

Gasdiffusionselektroden für PEM - Brennstoffzellen durch In Situ - Elektrodeposition

**Dissertation
zur Erlangung des Grades
des Doktors der Naturwissenschaften
der Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät III
Chemie, Pharmazie, Bio- und Werkstoffwissenschaften
der Universität des Saarlandes**

von

Diplom-Chemikerin

Vivien Keller

Saarbrücken

2009

Tag des Kolloquiums: 16.03.2009

Dekan: Prof. Dr. Uli Müller

Berichterstatter: Prof. Dr. Rolf Hempelmann

Abstract

Kommerziell erhältliche Membranelektrodeneinheiten sind nach wie vor sehr teuer, da sich auf den Gasdiffusionselektroden eine große Menge an Edelmetallkatalysatoren befindet. Dies liegt vor allem daran, dass sich ein erheblicher Teil der Katalysatorpartikel nicht in der so genannten Dreiphasenzone zwischen elektronenleitender Phase, ionenleitender Phase und Reaktand-Phase befindet.

In der vorliegenden Arbeit ist es gelungen, Katalysatorschichten mit einem höheren Nutzungsgrad, d.h. mit einem höheren Anteil an Partikeln elektrochemisch herzustellen, die sich in der Dreiphasenzone befinden. Somit kann mit einer geringeren Edelmetallbeladung eine mit kommerziellen Systemen vergleichbare Leistung erreicht werden.

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit war die Entwicklung eines elektrokombinatorischen Setups, in welchem kombinatorische Elektrosynthese und Elektroanalyse von Platin-Legierungssystemen durchgeführt werden kann. Damit wurden verschiedene Legierungen kombinatorisch auf ihre Eigenschaften als Katalysatoren für die Elektroreduktion von Sauerstoff, sowie für die Elektrooxidation von Wasserstoff, Methanol und Ethanol hin untersucht.

Commercial available membrane electrode assemblies are still very expensive, since a high noble metal catalyst loading has to be on the gas diffusion electrodes. The reason is particularly the fact that a high amount of the catalyst particles is not located in the so called three phase zone between ion conducting, electron conducting and reactand phase.

In the present work the electrochemical synthesis of catalyst layers with a higher catalyst utilization, i. e. with a higher amount of particles located in the three phase zone has succeeded. Thus gas diffusion electrodes comparable in performance with commercial materials but coated with a lower catalyst loading were obtained.

A second objective in this work was the development of an electrocombinatoric setup in which both the combinatoric electrosynthesis as well as the combinatoric analysis of platinum and platinum alloys can be performed. Furthermore different alloys were electrodeposited and electrocombinatorically analyzed with respect to their catalytic activity in the electroreduction of oxygen and the electrooxidation of hydrogen, methanol and ethanol.

1.	Einleitung und Zielsetzung	7
2.	Stand der Technik	10
2.1.	Polymerelektrolytmembranbrennstoffzellen	11
2.2.	Wasserstoff-Sauerstoff-Brennstoffzelle	13
2.3.	Direkt-Methanol-Brennstoffzelle	14
2.4.	Direkt-Ethanol-Brennstoffzelle	18
2.5.	Gasdiffusionselektroden	19
2.6.	Mechanismen der Elektrokatalyse	21
2.6.1.	Oxidationsmechanismus an Platin-Legierungen	28
3.	Theoretische Grundlagen	29
3.1.	Präparation der Precursorschichten	29
3.2.	Elektrochemische Grundlagen	30
3.2.1.	Kathodische Metallabscheidung	30
3.2.2.	Gepulste Abscheidung	34
3.2.3.	Dynamische Abscheidung	36
3.3.	Elektrochemische Messmethoden	37
3.3.1.	Stromdichte-Spannungs-Charakteristik	37
3.3.2.	Cyclovoltammetrie	38
3.3.3.	Chronoamperometrie	43
3.3.4.	Rotating Disc Electrodes (RDE)	44
3.3.5.	Impedanzspektroskopie	46
3.3.6.	Scanning Electrochemical Microscopy	47
3.4.	Benetzung hydrophober und ultrahydrophober Oberflächen	51
3.4.1.	Young	52
3.4.2.	Wenzel	52
3.4.3.	Cassie und Baxter	53
3.5.	Analyse mittels XRD, EDX, TEM und REM	54
4.	Experimenteller Teil	57
4.1.	Elektrochemische Zellen und Elektroden	57
4.2.	Potentiostaten und Galvanostaten	60
4.3.	Röntgendiffraktometer	61
4.4.	Elektronenmikroskop	61
4.5.	Kontaktwinkelmessgerät	61
4.6.	Brennstoffzellen-Teststand	61
5.	Ergebnisse	62
5.1.	Synthese und Analyse im Sechzehnfach-Reaktor	62
5.1.1.	Potentiostat und Reaktor	62
5.1.2.	Validierung	66
5.2.	Abscheidung und Screening	71
5.2.1.	Platin	71
5.2.2.	Platin-Ruthenium	78
5.2.3.	Platin-Cobalt	81
5.2.4.	Platin-Kupfer	86
5.2.5.	Platin-Nickel	90

5.2.6.	Platin-Eisen	94
5.2.7.	Platin-Chrom	104
5.2.8.	Platin-Zinn	108
5.2.9.	Platin-Gold	111
5.2.10.	Diskussion: Legierungen im Vergleich	115
5.3.	Scanning Electrochemical Microscopy	126
5.4.	Gasdiffusionselektroden	129
5.4.1.	Abscheidenzelle	129
5.4.2.	Herstellung von Katalysatorschichten aus Precursorschichten	131
5.4.3.	Präparation und Abscheidung rußhaltiger Precursorschichten	132
5.4.4.	Präparation und Abscheidung rußfreier Precursorschichten auf ultrahydrophoben Substraten	140
5.4.5.	Abscheidvorgänge	149
5.4.6.	Diskussion	153
6.	Zusammenfassung und Ausblick	155
A.	Anhang	
A 1	Sechzehnfach-Reaktor	158
A 2	Präparation von Gasdiffusionselektroden aus rußfreiem Precursor	160
A 3	Präparation von Gasdiffusionselektroden aus rußhaltigem Precursor	162
A 4	Prüfanweisung zu elektroanalytischen Experimenten	166
A 5	Literaturverzeichnis	158
A 6	Veröffentlichungen	185
A 7	Danksagungen	186
A 8	Eidesstattliche Erklärung	187

1. Einleitung und Zielsetzung

Das rasche Bevölkerungswachstum und die zunehmende Industrialisierung auch in den Entwicklungsländern führen zu einem immer stärkeren Anstieg des Weltenergieverbrauchs und der Belastung der Umwelt. Um den steigenden Energiebedarf zu decken, ist man bereits in naher Zukunft auf alternative Energieträger angewiesen. In der Entwicklung einer ökonomischen Energiewirtschaft spielt der zunehmende Einsatz regenerativer Energietechnologien eine wichtige Rolle. So wird sich langfristig eine Wendung unserer jetzigen Energiequellen, die überwiegend auf fossilen Kohlenwasserstoffen basieren, hin zu einer solaren Stromwirtschaft vollziehen [REM] [UMW]. Damit eng verbunden ist in zunehmendem Maße die Entwicklung der Brennstoffzellentechnologie im Straßenverkehr, in der dezentralen Strom- und Wärmeerzeugung (auf Basis von Erdgas) sowie im niedrigen Leistungsbereich für portable Anwendungen [BRE3].

Ein Vorteil in der Anwendung von Brennstoffzellen liegt darin, dass man hohe Wirkungsgrade bei der Wandlung chemischer Energieträger wie Erdgas oder Wasserstoff in elektrischen Strom und Wärme erreichen kann, ohne dass, zumindest bei Anwendung von Wasserstoff, Schadstoffemissionen anfallen. Aus einzelnen Zellen lassen sich je nach benötigter Leistung Stacks zusammensetzen, mit denen kleine Versorgungseinheiten für Geräte wie Mobiltelefone oder Laptops bis hin zu Systemen für Fahrzeuge oder für die Haushaltsversorgung konstruiert werden können.

Ein großer Teil der elektronischen Geräte ist mittlerweile tragbar und wird normalerweise durch Batterien oder Akkus mit Energie versorgt. In den letzten zehn Jahren sind Mikroprozessoren um 3000 % schneller geworden, während die Energiedichte von Batterien lediglich um etwa 75 % gestiegen ist [HEB]. Da die Energiedichte von modernen Akkus und Batterien nicht mit dieser Entwicklung Schritt halten kann, braucht man neue Energiewandler mit höheren Kapazitäten. An dieser Stelle kann Brennstoffzellentechnologie eingesetzt werden, deren Energiedichte um ein Vielfaches höher ist als die von kommerziellen Batteriesystemen.

Brennstoffzellen wandeln die in Wasserstoff oder Kohlenwasserstoffen gespeicherte chemische Energie direkt in elektrische Energie um. Dieser Energiegewinn beruht auf einer räumlich getrennten Oxidation des Brennstoffs und Reduktion von Sauerstoff.

Aufgrund der hohen Leistungsdichte und der niedrigen Betriebstemperatur liegt der Schwerpunkt in der Entwicklung von PEMFC's (Polymer electrolyte membrane fuel cell) mit Wasserstoff (hohe Leistungsdichte) oder Methanol (hohe Energiedichte) als Brennstoff.

Die Leistung und die Einsetzbarkeit der Polymerelektrolytmembranbrennstoffzelle hängt stark sowohl vom Elektrolyt, als auch von den Eigenschaften des Elektrokatalysators ab, der auf der Anoden- und auf der Kathodenseite benötigt wird. Die Katalysatorpartikel befinden sich in der Regel auf Kohlepartikeln auf der Polymermembran und haben eine Kristallitgröße von wenigen Nanometern.

Zur Zeit werden vor allem bei Anwesenheit von Kohlenwasserstoffen CO-tolerante Pt-Ru-Legierungen eingesetzt [BOG]. In den letzten Jahren wurden aber auch ternäre und quaternäre Legierungen wie Pt-Ru-Os und Pt-Ru-Os-Ir eingesetzt [RED]. Da die Platinvorräte der Welt auf Dauer begrenzt sind und der Einsatz von reinen

Platinkatalysatoren zu kostspielig ist, ist man bestrebt, so wenig Platin wie möglich einzusetzen und dennoch ausreichende elektrokatalytische Aktivität zu gewährleisten [MUK], [RAI]. Hinzu kommt noch die geringe Kohlenmonoxidtoleranz des reinen Platins, was den Einsatz dieses Edelmetalls in Methanolbrennstoffzellen erschwert.

Wenn man die Katalysatorschichten auf konventionelle Weise herstellt, können nur etwa 30 bis 70 % der vorhandenen Katalysatoroberfläche elektrochemisch genutzt werden [SRI], da viele Partikel keinen gleichzeitigen Kontakt zur Kohle, zur ionenleitenden Polymermembran und zur Gas- bzw. Flüssigkeitsphase besitzen [BRE4].

Nach herkömmlichen Methoden wird der aus Kohle bestehende Träger durch chemische Reduktion platinisiert und anschließend in die Polymermembran gepresst. So werden Katalysatorpartikel mit einer mittleren Größe von 3 bis 7 nm erhalten [LÖF]. Auf diese Weise hergestellte Katalysatorschichten besitzen einen hohen Anteil an katalytisch inaktiven Partikeln. Des Weiteren weisen auf diese Art hergestellte Katalysatorpartikel einen hohen Anteil an Teilchen ohne ionischen bzw. elektronischen Kontakt auf. Daher ist es notwendig, die Belegung dieser Katalysatoren auf mindestens 1 mg/cm² für die wasserstoffbetriebene PEMFC und sogar auf 6 mg/cm² für die DMFC-Anode zu halten.

Ein weiteres Verfahren besteht darin, die Katalysatorpartikel aus einem galvanischen Bad, in dem sich Ionen der gewünschten Katalysatorzusammensetzung befinden, in der Polymermembran abzuscheiden. Bei diesem Verfahren kann zwar eine Reduzierung der Katalysatorbelegung erreicht werden, dazu werden allerdings große Mengen der teuren Edelmetallsalze benötigt, wodurch die Herstellungs- und Entsorgungskosten enorm ansteigen.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Reduzierung der benötigten Katalysatorbelegung auf Modellelektroden bei gleichzeitiger Erhöhung der elektrokatalytischen Aktivität.

Dies soll folgendermaßen realisiert werden:

- Der Katalysator darf sich nach der Abscheidung nur in elektrochemisch relevanten Bereichen befinden. Außerdem wird versucht, durch gezielte Abscheideparameter eine geringe Kristallitgröße und damit eine große aktive Oberfläche zu erhalten. Der dritte Weg besteht darin, Platinlegierungen zu finden, deren elektrokatalytische Aktivität durch den bifunktionalen Effekt [KOC] über dem des reinen Platins liegt.
- Die gezielte Elektrodeposition des Katalysators an Stellen mit elektronischem Kontakt, d. h. außerhalb von Kohleagglomeraten oder elektrisch unkontaktierten Kohlepartikeln erfolgt durch die elektrochemische Abscheidung der *zuvor* in die Katalysatorschicht eingebrachten Precursorsalze. Platin- und andere Metallsalze werden hierzu mit Kohle und einem Polymerelektrolyten (Nafion[®]) in Alkohol suspendiert und auf elektrisch leitende Trägermaterialien aufgebracht. Erst dann werden die Katalysatorpartikel elektrochemisch reduziert.
- Eine geringe Kristallitgröße soll hierbei durch Abscheidung mittels gepulster Elektrolyse erreicht werden. Da bei diesem Verfahren die Stromdichte aufgrund der kurzen Strompulse viel höher gewählt werden kann als bei der Gleichstromelektrolyse, kann man die kathodische Überspannung und damit die Keimbildungsrate erhöhen, so dass viele kleine Kristallite gebildet werden. Würde man bei Gleichstromelektrolyse die Stromdichte so weit erhöhen, so entstünde bei Verwendung von wässrigen Elektrolyten Wasserstoff an der

Kathode, der den Strom zur kathodischen Abscheidung des Katalysators verbraucht. Hinzu kommt, dass der Wasserstoff die Edelmetallkationen chemisch reduzieren würde. Die so reduzierten Katalysatorpartikel würden sich zu einem großen Teil *nicht* in der Dreiphasenzone zwischen elektronenleitender Phase, ionenleitender Phase und Gasphase befinden.

Eine weitere Methode, die Wasserstoffentwicklung während der Abscheidung zu verhindern besteht in der potentialkontrollierten Elektrodeposition. Auch dieses Verfahren wurde in dieser Arbeit eingesetzt und optimiert.

Durch Variation der präparativen und elektrochemischen Parameter sollen möglichst leistungsfähige Elektroden entwickelt werden.

Struktur und katalytische Aktivität sollen mit Röntgendiffraktometrie, Transmissionselektronenmikroskopie sowie mittels Cyclischer Voltammetrie und Chronoamperometrie betrachtet werden. Strukturell von Bedeutung sind hier vor allem die mittels Röntgendiffraktometrie und Transmissionselektronenmikroskopie bestimmbaren Kristallitgrößen und Agglomerationsgrade. Die gleichmäßige und feine Verteilung kleinster Partikel ist für die Qualität eines Katalysators maßgeblich. Über cyclovoltammetrische Analysen können die elektrokatalytische Leistung sowie die aktive Oberfläche des Katalysators ermittelt werden.

2. Stand der Technik

Die Eigenschaft, bei kontinuierlicher Zufuhr elektrochemisch aktiver Substanzen einem System konstant und beliebig lange elektrische Energie entnehmen zu können, unterscheidet die Brennstoffzelle als Energiewandler in grundlegender Weise von der Batterie als Energiespeicher [VIE].

Der Brennstoffzelleneffekt wurde bereits im Jahr 1839 entdeckt. Der Physiker Sir William Robert Grove (1811-1896) [BRE1] experimentierte zu dieser Zeit mit der Elektrolyse von Wasser zu Wasserstoff und Sauerstoff wobei er feststellte, dass sich dieser Prozess auch umkehren ließ. Er entwickelte seine so genannte "galvanische Gasbatterie", die durch kalte Verbrennung von Wasserstoff und Sauerstoff Strom erzeugen konnte. Diese erste Brennstoffzelle bestand aus zwei Platinelektroden, die in Schwefelsäure getaucht und mit Wasserstoff bzw. Sauerstoff umspült wurden.

Da aber die messbare Spannung und der Stromfluss der Brennstoffzelle zu gering waren, konnte sich die Brennstoffzelle nicht gegen Erfindungen wie den Elektrodynamo oder den Verbrennungsmotor durchsetzen.

Im Jahre 1884 erkannte Wilhelm Ostwald das hohe Potential der Brennstoffzelle und sagte ihr eine große Zukunft voraus: „Die Brennstoffzelle ist eine größere zivilisatorische Leistung als die Dampfmaschine und wird schon bald den SIEMENSschen Generator in das Museum verbannen.“ [LEH]. Seine Theorien bescheinigten der Brennstoffzelle einen Wirkungsgrad von 83% und lösten in den ersten 20 Jahren des 20. Jahrhunderts eine Welle von Konstruktionsvorschlägen aus. Dennoch setzte sich die Brennstoffzellentechnologie erst in den letzten Jahrzehnten durch. Die Markteinführung wurde jedoch verzögert durch die hohen Materialanforderungen bezüglich Reinheit der Brennstoffe und Effizienz der Katalysatoren. Außerdem war die Wissenschaft noch nicht in der Lage, alle chemischen Vorgänge der Brennstoffzelle vollständig zu klären. Somit werden zur Stromerzeugung also bis heute noch meist Technologien verwendet, die auf der Verbrennung von fossilen Stoffen beruhen. Nach solchen Verfahren wird der Energieinhalt der Brennstoffe über den Umweg der Wärmeerzeugung in kinetische Energie (Rotation) umgewandelt.

Die moderne Entwicklung begann um 1950, da man für Raumfahrtzwecke ein galvanisches System benötigte, das Energiedichten bis in den kWh/kg- Bereich aufweisen konnte. Diese Eigenschaften erfüllte die Wasserstoff-Sauerstoff-Brennstoffzelle mit einer theoretischen Energiedichte von $1\text{W}/\text{cm}^2$ [HAM] [GAJ].

Brennstoffzellen sind durch ihren weiten Leistungsbereich von wenigen Watt bis in den Kilowattbereich eine vielseitig anwendbare Technologie. Sie eignen sich unter anderem für den Einsatz in der Hausenergieversorgung wie beispielsweise im Leipziger Erdgashaus und in portablen Stromerzeugern, in Bussen (NEBUS, Citaro), PKW (NECAR, Ford Focus FCV) und sogar Schiffen (Hydra) sowie in Flugzeugen (Cryoplane), zu denen es bereits in München eine Wasserstofftankstelle gibt [BRE2].

Heute werden weltweit jährlich über 30 Tonnen Platin gefördert. Wegen seiner Fähigkeit, große Mengen Wasserstoffgas dissoziativ zu adsorbieren, hat es enorme Bedeutung in so genannten Hydrierkatalysatoren. Der Name des Platins stammt aus dem Spanischen und bedeutet „platina: kleines Silber“. Die ersten schriftlichen Aufzeichnungen über die Existenz von Platin stammen von dem italienischen Gelehrten Julius Cesare Scaliger aus dem Jahre 1557. Dennoch muss dieses Metall den spanischen Ureinwohnern schon mindestens zweihundert Jahre früher bekannt

gewesen sein. Es galt jedoch als minderwertig, da es für die spanischen Schmiede kaum zu bearbeiten war. Im 18. Jahrhundert rückte Platin verstärkt ins Blickfeld wissenschaftlichen Interesses und man entdeckte Anfang des 19. Jahrhunderts vier Platinbegleiter. Im Jahre 1843 wurden im nördlichen Ural so reichhaltige Platinvorkommen entdeckt, dass einige Zeit lang Rubelmünzen aus Platin geprägt wurden. Platin ist zwar ein seltenes Metall, aber immer noch das häufigste seiner Gruppe und sogar häufiger als Gold. Vor allem in Südafrika, Russland, Kolumbien und Kanada wird es gefördert.

2.1. Polymerelektrolytmembranbrennstoffzellen

Polymermembranbrennstoffzellen sind Niedertemperatursysteme. Bestandteil einer PEMFC ist ein auf Kohle getragener edelmetallhaltiger Katalysator, häufig Platin oder Platinlegierungen. Als Elektrolyt wird eine selektiv protonendurchlässige Polymermembran verwendet, die Anoden- und Kathodenraum voneinander trennt. Hierbei handelt es sich meist um Nafion[®] (ursprünglich für die Chloralkalielektrolyse entwickelt). Andere polymerische Kationenleiter enthalten beispielsweise Polyvinylalkohole, die allerdings weniger korrosionsbeständig sind [HAM2]. Die Polymermembran kann extrem dünn eingesetzt werden (ca. 50 µm), wodurch der ohmsche Spannungsabfall im Elektrolyten minimiert wird. Nafion[®] besteht aus Perfluoropolyethylen-Ketten, durch Ethergruppen vernetzt und mit Sulfonsäuregruppen (ionogene Eigenschaft zur Protonenleitung) funktionalisiert:

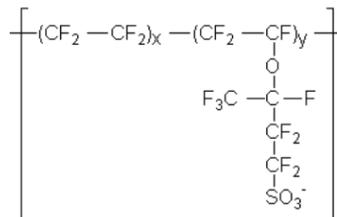


Abb. 1: Primärstruktur von Nafion[®]

Beim Quellen der Membran im wässrigen Medium entstehen durch Kanäle verbundene kugelförmige Erweiterungen, auf deren Oberfläche sich SO_3^- -Gruppen befinden.

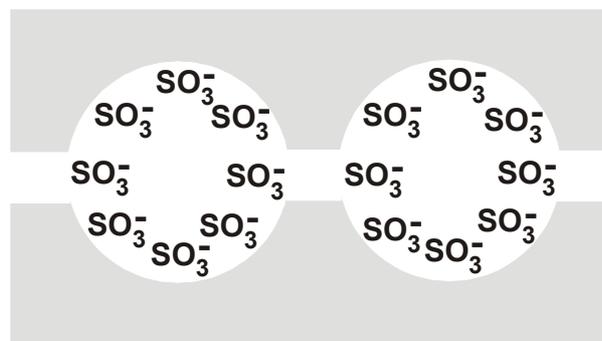


Abb. 2: Sekundärstruktur von Nafion[®]

Der Ladungstransport in diesen Materialien erfolgt durch Na^+ - oder H^+ -Ionen, die von einer Sulfonsäuregruppe zur nächsten wandern. Diese Ionen sind normalerweise solvatisiert, und die Membran selbst ist stark hydratisiert.

Der Hauptvorteil solcher Polymerelektrolytmembranen ist deren hohe Leitfähigkeit und die Tatsache, dass sie als dünne poröse Folien mit ausreichender mechanischer Stabilität hergestellt werden können.

In der folgenden Abbildung ist eine Membranelektrodeneinheit („membrane electrode assembly“, MEA) mit klassischem Fünfschichtaufbau dargestellt:

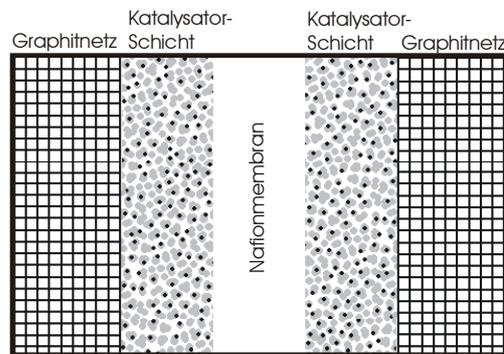


Abb. 3: Schema einer Membranelektrodeneinheit

Die Graphitnetze dienen als Spannungsabgriffe und sind gasdurchlässig, damit die Reaktanden transportiert werden können. Die Katalysatorschicht besteht in der Regel aus rußgeträgerten Edelmetallpartikeln und Nafion. Die Polymermembran dient als Festelektrolyt zum Transport von H^+ oder OH^- und separiert gleichzeitig den Anoden- und Kathodenbereich.

Theoretisch besitzt eine H_2 -PEM-Brennstoffzelle eine Ruhespannung von 1,23 V, da hier gilt:

$$E = E^0(\text{Kathode}) - E^0(\text{Anode}) \quad \text{Gl. 1}$$

Daraus folgt für eine mit Wasserstoff und Sauerstoff betriebene PEMFC:

$$E = E^0(\text{Kathode}) - E^0(\text{Anode}) = 1,23V - 0V = 1,23V \quad \text{Gl. 2}$$

In der Praxis erreicht man allerdings nur Ruhespannungen zwischen 0,9 und 1,0 V. Gründe hierfür sind der Wassergehalt der Membran und der Gascrossover, der zu Mischpotentialen führt. Durch den Einsatz der dünnen Elektrolytmembran wird dieser Effekt begünstigt [ZHA1].

Die Brennstoffzelle kann je nach Typ und Brennstoff einen thermodynamischen Wirkungsgrad von 70% bis annähernd 100% erreichen. Aus den oben erwähnten Gründen liegt der tatsächliche Wirkungsgrad niedriger (40% bis 70%).

Der maximale thermische Wirkungsgrad wird in einer reversiblen Brennstoffzelle erreicht. Es gilt:

$$\eta_{th} = \Delta G/\Delta H = 1 - (T \Delta S/\Delta H) \quad \text{Gl. 3}$$

Für eine Wasserstoff-Sauerstoff-Brennstoffzelle ergibt sich daher mit

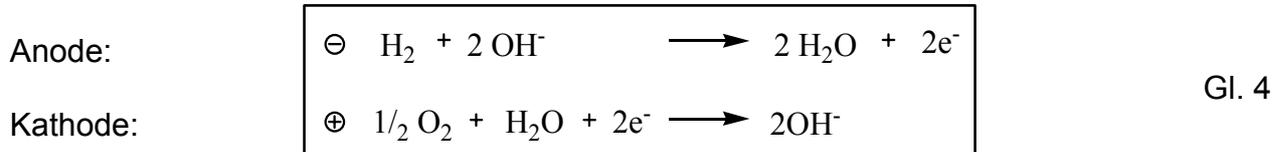
$\Delta G = -237,14 \text{ kJ/Mol}$ (Änderung der Gibbschen freien Energie)

$\Delta H = -285,83 \text{ kJ/Mol}$ (Enthalpieänderung) bei der Bildung eines Mols von flüssigen Wasser aus H_2 und O_2 bei 1 bar und 25°C

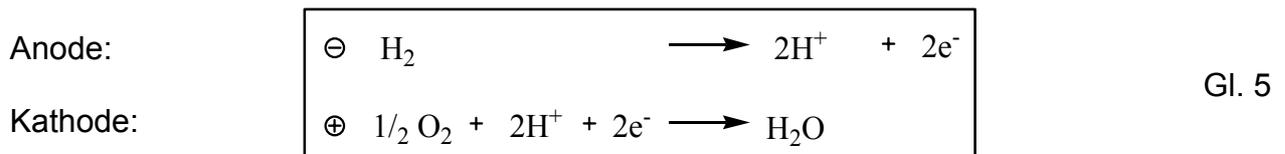
ein thermischer Wirkungsgrad von 0,83.

2.2. Wasserstoff-Sauerstoff-Brennstoffzelle

Die elektrochemischen Reaktionen bei diesem Brennstoffzellentyp lauten für die alkalische Lösung:



bzw. für die saure Lösung:



Diese Vorgänge besitzen eine geringe Reaktionsrate, da sich Sauerstoff und Wasserstoff nur zu ungefähr 10^{-3} mol/L in dem wässrigen Elektrolyt lösen. Die Gase müssen einen langen Weg durch den Elektrolyt zurücklegen, bis sie zur Elektrode gelangen. Die maximale Stromdichte wird daher nur an einer bestimmten Stelle, der so genannten Dreiphasenzone, erreicht, wo Gasphase, Flüssigkeit und feste Elektrode zusammentreffen [HAM]. Die Leistung einer Brennstoffzelle ist also umso höher, je größer diese Dreiphasenzone ist. Dies kann dadurch erreicht werden, dass man poröse Elektroden mit großer Oberfläche, so genannte Gasdiffusionselektroden, verwendet. Diese Elektroden müssen vor allem zwei Eigenschaften erfüllen: Sie müssen katalytisch hochaktiv sein, um hohe Ströme zu erzeugen und sie dürfen sich weder zu stark mit Elektrolyt voll saugen, noch dürfen sie den Elektrolyt vollständig aus den Poren verdrängen, um den Transport des Brennstoffes bzw. der Edukte nicht zu behindern.

Das Schema in Abb. 4 zeigt den Aufbau einer kompletten alkalischen Brennstoffzelle:

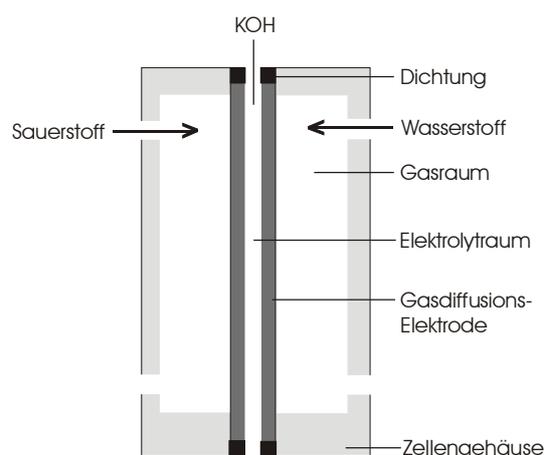


Abb. 4: Schema einer Wasserstoff-Sauerstoff-Brennstoffzelle

Ein Beispiel für die Anwendung des Wasserstoff-Sauerstoff-Brennstoffzellensystems ist die Apollo-Zelle im gleichnamigen US-Mondfahrtprogramm [HAM]. Eine Apollo-Einheit hatte eine Leistung von 1,12 kW bei 28 V.

Die Entwicklungen auf dem Gebiet der Brennstoffzellentechnik werden vor allem durch das Ziel, Herstellungs- und Betriebskosten zu senken, bestimmt und vorangetrieben. Hierzu sind verschiedene Wege möglich: Zum einen kann man den Platingehalt senken, indem man eine geringere Belegung durch Herstellung kleinerer Teilchen erzielt oder das Platin ganz bzw. teilweise durch andere Materialien ersetzt.

Man ist bemüht, die Herstellung und Belegung der Elektroden mit Katalysatoren zu minimieren und will die Edelmetallbelegung bis in den Bereich um 0,1-0,5 mg/cm² senken, ohne die elektrischen Eigenschaften zu verschlechtern. Diese Methode ist auch u. a. Thema dieser Arbeit. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, Nichtedelmetall-Katalysatoren zu verwenden. Die Kostensenkung auf einem anderen Gebiet wäre zum Beispiel der Einsatz von billigeren Brenngasen. Beispielsweise kann man anstelle von teurem reinem Wasserstoff, der elektrolytisch gewonnen wird, in vielen Fällen auch aus Kohlenwasserstoffen gewonnenen Wasserstoff verwenden.

Um Elektrokatalysatoren kostengünstiger und ressourcensicherer machen zu können, wird weltweit nach neuen Materialien geforscht. Tarasevich et al [TAR3] zeigten, dass Wolframcarbid platinartiges Verhalten zeigt. Durch Zulegieren von Tantal zu Wolframcarbid [LEE] wird der Katalysator zusätzlich korrosionsbeständiger. Der Grund hierfür liegt darin, dass sich an der Katalysatoroberfläche eine schützende Schicht bestehend aus Wolfram-Tantal-Legierung im Verhältnis W(30)Ta(60) bildet. Tarasevich untersuchte die elektrokatalytische Aktivität von Tellur im Vergleich zu Platin [TAR2]. Tellur ist zwar reaktiver als Platin, allerdings weniger korrosionsbeständig.

Eine weitere Möglichkeit besteht im Einsatz oxidischer Katalysatoren. Oxidierte Spezies sind korrosionsbeständiger, da sie sich meistens bereits in ihrer höchsten bzw. stabilsten Oxidationsstufe befinden. Ota et al zeigten, dass die Wechselwirkung von Pt mit Übergangsmetalloxiden wie Iridiumdioxid die elektrokatalytische Aktivität steigert (SMSI = Strong Metal Support Interaction) [OTA].

Als ebenso korrosionsresistent erweisen sich Tantaloxinitrid TaON und Tantalnitrid Ta₃N₅ [ISH], da hierbei Tantal in seiner höchsten Oxidationsstufe vorliegt und so im sauren oxidativen Medium der Brennstoffzelle nicht korrodiert.

2.3. Direkt-Methanol-Brennstoffzelle

Im Vergleich zu Brennstoffzellensystemen, die mit gasförmigen Brennstoffen wie reinem Wasserstoff oder wasserstoffreichen Gasen aus Reforming-Prozessen betrieben werden, erfolgt der Betrieb einer DMFC mit flüssigem Methanol, das auf der Anodenseite oxidiert wird [LEH] [APP1].

Anode:	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	\longrightarrow	$\text{CO}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^-$	0,02 V
Kathode:	$\frac{3}{2} \text{O}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^-$	\longrightarrow	$3\text{H}_2\text{O}$	1,23 V
Gesamtreaktion:	$\text{CH}_3\text{OH} + \frac{3}{2} \text{O}_2$	\longrightarrow	$\text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$	1,21 V

Abb. 5: Zellreaktionen der DMFC (Direct Methanol Fuel Cell)

Die Zellspannung bei Raumtemperatur und Standarddruck kann folgendermaßen berechnet werden:

$$U_{rev} = \frac{-\Delta_R G^0(T,p)}{n \cdot F} \quad \text{Gl. 6}$$

mit: n = Anzahl pro Formelumsatz ausgetauschter Elektronen
 F = Faraday-Konstante; 96485 C/mol
 $\Delta_R G^0(T,p)$ = freie Standardreaktionsenthalpie

Zunächst muss $\Delta G^0(T,p)$ mit Hilfe von Tabellenwerken [WEA] berechnet werden:

$$\Delta_R G^0 = 2 \Delta_B G^0(\text{H}_2\text{O}) + 2 \Delta_B G^0(\text{CO}_2) - \Delta_B G^0(\text{CH}_3\text{OH}) = - 702,33 \text{ kJ/mol}$$

Damit ergibt sich für U_{rev} mit $n = 6$ eine Spannung von 1,21 V.

In der folgenden Abbildung ist das Funktionsprinzip der DMFC im Vergleich zur H_2 -PEMFC schematisch dargestellt:

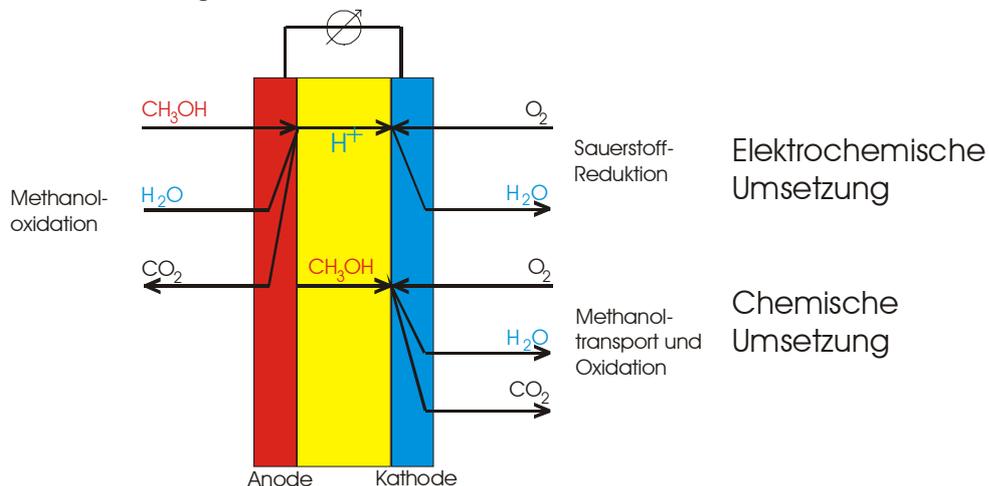


Abb. 6: Reaktionsschema einer DMFC mit Methanol-Crossover

Ein Vorteil von Methanol als flüssigem Brennstoff ist der, dass höhere Speicherdichten erreicht werden können, wodurch lange Betriebszeiten ermöglicht werden. Des Weiteren kann auf einen Reformierungsschritt zur Darstellung von Wasserstoff verzichtet werden. Die im Vergleich zur Wasserstoff-Sauerstoff-Brennstoffzelle weniger problematische und sicherere Speicherung und Transport des Brennstoffes machen die Direktmethanolbrennstoffzelle mobil anwendbar [WUR].

Es treten jedoch nicht nur Vorteile gegenüber der Wasserstoff-Sauerstoff-Zelle auf: Ein oft zitierter Nachteil von Methanol ist die Toxizität. Man darf aber die Tatsache nicht aus den Augen verlieren, dass Methanol wesentlich weniger giftig ist, als der eingeführte Energieträger Benzin, der darüber hinaus durch seinen Benzolgehalt auch krebserregend und fruchtschädigend ist. Hinzu kommt, dass Methanol wesentlich leichter biologisch abbaubar als Benzin oder Diesel ist.

Ein weiterer Aspekt ist die langsame Reaktionskinetik der Methanoloxidation. Dies hat nämlich zur Folge, dass das anodische Überpotential mehr als 0,3 V erreicht, wohingegen bei Verwendung von reinem Wasserstoff Überpotentiale von höchstens 0,05 V auftreten.

Ein weiteres Problem besteht im so genannten Methanol-Crossover: Methanol diffundiert durch die Membran zur Kathode, was ein Absinken des Kathodenpotentials bewirkt. Man kann dies zwar verhindern, indem man dickere Polymermembranen einsetzt, jedoch ist damit eine Erhöhung des Zellenwiderstandes verbunden. Um die Verluste durch den Methanoldurchtritt gering zu halten, muss daher eine möglichst geringe Methanolkonzentration auf der Anodenseite angestrebt werden. Eine weitere Möglichkeit, das Methanol-Crossover zu vermindern, besteht im Einsatz neuer Membranen und Membransysteme, die beispielsweise eine Palladiumschicht besitzen [HYD]. Außerdem müssen CO-tolerante Katalysatoren eingesetzt werden [BOG].

Pt(50)Ru(50) als Katalysator für die Methanoloxidation gilt zur Zeit als gängiges Material der Brennstoffzellenindustrie. Aus Kostengründen wird aber auch hier nach neuen Materialien und Precursorsubstanzen gesucht:

Eine Möglichkeit besteht in der Präparation von PtRu aus neuen Precursorsalzen. Beispielsweise ist PtRu hergestellt aus $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2$ und $\text{RuCl}_3\text{NO}(\text{H}_2\text{O})_2$ reaktiver als PtRu hergestellt aus Hexachloroplatinat und Rutheniumchlorid [WAN2]. Dies senkt zwar nicht die Herstellungskosten, aber die Aktivität des Katalysators, so dass die Katalysatorbeladung verringert werden kann.

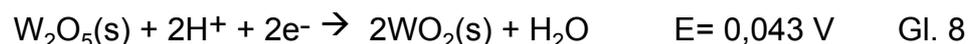
Als weitere Option wird auf dem Gebiet der DMFC auch nach neuen Katalysatorzusammensetzungen geforscht:

Bogdanoff et al. zeigten, dass Ru_xSe_y -Cluster sehr CO-tolerant sind [BOG]. Dadurch erweist sich dieses eigentlich teure Material vergleichbar wirtschaftlich bezüglich PtRu. In einer ähnlichen Arbeit stellte Choi binäre bis quaternäre Verbindungen vor, die auf Platin, Eisen, Molybdän, Selen und Ruthenium basieren. Hierbei zeigten die Legierungen mit den Zusammensetzungen Pt(50)Ru(10)Fe(20)Se(10), Pt(77)Ru(17)Mo(4)W(2), Pt(67)Bi(33) sowie Ru(44)Fe(56) die höchsten Aktivitäten [CHO]. Eine ebenfalls quaternäre Legierung mit einer höheren elektrokatalytischen Aktivität als PtRu ist Pt(44)Ru(41)Os(10)Ir(5) [RED1] [CHO1]. Ebenso zeigen Pt(42)Ru(33)Co(25) und Ni(59)Nb(40)Pt(0.6)Sn(0.4) eine ähnliche Performance wie PtRu unter Verringerung des Platingehaltes [WAN3] [MOR].

Aricò et al. fanden heraus, dass Pt-Ru-Sn-W (3:1:1:1) reaktiver als PtRu ist. Eine Analyse mittels XPS ergab, dass sich an der Katalysatoroberfläche folgende Verbindungen befinden [ARI]:



Hierbei agiert Wolframoxid WO_3 vermutlich als Redoxmediator:



Ebenfalls interessant sind die Systeme PtRh und PtRuRh. Hierbei zeigt PtRh im Verhältnis 2:1 eine höhere Aktivität für die Methanoloxidation als Pt (ca. 20%). PtRuRh zeigt ähnliche Eigenschaften wie PtRh, aber eine bessere Performance in der MEA [CHO2].

Folgende Tabelle zeigt die Leistungsmaxima im Vergleich:

Tabelle 1: Leistungsmaxima [mW/cm²] verschiedener DMFC-Katalysatoren

Pt	49
Pt/Rh	135
Pt/Ru	169
Pt/Ru/Rh	197

Wie auch in einigen Beispielen zuvor beschrieben, werden bei der Suche nach neuen Materialien häufig weitere Metalle zu PtRu zulegiert. Kawaguchi et al. zeigten, dass das Zulegieren von fcc-Metallen wie Rhodium und Iridium zu PtRu die elektrokatalytische Aktivität erhöht [KAW]. So zeigt Pt(1)Ru(1)Rh(2) eine 1,2 mal höhere Massenaktivität und Pt(1)Ru(0.5)Rh(0.5) eine 2 mal höhere Massenaktivität als PtRu [TAK1]. Für Pt(50)Ru(40)Rh(5)Ni(5) verschiebt sich das Onsetpotential der Methanoloxidation um 10 mV. Für dieses Material ergeben sich eine 1,2 fache Oberflächenaktivität und Stromdichten von ca. 40 mA/cm² bei 0,6V vs NHE (für PtRu nur ca. 8 mA/cm²) [PAR2]. Einen platinfreien DMFC-Katalysator stellten Ehrenburg et al. vor: PdRu besteht an der Oberfläche aus Palladium, Ruthenium, deren Oxiden sowie Legierung aus beiden [EHR]. Wie bereits erwähnt, stellt auch Choi platinfreie Materialien her, die reaktiver als PtRu sind [CHO].

Zusammenfassend ist zu sagen, dass die Suche nach neuen Katalysatoren für die Methanoloxidation nach zwei Methoden verläuft. Man kann weitere Metalle zu PtRu zulegieren, oder eine der beiden Komponenten ersetzen:

Tabelle 2: DMFC-Katalysatoren

Zulegieren zu PtRu	Pt-frei	Ru-frei
fcc-Metalle erhöhen die Aktivität (z.B. Rh; Ir) <ul style="list-style-type: none"> • PtRuRh • Pt-Ru-Sn-W • Pt(77)Ru(17)Mo(4)W(2) • Pt(80)Ru(10)Rh(10) • Pt(50)Ru(40)Rh(5)Ni(5) • Pt(44)Ru(41)Os(10)Ir(5) • Pt(42)Ru(33)Co(25) • Pt(50)Ru(10)Fe(20)Se(10) • Pt(10)Ru(10)Rh(80) 	<ul style="list-style-type: none"> • PdRu • Ru(44)Fe(56) 	<ul style="list-style-type: none"> • PtRh • Pt(67)Bi(33) • Ni(59)Nb(40)Pt(0.6)Sn(0.4)

Im Folgenden sind die Preise unverarbeiteter Edelmetalle vom 08.12.2008 der Firma Heraeus, Hanau aufgelistet:

Tabelle 3: Edelmetallpreise

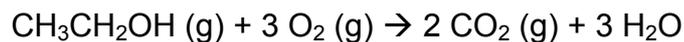
Metall	Preis [€/g]
Platin	21,00
Palladium	4,72
Rhodium	35,43
Ruthenium	4,90
Iridium	11,21

Das Zulegiern von Edelmetallen zu Platin verbessert demnach nicht nur dessen Eigenschaften, sondern verringert auch die Kosten. Allerdings sind die Kosten für die Katalysatormaterialien mit starken Schwankungen verbunden. Beispielsweise lag der Rutheniumpreis am 07.12.2008 bei 10,46 €/g.

2.4. Direkt-Ethanol-Brennstoffzelle

Ethanol ist der ideale Brennstoff, um der Brennstoffzelle den Durchbruch in Massenmärkte zu ermöglichen. Ethanol ist weltweit verfügbar, als ungiftige Flüssigkeit leicht und sicher zu verwenden, umweltfreundlich herzustellen, noch dazu ökologisch unbedenklich und bietet nicht zuletzt eine vielfach höhere chemische Energiedichte als heutige Batterien.

Soll als Brennstoff Ethanol eingesetzt werden, sind die Anforderungen an die Katalysatoren hoch. Im Fall des Ethanols muss eine C-C-Bindung katalytisch aufgetrennt werden. Geeignete Reaktionsbeschleuniger sind noch in der Entwicklung oder bei dem für die PEM-Brennstoffzelle notwendigen sauren Milieu nicht stabil [ZHU], [KRA]. Die Direkt-Ethanol-Brennstoffzelle (direct ethanol fuel cell – DEFC) kann Ethanol direkt an der Elektrode elektrokatalytisch umsetzen. Bei der sauren DEFC kann man die Prozesse an Anode und Kathode folgendermaßen vereinfacht formulieren:



Ebenso wie bei der DMFC kann auch hier die theoretische Klemmenspannung berechnet werden.

Wenn man voraussetzt, dass das Ethanol vollständig zu CO_2 und Wasser umgesetzt wird, ergibt sich folgende Berechnung [WEA]:

$$\Delta_{\text{R}}G^0 = 3 \Delta_{\text{B}}G^0(\text{H}_2\text{O}) + 2 \Delta_{\text{B}}G^0(\text{CO}_2) - \Delta_{\text{B}}G^0(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}) = - 1325,3 \text{ kJ/mol}$$

Damit ergibt sich für U_{rev} eine Spannung von 1,14 V.

Die tatsächliche Zellspannung weicht jedoch von diesem Wert ab, da ein Teil des Ethanols nicht vollständig zu CO_2 oxidiert wird, sondern in Acetaldehyd und Essigsäure umgewandelt wird (siehe Abb. 7). Wie groß dieser Teil ist, hängt vom Katalysator und den Betriebsbedingungen ab.

In Abb. 7 sind die saure und die basische DEFC gegenübergestellt:

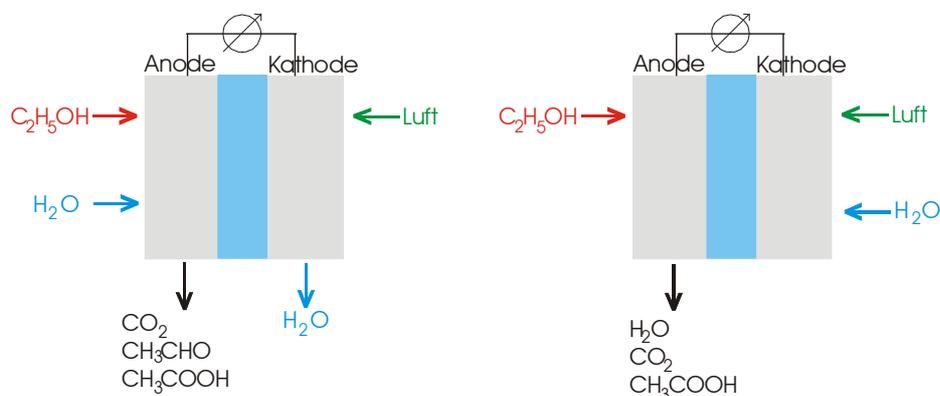


Abb. 7: links: Saure DEFC mit protonenleitfähiger Membran; rechts: Alkalische DEFC mit Anionenaustauschmembran

Während bei der sauren DEFC mit protonenleitfähiger Membran an der Kathode Luftsauerstoff durch Protonen reduziert wird, die von der Anode durch die Membran wandern, wird bei der alkalischen DEFC mit Anionenaustauschermembran (Abb. 8) Wasser anodisch zu OH⁻ Ionen oxidiert, die dann durch die Membran wandern und das Ethanol oxidieren. Ein wesentlicher Vorteil der alkalischen gegenüber der sauren DEFC liegt darin, dass bei der alkalischen DEFC kein Acetaldehyd als Nebenprodukt erzeugt wird.

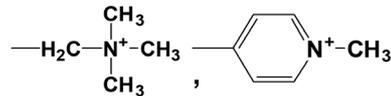


Abb. 8: funktionelle Gruppen von Anionenaustauschermembranen [HIR]

Da in der Direktethanolbrennstoffzelle die C-C-Bindung des Ethanols gespalten werden muss, ist hier die Auswahl an Katalysatorsystemen wesentlich begrenzter als bei der DMFC. Hinzu kommt, dass diese Katalysatoren nicht nur resistent gegen Kohlenstoffmonoxid sein, sondern auch eine Toleranz gegenüber anderen Kohlenstoffoxidspezies aufweisen müssen. Im Sauren werden zur Zeit noch vorwiegend platinhaltige Katalysatoren verwendet, während im Basischen auch platinfreie Systeme möglich sind:

Tabelle 4: DEFC-Katalysatoren

Saure DEFC	Alkalische DEFC
<ul style="list-style-type: none"> • Pt-WO₃ / C [ZHA] • PtRu-WO₃ / C [ZHA] • Pt-Ru [FUJ] • Pt-Sn [DEL], [ANJ] • Pt-Mo [GOT], [NET] • Pt-Sn-W [ANJ] • Pt-Sn-InO [MAN2] • Pt-SnO [MAN2] • Pt-Rh [URE] 	<ul style="list-style-type: none"> • Pd [XU], [XU1] • Ni / C [SUL1] • Ru / NiO₂ [TAR4] • Pt-MgO / C [XU2]

2.5. Gasdiffusionselektroden

Die Struktur von Gasdiffusionselektroden in Polymerelektrolyt-Brennstoffzellen hat sich in den letzten Jahren von einem Zweischichtaufbau in eine Dreischicht-Struktur verändert. Zweischichtelektroden bestehen aus einer hydrophoben Trägerschicht bestehend aus Kohlefasern (Backing oder Stabilisierungsschicht), die gewebt oder vliesartig strukturiert sind und einer Katalysatorschicht aus kohlegeträgertem Platinmetall, Polytetrafluoroethylen (PTFE) und Polymerelektrolyt (Nafion). Dreischichtelektroden bestehen aus dem selben Backing, einer mikroporösen Diffusionsschicht aus Kohle und PTFE (microporous layer, MPL) sowie einer Katalysatorschicht aus kohlegeträgerten Platinmetallpartikeln und Nafion [GIO3].

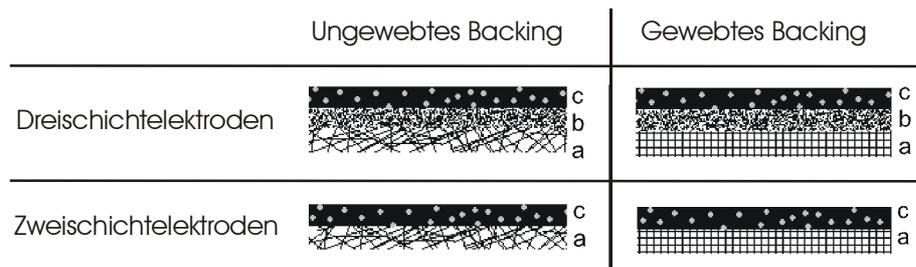


Abb. 9: Schichtaufbau von Gasdiffusionselektroden

- a: Stabilisierungsschicht (Kohlefasern; Teflon; Binder); „backing“
- b: Gasdiffusionsschicht (Kohlepartikel; Teflon; Binder); „microporous layer“; MPL
- c: Katalysatorschicht (kohlegetragerte Katalysatorpartikel; Nafion; Binder; evtl. Teflon)

Das „Backing“ (a) und die MPL (b) ergeben zusammen die Gasdiffusionslage, GDL (gas diffusion layer). Die GDL und die Katalysatorschicht bilden die Gasdiffusionselektrode, GDE.

Die Gasdiffusionselektrode ermöglicht gleichzeitig den Transport der gasförmigen und flüssigen Edukte und Produkte, als auch den Elektronentransport. In den meisten Fällen sind diese Elektroden mit PTFE hydrophobisiert. Der hydrophobe Charakter dieser Elektroden verhindert das Eindringen wässriger Produkte in die poröse Struktur, die für den Gastransport benötigt wird.

Struktur und Zusammensetzung der mikroporösen Diffusionsschicht beeinflussen sehr stark die Transportprozesse, die in der Elektrode ablaufen [ARI1, MAO, PAG]. Wenn man mit flüssigen (wässrigen) Elektrolyten arbeitet, kann der PTFE-Gehalt der mikroporösen Schicht die Katalysatorperformance sehr stark beeinflussen [GIO3]. Insbesondere bei hohen Stromdichten nimmt der Stofftransport mit zunehmendem PTFE-Gehalt ab.

Nicht nur im Brennstoffzellenbetrieb, sondern auch während der Präparation spielt die Zusammensetzung der Gasdiffusionselektrode eine große Rolle. Insbesondere der Hydrophobierungsgrad beeinflusst die in dieser Arbeit durchgeführte Beschichtung und Elektrodeposition.

Konventionell werden Katalysatorschichten auf Gasdiffusionselektroden gebracht, indem man eine alkoholische Suspension aus zuvor chemisch auf Kohle reduziertem Katalysator (beispielsweise durch Reduktion im Wasserstoffstrom), Ionomer und verschiedenen Bindern oder Additiven auf das Substrat aufbringt.

Die galvanotechnische Elektrodeposition von Katalysatoren auf kohlenstoffbasierenden Gasdiffusionsschichten ist bereits gut bekannt. Zunächst wurden die Edelmetalle aus galvanischen Bädern abgeschieden [RED2, TAY1, BIE]. Taylor et al. beschreiben ein Verfahren zur elektrochemischen Herstellung einer Gasdiffusionselektrode für eine PEMFC durch gepulste Elektrodeposition eines elektrokatalytisch aktiven Metalls in nanokristalliner Form auf ein elektrisch leitfähiges Substrat [TAY1]. Dieses ist über ein galvanisches Bad elektrisch leitfähig mit der Gegenelektrode kontaktiert. Hierbei enthält das verwendete galvanische Bad die zur Abscheidung benötigten Kationen des Katalysatormetalls. Der Nachteil dieser Methode besteht in der Verwendung von teuren galvanischen Bädern, die meist unselektiv sind und kontinuierlich erneuert werden müssen [TAY]. Ein anderes wichtiges Problem stellt die Partikelgröße dar. Die elektrochemische Abscheidung aus einem galvanischen Bad bedingt die Diffusion der Edelmetallkationen zur Kathode. Dies bewirkt ein erhöhtes Kristallitwachstum sowie eine

vermehrte Agglomeratbildung während der Abscheidung, da die Edelmetallkationen bevorzugt an bereits gebildeten Keimen abgeschieden werden. Um eine große Anzahl an kleinen Kristalliten zu erzeugen, ist es daher von Vorteil, die Diffusion der Kationen während der Abscheidung weitgehend zu vermeiden. Ebenso nachteilig sind die hohen Kosten der galvanischen Bäder und die Edelmetallverluste, die bei deren Aufarbeitung entstehen, da die galvanischen Bäder kontinuierlich erneuert werden müssen, um reproduzierbare Abscheidebedingungen zu gewährleisten. Hinzu kommt die hohe Toxizität, die die meisten dieser Bäder aufweisen.

Um die Nachteile der galvanischen Bäder zu umgehen, ist es möglich, die Katalysatopartikel aus entsprechenden festen Precursorschichten, in denen sich die jeweiligen Metallkationen befinden, abzuschleifen. Auch dieses Verfahren ist prinzipiell bekannt. In der Patentschrift DE 197 20 688 C1 wird ein Verfahren zur Herstellung einer Membran-Elektroden-Einheit vorgeschlagen, bei dem das Precursor Salz zwischen einer Festelektrolytschicht und der Diffusionsschicht einer Elektrode gebracht wird und elektrochemisch aus dem Edelmetallsalz abgeschieden wird [DIV]. Dadurch befindet sich nahezu die gesamte Katalysatormenge in elektrochemischem Kontakt. Während dieses Verfahrens muss die Festelektrolytschicht zur Aufrechterhaltung der Leitfähigkeit kontinuierlich mit Wasser befeuchtet werden, wobei das Wasser die wasserlöslichen Precursor Salze teilweise herauspült, so dass es zu unerwünschten Edelmetallverlusten kommt. Hempelmann et al. beschreiben ebenfalls ein Verfahren zur Beschichtung einer Membran-Elektroden-Einheit mit Katalysator durch Abscheidung des Katalysators aus einer zuvor aufgetragenen Precursor Schicht [HEM]. Hier befindet sich die Membran zur Aufrechterhaltung der Leitfähigkeit während der Elektrodeposition in einer wasserdampfhaltigen Atmosphäre. Nachteilig sowohl bei diesem als auch bei dem zuvor beschriebenen Verfahren ist jedoch, dass die teure Ionomer Membran durch die ionischen Precursor Salze kontaminiert werden kann.

Hierzu wurden zwei Verfahren entwickelt und zum Patent angemeldet, in denen jeweils Katalysatorschichten aus rußhaltigen [KEL1] und rußfreien [KEL2] Precursor Schichten abgeschieden wurden.

2.6. Mechanismen der Elektrokatalyse

Die Einführung des Begriffs Katalysator von Berzelius [BER] als eine Substanz, die die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion erhöht, ohne selbst verbraucht zu werden, reicht zurück auf das Jahr 1835. In Analogie zur Katalyse ist die Elektrokatalyse deren Kombination mit der Elektrochemie, die das Studium von Elektrodenprozessen sowie die Materialien, die diese Prozesse begünstigen, betrachtet. Obwohl die Ära der Elektrokatalyse ihren Beginn schon 1930 hatte [KOB], begann dieses Gebiet erst in den letzten dreißig Jahren zu wachsen [NAT1].

Jede elektrochemische Reaktion, bei der chemische Bindungen gebrochen oder gebildet werden, kann als elektrokatalytisch angesehen werden, und die kinetische Aktivität variiert bei unterschiedlichen Elektrodenmaterialien. Dies wurde für viele einfache Systeme berechnet und intensiv an der elektrochemischen Reaktion studiert, wie beispielsweise an den miteinander gekoppelten Reaktionen der Wasserstoff-Entstehung und Sauerstoff-Reaktion (hydrogen evolution/ oxygen reaction; HER/OR).

Wasserstoffoxidation:

Der Mechanismus der allgemeinen Form der Wasserstoffoxidation



wurde in Form des *Tafel-Volmer-Mechanismus*



sowie als *Heyrovsky-Volmer-Mechanismus*



vorgeschlagen [HAM]. Die Mechanismen zeigen, dass die Wasserstoffoxidation sowohl vom Elektrolyten als auch vom Katalysator abhängt. Wilson zeigte, dass die HER/OR in sauren Elektrolyten sehr schnell und praktisch ohne Aktivitätsverluste an Platinelektroden verläuft [WIL]. Daher kann eine geringe Katalysatorbeladung auf der Anodenseite der H₂-PEMFC bereits realisiert werden.

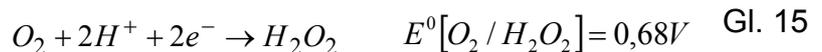
Sauerstoffreduktion:

Sehr viel komplexer als die HER/OR ist die Sauerstoffreduktion (oxygen reduction reaction; ORR). Im Gegensatz zur HER ist die ORR eine Multi-Elektronen-Reaktion, die aus einer Vielzahl von Schritten mit verschiedenen Intermediaten besteht. Die folgenden Gleichungen beschreiben die Reaktionswege in saurem Medium [HAM]:

direkte Reduktion:



indirekte Reduktion:



gefolgt von einer weiteren Reduktion:



oder einer chemischen Zersetzung (Disproportionierung):



Die ORR verläuft entweder über eine direkte Reduktion zu Wasser oder über indirekte Reduktion. Im letzteren Fall wird Wasserstoffperoxid als Zwischen- oder Nebenprodukt gebildet, das sich im Elektrolyten anreichern kann. Eine vereinfachte Form der ORR wurde von Wroblowa [WRO] schematisch dargestellt (Abb.10):

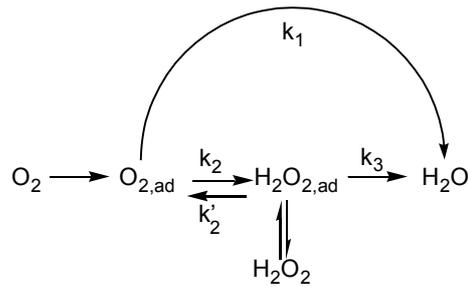


Abb. 10: Reaktionsschema der Sauerstoffreduktion vorgeschlagen von Wroblowa

Die Reduktion des adsorbierten Sauerstoffs kann über einer direkte Vier-Elektronen-Reduktion und/oder über mehrere Schritte mit zwei Zwei-Elektronen-Reduktionen mit H_2O_2 als adsorbiertem oder gelöstem Intermediat verlaufen. Abhängig vom Elektrodenmaterial, dem Elektrolyten und den Reaktionsbedingungen kann die Reduktion auf direktem, seriellem oder simultanem Weg verlaufen. Die verschiedenen Reaktionswege können als Konsequenz unterschiedlicher Adsorptionszustände interpretiert werden [HAM].

Dies ist in folgender Abbildung dargestellt:

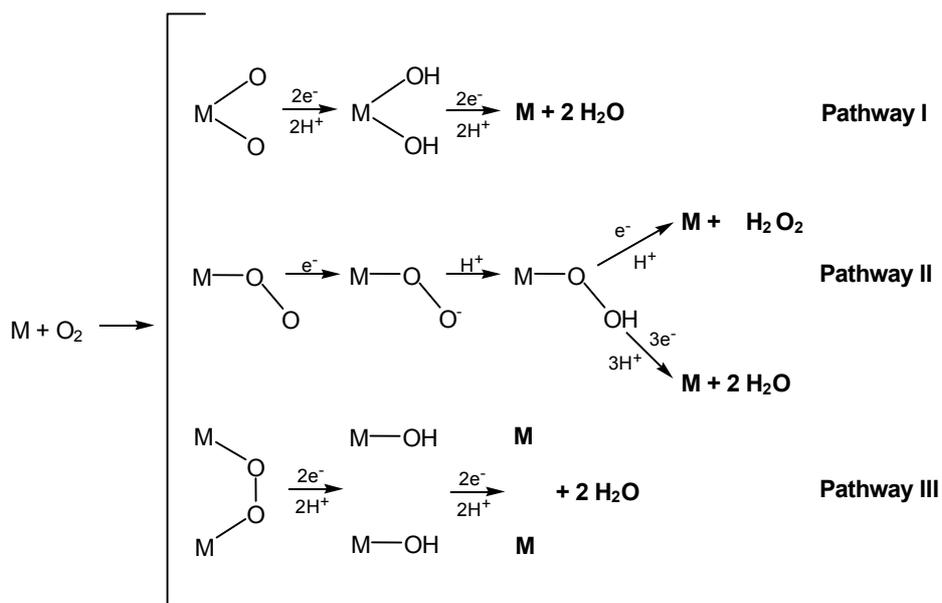


Abb. 11: Reaktionswege der Sauerstoffreduktion in saurem Milieu [YEA]

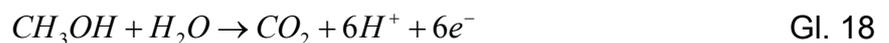
Wenn Sauerstoff einseitig adsorbiert ist (Pauling-Modell), bleibt die $\text{O} - \text{O}$ Bindung weitgehend unverändert. Daher wird Reaktion II bevorzugt und die Bildung von Wasserstoffperoxid ist sehr wahrscheinlich. Adsorbiert der Sauerstoff beidseitig (Griffith-Modell, Bridge-Modell), so wird die $\text{O} - \text{O}$ Bindung gedehnt und die Spaltung des Sauerstoffmoleküls favorisiert. Daher wird hier eine Vier-Elektronenreaktion zu Wasser nach Reaktion I oder III begünstigt [HAM], [YEA].

In Brennstoffzellen wird eine ORR über die Vier-Elektronen-Reduktion bevorzugt, da bei der Zwei-Elektronen-Reduktion Wasserstoffperoxid als Hauptprodukt zu einem verringerten Nutzungsgrad des Kathodengases und zu einer verstärkten Zersetzung der Polymerelektrolytmembran führt.

Lange Zeit war nicht klar, warum selbst mit den aktivsten Elektrokatalysatoren, den so genannten Platinmetallen, nennenswerte Ströme nur unterhalb 1 Volt, viel weniger als beim Gleichgewichtspotential von 1,23 Volt vs NHE gemessen wurden. Daher nutzen kinetische Untersuchungen bezüglich der ORR oft die Stromdichte als (empirisches) Maß für die katalytische Aktivität anstatt der Austauschstromdichte zur Bestimmung der Aktivität. Ähnlich der HER wurde auch hier eine Volcano-Beziehung gefunden, indem man die Reaktionsrate gegen die Adsorptionswärme von Sauerstoff auf verschiedenen Elektrodenmaterialien auftrug [APP]. Folglich scheint die Wechselwirkung mit den Intermediaten selbst für Edelmetalle wie Platin so stark zu sein, dass zur Erzielung praktikabler Stromdichten die ORR nur bei erheblich hohem Überpotential ablaufen muss. Es wurde angenommen, dass der geschwindigkeitsbestimmende Schritt bestimmt wird von Bedingungen wie der totalen Flächenbedeckung, der Bedeckungsbreite der Anionen und der oxidierten Spezies [MAR]. Diese Beziehung wurde weiter untermauert von Studien an Platineinkristallen (Pt(hkl)), wo eine signifikante Struktursensitivität der Reaktionsgeschwindigkeit abhängig vom Elektrolyt gefunden wurde [MAR1][MAR2][PER]. Daher wurde vorgeschlagen, dass nicht nur die Adsorptionsenergie der Intermediate, sondern auch die Oberflächenbedeckung der zu betrachtenden Spezies oder der Anionen die Sensitivität der ORR bezüglich der Geometrie der aktiven Zentren beeinflusst [MAR3]. Obwohl hauptsächlich in Modellsystemen untersucht, übt dieser Effekt einen großen Einfluss auf die praktische Katalyse aus. Sehr verblüffend ist der Sachverhalt der Peroxidentstehung während der ORR, die essentielle Informationen über den vorliegenden Reaktionsmechanismus liefert. Aus RDE-Messungen an Einkristallen wurde gefunden, dass diese Reaktion sehr strukturabhängig ist. An Platinelektroden ist die Peroxidentstehung im allgemeinen zu vernachlässigen, aber wenn die Oberflächenbereiche, die für die Brechung der Sauerstoff-Sauerstoff-Bindung verantwortlich sind, beispielsweise durch adsorbierten Wasserstoff, Chlor oder Brom blockiert sind, kann Peroxid quantitativ an der RDE detektiert werden [MAR] [MAR2]. Elektrodenmaterialien wie Gold reduzieren im Gegensatz dazu den Sauerstoff in alkalischer Lösung über einen seriellen Weg ohne signifikantes Auftreten von Peroxid als Nebenprodukt, wohingegen in saurem Milieu die Reaktion beim Peroxid stoppt ohne weiter zu Wasser reduziert zu werden. Ross erklärt dies dadurch, dass die Wechselwirkung zwischen gelöstem Sauerstoff und der Elektrodenoberfläche in saurem Elektrolyt sehr gering ist und daher der Schritt, bei dem die Sauerstoff-Sauerstoff-Bindung gebrochen wird, für die gesamte Reaktion geschwindigkeitsbestimmend wird [ROS].

Methanoloxidation:

Ebenso wichtig für diese Arbeit ist der Mechanismus der Methanoloxidation :



Diese Reaktion verläuft über einzelne Stufen [HOG], [HAM4], [BUR]. Die Methanoloxidation an der Anodenseite der DMFC ist ein Prozess, bei dem insgesamt sechs Elektronen übertragen werden und eine Reihe von Zwischenprodukten entstehen. Zunächst wird Methanol an Platin adsorbiert und stufenweise dehydriert. Anschließend werden adsorbierte OH-Spezies gebildet und die Fragmente des zuvor adsorbierten Methanols weiter oxidiert.

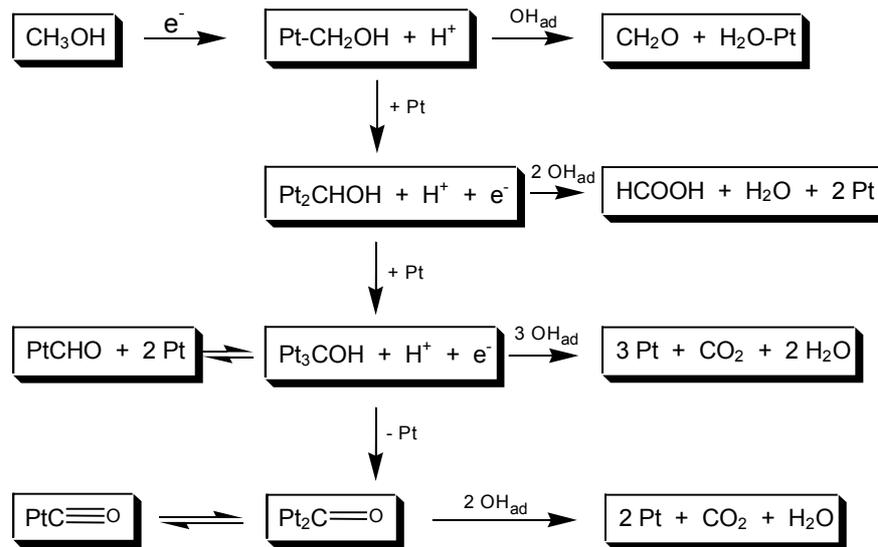
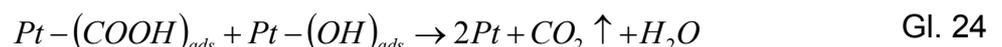
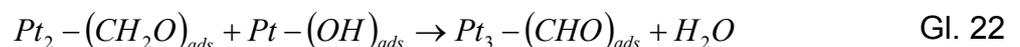
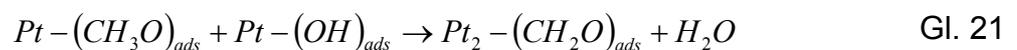
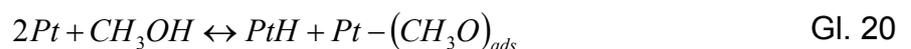


Abb. 12: Mechanismus der Methanoloxidation an Platin

Zum Schluss befindet sich nur noch chemisorbiertes Kohlenmonoxid am Platin, das viel stärker gebunden ist als die anderen Spezies. So verdrängt CO nach und nach die anderen Fragmente und vergiftet die Katalysatorpartikel. Auf der Oberfläche adsorbierte OH-Gruppen können eine Weiteroxidation zu den Nebenprodukten CH₂O, HCOOH und CO₂ bewirken, wodurch die Kohlenmonoxidvergiftung verringert wird. Diese OH-Gruppen werden allerdings erst bei etwa 0,7 V adsorbiert. Die OH-Adsorption wird durch den Einsatz binärer Legierungen wie PtRu, PtRh, PtMo, PtRe, PtSn oder PtIr [NIE], [MCK], [GAS1], [GAS2], [WAN1], [SCH], [SCH1], [PAU], [MOR1], [MCK1], [MUK3], [SCH2] erleichtert.

Auf der Suche nach Katalysatormaterialien, die ressourcensicherer und kostengünstiger als Platin sind, wird auch nach Katalysatorsystemen gesucht, die die Methanoloxidation im Alkalischen begünstigen, da in diesem Milieu auch unedlere Komponenten stabil sind [SKO]. Der Mechanismus der Methanoloxidation im alkalischen wird folgendermaßen vorgeschlagen [BED]:



Dieser Prozess ist in der cyclovoltammetrischen Analyse von Methanoloxidationskatalysatoren in Form eines Oxidationsstroms zu beobachten (siehe Kapitel 3.2.2.)

Ethanoloxidation:

Die Elektrooxidation von Ethanol ist ein wesentlich komplizierterer Prozess, bei dem eine große Anzahl von adsorbierten und desorbierten Intermediaten entstehen. Ein vereinfachter Mechanismus wurde von Anjos et al. vorgeschlagen [ANJ]:

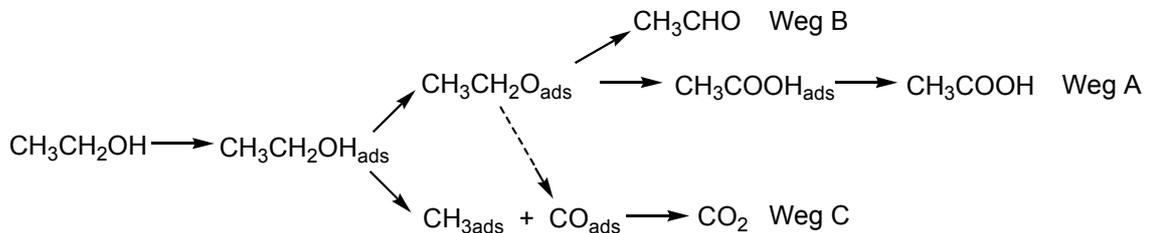


Abb. 13: Mechanismus der Elektrooxidation von Ethanol

Ethanol adsorbiert zunächst auf der Katalysatoroberfläche, gefolgt von der Dissoziation der α -C-H-Bindung (Weg A). Ein Teil des adsorbierten Ethanols kann unter Dissoziation der C-C-Bindung zu adsorbiertem Kohlenmonoxid und Methan oxidiert werden, das anschließend über 1 V vs NHE zu Kohlenstoffdioxid weiteroxidiert werden kann. Bei diesem Potential ist dann ein Stripping-Peak zu beobachten (Weg C). Der größte Teil des adsorbierten Ethanols wird zu adsorbiertem Acetaldehyd oxidiert. Dieses wird teilweise desorbiert (Weg B), während ein anderer Teil zu Kohlenstoffdioxid oxidiert werden kann. Ein dritter Teil wird mit Hilfe von anderen Oxidspezies zu Essigsäure oxidiert, die anschließend desorbiert (Weg A). In einem Cyclovoltammogramm können also je nach Katalysatormaterial und Scanbereich bis zu drei Desorptionspeaks beobachtet werden.

Eine wichtige Reaktion in diesem Zusammenhang ist die Oxidation von Kohlenmonoxid (siehe Kapitel 3.2.2.). Partielle Oxidation von adsorbiertem CO startet schon bei 0,3V vs RHE [MAR4] [KIT]. Bei positiverem Potential werden auch diese restlichen CO-Moleküle oxidiert. Der Reaktionsmechanismus wurde als Langmuir-Hinshelwood-Typ vorgeschlagen, bei dem CO_{ad} und das Oxidationsmittel OH_{ad} gleichzeitig adsorbiert sein müssen:

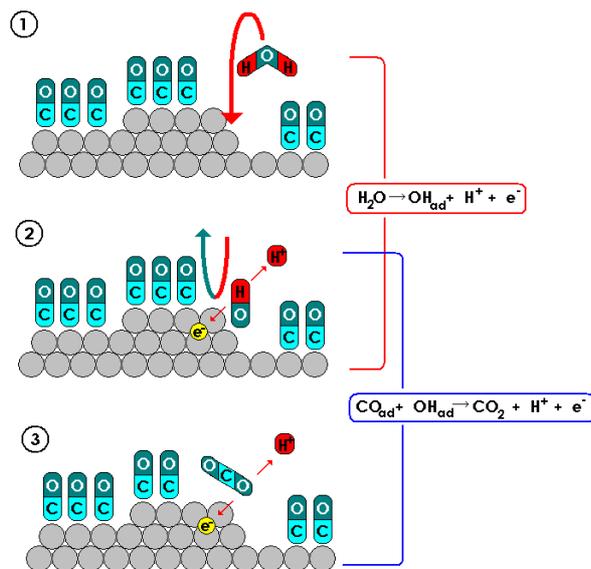


Abb. 14: Schema der Oxidation von adsorbiertem CO an einer Platin-Oberfläche nach Langmuir-Hinshelwood. Wasser wird adsorbiert (1) und dissoziiert (2) an einer freien Kante, wo es mit einem benachbarten CO_{ad} -Molekül zu CO_2 reagiert (3). CO_2 desorbiert in den Elektrolyt. Nach dieser Sequenz beginnt der Mechanismus an der nächsten nun freien Stelle.

Studien an Platinelektroden mit verschiedenen Facetten zeigen unterschiedliche Ergebnisse für die CO-Elektrooxidation. Das Onsetpotential steigt, je weniger Stufen sich auf der Oberfläche befinden [LEB] [MAR5]. Wie man an dieser Struktursensitivität erkennt, spielen Stufen und Defekte eine wichtige Rolle als aktive Zentren bei dieser Reaktion (Abb. 14). Zusätzlich darf die Rolle der Anionen des Elektrolyts nicht unterbewertet werden. Diese können die Oxidation des adsorbierten Kohlenmonoxids drastisch inhibieren, indem sie die Adsorptionsplätze für die OH_{ad} -Spezies blockieren. Es ist daher nicht verwunderlich, dass in alkalischer Lösung, wo nur OH^- -Anionen und keine OH-Spezies auftreten, die katalytische Aktivität in vielen Fällen erhöht ist [LEB].

Bisher wurden Erkenntnisse über elektrochemische Reaktionen basierend auf Daten von Einkristallen und polykristallinen Modellsystemen vorgestellt. Es gibt aber zwei wichtige Charakteristika von realen Systemen, die für Modellsysteme nicht berücksichtigt werden. Zum einen sind reale Katalysatoren normalerweise mechanisch geträgert, um einen hohen Dispersionsgrad zu erreichen. Dieser Träger sind hochporöse Materialien mit hoher eigener Oberfläche. Oft werden verschiedene Kohlematerialien (Vulcan, Ketjen Black, Shawinigan Black, usw.) oder Metalloxide (Al_2O_3 , TiO_2) verwendet. Obwohl meistens als inerte Phase bezeichnet, können diese manchmal grundlegend die katalytische Aktivität und Selektivität beeinflussen. Beispielsweise kann das Trägermaterial die elektronischen Eigenschaften anderer Komponenten und damit deren Adsorptionseigenschaft und elektrokatalytischen Eigenschaften verändern [HEN]. Die Metall-Träger-Wechselwirkung von kohlenstoffgeträgerten Platinpartikeln, die auch in dieser Arbeit verwendet wurden, ist vor allem interessant für die Präparation und Dispersion von Katalysatoren und hat einen großen Einfluss auf die katalytische Aktivität.

Ein zweiter Effekt, der in realen Systemen auftritt, ist der Partikelgrößeneffekt. Bregoli zeigte, dass mit Verringerung der Platin-Partikelgröße die Oberflächenaktivität steigt [BRE5]. Anfangs wurde dieser Partikelgrößeneffekt der veränderten Morphologie der Kristallite zugeschrieben, weil die relative Zunahme der Anzahl Atome, die sich an der Katalysatoroberfläche befinden sich mit der Partikelgröße ändert. Demnach verhalten sich kleinere Partikel ähnlich wie ein (110)-Einkristall, da sie mehr Kanten und Ecken haben, wohingegen sich größere Partikel mit vielen größeren Flächen wie (111) und (100)-Einkristalle verhalten. Auch Kinoshita konnte eine klare Verbindung zwischen verschiedenen Einkristallbereichen von Oberflächenatomen und der spezifischen Aktivität feststellen [KIN]. Darüber hinaus erreicht die Massenaktivität von Platin bei einer Partikelgröße von 3 nm ihr Maximum, was übereinstimmt mit dem Maximum der massengemittelten Verteilung von (111) und (110) Oberflächenatomen mit cuboctahedralearer Gestalt [MAR6]. Watanabe schlug eine völlig andere Erklärung für diesen Effekt vor [WAT3]. In seiner *territory theory* erklärt er, dass eine gegenseitige Beeinflussung der Diffusion existiert, wenn die Platinpartikel zu nah zusammen sind, so dass nicht die gesamte Platinfläche für die Reaktion genutzt werden kann. Der Partikelgrößeneffekt ist demnach nicht wirklich abhängig von der Kristallitgröße, sondern von den interpartikulären Abständen, mit einer kritischen Distanz von 20 nm, über der die spezifische Aktivität konstant ist. Aber diese Hypothese wurde widerlegt von Giordano et al. [GIO], die keinen signifikanten Beweis für diese Theorie fanden. Sie fanden ebenfalls, dass die Wechselwirkung zwischen dem Elektrokatalysator und dem Kohlenstoffträger vernachlässigbar ist und nicht die Sauerstoffreduktion beeinflusst. Später schrieben Takasu et al. [TAK] den Partikelgrößeneffekt der stärkeren Bindung der Reaktanden, insbesondere des molekularen Wasserstoffs, an die Katalysatoroberfläche zu. Eine ähnliche Folgerung wurde von Mukerjee gemacht

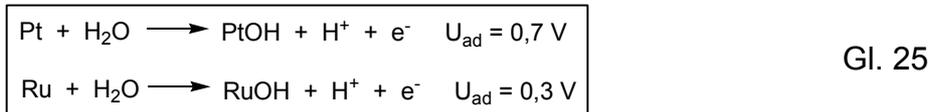
[MUK1], der mittels in-situ-XAS fand, dass die Adsorption von OH_{ad} und anderen Molekülen an kleineren Partikeln stärker ist. Darüber hinaus fand Friedrich durch CO-Stripping heraus, dass auf kleineren Partikeln ein CO-Monolayer bei höherer Überspannung oxidiert wird als auf einem polykristallinen Bulkmaterial [FRI1].

2.6.1. Oxidationsmechanismus an Platin-Legierungen

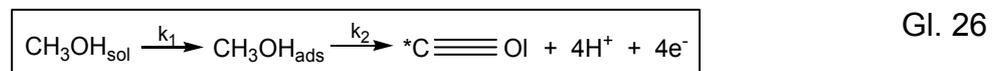
Eine verbesserte katalytische Aktivität stellen Legierungen von Platin mit Übergangsmetallen wie Nickel, Cobalt oder Eisen [MUK2] [TOD] [STA] [STA1] für die Sauerstoffreduktion und für die CO-Oxidation andere Atome wie Ruthenium [GAS1] [GAS2] oder Zinn [WAN1] [STA2] dar.

Wenn man Platin mit unedleren Metallen legiert, beobachtet man den so genannten bifunktionalen Effekt [KOC] [GAS1] [WAN1], bei dem die Aktivität der Methanoloxidation erhöht wird.

Grundlagenforschung an Pt-Legierungsoberflächen [STA] [STA2] haben eindeutig gezeigt, dass eine bestimmte Anordnung von zwei Elementen in der Elektrodenoberfläche in direktem Bezug zur katalytischen Aktivität steht. Hierbei erfüllen die Komponenten unterschiedliche Aufgaben. Dies soll am Beispiel der Legierung PtRu erläutert werden:

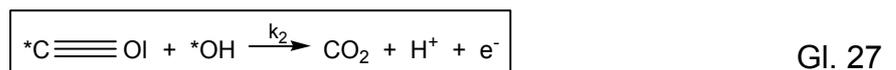


Gasteiger et al. entwickelten ein Modell, nach dem die Methanoloxidation als Folgereaktion anzusehen ist [GAS]. Der erste Schritt beinhaltet die Adsorption von Methanol aus der Lösung auf die Elektrodenoberfläche und dessen sukzessive Dehydrogenierung zum linear gebundenen Kohlenmonoxid:



Hier stellt *CO ein mögliches Dehydrogenierungsfragment des Methanols dar, das entweder an Platin oder Ruthenium gebunden ist. Die Adsorption und Dehydrogenierung von Methanol zum *CO vollzieht sich allerdings nur über die Aufenthaltsorte des Platins. Franaszcuk et al. [FRA] zeigten, dass der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Elektrooxidation des Methanols die anfängliche Dehydrogenierung von Methanol ist.

Die adsorbierte Spezies Ru-OH bildet sich bereits bei 0,3 V [TIC], wodurch die Bildung dieser oxidierenden Form erleichtert wird und so das an Platin gebundene Kohlenmonoxid besser zu CO₂ oxidiert und entfernt werden kann. Wenn das Elektrodenpotential ausreichend positiv ist, um die Sauerstoffspezies zu adsorbieren, kann man die Elektrooxidation des Katalysatorgifts zu CO₂ folgendermaßen formulieren:



Gasteiger setzte voraus, dass die Adsorption des Methanols nur am Platin und nicht am Ruthenium stattfindet. Daraus ergab sich, dass die Geschwindigkeitskonstante k_2 mit dem Gehalt an Ruthenium wächst und bei 50 % Ru ein Maximum durchläuft [GAS].

3. Theoretische Grundlagen

3.1. Präparation der Precursorschichten

Die Präparation der Precursorschicht auf das Substrat erfolgt in zwei Schritten: Zunächst wird eine Suspension aus Kohle, Nafion®, Platinsäure und leichtflüchtigen Lösemitteln auf das Substrat aufgebracht. Anschließend wird die Schicht im Exsikkator oder an Luft getrocknet. Da Platinsäure nur über geringe thermische Stabilität verfügt, wird bei Raumtemperatur getrocknet. Danach wird das vierwertige Platin in den so entstandenen Schichten elektrochemisch reduziert.

In dieser Arbeit wurde das Airbrush-Verfahren und das Rakelverfahren angewendet.

Im ersten Fall wird eine Precursorsuspension bestehend aus Edelmetallsalzen, Leitfähigkeitsruß, wässriger Nafionlösung und Isopropanol im Ultraschall hergestellt und mittels Airbrush auf die Gasdiffusionselektrode aufgetragen. Nach dem Trocknen der Precursorschicht an Luft oder im Exsikkator werden die Metallkationen elektrochemisch abgeschieden.

Ein Nachteil dieses Verfahrens besteht darin, dass die Airbrush-Pistole in dieser Arbeit von Hand über das Substrat geführt wurde. Dadurch können Unregelmäßigkeiten und Sprühmuster entstehen, die eine zu geringe Reproduzierbarkeit aufweisen. Des Weiteren muss zwischen den einzelnen Sprühvorgängen gewartet werden, bis die zuletzt aufgesprühte Schicht getrocknet ist, wodurch der Auftragevorgang sehr zeitaufwändig wird.

Eine wesentlich reproduzierbarere Beschichtungstechnik stellt das Rakel-Verfahren dar. Hierzu wird eine hochviskose Precursorpaste bestehend aus Edelmetallsalzen, Leitfähigkeitsruß, wässriger Nafionlösung und Isopropanol im Ultraschall hergestellt und mit einer automatischen Ziehmaschine und einer Ziehrakel aufgetragen:

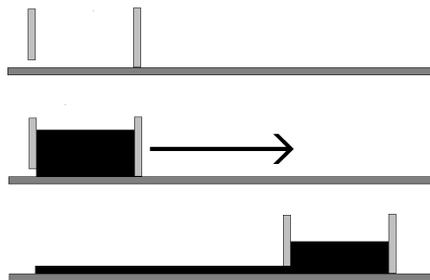


Abb. 15: Beschichtung einer Gasdiffusionselektrode mittels Rakel-Verfahren

Die Ziehrakel besteht aus einem Edelstahlrahmen und weist einen Spalt mit einer definierten Höhe von einigen hundert μm auf, so dass die Paste beim Ziehen aus diesem Spalt austreten und sich ein Film mit definierter Dicke bilden kann.

Aufgrund der hohen Reproduzierbarkeit dieses Verfahrens wurde ein großer Teil der in dieser Arbeit beschriebenen Gasdiffusionselektroden mit dieser Methode beschichtet. Die Parameteroptimierung bezüglich Pastenzusammensetzung, Höhe des Rakelspaltes und Ziehgeschwindigkeit wurde nicht in dieser Arbeit durchgeführt, sondern beziehen sich auf die Ergebnisse der bis dahin unveröffentlichten Dissertation von Jens Mitzel [MIT].

Wenn man die Katalysatorschichten durch Reduktion von Pt^{4+} in der Precursorschicht elektrochemisch herstellt, erhält man weitaus mehr aktive Katalysatorpartikel an der Dreiphasengrenze als über die konventionellen Synthesemethoden, weil nur dort Platin abgeschieden wird, wo auch eine elektrische Kontaktierung ist [WAT] [BRE4] [LÖF1].

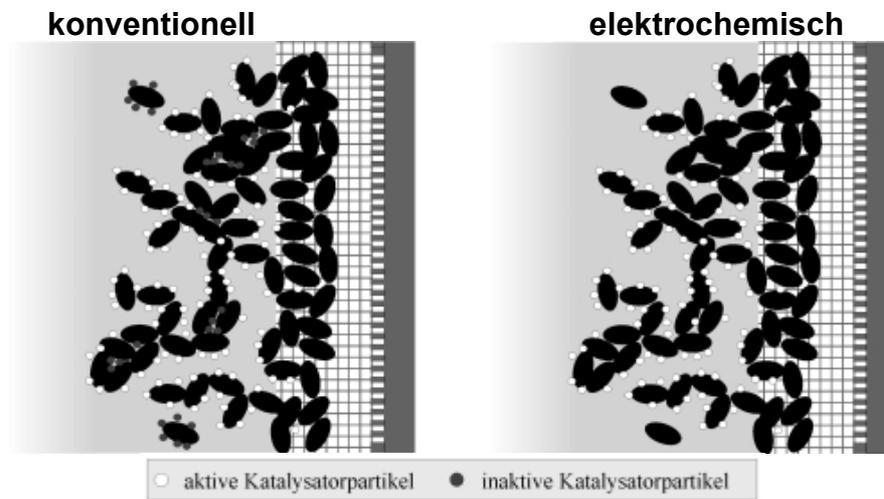


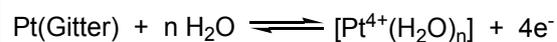
Abb. 16: Synthese von Elektrokatalysatoren

Neben dem in dieser Arbeit angewendeten Verfahren besteht die Möglichkeit, das Platinsalz durch Diffusion in die zuvor präparierte Kohle-Nafion[®]-Schicht zu bringen. Der Nachteil dieses Verfahrens besteht darin, dass man auf teure Galvanikbäder angewiesen ist [TAY].

3.2. Elektrochemische Grundlagen

3.2.1. Kathodische Metallabscheidung

Bei der Metallabscheidung wird durch Elektrokristallisation eine metallische Oberfläche aufgebaut. Hierfür kann man ein Gleichgewicht zwischen Metallabscheidung und – auflösung formulieren [HAM]:



Gl. 28

Schichten oder Wachstumsstufen können auf verschiedene Arten entstehen. Zum einen kann eine zweidimensionale Keimbildung erfolgen, so dass eine neue Netzebene auf der Fläche entsteht. Eine weitere Möglichkeit besteht in der Ausbreitung von Stufen bzw. Schraubenversetzungen.

Eine potentielle Wachstumsstelle ist dadurch gekennzeichnet, dass sich drei direkte Nachbarn in unmittelbarer Nähe befinden. Zur Anlagerung eines weiteren Metallions an die zuvor entstandene Wachstumsstelle gibt es zwei verschiedene Modelle:

In Abb. 16 ist die Entladung des Metallions aus der äußeren Helmholtzschicht zu einem vollständig desolvatisierten aber immer noch ladungsfreien ad-Atom auf dem Substrat und die anschließende Oberflächendiffusion (random walk) zur Wachstumsstelle dargestellt.

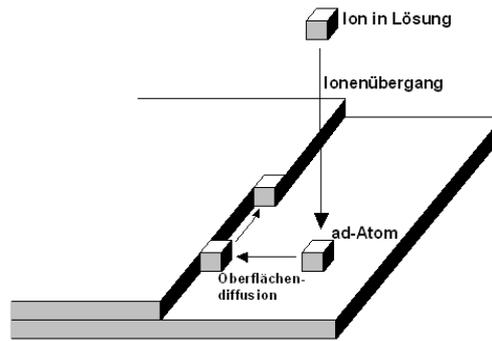


Abb. 17: kathodische Abscheidung über ad-Atom durch random walk

Im Unterschied dazu wird in Abb. 18 gezeigt, dass das Metallion auch direkt aus der Helmholtzschicht heraus an seinen festen Gitterplatz gelangen kann, ohne den Zwischenschritt der Oberflächendiffusion zu durchlaufen:

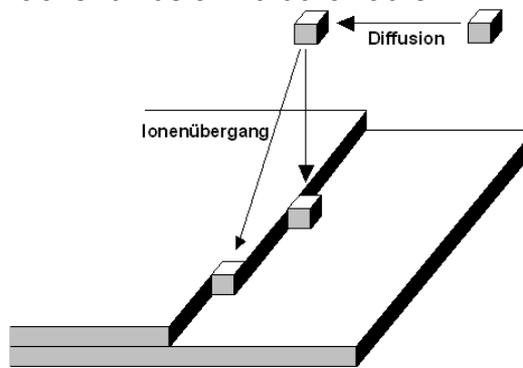


Abb. 18: Abscheidung über Entladung am Gitterplatz, ohne dass Oberflächendiffusion stattfindet

Dabei muss die Solvathülle simultan abgestreift werden, was eine sehr hohe Aktivierungsenergie erfordert. Daher ist diese Art der Abscheidung unwahrscheinlich.

Die Elektrokristallisationsüberspannung bewirkt, dass sich die Abscheidenspannung beim Abscheiden des Metalls verändert. Diese Überspannung setzt sich zusammen aus der elektrochemischen Überspannung beim Übergang des freien Atoms zum ad-Atom und der Kristallisationsüberspannung.

Bei ungehemmtem Stofftransport und schnellem Übergang aus der Lösung zur Oberfläche (Durchtrittsreaktion) ist die Oberflächendiffusion geschwindigkeitsbestimmend. Nur bei dieser Form der Kristallitbildung ist Kristallisationsüberspannung zu erwarten.

Die Keimbildungsrate ν bestimmt die Kristallitbildung:

$$\nu = k_1 \cdot \exp\left(-\frac{k_2}{|\eta|}\right) [s^{-1} cm^{-2}] \quad \text{Gl. 29}$$

mit: $|\eta|$: Gesamtüberspannung

k_1 ist ein Vorfaktor und k_2 ist durch folgende Gleichung definiert:

$$k_2 = \frac{b \cdot \varepsilon^2}{q \cdot k_B \cdot T} \quad \text{Gl. 30}$$

mit: q : zur Keimbildung erforderliche Ladungsmenge [$A \cdot s \cdot cm^{-1}$]
 ε : spezifische Kantenenergie [$J \cdot cm^{-1}$]
 b : geometrischer Faktor

Die Keimbildungsrate wächst also mit der Gesamtüberspannung.

Bei galvanostatischer Elektrolyse sinkt die Überspannung nach der Keimbildung wieder ab. Dies kann durch folgende Überlegungen begründet werden:

Wenn man Konstantstrom an das System anlegt, muss im stationären Zustand das Konzentrationsgefälle an der Elektrodenoberfläche konstant sein:

$$\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_{x=0} = \frac{j}{nFD} \quad \text{Gl. 31}$$

mit $F = 96485 \text{ C/mol}$
 $D = \text{Diffusionskoeffizient}$

Mit der Zeit sinkt die Konzentration des abzuscheidenden Stoffes stark ab. Nach Ablauf der so genannten Translationszeit τ [HAM] kann der von außen vorgegebene Strom nicht mehr aufrecht erhalten werden und das Elektrodenpotential nimmt dann einen Wert an, bei dem eine weitere elektrochemische Reaktion (meist Wasserstoffbildung) einsetzt.

Wenn aus dem Keim schließlich eine vollständige Netzebene entstanden ist, so steigt die Überspannung wieder. Es resultieren charakteristische Potentialschwankungen.

Die Bildung eines neuen Keims wird durch verschiedene Faktoren begünstigt: Wenn die Anzahl der Wachstumsstellen viel geringer ist als die Anzahl der ad-Atome, steigt die Wahrscheinlichkeit, dass zwei ad-Atome zusammenstoßen. Eine langsame Oberflächendiffusion kann eine weitere Ursache sein. Bei geeignetem Pulsstromverlauf entstehen viele neue Keime. Aus dieser hohen Keimdichte resultiert eine hohe Kristallisationsüberspannung und ein geringes Keimwachstum. Bei hoher Keimbildungsrate entstehen also viele neue Keime, die eine nanokristalline Struktur bilden.

Neben der Elektrodeposition einzelner Element ist es auch möglich, Legierungen aus zwei oder mehreren Komponenten durch kathodische Metallabscheidung herzustellen [MAC]. Diese unterliegen prinzipiell den selben elektrochemischen Grundlagen wie bei der Einzelelementabscheidung. Allerdings muss hier zusätzlich noch einiges beachtet werden:

Die Herstellung von Legierungen durch Abscheidung aus galvanischen Bädern wird bereits seit den dreißiger Jahren angewendet [MAC]. Man stellte Niederschläge bestimmter Legierungen zu dekorativen Zwecken und zur Erhöhung der Korrosionsbeständigkeit her. Eine besondere Schwierigkeit besteht in der Konstanthaltung der Badzusammensetzung. Dies ist ein Grund dafür, dass die galvanischen Bäder zur gleichzeitigen Abscheidung zweier Metalle sehr häufig ausgetauscht werden müssen. Das Verhältnis der abgeschiedenen Metalle in der Legierung ist in den meisten Fällen ein anderes als in der Lösung. Nicht nur die Badzusammensetzung, sondern auch Stromdichte, Temperatur und Rührung können die Legierungszusammensetzung beeinflussen.

Wenn eine gleichzeitige Metallabscheidung stattfinden soll, müssen die Kathodenpotentiale der Komponenten ähnlich sein. Wenn man aus einem galvanischem Bad zwei Ionensorten abscheidet, von denen eines edel (Me1) und das andere unedel (Me2) ist, entsteht folgende Strom-Spannungskurve (Abb. 18).

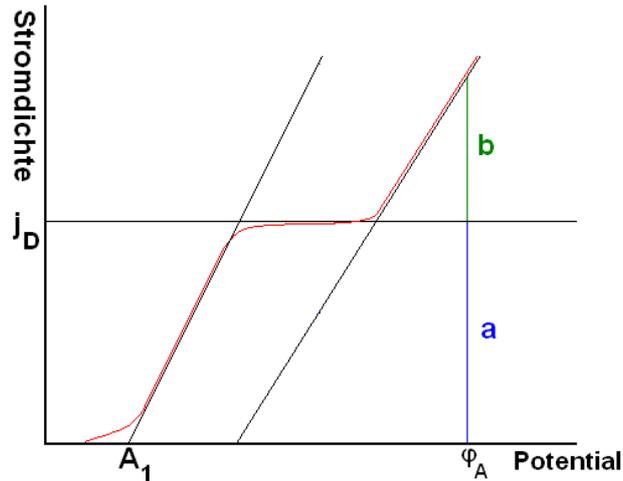


Abb. 19: Grenzstromdichten bei galvanischer Abscheidung von Legierungen

Bei der Zersetzungsspannung A_1 wird zunächst das edlere Metall abgeschieden. Mit steigender Spannung bzw. Stromdichte werden dann immer mehr Ionen von Me1 abgeschieden, bis bei einer bestimmten Stromdichte, der Grenzstromdichte j_D , ebenso viele Ionen in die Grenzschicht Metall/Lösung wandern, wie abgeschieden werden. Bei dieser Stromdichte fällt die Konzentration von Me1 auf der Oberfläche der Elektrode praktisch auf Null ab. Die Grenzstromdichte ist nun konstant und unabhängig vom Potential.

Wenn man die Spannung weiter erhöht (A_1), können keine zusätzlichen Me1-Ionen mehr abgeschieden werden, da die Grenzschicht an der Kathode verarmt ist. Nun wird die Stromdichte zur Abscheidung des unedleren Metalls verwendet. Es entsteht nun die Stromdichte-Potentialkurve von Me2.

Wenn man nun bei einem bestimmten Potential ϕ_A abscheidet, so fällt eine bestimmte Strommenge auf die Abscheidung von Me1 (Strecke a) und ein gewisser Anteil auf die Abscheidung von Me2 (Strecke b).

Wenn die Abscheidepotentiale der einzelnen Komponenten zu weit auseinanderliegen, kann man über Konzentration, Temperatur und Rührgeschwindigkeit das Abscheidepotential eines oder mehrerer Metalle gleichzeitig verändern.

Das Abscheidungspotential der Legierung wird durch das Verhältnis der Konzentration der Metallionen in der Grenzschicht (Kathodenfilm) bestimmt. Die Zusammensetzung des Kathodenfilms hängt wiederum von der Wanderungsgeschwindigkeit der Metallionen ab.

Die Ionenaktivität der Metalle in der Legierung und damit das Potential, bei dem sich die Legierung abscheidet, ist nicht genau bekannt. Dennoch kann man die Informationen, die man aus einer getrennten Abscheidung der beiden Reaktionspartner erhält, **in großer Näherung** zur Elektrodeposition der Legierung verwenden. Folgendes Schema zeigt die Stromdichte-Potentialkurven zweier Metalle und deren Legierung (Abb. 19).

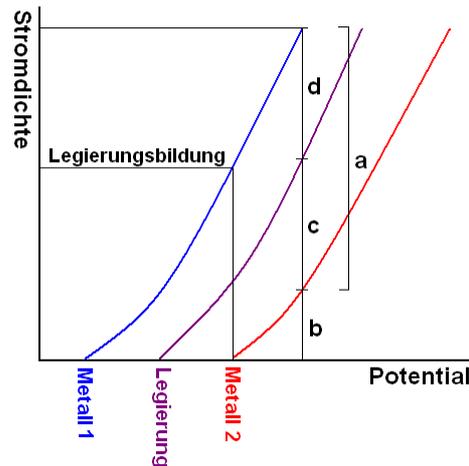


Abb. 20: Stromdichte-Potentialkurven zweier Metalle und deren Legierung

In diesem Modell liegt die zu erwartende Strom-Spannungs-Kurve der Legierung in der Mitte zwischen den beiden Komponenten. Erfahrungsgemäß liegt der Graph für die Legierung nicht exakt mittig, sondern bei negativeren („edleren“) Potentialwerten. Die Abscheidung der Legierung wird somit stärker von der edleren Komponente bestimmt. Wenn man bei einem bestimmten Potential abscheidet, so wird ein Teil des Stromes zur Abscheidung von Metall 1 (Strecke a) und ein Teil des Stromes zur Abscheidung von Metall 2 verbraucht. Die Stromanteile c und d bestimmen die Zusammensetzung der Legierung. Die Legierungsabscheidung erfolgt umso leichter, je näher die beiden Strom-Potential-Kurven nebeneinander liegen.

3.2.2. Gepulste Abscheidung

Unter gepulster Elektrodeposition (PED; Pulsed Electrodeposition) wird die Abscheidung verstanden, die nicht mit konstantem Gleichstrom, sondern mit zeitlich variierendem Strom erfolgt. Im klassischen Fall werden periodische rechteckförmige Pulse angewendet. Durch Variation der Pulsparameter wie Stromdichte, Pulsdauer oder Pulspause können die Eigenschaften des abgeschiedenen Materials beeinflusst werden. Folgt beispielsweise einem kurzen Impuls mit hoher Stromdichte eine entsprechend lange Pausenzeit, kann bei einer Stromdichte gearbeitet werden, die höher als der Diffusionsgrenzstrom liegt, da sich der bei dem starken Stromdichteimpuls an der Elektrode ausbildende Konzentrationsgradient in der Pausenzeit ausgleichen kann [ZIE]. Diese hohe Stromdichte beeinflusst die Keimbildung an der Kathode und damit die Struktur der Schicht. Diese Technik ist für die Elektrodeposition von Legierungen von großer Bedeutung. Es lassen sich beispielsweise die Zusammensetzung der Schichten beeinflussen oder durch ein entsprechendes Puls-Pausen-Verhältnis Abscheidungen mit Schichten wechselnder Eigenschaften erzielen. Neben der stromkontrollierten PED kann die Abscheidung alternativ spannungskontrolliert erfolgen. Mit dieser Methode kann die Abscheidung bestimmter Ionen wie beispielsweise Pt^{4+} in Gegenwart anderer Ionen wie H^+ besser kontrolliert werden.

Bei der ungepulsten oder Gleichstromabscheidung wird mit konstantem Strom gearbeitet. Da man eine hohe Stromdichte benötigt, um die Platinteilchen möglichst klein abzuscheiden [NAT], bewirkt die Reduktion in wässrigen Elektrolyten eine Wasserstoffentwicklung, die die Platinabscheidung stark verringert oder sogar die

Precursorschicht zerstört. Daher ist es mittels Gleichstromelektrolyse kaum möglich, Katalysatorschichten mit großer Leistung herzustellen.

Die gepulste Elektrodeposition weist dagegen mehr Vorteile auf. Sie ist ein Verfahren, bei dem der Strom nach einem vorgegebenen Programm periodisch verändert wird. Meist werden Rechteckpulse ohne Offset, d.h. mit einer unteren Pulsgrenze von 0 A verwendet:

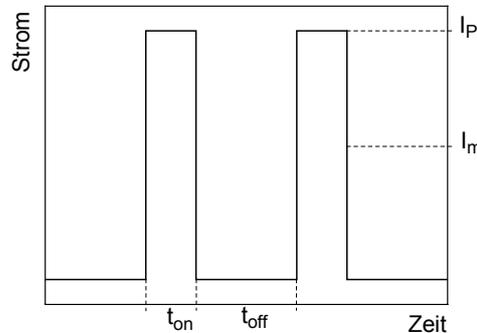


Abb. 21: Pulsparameter (Rechteckpulse)

Folgende Parameter charakterisieren die Pulsform: die Pulsstromstärke I_p , die mittlere Pulsstromstärke I_m , die Pulsdauer t_{on} und die Zeit zwischen den Pulsen t_{off} . Diese Größen hängen über folgende Gleichung zusammen:

$$I_m = \frac{I_p \cdot t_{on}}{t_{on} + t_{off}} \quad \text{Gl. 32}$$

Während bei der Gleichstromelektrolyse nur eine Diffusionsschicht entsteht, bauen sich bei der gepulsten Metallabscheidung zwei Diffusionsschichten auf [FIS]:

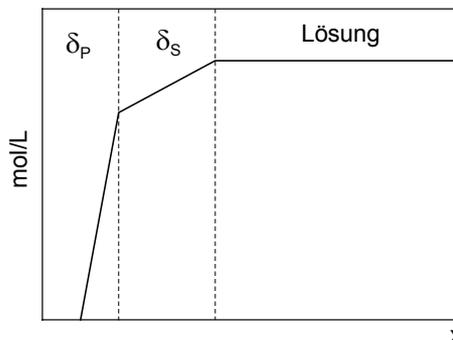


Abb. 22: Konzentrationsprofil nach dem Puls

Im Elektrolytinneren in größerer Entfernung zur Elektrode liegen die Metallionen in weitgehend konstanter Konzentration vor. Nähert man sich der Kathode an, so sinkt die Metallionenkonzentration allmählich ab und man befindet sich in der stationären Diffusionsschicht δ_s , die auch bei der Gleichstromelektrolyse existiert. Unmittelbar an der Elektrode findet man schließlich die Pulsdiffusionsschicht δ_p , deren Konzentration sich mit der Pulsfrequenz verändert. Die Metallionenkonzentration steigt in dieser Schicht während der t_{off} -Zeit an und sinkt während des Pulses wieder ab. Wenn die Konzentration der Metallionen gleich Null ist, ist die maximale Pulsstromdichte erreicht [NAT].

Wenn man den Katalysator bei hoher Stromdichte abscheidet, steigt die Leistung mit Verringerung von t_{on} und t_{off} , d. h. mit steigender Frequenz. Dies kann dadurch

begründet werden, dass sich die Konzentration der Platinionen in der Nähe der Elektrodenoberfläche während t_{off} abreichert. Je länger t_{off} ist, desto weniger Platinsalz befindet sich demnach unmittelbar an der Kathode, wenn der Pulsstrom wieder beginnt. Die zu diesem Zeitpunkt noch an der Kathode befindlichen Platinionen werden dann abgeschieden.

Erst danach wachsen aus diesen Keimen größere Kristallite an, indem die zuvor aus der Precursorschicht wegdiffundierten Ionen zur Kathode zurückkehren.

Bei hohen Pulsstromdichten und kleinen t_{off} bilden sich also viele kleine Partikel mit einer großen Oberfläche.

3.2.3. Dynamische Abscheidung

Bei der potentiodynamischen bzw. galvanodynamischen Abscheidung wird die Spannung respektive der Strom nicht auf einem konstanten Wert gehalten oder gepulst, sondern mit einer bestimmten Scangeschwindigkeit in einer Rampe variiert [DIE]. Die am häufigsten verwendete Signalform ist hierbei die Dreiecksform ähnlich der Sägezahnspannung, die bei der Cyclovoltammetrie angewendet wird.

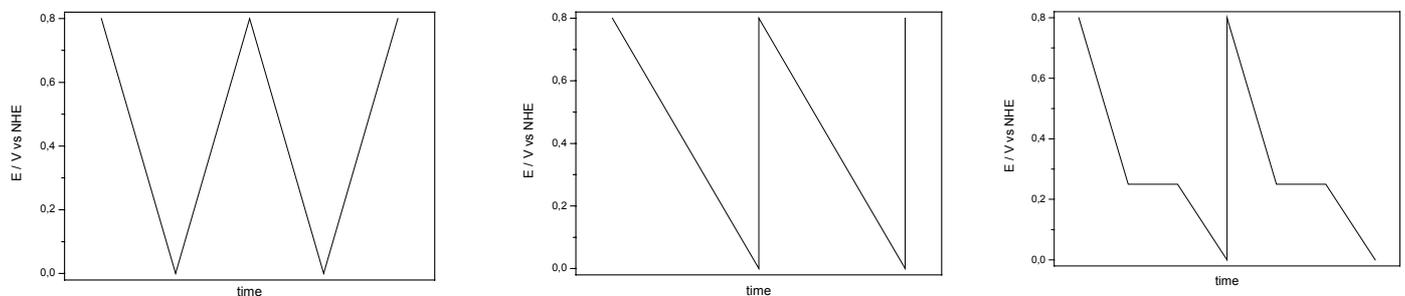


Abb. 23:

Beispiele für potentiodynamische Signalformen

Bei der potentiodynamischen Abscheidung, die auch in dieser Arbeit zu sehr guten Ergebnissen geführt hat, wird die Spannung von einem Wert, bei dem noch keine Abscheidung stattfindet, in kathodischer Richtung zum Abscheidepotential bewegt. Während dieses Sweeps scheiden sich besonders kleine Partikel ab, da die Kristallisationsüberspannung nahezu während der gesamten Abscheidedauer niedrig und damit die Keimbildungsrate hoch ist.

Die Stromdichte kann durch die Scangeschwindigkeit gesteuert werden. Mit steigender Scangeschwindigkeit erhöht sich auch die Stromdichte, woraus eine schnellere Abscheidung und kleinere Partikel resultieren. Erst wenn die Scangeschwindigkeit so hoch gewählt wird, dass die Reaktanden durch Diffusion während des Sweeps nicht mehr an die Elektrode nachgeliefert werden können, sinkt der Reduktionsstrom mit steigender Scangeschwindigkeit wieder. In diesem Fall wird ähnlich wie bei der Chronoamperometrie die gesamte Helmholtzschicht reduziert und der Elektrolyt verarmt unmittelbar an der Elektrode schlagartig an Reaktand. In diesem Fall dauert die Abscheidung zwar wesentlich länger, es werden aber besonders kleine Partikel gebildet. Scheidet man Katalysatorpartikel auf diese Weise ab, so besitzt die resultierende Gasdiffusionselektrode eine sehr hohe elektrochemisch aktive Oberfläche.

3.3. Elektrochemische Messmethoden

Um die Elektrodenvorgänge an der Phasengrenze zwischen Elektrolyt und Katalysator zu untersuchen, werden hauptsächlich elektrochemische Methoden verwendet. Diese können unterteilt werden in stationäre Messmethoden wie Strom-Spannungsmessungen, Strom-Zeit oder Spannungs-Zeit-Messungen, bei denen die jeweils vorgegebene Spannung oder der vorgegebene Strom konstant gehalten wird. Bei instationären Messmethoden wie beispielsweise der Impedanzspektroskopie oder der Chronoamperometrie wird die Spannung oder der Strom in bestimmten Zeitfunktionen verändert.

Mit elektrochemischen Messmethoden können die elektrokatalytische Aktivität der Katalysatormaterialien sowie die einzelnen elektrochemischen Prozesse besonders gut analysiert werden (Dreielektrodenschaltung; siehe Kapitel 4.1.).

3.3.1. Stromdichte-Spannungs-Charakteristik

Die Leistungsfähigkeit einer Brennstoffzelle ist durch ihre Kennlinie oder Strom-Spannungscharakteristik gegeben. Hierzu wird der Außenwiderstand verändert und die Klemmenspannung sowie der Strom registriert. Neben Strom und Spannung müssen noch die Temperatur der Zelle, die Gasflüsse sowie deren Befeuchtung und der Fluss der flüssigen Reaktanden wie beispielsweise Methanol kontrolliert werden. Die Auftragung von Strom gegen Spannung ergibt dann den typischen Verlauf der Kennlinie (schwarz):

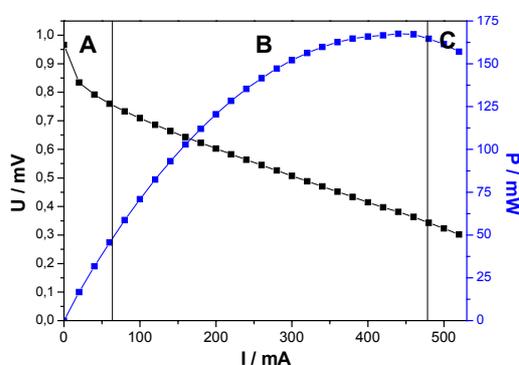


Abb. 24: Kennlinien einer Brennstoffzelle

Mit sinkendem äußerem Widerstand steigt der Strom, während die Spannung sinkt. Dieser Spannungsabfall ist aber nicht linear, sondern in drei Teilbereiche unterteilbar: Der Ausgangspunkt der Kurve (bei $I = 0$) gibt die Klemmenspannung der Zelle im Ruhezustand wieder (Ruhespannung). Nach erfolgter Belastung und damit sinkender Betriebsspannung wird sich die Zelle im Ruhezustand bis zu diesem Spannungswert regenerieren.

Im Bereich A sind ein starker Spannungsabfall und eine geringere Spannung als die theoretisch berechnete zu beobachten, verursacht durch die Hemmung der beginnenden Reaktionen, die eine gewisse Aktivierungsenergie benötigen. Hinzu kommt, dass die optimale Reaktionstemperatur noch nicht erreicht ist. Dieser Spannungsabfall ist für Brennstoffzellen charakteristisch. Sobald Bereich B erreicht ist, befindet sich die Zelle im stationären Zustand und weist einen weitgehend konstanten

Spannungsabfall über einen weiten Belastungsbereich auf. Dieser Bereich kann für den Betrieb der Zelle genutzt werden (Betriebsspannung). Eine gute Zelle sollte bei unterschiedlicher Belastung eine möglichst konstante Spannung liefern, um potentielle Verbraucher zu versorgen. Im letzten Teil der Kennlinie (C) ist das System überlastet, da Sauerstoff und Wasserstoff nicht mehr schnell genug nachgeliefert werden können. Eine gut funktionierende Brennstoffzelle ergibt eine Kennlinie, die folgenden Kriterien genügt: Die Ruhespannung liegt nahe der berechneten EMK (1,23 V) und der Spannungsabfall zum Betriebsbereich (B) ist gering. Der Betriebsbereich erstreckt sich über einen großen Stromstärkebereich, und die Spannung fällt dabei nur geringfügig ab. Die Leistungskurve zeigt an, welche Leistung ein System bei Abnahme eines bestimmten Stromes erbringt. Auch sie zeigt einen charakteristischen Verlauf. Mit Zunahme des Stroms steigt die Leistung zunächst stark, dann schwächer an und erreicht ein Maximum, nach dem sie wieder, nun steiler, abfällt. Aus der Kombination von Kennlinie und Leistungskurve lässt sich nun erkennen, dass das Leistungsmaximum der Zelle im Bereich der Stromstärken liegt, mit denen die Zelle nicht mehr belastet werden kann, da die Zellspannung bei Belastung zu stark sinkt (im Diagramm im Abschnitt C). Bei einer zu geringen Spannung können eventuelle Verunreinigungen nicht mehr oxidiert und desorbiert werden. Für den Betrieb der Zelle empfiehlt es sich also, sie unterhalb ihrer Maximalleistung zu betreiben.

3.3.2. Cyclovoltammetrie

Cyclovoltammetrie ist eine Potentialscanmethode, die als populärste Technik in der Elektrochemie bezeichnet werden kann. Nicht nur für Anfangsstudien neuer Systeme, sondern auch um an Informationen über komplizierte Elektrodenreaktionen zu gelangen, wird diese eingesetzt. Als ein Spezialfall der Linear-Sweep-Chronoamperometrie oder der Linear-Sweep-Voltammetrie wird bei der Cyclovoltammetrie das Potential in den meisten Fällen linear mit der Zeit variiert, während der Strom als eine Funktion der Spannung betrachtet wird. Normalerweise wird die Spannung mit einer konstanten Scangeschwindigkeit (einige mV/sec bis etwa 100 mV/sec) in einem bestimmten Potentialbereich zyklisch verändert. Die daraus enthaltene Strom-Spannungs-Beziehung wird als Voltammogramm bezeichnet. Aufgrund der Beziehung zwischen der Spannungsskala eines Cyclovoltammogramms und der Energieskala, stellt diese Methode eine gute Möglichkeit dar, die Art und die energetischen Eigenschaften von Prozessen an der Elektrodenoberfläche, insbesondere Adsorptionsprozesse, zu analysieren.

Mit diesem Verfahren ist es möglich, die elektrochemische Aktivität des Katalysators zu bestimmen. Mittels einer Dreielektrodenschaltung (Arbeitselektrode, Gegenelektrode, Bezugselektrode) wird ein dreieckförmiger Potential-Zeit-Verlauf zwischen der Arbeitselektrode und der Bezugselektrode erzeugt [HAM]. Der daraus resultierende Strom zwischen der Arbeits- und der Gegenelektrode wird aufgenommen.

Negatives und positives Umkehrpotential in wässrigen Elektrolyten werden in vielen Fällen so eingestellt, dass sich der Potential-Zeit-Verlauf zwischen der Wasserstoff- und der Sauerstoffentwicklung bewegt. Wenn sich abgesehen von Wasser, H^+ oder OH^- keine elektrochemisch aktiven Stoffe in der Lösung befinden, erhält man ein so genanntes Deckschichtdiagramm (engl.: surface layer cyclovoltammogram), bei dem die Sauerstoff- und Wasserstoff-Chemisorptionsschichten auf- und abgebaut werden.

An elektrochemisch inaktiven Elektroden wie beispielsweise Glaskohlenstoff kann man nur die Wasserzerersetzung ab ca. 1,2 V beobachten:

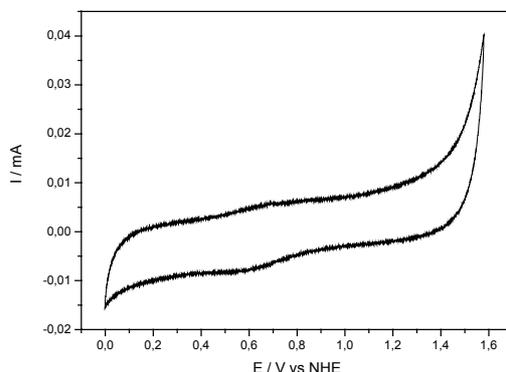


Abb. 25: Deckschichtdiagramm von Glaskohlenstoff in 1 M H_2SO_4 ; Spannungsvorschub 20 mV/s (selbst gemessenes Beispiel)

Bei elektrokatalytisch aktiven Elektroden kann man mehrere Prozesse zusätzlich zur Wasserzerersetzung beobachten:

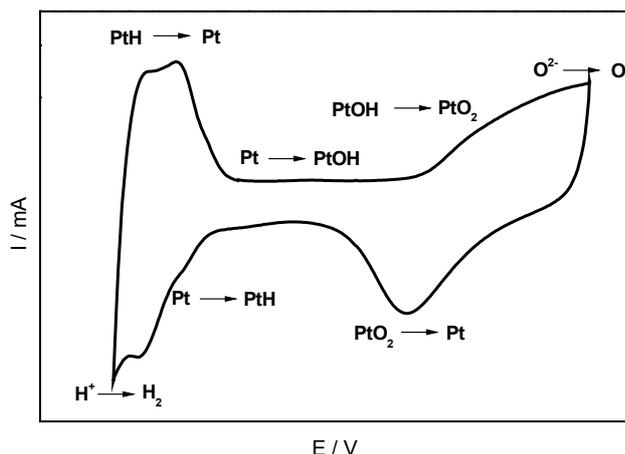


Abb. 26: Deckschichtdiagramm von Platin in 1 M H_2SO_4 ; Spannungsvorschub 20 mV/s (selbst gemessenes Beispiel)

Die aktive Platinoberfläche eines kohlegetragerten Platin-Katalysators kann elektrochemisch bestimmt werden über die Ladung, die benötigt wird, um entweder eine Wasserstoffadsorptionsschicht in der so genannten H_{upd} -Region (upd = Under potentially deposited hydrogen) zu bilden oder um eine präadsorbierte Monolage Kohlenstoffmonoxid in einem Stripping-Experiment (potentiodynamisch) respektive einem Potentialsprungexperiment (chronoamperometrisch) zu oxidieren. In den meisten Fällen wird die H_{upd} -Fläche betrachtet. Die Integration des PtH-Desorptionspeaks entspricht abzüglich der Doppelschichtkapazität der geflossenen Ladungsmenge [HAM]. Die so erhaltene Ladungsmenge des adsorbierten Wasserstoffs ist ein Maß für die Größe der elektrochemisch aktiven Oberfläche des Katalysators. Nach der Randles-Sevcik-Gleichung ist der Peakstrom I_P proportional zur Wurzel der Scangeschwindigkeit v , weshalb diese während jeder Messung konstant gehalten werden muss, damit man die einzelnen Messungen miteinander vergleichen kann.

$$I_p = kn^{3/2} \sqrt{D} \sqrt{v} \quad \text{Gl. 33}$$

$$I_p = \sqrt{n^3} \cdot \sqrt{D} \cdot \sqrt{v} \cdot c_{ox} \cdot c_{red} \cdot F \quad \text{Gl. 34}$$

Mit Gleichung

$$\tilde{Q} = \frac{j \cdot E}{z \cdot v} \quad \text{Gl. 35}$$

mit: \tilde{Q} = Ladungsdichte [$\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$]
 j = Stromdichte [$\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$]
 z = Anzahl übertragener Elektronen
 v = Scangeschwindigkeit [$\text{V} \cdot \text{s}^{-1}$]

ergibt sich für die Ladung von Wasserstoff:

$$\tilde{Q}_H = \frac{j \cdot E}{v} \quad \text{Gl. 36}$$

Für ein polykristallines Platinblech ergibt die Oxidation des Wasserstoffs eine Ladungsmenge \tilde{Q}_H von ca. $250 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. Die Messung von \tilde{Q}_H muss unter identischen Versuchsbedingungen wie die Messung der Ladungsmenge Q^* der zu untersuchenden Probe durchgeführt werden. Damit lässt sich die elektrochemisch aktive Oberfläche bestimmen:

$$A_{actH} = \frac{Q^*}{\tilde{Q}_H} \quad \text{Gl. 37}$$

Will man dagegen Katalysatoren auf ihre elektrokatalytische Aktivität bezüglich der Reduktion von Sauerstoff untersuchen, führt man in den meisten Fällen ein so genanntes Sauerstoff-Cyclovoltammogramm in mit Sauerstoff gesättigtem Elektrolyten durch:

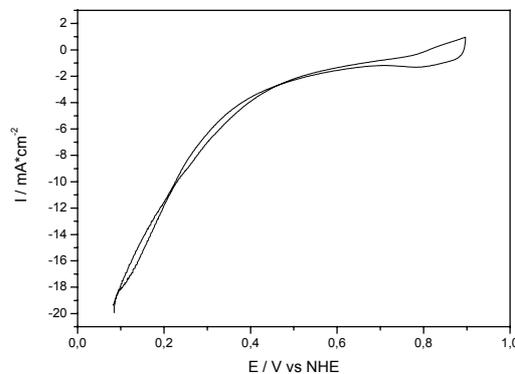


Abb. 27: Sauerstoff-CV von Platin in $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4 / \text{O}_2$ (gesättigt); RDE: 1600 rpm (selbst gemessenes Beispiel)

Dieses Experiment wird normalerweise an der RDE durchgeführt, da die Sauerstoffreduktion wie die meisten Umsetzungen von Gasen an der Arbeitselektrode

diffusionskontrolliert ist. Wie bereits in Kapitel 3.3.4 beschrieben wurde, wird der Strom in diesem Fall zeitunabhängig und wird nur noch von der Rotationsgeschwindigkeit bestimmt. Der stationäre Zustand stellt sich wesentlich schneller ein und die Elektroreduktion von Sauerstoff kann präziser betrachtet werden [BAR1]. Als empirisches Maß für die elektrokatalytische Aktivität bezüglich der ORR wird häufig der Sauerstoffreduktionsstrom bei etwa 300 mV vs NHE im Rückscan gemessen.

Wenn sich Methanol im Elektrolyten befindet, erhält man folgendes Diagramm:

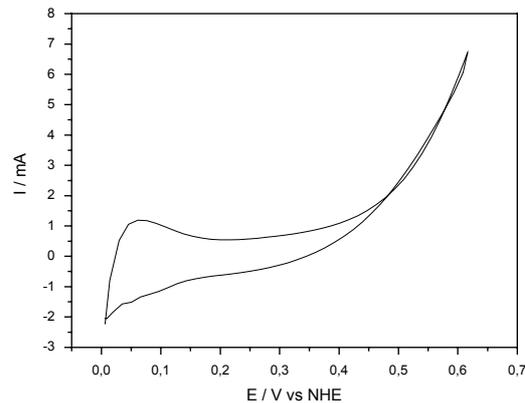


Abb. 28: Methanol-CV von Platin-Ruthenium in 0,5 M H_2SO_4 / 10 Gew% MeOH (selbst gemessenes Beispiel)

Da hier eine Platin-Ruthenium-Probe vermessen wurde, wurde das Methanol durch den bereits näher beschriebenen bifunktionalen Effekt mit Hilfe von OH-Spezies vollständig zu Kohlenstoffdioxid oxidiert. Daher erhält man neben dem Wasserstoffdesorptionspeak zwischen 0 mV vs NHE und 150 mV vs NHE einen zusätzlichen steilen Anstieg des Oxidationsstroms ab etwa 300 mV. Als Maß für die Aktivität des Katalysators bezüglich der Methanoloxidation wird normalerweise der Oxidationsstrom bei 600 mV vs NHE angegeben und gegebenenfalls noch flächennormiert.

Wird das Cyclovoltammogramm weiter in den positiven Spannungsbereich gefahren, so sind oft noch zwei weitere Peaks aufgrund der Methanoloxidation, einer im positiven Scan (M_P) und einer im negativen Scan (M_N) zu beobachten:

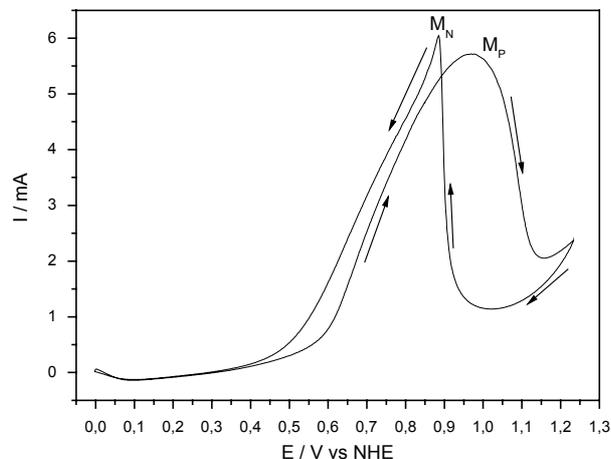


Abb. 29: Methanol-CV von Platin-Cobalt in 0,5 M H_2SO_4 / 10 Gew% MeOH (selbst gemessenes Beispiel)

Hu et al. begründen die Anwesenheit dieser Peaks mit der Coexistenz von Pt(0) und PtOH_{ads} im Rückscan. Der anodische Peak im Vorwärtsscan wird durch die Methanoloxidation erzeugt, während der kathodische Peak im Rückscan von der Oxidreduktion von Spezies, die nicht an der Hinreaktion teilgenommen haben, auf der Elektrodenoberfläche erzeugt wird [HU].

Methanol-CVs weisen oft einen verringerten Wasserstoffdesorptionsbereich im Vergleich zum methanolfreien Deckschichtdiagramm auf. Dies liegt in den meisten Fällen an chemisorbiertem Kohlenmonoxid, das bei der spontanen Reaktion der Methanolmoleküle mit oberflächlich oxidierten Katalysatorpartikeln beim Einfüllen des methanolhaltigen Elektrolyten entsteht und den Katalysator an diesen Stellen vergiftet. In einem methanolfreien Elektrolyten würden diese oxidierten Katalysatorpartikel im Rückscan bei etwa 700 mV vs NHE reduziert werden und könnten an der Unterpotentialabscheidung des Wasserstoffs teilnehmen [CAR1].

Wenn sich Ethanol im Elektrolyten befindet, erhält man folgendes Diagramm:

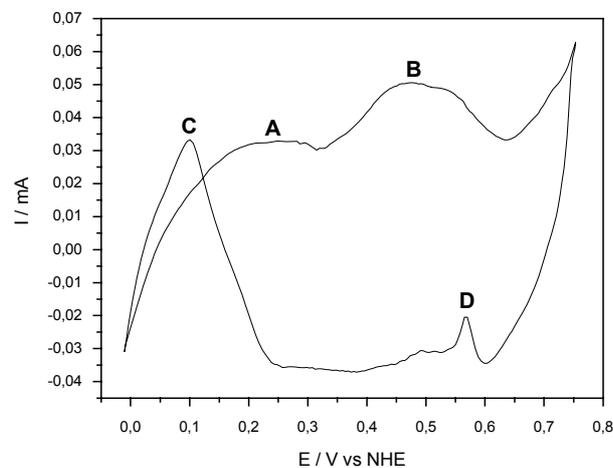


Abb. 30: Ethanol-CV von Platin-Ruthenium in 0,5 M KOH / 15 Gew% EtOH (selbst gemessenes Beispiel)

Man erkennt deutlich zwei Oxidationspeaks (A und B) im Vorwärtsscan, deren Höhe einen Hinweis auf die elektrokatalytische Aktivität bezüglich der Ethanoloxidation geben. Peak A wird durch die oxidative Desorption von CH₂CHO erzeugt, während Peak B durch die Oxidation und Desorption von CH₃COOH entsteht. Im Rückscan befindet sich ein anodischer Peak (C), dessen Position und Höhe stark von der Zusammensetzung und der Oberflächenstruktur des Katalysators abhängt. Nach Manohara und Goodenough stammt dieser Peak von der Desorption von unvollständig oxidierten Carbonylspezies, die im Vorwärtsscan erzeugt wurden [MAN1]. Song und Tsiakaras ordnen diesen Peak der weiteren Oxidation der bereits im Vorwärtsscan adsorbierten Ethanolpezies zu [SON]. Ein weiterer, meist kleinerer Peak (D) im Rückwärtsscan ist in manchen Fällen zusätzlich zu beobachten. Analog zum Cyclovoltammogramm mit methanolhaltiger Lösung wird dieser Peak erzeugt von der Oxidreduktion von Spezies, die nicht an der Hinreaktion teilgenommen haben [HU].

Bei korrosionsstabileren Legierungen als Elektrokatalysator kann das Cyclovoltammogramm bis zu höheren Potentialen gefahren werden. In diesem Fall beobachtet man ebenfalls die Peaks A, B und C, und zusätzlich einen starken anodischen Anstieg über 1 V vs NHE (E), der von der Entstehung von CO₂ erzeugt wird [ANJ]. Zusätzlich können mehrere Peaks in diesem Bereich beobachtet werden, die

durch die starke Gasentwicklung an der Arbeitselektrode aufgrund der Desorption des Kohlenstoffdioxids entstehen (F):

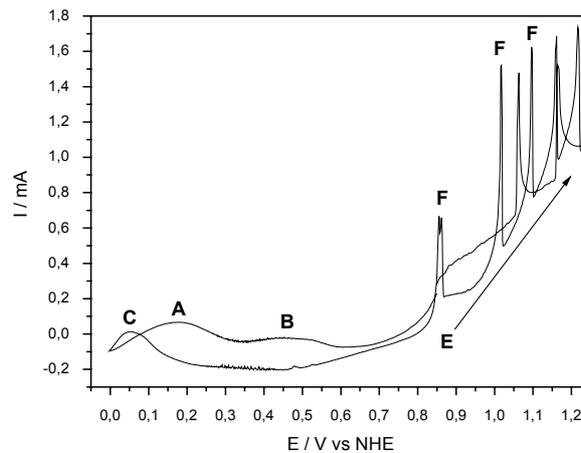


Abb. 31: Ethanol-CV von Platin-Cobalt in 0,5 M KOH / 15 Gew% EtOH (selbst gemessenes Beispiel)

3.3.3. Chronoamperometrie

Neben der Cyclovoltammetrie wird in dieser Arbeit auch die Chronoamperometrie zur Bestimmung der elektrokatalytischen Aktivität (ECA) der verschiedenen Katalysatormaterialien angewendet. Bei der Chronoamperometrie handelt es sich um eine Relaxationsmethode, bei der ein Potentialsprung erzeugt und der sich ändernde Strom betrachtet wird. Vorausgesetzt wird hierbei, dass die Durchtrittsreaktion so schnell ist, dass die Diffusion geschwindigkeitsbestimmend wird.

Zunächst wird ein Ruhe- oder Startpotential an die Arbeitselektrode angelegt, bei dem noch kein Umsatz des Analyten erfolgt. Durch plötzliche sprunghafte Änderung des Potentials auf einen zeitlich konstanten Wert beginnt die jeweilige Umsetzung (Oxidation oder Reduktion) an der Elektrodenoberfläche. Hierbei muss der Abfall der Störfunktion wesentlich schneller sein als die Systemantwort. Ist das bei t_0 (siehe Abb. 32) angelegte Potential so groß, dass an der Arbeitselektrode ein Elektronentransfer zwischen Elektrolyt und Elektrode ermöglicht wird, so wird der daraus resultierende fließende Strom durch die Cottrell-Gleichung in Abhängigkeit von der Zeit beschrieben.

Der Strom erreicht einen Maximalwert und fällt dann ab:

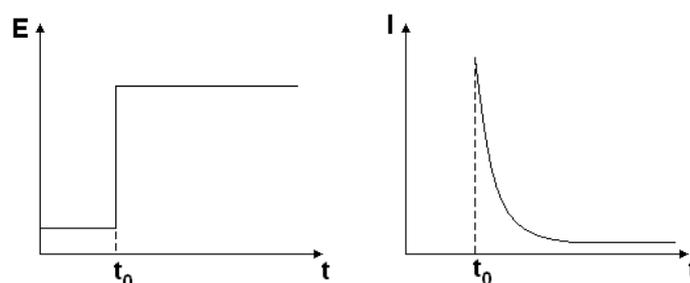


Abb. 32: Chronoamperometrie: Potentialverlauf und resultierender Strom

Proportional zum steigenden Konzentrationsgradient findet nun die Diffusion der oxidierten bzw. reduzierten Spezies statt. Der resultierende Strom hängt von der Stoffmenge ab, die zur Elektrodenoberfläche diffundiert. Hierbei bildet sich eine Diffusionsschicht, in der der Analyt verarmt. Der Einfluss der Diffusionsschicht auf den

Strom hängt davon ab, ob die Diffusion zur Elektrode planar oder hemisphärisch stattfindet. Die resultierenden Strom-Zeit-Diagramme können mit den Cottrell-Gleichungen für planare (Gl. 38) oder hemisphärische (Gl. 39) Diffusion [BAR] beschrieben werden:

$$I = \frac{nFA\sqrt{D}}{\sqrt{\pi t}} c \quad \text{Gl. 38}$$

$$I = nFADc \left[\frac{1}{\sqrt{\pi Dt}} + \frac{1}{r_0} \right] \quad \text{Gl. 39}$$

mit: I = Elektrolysestrom
n = Anzahl der übertragenen Elektronen
F = Faraday – Konstante (96485 C/mol)
D = Diffusionskoeffizient [m^2s^{-1}] der Spezies, die elektrochemisch umgesetzt wird
A = Elektrodenoberfläche
t = Zeit
c = Bulkkonzentration des umgesetzten Stoffes

Im Falle von planarer Diffusion kann ein permanenter Abfall des Stroms bis auf Null beobachtet werden, während der Strom bei hemisphärischer Diffusion einen konstanten Wert annimmt.

Speziell die Sauerstoffreduktion an Kathodenkatalysatoren wird mit dieser Technik untersucht [MAN, OCA, WIN, GUE]. Nach Sättigung des Elektrolyten mit Sauerstoff wird das Potential schlagartig von einem Wert, bei dem keine Sauerstoffreduktion stattfindet, zu einem Reaktionspotential, bei dem die Sauerstoffreduktion vollständig diffusionskontrolliert abläuft, geändert.

Während bei der Cyclovoltammetrie zur Angabe der ECA häufig eine ganze Reihe von Aspekten (Peakhöhe, Peakform, Peakfläche, Peaklage usw.) betrachtet werden muss, ist es bei der Chronoamperometrie möglich, die ECA auf einen bestimmten Zahlenwert, einen Reaktionsstrom zu einem festgelegten Zeitpunkt nach dem Potentialsprung, als empirisches Maß für die elektrokatalytische Aktivität zu reduzieren.

3.3.4. Rotating Disc Electrodes (RDE)

Bei vielen elektrochemischen Methoden wird die Elektrode relativ zum Elektrolyt bewegt. Diese Methoden, die den konvektiven Stofftransport der Reaktanten beinhalten, haben den Vorteil, dass die Geschwindigkeit des Stofftransports zur Elektrodenoberfläche normalerweise höher ist als nur durch Diffusion, so dass die Kinetik des Ladungstransfers über einen weiteren Potentialbereich zugänglich gemacht wird. Insbesondere für Reaktionen, an denen Gase beteiligt sind, die allgemein eine niedrige Löslichkeit von 10^{-4} bis 10^{-5} mol/dm³ haben, werden Methoden mit konvektivem Stofftransport notwendig. Darüber hinaus wird ein stationärer Zustand an der Elektrodenoberfläche viel schneller erreicht, und Messungen können präzise durchgeführt werden. Das Hilfsmittel der Wahl hierzu ist die rotierende Scheibenelektrode; Rotating Disc Electrode (RDE). Sie ist einfach aufgebaut und kann aus verschiedensten Materialien bestehen. Darüber hinaus wurden theoretische Lösungen unter stationärem Zustand für das hydrodynamische Problem der RDE gefunden, wie beispielsweise lineare Geschwindigkeitsprofile als Funktion der Rotationsgeschwindigkeit, der Viskosität und der Dichte. Diese Lösungen können für verschiedene Geometrien angewendet werden.

Die RDE besteht allgemein aus einer flachen Scheibenelektrode, die in einen nichtleitenden zylindrischen Halter eingebettet ist. Die Elektrodenoberfläche befindet sich senkrecht zur Rotationsachse. Während der Rotation wird der Elektrolyt in Richtung der Elektrode gesaugt. Im Zentrum der Elektrode herrschen Zentrifugalkräfte, die den Elektrolyt von dort radial nach außen schleudern:

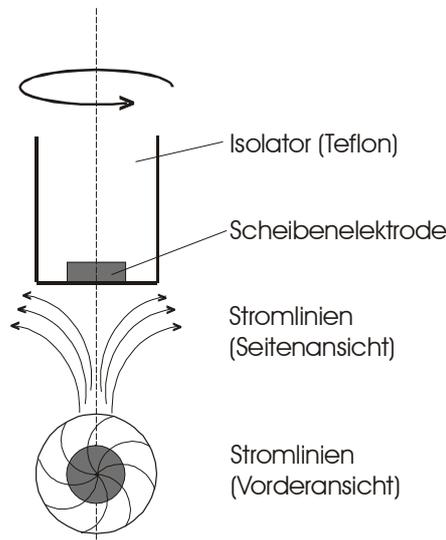


Abb. 33: Schema einer rotierenden Scheibenelektrode (RDE) mit Stromlinien

Levich führte als erster eine theoretische Abhandlung ein, in der angenommen wird, dass der Massentransport des Elektrolyten bis zu einer gewissen Distanz zur Elektrodenoberfläche konvektiv ist und die Diffusion erst danach einsetzt [BAR1]. Die Dicke der Diffusionsschicht δ_{RDE} ist gegeben durch:

$$\delta_{RDE} = 1,61D^{1/3} \nu^{1/6} \omega^{-1/2} \quad \text{Gl. 40}$$

mit: D = Diffusionskoeffizient des Reaktanden
 ν = kinematische Viskosität
 ω = axiale Rotationsgeschwindigkeit

Entsprechend obiger Gleichung hängt die Dicke der Diffusionsschicht nur von der Rotationsgeschwindigkeit ab und ist unabhängig vom Radius der Scheibenelektrode, im Gegensatz zu einer Elektrode in ruhendem Elektrolyt, wo die Diffusionsschicht mit der Zeit bis zur natürlichen Konvektion wächst. Nicht nur deshalb ist die Diffusionsschicht um ein bis zwei Größenordnungen kleiner (ca. 20 μm anstatt 500 μm) und ein stationärer Zustand wird schneller erreicht und wird extern kontrollierbar. Wenn man das Fick'sche Gesetz verwendet, kann man die an der Scheibenelektrode gemessene Stromdichte durch die Konzentration der Reaktanden im Elektrolyt c_0 und an der Elektrodenoberfläche c_s ausdrücken:

$$j = nF \frac{D}{\delta} (c_0 - c_s) \quad \text{Gl. 41}$$

Wenn die Reaktionsgeschwindigkeit signifikant schneller ist als die Diffusion, geht c_s gegen Null und die Stromdichte wird diffusionskontrolliert und kann folgendermaßen beschrieben werden:

$$j_D = nF \frac{D}{\delta} c_0 \quad \text{Gl. 42}$$

Wenn man den Ausdruck für die Dicke der Diffusionsschicht an der RDE (Gl. 40) in Gleichung Gl. 42 einsetzt, so erhält man die *Levich-Gleichung* für die diffusionskontrollierte Stromdichte an der RDE:

$$j_{D,RDE} = 0,620 nF c_0 D^{2/3} \nu^{-1/6} \omega^{1/2} = B c_0 \omega^{1/2} \quad \text{Gl. 43}$$

Folglich ist der diffusionskontrollierte Strom zeitunabhängig und nur von der Rotationsgeschwindigkeit bestimmt. Es muss erwähnt werden, dass die Konstante *B* in der Literatur nicht einheitlich verwendet wird. Wie auch immer bezeichnet beinhaltet sie die Bulkkonzentration c_0 der Reaktanden.

3.3.5. Impedanzspektroskopie

Während bisher ausschließlich stationäre elektrochemische Messmethoden beschrieben wurden, wird in diesem Kapitel die elektrochemische Impedanzspektroskopie als instationäre Messmethode vorgestellt. Die am häufigsten verwendete Zeitfunktion ist hierbei die sinusförmige Änderung des Potentials. Der Vorteil bei instationären Messmethoden besteht darin, dass die elektrochemische Gesamtreaktion aufgetrennt werden kann in einzelne Teilvorgänge mit unterschiedlichen Zeitkonstanten.

Man erhält den Wechselstromwiderstand, die so genannte Impedanz, indem man dem Ruhepotential an der Arbeitselektrode eine Wechselspannung überlagert [HAM]. Bei der Aufnahme eines Impedanzspektrums wird jeweils eine Frequenz ω eingestellt, die jeweilige Impedanz gemessen und anschließend die Frequenz variiert. Somit erhält man für einen Satz von Frequenzen das Impedanzspektrum, das in vielen Fällen als Nyquist-Diagramm dargestellt wird.

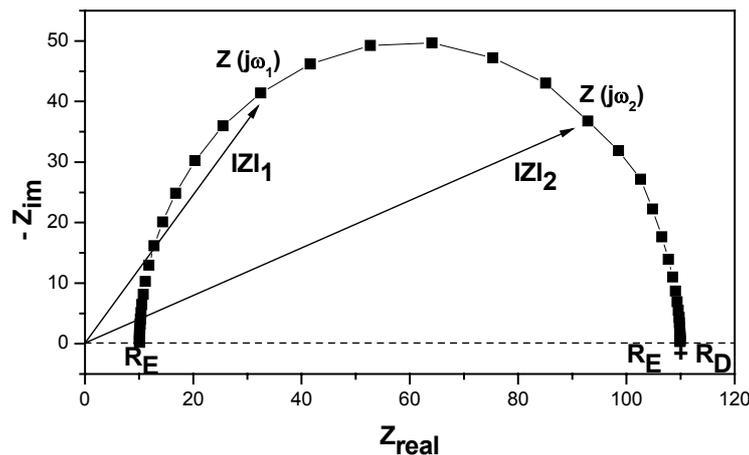


Abb. 34: Nyquist-Diagramm

Mit: Z_{real} = Realteil der Impedanz
 Z_{im} = Imaginärteil der Impedanz
 R_E = Elektrolytwiderstand
 R_D = Durchtrittswiderstand

Mit diesen Diagrammen können vor allem der Durchtrittswiderstand und der Elektrolytwiderstand bestimmt werden. Die Bestimmung des Elektrolytwiderstandes ist in dieser Arbeit sehr wichtig, da hiermit die so genannte IR-Korrektur der Cyclovoltammogramme durchgeführt werden kann. Die Spannung im Cyclovoltammogramm wird hierbei um den mit der Impedanz multiplizierten Wert $U=IR$ korrigiert.

3.3.6. Scanning Electrochemical Microscopy

Das rasterelektrochemische Mikroskop SECM (Scanning Electrochemical Microscope) ist verwandt mit dem Rastertunnelmikroskop. Bei SECM wird eine Ultramikroelektrode (Tip) rasterförmig in wenigen Mikrometern Abstand über die zu untersuchende Probenoberfläche bewegt. Aus der Umsetzung von gelösten redoxaktiven Spezies an der Tipelektrode resultiert ein Faraday'sches Stromsignal, das als Funktion des Messortes aufgetragen wird. Die erhaltenen dreidimensionalen Abbildungen enthalten Informationen über die Morphologie und die lokale Leitfähigkeit des Substrates. Bei manchen SECM-Experimenten wird eine ionenselektive Elektrode (ISE ion-selective electrode) als Tip verwendet [MIR] [BAR].

Im Generator- / Kollektormodus [UNW] werden durch elektrochemische oder chemische Reaktionen an der Probenoberfläche neue Spezies gebildet und diese nach Diffusion zur Ultramikroelektrode anschließend detektiert. Als besonders vielseitig erweist sich der Rückkopplungsmodus, da er keine elektrische Kontaktierung der Probe voraussetzt. Bereits zu Beginn des Experiments enthält der Elektrolyt eine redoxaktive Spezies. Die Probenoberfläche bestimmt den Wert des Stromsignals. Die Auflösung der Messmethode wird durch die Dimension des Tips begrenzt. Sehr kleine Tips erzeugen einen geringen Strom, dessen Messbarkeit begrenzt ist. Strukturen mit Abmessungen von 500 nm bis 100 μm können in isolierter Form nachgewiesen werden.

Eine typische Messanordnung ist in der folgenden Abbildung dargestellt:

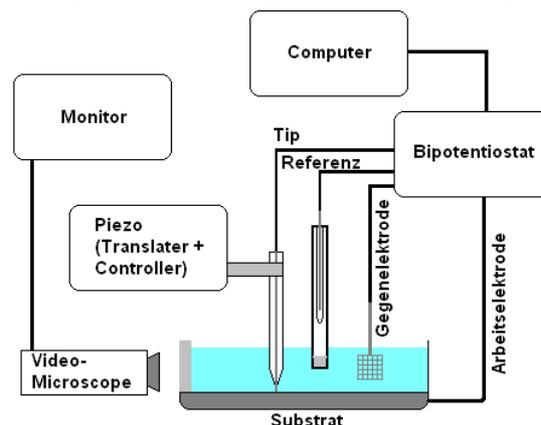


Abb. 35: Messanordnung SECM

Hier werden piezoelektrische Positionierer verwendet, die den Tip bei Scangeschwindigkeiten von wenigen $\mu\text{m/s}$ in alle drei Achsen bewegen können. Tip- und Substratpotential werden mit einem Bipotentiostat simultan kontrolliert.

Mit einem Videomikroskop kann man den Tip bei Annäherung an das Substrat beobachten.

Die wichtigste Komponente bei SECM ist der Tip. Normalerweise werden Tips mit einer eingebetteten Scheibenform verwendet. Scheibenförmige Tips werden hergestellt,

indem man mikroskopisch dünne Drähte (aus Gold, Platin oder Kohlenstoff) in Glasröhrchen einschmilzt. Das Ende des Röhrchens wird dann poliert und man erhält eine eingebettete Scheibe. Der Tip wird dann so geschliffen, dass der Glaskörper an der Spitze konisch verläuft. Diese geometrische Form erlaubt dem Tip, sich stärker an die Probe anzunähern. Die Elektrode hat typischerweise einen Radius von 1 bis 20 μm . Der Radius des Glasröhrchens ist bis zu 10 mal größer. Eine gängige Variante von SECM ist das so genannte Feedback Imaging [MIR]. Zwischen Tip und Substrat wird ein Mediator einem Redoxprozess unterzogen:

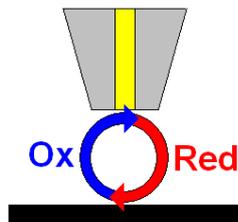


Abb. 36: Feedback Imaging: Redoxmechanismus bei SECM

Die Substratoberfläche verändert bzw. stört das Tip-Signal auf charakteristische Weise. Und liefert so Informationen über Struktur und Aktivität.

Das Feedback Imaging ist in zwei Modi, dem Positive Feedback und dem Negative Feedback unterteilt.

Im Positive Feedback wird am Tip die Oxidationsstufe des Redoxmediators verändert. Erst am Substrat kehrt der Mediator wieder in seine ursprüngliche Oxidationsstufe zurück. Dies kann elektrochemisch, chemisch oder enzymatisch erfolgen. Je näher sich der Tip am Substrat befindet, umso höher ist die Regenerationsrate des Mediators und umso höher wird der Strom am Tip I_T :

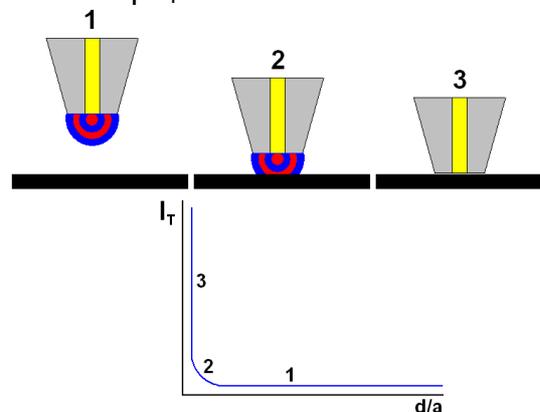


Abb. 37: SECM: Positive Feedback

Dieser Verlauf wird durch folgende Gleichung beschrieben:

$$I_T = 4nFDca \quad \text{Gl. 44}$$

mit: c = Konzentration der Redox-Spezies
 D = Diffusionskoeffizient
 a = Tip-Radius

Im Gegensatz dazu entsteht der Negative Feedback durch physikalische Blockierung der Diffusion des Mediators zur Oberfläche der Tip-Elektrode. Dies bewirkt einen Abfall des

Tip-Stroms. Je näher der Tip an die Substratoberfläche gelangt, desto geringer wird der Tip-Strom I_T .

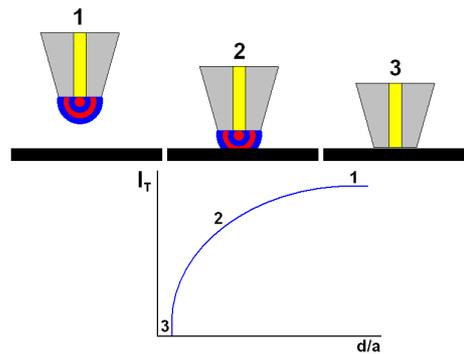


Abb. 38: SECM: Negative Feedback

Eine für diese Arbeit sehr wichtige Methode, der Oxygen Competition Mode, ist eine spezielle Variante des SECM, die auch in dieser Arbeit angewendet wurde. Das Experiment verläuft in drei Schritten:

Zunächst wird ein Ruhepotential an Tip und Substrat angelegt (üblicherweise 500 mV vs NHE) und der Tip in Position gebracht. Im zweiten Schritt wird am Tip Sauerstoff angelegt. Bei ca. 1400 mV vs NHE wird am Tip Sauerstoff abgeschieden, dessen Menge über Strom und Zeit genau kontrolliert werden kann. Das Substrat befindet sich zu diesem Zeitpunkt noch im Ruhepotential. Im letzten Schritt wird an Substrat und Tip ein Potential von etwa 0 mV vs NHE angelegt. Nun reduzieren Tip und Substrat Sauerstoff. Dabei treten beide in Konkurrenz zueinander. Je aktiver der Katalysator ist, desto weniger Sauerstoff steht dem Tip zur Verfügung und desto geringer wird der Sauerstoffreduktionsstrom am Tip.

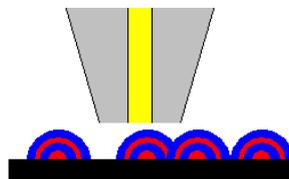


Abb. 39: SECM: Oxygen Competition Mode

Abb. 40 zeigt den Spannungsverlauf von Tip (Generatorelektrode, rot) und Substrat (Arbeitselektrode, blau) mit der Zeit:

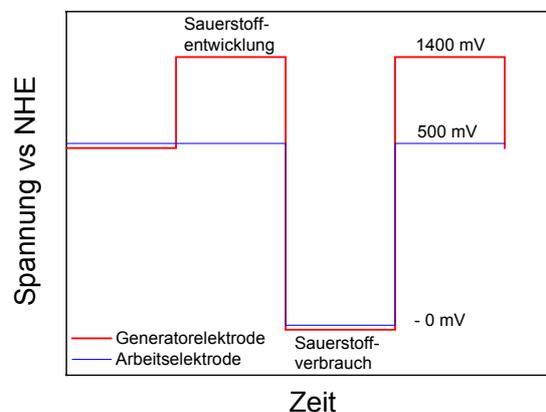


Abb. 40: SECM: Spannungsprofil zum Oxygen Competition Mode

Diese Methode erhöht die Auflösung des SECM, da die aktiven Zentren des Substrates kleiner sind als der Radius des Tips.

Die oben beschriebene Sauerstoffgenerierung kann auch makroskopisch zur Bestimmung der ORR-Aktivität (ORR = Oxygen Reduction Reaction) von Kathodenkatalysatoren verwendet werden. Üblicherweise wird der Elektrolyt mit Sauerstoff gesättigt, indem man das Gas über eine Glasfritte zuführt. Alternativ kann aber auch hier über einen Bipotentiostaten eine weitere Elektrode, die Generatorelektrode gesteuert werden. An dieser wird dann zunächst Sauerstoff erzeugt (1400 mV vs NHE) und dann ein Ruhepotential angelegt (500 mV vs NHE). Während an der Generatorelektrode das Ruhepotential anliegt, kann an der Arbeitselektrode die ORR erfolgen, ohne dass die Generatorelektrode in Konkurrenz steht.

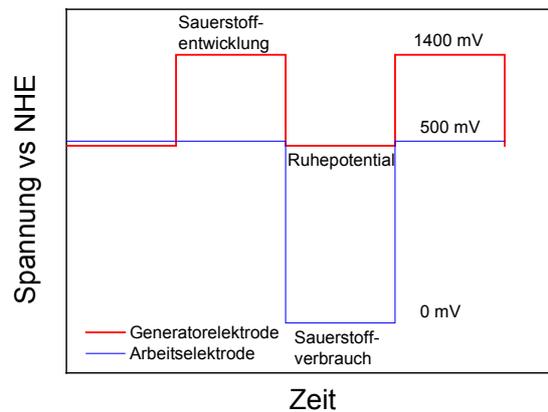


Abb. 41: Spannungsprofil zum Oxygen Competition Mode; makroskopisch

Wie bereits erwähnt, wurde der Oxygen Competition Mode zur Betrachtung der elektrokatalytischen Aktivität in dieser Arbeit herangezogen. Hierzu wurde der Katalysator auf Glaskohlenstoff abgeschieden. Die Hälfte des Katalysators wurde vom Substrat entfernt. Befindet sich der Tip über dem Katalysator, so wird der größte Teil des zuvor generierten Sauerstoff am Substrat verbraucht. Wenn sich der Tip dagegen über dem Glaskohlenstoff befindet, verbraucht der Tip den meisten Sauerstoff und der Strom I_T steigt:

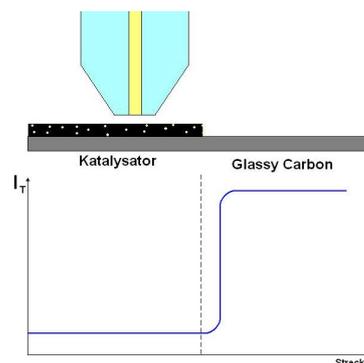


Abb. 42: SECM: Katalytische Aktivität über Oxygen Competition Mode

Aufgrund der Breite des Tips steigt das Stromsignal etwas später, nachdem der Tip die Kante zwischen Katalysator und Glaskohlenstoff passiert hat.

Mit dieser Methode ist es möglich, Katalysatoren und deren Aktivität miteinander zu vergleichen. Allerdings reicht die Auflösung nicht aus, um einzelne Katalysatorpartikel zu untersuchen.

3.4. Benetzung hydrophober und ultrahydrophober Oberflächen

In diesem Kapitel werden die Grundlagen für das Verständnis von Benetzungsvorgängen auf hydrophoben und ultrahydrophoben Oberflächen dargelegt. Diese finden im weiteren Verlauf Anwendung im Bereich der Beschichtung und Elektrodeposition von Precursorschichten auf Gasdiffusionselektroden.

Oberflächen, die durch Wasser oder wässrige Substanzen nur schlecht oder überhaupt nicht benetzt werden, bezeichnet man als hydrophob oder wasserabweisend.

Unpolare Stoffe wie Fette, Wachse und Alkohole mit langen Alkylresten, Alkane, Alkene etc. sind hydrophob. Oberflächen mit einem Kontaktwinkel über 90° gegenüber Wasser werden als hydrophob bezeichnet. Hydrophobe Oberflächen bestehen in der Regel aus hydrophoben Substanzen oder sind von diesen bedeckt. Beispiele sind die Beschichtung von Oberflächen mit PTFE oder die Imprägnierung mit hydrophoben Stoffen wie Wachs oder Paraffin.

Ein Extremfall einer hydrophoben Oberfläche ist die Oberfläche der Lotusblüte, deren Oberfläche einen Kontaktwinkel von über 160° aufweist. Dieser Effekt kann nur durch eine besondere Oberflächenstruktur erzielt werden. Oberflächen, die einen Kontaktwinkel von über 150° gegenüber Wasser besitzen, werden als ultrahydrophob oder superhydrophob bezeichnet. Häufig spricht man auch von dem so genannten *Lotuseffekt*.

Die im Folgenden betrachteten Benetzungssysteme bestehen prinzipiell aus einer flüssigen Phase in Kontakt mit einer festen Phase, umgeben von einer Gasphase. Da auf die Phasenteilchen an der Kontaktfläche zwischen Flüssigkeit und fester Phase Adhäsionskräfte wirken, besitzen diese eine potentielle Energie E_{Ob} , die proportional zum Oberflächeninhalt A ist [GER]:

$$E_{Ob} = \sigma A \quad \text{Gl. 45}$$

mit: σ = spezifische Oberflächenenergie oder Oberflächenspannung

Phasenteilchen an einer Grenzfläche, auf welche neben Kohäsions- auch Adhäsionskräfte wirken, besitzen eine Grenzflächenenergie. Hierbei bildet sich eine Grenzflächenspannung $\sigma_{solid-liquid}$ aus. Diese steht mit der Oberflächenspannung σ_{solid} der festen Phase und der Oberflächenspannung σ_{liquid} der flüssigen Phase in folgendem Zusammenhang:

$$\sigma_{solid-liquid} = \sigma_{solid} + \sigma_{liquid} - E_A \quad \text{Gl. 46}$$

mit : E_A = Adhäsionsarbeit, die man aufbringen muss, um feste und flüssige Phase zu trennen

Die zentrale Kenngröße eines Benetzungssystems ist der Kontaktwinkel θ , der sich an der Kontaktlinie zur Dreiphasengrenze zwischen Flüssigkeit, Feststoff und Gasphase ausbildet.

Man unterscheidet grundsätzlich zwischen der Benetzung so genannter idealer und realer Oberflächen. Die Benetzung idealer Oberflächen wird mit der *Young*-Theorie betrachtet. Eine ideale Oberfläche besitzt hierbei keinerlei Rauigkeit. Im Gegensatz hierzu besitzen reale Oberflächen eine unterschiedlich ausgeprägte Rauigkeit. Hierbei unterscheidet man wiederum zwischen homogen benetzten Oberflächen, die mit Hilfe der *Wenzel*-Theorie betrachtet werden und heterogen benetzten Oberflächen, deren Betrachtung nach der *Cassie*-Theorie erfolgt [ERB].

Im Folgenden werden nun die einzelnen Theorien näher erläutert.

3.4.1. Young

Im einfachsten Modell befindet sich ein Flüssigkeitstropfen auf einer idealen Oberfläche. Eine ideale Oberfläche ist dadurch gekennzeichnet, dass sie keine Rauigkeit besitzt, chemisch homogen, gegenüber der Flüssigkeit unlöslich und nicht reaktiv ist. Für den Kontaktwinkel dieses Systems gilt die Gleichung von Young, die das Gleichgewicht zwischen drei Kräften beschreibt: Oberflächenspannung zwischen Fester und flüssiger Phase γ_{SL} ; zwischen fester und gasförmiger Phase γ_{SV} ; und zwischen flüssiger und gasförmiger Phase γ_{LV} [YOU]:

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} \quad \text{Gl. 47}$$

mit: γ_{SL} : Grenzflächenspannung fest-flüssig
 γ_{LV} : Oberflächenspannung der Flüssigkeit
 γ_{SV} : Oberflächenspannung des Feststoffs

Der Kontaktwinkel wird vom Flüssigkeitstropfen und der Dreiphasenzone gebildet:

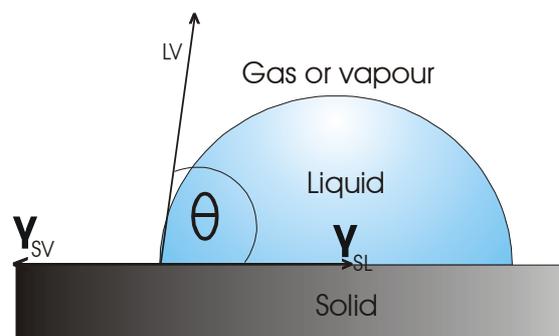


Abb. 43: Benetzung einer idealen Oberfläche nach Young

Der Young-Kontaktwinkel wird auch als *intrinsischer Kontaktwinkel* bezeichnet. Der Gleichgewichtszustand des Dreiphasensystems existiert bei minimaler freier Enthalpie, bei dem die Summe der Horizontalkomponenten der Oberflächenspannungen Null wird. Bei einem Young-Kontaktwinkel über 90° wird die Oberfläche als intrinsisch hydrophob bezeichnet. Bei diesen Winkeln ist die spezifische Oberflächenenergie σ_{solid} geringer als die Grenzflächenspannung $\sigma_{solid-liquid}$.

3.4.2. Wenzel

Der maximale intrinsische Kontaktwinkel beträgt etwa 120° und kann von Wassertröpfchen auf Oberflächen mit extrem geringer Oberflächenenergie wie beispielsweise Teflon gebildet werden [MIW]. Um größere Kontaktwinkel zu erreichen, muss die Oberfläche eine bestimmte Rauigkeit aufweisen. Bei diesen Systemen erfolgt demnach der Übergang von idealen zu realen Oberflächen. Reale Oberflächen besitzen eine Oberflächenrauheit, die das Benetzungsverhalten des Flüssigkeitstropfens beeinflusst. Im folgenden werden nun raue Oberflächen betrachtet, an deren mikroskopischen Neigungen der Topographie entlang der Dreiphasenkontaktlinie lokale mikroskopische Kontaktwinkel θ_{ac} (actual contact angle), die messtechnisch nicht zugänglich sind [MAR7, MAR8], zusätzlich zum makroskopischen Kontaktwinkel θ_{ap} (apparent contact angle) gebildet werden:

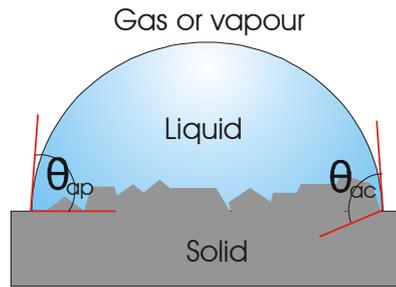


Abb. 44: homogene Benetzung einer realen Oberfläche nach Wenzel

Man bezeichnet eine Benetzung, bei der die Flüssigkeit in alle Kavitäten und Poren des Substrates eindringt, als homogene Benetzung. Für diese Substrate ergibt sich der Kontaktwinkel θ_{ap} nach Wenzel [WEN]:

$$\cos \theta_{ap} = r \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} = r \cos \theta \quad \text{Gl. 48}$$

mit r = Rauigkeitsfaktor

Da die mikroskopischen Kontaktwinkel den makroskopischen Kontaktwinkel beeinflussen, selbst aber nicht bestimmbar sind, wird der so genannte Rauigkeitsfaktor r eingeführt:

$$r = \frac{\text{real surface area}}{\text{apparent surface area}} \quad \text{Gl. 49}$$

Er stellt das Verhältnis zwischen der tatsächlichen Oberfläche zur makroskopischen Oberfläche dar. So besitzt beispielsweise eine Probe mit einer Größe von 1 cm^2 und einer durch ihre raue Oberfläche erzeugte tatsächliche Oberfläche von 5 cm^2 den Rauigkeitsfaktor 5. Der Rauigkeitsfaktor r erhöht hierbei die Hydrophobizität.

3.4.3. Cassie und Baxter

Kommt es bei der Benetzung einer realen Oberfläche zur Bildung von Luftkavitäten in den Vertiefungen der Topographie, spricht man von heterogener Benetzung. In diesem Fall bewirken die chemische Zusammensetzung und raue Struktur der Oberfläche, dass die Flüssigkeit aufgrund ihrer Oberflächenspannung nicht in der Lage ist, sie vollständig zu benetzen:

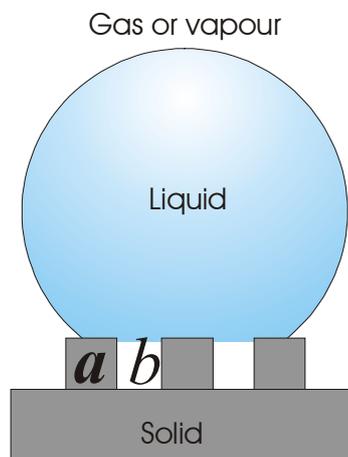


Abb. 45: heterogene Benetzung einer realen Oberfläche nach Cassie

Der Tropfen bildet auf der unbenetzten Phase einen Kontaktwinkel von 180° . Für den stabilsten makroskopischen Kontaktwinkel θ_{ap} formulierten Cassie und Baxter folgenden Zusammenhang mit dem Young-Kontaktwinkel [CAS]:

$$\cos \theta_{ap} = f \cos \theta_{ac} + (1-f) \cos 180^\circ = f \cos \theta_{ac} + f - 1 \quad \text{Gl. 50}$$

Hierbei beschreibt f den benetzten Flächenanteil des Substrats:

$$f = \frac{\Sigma a}{\Sigma(a+b)} \quad \text{Gl. 51}$$

Dieses Phänomen entsteht beispielsweise an porösen PTFE-Substraten mit Poren von 0,2 bis 0,5 μm und setzt ein Verhältnis zwischen Tropfengröße und lateraler Ausdehnung der Rauheitsstrukturen von mindestens zwei bis drei Größenordnungen [MAR6, BRA1] voraus. Dieser Effekt tritt vor allem bei ultrahydrophoben Oberflächen auf. Oberflächen werden im allgemeinen als ultrahydrophob bezeichnet, wenn sie einen Kontaktwinkel von über 150° gegenüber von Wasser aufweisen [ERB1]. In der Natur findet man zahlreiche Beispiele für ultrahydrophobe Oberflächen wie die der Lotusblüte oder Insektenflügel [BAR2, CER], deren Struktur häufig industriell nachgeahmt wird.

In dieser Arbeit wurde mit Gasdiffusionselektroden gearbeitet, deren Zusammensetzung und Struktur eine Hydrophobizität bzw. Ultrahydrophobizität aufweisen. Diese Eigenschaft wird insbesondere zur Anwendung in Brennstoffzellen genutzt, um zu verhindern, dass sich die Poren, die zum Transport gasförmiger Edukte und Produkte dienen, mit Wasser füllen. Es wurden so genannte statische Kontaktwinkelmessungen durchgeführt, um die Hydrophobizität von Gasdiffusionsschichten zu bestimmen. Hierzu wird die Kontur eines Flüssigkeitstropfens bei seitlicher Beobachtung parallel zur Substratoberfläche erfasst und ausgewertet. Auf einer rauhen Oberfläche stellt der messbare makroskopische Kontaktwinkel eine Mittelung der mikroskopischen Kontaktwinkel entlang des Substrates dar [DEC]. Der Tropfen wurde automatisch über eine Dosiereinheit auf die Oberfläche abgesetzt. Der Tropfen wurde rückseitig diffus beleuchtet und mit Hilfe eines Videosystems erfasst.

3.5. Analyse mittels XRD, EDX, TEM und REM

Es gibt eine Reihe von Eigenschaften, die die Qualität oder die Leistungsfähigkeit einer Katalysatorschicht kennzeichnen. Wichtige Charakteristika sind unter anderem die Kristallitgröße und die Verteilung des Edelmetallkatalysators. Je kleiner die Katalysatorpartikel sind, umso größer wird deren Oberfläche. Eine Agglomeration der Partikel würde hingegen die elektrochemisch aktive Oberfläche verringern. Daher ist es wichtig, sowohl die Kristallitgröße der Partikel, als auch die Agglomeratgröße zu kennen.

Die Röntgenbeugung stellt eine wichtige Methode zur Bestimmung von Kristallstrukturen und Legierungszusammensetzungen dar und kann zur Bestimmung der Kristallitgrößen herangezogen werden [SPI] [DIN].

Die Verbreiterung der Reflexe bei Substanzen mit einer Kristallitgröße unter 1000 nm dient als Maß zur Abschätzung der Kristallitgröße nach Scherrer. Folgende Gleichung ergibt den Zusammenhang zwischen volumengewichteter Säulenlänge L_{volume} , der Scherrerkonstante K_{Scherrer} , der Wellenlänge λ , dem Beugungswinkel θ und der Halbwertsbreite (FWHM) des Reflexes:

$$FWHM = \frac{K_{Scherrer} \cdot \lambda}{L_{volume} \cdot \cos \theta} \quad \text{Gl. 52}$$

Für kubische Systeme beträgt die Scherrerkonstante 0,89. Wenn man voraussetzt, dass die Kristalle kugelförmig sind, kann man die volumengewichtete Säulenlänge in den volumengewichteten Kristallitdurchmesser konvertieren:

$$L_{volume} = \frac{3}{4} D_{volume} \quad \text{Gl. 53}$$

Eine weitere Analyseverfahren stellt die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) dar. Sie ist eine Abbildungsmethode, die in der Katalyse hauptsächlich genutzt wird, um Größe, Form und Anordnung von Partikeln zu untersuchen. Nützliche Informationen über Ordnungsgrad und Defekte können selbst im Nanometerbereich erhalten werden. Mit elektronenmikroskopischen Verfahren kann man die einzelnen Partikel der Katalysatorschicht direkt betrachten, während mit der Röntgendiffraktometrie nur indirekt und über Größenverteilungen und volumengewichtete Größen charakterisiert werden kann. Der Nachteil besteht allerdings darin, dass dieses Verfahren zeitintensiver und mit höheren Kosten verbunden ist als die Röntgendiffraktometrie. Darüber hinaus sind elektronenmikroskopische Verfahren mit der Zerstörung der Probe verbunden und nicht notwendigerweise repräsentativ, da nur ein kleiner Ausschnitt der Probe betrachtet wird.

Die Morphologie der Katalysatorschichten und Gasdiffusionselektroden wurde in dieser Arbeit unter anderem auch mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie (REM) untersucht. Obwohl ein großer Teil der REM-Aufnahmen im Vergrößerungsbereich des Lichtmikroskops angefertigt werden, wird in vielen Fällen dennoch auf das Rasterelektronenmikroskop zurückgegriffen, da dieses eine wesentlich höhere Tiefenschärfe als das Lichtmikroskop besitzt. Des Weiteren besitzt das REM einen sehr breiten Vergrößerungsbereich von 10-fach bis 100 000-fach. Die Präparationsverfahren für REM sind in der Regel einfacher als für TEM, da hier in vielen Fällen die Probe als Ganzes untersucht werden kann.

Ebenso wie die XRD-Analyse dient auch die energiedispersive Röntgenmikroanalyse (EDX) in dieser Arbeit der Untersuchung der verschiedenen Legierungen bezüglich ihrer Zusammensetzung. Für die quantitative Analyse einer Probe im EDX sind Programme kommerziell erhältlich, die zusammen mit großen Elementdatenbanken arbeiten. In den meisten Fällen erfolgt dies mit Hilfe der so genannten ZAF-Quantifizierung [FLE]. Dieses Verfahren wurde auch in der vorliegenden Arbeit verwendet. Diese Korrekturmethode besteht aus drei Korrekturen Z, A und F.

- Z-Faktor:

Bezieht sich auf die Auswirkung der Ordnungszahl des Elementes in der Probe verglichen mit dem Standard und ist zusammengesetzt aus zwei Unterfaktoren R und S:

- R-Faktor:
Kompensiert den Rückstreueffekt. In der Probe wird eine andere Anzahl von Elektronen rückgestreut als im Standard. In den meisten Fällen werden in der Probe mehr Elektronen rückgestreut. Daher ist R größer als 1.
- S-Faktor:

Kompensiert die Wirkung des Bremsvermögens. Das Bremsvermögen der Probe ist meistens größer als das des Standards, so dass im Standard mehr Elektronen erzeugt werden. Daher ist S kleiner als 1.

Der gesamte Z-Faktor setzt sich dann folgendermaßen zusammen:

$$Z = R(>1) \cdot S(<1) \qquad \text{Gl. 54}$$

- A-Faktor:

Bezieht sich auf die Unterschiede der Röntgenabsorption zwischen der Probe und dem Standard. Da die Röntgenabsorption durch die Beschleunigungsspannung und den Aufnahmewinkel beeinflusst wird, müssen diese Bedingungen bei allen Messungen konstant gehalten werden.

- F-Faktor:

Bezieht sich auf die Unterschiede der Fluoreszenz zwischen der Probe und dem Standard. Da die Fluoreszenz ebenfalls durch die Beschleunigungsspannung und den Aufnahmewinkel beeinflusst wird, müssen diese Bedingungen bei allen Messungen konstant gehalten werden.

Die Werte für die ZAF-Korrektur werden in der Regel mit einer Quantisierungs-Software berechnet.

4. Experimenteller Teil

4.1. Elektrochemische Zellen und Elektroden

- Gegenelektroden:

Als Gegenelektroden wurde in dieser Arbeit hauptsächlich Platin verwendet, da es eine gute Korrosionsbeständigkeit und eine hohe Leitfähigkeit besitzt. Des Weiteren lässt sich Platin durch Ausglühen über offener Flamme von den meisten Verunreinigungen befreien. Die Abscheidungen wurden mit einem platinieren Titannetz der Firma Wieland Dental, Pforzheim durchgeführt.

- Referenzelektroden:

Als Referenzelektroden wurden Quecksilber / Quecksilbersulfatelektroden ($\text{Hg} / \text{HgSO}_4$) in 0,5 molarer Schwefelsäure verwendet. Das Ruhepotential dieser Elektroden liegt bei etwa 650 mV vs NHE (d.h. -650 mV vs Hg/HgSO_4 entspricht 0 mV vs NHE). Sämtliche Experimente wurden gegen NHE umgerechnet, indem das Ruhepotential der Quecksilber / Quecksilbersulfatelektrode zu dem gemessenen Potential hinzuaddiert wurde. Das Ruhepotential der Referenzelektroden wurde durch Messungen gegen eine Standardwasserstoffelektrode regelmäßig kontrolliert, indem ein Deckschichtdiagramm an wasserstoffgesättigter 0,5 molarer Schwefelsäure gemessen und das Potential der Wasserstoffadsorption bestimmt wurde.

- Elektrolyt:

Sämtliche elektroanalytischen Experimente wurden in 0,5 molarer Schwefelsäure sowie in 0,5 molarer Kalilauge durchgeführt. Die Elektrolyte wurden mit Reinstwasser (Anlage der Firma Millipore; spezif. Leitfähigkeit $1,8 \cdot 10^{-7} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) angesetzt.

Sämtliche alkoholischen Elektrolytlösungen wurden mit Alkoholen in HPLC-Qualität angesetzt.

- Ex-Situ-CV-Zelle:

Eine speziell angefertigte Probenhalterung dient als Elektrolytgefäß und gewährleistet gleichzeitig einen ausreichenden Anpressdruck der Nafionmembran auf das 1 cm² große Substrat:

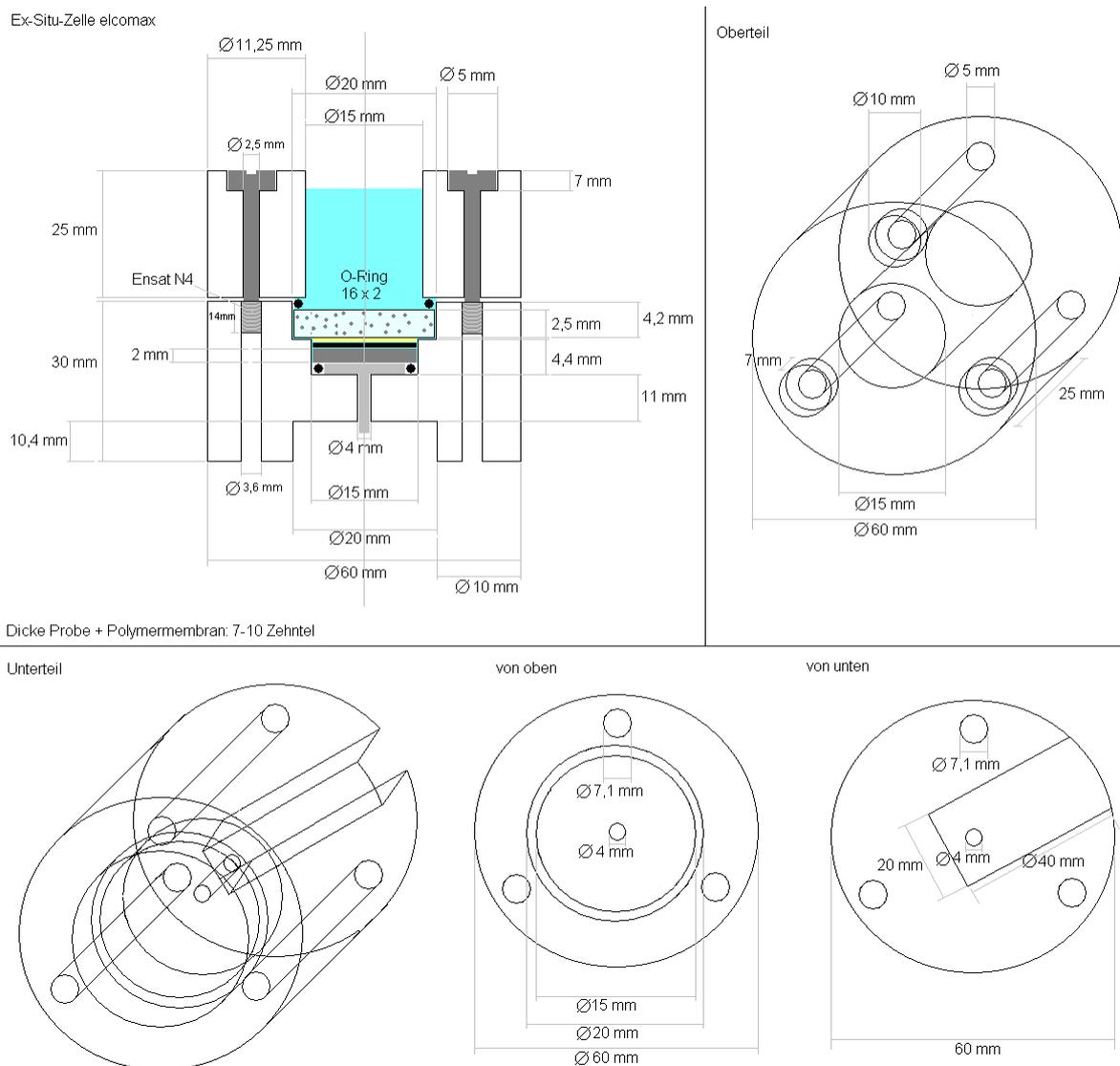


Abb. 46: Ex Situ-Zelle für elektroanalytische Experimente (Aufbau der Elektrolytkammer von unten nach oben: Kontaktierungsschraube (V4A; vergoldet), Glaskohlenstoffscheibe, Probe, Nafionmembran, Glasfritte, Elektrolytraum)

Zur Durchführung elektroanalytischer Experimente mit Nafion als Festelektrolyt wird die Nafionmembran mit einer Glasfritte (Porosität 3) auf das Substrat gepresst. Auf die Nafionmembran wird Schwefelsäure gefüllt. Dadurch werden sowohl die ionenleitende Kontaktierung zu Referenz- und Gegenelektrode sowie eine kontinuierliche Befeuchtung der Nafionmembran gewährleistet.

In dieser Zelle wurden die Impedanz- und CV-Experimente durchgeführt.

- Rotierende Scheibenelektrode mit Elektrolysezelle :

Die Experimente an der rotierenden Scheibenelektrode RDE wurden an einem Modell 616 der Firma Princeton Applied Research durchgeführt. Der Probenhalter bestand aus einer selbst angefertigten Scheibe aus POM, auf die die Probe aufgeklebt und von der Rückseite mit Hilfe einer Edelstahlfeder kontaktiert wurde. Die Elektrolysezelle bestand aus einem thermostatisierbaren Gefäß, in dem die Referenz- und Gegenelektrode sowie eine Glasfritte zur Gasversorgung befestigt wurden:



Abb. 47: Messzelle und Rotator für RDE-Experimente [PRI]

In Abb. 48 ist ein Schema der Elektrolysezelle dargestellt:

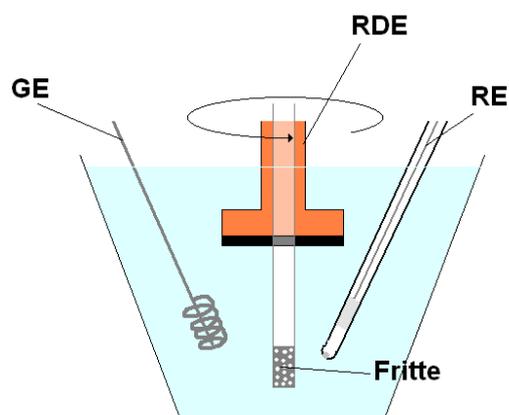


Abb. 48: Elektrolysezelle mit rotierender Scheibenelektrode (RDE)
 GE: Gegenelektrode (Platinwendel); RE: Referenzelektrode (HgSO_4); Fritte: Gasversorgung

Es ist darauf zu achten, dass sich keine Gasblasen unter der Arbeitselektrode sammeln, da ansonsten die Kontaktfläche zum Elektrolyten verändert wird. Da die Arbeitselektrode über eine Feder kontaktiert wird, muss bei jedem Experiment eine Impedanzmessung durchgeführt werden, um eine IR-Korrektur vornehmen zu können. Hierzu wird im Nyquist-Diagramm der Wert für Z_{real} bei $Z_{\text{im}} = 0$ verwendet. Dieser Wert entspricht der Summe aus Elektrolytwiderstand und apparativem Widerstand (Elektrodenkontaktierung, Widerstand der Kabel usw.).

4.2. Potentiostaten und Galvanostaten

Sämtliche in dieser Arbeit durchgeführten elektrokombinatorischen Experimente sowie alle elektroanalytischen Messungen wurden mit einem VMP2 Sechzehn-Kanal-Potentiostat / Galvanostat der Firma Princeton Applied Research durchgeführt. Dieses Gerät besitzt sechzehn unabhängige Messkarten, so dass bis zu sechzehn verschiedene Experimente gleichzeitig durchgeführt werden konnten. Acht der sechzehn Kanäle sind zusätzlich mit einer Impedanzmesseinrichtung ausgestattet.

Die elektrochemische Abscheidung erfolgte in einer Zweielektrodenschaltung mit folgender Anordnung:

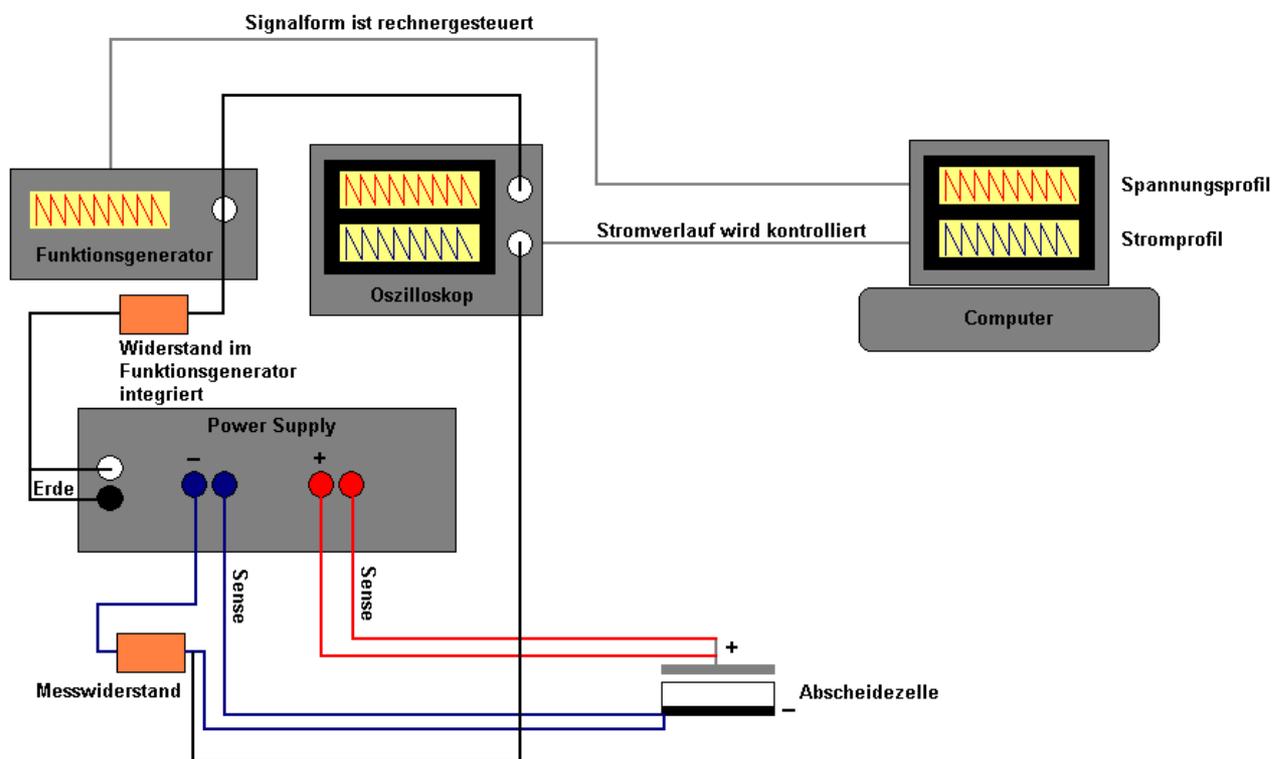


Abb. 49: Messanordnung zur Abscheidung

Das Spannungsprofil wurde mit dem Programm ArbConnection[®] der Firma Tabor erzeugt. Das Signal wurde rechnergesteuert von einem Funktionsgenerator WW5061 beziehungsweise WW1072 der Firma Tabor erzeugt. Als Strom/Spannungs-Versorgung dient ein Power Supply BOP 20/20 beziehungsweise 12/36 der Firma Kepco. Eingangs- und Ausgangssignal wurden über ein Oszilloskop der Firma Tektronix kontrolliert und am Rechner aufgezeichnet. Über eine Messspitze an einem Messwiderstand (1 Ohm) wurde der Stromverlauf kontrolliert.

Die Spannung wurde über die Senseleitungen kontrolliert und nachgeregelt. Als Bezug dient in dieser Messanordnung die Erde, über die die Spannungsdifferenz zwischen Pluspol und Minuspol eingestellt wurde.

4.3. Röntgendiffraktometer

Zur Messung der Röntgendiffraktogramme wurde ein Gerät des Typs D500 der Firma Siemens mit Szintillationszähler und Graphit-Sekundärmonochromator in $\theta/2\theta$ -Geometrie verwendet. Der Anodenstrom wurde auf 26 mA und die Beschleunigungsspannung der Kupferanode auf 35 kV eingestellt.

Des Weiteren wurde ein Gerät des Typs D5000 der Firma Siemens mit 2D Detektor ohne Sekundärmonochromatisierung in $\theta/2\theta$ -Geometrie verwendet.

4.4. Elektronenmikroskop

Für diese Messungen wurde ein Transmissionselektronenmikroskop JEM2010 der Firma Jeol verwendet. Die rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen wurden an dem Gerät JxA-840A durchgeführt.

4.5. Kontaktwinkelmessgerät

Die Kontaktwinkelmessungen wurden mit einem Gerät Contact Angle System OCA 20 der Firma Dataphysics durchgeführt.

4.6. Brennstoffzellen-Teststand

Die Kennlinien der Brennstoffzellen wurden an einem Teststand Typ ECL 450 mit einem Durchflussregler Typ MTS-A-150 der Firma ElectroChem aufgenommen. Das Steuerprogramm wurde in LabView geschrieben [LAU].

5. Ergebnisse

5.1. Synthese und Analyse im Sechzehnfach-Reaktor

Obwohl einige Mechanismen der Elektrokatalyse bereits aufgeklärt sind, ist es nach wie vor schwierig, zuverlässige Voraussagen über neue Legierungssysteme bezüglich ihrer elektrokatalytischen Aktivität zu tätigen. Daher ist es immer noch wichtig, neben den Simulationen auch reale Systeme elektrochemisch zu untersuchen. Da man schon bei binären Legierungssystemen eine sehr große Anzahl an Kombinationsmöglichkeiten zur Verfügung hat, würden die jeweiligen Einzelexperimente sehr viel Zeit in Anspruch nehmen. Aus diesem Grund betreibt man die so genannte kombinatorische Elektrochemie, bei der eine gewisse Anzahl von elektroanalytischen Experimenten gleichzeitig durchgeführt werden kann. Da in dieser Arbeit auch die Synthese der Katalysatoren auf elektrochemischen Wege erfolgte, wurde zusätzlich auch elektrokombinatorische Elektrosynthese betrieben.

Um die elektrokombinatorischen Experimente weitgehend zu automatisieren wurde ein Setup entwickelt, in dem sowohl die Synthese als auch das Screening in einem Sechzehnfach-Reaktor stattfinden.

5.1.1. Potentiostat und Reaktor

Damit elektrochemische Experimente störungsfrei verlaufen, wird häufig ein so genannter *Faraday-Käfig* eingesetzt [FAR]. Hierbei handelt es sich um eine allseitig geschlossene Konstruktion aus leitfähigem Material (z. B. Drahtgeflecht oder Blech), deren Innenraum dadurch von äußeren elektrischen Feldern oder elektromagnetischen Wellen abgeschirmt ist.

In Abb 50 ist die Funktionsweise eines Faraday-Käfigs schematisch dargestellt. Der Käfig ist makroskopisch betrachtet elektrisch neutral, d.h. es ist kein elektromagnetisches Feld festzustellen. Wenn nun eine äußere Störung auftritt, entsteht an der Käfighülle ein elektrisches Feld. Dieses äußere elektrische Feld hat zur Folge, dass in der Hülle eine vorübergehende Ladungstrennung stattfindet. Es werden so lange bewegliche Ladungsträger an die Oberfläche des Faraday-Käfigs gezogen, bis die Oberflächenladungen das äußere elektrische Feld der Störung kompensieren. Dadurch bleibt das elektrische Feld im inneren konstant.

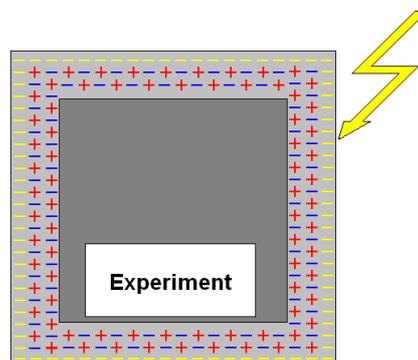


Abb 50: schematischer Aufbau eines Faraday-Käfigs

Dieses Prinzip wurde auch in dieser Arbeit angewandt, um Störungen auszuschließen. Hierzu wurden Buchsen für je sechzehn Gegenelektroden (blau), Referenzelektroden (gelb), Erden (schwarz) sowie Arbeitselektroden (rot) in die Wand eines Stahlschrankes installiert und sämtliche vom Potentiostaten ausgehenden Kabel hineingesteckt:

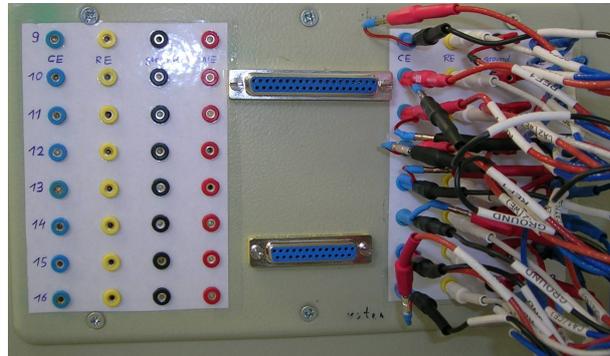


Abb. 51: Faraday-Käfig für Multichannel-Potentiostat

Die Referenzelektroden wurden jeweils miteinander verbrückt. Im Faradaykäfig kann nun ein 16fach-Reaktor angeschlossen werden:

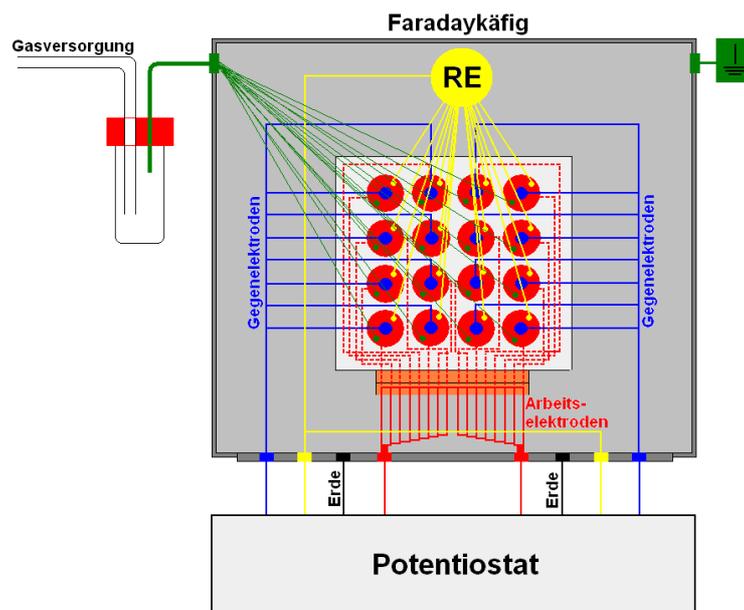


Abb. 52: schematischer Versuchsaufbau zur kombinatorischen Elektrochemie

An einem 16fach-Stecker (orange) werden alle Arbeitselektroden über eine Platine am Boden des Reaktors gleichzeitig angeschlossen. Die Gegenelektroden (blau) sind einzeln kontaktiert. Über sechzehn Salzbrücken und einen Anschluss wird eine gemeinsame Referenzelektrode (gelb) mit dem System verbunden. Die Gasversorgung (grün) erfolgt aus einem gemeinsamen Überdruckgefäß außerhalb des Käfigs über Teflonschläuche, an deren Enden Fritten eingeschmolzen wurden. So wird eine gleichmäßige und reproduzierbare Gasversorgung gewährleistet.

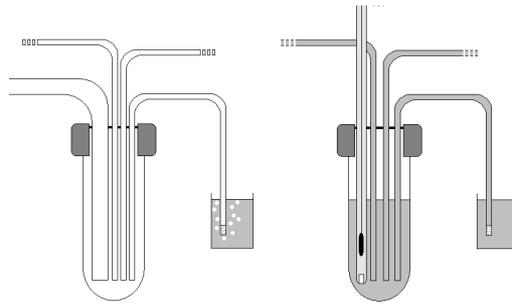


Abb. 53: Gasversorgung (links) und Referenzelektrode (rechts)

Abb. 54 zeigt eine der sechzehn Kammern im Querschnitt:

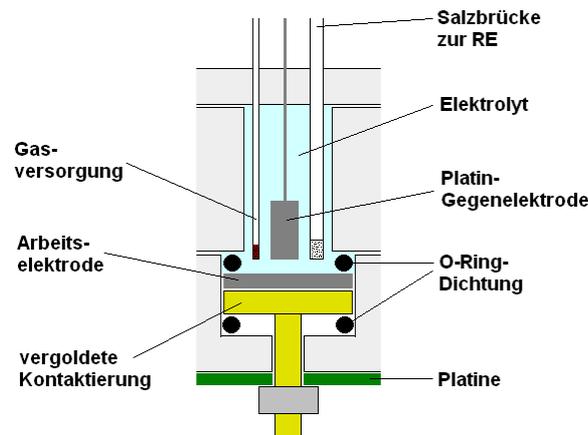


Abb. 54: Reaktorkammer im Querschnitt

Im unteren Drittel des Teflonreaktors verbinden vergoldete Kontaktierungsschrauben die Platinen mit den daraufliegenden Arbeitselektroden (Glaskohlenstoffscheiben). Der Mittelteil des Reaktors bildet den Elektrolytraum und hält gleichzeitig die Kammern über je zwei O-Ringe flüssigkeitsdicht. Im Reaktordeckel befinden sich je drei Löcher, in denen Gegenelektrode, Salzbrücke und Gasversorgung befestigt sind. Der freiliegende Teil der Arbeitselektrode beträgt ca. 1 cm². Die Elektrolytkammern fassen je nach System 0,4 bis 4,5 mL Elektrolyt.

Abb. 55 zeigt einen der in dieser Arbeit verwendeten Reaktoren:

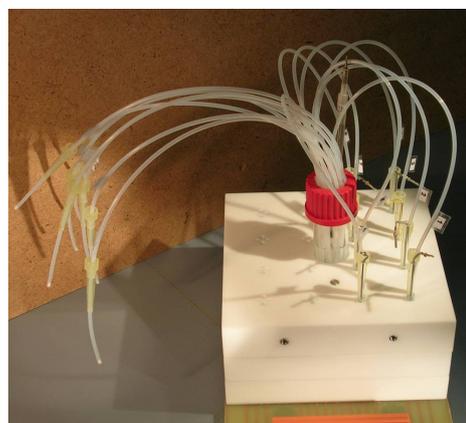


Abb. 55: Multizelle mit Salzbrücken und Gegenelektroden

Nach demselben Prinzip wie in Abb. 54 wurden auch Einzelzellen aus Teflon entwickelt:

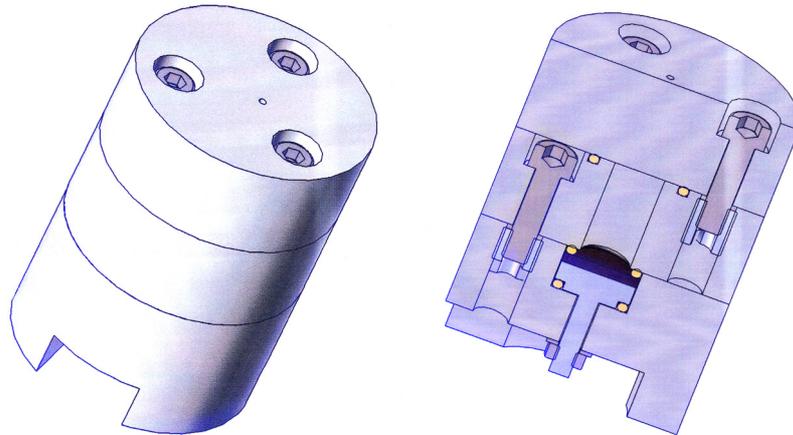


Abb. 56: Einzelzelle (Material Teflon); entwickelt von Rudolph Richter (Arbeitskreis Tech. Chemie Prof. Maier)

Mit den oben beschriebenen Einzelkammersystemen und dem in dieser Arbeit verwendeten Multikanalpotentiostaten ist es möglich, bis zu sechzehn verschiedene Experimente gleichzeitig durchzuführen. Wenn man beispielsweise im Zuge von Reproduzierbarkeitstests sechzehn identische Experimente durchführen möchte, kann man mit diesem arbeiten. Im zweiten Reaktormodell wird anstelle von sechzehn getrennten Elektrolytgefäßen und Gegenelektroden mit nur einer Elektrolytkammer und einer gemeinsamen Gegenelektrode gearbeitet:

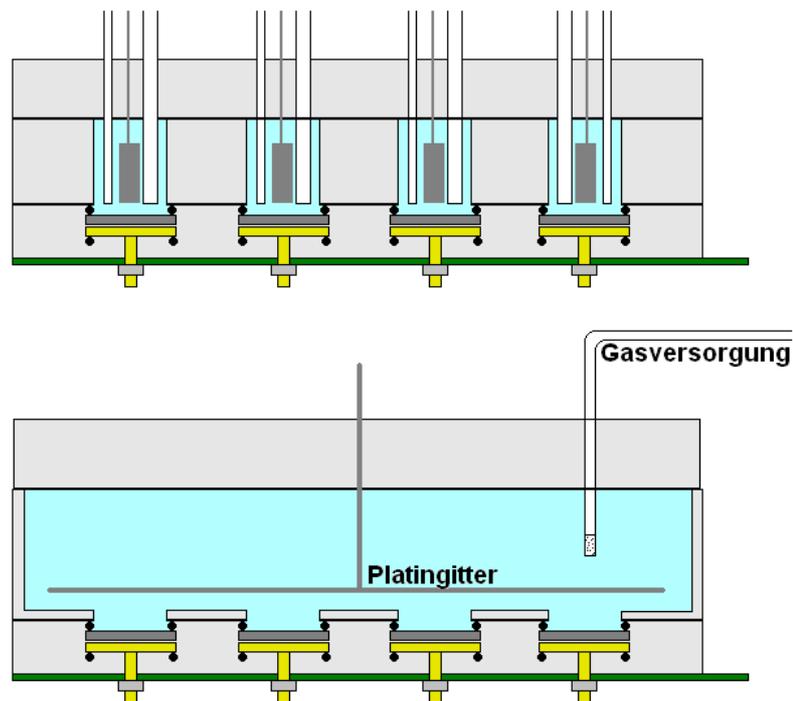


Abb. 57: Verschiedene Reaktortypen im Querschnitt
oben: Reaktor mit 16 getrennten Elektrolytkammern
unten: Reaktor mit gemeinsamer Elektrolytkammer und Platingitter als Gegenelektrode

Der Reaktor mit der gemeinsamen Elektrolytkammer ist in seiner Handhabung einfacher, erfordert aber stabile Arbeitselektroden. Wenn elektrochemisch aktive Substanzen aus den Katalysatorschichten diffundieren, wird das elektrokatalytische Verhalten aller sechzehn Substrate verändert. Im Falle der getrennten Kammern wird dieses Problem vermieden.

Der Einzelkammerreaktor wurde mit sechzehn einzelnen Gegenelektroden in Form von Platinblechen mit 1 cm² Oberfläche bestückt, während in dem Reaktor mit gemeinsamer Elektrolytkammer ein Platingitter als gemeinsame Gegenelektrode diente. Glaskohlenstoffscheiben mit einer Fläche von 1 cm² dienten als Substrate für die Arbeitselektroden und wurden jeweils durch Sprühen, Tropfen oder Elektrodeposition beschichtet. Als Referenzelektrode wurde eine Quecksilbersulfatelektrode in 0,5 M Schwefelsäure verwendet. Sämtliche Diagramme wurden auf NHE umgerechnet.

5.1.2. Validierung

Um das entwickelte Einzelkammer-Setup zu validieren wurden sechzehn identische cyclovoltammetrische Experimente mit dem System Fe^{II}/Fe^{III} durchgeführt. Für dieses System wurde durch Integration der anodischen Peaks eine mittlere Ladungsdichte von $\langle Q \rangle = 376 \text{ mC} \cdot \text{cm}^{-2}$ bezüglich der Oxidation mit einer Varianz von $\sigma = \pm 8 \%$ erhalten:

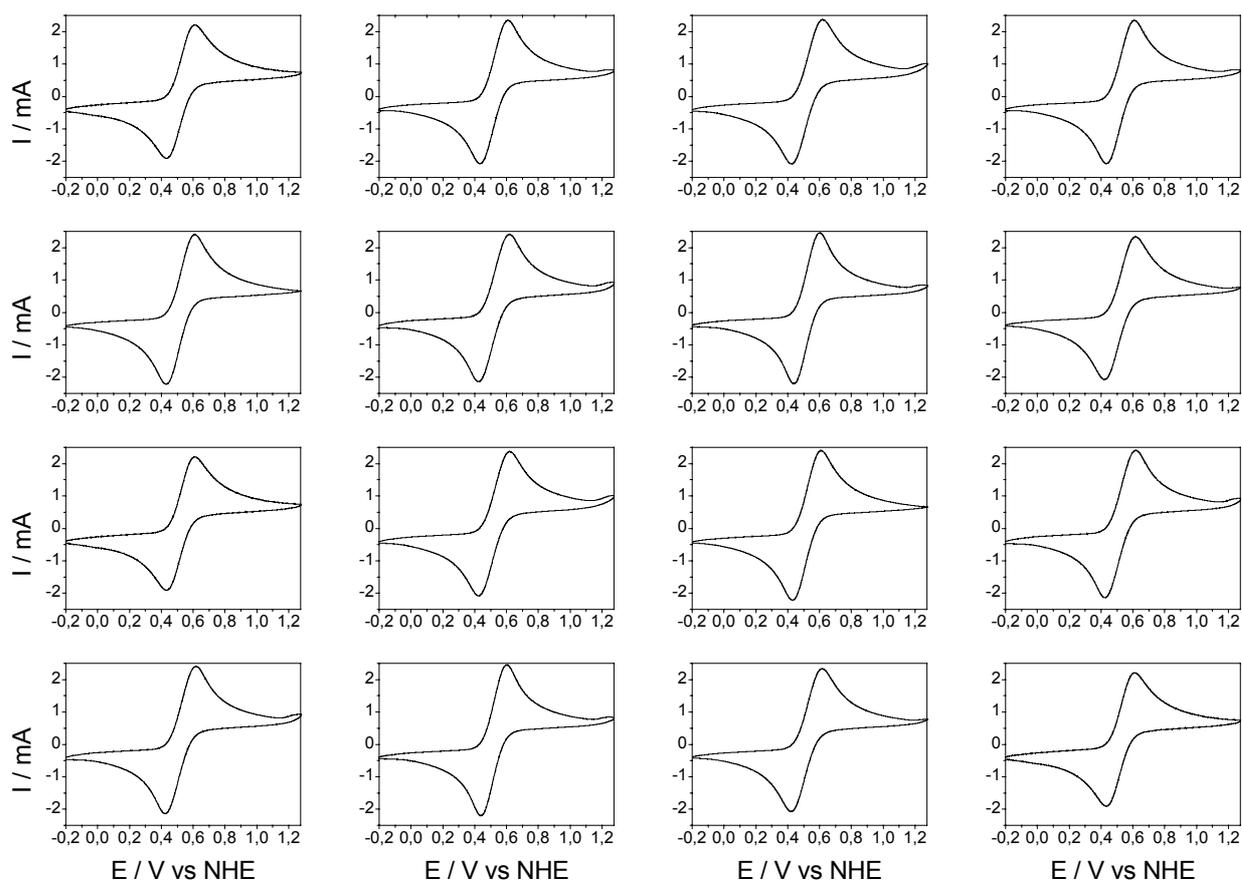


Abb. 58: Validierung des Setups durch Fe^{II}/Fe^{III}
 Elektrolyt: 0,02 M K₄Fe(CN)₆ in 0,5 M K₂SO₄; Arbeitselektrode: GC

Die Integration erfolgte rechnergesteuert von 0,5 bis 1 V vs NHE.

Des Weiteren wurden Modellelektroden auf Glaskohlenstoffscheiben mit einer Fläche von 1 cm² der Firma Sigradur präpariert. Vor der Beschichtung wurden die Substrate mit Aluminiumoxidpaste mit einer Korngröße von 5 µm bearbeitet, um eine gute Haftung und elektrische Leitfähigkeit zu gewährleisten und eventuelle elektroaktive Verunreinigungen zu entfernen.

Um die Glaskohlenstoffsubstrate mit kommerziellem kohlegeträgertem Platin-Katalysator zu beschichten wurde ein Gemisch von insgesamt 10 mL bestehend aus 20 mg Pt/C (50/50) (elyst AB 50 der Firma Umicore Fuel Cells) in ultrareinem Wasser mit 5 % Isopropanol in Ultraschall suspendiert. Aus dieser Suspension wurden 100 µL auf das Substrat getropft und unter Stickstoff getrocknet. Anschließend wurde die Katalysatorschicht mit 200 µL einer 0,1 procentigen Nafionlösung in Isopropanol fixiert.

Analog wurden die Glaskohlenstoffsubstrate nach demselben Rezept mit kommerziellem Platin-Cobalt-Katalysator (Pt₃Co/C 50/50) (elyst D 50 der Firma Umicore Fuel Cells) beschichtet. Um die Substrate mit kommerziellem Platin-Ruthenium-Katalysator (PtRu/C 60/40) (elyst B 60 der Firma Umicore Fuel Cells) zu beschichten wurden 35 mg Katalysator suspendiert.

Für die Quantifizierung der ECA insbesondere für Platin und Platinlegierungen, die für die anodische Wasserstoffoxidation verwendet werden, bleibt das Cyclovoltammogramm in Schwefelsäure die gängigste Methode. Um diese Methode zu validieren wurden sechzehn Modellelektroden mit kommerziellem kohlegeträgertem Platinkatalysator beschichtet und vermessen. Für dieses System wurde eine mittlere Ladungsmenge von $\langle Q \rangle = 370 \text{ mC} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ bezüglich der Wasserstoffdesorption mit einer Varianz von $\sigma = \pm 4 \%$ erhalten. Daher erweist sich diese elektroanalytische Methode in dem in dieser Arbeit entwickelten Setup als eine zuverlässige Methode:

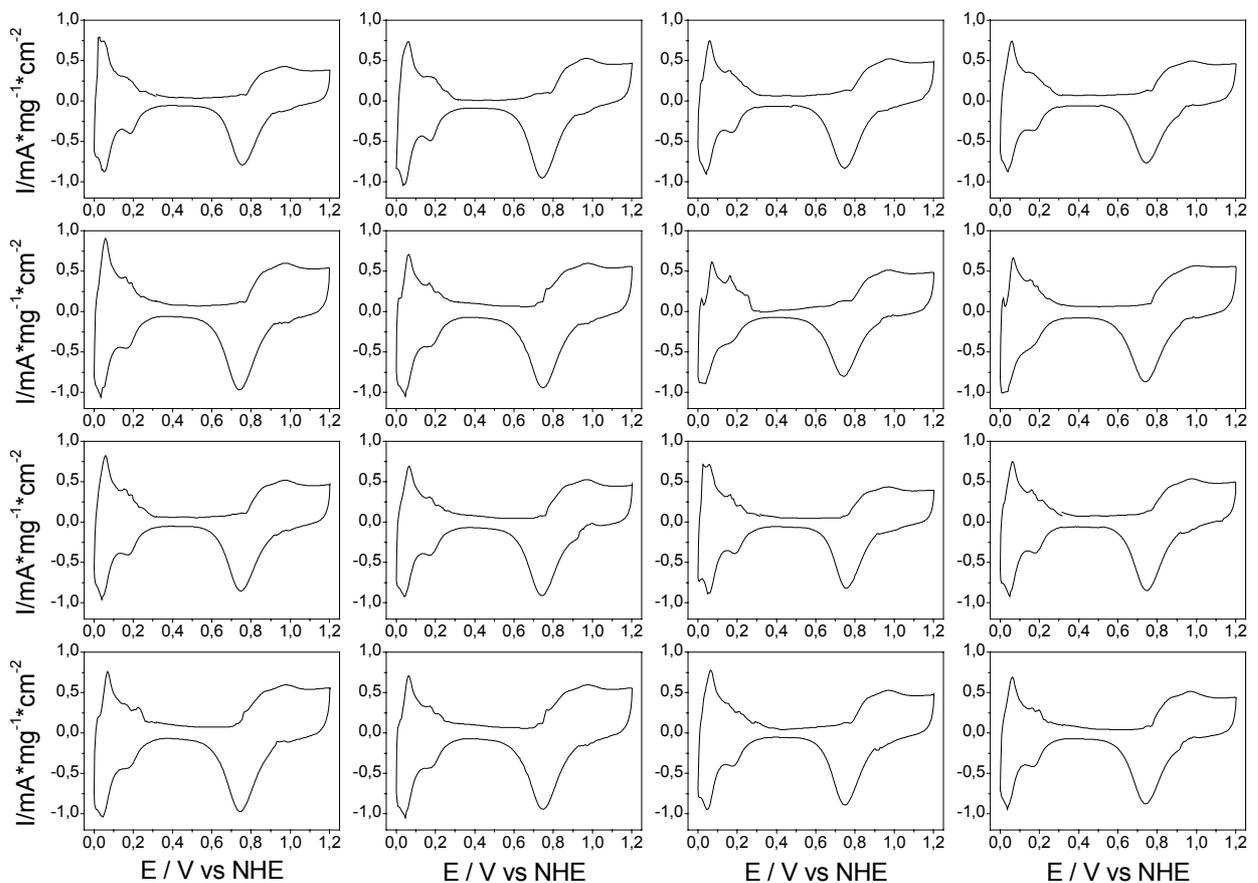


Abb. 59: Cyclovoltametrische Validierung mit Pt/C auf Glaskohlenstoff

Zur Charakterisierung der elektrokatalytischen Aktivität von Methanol-Oxidations-Katalysatoren wie Platin-Ruthenium ist es sinnvoll, cylovoltammetrische Experimente in Anwesenheit von Methanol durchzuführen. Um diese Methode zu validieren wurden sechzehn Modellelektroden mit kommerziellem kohlegeträgertem Platin-Ruthenium-Katalysator beschichtet und in einem elektrochemischen Experiment in Schwefelsäure als Elektrolyt mit Methanol als elektroaktive Substanz durchgeführt. Aus dem resultierenden so genannten Methanol-CV wurde der Strom bei 550 mV vs NHE bestimmt. Aus diesen Experimenten wurde ebenfalls eine gute Reproduzierbarkeit bezüglich des mittleren Oxidationsstroms von $\langle I \rangle = 3,4 \text{ mA} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ mit einer Varianz von $\sigma = \pm 3 \%$ gefunden. Daher stellt dieses Experiment eine zuverlässige Methode zum elektrokombinatorischen Screening von Methanol-Oxidations-Katalysatoren in saurem Medium dar:

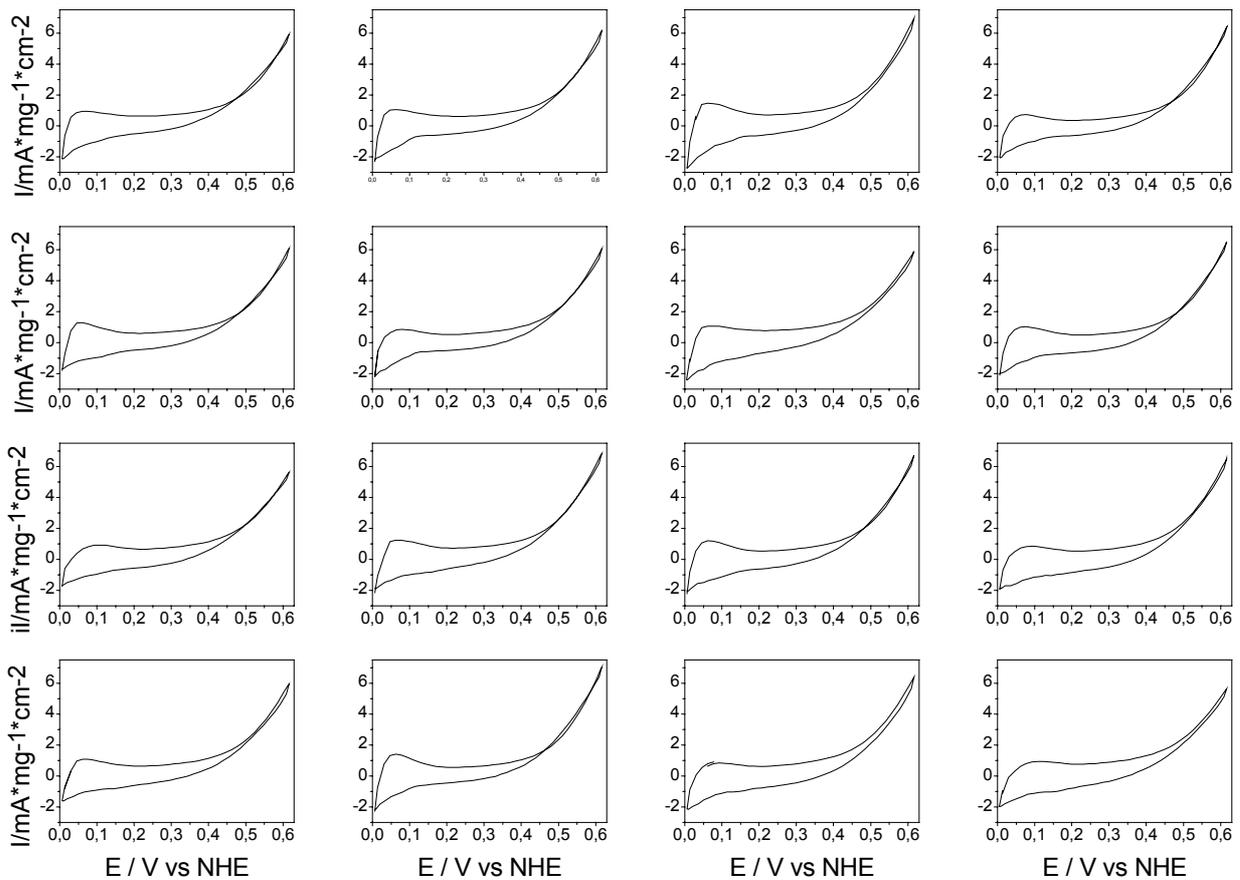


Abb. 60: cyclovoltammetrische Validierung mit PtRu/C auf Glaskohlenstoff in $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{MeOH}$

Der in dieser Arbeit verwendete Multikanal-Potentiostat bietet die Möglichkeit, auf acht der sechzehn Kanäle Impedanzexperimente durchzuführen (Abb. 61). Um diese elektroanalytische Methode zu validieren, wurden Impedanzspektren an Dummyzellen gemessen.

Die Nyquist-Plots zeigen mit einem mittleren Widerstand R_E von $10,1 \Omega$ eine Varianz von $\sigma = \pm 0,4 \%$ während die Bode-Plots eine mittlere Doppelschichtkapazität von $\langle C \rangle = 100,2 \mu\text{F}$ mit einer Varianz von $\sigma = \pm 0,3 \%$ aufweisen. Somit sind die Impedanzexperimente in dem hier entwickelten Setup eine zuverlässige Screening – Methode. Die elektrochemischen Experimente werden durch Varianzen im Setup praktisch nicht verfälscht.

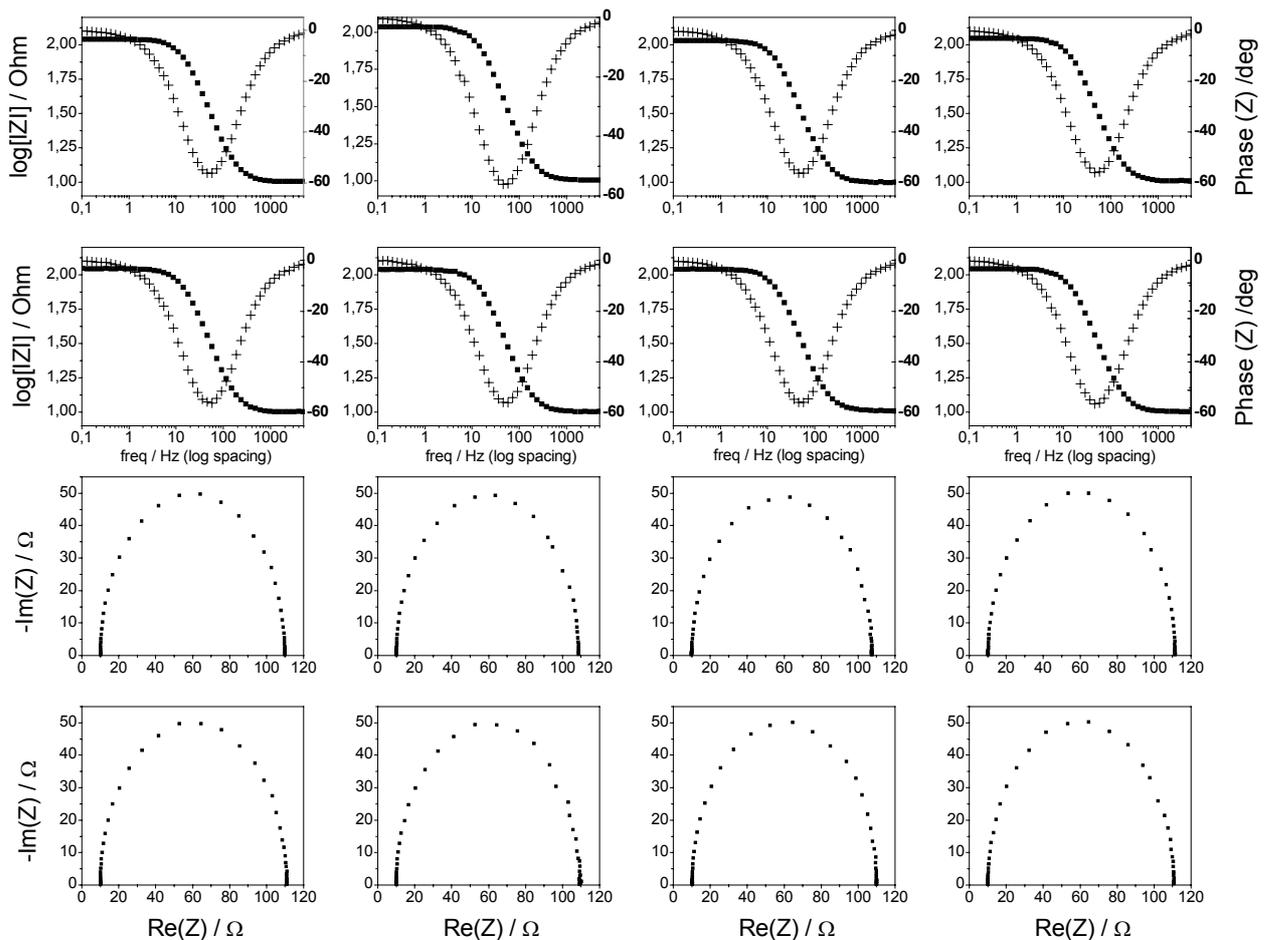


Abb. 61: Validierung der Impedanzexperimente mit einer Dummyzelle

Wie bereits beschrieben eignet sich die Potential Step Methode (Chronoamperometrie) besonders für die Untersuchung von Sauerstoffreduktionskatalysatoren. Um diese Methode in dem bereits beschriebenen Setup anzuwenden wurde eine Messroutine entwickelt und sowohl mit kommerziellen Materialien als auch mit selbst beschichteten Glaskohlenstoffsubstraten validiert. Zu Beginn der Messroutine werden die Elektroden cyclovoltammetrisch konditioniert. Anschließend werden jeweils von einem Ruhepotential (engl. Relaxationpotential) von 1000 mV vs NHE, währenddessen der Elektrolyt mit Sauerstoff gesättigt wird, die Potentialsprünge auf verschiedene Niveaus zwischen 975 und 800 mV vs NHE durchgeführt:

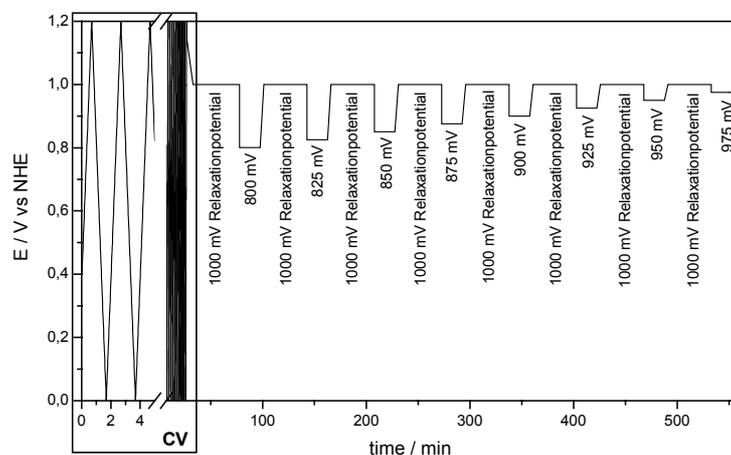


Abb. 62: Potential-step-Routine für die Sauerstoffreduktion

Diese Messroutine kann zum besseren Verständnis auch anschaulich im Cyclovoltammogramm dargestellt werden:

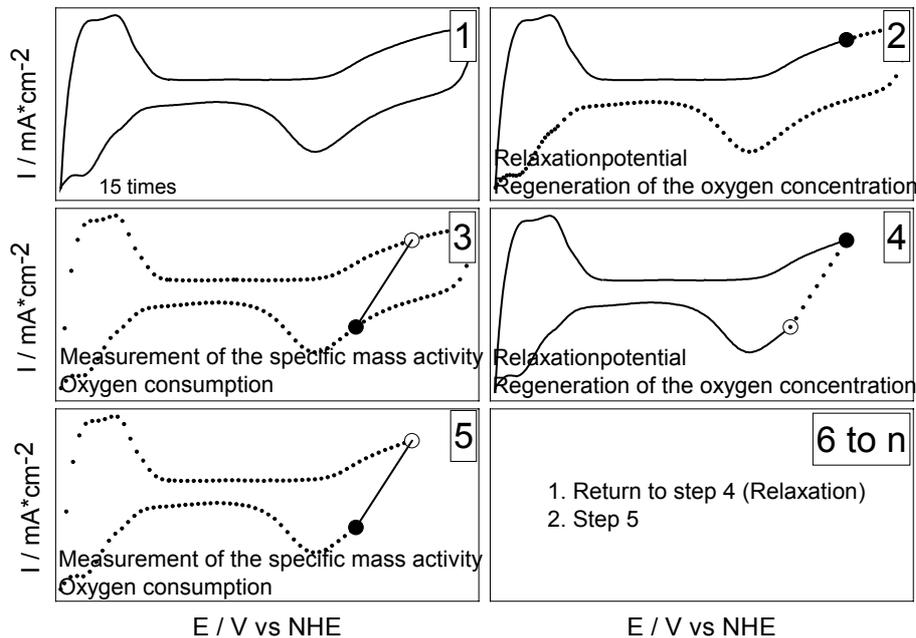


Abb. 63: Potential-Step-Routine für die Sauerstoffreduktion

Zunächst werden mindestens 15 Zyklen im standardmäßigen cyclovoltammetrischen Betrieb gemessen (1). In diesem Schritt wird die Elektrode konditioniert, indem organische Verunreinigungen, unedlere Fremdmetallionen und Sauerstoffspezies desorbiert werden. Nach Stabilisierung des CVs wird ein Ruhepotential angelegt, bei dem keine Umsetzung am Substrat stattfindet. Während dieser Zeit wird der Elektrolyt mit Sauerstoff gesättigt (2). Im nächsten Schritt wird die Sauerstoffversorgung eingestellt und sofort ein chronoamperometrischer Potentialsprung aus dem Ruhepotential hin zum Arbeitspotential durchgeführt, bei dem eine Umsetzung des Sauerstoffs am Katalysator erfolgt (3). Durch die schlagartige Reduktion des Sauerstoffs in der unmittelbaren Umgebung des Katalysators entsteht ein scharfer Strompeak, der anschließend durch die Verarmung an Sauerstoff wieder abnimmt (vgl. Kapitel 3.3.3). Die Höhe des Peaks und des darauffolgenden Plateaus liefern wichtige Informationen zur katalytischen Aktivität der Probe bezüglich der Sauerstoffreduktion. Je höher der Peak und je tiefer das anschließende Plateau, desto aktiver ist der Katalysator. Im vierten Schritt wird wieder in einem Sweep zum Ruhepotential zurück gefahren und der Elektrolyt mit Sauerstoff gesättigt (4). Danach kann wieder ein Potentialsprung erfolgen (5); entweder zum selben Potential wie im dritten Schritt oder zu einem anderen Potential (5). Dieses Verfahren kann beliebig wiederholt werden, so dass Informationen bezüglich Reproduzierbarkeit, Oxidationsstabilität und Potentialabhängigkeit der Sauerstoffumsetzung gewonnen werden können. Mit diesem Verfahren ist es möglich, mit einer einzigen Größe, dem Sauerstoffreduktionsstrom, die Qualität des Katalysatormaterials zu bestimmen. Bei der cyclovoltammetrischen Analyse genügt oft nicht nur eine Größe, da meistens nähere Informationen zur Form des Cyclovoltammogramms benötigt werden.

Um diese Messmethode zu validieren, wurden auch hier Messungen an kommerziell erhältlichen kohlegetragerten Katalysatoren durchgeführt. Hierzu wurde ein Sprung von einem Ruhepotential von 1000 mV vs NHE zu einem Messpotential zwischen 800 und

950 mV durchgeführt und die Plateauhöhe nach 100 Sekunden gemessen. Aus insgesamt 80 Messungen an zehn verschiedenen Proben wurde eine Messgenauigkeit von +/- 4 % erhalten:

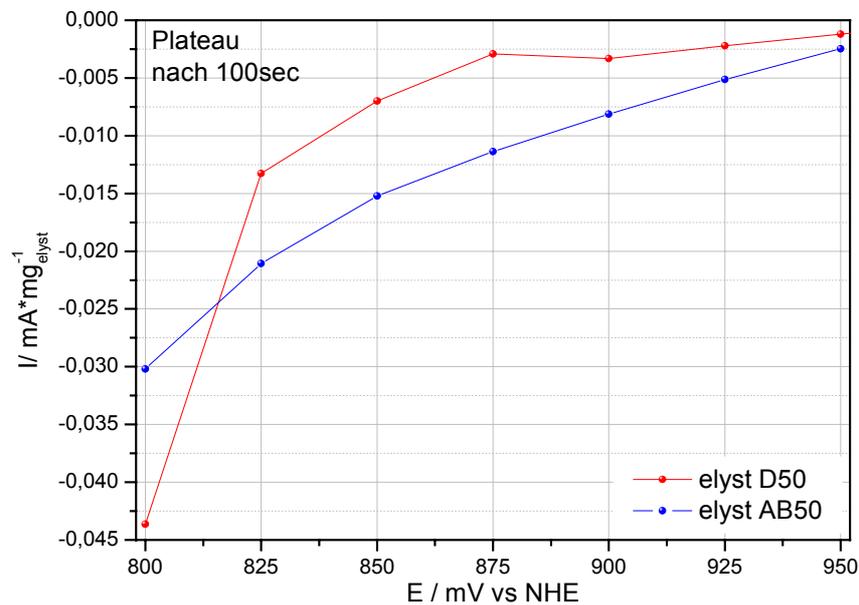


Abb. 64: Potential-Step-Methode an kommerziellem Pt/C und Pt₃Co/C
Auftragung des Messpotentials gegen die Plateauhöhe

Wie erwartet zeigt der aktivere Katalysator das niedrigere Plateau, da im Reduktionspeak mehr Sauerstoff verbraucht wurde. Die Plateauhöhe ändert sich mit der Sprunghöhe, so dass von einer radial diffusionskontrollierten Reaktion ausgegangen werden kann. Aufgrund der geringen Varianz eignet sich diese Methode gut zur Quantifizierung von Sauerstoffreduktionskatalysatoren.

5.2. Abscheidung und Screening

Ein Ziel dieser Arbeit war das Screening von neuen Katalysatormaterialien für Brennstoffzellenanwendungen in dem bereits vorgestellten 16-fach-Setup. Hierzu wurden verschiedene Metalle und Legierungen einzeln galvanotechnisch hergestellt und sowohl auf ihre Struktur und Zusammensetzung als auch auf ihre Eigenschaft als Katalysatoren für die Wasserstoffoxidation, Sauerstoffreduktion, Methanoloxidation und die Ethanoloxidation im 16-fach-Setup hin untersucht. Bei jedem Experiment im 16-fach-Reaktor wurden je zwei Platinproben als Referenz hinzugefügt.

In den folgenden Kapiteln sind diese Materialien im Vergleich zu Platin als standardmäßig verwendetes Katalysatormaterial dargestellt und im Anschluss zusammenfassend diskutiert.

5.2.1. Platin

Die Elektrodeposition von Platin auf Gaadiffusionselektroden erfolgte sowohl galvanostatisch aus vierwertigem Platinsalz $H_2PtCl_6 \cdot xH_2O$ und aus zweiwertigem

Platinsalz $K_2PtCl_4 \cdot xH_2O$, als auch potentiodynamisch aus vierwertigem Platinsalz $H_2PtCl_6 \cdot xH_2O$. Da die Platinsalze sehr hygroskopisch sind, wurden sie vor der Einwaage über Nacht im Exsikkator getrocknet.

Zunächst wurde Platin aus dem galvanischen Bad mit verschiedenen Abscheidemethoden auf einer Gasdiffusionselektrode reduziert. Die am häufigsten angewandte Methode zur Elektrodeposition von Metallen ist die stromkontrollierte Abscheidung. Wie bereits in Kapitel 3.2.2 beschrieben wurde, erfolgt dies meist statisch gepulst, das heißt der Strom wird periodisch ein- und ausgeschaltet. Bei dieser Methode entstehen zwar sehr kleine Kristallite im Bereich von wenigen Nanometern, jedoch kann die gleichzeitige Abscheidung von Wasserstoff an der Kathodenoberfläche nicht verhindert werden. Das kathodisch erzeugte Wasserstoffgas ist nun in der Lage, die Platinionen chemisch zu reduzieren. Eine chemische Reduktion der Edelmetallionen kann überall im Elektrolyten stattfinden, während zur elektrochemischen Reduktion eine elektronen- und eine ionenleitende Phase zur Verfügung stehen muss. Daher befindet sich ein erheblich größerer Anteil der Metallpartikel nach der Abscheidung in der Dreiphasenzone, wenn diese zuvor elektrochemisch reduziert wurden. Je mehr Wasserstoff entsteht, desto geringer wird daher der Katalysatornutzungsgrad. Eine zuverlässige Methode, die Wasserstoffentwicklung während der Metallabscheidung zu verhindern beziehungsweise weitgehend zu vermeiden besteht in der potentialkontrollierten Abscheidung. Hierbei wird das Abscheidepotential so gewählt, dass sich nur die Metallionen und nicht der Wasserstoff abscheiden. Grundsätzlich kann auch im potentialkontrollierten Fall statisch gepulst abgeschieden werden. Aufgrund von verschiedenen Überspannungen weicht das jeweilige Abscheidepotential meist von der in der Literatur angegebenen Nernstspannung ab. Die exakte Bestimmung des Abscheidepotentials im jeweiligen Setup ist jedoch sehr aufwändig und teuer. Daher wurde in diesem Teil der Arbeit mit einem potentiodynamischen Potentialprofil abgeschieden, bei dem das Abscheidepotential im Intervall einer Dreiecksspannung liegt.

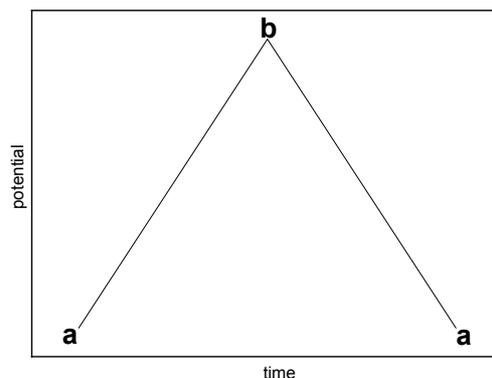


Abb. 65: Dreiecksspannung zur potentiodynamischen Abscheidung
Das Abscheidepotential x muss zwischen den Umkehrpunkten a und b liegen. ($a > x > b$)

Aus einer Lösung von $0,02 \text{ mol/L } H_2PtCl_6 \cdot xH_2O$ in $0,5$ molarer H_2SO_4 wurde Platin auf einer Gasdiffusionselektrode potentiodynamisch mit einer Scangeschwindigkeit von 20 mV/sec von 50 mV bis $1,2 \text{ V vs NHE}$ mit 500 Zyklen ($16\text{h}, 40 \text{ min}$) abgeschieden. Des Weiteren wurde Platin aus einer Lösung mit derselben Zusammensetzung galvanostatisch mit einer Peakstromdichte von -1 mA/cm^2 , einem Offset von 0 mA/cm^2 und einer t_{on} - und t_{off} -Zeit von 1ms abgeschieden. Durch Wiegen des Substrates vor und nach der Abscheidung wurde die Platin-Menge bestimmt.

Es sind grundsätzliche Unterschiede in Struktur und Eigenschaften der galvanostatisch und potentiodynamisch abgeschiedenen Platinelektroden zu erkennen:

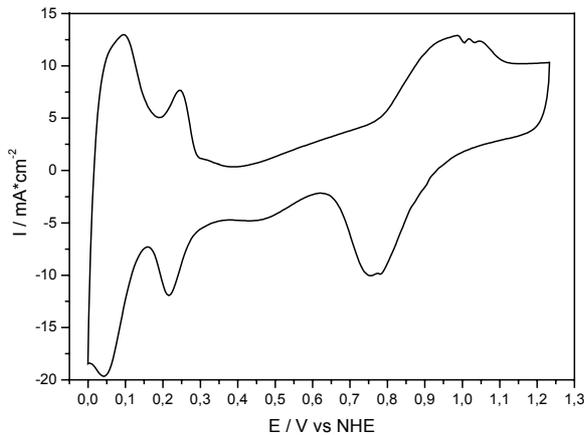


Abb. 66: Platin; potentiodynamisch abgeschieden;
H₂-Desorption: 14,2 mC/mg
XRD: 3 nm

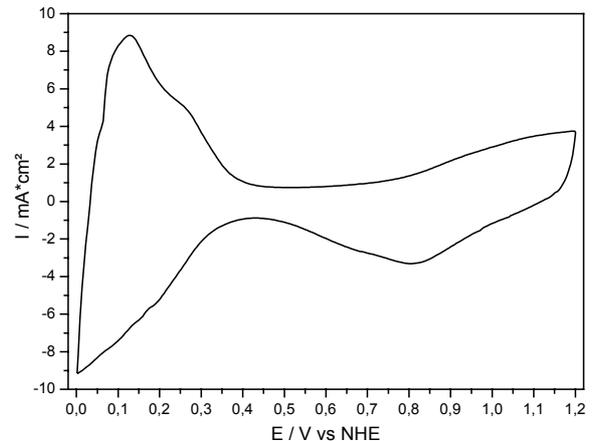


Abb. 67: Platin; galvanostatisch Abgeschieden;
H₂-Desorption: 4,2 mC/mg
XRD: 6 nm

Die potentiodynamisch abgeschiedene Platinoberfläche weist eine wesentlich höhere ECA auf als die galvanostatisch abgeschiedene Probe. Hinzu kommt, dass der Sauerstoffreduktionsstrom im Falle der potentialkontrollierten Herstellung mehr als doppelt so groß ist wie im galvanostatischen.

Die potentiodynamisch hergestellte Probe besitzt eine ECA von 14,2 mC/mg und einen Sauerstoffreduktionsstrom von 1,4 mA/mg. Diese Werte dienen in den nachfolgenden Kapiteln, in denen verschiedene Platinlegierungen vorgestellt werden, als Referenz:

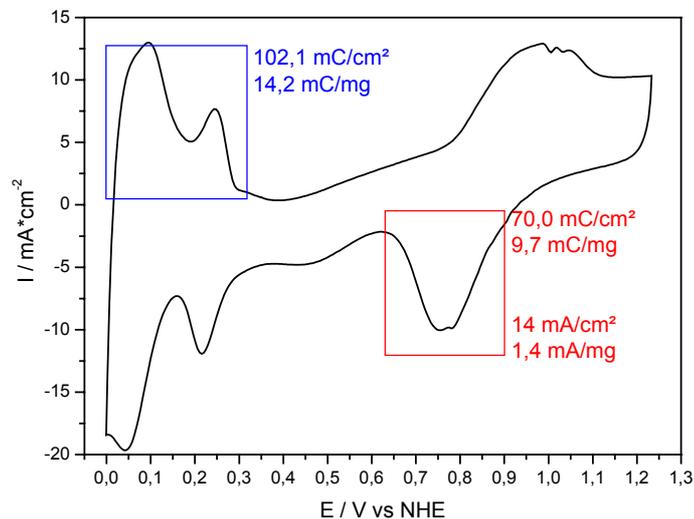


Abb. 68: Platin; potentiodynamisch abgeschieden; H₂-Desorption: 14,2 mC/mg; Sauerstoffreduktion 1,4 mA/mg

Wie in Abb. 69 deutlich zu erkennen ist, besitzt die potentiodynamisch hergestellte Platinprobe eine sehr große Oberfläche. Daher besitzt diese Probe eine besonders hohe elektrokatalytische Aktivität bezüglich Wasserstoff und Sauerstoff.

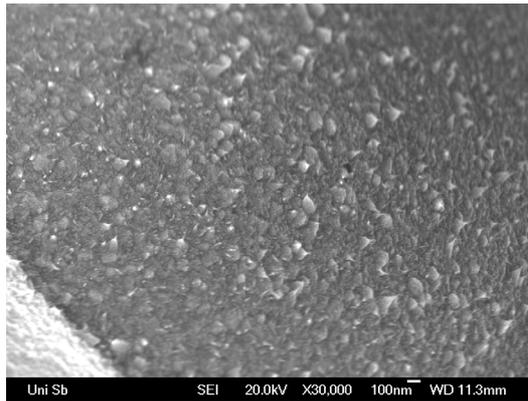


Abb. 69: REM von Platin; potentiodynamisch abgeschieden

Hinzu kommt, dass die potentiodynamisch abgeschiedene Probe eine wesentlich geringere Partikelgröße von 3 nm im Vergleich zur galvanostatisch abgeschiedenen Probe mit 6 nm aufweist.

Die elektrokatalytische Aktivität bezüglich der Sauerstoffreduktion kann nicht nur im Deckschichtdiagramm bestimmt werden. Eine wesentlich genauere Analyse liefert hier das Sauerstoff-Cyclovoltammogramm, das an einer rotierenden Elektrode in mit Sauerstoff gesättigtem Elektrolyten durchgeführt wird:

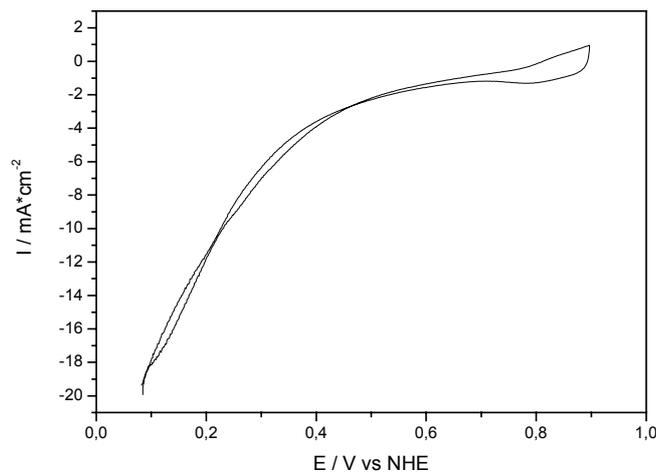


Abb. 70: Sauerstoff-CV von Platin; potentiodynamisch abgeschieden

Je größer der Sauerstoffreduktionsstrom ist, desto besser eignet sich das Material auf der Modellelektrode als Sauerstoffreduktionskatalysator. Experimente an rotierenden Elektroden können nicht in dem in dieser Arbeit vorgestellten Sechzehnfach-Reaktor durchgeführt werden. Dadurch ist diese Methode wesentlich zeitintensiver. Mit dieser Methode wurden daher nur die in dieser Arbeit hergestellten Sauerstoff-Reduktions-Katalysatoren untersucht, die bereits im Deckschichtdiagramm einen hohen Sauerstoffreduktionsstrom zeigen, und mit der hier gezeigten Platinprobe verglichen.

Neben der Variation der Abscheidparameter kann die Struktur der Katalysatorpartikel auch durch die Verwendung unterschiedlicher Precursorsalze beeinflusst werden. In den meisten Fällen wird das vierwertige Platinsalz $\text{H}_2[\text{PtCl}_6] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ verwendet, das sich durch eine gute Löslichkeit in Wasser und nahezu allen organischen Lösemitteln auszeichnet. Als Alternative wurde in dieser Arbeit auch das zweiwertige Platinsalz $\text{K}_2[\text{PtCl}_4] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ verwendet. Dieses Salz besitzt zwar eine geringere Löslichkeit und wird daher in der

konventionellen Herstellung der Katalysatormaterialien meist nicht verwendet, weist aber eine nach Faraday doppelt so hohe Reduktionsstromausbeute auf, das heißt es wird durch seine geringere Wertigkeit doppelt so schnell abgeschieden.

In Abb. 71 sind die Cyclovoltammogramme zweier Modellelektroden gezeigt, die jeweils galvanostatisch unter gleichen Bedingungen auf Glaskohlenstoff abgeschieden wurden. Die Probe, die aus dem zweiwertigen Precursorsalz abgeschieden wurde, besitzt eine um 70 % höhere ECA als die Modellelektrode, die aus dem vierwertigen Platinsalz galvanisch beschichtet wurde:

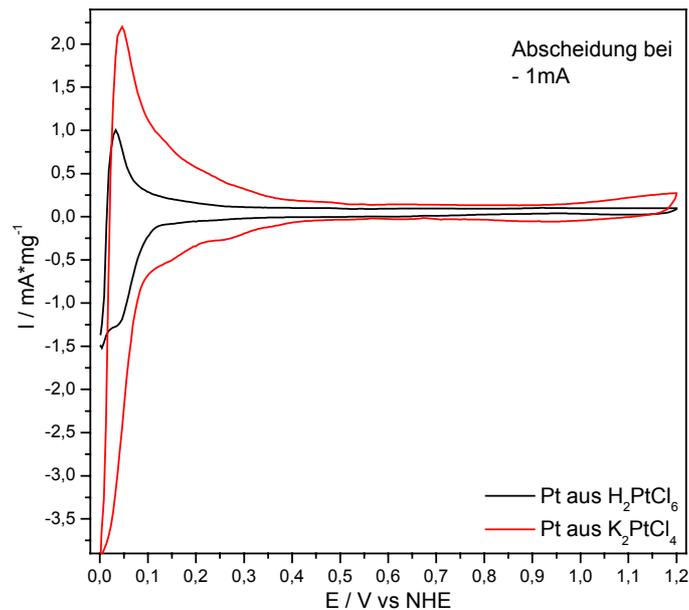


Abb. 71: CV von Pt auf GC aus Pt^{2+} und Pt^{4+}

Eine Kristallitgrößenbestimmung mittels XRD zeigt, dass beide Proben etwa die selbe Teilchengröße von 6 nm haben:

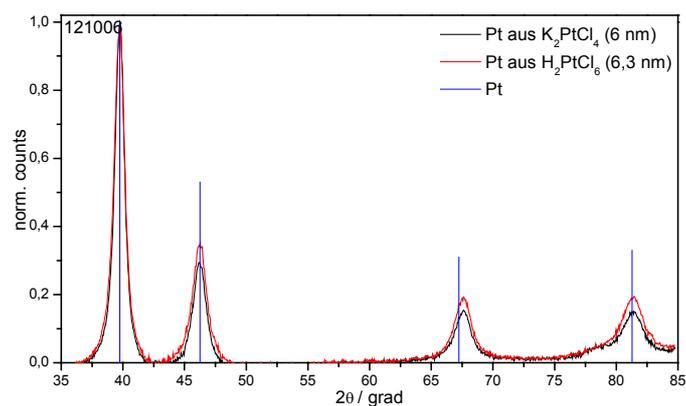
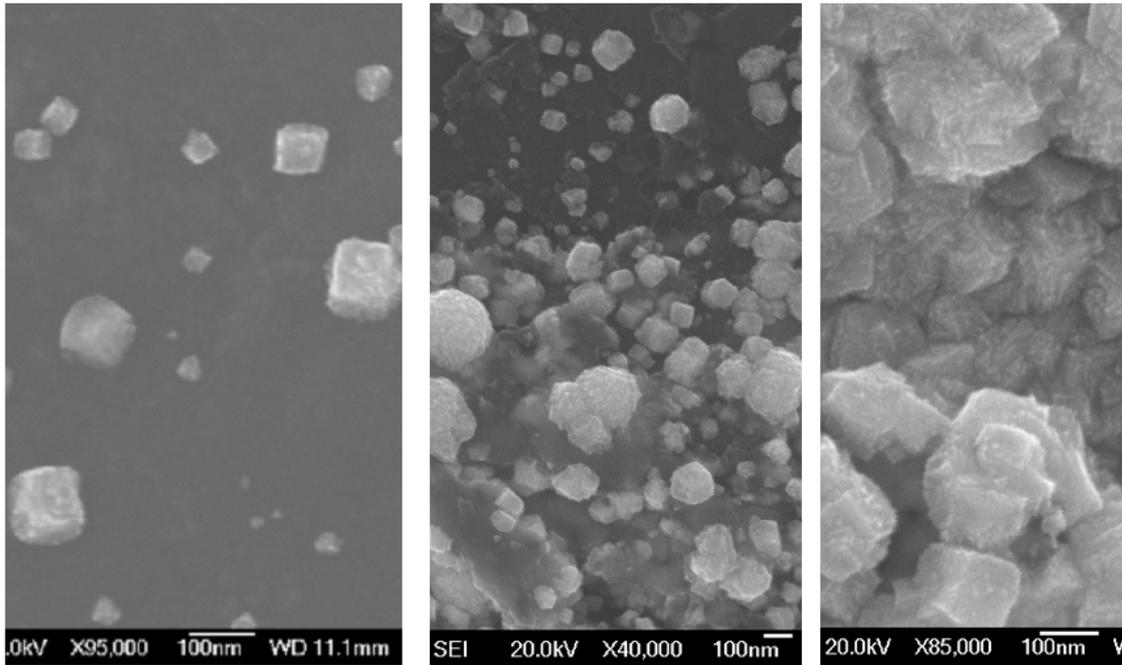


Abb. 72: XRD von Pt auf GC aus Pt^{2+} und Pt^{4+}

Aus diesem Grund muss ein Unterschied in der Struktur der Platinoberflächen der beiden Proben bestehen.

Um dies näher zu untersuchen, wurden REM-Aufnahmen der Proben nach verschiedenen Abscheidezeiten aufgenommen.

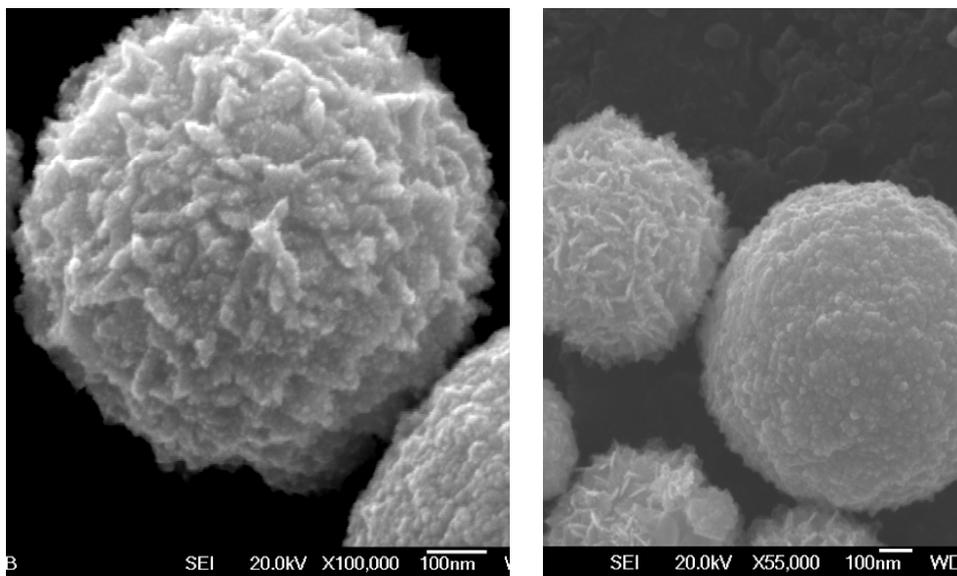


Platin aus H_2PtCl_6
30 sec; -1 mA

Platin aus H_2PtCl_6
60 sec; -1 mA

Platin aus H_2PtCl_6
300 sec; -1 mA

Abb. 73: REM von Pt auf GC aus Pt^{4+}



Pt aus K_2PtCl_4 ; 30 sec; -1 mA

Pt aus K_2PtCl_4 ; 60 sec; -1 mA

Abb. 74: REM von Pt auf GC aus Pt^{2+}

Während die Platinkristalle, die aus dem vierwertigen Precursorsalz abgeschieden werden, in ihrer typischen kubischen Platinstruktur in Form von Würfeln entstehen, wachsen die Platinkristalle aus dem zweiwertigen Platinsalz hemisphärisch, das heißt diffusionskontrolliert zu hochoberflächigen rauen Kugeln. Diese hohe Oberfläche erklärt die stark erhöhte ECA im Vergleich zur würfelförmigen Platinoberfläche. Daher kann es von Vorteil sein, Platin- und Platinlegierungskatalysatoren aus zweiwertigen Platinsalzen elektrochemisch abzuscheiden.

Auch die Sauerstoff-CVs an der RDE zeigen, dass die Platinkatalysatoren, die aus dem zweiwertigen Salz abgeschieden wurden, eine höhere Sauerstoffreduktionsaktivität besitzen als die Katalysatoren, die aus vierwertigen Platinsalzen abgeschieden wurden. Zum besseren Vergleich wurden die Messungen zusätzlich jeweils ladungsnormiert (bezogen auf die ECA der Wasserstoffdesorption) und aufgrund der unterschiedlichen Oberflächenstruktur der beiden Proben auch flächennormiert (bezogen auf die aktive Oberfläche) aufgetragen:

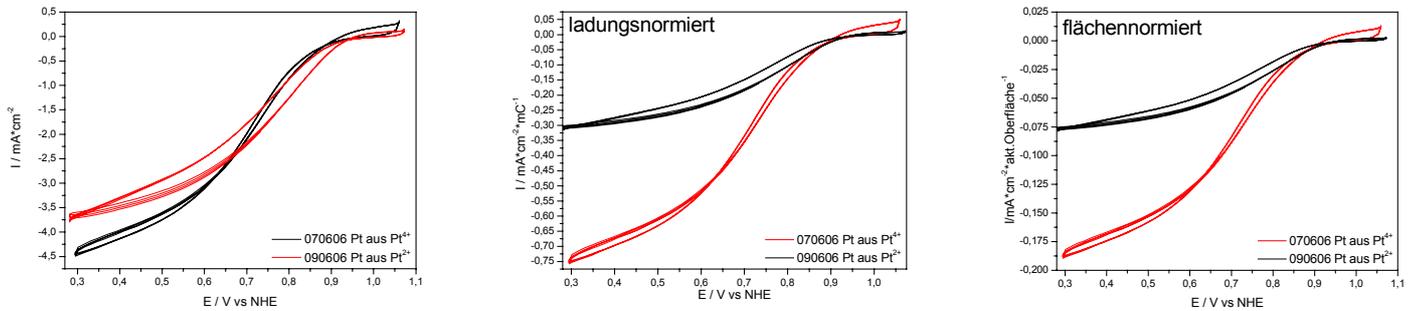


Abb. 75: Sauerstoff-CVs an Platin aus H_2PtCl_6 und K_2PtCl_4

Man erkennt deutlich, dass sowohl die flächennormierte, als auch die Ladungsnormierte Sauerstoffreduktionsaktivität der Probe, die aus dem zweiwertigen Platinsalz abgeschieden wurde, wesentlich höher ist. Diese Tatsache steht in direktem Zusammenhang zu den Ergebnissen auf Seite 74, wo gezeigt wird, dass diese Probe eine wesentlich größere Oberfläche besitzt als die Probe, die aus dem vierwertigen Platinsalz abgeschieden wurde.

5.2.2. Platin-Ruthenium

Eine Platin-Ruthenium-Legierung wurde aus einer Lösung von 0,02 mol/L $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ und 0,05 mol/L RuCl_3 in 0,5 molarer H_2SO_4 auf einer Gasdiffusionselektrode potentiodynamisch mit einer Scangeschwindigkeit von 20 mV/sec von 50 mV bis 1,2 V vs NHE mit 500 Zyklen (16h, 40 min) abgeschieden. Die Platin-Rutheniummenge wurde durch Wiegen des Substrates vor und nach der Abscheidung bestimmt.

Das Cyclovoltammogramm der Modellelektrode zeigt eine um 25 % höhere ECA im Vergleich zur Platinelektrode, aber einen sehr geringen Sauerstoffreduktionsstrom. Dies kann dadurch erklärt werden, dass das Cyclovoltammogramm nur bis 800 mV vs NHE gemessen wurde, da sich die Legierung sonst aufgrund der Oxidation des Rutheniums auflösen würde:

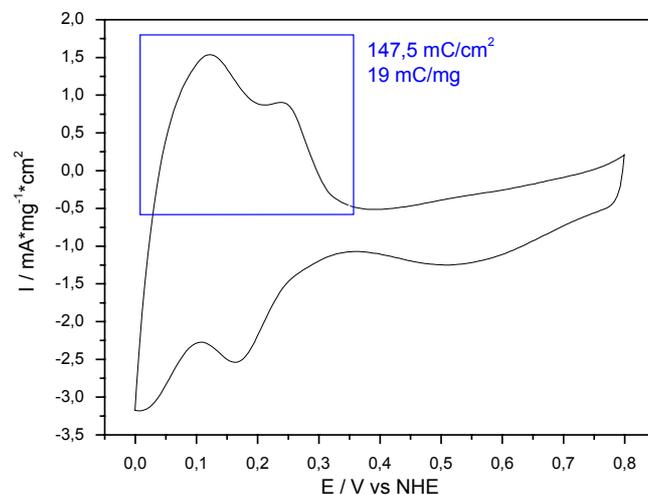


Abb. 76: CV von Platin-Ruthenium; potentiodynamisch abgeschieden; H_2 -Desorption: 19 mC/mg

Das EDX der Probe zeigt, dass sich sowohl Platin als auch Ruthenium in der Probe befinden. Dem XRD ist eine mittlere Kristallitgröße von 12 nm und ein Platingehalt von 60 at% zu entnehmen. Dies entspricht einer Legierung in der PtRu-Phase [MAS]:

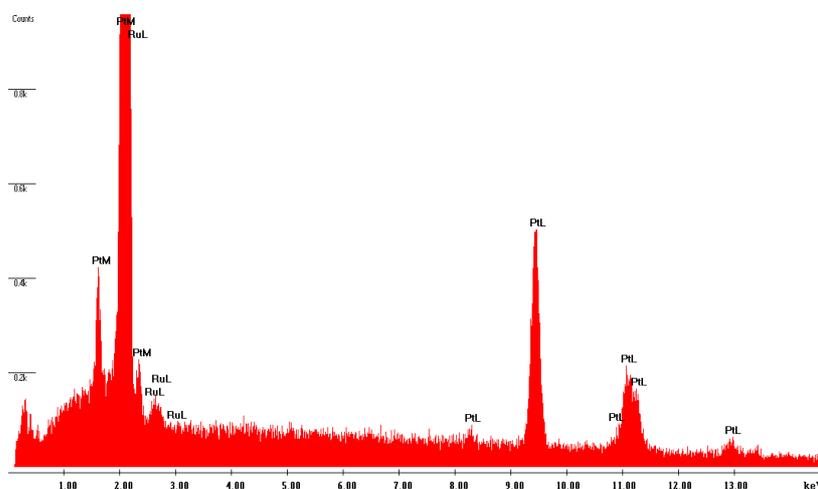


Abb. 77: EDX von Platin-Ruthenium; potentiodynamisch abgeschieden

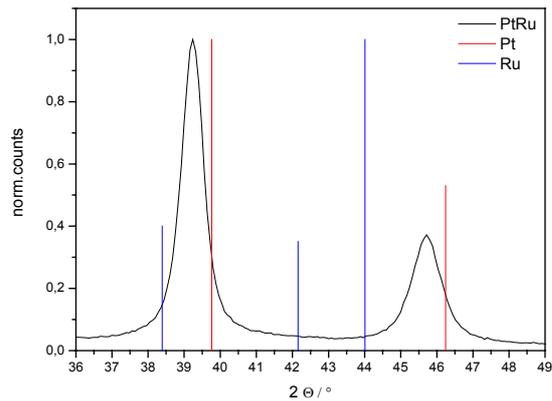


Abb. 78: EDX und XRD von Platin-Ruthenium; potentiodynamisch abgeschieden

Da Platin-Ruthenium ein geeigneter Katalysator für die Elektrooxidation von Methanol ist, wurden Cyclovoltammogramme mit Methanol und Ethanol im Sauren und im Basischen durchgeführt:

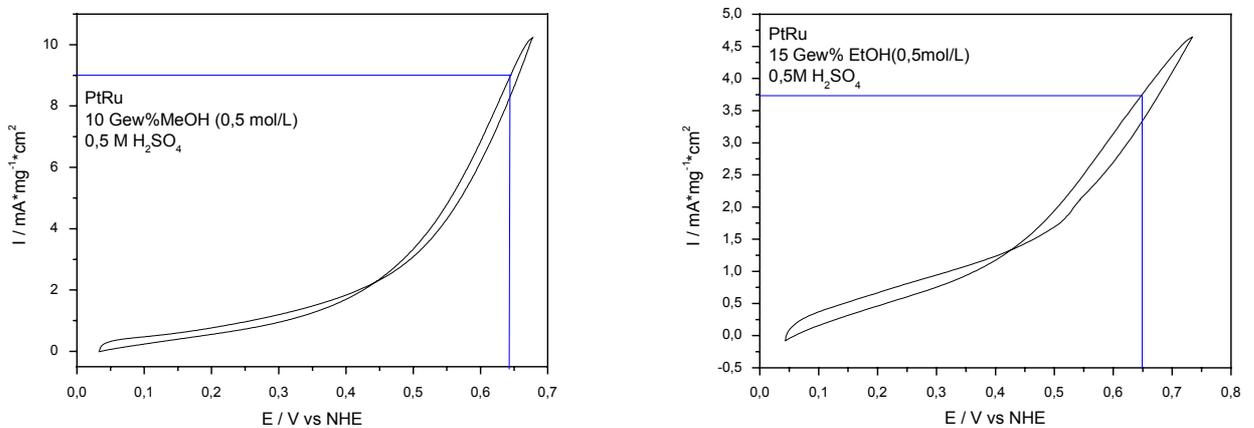


Abb. 79: Methanol- und Ethanol-CVs von Platin-Ruthenium im Sauren

Die Methanolaktivität in schwefelsaurer Lösung liegt bei $9,3 \text{ mA} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{cm}^2$ (bei 650 mV vs NHE), während die Ethanolaktivität nur bei ca. $3,7 \text{ mA} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{cm}^2$ (bei 650 mV vs NHE) liegt. PtRu katalysiert zwar die Elektrooxidation beider Alkohole und wird durch seinen bifunktionalen Effekt nicht durch Carbonylspezies vergiftet, allerdings eignet sich diese Legierung besser zur Oxidation von Methanol im Sauren als für Ethanol.

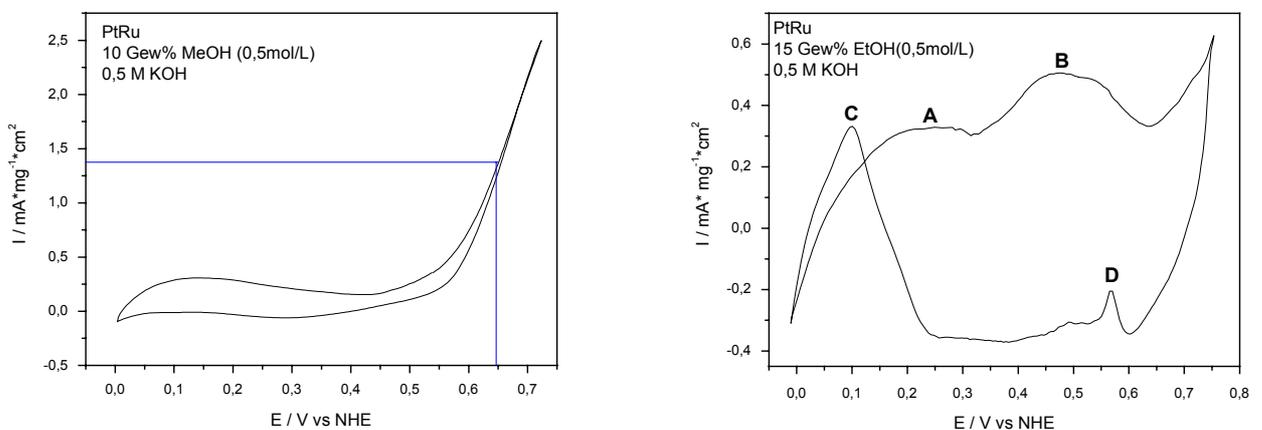


Abb. 80: Methanol- und Ethanol-CVs von Platin-Ruthenium im Basischen

Die Methanoloxidation im Basischen liegt mit $1,4 \text{ mA} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{cm}^2$ (bei 650 mV vs NHE) weit unter der im Sauren.

Die Ethanolaktivität an Platin-Ruthenium ist im Basischen am niedrigsten. Dennoch sind sämtliche Desorptionspeaks gut definiert: Bei 250 mV vs NHE liegt der Desorptionspeak von CH_3CHO mit einer Höhe von $0,03 \text{ mA}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{cm}^2$ (A), bei 480 mV vs NHE findet die Desorption von CH_3CHOOH mit einem Peakstrom von $0,05 \text{ mA}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{cm}^2$ statt (B), bei 96 mV vs NHE liegt der Oxidationspeak der Carbonylspezies mit einer Höhe von $0,03 \text{ mA}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{cm}^2$ (C) und bei 570 mV vs NHE werden unvollständig oxidierte Spezies weiter oxidiert mit einem Peakstrom von $-0,02 \text{ mA}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{cm}^2$ (D).

Zusammenfassend ist festzustellen, dass sich die Legierung Platin-Ruthenium insbesondere zur Elektrooxidation von Methanol in schwefelsaurem Elektrolyt eignet. Aufgrund des bifunktionalen Effektes wird diese Legierung jedoch auch von dem höheren Alkohol nicht vergiftet.

5.2.3. Platin-Cobalt

Aus einer Lösung von 0,02 mol/L $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ und 0,08 mol/L CoCl_3 in 0,5 molarer H_2SO_4 wurde Platin-Cobalt auf eine Gasdiffusionselektrode potentiodynamisch mit einer Scangeschwindigkeit von 20 mV/sec und den Umkehrpotentialen von 50 mV und 1,2 V vs NHE mit 250 Zyklen (8h, 20 min) abgeschieden. Durch Wiegen des Substrates vor und nach der Abscheidung wurde die Platin-Cobalt-Menge bestimmt.

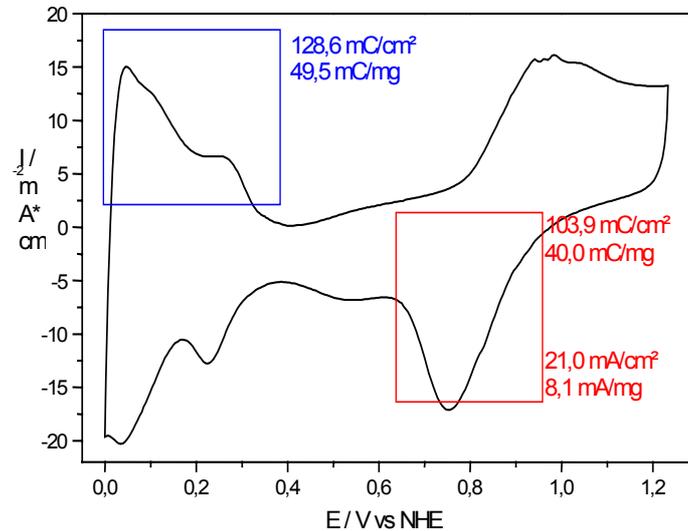


Abb. 81: CV von Platin-Cobalt; potentiodynamisch abgeschieden; H_2 -Desorption: 49,5 mC/mg; Sauerstoffreduktion 6,6 mA/cm²

Das Cyclovoltammogramm der Modellelektrode zeigt eine dreifach größere ECA im Vergleich zur Platinelektrode sowie einen sechsfach höheren Sauerstoffreduktionsstrom. Dies lässt darauf schließen, dass sich die Platin-Cobalt-Legierung sowohl gut als Wasserstoffoxidationskatalysator, als auch als Sauerstoffreduktionskatalysator eignet.

Da die Platinproben, die im vorangegangenen Kapitel potentiodynamisch hergestellt wurden, eine ebenso strukturierte Oberfläche aufweisen, die hier gezeigten Platin-Cobalt-Proben aber eine wesentlich höhere Wasserstoff-Reduktions-Aktivität besitzen, muss die Legierungszusammensetzung hier eine wichtige Rolle spielen. Daher wurden an diesen Proben Röntgendiffraktogramme gemessen:

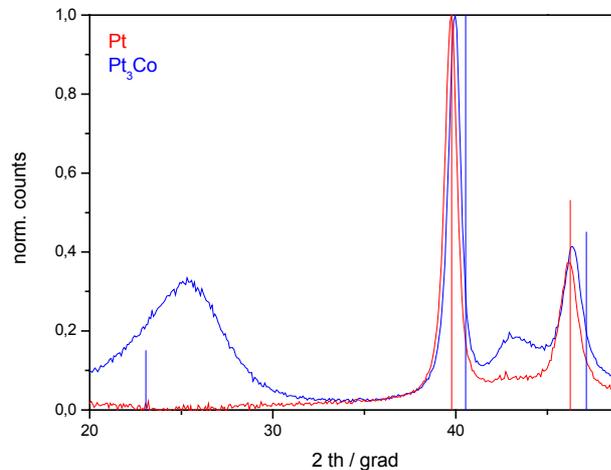


Abb. 82: XRD von Platin-Cobalt; potentiodynamisch abgeschieden

Es handelt sich hier um die kubisch flächenzentrierte Phase PtCo mit einer Kristallitgröße von 8 nm, die bereits als Sauerstoffreduktionskatalysator bekannt ist, jedoch bisher nur sehr aufwändig mittels Sol-Gel-Verfahren kommerziell hergestellt wird [GOJ].

Um die Sauerstoffaktivität der Legierung näher zu untersuchen wurde ein Sauerstoff-Cyclovoltammogramm in sauerstoffgesättigter Schwefelsäure an einer rotierenden Scheibenelektrode durchgeführt:

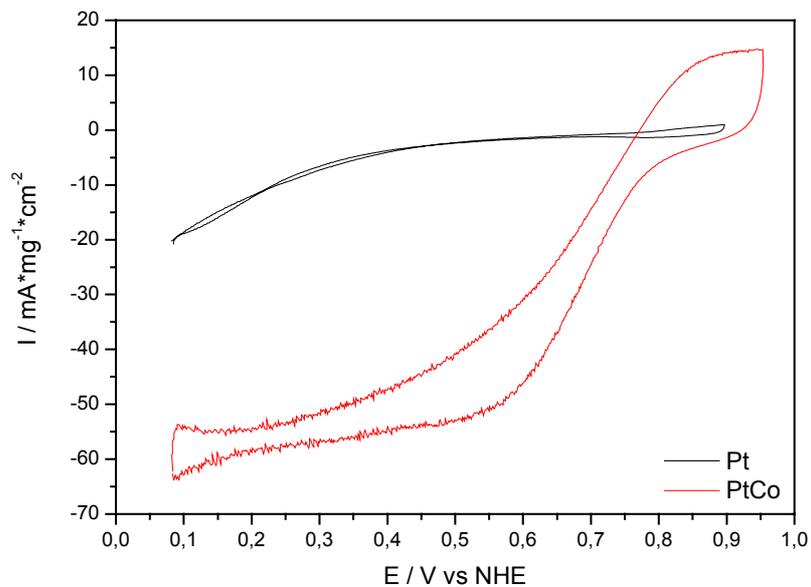


Abb. 83: Sauerstoff-CV von Platin-Cobalt; potentiostatisch abgeschieden aus H_2PtCl_6 und CoCl_3

Im Sauerstoff-CV zeigt sich ebenfalls ein sechsfach höherer Reduktionsstrom als im Platin-CV. Die Legierung Platin-Cobalt eignet sich demnach sehr gut als Sauerstoffreduktionskatalysator. Hinzu kommt, dass Platin-Cobalt sehr korrosionsbeständig ist und daher als Katalysator an der Anode im oxidativ korrosiven Medium über lange Zeit stabil ist [GOJ].

Zusätzlich wurde die Modellelektrode chronoamperometrisch auf ihre Sauerstoffaktivität untersucht und mit einer unter identischen Bedingungen hergestellten Platinprobe verglichen:

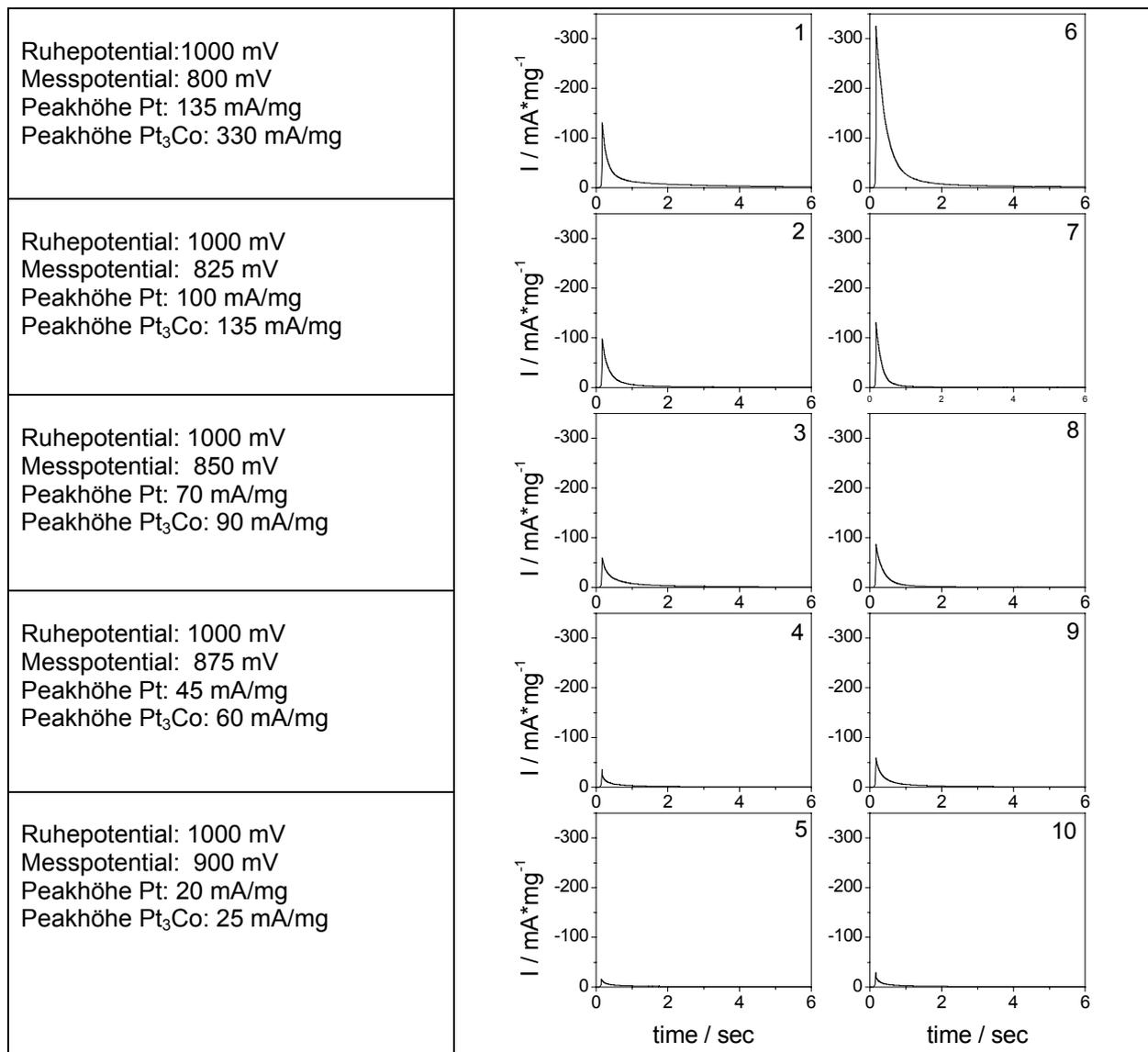


Abb. 84: Potential Step von Platin (links) und Platin-Cobalt (rechts) im Vergleich; potentiodynamisch abgeschieden

Wie erwartet treten bei beiden Proben hohe Reduktionspeaks bei großen Potentialsprüngen auf, die dann absinken. Diese Peaks entstehen einerseits durch die Entladung der Doppelschichtkapazität. Dieses Phänomen tritt bei beiden Proben auf. Zum anderen wird der Peak durch die schlagartige Reduktion des Sauerstoffs, der sich auf der Elektrodenoberfläche befindet, erzeugt. Während Pt₃Co bei einem Messpotential von 800 mV noch eine dreifache Aktivität bezüglich der Sauerstoffreduktion Pt zeigt, unterscheiden sich die Aktivitäten der beiden Proben mit steigendem Messpotential immer weniger. Pt₃Co eignet sich demnach gut als Sauerstoffreduktionskatalysator, da es den Sauerstoff bei geringeren Spannungen bereits wesentlich besser als Platin reduziert.

Neben der Sauerstoffaktivität wurde auch die elektrokatalytische Aktivität von Platin-Cobalt bezüglich der Methanol- und Ethanoloxidation im sauren und im basischen Elektrolyten untersucht:

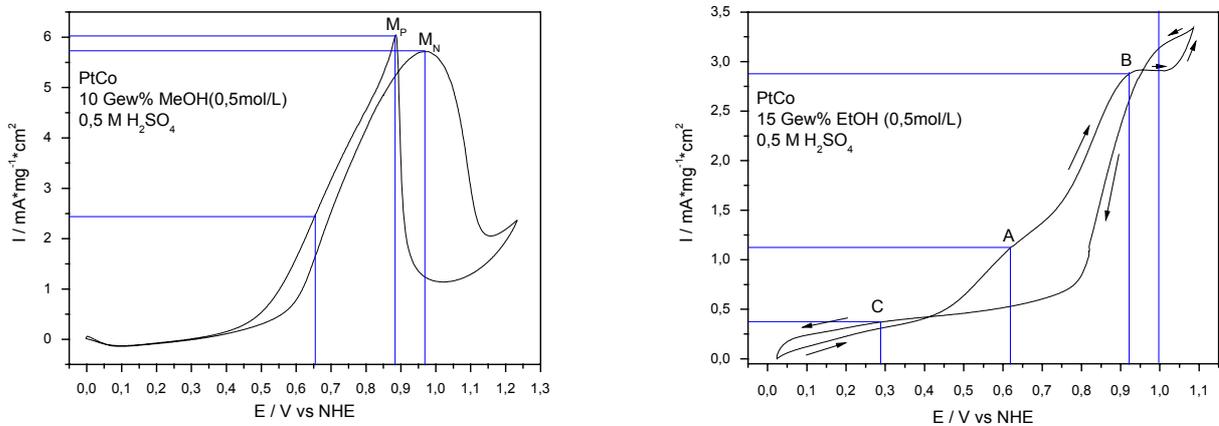


Abb. 85: Methanol- und Ethanol-CVs von Platin-Cobalt im Sauren

Da Platin-Cobalt wesentlich korrosionsstabiler als beispielsweise Platin-Ruthenium ist, konnten die Cyclovoltammogramme in diesem Fall bis 1200 mV vs NHE gemessen werden. Daher weist das Cyclovoltammogramm in methanolhaltiger schwefelsaurer Lösung zwei ausgeprägte Oxidationspeaks im Vorwärtsscan und im Rückscan auf. In positiver Richtung wird durch die Methanoloxidation ein Peak mit einer Höhe von $6,0 \text{ mA} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{cm}^2$ bei 890 mV vs NHE erzeugt (M_P). In negativer Richtung tritt aufgrund der Oxidreduktion von Spezies, die nicht an der Hinreaktion teilgenommen haben, ein weiterer Peak mit einer Höhe von $5,7 \text{ mA} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{cm}^2$ bei 970 mV vs NHE auf (M_N). Die Methanolaktivität in schwefelsaurem Elektrolyten bei 650 mV vs NHE beträgt $2,4 \text{ mA} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{cm}^2$.

Im Sauren ist die Ethanolaktivität an Platin-Cobalt etwas niedriger. Dennoch sind sämtliche Desorptionspeaks gut definiert: Bei 620 mV vs NHE liegt der Desorptionspeak von CH_3CHO mit einer Höhe von $1,1 \text{ mA} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{cm}^2$ (A), bei 920 mV vs NHE findet die Desorption von CH_3COOH mit einem Peakstrom von $2,9 \text{ mA} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{cm}^2$ statt (B), bei 290 mV vs NHE liegt der Oxidationspeak der Carbonylspezies mit einer Höhe von $0,4 \text{ mA} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{cm}^2$ (C). Dieser Peak ist verhältnismäßig klein, da weit in den positiven Potentialbereich gefahren wurde und somit weniger nicht vollständig oxidierte Spezies vorliegen. Über 1 V vs NHE findet das CO_2 -Stripping statt.

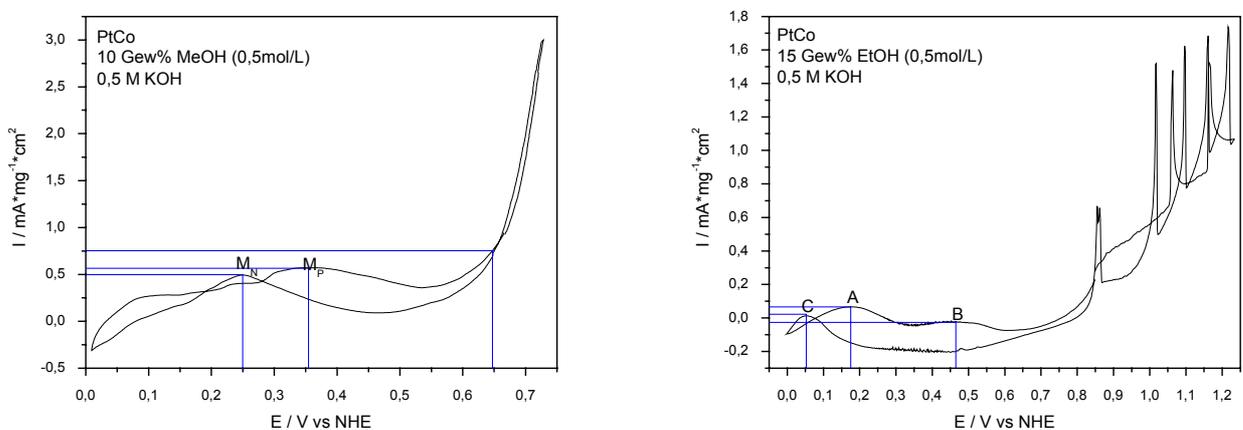


Abb. 86: Methanol- und Ethanol-CVs von Platin-Cobalt im Basischen

Auch das Cyclovoltammogramm in methanolhaltiger basischer Lösung weist zwei niedrige Desorptionspeaks im Vorwärtsscan und im Rückscan auf. In positiver Richtung wird durch die Methanoloxidation ein Peak mit einer Höhe von $0,6 \text{ mA}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{cm}^2$ bei 350 mV vs NHE erzeugt (M_P). In negativer Richtung tritt aufgrund der Oxidreduktion von Spezies, die nicht an der Hinreaktion teilgenommen haben ein weiterer Peak mit einer Höhe von $0,5 \text{ mA}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{cm}^2$ bei 250 mV vs NHE auf (M_N). Die Methanolaktivität in schwefelsaurem Elektrolyten bei 650 mV vs NHE beträgt $0,6 \text{ mA}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{cm}^2$.

Im Basischen ist die Ethanolaktivität an Platin-Cobalt am niedrigsten. Dennoch sind sämtliche Desorptionspeaks gut definiert: Bei 175 mV vs NHE liegt der Desorptionspeak von CH_3CHO mit einer Höhe von $0,1 \text{ mA}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{cm}^2$ (A), bei 470 mV vs NHE findet die Desorption von CH_3CHOOH mit einem Peakstrom von $-0,01 \text{ mA}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{cm}^2$ statt (B), bei 50 mV vs NHE liegt der Oxidationspeak der Carbonylspezies mit einer Höhe von $0,01 \text{ mA}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{cm}^2$ (C). Dieser Peak ist verhältnismäßig klein, da weit in den positiven Potentialbereich gefahren wurde und somit weniger nicht vollständig oxidierte Spezies vorliegen. Über 1 V vs NHE findet das CO_2 -Stripping statt.

Zusammenfassend ist festzustellen, dass sich die Legierung Platin-Cobalt insbesondere zur Elektrooxidation von Methanol in schwefelsaurem Elektrolyt eignet. Die Oxidation höherwertiger Alkohole wie Ethanol kann bei Platin-Cobalt vollständig verlaufen, da aufgrund der Korrosionsstabilität zu höheren Potentialen gegangen werden kann als beispielsweise bei Platin-Ruthenium.

5.2.4. Platin-Kupfer

Eine Legierung aus Platin und Kupfer wurde aus einer Lösung von 0,02 mol/L $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ und 0,06 mol/L CuSO_4 in 0,5 molarer H_2SO_4 auf einer Gasdiffusionselektrode potentiodynamisch reduziert. Aufgrund des hohen Kupfer-Oxidationspeaks wurde mit einer Scangeschwindigkeit von 5 mV/sec gearbeitet und bei einem Potentialsweep von 50 mV bis 1,2 V vs NHE mit 124 Zyklen (16h) abgeschlossen. Durch Wiegen des Substrates vor und nach der Abscheidung wurde die Platin-Kupfer-Menge auf dem Substrat bestimmt.

Das Cyclovoltammogramm der Modellelektrode zeigt eine vernachlässigbar geringe Aktivität bezüglich der Adsorption und Desorption von Wasserstoff. Die Sauerstoffreduktion ist mit einem Peakstrom von 1,0 mA/mg nicht wesentlich von der Sauerstoffreduktion auf der Platinmodellelektrode in Abb. 68 verschieden.

Bei 300 mV bis 700 mV vs NHE ist der Oxidationspeak von Kupfer zu beobachten, was darauf schließen lässt, dass hier nicht legiertes Kupfer in der oxidativ korrosiven Atmosphäre des Elektrolyten zersetzt wird.

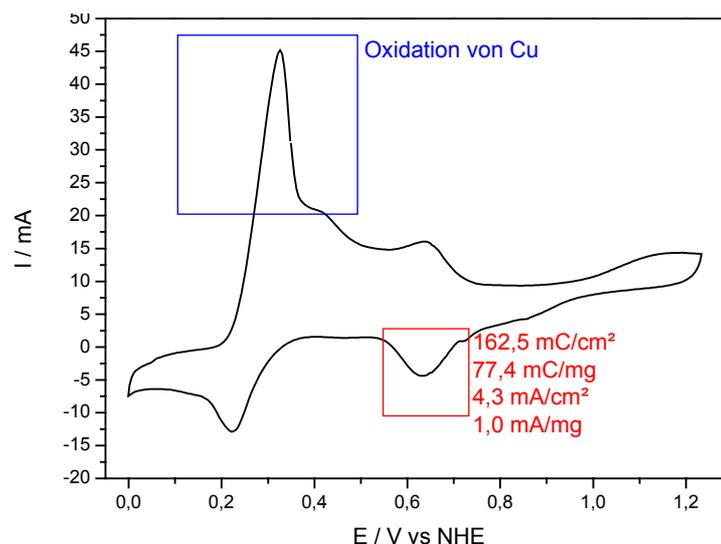


Abb. 87: CV von Platin-Kupfer; potentiodynamisch abgeschieden; Sauerstoffreduktion 1,0 mA/cm²

Um die Korrosion näher zu untersuchen, wurden mehrere Cyclovoltammogramme an den Modellelektroden durchgeführt und die Elementzusammensetzung der Proben vor und nach den CVs mittels XRD untersucht. Hierzu wurde Platin-Kupfer potentiodynamisch auf Glaskohlenstoff aus einer Lösung von 0,02 mol/L $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ und 0,06 mol/L CuSO_4 in 0,5 molarer H_2SO_4 mit einer Scangeschwindigkeit von 5 mV/sec von 50 mV bis 1,2 V vs NHE mit 124 Zyklen (16h) abgeschieden. Es wurde Glaskohlenstoff anstelle der Gasdiffusionselektrode als Substrat verwendet, da sich die Kupfersalze, die durch die Korrosion des Platin-Kupfers entstehen, schlecht aus der hydrophoben Gasdiffusionselektrode auswaschen und die Messergebnisse stören.

Abb. 88 zeigt deutlich, dass die Korrosion nach etwa 10 Zyklen abgeschlossen ist. Zur Kontrolle der Reproduzierbarkeit wurden hier insgesamt sechs identische Proben im

Mehrfachreaktor analysiert. Nach 10 Zyklen im CV ist der Oxidationspeak des Kupfers vollständig verschwunden. Allerdings ist die ECA bezüglich der Wasserstoffdesorption währenddessen angestiegen und nun um etwa 20 % höher als die der Platinprobe:

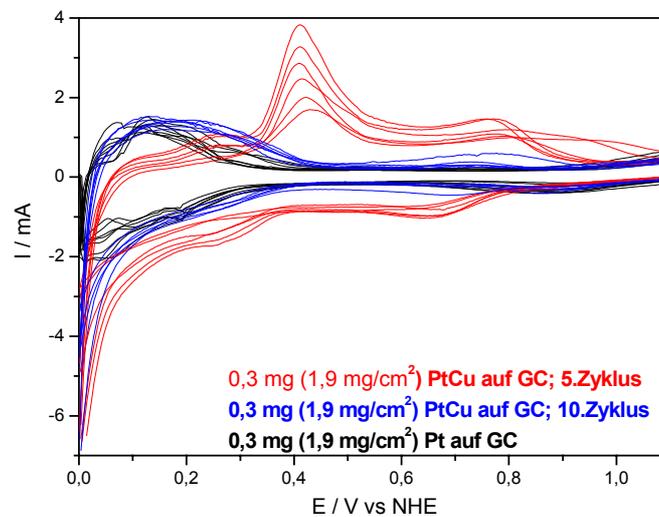


Abb. 88: Korrosion von Platin-Kupfer im CV

In Abb. 89 sind die Röntgendiffraktogramme dieser Proben sowie einer reinen Platin- und einer reinen Kupferprobe dargestellt. Man erkennt deutlich, dass sich die Positionen der Reflexe vor und nach den CV-Experimenten stark unterscheiden. Über diese Positionen wurde nun die Elementzusammensetzung der Modellelektroden bestimmt. Vor dem cyclovoltammetrischen Korrosionsexperiment weisen die Elektroden eine Zusammensetzung von 74 At% Platin und 26 At% Kupfer auf. Nach der Korrosion wurde eine Elementzusammensetzung von 83 At% Platin und 17 At% Kupfer gefunden.

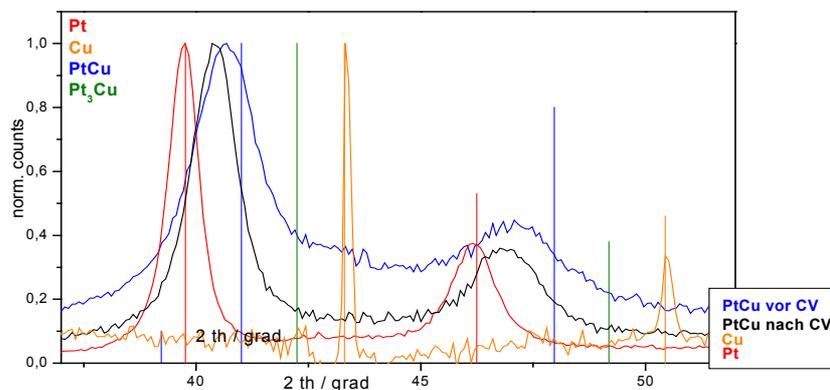


Abb. 89: XRD; Korrosion von Platin-Kupfer

Betrachtet man diese Ergebnisse mit Hilfe des Phasendiagramms von Platin und Kupfer [MAS], so kann man annehmen, dass bei der hier gezeigten potentiodynamischen Abscheidung die Phase mit der stöchiometrischen Zusammensetzung CuPt_3 und einer Teilchengröße von 4 nm entsteht. Die Tatsache, dass sich keine Reflexe des reinen Kupfers in den XRD-Messungen in Abb. 89 befinden, beweist, dass sich das abgeschiedene Kupfer vollständig mit dem Platin legiert hat. Nach dem Korrosionsexperiment liegt schließlich die Phase mit der stöchiometrischen Zusammensetzung CuPt_7 vor, die nicht weiter korrodiert, aber die ECA nur geringfügig erhöht.

Wie in Abb. 88 zu erkennen ist eignet sich die hier hergestellte Legierung nicht als Katalysator für die Sauerstoffreduktion, da der ORR-Peak sehr klein ist.

In einem weiteren Schritt wurden Cyclovoltammogramme mit Methanol und Ethanol im Sauren und im Basischen durchgeführt:

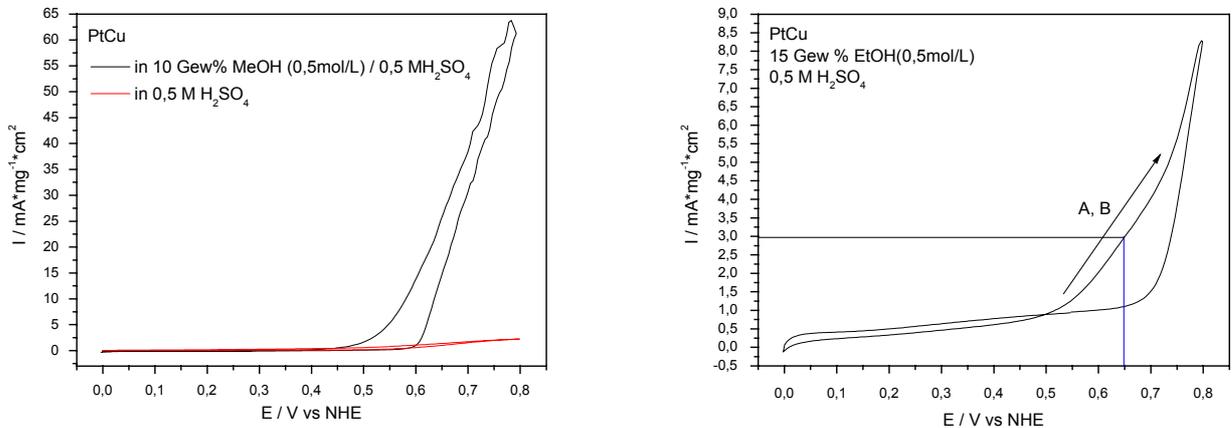


Abb. 90: Methanol- und Ethanol-CVs von Platin-Kupfer im Sauren

Das Cyclovoltammogramm in schwefelsaurem methanolhaltigem Elektrolyten weist einen sehr hohen Oxidationsstrom im Vergleich zum Cyclovoltammogramm in methanolfreier Schwefelsäure auf. Dieser hohe Strom wird aber wahrscheinlich nicht nur durch die Methanoxidation erzeugt, sondern auch durch die Korrosion des Substrates.

Im sauren ethanolhaltigen Elektrolyten ist keine Korrosion festzustellen. Die einzelnen Oxidationsstufen sind nicht zu erkennen. Obwohl der Oxidationsstrom mit $2,8 \text{ mA}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{cm}^2$ bei 650 mV vs NHE relativ hoch ist, ist das Fehlen der einzelnen Oxidationspeaks ein Zeichen für die Vergiftung des Katalysators.

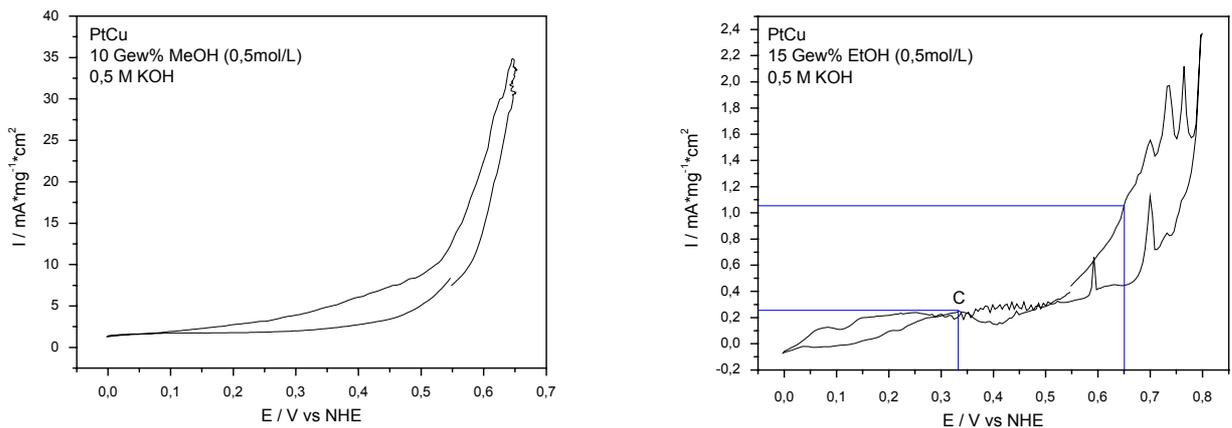


Abb. 91: Methanol- und Ethanol-CVs von Platin-Kupfer im Basischen

Auch das Cyclovoltammogramm in basischem methanolhaltigen Elektrolyten weist einen sehr hohen Oxidationsstrom auf. Dieser hohe Strom wird auch hier wahrscheinlich nicht nur durch die Methanoxidation erzeugt, sondern auch durch die Korrosion des Substrates.

Im basischen ethanolhaltigen Elektrolyten ist ebenso wie im sauren keine Korrosion festzustellen. Die einzelnen Oxidationsstufen sind allerdings auch hier nicht zu

erkennen. Obwohl der Oxidationsstrom mit $1,0 \text{ mA} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{cm}^2$ bei 650 mV vs NHE auch hier vergleichsweise hoch ist, ist das Fehlen der einzelnen Oxidationspeaks ein Zeichen für die Vergiftung des Katalysators. Lediglich im Rückscan ist ein Peak (C) bei 330 mV vs NHE und einer Höhe von $0,3 \text{ mA} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{cm}^2$ zu erkennen, der durch die Oxidation von Carbonylspezies erzeugt wird. Des Weiteren findet im Vorwärtsscan über 1000 mV vs NHE sowie im Rückscan bis 550 mV vs NHE eine starke Gasentwicklung statt, wodurch Strompeaks im Cyclovoltammogramm erzeugt werden. Diese Gasentwicklung wird von der Desorption des Kohlenstoffdioxids hervorgerufen.

Zusammenfassend ist festzustellen, dass die hier hergestellte Platin-Kupfer-Legierung in methanolhaltiger Lösung korrodiert und in ethanolhaltiger Lösung vergiftet wird. Dieses Material eignet sich demnach nicht zur Elektrooxidation von Methanol und Ethanol.

5.2.5. Platin-Nickel

Aus einer Lösung von 0,02 mol/L $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ und 0,06 mol/L NiSO_4 wurde potentiodynamisch in 0,5 molarer H_2SO_4 auf einer Gasdiffusionselektrode mit einer Scangeschwindigkeit von 20 mV/sec mit 500 Zyklen (16h, 40 min) abgeschieden. Durch Wiegen des Substrates vor und nach der Abscheidung wurde die Platin-Nickel-Menge bestimmt.

Das Standardpotential für die Reduktion von zweiwertigen Nickel-Kationen liegt bei $-0,2 \text{ V vs NHE}$ [WEA]. Wie bereits in Kapitel 3.2.1 beschrieben wurde, kann das Potential, bei dem sich die Legierung zweier Komponenten bildet, weiter zum Abscheidopotential der edleren Komponente hin verschoben sein [MAC]. Um die Wasserstoffentwicklung zu vermeiden wurde daher potentiodynamisch nur von $+0,05 \text{ V}$ bis $1,3 \text{ V vs NHE}$ abgeschieden und anschließend mittels XRD und EDX kontrolliert, ob sich bereits bei diesem Potential Nickel mit Platin legiert:

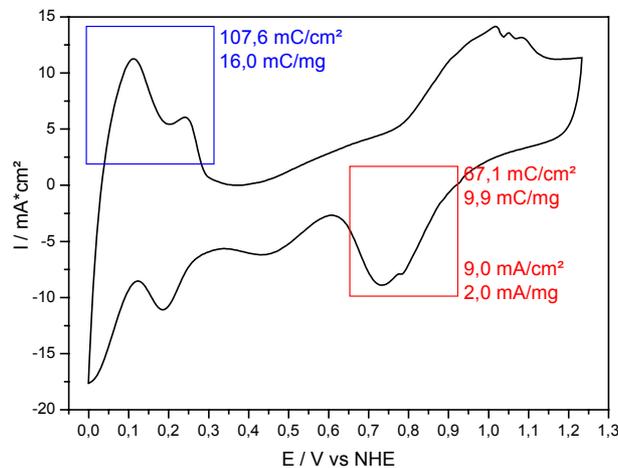


Abb. 92: Platin-Nickel; potentiodynamisch abgeschieden; H_2 -Desorption: 16,0 mC/mg; Sauerstoffreduktion 1,3 mA/cm²

Sowohl die ECA bezüglich der Wasserstoffdesorption, als auch der Sauerstoffreduktionspeak stimmen im Wesentlichen mit den Werten der in Kapitel 5.2.1 hergestellten Platinprobe überein. Dies lässt bereits darauf schließen, dass sich kein Nickel abgeschieden hat. XRD und EDX bestätigen diese Annahme.

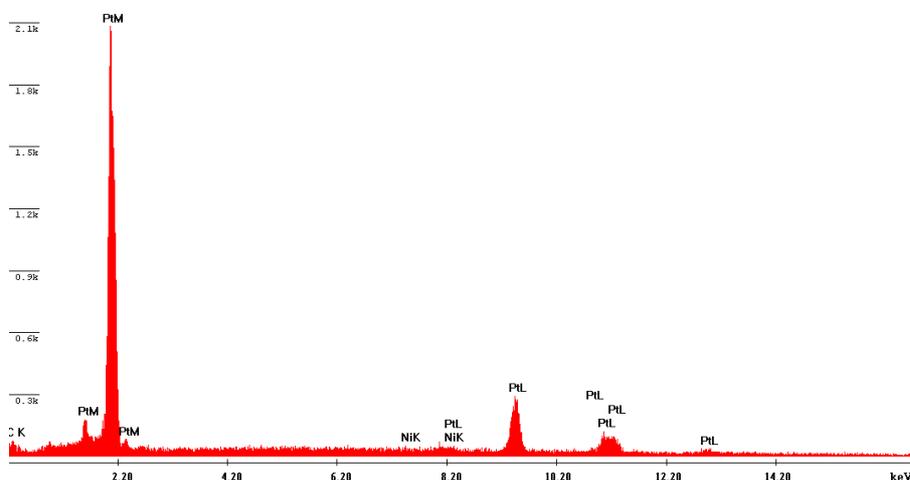


Abb. 93: EDX von Platin-Nickel; potentiodynamisch abgeschieden

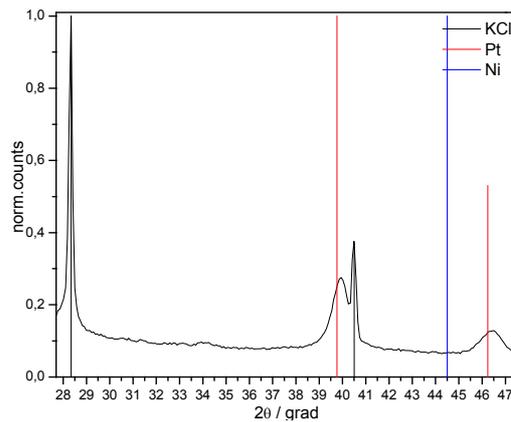


Abb. 94: XRD von Platin-Nickel; potentiodynamisch abgeschieden

In einem zweiten Versuch wurde aus einer Lösung aus H_2PtCl_6 und NiSO_4 potentiodynamisch abgeschieden, wobei ein kathodisches Umkehrpotential bei $-0,1$ V gewählt wurde. Dadurch wird Wasserstoff an der Arbeitselektrode abgeschieden, der die Metallkationen chemisch reduzieren kann. Da diese aber bei höheren Potentialen nicht legieren, muss bei diesem Umkehrpotential abgeschieden werden. Wie im EDX zu erkennen ist, befindet sich Nickel in der Probe.

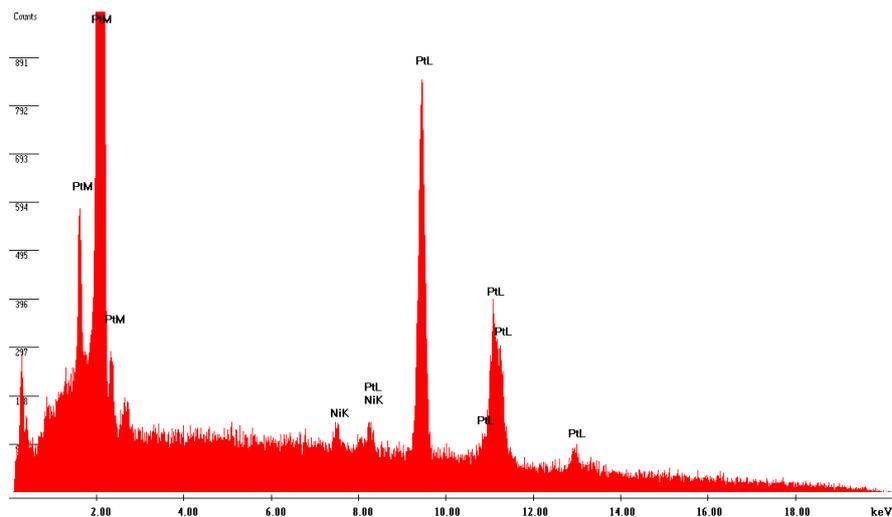


Abb. 95: EDX von Platin-Nickel; potentiodynamisch abgeschieden

Die Elementzusammensetzung wurde mittels XRD näher untersucht.

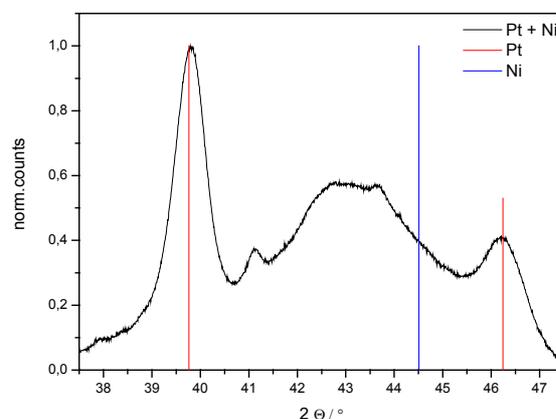


Abb. 96: XRD von Platin-Nickel; potentiodynamisch abgeschieden

Es befindet sich eine reine Platinphase, sowie vermutlich zwei weitere Phasen in der Probe. Bei diesen Phasen könnte es sich um PtNi und PtNi₃ handeln; dies konnte aber nicht eindeutig belegt werden, da sich die Phasen überschneiden. Die Partikelgröße kann aufgrund der sich überschneidenden Reflexe nicht eindeutig bestimmt werden. Der breite Reflex bei 43° stammt von dem Substrat.

Um die eventuelle Auflösung des Nickels im oxidativ korrosiven Medium zu vermeiden, wurde im Cyclovoltammogramm nur bis zu einem anodischen Umkehrpotential von 750 mV vs NHE gemessen:

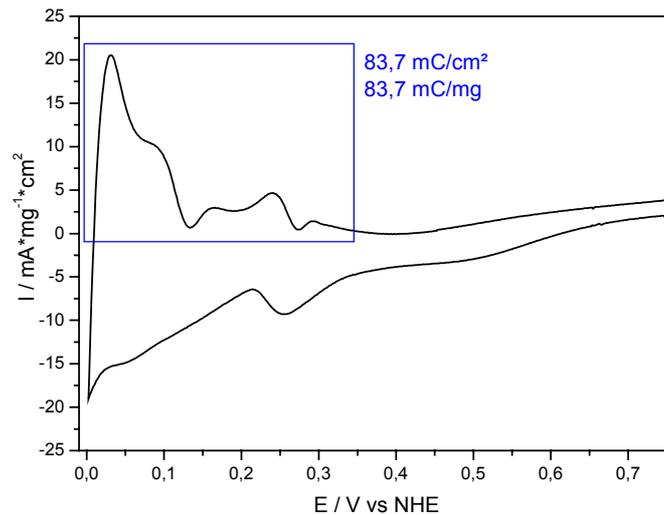


Abb. 97: Platin-Nickel; potentiodynamisch abgeschieden; H₂-Desorption: 83,7 mC/mg

Die ECA ist etwa um das Vierfache höher als bei reinem Platin. Demnach eignet sich Platin-Nickel gut als Wasserstoffoxidationskatalysator.

Aufgrund des geringen ORR-Peaks in dem oben gezeigten Cyclovoltammogramm und der geringen Korrosionsstabilität im oxidativen sauren Milieu wurden von diesen Proben keine Sauerstoff-Cyclovoltammogramme angefertigt.

In einem weiteren Schritt wurde das Substrat auf seine katalytische Aktivität bezüglich der Elektrooxidation von Methanol und Ethanol im Sauren und im Basischen untersucht:

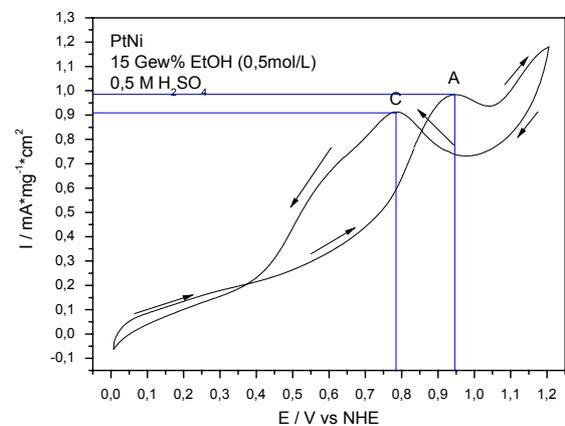
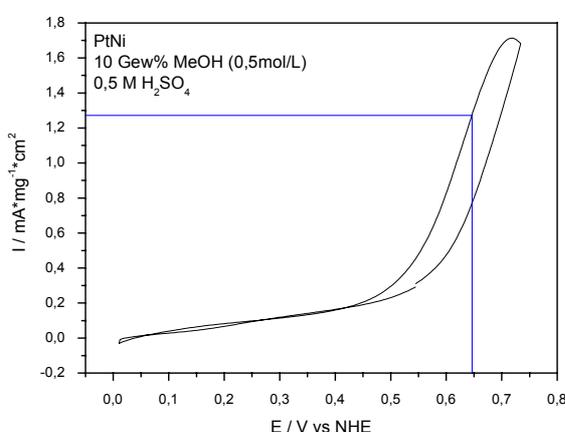


Abb. 98: Methanol- und Ethanol-CVs von Platin-Nickel im Sauren

Die Methanolaktivität im Sauren liegt mit $1,3 \text{ mA}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{cm}^2$ bei 650 mV vs NHE vergleichsweise hoch. Die Ethanolaktivität im Sauren liegt ebenfalls relativ hoch. Allerdings ist nur die Desorption von CH_3CHO mit einer Höhe von $1 \text{ mA}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{cm}^2$ bei 945 mV vs NHE zu beobachten (A), während die Oxidation und Desorption von CH_3COOH in dem hier gewählten Potentialbereich offenbar nicht stattfindet. Aus diesem Grund ist im Rückscan ein sehr großer Peak bei 780 mV vs NHE mit einer Höhe von $0,9 \text{ mA}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{cm}^2$, der durch die weitere Oxidation der Carbonylspezies erzeugt wird.

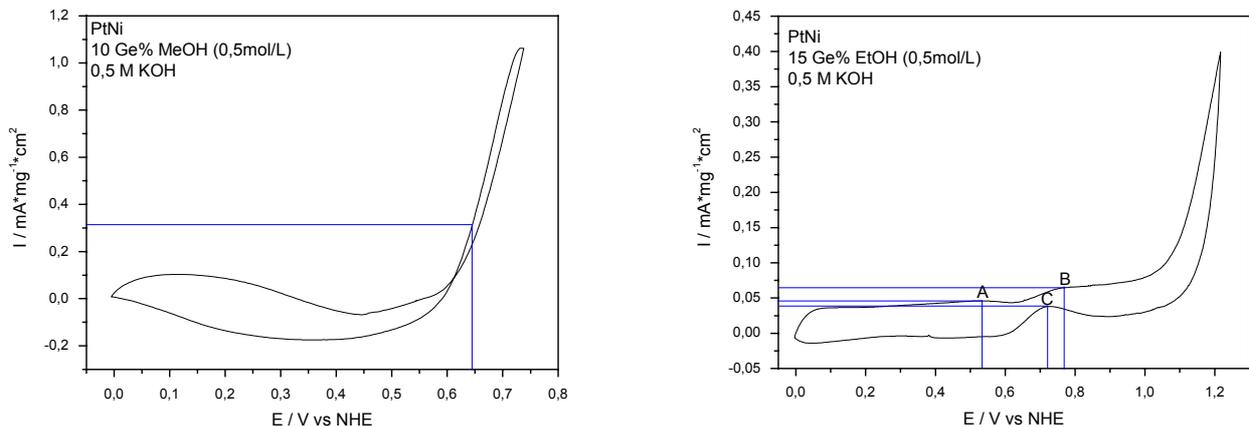


Abb. 99: Methanol- und Ethanol-CVs von Platin-Nickel im Basischen

Die Methanolaktivität im Basischen liegt mit $0,3 \text{ mA}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{cm}^2$ bei 650 mV vs NHE wesentlich niedriger als im Sauren. Die Ethanolaktivität im Basischen ist ebenfalls sehr niedrig. Im Gegensatz zur Ethanoloxidation im Sauren ist auch hier neben der Desorption von CH_3CHO mit einer Höhe von $0,05 \text{ mA}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{cm}^2$ bei 530 mV vs NHE (A) auch die Oxidation und Desorption von CH_3COOH mit einer Höhe von $0,06 \text{ mA}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{cm}^2$ bei 780 mV vs NHE zu beobachten (B). Auch bei diesem Experiment ist im Rückscan ein Peak bei 720 mV vs NHE mit einer Höhe von $0,04 \text{ mA}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{cm}^2$, der durch die weitere Oxidation der Carbonylspezies erzeugt wird. Im Gegensatz zur Ethanoloxidation im Sauren findet hier ab $1,0 \text{ V}$ vs NHE ein steiler Stromanstieg statt, der durch die Entstehung und Desorption von Kohlenstoffdioxid erzeugt wird.

Zusammenfassend ist festzustellen, dass an Platin-Nickel die katalytische Aktivität für die Methanoloxidation im Sauren am höchsten ist. Die Ethanoloxidation findet nur im Basischen vollständig statt, während sie im Sauren nur bis zur CH_3CHO -Stufe abläuft.

5.2.6. Platin-Eisen

Eine Legierung aus Platin und Eisen wurde potentiodynamisch aus einer Lösung von 0,02 mol/L $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ und 0,06 mol/L FeSO_4 in 0,5 molarer H_2SO_4 auf einer Gasdiffusionselektrode bei einer Scangeschwindigkeit von 20 mV/sec mit 500 Zyklen (16h, 40 min) abgeschieden. Durch Wiegen des Substrates vor und nach der Abscheidung wurde die Platin-Eisen-Menge bestimmt.

Das Standardpotential für die Reduktion von zweiwertigen Eisen-Kationen liegt bei $-0,4 \text{ V vs NHE}$ [WEA]. Wie bereits in Kapitel 3.2.1 beschrieben wurde, kann das Potential, bei dem sich die Legierung zweier Komponenten bildet, weiter zum Abscheidopotential der edleren Komponente hin verschoben sein [MAC]. Um die Wasserstoffentwicklung zu vermeiden wurde daher potentiodynamisch nur bis $+0,05 \text{ V}$ bis $1,2 \text{ V vs NHE}$ abgeschieden und anschließend mittels XRD und EDX kontrolliert, ob sich bereits bei diesem Potential Eisen mit Platin legiert.

Das Cyclovoltammogramm der Modellelektrode zeigt eine etwa zweifach größere ECA im Vergleich zur Platinelektrode sowie einen zweifach höheren Sauerstoffreduktionsstrom. Dies lässt darauf schließen, dass sich die Platin-Eisen-Legierung gut als Sauerstoffreduktionskatalysator eignet.

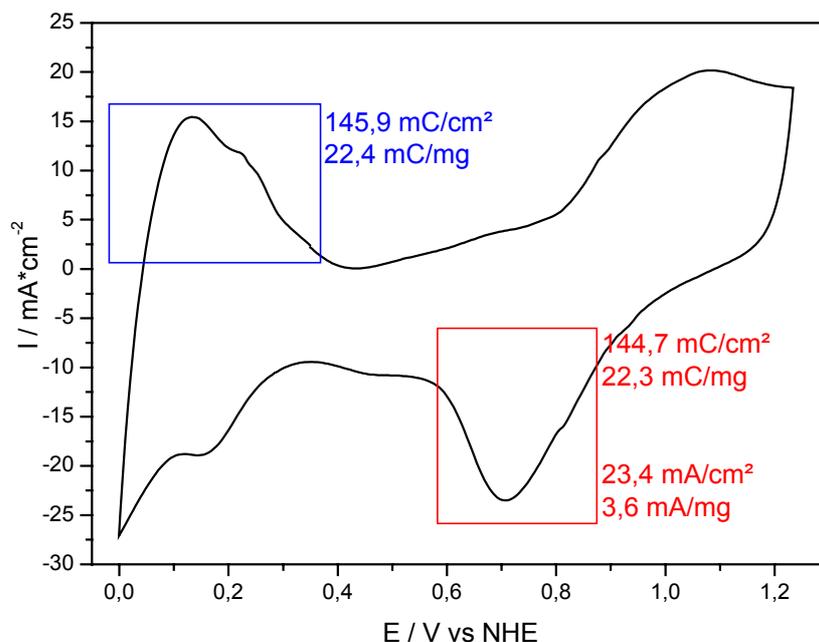


Abb. 100: Platin-Eisen; potentiodynamisch abgeschieden; H_2 -Desorption: $22,4 \text{ mC/mg}$; Sauerstoffreduktion $3,6 \text{ mA/cm}^2$

Eine Analyse der Modellelektrode mittels EDX zeigt, dass sich nur 1 Gew% Eisen in der Probe befindet. Das Röntgendiffraktogramm weist darauf hin, dass sich etwa 8 Gew% Eisen bzw. 75 at% Platin in der Probe befinden. Dies entspricht der Legierung Pt_3Fe . Die Abweichung der EDX- und XRD-Ergebnisse kann dadurch entstehen, dass im XRD die Analyse an einem tiefer gelegenen Ort der Probe stattfindet, während beim EDX näher an der Probenoberfläche gemessen wird. Bei Platin-Eisen können so genannte Skin-Effekte auftreten, bei denen sich an der Oberfläche der Partikel weniger Eisen als im Kern befindet. Die Kristallitgröße beträgt 10 nm. Der breite Reflex bei 43° stammt von dem Substrat.

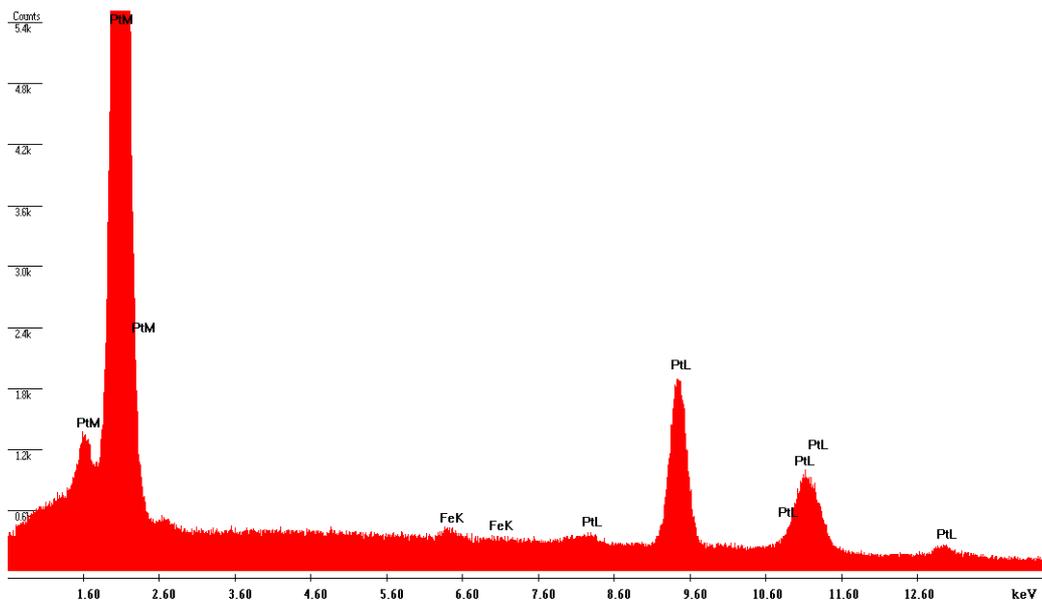


Abb. 101: EDX von Platin-Eisen; potentiodynamisch abgeschieden

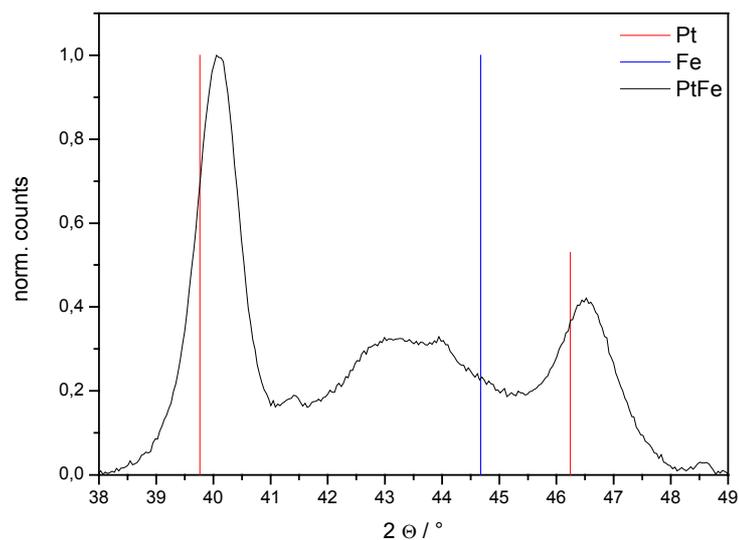


Abb.102: XRD von Platin-Eisen; potentiodynamisch abgeschieden

Obwohl sich wenig Eisen in der Probe befindet, konnte die elektrokatalytische Aktivität verdoppelt werden. Aus diesem Grund wäre es interessant, die Aktivität durch einen höheren Eisengehalt weiter zu steigern. Da das abgeschiedene nanokristalline Eisen sehr schnell in der oxidativ korrosiven Atmosphäre des Elektrolyten oxidiert wird, kann es vermutlich nicht weiter mit dem Platin legieren. Das unlegierte Eisen bzw. Eisenoxid wird dann im CV ausgewaschen.

Da der ORR-Peak in Abb. 100 um 60 % größer ist als der ORR-Peak der Platin-Probe in Abb. 68, wurde zur genaueren Betrachtung der elektrokatalytischen Aktivität bezüglich der Sauerstoffreduktion ein Cyclovoltammogramm in sauerstoffgesättigter Schwefelsäure an der rotierenden Scheibenelektrode aufgenommen:

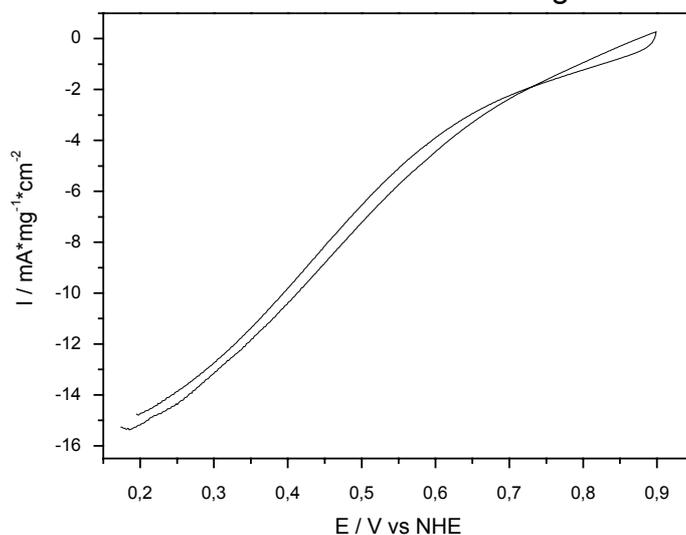


Abb. 103: Sauerstoff-CV von Platin-Eisen

Bei 300 mV vs NHE ist die Aktivität der Platin-Eisen-Probe um etwa 30 % höher als die der Platinprobe in Abb. 70. Somit eignet sich eisendotiertes Platin gut als Katalysator für die Sauerstoffreduktion.

Des Weiteren wurden Experimente zur Elektrooxidation von Methanol und Ethanol in saurem und in basischem Elektrolyten durchgeführt:

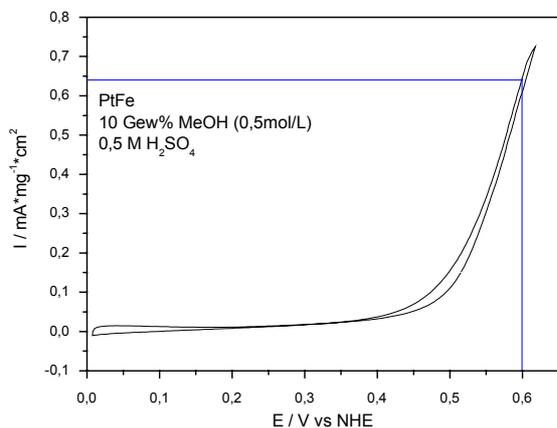
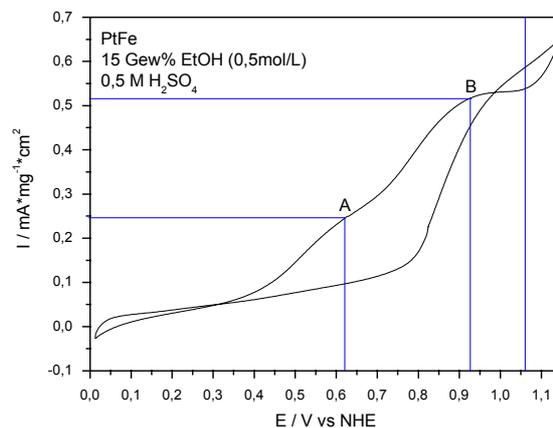


Abb. 104: Methanol- und Ethanol-CVs von Platin-Eisen im Sauren



Die Methanolaktivität im Sauren liegt mit $0,3 \text{ mA}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{cm}^2$ bei 600 mV vs NHE vergleichsweise niedrig. Die Ethanolaktivität im Sauren ist ebenfalls sehr niedrig. Neben der Desorption von CH_3CHO mit einer Höhe von $0,25 \text{ mA}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{cm}^2$ bei 620 mV vs NHE (A) ist auch die Oxidation und Desorption von CH_3COOH mit einer Höhe von $0,5 \text{ mA}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{cm}^2$ bei 930 mV vs NHE zu beobachten (B). Im Rückscan befindet sich kein Peak, der durch die weitere Oxidation unvollständig oxidiertes Carbonylspezies erzeugt wird. Dies ist ein Hinweis darauf, dass die Oxidation von Methanol an der Elektrodenoberfläche quantitativ verläuft. Ab 1,0 V vs NHE findet ein weiterer

Stromanstieg statt, der durch die Entstehung und Desorption von Kohlenstoffdioxid erzeugt wird.

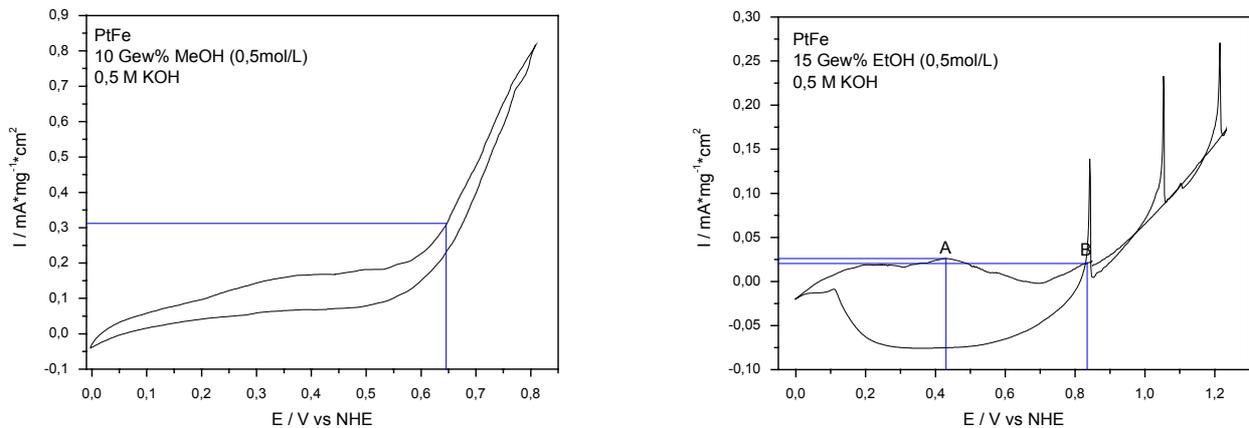


Abb. 105: Methanol- und Ethanol-CVs von Platin-Eisen im Basischen

Die Methanolaktivität im Basischen liegt mit $0,3 \text{ mA} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{cm}^2$ bei 650 mV vs NHE wesentlich niedriger als im Sauren. Die Ethanolaktivität im Basischen ist ebenfalls niedriger als im Sauren. Neben der Desorption von CH_3CHO mit einer Höhe von $0,03 \text{ mA} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{cm}^2$ bei 430 mV vs NHE (A) ist auch die Oxidation und Desorption von CH_3COOH mit einer Höhe von $0,02 \text{ mA} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{cm}^2$ bei 830 mV vs NHE zu beobachten. Im Rückscan befindet sich kein Peak, der durch die weitere Oxidation unvollständig oxidiertes Carbonylspezies erzeugt wird. Dies ist ein Hinweis darauf, dass die Oxidation von Methanol an der Elektrodenoberfläche quantitativ verläuft. Ab 1,0 V vs NHE findet ein weiterer Stromanstieg statt, der durch die Entstehung und Desorption von Kohlenstoffdioxid erzeugt wird. Außerdem sind mehrere scharfe Peaks zu beobachten, die mit einer starken Gasentwicklung im Elektrolyten einhergehen. Diese Gasentwicklung kann durch die Desorption von CO_2 hervorgerufen werden.

Zusammenfassend ist festzustellen, dass die katalytische Aktivität bezüglich der Elektrooxidation von Methanol und Ethanol sowohl im Sauren als auch im Basischen sehr niedrig ist.

Um den Eisengehalt in der Probe weiter zu steigern, wurde potentiodynamisch aus einem dreiwertigen Eisensalz (FeCl_3) abgeschieden. Hierzu wurde eine Lösung von $0,02 \text{ mol/L H}_2\text{PtCl}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ und $0,06 \text{ mol/L FeCl}_3$ in $0,5 \text{ molarer H}_2\text{SO}_4$ hergestellt und auf einer Gasdiffusionselektrode potentiodynamisch mit einer Scangeschwindigkeit von 20 mV/sec von 50 mV bis $1,2 \text{ V vs NHE}$ mit 500 Zyklen (16h, 40 min) abgeschieden. Durch Wiegen des Substrates vor und nach der Abscheidung wurde eine Platin-Eisen-Menge von 9 mg/cm^2 bestimmt. Da das Standardpotential für die Reduktion von dreiwertigen Eisen-Kationen mit $-0,036 \text{ V vs NHE}$ [WEA] wesentlich höher liegt als das Standardpotential zur Reduktion von zweiwertigem Eisen, sollte sich daher mehr Eisen in der Legierung befinden.

Eine Analyse der Modellelektrode mittels EDX zeigt, dass sich auch hier nur etwa 1 Gew% Eisen in der Probe befindet. Das Röntgendiffraktogramm weist darauf hin, dass sich etwa 8 Gew% Eisen in der Probe befinden. Dies entspricht der Legierung Pt_3Fe . Auch hier kann der Unterschied zwischen EDX und XRD durch Skineffekte erklärt werden. Die Kristallitgröße beträgt 10 nm. Der breite Reflex bei 43° stammt von dem Substrat:

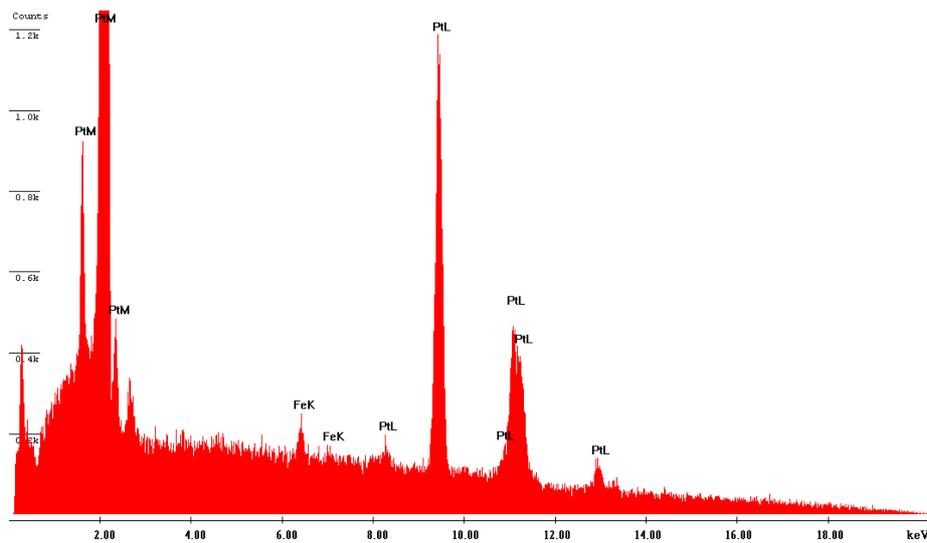


Abb. 106: EDX von Platin-Eisen; potentiodynamisch abgeschieden aus dreiwertigem Eisensalz

Tabelle 5: Elementzusammensetzung von Platin-Eisen; potentiostatisch abgeschieden aus dreiwertigem Eisensalz

Element	Gew%	At%
PtL	98,89	96,22
FeL	1,11	3,78
Total	100,0	100,0

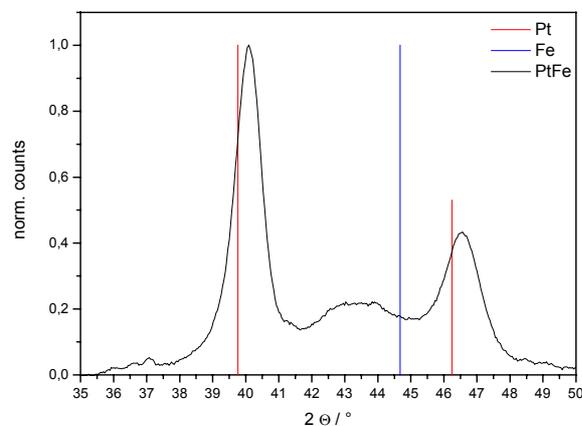


Abb. 107: XRD von Platin-Eisen; potentiodynamisch abgeschieden aus dreiwertigem Eisensalz

Das Cyclovoltammogramm zeigt eine um etwa 50 % größere ECA als das CV der Probe, die aus dem zweiwertigen Eisensalz abgeschieden wurde (vgl. Abb. 126):

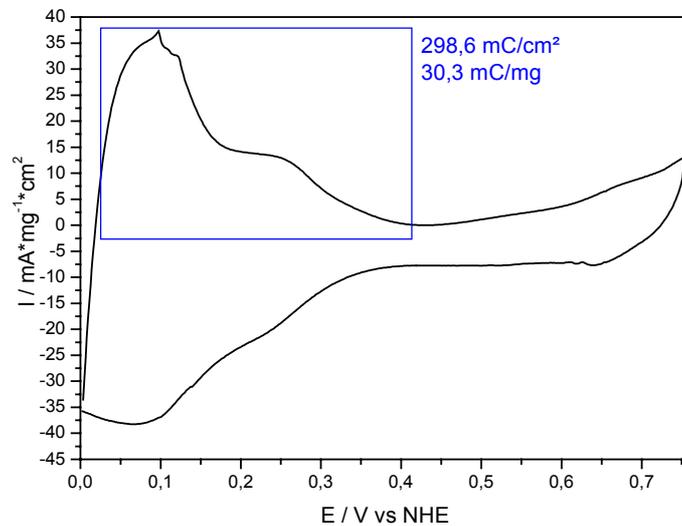


Abb. 108: Platin-Eisen; potentiodynamisch abgeschieden; H₂-Desorption: 30,3 mC/mg

Da der ORR-Peak in Abb. 108 sehr klein ist, wurde kein Sauerstoff-Cyclovoltammogramm aufgenommen. Hinzu kommt, dass die Probe mit steigendem Eisengehalt oxidationsempfindlicher wird und sich aufgrund der stärkeren Korrosion nicht mehr als ORR-Katalysator eignet.

Auch an diesen Proben wurden Experimente zur Elektrooxidation von Methanol und Ethanol in saurem und in basischem Elektrolyten durchgeführt:

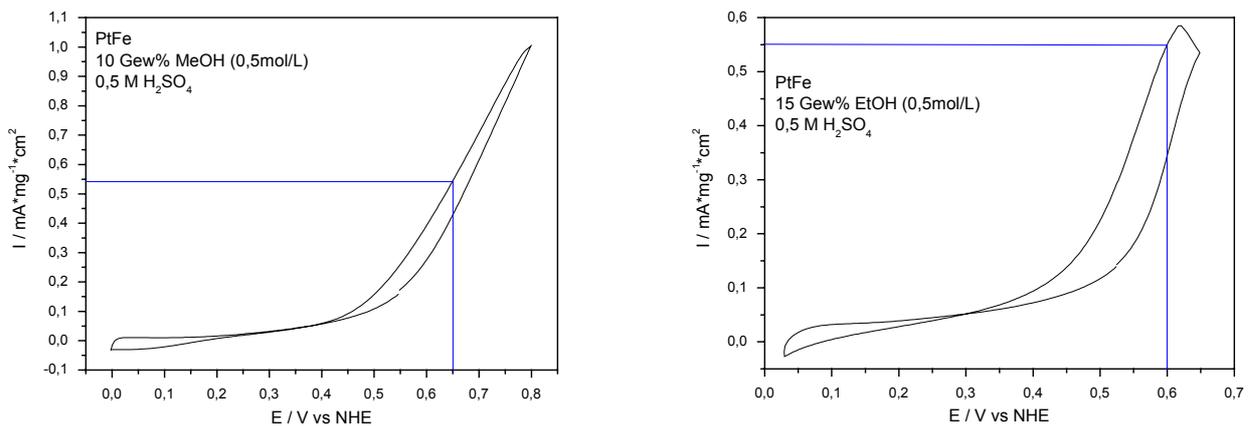


Abb. 109: Methanol- und Ethanol-CVs von Platin-Eisen im Sauren

Die Methanolaktivität im Sauren liegt mit $0,55 \text{ mA} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{cm}^2$ bei 650 mV vs NHE etwas höher als die der Probe aus Abb. 104. Die Ethanolaktivität im Sauren ist ebenfalls etwas höher als in Abb. 104. Allerdings können keine einzelnen Oxidations- und Desorptionspeaks lokalisiert werden. Bei 650 mV vs NHE fließt ein Oxidationsstrom von $0,55 \text{ mA} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{cm}^2$.

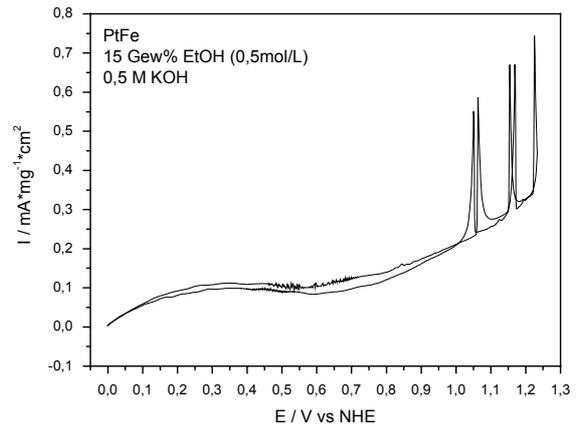
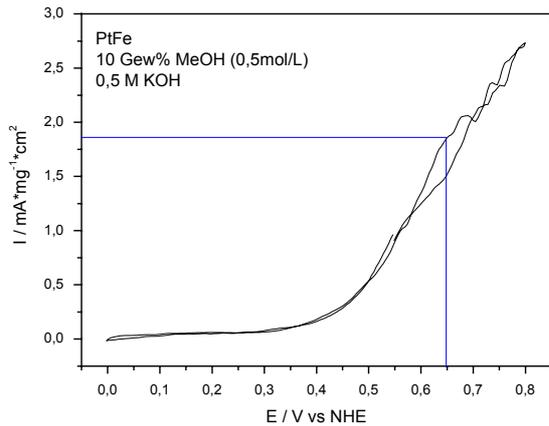


Abb. 110: Methanol- und Ethanol-CVs von Platin-Eisen im Basischen

Die Methanolaktivität im Basischen liegt mit $1,8 \text{ mA} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{cm}^2$ bei 650 mV vs NHE wesentlich höher als im Sauren. Die Ethanolaktivität im Basischen ist nicht eindeutig zu interpretieren. Die Ströme sind insgesamt sehr niedrig. Des Weiteren tritt im Bereich zwischen 500 und 800 mV eine große Anzahl von Peaks auf, die auf eine Korrosion der Arbeitselektrode hinweisen. Zusätzlich sind über 1000 mV vs NHE mehrere große Peaks zu beobachten, die mit einer starken Gasentwicklung im Elektrolyten einhergehen. Hierbei handelt es sich höchstwahrscheinlich um die Desorption von Kohlenstoffdioxid.

Es ist festzustellen, dass die Methanolaktivität auf PtFe insgesamt gesteigert werden konnte. Insbesondere die katalytische Aktivität bezüglich der Methanoloxidation im Basischen ist wesentlich höher. Die Ethanolaktivität konnte nicht erhöht werden.

Da Eisen in wässriger saurer Lösung sehr oxidationsempfindlich ist, wurde alternativ in wasserfreiem n-Propanol anstatt in Schwefelsäure abgeschieden. Es wurde eine Polarographie als Vorexperiment durchgeführt. Eine gesättigte Lösung von $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ und FeCl_2 in wasserfreiem n-Propanol wurde unter starkem Rühren von 0 mA bis -10 mA mit einer Scangeschwindigkeit von $-0,1 \text{ mA/sec}$ untersucht. Es ergab sich ein Abscheidopotential für die Reduktion von Fe^{2+} zu Fe von $-0,37 \text{ V}$ vs NHE. Das Abscheidopotential von Platin in diesem Lösemittel konnte nicht eindeutig bestimmt werden, liegt aber bei wesentlich höheren Werten als bei Eisen. Die Reduktion des Eisens liegt zwar im Bereich der Wasserstoffentwicklung, diese wird aber durch den Einsatz von wasserfreiem Lösemittel verhindert:

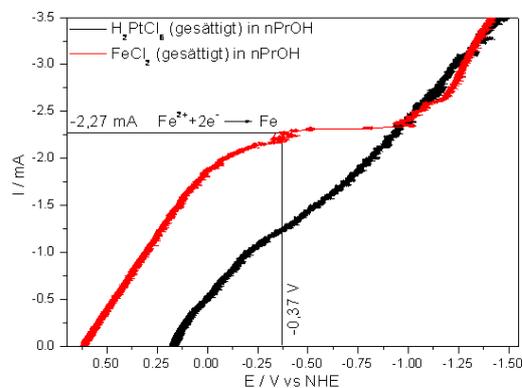


Abb. 111: Polarographie zur Bestimmung der Abscheidopotentiale von PtFe aus $\text{H}_2 \text{PtCl}_6$ und FeCl_2 in wasserfreiem n-Propanol

Da nanokristallines Eisen sehr schnell an Luft oxidiert, wurde die Probe sofort mit einem Tesa[®] film geschützt und mittels XRD analysiert:

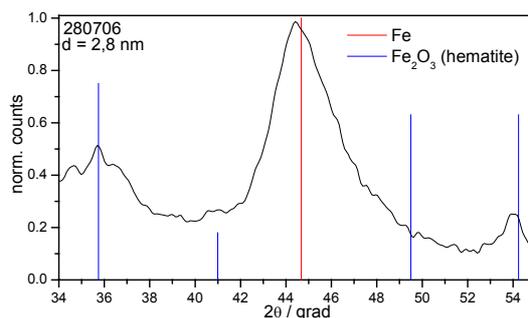


Abb. 112: XRD von nanokristallinem Eisen; potentiostatisch bei $-1,32$ V in wasserfreiem n-Propanol abgeschieden

Als nächstes wurde Platin-Eisen aus einer gesättigten Lösung der entsprechenden Precursorsalze in n-Propanol bei verschiedenen Potentialen potentiostatisch abgeschieden und die Zusammensetzung mittels XRD untersucht:

Tabelle 6: Zusammensetzung von Platin-Eisen hergestellt bei verschiedenen Abscheidepotentialen

Abscheidepotential	Zusammensetzung
- 0,2 V	Pt
- 0,8 V	Pt
- 1,4 V	Pt ₂₀ Fe
- 2,0 V	Pt ₄ Fe
- 2,4 V	Pt ₃ Fe

Erst bei Potentialen weit über -1 V wird eine Legierung abgeschieden. Bei einer Spannung von $-2,4$ V bildet sich die kubische Phase Pt₃Fe. Da in wasserfreiem Elektrolyt gearbeitet wurde, bildet sich bei dieser Abscheidung trotz des niedrigen Potentialwertes kaum Wasserstoff.

Das Cyclovoltammogramm der Pt₃Fe-Probe zeigt praktisch keine Wasserstoffdesorption. Erst bei etwa 250 mV vs NHE ist ein erster Desorptionspeak zu beobachten. Eine solche Überspannung in der Desorption wird meist durch die Anwesenheit von organischen Substanzen erzeugt. Da die Probe aus n-Propanol abgeschieden wurde, befinden sich adsorbierte organische Spezies auf dem Katalysator. Des weiteren befinden sich restliche Eisenionen in der Probe, wie aus den beiden Fe^{II}/Fe^{III}-Peaks bei 650 mV vs NHE und 700 mV vs NHE zu erkennen ist:

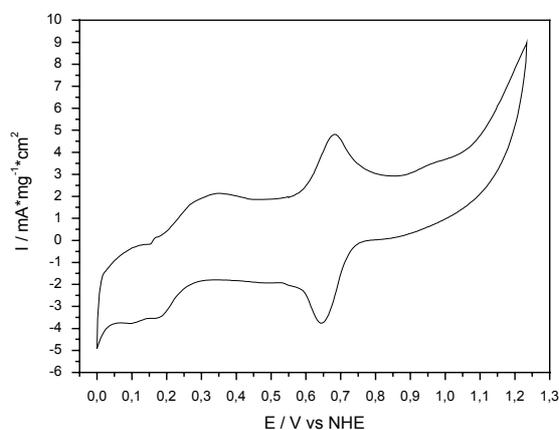


Abb. 113: Platin-Eisen; potentiostatisch aus n-PrOH abgeschieden

Eine Analyse der Modellelektrode mittels EDX zeigt, dass sich etwa 8 Gew% Eisen in der Probe befindet. Das Röntgendiffraktogramm weist darauf hin, dass sich etwa 10 Gew% Eisen bzw. 78 at% Platin in der Probe befinden. Dies entspricht der Legierung Pt₃Fe. Die Kristallitgröße beträgt 5 nm. Der breite Reflex bei 43° stammt von dem Substrat:

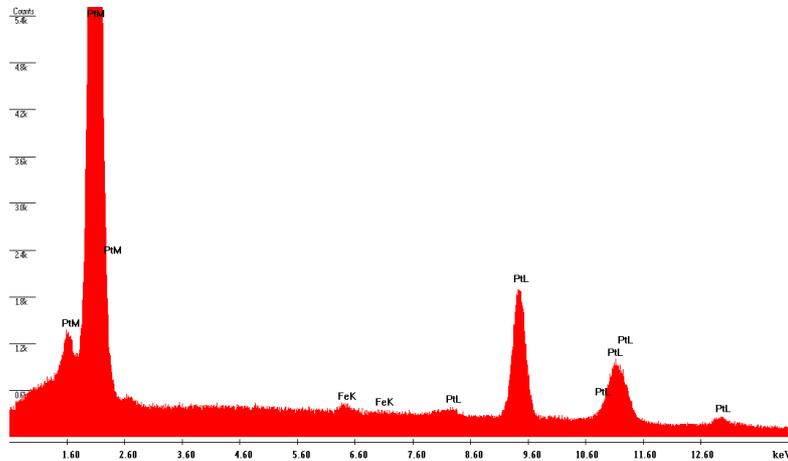


Abb. 114: EDX von Platin-Eisen; potentiodynamisch abgeschieden in n-Propanol

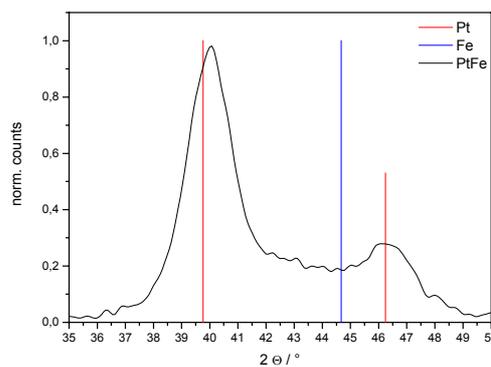


Abb. 115: XRD von Platin-Eisen; potentiodynamisch abgeschieden in n-Propanol

Im Cyclovoltammogramm ist keine nennenswerte Platinoxidreduktion zu erkennen. Daher eignet sich dieses Material nicht zur Katalyse der ORR in der Brennstoffzelle. Aufgrund des höheren Eisengehaltes würde es außerdem korrodieren. Auch an diesen Proben wurden Experimente zur Elektrooxidation von Methanol und Ethanol in saurem und in basischem Elektrolyten durchgeführt:

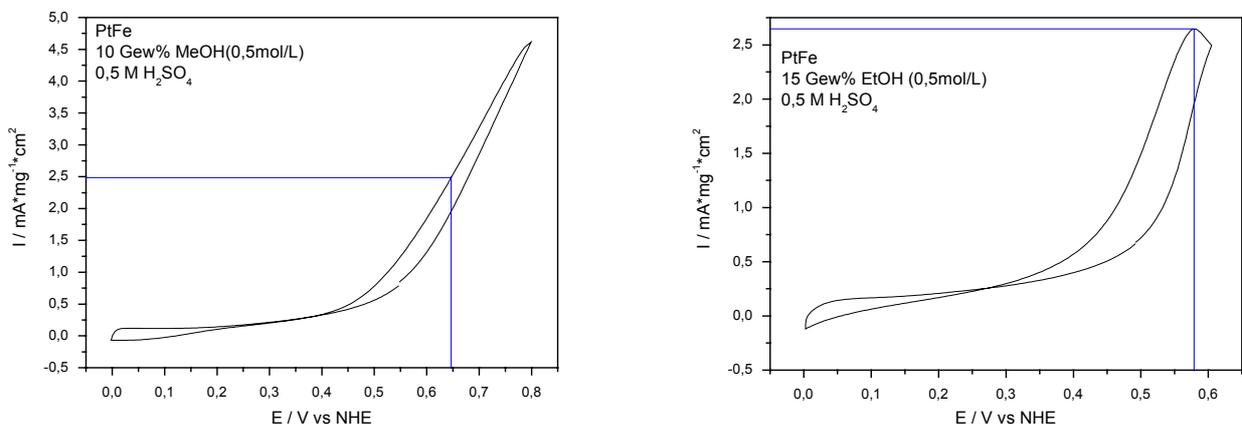


Abb. 116: Methanol- und Ethanol-CVs von Platin-Eisen im Sauren

Die Methanolaktivität im Sauren liegt mit $2,5 \text{ mA}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{cm}^2$ bei 650 mV vs NHE weit höher als die der Pt-Fe-Proben aus Abb. 104 und Abb. 109. Die Ethanolaktivität im Sauren ist ebenfalls wesentlich höher als in Abb. 104 und Abb. 109. Allerdings können auch hier keine einzelnen Oxidations- und Desorptionspeaks lokalisiert werden. Bei 580 mV vs NHE fließt ein Oxidationsstrom von $2,6 \text{ mA}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{cm}^2$.

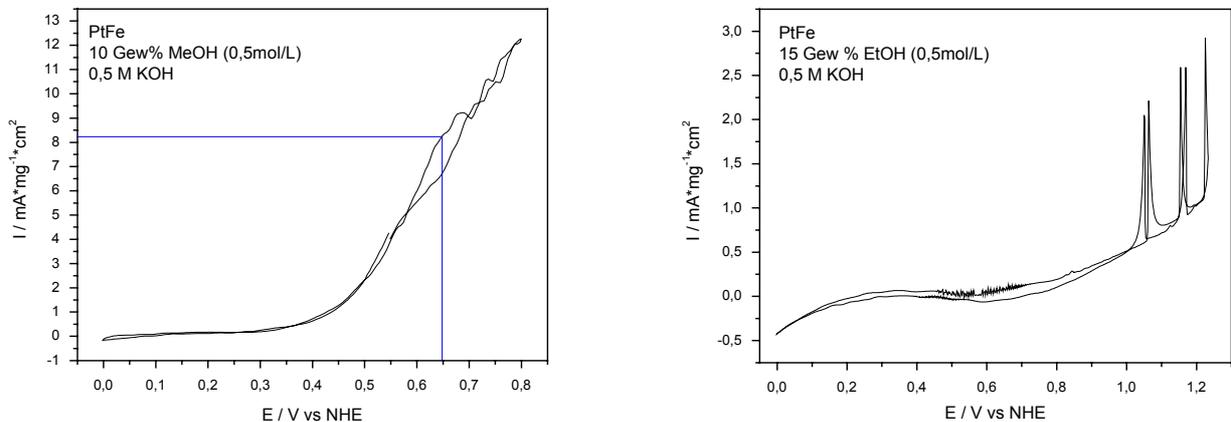


Abb. 117: Methanol- und Ethanol-CVs von Platin-Eisen im Basischen

Die Methanolaktivität im Basischen liegt mit $8,2 \text{ mA}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{cm}^2$ bei 650 mV vs NHE wesentlich höher als im Sauren und insgesamt weitaus höher als in Abb. 104 und Abb. 109. Die Ethanolaktivität im Basischen ist auch hier nicht eindeutig zu interpretieren. Die Ströme sind insgesamt sehr niedrig. Des Weiteren tritt auch bei dieser Probe im Bereich zwischen 500 und 800 mV eine große Anzahl von Peaks auf, die auf eine Korrosion der Arbeitselektrode hinweisen. Zusätzlich sind über 1000 mV vs NHE mehrere große Peaks zu beobachten, die mit einer starken Gasentwicklung im Elektrolyten einhergehen. Hierbei handelt es sich höchstwahrscheinlich um die Desorption von Kohlenstoffdioxid.

Zusammenfassend ist für die in diesem Kapitel untersuchten Platin-Eisen-Verbindungen festzustellen, dass die Sauerstoffaktivität mit steigendem Eisengehalt fällt, während die Methanolaktivität mit steigendem Eisengehalt steigt.

5.2.7. Platin-Chrom

In diesem Teil der Arbeit wurde Chrom aus einem dreiwertigen Chromsalz elektrochemisch abgeschieden. Hierzu wurde wiederum in wasserfreiem n-Propanol gearbeitet, da die Abscheidung der Cr^{3+} -Ionen sonst von der Wasserstoffentwicklung vollständig überlagert wäre. Als Voruntersuchung wurde ein Polarographie-Experiment mit einer gesättigten Lösung aus CrCl_3 in n-Propanol durchgeführt. Eine gesättigte Lösung von $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ und CrCl_3 in wasserfreiem n-Propanol wurde unter starkem Rühren polarographisch von 0 mA bis -10 mA mit einer Scangeschwindigkeit von $-0,1 \text{ mA/sec}$ untersucht. Es ergab sich ein Abscheidopotential für die Reduktion von Cr^{3+} zu Cr von $-0,53 \text{ V}$ vs NHE. Das Abscheidopotential von Platin in diesem Lösemittel konnte nicht eindeutig bestimmt werden, liegt aber bei wesentlich höheren Werten als bei Eisen. Die Reduktion des Eisens liegt zwar im Bereich der Wasserstoffentwicklung, diese wird aber durch den Einsatz von wasserfreiem Lösemittel verhindert.

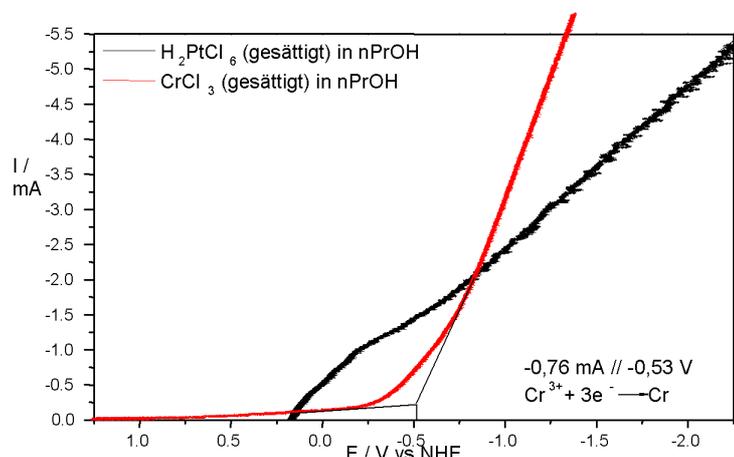


Abb. 118: Polarographie zur Bestimmung der Abscheidopotentiale von PtCr aus H_2PtCl_6 und CrCl_3 in wasserfreiem n-Propanol

In einem Vorversuch wurde zunächst reines Chrom aus einer gesättigten CrCl_3 -Lösung in wasserfreiem n-Propanol potentiostatisch bei -3 V respektive -2 V vs NHE Gleichspannung abgeschieden. Eine XRD-Analyse der Modellelektrode zeigt, dass sich in beiden Fällen Chrom mit einer Kristallitgröße von 3 nm abgeschieden hat:

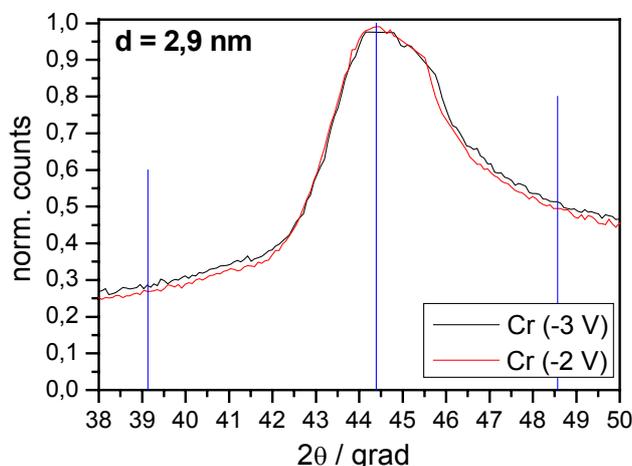


Abb. 119: XRD von Chrom; potentiostatisch abgeschieden aus CrCl_3 in wasserfreiem n-Propanol

Als nächstes wurde eine Legierung aus Platin und Chrom aus einer gesättigten Lösung von H_2PtCl_6 und CrCl_3 und in wasserfreiem nPropanol auf einer Gasdiffusionselektrode potentiostatisch bei einem Potential von -2 V vs NHE abgeschieden. Die Experimente wurden im 16-fach-Reaktor durchgeführt.

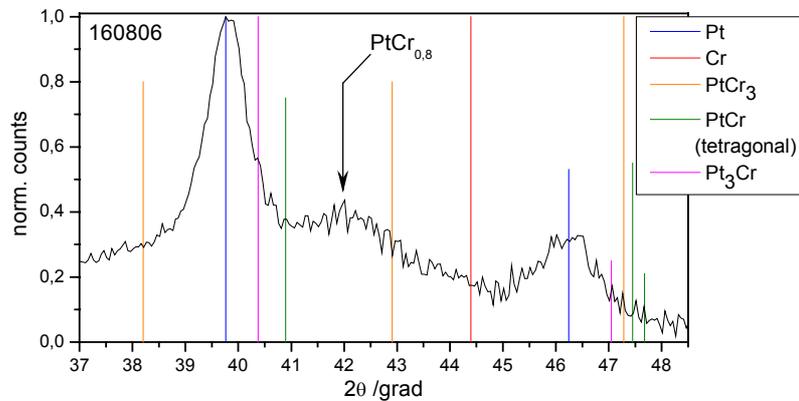


Abb. 120: XRD von Platin-Chrom; potentiostatisch abgeschieden aus H_2PtCl_6 und CrCl_3 in wasserfreiem n-Propanol

Es befindet sich eine reine Platinphase, sowie eine stark nanokristalline Platin-Chrom-Phase im Atomverhältnis von etwa 1:1 und einer Kristallitgröße von 7 nm auf der Modellelektrode.

Ein EDX der Probe zeigt ebenfalls die Anwesenheit von Platin und Chrom:

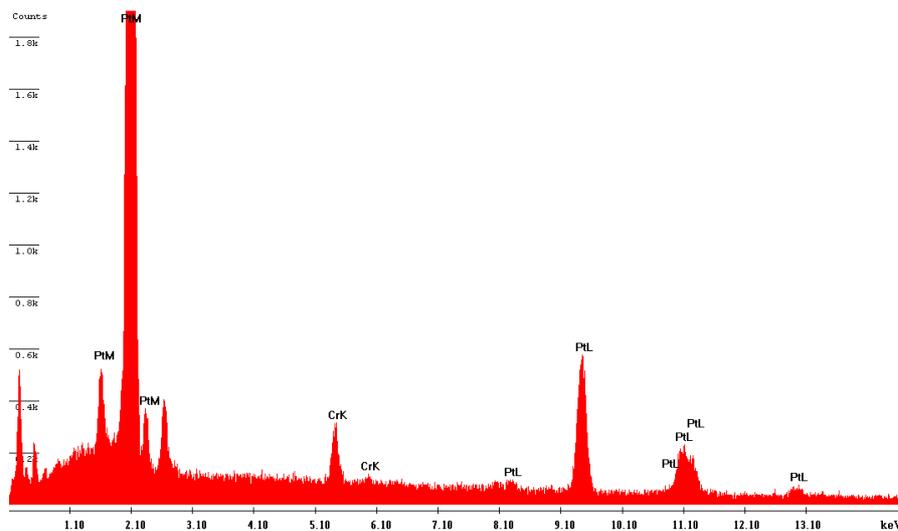


Abb. 121: EDX von Platin-Chrom; potentiostatisch abgeschieden aus H_2PtCl_6 und CrCl_3 in wasserfreiem n-Propanol

Die cyclovoltammetrische Analyse der Modellelektrode liefert folgendes Ergebnis:

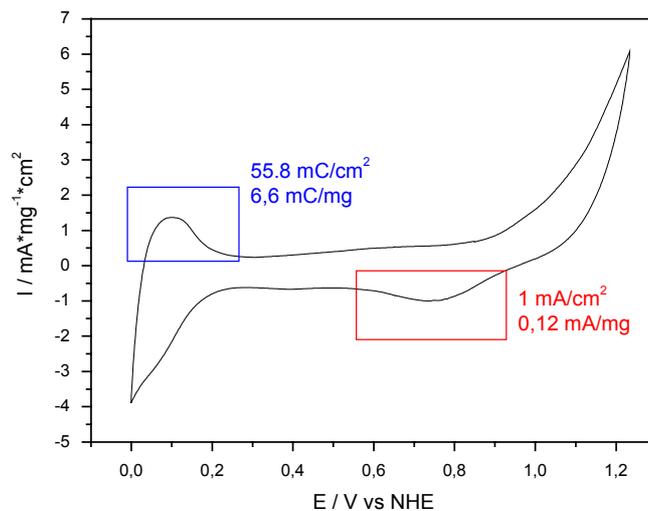


Abb. 122: CV von Platin-Chrom; potentiostatisch abgeschieden aus H_2PtCl_6 und CrCl_3 in wasserfreiem n-Propanol

Die ECA der PtCr-Modellelektrode ist nur etwa halb so groß wie die der Platinprobe, die in Kapitel 5.2.1 vorgestellt wurde. Der Sauerstoffreduktionsstrom erreicht nur etwa 10 % im Vergleich zur ORR an der Platinprobe. Somit eignet sich das hier hergestellte Material weder als Wasserstoffoxida-tions- noch als Sauerstoffreduktionskatalysator.

Des weiteren wurden auch an diesen Proben Experimente zur Elektrooxidation von Methanol und Ethanol in saurem und in basischem Elektrolyten durchgeführt:

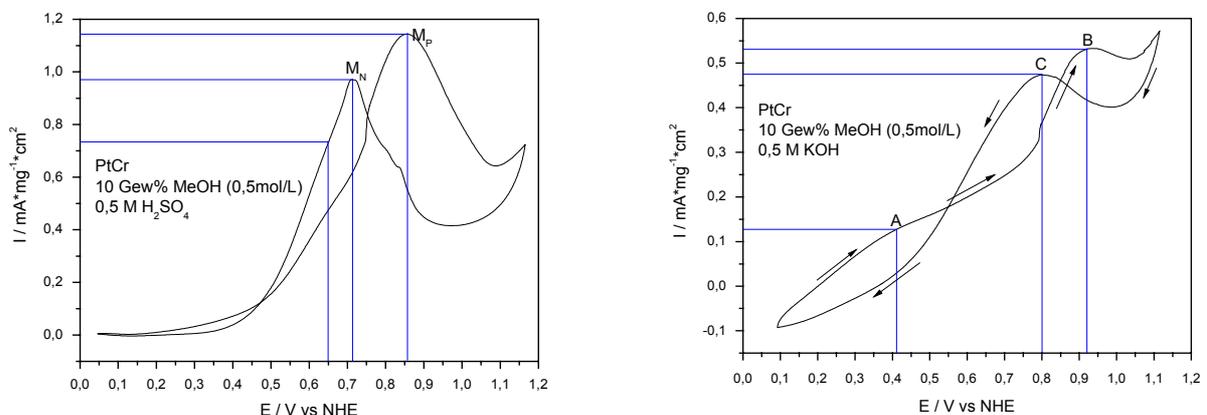


Abb. 123: Methanol- und Ethanol-CVs von Platin-Chrom im Sauren

Da Platin-Chrom wesentlich korrosionsstabiler als beispielsweise Platin-Ruthenium ist, konnten die Cyclovoltammogramme in diesem Fall bis 1200 mV vs NHE gefahren werden. Daher weist das Cyclovoltammogramm in methanolhaltiger schwefelsaurer Lösung zwei ausgeprägte Oxidationspeaks im Vorwärtsscan und im Rückscan auf. In positiver Richtung wird durch die Methanoloxidation ein Peak mit einer Höhe von $1,15 \text{ mA} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{cm}^2$ bei 860 mV vs NHE erzeugt (M_P). In negativer Richtung tritt aufgrund der Oxidreduktion von Spezies, die nicht an der Hinreaktion teilgenommen haben, ein weiterer Peak mit einer Höhe von $0,97 \text{ mA} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{cm}^2$ bei 710 mV vs NHE auf (M_N). Die Methanolaktivität in schwefelsaurem Elektrolyten bei 650 mV vs NHE beträgt $0,73 \text{ mA} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{cm}^2$.

Die Ethanolaktivität an Platin-Chrom im Sauren ist etwas niedriger. Dennoch sind sämtliche Desorptionspeaks gut definiert: Bei 410 mV vs NHE liegt der Desorptionspeak von CH_3CHO mit einer Höhe von $0,13 \text{ mA}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{cm}^2$ (A), bei 920 mV vs NHE findet die Desorption von CH_3CHOOH mit einem Peakstrom von $0,53 \text{ mA}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{cm}^2$ statt (B), bei 800 mV vs NHE liegt der Oxidationspeak der Carbonylspezies mit einer Höhe von $0,47 \text{ mA}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{cm}^2$ (C). Dieser Peak ist verhältnismäßig groß, was darauf schließen lässt, dass sich eine hohe Konzentration an nicht vollständig oxidierten Spezies auf der Elektrodenoberfläche befindet. Über 1 V vs NHE beginnt das CO_2 -Stripping.

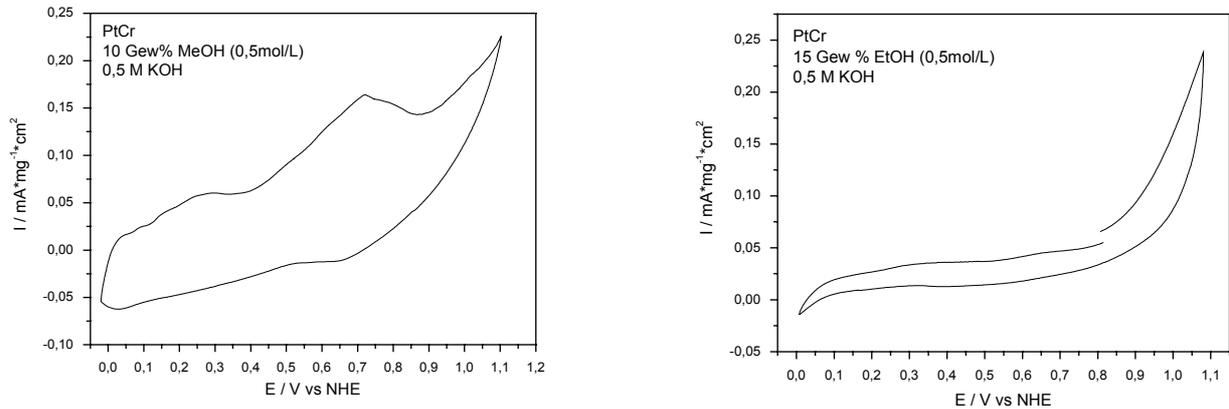


Abb. 124: Methanol- und Ethanol-CVs von Platin-Chrom im Basischen

Die Methanol- und Ethanolaktivität im Basischen ist sehr gering und nicht eindeutig auswertbar. Das Katalysatormaterial scheint sich im Basischen zur Elektrooxidation von Alkoholen nicht zu eignen.

5.2.8. Platin-Zinn

Aus einer Lösung von 0,02 mol/l $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ und 0,05 mol/l SnCl_2 in 0,5 molarer H_2SO_4 wurde Platin-Zinn auf einer Gasdiffusionselektrode potentiodynamisch mit einer Scangeschwindigkeit von 20 mV/sec von 50 mV bis 1,2 V vs NHE mit 500 Zyklen (16h, 40 min) abgeschieden. Durch Wiegen des Substrates vor und nach der Abscheidung wurde die Platin-Zinn-Menge bestimmt.

Das Standardpotential für die Reduktion von zweiwertigen Zinn-Kationen liegt bei $-0,14$ V vs NHE [WEA]. Wie bereits in Kapitel 3.2.1 beschrieben wurde, kann das Potential, bei dem sich die Legierung zweier Komponenten bildet, weiter zum Abscheidopotential der edleren Komponente hin verschoben sein [MAC]. Um die Wasserstoffentwicklung zu vermeiden, wurde daher potentiodynamisch nur bis $+0,05$ V vs NHE abgeschieden.

Das Cyclovoltammogramm der Modellelektrode zeigt eine etwa zweifach größere ECA im Vergleich zur Platinelektrode. Der ORR-Peak ist sehr klein im Vergleich zur Platin-Probe. Demnach eignet sich Platin-Zinn gut als Wasserstreduktionskatalysator, jedoch schlecht als Sauerstoffreduktionskatalysator:

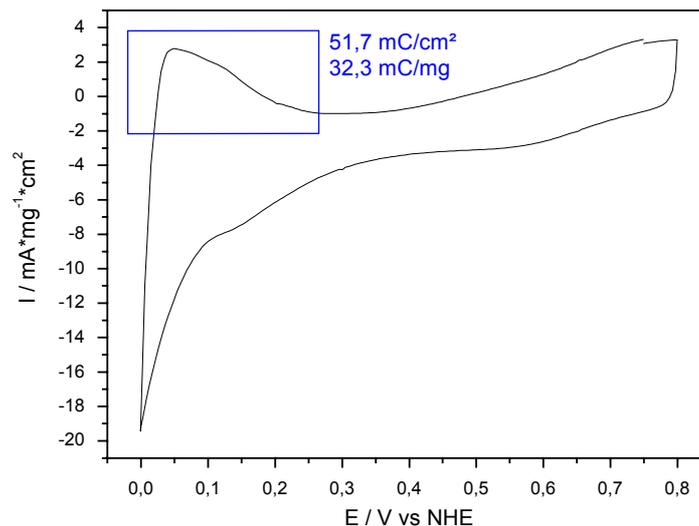


Abb. 125: CV von Platin-Chrom; potentiodynamisch abgeschieden aus H_2PtCl_6 und SnCl_2 ; H_2 -Desorption: $32,3 \text{ mC/mg}$

Eine Analyse der Modellelektrode mittels EDX zeigt, dass sich sowohl Platin, als auch Zinn in der Probe befindet. Das Röntgendiffraktogramm liefert im Bezug auf die Legierungszusammensetzung keine zuverlässigen Informationen, weist jedoch darauf hin, dass sich eine reine Platinphase, sowie PtSn_4 und PtSn_2 in der Probe befinden. Die Scherrer-Analyse ergibt eine mittlere Kristallitgröße von etwa 2 nm. Diese kann aber nicht eindeutig bestimmt werden, da sich viele Fremdphasen in der Probe befinden.

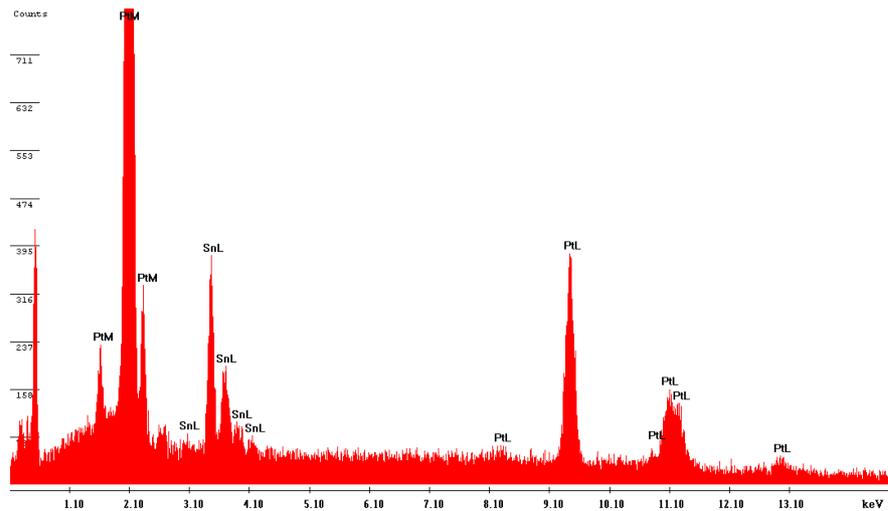


Abb. 126: EDX von Platin-Zinn; potentiodynamisch abgeschieden

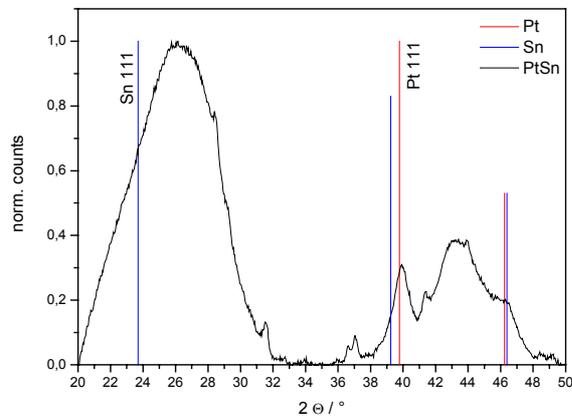


Abb. 127: XRD von Platin-Zinn; potentiodynamisch abgeschieden

Auch an diesen Proben wurden Experimente zur Elektrooxidation von Methanol und Ethanol in saurem und in basischem Elektrolyten durchgeführt:

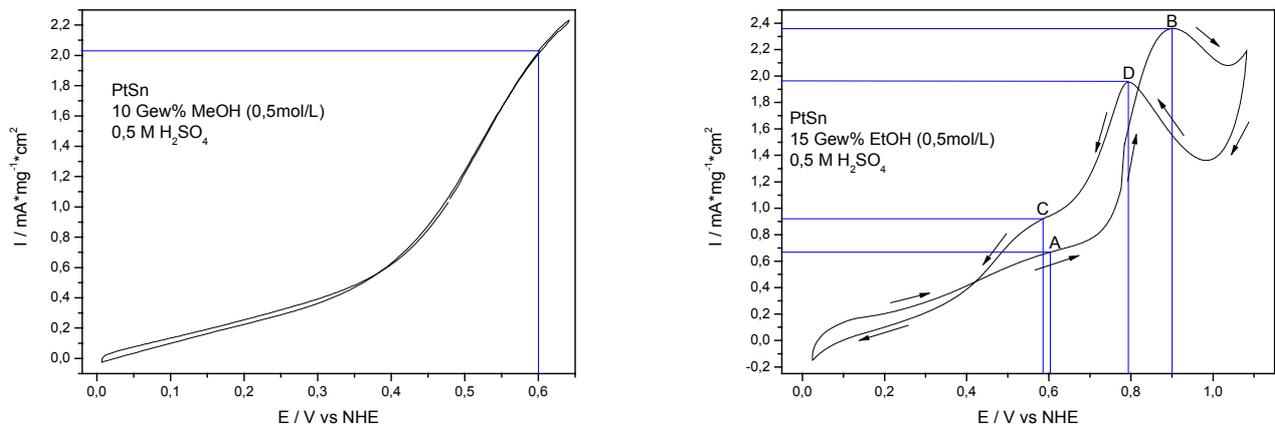


Abb. 128: Methanol- und Ethanol-CVs von Platin-Zinn im Sauren

Die Methanolaktivität im Sauren beträgt $2,0 \text{ mA} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{cm}^2$ bei 600 mV vs NHE . Der Umkehrpunkt im Cyclovoltammogramm ist durch die IR-Korrektur zu kleineren Werten hin verschoben. Daher kann keine Angabe über den Oxidationsstrom bei 650 mV vs NHE gemacht werden.

Die Ethanolaktivität ist vergleichbar mit der Methanolaktivität. Sämtliche Desorptionspeaks sind gut definiert: Bei 600 mV vs NHE liegt der Desorptionspeak von CH_3CHO mit einer Höhe von $0,7 \text{ mA}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{cm}^2$ (A), bei 900 mV vs NHE findet die Desorption von CH_3COOH mit einem Peakstrom von $2,4 \text{ mA}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{cm}^2$ statt (B), bei 590 mV vs NHE liegt der Oxidationspeak der Carbonylspezies mit einer Höhe von $0,9 \text{ mA}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{cm}^2$ (C) und bei 790 mV vs NHE werden unvollständig oxidierte Spezies weiter oxidiert mit einem Peakstrom von $2,0 \text{ mA}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{cm}^2$ (D).

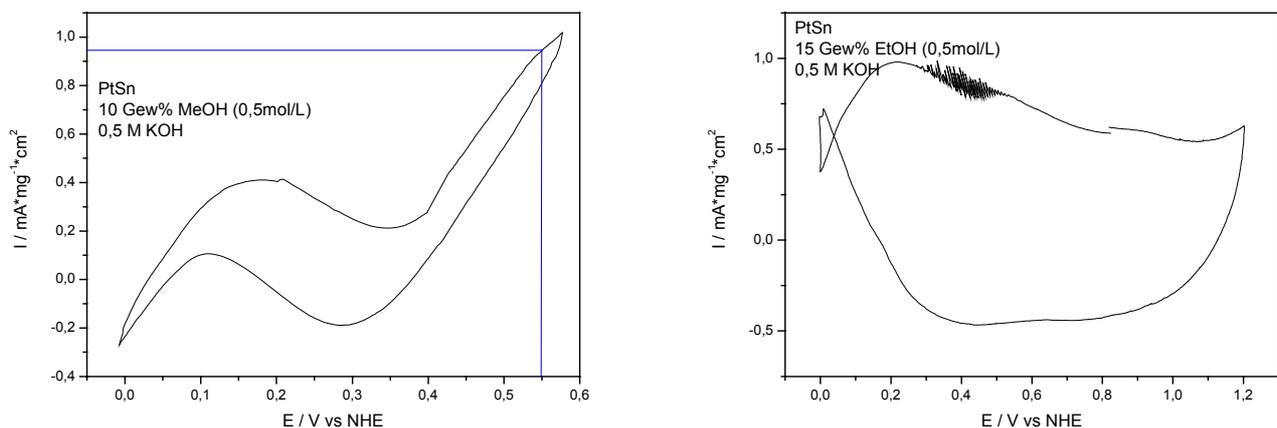


Abb. 129: Methanol- und Ethanol-CVs von Platin-Zinn im Basischen

Die Methanolaktivität im Basischen beträgt $0,95 \text{ mA}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{cm}^2$ bei 550 mV vs NHE und liegt damit um 50% unter der Methanolaktivität im Sauren. Der Umkehrpunkt im Cyclovoltammogramm ist auch hier durch die IR-Korrektur zu kleineren Werten hin verschoben. Daher kann keine Angabe über den Oxidationsstrom bei 650 mV vs NHE gemacht werden.

Das Cyclovoltammogramm in ethanolhaltigem basischen Elektrolyten ist nicht auswertbar. Es sind keine Oxidations- und Desorptionspeaks zu definieren. Hinzu kommt, dass kein Kohlenstoffdioxid-Stripping über 1 V vs NHE stattfindet. Im Potentialbereich zwischen 300 mV vs NHE und 600 mV vs NHE findet eine Gasentwicklung statt. Dies lässt darauf schließen, dass die Probe in basischer ethanolhaltiger Lösung korrodiert und darüber hinaus durch unvollständig oxidierte Carbonylspezies vergiftet wird.

Zusammenfassend ist festzustellen, dass sich die in dieser Arbeit hergestellten Platin-Zinn-Proben zur Methanol- und Ethanoloxidation im Sauren eignen, jedoch nicht zur Elektrooxidation im Basischen.

5.2.9. Platin-Gold

Die Herstellung einer Legierung aus Platin und Gold auf einer Gasdiffusionselektrode erfolgte in einem Elektrolyten aus 0,02 mol/L $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ und 0,03 mol/L HAuCl_4 in 0,5 molarer H_2SO_4 potentiodynamisch mit einer Scangeschwindigkeit von 20 mV/sec von 50 mV bis 1,2 V vs NHE mit 500 Zyklen (16h, 40 min). Durch Wiegen des Substrates vor und nach der Abscheidung wurde die Platin-Gold-Menge bestimmt.

Die Abscheidopotentiale der beiden Metalle liegen nahe zusammen und können somit gut legiert werden. Ausserdem kann in einem Potentialbereich legiert werden, bei dem keine Wasserstoffentwicklung stattfindet ($\Delta E > 0 \text{ V}$), so dass die Katalysatorpartikel nur elektrochemisch und nicht auch chemisch abgeschieden werden können. Die Reduktion des zweiwertigen Platins zum Platinmetall konnte gerätetechnisch hier nicht gezeigt werden, da der Strom aufgrund der starken Goldreduktion zu stark ansteigt.

Das Cyclovoltammogramm der Modellelektrode zeigt eine sehr geringe ECA im Vergleich zur Platinelektrode, allerdings einen wesentlich höheren Sauerstoffreduktionsstrom bereits bei etwa 1 V vs NHE im Rückscan. Dies lässt darauf schließen, dass sich die Platin-Gold-Legierung gut als Sauerstoffreduktionskatalysator eignet. Aufgrund der stark wasserabweisenden Eigenschaft des Substrates lässt sich die Goldsäure nicht vollständig aus der Gasdiffusionselektrode auswaschen. Daher sind bei 600 mV und 200 mV die Reduktionspeaks von unvollständig ausgewaschener Goldsäure zu beobachten ($\text{Au}^{3+} \rightarrow \text{Au}^{2+} \rightarrow \text{Au}$), sowie bei 700 mV der Oxidationspeak von unvollständig reduziertem Au^{2+} . Eine Möglichkeit, die Goldsäure vollständig auszuwaschen besteht in der Verwendung von organischen Lösemitteln. Diese können aber die Katalysatoroberfläche passivieren und die nachfolgenden elektroanalytischen Experimente beeinträchtigen. Aus diesem Grund wurde auf diese Methode verzichtet. Die Oxidations- und Reduktionspeaks der Goldionen erscheinen zwar sehr hoch, aber die Berechnung nach Faraday ergibt, dass auf der Probe je Zyklus nur etwa $2 \cdot 10^{-3} \text{ mmol Au}^{3+}$ umgesetzt wird. Diese geringe Menge an Salzrückständen ist vernachlässigbar.

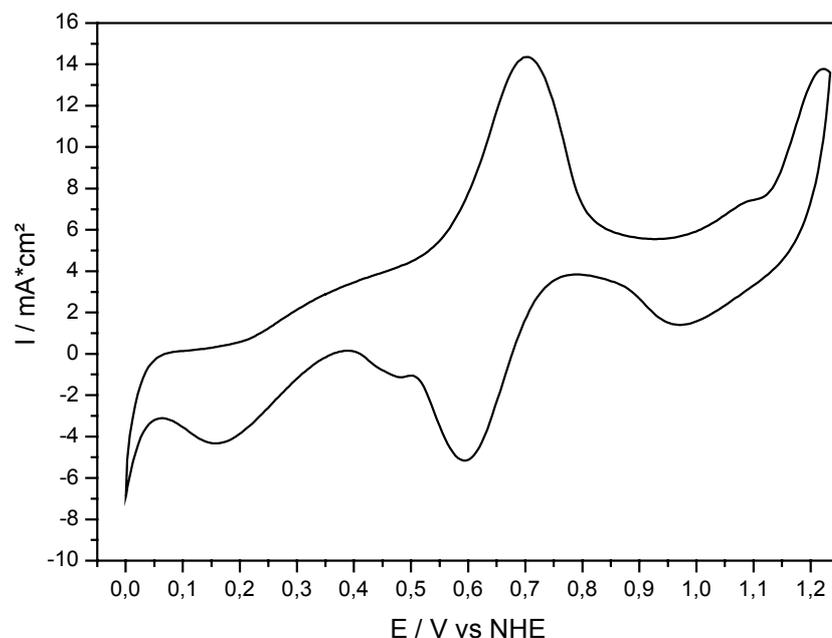


Abb. 130: CV von Platin-Gold; potentiostatisch abgeschieden aus H_2PtCl_6 und HAuCl_4

Zur genaueren Betrachtung der elektrokatalytischen Aktivität bezüglich der Sauerstoffreduktion wurde ein Sauerstoff-CV an der RDE aufgenommen. Man erkennt

deutlich den höheren Sauerstoffreduktionsstrom an der Platin-Gold-Elektrode. Bei 300 mV vs NHE liegt der Sauerstoffreduktionsstrom im Backscan um das zweieinhalbfache über dem Reduktionsstrom an der reinen Platinelektrode:

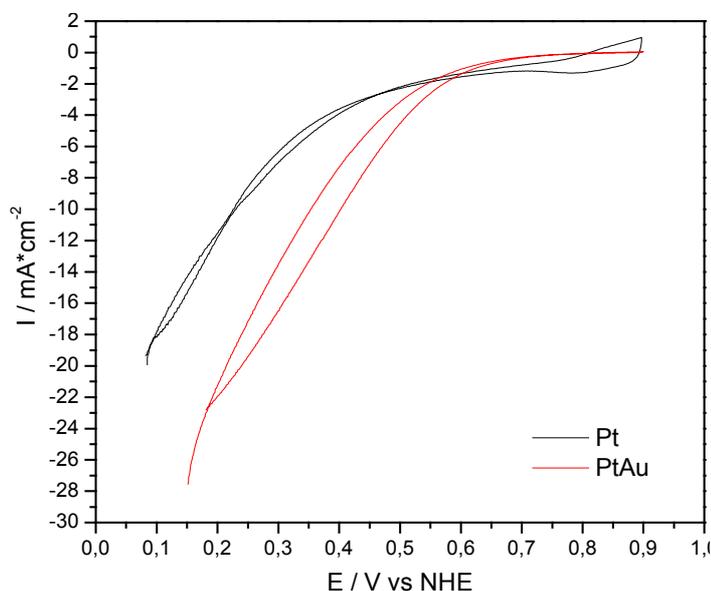


Abb. 131: Sauerstoff-CV von Platin-Gold; potentiodynamisch abgeschieden aus H_2PtCl_6 und HAuCl_4

Somit eignet sich die hier hergestellte Platinverbindung gut als Katalysator zur Sauerstoffreduktion.

An diesen Proben wurden ebenfalls cyclovoltammetrische Experimente zur Elektrooxidation von Methanol und Ethanol in saurem und in basischem Elektrolyten durchgeführt:

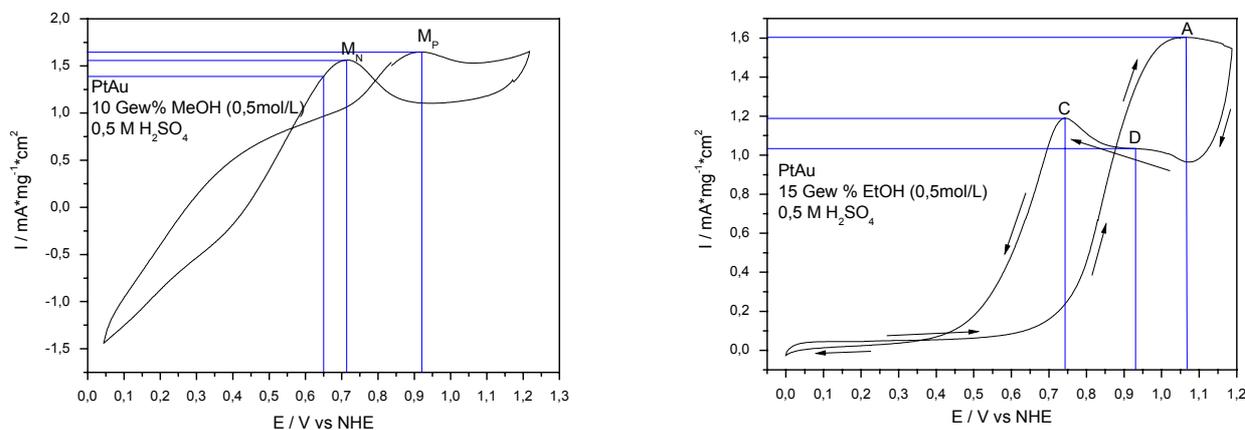


Abb. 132: Methanol- und Ethanol-CVs von Platin-Gold im Sauren

Da Platin-Gold wesentlich korrosionsstabiler als beispielsweise Platin-Ruthenium ist, konnten die Cyclovoltammogramme in diesem Fall bis 1200 mV vs NHE gefahren werden. Daher weist das Cyclovoltammogramm in methanolhaltiger schwefelsaurer Lösung zwei ausgeprägte Oxidationspeaks im Vorwärtsscan und im Rückscan auf. In positiver Richtung wird durch die Methanoloxidation ein Peak mit einer Höhe von $1,6 \text{ mA}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{cm}^2$ bei 920 mV vs NHE erzeugt (M_P). In negativer Richtung tritt aufgrund der Oxidoreduktion von Spezies, die nicht an der Hinreaktion teilgenommen haben ein weiterer Peak mit einer Höhe von $1,6 \text{ mA}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{cm}^2$ bei 710 mV vs NHE auf (M_N). Die

Methanolaktivität in schwefelsaurem Elektrolyten bei 650 mV vs NHE beträgt $1,4 \text{ mA}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{cm}^2$.

Die Ethanolaktivität ist vergleichbar mit der Methanolaktivität. Sämtliche Desorptionspeaks sind gut definiert: Bei 1000 mV vs NHE liegt der Desorptionspeak von CH_3CHO mit einer Höhe von $1,6 \text{ mA}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{cm}^2$ (A). Der Desorptionspeak von CH_3COOH ist in diesem Cyclovoltammogramm nicht zu finden. Dies lässt darauf schließen, dass Ethanol an Platin-Gold in dem gewählten Potentialbereich nicht vollständig oxidiert werden kann. Bei 740 mV vs NHE liegt der Oxidationspeak der Carbonylspezies mit einer Höhe von $1,2 \text{ mA}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{cm}^2$ (C) und bei 930 mV vs NHE werden unvollständig oxidierte Spezies weiter oxidiert mit einem Peakstrom von $1,0 \text{ mA}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{cm}^2$ (D).

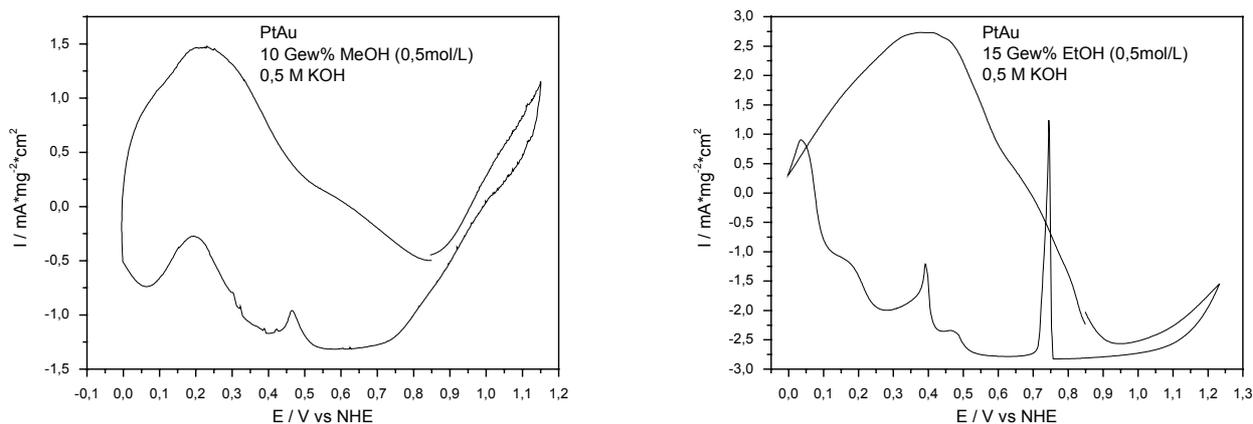


Abb. 133: Methanol- und Ethanol-CVs von Platin-Gold im Basischen

Die Cyclovoltammogramme der Alkoholoxidation im Basischen sind nicht auszuwerten. Es befinden sich viele unvollständig oxidierte Carbonylspezies, die im Rückscan oxidiert werden. Der Katalysator ist möglicherweise vergiftet.

Zusammenfassend ist festzustellen, dass sich die in dieser Arbeit hergestellten Platin-Gold-Proben zur Methanol- und Ethanoloxidation im Sauren eignen, jedoch nicht zur Elektrooxidation im Basischen.

Um die Struktur und die Legierungszusammensetzung der Modellelektrode näher zu untersuchen, wurde eine Analyse mittels REM und EDX durchgeführt:

Tabelle 7: Elementzusammensetzung von Platin-Gold; potentiostatisch abgeschieden aus H_2PtCl_6 und HAuCl_4

Element	Gew%	At%
PtL	53,33	53,56
AuL	46,67	46,44
Total	100,0	100,0

Um näher zu untersuchen, welche Phasen sich in der Probe befinden und ob sich eine Legierung gebildet hat, wurde ein XRD der Modellelektrode aufgenommen:

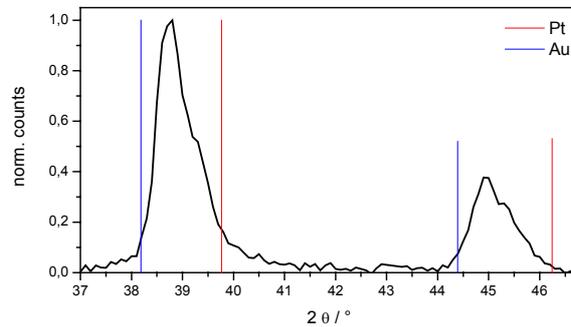


Abb. 134: XRD von Platin-Gold; potentiodynamisch abgeschieden

Es haben sich zwei Legierungsphasen mit einer Kristallitgröße von etwa 8 nm gebildet: Eine Phase mit 63 Atom% Platin (Pt_3Au_2) und eine zweite Phase mit 30 Atom% Platin (Pt_2Au). Da sich die beiden Phasen überschneiden, können die Kristallitgröße und die Zusammensetzung nicht eindeutig bestimmt werden.

5.2.10. Diskussion: Legierungen im Vergleich

Zum besseren Überblick sind in diesem Kapitel die elektrokatalytischen Aktivitäten der in dieser Arbeit hergestellten Legierungen zusammenfassend dargestellt.

In der folgenden Abbildung sind die mittleren Partikelgrößen der in den vorangegangenen Kapiteln hergestellten Legierungssysteme dargestellt. Die Kristallitgrößen wurden über eine Scherrer-Analyse bestimmt:

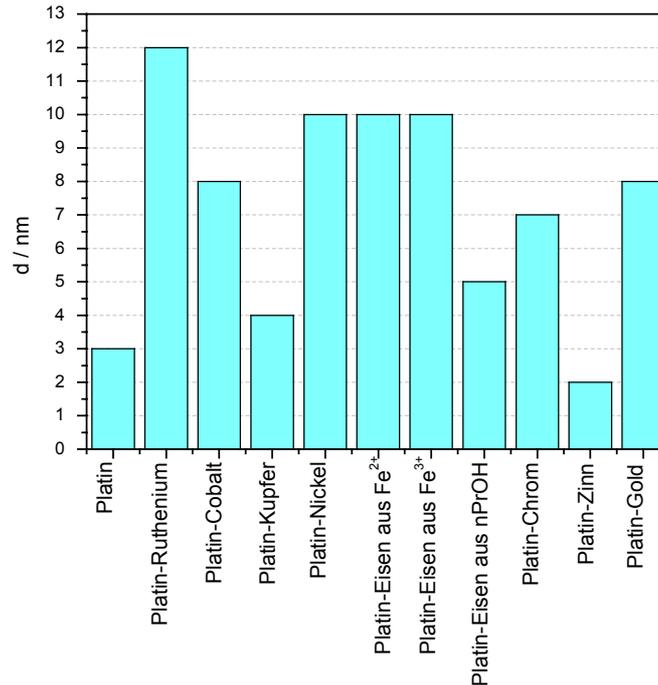


Abb. 135: Teilchengrößen im Vergleich (XRD)

Die Partikel der Legierungen sind in den meisten Fällen größer als die Teilchengröße des reinen Platins.

Die Platin-Eisen-Legierung, die aus dem alkoholischen Elektrolyten abgeschieden wurde, weist eine wesentlich kleinere Partikelgröße auf, als die Platin-Eisen-Legierungen, die im wässrigen Elektrolyten präpariert wurden. Ebenso zeigt auch die Platin-Chrom-Legierung eine vergleichsweise kleinere Partikelgröße. Dies kann dadurch begründet werden, dass die Kristallitkeime durch Alkoholate inhibiert werden, wodurch ein weiteres Wachstum verhindert wird und sich viele kleine Teilchen bilden. Die Abscheidung aus alkoholischen Elektrolyten kann daher eine geeignete Methode zur Abscheidung besonders kleiner Partikel sein.

Die Platin-Kupfer-Legierung weist ebenfalls eine relativ kleine Partikelgröße auf. Hierbei handelt es sich um die Partikelgröße der Verbindung, die bereits cyclovoltammetrisch untersucht wurde, das heißt der Verbindung, die bereits bis zur Stabilisierung im schwefelsauren Elektrolyten korrodiert ist (siehe Abb. 89). Vor der Korrosion wurde eine Teilchengröße von 7 nm festgestellt. Die kleine Partikelgröße wird demnach durch Herauslösen des zuvor abgeschiedenen Kupfers erzeugt.

Platin-Zinn besitzt in diesem Diagramm die kleinste Teilchengröße. Die Scherrer-Analyse konnte allerdings nicht zuverlässig durchgeführt werden, da sich sehr viele Fremdphasen im Diffraktogramm befanden.

Die Varianz der Partikelgrößen der Legierungssysteme beträgt +/- 15 %. Dies muss bei der Betrachtung der elektrokatalytischen Aktivität beachtet werden.

In der folgenden Abbildung ist die elektrokatalytische Aktivität der verschiedenen Materialien bezüglich der Wasserstoffoxidation in schwefelsaurer Lösung dargestellt:

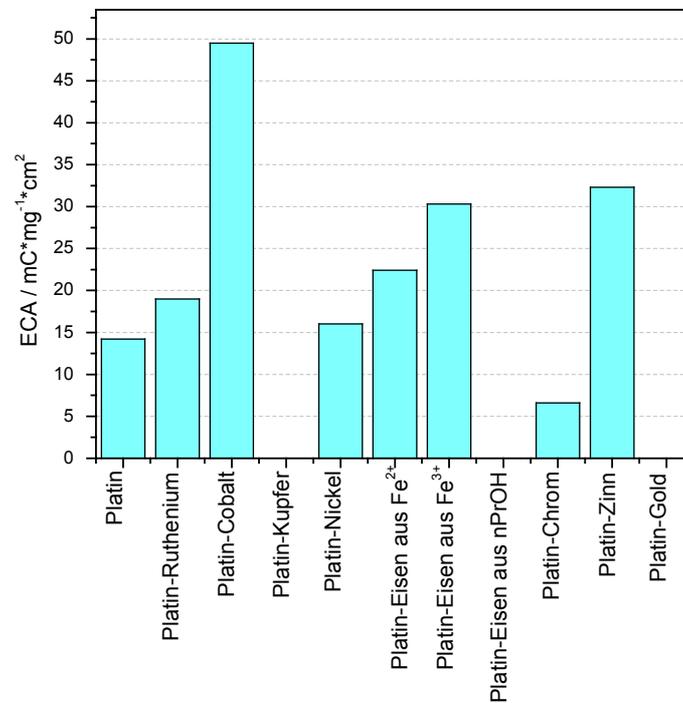


Abb. 136: ECA:Elektrokatalytische Aktivität bezüglich der Wasserstoffreduktion in Schwefelsäure

Platin-Cobalt besitzt mit $49 \text{ mC} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{cm}^2$ die größte ECA, obwohl die mittlere Teilchengröße dieser Legierung fast dreimal so groß ist wie die des in dieser Arbeit hergestellten reinen Platins. Daher ist die hohe Aktivität auf die Legierungszusammensetzung zurückzuführen. Platin-Zinn und Platin-Eisen aus FeCl_3 besitzen eine doppelt so hohe ECA wie reines Platin. Hierbei muss beachtet werden, dass Platin-Zinn etwa die gleiche Partikelgröße wie Platin besitzt, während die Partikelgröße des Platin-Eisens mehr als dreimal so groß ist. Daher ist auch in diesem Fall die hohe Aktivität auf die Legierungszusammensetzung zurückzuführen.

Platin-Kupfer, Platin-Eisen aus n-Propanol und Platin-Gold weisen keinen Wasserstoffdesorptionspeak im Cyclovoltammogramm auf. Dies kann darin begründet sein, dass die Katalysatoroberfläche stark oxidiert ist. Der adsorbierte Wasserstoff reagiert dann mit der Oxidspezies und kann anschließend nicht mehr in Form von H_2 desorbiert werden. Im Falle des Platin-Eisens, das aus n-Propanol abgeschieden wurde können sich Alkoholate und Carbonyle auf der Katalysatoroberfläche gebildet haben, die die Adsorptionsplätze für die Umsetzung des Wasserstoffs blockieren.

In Abb. 137 ist die elektrokatalytische Aktivität der verschiedenen Materialien bezüglich der Reduktion von Sauerstoff in schwefelsaurer Lösung dargestellt. Aufgetragen wurde der Sauerstoffreduktionsstrom bei 300 mV vs NHE an der rotierenden Scheibenelektrode:

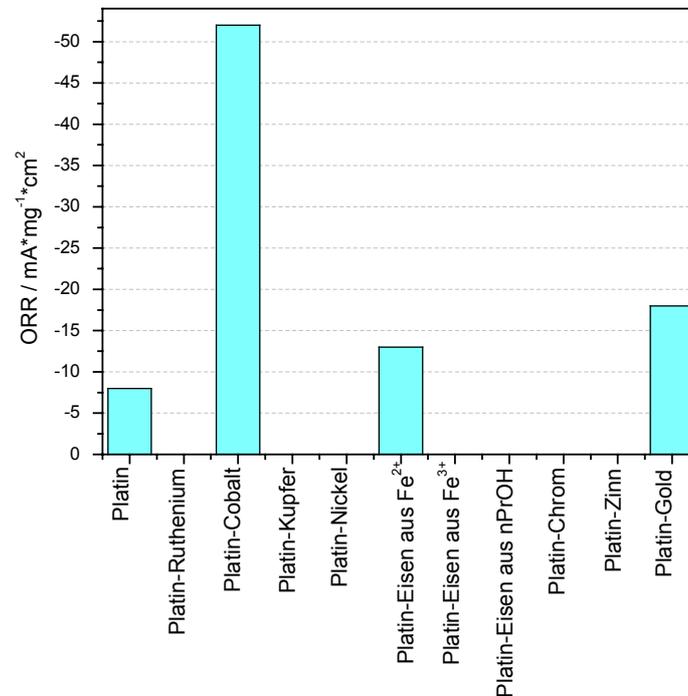


Abb. 137: ORR: Elektrokatalytische Aktivität bezüglich der Sauerstoffreduktion in Schwefelsäure

Platin-Cobalt besitzt mit $51 \text{ mA} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{cm}^2$ die höchste ORR-Aktivität, obwohl die mittlere Teilchengröße dieser Legierung fast dreimal so groß ist wie die des in dieser Arbeit hergestellten reinen Platins. Daher ist die hohe Aktivität auf die Legierungszusammensetzung zurückzuführen.

Platin-Gold (Elementzusammensetzung) und Platin-Eisen (Elementzusammensetzung) aus zweiwertigem Eisensalz weisen ebenfalls eine höhere Aktivität bezüglich der Sauerstoffreduktion im Vergleich zu Platin auf, obwohl auch hier die mittlere Teilchengröße dieser Legierungen etwa so groß ist wie die des in dieser Arbeit hergestellten reinen Platins. Daher ist die hohe Aktivität bei diesen Legierungssystemen ebenso auf die Legierungszusammensetzung zurückzuführen.

In der folgenden Abbildung ist der elektrokatalytische Oxidationsstrom der verschiedenen Materialien bezüglich der Methanoloxidation in schwefelsaurer Lösung bei 650 mV vs NHE dargestellt:

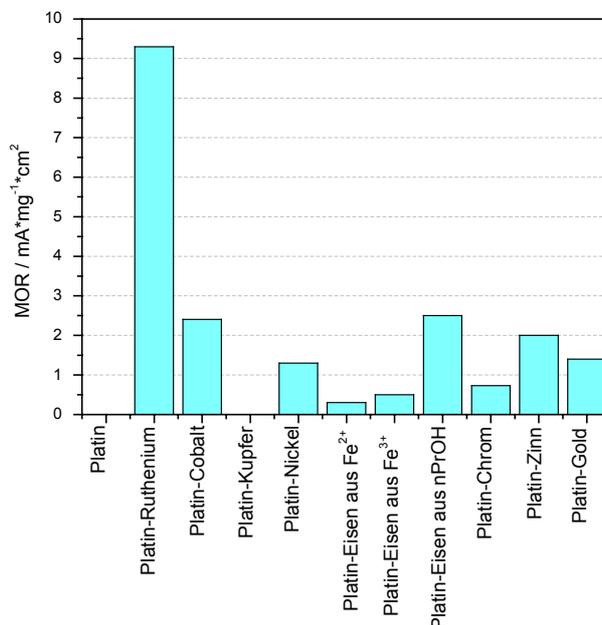


Abb. 138: MOR: Elektrokatalytische Aktivität bezüglich der Methanoloxidation in Schwefelsäure

Platin-Ruthenium besitzt mit $9,5 \text{ mA} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{cm}^2$ die höchste Aktivität bezüglich der Elektrooxidation von Methanol in schwefelsaurer Lösung, obwohl die mittlere Teilchengröße dieser Legierung wesentlich größer ist als die der anderen Legierungssysteme. Daher ist die hohe Aktivität auf die Legierungszusammensetzung zurückzuführen. Platin-Cobalt, Platin-Eisen aus FeCl_3 und Platin-Zinn weisen weniger als 30 % dieser Aktivität auf. Dies kann dadurch begründet sein, dass der bifunktionale Effekt, bei dem die OH-Gruppe der unedleren Komponente die am Platin adsorbierte CO-Spezies oxidiert, bei höheren Potentialen stattfindet, als es bei Platin-Ruthenium der Fall ist. Dieser Effekt könnte mit Hilfe des so genannten CO-Strippings untersucht werden, bei dem der Katalysator zunächst mit Kohlenstoffmonoxid vergiftet wird und anschließend im Cyclovoltammogramm wieder oxidativ gereinigt wird. Der Spannungswert und die Größe des CO-Desorptionsspeaks gibt dann einen Aufschluss über den bifunktionalen Effekt auf dem jeweiligen Material. Dieses Experiment konnte aus Zeitgründen im Rahmen dieser Dissertation nicht durchgeführt werden.

In Abb. 139 ist der elektrokatalytische Oxidationsstrom der verschiedenen Materialien bezüglich der Methanoloxidation in Kalilauge bei 650 mV vs NHE dargestellt:

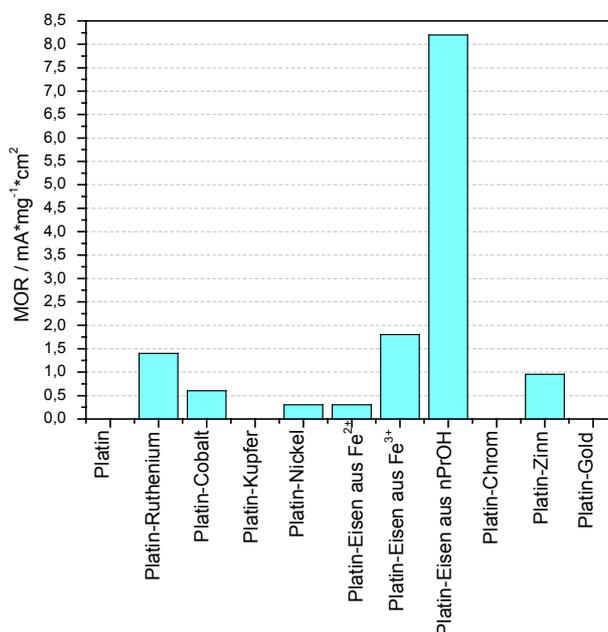


Abb. 139: MOR: Elektrokatalytische Aktivität bezüglich der Methanoloxidation in Kalilauge

Platin-Eisen aus n-PrOH besitzt mit $8,2 \text{ mA} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{cm}^2$ die höchste Aktivität bezüglich der Elektrooxidation von Methanol in Kalilauge. Die mittlere Teilchengröße dieser Legierung ist wesentlich kleiner als die der anderen Legierungssysteme. Daher kann die hohe Aktivität nicht nur auf die Legierungszusammensetzung zurückzuführen sein.

Platin-Eisen aus FeCl_3 , Platin-Zinn und Platin-Ruthenium weisen weniger als 25 % dieser Aktivität auf, erzeugen aber immer noch einen wesentlich höheren Oxidationsstrom als die anderen Legierungssysteme. Dies kann im Falle des Platin-Zinns ebenfalls dadurch begründet sein, dass die Partikelgröße dieser Legierung sehr klein ist.

Bei Platin-Eisen aus FeCl_3 und Platin-Ruthenium muss die hohe Aktivität mit der Legierungszusammensetzung verbunden sein, da bei diesen Legierungssystemen keine vergleichsweise kleine Partikelgröße zu beobachten war. Dies kann durch den bifunktionalen Effekt begründet werden, der bei Platin-Ruthenium bereits nachgewiesen wurde und bei Platin-Eisen ebenfalls vermutet wird [KOC].

Da die in dieser Arbeit hergestellten Platinproben etwa die gleiche Partikelgröße aufweisen wie die Platin-Eisen-Proben aus n-Propanol, in Abb. 139 die höchste elektrokatalytische Aktivität zeigen, wurde von dieser Probe im Vergleich zu Platin eine chronoamperometrische Analyse in 0,5 molarer Kalilauge mit 10 Gew% Methanol bei 600 mV vs NHE durchgeführt:

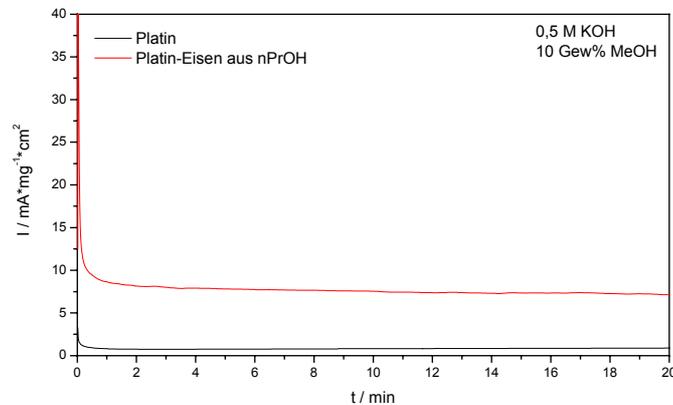


Abb. 140: MOR: Elektrokatalytische Aktivität der Methanoloxidation in Kalilauge von Platin und Platin-Eisen aus nPrOH durch Chronoamperometrie

Wie erwartet ist der Oxidationsstrom an Platin-Eisen wesentlich höher. Der Abfall des Plateaus beträgt bei Platin $0,01 \text{ mA}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$, bei Platin-Eisen $0,05 \text{ mA}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$. Grund hierfür ist die stetige Vergiftung der Katalysatoren durch Kohlenstoffoxidspezies. Würde man allerdings zu höheren Potentialen gehen, so könnten diese Spezies wieder desorbiert werden.

In den folgenden Abbildungen sind die in 0,5 molarer Schwefelsäure mit 15 Gew% Ethanol aufgenommenen Cyclovoltammogramme im Vergleich dargestellt:

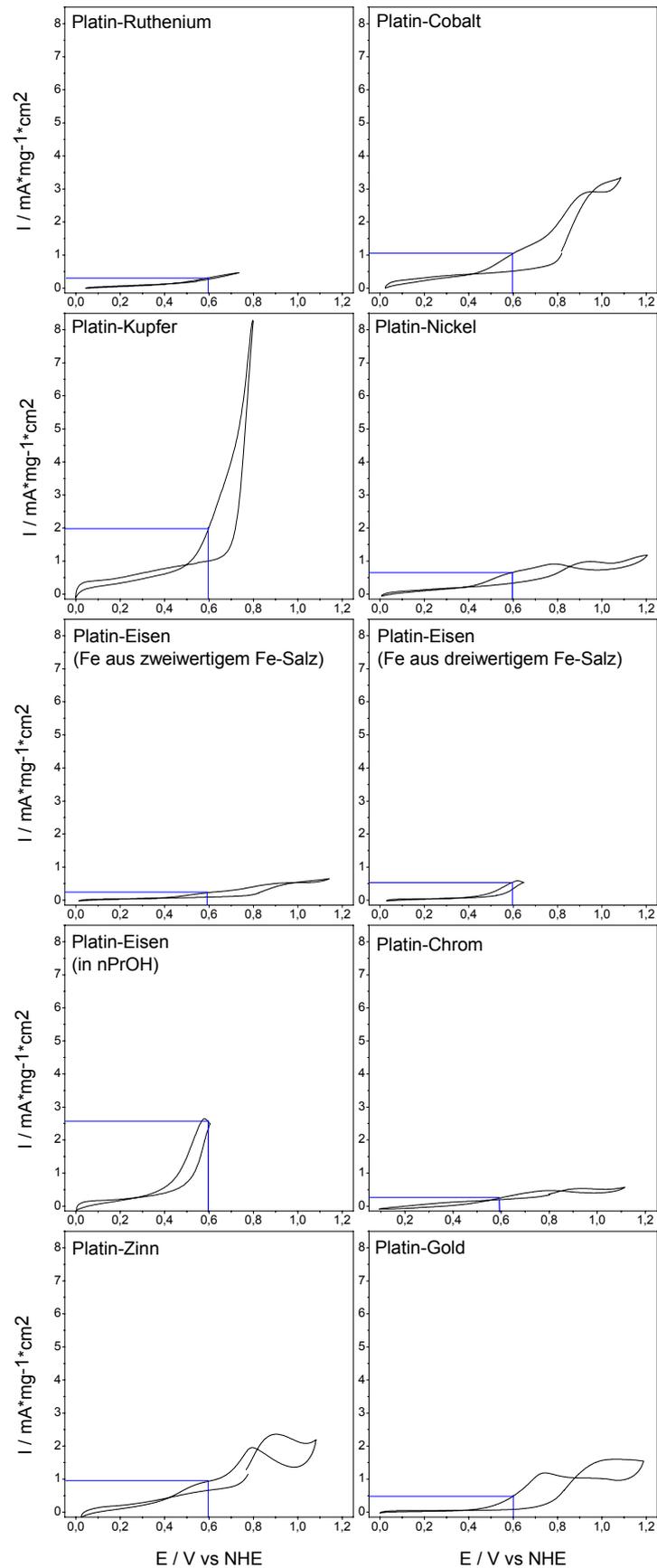


Abb. 141: EOR: Elektrokatalytische Aktivität bezüglich der Ethanoloxidation in Schwefelsäure

Da sich die Cyclovoltammogramme je nach Legierungszusammensetzung und Scanbereich infolge der Bildung von unterschiedlichen Carbonylspezies sehr stark unterschieden, wurden in der folgenden Abbildung die Ethanoloxidationsströme bei 600 mV vs NHE zusammengefasst:

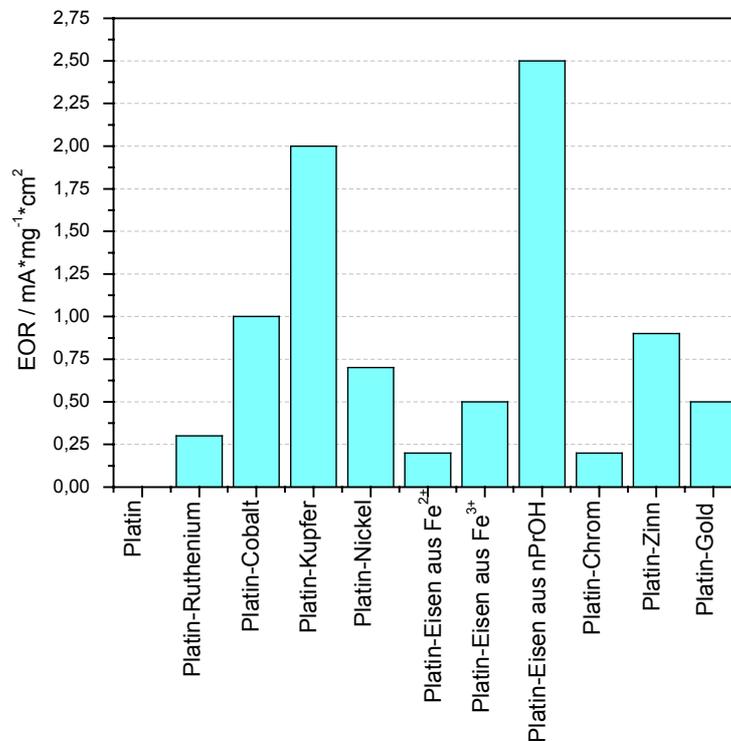


Abb. 142: EOR: Elektrokatalytische Aktivität bezüglich der Ethanoloxidation in Schwefelsäure

Platin-Eisen aus n-PrOH besitzt mit $2,5 \text{ mA} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{cm}^2$ die höchste Aktivität bezüglich der Elektrooxidation von Ethanol in Schwefelsäure. Die mittlere Teilchengröße dieser Legierung ist wesentlich kleiner als die der anderen Legierungssysteme. Daher kann die hohe Aktivität nicht nur auf die Legierungszusammensetzung zurückzuführen sein.

Platin-Kupfer weist nur einen um 25% geringeren Oxidationsstrom als Platin-Eisen auf. Dies kann damit zusammenhängen, dass die Partikelgröße der Platin-Kupfer-Legierung ebenfalls sehr klein ist. Des Weiteren kann der hohe Oxidationsstrom eine Folge der Korrosion des Kupfers sein.

Um dies näher zu untersuchen, wurden chronoamperometrische Experimente an Platin, Platin-Kupfer und Platin-Eisen abgeschlossen aus n-Propanol bei 600 mV vs NHE in ethanolhaltiger Schwefelsäure durchgeführt (siehe Abb. 143). Wie erwartet, erzeugt die Platin-Eisen-Probe einen höheren Oxidationsstrom als die Platinprobe.

Der Abfall des Plateaus beträgt bei Platin $0,01 \text{ mA} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, bei Platin-Eisen $0,03 \text{ mA} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Grund hierfür ist die stetige Vergiftung der Katalysatoren durch Kohlenstoffoxidspezies. Würde man allerdings zu höheren Potentialen gehen, so könnten diese Spezies wieder desorbiert werden.

Die Platin-Kupfer-Probe weist einen negativen Strom auf. Dies lässt darauf schließen, dass die Probe in ethanolhaltiger saurer Lösung korrodiert.

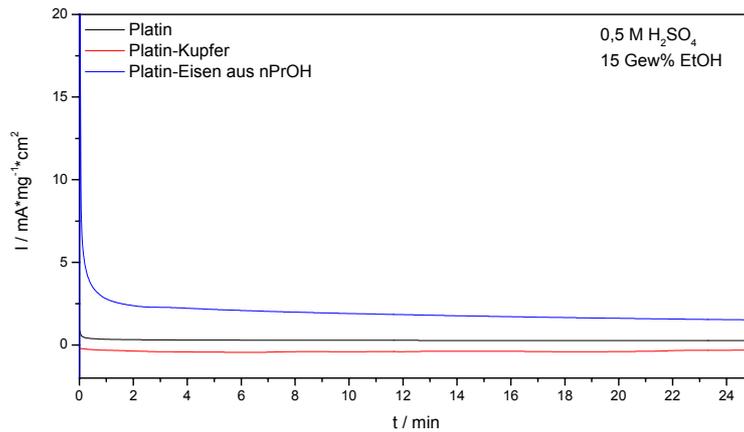


Abb. 143: EOR: Elektrokatalytische Aktivität der Ethanoloxidation in Schwefelsäure von Platin, Platin-Kupfer und Platin-Eisen aus nPrOH durch Chronoamperometrie

In den folgenden Abbildungen sind die in 0,5 molarer Kalilauge mit 15 Gew% Ethanol aufgenommenen Cyclovoltammogramme im Vergleich dargestellt:

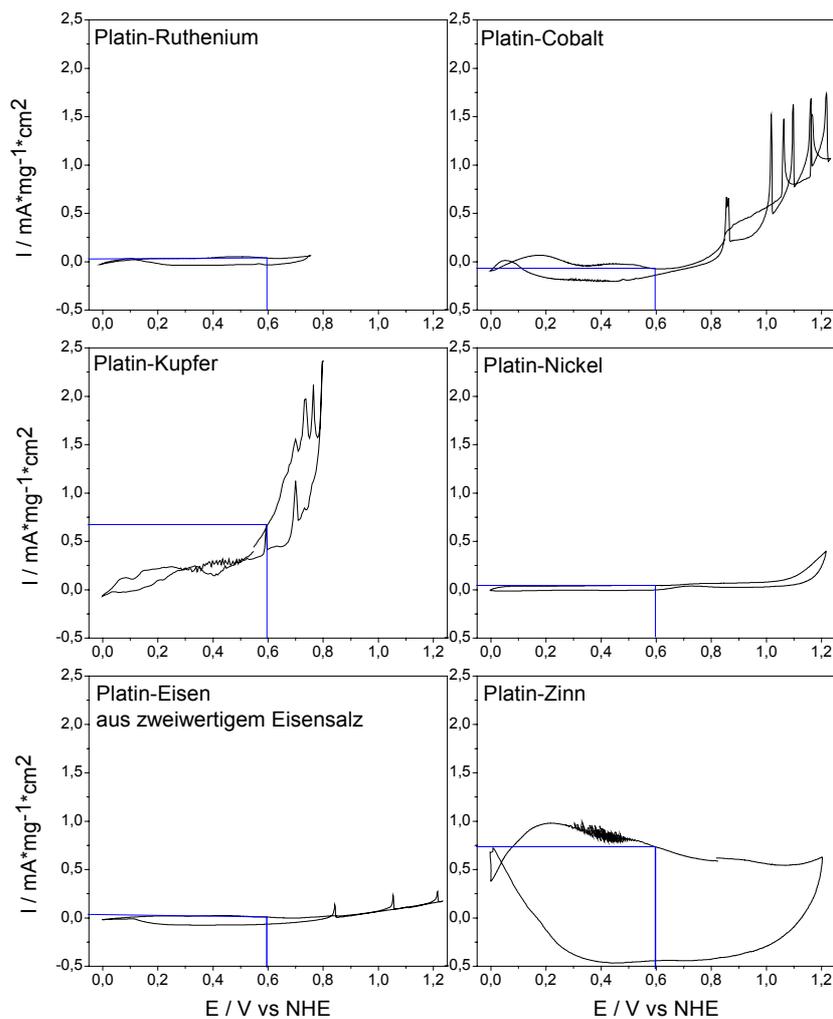


Abb. 144: EOR: Elektrokatalytische Aktivität bezüglich der Ethanoloxidation in Kalilauge

Da sich die Cyclovoltammogramme je nach Legierungszusammensetzung und Scanbereich infolge der Bildung von unterschiedlichen Carbonylspezies sehr stark unterschieden, wurden in der folgenden Abbildung die Ethanoloxidationsströme bei 600 mV vs NHE zusammengefasst:

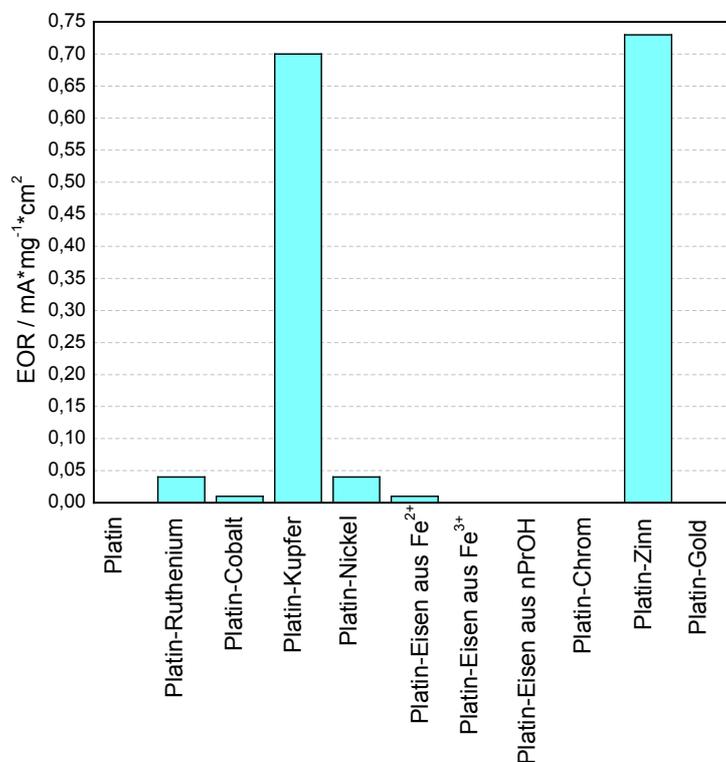


Abb. 145: EOR: Elektrokatalytische Aktivität bezüglich der Ethanoloxidation in Kalilauge

Platin-Zinn besitzt mit $0,72 \text{ mA}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{cm}^2$ die höchste Aktivität bezüglich der Elektrooxidation von Ethanol in Kalilauge. Die mittlere Teilchengröße dieser Legierung ist wesentlich kleiner als die der anderen Legierungssysteme. Daher kann die hohe Aktivität nicht nur auf die Legierungszusammensetzung zurückzuführen sein.

Platin-Kupfer weist nur einen um 10 % geringeren Oxidationsstrom als Platin-Zinn auf. Dies kann damit zusammenhängen, dass die Partikelgröße der Platin-Kupfer-Legierung ebenfalls sehr klein ist. Des Weiteren kann der hohe Oxidationsstrom eine Folge der Korrosion des Kupfers sein.

Um dies näher zu untersuchen, wurden chronoamperometrische Experimente an Platin, Platin-Kupfer und Platin-Zinn bei 600 mV vs NHE in ethanolhaltiger Kalilauge durchgeführt (siehe Abb. 146). Die Platin-Zinn-Probe hat etwa den selben Oxidationsstrom wie die Platinprobe. Der Abfall des Plateaus beträgt bei Platin nur $0,001 \text{ mA}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$, bei Platin-Zinn $0,01 \text{ mA}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$. Grund hierfür ist die stetige Vergiftung der Katalysatoren durch Kohlenstoffoxidspezies. Würde man allerdings zu höheren Potentialen gehen, so könnten diese Spezies wieder desorbiert werden.

Die Platin-Kupfer-Probe weist einen negativen Strom auf. Dies lässt darauf schließen, dass die Probe in ethanolhaltiger basischer Lösung korrodiert.

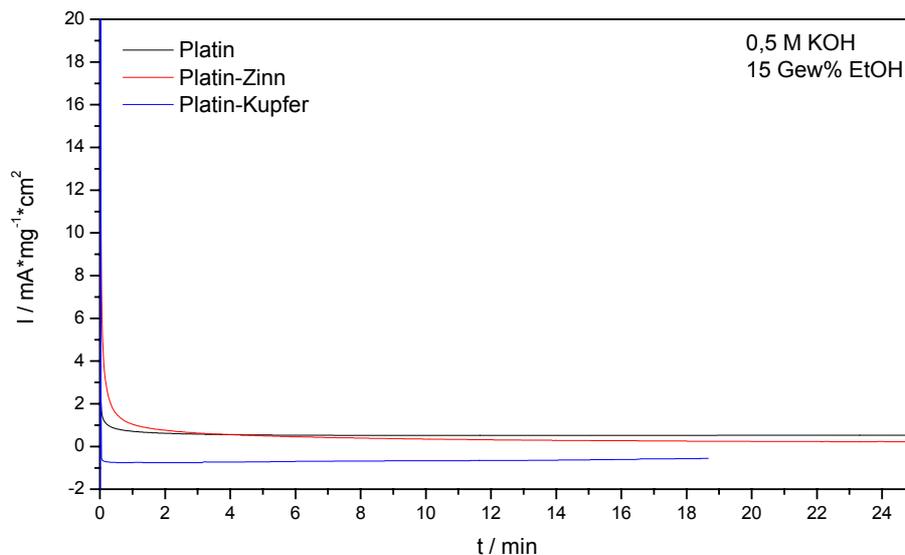


Abb. 146: EOR: Elektrokatalytische Aktivität der Ethanoloxidation in Kalilauge von Platin, Platin-Zinn und Platin-Kupfer

Abschließend ist festzustellen, dass sich im oxidativ korrosiven Milieu an der Sauerstoffelektrode die Legierungen Platin-Cobalt und Platin-Gold am besten eignen, da diese Legierungen sehr stabil sind.

Platin-Legierungen mit unedlen Komponenten wie Eisen oder Zinn eignen sich in vielen Fällen gut als Wasserstoffoxidationskatalysator. Auf der Anodenseite kann jedoch insbesondere in sauren Elektrolyten nur bei niedrigen Potentialen gearbeitet werden, da sich sonst Kationen aus der äußeren Hülle der Partikel lösen und die Membran der Brennstoffzelle vergiften, indem sie an die Sulfonsäuregruppen des Nafions anbinden.

Für die Methanoloxidation im Sauren eignet sich Platin-Ruthenium aufgrund des bifunktionalen Effektes nach wie vor am besten. Da die OH-Spezies an Ruthenium bei vergleichsweise niedrigen Potentialen desorbieren, muss das Potential im Cyclovoltammogramm nicht so weit erhöht werden, dass die Legierung korrodiert.

Will man aber Ethanol anstelle von Methanol oxidieren, ist es notwendig, zu höheren Potentialen zu gehen, damit die Oxidation bis zur Endstufe, der Desorption von CO_2 , verläuft. Daher eignen sich im Sauren nur sehr wenige Legierungen. Im Gegensatz dazu können zur Ethanoloxidation im Basischen auch Platinlegierungen mit unedleren Komponenten wie Kupfer oder Zinn verwendet werden.

Des Weiteren muss beachtet werden, dass zur Untersuchung der elektrokatalytischen Aktivität bezüglich der Wasserstoffoxidation und der Sauerstoffreduktion konkrete Werte wie die ECA oder der Sauerstoffreduktionsstrom genügen. Zur Analyse der Elektrooxidation von Alkoholen ist es jedoch notwendig, die entsprechenden Cyclovoltammogramme detailliert zu betrachten. Je nach Katalysatorzusammensetzung können sehr unterschiedliche Prozesse bei verschiedenen Potentialen ablaufen.

5.3. Scanning Electrochemical Microscopy

Im Arbeitskreis Prof. Schuhmann (Elektroanalytik und Sensorik) an der Ruhr-Universität Bochum wurden SECM-Messungen zur Betrachtung der elektrokatalytischen Aktivität von nanokristallinen Platin-Partikeln für Polymermembranbrennstoffzellen durchgeführt.

Hierbei wurde eine Anordnung von vier Elektroden verwendet. Als Arbeitselektroden dienten Tip (Pt-Draht) und Substrat, außerdem wurden ein Platinblech als Gegenelektrode und eine Ag/AgCl-Referenzelektrode benutzt.

Da die 2 nm großen Platinpartikel mit dieser Methode nicht direkt detektierbar sind, wurde im Oxygen Competition Mode gearbeitet und so die elektrokatalytische Aktivität des Katalysators untersucht. Hierbei konkurrieren Tip und Substrat um den zuvor im Elektrolyt generierten Sauerstoff. Je besser der Katalysator ist, desto weniger Sauerstoff steht dem Tip zur Verfügung, so dass der bei der Sauerstoffreduktion am Tip entstehende Strom absinkt.

An jedem Messpunkt wurden folgende Schritte durchlaufen:

- 1) Ruhepotential an Tip und Substrat (500 mV)
- 2) O₂-Generierung am Tip (1400 mV)
- 3) O₂-Verbrauch (0 mV)

Zum Vergleich der gemessenen Ströme von geträgertem Platin-Katalysator und reinem Glaskohlenstoff wurde ein Teil der Katalysatorschicht mit einem Skalpell abgetragen. Die Messung zeigte daraufhin eine deutliche Kante resultierend aus den unterschiedlichen Aktivitäten der beiden Bereiche:

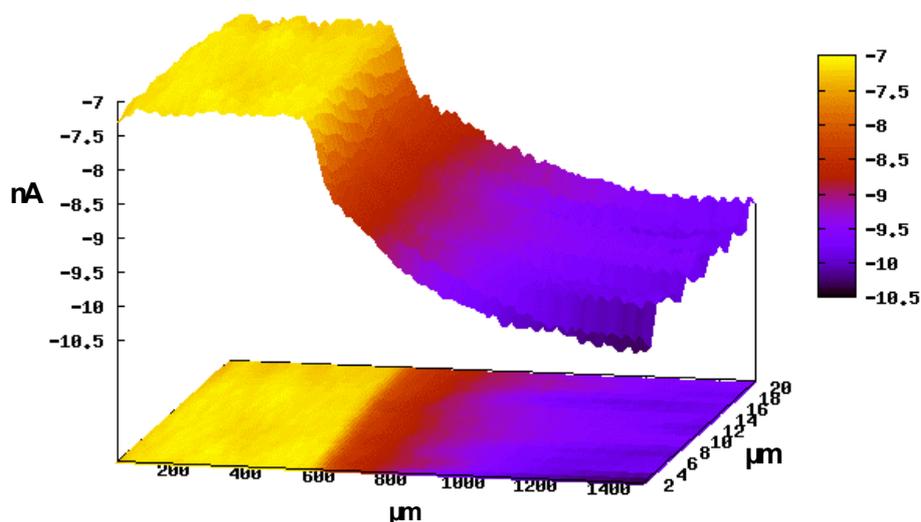


Abb. 147: SECM von 1 mg/cm² Pt/C auf Glaskohlenstoff

Die Kante wurde mit einer Halbwertsbreite von ca. 75 µm abgebildet. Grund hierfür ist eine verschlechterte Auflösung, die durch die Breite des Tips (10 µm) und die zusätzliche Glasummantelung verursacht wird.

Um eine Abbildung mit maximalem Kontrast zu erhalten, wurden an jedem Gitterpunkt der zu betrachtenden Fläche 100 Messpunkte aufgezeichnet. Hieraus resultieren

entsprechend 100 Diagramme, die zu verschiedenen Zeitpunkten des Sauerstoffverbrauchs aufgenommen wurden:

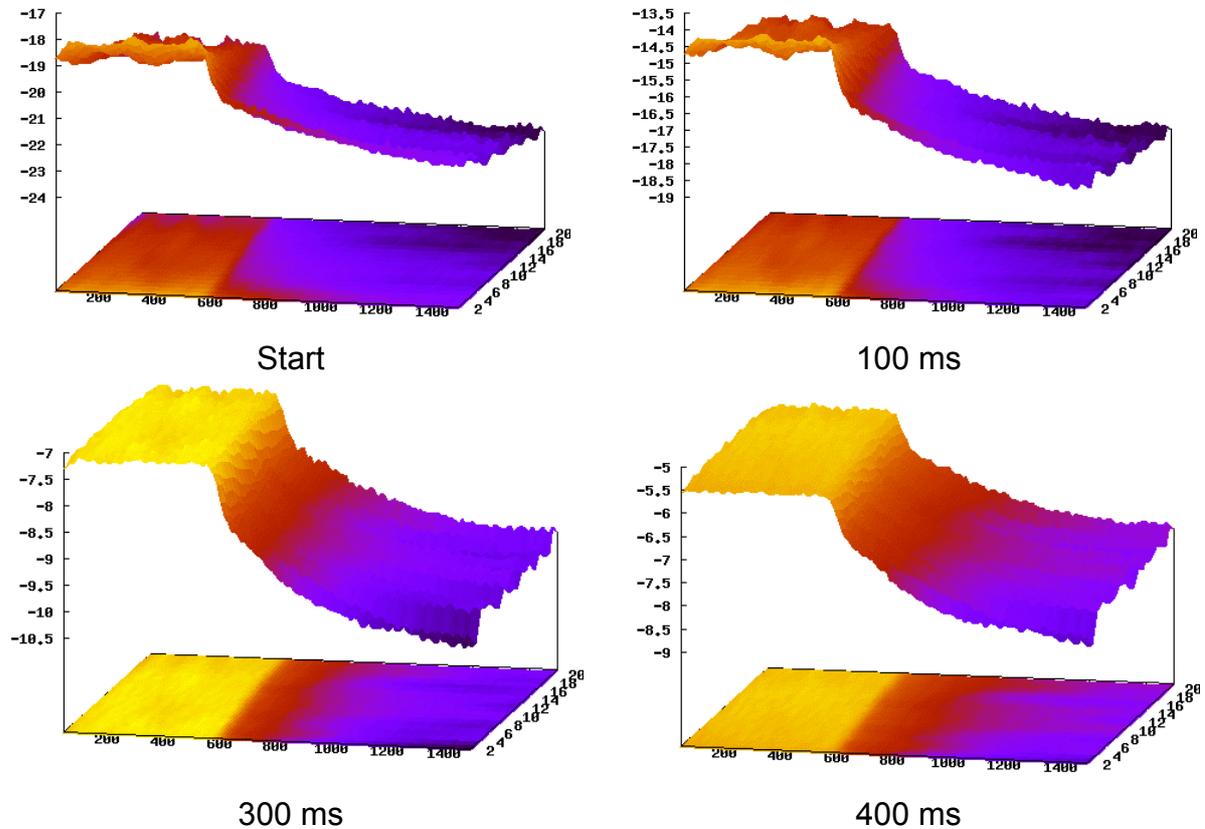


Abb. 148: SECM von 1 mg/cm² Pt/C auf Glaskohlenstoff

Zu Beginn der Messung kommt zu dem zu betrachtenden Faraday'schen Strom noch ein störender Betrag an kapazitivem Strom hinzu. Dadurch liegt die abgebildete Fläche insgesamt in einem höheren Strombereich (zwischen -22 nA und -18 nA) und der Kontrast an der Kante ist gering. Der kapazitive Strom verschwindet allmählich und die Abbildung zeigt bei 300 ms ihren optimalen Kontrast (-7 nA über dem Katalysator; -10,5 nA über Glaskohlenstoff). Zu späteren Zeitpunkten sinkt der Sauerstoffreduktionsstrom immer weiter ab, da der zuvor generierte Sauerstoff vom Tip weg diffundiert.

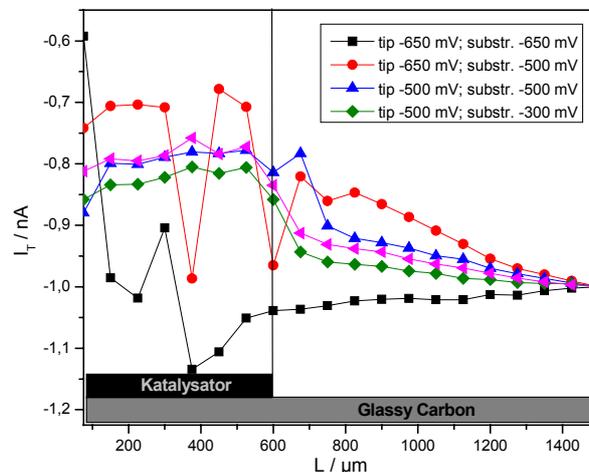


Abb. 149: SECM von 1 mg/cm² Pt/C auf Glaskohlenstoff

Da die Katalysatorschicht mit nanokristallinen Platinpartikeln eine viel größere Oberfläche als der Tip und damit eine größere Aktivität bezüglich der Sauerstoffreduktion besitzt, wurde durch Anlegen verschiedener Spannungen an Tip beziehungsweise Substrat der bestmögliche Kontrast ermittelt:

Das beste Ergebnis wurde durch Anlegen von -500 mV an den Tip und -300 mV an das Substrat erzielt. So wird die Aktivität des Katalysators geschwächt und kann nicht über den unbeschichteten Bereich hinaus wirksam sein. Die Halbwertsbreite der Kante wird dadurch verringert und ist jetzt hauptsächlich noch durch die Breite des Tips bestimmt.

Des Weiteren wurden verschiedene Belegungen betrachtet. Zur Verdeutlichung ist hier nur eine Scanlinie anstelle der gesamten Fläche abgebildet:

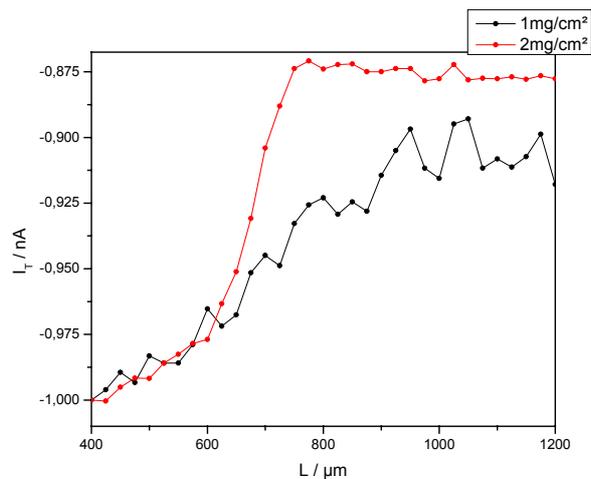


Abb. 150: SECM von 1 mg/cm^2 Pt/C auf Glaskohlenstoff bei verschiedenen Beladungen

Wie erwartet zeigt das Substrat mit 2 mg/cm^2 Pt eine deutlich höhere Aktivität als die Probe mit nur 1 mg/cm^2 Pt.

Aus den bisherigen Ergebnissen lassen sich keine quantitativen Aussagen bezüglich des verwendeten Katalysators treffen. Hierzu wäre es notwendig, eine größere Anzahl verschiedener Katalysatoren miteinander zu vergleichen und die Auflösung des SECM im Oxygen Competition Mode durch Einsatz kleinerer Tips zu verbessern.

5.4. Gasdiffusionselektroden

Ein wesentlicher Teil dieser Arbeit war die Beschichtung von Gasdiffusionsschichten, die bereits kommerziell für Brennstoffzellenanwendungen erhältlich sind, mit einer Precursorschicht bestehend aus Leitfähigkeitsruß, Nafion und den benötigten Metallsalzen, die dann im zweiten Schritt In-Situ in der Katalysatorschicht abgeschieden wurden. Des Weiteren wurden Gasdiffusionselektroden aus rußfreien Precursorschichten hergestellt.

5.4.1. Abscheidezelle

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Abscheidezelle zur Herstellung von Gasdiffusionselektroden entwickelt. Mit dem im Folgenden vorgestellten Setup war es möglich, Proben mit einer Größe von 1 cm² bis hin zu 50 cm² herzustellen.

Bereits in einer früheren Arbeit wurde folgendes Setup entwickelt [LÖF]:

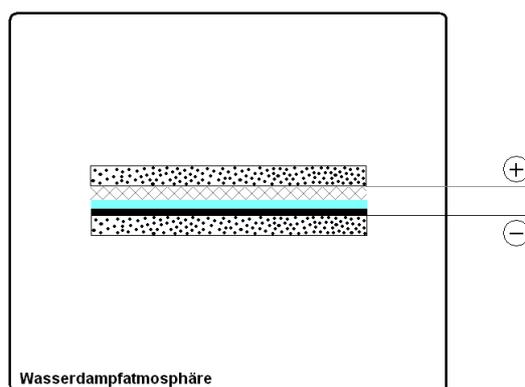


Abb. 151: Abscheidezelle mit Dampf-befeuchteter Polymermembran

Hierbei wird die abzuscheidende Probe kathodisch kontaktiert und auf eine Glasfritte gelegt. Auf die Probe wird eine Nafionmembran als Elektrolyt und darüber ein Platinnetz als Anode aufgelegt. Zum Schluss wird eine weitere Glasfritte obenauf platziert, um die Sandwichanordnung zu stabilisieren. Nun wird in der Reaktorkammer eine Wasserdampf-Atmosphäre erzeugt, damit der Polymerelektrolyt quellen kann und so seine Leitfähigkeit erhält. Nach etwa 20 Minuten kann nun abgeschieden werden.

Der Nachteil dieser Anordnung liegt zum Einen darin, dass durch den hohen Kontaktwiderstand zwischen den Elektroden und dem Polymerelektrolyt nur eine verhältnismäßig kleine Stromdichte von etwa 100 mA/cm² angelegt werden kann. Dadurch entstehen Teilchen mit einem Durchmesser von 4-9 nm. Zum Anderen muss nach dem Einbau des Substrats zunächst einige Zeit lang befeuchtet werden, bevor abgeschieden werden kann. Dies hat zur Folge, dass die Precursorsalze in dem immer feuchter werdenden Medium diffundieren und sich während der anschließenden Abscheidung Agglomerate bilden.

Die folgende Abbildung zeigt eine in der Befeuchtungskammer abgeschiedene Katalysatorschicht. Man erkennt deutlich die starke Agglomeratbildung infolge der Diffusion der Salze auf der Elektrodenoberfläche. Hierdurch wird die elektrokatalytisch aktive Oberfläche im Vergleich zu einem nicht agglomerierten Katalysator stark verringert.

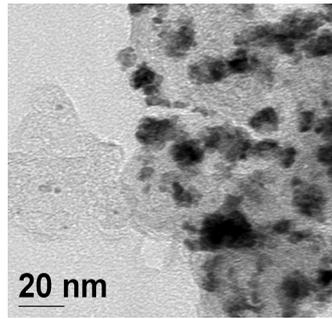


Abb. 152: TEM von Pt/C; abgeschieden in Befeuchtungskammer

Zur Verbesserung dieses Ergebnisses wurde ein neues Setup zur Abscheidung konstruiert, in dem wässrige 2 molare Schwefelsäure anstelle des Polymerelektrolyten verwendet wurde.

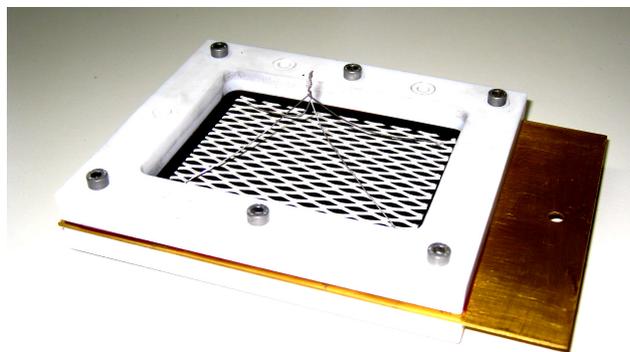


Abb. 153: Schwefelsäure-Abscheidezelle

Die Kathodenkontaktierung besteht aus einer vergoldeten Kupferplatte, auf die das Substrat aufgelegt wird. Die Kontaktierung und das Substrat werden durch zwei Teflonrahmen fixiert. Das Substrat bildet daher zusammen mit dem oberen Teflonrahmen die Elektrolytkammer, in die die Schwefelsäure eingefüllt wird. Als Anode dient hier ein platinisiertes Titannetz der Firma Wieland.

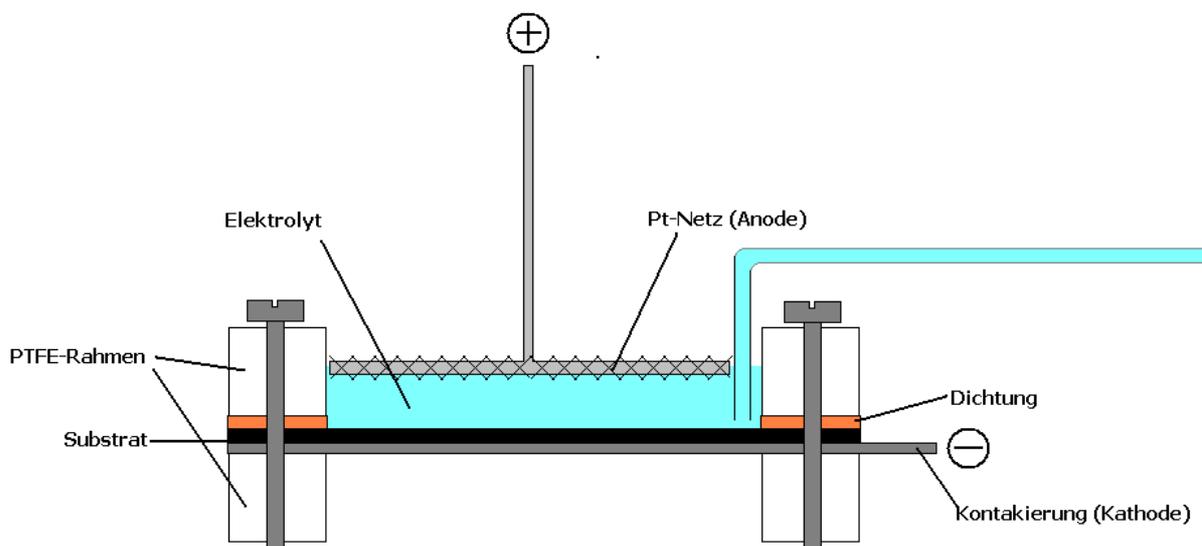


Abb. 154: Abscheidezelle mit Flüssigelektrolyt [KEL1]

Hierbei wird das Substrat zur Kontaktierung und Stabilisierung auf ein Platinblech aufgelegt. Beides wird nun in einen Teflonrahmen verschraubt. Als Anode dient ein platinisiertes Titannetz, das nur wenige Millimeter über der Kathode platziert wird. Der Abscheidvorgang wird eingeleitet, indem zuerst Spannung angelegt wird und im Anschluss daran der Stromkreis durch schlagartige Zugabe des Elektrolyten (2 molare Schwefelsäure) geschlossen wird. Dies hat zur Folge, dass die Edelmetallsalze kaum diffundieren können, da sie sich zu keinem Zeitpunkt stromlos in Kontakt zum Elektrolyten befinden. Würde man zunächst ein Haltepotential anlegen, würden die Partikel zu stark wachsen. Die Keimbildungsrate wächst exponentiell mit der Gesamtüberspannung. Außerdem kann in diesem Setup eine sehr hohe Stromdichte von etwa 1 A/cm^2 angelegt werden, wodurch die Diffusion weiterhin gehemmt wird und infolge der Kristallisationsüberspannung wesentlich kleinere Teilchen als in dem zuvor beschriebenen Setup entstehen:

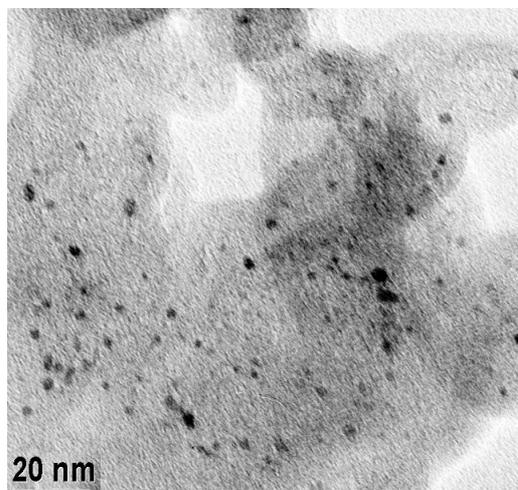


Abb.155: TEM von Pt/C; abgeschieden in Flüssigelektrolyt

5.4.2. Herstellung von Katalysatorschichten aus Precursorschichten

Die rußhaltigen Precursorschichten wurden folgendermaßen hergestellt:

Als Precursorsalz wurde Platinsäure, $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]_{\text{solid}}$, sowie Cobaltchlorid CoCl_2 zur Herstellung von Pt_3Co und Rutheniumchlorid RuCl_3 zur Abscheidung von PtRu verwendet und zusammen mit isoPropanol und 10 prozentiger wässriger Nafionlösung 10 Minuten im Ultraschallbad vermischt. Im Anschluss daran wurde Leitfähigkeitsruß zugegeben und für weitere 10 Minuten im Ultraschallbad suspendiert.

Als Substrat wurde eine Gasdiffusionselektrode mit den Maßen 300 mm x 115 mm verwendet. Die Beschichtung auf das GDL erfolgte mittels Rakel. (Aus juristischen Gründen können die GDL-Typen und Hersteller hier nicht genannt werden.) Es wurde ein Rakelspalt mit einer Breite von 180 μm und einer Ziehgeschwindigkeit von 25 mm / sec gearbeitet. Die Beladung wurde durch Wiegen des Substrates vor und nach der Beschichtung kontrolliert. Anschließend wurden Substrate mit einer Fläche von 50 cm^2 geschnitten.

Die rußfreien Precursorschichten wurden hergestellt, indem als Precursorsalz Platinsäure, $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]_{\text{solid}}$, verwendet und zusammen mit isoPropanol und 10% iger wässriger Nafionlösung der Firma Dupont 10 Minuten im Ultraschallbad vermischt wurde.

Eine Gasdiffusionselektrode mit einer Fläche von 100 cm^2 wurde als Substrat verwendet. Die Beschichtung auf das Substrat erfolgte mittels Airbrush. Es wurde in zwei Schichten mit einem Stickstoffdruck von 1,5 bar und einem Sprühabstand von ca. 20 cm gearbeitet. Die Beladung wurde durch Wiegen des Substrates vor und nach der Beschichtung kontrolliert.

Mit diesen Methoden wurden Edelmetallbeladungen zwischen $0,1$ und 1 mg/cm^2 hergestellt. Die Zusammensetzungen der Precursorsuspensionen für die verschiedenen Beladungen sind in Anhang A 2 und A 3 beschrieben.

Die Abscheidung erfolgte in der Schwefelsäure-Abscheidezelle galvanostatisch mit folgenden Rechteck-Pulsparametern:

Tabelle 8: Pulsparameter zur galvanostatischen Abscheidung der Precursorschicht

t_{on} (Pulsdauer)	0,5 msec
t_{off} (Pulspause)	0,5 msec
I_{Peak} (Amplitude)	1 A/cm ²
Offset	0 A/cm ²
Frequenz	1 kHz

5.4.3. Präparation und Abscheidung rußhaltiger Precursorschichten

Wie bereits beschrieben, besteht die kommerzielle Katalysatorschicht einer PEM-Brennstoffzelle aus rußgeträgertem Edelmetallkatalysator, Nafion sowie verschiedenen Bindern oder Additiven. Um eine Katalysatorschicht herzustellen, die vergleichbar mit kommerziell erhältlichen ist, wurden in dieser Arbeit unter anderem ebenfalls Platin und Platinlegierungen aus rußhaltigen Precursorschichten abgeschieden. Da hierbei der Ruß die elektronenleitende Phase bildet, scheiden sich die Metallkationen bevorzugt auf dem Trägerruß ab und es bildet sich somit in situ der rußgeträgerte Katalysator. Diese Methode ermöglicht die Präparation von fein verteilten Elektrokatalysatoren vergleichbar mit kommerziellen Materialien mit einem geringen Anteil an inaktiven Partikeln [KEL1].

Das Verfahren ist ökonomisch und kostengünstig und verzichtet auf die Verwendung eines galvanischen Bades sowie einer Befeuchtungsanlage.

Es hat sich herausgestellt, dass sowohl die Mikrofeinstruktur als auch die Benetzungseigenschaften des Substrates einen starken Einfluss nehmen sowohl auf das Trocknungsverhalten der Precursorschicht, als auch auf den elektrochemischen Abscheidungsprozess. Dies soll im Folgenden erläutert werden.

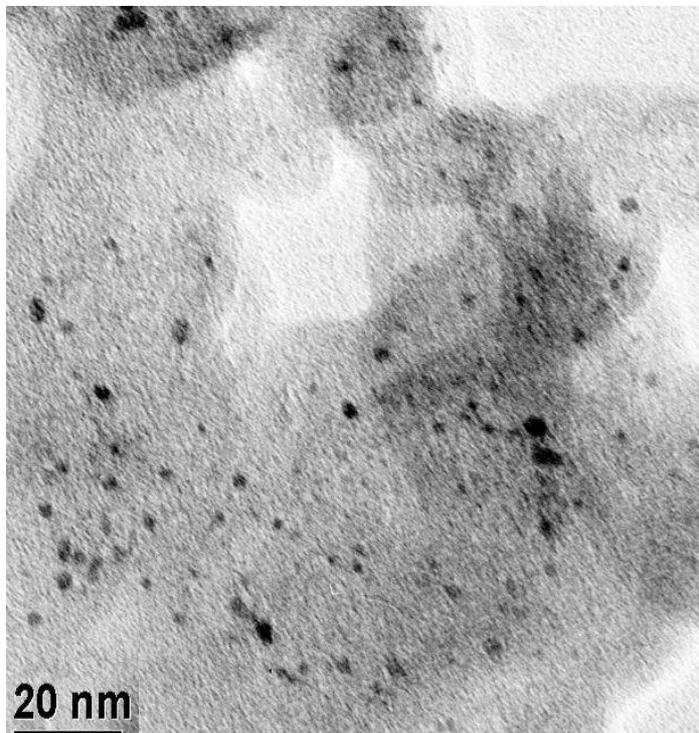
Prinzipiell lassen sich die Metallkationen auf jedem Substrat abscheiden, welches elektrisch leitfähig ist. Im Folgenden wird jedoch aufgezeigt, dass die Morphologie des verwendeten Substrates das Kristallitwachstum der Metalle stark beeinflusst. Hierzu wurde die Precursorschicht jeweils auf verschiedene Substrate aufgebracht und abgeschieden. Im Anschluss wurde die Verteilung und Kristallitgröße der Katalysatorpartikel mittels Transmissionselektronenmikroskopie untersucht. Als

Substrate wurden jeweils eine Gasdiffusionselektrode in Form eines ungewebten Kohlefaserpapiers mit mikroporöser Rußschicht sowie eine Gasdiffusionselektrode ohne mikroporöse Schicht verwendet. Des weiteren wurde eine Gasdiffusionselektrode mit gewebtem Kohlebacking und mikroporöser Gasdiffusionsschicht verwendet. Zum weiteren Vergleich wurden gewebte Kohlefasersubstrate mit unterschiedlicher TEX-Zahl als Substrat eingesetzt. Die TEX-Zahl beschreibt im allgemeinen die Feinheit eines gewebten Materials in km/g Faden. Je größer die TEX-Zahl, desto feiner ist die Gewebestruktur. In Tabelle 9 sind die Agglomerat- und Kristallitgrößen der Katalysatorpartikel, die auf den verschiedenen strukturierten Substraten abgeschieden wurden, dargestellt.

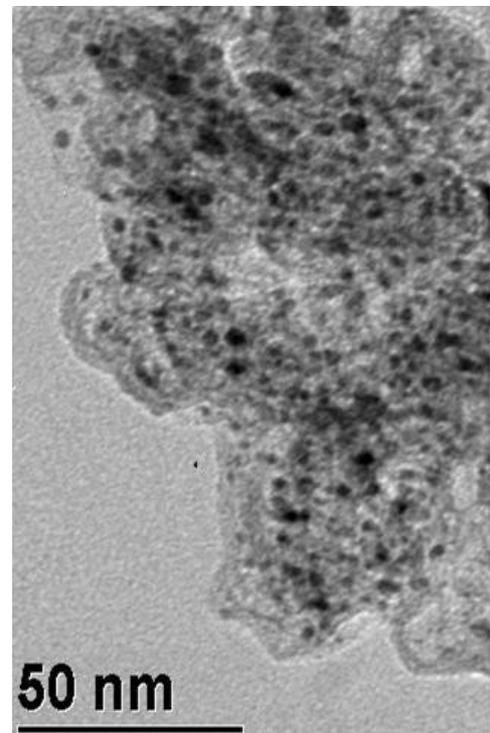
Tabelle 9: Abscheidung russhaltiger Precursorschichten auf verschiedenen Kohlesubstraten

	GDL mit MPL	GDL ohne MPL	Vlies	KDL8023	KDL8003	KDK8045
Teilchengröße [nm]	2	20 bis 30	4 bis 9	4 bis 6	4 bis 6	4 bis 5
Agglomerate [nm]	keine	keine	10 bis 20	groß	10 bis 20	10
TEX [km/g]				70	200	400

Man erkennt deutlich, dass lediglich auf dem ungewebten Kohlefaserpapier, das mit einer mikroporösen Rußschicht ausgestattet ist, Katalysatorpartikel abgeschieden werden können, die mit den kommerziell erhältlichen Katalysatormaterialien vergleichbar sind:



0,3 mg/cm² Pt₃Co auf GDL
Partikelgröße 2 nm



1 mg/cm² Pt₃Co auf GDL
Partikelgröße 2 nm

Abb. 156: Pt₃Co/C auf GDL mit MPL aus rußhaltiger Precursorschicht

Die Katalysatorpartikel sind agglomeratfrei fein auf der Kohle verteilt und weisen eine Partikelgröße von etwa 2 nm auf. Somit besitzt diese Katalysatorschicht eine kommerziell vergleichbare Morphologie.

Im Gegensatz hierzu sind die Katalysatorpartikel, die auf dem Kohlefaserpapier ohne mikroporöse Schicht abgeschieden wurden, mit einer Partikelgröße von etwa 20 bis 30 nm wesentlich größer. Zwar sind auch hier keine Agglomerate festzustellen, dennoch ist die elektrochemisch aktive Oberfläche durch die zehnfache Partikelgröße erheblich verringert:

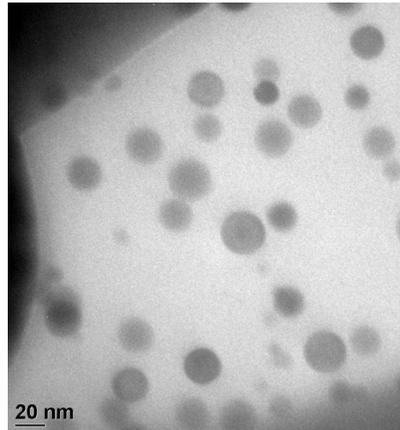
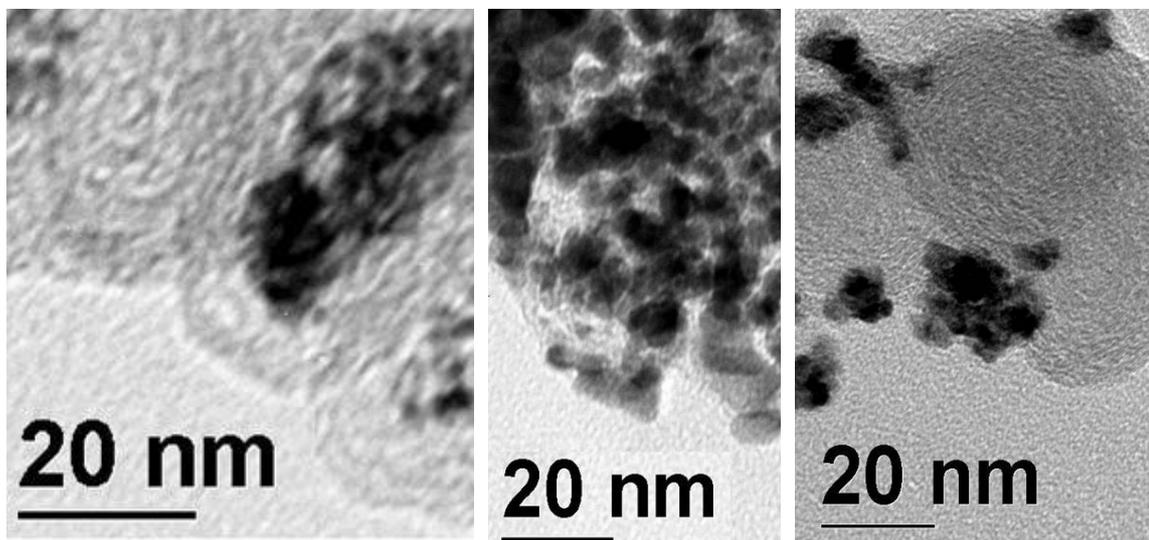


Abb.157: Abscheidung von 1 mg/cm² Pt₃Co/ C auf Kohlefaserpapier ohne MPL

Ebenso große Agglomerate werden durch die Abscheidung auf gewebten Kohlefasertextilien erhalten:



KDK8003

KDL8023

KDK8045

Abb. 158: Abscheidung von 1 mg/cm² Pt / C auf Kohlegewebe

Zusätzlich wurde auf planarem Glaskohlenstoff als Substrat abgeschieden:

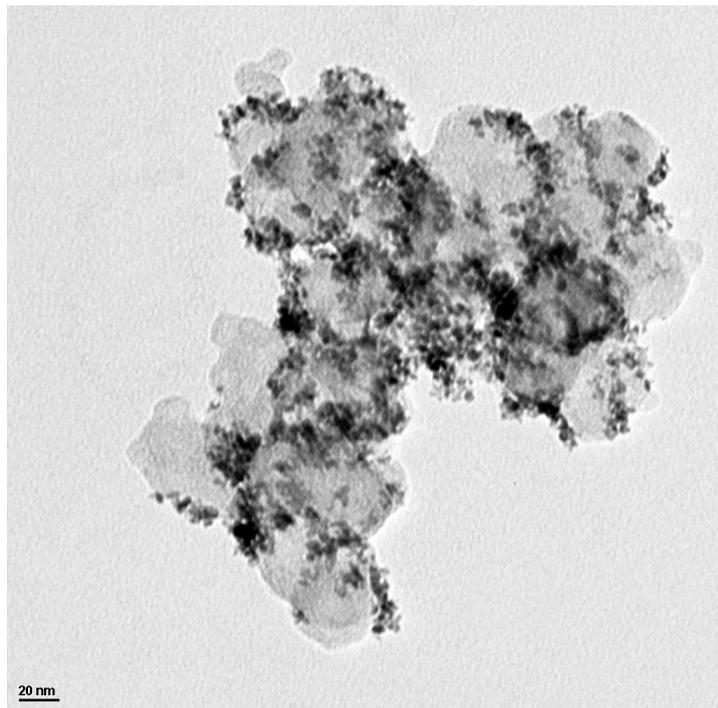


Abb. 159: Abscheidung von 1 mg/cm^2 Pt / C auf Glaskohlenstoff

Hier erkennt man deutlich, dass sich die Platinpartikel ausschließlich an den Kanten des Trägerrußes zusammenballen.

Ausschlaggebend für die Anordnung und die Größe der Katalysatorpartikel ist bei allen hier gezeigten Proben die Oberflächenbeschaffenheit des Substrats. Es hat sich gezeigt, dass die Struktur des leitfähigen Substrates, insbesondere des Kohlefaserpapiers wesentlich zum nanokristallinen und agglomeratfreien Wachstum der Katalysatorpartikel beiträgt. Die dünnen Fasern des Kohlepapiers erzeugen Bereiche sehr hoher Stromdichte. Da die Teilchengröße mit wachsender Stromdichte abnimmt, gelingt es auf diese Weise, wesentlich kleinere Partikel herzustellen [KEL2]:

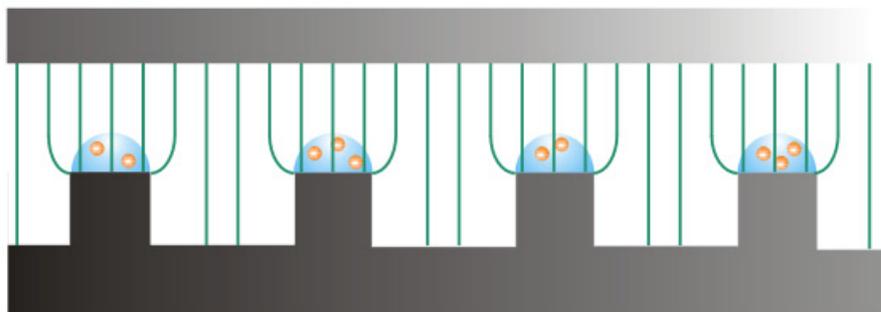


Abb. 160: Elektrodeposition in erhöhter Feldliniendichte

Die REM-Aufnahme der Oberfläche eines Kohlefaserpapiertes zeigt die mikroporöse Struktur mit ihren Erhebungen, auf denen sich erhöhte Feldliniendichten bilden. Die Erhebungen sind etwa 100 nm groß:

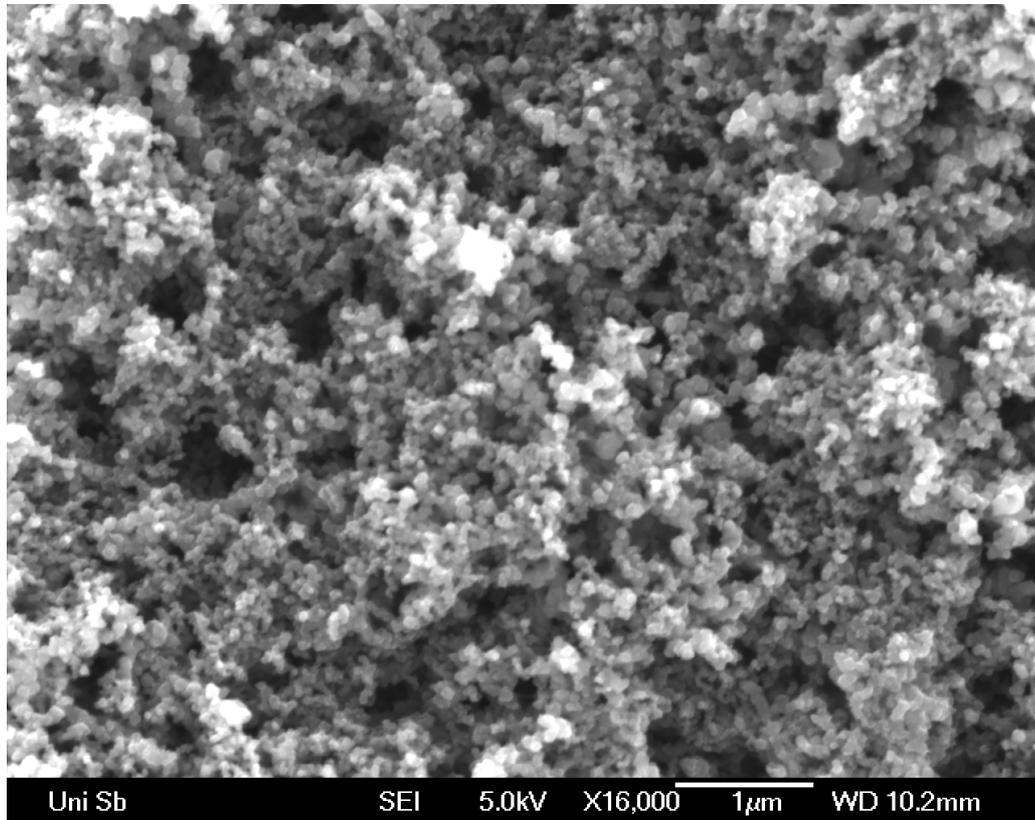


Abb. 161: mikroporöse Schicht auf einer kommerziellen Gasdiffusionselektrode

Mit steigender Feldliniendichte steigt die Intensität des elektrischen Feldes nach folgender Gleichung:

$$\vec{E}(\vec{r}) = \frac{\vec{F}(\vec{r})}{Q} \left[\frac{V}{m} \right] \quad \text{Gl. 55}$$

mit \vec{F} : Kraft, die die Ladung Q im elektrischen Feld bestimmt [LEN]
 Q : Ladung
 R : Abstand der Elektroden

Daher kann man wegen der punktuellen hohen Feldliniendichte auf den Erhebungen mit einer geringen Ladung und kleinen Stromdichten sehr kleine Partikel abscheiden.

Im folgenden wurde die Performance einer mit kommerziellen kohlegetragerten Katalysatoren elyst AB 50 der Firma Umicore Fuel Cells beschichteten Membranelektrodeneinheit bei Wasserstoff/Sauerstoff-Betrieb im Vergleich zu einer Membranelektrodeneinheit mit elektrochemisch abgeschiedenen kohlegetragerten Katalysatoren bestimmt [LAU]. Die Gasdiffusionselektroden wurden zu einer Größe von 50 cm^2 geschnitten und mit einer Nafion 115[®]-Membran bei 120 °C und einem Druck von 50 kN/cm^2 für 90 Sekunden verpresst. Die Kennlinien wurden bis $0,35 \text{ V}$ gemessen.

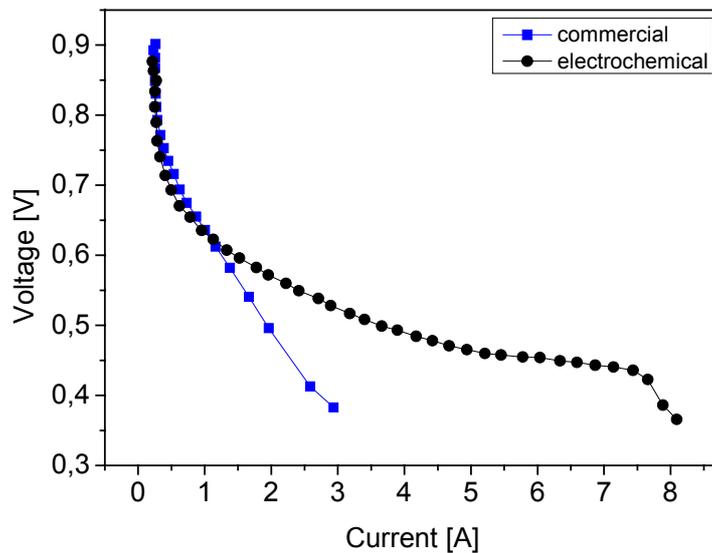


Abb. 162: Strom-Spannungs-Kennlinien im Vergleich

Anode und Kathode: $0,1 \text{ mg/cm}^2 \text{ Pt/C}$
 50 cm^2 ; 60 °C
 150 mL/min H_2 (befeuchtet); 150 mL/min O_2

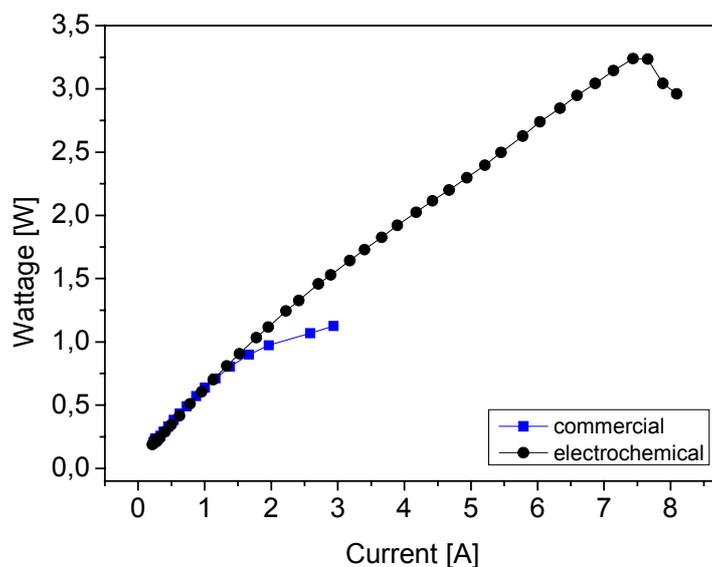


Abb. 163: Strom-Leistungs-Kennlinien im Vergleich

Anode und Kathode: $0,1 \text{ mg/cm}^2 \text{ Pt/C}$
 50 cm^2 ; 60 °C
 150 mL/min H_2 (befeuchtet); 150 mL/min O_2

Es wurde großen Wert darauf gelegt, dass die kommerzielle Membranelektroden Einheit dieselbe Zusammensetzung aufweist wie die elektrochemisch abgeschiedene Probe. Daher wurden dieselben Substrattypen, derselbe Trägerruß und derselbe Membrantyp verwendet und im identischen Verhältnis präpariert. Die rußgeträgerte eigene MEA mit den elektrochemisch abgeschiedenen Katalysatoren weist eine doppelt so hohe Performance auf im Vergleich zum kommerziellen Material. Dies kann durch einen höheren Katalysatornutzungsgrad erklärt werden.

Zur besseren Interpretation der Beschichtung und Elektrodeposition auf dem ungewebten Kohlefaserpapier wurden elektronenmikroskopische Aufnahmen der Substrate und der aufgetragenen Katalysatorschichten angefertigt. Die Abbildungen Abb. 164 und Abb.165 zeigen den Querschnitt durch ein typisches ungewebtes Kohlefaserbacking, das kommerziell mit einer mikroporösen Schicht ausgestattet wurde und in dieser Arbeit mit einer rußhaltigen Katalysatorschicht bedeckt wurde:

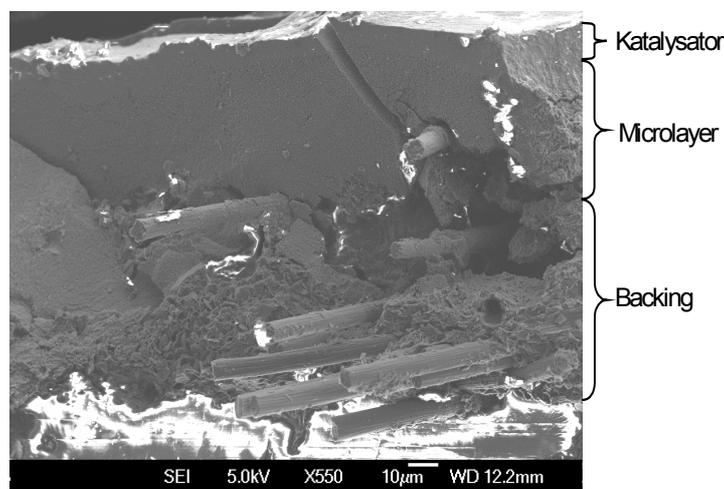


Abb. 164: Querschnitt eines ungewebten Kohlefaserbackings mit mikroporöser kommerzieller Schicht und selbst präparierter rußhaltiger Katalysatorschicht

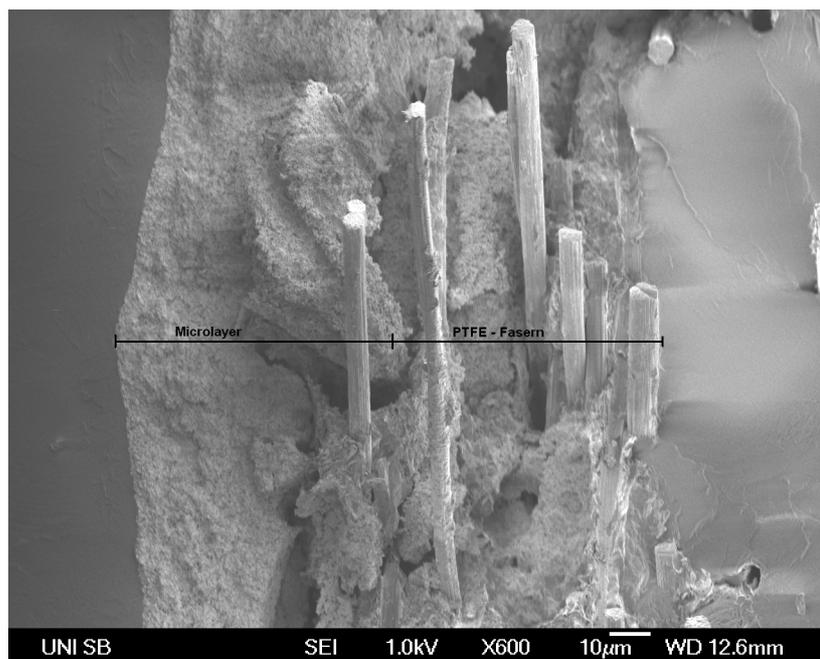


Abb.165: Querschnitt eines ungewebten Kohlefaserbackings mit mikroporöser kommerzieller Schicht und selbst präparierter rußhaltiger Katalysatorschicht

Das Backing besteht aus Teflonfasern mit einer Dicke von etwa 4 μm :

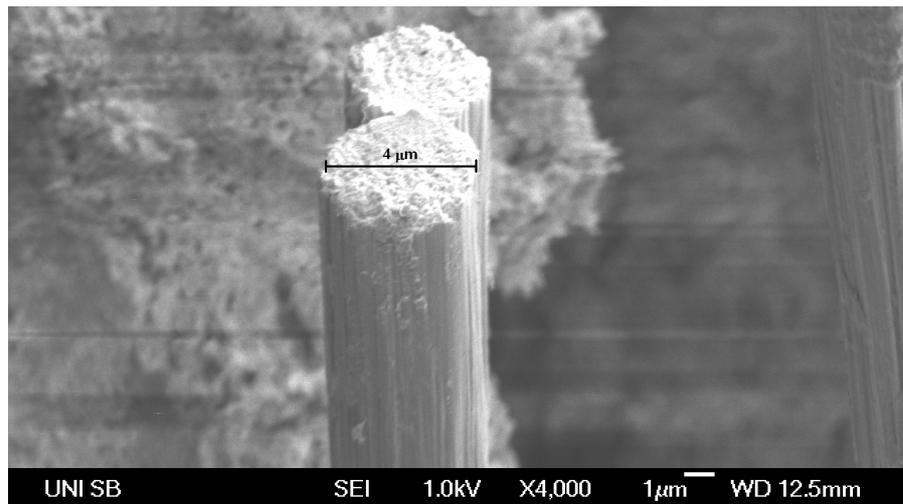


Abb. 166: Kohlefaser des ungewebten Backings

Auf dieses Backing ist eine kommerzielle mikroporöse Schicht mit einer Dicke von etwa 20-40 μm aufgetragen. Zur besseren Übersicht ist in der folgenden Abbildung eine Nahaufnahme der kommerziellen mikroporösen Schicht sowie der selbst präparierten Katalysatorschicht dargestellt. Die Poren der mikroporösen Schicht weisen eine Größe von etwa 200 nm auf und sind deutlich zu erkennen. Die Katalysatorschicht besitzt eine wesentlich geringere Porosität, was auch den schlechteren Stofftransport im Vergleich zu kommerziellen CCBs erklärt.

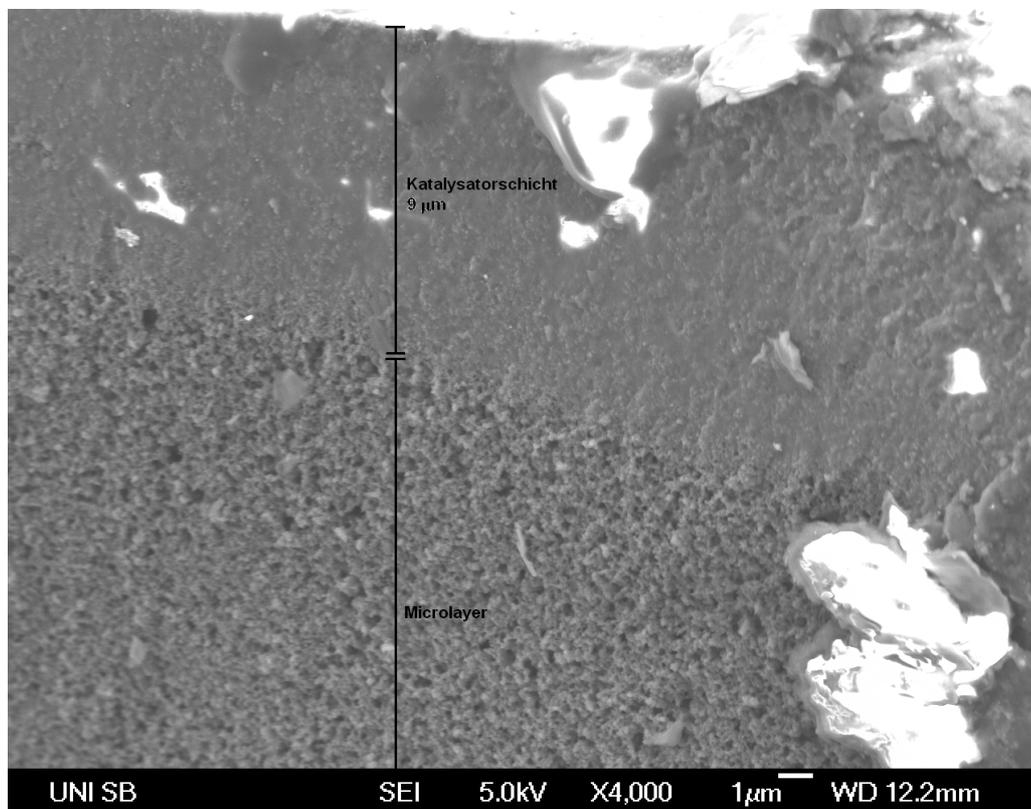


Abb. 167: Querschnitt einer mikroporösen kommerziellen Schicht und selbst präparierter rußhaltiger Katalysatorschicht

Ein weiterer wichtiger Aspekt bei der Verwendung von Katalysatoren, die auf Materialien wie Kohle oder Kohlefaserpapier geträgert sind, ist der so genannte *carbon support effect* [VIE]. Synergistische Effekte und elektronische Wechselwirkungen zwischen Support und Katalysator erhöhen in vielen Fällen die elektrokatalytischen Aktivitäten. Hillenbrand et al. zeigten durch Elektronen-Spin-Resonanzexperimente die Elektronen-Donator Eigenschaft von Platin gegenüber dem Carbon Support [HIL, HIL1]. In einer ähnlichen Arbeit fanden Collins et al. heraus, dass Ruße aufgrund von kondensierten aromatischen Ringen ungepaarte π -Elektronen besitzen, die in der Lage sind, die elektrokatalytische Aktivität von Platin und dessen Legierungen zu erhöhen [COL]. Daher stellt die Präparation von Elektrokatalysatoren In Situ auf Kohlenstoffträgermaterialien einen wichtigen Fortschritt bezüglich Hochleistungs-Katalysatoren dar.

5.4.4. Präparation und Abscheidung rußfreier Precursorschichten auf ultrahydrophoben Substraten

Zur Erhaltung der speziellen Eigenschaften der mikroporösen Schicht des Substrates wie Porosität, Ultrahydrophobizität und Leitfähigkeit wurde in einem weiteren Teil der vorliegenden Arbeit ein Verfahren entwickelt, bei dem mit rußfreien Precursorschichten gearbeitet werden kann. Damit wird verhindert, dass die erwähnten Eigenschaften des Substrates durch Fremdruß verändert werden.

Des weiteren vereinfacht der Einsatz rußfreier Lösungen die Präparation der Precursorschicht. Rußhaltige Suspensionen müssen immer unmittelbar nach dem Ansetzen und Suspendieren in Ultraschall verarbeitet werden, da sich die Rußpartikel sehr schnell wieder absetzen. Des weiteren kommt es während des Trocknungsprozesses zur Sedimentation der rußhaltigen Precursorschicht, was zu einer unregelmäßigen Percolation führt. Ein weiterer Nachteil beim Einsatz rußhaltiger Precursorsuspensionen besteht im Applikationsverfahren. Diese Suspensionen müssen gerakelt oder durch Siebdruck aufgetragen werden, da die Rußpartikel die Düsen eines Airbrushsystems oder Inkjetprinters verstopfen würden. Allerdings erfordert der Einsatz von Rakel- oder Siebdruckmethoden einen großen Überschuss an Tinte, was bei Airbrush und Inkjet nicht der Fall ist.

Noch stärker als bei der Verwendung rußhaltiger Precursorsuspensionen beeinflusst die wasserabweisende Eigenschaft des Substrates an dieser Stelle die Eintrocknung und Elektrodeposition.

Wie Taylor et al. bereits feststellten, müssen effiziente Gasdiffusionselektroden einen bestimmten hydrophoben Charakter aufweisen [TAY2], um den Wasserhaushalt im Brennstoffzellenbetrieb zu steuern. Diese Elektroden sind mit einer so genannten mikroporösen Schicht ausgestattet, die hauptsächlich aus Leitfähigkeitsruß mit verschiedenen Bindern bestehen, sowie variierenden Mengen an Teflon, das eine weitere Hydrophobisierung bewirkt. Diese spezielle Eigenschaft des Substrates wurde in dieser Arbeit sowohl im Präparations- als auch im Abscheideprozess der Precursorschicht genutzt.

Der hydrophobe Effekt wurde durch statische Kontaktwinkelmessungen bestimmt. Nach Erbil et al. gilt eine Oberfläche als ultrahydrophob, wenn der Kontaktwinkel eines Wassertropfens bei einer statischen Messung mindestens 150° beträgt [ERB].

Wie bereits erwähnt beeinflussen die Zusammensetzung und die Struktur der mikroporösen Schicht die Hydrophobizität des Substrates. Die kleinen

Porendurchmesser eines mit Teflon ultrahydrophobisierten Materials bewirken, dass die größtenteils wässrige Precursorlösung nicht in der Lage ist, in diese Mikroporen einzudringen und somit fein verteilt ist auf den Erhebungen und Spitzen unter Ausbildung von luftgefüllten Kavitäten in den Poren [COU]. Dieses Phänomen wird durch das in Kapitel 3.4.3 bereits vorgestellte Prinzip von Cassie und Baxter beschrieben. In der Cassie-Theorie stellen die Breite und der Abstand der Erhebungen die kritischen Parameter dar. Für poröse PTFE-Substrate mit Porengrößen zwischen 0,2 und 0,5 μm fanden Tröger et al. die Cassie-Beziehung [TRÖ].

Ein „Element Mapping“ eines ungewebten Kohlefaserpapiers ohne mikroporöse Schicht, das mit rußfreier Precursorlösung beschichtet wurde, zeigt, dass die Precursorlösung weit in die Faserstruktur eindringt, wenn keine Barriere vorliegt. Die Kapillarität der Struktur zieht die Flüssigkeit hinein:

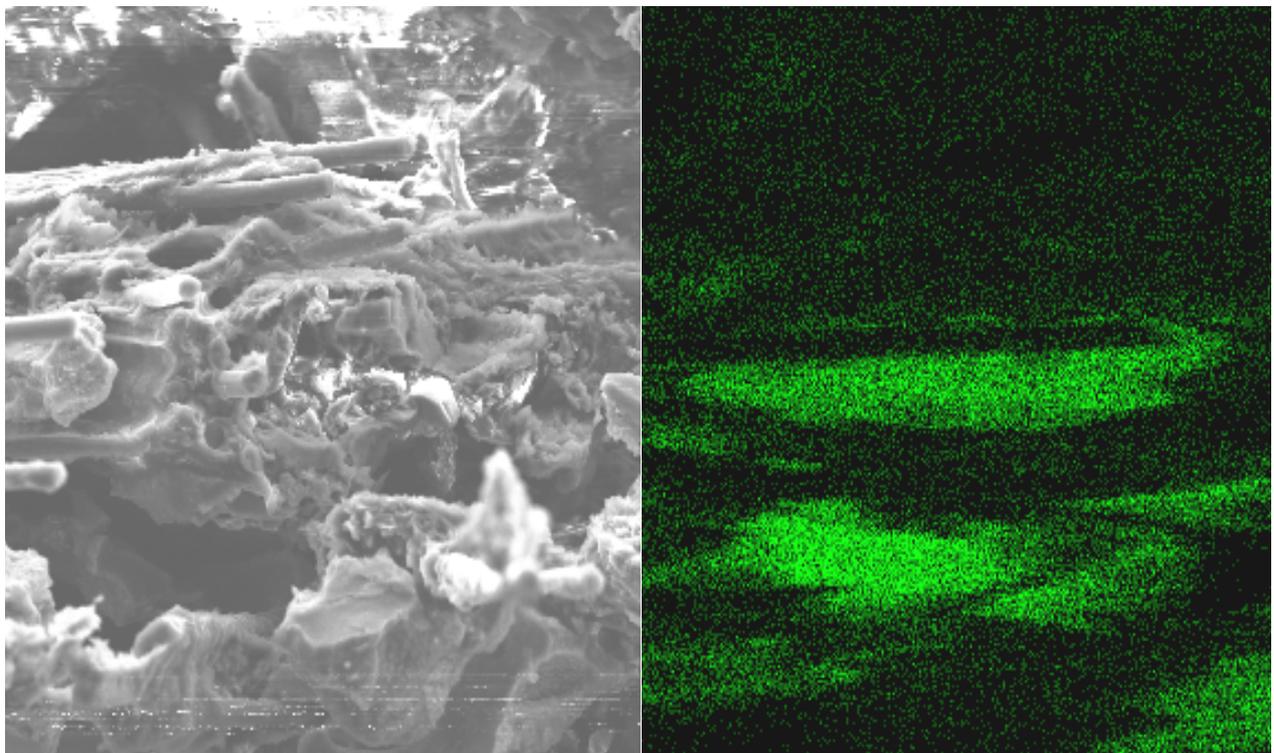


Abb. 168: Element Mapping von Platin in einer Kohlefaserstruktur; Querschnitt (Bildhöhe 100 μm)
■ Kohle; ■ Platin

Das tiefe Eindringen der Precursorlösungen in die Kohlefaserstruktur hat zur Folge, dass die Edelmetallionen in Regionen angereichert werden, in denen eine geringere Feldliniendichte während der anschließenden Abscheidung herrscht. Dadurch können große Katalysatorpartikel und Agglomerate entstehen.

Das Element Mapping eines ultrahydrophoben Substrates mit mikroporöser Schicht zeigt, dass die wässrige Precursorlösung gleichmäßig verteilt ist, ohne in die Kohlefaserstruktur einzudringen. Die Precursorsubstanz befindet sich nach dem Eintrocknen in fein verteilter Form auf den Erhebungen des Substrates, ohne größere Areale zu bilden:

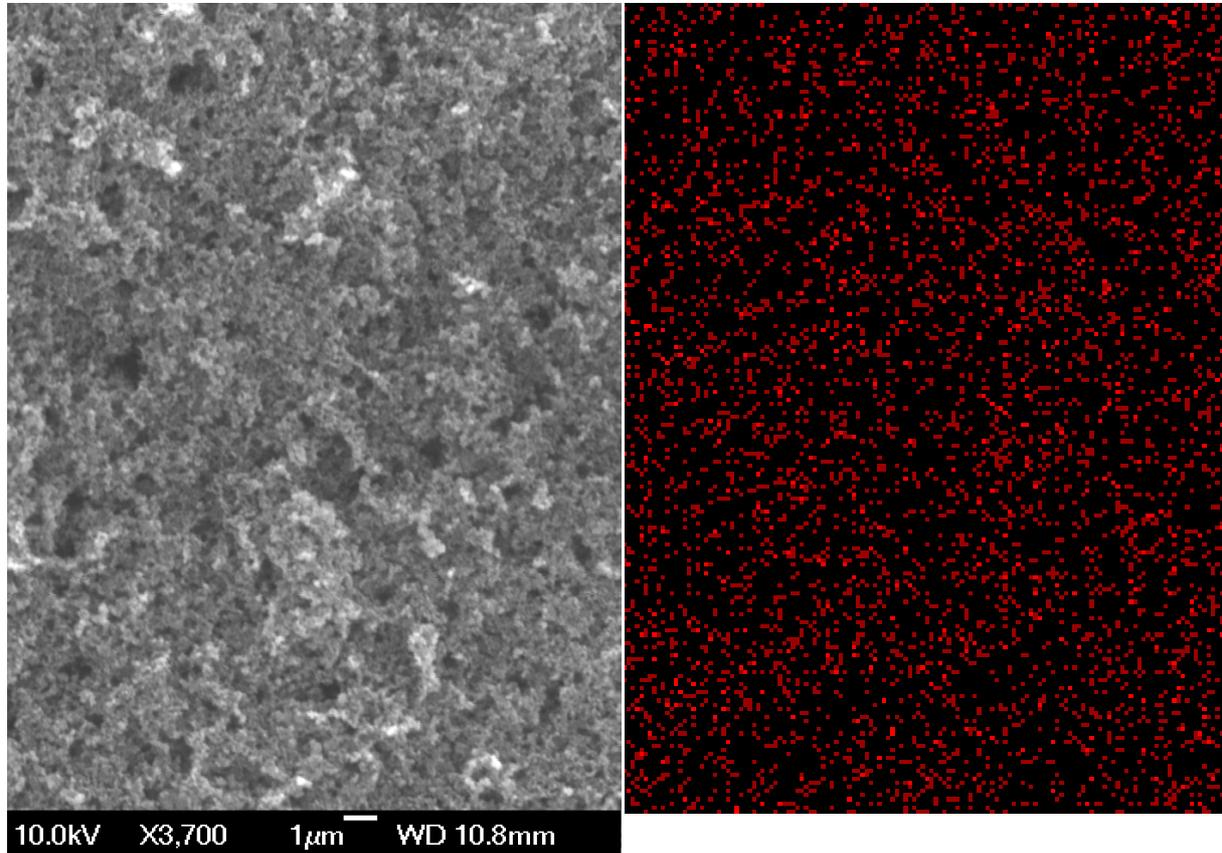


Abb. 169: Element Mapping von Platin auf einer ultrahydrophoben mikroporösen Schicht (rechts; rot); Draufsicht. Das Precursormaterial ist gleichmäßig fein verteilt (maximal 20 nm große Areale). ■ Kohle; ■ Platin

Der hydrophobe Charakter und die Mikroporosität der in dieser Arbeit verwendeten Materialien bewirken zusammen eine Ultrahydrophobizität, die einen enormen Einfluss sowohl auf den Trocknungsprozess der Precursorschicht, als auch auf die anschließende Elektrodeposition der Edelmetallsalze.

Die Positionierung der Metallkationen auf den Erhebungen des Substrates beeinflusst sehr stark die Partikelgröße des anschließend abgeschiedenen Katalysators. Dies kann durch die Feldliniendichte auf den leitfähigen Erhebungen erklärt werden.

In Abb. 170 ist die in diesem Verfahren vorgestellte Präparation einer Katalysatorschicht auf hydrophoben Substraten 1) sowie auf ultrahydrophoben Substraten 2) schematisch dargestellt.

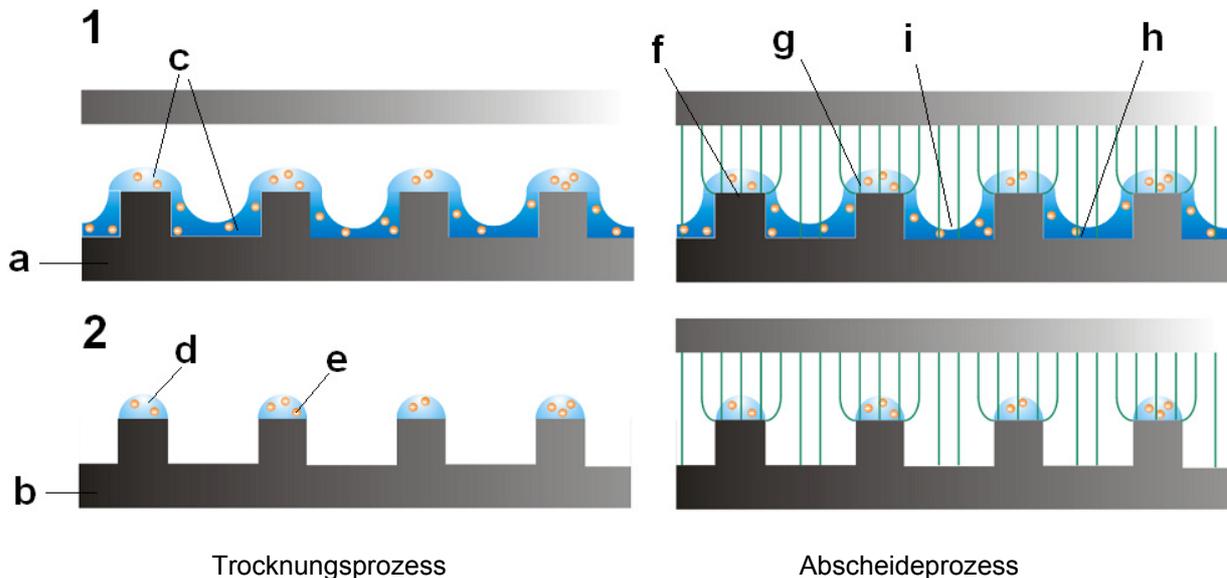


Abb. 170: Elektrodeposition auf rauhen Kohlenstoffsubstraten im elektrischen Feld

Die Feldliniendichte ist auf den Erhebungen des Substrates erhöht. **1** Wenn die Benetzung dem Modell von Wenzel (große Poren) folgt, werden sowohl die Poren als auch die Spikes mit Precursorsalzen und Nafion® bedeckt. Auf den Erhebungen werden die Partikel mit erhöhter Feldliniendichte abgeschieden, während die Partikel in den Poren einer verringerten Feldliniendichte ausgesetzt sind.

2 Wenn die Befeuchtung der Cassie und Baxter- Theorie folgt (kleine Poren), trocknen die Precursorsalze und das Nafion® ausschließlich auf den Erhebungen. Daher werden alle Partikel in einer hohen Stromdichte abgeschieden und die Teilchen werden sehr klein.

Das hydrophobe Substrat in Bild 1) oben ist zwar hydrophobisiert, besitzt aber keine oder eine nicht hinreichend mikroporöse Struktur a). Dies hat zunächst zur Folge, dass die Suspension beim Beschichtungsvorgang sowohl auf den Erhebungen als auch in den Poren c) appliziert wird und weit in die Gasverteilerstruktur eindringen kann. Nach der elektrochemischen Abscheidung der Metallionen in diesem Substrat sind demnach die Katalysatorpartikel e) vollständig über den gesamten Querschnitt der Elektrode verteilt. Dies hat zur Folge, dass bei anschließendem Einpressen der oberen Elektrodenschicht in eine Ionomermembran ein erheblicher Teil des Katalysators nicht in Kontakt zur Dreiphasengrenze gebracht werden kann, sondern sich zu weit auf der Rückseite der Gasdiffusionselektrode befindet. Der Umstand, dass die Precursorsalze sich sowohl auf den Erhebungen f) als auch in den Poren h) beziehungsweise tiefer in der Mikrostruktur des Substrates befinden c), bewirkt einen weiteren Nachteil. Auf den Erhebungen an der Elektrodenoberfläche wird bei der elektrochemischen Abscheidung eine hohe Feldliniendichte g) und damit eine hohe Stromdichte und eine hohe Kristallisationsüberspannung erzeugt. Da die Teilchengröße mit wachsender Überspannung abnimmt, entstehen auf den Mikroerhebungen des Substrates sehr kleine Teilchen. Im Gegensatz dazu herrschen im Inneren der Mikrostruktur h) während der elektrochemischen Abscheidung geringere Feldliniendichten i), was die Bildung größerer Katalysatorpartikel zur Folge hat. Demnach entstehen bei der elektrochemischen Abscheidung von Metallionen auf nicht hinreichend hydrophobisierten Substraten fast ausschließlich große Partikel, was die

elektrochemisch aktive Oberfläche des Katalysators und damit seine elektrische Leistung verringert. Ebenso nachteilig ist die Erkenntnis, dass die Metallionen während der Abscheidung im wässrigen Elektrolyten auf nicht hinreichend hydrophobisierten Materialien diffundieren und sich Agglomerate bilden, die wiederum die elektrochemisch aktive Oberfläche verringern.

Das ultrahydrophobe Substrat 2) besitzt eine hinreichend mikroporöse Struktur sowie eine ausreichende Hydrophobizität b). Dies hat zunächst zur Folge, dass die Suspension beim Beschichtungsvorgang ausschließlich auf den Erhebungen appliziert wird d), da sie nicht durch die kleinen ultrahydrophoben Poren in die Gasverteilerstruktur eindringen kann. Nach der elektrochemischen Abscheidung der Metallionen in diesem Substrat sind demnach die Katalysatorpartikel e) vollständig und gleichmäßig auf der Oberfläche der Elektrode verteilt. Dies hat zur Folge, dass bei anschließendem Einpressen der oberen Elektrodenschicht in eine Ionomermembran ein erheblicher Teil des Katalysators in Kontakt zur Dreiphasengrenze gebracht werden kann, was einen hohen Katalysatornutzungsgrad zur Folge hat. Der Umstand, dass die Precursorsalze sich ausschließlich auf den Erhebungen des Substrates befinden d), bewirkt einen weiteren Vorteil. Aus den oben erwähnten Gründen werden diese Partikel ausschließlich bei hoher Stromdichte g) abgeschieden. Daher entstehen ausschließlich kleine Partikel mit einer großen elektrochemisch aktiven Oberfläche und daher mit großer elektrischer Leistung. Ein weiterer Vorteil ist, dass die Metallionen während der Abscheidung im wässrigen Elektrolyten auf ultrahydrophoben Materialien nicht diffundieren und daher keine Agglomerate bilden können, die wiederum die elektrochemisch aktive Oberfläche verringern würden.

Im folgenden Beispiel wurden $0,2 \text{ mg/cm}^2$ Platin auf ungewebtem hydrophobem Kohlefaserpapier ohne mikroporöse Schicht (MPL) abgeschieden. Die Partikelgröße wurde mittels XRD auf 10 nm bestimmt. Die Agglomeratgröße beträgt etwa 80 nm :

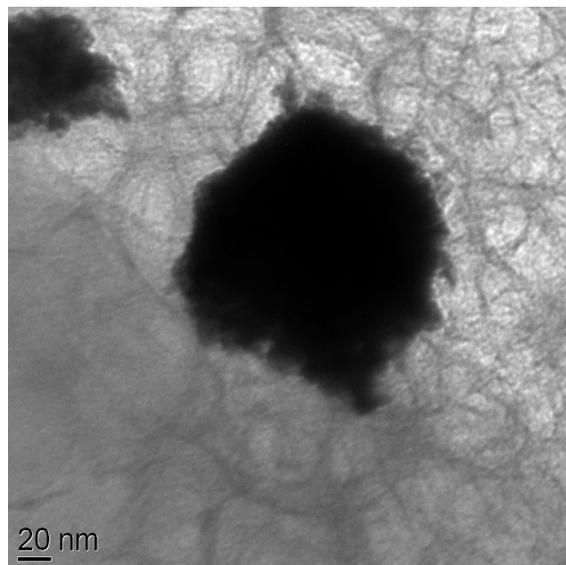


Abb. 171: $0,2 \text{ mg/cm}^2$ Platin auf hydrophobem ungewebtem GDL ohne MPL

Dieselbe Katalysatormenge wurde unter identischen Bedingungen auf ungewebtem ultrahydrophobem Kohlefaserpapier mit mikroporöser Schicht abgeschieden. Die über XRD bestimmte Teilchengröße beträgt 2 nm. Die Probe ist weitgehend agglomeratfrei:

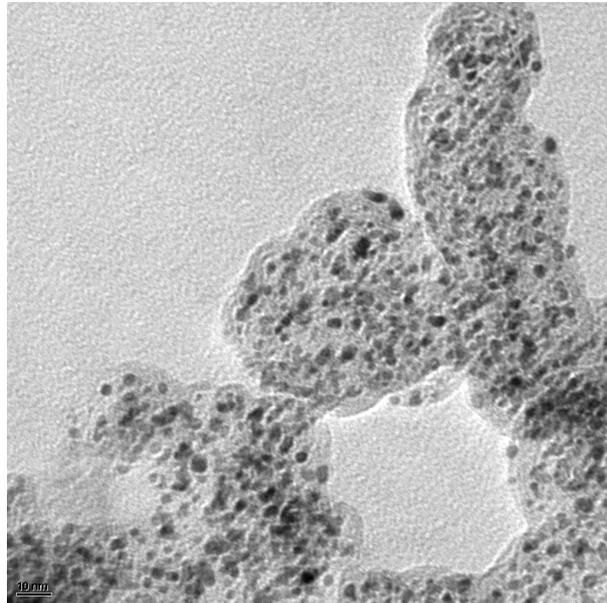


Abb. 172: 0,2 mg/cm² Platin auf ultrahydrophobem ungewebtem GDL mit MPL

Man sieht deutlich, dass auf einem hydrophoben Papier ohne MPL wesentlich größere Teilchen und große Agglomerate entstehen, während auf dem ultrahydrophoben GDL mit MPL kleine fein verteilte Katalysatorpartikel abgeschieden wurden.

Auf einem ultrahydrophoben ungewebten Kohlefaserpapier ohne mikroporöse Schicht wurden ebenso kleine Teilchen abgeschieden, die agglomeratfrei verteilt sind:

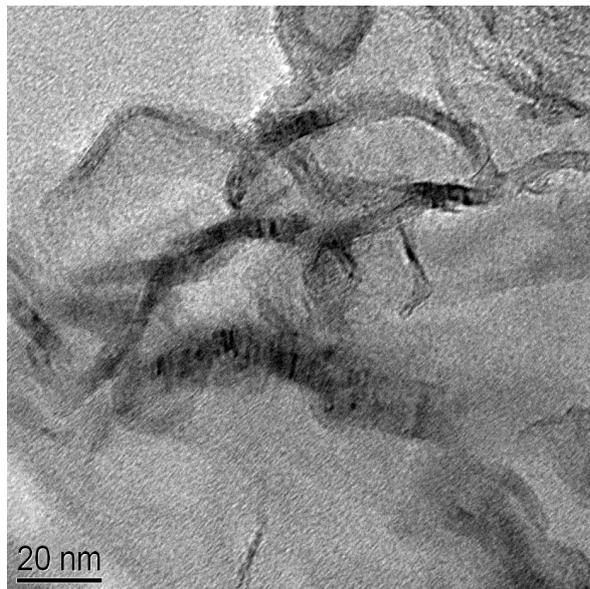


Abb. 173: 0,2 mg/cm² Platin auf ultrahydrophobem ungewebtem GDL ohne MPL

Die Teilchen ordnen sich auf der Faserstruktur des GDLs an, da hier während der Abscheidung eine wesentlich höhere Feldliniendichte herrscht.

An weiteren Beispielen konnte gezeigt werden, dass der hydrophobe Charakter des Substrates mit der Partikelgröße des abgeschiedenen Materials korreliert:

Tabelle 10: Hydrophobizität und Partikelgröße

	Kontakt- winkel θ / °	Partikel- größe / nm	Agglomerat- größe / nm
GDL1	165.8	2	keine
GDL2	159.3	2	keine
GDL3	153.5	2 bis 5	20 bis 30
GDL4	143.5	20 bis 30	20 bis 30

GDL 1 bis 4 besitzen mikroporöse Schichten unterschiedlicher Struktur. GDL 4 besitzt keine mikroporöse Schicht. Struktur und Zusammensetzung des Substrats beeinflussen die Präparation der Precursorschicht und die Elektrodeposition.

Nur auf den ultrahydrophoben Substraten (GDL1 und GDL2) entsteht ein fein verteilter agglomeratfreier Katalysator mit einer mittleren Teilchengröße von 2 nm. Im Falle eines Kontaktwinkels über 155° und einer entsprechenden Porosität (GDL 1 und 2) wird der Precursor entsprechend der Theorie nach Cassie und Baxter auf dem Substrat verteilt. Hierbei verbleiben die festen Bestandteile der Precursorsubstanz auf den Erhebungen des Substrates, wo später auch eine erhöhte Feldliniendichte herrscht. Des Weiteren wird die Diffusion der Precursorsalze durch die Ultrahydrophobizität dieser Substrate verhindert, wodurch keine großen Partikel und Agglomerate mehr gebildet werden können. Bei Kontaktwinkeln zwischen 145° und 155° (GDL 3) dringt die wässrige Precursorlösung zwar nicht in die Poren der mikroporösen Schicht ein, aber die Hydrophobizität des Substrates reicht nicht aus, um die Diffusion zu hemmen. In diesem Fall werden kleine Partikel abgeschieden, da sich die Precursorsalze in Bereichen mit hoher Feldliniendichte befinden, während die Bildung von Agglomeraten nicht verhindert werden kann. Wenn der Kontaktwinkel unter 145° liegt, durchdringt die Precursorlösung die gesamte Kohlefaserstruktur. Somit befinden sich die Edelmetallsalze während der Abscheidung dann größtenteils in Regionen mit erniedrigter Feldliniendichte. Hinzu kommt, dass die Salze leichter diffundieren können. Dadurch werden sehr große Partikel und Agglomerate erhalten.

Im folgenden wurde die Performance einer mit kommerziellen *kohlegetragerten* Katalysatoren elyst AB 50 der Firma Umicore Fuel Cells beschichteten Membranelektrodeneinheit bei Wasserstoff/Sauerstoff-Betrieb im Vergleich zu einer Membranelektrodeneinheit mit elektrochemisch abgeschiedenen *rußfreien* Katalysatoren bestimmt [LAU].

Die Gasdiffusionselektroden wurden zu einer Größe von 50 cm² geschnitten und mit einer Nafion 115[®]-Membran bei 120 °C und einem Druck von 50 kN/cm² für 90 Sekunden verpresst.

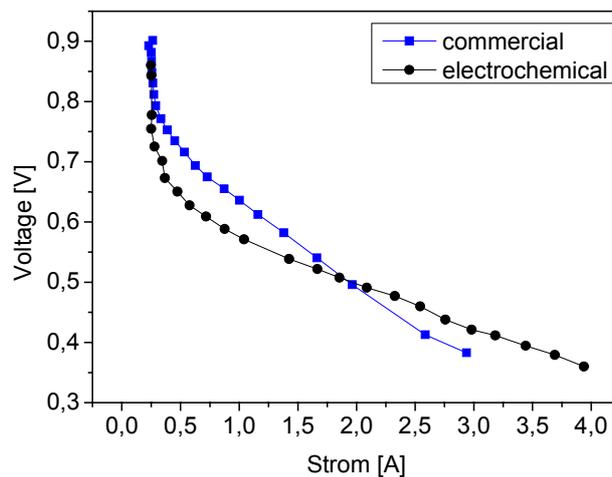


Abb. 174: Strom-Spannungs-Kennlinien im Vergleich

Electrochemisch abgeschieden: Anode und Kathode: 0,1 mg/cm² Pt
 kommerziell: Anode und Kathode: 0,1 mg/cm² Pt/C
 50 cm²; 60°C
 150 mL/min H₂ (befeuchtet); 150 mL/min O₂

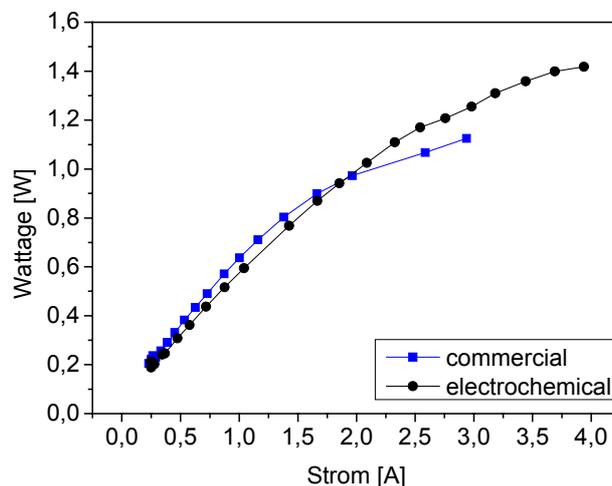


Abb. 175: Strom-Leistungs-Kennlinien im Vergleich

Electrochemisch abgeschieden: Anode und Kathode: 0,1 mg/cm² Pt
 kommerziell: Anode und Kathode: 0,1 mg/cm² Pt/C
 50 cm²; 60°C
 150 mL/min H₂ (befeuchtet); 150 mL/min O₂

Bei gleicher Beladung ist die elektrochemisch hergestellte MEA um etwa 20 % besser als die kommerzielle. Dies kann vor allem durch den höheren Katalysatornutzungsgrad von elektrochemisch hergestellten Katalysatorschichten erklärt werden.

Im Folgenden wurden ein kommerzieller Platinkatalysator der Firma Johnson Matthey (HISPEC™ 8000) sowie ein elektrochemisch hergestellter rußfreier Katalysator (231007Pt2) im Vergleich dargestellt.

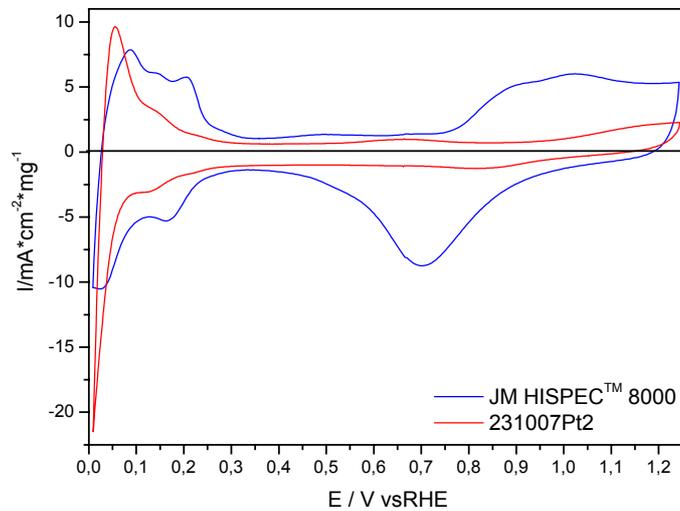


Abb. 176: CV im Vergleich

Die Doppelschichtkapazität des rußfreien Katalysators ist um etwa 40 % kleiner als die des kommerziellen Materials. Dies kann sich im Brennstoffzellenbetrieb positiv auswirken, da die Kapazitäten wie alle Widerstände sich im Stackbetrieb addieren und die Leistung senken.

Der Sauerstoffbereich wird in dieser Messmethode normalerweise nicht betrachtet, da die Sauerstoffreduktion stark diffusionskontrolliert ist. Hierzu müsste man eine rotierende Elektrode verwenden.

Im Wasserstoffbereich ist zu erkennen, dass beide Materialien drei Schichten Wasserstoff adsorbieren bzw. desorbieren. Dies lässt auf eine vergleichbare Kristallinität schließen. Auch die ECA ist ähnlich: Sie beträgt für das kommerzielle Material etwa $87 \text{ mC}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{cm}^2$, die der elektrochemisch hergestellten Probe beträgt $81 \text{ mC}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{cm}^2$. Der Peakstrom der Adsorption der äußersten Wasserstoffmonolage des elektrochemisch reduzierten Materials ist geringer, der Desorptionspeakstrom dieser Monolage höher als beim kommerziellen Katalysator. Die äußerste Wasserstoffschicht ist also am kommerziellen Material stärker gebunden:

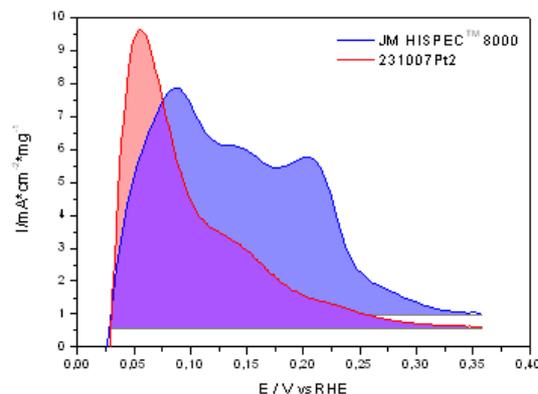


Abb. 177: Wasserstoffdesorptionsbereiche

5.4.5. Abscheidvorgänge

Bei der elektrochemischen Abscheidung ist nach dem Faraday'schen Gesetz die abgeschiedene Menge proportional zur Abscheidendauer bzw. zur Ladungsmenge, die bei der Abscheidung übertragen wird:

$$m = \frac{M \cdot I \cdot t}{z \cdot F} \quad \text{Gl. 56}$$

und

$$Q = I \cdot t \quad \text{Gl. 57}$$

mit: m : Katalysatorbeladung [g/cm²]
 M : molare Masse [g/mol]
 I : Stromdichte [A/cm²]
 t : Abscheidendauer [s]
 z : Anzahl übertragener Elektronen
 F : Faraday-Konstante $9,65 \cdot 10^4$ C/mol
 Q : Ladung [As]

Um also bei einer mittleren Pulsstromdichte I_P von 500 mA/cm² eine Beladung von 1 mg/cm² Platin aus einem vierwertigen Platinsalz abzuscheiden, benötigt man nach Faraday ca. 8 Sekunden. Bei der Abscheidung von Platin auf Glaskohlenstoff erhöht sich die benötigte Ladungsmenge aber um etwa das 25 fache. Daher ist zu erwarten, dass man bei $I_P = 500$ mA/cm² ca. 200 sec/mg Katalysatorbeladung benötigt, um das gesamte Platinsalz zu reduzieren.

Wenn man nun unter Konstanthaltung aller Parameter wie Precursorzusammensetzung und Pulsstromdichte lediglich die Abscheidendauer variiert und diese gegen die ECA aufträgt, ist folgender Verlauf zu erwarten:

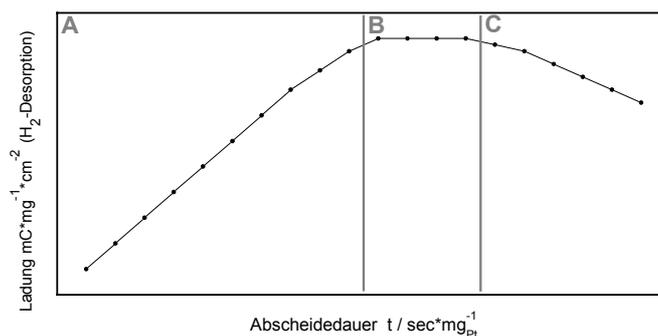


Abb. 178: schematische Darstellung: Zusammenhang zwischen Abscheidendauer und ECA

Die elektrochemisch aktive Oberfläche wurde im Cyclovoltammogramm über die Integration des Wasserstoffdesorptionsbereiches ermittelt. In dieser Auftragung wurde die massenormierte Ladungsdichte beibehalten. Alternativ ist es auch üblich in Bezugnahme der Ladungsdichte für ein polykristallines Platinblech die Katalysatoroberfläche darzustellen.

In Bereich A steigt die ECA nach Faraday linear mit der Abscheidendauer, bis schließlich alle Platinionen elektrochemisch abgeschieden sind (B). Hier bleibt die ECA über einen breiten Bereich (B) konstant, bis sie schließlich wieder fällt (C), da sich der Elektrolyt bei

hohen Stromdichten allmählich stark erwärmt und die abgeschiedenen Platinpartikel sintern.

Im Experiment stellte sich heraus, dass nicht nur die Abscheidedauer, sondern auch das Verhältnis der in der Precursorschicht befindlichen Nafionmenge zur Platinbeladung einen erheblichen Einfluss auf die Morphologie der Katalysatorschicht hat.

Hierzu wurde die Precursorschicht mittels Airbrush auf jeweils 100 cm² GDL gesprüht und daraus ein Satz von 30 Proben mit einer Größe von 1 cm² ausgestanzt. Diese Proben wurden nun mit unterschiedlicher Abscheidedauer behandelt. Zur Kontrolle der Reproduzierbarkeit wurde jede Probe fünf mal hergestellt. Anschließend wurden die Proben mittels Cyclovoltammetrie mit Nafion als Festelektrolyt analysiert. Die Integration des Wasserstoffdesorptionsbereiches ergab die jeweilige ECA. Zum Vergleich wurde ein kommerzieller Katalysator der Firma Johnson Matthey (HISPECTM 8000) unter identischen Bedingungen analysiert. Er zeigte eine Aktivität von ca. 50 mC/mg Platin.

Die Auftragung der ECA gegen die massennormierte Abscheidedauer zeigt für die verschiedenen Nafiongehalte jeweils einen ähnlichen Verlauf:

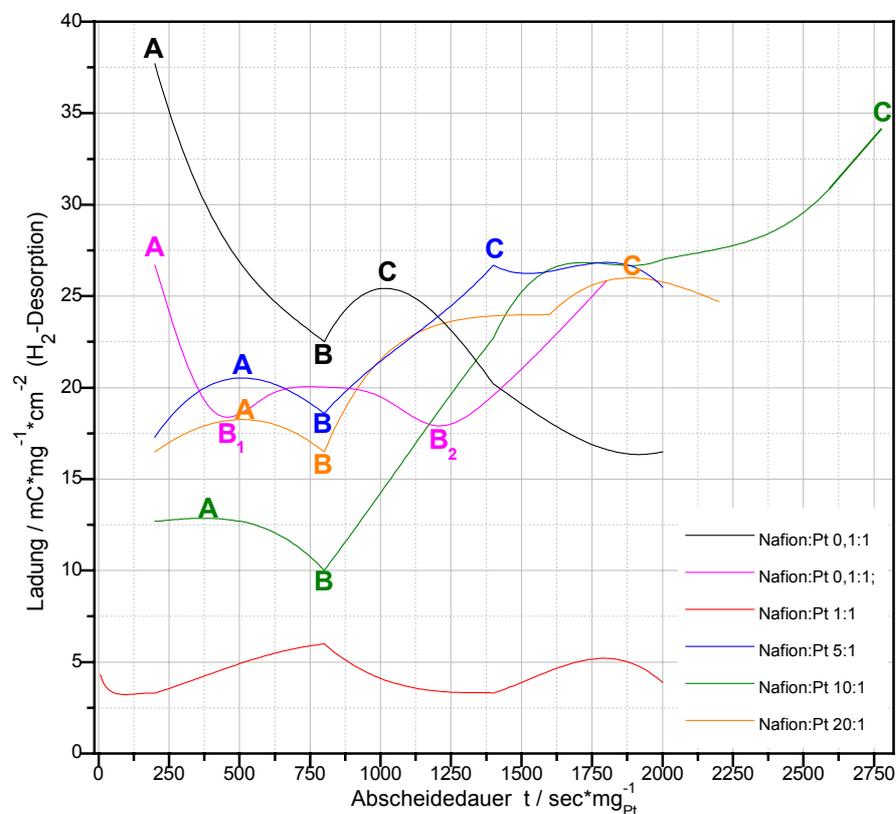


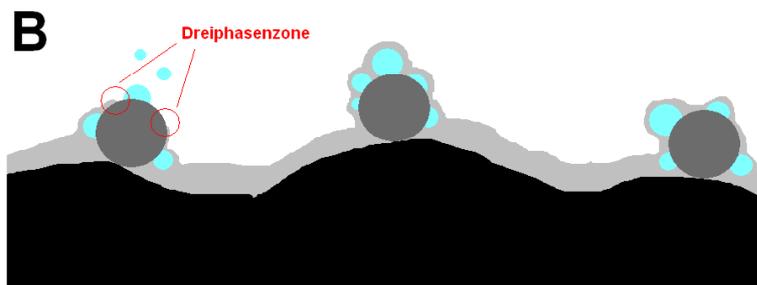
Abb. 179: Auftragung der ECA gegen die Abscheidedauer für verschiedene Nafiongehalte (je 0,3 mg/cm² Pt)

Zwischen 250 und 500 s/mg Platingehalt tritt ein erstes Maximum A auf. Bei etwa 750 s/mg Platingehalt ist ein Minimum B zu beobachten. Zum Schluss tritt nach einem meist längeren Anstieg ein weiteres Maximum C der ECA auf, dessen Position auf der x-Achse stark mit dem Nafiongehalt schwankt.

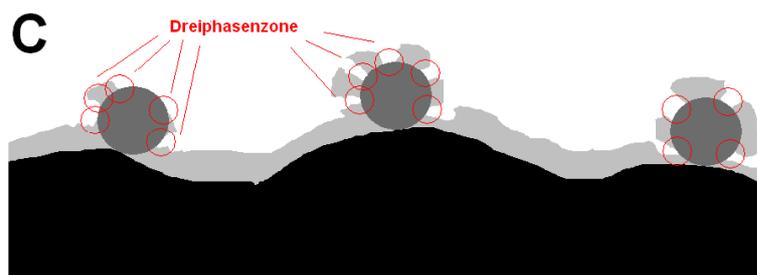
Im Folgenden wird eine mögliche Erklärung für das Auftreten der drei Bereiche A, B und C allgemein unabhängig vom jeweiligen Nafiongehalt gegeben:



In Maximum A ist das Platinsalz vollständig reduziert. Es sind sowohl Partikel entstanden, die vollständig mit Nafion umhüllt und somit katalytisch inaktiv sind, als auch Partikel, die unvollständig mit Nafion bedeckt sind und in Kontakt zur Dreiphasenzone stehen. (Deren statistische Verteilung hängt von der Nafionmenge ab.)



In Minimum B haben sich unter dem Nafion Wasserstoffblasen gebildet, die selbst nach deren Entweichen den Kontakt zwischen Platin und Elektrolyt erheblich verringern und somit den Anteil an elektrochemisch aktiven Teilchen herabsetzen.



In Bereich C wurde genügend Wasserstoff erzeugt, um die Nafionhülle zu sprengen. Dadurch sind viele Bereiche auf den Platinpartikeln entstanden, die in Kontakt zur Dreiphasenzone stehen. Das Leistungsmaximum ist erreicht. (Bei längerer Abscheidung nimmt die Leistung aufgrund des Sintereffektes wieder ab.)

Abb. 180: Abscheidung der Platinkatalysatorpartikel und Ausbildung der Dreiphasenzonen durch Wasserstoffentwicklung unter der Nafionschicht

Ein direkter Nachweis dieser Mechanismen kann über Environmental HR-REM gegeben werden, bei der die Probe unter Normaldruck untersucht werden kann. So würde die Nafionstruktur nicht zerstört werden.

Dieser allgemeine Kurvenverlauf ist je nach Nafiongehalt unterschiedlich stark ausgeprägt beziehungsweise zu verschiedenen ECA verschoben.

Für das Verhältnis Nafion:Pt 1:1 ist zu beobachten, dass sich die ECA über die gesamte Abscheidendauer in einem sehr niedrigen Bereich (etwa 10 % des kommerziellen Materials HISPEC™ 8000) bewegt und die charakteristischen Bereiche A, B und C kaum zu identifizieren sind. Dies lässt darauf schließen, dass der hier erzeugte Nafiongehalt sehr ungünstig für die Percolation der Kohlepartikel in der Katalysatorschicht ist.

Zur Übersicht sind im Folgenden die charakteristischen Bereiche A, B und C in Abhängigkeit des Nafiongehaltes dargestellt:

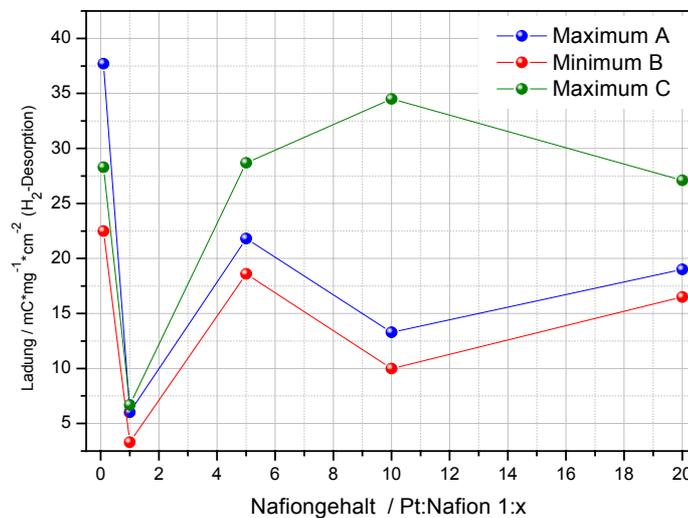


Abb. 181: Auftragung der ECA gegen den Nafiongehalt

Die ECA im Maximum A liegt für den geringsten Nafiongehalt am höchsten, da hier bereits vor der Wasserstoffentwicklung ein großer Teil der Platinteilchen nicht vollständig mit Nafion bedeckt sind. Für einen höheren Nafiongehalt liegt das Maximum C am höchsten, da nun erst die Wasserstoffentwicklung die Nafionhülle sprengt und die Dreiphasenzone freilegt.

Das Minimum B liegt für den geringsten Nafiongehalt am höchsten, da sich die Wasserstoffblasen nur unter den wenigen Platinteilchen bilden, die vollständig mit Nafion bedeckt sind. Der größte Teil des Wasserstoffs entweicht hier sofort. Daher liegt das Maximum C bei diesem geringen Nafiongehalt nicht über Maximum A.

Zusammenfassend ist festzustellen, dass die maximale elektrokatalytische Aktivität für Katalysatorschichten aus rußfreien Precursorschichten bei einem Nafiongehalt von Nafion : Platin 0,1:1 erzielt wird. Im Vergleich zum unter identischen Bedingungen analysierten kommerziellen Material HISPEC™ 8000 liegt die ECA der elektrochemisch abgeschiedenen Katalysatorschicht nur noch um 20 % tiefer.

Des weiteren wurde gezeigt, dass während der elektrochemischen Reduktion der Platinteilchen drei Prozesse ablaufen: Zunächst werden die Platinionen reduziert (Maximum A); im Anschluss daran wird an den Platinteilchen Wasserstoff erzeugt, wobei ein Hohlraum zwischen Platin und Nafionhülle entsteht (Minimum B); zum Schluss wird die Nafionhülle durch die Wasserstoffentwicklung gesprengt (Maximum C).

Somit ist es wichtig, nicht nur die gesamte Menge an Precursorsalz zu reduzieren, sondern weiterhin eine Wasserstoffentwicklung am Substrat zu erzeugen, wodurch der größte Teil der Dreiphasenzonen erzeugt wird. Die Ladungsmenge, die dabei übertragen werden muss, hängt hierbei nicht nur von der Platinmenge, sondern auch vom Nafiongehalt ab.

5.4.6. Diskussion

In der folgenden Tabelle sind einige Leistungsangaben bei 500 mV von Wasserstoff-PEMFCs aus der Literatur im Vergleich zur in dieser Arbeit hergestellten MEA dargestellt:

Tabelle 11: Literaturrecherche zur H₂-PEMFC-Performance

Quelle	P / mWcm ⁻² bei 500 mV	Anmerkungen	massennormiert mWcm ⁻² mg ⁻¹
[MAR9]	125	0,1 mg/cm ⁻² Pt // 0,5 mg/cm ⁻² Pt; 80°C; 5 cm ² 100 ml/min H ₂ (befeuchtet); 100 ml/min O ₂ (befeuchtet)	1250
[PAG1]	250	0,4 mg/cm ⁻² Pt // 0,4 mg/cm ⁻² Pt; Nafion115, 80°C; 5 cm ²	625
[UCH1]	250	0,5 mg/cm ⁻² Pt // 0,5 mg/cm ⁻² Pt; 50°C; 25 cm ² 350ml/min H ₂ (befeuchtet); 350 ml/min O ₂ (befeuchtet); 0,6mg/cm ² PFSI	500
[UCH1]	50	0,5 mg/cm ⁻² Pt // 0,5 mg/cm ⁻² Pt; 50°C; 25 cm ² 350ml/min H ₂ (befeuchtet); 350 ml/min O ₂ (befeuchtet); 0,1mg/cm ² PFSI	100
Abb. 167	20	0,1 mg/cm ⁻² Pt // 0,1 mg/cm ⁻² Pt; Nafion 115; rußfrei; elektrochemisch hergestellt	200
Abb. 155	40	60°C; 50 cm ² ; 150ml/min H ₂ (befeuchtet); 150 ml/min O ₂ 0,1 mg/cm ⁻² Pt // 0,1 mg/cm ⁻² Pt; Nafion 115; 60°C; rußhaltig; elektrochemisch hergestellt	400
Durchschnitt:	108	Durchschnitt:	468

Maruyama et al. [MAR9] und Paganin et al. [PAG1] zeigen Systeme, die unter ähnlichen Bedingungen arbeiten wie die Systeme in dieser Arbeit. Allerdings verwendeten beide sehr kleine Zellen mit einer Fläche von nur 5 cm². Die Performance in kleineren Zellen ist im Allgemeinen höher als in Zellen von 50 cm², wie sie in dieser Arbeit verwendet wurden. In kommerziellen Brennstoffzellensystemen werden standardmäßig Flächen von 50 – 100 cm² verwendet. Somit sind die in dieser Arbeit verwendeten Systeme besser vergleichbar mit dem käuflichen Standard.

Uchida et al. [UCH1] verwenden System mit einer fünffach höheren Beladung und mit 40 % höheren Wasserstoff- und Sauerstoff-Flüssen. Daher sind auch diese Systeme nicht direkt mit den in dieser Arbeit hergestellten Membranelektrodeneinheiten zu vergleichen.

Lediglich die kommerzielle MEA, die mit kommerziellem kohlegeträgertem Katalysator in identischer Zusammensetzung wie die abgeschiedenen Proben hergestellt und unter identischen Bedingungen im Teststand gemessen wurde [Abb. 167 und 155], ist direkt mit der Membranelektrodeneinheit zu vergleichen, die in dieser Arbeit vorgestellt wurde.

Die geringere Aktivität im Vergleich zu einigen Literaturstellen kann durch die geringere Porosität der selbst präparierten Schicht und dem damit verbundenen schlechteren Massentransport verursacht sein (siehe Abb. 189). Insgesamt ist allerdings festzustellen, dass die massennormierte Performance der Probe im Durchschnitt der hier gezeigten Literaturwerte liegt (grün hinterlegte Felder in Tabelle 10).

Zusammenfassend lässt sich bezüglich über der Abscheidung von Platin und Platinlegierungskatalysatoren auf Gasdiffusionselektroden folgendes festzustellen:

- Die Faserstruktur des Substrates erzeugt Stromspitzen, an denen die Partikel sehr klein abgeschieden werden können.
- Die Ultrahydrophobizität des Substrates trägt wesentlich zur Herstellung fein verteilter agglomeratfreier Partikel sowohl aus rußhaltigen als auch aus rußfreien Precursorschichten bei.
- Während der Abscheidung ist eine Wasserstoffentwicklung zu vermeiden, um die Katalysatorpartikel quantitativ elektrochemisch in der Dreiphasenzone abzuscheiden. Dies kann nur mit potentialkontrollierten Abscheidemethoden erfolgen.
- Die potentiodynamische Abscheidung liefert einen Katalysator mit sehr großer elektrochemisch aktiver Oberfläche.
- Nach der Abscheidung kann die Performance dadurch gesteigert werden, dass durch gezielte elektrochemische Wasserstoffentwicklung Gaskanäle für den anschließenden Massentransport erzeugt werden.

6. Zusammenfassung und Ausblick

Ziel der vorliegenden Arbeit war die Reduzierung der benötigten Katalysatorbelegung auf Gasdiffusionselektroden für Polymermembranbrennstoffzellen bei gleichzeitiger Erhöhung der elektrokatalytischen Aktivität. Um dies zu erreichen, sollte ein verbessertes elektrochemisches Verfahren zur Präparation der Katalysatorschichten entwickelt werden, bei dem nanokristalline nicht agglomerierte Partikel mit hoher katalytischer Leistungsfähigkeit hergestellt werden können.

Des Weiteren sollte ein elektrokombinatorisches Setup zur elektrochemischen Synthese und Analyse von Modellelektroden für Gasdiffusionselektroden entwickelt werden. Mit Hilfe dieses Setups sollten verschiedene Platin-Legierungssysteme auf ihre katalytische Aktivität bezüglich der Elektroreduktion von Sauerstoff, sowie der Elektrooxidation von Wasserstoff, Methanol und Ethanol im Sauren und im Basischen untersucht werden.

Dies wurde folgendermaßen realisiert:

- Die gezielte Elektrodeposition des Elektrokatalysators in Dreiphasengrenzen mit elektronischem Kontakt außerhalb von Kohleagglomeraten oder elektrisch unkontaktierten Rußpartikeln erfolgte durch die elektrochemische Abscheidung der zuvor in die Precursorschicht eingebrachten Verbindungen. Die entsprechenden Precursorsalze wurden hierzu mit Kohle und Nafion[®] in Wasser / isoPropanol suspendiert und auf elektrisch leitende Trägermaterialien aufgebracht. Im darauffolgenden Schritt wurden die Katalysatorpartikel elektrochemisch reduziert.
Zusätzlich wurden Katalysatorpartikel auf ultrahydrophoben Kohlefaser substraten aus rußfreien Precursorschichten abgeschieden.
Die Mikrofaserverstruktur des Kohlefaserbackings, die Feinstruktur der mikroporösen Schicht sowie die Benetzungseigenschaften des Substrates tragen im Wesentlichen zum nanokristallinen agglomeratfreien Wachstum der Katalysatorpartikel bei.
Es hat sich herausgestellt, dass nur auf ultrahydrophoben Substraten agglomeratfreie nanokristalline Partikel hergestellt werden können. Mit diesem Verfahren war es möglich Gasdiffusionselektroden herzustellen, deren elektrokatalytische Aktivität mit kommerziellen Materialien vergleichbar ist.
- Des Weiteren wurde durch gezielte Abscheideparameter eine Kristallitgröße von 2-3 nm und damit eine große elektrochemisch aktive Oberfläche erhalten. Dies wurde durch Elektrodeposition mittels gepulster Elektrolyse erreicht, da aufgrund der kurzen Strompulse bei diesem Verfahren die Stromdichte höher eingestellt werden kann als bei der Gleichstromelektrolyse. Hierdurch konnte die Kristallisationsüberspannung und damit die Keimbildungsrate erhöht werden, so dass viele kleine Kristallite gebildet wurden.
- Ein kombinatorisches Setup zur elektrochemischen Synthese und Analyse von Modellelektroden wurde entwickelt, mit dessen Hilfe bis zu sechzehn Experimente wie beispielsweise gepulste Elektrodeposition, Cyclovoltammetrie, Chronoamperometrie und Impedanz gleichzeitig durchgeführt werden konnten.

Mit diesem Setup war es möglich, elektrokombinatorische Experimente mit einer hohen Reproduzierbarkeit (durchschnittliche Varianz +/- 5 %) durchzuführen.

- Es wurden Platinlegierungen mit Cobalt, Ruthenium, Eisen, Kupfer, Gold, Chrom, Nickel und Zinn elektrokombinatorisch hergestellt, deren elektrokatalytische Aktivität durch den bifunktionalen Effekt [KOC] über der des reinen Platins liegt.
Für die elektrokatalytische Aktivität bezüglich der anodischen Wasserstoffoxidation in schwefelsaurer Lösung ergab sich folgende Reihenfolge: $\text{Pt}_3\text{Co} > \text{PtSn} > \text{Pt}_3\text{Fe} > \text{PtRu} > \text{PtNi} > \text{Pt} > \text{PtCr}$.
Für die Katalysatoraktivität der kathodischen Elektroreduktion von Sauerstoff in schwefelsaurem Elektrolyt ergab sich folgende Reihenfolge: $\text{Pt}_3\text{Co} > \text{Pt}_3\text{Fe} > \text{PtAu} > \text{Pt}$.
Bezüglich der elektrokatalytischen Aktivität für die anodische Methanoloxidation in schwefelsaurer Lösung ergab sich folgende Reihenfolge: $\text{PtRu} > \text{Pt}_3\text{Fe} > \text{Pt}_3\text{Co} > \text{PtSn} > \text{PtAu} > \text{PtNi} > \text{PtCr}$.
Für die elektrokatalytische Aktivität bezüglich der anodischen Methanoloxidation in Kalilauge ergab sich folgende Reihenfolge: $\text{Pt}_3\text{Fe} > \text{PtRu} > \text{PtSn} > \text{Pt}_3\text{Co}$.
Die Katalysatoraktivität der anodischen Elektrooxidation von Ethanol in schwefelsaurem Elektrolyt zeigte folgende Reihenfolge: $\text{Pt}_3\text{Fe} > \text{Pt}_3\text{Co} > \text{Pt Sn} > \text{PtNi} > \text{PtAu} > \text{PtRu} > \text{PtCr}$.
Bezüglich der elektrokatalytischen Aktivität für die anodische Ethanoloxidation in Kalilauge ergab sich folgende Reihenfolge: $\text{PtSn} > \text{PtRu} > \text{PtNi} > \text{Pt}_3\text{Fe}$.
- Mit Hilfe von Röntgendiffraktometrie, Transmissionselektronenmikroskopie, Rasterelektronenmikroskopie sowie mittels Cyclischer Voltammetrie, Chronoamperometrie und Impedanz wurden Struktur und katalytische Aktivität der Substrate analysiert. Elektrokatalytische Leistung sowie die aktive Oberfläche des Katalysators wurden mit cyclovoltammetrischen Analysen und Kennlinien im Brennstoffzellenbetrieb ermittelt.
- Als elektrisch leitende Trägermaterialien wurden zum einen Glaskohlenstoffscheiben mit einer Fläche von 1 cm^2 und einer Dicke von 2 mm , sowie Kohlefaserpapier mit einer Fläche von ebenfalls 1 cm^2 beziehungsweise 50 cm^2 und einer Dicke von $200 \text{ }\mu\text{m}$ verwendet.

Zusammenfassend ist zu sagen, dass es durch die in dieser Arbeit entwickelten Präparations- und Depositionsparameter gelungen ist, sämtliche betrachteten Katalysatorzusammensetzungen äußerst klein, gleichmäßig und agglomeratfrei abzuscheiden. Somit ist es gelungen, Modellelektroden mit strukturellen und elektrokatalytischen Eigenschaften herzustellen, die mit denen kommerzieller Katalysatoren vergleichbar oder sogar besser als diese sind. Es wurden Membranelektrodeneinheiten mit rußgeträgertem Platinkatalysator hergestellt, deren Leistung etwa doppelt so hoch ist wie ein kommerzielles Material der Firma Umicore. Zusätzlich wird eine Membranelektrodeneinheit aus kohlefreien Platinkatalysatoren hergestellt, deren Leistung vergleichbar mit dem verwendeten kohlegeträgerten Standard der Firma Umicore ist.

Des weiteren wurden mit Hilfe der Elektrokombinatorik und dem hier entwickelten Setup mehrere Platin-Legierungssysteme hergestellt und analysiert. Hierbei wurden Katalysatoren präpariert, deren elektrokatalytische Aktivität bezüglich der Reduktion von Sauerstoff, der Oxidation von Wasserstoff sowie der Oxidation von Methanol und Ethanol über der des reinen Platins liegt.

Auf die vorliegende Arbeit aufbauend kann man Gasdiffusionselektroden mit größerer Fläche und alternativen Legierungszusammensetzungen herstellen. Zusätzlich müssen Langzeittests über 500 Stunden durchgeführt werden, um die Stabilität der Materialien zu gewährleisten. Des weiteren kann man unter Betrachtung der elektrokatalytischen Aktivität die Katalysatorbelegung noch weiter reduzieren und die CO-Toleranz der Katalysatorpartikel betrachten.

Außerdem ist es ebenso möglich auf die hier gezeigte Weise ternäre und quaternäre Legierungen abzuscheiden.

A. Anhang

A 1 Sechzehnfach-Reaktor

Der in dieser Arbeit verwendete Sechzehnfach-Reaktor wurde von Rudolf Richter, Arbeitskreis Prof. Maier mit dem Programm SolidWorks® konstruiert und in der Werkstatt aus Teflon angefertigt. Der Reaktor besteht aus drei Teilen; dem Kontaktträger, in den die Glaskohlenstoffsubstrate eingelegt und über eine Platine auf der Unterseite des Kontaktträgers mit dem Potentiostaten verbunden werden, dem Reaktionsteil, in den der Elektrolyt eingefüllt wird und dem Deckel, in den die Salzbrücken der Referenzelektrode, die Gegenelektroden und die Gasversorgung fixiert werden:

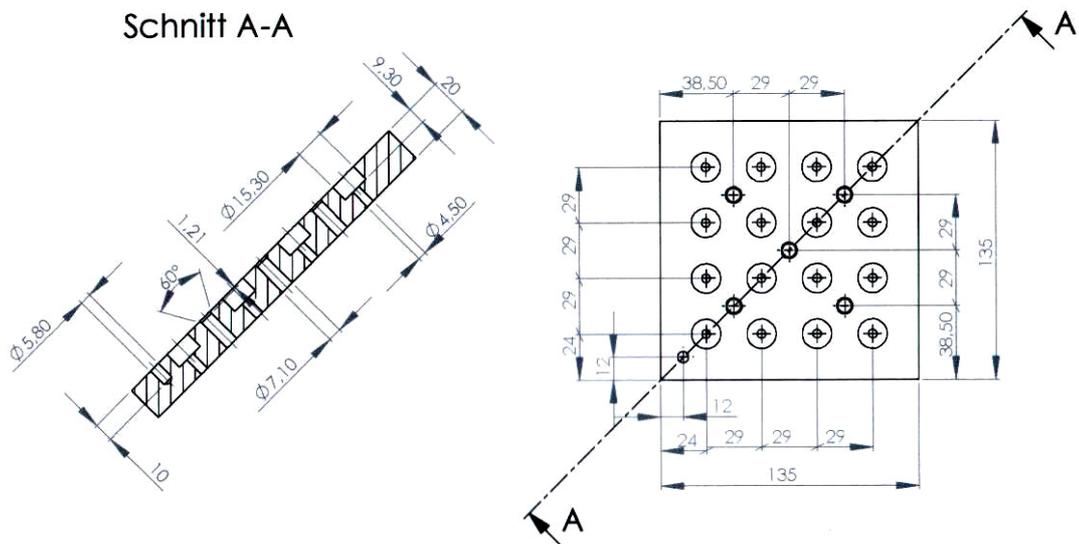


Abb. 182: Sechzehnfach-Reaktor; Kontaktträger

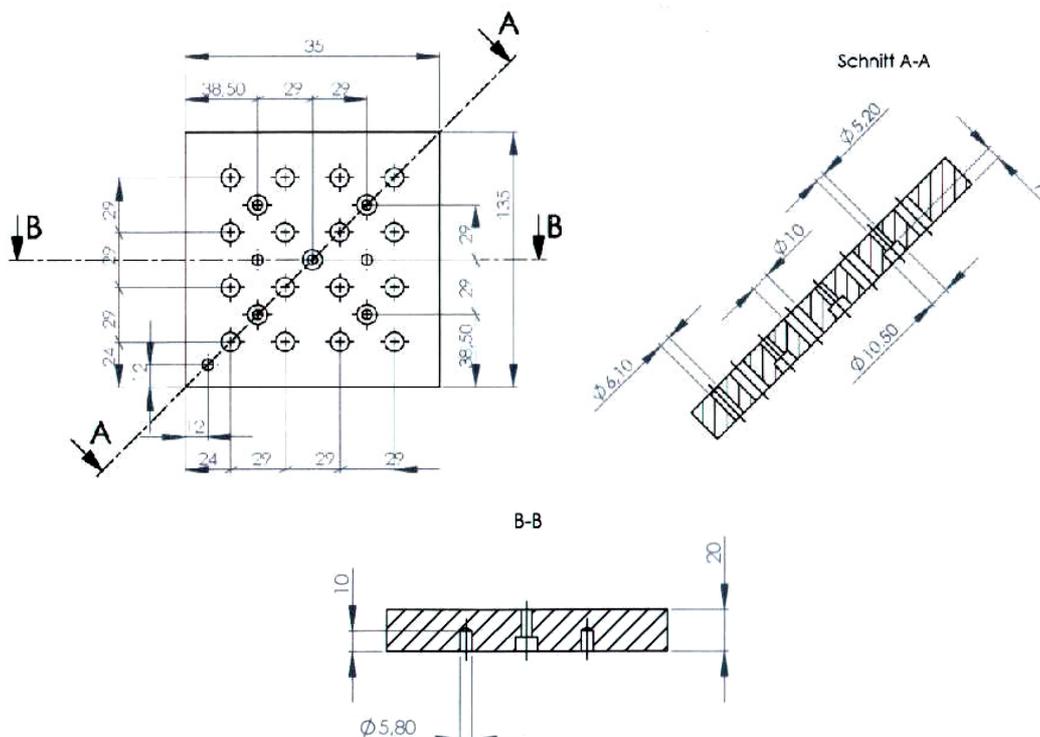


Abb. 183: Sechzehnfach-Reaktor; Reaktionsteil

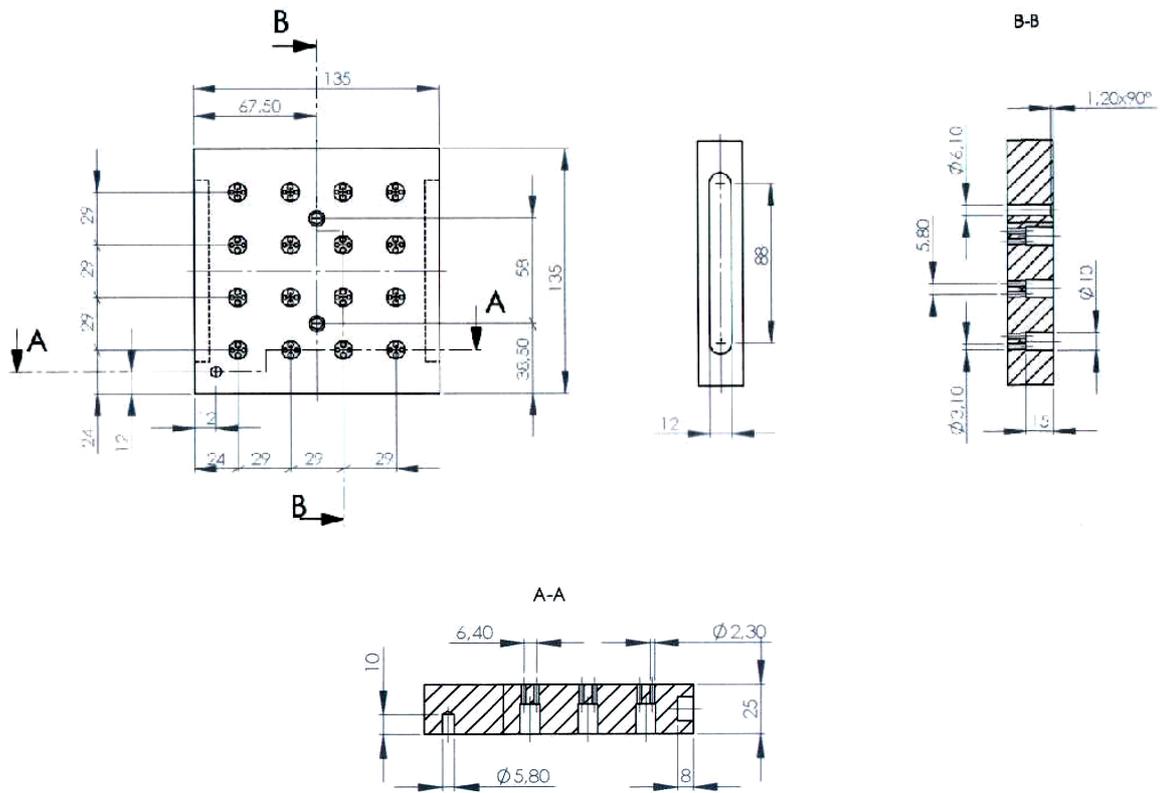


Abb. 184: Sechzehnfach-Reaktor; Deckel

A 2 Präparation von Gasdiffusionselektroden aus rußfreiem Precursor

Präparation 1: Pt/C; 0,1 mg/cm²; rußfrei; auf 50 cm² galvanostatisch abgeschieden

Als Precursorsalz wurde 30 mg vierwertige Platinsäure, H₂[PtCl₆]_{solid} der Firma Umicore verwendet und zusammen mit 1,5 mL isoPropanol und 0,1 mL 10% iger wässriger Nafionlösung der Firma Dupont 10 Minuten im Ultraschallbad vermischt.

Eine Gasdiffusionselektrode mit einer Fläche von 100 cm² wurde als Substrat verwendet. Die Beschichtung auf das Substrat erfolgte mittels Airbrush. Es wurde in zwei Schichten mit einem Stickstoffdruck von 1,5 bar und einem Sprühabstand von ca. 20 cm gearbeitet. Die Trocknung erfolgte im Abzug bei Raumtemperatur innerhalb von 30 Minuten. Die Beladung wurde durch Wiegen des Substrates vor und nach der Beschichtung kontrolliert.

Die Abscheidung erfolgte in der Schwefelsäure-Abscheidezelle galvanostatisch mit folgenden Pulsparametern:

Tabelle 12: Pulsparameter zu Präparation 1

t _{on} (Pulsdauer)	0,5 msec
t _{off} (Pulspause)	0,5 msec
I _{Peak} (Amplitude)	1 A/cm ²
Offset	0 A/cm ²
Frequenz	1 kHz
Dauer	5 min

Man erhält ein mit Katalysatorpartikeln beschichtetes Kohlefasersubstrat mit einer Beladung von 0,1 mg/cm² Pt. Die Katalysatorpartikel sind nicht agglomeriert, nanokristallin (XRD) und besitzen eine mittlere Partikelgröße von 2 nm (TEM).

Präparation 2: Pt/C; 0,3 mg/cm²; rußfrei; auf 50 cm² galvanostatisch abgeschieden

Als Precursorsalz wurde 90 mg vierwertige Platinsäure, H₂[PtCl₆]_{solid} der Firma Umicore verwendet und zusammen mit 5 mL isoPropanol und 0,8 mL 10 prozentiger wässriger Nafionlösung der Firma Dupont 10 Minuten im Ultraschallbad vermischt.

Als Substrat wurde eine Gasdiffusionselektrode mit einer Fläche von 100 cm² verwendet. Die Beschichtung auf das Substrat erfolgte mittels Airbrush. Es wurde in zwei Schichten mit einem Stickstoffdruck von 1,5 bar und einem Sprühabstand von ca. 20 cm gearbeitet. Die Trocknung erfolgte im Abzug bei Raumtemperatur innerhalb von 30 Minuten. Die Beladung wurde durch Wiegen des Substrates vor und nach der Beschichtung kontrolliert.

Die Abscheidung erfolgte in der Schwefelsäure-Abscheidezelle galvanostatisch mit folgenden Pulsparametern:

Tabelle 13: Pulsparameter zu Präparation 2

t _{on} (Pulsdauer)	0,5 msec
t _{off} (Pulspause)	0,5 msec
I _{Peak} (Amplitude)	1 A/cm ²
Offset	0 A/cm ²
Frequenz	1 kHz
Dauer	5 min

Man erhält ein mit Katalysatorpartikeln beschichtetes Kohlefasersubstrat mit einer Beladung von 0,3 mg/cm² Pt. Die Katalysatorpartikel sind nicht agglomeriert, nanokristallin (XRD) und besitzen eine mittlere Partikelgröße von 2 nm (TEM).

Präparation 3: Pt/C; 1,0 mg/cm²; rußfrei; auf 50cm² galvanostatisch abgeschieden

Als Precursorsalz wurde 270 mg Platinsäure, H₂[PtCl₆]_{solid} der Firma Umicore verwendet und zusammen mit 15 mL isoPropanol und 2,5 mL 10% iger wässriger Nafionlösung der Firma Dupont 10 Minuten im Ultraschallbad vermischt.

Als Substrat wurde eine Gasdiffusionselektrode mit einer Fläche von 100 cm² verwendet. Die Beschichtung auf das Substrat erfolgte mittels Airbrush. Es wurde in fünf Schichten mit einem Stickstoffdruck von 1,5 bar und einem Sprühabstand von ca. 20 cm gearbeitet. Die Trocknung erfolgte im Abzug bei Raumtemperatur innerhalb von 30 Minuten. Die Beladung wurde durch Wiegen des Substrates vor und nach der Beschichtung kontrolliert.

Die Abscheidung erfolgte in der Schwefelsäure-Abscheidezelle galvanostatisch mit folgenden Pulsparametern:

Tabelle 14: Pulsparameter zu Präparation 3

t _{on} (Pulsdauer)	0,5 msec
t _{off} (Pulspause)	0,5 msec
I _{Peak} (Amplitude)	1 A/cm ²
Offset	0 A/cm ²
Frequenz	1 kHz
Dauer	15 min

Man erhält ein mit Katalysatorpartikeln beschichtetes Kohlefasersubstrat mit einer Beladung von 1,0 mg/cm² Pt. Die Katalysatorpartikel sind nicht agglomeriert, nanokristallin (XRD) und besitzen eine mittlere Partikelgröße von 2 nm (TEM).

A 3 Präparation von Gasdiffusionselektroden aus rußhaltigem Precursor

Präparation 4: Pt/C; 0,1 mg/cm²; rußhaltig; auf 50 cm² galvanostatisch abgeschieden

Als Precursorsalz wurde 30 mg vierwertige Platinsäure, H₂[PtCl₆]_{solid} der Firma Umicore verwendet und zusammen mit 1,5 mL isoPropanol und 0,1 mL 10 prozentiger wässriger Nafionlösung der Firma Dupont 10 Minuten im Ultraschallbad vermischt. Im Anschluss daran wurde 10 mg Leitfähigkeitsruß der Firma Cabot zugegeben und für weitere 10 Minuten im Ultraschallbad suspendiert.

Als Substrat wurde eine Gasdiffusionselektrode mit einer Fläche von 100 cm² verwendet. Die Beschichtung auf das Substrat erfolgte mittels Airbrush. Es wurde in zwei Schichten mit einem Stickstoffdruck von 1,5 bar und einem Sprühabstand von ca. 20 cm gearbeitet. Die Trocknung jeder Schicht erfolgte im Abzug bei Raumtemperatur innerhalb von 30 Minuten. Die Beladung wurde durch Wiegen des Substrates vor und nach der Beschichtung kontrolliert.

Die Abscheidung erfolgte in der Schwefelsäure-Abscheidezelle galvanostatisch mit folgenden Pulsparametern:

Tabelle 15: Pulsparameter zu Präparation 4

t _{on} (Pulsdauer)	0,5 msec
t _{off} (Pulspause)	0,5 msec
I _{Peak} (Amplitude)	1 A/cm ²
Offset	0 A/cm ²
Frequenz	1 kHz
Dauer	5 min

Man erhält ein mit Katalysatorpartikeln beschichtetes Kohlefasersubstrat mit einer Beladung von 0,3 mg/cm² Pt. Die Katalysatorpartikel sind nicht agglomeriert, nanokristallin (XRD) und besitzen eine mittlere Partikelgröße von 2 nm (TEM).

Präparation 5: Pt/C; 0,3 mg/cm²; rußhaltig; auf 50 cm² galvanostatisch abgeschieden

Als Precursorsalz wurde 90 mg vierwertige Platinsäure, H₂[PtCl₆]_{solid} der Firma Umicore verwendet und zusammen mit 5 mL isoPropanol und 0,8 mL 10% prozentiger wässriger Nafionlösung der Firma Dupont 10 Minuten im Ultraschallbad vermischt. Im Anschluss daran wurde 40 mg Leitfähigkeitsruß der Firma Cabot zugegeben und für weitere 10 Minuten im Ultraschallbad suspendiert.

Als Substrat wurde eine Gasdiffusionselektrode mit einer Fläche von 100 cm² verwendet. Die Beschichtung auf das Substrat erfolgte mittels Airbrush. Es wurde in zwei Schichten mit einem Stickstoffdruck von 1,5 bar und einem Sprühabstand von ca. 20 cm gearbeitet. Die Trocknung jeder Schicht erfolgte im Abzug bei Raumtemperatur innerhalb von 30 Minuten. Die Beladung wurde durch Wiegen des Substrates vor und nach der Beschichtung kontrolliert.

Die Abscheidung erfolgte in der Schwefelsäure-Abscheidezelle galvanostatisch mit folgenden Pulsparametern:

Tabelle 16: Pulsparameter zu Präparation 5

t _{on} (Pulsdauer)	0,5 msec
t _{off} (Pulspause)	0,5 msec
I _{Peak} (Amplitude)	1 A/cm ²
Offset	0 A/cm ²
Frequenz	1 kHz
Dauer	5 min

Man erhält ein mit Katalysatorpartikeln beschichtetes Kohlefasersubstrat mit einer Beladung von 0,3 mg/cm² Pt. Die Katalysatorpartikel sind nicht agglomeriert, nanokristallin (XRD) und besitzen eine mittlere Partikelgröße von 2 nm (TEM).

Präparation 6: Pt/C; 1,0 mg/cm²; rußhaltig; auf 50 cm² galvanostatisch abgeschieden

Als Precursorsalz wurde 270 mg vierwertige Platinsäure, H₂[PtCl₆]_{solid} der Firma Umicore verwendet und zusammen mit 15 mL isoPropanol und 2,5 mL 10 prozentiger wässriger Nafionlösung der Firma Dupont 10 Minuten im Ultraschallbad vermischt. Im Anschluss daran wurde 120 mg Leitfähigkeitsruß der Firma Cabot zugegeben und für weitere 10 Minuten im Ultraschallbad suspendiert.

Als Substrat wurde eine Gasdiffusionselektrode mit einer Fläche von 100 cm² verwendet. Die Beschichtung auf das Substrat erfolgte mittels Airbrush. Es wurde in fünf Schichten mit einem Stickstoffdruck von 1,5 bar und einem Sprühabstand von ca. 20 cm gearbeitet. Die Trocknung jeder Schicht erfolgte im Abzug bei Raumtemperatur innerhalb von 30 Minuten. Die Beladung wurde durch Wiegen des Substrates vor und nach der Beschichtung kontrolliert.

Die Abscheidung erfolgte in der Schwefelsäure-Abscheidezelle galvanostatisch mit folgenden Pulsparametern:

Tabelle 17: Pulsparameter zu Präparation 6

t _{on} (Pulsdauer)	0,5 msec
t _{off} (Pulspause)	0,5 msec
I _{Peak} (Amplitude)	1 A/cm ²
Offset	0 A/cm ²
Frequenz	1 kHz
Dauer	15 min

Man erhält ein mit Katalysatorpartikeln beschichtetes Kohlefasersubstrat mit einer Beladung von 1,0 mg/cm² Pt. Die Katalysatorpartikel sind nicht agglomeriert, nanokristallin (XRD) und besitzen eine mittlere Partikelgröße von 2 nm (TEM).

Präparation 7: Pt/C; 1,0 mg/cm²; rußhaltig; auf 50 cm²; aufgetragen im Rakelverfahren; galvanostatisch abgeschieden

Als Precursorsalz wurde 840 mg vierwertige Platinsäure, H₂[PtCl₆]_{solid} der Firma Umicore verwendet und zusammen mit 2 g isoPropanol und 1,71 mL 10 prozentiger wässriger Nafionlösung der Firma Dupont 10 Minuten im Ultraschallbad vermischt. Im Anschluss daran wurde 171 mg Leitfähigkeitsruß der Firma Cabot zugegeben und für weitere 10 Minuten im Ultraschallbad suspendiert.

Als Substrat wurde eine Gasdiffusionselektrode mit den Maßen 300 mm x 115 mm verwendet. Die Beschichtung auf das Substrat erfolgte mittels Rakel. Es wurde ein Rakelspalt mit einer Breite von 180 µm und einer Ziehgeschwindigkeit von 25 mm / sec gearbeitet. Die Beladung wurde durch Wiegen des Substrates vor und nach der Beschichtung kontrolliert. Anschließend wurden Substrate mit einer Fläche von 50 cm² geschnitten.

Die Abscheidung erfolgte in der Schwefelsäure-Abscheidezelle galvanostatisch mit folgenden Pulsparametern:

Tabelle 18: Pulsparameter zu Präparation 7

t _{on} (Pulsdauer)	0,5 msec
t _{off} (Pulspause)	0,5 msec
I _{Peak} (Amplitude)	1 A/cm ²
Offset	0 A/cm ²
Frequenz	1 kHz
Dauer	15 min

Man erhält ein mit Katalysatorpartikeln beschichtetes Kohlefasersubstrat mit einer Beladung von 1,0 mg/cm² Pt. Die Katalysatorpartikel sind nicht agglomeriert, nanokristallin (XRD) und besitzen eine mittlere Partikelgröße von 2 nm (TEM).

Präparation 8: PtCo/C; 0,3 mg/cm²; rußhaltig; auf 50 cm² galvanostatisch abgeschieden

Als Precursorsalz wurde 90 mg vierwertige Platinsäure, H₂[PtCl₆]_{solid} der Firma Umicore, sowie 36 mg CoCl₃ der Firma Chempur verwendet und zusammen mit 5 mL isoPropanol und 0,8 mL 10 prozentiger wässriger Nafionlösung der Firma Dupont 10 Minuten im Ultraschallbad vermischt. Im Anschluss daran wurde 40 mg Leitfähigkeitsruß der Firma Cabot zugegeben und für weitere 10 Minuten im Ultraschallbad suspendiert.

Als Substrat wurde eine Gasdiffusionselektrode mit einer Fläche von 100 cm² verwendet. Die Beschichtung auf das Substrat erfolgte mittels Airbrush. Es wurde in zwei Schichten mit einem Stickstoffdruck von 1,5 bar und einem Sprühabstand von ca. 20 cm gearbeitet. Die Trocknung jeder Schicht erfolgte im Abzug bei Raumtemperatur innerhalb von 30 Minuten. Die Beladung wurde durch Wiegen des Substrates vor und nach der Beschichtung kontrolliert.

Die Abscheidung erfolgte in der Schwefelsäure-Abscheidezelle galvanostatisch mit folgenden Pulsparametern:

Tabelle 19: Pulsparameter zu Präparation 8

t _{on} (Pulsdauer)	0,5 msec
t _{off} (Pulspause)	0,5 msec
I _{Peak} (Amplitude)	1 A/cm ²
Offset	0 A/cm ²
Frequenz	1 kHz
Dauer	5 min

Die überschüssigen Cobaltionen wurden durch einstündiges Kochen in 0,5 molarer Schwefelsäure und anschließendem Waschen in Reinstwasser entfernt.

Man erhält ein mit Katalysatorpartikeln beschichtetes Kohlefasersubstrat mit einer Beladung von $0,3 \text{ mg/cm}^2$ PtCo. Die Katalysatorpartikel sind nicht agglomeriert, nanokristallin (XRD) und besitzen eine mittlere Partikelgröße von 2 nm (TEM).

Präparation 9: PtCo/C; $1,0 \text{ mg/cm}^2$; rußhaltig; auf 50 cm^2 galvanostatisch abgeschieden

Als Precursorsalz wurde 270 mg vierwertige Platinsäure, $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]_{\text{solid}}$ der Firma Umicore, sowie 108 mg CoCl_3 der Firma Chempur verwendet und zusammen mit 15 mL isoPropanol und 2,5 mL 10 prozentiger wässriger Nafionlösung der Firma Dupont 10 Minuten im Ultraschallbad vermischt. Im Anschluss daran wurde 120 mg Leitfähigkeitsruß der Firma Cabot zugegeben und für weitere 10 Minuten im Ultraschallbad suspendiert.

Als Substrat wurde eine Gasdiffusionselektrode mit einer Fläche von 100 cm^2 verwendet. Die Beschichtung auf das Substrat erfolgte mittels Airbrush. Es wurde in fünf Schichten mit einem Stickstoffdruck von 1,5 bar und einem Sprühabstand von ca. 20 cm gearbeitet. Die Trocknung jeder Schicht erfolgte im Abzug bei Raumtemperatur innerhalb von 30 Minuten. Die Beladung wurde durch Wiegen des Substrates vor und nach der Beschichtung kontrolliert.

Die Abscheidung erfolgte in der Schwefelsäure-Abscheidezelle galvanostatisch mit folgenden Pulsparametern:

Tabelle 20: Pulsparameter zu Präparation 9

t_{on} (Pulsdauer)	0,5 msec
t_{off} (Pulspause)	0,5 msec
I_{Peak} (Amplitude)	1 A/cm^2
Offset	0 A/cm^2
Frequenz	1 kHz
Dauer	15 min

Die überschüssigen Cobaltionen wurden durch einstündiges Kochen in 0,5 molarer Schwefelsäure und anschließendem Waschen in Reinstwasser entfernt.

Man erhält ein mit Katalysatorpartikeln beschichtetes Kohlefasersubstrat mit einer Beladung von $1,0 \text{ mg/cm}^2$ PtCo. Die Katalysatorpartikel sind nicht agglomeriert, nanokristallin (XRD) und besitzen eine mittlere Partikelgröße von 2 nm (TEM).

A 4 Prüfanweisung zu elektroanalytischen Experimenten

Um sämtliche elektroanalytischen Experimente zuverlässig zu reproduzieren, wurden so genannte Prüfanweisungen erstellt, unter deren genauer Einhaltung sämtliche in dieser Arbeit hergestellten Proben analysiert wurden.

Elektroanalytik 1: Bestimmung der ECA (Wasserstoffaktivitätsbestimmung)

Arbeitsgeräte: 16fach-Potentiostat Princeton VMP2
Einzelzellen-Reaktor
Referenzelektrode (Hg/HgSO₄)
Gegenelektrode (Pt-Draht oder GC-Stäbchen)

Chemikalien: Elektrolytlösung (0,5 M H₂SO₄)
Stickstoff

Schritt 1	Einlaufen der Arbeitselektrode
	10 Minuten -555 mV eventuell leichter N ₂ -Strom
Schritt 2	Impedanzmessung
	Amplitude 5 mV, Potential 0,150 V, 1 kHz bis 1000 mHz Eventuell Ar-Strom Der Widerstand sollte 10 Ohm nicht überschreiten.
Schritt 3	100 CVs
	Start: -555mV Max: -690 mV Min: -150 mV Scanrate: 20mV/sec eventuell N ₂ -Strom

Elektroanalytik 2: Methanolaktivitätsbestimmung an der RDE

Arbeitsgeräte: 16fach-Potentiostat Princeton VMP2
Glazelle
Rotierende Arbeitselektrode Princeton 616
Referenzelektrode (Hg/HgSO₄)
16 Gegenelektroden (Pt-Draht oder GC-Stäbchen)

Chemikalien: Elektrolytlösung (0,5 M H₂SO₄)
Methanol
Stickstoff

Schritt 1	Einlaufen der Arbeitselektrode
	10 Minuten -555 mV 1600 RPM leichter N ₂ -Strom
Schritt 2	Impedanzmessung
	Amplitude 5 mV, Potential 0,150 V, 1 kHz bis 1000 mHz N ₂ -Strom 1600 RPM Der Widerstand sollte 10 Ohm nicht überschreiten.
Schritt 3	10 CVs
	Start: -555mV Max: -690 mV Min: -150 mV Scanrate: 20mV/sec N ₂ -Strom 1600 RPM
Schritt 4	Elektrolyt entgasen
	20 Minuten -555 mV 1600 RPM leichter Ar-Strom

Schritt 5	Impedanzmessung
	Amplitude 5 mV, Potential 0,150 V, 1 kHz bis 1000 mHz N ₂ -Strom 1600 RPM Der Widerstand sollte 10 Ohm nicht überschreiten.
Schritt 6	MeOH zufügen
	8,4 ml MeOH (in 71 mL 0,5 M H ₂ SO ₄) 10 Minuten -555 mV 1600 RPM leichter N ₂ -Strom
Schritt 7	MeOH-CV
	Start: -555mV Max: -750 mV Min: -150 mV Scanrate: 25 mV/sec 1600 RPM kein N ₂ -Strom

Elektroanalytik 3: Sauerstoffaktivitätsbestimmung an der RDE

Arbeitsgeräte: 16fach-Potentiostat Princeton VMP2
 Glaszelle
 Rotierende Arbeitselektrode Princeton 616
 Referenzelektrode (Hg/HgSO₄)
 16 Gegenelektroden (Pt-Draht oder GC-Stäbchen)

Chemikalien: Elektrolytlösung (0,5 M H₂SO₄)
 Stickstoff
 Wasserstoff
 Sauerstoff

Schritt 1	Elektrolyten vorbereiten
	je 150 mL 0,5 M H ₂ SO ₄ mit H ₂ bzw. O ₂ begasen 20 min

Schritt 2	20 CVs
	<p>Start: -640mV Max: 400 mV Min: -690 mV Scanrate: 20 mV/sec N₂-Strom 1000 RPM</p>
Schritt 3	Referenzwertbestimmung
	<p>H₂-gesättigten Elektrolyt nehmen je 1 CV Start: -640mV Max: 250 mV Min: -710 mV Scanrate: 50 mV/sec // 20 mV/sec // 5 mV/sec H₂-Strom 1000 RPM</p>
Schritt 4	ORR-Messung
	<p>O₂-gesättigten Elektrolyt nehmen 3 Minuten bei – 400mV halten 3 CVs: Start: -400mV Max: 400 mV Min: -400 mV Scanrate: 5 mV/sec O₂-Strom 1600 RPM</p>
Schritt 5	Impedanzmessung
	<p>Amplitude 5 mV, Potential 0,150 V, 1 kHz bis 1000 mHz O₂-Strom 1600 RPM Der Widerstand sollte 10 Ohm nicht überschreiten.</p>
Schritt 6	End-CV
	<p>bei –60 mV halten bis Strom unter 100 µA dann Gas und Rotation abschalten Start: -640 mV Max: 400 mV Min: -690 mV Scanrate: 20 mV/sec</p>

Elektroanalytik 4: kombinatorische Sauerstoffaktivitätsbestimmung durch Chronoamperometrie

Arbeitsgeräte: 16fach-Potentiostat Princeton VMP2
 16fach-Reaktor
 Referenzelektrode mit 16 Salzbrücken (Hg/HgSO₄)
 16 Gegenelektroden (Pt-Draht oder GC-Stäbchen)

Chemikalien: Elektrolytlösung (0,5 M H₂SO₄)
 Stickstoff
 Sauerstoff
 Wasserstoff

Schritt 1	20 CVs
	Start: -640 mV Max: 400 mV Min: -690 mV Scanrate: 20 mV/sec N ₂ -Strom
Schritt 2	Referenzwertbestimmung
	Elektrolyt 10 min mit Wasserstoff sättigen je 1 CV Start: -640 mV Max: 250 mV Min: -710 mV Scanrate: 50 mV/sec // 20 mV/sec // 5 mV/sec H ₂ -Strom
Schritt 3	Chronoamperometrie
	Elektrolyt 10 min mit Sauerstoff sättigen Ruhepotential 350 mV; O ₂ -Strom; 300 sec ORR-Potential 150 mV; kein O ₂ -Strom; 300 sec Ruhepotential 350 mV; O ₂ -Strom; 300 sec ORR-Potential 175 mV; kein O ₂ -Strom; 300 sec Ruhepotential 350 mV; O ₂ -Strom; 300 sec ORR-Potential 200 mV; kein O ₂ -Strom; 300 sec Ruhepotential 350 mV; O ₂ -Strom; 300 sec ORR-Potential 225 mV; kein O ₂ -Strom; 300 sec Ruhepotential 350 mV; O ₂ -Strom; 300 sec ORR-Potential 250 mV; kein O ₂ -Strom; 300 sec Ruhepotential 350 mV; O ₂ -Strom; 300 sec ORR-Potential 275 mV; kein O ₂ -Strom; 300 sec Ruhepotential 350 mV; O ₂ -Strom; 300 sec ORR-Potential 300 mV; kein O ₂ -Strom; 300 sec Ruhepotential 350 mV; O ₂ -Strom; 300 sec ORR-Potential 325 mV; kein O ₂ -Strom; 300 sec

Schritt 4	Impedanzmessung
	Amplitude 5 mV, Potential 0,150 V, 1 kHz bis 1000 mHz O ₂ -Strom Der Widerstand sollte 10 Ohm nicht überschreiten.
Schritt 5	End-CV
	bei -60 mV halten bis Strom unter 100 µA dann Gas und Rotation abschalten Start: -640mV Max: 400 mV Min: -690 mV Scanrate: 20 mV/sec

Elektroanalytik 5: kombinatorische Methanolaktivitätsbestimmung durch Chronoamperometrie

Arbeitsgeräte: 16fach-Potentiostat Princeton VMP2
16fach-Reaktor
Referenzelektrode mit 16 Salzbrücken (Hg/HgSO₄)
16 Gegenelektroden (Pt-Draht oder GC-Stäbchen)

Chemikalien: Elektrolytlösung 1: 0,5 M H₂SO₄ / 10 Gew% MeOH
Elektrolytlösung 2: 0,5 M H₂SO₄
Stickstoff
Wassersoff

Schritt 1	20 CVs in Elektrolytlösung 1
	Start: -640 mV Max: 400 mV Min: -690 mV Scanrate: 20 mV/sec N ₂ -Strom
Schritt 2	Referenzwertbestimmung
	Elektrolyt 10 min mit Wasserstoff sättigen je 1 CV Start: -640 mV Max: 250 mV Min: -710 mV Scanrate: 50 mV/sec // 20 mV/sec // 5 mV/sec H ₂ -Strom

Schritt 3	Chronoamperometrie in Elektrolytlösung 2
	Ruhepotential 100 mV; O ₂ -Strom; 300 sec MOR-Potential 650 mV; kein O ₂ -Strom; 300 sec
Schritt 4	Impedanzmessung
	Amplitude 5 mV, Potential 0,150 V, 1 kHz bis 1000 mHz N ₂ -Strom Der Widerstand sollte 10 Ohm nicht überschreiten.

Elektroanalytik 6: kombinatorische Ethanolaktivitätsbestimmung durch Chronoamperometrie

Arbeitsgeräte: 16fach-Potentiostat Princeton VMP2
16fach-Reaktor
Referenzelektrode mit 16 Salzbrücken (Hg/HgSO₄)
16 Gegenelektroden (Pt-Draht oder GC-Stäbchen)

Chemikalien: Elektrolytlösung 1: 0,5 M H₂SO₄ / 15 Gew% EtOH
Elektrolytlösung 2: 0,5 M H₂SO₄
Stickstoff
Wasserstoff

Schritt 1	20 CVs in Elektrolytlösung 1
	Start: -640 mV Max: 400 mV Min: -690 mV Scanrate: 20 mV/sec N ₂ -Strom
Schritt 2	Referenzwertbestimmung
	Elektrolyt 10 min mit Wasserstoff sättigen je 1 CV Start: -640mV Max: 250 mV Min: -710 mV Scanrate: 50 mV/sec // 20 mV/sec // 5 mV/sec H ₂ -Strom

Schritt 3	Chronoamperometrie in Elektrolytlösung 2
	Ruhepotential 100 mV; O ₂ -Strom; 300 sec MOR-Potential 650 mV; kein O ₂ -Strom; 300 sec
Schritt 4	Impedanzmessung
	Amplitude 5 mV, Potential 0,150 V, 1 kHz bis 1000 mHz N ₂ -Strom Der Widerstand sollte 10 Ohm nicht überschreiten.

Elektroanalytik 7: kombinatorische Bestimmung der ECA
(Wasserstoffaktivitätsbestimmung)

Arbeitsgeräte: 16fach-Potentiostat Princeton VMP2
16fach-Reaktor
Referenzelektrode mit 16 Salzbrücken (HgHgSO₄)
16 Gegenelektroden (Pt-Draht oder GC-Stäbchen)

Chemikalien: Elektrolytlösung (0,5 M H₂SO₄)
Stickstoff
Wasserstoff

Schritt 1	100 CVs
	Start: -640 mV Max: 400 mV Min: -690 mV Scanrate: 20 mV/sec N ₂ -Strom
Schritt 2	Referenzwertbestimmung
	Elektrolyt 10 min mit Wasserstoff sättigen je 1 CV Start: -640 mV Max: 250 mV Min: -710 mV Scanrate: 50mV/sec // 20 mV/sec // 5 mV/sec H ₂ -Strom

Schritt 3	Impedanzmessung
	Amplitude 5 mV, Potential 0,150 V, 1 kHz bis 1000 mHz O ₂ -Strom Der Widerstand sollte 10 Ohm nicht überschreiten.

Elektroanalytik 8: kombinatorische Methanolaktivitätsbestimmung

Arbeitsgeräte: 16fach-Potentiostat Princeton VMP2
16fach-Reaktor
Referenzelektrode mit 16 Salzbrücken (HgHgSO₄)
16 Gegenelektroden (Pt-Draht oder GC-Stäbchen)

Chemikalien: Elektrolytlösung (0,5 M H₂SO₄ / 0,5 M KOH)
Methanol
Stickstoff

Schritt 1	Einlaufen der Arbeitselektrode
	3,5 mL Schwefelsäure / Kalilauge 10 Minuten -555 mV leichter N ₂ -Strom
Schritt 2	Impedanzmessung
	Amplitude 5 mV, Potential 0,150 V, 1 kHz bis 1000 mHz Ar-Strom Der Widerstand sollte 10 Ohm nicht überschreiten.
Schritt 3	10 CVs
	Start: -555 mV Max: -690 mV Min: -150 mV Scanrate: 20 mV/sec N ₂ -Strom
Schritt 4	MeOH zufügen
	0,4 mL MeOH (in 71 mL 0,5 M H ₂ SO ₄) 10 Minuten -555 mV leichter N ₂ -Strom

Schritt 5	MeOH-CV
	Start: -555 mV Max: -750 mV Min: -150 mV Scanrate: 5 mV/sec kein N ₂ -Strom

Elektroanalytik 9: kombinatorische Ethanolaktivitätsbestimmung

Arbeitsgeräte: 16fach-Potentiostat Princeton VMP2
 16fach-Reaktor
 Referenzelektrode mit 16 Salzbrücken (Hg/HgSO₄)
 16 Gegenelektroden (Pt-Draht oder GC-Stäbchen)

Chemikalien: Elektrolytlösung (0,5 M H₂SO₄ / 0,5 M KOH)
 Ethanol
 Stickstoff

Schritt 1	Einlaufen der Arbeitselektrode
	3,5 mL Schwefelsäure / Kalilauge 10 Minuten -555 mV leichter N ₂ -Strom
Schritt 2	Impedanzmessung
	Amplitude 5 mV, Potential 0,150 V, 1 kHz bis 1000 mHz Ar-Strom Der Widerstand sollte 10 Ohm nicht überschreiten.
Schritt 3	10 CVs
	Start: -555 mV Max: -690 mV Min: -150 mV Scanrate: 20 mV/sec N ₂ -Strom

Schritt 4	EtOH zufügen
	0,4 mL EtOH (in 71 mL 0,5 M H ₂ SO ₄) 10 Minuten -555 mV leichter N ₂ -Strom
Schritt 5	EtOH-CV
	Start: -555 mV Max: -750 mV Min: -150 mV Scanrate: 5 mV/sec kein N ₂ -Strom

A 5 Literaturverzeichnis

- [ANJ] D. M. Anjos, F. Han, J. M. Léger, K. B. Kokoh, G. Tremiliosi-Filho, *J. Braz. Chem Soc.* **19** (4), 795 (2008)
- [APP] A.J. Appleby ; *Catal. Rev.*; **4**, 221 (1970)
- [APP1] A.J. Appleby, F.R. Foulkes; *Fuel cell Handbook*; Krieger Publishing Company (1993)
- [ARI] Aricò, Poltarzewski, Kim, Morana, Giordano, Antonucci, *J. Power Sources* **55**, 159 (1995)
- [ARI1] A.S. Arico, V. Antonucci, V. Alderucci, E. Modica, N. Giordano, *J. Appl. Electrochem.* **23** (1993) 1107
- [ATK] P.W. Atkins.; *Physikalische Chemie*; VCH (1990)
- [BAR] A. L. Barker, M.Gonsalves, J.V.Macpherson, C.J.Slevin, P.R.Unwin; *Anal. Chim. Acta* **385**, 223 (1999)
- [BAR1] A. J. Bard, L. R. Faulkner; *Electrochemical Methods, John Wiley and Sons*, 143 (1980)
- [BAR2] W. Barthlott, C. Neinhuis; *Planta*, **202**, 1 (1997)
- [BED] B. Beden, F. Kadrikan, C. Lnacy, J. M. Leger, *J. Electroanal. Chem.* **142**, 171 (1982)
- [BER] J.J. Berzelius; *Jahresberichte aus der Chemie.*;15ed., 237 (1836)
- [BIE] 12. H. Biegert, G. Staeb, G. Toth, P. Urban WO 00/56453
- [BOG] P. Bogdanoff, M. Hilgendorf; *J. New Mater. Electrochem. Systems .*; **5**, 71 (2002)
- [BOR] H. Borchert, E. V. Shevchenko, A. Robert, I. Mekis, A. Kornovski, G. Grübel, H. Weller; *Langmuir.*; **21**, 1931 (2005)
- [BRA] A. Braun, M. Bärtsch, B. Schnyder, R. Kötzt, O. Haas, H.-G. Haubold, G. Goerigk, *J. Non-Cryst. Solids.* **260**, 1 (1999)
- [BRA1] AS. Brandon, N. Haimovich, E. Yeger, A. Marmur, *J. Coll. Interf. Sci.* **263**, 237 (2003)
- [BRE1] *Die Geschichte der Brennstoffzelle*;
<http://www.diebrennstoffzelle.de> (2005)
- [BRE2] *H₂ - Projekte*; <http://www.diebrennstoffzelle.de> (2005)
- [BRE3] C. Hebling, U. Groos; *Brennstoffzellen im kleinen Leistungsbereich*; Fraunhofer Institut für Solare Energiesysteme (2001)
- [BRE4] J. Mc Breen, *J. Electrochem. Soc.*,**132**, 1112 (1985)
- [BRE5] L. J. Bregoli, *Electrochim. Acta* **23**, 489 (1978)
- [BUQ] H. Buqa, Ch. Grogger, M.V. Santis Alvarez, J.O. Besenhard, M. Winter, *J. Power Sources.*, **97**, 126 (2001)
- [BUR] G. T. Burstein, C. J. Barnett, A. R. Kucernak, K. R. Williams, *Catal. Today*, **38**, 425 (1997)
- [CAR] L. Carrette, J. Collins, A. Dickinson, U. Stimming, *Bunsen Magazin*, **2**, 27 (2000)
- [CAR1] J.A. Caram, C. Gutiérrez, *J. Electroanal. Chem.* **323**, 213 (1992)
- [CAS] A. B. D. Cassie, S. Baxter, *Trans. Far. Soc.*, **40**, 546 (1944)
- [CAS1] A. B. D. Cassie, *Discuss. Faraday Soc.* **3**. 11 (1948)
- [CER] Z. Cerman, A. K. Stosch, W. Barthlott, *Biologie in unserer Zeit*, **5**, 290 (2004)
- [CHE] G. Chen, *Catalysis today*, **67**, 341 (2001)
- [CHE1] O.V. Cherstiouk, P.A. Simonov, E.R. Savinova, *Electrochim. Acta*, **48**, 3851 (2003)
- [CHE2] O.V. Cherstiouk, P.A. Simonov, V.I. Zaikovskii, E.R. Savinova, *J. of Electroanal. Chem.*, **554**, 241 (2003)

- [CHE3] G. Y. Chen, D. A. Delafuente, S. Sarangapani, E. S. Smotkin, T. E. Mallouk, *Catal. Today*, **67**, 341 (2001)
- [CHO] W. C. Choi, M. K. Jeon, J. D. Kim, S. I. Woo, W. H. Hong, *Catal. Today* **93**, 517 (2004)
- [CHO1] W. C. Choi, J. D. Kim, S. I. Woo, *Catal. Today* **74**, 235 (1998)
- [CHO2] Choi, Park, Nam, Sung, *Electrochim. Acta* **50**, 787 (2004)
- [CHO3] 18. K. H. Choi, H. S. Kim, T. H. Lee, *J. of Power Sources* **75**, 230 (1998)
- [CON] B.E. Conway, J. O. M'Brockins, *Journal of Chemical Physics* **26**, 532 (1957)
- [CON1] P. Cong, R. D. Doolen, Q. Fan, D. M. Giaquinta, S. Guan, E. W. McFarland, D. M. Poojary, K. Self, H. W. Turner, W. H. Weinberg, *Angew. Chem. Int. Ed.* **38**, 484 (1999)
- [COL] 36. R. L. Collins, M. D. Bell, G. Kraus, *J. of Appl. Physics* **30**, 56 (1959)
- [COU] 24. S. R. Coulson, I. Woodward, J. P. S. Badyal, S. A. Brewer, C. Willis, *J. Phys. Chem. B* **104**, 8836 (2000)
- [DEC] E. L. Decker, B. Frank, Y. Suo, S. Garoff, *Colloids and Surfaces A* **156**, 177 (1999)
- [DEL] F. Delime, J. M. Léger, C. Lamy, *J. Appl. Electrochem.* **29**, 1249 (1999)
- [DIE] F. J. Rodríguez-Nieto, T. Y. Morante-Catacora, C. R. Cabrera, *J. Electroanal. Chem.*, 571 (1), 15 (2004)
- [DIN] R. Dinnebier, E. Robert; *Hochauflösende Röntgen-Pulverdiffraktometrie*; Tätigkeitsbericht (2003)
- [DIV] 14. J. Divisek, H. F. Oetjen, V. M. Schmidt *DE 197 20 688 C1* (1998)
- [EIK] M. Eikerling, A. A. Kornshev, *J. Electroanal. Chem.* **475**, 107 (1999)
- [EHR] Ehrenburg, Tarasevich, Beketaeva, *Bogdanovskaya*, *Kinetics of methanol electrooxidation on PdRu catalysts in acidic solution*, ISE (2005)
- [ERB] H. Y. Erbil, A. L. Demirel, Y. Avci, O. Mert; *Science* **299**, 1377 (2003)
- [ERB1] H. Y. Erbil; *Surface Chemistry of Solid and Liquid Interfaces*, Blackwell Publishing, Oxford (2006)
- [FAR] M. Faraday; *Diary*; **2**, 2508 (1836)
- [FLE] S. L. Flegler, J. W. Heckmann, K. L. Klomparens; *Elektronenmikroskopie*; Spektrum Akademischer Verlag Heidelberg (1995)
- [FRA] B.D. Dunietz, N.M. Markovic, P.N. Ross, M. Head-Gordon; *J. Phys. Chem.B*; **108**, 9888 (2004)
- [FRA] K. Franaszucuk, E. Herrero, P. Zelenay, A. Wieckowski, J. Wang, R.I. Masel; *J. Phys. Chem.* **96**, 8509 (1992)
- [FRI] K.A. Friedrich, F. Henglein, U. Stimming, W. Unkauf; *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **134**, 193 (1998)
- [FRI1] K.A. Friedrich, F. Henglein, U. Stimming, W. Unkauf; *Electrochim. Acta* **45**, 3283 (2000)
- [FRU] F. Frusteri, S. Freni, L. Spadaro, V. Chiodo, G. Bonura; *Cat. Comm.* **5**, 611 (2004)
- [FUJ] N. Fujiwara, K.A. Friedrich, U. Stimming; *J. Electroanal. Chem.* **472**, 120 (1999)
- [GAJ] W. Gajewski; *Spektrum der Wissenschaft* **7**, 88 (1995)
- [GAS] H. Gasteiger, N. Markovic, P. Ross; *J. Phys. Chem.* **97**, 12020 (1993)
- [GAS1] H. Gasteiger, N. Markovic, P. Ross; *J. Phys. Chem.* **99**, 8290 (1995)
- [GAS2] H. Gasteiger, N. Markovic, P. Ross; *J. Phys. Chem.* **99**, 16757 (1995)
- [GER] CH. Gerthsen, D. Meschede; *Gerthsen Physik.* **22**, Springer Verlag Heidelberg (2004)
- [GIO] N. Giordano, E. Passalacqua, L. Pino, A.S. Arico, V. Antonucci, M. Vivialdi, K. Kinoshita; *Electrochim. Acta* **36**, 1979 (1991)
- [GIO1] N. Giordano, B. E. Hayden, C. E. Lee, C. Mormiche, A. E. Russell; *J. Phys. Chem. B* **110**, 14355 (2006)
- [GIO2] N. Giordano, B. E. Hayden; *J. Comb. Chem.* **8**, 66 (2003)

- [GOJ] N. L. Gojkovic; *J. Serb. Chem. Soc* **68**, 859 (2006)
- [GOT] M. Gotz, H. Wendt; *Electrochim. Acta* **43**, 3637 (1998)
- [GUE] S. Guerin, B. E. Hayden, D. Pletcher, M. E. Rendall, J. P. Suchsland, L. J. Williams; *J. Comb. Chem.* **8**, 679 (2006)
- [GUE1] S. Guerin, B. E. Hayden, C. E. Lee, C. Mormiche, A. E. Russel; *J. Comb. Chem.* **8**, 791 (2006)
- [GUE2] S. Guerin, B. E. Hayden, D. Pletcher, M. E. Rendall, J. P. Suchsland, L. J. Williams; *J. Comb. Chem.* **8**, 791 (2006)
- [GUE3] S. Guerin, B. E. Hayden,; *J. Comb. Chem.* **8**, 66 (2006)
- [HAM] C.H. Hamann, W. Vielstich; *Elektrochemie*; Wiley-VCH; Vol.3 (1998)
- [HAM1] B. Hammer, J.K. Norskov, *Surface Science*, **343**, 211 (1995)
- [HAM2] A. Hamnet, W. Vielstich, A. Lamm, H.A. Gasteiger; *Handbook of Fuel Cells*; Vol.1, Fundamentals and Survey systems, Kap.1; Wiley VCH (2005)
- [HAM3] A. Hamnet, W. Vielstich, A. Lamm, H.A. Gasteiger; *Handbook of Fuel Cells*; Vol.1, Fundamentals and Survey systems, Kap.5; Wiley VCH (2005)
- [HAM3] A. Hamnet, *Catal. Today*, **38**, 445 (1997)
- [HEB] C. Hebling, U. Groos, M. Zedda, M. Zobel; *Brennstoffzellen für die Mikroenergie-technik*; <http://www.fv-sonnenergie.de>; (2004)
- [HEM] R. Hempelmann, M.S. Löffler, H. Schmitz, H. Natter, J. Divisek; EP 1307939; 2004
- [HEN] C.R. Henry, *Surface Science Reports*, **31**, 231 (1998)
- [HIL] 34. L. L. Hillenbrand, J. W. Lacksonen, *J. Electrochem. Soc.* **112**, 245 (1965)
- [HIL1] 35. L. L. Hillenbrand, J. W. Lacksonen, *J. Electrochem. Soc.* **112**, 249 (1965)
- [HOG] M. P. Hogarth, G. A. Hards, *Platinum Metals Rev.*, **40**, 150 (1996)
- [HU] Chi-Chang Hu, Kweun-Yo Liu, *Electrochim. Acta* **44**, 2727 (1999)
- [HYD] S. Geitmann; *Wasserstoff als Kraftstoff*, <http://www.hydrogeit.de>; (2004)
- [IKA] R. Watkins, W. Buchmann; *Betriebsanleitung Euroturax T20*; <http://www.ika.de>; (1999)
- [ISH] A. Ishihara, K. Lee, S. Doi; *Electrochem. Solid-State Letters* .; **8**, A201, (2005)
- [JOO] S. H. Joo, S. J. Choi, I. Oh, J. Kwak, Z. Liu, O. Terasaki, R. Ryoo, *Nature*, **412**, 169 (2001)
- [KAW] Kawaguchi, Rachi, Dohi, Sugimoto, Murakami, Takasu, *Catalysts & Catalysis*, **46**, 417 (2004)
- [KEL] Diplomarbeit V. Keller, Universität des Saarlandes (2005)
- [KEL1] V. Keller, H. Natter, R. Hempelmann, M. Lopez EP 1 961 841 A1 (2007)
- [KEL2] V. Keller, H. Natter, R. Hempelmann, DE 102 007 033 753.3 (2007)
- [KHA] N. Khartchenko; *Umweltschonende Energietechnik*; Vogel Verlag;(1997)
- [KIM] H.J. Kim, D. J. Suh, W. I. Kim, T. J. Park, T. H. Lim, H. S. Park; *Platinum Metals Rev.*, **46**, 3, (2002)
- [KIN] K. Kinoshita; *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 845, (1990)
- [KIT] H. Kita, H. Naohara, T. Nakato, S. Taguchi, A. Aramata ; *J. Electroanal. Chem.*, **487**, 37, (2000)
- [KIT1] J.R. Kitchin, J.K. nOrskov, M.A. Barteau, J.G. Chen ; *J. Chem. Phys.*, **120**, 10240, (2004)
- [KOB] N. Kobosev, W. Monblanova; *Acta Physiochim.* , **1**, 611, (1934)
- [KOC] D. Koch, D. Randand, R. Woods, *J. Electroanal. Chem.* **70**, 73 (1976)
- [KRA] M. Krausa, *Direkt-Ethanol-Brennstoffzelle*, F-cell, 6th forum for producers and users, Stuttgart (2006)
- [LAN] D. Landolt; *Electrochim. Acta.*; **8/9**, 1075, (1994)

- [LAN1] 30. Landolt, Börnstein, *Zahlenwerte und Funktionen*; (Springer-Verlag; Vol.6; Berlin; 1960)
- [LAU] S. Lauria, *Diplomarbeit*, Universität des Saarlandes (2008)
- [LEB] N.P. Lebedeva, M.T.M. Koper, E. Herrero, J.M. Feliu, R.A. van Santen; *J. of Electroanal. Chem.*; **487**, 37, (2000)
- [LEE] K.Lee, A. Ishihara, S. Mitsushima; *Electrochim. Acta*; **49**, 3479, (2004)
- [LEH] W. Lehnert, M. Grünerbel, J. Mergel, C. Hebling, E. Gülzow; *Niedertemperatur-Brennstoffzellen – Stand und Perspektiven der PEMFC*; <http://www.fv-sonnenergie.de>; **2004**
- [LEN] 32. R. Lenk, *Brockhaus Physik*; (VEB F. A. Brockhaus Verlag; Leipzig; 1972)
- [LIU] R. Liu, A. Ishihara, S. Mitsushima; *Electrochem. Solid-State Letters* .; **8**, A400, (2005)
- [LIU1] Y. Liu, H. Iddir, Q. Fan, G. Hou, A. Bo, K. L. Ley, E. S. Smotkin, Y. Sung, H. Kim, S. Thomas, A. Wieckowski; *J. Phys. Chem. B.*; **104**, 3518, (2000)
- [LÖF] Dissertation M. C. Löffler, Universität des Saarlandes (2000)
- [LÖF1] M.S. Löffler, H. Natter, R. Hempelmann, K. Wippermann, *Electrochimica Acta*, **48**, 3047, (2003)
- [LÖF2] M. S. Löffler, H. Natter, R. Hempelmann, H. Schmitz, J. Divisek *EP 1 307 939*
- [MAC] W. Machu, *Moderne Galvanotechnik*, Verlag Chemie GmbH, (1954)
- [MAN] P. Manisankar, A. Gomathi, D. Velayutham, *J. Solid State Electrochem.*, **9**, 601, (2005)
- [MAN1] R. Manohara, J. B. Goodenough, *J. Mater. Chem.* **2**, 875 (1992)
- [MAN2] J. Mann, N. Yao, A.B. Bocarsly, *Langmuir* **22**, 10432 (2006)
- [MAO] T. Maoka, *Electrochim. Acta* **33** (1988), 379
- [MAR] N.M. Markovic, H.A. Gasteiger, P.N. Ross, *J. Of Electroanal. Chem.*, **467**, 157, (1999)
- [MAR1] N.M. Markovic, R.R. Adzic, B.D. Cahan, E.B. Yeager, *J. Of Electroanal. Chem.*, **377**, 1249, (1994)
- [MAR2] N.M. Markovic, H.A. Gasteiger, P.N. Ross, *J. Phys. Chem.*, **99**, 3411, (1995)
- [MAR3] N.M. Markovic, P.N. Ross, *J. Surface Science Reports* **103**, 487, (2002)
- [MAR4] N.M. Markovic, B.N. Gregrur, C.A. Lucas P.N. Ross, *J. Phys. Chem. B* **45**, 117, (1999)
- [MAR5] N.M. Markovic, B.N. Gregrur, C.A. Lucas P.N. Ross, *J. Phys. Chem. B* **103**, 9616, (1999)
- [MAR6] N.M. Markovic, H.A. Gasteiger, P.N. Ross, *J. Electrochem. Soc.* **144**, 1591, (1997)
- [MAR7] A. Marmur, *Soft Matter* **2**, 12, (2006)
- [MAR8] A. Marmur, *Colloids Surfaces A* **116**, 55, (1996)
- [MAR9] J. Maruyama, I. Abe, *J. Electrochem. Soc.* 153(6), A1181-A1185 (2006)
- [MAS] T. Massalski, *Binary Alloy Phase Diagrams*, Vol. 2, American Society for Metals, Ohio (1986)
- [MCK] D. W. McKee, A. J. Scarpellino, *Electrochem. Tech.* **6**, 101 (1968)
- [MCK1] D. W. McKee, L. W. Niedrach, J. Paynter, I. F. Danzig, *Electrochem. Tech.* **5**, 419 (1967)
- [MIW] M. Miwa, A. Nakajima, A. Fujishima, K. Hashimoto, T. Watanabe, *Langmuir* **16**, 5754 (2000)
- [MIR] M. V. Mirkin, B. R. Horrocks, *Anal. Chim. Acta* **406**, 119 (2000)
- [MIT] J. Mitzel; *Dissertation* (unveröffentlicht)
- [MOR] Morimoto, Yeager, *J. of Electroanalytical Chemistry* **95**, 444 (1998)
- [MOR1] Morimoto, Yeager, *J. of Electroanalytical Chemistry* **441**, 77 (1998)
- [MOR2] N. D. Morris, T. E. Mallouk, *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 1114 (2002)

- [MUK] S. Mukerjee, S. Srinivasan, M.P. Soriaga, J. McBreen, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 1409 (1995)
- [MUK1] S. Mukerjee, J. McBreen, *J. Electroanal. Chem.*, **448**, 163 (1998)
- [MUK2] S. Mukerjee, S. Srinivasan, M.P. Soriaga, J. McBreen, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 1409 (1995)
- [MUK3] S. Mukerjee, S. J. Lee, E. A. Ticianelli, J. McBreen, B. N. Grugur, N. M. Markovic, P. N. Ross, J. R. Giallombardo, E. S. De Castro, *Electrochem. Solid-State Letters.*, **2**, 12 (1999)
- [NAK] 25. A. Nakajima, K. Hashimoto, T. Watanabe, *Monatsh. f. Ch.* **132**, 31 (2001)
- [NAT] H. Natter, Dissertation, Saarbrücken (1996)
- [NAT1] *Nature*, 883 (1963)
- [NAT2] H. Natter, T. Krajewski, R. Hempelmann, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **100**, 55 (1996)
- [NAT3] H. Natter, R. Hempelmann, *J. Phys. Chem.* **100**, 19525 (1996)
- [NAT4] H. Natter, M. Schmelzer, S. Janßen, R. Hempelmann, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **101**, 1706 (1997)
- [NET] A. O. Neto, M. J. Giz, J. Perez, E. A. Ticianelli, E. R. Gonzalez *J. Electrochem. Soc.* **149**, A272 (2002)
- [NIE] L. W. Niedrach, D. W. McKee, J. Paynter, I.F. Danzig; *Electrochem. Tech.* **5**, 318, (1967)
- [NIS] 22. T. Nishino, M. Meguro, K. Nakamae, M. Matsushita, Y. Ueda, *Langmuir*, **15**, 4321 (1999)
- [OCA] A. L. Ocampo, R. H. Castellanos, P. J. Sebastian; *J. New Mater. Electrochem. Systems.*; **5**, 163, (2002)
- [OND] 23. T. Onda, S. Shibuichi, N. Satoh, K. Tsujii, *Langmuir* **12**, 2125 (1996)
- [OTA] K.Ota, A. Ishara, S. Mitsushima; *J. New Mater. Electrochem. Systems.*; **8**, 25, (2005)
- [PAG] V.A. Paganin, E.A. Ticianelli, E.R.Gonzalez, *J. Appl. Electrochem.* **26** (1996) 297
- [PAG1] A. Paganin, T.J.P. Freire, E.A. Ticianelli, E.R. Gonzalez, *Rev. Sci. Instrum.* **68**, 9, pp.3540 (1997)
- [PAR] R. Parsons; *Trans. Faraday. Soc.*; 1053, (1958)
- [PAR1] S. Park, S.A. Wasileski, M.J. Weaver; *J. of Phys. Chem. B.*; **105**, 9719, (2001)
- [PAR2] Park, Choi, Lee, Pak, Chang, Sung, *Journal of Catalysis*, **224** 236 (2004)
- [PAU] U. A. Paulus, U. Endruschat, G. J. Feldmeyer, T.J. Schmidt, H. Bönnemann, R. J. Behm, *Journal of Catalysis*, **195** 383 (2000)
- [PER] J. Perez, H. Villullas, E.R. Gonzalez; *J. Of Electroanal. Chem.* **435**,179 (1997)
- [POZ] A. Pozio, R.F. Silva, M. De Francesco, F. Cardellini, L. Giorgi; *Electrochim. Acta.*; **48**, 1627, (2003)
- [PRI] Princeton applied research, www.princetonappliedresearch.com
- [RAI] F. Raimondi, G.G. Scherer, R. Kötz, A. Wokaun, *Angew.*, **117**, 2228 (2005)
- [RAN] Rank Brothers, *Digital Model 10 and Model 20 Controller Operating Manual* (2000)
- [RED] E. Reddington, *Science* **280**, 1735 (1998)
- [RED1] Reddington, Sapienza, Gureau, Viswanathan, Sarangapani, Smotkin, Mallouk, *Science* **280**, 1735 (1998)
- [RED2] N. R. Reddy, E. B. Anderson, E. J. Taylor *US 05084144A*
- [REM] H.Rempel, *Geht die Kohlenwasserstoff-Ära zu Ende?*, Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe Hannover (2000)

- [ROS] P.N. Ross; *Handbook of Fuel Cells*; John Wiley Sons, Chapter 35
- [SCH] T. J. Schmiidt, M. Noeske, H. A. Gasteiger, R. J. Brehm; *Langmuir*, **13**, 2591 (1997)
- [SCH1] T. J. Schmiidt, M. Noeske, H. A. Gasteiger, R. J. Brehm; *J. of Electrochem. Soc.*; **145**, 925 (1998)
- [SCH2] T. J. Schmiidt, H. A. Gasteiger, R. J. Brehm; *J. of New Materials of Electrochem. Systems.*; **2**, 27 (1999)
- [SKO] J. M. Skoworonski, A. Wazny, *Mat. Sci. Poland* **24** (1), 291 (2006)
- [SON] S. Q. Son, P. Tsiakaras, *Appl. Catal. B* **63**, 187 (2005)
- [SPI] H. Spindler, M. Kraft; *Z. Anorg. Allg. Chem.*; **391**, 155 (1972)
- [SRI] S. Srinivasan, O. Velev, A. Parthasarathy; *Nasa Conference Publication*; **3125**, 9 (1991)
- [STA] V. Stamencovic, T.J. Schmidt, P.N. Ross, N.M. Marcovic; *J. Phys. Chem.*; **106**, 11970 (2002)
- [STA1] V. Stamencovic, M. Arenz, B.B. Blizanac, K.J.J. Mayrhofer, P.N. Ross, N.M. Marcovic; *Surface Science*; **576**, 145 (2005)
- [STA2] V. Stamencovic, T.J. Schmidt, P.N. Ross, N.M. Marcovic; *J. Electroanal. Chem.*; **554**, 191 (2003)
- [SUL] M. G. Sullivan, H. Utomo, P. J. Fagan, M. D. Ward; *Anal. Chem.*; **71**, 4369 (1999)
- [SUL1] N. N. Suleimanov, S. M. Khantimero, E. F. Kukovitsky, V. L. Matukhin, *J. Solid State Electrochem.* **12**, 1021 (2008)
- [TAK] Y. Takasu, N. Ohashi, X.-G. Zhang, Y. Murakami, H. Minagawa, S. Sato, K. Yahikozawa; *Electrochim. Acta*; **36**, 1979 (1996).
- [TAK1] Takasu, Fujiwara, Murakami, Sasaki, Oguri, Asaki, Sugimoto, *J. Electrochem. Soc.* **147**, 4421 (2000)
- [TAR1] M.R.Tarasevich, G. Zhutaeva, K. Radyushkina; *Rus. J. Electrochem.*; **31**, 1064, (1995)
- [TAR2] M.R.Tarasevich, N. Abasova, V. Bogdanovskaya; *Rus. J. Electrochem.*; **32**, 1179, (1996)
- [TAR3] M.R.Tarasevich, G. Zhutaeva, K. Radyushkina; *Rus. J. Electrochem.*; **31**, 1064 (1995)
- [TAR4] M. R. Tarasevich, Z. R. Karichev, V. A. Bogdanovskaya, E. N. Lubnin, A. A. Kapustin, *Electrochem. Commun.* **7**, 141 (2005)
- [TAY] E. Taylor, E. Anderson, N. Vilambi, *J. Electrochem. Soc.* **139**, L45 (1992)
- [TAY1] E. J. Taylor, M. E. Inman *US 6080504*
- [TAY2] 19. E. J. Taylor, N. Giordano, E. Passalacqua, V. Recupero, M. Vivaldi, G. Wilemski, *Electrochim. Acta* **35**, 1411 (1990)
- [THO] 31. S. D. Thompson, L. R. Jordan, M. Forsyth, *Electrochim. Acta* **46**, 1657 (2001)
- [TIC] E. Ticanelli, J. Beery, S. Gottesfeld, *J. Electroanal. Chem.* **258**, 61 (1989)
- [TOD] T. Toda, H. Igarashi, H. Uchida, M. Watanabe, *J. Electrochem. Soc.* **146**, 3750 (1999)
- [TRA1] S. Trasatti, *J. Of Electroanalytical Chemistry* **39**, 163 (1972)
- [TRA2] S. Trasatti, *Surface Science* **335**, 1 (1995)
- [TRÖ] 29. J. Tröger, K. Lunchwitz, W. Bürger, *J. of Colloid. and Interface Science* **194**, 281 (1997)
- [UCH] M. Uchida, Y. Fukuoka, Y. Sugawara, N. Eda, A. Ohta, *J. Electrochem. Soc.* **143**, 143 (1996)
- [UCH1] M. Uchida, Y. Aoyama, N. Eda, A. Ohta, *J. Electrochem. Soc.* **142**, 12, pp. 4143 (1995)
- [UNW] P.R.Unwin, A.J.Bard, *J. Phys. Chem.*, **95**, 7814 (1991)
- [UMW] Umweltbundesamt <http://www.umweltbundesamt.de>; **2005**
- [URE] M. S. Ureta-Zanartu, M. Montenegro, J. H. Zagal, *Bol. Soc. Chil. Quim.* **46(2)**, (2001)

- [VET] K. Vetter, J. Bachmann, *Phys. Chem.*, **53**, 9 (1967)
- [VIE] W. Vielstich, A. Lamm, H. A. Gasteiger, W.; *Handbook of Fuel Cells*; Wiley-VCH; Vol.2, (2005)
- [WAL] D. J. Wallis, A. M. Keir, E. S. Balmer, D. E. J. Soley, T. Martin, *J. Appl. Phys. Lett.* **85**, 6359 (2004)
- [WAN] X. Wang, I.M. Hsing, *Electrochim. Acta*, **47**, 2981 (2002).
- [WAN1] K. Wang, H.A. Gasteiger, N.M. Markovic, P.N. Ross, *Electrochim. Acta*, **41**, 2587 (1996)
- [WAN2] Wang, Yin, Shi, *Battery Bimonthly* 35 (2005) 70
- [WAN3] Wang, Botha, Liu, Varvaris, Linkov, *Investigation of methanol electrooxidation on PtRuCo/C Catalyst*, ISE 2005
- [WAR1] B. E. Warren, B. L. Averbach, *J. Appl. Phys.*, **21**, 595 (1950)
- [WAR2] B. E. Warren, B. L. Averbach, *J. Appl. Phys.*, **23**, 497 (1952)
- [WAS] S. Wasmus, A. Küver, *J. Electroanal. Chem.*, **461**, 14 (1999)
- [WAT] M. Watanabe, M. Uchida, S. Motoo, *J. Electroanal. Chem.*, **199**, 311 (1986)
- WAT1] M. Watanabe, K. Tsurumi, T. Mizukami, T. Nakamura, P. Stonehart, *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 2659 (1994)
- [WAT2] M. Watanabe, M. Uchida, S. Motoo, *J. Electroanal. Chem.*, **229**, 395 (1987)
- [WAT3] M. Watanabe, H. Sei, P. Stonehart, *J. Electroanal. Chem.*, **261**, 375 (1989)
- [WAT4] 38. M. Watanabe, H. Sei, P. Stoneheart, *J. Electroanal. Chem.* **261**, 375 (1989)
- [WEA] R. C. Weast, M. J. Astle, *Handbook of Chemistry and Physics* **59**, CRC Press, Inc., Florida (1979)
- [WEN] R. N. Wenzel, *Indust. Engin. Chem.*, **28**, 988 (1936).
- [WEN1] 26. R. N. Wenzel, *J. Phys. Colloid Chem.* **53**, 1466 (1949)
- [WIE] A. Wieckowski, M. Rubel, C. Gutierrez, *J. Electroanal. Chem.*, **382**, 97 (1995)
- [WIL] M. S. Wilson, J. A. Valerio, S. Gottesfeld, *Electrochim. Acta*, **40**, 355 (1995)
- [WIN] C. P. Winlove, K. H. Parker, R. K. C. Oxenham, *J. Electroanal. Chem.*, **170**, 293 (1984)
- [WRO] H.S. Wroblowa, C.P. Yen, G. Razumney, *J. Electroanal. Chem.*, **69**, 195 (1976)
- [WUR] R. Wurster, L-B-Systemtechnik, *Hydrogen and Fuel Cell Futures – the transition to sustainable transport energy*; (Australia) (2004)
- [YAM] 28. G. Yamauchi, J. D. Miller, H. Saito, K. Takai, H. Takazawa, T. Ueda, *Materials Transactions JIM* **37**, 721 (1996)
- [XU] C. Xu, L. Cheng, P. Shen, Y. Liu, *Electrochem. Commun.* **9**, 997 (2007)
- [XU1] C. Xu, Y. Liu, D. Yuan, *Int. Electrochem. Sci.* **2**, 674 (2007)
- [XU2] C. Xu, P. K. Shen, X. Ji, R. Zeng, Y. Liu, *Electrochem. Commun.* **7**, 1305 (2005)
- [YEA] E. Yeager; *J. of Molecular Catalysis* ,**38**, 5 (1986)
- [YEA1] E. Yeager; *Electrochim. Acta* ,**29**, 1527 (1984)
- [YOU] T. Young; *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* ,**95**, 65 (1805)
- [ZHA] D. Y. Zang, Z. F. Ma, G. Wang, K. Konstantinov, X. Yan, H.K. Liu; *Electrochem. Solid State Lett.* ,9(9), A423 (2006)
- [ZHA1] T. S. Zhao, K.-D. Kreuer, Trung Van Nguyen, *Advances in Fuel Cells*, pp.73, Vol. 1, Elsevier

- [ZHO] C. Zhong, J. Luo, M.M. Maye, L. Han, N. Kariuki, *Nanostructured Gold and Alloys for Fuel Cell Catalysis*, (State University of New York)
- [ZHU] K. Zhu, Y. Chen, *Chin. J. Power Sources* **28** (3), 188 (2004)
- [ZIE] A. Zielonka, H.A. Jehn.; *Galvanische Schichten*; expert-verlag; Vol.3; (2004)

A 6 Veröffentlichungen

Patente:

Verfahren zur elektrochemischen Abscheidung von Katalysatorpartikeln auf kohlefaserhaltigen Substraten sowie Vorrichtung dafür

V. Keller, H. Natter, R. Hempelmann, M. Lopez *EP 1 961 841 A1* (2007)

Elektrochemische Deposition nanokristalliner Partikel auf ultrahydrophoben Materialien aus kohlefreien Precursorschichten

V. Keller, H. Natter, R. Hempelmann, *DE 102 007 033 753.3* (2007)

Posterbeitrag:

Transforming gas diffusion layers directly into gas diffusion electrodes or PEMFC by in-situ-electrodeposition

V. Keller, J. Mitzel, H. Natter, R. Hempelmann, 59 th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, Seville, Spain (2008)

Vortrag:

From gas diffusion layers to gas diffusion electrodes by electrodeposition

V. Keller, J. Mitzel, S. Lauria, H. Natter, R. Hempelmann
Electrochemistry: Crossing boundaries, GDCh, Giessen (2008)

A 7 Danksagungen

An dieser Stelle möchte ich allen danken, die zum Gelingen meiner Dissertation beigetragen haben.

Herrn Prof. Dr. Rolf Hempelmann danke ich für die interessante Themenstellung und großzügige Unterstützung während meiner Arbeit. Weiterhin möchte ich mich für die Bereitstellung erstklassiger experimenteller Ausrüstung bedanken, die das Gelingen meiner Dissertation möglich machte.

Herrn Dr. Harald Natter möchte ich danken für seine Geduld bei meinen unzähligen Fragen. Ohne seine Anregungen und Tips hätte ich sicher weitaus weniger Ergebnisse erbracht.

Ich danke unseren Industriepartnern für die fachlich kompetente Betreuung und für die finanzielle Unterstützung.

Ebenso danke ich der Firma IZES, insbesondere Herrn Michael Brand und Herrn Bodo Groß für die Unterstützung.

Des weiteren danke ich Frau Sylvia Kuhn für die schönen TEM- und REM-Aufnahmen und vor allem für ihre täglich ansteckende gute Laune.

Danke an Herrn Dieter Münch für die dauernden Reparaturarbeiten an meinen Elektroden und die liebe Betreuung in Dudweiler.

Ganz besonders danke ich Herrn Rudolf Richter aus dem Arbeitskreis Professor Maier für die unzähligen technischen Zeichnungen zur Anfertigung der Reaktoren.

Ebenso danke ich Herrn Josef M. Wilhelm für die vielen kleinen aber wichtigen Dinge, die man immer wieder braucht und immer bei ihm bekommt.

Ich danke der gesamten Werkstatt für die Umsetzung sämtlicher Sonderwünsche, die für meine Versuchsanordnungen nötig waren.

Vielen Dank an Silvia Lauria, Janine Gajdzik, Oleksandra Yevtushenko und Jens Mitzel für die Teststandmessungen und dem Spaß bei der angewandten Panikforschung in unserer kleinen Brennstoffzellenabteilung.

Danke an Frau Petra Theobald, die mich immer mit Büromaterial versorgte und mir bei wichtigen Formularen half.

Ebenso herzlich danken möchte ich allen Mitgliedern des Arbeitskreises für das hervorragende Arbeitsklima.

Ein besonderer Dank gilt meinen Eltern, die mich während meines Studiums immer unterstützt und mir Mut gemacht haben.

Und schließlich noch vielen Dank an Uwe, der mich immer unterstützt und mir immer zugehört hat.

A 8 Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Die aus anderen Quellen oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angabe der Quelle gekennzeichnet. Die Arbeit wurde bisher weder im In- noch Ausland in gleicher oder ähnlicher Form in einem Verfahren zur Erlangung eines akademischen Grades vorgelegt.

Saarbrücken, den 17. März 2009

Vivien Keller