nächsten Abschnitten werden Ergebnisse der Untersuchungen an binären und ternären Systemen sowie an Chelatkomplexen zusammengefaßt.

### 3.2.1 Cokatalyse durch Ruthenium

#### Effekt bei Verwendung von Reformat-Gas

Für die Oxidation von Wasserstoff mit Kohlenmonoxidverunreinigungen im ppm Bereich zeigen Legierungen von Pt/Ru im Potentialbereich der PEM-Anode erheblich höhere Aktivitäten als reines Platin. Im Gegensatz dazu weist eine Katalysatoroberfläche aus reinem Ruthenium eine geringere Aktivität als eine aus reinem Platin auf [75], weshalb Ruthenium nicht in reiner Form als Katalysator in Frage kommt. Das Ruthenium zeigt gegenüber Platin eine leichtere Oxidierbarkeit, so setzt die Wasseraktivierung an Ruthenium gemäß Gleichung 3.2 bereits bei einem Potential von 200 mV vs. NHE ein [76], während dieselbe Reaktion bei einer massiven Platin-Elektrode erst bei einem Potential von 700 mV vs. NHE abläuft [51].



Die Wasserstoffoxidation findet an Platinatomen statt, die durch die CO-Verunreinigungen gemäß Gleichung 2.22 vergiftet werden. Dieses CO-Adsorbat kann mit Hilfe des nach Gleichung 3.2 gebildeten Ru-OH oxidativ gemäß Gleichung 3.3 entfernt werden.



Daneben kommt es auch zu einer Adsorption von CO auf Rutheniumplätzen [77], an denen die Oxidation analog zu der am Platin diskutierten verläuft (s. Gleichung 2.24). Die

Oberflächenzusammensetzung muß so gewählt werden, daß CO-Adsorption und Wasseraktivierung möglichst in gleichem Maße ablaufen. Eine optimale atomare Zusammensetzung von 1:1 wurde für das System Pt/Ru bei 80°C von Gasteiger et al. gefunden [78, 79]. Dieselben Autoren fanden ausserdem, daß sich der Beginn der CO-Oxidation mit sinkendem CO-Partialdruck zu kathodischeren Potentialen verschiebt, was auch experimentell bestätigt wurde [80]. Andererseits wurde in verschiedenen Experimenten beobachtet, daß Ruthenium die elektronische Struktur von Platin verändert [16, 81] und daß durch diese Veränderungen adsorbiertes CO bei niedrigeren Potentialen oxidiert werden kann. Es wurden auch Untersuchungen an Ruthenium-Schichten auf einem (110)-Platinsubstrat durchgeführt [82]. Die erhaltenen Daten der temperaturprogrammierten Desorption (TPD) ergeben ähnliche Ergebnisse wie für Pt/Ru-Legierungen und bestätigten damit den bifunktionellen Mechanismus. Theoretische Untersuchungen über elektronische und strukturelle Eigenschaften von  $\text{CO}_{ads}$  auf Pt/Ru-Oberflächen- bzw. Bulklegierungen wurden von Ge et al. 2001 vorgestellt [83]. Zwei legierte Metalle haben andere strukturelle und elektronische Eigenschaften als die beiden reinen Metalle. Zu erwarten ist, daß Länge und Art der Bindung des Adsorbates bei Legierungen und bei reinen Metallen unterschiedlich sind, was Ge et al. durch theoretische Berechnungen bestätigt hat.

### **Effekt bei Verwendung von Methanol**

In Prinzip läuft der Mechanismus für die Methanoloxidation an Pt/Ru ähnlich demjenigen für Reformat-Gas ab. Eine kleine Differenz besteht jedoch darin, daß im Gegensatz zum CO das Methanol nicht an der Oberfläche des Rutheniums adsorbiert wird. Gasteiger und Mitarbeiter waren unter den ersten, die Untersuchungen an Pt/Ru-Legierungen für die Methanoloxidation in der DMFC durchgeführt haben [51]. Die elektrochemische Aktivität der Pt/Ru-Legierung wurde in Abhängigkeit der Oberflächenzusammensetzung bestimmt. Die Untersuchungen ergaben, daß ein Ruthenium-Gehalt von 10 At.% bei Raumtemperatur die höchste katalytische Aktivität aufweist. Die Annahme des bifunktionellen Mechanismus wurde auch hier experimentell bestätigt. Methanol wird hierbei auf den Platinpositionen adsorbiert und anschließend durch Elektrooxidation stufenweise dehydrogeniert. Dies erfolgt mit Hilfe von sauerstoffreichen Spezies, die auf angrenzenden Rutheniumplätzen adsorbiert sind. Im Falle der Methanoloxidation ist im

Gegensatz zur Wasserstoffoxidation ein Ensemble von drei benachbarten Platinatomen nötig. Da bei erhöhter Temperatur auch Ruthenium für die Adsorption und Dehydrogenierung des Methanols aktiv ist [84], verschiebt sich mit steigender Temperatur die optimale Oberflächenzusammensetzung hin zu höheren Rutheniumgehalten. Ein Rutheniumgehalt von 30 At.% bei 60°C wurde von Gasteiger et al. gefunden [17]. Neben dem bifunktionellen Mechanismus wurden auch elektronische Effekte für die cokatalytische Aktivität des Rutheniums verantwortlich gemacht. Die Abhängigkeit des Stroms von der Zeit bei glatten und porösen Pt/Ru-Oberflächen für die Methanoxidation wurde von Hoster et al. untersucht [85]. Es wurde beobachtet, daß die Vergiftung der Katalysatoren durch langsame Adsorption der Methanol-Dehydrogenierungsfragmente erfolgt, indem eine zweite reagierende Oberfläche ausgebildet wird. Weitere Untersuchungen von Rutheniumbedeckten Platin-Elektroden werden in den folgenden Literaturstellen beschrieben [86, 87, 33]. Mit Hilfe der quantitativen differentiellen elektrochemischen Massenspektrometrie (DEMS) konnten die gebildeten Zwischenprodukte während der anodischen Methanoxidation untersucht werden. Der Einfluß der Oberflächenstruktur und die Verteilung der Pt/Ru-Atome auf die Aktivität wurde von Iwasita et al. mit Hilfe von Rastertunnelmikroskopie (STM) Messungen untersucht [87]. Die verschiedenen Präparationsmethoden scheinen eine Rolle für die elektrochemische Aktivität zu spielen. Long et al. diskutierten dies [88] und fanden heraus, daß die Bildung von Legierungen nicht zwingend notwendig sei, um eine gute Aktivität zu erhalten.

### 3.2.2 Cokatalyse durch Molybdän

#### Effekt bei Verwendung von Reformat-Gas

Erste Untersuchungen der Cokatalyse von molybdänhaltigen Proben wurden an mit Molybdänoxid bzw. Cobaltmolybdat gepreßten Platinelektroden von Niedrach et al. durchgeführt [89]. Dabei wurde eine erheblich höhere Aktivität als für reines Platin gefunden. Mit Hilfe von zykl voltametrischen, potentiodynamischen und quasistationären Messungen an der rotierenden Scheibenelektrode wurde die Aktivität von massiven Pt/Mo-Legierungsoberflächen für die Oxidation von Reformat-Gas bei 60°C gemessen [90, 91, 92, 93]. Grgur et al. haben für eine Pt<sub>77</sub>Mo<sub>33</sub>-Oberfläche eine bessere Aktivität als für reines Platin gefunden, wobei die Aktivität sogar einen mit einer Pt<sub>50</sub>Ru<sub>50</sub>-Oberfläche vergleich-

baren Wert erreicht hat. Mittels XPS wurde an der Legierungsoberfläche nach dem Betrieb in der Brennstoffzelle  $\text{Mo}^{+IV}$  nachgewiesen, wobei  $\text{MoO}(\text{OH})_2$  bzw.  $\text{Mo}(\text{OH})_2^{2+}$  als mögliche Produkte vorgeschlagen wurden [91, 93]. Ab einem Potential von 400 mV vs. NHE wurde eine Weiteroxidation bis zu einer Oxidationsstufe von +VI des Molybdäns in den zyklischen Voltamogrammen beobachtet [92]. Hierbei wurde festgestellt, daß das Molybdän nicht herausgelöst werden konnte, weil es durch die Legierung bzw. durch intermetallische Wechselwirkungen stabilisiert wurde. Der optimale Molybdän-Gehalt von 23 At.% für die Legierungsoberflächen wurde von Grgur et al. bestimmt. Dieser ist kleiner als bei der Verwendung von Ruthenium, weil die an den Molybdänatomen gebundenen Hydroxylgruppen einen relativ großen Raumbedarf haben, dadurch einen Teil der benachbarten Platinatome bedecken und somit die Wasserstoffoxidation blockieren. Weiterhin wurden kohlegeträgerte Pt/Mo-Katalysatoren mit den molaren Verhältnissen 3/1 und 4/1 an der rotierenden Scheibenelektrode untersucht [94, 92]. Für den 4/1-Katalysator wurden sogar bessere katalytische Aktivitäten bei 20 ppm und 100 ppm CO in Wasserstoff beobachtet als für das System Pt/Ru. Mukerjee et al. [93] erhielten für dieses System sogar noch bessere Ergebnisse bei einer Temperatur von 80°C. Mittels XANES und EXAFS-Untersuchungen wurde zudem Hinweisen auf das Vorliegen einer Pt/Mo-Legierung nachgegangen.

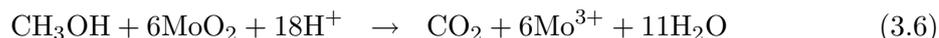
### Effekt bei Verwendung von Methanol

Nach Untersuchungen an gepreßten Platinelektroden in Anwesenheit von Natriummolybdat schlug Shropshire den folgenden Reaktionsmechanismus vor [95]:



Es wurde angenommen, daß die Methanoloxidation an Platin in Anwesenheit von Natriummolybdat in zwei Stufen abläuft (s. Gleichung 3.4 und Gleichung 3.5), wobei  $\text{Mo}^{+V}$  als Zwischenprodukt gebildet wird. Binder et al. [96, 97] fanden für Elektroden, die aus einem Gemisch aus Platinmohr und Molybdänsulfid hergestellt wurden, eine mehr als zehnfach erhöhte Aktivität gegenüber einer Platinelektrode. Kita et al. [98] bestätigten die Ergebnisse von Shropshire in [95] mit Halbzellenmessungen an einer Nafion<sup>®</sup>-Membran mit darauf abgeschiedenen Platinpartikeln, die elektrochemisch mit Molybdän modifiziert

wurden [99]. Es wurde nachgewiesen, daß ein molybdänhaltiges Adsorbat für die cokatalytische Aktivität verantwortlich ist, wobei bei Potentialen höher als 500 mV vs. NHE keine Aktivität mehr beobachtet wurde. XPS-Messungen ergaben Hinweise auf die Anwesenheit von  $\text{Mo}^{+III}$  und  $\text{Mo}^{+IV}$  [98], wofür die folgenden Reaktionen vorgeschlagen wurden (s. Gleichung 3.6 und Gleichung 3.7):



### 3.2.3 Cokatalyse durch Macrozyklische Übergangsmetallkomplexe

Als Katalysator für die Kathoden-Seite wurden vielfach macrozyklische Komplexe untersucht. Im Gegensatz dazu wurden sie für die anodische Oxidation bisher kaum zum Einsatz gebracht.

Jahnke et al. [18] untersuchten die Aktivität verschiedener macrozyklischer Übergangsmetallkomplexe in saurer Lösung und fanden für Cobalttetraazaazulen eine Aktivität für die anodische Oxidation von Ameisensäure, Oxalsäure und Hydrazin sowie für Kohlenmonoxid und Formaldehyd. Van Baar et al. [100, 101] fanden für kohlegetragerte Rhodium- und Iridiumporphyrine hohe Aktivitäten für die Oxidation von CO, wobei in beiden Fällen eine Pyrolyse der Komplexe bei 700°C unter Stickstoffatmosphäre zu einer starken Aktivitätserhöhung führte [26]. Es wurde für den Iridiumkomplex nachgewiesen und für den Rhodiumkomplex vermutet, daß Reste der makrozyklischen Liganden, die durch die Pyrolyse entstanden sind, am Metall und am Kohleträger gebunden sind. Für die Oxidation von CO an Ir- und Rh-Porphyrinen wird behauptet, daß das Redoxpaar  $\text{Me}^{+I}/\text{Me}^{+III}$  für die katalytische Aktivität verantwortlich ist.

Die Cokatalyse durch verschiedene macrozyklische Metallkomplexe für die Methanoloxidation wurde von Sarangapani et al. untersucht [102, 103]. Bei Messungen an Halb- und Einzelzellen wurden cokatalytische Effekte beobachtet. Es wurde eine starke Abhängigkeit der cokatalytischen Aktivität vom Zentralion und Art der Liganden festgestellt. Sowohl Cobalt-, Eisen-, Nickel- und Zink-Phthalocyanin, als auch Rutheniumtetramethylcyclam wurden von Bett et al. als Cokatalysator neben Platin für die anodische Methanoloxidation untersucht [104]. Das Zn-Phthalocyanin wies dabei eine überraschende Aktivität auf, die jedoch deutlich geringer war als die des Systems Pt/Ru.

### 3.2.4 Cokatalyse durch getrennte Partikel

Eine in der Literatur vielumstrittene Frage ist, ob eine Legierung der Metallbestandteile eines Katalysators nötig sei, um hohe elektrochemische Aktivitäten zu erzielen. Diese Frage wurde ausführlich in der Dissertation von Roth untersucht [42]. Untersuchungen an einer realen Brennstoffzelle zeigten bessere katalytische Aktivitäten für getrennte Pt/Ru-Partikel, als für die kommerzielle Pt/Ru-Legierung von E-TEK. Mit Hilfe von IR-Spektroskopie untersuchten Friederich et al. Platin-Einkristall-Modellsysteme, die mit Ruthenium dekoriert waren [77]. Im Gegensatz zu Messungen an Pt/Ru-Legierungen tritt an den modifizierten Platin Einkristalloberflächen zusätzlich zu den CO/Pt-Schwingungen noch ein weiterer separater Peak bei den IR-Untersuchungen auf, der auf CO/Ru-Schwingungen zurückzuführen ist. Dies bedeutet, daß zwei getrennte Bereiche vorliegen, die Eigenschaften der jeweiligen Elemente aufweisen. Diese Modell-Systeme zeigten trotz der Partikeltrennung eine gute katalytische Aktivität für die Oxidation von CO, die sich durch den bifunktionellen Mechanismus interpretieren läßt [38]. Davies et al. [105] fanden zwei Oxidationspeaks bei zykovoltametrischen Untersuchungen an Pt(111)/Ru mit Schwefelsäure als Elektrolyten, was von den Autoren ebenfalls mit den Vorliegen zweier getrennter Bereiche interpretiert wurde. Die Schlußfolgerungen wurden in diesem Fall mit der Kinetik erklärt. In Bereichen, in denen Pt- und Ru-Atome benachbart sind, erfolgt ein schneller Reaktionsablauf. Im Gegensatz dazu wurde in Bereichen, in denen die Entfernung zwischen Platin und Ruthenium größer ist, festgestellt, daß der langsamere Reaktionsablauf durch die Diffusion der sauerstoffhaltigen Spezies bestimmt wird. Untersuchungen an Platin-Nanopartikeln, die mit Ruthenium-Kristalliten dekoriert waren, wurden von Waszczuk et al. vorgestellt [106]. Für dieses System wurde eine fast doppelt so hohe Aktivität gemessen wie für die konventionellen kommerziellen Katalysatoren. Auch hier wurde der bifunktionelle Mechanismus angenommen. Long et al. berichten, daß getrennte Partikel eine höhere Aktivität als Legierungen aufweisen [88].

# Kapitel 4

## Grundlagen

### 4.1 Elektrochemie

#### 4.1.1 Thermodynamik der Brennstoffzelle

**Die elektromotorische Kraft (EMK):**

Die reversible Zellspannung  $E_0$  einer Brennstoffzelle ergibt sich aus der freien Reaktionsenthalpie  $\Delta G_R$ , der Anzahl übertragener Elektronen  $n$  und der Faraday-Konstante  $F$  gemäß Gleichung 4.1.

$$E_0 = -\frac{\Delta G_R}{nF} \quad (4.1)$$

$E_0$  wird auch als elektromotorische Kraft bezeichnet. Mit Hilfe der Daten, die in Tabelle 4.1 zusammengefaßt sind, ist es möglich, die Zellspannung von PEMFC und DMFC zu bestimmen. Für die PEMFC ergibt sich eine Zellspannung von 1.23 V und für die DMFC eine Zellspannung von 1.22 V. Die theoretischen Wirkungsgrade lassen sich nach Gleichung 2.4 berechnen. Für die PEMFC bzw. DMFC ergeben sich somit bei Zimmertemperatur theoretische Wirkungsgrade von 83% bzw. 97%.

**Die Nernst-Gleichung:**

Die Konzentrations- und Partialdruckabhängigkeit der elektromotorischen Kraft läßt sich mit der Nernst-Gleichung (s. Gleichung 4.2) bestimmen.  $E^0$  ist das Standardpotential,  $a_i$  die Aktivität und  $\nu_i$  der stöchiometrische Faktor des Elementes  $i$ .

| Zelle | $\Delta H_R$ [kJ/mol] | $\Delta G_R$ [kJ/mol] | n | $E_0$ [V], RT | $\eta_{th, Elektro}$ [%] |
|-------|-----------------------|-----------------------|---|---------------|--------------------------|
| PEMFC | -285.9                | -237.5                | 2 | 1.23          | 83                       |
| DMFC  | -726                  | -707.9                | 6 | 1.22          | 97                       |

Tabelle 4.1: Thermodynamische Daten für die Wasserstoffoxidation (PEMFC) und die Methanoloxidation (DMFC)

$$E_0 = E^0 + \frac{RT}{nF} \sum \nu_i \ln a_i \quad (4.2)$$

### Elektrodenüberspannungen:

Die Klemmspannung der Zelle  $E_z$ , auch Zellspannung genannt, wird nach Gleichung 4.3 berechnet und ist mit der Gleichgewichtsspannung  $E_0$  verknüpft.  $\eta_A$  bzw.  $\eta_K$  sind hierbei die Überspannungen an der Anode bzw. Kathode,  $R$  der Ohmsche-Widerstand und  $i$  die Stromdichte.

$$E_z = E_0 + \sum \eta + \sum \Delta U_\Omega = E_0 - (\eta_A - \eta_K) - iR \quad (4.3)$$

Die an den Elektroden auftretenden Überspannungen  $\eta_A$  bzw.  $\eta_K$  setzen sich aus der Aktivierungsüberspannung  $\eta_{Akt}$  und der Konzentrationsüberspannung  $\eta_{Konz}$  gemäß Gleichung 4.4 zusammen.

$$\eta = \eta_{Akt} + \eta_{Konz} \quad (4.4)$$

### Die Aktivierungsüberspannung:

Die Stromdichte  $i$  und die Aktivierungsüberspannung  $\eta_{Akt}$  hängen über die Butler-Volmer-Gleichung (Gleichung 4.5) zusammen. Hier werden mit  $\alpha_A$  bzw.  $\alpha_K$  der anodische bzw. kathodische Durchtrittsfaktor und mit  $i_0$  die Austauschstromdichte bezeichnet.

$$i = i_A + i_K = i_0 \left( \exp \frac{\alpha_A F \eta_{Akt}}{RT} - \exp \frac{\alpha_K F \eta_{Akt}}{RT} \right) \quad (4.5)$$

Für größere Überspannungen, d.h für  $\eta_{Akt} \gg RT/nF$ , darf einer der Exponentialterme vernachlässigt werden [1]. Nach Umformung der Butler-Volmer-Gleichung ergibt sich Gleichung 4.6, die auch als Tafel-Gleichung bezeichnet wird.

$$\eta_{Akt} = \frac{RT}{\alpha F} (i - i_0) \quad (4.6)$$

Die Austauschstromdichte  $i_0$  ist ein Maß für die elektrokatalytische Aktivität des Elektrodenmaterials (s. Abbildung 2.10). Ist diese hoch, so sind relativ geringe Aktivierungsüberspannungen zu verzeichnen. Wenn  $i_0$  im Gegensatz hierzu gering ist, müssen relativ hohe Überspannungen aufgebracht werden, damit relevante Stromdichten gemessen werden können.

#### Die Konzentrationsüberspannung:

Die Konzentrationsüberspannung  $\eta_{Konz}$  ergibt sich aus der Nernst-Gleichung (s. Gleichung 4.2) gemäß Gleichung 4.7.  $c$  ist hierbei die Konzentration der umgesetzten Spezies an der Elektrodenoberfläche und  $c_0$  die Konzentration im Gasraum bzw. in der Lösung.

$$\eta_{Konz} = \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{c}{c_0}\right) \quad (4.7)$$

#### Ohmscher Spannungsabfall:

Der Ohmsche-Spannungsabfall  $U_\Omega$  einer Brennstoffzelle ergibt sich nach dem Ohmschen-Gesetz aus der Stromdichte  $i$  und dem flächenspezifischen Widerstand  $R_{spez}$  nach Gleichung 4.8.

$$U_\Omega = i \cdot R_{spez} \quad (4.8)$$

#### Die Leistungsdichte der Brennstoffzelle:

Eine der wichtigsten Kenngrößen einer Brennstoffzelle ist die flächenspezifische Leistungsdichte  $p$ . Diese ist das Produkt der Zellspannung  $E_z$  mit der Stromdichte  $i$  (s. Gleichung 4.9).

$$p = E_z \cdot i \quad (4.9)$$

$p$  und  $E_z$  sind beides Funktionen der Stromdichte. Die maximale Leistungsdichte einer Zelle wird im Bereich hoher Stromdichte erreicht, wie in Abbildung 4.1 dargestellt.

#### 4.1.2 Zyklische Voltametrie (ZV)

Verschiedene Größen, wie z.B. Reaktionsgeschwindigkeit, Reaktionsmechanismus, intermediäre Reaktionen und Adsorptionsprozesse können mit Hilfe von stationären, quasi-stationären und instationären Methoden bestimmt werden. Die zyklische Voltametrie ist

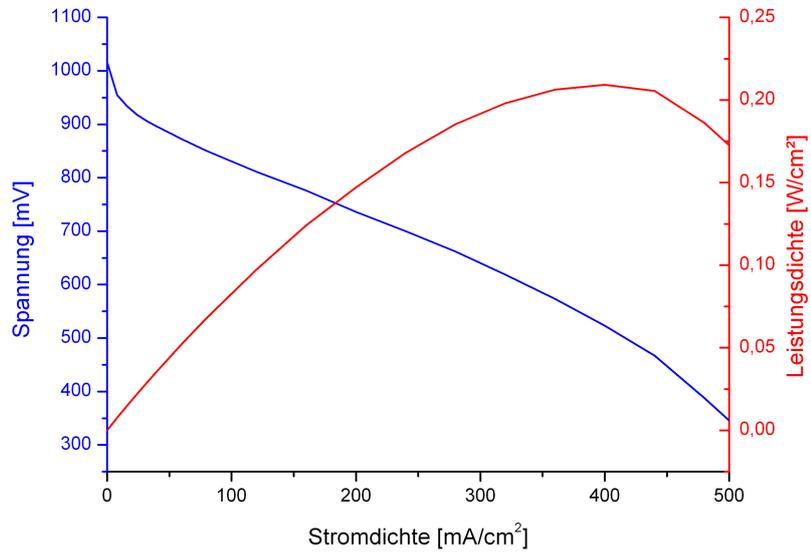


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung des Zusammenhangs von Zellspannung und Leistungsdichte mit der Stromdichte in einer Brennstoffzelle

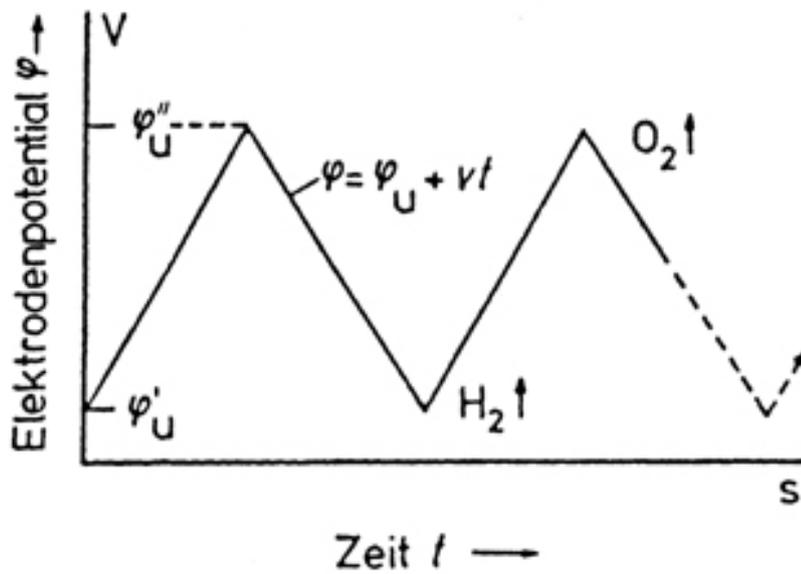


Abbildung 4.2: Potential-Zeit-Verlauf an der Meßelektrode bei der zyklischen Voltametrie [1]

eine quasistationäre Technik, die beispielsweise eine vergleichsweise schnelle Bestimmung der elektrokatalytischen Aktivität eines Katalysators ermöglicht.

Die zyklische Voltametrie - auch als Dreieckspannungsmethode bezeichnet - ist durch die Vorgabe eines dreieckförmigen Potential-Zeit-Verlaufs (s. Abbildung 4.2) an der Arbeitselektrode und Registrierung des resultierenden Strom-Potential-Diagramms charakterisiert.

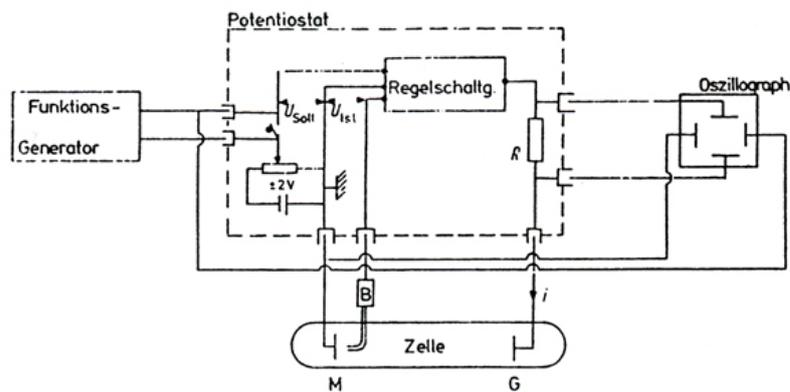


Abbildung 4.3: Schaltkreis für zyklische Voltametrie [1]

Dazu wird ein Potentiostat verwendet, dessen Schaltung in Abbildung 4.3 dargestellt ist. Als Meßzelle dient eine 3-Elektroden-Zelle (s. Abbildung 4.4), wobei M die Meßelektrode, G die Gegenelektrode (z.B. Platin-Draht) und B die Bezugselektrode (z.B. Kalomel-Elektrode) ist.

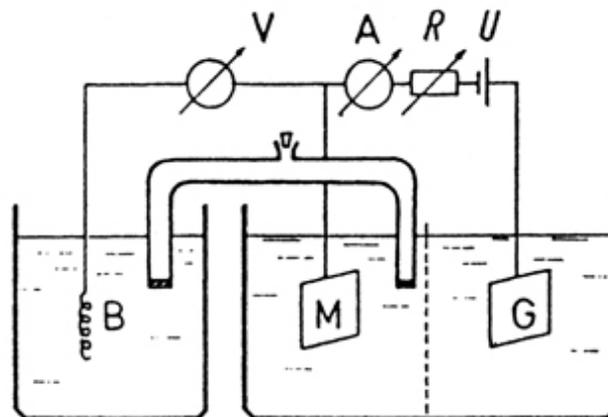


Abbildung 4.4: Meßzelle für zyklische Voltametrie [1]

Die negativen und positiven Umkehrpotentiale werden meist so gewählt, daß das Potential der Meßelektrode zwischen Wasserstoff- und Sauerstoff-Entwicklung hin- und herläuft. Dies hat den Vorteil, daß sich die Elektrode automatisch aktiviert: Verunreinigungen, welche die Blockade von aktiven Oberflächenzentren verursachen, werden durch Reduktion bzw. Oxidation entfernt.

Befinden sich bei der Aufnahme des Diagramms keine Substanzen in der Lösung (z.B. muß auch im Elektrolyten gelöster Sauerstoff durch Spülung mit Stickstoff entfernt werden), welche im Potentialbereich zwischen den Umkehrpotentialen elektrochemisch umgesetzt werden könnten, so entsprechen die beobachteten Ströme dem Auf- und Abbau von Wasserstoff und Sauerstoff-Chemiesorptionsschichten. Die entstehenden Diagramme werden als Deckschichtdiagramme bezeichnet. Ein Beispiel eines solchen Diagramms wird in Abbildung 4.5 für eine blanke Platin-Elektrode in 1 N KOH-Lösung dargestellt.

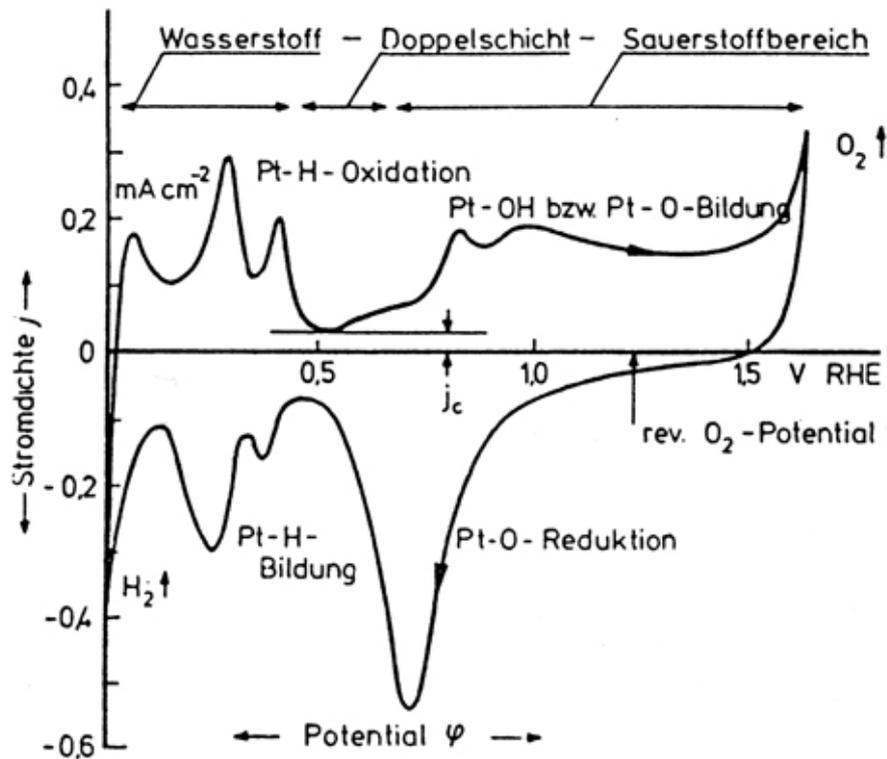


Abbildung 4.5: Deckschichtdiagramm von Platin in 1N KOH-Lösung und Potentialanstieggeschwindigkeit von 100 mV/s [1]

Die nachfolgend aufgeführten Potentialangaben beziehen sich auf die Normal-Wasserstoff-

Elektrode als Gegenelektrode. Bei Potentialen zwischen +450 und +550 mV fließt der für die Ausbildung der elektrolytischen Doppelschicht notwendige Strom  $j_c$ . Ab +550 mV wird die Sauerstoffchemisorptionsschicht ausgebildet (s. Gleichung 4.10).



Ab +800 mV wird Pt-O gebildet (s. Gleichung 4.11) und ab einem Potential von +1600 mV setzt die Sauerstoffentwicklung ein.



Beim Potentialrücklauf in negativer Richtung wird die Sauerstoffbelegung mit einer Überspannung von mehreren 100 mV wieder reduziert. Es folgen ein kleiner Doppelschichtbereich und ab 350 mV erfolgt die Abscheidung von atomarem Wasserstoff (s. Gleichung 4.12). Bei Erreichen des Wasserstoffpotentials steigt der kathodische Strom stark an und es folgt die Wasserstoffentwicklung.



Die integrale Ladungsmenge  $Q_B$ , die für den Auf- und Abbau einer Deckschicht erforderlich ist, kann durch Integration des gemessenen Stromdiagramms erhalten werden (s. Gleichung 4.13). Über diese Beziehung kann der Bedeckungsgrad  $\theta$  ermittelt werden.

$$Q_B = \int_{\Delta\varphi} j dt = \int_{\Delta\varphi} dQ(\varphi) = \int_{\Delta\varphi} C^d(\varphi) d\varphi \quad (4.13)$$

Die Form des Deckschichtdiagramms hängt nur wenig von der Art des Elektrolyten ab, ist jedoch sehr charakteristisch für das verwendete Elektrodenmaterial. Enthält der Elektrolyt eine elektrochemisch aktive Spezies, so überlagert sich das Deckschichtdiagramm mit der Strom-Spannungs-Charakteristik der entsprechenden Elektrodenreaktion. In diesem Fall läßt sich das Diagramm für den Elektrodenprozeß bestimmen, indem das Deckschichtdiagramm vom gemessenen Diagramm subtrahiert wird. Bei Zugabe einer löslichen organischen Substanz (wie z.B. Methanol) zum Elektrolyten entstehen Diagramme mit Peakströmen, die die Elektrodenprozesse beschreiben. Aus den Dreieckspannungsmessungen können qualitative Aussagen über die katalytische Aktivität des Elektrodenmaterials etwa für Sauerstoffreduktion, Wasserstoffreduktion oder Oxidation gelöster organischer Stoffe erhalten werden.

## 4.2 3D-Abbildung im Transmissionselektronenmikroskope

Die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) wird zur Analyse von Mikrostrukturen von Festkörpern in einem Bereich auf der Subnanometerskala eingesetzt. Der Strahlengang und die Methode werden in der Literatur ausführlich beschrieben, wie z.B. in den Büchern von Williams und Shindo [2, 107].

Bei zwei-dimensionalen-Bildern sind Aussagen über die Form oder die räumliche Anordnung der Partikel nur begrenzt. Mit Hilfe der „Stereoabbildung“ erhält man Zugang zur dritte Dimension. Im folgenden Abschnitt wird die Entstehung drei-dimensionaler Bilder im TEM erklärt.

Das räumliche Sehen beruht darauf, daß das rechte und das linke Auge das Objekt aus verschiedene Richtungen sehen. Im Mikroskop kann man Bilder aus verschiedenen Richtungen erhalten, indem man das Präparat kippt.

Mit Hilfe eines Goniometers (s. Abbildung 4.6) kann im TEM die Probe in fünf Richtungen bewegt werden, wobei  $x$ ,  $y$ ,  $z$  die drei Koordinaten und  $\alpha$ ,  $\beta$  die Kippwinkel sind.



Abbildung 4.6: Im Goniometer eingebauter Probenhalter

Um drei-dimensionale Bilder zu erhalten, werden mehrere Aufnahmen bei verschiedenen Kippwinkeln aufgenommen. Anschließend wird ein Bildpaar ausgewählt. Um den räumlichen Eindruck beim Betrachten zu gewinnen, muß man erreichen, daß jedes Auge nur eines der beiden Bilder sieht. Das kann mit Stereo-Betrachtungsgeräten, oder - nach Einfärben der Bilder - mit einer Rot-Grün-Brille erreicht werden. So können Form und räumliche Darstellung der Nanopartikeln auf dem Träger bestimmt werden.

Abbildung 4.7 zeigt, wie ein Stereo-Bildpaar quantitativ ausgewertet werden kann [108].  $X$  und  $O$  sind zwei entsprechende Punkte auf der Probe.  $X_1$  und  $X_2$  sind die Abstände auf

den jeweiligen Bildern. Diese können auf einen Kreis mit dem Durchmesser  $d$  projiziert werden.  $\phi$  und  $\Delta\phi$  sind die Kippwinkel. Für  $\phi = 0$  sind das rote und grüne Bild identisch.

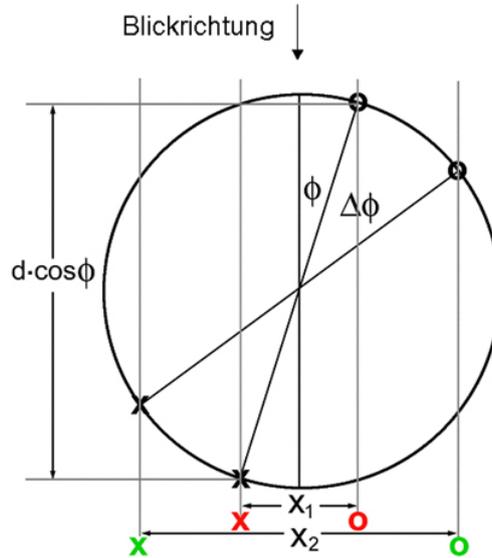


Abbildung 4.7: Schematische Darstellung eines Rot-Grün Bildes

Die Abhängigkeit zwischen  $d$  und  $\phi$  ist [108]:

$$X_1 = d \cdot \sin \phi \quad (4.14)$$

$$X_2 = d \cdot \sin(\phi + \Delta\phi) = X_1 \cdot \cos \Delta\phi + d \cdot \cos \phi \cdot \sin \Delta\phi \quad (4.15)$$

Für kleine  $\Delta\phi$  erhält man:

$$d \cos \phi = \frac{(X_2 - X_1)}{\Delta\phi} \quad (4.16)$$

### 4.3 Analytische Transmissionselektronenmikroskopie

Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie (EELS) und Energie-Dispersive-Röntgenspektroskopie (EDXS) sind weitverbreitete Techniken zur analytischen Untersuchung von Materialien mittels Transmissionselektronenmikroskopie. Mit Hilfe beider Methoden ist es möglich, die örtliche chemische Zusammensetzung zu bestimmen. Die Methoden werden in der Literatur ausführlich beschrieben, z.B. in [3] und [2].



lichem TEM-Betrieb mitjustiert werden muß. Ein weiterer Nachteil ist, daß es durch die Verlängerung der TEM-Säule zu einer erhöhten Strahlinstabilität kommt. Im Folgenden wird ausschließlich auf den Gatan-Filter eingegangen.

#### 4.3.2.1 Aufbau des Gatan-Spektrometers

Betrachtet man den Strahlengang eines TEM, so befindet sich der Gatan-Filter nach der TEM-Säule. In Abbildung 4.9 sind die verschiedenen Teile eines Gatan-Filters dargestellt.

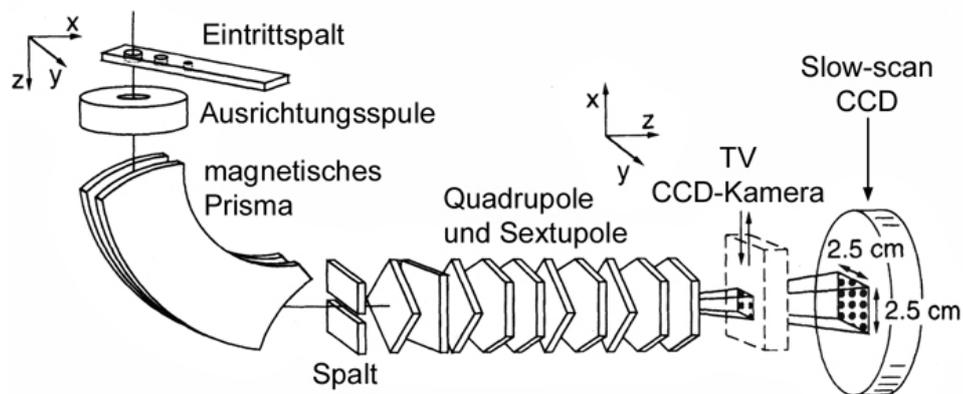


Abbildung 4.9: Aufbau des Gatan-Spektrometers [2]

Die Elektronen, welche die Probe passiert haben, werden durch den Eintrittspalt ausgewählt. Anschließend werden sie durch das magnetische Prisma um  $90^\circ$  abgelenkt und dabei nach unterschiedlichem Energieverlust verschieden stark abgelenkt. Mit Hilfe einer Anordnung aus verschiedenen Quadrupol- und Sextupol-Magneten werden die Elektronen dieser Selektion auf einen CCD-Detektor gelenkt und dabei wird ihre Energie ortsabhängig erfaßt. Um ein optimales EELS-Spektrum zu erzeugen, muß der Gatan-Filter vor der Messung justiert werden.

#### 4.3.2.2 Das EELS-Spektrum

Alle Wechselwirkungen der Elektronen mit der Probe, die zu einem Energieverlust führen, werden durch Intensitäten im Spektrum repräsentiert. Ein typisches Spektrum beinhaltet folgende vier charakteristischen Bereiche einen Zero Loss Peak (ZLP), Plasmonen, Ionisationskanten, Feinstrukturkanten und Mehrfachstreuung bei dickeren Proben (s. Abbildung 4.10).

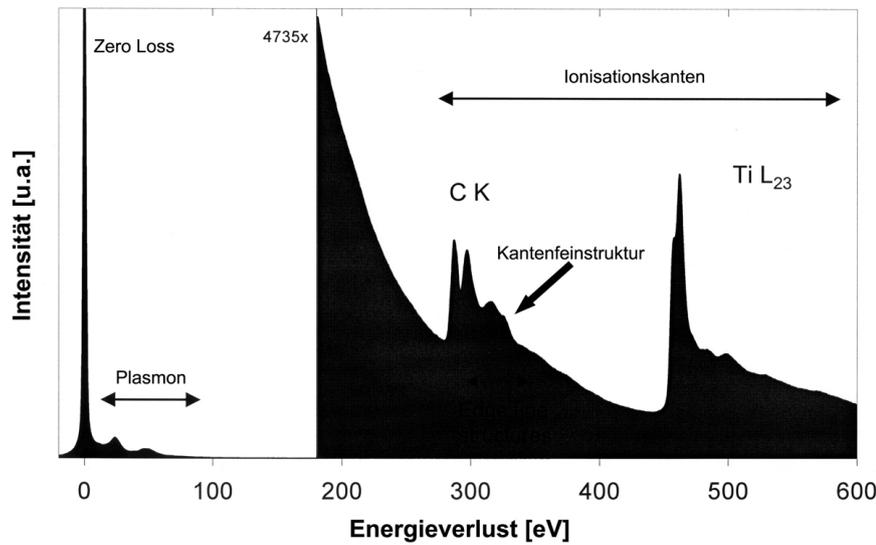


Abbildung 4.10: Typisches EELS-Spektrum [3]

- Zero Loss Peak (ZLP,  $E_v = 0$  eV): Elektronen verlassen die Probe, ohne mit ihr zu wechselwirken. Dies bedeutet, daß die Elektronen keinen Energieverlust erlitten haben und somit wird diese Wechselwirkung noch als elastische Wechselwirkung bezeichnet.
- Spektrum bei kleinen Energieverlusten (LLS) (LLS,  $0 < E_v < 50$  eV): Bei kleinen Energieverlusten wird die kollektive Anregung des Elektronengases detektiert. Dieser Peak wird auch Plasmonen-Peak genannt.
- Ionisationsbereich ( $E_v > 50$  eV): Hier werden die Ionisationskanten von Elektronen bei höheren Energieverlusten detektiert. Durch die Verschiebung der Kanten können Informationen über die chemische Umgebung des betrachteten Elements erhalten werden. Mit Hilfe von Wirkungsquerschnitten können Konzentrationsverhältnisse berechnet werden.
- Bereich nach der Ionisationskante: In diesem Bereich liegen die sogenannten Feinstrukturkanten (ELNES). In der Feinstruktur sind Informationen über den Besetzungsgrad, die Atomorbitale und die Nachbaratome enthalten.

### 4.3.2.3 Auswertung der Spektren

Um die EELS-Spektren auswerten zu können, müssen diese zunächst bearbeitet werden, indem die Mehrfachstreuung und der Untergrund subtrahiert werden.

#### Subtrahieren der Mehrfachstreuung

Ist die Dicke der Proben zu groß ist (vgl. Abschnitt 4.3.2.3), tritt Mehrfachstreuung auf, d.h. daß Intensität zu der Ionisationskante addiert wird. Dieser Fehler kann durch Entfaltung korrigiert werden (s. Abbildung 4.11).

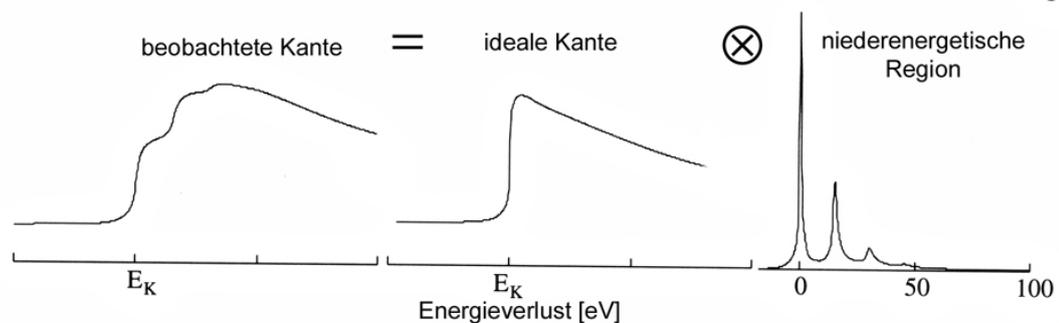


Abbildung 4.11: Entfaltung [3]

#### Subtrahieren des Untergrundes

Der Untergrund entsteht durch die Wechselwirkung der Elektronen mit der äußeren Schale. Die Untergrund-Korrektur erfolgt über die Anpassung einer mathematischen Funktion höherer Ordnung (s. Gleichung 4.17) anhand eines kleinen Energiefensters vor der Absorptionskante an dem Verlauf des gemessenen Spektrums, gefolgt von der Subtraktion dieser Kurve von den Rohdaten. Die Parameter  $A$  und  $r$  einer allgemeinen mathematischen Funktion werden dabei über die Methode der kleinsten Fehlerquadrate berechnet. Abbildung 4.12 zeigt die Auswirkung einer Untergrundkorrektur auf das gemessene Spektrum.

$$I = AE^{-r} \quad (4.17)$$

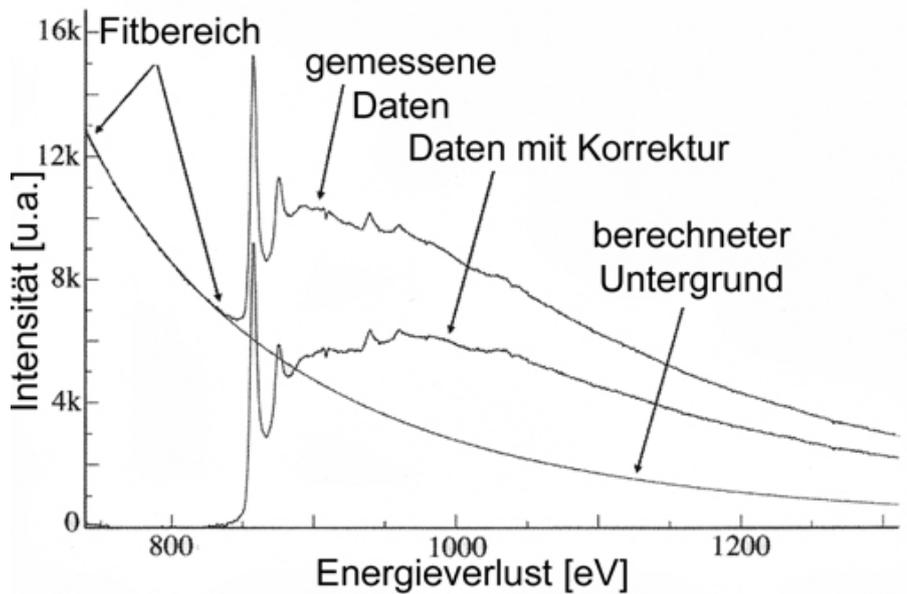


Abbildung 4.12: Untergrund-Korrektur [3]

### Quantitative Analyse

Die auftretenden Peaks im EELS-Spektrum entsprechen charakteristischen Energieverlusten für bestimmte Elemente. Deshalb können die verschiedenen Peaks Elementen zugeordnet und sowohl qualitativ als auch quantitativ ausgewertet werden. Mit Hilfe des Ionisationsquerschnittes, der integralen Intensität des zu bestimmenden Peaks  $k$  ( $I_k$ ), zusammen mit den Peaks im LLS-Bereich ( $I_l$ ), kann die Anzahl der Atome  $N$ , die zu der Intensität beitragen, bestimmt werden (s. Gleichung 4.18).

$$N = \frac{I_k}{I_l \cdot \sigma} \quad (4.18)$$

Wenn die Probe zwei Elemente A und B enthält, wird das Verhältnis der Anzahl der Atome A,  $N_A$  zu der Anzahl der Atome B,  $N_B$  mit Gleichung 4.19 berechnet.

$$\frac{N_A}{N_B} = \frac{I_k^A \cdot \sigma_k^B}{I_k^B \cdot \sigma_k^A} \quad (4.19)$$

### Bestimmung der Probendicke

Die relative Probendicke  $t$  wird gemäß Gleichung 4.20 ermittelt. Dafür müssen auch die integralen Intensitäten des ZLP ( $I_0$ ) und die des ganzen Spektrums ( $I_t$ ) berechnet werden.

$\lambda$  bezeichnet hierbei die mittlere freie Weglänge.

$$t = \lambda \ln\left(\frac{I_t}{I_0}\right) \quad (4.20)$$

#### 4.3.2.4 Verteilungs-Bilder

Die Messung der Intensität bei verschiedenen Energiefenstern des EELS-Spektrums macht es möglich Bilder zu erzeugen, auf denen in hoher Auflösung die laterale Verteilung des jeweils betrachteten chemischen Elements zu beobachten ist. Es werden im Wesentlichen zwei Methoden durchgeführt:

- Die sogenannte Drei-Fenster-Methode (Elemental Mapping): Hier werden zwei Bilder vor der Kante und eines nach der Kante aufgenommen. Dabei wird ein extrapoliertes Untergrundbild erzeugt und vom Ionisations-Bild subtrahiert. Es bleibt der Elementkontrast.
- Die Zwei-Fenster-Methode (Jump Ratio): Hier wird jeweils ein Bild vor und eines nach der Kante erzeugt. Aus dem Verhältnis der beiden Bilder wird das Jump-Ratio-Bild berechnet. Ebenfalls errechnet sich daraus der Elementkontrast.

#### 4.3.3 Nano-Energie-Dispersive Röntgenspektroskopie (nano-EDXS)

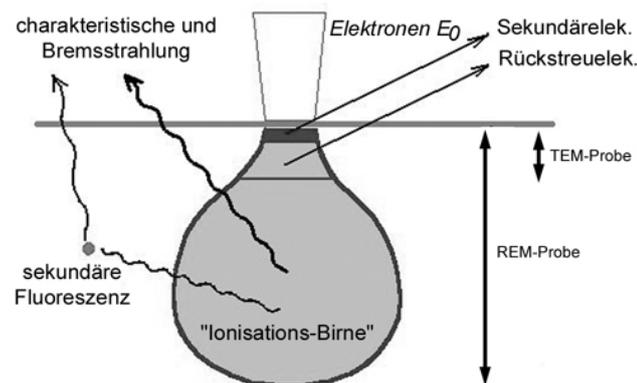


Abbildung 4.13: Vergleich der Auflösung im TEM bzw. REM [4]

EDXS ist eine Methode, um die chemische Zusammensetzung einer Probe zu bestimmen. Hierbei ist die Auflösung eine wichtige Größe für die Genauigkeit der Ergebnisse. Abbildung 4.13 zeigt die sogenannte Anregungsbirne, welche die Wechselwirkung zwischen

Elektronen und Materie schematisch darstellt.

Über die Größe der Anregungsbirne kann die Auflösung einer Messung bestimmt werden. Die Auflösung wird durch den Hals der Anregungsbirne vorgegeben, dieser ist im TEM durch die geringere Probendicke kleiner als im Rasterelektronenmikroskop (REM). Im REM beträgt die EDXS-Auflösung ca. 100 nm. Im Gegensatz dazu ist die EDXS-Auflösung im TEM nur ca. 10 nm. Zudem ist der Durchmesser des Strahls von großer Bedeutung. Im TEM ist es möglich, in einem speziellen Modus zu arbeiten, dem sogenannten nano-Modus, bei dem der Strahldurchmesser noch weiter verringert wird um ca. 1 nm. Die in der vorliegenden Arbeit untersuchten Katalysatoren weisen eine Partikelgröße im Nanometer-Bereich auf und für die Analytik wurde der nano-Modus verwendet, daher die Bezeichnung nano-EDXS. Im folgenden Abschnitt wird die Arbeitsweise des nano-Modus kurz erläutert. Die theoretischen Grundlagen sowie die qualitative und quantitative Auswertung der aufgenommenen Spektren sind ausführlich in der Literatur beschrieben (z.B. [2]).

Im nano-Modus arbeitet die Objektiv-Linse wie eine Kondensor-Linse: der Strahl wird auf eine Stelle fokussiert, d.h es können kleinere Bereiche mit einer höheren Beleuchtungsstärke untersucht werden. Die Beleuchtungsstärke ist auch für die Aufnahmezeit der Spektren wichtig. Bei nanometergroßen Proben wird nur eine geringe Menge Photonen vom Detektor erfaßt, die Aufnahmezeit von Spektren mit guter Statistik wird dabei signifikant. Wie bereits erwähnt, ist im nano-Modus die Helligkeit größer als im normalen Modus. Von Vorteil ist bei großer Photonintensität ebenfalls die geringere Belichtungszeit einer Aufnahme, da die Stabilität der Probenposition gerade bei Nanoteilchen problematisch sein kann.

Die effektive Strahlgröße im nano-Modus wird durch zwei Parameter bestimmt:

- durch geometrische Verkleinerung des Elektronenstrahldurchmessers ( $D_{geom}$ )
- durch Einfluß der sphärischen Aberration der letzten Linse ( $D_{cs}$ ) im Strahlengang; die sphärische Aberration hängt von der ausgewählten Kondensor-Apertur ab

Beide Parameter hängen über die Gleichung 4.21 zusammen, aus der die effektive Strahlgröße  $D_{eff}$  bestimmt werden kann.

$$D_{eff} = \sqrt{(D_{geom})^2 + (D_{cs})^2} \quad (4.21)$$

Im nano-Modus ist es möglich, Strahlgrößen bis zu 2 nm zu erzeugen. Die Untersuchung von einzelnen Katalysatorpartikeln mit einem Durchmesser ab 2 nm ist damit möglich.

#### 4.4 Partikelgröße und Partikelgrößenverteilung

Wie in Abschnitt 3.1.1 erwähnt, ist die Partikelgröße eine der wichtigsten Größen für die heterogene Katalyse. Durch die Partikelgröße wird u.a. die aktive Oberfläche bestimmt. Bei Kristalliten, die verschiedene Morphologien aufweisen (sphärisch, kubisch, elliptisch, usw...), können unterschiedliche Durchmesser und damit verschiedene mittlere Partikelgrößen definiert werden. In Abbildung 4.14 sind verschiedene Partikelformen mit verschiedenen Durchmesserdefinitionen dargestellt.

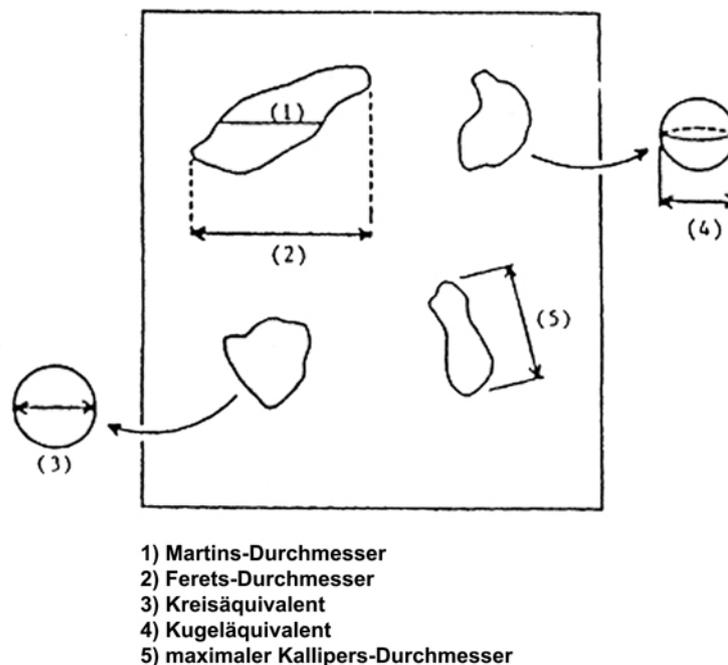


Abbildung 4.14: Verschiedene Partikelformen und Durchmesserdefinitionen [109]

TEM-Aufnahmen der untersuchten Katalysatoren (z.B. Abbildung 6.11) zeigen ausschließlich sphärische Partikel, die aber unterschiedliche Größen aufweisen. Je nach Synthesemethode erhält man schmalere oder breitere Partikelgrößenverteilungen. Eine reproduzierbare, einheitliche Partikelgrößenverteilung läßt sich über diesen Syntheseweg nicht einstellen. Aus den Partikelgrößenverteilungen kann die mittlere Partikelgröße bestimmt wer-

den. Die mittlere Partikelgröße kann längenbezogen, flächenbezogen oder volumenbezogen angegeben sein und hängt von der verwendeten Größenbestimmungsmethode ab [110]. Tabelle 4.2 zeigt eine Übersicht verschiedener Methoden zur Bestimmung der Partikelgröße, deren Gewichtung und die zugehörigen Mittelwerte.

| Mittelung      | Bestimmung                                    | Methode                             |
|----------------|---|-------------------------------------|
| längenbezogen  | $d_L = \frac{\sum n_i d_i}{\sum n_i}$         | TEM, XRD                            |
| flächenbezogen | $d_S = \frac{\sum n_i d_i^2}{\sum n_i d_i}$   | Chemisorption,<br>XPS, LEIS,<br>TEM |
| volumenbezogen | $d_V = \frac{\sum n_i d_i^3}{\sum n_i d_i^2}$ | EXAFS, XRD,<br>ASAXS                |

Tabelle 4.2: Bestimmungsmethoden und deren Mittelungen ( $n_i$  Anzahl der Partikel mit dem Durchmesser  $d_i$ )

Bei flächenbezogenen und volumenbezogenen mittleren Durchmessern werden die großen Partikel höher gewichtet als bei längenbezogenen mittleren Durchmessern, d.h. daß auch die entsprechenden Mittelwerte fallen größer aus.

Bei der Bestimmung der Größenverteilung aus TEM-Aufnahmen wurde der mittlere Durchmesser längenbezogen ermittelt. Die Größenverteilungen waren dabei logarithmisch normalverteilt (s. Gleichung 4.22) mit  $A$  als Amplitude,  $y_0$  als Offset,  $x_c$  als Zentrum und  $w$  als Breite der Verteilung.

$$y = y_0 + \frac{A}{\sqrt{2\pi}wx} \exp \frac{-[\ln \frac{x}{x_c}]^2}{2w^2} \quad (4.22)$$

In Abbildung 4.15 sind die Kennwerte einer Partikelgrößenverteilung dargestellt. Für eine unsymmetrische Kurve werden verschiedene Werte definiert:

- der häufigste Wert (1)
- der Medianwert (die Stelle, an der die Fläche unter der Kurve halbiert wird) (2)
- der arithmetische Mittelwert (3)

Bei einer symmetrischen Verteilung fallen die drei Werte zusammen.

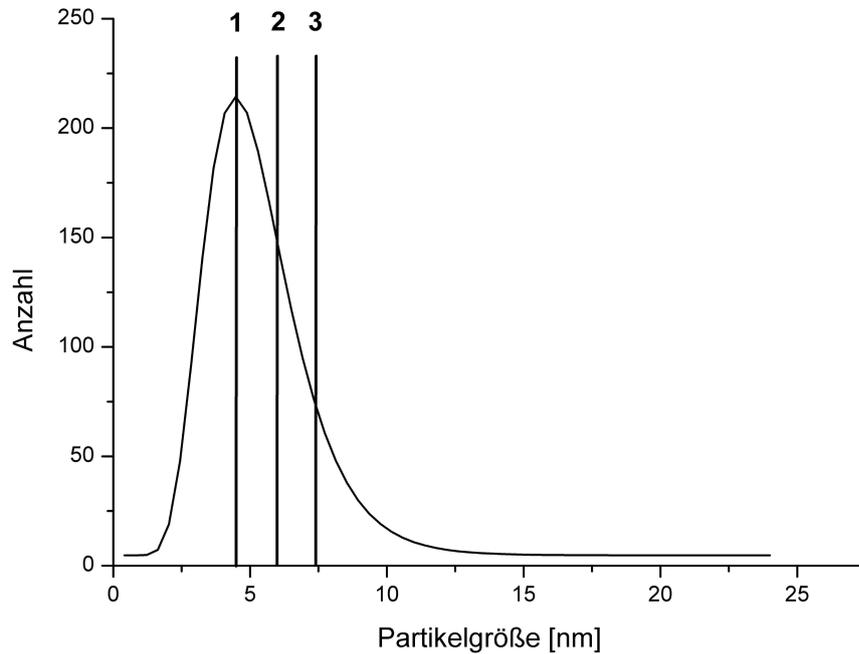


Abbildung 4.15: Kennwerte einer Partikelgrößenverteilung. 1: häufigster Wert (Maximum der Verteilung); 2: Medianwert; 3. arithmetischer Mittelwert

## 4.5 Aktivität eines Katalysators

Die Aktivität eines Katalysators wird über die Empfindlichkeit der Katalysator-Systeme gegenüber der CO-Vergiftung bestimmt.

Im Fall von Strom-Spannungskennlinien wird die Leistungsminderung (in %) bei 600 mV (im Betrieb mit  $H_2/CO$ -Mischungen) bzw. 400 mV (im Methanolbetrieb) durch die Zudosierung von CO zum Brenngas bestimmt (s. Abschnitt 5.4.2).

Bei der zyklischen Voltametrie wird die Aktivität eines Katalysators an zwei Parameter festgemacht: Onsetpotential und Intensität bei 550 mV vs. NHE (s. Abschnitt 5.4.1). Dabei sollte das Onsetpotential bei möglichst niedrigen Potentialen und maximaler Peakintensität erfolgen.



# Kapitel 5

## Experimentelles

Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene Katalysatoren präpariert und mit den kommerziellen Pt- und Pt/Ru-Katalysatoren der Fa. E-TEK verglichen. Die verschiedenen Katalysatoren wurden vor und nach der Durchführung elektrochemischer Messungen in einer realen Brennstoffzelle strukturell charakterisiert. Zusätzlich wurden Membran-Elektroden-Einheiten (MEAs) untersucht. Messungen an realen Brennstoffzellen wurden ebenfalls durchgeführt, um die Leistung der synthetisierten Katalysatoren mit den kommerziellen Katalysatoren zu vergleichen.

### 5.1 Katalysatorpräparation

Verschiedene Katalysatorsysteme wurden präpariert, strukturell untersucht und anschließend in einer realen Brennstoffzelle getestet. Diese Katalysatoren können in drei Klassen eingeteilt werden:

- Komplexkatalysatoren, die über die Imprägnierung hergestellt wurden
- ternäre Pt/Ru/Mo-Katalysatoren, die mittels Fällung synthetisiert wurden
- Mischkatalysatoren, die aus mechanischen Mischungen zweier kommerzieller Katalysatoren mit verschiedenen Partikelgrößen präpariert wurden.

### 5.1.1 Synthese von Komplexkatalysatoren

Die Komplexkatalysatoren wurden über Imprägnierung synthetisiert, wie es z.B. von Bett et al. beschrieben wurde [104]. Als Ausgangssubstanzen wurden der kommerzielle Pt-Katalysator der Fa. E-TEK und die Chelatkomplexe Cobalt-Phthalocyanin (CoPc) und Nickel-Phthalocyanin Tetrasulfonsäure (NiPcTSA) eingesetzt. In Abbildung 5.1 sind die Strukturformeln beider Komplexe dargestellt. Es wurde eine Zusammensetzung von 80 At.% Platin und 20 At.% Metall für die Untersuchung ausgewählt und präpariert. Um ca. 0.5 g Katalysatorsubstanz herzustellen, wurden 0.125 g NiPcTSA bzw. 0.073 g CoPc und 0.5 g Pt (E-TEK) eingewogen.

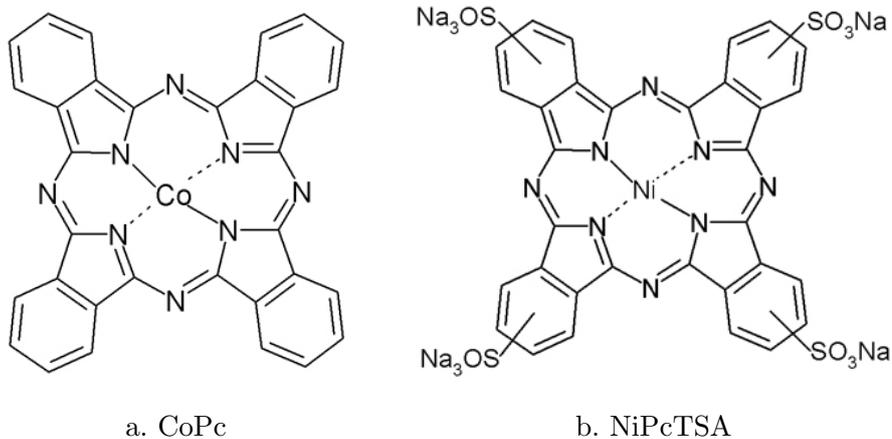


Abbildung 5.1: Strukturformeln von CoPc und NiPcTSA

CoPc wurde in Pyridin und NiPcTSA in Wasser gelöst. Der Pt-Katalysator wurde in demselben Lösungsmittel, das für den jeweiligen Komplex verwendet wurde, für 15 Minuten im Ultraschallbad dispergiert. Mittels eines Tropftrichters wurde die Komplexlösung langsam unter Rühren zur Pt-Katalysatorsuspension zugetropft. Die erhaltene Mischung wurde drei Stunden unter Rückfluß gekocht. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter Vakuum abdestilliert und der erhaltene Rückstand getrocknet. Ein Teil des so präparierten Pulvers, im Folgenden als Pt/Me/Pc (mit Me = Co, Ni und Pc = Phthalocyanine) bezeichnet, wurde gemörsert und mit den in Abschnitt 5.2 und Abschnitt 5.4 aufgeführten Methoden untersucht. Ein anderer Teil des Katalysatorpulvers wurde im Ofen unter Stickstoffatmosphäre bis 700°C getempert (s. Tabelle 5.1). Das erhaltene Pulver, im Folgenden als Pt/Me/Komplex bezeichnet, wurde ebenfalls mit den in Abschnitt 5.2 und Abschnitt 5.4 aufgeführten Methoden untersucht. Die Temperaturbehandlung wurde durchgeführt,

um die elektrochemische Aktivität des Katalysators zu verbessern [26, 100, 101].

|           | Grenztemperaturen     | Heizraten bzw. Haltezeiten |
|-----------|-----------------------|----------------------------|
| Rampe 1   | von 20°C bis 100° C   | 20° C min <sup>-1</sup>    |
| Haltezeit | bei 100° C            | 1 Stunde                   |
| Rampe 2   | von 100° C bis 600° C | 20° C min <sup>-1</sup>    |
| Rampe 3   | von 600° C bis 700° C | 5° C min <sup>-1</sup>     |
| Haltezeit | bei 700° C            | 30 Minuten                 |
| Rampe 4   | von 700° C bis 20° C  | Abschalten der Heizung     |

Tabelle 5.1: Temperatur-Programm für die Katalysatorbehandlung

### 5.1.2 Synthese des ternären Systems Pt/Ru/Mo

Pt/Ru/Mo-Katalysatoren mit verschiedenen Verhältnissen wurden über eine Hydrazin-Fällung synthetisiert. Diese Methode wurde in der Literatur von Goodenough et al. für die Präparation für geträgerte Platin Katalysatoren vorgestellt [111]. Die Katalysatoren wurden aus den Ausgangsstoffen  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ ; 6  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{RuCl}_3$  sowie  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  bzw.  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$  hergestellt. Zwei verschiedene Synthesen, die sich in der Verwendung von  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  (im folgenden als Synthese I bezeichnet) bzw.  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$  (im folgenden als Synthese II bezeichnet) unterscheiden, wurden ebenfalls hergestellt. In Tabelle 5.2 sind die Mengenangaben der Ausgangsstoffe der Synthese I für die hergestellten verschiedenen Elementzusammensetzungen der Pt/Ru/Mo-Katalysatoren angegeben.

| Zusammensetzung | $m(\text{H}_2\text{PtCl}_6)$ [g] | $m(\text{RuCl}_3)$ [g] | $m(\text{Mo}(\text{CO})_6)$ [g] |
|-----------------|----------------------------------|------------------------|---------------------------------|
| 1:1:1           | 2.5515                           | 0.1058                 | 0.1347                          |
| 1:1:0.75        | 2.7177                           | 0.1127                 | 0.1075                          |
| 1:1:0.5         | 2.9071                           | 0.1206                 | 0.0767                          |
| 1:1:0.25        | 3.1249                           | 0.1296                 | 0.0412                          |

Tabelle 5.2: Mengeneinwaagen für die verschiedenen Zusammensetzungen von Pt/Ru/Mo für Synthese I (für ca. 1 g Katalysator)

In Tabelle 5.3 sind die entsprechenden Angaben für Synthese II aufgeführt. Nach Einwaage

der Ausgangsstoffe wurden diese in Wasser gelöst und die Lösung mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  auf einen pH-Wert von 7 gebracht. Anschließend wurde die Lösung zu 0.8 g Ruß, der in Wasser suspendiert war, langsam zugetropft. Die Mischung wurde 2 Stunden bei  $80^\circ\text{C}$  gekocht. Zur Mischung wurde ein Überschuß an Hydrazin zugegeben, um die Partikel zu fällen. Anschließend wurde die Mischung über eine Glas-Fritte filtriert, im Trockenschrank bei  $110^\circ\text{C}$  getrocknet und gemörsert.

| Zusammensetzung | $m(\text{H}_2\text{PtCl}_6)$ [g] | $m(\text{RuCl}_3)$ [g] | $m((\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24})$ [g] |
|-----------------|----------------------------------|------------------------|--|
| 1:1:2           | 2.0494                           | 0.085                  | 0.1447   |
| 1:1:1           | 2.5510                           | 0.1058                 | 0.0900   |
| 1:1:0.5         | 2.9068                           | 0.1205                 | 0.0513   |
| 1:0.5:0.25      | 3.7104                           | 0.0769                 | 0.0327   |

Tabelle 5.3: Mengeneinwaagen für die verschiedenen Zusammensetzungen von Pt/Ru/Mo für Synthese II (für ca. 1 g Katalysator)

### 5.1.3 Mischungen von Pt- und Ru-Katalysatoren mit verschiedenen Teilchengrößen

Um die komplizierte Synthese von binären oder ternären Katalysatoren zu vermeiden, wurde eine „einfache“ Mischung von einzelnen Katalysatoren vorgeschlagen. Die Mischungen weisen vergleichbare Ergebnisse wie die synthetisierten Katalysatoren auf, was in der Arbeit von Zimmermann untersucht wurde [112]. In der vorliegenden Arbeit wurden Mischungen einzelner Katalysatoren untersucht, deren Komponenten verschiedene Partikelgrößen aufwiesen. Die Partikelgrößen der verschiedenen eingesetzten Katalysatoren wurden variiert, indem die Katalysatorpulver im Ofen bei verschiedenen Temperaturen ( $500^\circ\text{C}$ ,  $700^\circ\text{C}$  und  $900^\circ\text{C}$ ) für jeweils 5 Stunden getempert wurden. Anschließend wurde für die gewählte Zusammensetzung von Pt:Ru 1:1 für das Pt/Ru-Verhältnis eine Mischung der Katalysatoren mit den verschiedenen Partikelgrößen durch 30-minütiges Mischen in einer Achat-Mühle hergestellt. In Tabelle 5.4 sind die Bezeichnungen der so hergestellten Proben mit den entsprechenden Behandlungstemperaturen der beiden Komponenten angegeben.

| Probenname | $T_{Pt}$ [°C] | $T_{Ru}$ [°C] |
|------------|---------------|---------------|
| PtRu500    | 20            | 500           |
| PtRu700    | 20            | 700           |
| PtRu900    | 20            | 900           |
| PtRu       | 20            | 20            |
| Pt500Ru    | 500           | 20            |
| Pt700Ru    | 700           | 20            |
| Pt900Ru    | 900           | 20            |

Tabelle 5.4: Probenbezeichnungen für die Mischkatalysatoren mit verschiedenen Partikelgrößen

## 5.2 Strukturelle Charakterisierung der Katalysatoren

Um eine vollständige strukturelle Charakterisierung der Katalysatoren durchzuführen, wurde eine Kombination verschiedener Methoden verwendet. In den folgenden Abschnitten sind die experimentellen Bedingungen der verschiedenen Methoden aufgeführt.

### 5.2.1 Bestimmung der spezifischen Oberfläche durch Stickstoffadsorption (BET-Methode)

Die spezifische Oberfläche der Katalysatoren wurde mit Hilfe der Stickstoffadsorptionsmethode nach Brunauer, Emmet und Teller (BET-Methode, [113]) bestimmt. Für die Messungen wurde ein Gasadsorptionsgerät des Typs „AUTOSORB 3B“ der Fa. Quantachrome verwendet. Für eine Messung wurden ca. 0.05 g Katalysatorsubstanz abgewogen und für 10 Stunden bei 110°C und einem Druck von 0.5 mbar ausgeheizt, um Verfälschungen der Meßergebnisse durch von den Proben desorbierenden Substanzen (z.B. Lösungsmittelreste) während des Meßvorgangs zu verhindern. Es wurde eine Standardisotherme mit N<sub>2</sub> bei 77 K im Bereich  $0.08 < p/p_0 < 0.15$  aufgenommen. In diesem Bereich wurde eine BET-Analyse mit den Adsorptionsdaten durchgeführt und aus fünf Punkten der Isotherme die spezifische Oberfläche bestimmt. Unter der Annahme sphärischer Partikel, die einen einheitlichen Durchmesser haben, wurde die Partikelgröße gemäß Gleichung 3.1 berechnet.

### 5.2.2 TG/DTA mit Massenspektrometrie

Thermogravimetrie (TG) ist die Bestimmung des Massenverlusts einer Probe unter Anwendung eines definierten Temperatur-Zeit-Programms und einer bestimmten Atmosphärenzusammensetzung. Dabei wird gleichzeitig eine Differenzthermoanalyse (DTA) durchgeführt, indem die Temperaturdifferenz zwischen der Probe und einer Referenzprobe aufgezeichnet wird. Ein Simultanthermoanalysegerät (Typ STA 429, Fa. Netzsch Gerätebau GmbH), das über eine Blendankopplung mit einem Massenspektrometer (Typ QMA 400, Fa. Balzers) gekoppelt ist, stand für die Untersuchungen zur Verfügung. Mit Hilfe des Massenspektrometers konnten die den verschiedenen Massenverlusten entsprechenden Reaktionsprodukte direkt identifiziert werden.

Für die Messung wurde eine Einwaage von ca. 50 mg Komplexkatalysatorpulver in einen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Probenhalter gegeben. Danach wurde ein Temperatur-Zeit-Programm von  $20^\circ\text{C}$  bis  $850^\circ\text{C}$  mit einer Heizrampe von  $2^\circ\text{C}/\text{min}$  durchlaufen. Die Messungen erfolgten unter Argon-, statt Stickstoff-Atmosphäre, da die Komplexproben Stickstoff enthalten (s. Abbildung 5.1).

### 5.2.3 Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)

Die RFA ist ein zerstörungsfreies Verfahren zur qualitativen und quantitativen Bestimmung fast aller Elemente in flüssigen und festen Proben nahezu beliebiger Zusammensetzung. Diese Methode wurde in der vorliegenden Arbeit verwendet, um die Gesamtzusammensetzung der Katalysatoren ohne Probenverlust zu bestimmen. Für die Messung wurde ein Xlab 2000 der Fa. Spectroanalytical Instruments GmbH verwendet, dessen Detektor in einem Winkel von  $90^\circ$  zum einfallenden Strahl angeordnet ist. Als Röntgenquelle wurden eine Rhodiumkathode mit Silbertarget bzw. eine Palladiumkathode mit Molybdäntarget verwendet. Es wurde ein mit flüssigem Stickstoff gekühlter Si(Li) Halbleiter-Detektor mit einer Auflösung von 145 eV bei Verwendung von Mn  $K_\alpha$  Strahlung eingesetzt. Die untersuchten Proben wurden in einer Achat-Mühle eine halbe Stunde nass gemörsert. Anschließend wurden die Proben getrocknet, in spezielle Teflonprobenhalter eingefüllt und mit einer Mylar-Folie abgedeckt. Zur Messung wurden die Probenhalter anschließend in die Vakuum-Kammer des Spektrometers eingebaut.

Für quantitative Bestimmungen mußten Kalibrierkurven erstellt werden. Dafür wurden

Standardproben vorbereitet, die ähnliche Eigenschaften besitzen (z.B. Matrix, Oxidationszustand, usw...) wie die zu bestimmenden Proben. Je besser die Präparation (u.a. Einwaagen, Homogenität der Mischungen, usw...) der Standards durchgeführt wird, desto kleiner ist der Fehler der erstellten Kalibrierungskurve und damit auch der Fehler der Gehaltsbestimmung der zu untersuchenden Proben. Für die Elemente Pt, Ru und Mo wurden Kalibrationskurven erstellt. Hierzu wurden  $\text{PtO}_2$ ,  $\text{RuO}_2$  und  $\text{MoO}_3$  in verschiedenen Mengenverhältnissen eingewogen, gemischt und mit Ruß aufgefüllt. Insgesamt wurden sechs Standards präpariert; die Einwaagen und entsprechenden Stoffmengenverhältnisse sind in Tabelle 5.5 aufgeführt.

| Probe | Verhältnis<br>Pt:Ru:Mo | m [g]<br>$\text{PtO}_2$ | m [g]<br>$\text{RuO}_2$ | m [g]<br>$\text{MoO}_3$ |
|-------|------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| 1s    | 1.00:0.85:0.16         | 0.0759                  | 0.0378                  | 0.0078                  |
| 2s    | 1.00:1.21:0.37         | 0.0638                  | 0.0454                  | 0.0151                  |
| 3s    | 1.00:0.94:1.04         | 0.0571                  | 0.0315                  | 0.0378                  |
| 4s    | 1.00:1.01:1.58         | 0.0528                  | 0.0312                  | 0.053                   |
| 5s    | 1.00:0.82:0.49         | 0.0697                  | 0.0335                  | 0.0216                  |
| 6s    | 1.00:0.21:1.79         | 0.0537                  | 0.0065                  | 0.0608                  |

Tabelle 5.5: Mengeneinwaagen für die Standards der RFA-Messungen

Mit Hilfe der erstellten Kalibrierungskurven konnten die verschiedenen Katalysatorproben gemessen und deren Zusammensetzung bestimmt werden.

#### 5.2.4 Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD)

Die Röntgenpulverdiffraktometrie wird zur Untersuchung der Struktur kristalliner Proben verwendet. Aus der winkelabhängigen Auftragung der Beugungsmaxima der Reflexe der Röntgenstrahlung an Netzebenen der Kristallite ergibt sich ein Diffraktogramm. Aus den Intensitäten und der Lage der Reflexe erhält man Informationen über die Kristallstruktur [114, 115]. Aus der genauen mathematischen Analyse des Profils einzelner Reflexe können Informationen über die mittlere Kristallitgröße bzw. über die Kristallitgrößenverteilung erhalten werden. Der Abstand  $d$  zwischen den Netzebenen ist mit dem Beugungswinkel  $\theta$  durch die Bragg'sche Gleichung verknüpft (s. Gleichung 5.1), wobei  $\lambda$  die Wellenlänge der

Röntgenstrahlung und  $n$  die Beugungsordnung (eine positive ganze Zahl) ist.

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin \theta \quad (5.1)$$

Für die röntgendiffraktometrischen Untersuchungen wurden verschiedene Röntgenpulverdiffraktometer in Transmissionsgeometrie mit einem gekrümmten Germanium (111)-Einkristall als Monochromator verwendet. Ein Diffraktometer des Typs STADIP der Fa. STOE mit  $\text{Cu K}\alpha_1$ - ( $\lambda=1,54056 \text{ \AA}$ ) Strahlung und einem Detektor, der einen Winkelbereich von  $40^\circ 2\theta$  simultan abdeckt, wurde für Übersichtsaufnahmen verwendet. Ein STADIP-Diffraktometer der Fa. STOE mit  $\text{Mo K}\alpha_1$ - ( $\lambda=0,7093 \text{ \AA}$ ) bzw.  $\text{Co K}\alpha_1$ - ( $\lambda=1,7889 \text{ \AA}$ ) Strahlung und einem Detektor mit einem Winkelbereich von  $6^\circ 2\theta$  stand für genaue Messungen zur Verfügung. Eine kleine Probenmenge wurde kurz in einem Achat-Mörser gemörsert und mit Hilfe eines Kolloidklebers zwischen zwei Folien geklebt.

Temperaturabhängige XRD-Messungen wurden in-situ mit Hilfe eines Temperatur-Zeitgesteuerten Ofens (Fa. STOE) unter Stickstoffatmosphäre realisiert. Als Probenhalter wurde eine 0.5 mm Quarzkapillare verwendet.

Kristallite, die eine Größe kleiner 100 nm aufweisen, zeigen eine Verbreiterung der Reflexprofile. Bei abnehmender Partikelgröße nimmt die Verbreiterung der Reflexe zu. Um einen Richtwert zu erhalten, wurde die Partikelgröße  $D$  über die Scherrer-Gleichung [115] abgeschätzt (s. Gleichung 5.2). Darin gehen die Halbwertsbreite FWHM des Reflexes, die Wellenlänge der Röntgenröhre  $\lambda$ , die Scherrerkonstante  $K$  ( $K = 0.9394$  für kubische Kristallsysteme) und der Beugungswinkel  $\theta$  ein.

$$FWHM = \frac{K \cdot \lambda \cdot 57.3}{D \cdot \cos \theta} \quad (5.2)$$

Die Diffraktogramme mit kleinerer Schrittweite wurden über eine Rietveld-Analyse mit dem Programm FULLPROF angepaßt [116]. Vor der Anpassung der Katalysatorproben wurde ein Silizium-Standard gemessen und das entsprechende Diffraktogramm anhand der Rietveld-Methode verfeinert. Aus dieser Anpassung wurden die Parameter der Cagliotti-Funktion  $u, v, w$  und  $x$  bestimmt, welche die instrumentellen Eigenschaften des verwendeten Diffraktometers repräsentieren. Bei der Anpassung der Katalysatordiffraktogramme wurden diese Parameter festgehalten. Als Fit-Parameter wurden die Nullpunktverschiebung, der Skalen-Faktor, die Gitterkonstanten und der letzte Parameter der Cagliotti-Funktion  $y$  verwendet. Die Partikelgröße  $D_{XRD}$  kann aus Gleichung 5.3 bestimmt werden,

die sich im Bedienungshandbuch des Programms FULLPROF [117] befindet. Die Partikelgröße hängt von der Wellenlänge  $\lambda$  und von dem bestimmten Parameter  $y$ .

$$D_{XRD} = \frac{360\lambda}{y\pi^2} \quad (5.3)$$

### 5.2.5 Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) ist eine Standardmethode, die in der Oberflächenanalytik verwendet wird. Sie beruht auf der Anregung von Rumpfelektronen ins Vakuum mittels Röntgenstrahlung. Mit Hilfe eines energiespezifischen Detektors werden diese Photoelektronen nachgewiesen. Die kinetische Energie  $E_{kin}$  eines Photoelektrons hängt von der Energie der anregenden Röntgenstrahlung  $h\nu$ , der Bindungsenergie  $E_B$  und von der Austrittsarbeit  $\phi$  gemäß Gleichung 5.4 ab.

$$E_{kin} = h\nu - E_B - \phi \quad (5.4)$$

Die Messungen wurden mit einem PHI Model 5700 MultiTechnique System (Fa. Perkin Elmer) mit Al  $K_\alpha$  Strahlung und einer Leistung von 300 W durchgeführt. Als Detektor diente ein hemisphärischer Analysator (SCA). Es wurde eine Pass-Energie von 11.75 eV gewählt und in der Kammer des Spektrometers herrschte ein Druck von  $3 \cdot 10^{-8}$  mbar. Die Probenpräparation erfolgte durch Pressen einer kleinen Probenmenge auf eine Indiumfolie. Es wurden sowohl Übersichtspektren als auch hochaufgelöste Spektren aufgenommen, wobei die Spektren nur qualitativ ausgewertet wurden. Aus den ermittelten Bindungsenergien konnte der Bindungszustand der in den Proben enthaltenen Elemente bestimmt werden. In Tabelle 5.6 sind die Bindungsenergie und der mögliche Oxidationszustand der mit XPS untersuchten Elementen aufgeführt [6].

### 5.2.6 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Die Grundlagen der Transmissionselektronenmikroskopie werden in den Büchern von Williams und Shindo [107, 2] beschrieben.

Für die konventionelle und die hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie (HR-TEM) standen zwei Geräte zur Verfügung: Ein CM20 UT der Fa. Philips mit einer Beschleunigungsspannung von 200 kV und einem Auflösungsvermögen von  $1.9 \text{ \AA}$  mit einer Wolfram-Kathode sowie ein JEM3010 der Fa. Jeol mit einer Beschleunigungsspannung

| Element | Linie              | Bindungsenergien [eV] | Oxidationszustand              |
|---------|--------------------|-----------------------|--------------------------------|
| Pt      | $4f_{\frac{5}{2}}$ | 74                    | Pt (0)                         |
| Pt      | $4f_{\frac{7}{2}}$ | 71.2                  | Pt (0)                         |
|         |                    | 72.3-72.8             | Pt(OH) <sub>2</sub>            |
|         |                    | 73.8-75               | Oxide                          |
| Ru      | $3p_{\frac{1}{2}}$ | 484                   | Ru (0)                         |
| Ru      | $3p_{\frac{5}{2}}$ | 462                   | Ru (0)                         |
| Ru      | $3d_{\frac{3}{2}}$ | 284                   | Ru (0)                         |
| Ru      | $3d_{\frac{5}{2}}$ | 280                   | Ru (0)                         |
|         |                    | 279.9-280.2           | RuCl <sub>3</sub>              |
|         |                    | 281.6-282             | RuO <sub>2</sub>               |
|         |                    | 282.3-282.8           | RuO <sub>3</sub>               |
|         |                    | 283.1-283.8           | RuO <sub>4</sub>               |
| Mo      | $3d_{\frac{3}{2}}$ | 231                   | Mo (0)                         |
| Mo      | $3d_{\frac{5}{2}}$ | 228                   | Mo (0)                         |
|         |                    | 229.7-230.2           | MoCl <sub>3</sub>              |
|         |                    | 229-229.6             | MoO <sub>2</sub>               |
|         |                    | 232.2-232.8           | MoO <sub>3</sub>               |
| Co      | $2p_{\frac{1}{2}}$ | 793                   | Co (0)                         |
| Co      | $2p_{\frac{3}{2}}$ | 778                   | Co (0)                         |
|         |                    | 780.4                 | CoO                            |
|         |                    | 779.5-780.2           | Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> |
|         |                    | 779.8-780.3           | Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |

Tabelle 5.6: Bindungsenergien und Oxidationszustand für die untersuchten Elemente [6]

von 300 kV und einen Auflösungsvermögen von 1.7 Å mit LaB<sub>6</sub>-Kathode.

Zur Probenpräparation wurde eine kleine gemörserte Katalysatormenge in Methanol suspendiert. Ein Tropfen der Suspension wurde anschließend auf ein Kupfernetz mit Lochfolie gegeben. Vor dem Einbringen in das Mikroskop wurde das Lösungsmittel abdampfen lassen.

Im Falle der geträgerten Katalysatoren ist es nicht möglich, automatische Bildanalyseprogramme zur Bestimmung der Partikelgrößenverteilung zu benutzen, da der Kontrast zwischen dem Träger und den Partikeln zu gering ist. Daher wurden die Partikelgrößen halbmanuell bestimmt, indem die vorher digitalisierten Bilder mit Hilfe der Software Lince [118] kalibriert und die abgebildeten Partikel mit einem virtuellen Lineal vermessen wurden. Aus den so erhaltenen Daten wurde die Partikelgrößenverteilung bestimmt und mit der mathematischen Auswertungssoftware Origin<sup>®</sup> an eine LogNormal-Funktion (s. Gleichung 4.22) angepasst. Von den Partikelgrößenverteilungen wurden die arithmetischen Mittelwerte und die Medianwerte bestimmt (s. Abschnitt 4.4).

### 5.2.7 Nano-Energie-Dispersive Röntgenspektroskopie (nano-EDXS)

Die Grundlagen der nano-EDXS sind in Abschnitt 4.3.3 beschrieben. Der Vorteil dieser Methode ist, daß die Probe gleichzeitig im TEM untersucht und analysiert werden kann. Für die Durchführung der Analysen stand ein EDXS-Gerät der Firma DeNora zur Verfügung, welches mit einem Philips CM20 UT-Transmissionselektronenmikroskop gekoppelt ist. Das analysierte Signal wurde mit einem Germanium-Detektor aufgenommen und mit Hilfe der Voyager-Auswertesoftware ausgewertet.

### 5.2.8 Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie (EELS)

Die Grundlagen der EELS sind in Abschnitt 4.3.2 beschrieben. Ähnlich wie bei der EDXS hat EELS den Vorteil, daß die Probe direkt im TEM untersucht werden kann. Die spektroskopische Analyse am JEM3010 Transmissionselektronenmikroskop wurde mittels eines Gatan Imaging Filters (GIF) durchgeführt. Als Detektor diente ein PEEL 666 in der GIF-Einheit. EELS Spektren wurden mit der Software Digital Micrograph ausgewertet. Für die Auswertung wurden von den gemessenen Daten der Untergrund und die Mehrfachstreuung abgezogen (s. Abschnitt 4.3.2.3).

### 5.2.9 Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS)

Ex-situ XAS-Untersuchungen wurden an den Pt/Me/Pc- und Pt/Me/Komplex-Katalysatoren (Me = Ni, Co) am Experiment RÖMO II am Strahl X1 des Positronenspeicherrings DORIS beim HASYLAB am Deutschen Elektronen Synchrotron (DESY) in Hamburg durchgeführt. Die Positronenenergie im Speicherring beträgt 4.45 GeV, die Anfangsstrahlintensität lag bei 120 mA. An diesem Meßplatz kann ein relativ großer Energie-Bereich von 6-80 keV abgedeckt werden, was den Absorptionskanten der Elemente von Mn bis Au entspricht. Es wurde an der Pt L<sub>3</sub>-Kante bei 11564 eV, an der Ni K-Kante bei 8333 eV und an der Co K-Kante bei 7709 eV gemessen. Der schematische Aufbau des Experiments in Transmission ist in Abbildung 5.2 dargestellt. Der am Meßplatz ankommende Strahl wird durch einen Doppelkristallmonochromator, der aus zwei parallelen Si-Einkristallen besteht, monochromatisiert. Es stehen drei verschiedene Si-Einkristalle zur Verfügung, die paarweise parallel angeordnet werden können: Si(111), Si(311) und Si(511). Die Intensitätsmessung erfolgte mit Hilfe der Ionisationskammern ic<sub>1</sub> bis ic<sub>3</sub>. Die Eingangsintensität I<sub>0</sub> wird durch die erste Ionisationskammer ic<sub>1</sub> gemessen, nach Passieren der Probe wird die Strahlintensität I<sub>1</sub> durch die 2. Ionisationskammer ic<sub>2</sub> gemessen. Zwischen dieser und der Ionisationskammer ic<sub>3</sub> befindet sich die Referenzprobe, die je nach gemessenem Element aus einer Pt-, Ni- oder Co-Metallfolie besteht. Durch diese Meßanordnung können Energieschwankungen des Strahls festgestellt und vor der Datenanalyse korrigiert werden.

Die Proben wurden als Pellets durch uniaxiales Pressen einer Mischung aus einer optimierten Menge Katalysatorsubstanz und Polyethylen (zur besseren Handhabung des Pellets) hergestellt. Zur Optimierung des Signal-Rausch-Verhältnisses wurde die optimale Menge m<sub>0</sub> an Katalysatorsubstanz nach Gleichung 5.5 abgeschätzt. Die Absorption A hängt von der Menge der Katalysatorsubstanz m<sub>0</sub>, der Fläche des Pellets S<sub>0</sub>, dem Massenanteil w<sub>i</sub> und dem Absorptionsquerschnitt μ<sub>i</sub>/ρ<sub>i</sub> des zu untersuchenden Elements in der Probe ab. Letztere Werte können mit Hilfe der McMaster Tabellen [119] bestimmt werden. In Tabelle 5.7 sind die berechneten optimalen Mengenangaben aufgeführt.

$$A = \frac{m_0}{S_0} \sum_i w_i \cdot \left( \frac{\mu_i}{\rho_i} \right) \quad (5.5)$$

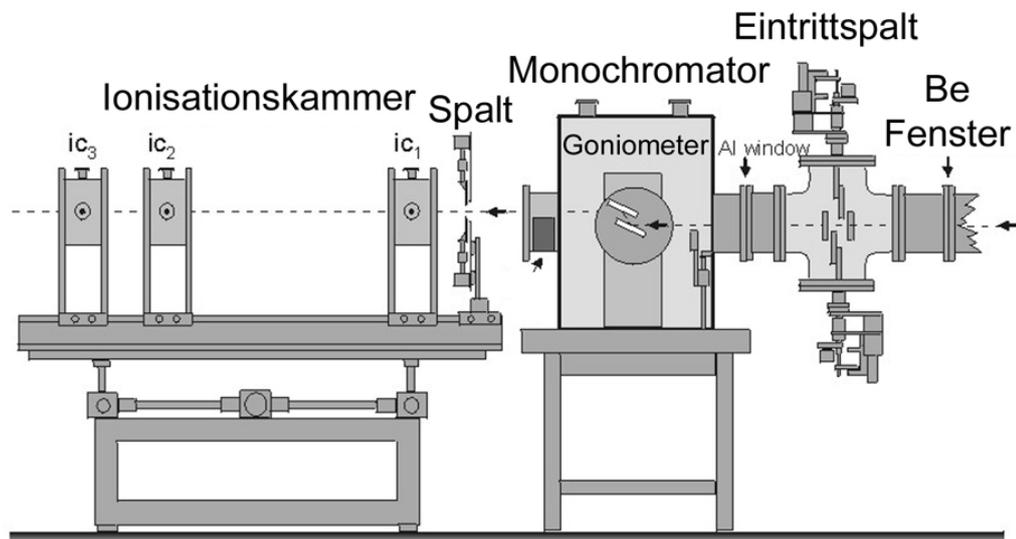


Abbildung 5.2: Meßanordnung des X1-Meßplatzes am HASYLAB in Hamburg [5]

| Probe            | Pt L <sub>3</sub> -Kante | Ni K-Kante | Co K-Kante] |
|------------------|--------------------------|------------|-------------|
| Pt/Co-Pc         | 51 mg                    | -          | 88 mg       |
| Pt/Ni-Pc         | 50 mg                    | 85 mg      | -           |
| Pt/Co-Komplex    | 51 mg                    | -          | 88 mg       |
| Pt/Ni-Komplex    | 50 mg                    | 85 mg      | -           |
| Pt E-TEK         | 55 mg                    | -          | -           |
| PtO <sub>2</sub> | 16.3 mg                  | -          | -           |
| CoPc             | -                        | -          | 46.5 mg     |
| CoO              | -                        | -          | 7.5 mg      |
| CoF <sub>3</sub> | -                        | -          | 11.3 mg     |
| NiPc             | -                        | 100 mg     | -           |
| NiO              | -                        | 8.5 mg     | -           |

Tabelle 5.7: Einwaagen für die XAS-Proben

Die Auswertung der erhaltenen Spektren erfolgte mit dem Programm-Paket WinXAS 2.1 [120]. Im Allgemeinen werden die XAS-Spektren wie folgt ausgewertet:

- Energiekalibrierung
- Subtraktion des Vorkantenuntergrundes
- Normierung
- Ermittlung der Kanten-Position
- Konvertierung vom Energieraum zum  $k$ -Raum
- Bestimmung von  $\mu_0(k)$
- Gewichtung von  $\chi(k)$  mit  $k^n$
- Fouriertransformation

Der Atomabstand  $r$  und die Koordinationszahl  $N$  sind die Parameter, die meistens aus den XAS-Daten bestimmt werden.

## 5.3 Membran-Elektroden-Einheit (MEA): Herstellung und Charakterisierung

### 5.3.1 Herstellung der MEA

In den hier vorgestellten Untersuchungen wurde eine Nafion<sup>®</sup> 117-Membran (s. Abbildung 2.6) als Elektrolyt in der Brennstoffzelle verwendet. Als Kathode wurde der kommerzielle Platinkatalysator der Firma E-TEK benutzt. Als Anode dienten nacheinander die selbst hergestellten Katalysatoren Pt/Me/Pc, Pt/Me/Komplex (Me = Ni, Co), sowie Pt/Ru/Mo in verschiedenen Zusammensetzungen und einfache Mischungen von Pt-Katalysatoren mit Ru-Katalysatoren mit verschiedenen Platin- bzw. Rutheniumteilchengrößen.

Die MEAs wurden über eine Sprühmethode hergestellt. Die Membran wurde zunächst in einer 2N NaOH-Lösung für 2 Stunden bei 80°C eingelegt, um H<sup>+</sup>-Ionen der Nafion<sup>®</sup>-Membran gegen Na<sup>+</sup>-Ionen auszutauschen. Danach wurde für beide Elektroden eine schwarze Tinte vorbereitet. Hierzu wurden zu 0.2 g Katalysator 0.2 g einer Nafion<sup>®</sup>-Lösung der

Firma Aldrich vorsichtig zugegeben. Diesem Gemisch wurden im Anschluß 1 g Wasser und 2 Tropfen Glycerin zugesetzt, damit die Tinte sich besser mit einer Sprühpistole sprühen lässt. Vor dem Sprühen wurde die Tinte 15 Minuten im Ultraschallbad homogenisiert. Mittels einer HP101 Sprühpistole wurde die Tinte auf eine Seite der Membran aufgebracht. Die Membran war auf einem Vakuumentisch befestigt und wurde auf 100°C geheizt. Die Tinte wurde gleichmäßig auf einer Fläche von 25 cm<sup>2</sup> verteilt. Anschließend wurde die Temperatur der Membran auf 130°C angehoben, nach Abkühlen des Tisches wurde die Membran gedreht und die zweite Elektrode ebenfalls mit der zuvor beschriebenen Methode präpariert. Um den zu Beginn durchgeführten Ionentausch wieder rückgängig zu machen, wurde die MEA 2 Stunden in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 80°C gekocht und anschließend für 2 Stunden in destilliertem Wasser eingelegt. Nach dieser Behandlung wurde die MEA in eine reale Brennstoffzelle eingebaut. Mit der oben angegebenen Menge an vorbereiteter Tinte haben Anode und Kathode eine Beladung von 0.4 mg/cm<sup>2</sup>.

### 5.3.2 Charakterisierung der MEA

Die MEAs wurden mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) und Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) charakterisiert.

#### Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Bilder der MEA wurden mit einem hochauflösenden Rasterelektronenmikroskop aufgenommen (XL30 FEG der Fa. Philips mit einer Feldemissionsquelle und einer Beschleunigungsspannung von 30 kV). Die Auflösung des REMs ist für die Abbildung von Rußpartikeln des Trägers ausreichend, jedoch nicht für die Abbildung von Katalysatornanopartikeln (s. Abbildung 6.34 b). Um den Querschnitt der Membran abbilden zu können, wurde ein kleines Stück der Membran abgeschnitten und mit einer Silberpaste senkrecht auf einen leitfähigen Probenhalter geklebt.

#### Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Die MEA wurde mit denselben Geräten wie in Abschnitt 5.2.6 beschrieben untersucht. Die Probenpräparation ist jedoch viel komplexer als beim Katalysatorpulver. Die Präparation

von Querschnitten ist extrem aufwendig, weil die Probe dünn genug sein muß, damit der Elektronenstrahl die Probe passieren kann. Zudem besteht der Elektrolyt der MEA aus einem Polymermaterial. In Folge der inelastischen Wechselwirkung mit dem Elektronenstrahl können Polymere im TEM eine Reihe von Schädigungen durch die nachfolgend aufgeführten Vorgänge erleiden [121, 122]:

- thermische Anregung
- elektrostatische Aufladung
- Verzerrung und Bewegung der Probe
- Massenverlust
- Kontamination der Probenoberfläche

Durch besondere Vorgehensweisen beim Mikroskopieren und bei der Probenpräparation können die Strahlschäden auf Polymeren verringert werden:

- Mikroskopieren unter Anwendung niedriger Elektronendosis [123]
- Kryomikroskopie [124]
- Videotechniken
- Höchstspannungsmikroskopie (HV-TEM)
- Probenpräparation durch Ultramikrotomie
- Kontrastierung des Polymers mit  $\text{OsO}_4$  oder  $\text{RuO}_4$  [125, 126]

Die MEA-Proben wurden durch Ultramikrotomie vorbereitet. Hierzu wurden zunächst kleine Stücke der MEA in Epoxidharz eingebettet und mit Hilfe eines Glasmessers zu einer vierseitigen Pyramide vorgeschritten. Diese wurde anschließend in den Mikrotomarm eingespannt. Mit Hilfe eines Diamantmessers wurden Ultradünnschnitte der eingebetteten Probe angefertigt. Für die Ultramikrotomie wurde ein Reichert-Jung Ultra Cut E Mikrotom, das vom Deutschen Kunststoff Institut in Darmstadt zur Verfügung gestellt wurde, verwendet. Das erhaltene Schnittband wurde auf einem TEM-Kupfernetz befestigt. Die genaue Probenpräparation ist in der Dissertation von Adla beschrieben [127].

## 5.4 Elektrochemische Messungen

Nach der Synthese und Charakterisierung neuer Katalysatoren müssen diese elektrochemisch untersucht werden, um Aussagen über die katalytische Aktivität zu erhalten. Alle synthetisierten und kommerziellen Katalysatoren wurden mittels zyklischer Voltammetrie untersucht, um rasch zu ersten Ergebnissen zu gelangen. Anschließend wurden ausgewählte Katalysatoren in einer realen Brennstoffzelle eingebaut, um Langzeitmessungen durchzuführen.

### 5.4.1 Zyklische Voltammetrie

Die Messungen wurden mit einer 3-Elektrodenzelle durchgeführt. Der Aufbau der Zelle ist ähnlich der in Abbildung 4.4 dargestellten Meßanordnung. Alle aufgeführten Potentiale sind gegen die Normal-Wasserstoff-Elektrode (NHE,  $E_{ref}[mV] = -0.059pH$ ) angegeben. Vor dem Arbeiten mussten die verwendeten Laborglasgeräte gründlich gereinigt werden, um jede Verunreinigung zu entfernen. Hierzu wurde eine geschwefelte  $KMnO_4$ -Lösung angesetzt, in der die Glasgeräte mindestens 2 Stunden gekocht wurden, um die organischen Reste zu fällen. Um das hierbei gebildete  $MnO_2$  zu entfernen, wurden die Geräte in einer Mischung aus  $H_2O_2$  und Schwefelsäure gekocht. Zum Schluß wurde mit konzentrierter Schwefelsäure und gefiltertem VE-Wasser (sog. Millipore-Wasser) nachgespült.

Die Präparation der Meßelektrode erfolgte durch eine etwas modifizierte Methode, die ursprünglich von Schmidt et al. [128] entwickelt wurde. Die Tinte wurde mit 0.015 g Katalysatorpulver, 85  $\mu$ l Nafion<sup>®</sup>-Lösung (5 Gew.% Nafion<sup>®</sup> gelöst in Ethanol, bei Aldrich erhältlich) und 1 ml Millipore-Wasser präpariert. Nach 15 minütiger Behandlung im Ultraschallbad wurden einige Tropfen der Tinte auf eine Glaskohlenstoff-Scheibe gebracht und getrocknet. Diese Methode ergibt eine Metallbeladung von ca. 7  $\mu$ g Metall/cm<sup>2</sup>. Als Referenz-Elektrode diente eine gesättigte Kalomel-Elektrode, die durch eine Haber-Luggin Kapillare mit der Arbeitselektrode verbunden ist. Als Gegenelektrode wurde eine Platin-Elektrode eingesetzt.

Mit den Katalysator-Proben wurden in 0.1 M Perchlorsäure-Lösung, 0.1 M Methanol in 0.1 M Perchlorsäure und 1 M Methanol in 0.1 M Perchlorsäure jeweils zyklische Voltammetriemessungen mit einer Durchlaufgeschwindigkeit von 20 mV/s durchgeführt. Vor Beginn der Messungen wurde der Elektrolyt zunächst 30 Minuten mit Stickstoff gespült, um darin