

---

# **Entwicklung und Anwendung eines Mikroelektrodenarrays für die Kombinatorik in der Elektrochemie**

Inaugural – Dissertation  
zur  
Erlangung des Doktorgrades der  
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

vorgelegt von

**Michael Pulina**

aus Krefeld

Düsseldorf 2003

---

Gedruckt mit der Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

Referent: Prof. Dr. J.W. Schultze

Korreferent: Prof. Dr. M. Braun

Tag der mündlichen Prüfung: 03.02.04

---

***„In uns selbst liegen die Sterne unseres  
Glücks“***

---

(Heinrich Heine)

## **Eigene Vorträge**

- 53th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry 2002  
*„Multifunctional combinatorial electroanalysis: Application of an electrochemical microcell for sample preparation and characterization“*
- GDCh-Jahrestagung 2001 der GDCh-Fachgruppe Angewandte Elektrochemie (Würzburg)  
*„Verwendung von Mikroelektrodenarrays in der Materialforschung“*  
(Postervortrag)
- mehrere Poster und Vorträge im Verbundprojekt NaKaB (Nanokatalysatoren für die DMFC) und Elminos (Elektrochemische Mikro- und Nanotechnologie)

---

Diese Arbeit wurde am Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf unter der Anleitung von Prof. Dr. J.W. Schultze angefertigt.

## **Danksagung:**

Mein erster Dank gilt meinen Eltern, da ohne ihre Unterstützung diese Arbeit nicht hätte erstellt werden können.

Ich danke Herrn Prof. Dr. J.W. Schultze für die zahlreichen fachlichen Diskussionen in angenehmer Atmosphäre und für das Vertrauen, das er in mich gesetzt hat. Des Weiteren danke ich Herrn Prof. Dr. J.W. Schultze für die großzügigen Freiräume bei der thematischen und methodischen Gestaltung dieser Arbeit.

Weiterhin möchte ich danken:

All den Freunden, welche mir schon seit Jahrzehnten ein stabiles Rückgrat geben.

Dipl.-Ing. (FH) M. Schramm für die fachlich sehr gute Betreuung in Bezug auf die Messtechnik, sowie für die permanente Gesprächsbereitschaft.

Allen Mitarbeitern des Institutes für die permanente Gesprächsbereitschaft

---

---

	<b>Inhaltsverzeichnis</b>	
<b>1</b>	<b>Einleitung.....</b>	<b>1</b>
1.1	Allgemein.....	1
1.2	Zielsetzung.....	2
<b>2</b>	<b>Theorie.....</b>	<b>4</b>
2.1	Kombinatorik in der Materialforschung.....	4
2.2	Prinzip und System DMFC.....	6
2.3	Anwendung der Kombinatorik in der Elektrochemie.....	10
<b>3</b>	<b>Experimente.....</b>	<b>12</b>
3.1	Proben und Probenvorbereitung.....	12
3.2	Methoden.....	13
3.3	Fehlerbetrachtung.....	17
3.4	Arbeitssicherheit und Entsorgung.....	18
<b>4</b>	<b>Konstruktion und Kalibrierung des Arrays.....</b>	<b>21</b>
4.1	Konstruktion des Elektrodenarrays.....	22
4.2	Kalibrierung des Mikroelektrodenarrays.....	30
4.3	Demonstration der Kombinatorik mit dem Mikroelektrodenarray.....	34
4.4	Kombinatorische Charakterisierung von Nanokatalysatoren.....	47
4.5	Variabilität.....	49
<b>5</b>	<b>Anwendung in der Materialforschung.....</b>	<b>51</b>
5.1	Herstellung der Nanokatalysatoren.....	53
5.2	Reduktion der oxidischen Nanokatalysatoren.....	54
5.3	Schichtdickenbestimmung der Katalysatorproben.....	56
5.4	Ergebnisse des High-Throughput-Screenings an Nanokatalysatoren.....	59
5.5	Transportprozesse in der Katalysatorschicht.....	71
5.6	Ergebnisse des High-Throughput-Screenings an CCM's.....	73
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung.....</b>	<b>75</b>
6.1	Kombinatorik in der Elektrochemie.....	75
6.2	Charakterisierung von Nanokatalysatoren für die DMFC.....	78
<b>7</b>	<b>Anhang.....</b>	<b>80</b>
7.1	Literaturverzeichnis.....	80
7.2	Verzeichnis der verwendeten Symbole und Abkürzungen.....	82
7.3	Verfahrensdiagramme und Versuchsmatrizes.....	84
7.4	Gleichungsliste.....	86
7.5	Technische Zeichnungen (Mikroelektrodenarray).....	87

---

---

---

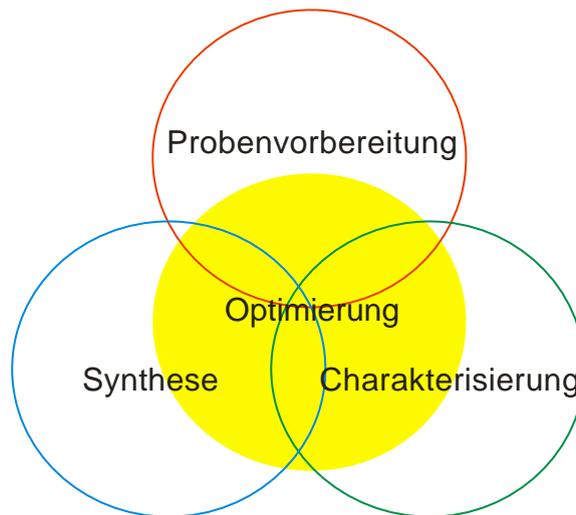
# 1 Einleitung

## 1.1 Allgemein

In den letzten Jahren hat die kombinatorische Chemie außerordentliche Beachtung gefunden [Lan97]. Die erste Veröffentlichung zu diesem Thema publizierte Hanak 1970, um superleitende Materien zu charakterisieren. Erst 25 Jahre später benutzte Schultz ebenfalls eine kombinatorische Methodik, um 128 Komponenten in einer High-Throughput-Screening-Phase zu untersuchen. Hier wurden immer Feststoffe untersucht. Eine weitere Technologie ergab sich durch das Ink-Jet-Verfahren. Dieses beschreibt die Auftragung einer flüssigen Substanz auf einen Probenträger. Die Firma Symyx begann mit der Herstellung kombinatorischer Apparaturen. Ein Beispiel ist ein Massenspektrometer, welches ein gesamtes Array erfassen kann. W.F. Maier setzte die Kombinatorik im Bereich der Materialforschung [Mai99] mit dem Schwerpunkt der Katalyse ein. Hier erfolgte die Charakterisierung über eine thermische Analyse (Wärmetönung). In analoger Vorgehensweise wurden weitere kombinatorische Methodiken erstellt. Im wesentlichen ist in Methoden zu unterscheiden, in denen der Schwerpunkt auf Synthese (organische und anorganische Systeme) ,Analyse (Wärmetönung, optische Charakterisierung, IR-Untersuchungen) oder Prozessen (dynamische Kombinatorik [Ott03]) beruht. [Tet97] [Fuj99] [Xia95] [Sun97] [Ors99] [Hin99] [Bor99] [Dan97] [Dan98] [Akp98] [Bou98] [Mur98] [Sig98] [Red98].

Eine mögliche Anwendung des Konzepts der kombinatorischen Chemie liegt in dem Bereich der Brennstoffzellenforschung. Auch hier wäre es von Vorteil, mit einem kombinatorischen Konzept, welches ein High-Troughput-Screening beinhaltet, in kurzer Zeit viele Substanzen untersuchen zu können.

Die Kombinatorik in der Chemie lässt sich in ihrer Zusammensetzung (Abb.1.1.1) durch die Punkte Probenvorbereitung, Synthese und Charakterisierung beschreiben. Die Zielsetzung einer kombinatorischen Methode liegt in der Material- und Zeitersparnis. Dadurch können Optimierung eines Systems wesentlich effizienter durchgeführt werden.



**Abb.1.1.1** Zusammensetzung bzw. Prinzip der Kombinatorik in der Chemie

## 1.2 Zielsetzung

Das Ziel der vorliegenden Arbeit liegt in der Entwicklung einer kombinatorischen elektrochemischen Analyse mit Anwendung für Nanokatalysatorsysteme für die DMFC. Dabei soll eine möglichst schnelle und materialsparende Methodik eingesetzt werden. Dadurch ergeben sich folgende Teilaufgaben:

- a) Im Bereich der Elektrochemie wurde bereits die Mikrokapillarzelle [Loh97] eingeführt, welche es ermöglicht, Messungen auf kleinen Flächen durchzuführen. Dadurch ist die Voraussetzung einer materialeinsparenden Methodik gegeben. Um jedoch kombinatorische Messungen durchführen zu können, ist es notwendig, ein Mikroelektrodenarray zu konzipieren. Aus diesem Grund steht die technische Aufgabe durch die Konstruktion und Testung im Vordergrund. Im Vergleich zu bekannten Methoden soll in dieser Arbeit ein neues Konzept für mikroelektrochemische Messungen [Sch99] bei Mehrstufenprozessen realisiert werden. Dieses sollte aufgrund der freien Parameterwahl multifunktional sein, um integrale und differenzierbare Experimente vornehmen zu können. Die experimentelle Durchführung kann innerhalb einer Matrix zu mehrdimensionalen Ergebnissen führen. Nach erfolgter Kalibrierung (Flächendefinition, Temperatur, Sauerstoffausschluss etc.) des Mikroelektrodenarrays kann dieses in der Materialforschung erprobt werden (hier Nanokatalysatoren für die DMFC).

---

**b)** Es werden Nanokatalysatoren durch ein High-Throughput-Screening charakterisiert. Dieses basiert auf der Verwendung der Mikrokapillarzelle und des Mikroelektrodenarrays. Das High-Throughput-Screening beruht dabei auf der Methode der Zyklovoltametrie und der Anwendung von Pulsprogrammen. Des Weiteren sind diese Ergebnisse für die Erstellung einiger Modelle zu nutzen, um alle möglichen Einflüsse bzgl. der DMFC beschreiben zu können [Arg00]. Dabei ist der technische Anspruch zu berücksichtigen, welcher sich durch die Abhängigkeiten der Parameter Temperatur, Konzentration des Elektrolyten und Beladung mit Edelmetall, den Einfluss der Trägermaterialien und Membranen, sowie der Transportprozesse innerhalb dieser Schichten ergibt.

---

## 2 Theorie

### 2.1 Kombinatorik in der Materialforschung

Für die Probenvorbereitung ist es wichtig, einen für die jeweilige Methodik geeigneten Probenträger zu verwenden. Um dabei kombinatorische Experimente durchführen zu können, muss dieser Probenträger über eine multiple Anzahl von Messpunkten verfügen. Des Weiteren ist es für eine Vollautomatisierung einer kombinatorischen Methodik von Vorteil, die Anordnung dieser einzelnen Probenkörper periodisch zu konzipieren. Außerdem können durch den Aufbau eines Arrays verschiedene Aspekte bzgl. der zu untersuchenden Gradienten berücksichtigt werden. Die Anzahl dieser vom Probenträger vorgegebenen Variablen entscheidet bei der weiteren Durchführung kombinatorischer Experimente über die  $n$  Dimensionen der Ergebnismatrix. Um nicht nur systematisch vergleichbare Werte zu erzielen, müssen die Elektrodenflächen reproduzierbar und das zu messende System bzgl. auftretender Fehlerquellen durch die Anordnung untersucht und kalibriert werden. Dies wiederum ermöglicht es, weitestgehend Absolutwerte zu erhalten. Eine Miniaturisierung der einzelnen Messkomponenten erlaubt es, mit möglichst geringem Materialaufwand zu den erforderlichen Erkenntnissen zu gelangen.

Eine Charakterisierung der Materialien mittels eines kombinatorischen Prinzips lässt sich durch eine sogenannte Versuchsmatrix (Abb.2.1.1) erfassen. Die Parameter  $x$  und  $y$  könnten hier z.B.  $x = \text{Beladung } m_{(\text{Pt})}[\text{mg}/\text{cm}^2]$  und  $y = c_{(\text{MeOH})} [\text{mol}/\text{L}]$  sein.

X1Y1	X1Y2	X1Y3	X1Y4
X2Y1	X2Y2	X2Y3	X2Y4
X3Y1	X3Y2	X3Y3	X3Y4

**Abb.2.1.1** Beispiel einer Versuchsmatrix

Mit Berücksichtigung der verschiedenen Parameter, welche durch das Mikroelektrodenarray und die zuvor erfolgte Präparation hinzukommen, ist leicht ersichtlich, dass die Möglichkeit eines Produzierens einer mehrdimensionalen Matrix (Abb.2.1.2) besteht. Hier ist ein Parameter  $z$  hinzugefügt worden. Dieser könnte z.B. der Temperatur entsprechen. Des Weiteren werden hier nun auch mehr Messpunkte

---

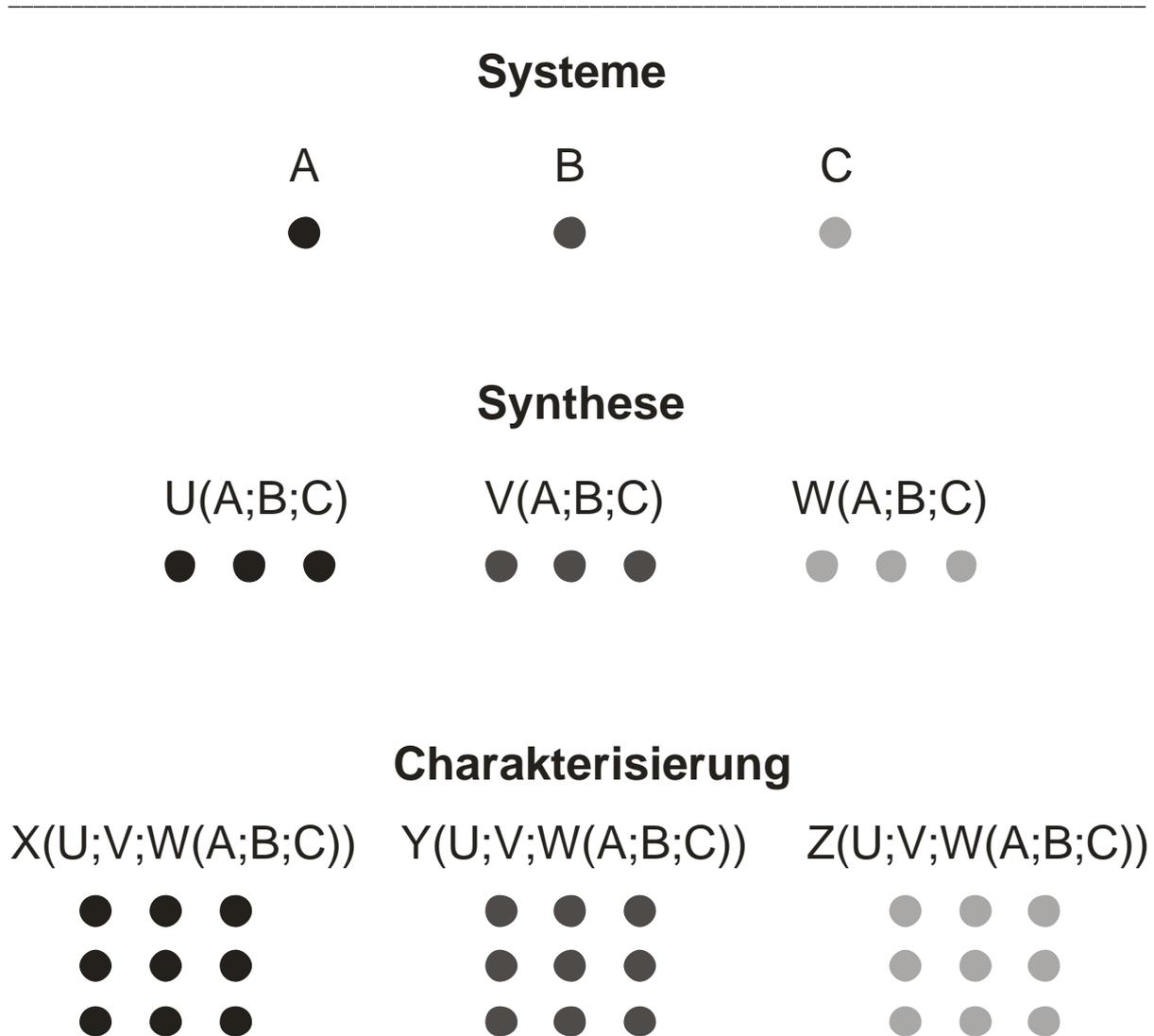
benötigt, um keine Information im Vergleich zu der zweidimensionalen Versuchsmatrix zu verlieren.

X1Y1Z1 X1Y1Z2 X1Y2Z1 X1Y2Z2...Y3/Y4  
X2Y1Z1 X2Y1Z2 X2Y2Z1 X2Y2Z2...Y3/Y4  
X3Y1Z1 X3Y1Z2 X3Y2Z1 X3Y2Z2...Y3/Y4

**Abb.2.1.2** Beispiel einer mehrdimensionalen Versuchsmatrix

Aus solchen Ergebnissen resultiert eine Datenbank. In dieser werden alle Ergebnisse zusammengetragen und miteinander verglichen bzw. addiert, um alle für die jeweilige Thematik wichtigen Ergebnisse zusammenzufassen. Im Schwerpunkt werden diese Ergebnisse zu der Optimierung eines Systems verwendet. Ein weiterer Punkt ist die Möglichkeit, Rückschlüsse auf die Modelle für das zu charakterisierende System zu erstellen.

Das Kernstück des Konzeptes der kombinatorischen Chemie wird durch das Splitten und Weiterverwenden von Komponenten bzw. variierbaren Parametern erreicht (Abb.2.1.3). Da in der Anwendung des Mikroelektrodenarrays der Schwerpunkt auf der elektrochemischen Analyse liegt, wird in dieser Arbeit die Vielzahl der Ergebnisse durch die Variabilität des Arrays realisiert.

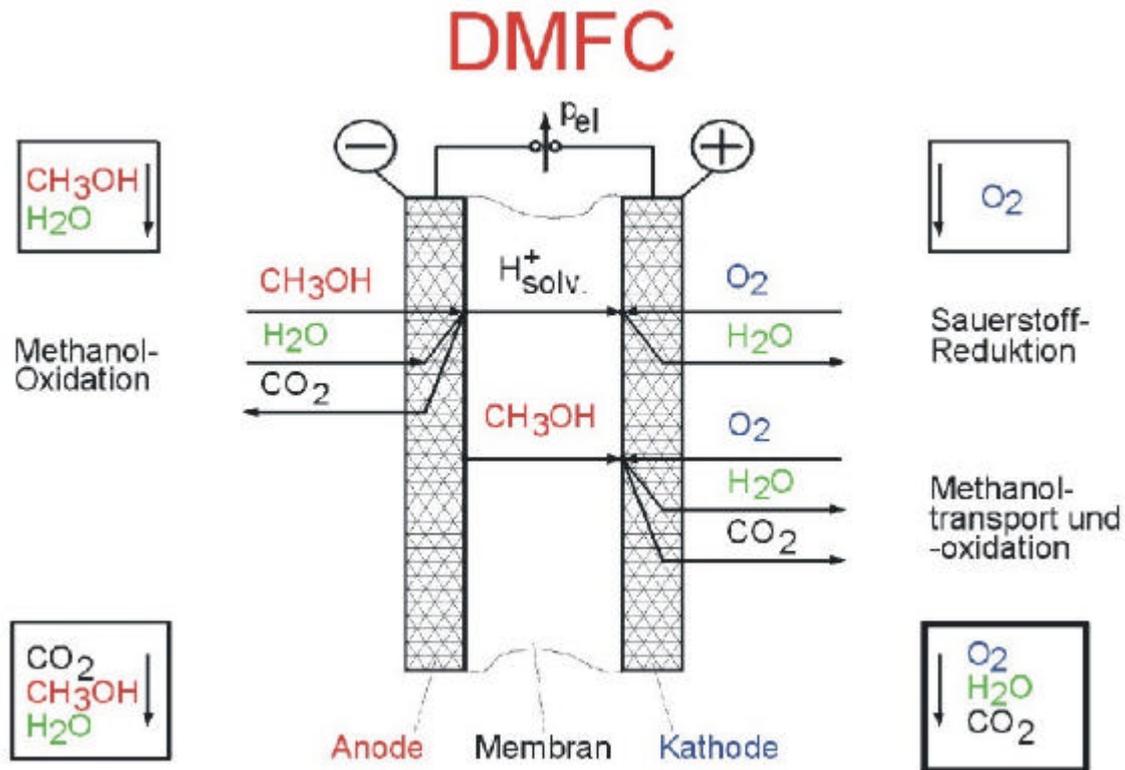


**Abb.2.1.3** Kernstück des kombinatorischen Konzeptes

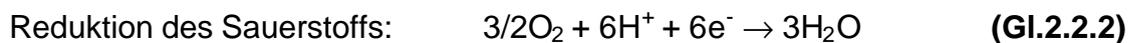
## 2.2 Prinzip und System DMFC

Brennstoffzellen sind elektrochemische Energieerzeuger, die ohne den Umweg über die Wärme, direkt aus einer chemischen Verbindung, Elektrizität erzeugen. Sie können auch als gasbetriebene Batterien, die durch kalte, elektrochemische Verbrennung eines Gases (Wasserstoff) oder hier einer Flüssigkeit (Methanol) als Gleichspannungserzeuger, bezeichnet werden [Tre99] [Tri96]. (s. Abb.2.2.1) Die Brennstoffzelle besteht aus zwei Elektroden, die mit Wasserstoff (aus Methanol) bzw. mit Sauerstoff versorgt werden müssen, und einer dazwischen liegenden Trennschicht, dem Elektrolyten. Dieser Elektrolyt ist notwendig, damit sich die Gase nicht mischen und nicht in direkten Kontakt treten können.

Neben der geringen Schadstoffemission haben Brennstoffzellen des Weiteren den Vorteil eines extrem hohen Wirkungsgrades von 40-65%. Die erzielbaren Wirkungsgrade liegen damit um 10-20% höher im Verhältnis zu konkurrierenden Techniken. Durch die Aneinanderreihung mehrerer, einzelner Brennstoffzellen erhält man einen modularen Aufbau, auch Stack genannt.

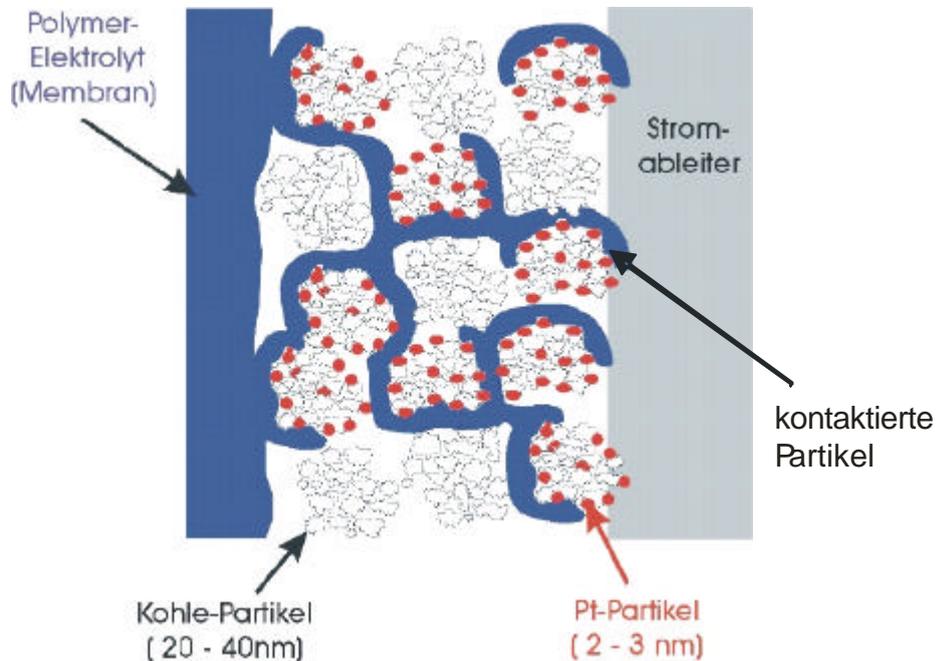


**Abb.2.2.1** Aufbau einer DMFC



Wird hier Pt als Katalysator verwendet, so kommt es nach Gleichung 2.2.1 zu einem Zwischenprodukt von CO und COH [Leg01] [Div98]. Das Kohlenmonoxid inhibiert die Pt-Oberfläche, so dass die Reaktion wie oben beschrieben schnell an Wirkungsgrad verliert. Jedoch können durch binäre Systeme wie z.B. PtRu-Legierungen diese Vergiftungserscheinungen an der Oberfläche reduziert bzw. vermieden werden. Dies lässt sich auf die Bildung von reaktiven Metallhydroxidbelegungen zurückführen.

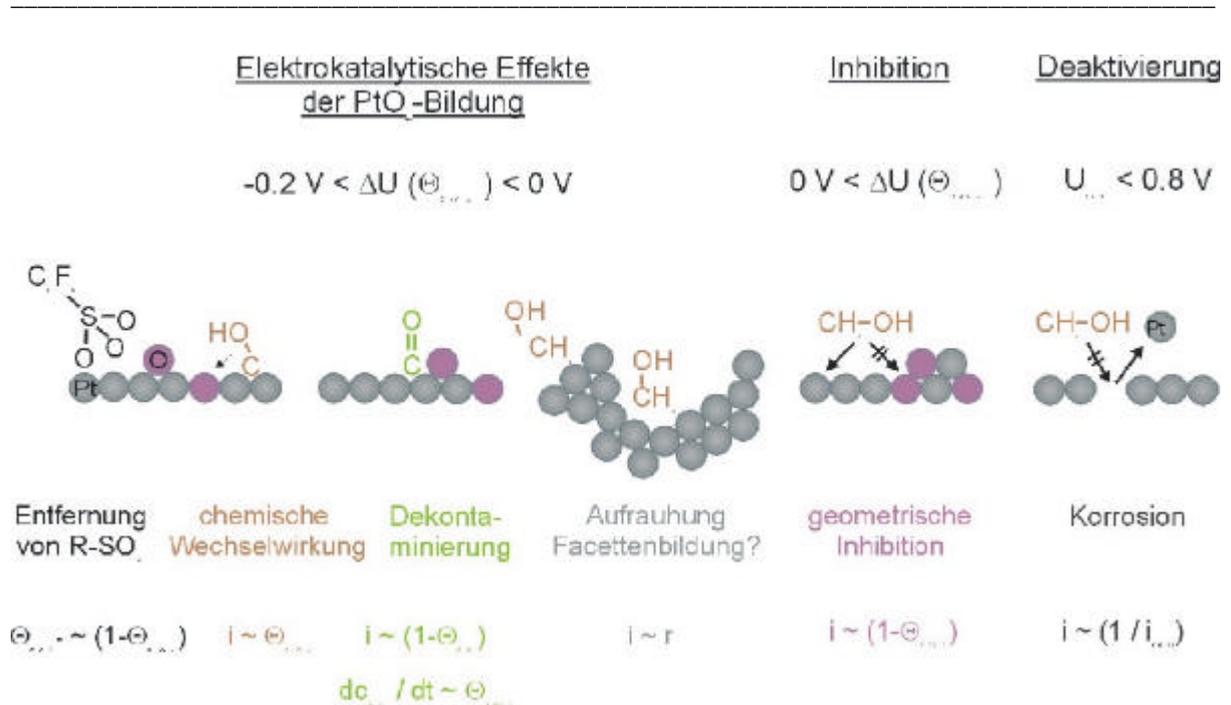
Die Verluste innerhalb der Brennstoffzelle sind durch den ohmschen Verlust und die anodische und kathodische Überspannung gegeben. Unter Berücksichtigung dieser Punkte ist noch die Struktur der MEA genauer zu erörtern (Abb.2.2.2). Hier ist ein Aufbau einer MEA auf dem Stand von 1999 wiedergegeben.



**Abb.2.2.2** Aufbau einer MEA (Stand 1999)

Auffällig ist, dass viele Pt-Partikel innerhalb der MEA nicht kontaktiert sind. Der Katalysator benötigt einen elektrischen und ionischen Kontakt. Wenn einer dieser Kontakte fehlt, ist der Katalysator wirkungslos. Dies ist ein wesentlicher Grund für einen Leistungsverlust der Brennstoffzelle. Ein weiterer Punkt ist der Teilchendurchmesser und der damit korrelierende Oberflächeneffekt. Werden die Partikel möglichst klein eingesetzt, so ist eine Erhöhung der Aktivität der MEA zu erwarten, ohne die Gesamtmasse der Partikel zu verändern.

Die Methanoxidation an den Katalysatorsystemen beinhaltet mehrere zeitgleich verlaufende Prozesse. In der Abb.2.2.4 werden die elektrokatalytischen Effekte, die Inhibition und die Deaktivierung, am Beispiel  $\text{PtO}_x$  schematisch dargestellt.



**Abb.2.2.4** Einflussgrößen der Elektrokatalyse MeOH/Pt [Fin03]

*Elektrokatalytische Effekte:* Die elektrokatalytischen Effekte setzen sich zusammen aus der Entfernung von den funktionellen Gruppen zu dem Reaktanden, der chemischen Wechselwirkung, der Dekontaminierung und der Aufräumung der Metalloberfläche. Der Elektronenaustausch verläuft im Allgemeinen von einer oder zu einer mit der Elektrodenoberfläche wechselwirkenden Substanz.

Funktioniert z.B. eine Reaktion an verschiedenen Elektrokatalysatoren, so hat es sich in der Praxis bewährt, eine mittlere Adsorptionenthalpie zu verwenden, da hier die höchsten Reaktionsgeschwindigkeiten zu beobachten sind. Eine zu geringe Adsorptionenthalpie verhindert die Bindung der zu reagierenden Spezies. Andererseits kann eine zu hohe Adsorptionenthalpie die Desorption verhindern, so dass ein idealer Austausch zwischen Edukt und Produkt nicht entstehen kann. Die Reaktionsgeschwindigkeit  $v_{ad}$  lässt sich durch die Gleichung 2.2.4 beschreiben.

$$v_{ad} = d\Theta/dt = k_{ad}c^0(1-\Theta) \cdot \exp(-\Delta G_{ad}/RT) \quad \text{Gl.2.2.4}$$

Für die Desorption gilt dieser Ausdruck dementsprechend nur mit negativen Vorzeichen (Umkehrprozess).

Des Weiteren kann bereits ohne Änderung der katalytischen Eigenschaften die Reaktionsgeschwindigkeit erhöht werden. Dies kann durch ein Aufräumen der Oberfläche geschehen. Die Stromdichte in Bezug auf die wahre Oberfläche und die

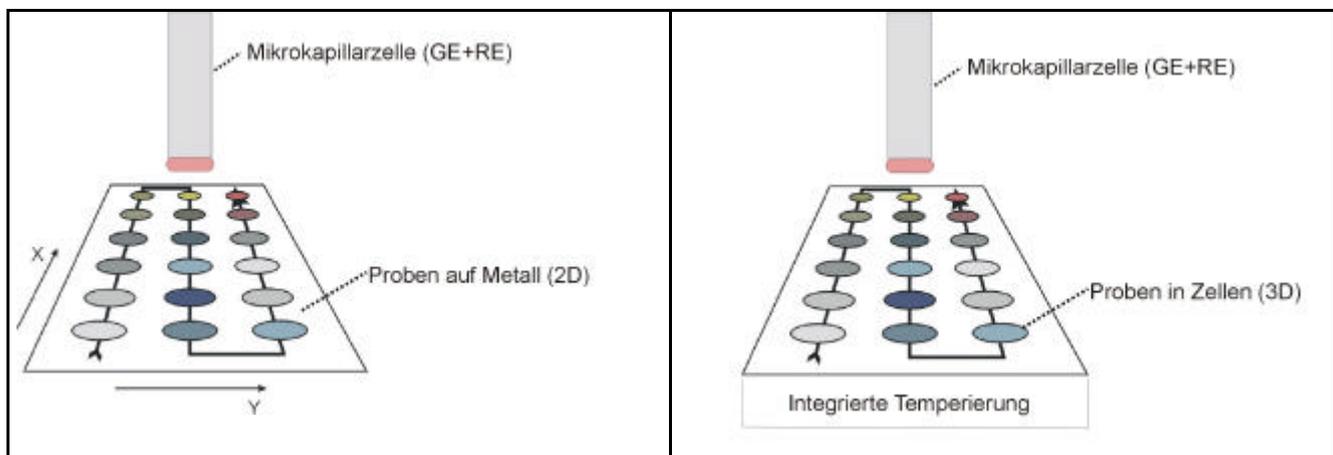
Überspannung bleiben konstant, die auf die geometrische Oberfläche bezogene Stromdichte steigt jedoch bei ausreichendem Stofftransport um den Rauigkeitsfaktor an.

*Inhibition:* Hier ist es den Reaktanden nicht mehr möglich, an ein funktionierendes Reaktionszentrum zu gelangen. Eine weitere Möglichkeit der Inhibition bildet sich auf Grund entstehender Nebenprodukte (hier z.B. Kohlenmonoxid auf Platin) [Lee98] auf dem Elektrodenmaterial, welches für eine weitergehende Reaktion nicht mehr zur Verfügung stehen kann.

*Deaktivierung:* Durch das Entfernen von Metallpartikeln (Korrosion) aus dem Elektrodenverbund in das Elektrolytmedium kann es zu einer Deaktivierung kommen, da diese Anteile der Elektrode nicht mehr kontaktiert und damit inaktiv werden. Alle diese Größen (Abb.2.2.4) tragen zu der Charakterisierung der Methanoloxidation auf Metalloberflächen bei.

### 2.3 Anwendung der Kombinatorik in der Elektrochemie

In Kapitel 2.1 wurden bereits die Möglichkeiten eines kombinatorischen Prinzips dargestellt. Die Realisierung eines kombinatorischen Konzepts kann folglich in zwei Punkten erfolgen. Zum einen in der Synthese und zum anderen in der Analyse (High-Throughput-Screening). Daher ist es in der Anwendung der Kombinatorik in der DMFC-Forschung von hoher Priorität, eine kombinatorische Analyse verwirklichen zu können, um einen maximalen Effekt der Kostenersparnis zu ermöglichen. Zur Umsetzung einer elektrochemischen, kombinatorischen Analyse wurden zwei Konzepte herangezogen (Abb.2.3.1).



**Abb.2.3.1** Konzepte zur kombinatorischen Analyse

---

In der linken Konzeptskizze ist ein Probenträger in Form eines Metallsubstrates dargestellt. Hier kann das zu untersuchende Metall durch einen Oxidgradienten vorbehandelt werden. Anschließend erfolgt das High-Throughput-Screening unter Einsatz der Mikrokapillarzelle. In diesem Fall würde im Schritt der Probenvorbereitung (Synthese) das kombinatorische Konzept eingesetzt werden. Für kombinatorische Experimente an pulvrigen Systemen ergeben sich einige Nachteile. Zum einen ist die Masse des erfassten Katalysators nicht entsprechend der aufgetragenen Menge, da die Katalysatoren nicht definiert aufgetragen werden können. Zusätzlich wäre die Verteilung des Katalysators nicht homogen. Es könnten letztendlich statistische Ergebnisse erzielt werden, welche jedoch nicht absolut betrachtet werden könnten. Aus diesem Grund würde dieses Konzept für planare Systeme bevorzugt.

Die zweite Skizze (Array) wurde in dieser Arbeit bevorzugt, da hier durch die Flächendefinition (in Form von Versuchszellen) die Masse komplett erfasst wird. Weitere Vorteile ergeben sich durch die mögliche Variation der Parameter Temperatur, Fläche und eine bessere Kontrolle der Oberflächeninhomogenität.

### 3 Experimente

#### 3.1 Proben und Probenvorbereitung

Die Mikrokapillarzelle und das Mikroelektrodenarray wurden zur Untersuchung verschiedener Kolloide, welche als Katalysatoren für die DMFC eingesetzt werden sollen, verwendet. Die Herkunft und Geometrie der einzelnen Substrate sind in Tab.3.1.1 zusammengefasst.

**Tab.3.1.1** Zusammenfassung der verwendeten Proben

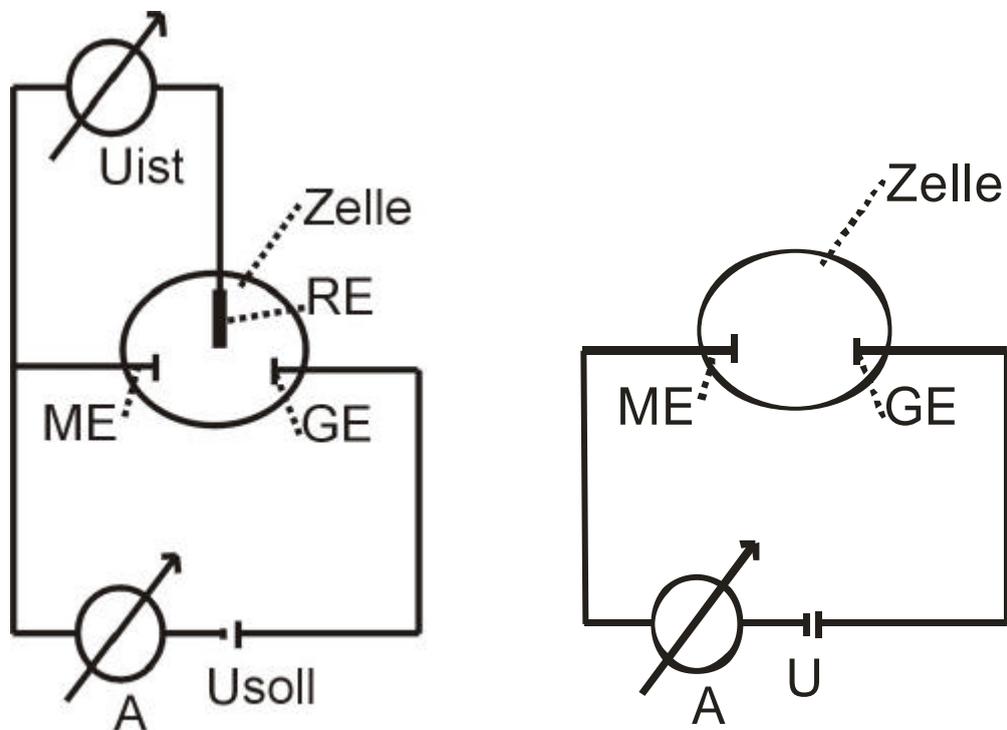
Probentyp	Reinheit (Gew.%)	Form/Behandlung	Herkunft
Gold	99,99%	Blech, Dicke=1mm	Hareus
Gold	99,99%	Draht, $\varnothing=50\mu\text{m}$	Hareus
Kupfer	99,99%	Draht, $\varnothing=50\mu\text{m}$	Hareus
Platin	99,99%	Draht, $\varnothing=50\mu\text{m}$	Hareus
PtO <sub>2</sub> -Nafion	31%Pt	Kolloide, $\varnothing=2\text{nm}$	MPI Mülheim
PtO <sub>2</sub> -Nafion	20%Pt	Kolloide, $\varnothing=2\text{nm}$	MPI Mülheim
PtO <sub>2</sub> -C <sub>(VulcanX)</sub> -Nafion	13%Pt	Kolloide, $\varnothing_{\text{Pt}}=2\text{nm}$ $\varnothing_{\text{Kohlenstoff}}=20-50\text{nm}$	MPI Mülheim
PtO <sub>2</sub> -C <sub>(Printex)</sub> -Nafion	21%Pt	Kolloide, $\varnothing_{\text{Pt}}=2\text{nm}$ $\varnothing_{\text{Kohlenstoff}}=20-50\text{nm}$	MPI Mülheim
PtO <sub>2</sub> -C <sub>(N234)</sub> -Nafion	22%Pt	Kolloide, $\varnothing_{\text{Pt}}=2\text{nm}$ $\varnothing_{\text{Kohlenstoff}}=20-50\text{nm}$	MPI Mülheim
PtO <sub>2</sub> -RuO <sub>x</sub> -C <sub>(VulcanX)</sub> - Nafion	5%Pt 5%Ru	Kolloide, $\varnothing_{\text{Pt Ru}}=3\text{nm}$ $\varnothing_{\text{Kohlenstoff}}=20-50\text{nm}$	MPI Mülheim
PtO <sub>2</sub> -RuO <sub>x</sub> -MoO <sub>x</sub> - C <sub>(VulcanX)</sub> -Nafion	5%Pt 5%Ru 3%Mo	Kolloide, $\varnothing_{\text{Pt RuMo}}=3\text{nm}$ $\varnothing_{\text{Kohlenstoff}}=20-50\text{nm}$	MPI Mülheim
CCM: Kathode: Pt-XC72 Anode: Pt-Ru-Schwarz (Johnson Matthey)	40%Pt	1mgPt/cm <sup>2</sup> 4mg/cm <sup>2</sup>	FZ Jülich

Um neben den Untersuchungen an handelsüblichen Standardsubstraten (Au, Pt, Cu) Messungen der Nanokolloide mit dem Mikroelektrodenarray durchführen zu können, wurden die Katalysatormaterialien in einem Wasser/Aceton-Gemisch (4:1) gelöst und in Form einer Lösung in die Zellen aufgetragen. Diese Proben wurden eingetrocknet, um anschließend, nach Zugabe des Elektrolyten, eine Reduktion zu einer möglichst oxidfreien Form zu erhalten. Details zur Struktur und Konstruktion des Arrays werden in Kapitel 4 beschrieben.

## 3.2 Methoden

### 3.2.1 Elektrochemische Messmethoden

In dieser Arbeit wurden verschiedene elektrochemische Messmethoden in einer Zwei- und Dreielektrodenanordnung eingesetzt. In Abbildung 3.2.1 sind beide Schaltbilder dargestellt. Die Zweielektrodenanordnung wurde für die Cu-Coulometrie (Cu-ME; Elektrolyt=CuSO<sub>4</sub>; s. Kapitel 4.2.4) und die Zellmessungen an **Catalyst Coated Membranes** (CCM; 50µm Golddraht aus der Kapillarzelle für Anodenkontakt; s. Kapitel 5.3) eingesetzt.



**Abb.3.2.1** Schaltbild des Versuchsaufbaus der 3-Elektrodenanordnung (links) und 2-Elektrodenanordnung (rechts)

---

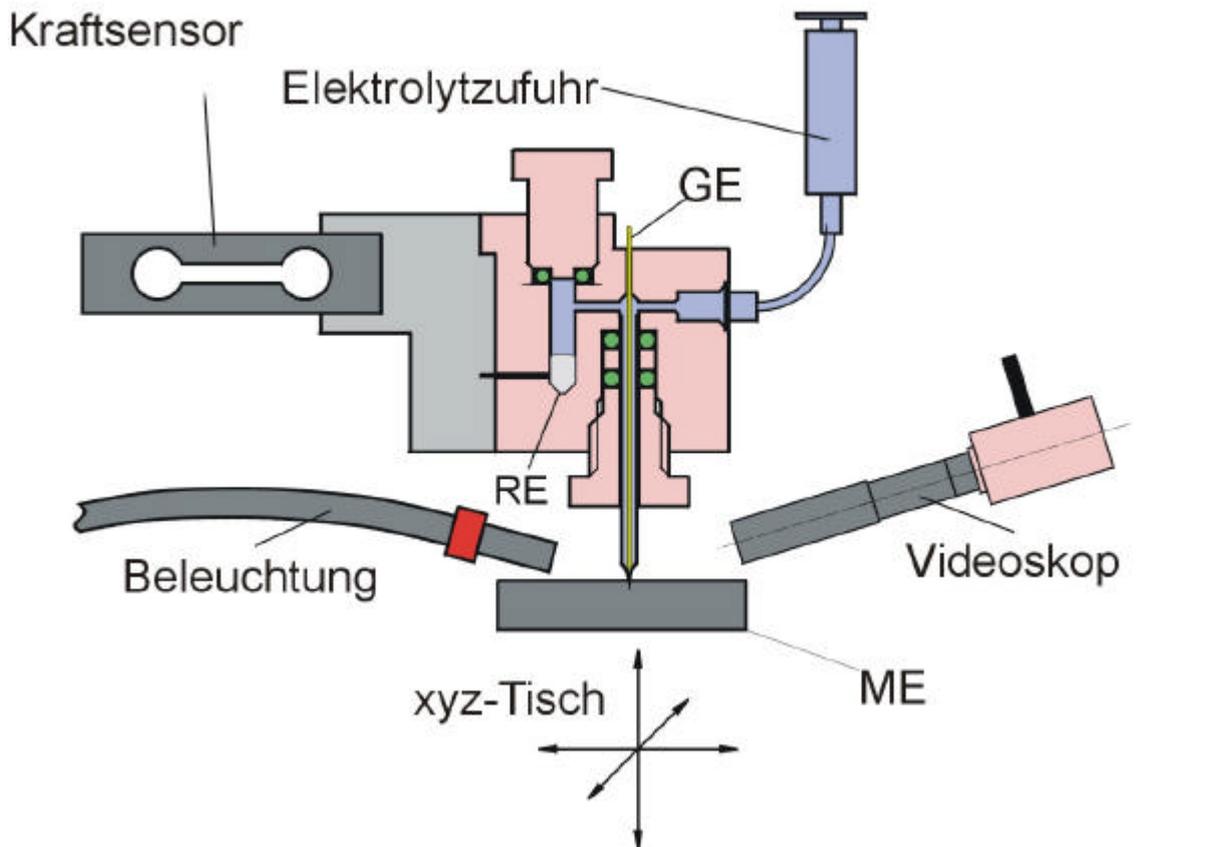
Alle anderen Experimente wurden mit der Dreielektrodenanordnung durchgeführt. Die Messelektrode (ME) war durch die Probe gegeben. Die Gegenelektrode (GE) und die Referenzelektrode (RE) waren in der Mikrokapillarzelle (s. Kapitel 3.2.2) integriert. Zur Potentialeinstellung wurde ein Potentiostat benutzt, dem die Sollspannung mit einem Dreiecksgenerator vorgegeben wurde. Zur Erfassung der Ströme wurde ein Strom-Spannungswandler mit selbstschaltender Messbereichswahl verwendet, dessen 15 Messbereiche eine Auflösung zwischen 200mA/V und 33pA/V besitzen. Diese Systeme wurden alle im Institut von M.Schramm entwickelt. Die Messwerterfassung, sowie die Steuerung des Potentiostaten erfolgte durch einen 386 PC mit A/D-Wandlerkarte (ME30, Meilhaus). Ein im Institut entwickeltes Programm (Osiris) wurde als Messsoftware verwendet. Für die Kapazitätsbestimmungen wurde ein Zweiphasen-Lock-In-Verstärker (HMS Elektronik, Dynatrac 502) mit Funktionsgenerator benutzt. Dieser registriert die Signale des elektrochemischen Systems auf eine dem Potential der Messelektrode überlagerten Sinusspannung mit einer Amplitude von 1mV und einer Frequenz von 1013Hz. Die hier aufgeführten Geräte wurden nach dem jeweiligen Bedarf miteinander verbunden.

Um einen möglichst einfachen Aufbau zu gewährleisten, wurde auf die Verwendung eines Faraday'schen Käfigs verzichtet. Dieser wird im Regelfall zur Vermeidung elektromagnetischer Störeinflüsse benutzt. Dies kann dazu führen, dass bei der Detektion kleiner Ströme, unerwünschte Störströme auftreten. Um dies zu verhindern, wurden alle elektrischen Geräte in der Umgebung des Versuchsaufbaus geerdet. Hinzu kommt, dass die Messungen an den Nanokatalysatoren für die DMFC meist zur Aufnahme großer Ströme führen ( $i_{\max} = \text{ca. } 150 \text{ mA/cm}^2$ ;  $T = 20^\circ\text{C}$ ; Pt-C(VulcanX)-Nafion; s. Kapitel 5.2.2). Lediglich bei der Detektion von Kapazitäten ist mit einer erheblichen prozentualen Beeinflussung zu rechnen. Die technischen Daten sind in Tabelle 3.2.1 wiedergegeben.

**Tab.3.2.1** Technische Daten

Potentiostat	Anstiegszeit > $10^6$ V/s Ausgangsstrom 1 A Spannung 10V
Pulsgenerator	Anstiegszeit > $10^6$ V/s
Dreiecksgenerator	Optionale Vorschubgeschwindigkeit
Logarithmischer Taktgeber	Bandbreite $10^{-3}$ Hz- $10^6$ Hz
Lock-In-Verstärker	HMS-Elektronik / Dynatrac 502

3.2.2 Aufbau und Positionierung der Mikrokapillarzelle



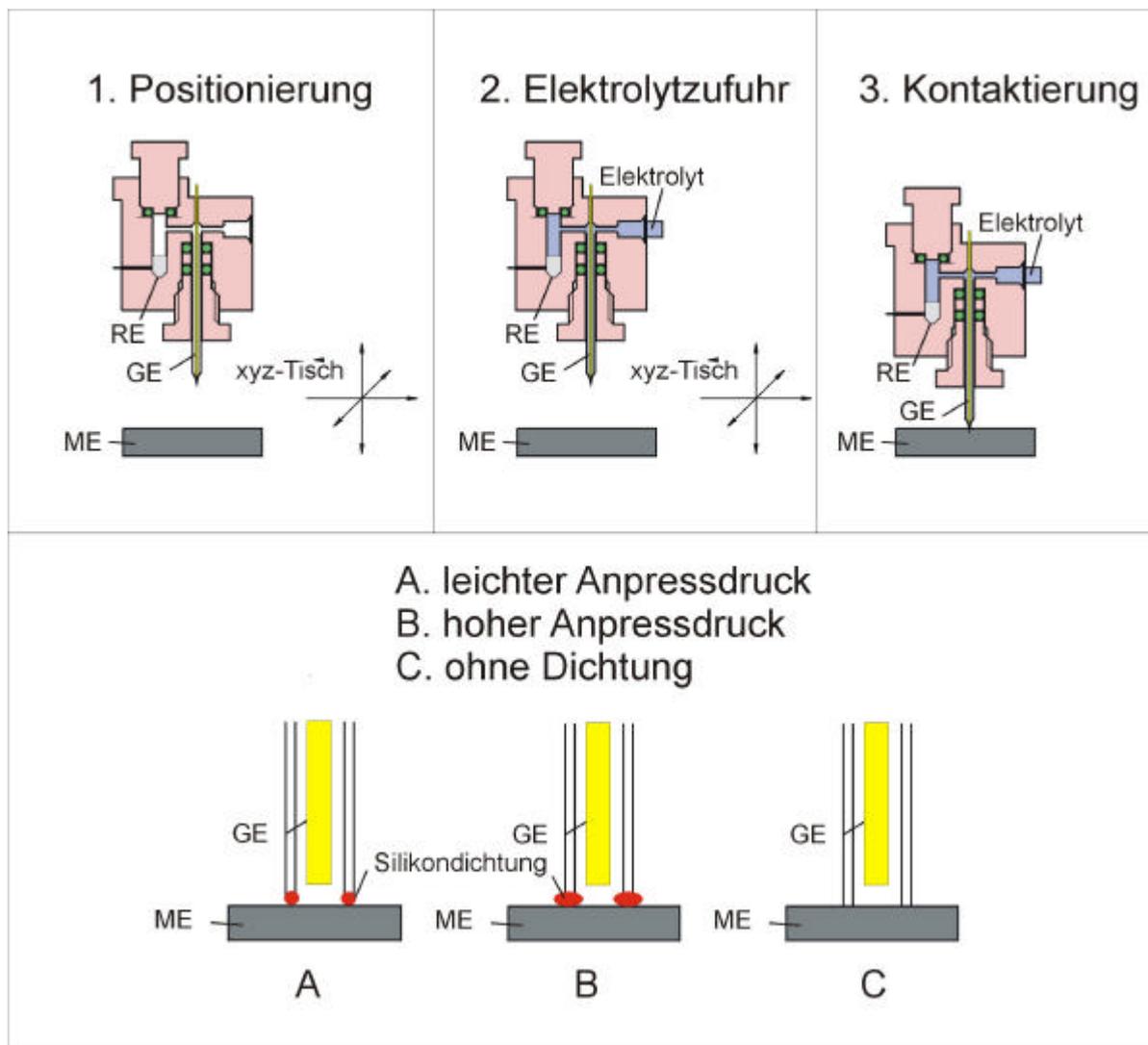
**Abb.3.2.2** Aufbau der Mikrokapillarzelle

Die in Abbildung 3.2.2 aufgeführte Mikrokapillarzelle [Loh00] [Loh01] [Loh02] stellt für die Messungen in dieser Arbeit die GE (Au-Draht oder Cu-Draht mit  $d=50\mu\text{m}$ ) und die RE ( $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ ) dar. Das Mikroelektrodenarray (Abb.4.1.1) wiederum beinhaltet die ME. Der Aufbau des Mikroelektrodenarrays wird in Kapitel 4 genauer beschrieben.

Um die Mikrokapillarzelle beliebig in alle drei Raumrichtungen manipulieren und so frei auf eine Substratelektrode positionieren zu können, wurde die Zelle an eine in xyz-Richtung bewegliche Halterung montiert. Die Schrittweite beträgt minimal 1µm.

Ein Kraftsensor ermöglicht die korrekte Einstellung des Anpressdrucks der Kapillare auf der Oberfläche der zu messenden Probe.

Durch das Anpressen der Silikondichtung (am Ende der Kapillarspitze) wurde die zu bestimmende Fläche durch Isolation definiert. Durch einen definierten Anpressdruck ist die Verformung der Silikonmasse an der Probe von einer Messung zur nächsten reproduzierbar (s. Abb.3.2.3).



**Abb.3.2.3** Verfahrensdiagramm zu der Mikrokapillarzelle

Die Positionierung wiederum ist bei Messungen auf freien Oberflächen durch ein Videoskop überprüfbar, welches durch eine zusätzliche Beleuchtungsquelle

---

unterstützt wird. Im Elektrodenarray ist dies nicht möglich. Durch eine anmontierte Spritze wird jeweils die Kapillarzelle mit Elektrolyt geflutet.

### 3.2.3 Lichtmikroskop

Das Lichtmikroskop wurde zur visuellen Beurteilung der Reproduzierbarkeit der geometrischen Flächen im Mikroelektrodenarray verwendet.

### 3.2.4 Laserprofilometer

Das Laserprofilometer Microfocus UBC 14 der Firma UBM MESSTECHNIK wurde eingesetzt. Es misst die Reflexion einer Probe in einem Punkt mit einer feststehenden Laser-Emissions-Detektions-Einheit. Daher ist es notwendig, eine metallische Oberfläche und nicht eine stark absorbierende Probe zu verwenden. Durch einen xy-Tisch ist es möglich, eine vollautomatisierte Höhenprofilanalyse der Probe durchzuführen. Es können entweder Linienprofile oder Flächenprofile erstellt werden. Die Genauigkeit liegt bei einer gut reflektierenden Probe um ca. 1-2  $\mu\text{m}$ .

## 3.3 Fehlerbetrachtung

Die Genauigkeit der im Ergebnisteil dokumentierten Werte wird durch die Präzision der zur Bestimmung verwendeten Methoden und der experimentellen Versuchsparameter bestimmt. Die folgende Tabelle (Tab.3.3.1) gibt einen Überblick über die jeweiligen Genauigkeiten dieser Methoden und Parameter.

**Tab.3.3.1 Fehlerbetrachtung**

<b>Methode</b>	<b>Parameter</b>	<b>Wertbereich</b>	<b>abs. Fehler</b>	<b>rel. Fehler</b>
Mikrokapillarzelle	Radius	15-500 $\mu\text{m}$	1-5 $\mu\text{m}$	1-10%
Elektrochemie	Potentiostat	0-10V	10mV	-
	Strommesssystem	pA/A	-	1%
	Kapazitäten	$\mu\text{F}$	-	10%
Laserprofilometer	Schichtdicke	0-500 $\mu\text{m}$	1 $\mu\text{m}$	-

### 3.4 Arbeitssicherheit und Entsorgung

Zur Herstellung der Elektrolyte und Lösungen wurden handelsübliche, analysenreine Chemikalien (p.A.) und voll entionisiertes Wasser verwendet. Dieses wurde durch eine Millipore-Anlage bis auf einen Leitwert von  $\kappa = 0,06 \mu\text{S}/\text{cm}^2$  gereinigt. Die anschließende Entsorgung der Chemikalien erfolgte gemäß den geltenden Richtlinien. Elektrolyte, welche schwach alkalische oder schwach saure Substanzen enthielten, wurden nach erfolgter Neutralisation in die Kanalisation überführt. Organische Lösungsmittel wurden dagegen in die dafür vorgesehenen Behälter überführt. Anschließend erfolgte die Übergabe zu der zentralen Entsorgung. In der Tabelle 3.4.1 sind alle in dieser Arbeit verwendeten gefährlichen Substanzen mit Hinweisen zur Arbeitssicherheit zusammengefasst. Die Erläuterungen bzgl. der Gefahrensymbole, der Gefahrenhinweise und der Sicherheitshinweise sind den folgenden Tabellen (Tab.3.4.2-Tab.3.4.4) zu entnehmen.

**Tab.3.4.1** Eingesetzte Gefahrstoffe

Substanz	Reinheit	Hersteller	Gefahrenklasse	Hinweise	Ratschläge
Aceton	p.A	Fluka	F	R 11	S 9-16-23,2-33
Ethanol	p.A	Riedel-de Haen	Xn, F	R 11	S 7-16
Methanol	p.A	Riedel-de Haen	T, F	R 11- 23/25	S 7-16-24- 45
Schwefelsäure	p.A	ZCI <sup>1)</sup>	C	R 35	S 2, 26, 30
Natriumsulfat	p.A	ZCI <sup>1)</sup>		R 20/21/22- 36/37/38	S 26-37/38
Kupfer-II-sulfat Pentahydrat	p.A	ZCI <sup>1)</sup>	Xn	R 20/21/22- 36/37/38- 40-41	S 44-26-28- 36/37/39
Quecksilber	p.A.	ZCI <sup>1)</sup>	T	R 23/25	S 7, 44
Quecksilber-I- sulfat	p.A.	Merck	T+	R 26-28, 33	S 1 / 2, 13, 28, 45

1) Zentrales Chemikalienlager der Universität Düsseldorf

**Tab.3.4.2** Gefahrensymbole

C	ätzend
F	leicht entzündlich
T	giftig
T+	sehr giftig

**Tab.3.4.3** Gefahrenhinweise

R 11	Leicht entzündlich
R 20/21/22	Gesundheitsschädlich beim Einatmen, Berührung mit der Haut und beim Verschlucken
R 23/25	Giftig beim Einatmen und Verschlucken
R 26-28, 33	Sehr giftig beim Einatmen, Berührung mit der Haut und beim Verschlucken
R 35	Verursacht schwere Verätzungen
R 36/37/38-40-41	Reizt die Augen, Haut und Organe, Verdacht auf krebserregende Wirkung, Gefahr ernster Augenschäden.

**Tab.3.4.4** Sicherheitshinweise

S 2, 26, 30	Darf nicht in die Hände von Kindern gelangen. Bei Berührung mit den Augen sofort gründlich mit Wasser abspülen und Arzt konsultieren. Niemals Wasser hinzugeießen.
S 2-33	s.o. . Behälter dicht geschlossen und kühl lagern. Behälter trocken und luftdicht halten. Von anderen Substanzen fernhalten, von Hitze und brennbaren Stoffen fernhalten. Berührung und Verschlucken, sowie das Einatmen ist zu vermeiden. Niemals Wasser hinzugeben, niemals in die Kanalisation gelangen

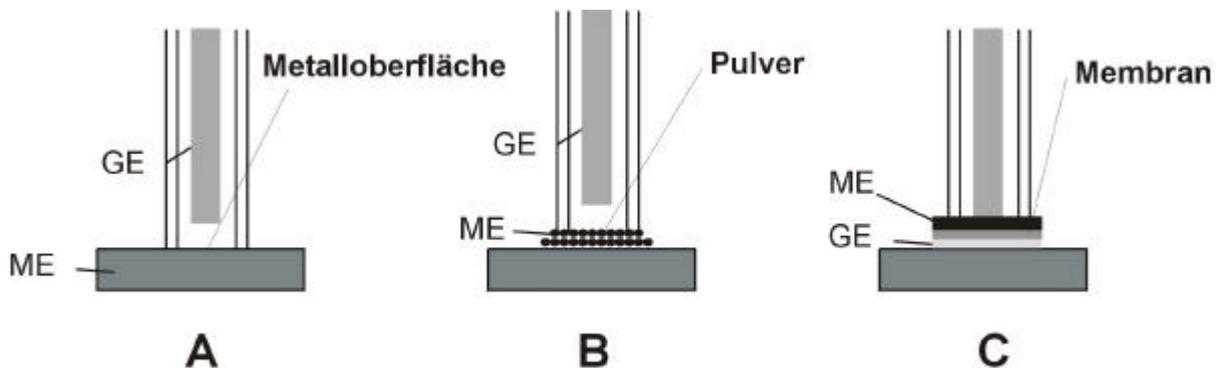
	lassen. Maßnahmen gegen elektrostatische Aufladung treffen.
S 7-16	Behälter dicht geschlossen, luftdicht, trocken und an einem gut belüfteten Ort aufbewahren. Von anderen Substanzen fernhalten (brennbare und reaktive).
S 7, 44	Behälter dicht geschlossen halten.
S 9-16-23	Behälter an einem gut belüfteten Ort aufbewahren. Von Zündquellen fernhalten. Gas, Rauch, Dampf, Aerosol nicht einatmen.
S13	Von Nahrungsmitteln, Getränken und Futtermitteln fernhalten.
S 24-45	Berührung jeder Art vermeiden, darf nicht in die Kanalisation gelangen. Nicht mit Wasser mischen, Schutzkleidung tragen. Das Einatmen ist zu vermeiden. Ggf. Arzt konsultieren.
S 28	Bei Berührung mit der Haut gründlich abspülen.
S 36/37/39	Schutzkleidung, Schutzhandschuhe und Schutzbrille sind zu tragen.
S 45	Bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt hinzuziehen (Etikett ist vorzulegen).

---

## 4 Konstruktion und Kalibrierung des Arrays

Die typische Anwendung eines Mikroelektrodenarrays in der Elektrochemie beinhaltet die Untersuchung unbekannter Systeme in einzelnen Zellen. Dieses Kapitel wurde in die Abschnitte Konstruktion, Kalibrierung, Demonstration und Variabilität der kombinatorischen Methode eingeteilt.

Der Abschnitt 4.1 Konstruktion umfasst den Aufbau und die Erläuterungen der einzelnen Komponenten der Elektrodenarrays. In Kapitel 4.2 (Kalibrierung des Mikroelektrodenarrays) werden experimentelle Ergebnisse zur Funktionalität und Genauigkeit vorgestellt. Darauf folgt in Kapitel 4.3 die Demonstration der Kombinatorik, welche in Kapitel 4.4 und Kapitel 5 bzgl. der Nanokatalysatoren für die DMFC angewandt wird. Für das Verständnis des breiten Anwendungsspektrums wird in Kapitel 4.5 die Variabilität beschrieben.



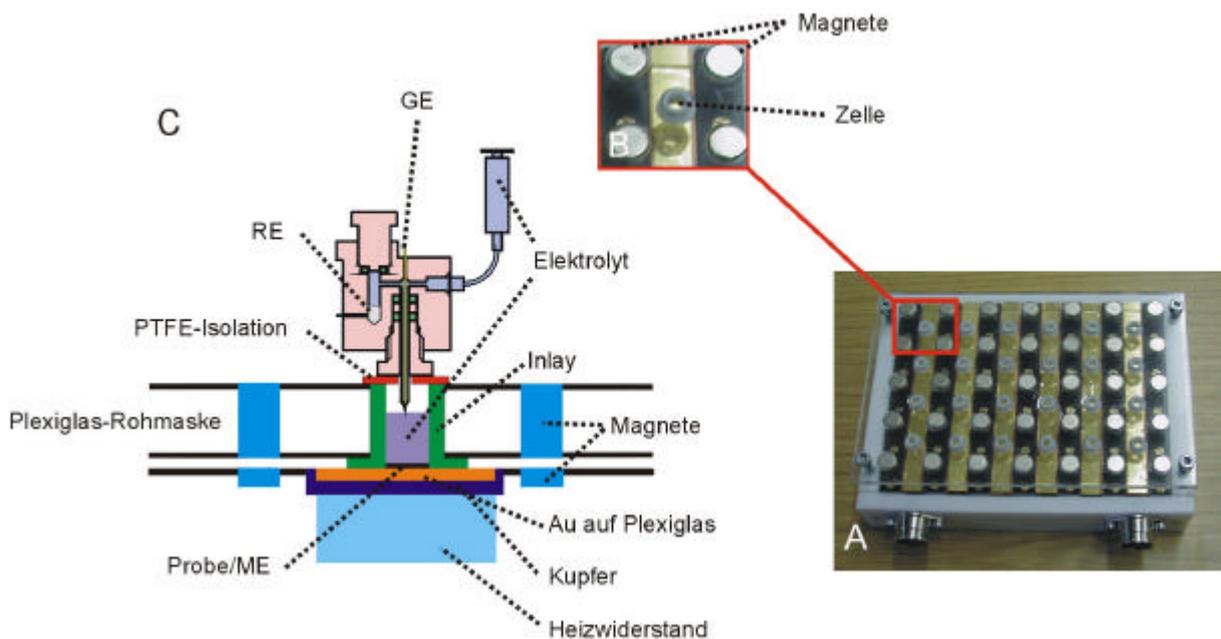
**Abb.4.1** Mögliche Systeme für die Anwendung

Im Rahmen der Kalibrierung wurden Experimente an einzelnen Elektrodenoberflächen **A** (z.B.  $\text{Au}$ ;  $\text{Au} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Au}(\text{OH})_3^{3-} + 3\text{H}^+ + 6\text{e}^-$ ;  $\text{AuO}_3 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^-$ ), flüssigen Systemen (z.B. Cu-Abscheidung aus  $\text{CuSO}_4$  in der Zweielektrodenanordnung;  $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^+ + \text{e}^-$ ;  $\text{Cu}$ ) und festen bzw. kolloidalen Stoffen **B** (Nanokatalysatoren;  $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^-$ ) durchgeführt. Zusätzlich konnten komplette Zellen **C** (CCM's;  $\text{CH}_3\text{OH} + 3/2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ ) in der Zweielektrodenanordnung charakterisiert werden.

## 4.1 Konstruktion des Elektrodenarrays

Die Hauptaufgabe bestand zunächst in der Konstruktion, die ein wichtiges Resultat darstellt. Für die Herstellung des Elektrodenarrays wurden Teflon und Plexiglas als Basismaterial und Isolatoren gewählt, da sich diese gegenüber Säuren und Laugen inert verhalten. Dieses Material eignet sich aus der Sicht der Elektrochemie sehr gut. Für die Inlay-Buchsen wurde Teflon verwendet, da es durch seine verhältnismäßig weichen Eigenschaften gut abdichtet und damit eine aktive Oberfläche zuverlässig definieren lässt.

Die Elektrodenuntergrundstreifen (s.Kap. 4.1.4) und die obere Rohmaske wurden aus Plexiglas hergestellt. Die Rohmaske übernahm die Funktion der Fixierung der Zellen (Inlay-Buchsen). Diese erfolgte durch ein magnetisches Verschlusssystem (s.Abb.4.1.1). Eine Abdichtung an der Stelle Inlay zu Elektrode wurde durch eine Silikondichtung, welche unterhalb der Inlay-Buchsen aufgebracht wurde, erreicht.



**Abb.4.1.1** Aufbau des Elektrodenarrays

### 4.1.1 Standardaufbau

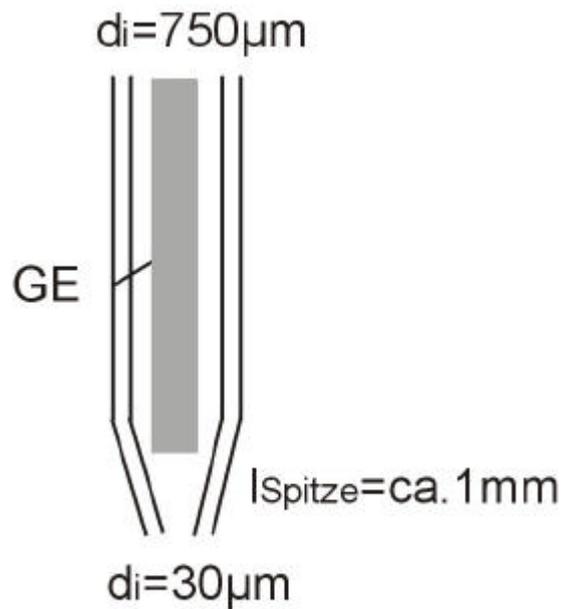
Das Elektrodenarray ist in drei wesentliche Bestandteile zu unterteilen. Eine Komponente bilden die Messelektroden (ME, Au oder Probe), die auf Plexiglasstreifen (PGSt) zwischen einer oberen und unteren Fixierungsplatte eingespannt werden. Die Gegenelektrode und die Referenzelektrode sind durch die Mikrokapillarzelle (s. Kapitel 3.2.2) gegeben. Bei der Cu-Coulometrie und der Bestimmung der CCM's wurde die Referenzelektrode nicht kontaktiert, da diese

---

Messungen in einer 2-Elektrodenanordnung (s.Abb.3.2.1) durchgeführt wurden. Die Plexiglasmaske dient zur Aufnahme der Inlay-Buchsen aus Teflon. Die Inlay-Buchsen umschließen den eigentlichen Zellraum, in dem die zu untersuchenden Systeme aufgetragen werden. Der mechanische Zusammenhalt des Elektrodenarrays wird durch das magnetische Verschlussystem erreicht. Diese Magnete sind jeweils symmetrisch um eine Inlay-Buchse verteilt, um eine homogene Krafteinwirkung senkrecht zur Oberfläche zu erhalten. Die Abdichtung der Messzellen bzw. der Elektrodenoberflächen erfolgt mit weichen Materialien (z.B. weichem Teflon), um eine Anpassung des Inlay-Materials an raue Elektrodenoberflächen zu erreichen. Bei härteren Substraten kann dies durch eine Silikondichtung o.ä. erzielt werden. Die aktive Elektrodenoberfläche bzw. die Volumina des Probenbereichs können mit dem Innendurchmesser der Inlays variiert werden.

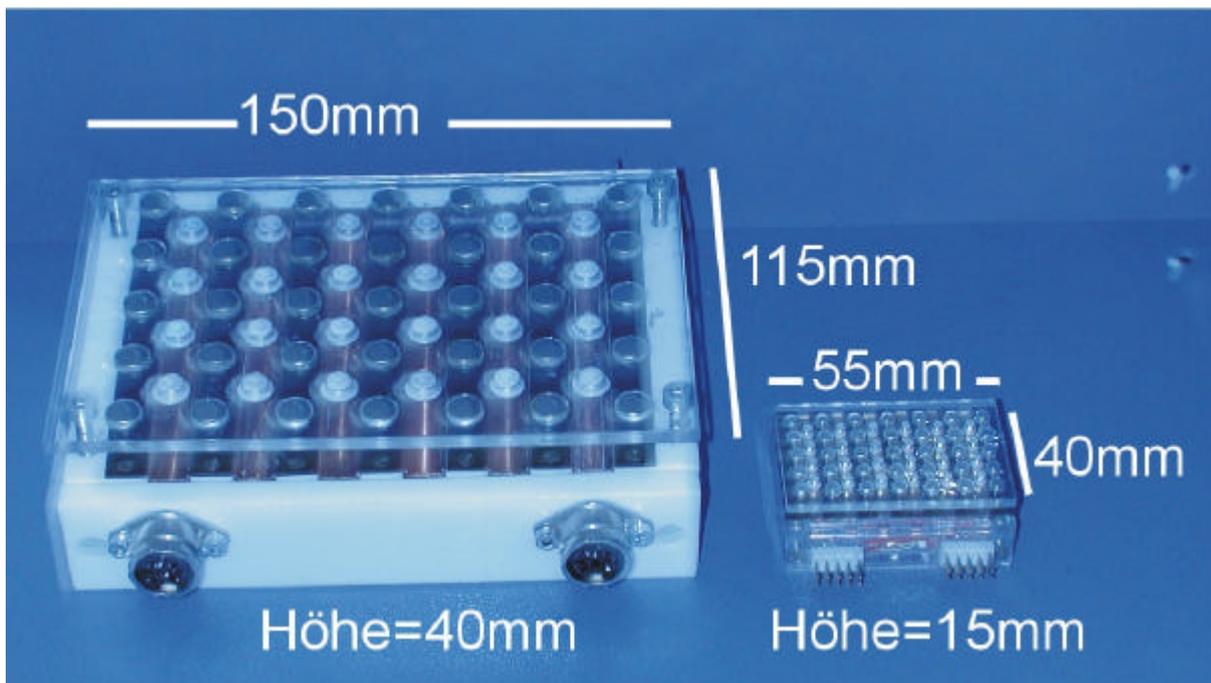
#### *4.1.2 Dimensionierung*

Für eine kombinatorische Methode (nach Abb. 2.3.1) sind 20-100 Versuchszellen im Rahmen eines High-Throughput-Screenings sinnvoll, da diese Anzahl die Variation mehrerer Parameter zulässt, ohne den experimentellen Aufwand zu hoch zu gestalten. Das in Kapitel 4.1.1 erläuterte Elektrodenarray besaß aus diesem Grund 6\*4 Messzellen. Die Durchmesser der Inlays wurden zunächst aus apparativen Gründen von 2mm ( $A=0,031\text{cm}^2$ ) bis 4mm ( $A=0,126\text{cm}^2$ ) variiert. Da zuvor der Durchmesser der Spitze der Kapillarzelle an der Gegenelektrode bis zu 30 $\mu\text{m}$  im Innendurchmesser verkleinert werden konnte, war die Limitierung mit 2mm bzgl. eines Downscalings nicht ausgeschöpft.



**Abb.4.1.2** Geometrie einer ausgezogenen Kapillare

Daher wurde das Elektrodenarray mit seinen Maßen von 150\*115\*40mm auf ein Mikroelektrodenarray (55\*40\*15mm) reduziert (s.Abb.4.1.3). Der Aufbau des Elektrodenarrays wurde übernommen, da sich dieses Konzept von seiner Funktionalität aus betrachtet als erfolgreich erwiesen hatte. Die Zelldurchmesser des Mikroelektrodenarrays konnten nun von 500 $\mu\text{m}$  ( $A=2 \cdot 10^{-3} \text{cm}^2$ ) bis zu 2mm ( $A=3,1 \cdot 10^{-2} \text{cm}^2$ ) gewählt werden.

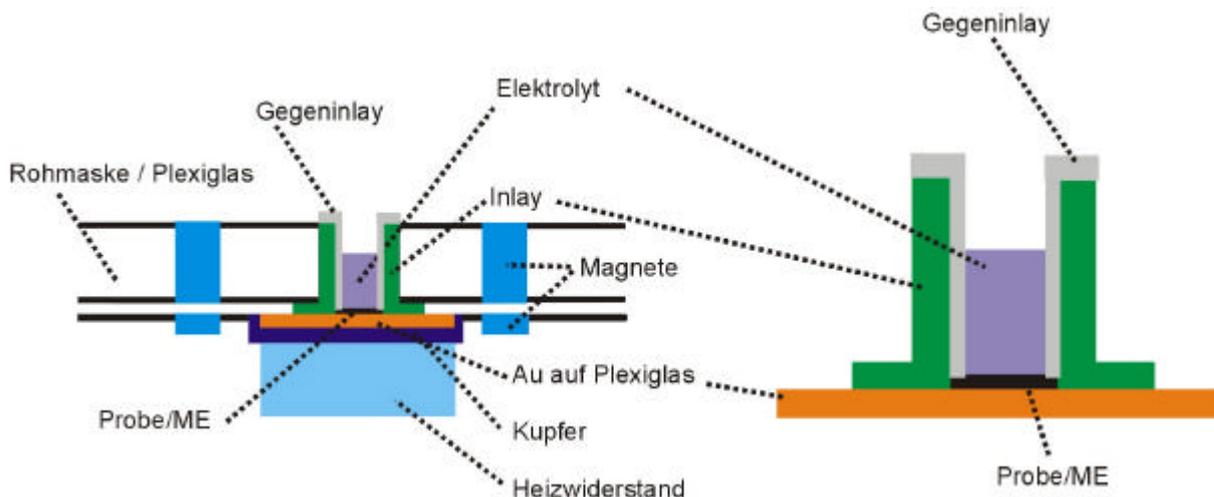


**Abb.4.1.3** Elektrodenarray (links) und Mikroelektrodenarray (rechts)

Eine weitere Reduzierung der Zellgröße erwies sich als schwer, da die Kapillare einen Außendurchmesser von  $d_a=750\mu\text{m}$  hatte (s. Abb. 4.1.2). Nur die Spitze der Kapillare konnte auf einen Durchmesser von  $30\mu\text{m}$  ausgezogen werden. Die Isolierung an der offenen (oben) Seite des Inlays bzw. eine optimale Elektrodengeometrie (Abstand der Elektroden zueinander) wäre nicht mehr möglich.

#### 4.1.3 Randschluss und Abdichtung

Durch die freie Wahl der Materialien wird eine Korrosions- und Temperaturbeständigkeit erreicht. Der Grundaufbau der Inlays kann variiert werden, um unterschiedliche Charakterisierungen durchführen zu können. Die Abdichtung der Zellen wurde durch eine Silikondichtung, welche unterhalb der Inlays aufgetragen wurde, erreicht. Jedoch ergibt sich bei der Untersuchung an festen Systemen (aus einer Lösung) eine neue Problemstellung. Diese lässt sich durch die Überhöhung der Randbereiche beschreiben (s.Kap.4.2.3). Daher wurde für Systeme, welche innerhalb der Probenräume eine unerwünschte Überhöhung des Randes aufweisen, ein Gegeninlay (Abb.4.1.4) konzipiert. Das Prinzip basiert auf einer Probenvorbereitung analog zu dem Standardaufbau. Erst nach erfolgter Probenauftragung werden die Gegeninlays hinzugefügt. Dies ermöglicht einen Randausschluss (Anwendungsbeispiel s. Kapitel 4.2).



**Abb.4.1.4** Aufbau des Arrays mit Gegeninlay

#### 4.1.4 Messelektroden

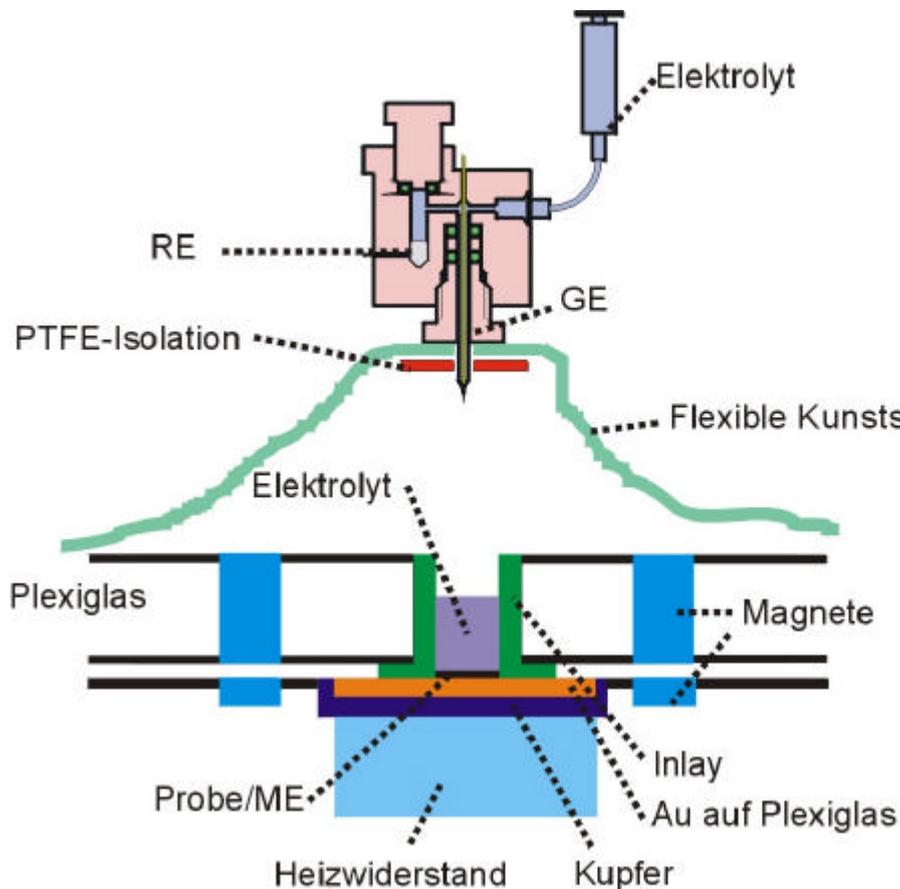
Als Basismaterial für die Messelektroden wurden Plexiglasstreifen (PGSt) verwendet. Sie wurden zunächst mit Ethanol gereinigt und anschließend getrocknet. Danach wurden sie in einer Balzers MED10 Anlage im HV mit 200nm Gold bedampft. Die

Schichtdicke wurde mit einer Quarzmikrowaage, welche sich im Evakuationsraum befindet, bestimmt. Eine Cr-Zwischenschicht war nicht erforderlich.

Es wurden wahlweise Messungen auf Cu (s. Kapitel 4.2.1 und 4.3.1), Au (s. Kapitel 4.3.3), Pulversystemen (s. Kapitel 5.2) und CCM's (s. Kapitel 5.3) durchgeführt.

#### 4.1.5 Sauerstoffausschluss

Bei Messungen an sauerstoffempfindlichen Systemen ist es notwendig, Sauerstoff auszuschließen. Daher wurde eine dem Array angepasste Kunststoffumhüllung erstellt (s. Abb. 4.1.5), die mit  $N_2$  geflutet werden konnte. Diese ermöglicht weiterhin die freie Bewegung der Kapillarzelle. Die Kunststoffisolation wurde mit vier Zugängen versehen. Zwei wurden zur Fixierung eines Schlauchadapters für eine  $N_2$ -Spülung genutzt. Diese ermöglichten es, bereits nach 10-minütiger  $N_2$ -Spülung eine Messung in sauerstoffarmer Atmosphäre durchführen zu können. Ein Zugang wurde für den Elektrodenkontakt benötigt und der vierte für die Fixierung des Kunststoffbeutels an der Öffnung der Mikrokapillarzelle.

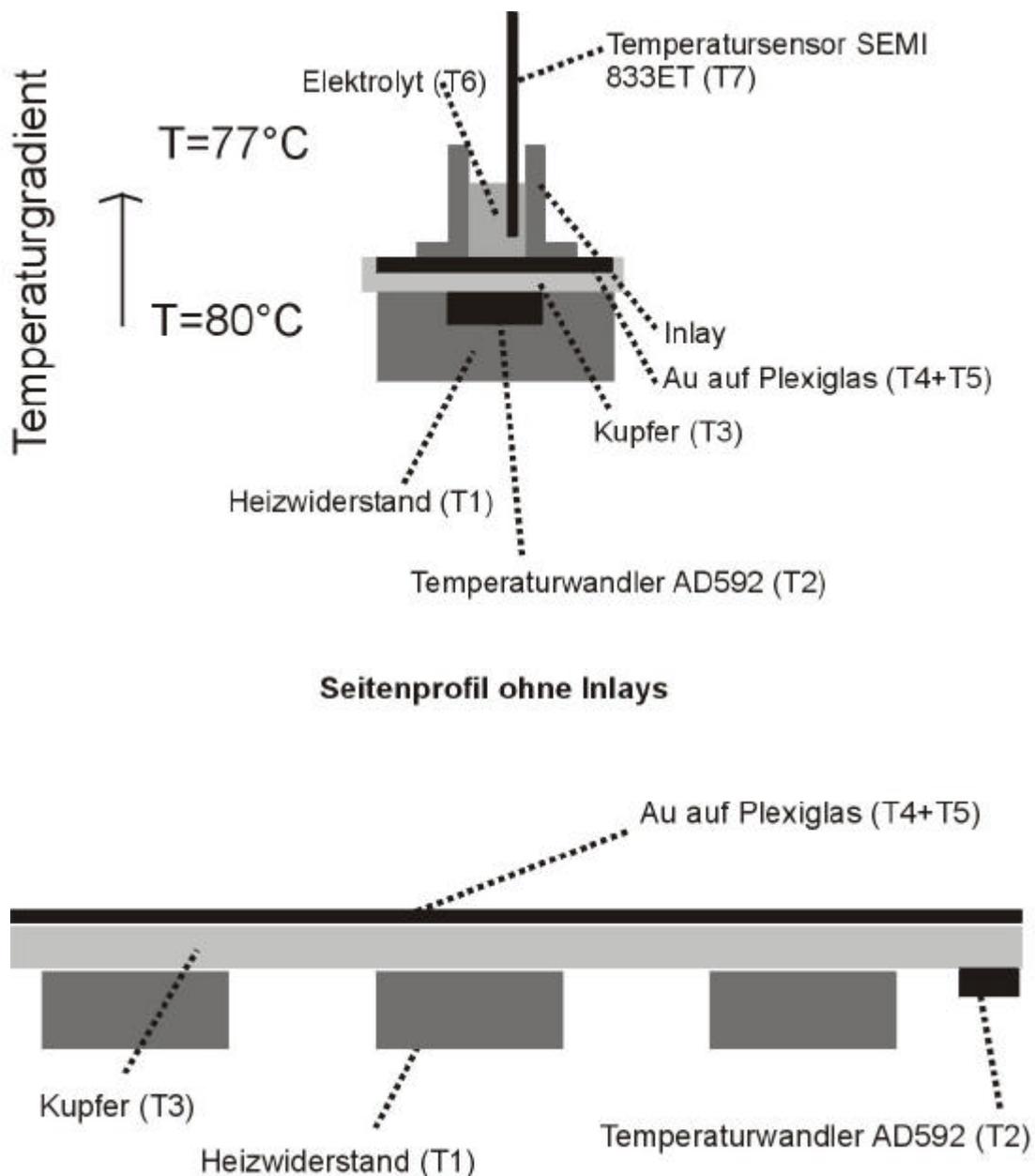


**Abb.4.1.5** Skizze der Systemisolation

#### 4.1.6 Erweiterung des Arrays für Temperaturvariation

Es sind z.B. bei 24 Messzellen sechs Elektrodenstreifen mit jeweils konstantem T in dem Mikroelektrodenarray verfügbar. Ein veränderlicher Parameter ist durch deren Temperatur gegeben. Dadurch ist es möglich, mehrdimensionale kombinatorische Experimente durchzuführen.

Die obere Temperaturgrenze beträgt bei diesem System ca. 100°C, da ansonsten das Plexiglas durch die zusätzliche Belastung bersten würde. Bei den Untersuchungen in Methanol lag die obere Temperaturgrenze bei 80°C. Die Methanolverdampfung wird bei 80°C störend. Die Messzellen können durch einen PTFE-Isolationsdeckel abgeschlossen werden.



**Abb.4.1.6** Temperaturgradient für einen Zellaufbau

---

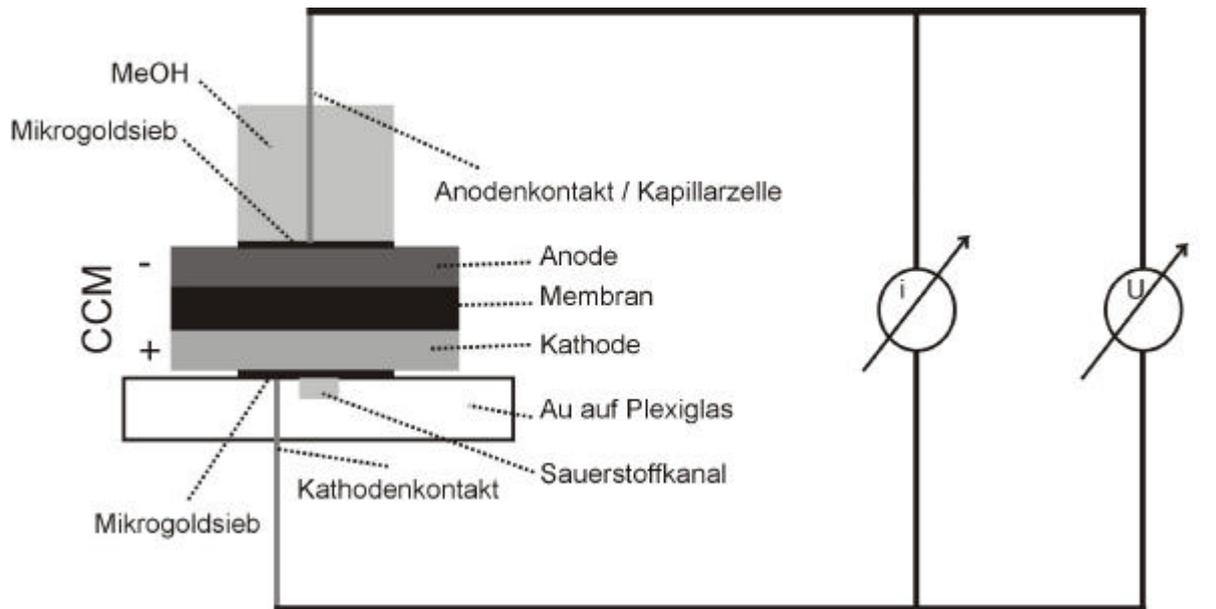
Die Temperierung der einzelnen Elektrodenstreifen (PGSt.=T4; ME=T5) wurde auf 20-80°C ausgelegt. Sie werden durch je drei angebrachte Heizwiderstände RH10 der Firma Dale (s.Abb.4.1.6) unterhalb der Elektroden erreicht (T1). Zwischen Elektrode und Heizwiderstand ist jeweils noch eine Kupferschiene (T3) mit eingearbeitet, um eine gleichmäßige Temperaturverteilung entlang des Messstreifens zu erreichen. Die PG-Streifen können jeweils einzeln temperiert werden. Die Detektion der Temperatur der Kupferschienen wurde mit Temperaturmesswandlern (T2) des Typs AD592 (i-T-Wandler) der Firma Analog Devices (T3≈T2) bestimmt.

Eine Kontrolle innerhalb der Zelle (Elektrolyt=T6) erfolgte durch die Verwendung von Präzisions-Temperatursensoren SEMI 833ET (d=1,5mm) der Firma Hygrotec. Der messbare Temperaturbereich war vom Hersteller mit -40°C bis +100°C angegeben. Durch Temperaturmessungen innerhalb der Messzellen (T7≈T6) ergab sich bei T2=+80°C eine Abweichung von -3°C. Die Heizung ermöglichte bei 10W für einen Elektrodenstreifen eine Temperatursteigerung auf 80°C.

#### *4.1.7 Erweiterung für beschichtete Membranmessungen unter techn. Bedingungen*

Für die Messungen an Katalysatoren konnte das Array zu größeren Teilen übernommen werden. Eine neue Aufgabenstellung ergab sich durch die Anwendung auf lokale Messungen, an frischen oder gealterten **Catalyst Coated Membranes** (CCM's = MEA ohne Gasdiffusionsschicht).

Die Kontaktierung der Kathodenseite im Bereich der Sauerstoffversorgung wurde durch ein Mikrogoldsieb ( $d_{\text{Waben}}=30\mu\text{m}$ ) vernetzt bzw. überbrückt. Die Methanolversorgung auf der Anodenseite stellte kein Problem dar, da die gesamte Oberfläche zur Verfügung stand. Für eine bessere Kontaktierung wurde hier ebenfalls mit einem Mikrogoldsieb verfahren. Diese Messungen erfolgten in einer 2-Elektrodenanordnung. Daher wurde auf den Einsatz einer Kapillarzelle verzichtet.



**Abb.4.1.7** Prinzip des Versuchsaufbaus zur Bestimmung von CCM's

Um die Leistung eines solchen Systems charakterisieren zu können, wurde ein Sauerstoffkanal (Kerbe mit  $d=1\text{mm}$ ) in die Plexiglasstreifen eingearbeitet. Dieser sollte die Umsetzung des  $\text{O}_2$  mit den Protonen an der Kathode ermöglichen (s. Kapitel 2.2). Durch den Verzicht auf eine Gasdiffusionsschicht würde der Sauerstoff an der Kathodenseite sich nicht verteilen können. Daher wurde für die aktive Kathodenfläche nur die Fläche, welche mit Sauerstoff versorgt werden kann, berücksichtigt.

#### 4.1.8 *Blasenbildung*

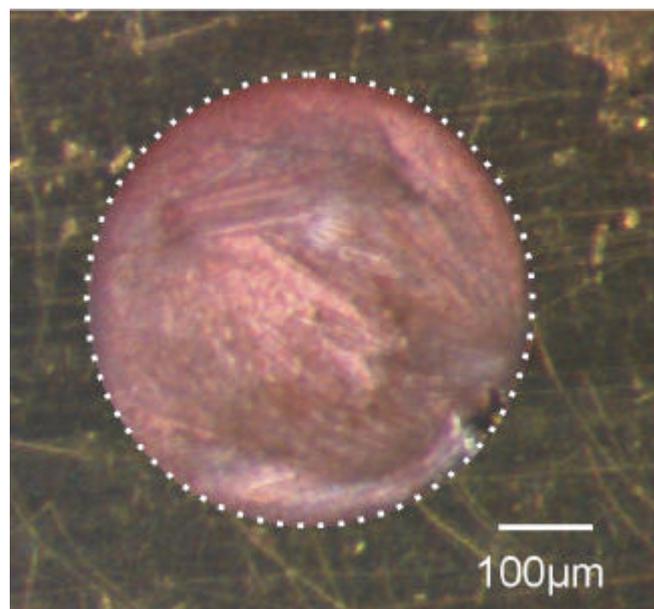
In Kapitel 5 werden Experimente mit MeOH als Elektrolyt vorgestellt. Die Messungen von Nanokatalysatoren in Bezug auf die Methanoloxidation sollten auf technisch relevantem Niveau durchgeführt werden. Dies bedeutete, dass Messungen mit Verwendung der Temperierungseinheit bei  $80^\circ\text{C}$  durchgeführt werden mussten ( $i_{\text{max}} \approx 700\text{mA/cm}^2$ ; s. Kapitel 5.2.2, Abb.5.2.7). Jedoch bildeten sich bei der Methanoloxidation auch ab ca.  $2\text{mC}$   $\text{CO}_2$ -Blasen (Reaktionsprodukt/ s.Kap.2.2). Diese können zu einer Elektrolytverdrängung aus der Anode führen, so dass  $i \rightarrow 0$  geht. Um einen stabilen Verlauf der Messungen gewährleisten zu können, wurde nach fünf Minuten die Messzelle mit frischem Elektrolyt befüllt.

---

## 4.2 Kalibrierung des Mikroelektrodenarrays

### 4.2.1 Randschluss

Für die Auswertung der Messungen ist die Flächendefinition entscheidend, die von der Genauigkeit des Randschlusses abhängt. Je nach Rauigkeit und Hydrophilie der Proben und der davon abhängigen Abdichtung erfolgt ein Unterkriechen des Randes und eine damit verbundene unkontrollierte Ausdehnung der Fläche. Zur Bestimmung dieser Größe wurde Cu auf Au abgeschieden. Es wurde eine 0,1 molare  $\text{Cu}^{2+}$ -Lösung verwendet. Die Cu-Abscheidung wurde bei  $i=33\text{mA/cm}^2$  und  $t=100\text{s}$  durchgeführt. Der abgeschiedene Cu-Spot konnte unter dem Lichtmikroskop vermessen werden. In der Abbildung 4.2.1 ist eine Aufnahme einer abgeschiedenen Kupferprobe dargestellt ( $\Delta d/d_{\text{max}} \leq 1\text{-}3\%$ ). Der Flächenfehler lag in Abbildung 4.2.1 bei ca.  $\Delta A/A = +2\%$ .

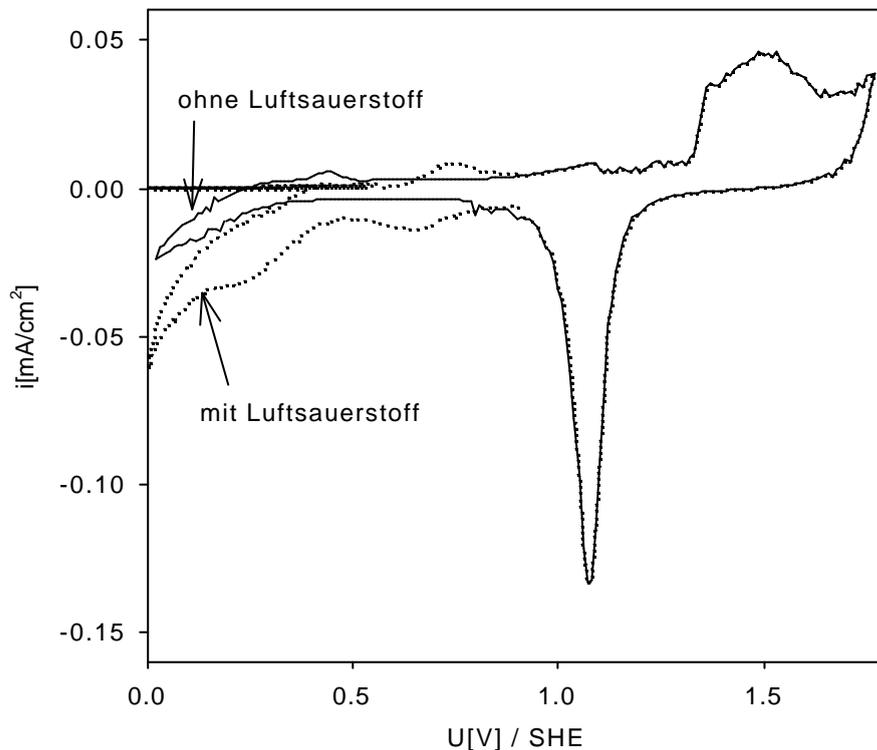


**Abb.4.2.1** Aufnahme eines Cu-Spots nach Abscheidung im Mikroelektrodenarray  
 $i=33\text{mA/cm}^2$ ;  $t=100\text{s}$ ;  $A=2 \cdot 10^{-3}\text{cm}^2$ ;  $d=500\mu\text{m}$ ;  $T=296\text{K}$ ;  $q=3,3\text{C/cm}^2$

Die Betrachtung poröser Systeme wird in Kapitel 4.2.5 dargestellt, da die Genauigkeit zusätzlich durch die z-Achse beeinflusst wird.

#### 4.2.2 Sauerstoffausschluss

Messungen an glatten Elektroden werden durch den Sauerstoffeinfluss erschwert. Für die Bestimmung des Sauerstoffeinflusses wurde ein Goldblech als Arbeitselektrode ( $A=0,079\text{cm}^2$ ) eingesetzt. Zum Ausschluss von Luftsauerstoff wurde das Array in eine mit Stickstoff durchflossene Kunststoffabschirmung eingebracht. In Abbildung 4.2.2 ist ein CV der Au-Elektrode in  $1\text{M H}_2\text{SO}_4$  mit und ohne Luftsauerstoff wiedergegeben. Bereits nach 15 Minuten  $\text{N}_2$ -Spülung ist eine Abnahme des Sauerstoffes auf 30% ( $U=0\text{V}$ ;  $i=2\cdot 10^{-2}\text{mA/cm}^2$ ) zu beobachten.



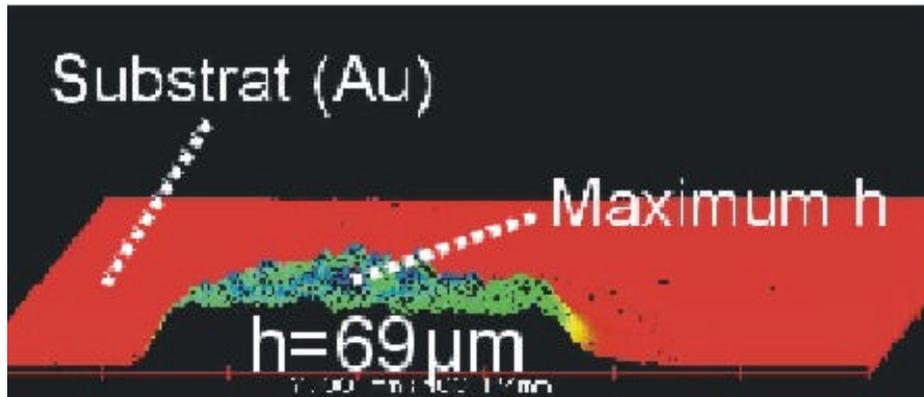
**Abb.4.2.2** Sauerstoffausschluss

$1\text{M H}_2\text{SO}_4$  / Au-Messelektrode;  $v=100\text{mV/s}$ ; RT; 5.Zyklus

#### 4.2.3 Stromdichteverteilung und Gravimetrie

Ein weiterer wichtiger Punkt beinhaltet die Homogenität der Stromdichteverteilungen innerhalb des Probenbereichs (Gegenelektrode – Messelektrode). Dieser Effekt ist indirekt durch ein Oberflächenprofil der abgeschiedenen Metallspezies zu charakterisieren. Dafür wurde eine Kupferabscheidung mit den Parametern  $i = 33\text{mA/cm}^2$  und  $t = 3000\text{s}$  durchgeführt ( $q_a=100\text{C}$ ). Diese hohe Abscheidungszeit wurde gewählt, um durch eine gravimetrische Bestimmung nochmals die Genauigkeit überprüfen zu können.

Das Oberflächenprofil wurde im 3D-Scan (Abb.4.2.3) des Laserprofilometers (s. Kapitel 3.2.4) aufgenommen. Die theoretische Höhe der Probe ergibt aus sich Gleichung 4.2.2 zu  $35\mu\text{m}$ .



**Abb.4.2.3** Flächenprofil des abgeschiedenen Kupfers

Nach Faraday (Gl.4.2.1) erhält man unter Normalbedingungen eine theoretische Ausbeute von  $4,16\text{mg}$  ( $33\text{mg}/\text{cm}^2$ ). Gefunden wurden  $3,96\text{mg}$  ( $31,4\text{mg}/\text{cm}^2$ ) bei einer Elektrodenfläche von ( $A=0,126\text{cm}^2$ ). Dies entspricht nach Faraday einer Ausbeute von 95%. Eine mögliche Fehlerquelle ist in diesem Experiment durch Nebenreaktionen gegeben (Sauerstoff/Wasserstoffbildung;  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ ).

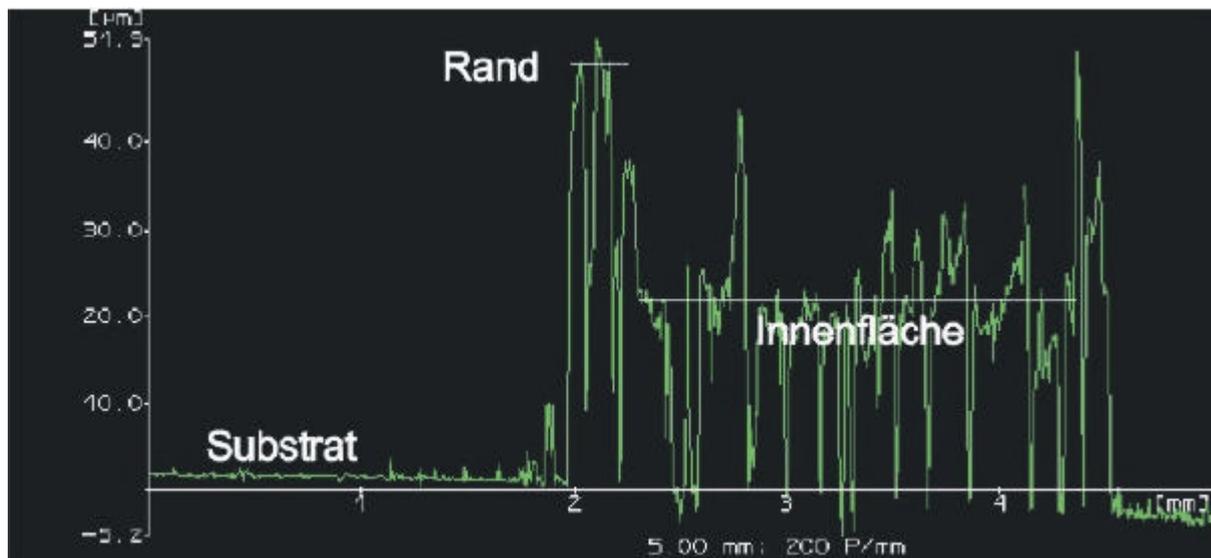
$$m = M/zF \quad \text{Gl.4.2.1}$$

$$h=V/A \quad \text{Gl.4.2.2}$$

Dem Profil des abgeschiedenen Kupfers ist eine durchschnittliche Höhe von  $69\mu\text{m}$  zu entnehmen. Unter der Berücksichtigung einer gravimetrischen Abweichung von -5% ( $0,20\text{mg}$  von  $4,16\text{mg}$ ) und einer theoretischen Höhe von  $35\mu\text{m}$  liegt hier eine Abweichung von  $h_{\text{Experiment}}/h_{\text{Theorie}}=2$  vor. Die Ergebnisse des Profils lassen sich durch eine hohe Porosität erklären, die durch fehlende Glanzbildnerzusätze bedingt sind. Im Resultat ist die Stromdichteverteilung jedoch weitestgehend homogen und hat keinen weiteren Einfluss auf die Genauigkeit der Analyse im Mikroelektrodenarray.

#### 4.2.4 Festkörpersysteme aus Lösungen

Speziell für die Charakterisierung der Nanokatalysatoren wurden kolloidale Lösungen einer Komponente eingetrocknet. Wie dem Laserprofil in Abbildung 4.2.4 zu entnehmen ist, liegt bei den eingetrockneten Phasen eine Überhöhung des Randes vor. Die ausgeprägten Ränder einer aus der Lösung resultierenden Schicht stellen eine erhebliche Fehlerquelle da. Im Inneren Bereich der Probe ist eine raue, aber etwa homogene Oberfläche mit tiefen Poren zu beobachten. Die Ränder weisen stattdessen einen stark erhöhten Rand auf. Dies lässt sich durch das Eintrocknen und den konkaven Meniskus der Lösungsoberfläche der jeweiligen Probe erklären. Das Schichtmaximum im Bereich der Ränder liegt ca. um den Faktor zwei höher. Die Ränder können zum einen die Messergebnisse beeinträchtigen, da ggf. Schichtdickeneffekte auftreten können (z.B. keine Kontaktierung der reaktiven Spezies ab einer bestimmten Schichtdicke) und zum anderen können sich die Widerstände der Probe komplett inhomogen verhalten. Aus diesem Grund wurden bei diesen Proben (Kolloid aus Lösung) die Gegeninlays eingesetzt (s. Kap.4.1.3).

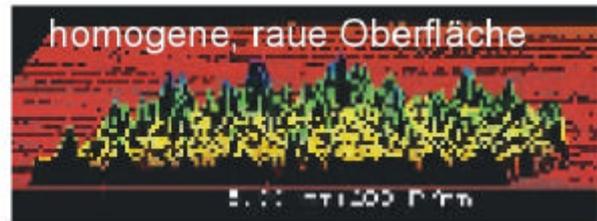


**Abb.4.2.4** Linienprofil – Kolloid auf Gold durch Eintrocknen

Aus dem Profil (Abb.4.2.5a und b) der Proben ist zu erkennen, dass der Randbereich durch den Einsatz des Gegeninlays unterdrückt wurde. Die Ränder wurden durch den Anpressdruck des Gegeninlays geglättet.



**Abb.4.2.5a** Profil ohne Gegeninlay



**Abb.4.2.5b** Profil mit Gegeninlay

### 4.3 Demonstration der Kombinatorik mit dem Mikroelektrodenarray

#### 4.3.1 Coulometrie unter kombinatorischen Bedingungen

Die Kalibrierung für das System der Elektrodenreaktion konnte durch Überprüfung des Faraday Gesetzes (Gl.4.3.1) bestimmt werden. Die kathodische Ladung ( $q^-$ ) und die anodische Ladung ( $q^+$ ) sollten gleich sein.

$$q^+/q^- = f(t, i, pH, c, A, T) = 1 \quad \text{Gl.4.3.1}$$

Die Metallabscheidung und Metallauflösung wurden unter Verwendung einer kombinatorischen Matrix (Abb.4.3.1) durchgeführt, um diese Methode besser demonstrieren zu können. Die möglichen Reaktionen setzen sich zusammen aus:

(1)	$\text{Cu? Cu}^+ + e^-$	(Nebenreaktion)	$E^0 = +0,522\text{V}$
(2)	$\text{Cu}^+? \text{Cu}^{2+} + e^-$	(Nebenreaktion)	$E^0 = +0,170\text{V}$
(3)	$\text{Cu? Cu}^{2+} + 2e^-$	(beabsichtigt)	$E^0 = +0,346\text{V}$
(4)	$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e^-? 4\text{OH}^-$	(~0)	$E^0 = +0,401\text{V}$

Während die Gleichung (3) die beabsichtigte Reaktion zeigt, werden in den Gleichungen (1)+(2) mögliche Nebenreaktionen wiedergegeben. Entspricht das Ergebnis den Erwartungen, so gilt  $q^+/q^- = 1$ . Die Parameter  $t$  und  $i$  sollten die Ladungen der Abscheidung  $q^-$  und Auflösung  $q^+$  direkt proportional beeinflussen, während die Parameter  $pH$ ,  $c(\text{CuSO}_4)$ ,  $A$  und  $T$  keinen Einfluss auf die Reaktion ausüben sollten.

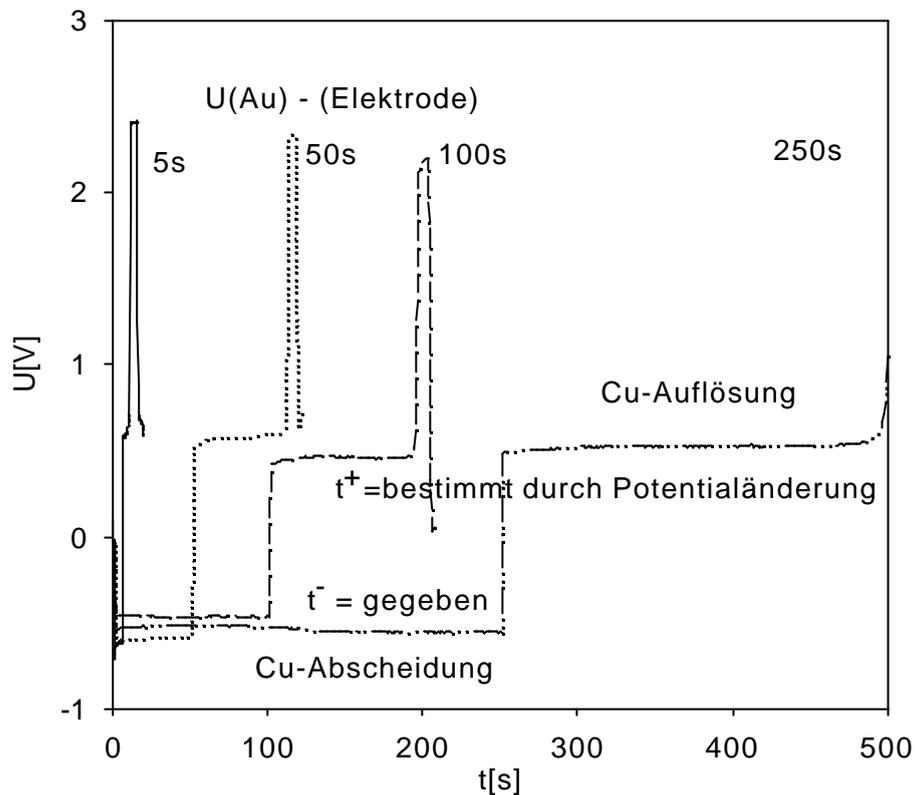
Es wurde eine Kapillarzelle in der Zweielektrodenanordnung (ohne RE) eingesetzt, welche als Gegenelektrode einen 50µm dicken Kupferdraht enthielt. Durch diese symmetrische Zellanordnung konnte die Kupferionenkonzentration innerhalb des Elektrolyten konstant gehalten werden. Als Elektrolyt wurde eine Kupfersulfatlösung verwendet. Zur Bestimmung der Kupferabscheidung und Kupferauflösung wurde die Zellspannung verfolgt, jedoch nicht quantitativ.

Die Standardparameter setzten sich zusammen aus  $i=33\text{mA/cm}^2$ ,  $t=100\text{s}$ ,  $\text{pH}=6$ ,  $c=0,1\text{mol/L}$ ,  $A=0,126\text{cm}^2$  und  $T=23^\circ\text{C}$ . In der folgenden Versuchsmatrix wird die jeweilige Variable dargestellt.

$\bar{t}_1$	$\bar{t}_2$	$\bar{t}_3$	$\bar{t}_4$	$\bar{t}_5$	$\bar{t}_6$	( $5 < \bar{t} < 3000\text{s}$ )
$i^+_1$	$i^+_2$	$i^+_3$	$i^+_4$	$i^+_5$	$i^+_6$	( $5 < i^+ < 33\text{mA/cm}^2$ )
$\text{pH}_1$	$\text{pH}_2$	$\text{pH}_3$	$c_1$	$c_2$	$c_3$	( $0 < \text{pH} < 6$ ; $10^0 < \text{Cu}^{2+} < 10^{-1}\text{mol/L}$ )
$A_1$	$A_2$	$A_3$	$T_1$	$T_2$	$T_3$	( $2 \cdot 10^{-3} < A < 0,1\text{cm}^2$ ; $20 < T < 80^\circ\text{C}$ )

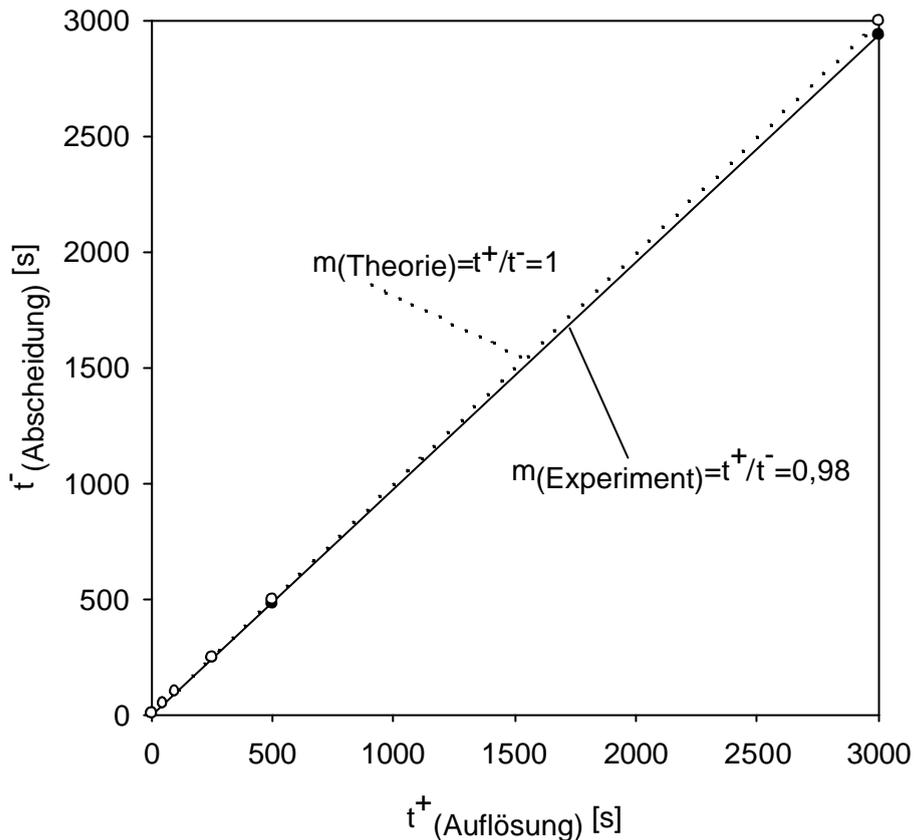
**Abb.4.3.1** Versuchsmatrix zu der Cu-Abscheidung und Auflösung

In der ersten Zeile wurde die Zeit ( $5 < \bar{t} < 3000\text{s}$ ) verändert. In der folgenden Abbildung ist dieses Experiment aus der ersten Zeile der kombinatorischen Versuchsmatrix dargestellt. Die Parameter  $i=33\text{mA/cm}^2$ ,  $\text{pH}=6$ ,  $c=0,1\text{mol/L}$ ,  $A=0,126\text{cm}^2$  und  $T=23^\circ\text{C}$  wurden konstant gehalten (Standardparameter), um den Einfluss der Abscheidungszeiten  $\bar{t}$  beurteilen zu können.



**Abb.4.3.2** Variation  $t_{\text{(Abscheidung)}}$  bei der Cu-Coulometrie  
 $i=33\text{mA/cm}^2$ ;  $\text{pH}=6$ ;  $c=0,1\text{mol/L CuSO}_4$ ;  $A=0,126\text{cm}^2$ ;  $T=23^\circ\text{C}$

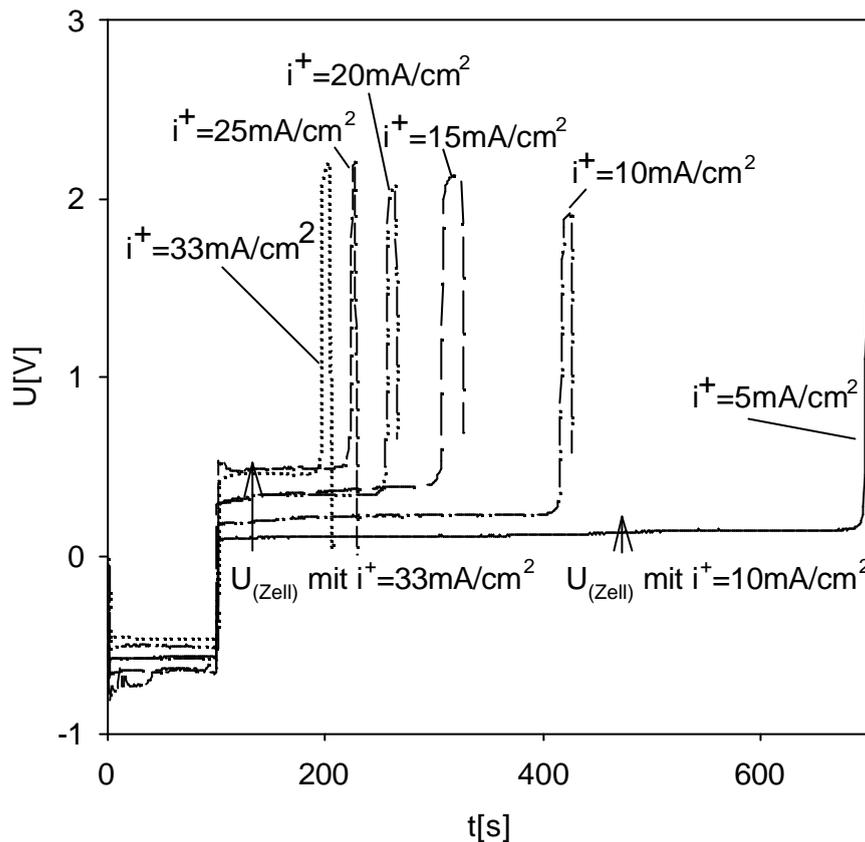
Der kathodische Verlauf der Zellspannung (Abb.4.3.2) gibt die Cu-Abscheidung wieder. Der Punkt  $U=0$  ( $i=0$ ) wird nur durch das Umschalten des kathodischen Stroms in den anodischen Strom durchlaufen. Der anodische Stromverlauf gibt die Cu-Auflösung wieder. Das Ende des Experiments ist mit der vollständigen Auflösung des Kupfers erreicht. Dieser Punkt ist durch eine starke Erhöhung der Zellspannung ersichtlich. Diese erfolgt durch das Gold, welches im Experiment die ME darstellt. Die erwartete Steigung  $m_{\text{(Theorie)}}=t^+/t^-$  lag bei 1. Der experimentelle Wert lag bei  $m_{\text{(Experiment)}}=t^+/t^-=0,98$  (s.Abb.4.3.3). Des Weiteren verhielt sich der Einfluss der Veränderung von  $t^-$  bei konstantem Strom, wie erwartet, proportional zu der resultierenden Auflösungszeit  $t^+$ .



**Abb.4.3.3** Ergebnis  $t^+/t^-$  aus Variation  $t$

$i = 33 \text{ mA/cm}^2$ ;  $\text{pH} = 6$ ;  $c = 0,1 \text{ mol/L CuSO}_4$ ;  $A = 0,126 \text{ cm}^2$ ;  $T = 23^\circ\text{C}$

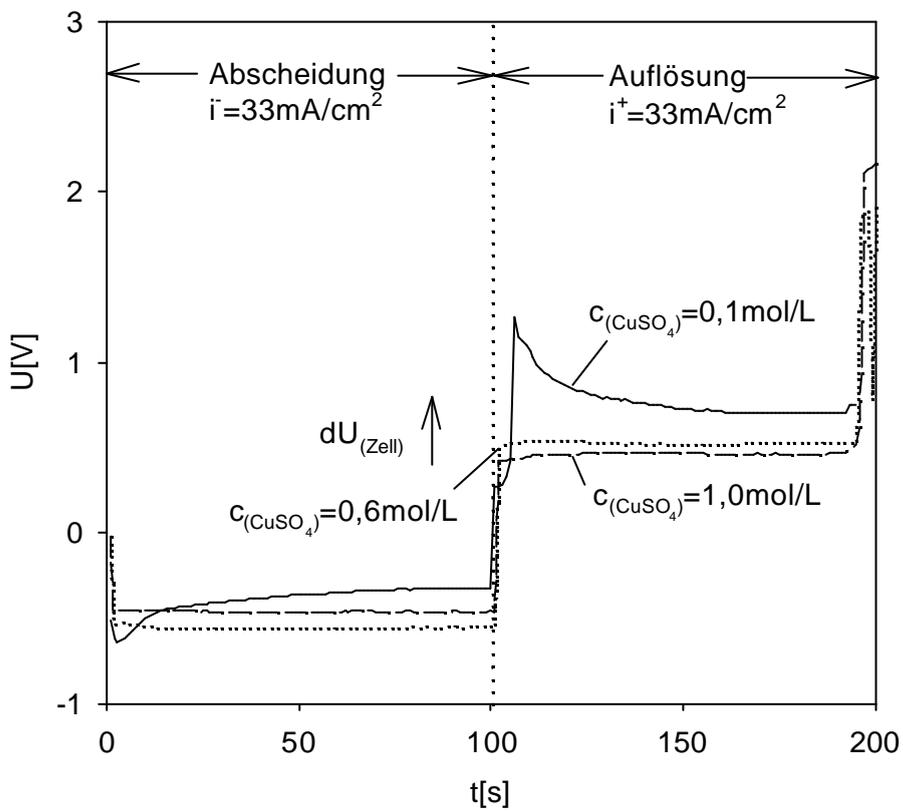
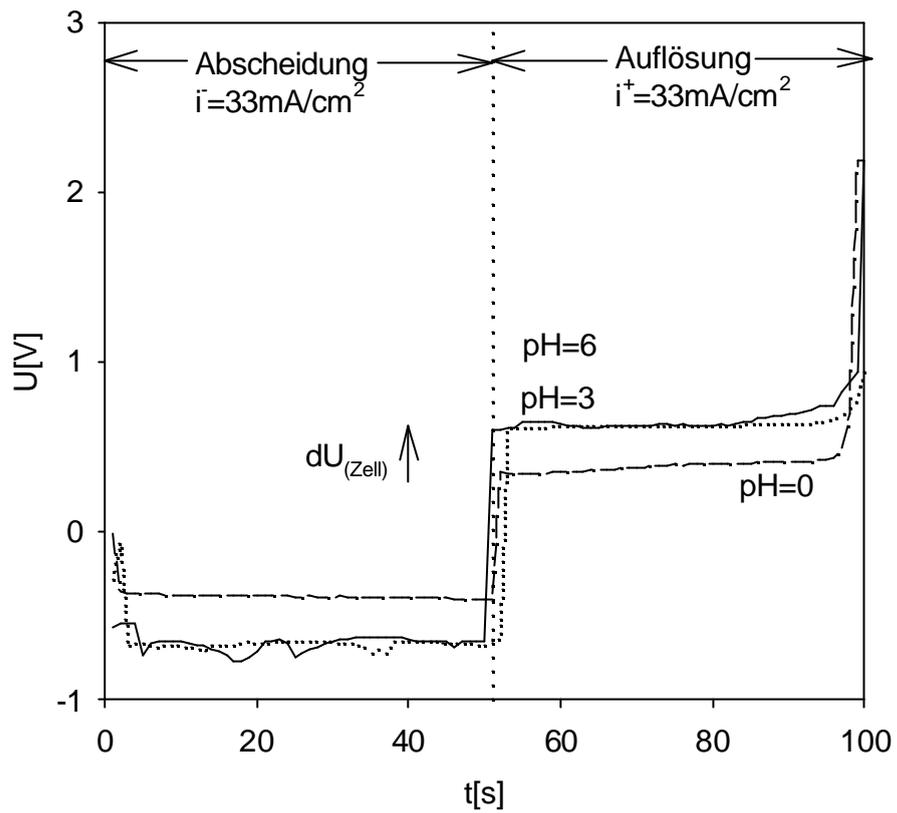
In der zweiten Zeile wurde der Einfluss des Auflösungsstroms ( $5 < i^+ < 33 \text{ mA/cm}^2$ ) bei der Cu-Auflösung untersucht. Die anderen Parameter wurden, wie bereits zuvor, mit Temperatur ( $T = 23^\circ\text{C}$ ), Strom<sub>(Abscheidung)</sub> ( $\bar{i} = 33 \text{ mA/cm}^2$ ), Zeit ( $t = 100 \text{ s}$ ), Fläche ( $A = 0,126 \text{ cm}^2$ ), pH-Wert ( $\text{pH} = 6$ ) und Konzentration ( $c = 0,1 \text{ mol/L}$ ) an Kupfersulfat konstant gehalten. Die Abscheidungszeit wurde auf  $t^- = 100 \text{ s}$  festgelegt. Die anodische Spannung fiel direkt proportional mit  $i^+$ . Es resultierte eine Steigung von  $t^+/t^- = 0,97$ .



**Abb.4.3.4** Ergebnis aus Variation  $i^+$  (Auflösung)

$t_{(\text{Abscheidung})} = 100 \text{ s}$ ;  $i_{(\text{Abscheidung})} = 33 \text{ mA/cm}^2$ ;  $\text{pH} = 6$ ;  $c = 0,1 \text{ mol/L CuSO}_4$ ;  $A = 0,126 \text{ cm}^2$ ;  
 $T = 23^\circ \text{C}$

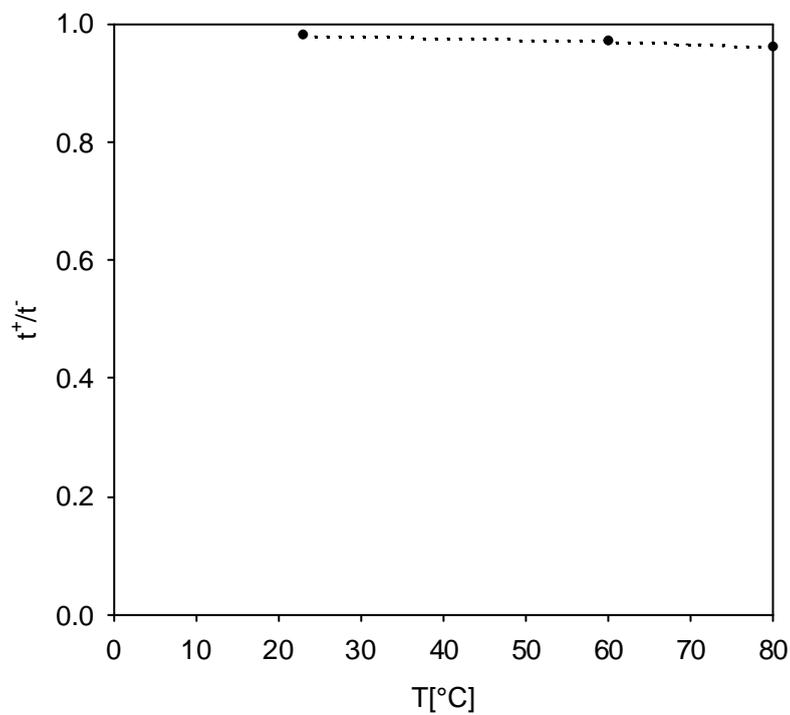
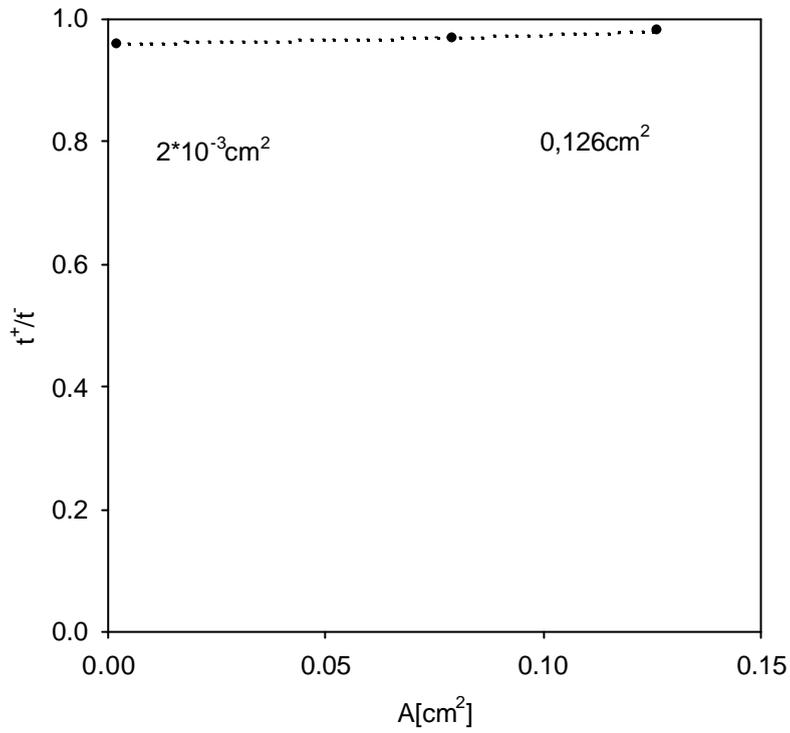
In der dritten Zeile wurden die Größen pH-Wert ( $0 < \text{pH} < 6$ ) und Konzentration  $\text{Cu}^{2+}$  ( $10^0 < \text{Cu}^{2+} < 10^{-1} \text{ mol/L}$ ) variiert. Die Zellspannung nahm mit niedrigerem pH-Wert ab. Im Ergebnis hat der pH-Wert keinen Einfluss auf die Cu-Abscheidung und Cu-Auflösung. Ein analoges Bild ergibt sich aus der Variation der  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen-Konzentration (s. Abb.4.3.5). Hier war eine Zunahme der Zellspannung mit niedrigeren  $\text{CuSO}_4$ -Konzentrationen verbunden.



**Abb.4.3.5** Ergebnis aus der Variation pH und  $c$   
 $t=100\text{s}$ ;  $i=33\text{mA/cm}^2$ ;  $A=0,126\text{cm}^2$ ;  $T=23^\circ\text{C}$

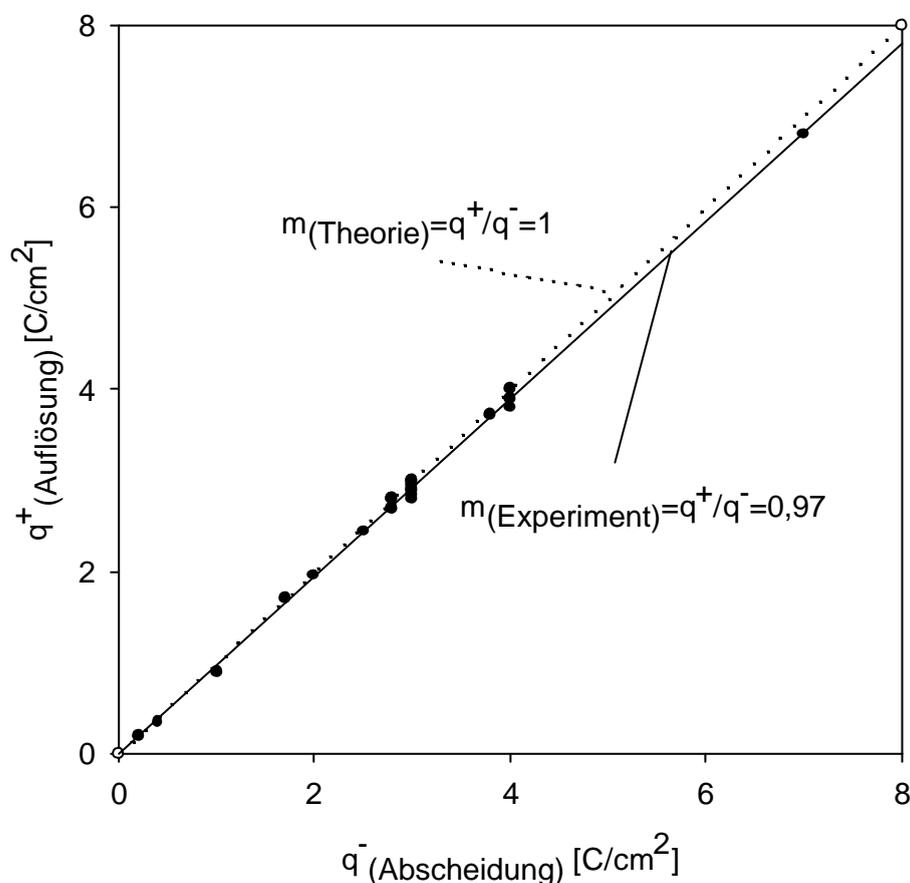
---

In der letzten Zeile wurden abschließend die Eigenschaften der Fläche ( $2 \cdot 10^{-3} < A < 0,126 \text{ cm}^2$ ) und die Temperatur ( $23 < T^\circ\text{C} < 80^\circ\text{C}$ ) variiert ( $t=100\text{s}$ ;  $i=33\text{mA/cm}^2$ ;  $\text{pH}=7$ ;  $c=0,1\text{mol/L CuSO}_4 = \text{konstant}$ ). Es war kein Einfluss zu erkennen.



**Abb.4.3.6** Ergebnis aus Variation Fläche und Temperatur  
 $t=100\text{s}$ ;  $i=33\text{mA/cm}^2$ ;  $\text{pH}=6$ ;  $c=0,1\text{mol/L CuSO}_4$

Das Ergebnis ist positiv, da pH, c, A und T ohne Einfluss veränderbar sind. Die Variation der Parameter  $\bar{t}$  und  $i^+$  verhielten sich wie erwartet proportional zu  $\bar{t}^+$  und  $i^-$ . Für einen Überblick über die Genauigkeit des Elektrodenarrays für solche Systeme, ist es notwendig, alle Zeilen in einer Darstellung zusammenfassen zu können. Da alle Experimente bezüglich der Abscheidungsladung und Auflösungsladung sich nach dem Faraday'schen Gesetz gleichen sollten, wurden die Ladungen der Abscheidung  $q^-$  (kathodisch) und Auflösung  $q^+$  (anodisch) gegenübergestellt (Abb.4.3.7). Dabei muss bei einem idealen Reaktionsablauf nach Gleichung 4.2.1 ohne Nebenreaktion eine Steigung von 1 resultieren.



**Abb.4.3.7** Kalibrierung des Arrays mit Cu-Coulometrie (anod. Ladung  $q^+=f(q^-)$ )

Der Steigung 0,97 ist zu entnehmen, dass eine systematische Abweichung für diese Systeme in der Größenordnung von -3% vorliegt. Dies kann aus der Oxidationsstufe 1 resultieren ( $\text{Cu}^{2+} + e^- \rightarrow \text{Cu}^+ + e^-$ ). In der folgenden Tabelle sind die Genauigkeiten der Cu-Coulometrie in Abhängigkeit der einzelnen Versuchparameter aufgeschlüsselt. Die Kupfercoulometrie wurde anschließend auch mit dem

Mikroelektrodenarray durchgeführt. Hier bestätigte sich das Ergebnis einer Genauigkeit von -3%.

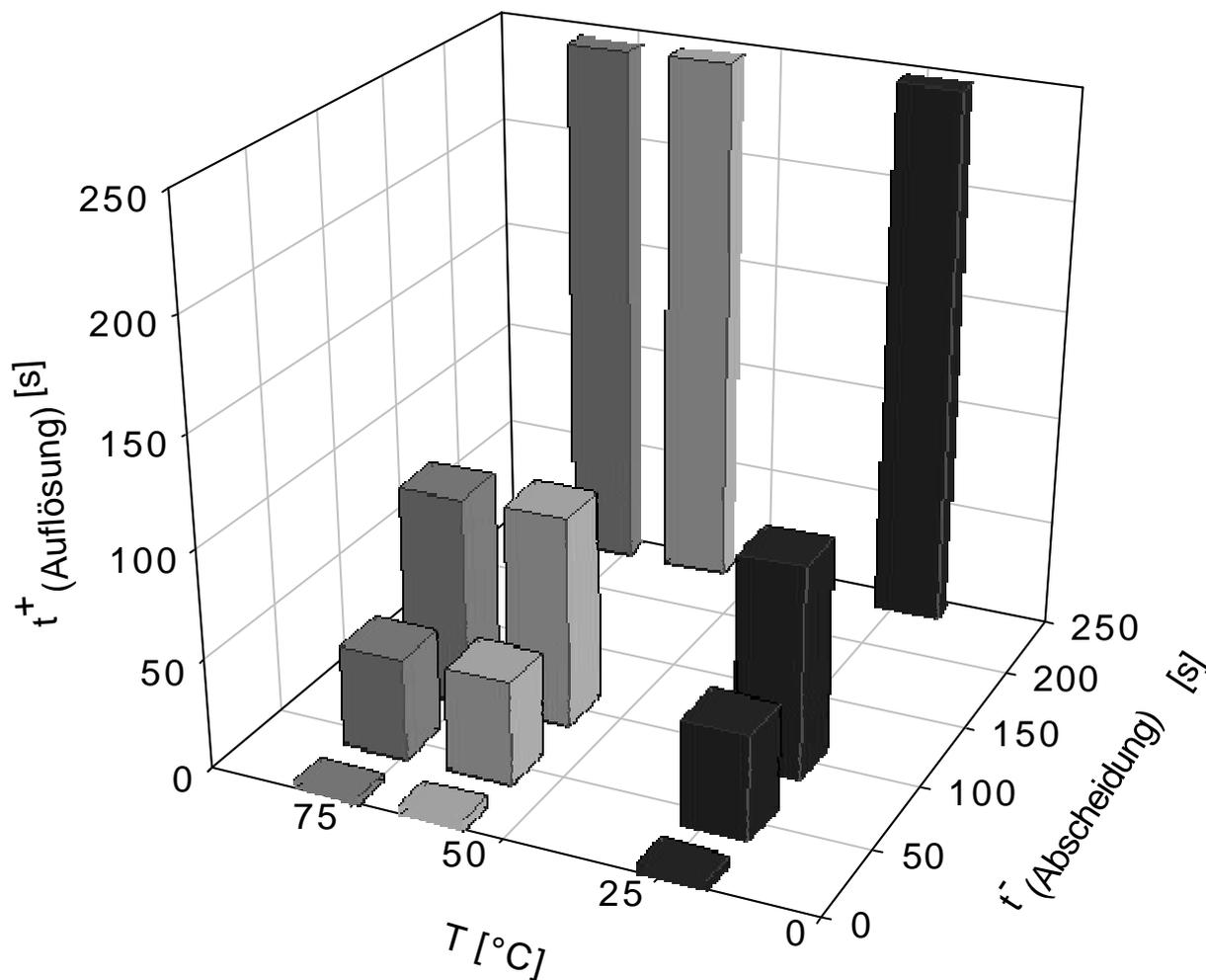
**Tab.4.3.1** Genauigkeit der Parameter  $q^+/q^-$

Parameter	Makroarray	Mikroarray
Zeit t	0,98	0,97
Strom i	0,97	0,97
pH	0,96	0,95
Konzentration $c(\text{CuSO}_4)$	0,97	0,97
Fläche A	0,97	0,96
Temperatur T	0,96	0,96

#### 4.3.2 Mehrdimensionale kombinatorische Analyse

Des Weiteren konnte in diesem Experiment der Begriff der mehrdimensionalen kombinatorischen Analyse demonstriert werden. Dazu wurden mehrere Ergebnisse zusammengefasst. Durch die gezielte Variation von mehreren Parametern ist es möglich, nicht wie bisher nur ein 2D-Ergebnis zu erhalten, sondern mehrere Größen einander gegenüberstellen zu können. Dadurch kann in einer Darstellung der Einfluss von verschiedenen Parametern resultieren. Ein mögliches Beispiel ist in der Abbildung 4.3.8 dargestellt. Das Experiment ist analog zu der in Kapitel 4.3.1 vorgestellten Versuchsreihe.

Die folgende 3D-Projektion ist mit den Achsen  $t_{\text{(Abscheidungszeit)}}$ ,  $t_{\text{(Auflösungszeit)}}$  und T versehen, da die Temperaturabhängigkeit in Kapitel 5 einen wichtigen Parameter darstellt. Weitere 3D-Projektionen sind hier möglich, da durch diese eine Darstellung nicht alle überprüften Parameter berücksichtigt werden können.



**Abb.4.3.8** Mehrdimensionale Ergebnisbetrachtung der Cu-Coulometrie ( $t^-$ ,  $t^+$ ,  $T$ )  
 $i=33\text{mA/cm}^2$ ;  $\text{pH}=6$ ;  $c_{(\text{CuSO}_4)}=1\text{mol/L}$ ;  $A=0,126\text{cm}^2$ ;  $T=23^\circ\text{C}$

#### 4.3.3 Oberflächenreaktion unter kombinatorischen Bedingungen

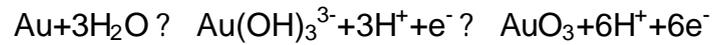
Eine weitere Demonstration der kombinatorischen Analyse, unter Einsatz des Elektrodenarrays, konnte durch die Variation der Parameter (Potential  $U$  und der Vorschubgeschwindigkeit  $v$ ) erreicht werden. Der Unterschied zu der Cu-Coulometrie liegt hier in der Abhängigkeit der Parameter gemäß dem Hochfeldgesetz (s. Gl. 4.3.2).

Cu-Coulometrie:  $q(t^-, i^+, \text{pH}, c, A, T)$  = kein Einfluss **Gl.4.3.2.a**

Au-Oberflächenreaktion:  $q(U, v)$  =  $e^{\alpha z F \Delta \phi_{\text{ox}}}$  **Gl.4.3.2.b**

---

Für die Bestimmungen der Oberflächenreaktion (wurde das auf die Plexiglasstreifen aufgedampfte Gold als Arbeitselektrode verwendet.

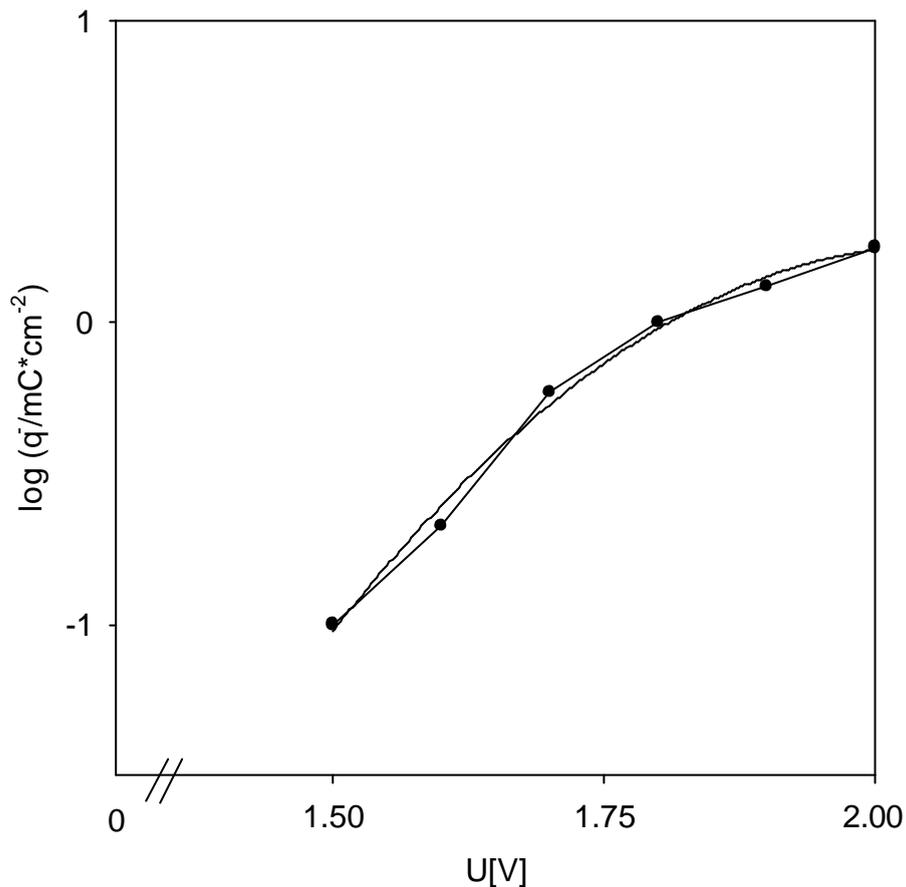


Zum einen wurden die Potentialfenster ( $U=1,6-2,0\text{V}$ ) und zum anderen die Vorschubgeschwindigkeit ( $v=5-100\text{mV/s}$ ) variiert (Abb.4.3.9).

<b>U<sub>1</sub></b>	<b>U<sub>2</sub></b>	<b>U<sub>3</sub></b>	<b>U<sub>4</sub></b>	<b>U<sub>5</sub></b>	<b>U<sub>6</sub></b>
<b>v<sub>1</sub></b>	<b>v<sub>1</sub></b>	<b>v<sub>1</sub></b>	<b>v<sub>1</sub></b>	<b>v<sub>1</sub></b>	<b>v<sub>1</sub></b>
<b>v<sub>2</sub></b>	<b>v<sub>2</sub></b>	<b>v<sub>2</sub></b>	<b>v<sub>2</sub></b>	<b>v<sub>2</sub></b>	<b>v<sub>2</sub></b>
<b>v<sub>3</sub></b>	<b>v<sub>3</sub></b>	<b>v<sub>3</sub></b>	<b>v<sub>3</sub></b>	<b>v<sub>3</sub></b>	<b>v<sub>3</sub></b>

**Abb.4.3.9** Versuchsmatrix zu der Au-Bestimmung

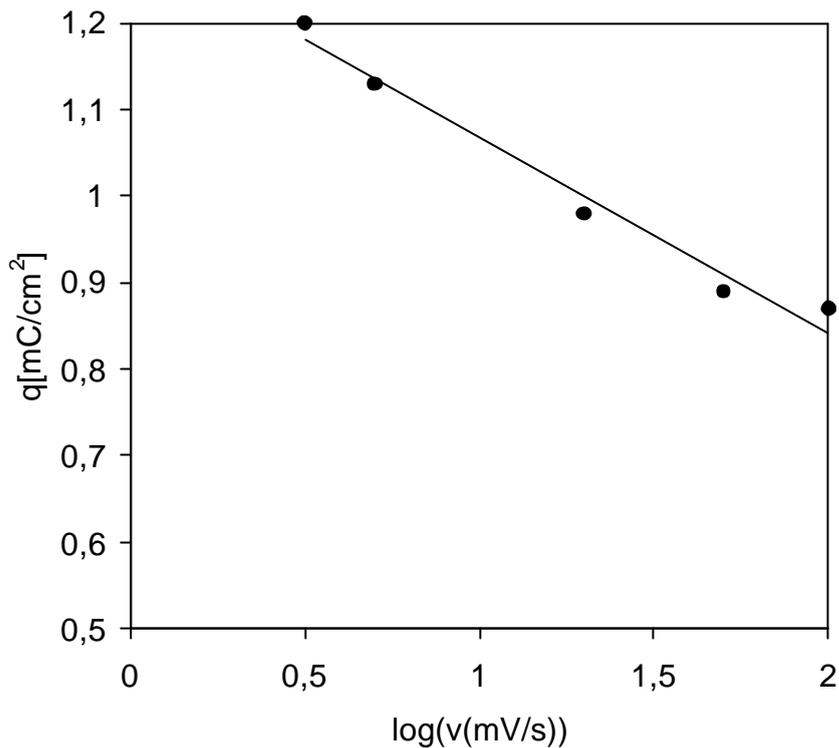
Ein Gold-CV wurde bereits in Kapitel 4.2.2 dargestellt. Für die Bestimmung der Ergebnisse der Variation des Potentials wurde die jeweilige Ladung der Goldoxid-Reduktion verwendet. In Abhängigkeit der oberen Potentialgrenze resultierte folgende Abbildung.



**Abb.4.3.10** Ergebnis des Potentialfensters;  $v=20\text{mV/s}$ ; RT;  $1\text{M H}_2\text{SO}_4$

Die Ladungen der Goldoxid-Reduktion nehmen mit einem höheren Endpotential  $U$  zu. Dies entspricht der Literatur [Sch71] [Sch74]. Wird das Endpotential zu gering ( $U < 1,5\text{V}$ ), so findet keine Oxidation mehr statt. Dem entsprechend ist der Wert der Goldoxidreduktion gering.

Ein anderes Resultat ergibt sich aus der Variation der Vorschubgeschwindigkeiten (s.Abb.4.3.11). Die Goldoxidation wird bei konstantem Potential und einer geringeren Vorschubgeschwindigkeit länger durchlaufen. Es folgt eine stärkere Oxidation der aktiven Goldoberfläche und damit eine höhere Ladung  $q$ .



**Abb.4.3.11** Abhängigkeit der Vorschubgeschwindigkeit; U=0-1,8V; RT; 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Im Vergleich zur Literatur weichen die Werte für die Ladung der Goldoxidreduktion um +50% ab. Dies lässt sich jedoch durch die raue Oberfläche erklären. Ein Rauigkeitsfaktor von ca. 1,5 ist für eine aufgedampfte Goldschicht realistisch.

Für die Zuverlässigkeit (Tab.4.3.2) der Ergebnisse, unter Verwendung des multiplen Mikroelektrodenarrays, gilt die folgende Übersicht.

**Tab.4.3.2** Übersicht der Genauigkeit im Mikroelektrodenarray

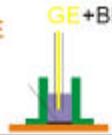
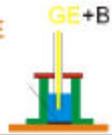
Fehlerquellen:	
Temperatur:	-3°
Fläche:	+/-3% (Mikrozelle) +10% (Array)
Coulometrie:	-3%
Lösungen (Eintrocknen):	+/-15%

## 4.4 Kombinatorische Charakterisierung von Nanokatalysatoren

### 4.4.1 Test des Anwendungsbereiches

Die kombinatorische Analyse sollte eingesetzt werden, da sie eine material- und zeitrationalisierende Methodik ist. Schließlich müssen die Katalysatorpulver synthetisiert werden. Zusätzlich handelt es sich hier um Edelmetallkatalysatoren, so dass die kleinen Mengen, welche zur Charakterisierung benötigt werden, im Vergleich zu üblichen Mengen eine wesentliche Kostenersparnis bewirken. Im ersten Verfahrensschritt wurden die Katalysatoren (Edelmetalloxide) in Aceton/Wasser (4:1) gelöst. Diese Lösungen wurden in den jeweiligen Probenraum überführt und anschließend eingedampft. Die Schichtbildung erfolgte bei 70°C und einem Zeitraum von 30 Minuten. Anschließend erfolgte die Reduktion der Katalysatorsysteme zum Metall. Nach einem Elektrolytwechsel erfolgte die elektrochemische Messung.

Um dem Anspruch bezüglich der Charakterisierung verschiedener Katalysatorsysteme gerecht zu werden, musste diese Methode nicht nur eine hohe Variabilität im Bereich der verschiedenen Verfahrensschritte, sondern auch bei der möglichen Wahl der Parameter (Methode, A, T bis 80°C) enthalten (s. Verfahrensdigramm(Abb.4.4.1)).

<b>Modellbild</b>						
<b>Verfahrensschritt</b>	Probenvorbereitung	Schichtbildung	Reduktion	Elektrolyt	Messung	
<b>System</b>	Kolloid Wasser Aceton	Kolloid	Kolloid Schwefelsäure	Kolloid Schwefelsäure Methanol	Kolloid Schwefelsäure Methanol	
<b>Parameter</b>	<b>T</b>	20°C	70°C	20°C	20°C	20-80°C
	<b>t</b>	10 min	30 min	5 min	1 min	1-30 min
	<b>U</b>			0,1V		0-1,7V
<b>Variablen</b>	A(Elektrode) Elektrodenmaterial m(Probe)	T(Eintrocknen) Lösungsmittel	T; U; t pot.-dyn. pot.-stat.	Elektrolyt; Volumen	U; V; T; t Methode frei wählbar	

**Abb.4.4.1** Verfahrensdigramm zur kombinatorischen Analyse der Nanokatalysatoren

---

Die Schwierigkeiten dieser kombinatorischen Methodik lagen in den Punkten:

#### *4.4.2 Randschluss/Homogenität*

Durch das mögliche Unterkriechen der Kolloidlösungen und der Elektrolyte (s. 1., 3., und 4. Schritt im Verfahrensdiagramm Abb.4.4.1) erwies der Randschluss eine mögliche Problematik. Die Kalibrierung (s. Kap.4.2.1) ergab bei glatten Proben eine Fehlergrenze bis zu +10%. Bei rauen Proben ist die Hydrophobie/philie des Substrates entscheidend. Bei den in dieser Arbeit untersuchten Katalysatorsystemen war eine Erhöhung des Randbereiches zu beobachten. Eine Grenzflächen-erniedrigung der Kolloidlösungen konnte nicht umgesetzt werden, da sich durch Zusätze (z.B. Tenside) die Oberfläche der Katalysatoren verändert. Die Randerhöhung konnte jedoch durch den Einsatz eines Gegeninlays unterbunden werden (s. Abb.4.1.4 und 4.2.5). Bei den CCM's bestand diese Problematik durch das erforderliche Verkleinern der Proben. Durch das Schneiden der Proben entstanden an den Schnittflächen Kurzschlüsse zwischen Anode und Kathode. Dadurch war eine Messung nicht möglich. Erst durch das Anfertigen einer Probe mit einem Durchmesser von 6mm war es möglich, ohne Kurzschluss eine CCM zu bestimmen.

#### *4.4.3 Sauerstoffeinfluss*

Der Sauerstoffeinfluss wurde durch eine Stickstoffatmosphäre in einer Folienkammer auch bei schnellem Probenwechsel bzw. kurzen Spülzeiten auf wenige Prozent verringert. Die computergesteuerte Kapillarzelle konnte durch dieses Konzept weiterhin ohne Einschränkung genutzt werden.

#### *4.4.4 Methanolverdampfung*

Da bei den Bestimmungen der Methanolverdampfung der technisch relevante Bezug herzustellen war, mussten diese Experimente in einem Temperaturbereich bis zu 80°C durchgeführt werden. Da das Volumen einer Messzelle weit unter einem ml lag (im Durchschnitt ca. 60µl), führte die Methanolverdampfung zu starker Konzentrationsabnahme. Folglich wurde eine PTFE-Isolierung eingesetzt, um den Mikrozellenraum zu schließen. Dadurch war es möglich, Messungen bei 80°C bis zu

---

3 Zyklen (ca. 5min) zu beobachten. Anschließend war die Katalysatorschicht mit Gasblasen bedeckt und der Innendruck in der Mikrozelle nahm stark zu.

#### *4.4.5 CO<sub>2</sub>-Blasen*

Während der Methanoloxidationen entwickelten sich CO<sub>2</sub>-Blasen (ca. 2mC) an der Oberfläche der Katalysatoren. Dieser Effekt war jedoch nur bei längeren Prozessen, mit größeren Strömen zu beobachten. In diesem Fall musste ggf. zur genaueren Bestimmung die Messzelle nochmals mit Elektrolyt befüllt werden.

#### *4.4.6 Quellung/Aktivierung*

Im Rahmen der Methanoloxidation war eine zeitliche Verzögerung der Reaktion zu beobachten. Dieser Effekt konnte durch eine mögliche Quellung auftreten. Eine eindeutige Interpretation ist nicht möglich. Um den Effekt der Quellung zu reduzieren, wurde hier bei allen Methanoloxidationen eine Konzentration von 10M Methanol verwendet.

### **4.5 Variabilität**

Die Variabilität ist gegeben durch das Mikroelektrodenarray und die verschiedenen durchführbaren Methodiken. In Bezug auf das Array sind die Elektrodenflächen, das Elektrodenmaterial und die Temperatur wählbar. Des Weiteren kann die Beladung und Zusammensetzung der einzelnen Messräume variiert werden. Für die Bildung einer Schicht in dem Mikroelektrodenarray wurden einige Beispiele bereits im Rahmen der Kalibrierung vorgestellt (Kapitel 4.2).

Durch die verwendeten elektrochemischen Messgeräte sind potentiostatische und potentiodynamische Methodiken sowohl im Bereich der Probenpräparation bzw. Probenvorbereitung, als auch im Rahmen der Charakterisierung (Messung) einsetzbar (Zyklovoltametrie, Pulsmessungen, und Kapazitätsbestimmungen). Ein Überblick ist der Abbildung 4.5.1 zu entnehmen.

Messraum- Befüllung  WÄHLBAR	Schichtbildung  Coulometrie Eintrocknen von Lösungen	Präparation und elektroch. Vorbehandlung (z.B. Cu- Coulometrie)  WÄHLBAR	Elektrolyt  WÄHLBAR	Messung  pot.-stat. pot.-dyn.  i; c; q; U; T; t
Beladung		Vorbehandlung	Analyse	

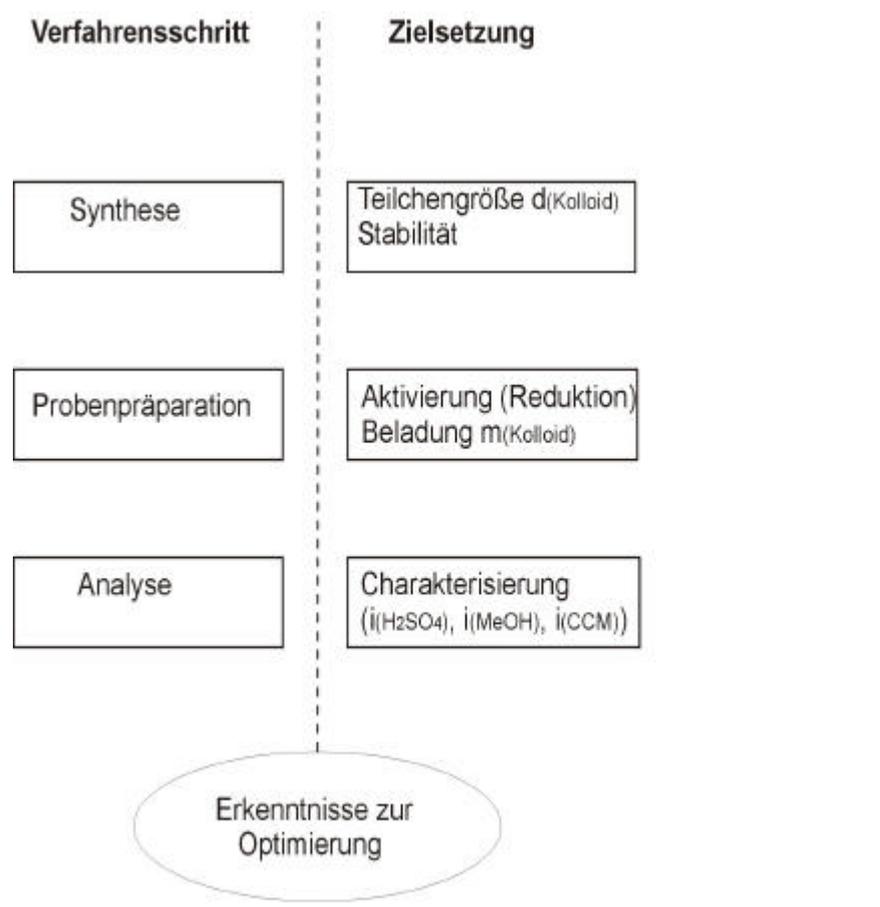
**Abb.4.5.1** Variabilität des Mikroelektrodenarrays

Der Unterschied zu den bisher aus der Literatur bekannten kombinatorischen Methodiken liegt hier in der Möglichkeit der vollen Differenzierbarkeit (in Beladung, Vorbehandlung und Analyse) der Experimente. Es können jedoch auch integrale Messungen durchgeführt werden.



Der Abbildung 5.1 ist zu entnehmen, dass die wesentlichen Punkte für die Optimierung eines Nanokatalysators, für die Anwendung in der DMFC, durch die Größe der Katalysatoroberfläche und die elektronische und ionische Leitfähigkeit innerhalb der Schicht ausschlaggebend sind. Je besser diese Eigenschaften ausgeprägt sind, desto höher ist der zu erwartende Strom, bzw. die Leistung des Systems.

Die Struktur der in diesem Kapitel beschriebenen Untersuchungen lässt sich der Abbildung 5.2 entnehmen. Im ersten Schritt wird die Synthese beschrieben. Diese ist für die Größe der Partikel und damit für die maximale Leistungsfähigkeit entscheidend. Anschließend erfolgt die Probenpräparation, gefolgt von dem High-Throughput-Screening. Die Variationsmöglichkeiten und das Konzept der in dieser Arbeit verwendeten kombinatorischen Analyse wurde bereits in Kapitel 4 ausführlich dargestellt.

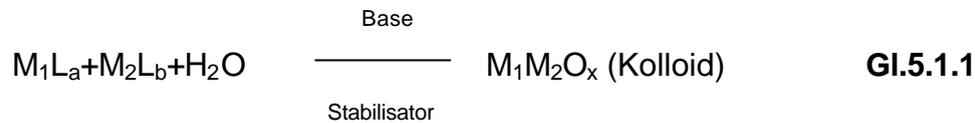


**Abb.5.2** Konzeptdiagramm zu Kapitel 5

---

## 5.1 Herstellung der Nanoatalsatoren

Die zu charakterisierenden Katalysatoren wurden im MPI Mülheim nach der folgenden allgemeinen Gleichung synthetisiert.



Der Buchstabe M steht für ein Edelmetall, während L den Liganden wiedergibt. Die Synthese des PtO<sub>2</sub>-Kolloids erfolgte z.B. aus H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>. Als Base wurde ein LiCO<sub>3</sub> eingesetzt und in der Funktion des Stabilisators verschiedene Tenside (Betain-Stabilisatoren wie R(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N<sup>+</sup>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup> oder nicht-ionischen Tensiden wie NIO-C<sub>16</sub>E<sub>20</sub>). Diese waren erforderlich, um eine sofortige Agglomeration der Nanopartikel zu unterbinden. Diese stabilisierten Kolloide wurden z.T. anschließend auf Kohlenstoff geträgert.

Aus den TEM-Aufnahmen, welche vom MPI-Mülheim aufgenommen wurden, (Abb.5.1.1) war bekannt, dass die Kolloid-Cluster einen Durchmesser von ca. 2nm besitzen. Dies ist ein wichtiges Ergebnis, da durch die kleinen Teilchen, bei konstanter Masse, eine höhere Oberfläche vorliegt. Diese Größe konnte nur durch die Synthese der Katalysatoren beeinflusst werden.

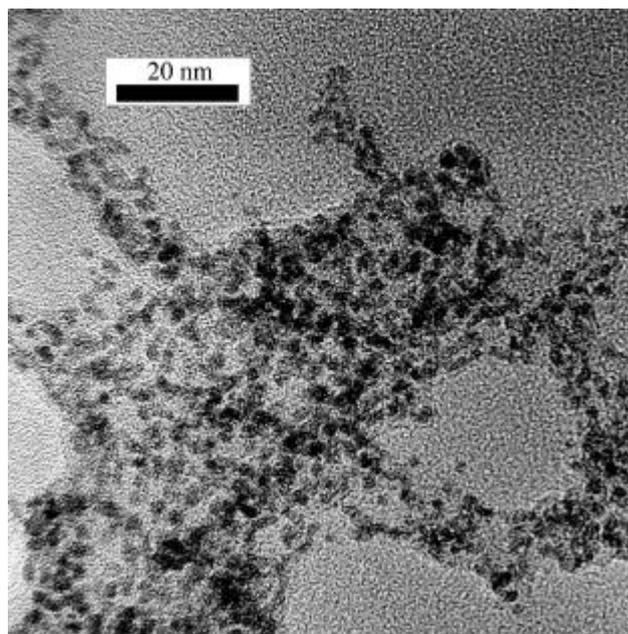
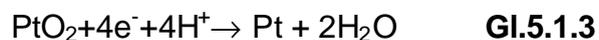
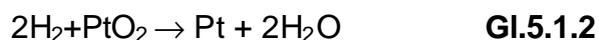


Abb.5.1.1 TEM-Aufnahme der Pt-Cluster [Ret02]

---

## 5.2 Kombinatorische Reduktion der oxidischen Nanokolloide

Der Produktseite von Gl.5.1.1 ist zu entnehmen, dass die Nanokatalysatoren nach der Synthese in einem oxidischen Zustand vorliegen. Aus diesem Grund mußten diese Systeme im ersten Schritt reduziert werden. Dieser Prozess gehört mit zu der Probenpräparation, da erst mit Abschluss der Reduktion ein reaktiver Katalysator vorliegen kann. Eine Möglichkeit besteht in der chemischen Reduktion mit Wasserstoff (s. Gl.5.1.2). Dieser Weg ist technisch verhältnismäßig aufwendig. Aus diesem Grund wurde im weiteren Verlauf die elektrochemische Reduktion (s. Gl.5.1.3) der oxidischen Nanokatalysatoren bevorzugt.



Zuerst wurden die Kolloide bzgl. der Reduktionsparameter untersucht, da diese bei allen folgenden Messungen zur Geltung kamen. Es wurden hier zwei verschiedene Systeme (Pt-C<sub>(VulcanX)</sub>-Nafion und Pt-Nafion) mit unterschiedlichen Methodiken reduziert (pot.-dyn., U=0-1,4V, v=100mV/s und pot.-stat., U=0,1V). Die Versuchsmatrix ist der Abb.5.2.1 zu entnehmen.

**System 1** t<sub>1</sub>M<sub>1</sub> t<sub>2</sub>M<sub>1</sub> t<sub>3</sub>M<sub>1</sub> t<sub>4</sub>M<sub>1</sub> t<sub>5</sub>M<sub>1</sub> t<sub>6</sub>M<sub>1</sub>

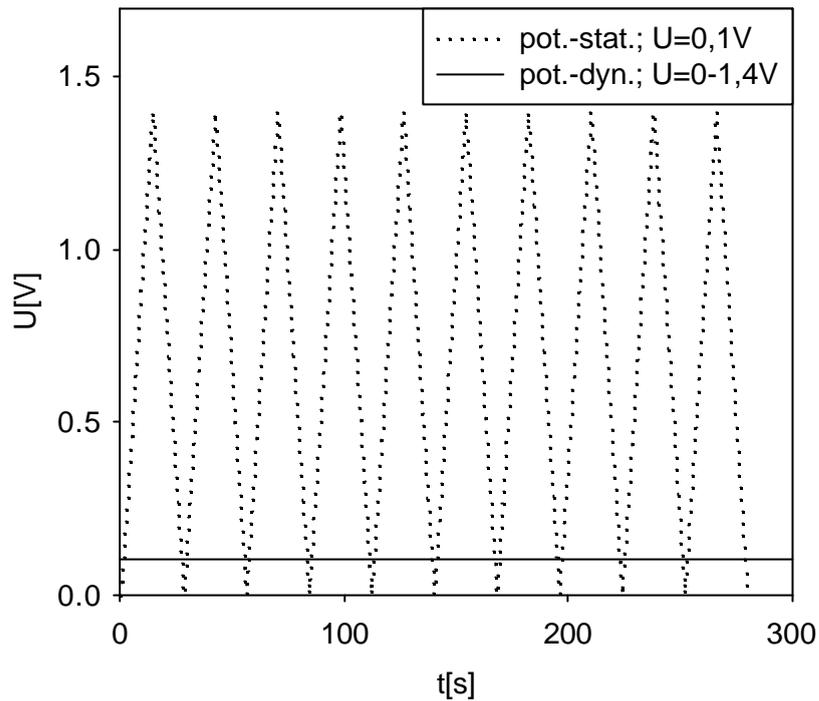
**System 1** t<sub>1</sub>M<sub>2</sub> t<sub>2</sub>M<sub>2</sub> t<sub>3</sub>M<sub>2</sub> t<sub>4</sub>M<sub>2</sub> t<sub>5</sub>M<sub>2</sub> t<sub>6</sub>M<sub>2</sub>

**System 2** t<sub>1</sub>M<sub>1</sub> t<sub>2</sub>M<sub>1</sub> t<sub>3</sub>M<sub>1</sub> t<sub>4</sub>M<sub>1</sub> t<sub>5</sub>M<sub>1</sub> t<sub>6</sub>M<sub>1</sub>

**System 2** t<sub>1</sub>M<sub>2</sub> t<sub>2</sub>M<sub>2</sub> t<sub>3</sub>M<sub>2</sub> t<sub>4</sub>M<sub>2</sub> t<sub>5</sub>M<sub>2</sub> t<sub>6</sub>M<sub>2</sub>

**Abb.5.2.1** Versuchsmatrix zu der Reduktion der oxidischen Kolloide

Der Parameter t steht für die Reduktionszeit (pot.-dyn.; t=28s/Zyklus) und M für Methodik (M<sub>1</sub>=pot.-dyn. und M<sub>2</sub>=pot.-stat.). Der Unterschied der beiden Methodiken ist den Verfahrensdiagrammen in Abb.5.2.2 zu entnehmen.

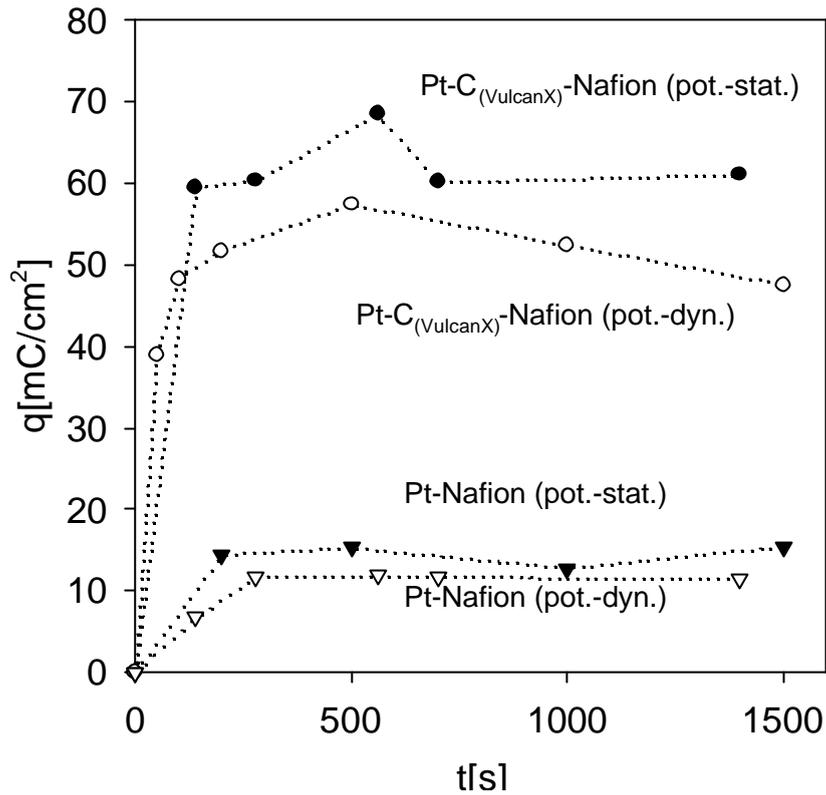


**Abb.5.2.2** Verfahrensdiagramm pot.-stat. ( $U=0,1V$ ) und pot.-dyn. ( $U=0-1,4V$ )

Für die Auswertung der Ergebnisse wurde die Ladung der  $PtO_2$ -Reduktion verwendet. Weitere Variablen wurden nicht mehr untersucht, da die Reduktion der Nanopartikel lediglich wegen der optimalen Vorbehandlung relevant war.

Im Ergebnis stellte sich heraus, dass eine pot.-stat. Reduktion (Abb.5.2.3) von 300s bei einem Potential von 0,1V das Optimum bildete. Sowohl das System Pt-Nafion, als auch das Kolloid Pt-C(VulcanX)-Nafion zeigten durch die Methode der pot.-stat. Reduktion eine um 10-15% höhere  $PtO_2$ -Reduktionsladung im Vergleich zu einer pot.-dyn. Reduktion auf.

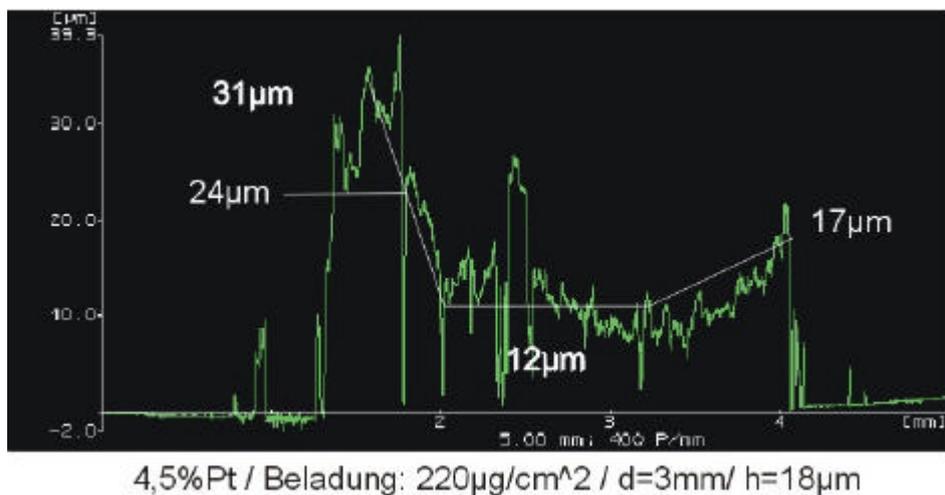
Die Systeme wurden nun alle gleich präpariert, um eine weitere systematische Gegenüberstellung und Charakterisierung gewährleisten zu können.



**Abb.5.2.2** Optimierte Reduktion der oxidischen Nanokatalysatoren  
 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; RT; pot.-dyn.: v=100mV/s, 0-1,4V; pot.stat.: U=0,1V

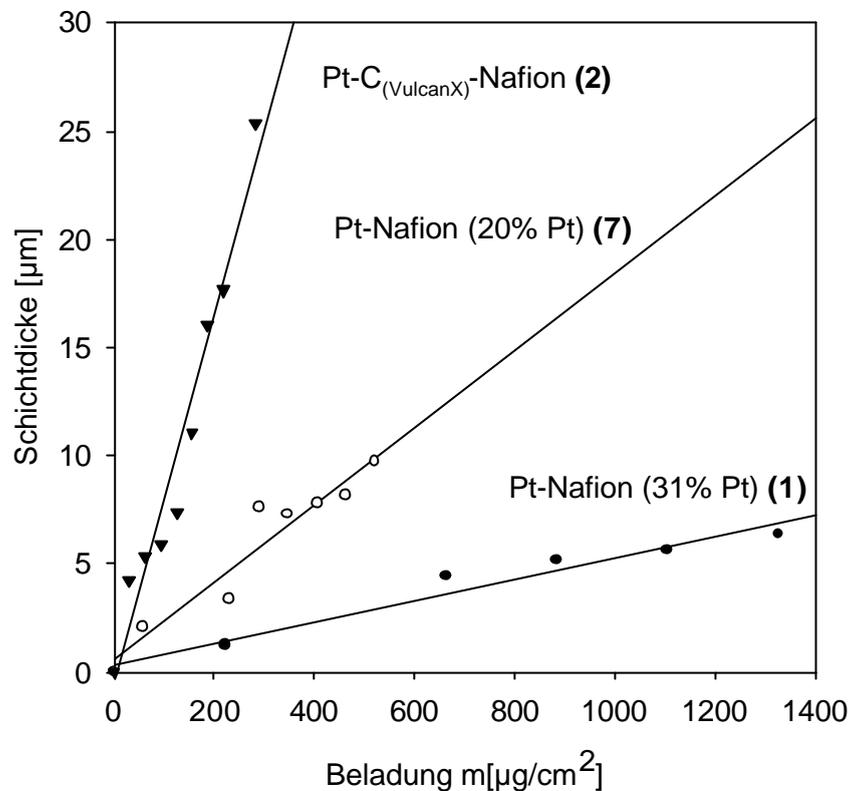
### 5.3 Schichtdickenbestimmung der Katalysatorproben

Die durchschnittlichen Schichtdicken (Abb.5.3.1) wurden mit dem Laserprofilometer (s. Kapitel 3.2.4) durch eine statistische Bestimmung aus dem Höhenprofil ermittelt.



#### 5.3.1 Auswertung eines Profils durch das Laserprofilometer (Pt-C(VulcanX)-Nafion) ohne Gegeninlay

Aus diesen Experimenten konnte die Abhängigkeit von Schichtdicke zu der Beladung der einzelnen Systeme bestimmt werden. Diese ist für spätere Modellberechnungen notwendig.



**Abb.5.3.2** Schichtdickenkorrelation der Kolloidsysteme  
Probenpräparation s. Abb.4.4.1

Der Kohlenstoff dominiert nach diesen Ergebnissen eindeutig noch vor dem Membranmaterial Nafion.

Nun können die Funktionen für die Einzelvolumina der einzelnen Komponenten berechnet werden. Dazu wurden zwei unterschiedliche Pt Konzentrationen in einem Pt-Nafion System eingesetzt. Zum einen wird die Lösung mit  $w_{\text{Pt}} = 20\%$  und zum anderen mit  $w_{\text{Pt}} = 31\%$  eingesetzt.

$$\begin{aligned}
 w_{\text{Pt}} = 20\% \quad \text{mit} \quad V &= m / M \cdot V_m \\
 &= (1 \cdot 10^3 \text{ g} / 195,09 \text{ g/mol}) \cdot 9,12 \text{ g/cm}^3 \\
 &= 5,14 \cdot 10^6 \text{ mol}^{-1} \cdot 9,12 \text{ cm}^3/\text{mol} \\
 &= 0,47 \mu\text{m}
 \end{aligned}$$

Da die Pt-Beladung in beiden Systemen konstant gehalten wird, entspricht der Schichtdickenanteil des Platins bei dem System mit 31 % Edelmetallgehalt ebenfalls 0,47  $\mu\text{m}$ . Da das Gesamtvolumen 19,4  $\mu\text{m}^3$  beträgt, lässt sich nun für das System definieren:

$$V_{(\text{Nafion+Pore})} = V_{(\text{Pt-Nafion})} - V_{(\text{Pt})} = 87,9\% \quad \text{Gl.5.3.1a}$$

Der Gesamtvolumenanteil des Platins beläuft sich hier auf 2,41 %. Durch den Vergleich dieses Systems mit dem System, welches über einen Edelmetallgehalt von 34% verfügt, werden diese zu einem Volumenanteil von 8,81% auf insgesamt 5,3  $\mu\text{m}^3$  bezogen. Der Anteil des Nafions mit seinen Poren, bzw. Kanälen kommt auf eine Schichtdicke von 4,8  $\mu\text{m}$ .

Durch die Annäherung für die Dichte des Nafions auf 1g/cm<sup>3</sup> können auch die Anteile der Poren und des Nafions separiert werden. Für die beiden Systeme resultieren:

$$\begin{aligned} 34\% \text{ Pt:} &= 30,3\% \text{ Nafion} + 69,7\% \text{ Poren} \\ 21\% \text{ Pt:} &= 20,1\% \text{ Nafion} + 79,9\% \text{ Poren} \end{aligned}$$

Durch Übertragung der Ergebnisse auf ein Pt-C-Nafion Kolloid können bei konstanter Beladung nun die Anteile des Kohlenstoffs in der Schichtstruktur bestimmt werden.

$$V_{(\text{C})} = V_{(\text{Pt-C-Nafion})} - V_{(\text{Pt-Nafion})} = 70,8\% \quad \text{Gl.5.3.1b}$$

Der Tabelle 5.3.1 sind alle Ergebnisse der jeweiligen Volumenanteile zu entnehmen.

**Abb.5.3.1** Volumenanteile der Einzelkomponenten

Komponente	Volumenanteil [%]
Platin	3,5
Nafion+Poren	25,7
Nafion	7,1
Poren	18,6
Kohlenstoff	70,8

## 5.4 Ergebnisse des High-Throughput-Screenings an Nanokatalysatoren

Zuerst wurden die Aktivitäten der von dem MPI-Mülheim hergestellten Nanokatalysatoren bestimmt. Hier sollte der Einfluss verschiedener Edelmetalle auf die **aktive Oberfläche** untersucht werden. Anschließend wurde die **Methanoxidation** dieser Systeme bei unterschiedlichen Temperaturen untersucht. Zuletzt erfolgten Bestimmungen zu der Methanoxidation in **Einfluss verschiedener Trägermaterialien**. Alle hier aufgeführten Experimente wurden mit den Kolloiden aus Tabelle 5.4.1 durchgeführt.

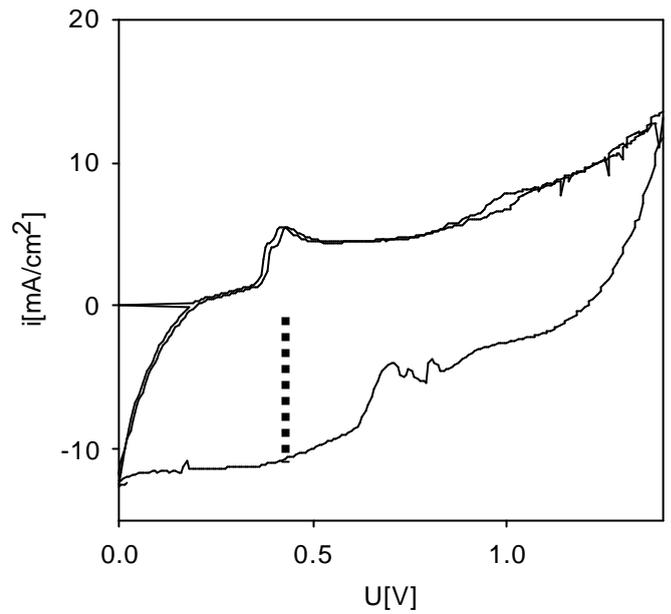
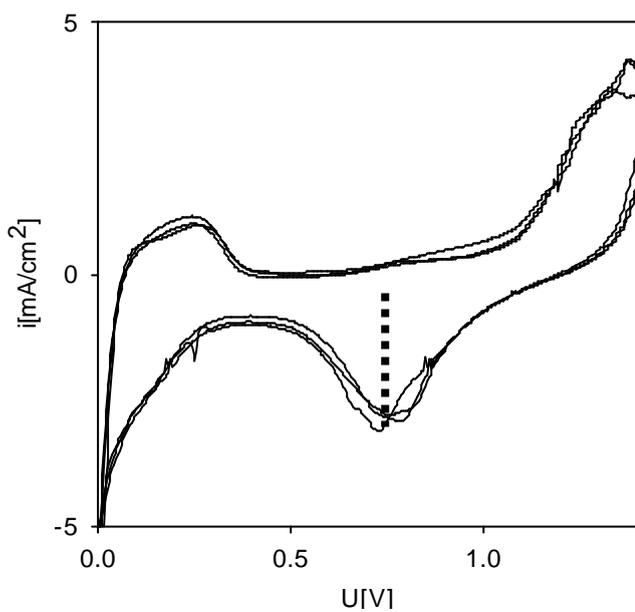
Die Untersuchungen basieren auf dem erwarteten linearen Zusammenhang von  $m_{(\text{Kolloid})}$  zu  $i_{(\text{max})}$ . Jedoch können auch Schichtdickeneffekte (Quellung, mangelnde Kontaktierung in der Schichttiefe, Sättigung) auftreten. Diese würden durch ein nicht lineares Verhältnis der Größen  $m_{(\text{Kolloid})}$  zu  $i_{(\text{max})}$  erkennbar sein.

**Tab.5.4.1** Zusammenfassung der verschiedenen Nanokatalysatorsysteme

Kolloid (reduziert)	Systemnummer	Anteil Pt [%]
Pt-Nafion	1	31
Pt-C <sub>(VulcanX)</sub> -Nafion	2	13
Pt-Ru-C <sub>(VulcanX)</sub> -Nafion	3	5
Pt-Ru-Mo-C <sub>(VulcanX)</sub> -Nafion	4	5
Pt-C <sub>(N234)</sub> -Nafion	5	22
Pt-C <sub>(Printex)</sub> -Nafion	6	21
Pt-Nafion	7	20

### 5.4.1 Bestimmung der aktiven Oberfläche

Standardversuche wurden potentiodynamisch mit  $v=20\text{mV/s}$  in  $1\text{M H}_2\text{SO}_4$  durchgeführt. Der Sauerstoffausschluss wurde durch eine Stickstoffatmosphäre weitgehend erreicht (s. Kapitel 4.1.5 und 4.2.2). Als Messgröße wird im Folgenden der maximale Strom der  $\text{PtO}_2$ -Reduktion ( $U=0,75\text{V}$ ) zur Auswertung verwendet (s. Abb.5.4.1.1a). Die Auswertung für den Strom der Ru-haltigen Kolloide erfolgte bei  $U=0,4\text{V}$ .



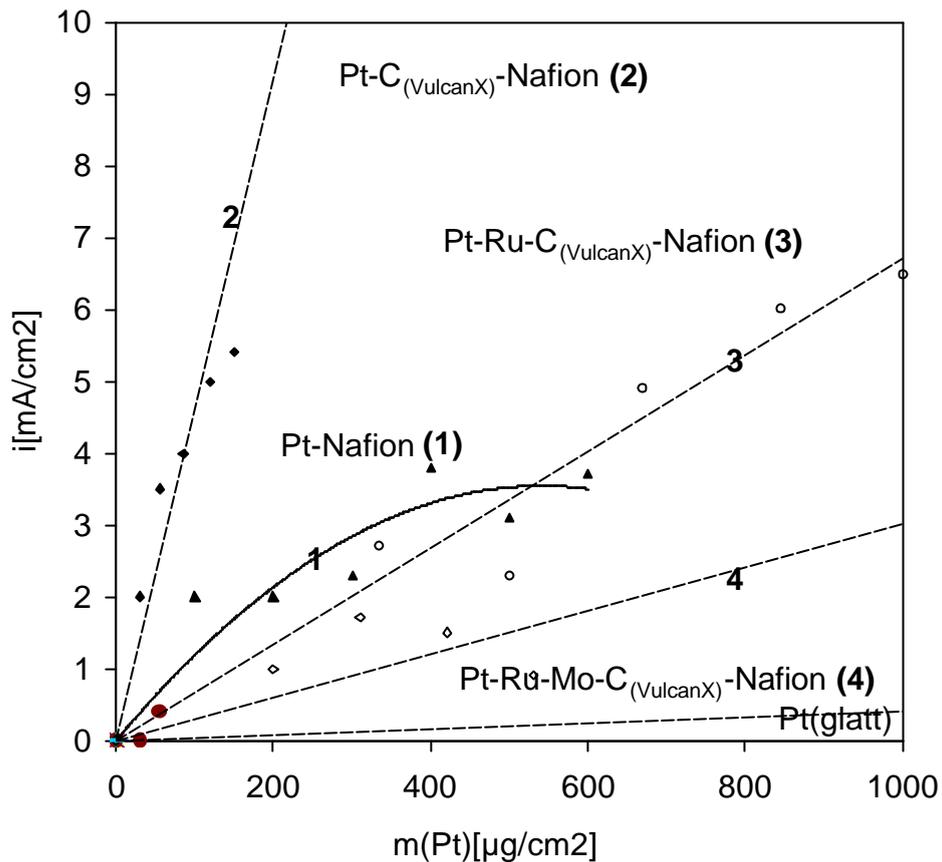
**Abb.5.4.1.1a** Bestimmung der Aktivität ohne Ru      **Abb.5.4.1.1b** mit Ru

1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; v=20mV/s; RT

Für das kombinatorische Experiment wurde der Informationsanspruch durch die Parameter Beladung  $m_{\text{Pt}}[\mu\text{g}/\text{cm}^2]$  und die vier verschiedenen Systeme (Pt-Nafion, Pt-C<sub>(VulcanX)</sub>-Nafion, Pt-Ru-C<sub>(VulcanX)</sub>-Nafion, Pt-Ru-Mo-C<sub>(VulcanX)</sub>-Nafion) definiert, um einen Vergleich der Systeme mit einem Experiment erhalten zu können.

<b>System 1</b>	$m_1$	$m_2$	$m_3$	$m_4$	$m_5$	$m_6$
<b>System 2</b>	$m_1$	$m_2$	$m_3$	$m_4$	$m_5$	$m_6$
<b>System 3</b>	$m_1$	$m_2$	$m_3$	$m_4$	$m_5$	$m_6$
<b>System 4</b>	$m_1$	$m_2$	$m_3$	$m_4$	$m_5$	$m_6$

**Abb.5.4.1.2** Versuchsmatrix zu der Bestimmung der Aktivität



**Abb.5.4.1.3** Ergebnis Beladung – Strom  
 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; CV:U=0-1,7V / 0-0,9V; v=20mV/s; RT

Die Aktivität des ungetragerten Pt-Nafion (Kurve 1) erreicht bei  $m=300\mu\text{g(Pt)}/\text{cm}^2$  und  $i=3\text{mA}/\text{cm}^2$  einen Sättigungspunkt. Da das Pt-Nafion nicht geträgert ist, schließt dies auf einen fehlenden elektronischen Kontakt (keine leitende Kohlenstoffstruktur).

Dagegen konnte bei dem rußgetragerten System Pt-C<sub>(VulcanX)</sub>-Nafion (Kurve 2) bei  $m=220\mu\text{g}/\text{cm}^2$ , ein Strom von  $10\text{mA}/\text{cm}^2$  erwartungsgemäß gefunden werden. Das entspricht  $10\text{mA}/\text{cm}^2 \cdot 1\text{cm}^2 / 220\text{mg} = 45\text{mA}/\text{mg}_{(\text{Pt})}$ . Die 3-fach legierte Schicht mit Pt-Ru-Mo zeigte eine unerwartet geringe Aktivität. Allgemein wurde dies bei den in Nafion hergestellten Kolloiden gefunden, so dass diese vom Prinzip her überzeugende Präparation [Ret02] im Ergebnis enttäuschend zu bewerten ist. Für die Anwendung in der Brennstoffzelle muss  $(i \cdot A)/m$  maximal sein.

---

### Modelle zur Bestimmung der aktiven Oberfläche

Ein weiterer wichtiger Punkt für die Charakterisierung der Nanokatalysatoren sind die Oberflächen. Die Masse eines Clusters beträgt ( $1,7 \cdot 10^{-20}$  g) und besteht aus ca. 51 Atomen. Daraus ergibt sich eine Anzahl von  $6 \cdot 10^{16}$  Pt-Cluster pro mg Pt. Aus der Literatur ist zu entnehmen, dass die Platinoxidreduktionsladung bei einem Rauigkeitsfaktor von  $r = 1$  bei ca.  $0,4 \text{ mC} / \text{cm}^2$  liegt. Für die gesamte Oberfläche der Platinkolloide resultiert daraus für 1 mg Platin:

$$\begin{aligned} A &= 2\pi \cdot r^2 \cdot n_{(\text{Cluster})} && \text{Gl.5.4.1.1} \\ &= 6,28 \cdot (4 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2) \cdot (6 \cdot 10^{16}) \\ &= 3,8 \cdot 10^3 \text{ cm}^2 \end{aligned}$$

Durch Berücksichtigung der theoretischen Ladung für die errechnete Fläche ergeben sich bei einer Aktivität von 1 und einem Literaturwert von  $0,4 \text{ mC} / \text{cm}^2$  für die Ladung:

$$\begin{aligned} q &= 3,8 \cdot 10^3 \text{ cm}^2 \cdot 0,4 \text{ mC} / \text{cm}^2 && \text{Gl.5.4.1.2} \\ &= 1,5 \text{ C} \end{aligned}$$

Für den maximalen Strom ergibt sich bei einer Vorschubgeschwindigkeit von  $v=20 \text{ mV} / \text{s}$  ein Wert von ca.  $150 \text{ mA} / \text{cm}^2$ .

Durch das Verhältnis dieser in Gl.5.4.1.2 theoretisch bestimmten Größe zu den experimentell bestimmten Ladungsfunktionen können die freien Oberflächen berechnet werden (Tab.5.4.1.2 und 5.4.1.3).

$$f_{(\text{H}_2\text{SO}_4)} = i_{(\text{max})} / i_{(\text{Ptglatt})} \quad \text{Gl.5.4.1.3a}$$

$$f_{(\text{akt.-Cluster})} = i_{(\text{max})} / i_{(\text{Pt-Cluster})} \quad \text{Gl.5.4.1.3b}$$

**Tab.5.4.1.2** Aktive Oberfläche der Kolloide  $f_{(H_2SO_4)}$ 

System	$i$ [mA/cm <sup>2</sup> *mg]	$f_{H_2SO_4}$ (Oberfläche)
Pt <sub>(glatt)</sub> (theoretisch)	0,5	1
Pt-Nafion	5	10
Pt-C <sub>(VulcanX)</sub> -Nafion	45	90
Pt-Ru-C <sub>(VulcanX)</sub> -Nafion	7	14
Pt-Ru-Mo-C <sub>(VulcanX)</sub> -Nafion	2	4

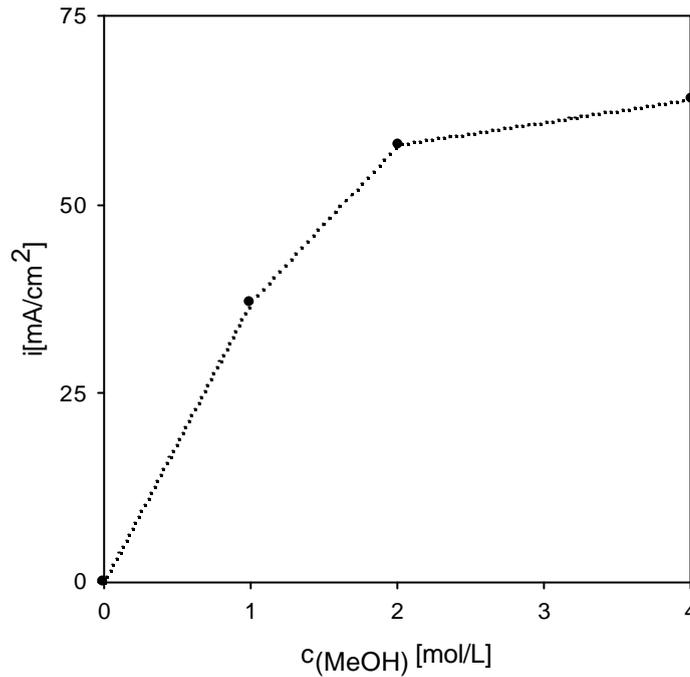
**Tab.5.4.1.3** Aktive Oberfläche der Kolloide  $f_{(akt-Cluster)}$ 

System	$i$ [mA/cm <sup>2</sup> *mg]	$f_{akt}$ (Oberfläche)
Pt <sub>(glatt-Cluster)</sub> (theoretisch)	150	1
Pt-Nafion	5	0,033
Pt-C <sub>(VulcanX)</sub> -Nafion	45	0,210
Pt-Ru-C <sub>(VulcanX)</sub> -Nafion	7	0,058
Pt-Ru-Mo-C <sub>(VulcanX)</sub> -Nafion	2	0,013

Durch die Voraussetzung, dass zum einen die Adhäsion zwischen Nafion und den Pt-Clustern sehr hoch ist, ist es möglich, dass die nicht bedeckte Oberfläche der Pt-Cluster nur bei 4,8 % liegt. Des Weiteren können sich das Ru und Mo primär an der Oberfläche des Platins legieren, da durch diese Zugaben eine Verringerung der aktiven Oberfläche bis zu einem Faktor von sieben führen. Der Wert 1 wurde nicht erreicht wegen lokaler Inhibition, Koagulation und mangelndem elektrischen/ionischen Kontakt.

#### 5.4.2 Methanoloxidation

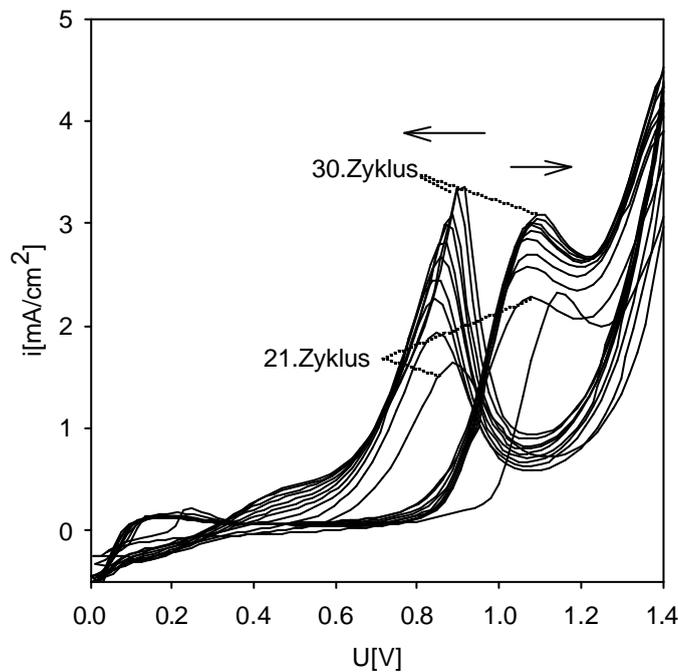
Die Methanoloxidation ( $CH_3OH + H_2O \rightarrow CO_2 + 6H^+ + 6e^-$ ) dieser Systeme wurde in einem Potentialfenster von 0V-1,4V mit  $v=20\text{mV/s}$  durchgeführt. Eine 10M MeOH-Lösung in 1M  $H_2SO_4$  wurde als Elektrolyt eingesetzt. Die hohe Methanolkonzentration wurde aus zwei Gründen gewählt. Zum einen verhält sich der maximale Strom bis zu einer Konzentration von 4M MeOH abhängig (s.Abb.5.4.2.1) und zum anderen werden durch die erhöhte Konzentration die Quellungs- bzw. Transportzeiten des Methanols durch die Katalysatorschicht reduziert. Für die Auswertung wurde der Strom bei  $U=0,85\text{V}$  im Rücklauf verwendet.



**Abb.5.4.2.1** Einfluss der Methanolkonzentration

Pt-C<sub>(VulcanX)</sub>-Nafion;  $m=500\mu\text{g}/\text{cm}^2$

Die Versuchsmatrix für diese Analyse der Systeme war analog zu der Bestimmung der Aktivität (s. Abb.5.4.1.2). Ein Experiment ist in Abbildung 5.4.2.2 dargestellt

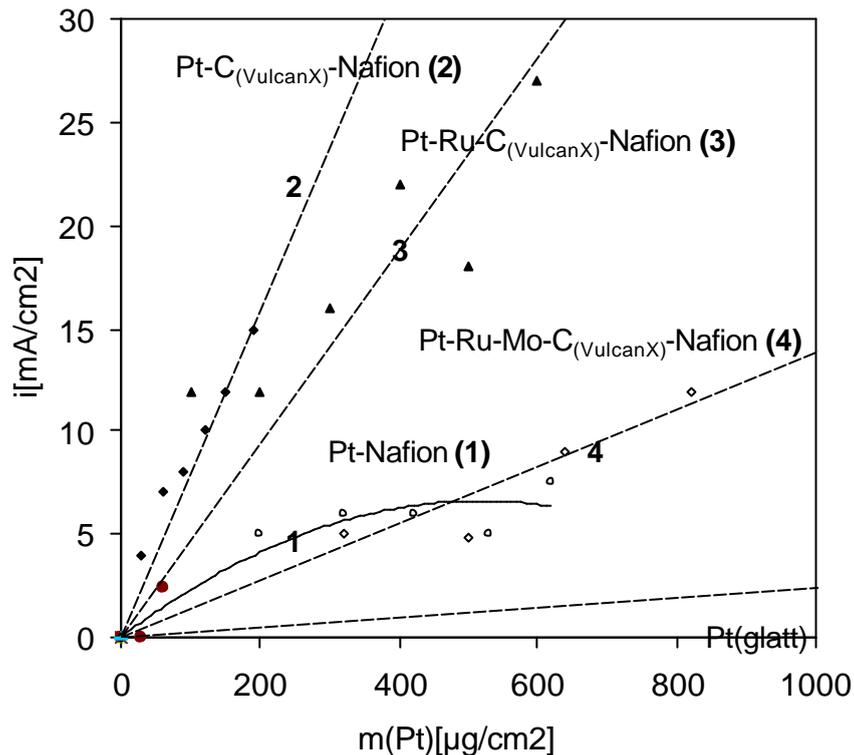


**Abb.5.4.2.2** Methanoxidation Pt-Nafion

21.-30.Zyklus;  $m=500\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ;  $v=20\text{mV}/\text{s}$ ; RT; 10M MeOH in 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Die Methanoxidation setzt in diesem Experiment (Pt-Nafion,  $m=500\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ) erst nach ca. 20 Zyklen ein (Quellung der Katalysatorschicht). Bis das Maximum des Stroms erreicht ist (abgeschlossener Transportprozess), sind nochmals 10 Zyklen erforderlich.

Die Eigenschaften dieses Transportprozesses (und/oder einer Quellung der Membranschicht) werden später in Kapitel 5.5 weiter beschrieben.



**Abb.5.4.2.3** Beladung-Strom der Methanoxidation aus CV (s. Abb.5.2.4)

$v=20\text{mV/s}$ ; RT; 10M MeOH in 1M  $\text{H}_2\text{SO}_4$

Die Messkurve des Systems Pt-Nafion zeigt einen analogen Verlauf zu dem Ergebnis in Abb.5.4.1.3. Auch hier kommt ein Schichtdickeneffekt (Quellung, Sättigung) zum Tragen. Die Sättigung ist auch hier bei einer Beladung von  $300\mu\text{gPt}/\text{cm}^2$  und einem  $i_{(\text{max})}=6\text{mA}/\text{cm}^2$  erreicht.

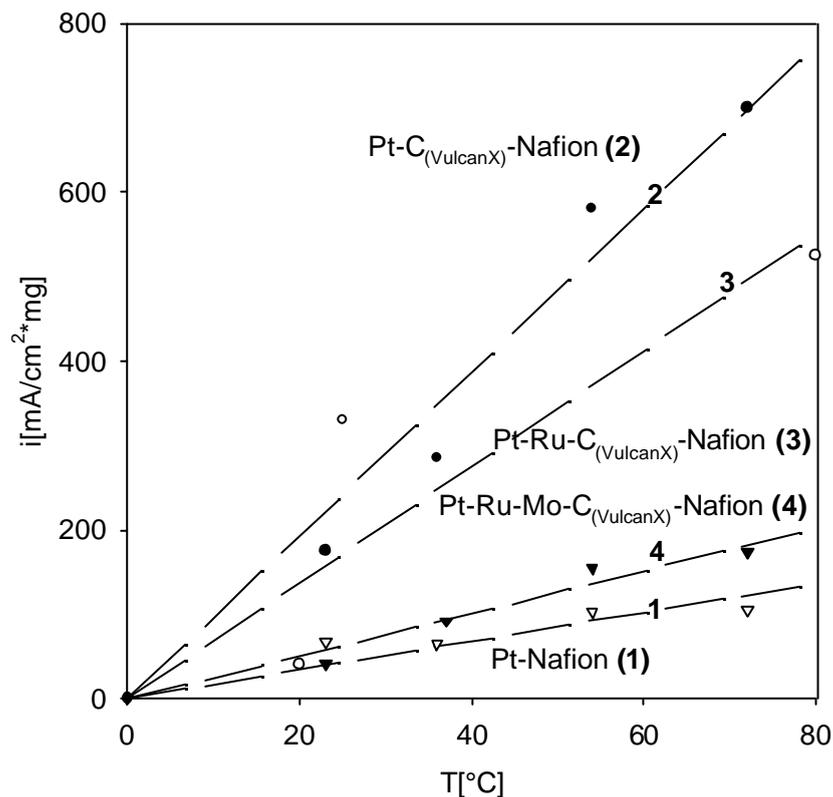
Das bereits durch die Bestimmung der aktiven Oberfläche favorisierte System Pt-C(VulcanX)-Nafion konnte einen Maximalstrom von  $15\text{mA}/\text{cm}^2$  mit  $m_{(\text{Pt})}=200\mu\text{g}/\text{cm}^2$  erbringen. Daraus ergibt sich mit  $i_{\text{max}}/m = (15\text{mA}/\text{cm}^2)/(0,2\text{g}/\text{cm}^2) = 75\text{mA}/\text{mg Pt}$  bei Raumtemperatur.

Der technische Bezug von 80°C wurde im folgenden Experiment erreicht. Damit eine Gegenüberstellung möglich ist, wurde die Elektrolytlösung (10M MeOH in 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) konstant gehalten.

<b>System 1</b>	T <sub>1</sub>	T <sub>2</sub>	T <sub>3</sub>	T <sub>4</sub>	T <sub>5</sub>	T <sub>6</sub>
<b>System 2</b>	T <sub>1</sub>	T <sub>2</sub>	T <sub>3</sub>	T <sub>4</sub>	T <sub>5</sub>	T <sub>6</sub>
<b>System 3</b>	T <sub>1</sub>	T <sub>2</sub>	T <sub>3</sub>	T <sub>4</sub>	T <sub>5</sub>	T <sub>6</sub>
<b>System 4</b>	T <sub>1</sub>	T <sub>2</sub>	T <sub>3</sub>	T <sub>4</sub>	T <sub>5</sub>	T <sub>6</sub>

**Abb.5.4.2.4** Versuchsmatrix zur Temperaturabhängigkeit der MeOH-Oxidation

Das Resultat der Messungen ergab, dass das Pt-C<sub>(VulcanX)</sub>-Nafion (Kurve 2) mit einen Maximalstrom von bis zu 700mA/cm<sup>2</sup>\*mg (entspricht 700mA/mg) wiederum besser, als alle anderen binären oder ternären Metallsysteme lag.



**Abb.5.4.2.5** Beladungsnormierte Stromdichten als Funktion der Temperatur der Nanokatalysatoren

v=20mV/s; U=0,8V; 10M Methanol in 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Für eine Auswertung der Ergebnisse wurde der maximale Strom der Methanoloxidation der verschiedenen Systeme dem zu erwartenden Strom an glattem Platin in das folgende Verhältnis gesetzt.

$$f_{(\text{MeOH})} = i_{(\text{max})} / i_{(\text{Ptglatt})}$$

#### GI.5.4.2.1

**Tab.5.4.2.1** Methanoloxidation der Kolloide  $f_{(\text{MeOH})}$  bei RT

System	$i$ [mA/cm <sup>2</sup> *mg]	$f_{\text{MeOH}}$ (Oberfläche)
Pt <sub>(glatt)</sub> (theoretisch)	2,4	1
Pt-Nafion	13	5,4
Pt-C <sub>(VulcanX)</sub> -Nafion	70	29,2
Pt-Ru-C <sub>(VulcanX)</sub> -Nafion	35	14,6
Pt-Ru-Mo-C <sub>(VulcanX)</sub> -Nafion	17,5	7,3

**Tab.5.4.2.2** Methanoloxidation der Kolloide  $f_{(\text{MeOH})}$  mit T= 80°C

System	$i$ [mA/cm <sup>2</sup> *mg]	$f_{\text{MeOH}}$ (Oberfläche)
Pt <sub>(glatt)</sub> mit (theoretisch)	14,4	1
Pt-Nafion	75	5,2
Pt-C <sub>(VulcanX)</sub> -Nafion	750	52,1
Pt-Ru-C <sub>(VulcanX)</sub> -Nafion	120	8,3
Pt-Ru-Mo-C <sub>(VulcanX)</sub> -Nafion	75	5,2

Das System Pt-C(VulcanX)-Nafion zeigt mit einem Faktor von 29 (T=80°C,  $f_{\text{MeOH}}=52,1$ ), das beste Ergebnis. Die Kontaktierung und die Verteilung der Pt-Partikel nähern sich einem idealen Zustand. Jedoch bleibt noch ein Optimierungspotential von ca. 90% bestehen.

$$f_{(\text{MeOH-Cluster})} = i_{(\text{max})} / i_{(\text{Pt-Cluster})}$$

#### GI.5.4.2.2

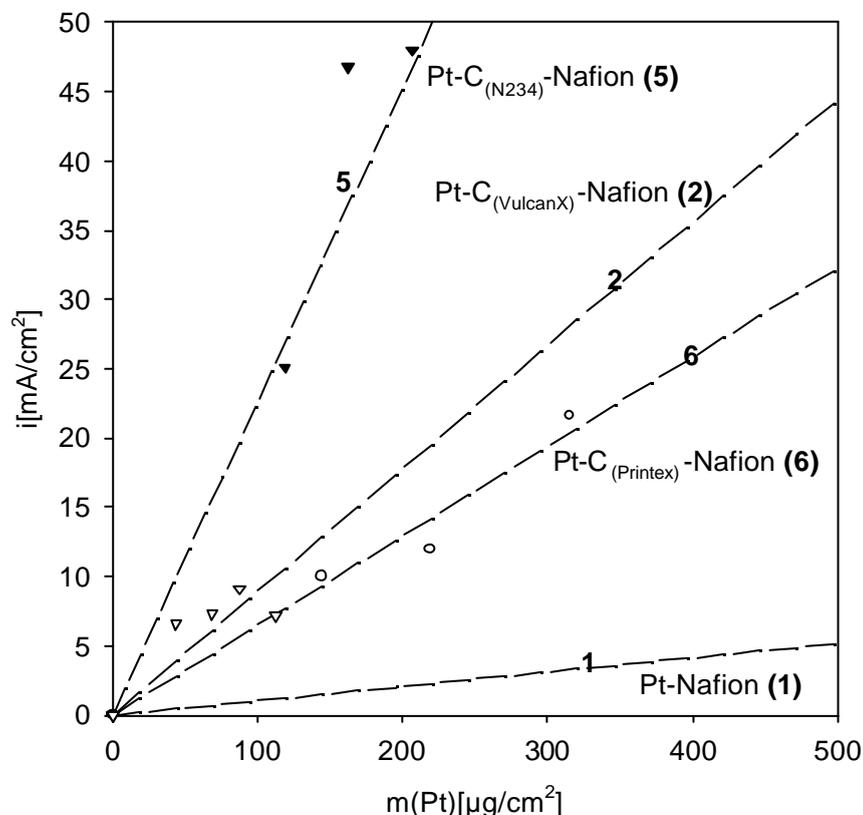
**Tab.5.4.2.3** Methanoxidation der Kolloide  $f_{(\text{MeOH-Cluster})}$

System	$i$ [mA/cm <sup>2</sup> *mg]	$f_{\text{MeOH-Cluster}}$ (Oberfläche)
Pt <sub>(Cluster)</sub> (theoretisch)	900	1
Pt-Nafion	13	0,014
Pt-C <sub>(VulcanX)</sub> -Nafion	70	0,078
Pt-Ru-C <sub>(VulcanX)</sub> -Nafion	35	0,039
Pt-Ru-Mo-C <sub>(VulcanX)</sub> -Nafion	17,5	0,019

Im Bezug auf den theoretischen Wert des zu erwartenden Maximalstroms erreicht das Pt-C<sub>(VulcanX)</sub>-Nafion einen Maximalwert von 7,8%.

### 5.4.3 Einfluss verschiedener Trägermaterialien

Anschließend wurde nun der Einfluss des Trägermaterials auf die Methanoxidation untersucht (Abb.5.4.3.1). Die Bedingungen der Untersuchungen sind analog zu denen der Methanoxidationen in Kapitel 5.4.2.2. Dadurch ist eine Gegenüberstellung möglich.



**Abb.5.4.3.1** Methanoxidation verschiedener Trägermaterialien

$v=20\text{mV/s}$ ; RT; 10M MeOH in 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Die im Vergleich zu VulcanX (Kurve 2) starke Stromzunahme bei dem System Pt-C<sub>(N234)</sub>-Nafion (Kurve 5) lässt sich durch den Einfluss der Kohlenstoffträgerung erklären. Die wichtigen Eigenschaften des Kohlenstoffs sind in diesem System definiert durch die Kontaktierung der Edelmetallpartikel innerhalb der Schicht und durch die Eigenschaften der Adsorption und Desorption. Die Größe des Einflusses durch diese Parameter wird durch die Bestimmung des Faktors  $f_{(\text{MeOH-Cluster})}$  wiedergegeben.

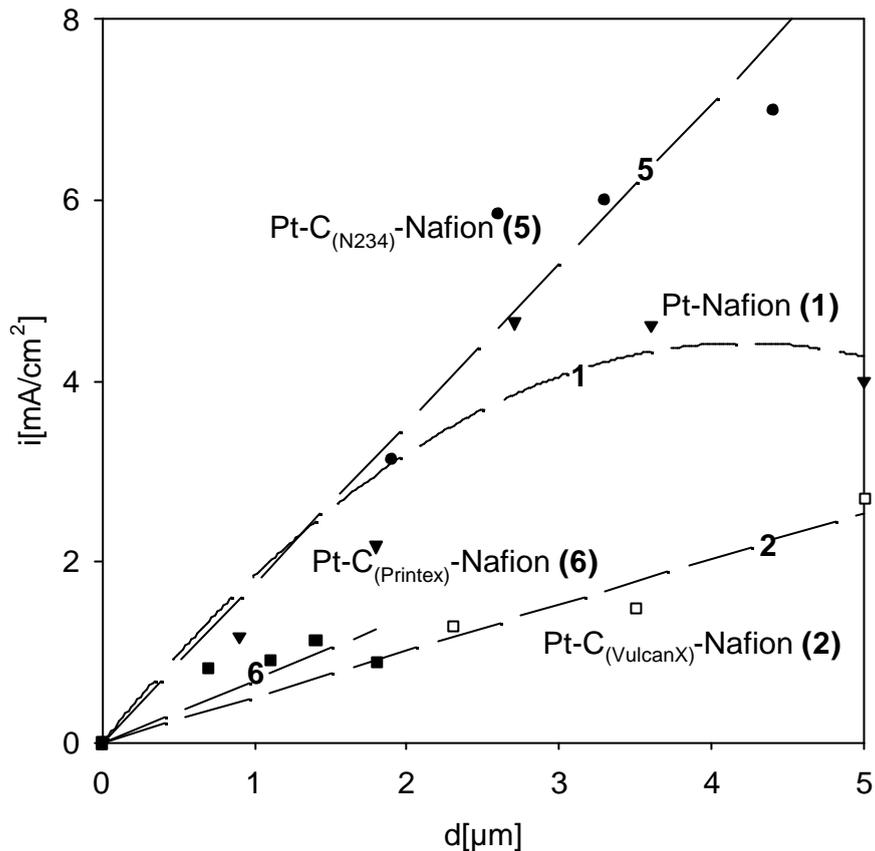
Eine analoge Auswertung mit Gleichung 5.4.2.2 ergibt den folgenden Überblick.

**Tab.5.4.3.1** Methanoxidation der Kolloide  $f_{(\text{MeOH-Cluster})}$  bei RT

System	$i[\text{mA}/\text{cm}^2 \cdot \text{mg}]$	$f_{\text{MeOH}}(\text{Oberfläche})$
Pt <sub>(Cluster)</sub>	900	1
Pt-Nafion	13	0,014
Pt-C <sub>(VulcanX)</sub> -Nafion	70	0,078
Pt-C <sub>(Printex)</sub> -Nafion	65	0,072
Pt-C <sub>(N234)</sub> -Nafion	230	0,256

Das System Pt-C<sub>(N234)</sub>-Nafion zeigt eine Ausschöpfung der Optimierung von 25,6%. In Anbetracht dessen, dass alle Faktoren auf ein ideales System bezogen sind, ist dieses als bestes Ergebnis zu bewerten.

Eine weitere Betrachtung ergibt sich durch die Abhängigkeit der Schichtdicken. Durch die Bestimmung der Abhängigkeit Beladung zu Schichtdicke in Kapitel 5.3 konnten die Beladungen in die jeweiligen Schichtdicken umgerechnet werden. Dadurch ist es möglich, den Quellungsprozess und die Eigenschaften der Adsorption und Desorption in einen Schichtdickeneffekt zusammen zu fassen.



**Abb.5.4.3.2** Ladung der Katalysatoren  
 10M Methanol in 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; v=20mV/s; RT

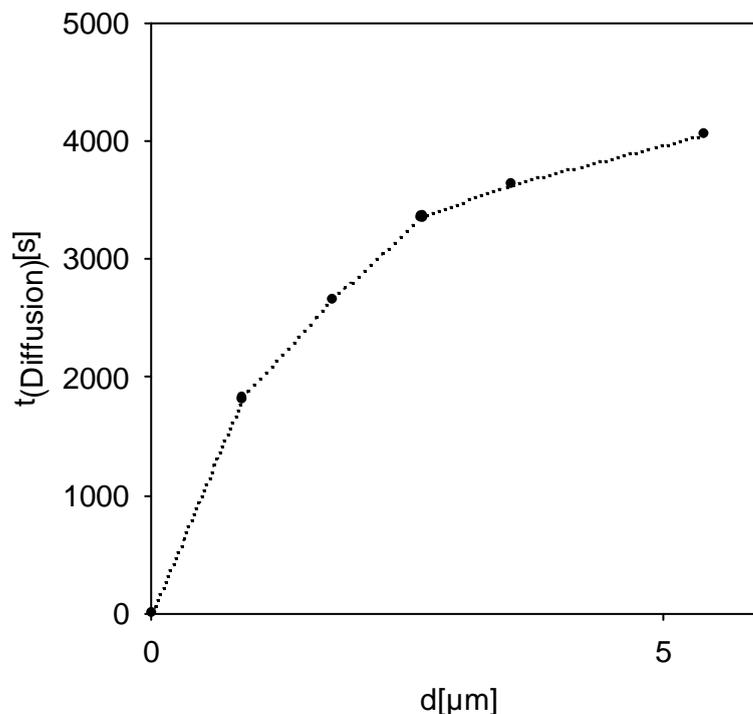
An Hand der Kurven für das System Pt-Nafion ist zu erkennen, dass ein abweichendes Verhalten zu der Proportionalität der Schichtdicke zu dem maximalen Strom vorliegt. Es ist ein Schichtdickeneffekt vorhanden. Dieser fängt bei einer Schichtdicke von 2,5 $\mu\text{m}$  an. Je länger der Transportprozess linear ansteigt, desto dicker ist die maximal effektive Schichtdicke der Katalysatorschicht. Daraus resultiert, dass die mit Kohlenstoff N234 geträgerten Platinpartikel das günstigste System darstellen. Hier verhält sich der Strom zu der Schichtdicke linear und der Maximalstrom des Systems nimmt stark zu. Hier ist mit Hinsicht der Elektrokatalyse eine optimierte Adsorptionsisotherme für diese Anwendung zu erwarten. Bei dem Pt-Nafion System ist dieses Verhalten sehr schlecht, da auch kein Kohlenstoff, welcher die Adsorption des Katalysatorsystems erhöhen kann, vorhanden ist. Das Pt-C(VulcanX)-Nafion System zeigt jedoch auch einen stark zeitabhängigen Transport. Daher ist hier in der Reihe der Kohlenstoffe, eine zu geringe Adsorption zu erwarten. Das Printex hingegen besitzt bereits eine zu hohe Adsorption – ein guter Abtransport der Produkte ist geblockt.

## 5.5 Transportprozesse in der Katalysatorschicht

Die Transportprozesse können für die Charakterisierung der Katalysatoren eine wichtige Größe einnehmen, da im Bezug auf den Antransport und Abtransport der Produkte und Edukte eine wichtige Aussagen zur Reaktion, bzw. über das theoretische Optimum genutzt werden können.

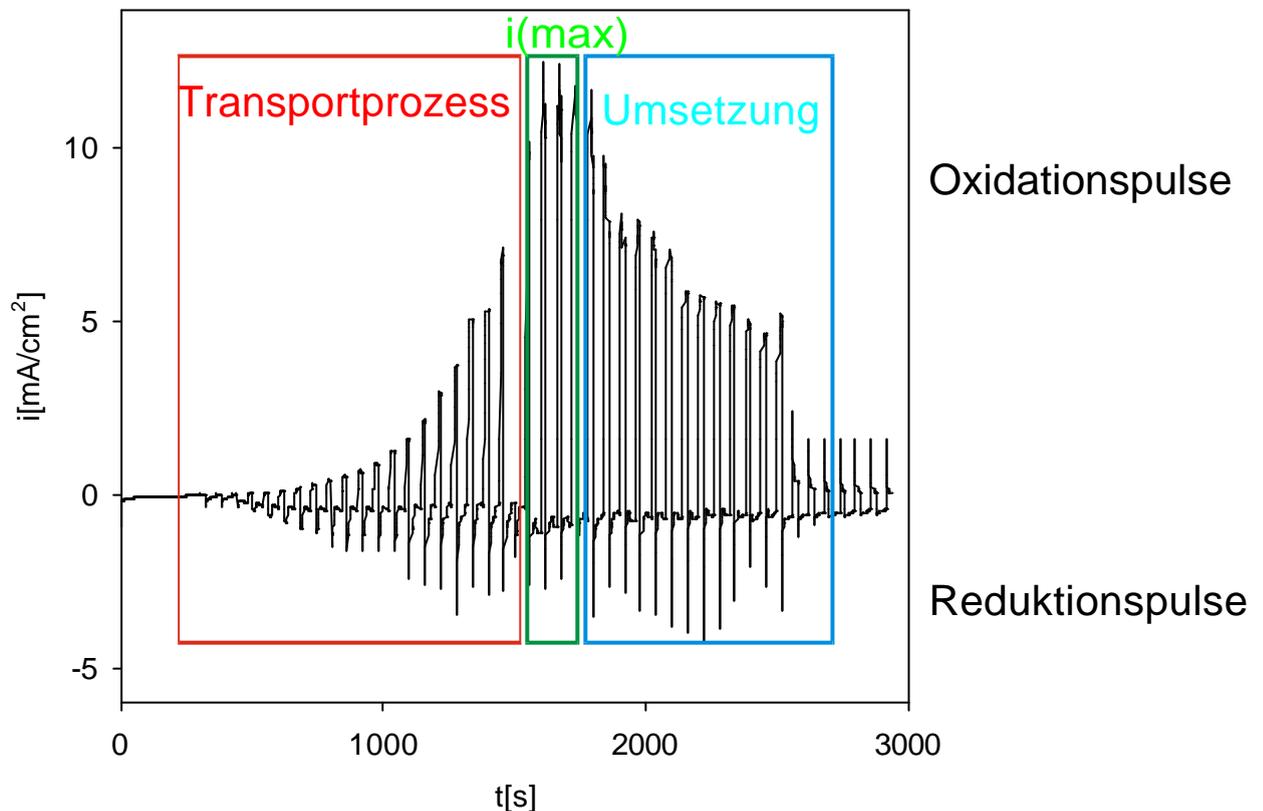
### 5.5.1 Transportprozesse in der Zyklovoltametrie der Katalysatoren

Bereits während der Bestimmung der Methanoloxidation in der Zyklovoltametrie wurde ein zeitabhängiger Anstieg zu  $i_{(\max)}$  beobachtet. Zu Anfang ist keine Methanoloxidation gegeben, später eine mit der Leistung  $i$  steigende Methanoloxidation, dann das Erreichen eines Maximums und anschließend wieder ein Rückgang des Stroms. Die Zeitkurven (s. Abb.5.5.1.1), die auf Grund des bekannten Vorschubs bestimmt werden konnten, beinhalten jedoch noch einige Fehlerquellen. Zum einen ist durch den Vorschub ( $v=20\text{mV/s}$ ) nicht zu jeder Zeit der Strom  $i$  im Potentialbereich der Methanoloxidation zu detektieren und zum anderen kann dieser Prozess durch die Dynamik der Zyklovoltametrie verändert werden. Außerdem stellt sich hier noch die Frage eines stromabhängigen bzw. stromlosen Prozesses. Die Versuchsmatrizes verhalten sich analog zu den in Kapitel 5.4 vorgestellten Experimenten.



**Abb.5.5.1.1** i-t Kurve aus Zyklovoltamogramm der MeOH-Oxidation (s.Abb.5.2.4)  
10M Methanol in 1M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ;  $V=20\text{mV/s}$ ; RT; 30 Zyklen beobachtet;  $U=0,1\text{V}-1,4\text{V}$

Zur genaueren Charakterisierung wurde ein Pulsprogramm eingesetzt, welches periodisch zwischen 0,1V und 0,9V schaltete. Der 0,1V Puls wurde für 40s gehalten, um eine ständige Reaktivierung der oxidierten Platinoberfläche zu erhalten. Der 0,9V Puls hingegen umfasste nur 20s, um den fließenden Strom für die Methanoloxidation überprüfen zu können. In Abbildung 5.5.1.2 ist eines der Experimente dargestellt.



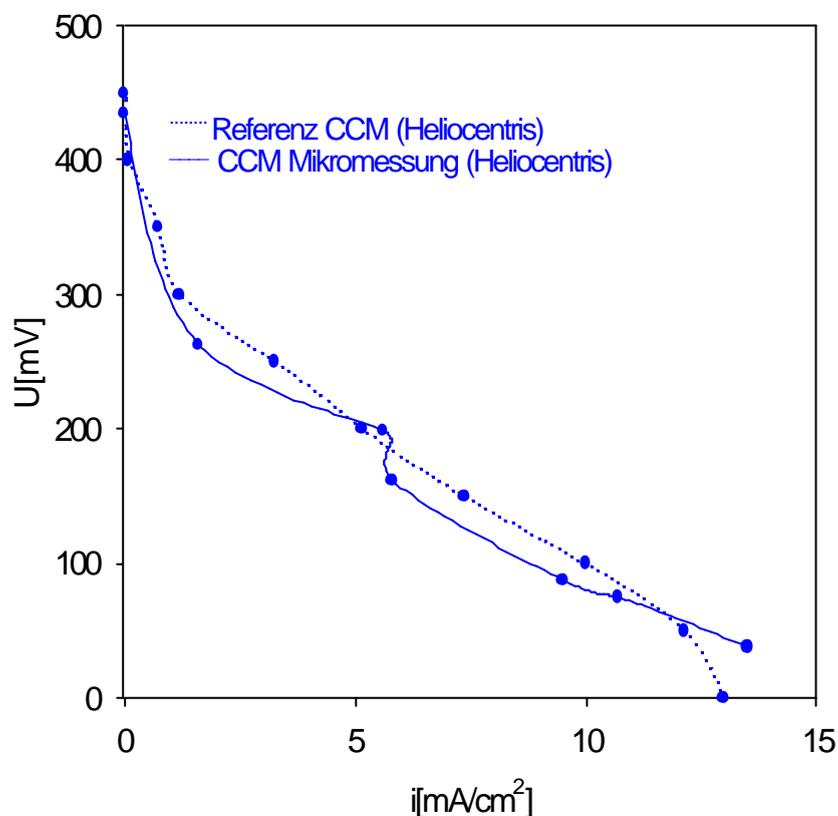
**Abb.5.5.1.2** i-t-Kurve in Methanol

10M Methanol in 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; U<sub>(Red)</sub>=0,1V; U<sub>(Ox)</sub>=0,9V; d=0,9µm

Dieses Experiment lässt sich in drei Teile separieren. Im ersten Bereich wird ein Transportprozess (zeitabhängige Eindiffusion) beobachtet, im zweiten die maximale Methanoloxidation und im dritten die Änderung der katalytischen Aktivität, da die Methanolkonzentration nicht konstant ist.

## 5.6 Ergebnisse des High-Throughput-Screenings an CCM's

Des Weiteren konnte auch die Charakterisierung von kompletten **Catalyst Coated Membranes** (CCM's) durch kombinatorische Experimente durchgeführt werden. Dazu wurde zum einen eine kommerzielle CCM aus einer DMFC der Firma Heliocentris eingesetzt. Es war möglich, mit dieser Membraneinheit eine Kalibrierung der Methode durchzuführen. Die CCM wurde zuerst in der gelieferten Zelle bestimmt und anschließend ein kleiner Anteil in dem Mikroelektrodenarray untersucht. Das Ergebnis (s. Abb.5.6.1) zeigt, dass die Differenzen der beiden i-U-Kennlinien sehr gering sind (ca. 5%).

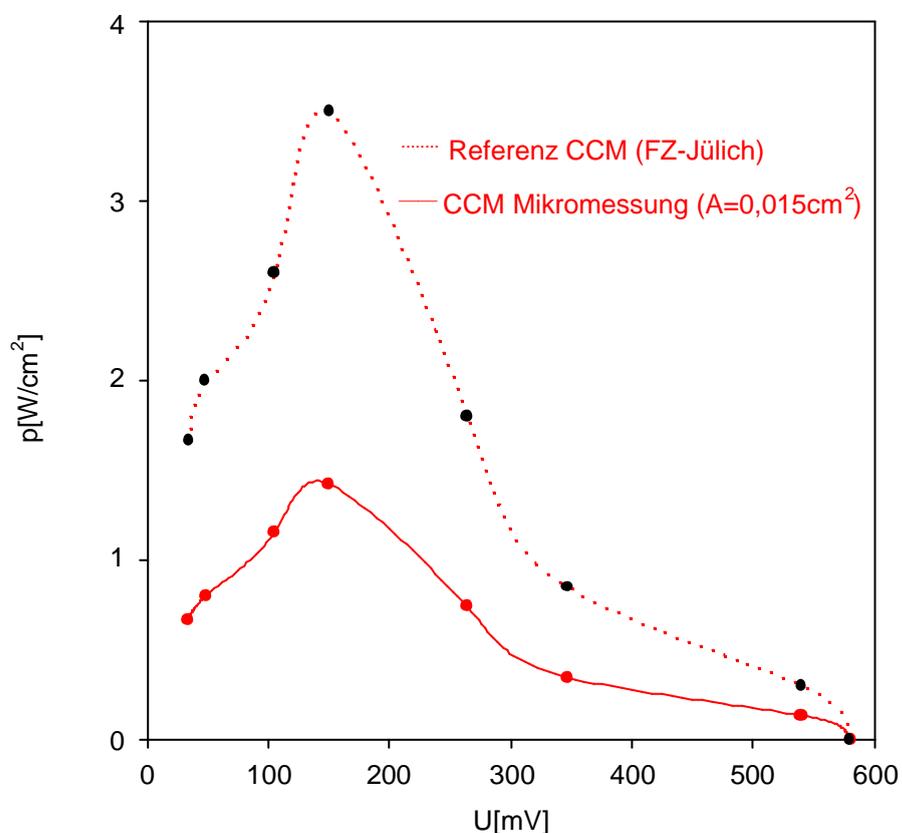


**Abb.5.6.1** Ergebnis der CCM-Kalibrierung: i-U-Kennlinien

2M MeOH in H<sub>2</sub>O; R=20Ω-6KΩ; RT; A=3,1\*10<sup>-2</sup>cm<sup>2</sup>

Die Bestimmung an einer im FZ-Jülich hergestellten CCM (Kathode = 40 Gew.% Pt auf XC72, 1mg Pt/cm<sup>2</sup>; Anode = Pt-Ru-Schwarz (Johnson Matthey) 4mg Pt-Ru/cm<sup>2</sup>; Membran = Nafion 117) erwies sich jedoch als schwierig, da zum einen durch die

Präparation (gepulste Abscheidung) die Gasdiffusionsschicht erst im nachhinein abgetrennt werden konnte. Zum anderen war ein weiterer Materialverlust durch die Ablösung von Katalysatorpartikeln durch den vorher erforderlichen Quellungsprozess zu beobachten. Dies hatte erheblichen Einfluss auf das Leistungsvermögen der CCM (s. Abb.5.6.2) Prinzipiell ist es jedoch möglich, CCM's mit dem Array bestimmen zu können. Die Parameter wurden zu 2M Methanol in Wasser und  $T=23^{\circ}\text{C}$  gewählt, um weitere Beeinflussungen bzgl. der Genauigkeit auszuschließen (MeOH-Verdampfung;  $\text{CO}_2$ -Blasenbildung). Die in Abbildung 5.6.2 vorgestellte Referenzmessung erfolgte im Forschungszentrum Jülich mit einem technischen Versuchsaufbau ( $A=9\text{cm}^2$ ).



**Abb.5.6.2** Ergebnis der CCM-Bestimmung: U-p-Kennlinie

2M MeOH in  $\text{H}_2\text{O}$ ;  $R=20\Omega-6\text{K}\Omega$ ; RT; Kathode = 40 Gew.% Pt auf XC72,  $1\text{mg Pt}/\text{cm}^2$ ;  
 Anode = Pt-Ru-Schwarz (Johnson Matthey)  $4\text{mg Pt-Ru}/\text{cm}^2$ ; Membran = Nafion 117

## 6 Zusammenfassung

### 6.1 Kombinatorik in der Elektrochemie

In dieser Arbeit wurde ein neues Konzept der Kombinatorik in der Elektrochemie entwickelt. Dieses wurde durch die Erstellung eines neuen Mikroelektrodenarrays mit 24 Messzellen unter Verwendung der Kapillarzelle realisiert. Die Zielsetzung war gegeben durch die Material- und Zeitersparnis. Des weiteren sollte diese kombinatorische Methode eine hohe Variabilität ermöglichen.

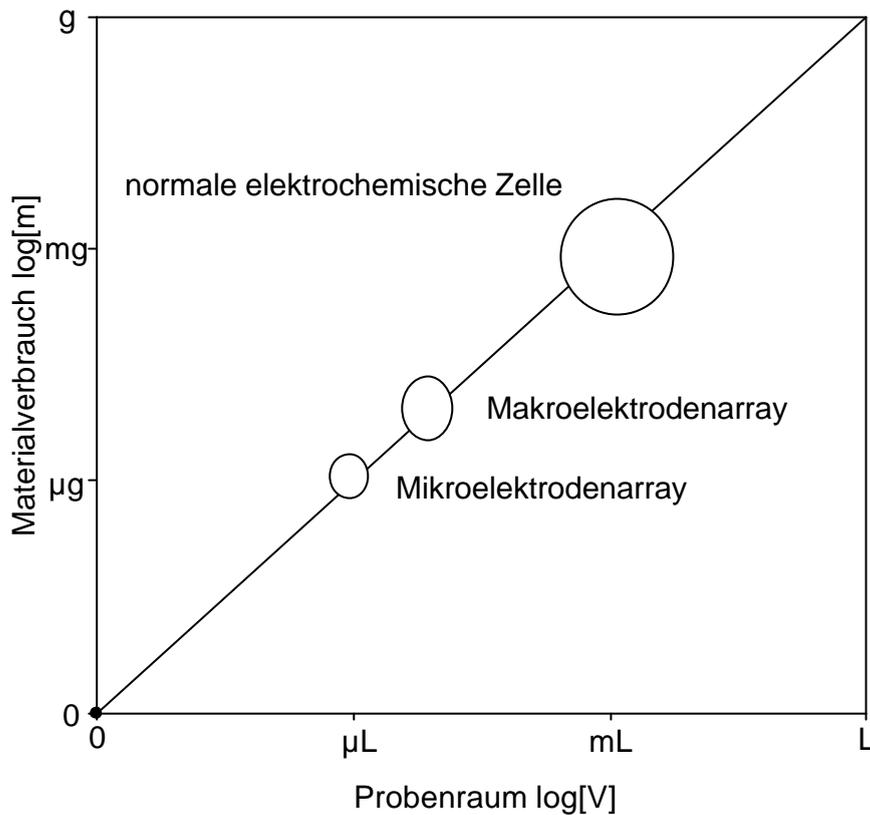
#### Kombinatorische Versuchsmatrix

		Yi(Zi) 1, 2, 3	Zi(Yi) 1, 2, 3
W	Kat.		
	1		
2			
X	1		
	2		

**Abb.6.1** Prinzip des Mikroelektrodenarrays

Der Abbildung 6.1 ist das Prinzip zu entnehmen. In den Zeilen 1 bis 4 ist ein Katalysator 1 und 2 aufgetragen. In den Spalten wurde die Präparation mit Methode 1, 2 und 3 durchgeführt. Der Block der Spalten 1-3 wird nach einer Methode Yi bestimmt und der Block 4-6 mit einer Methode Zi (z.B. unterschiedliche Temperaturen).

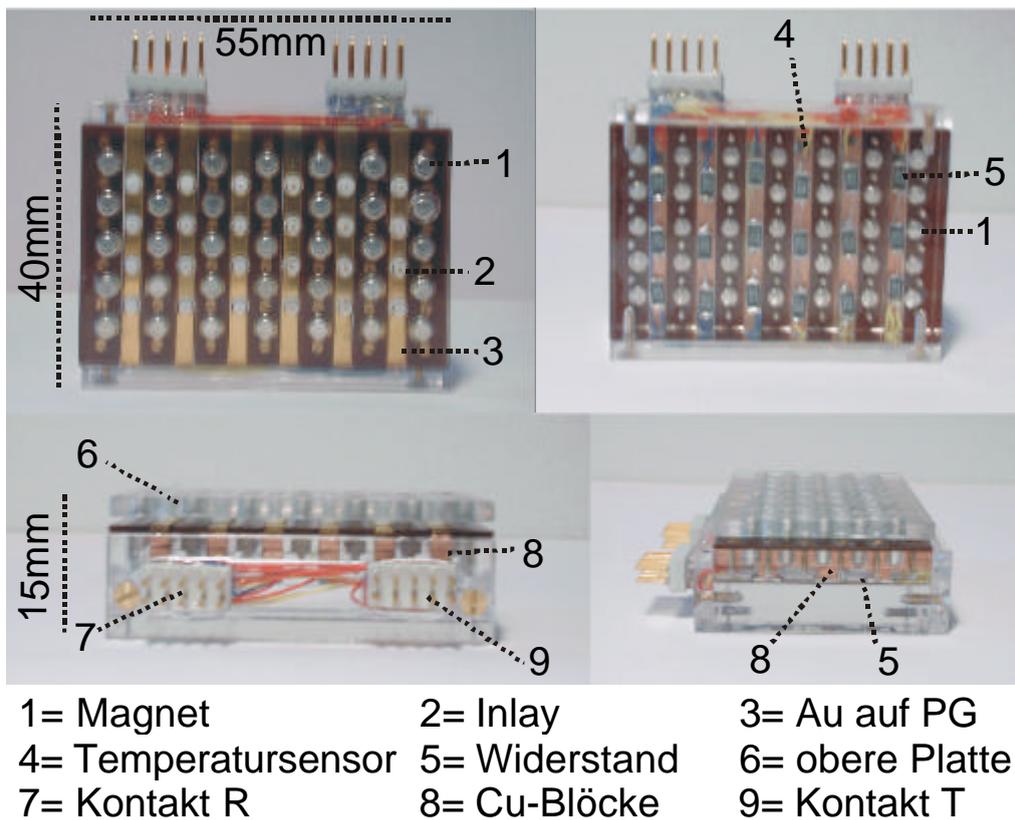
Der folgenden Abbildung ist zu entnehmen, dass durch die Konstruktion eines Mikroelektrodenarrays nur wenige  $\mu\text{g}$  eines zu charakterisierenden Materials eingesetzt werden müssen, während in einer üblichen elektrochemischen Zelle mehr als  $1\text{mg}$  benötigt.



**Abb.6.2** Überblick der Materialeinsparung zu dem Probenraum

Durch die freie Wahl der Inlays konnten im Elektrodenarray die Elektrodenflächen von  $0,03\text{-}0,5\text{cm}^2$  variiert werden. Anschließend wurde durch eine Miniaturisierung des Elektrodenarrays ( $150*115*50\text{mm}$ ) der Effekt der Materialersparnis ( $0,1\text{mg Pt}$  für ca. 30 Experimente) optimiert. Der einzige Unterschied lag in der Wahl der Elektrodenflächen ( $2*10^{-3}\text{-}1*10^{-2}\text{cm}^2$ ).

Des Weiteren wurde eine integrierte Temperatursteuerung (Heizung und Temperaturdetektion durch Temperatursensoren) mit eingearbeitet, um mehrdimensionale Ergebnismatrizes erhalten zu können. Weitere Variationsmöglichkeiten ergeben sich durch die Flexibilität bzgl. des Elektrodenmaterials, der elektrochemischen Methode und der Probenpräparation.



**Abb.6.3** Aufbau des Mikroelektrodenarrays

Diese elektroanalytische Methode kann nun in jedem Bereich der elektrochemischen Materialforschung eingesetzt werden. Durch die Vielfalt der durchführbaren Experimente können die Versuche der Fragestellung angeglichen werden.

Die Cu-Coulometrie wurde als Oberflächenreaktion in einer 2-Elektrodenanordnung durchgeführt. In dieser Untersuchung sollte der Bereich von Faraday  $q^+/q^- = f(t, i, pH, c, A, T) = 1$  untersucht werden. Dazu wurde der Einfluss der Parameter Temperatur; ( $20 < T < 80^\circ\text{C}$ ), Konzentration Elektrolyt; ( $10^0 < \text{Cu}^{2+} < 10^{-1} \text{ mol/L}$ ), Acidität des Elektrolyten; ( $0 < \text{pH} < 6$ ), aktive Elektrodenoberfläche; ( $2 \cdot 10^{-3} < A < 0,1 \text{ cm}^2$ ), Strom (Abscheidung/Auflösung); ( $5 < i^+ < 33 \text{ mA/cm}^2$ ) und Zeit (Abscheidung/Auflösung); ( $5 < t < 3000 \text{ s}$ ) betrachtet.

Im Ergebnis zeigte sich eine Abweichung vom Faraday'schen Gesetz von nur -3%. Diese geringe Abweichung lässt sich durch die Nebenreaktion ( $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^+ + e^-$ ) des Kupfers erklären.

Ein weiteres Beispiel wurde durch die Veränderung der Versuchsparameter Potential und Vorschubgeschwindigkeit bei der Goldoxidreduktion in Schwefelsäure exemplarisch dargestellt. Hier wurde ein kinetischer Prozess betrachtet.

Weitere Kalibrierungen erfolgten bzgl. der Flächendefinition der Mikroelektroden, des Sauerstoffausschlusses in den Zellen und der Temperatur in den Messzellen. Alle Ergebnisse der Kalibrierungen sind in Tabelle 6.1 dargestellt.

**Tab.6.1** Möglichkeiten und Grenzen des Mikroelektrodenarrays

<b>Beispiele für Anwendungen:</b>	
Metalloberflächen	Charakterisierung
Elektrodenreaktionen	Coulometrie, Kinetik
Material (Pulver)	Analyse, Katalysatoraktivität
Lösungen (Eintrocknen)	Analyse Katalysatoraktivität
<b>Fehlerquellen:</b>	
Temperatur	+/- 3°
Fläche	+/- 3% (Mikrozelle) +/-10% (Array)
Pulver	<40% (Reproduzierbarkeit)
Lösungen (Eintrocknen)	10-15%

## 6.2 Charakterisierung von Nanokatalysatoren für die Brennstoffzelle

Es wurden in dieser Arbeit Nanokatalysatoren und **Catalysts Coated Membranes** (CCM's) für die DMFC unter Verwendung des neuen kombinatorischen Konzepts untersucht. Zum einen wurden durch das High-Throughput-Screening verschiedene Katalysatoren charakterisiert. Der entscheidende Vorteil lag in der Zeit- und Materialersparnis (s. Abb. 6.2) der entwickelten Methodik.

Die Metallsysteme Pt, Pt-Ru und Pt-Ru-Mo wurden untersucht. Die Pt-Kolloide lagen im Ergebnis zur Verwendung in der DMFC gut (Pt-C<sub>(VulcanX)</sub>-Nafion: 60mA/mg; 10M Methanol), während die Stromdichten der anderen Systeme bei gleicher Beladung (Pt-Ru: 40mA/mg; Pt-Ru-Mo: 20mA/mg) schlechter lagen. Dies kann an der Oberflächenkonzentration bzw. Anordnung der Legierungskomponenten liegen, da aus der Literatur bekannt ist, dass z.B. eine homogene Pt-Ru-Legierung in der Leistung besser liegt. Ein weiterer möglicher Faktor ist die Oberflächenbenetzung durch das Nafion. Dieser Trend wurde auch durch die Messungen bei T=80°C bestätigt.

Anschließend wurde der Einfluss des Trägermaterials untersucht. Das beste Ergebnis wurde bei dem System Pt-C<sub>(N234)</sub>-Nafion (220mA/mg) erreicht.

Durch zusätzlich eingeführte Experimente (Bestimmung der Schichtdicken mit dem Laserprofilometer) konnten Modelle zu den Nanokolloiden erstellt werden. Dadurch konnte die aktive Oberfläche der Nanokatalysatoren berechnet werden.

In der folgenden Tabelle sind alle wichtigen Ergebnisse der Untersuchungen der Nanokatalysatoren im Überblick dargestellt.

**Tab.6.2** Zusammenfassung der Anwendung für Nanokatalysatorsysteme

<b>Kolloid</b>	<b><math>i_{(\max)}</math> 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [mA/mg]</b>	<b><math>i_{(\max)}</math> 10M MeOH [mA/mg]</b>	<b><math>f_{(\text{akt-Cluster})}</math> [%]</b>	<b><math>f_{(\text{MeOH-Cluster})}</math> [%]</b>
Pt-Nafion ( $w_{(\text{Pt})}=20\%$ )	6	293°K = 12 353°K = 70	3,3	2,4
Pt-C <sub>(VulcanX)</sub> -Nafion	40	293°K = 60 353°K = 300	32,1	7,8
Pt-Ru-C <sub>(VulcanX)</sub> - Nafion	7	293°K = 40 353°K = 130	8,7	3,9
Pt-Ru-Mo-C <sub>(VulcanX)</sub> - Nafion	3,5	293°K = 20 353°K = 55	3,3	1,9
Pt-C <sub>(N234)</sub> -Nafion		293°K = 220		25,6
Pt-C <sub>(Printex)</sub> -Nafion		293°K = 60		7,2

---

## 7 Anhang

### 7.1 Literaturverzeichnis

- [Lan97] A.Lansky, C.Zechel, Fresenius J. Anal. Chem. **359** (1997) 3-9
- [Mai99] W.F.Maier, Angew. Chem. **111** (1999) 1294-1296
- [Ott03] S.Otto, S.Kubik, J. Am. Chem. Soc. (2003) im Druck
- [Tet97] I.V.Tetko, A.E.P.Villa, Biol. Cybern. **76** (1997) 397-407
- [Fuj99] S.Fujita, Teor. Chem. Acc. **101** (1999) 409-420
- [Xia95] X.D.Xiang, X.Sun, G.Briceno, Y.Lou, K.A.Wang, H.Chang, W.G.Wallace-Freedman, S.W.Chen, P.G.Schultz, Science **268** (1995) 1738-1740
- [Sun97] X.D.Sun, K.A.Wang, Y.Yoo, W.G.Wallace-Freedman, C.Gao, X.D.Xiang, P.G.Schultz, Adv. Mater **9** (1997) 1046-1049
- [Ors99] M.Orschel, J.Klein, H.W.Schmidt, W.F.Maier, Angew. Chem. **111** (1999) 1872-1875
- [Hin99] C.Hinderling, P.Chen, Angew. Chem. **111** (1999) 2393-2396
- [Bor99] S.Borman, Chem. Eng. News **8** (1999) 33-48
- [Dan97] E.Danielson, J.H.Golden, E.W.McFarland, C.M.Reaves, W.H.Weinberg, X.D.Wu, Nature **389** (1997) 944-948
- [Dan98] E.Danielson, M.Devenney, D.M.Giaquinta, J.H.Golden, R.C.Haushalter, E.W.McFarland, D.M.Poojary, C.M.Reaves, W.H.Weinberg, X.D.Wu, Science **279** (1998) 837-839
- [Akp98] D.E.Akporiaye, I.M.Dahl, A.Karlsson, R.Wendelbo, Angew. Chem. **110** (1998) 629-631
- [Bou98] T.R.Boussie, C.Coutard, H.Turner, V.Murphy, T.S.Powers, Angew. Chem. **110** (1998) 3472-3475
- [Mur98] P.Murer, K.Lenwandowski, J.M.J.Frechet, Chem. Commun. (1998) 2559-2560
- [Sig98] M.S.Sigman, E.N.Jacobson, J. Am. Chem. Soc. **120** (1998) 4901-4902
- [Red98] E.Reddington, A.Sapienza, B.Gurau, R.Viswanathan, S.Sarangapani, E.S.Smotkin, T.E.Mallouk, Science **280** (1998) 1735-1737
- [Loh97] M.M.Lohrengel, Electrochimica Acta **42** (1997) 3265-3271

- 
- [Sch99] A. Vogel, M. Küpper, M. Hauer, J.W. Schultze, Microengineering ISBN 3-00-004950-9 (1999), 133-138
- [Arg00] P.Argyropoulos, K.Scott, W.M.Taama, J. of Power Sources **87** (2000) 153-161
- [Arg00] P.Argyropoulos, K.Scott, W.M.Taama, Chem. Engineering J. **78** (2000) 29-41
- [Tre99] G.Tremiliosi-Filho, H.Kim, W.Chrzanowski, A.Wieckowski, B.Grzybowska, P.Kulesza, J. of Electroanalytical Chem. **467** (1999) 143-156
- [Tri96] A.V.Tripovic, K.D.Popovic, Electrochimica Acta **41** (1996) 2385-2394
- [Leg01] J.M.Leger, Journal of Applied Electrochemistry **31** (2001) 767-771
- [Div98] J.Divisek, H.F.Oetjen, V.Peinecke, V.M.Schmidt, U.Stimming, Electrochimica Acta **43** (1998) 3811-3815
- [Fin03] N.Fink, U.König, J.W. Schultze, (in Vorbereitung)
- [Lee98] W.T.Lee, F.Thomas, R.I.Masel, Surface Science **418** (1998) 479-483
- [Loh00] M.M.Lohrengel, A.Moehring, M.Pilaski, Fresenius J. Anal. Chem. **367** (2000) 334-339
- [Loh01] M.M.Lohrengel, A.Moehring, M.Pilaski, Electrochimica Acta **47** (2001) 137-141
- [Loh02] M.M.Lohrengel, A.Moehring, in J.W.Schultze, T.Osaka, M.Datta (eds.), Electrochemical Microsystem Technologies **Vol.2** (2002) (Review)
- [Sch71] J.W.Schultze, K.J.Vetter, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **75** (5) (1971) 470
- [Sch74] D.Dickertmann, J.W.Schultze, K.J.Vetter, J. Electroanal. Chem. **55** (1974) 429
- [Ret02] M.T. Reetz, M.Lopez, DE-A 102 11 701.2 (16.03.02)
- [Ret03] M.T. Reetz, M. Lopez, W. Günert, W. Vogel, F. Mahlendorf, eingereicht zur Publikation

---

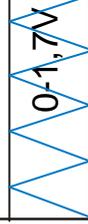
## 7.2 Verzeichnis der verwendeten Symbole und Abkürzungen

A	Fläche	m <sup>2</sup>
c	Konzentration	mol/L
c <sup>0</sup>	ungestörte Konzentration	mol
F	Faraday-Konstante	96500 C/mol
i	Stromdichte	A/cm <sup>2</sup>
i <sup>-</sup>	kathodische Stromdichte (Abscheidung)	A/cm <sup>2</sup>
i <sup>+</sup>	anodische Stromdichte (Auflösung)	A/cm <sup>2</sup>
m	Masse	kg
M	Molgewicht	g/mol
T	Temperatur	K
RT	Raumtemperatur	K
q	Ladungsdichte	C/m <sup>2</sup>
q <sup>-</sup>	kathodische Ladungsdichte (Abscheidung)	C/m <sup>2</sup>
q <sup>+</sup>	anodische Ladungsdichte (Auflösung)	C/m <sup>2</sup>
R	Widerstand	Ω
t	Zeit	s
t <sup>-</sup>	Abscheidungszeit	s
t <sup>+</sup>	Auflösungszeit	s
V <sub>m</sub>	Molvolumen	1/mol
x	Breite	m
d	Schichtdicke	m
h	Höhe	m
pH	Acidität (pH-Wert)	
Θ	Bedeckungsgrad	
ρ	Dichte	kg/m <sup>3</sup>
r	Radius	m
v	Vorschubgeschwindigkeit	m/h
U	Potential	V
v <sub>ad</sub>	Adsorptionsgeschwindigkeit	mol/s
ΔG <sub>ad</sub>	Adsorptionseenthalpie	kJ/mol
k <sub>ad</sub>	Geschwindigkeitskonstante für Adsorption	s <sup>-1</sup>
V	Volumen	m <sup>3</sup>

---

n	Molzahl	mol
z	Elektrodenreaktionswertigkeit	

### 7.3 Verfahrensdigramme und Versuchsmatrizes

<b>Modellbild</b>					
<b>Verfahrens-</b> <b>schritt</b>	Probenvorbereitung	Schichtbildung	Reduktion	Elektrolyt	Messung
<b>System</b>	Kolloid Wasser Aceton	Kolloid	Kolloid Schwefelsäure	Kolloid Schwefelsäure	Kolloid Schwefelsäure
<b>Para-</b> <b>meter</b>	<b>T</b>	20°C	70°C	20°C	20-80°C
	<b>t</b>	10 min	30 min	5 min	1 min
	<b>U</b>			0,1V	
<b>Variablen</b>	A(Elektrode) Elektrodenmaterial m(Probe)	T(Eintrocknen) Lösungsmittel	T; U; t pot.-dyn. pot.-stat.	Elektrolyt; Volumen	U; V; T; t Methode frei wählbar

$t_1^-$	$t_2^-$	$t_3^-$	$t_4^-$	$t_5^-$	$t_6^-$	( $5 < t^- < 3000s$ )
$i_1^+$	$i_2^+$	$i_3^+$	$i_4^+$	$i_5^+$	$i_6^+$	( $5 < i^+ < 33mA/cm^2$ )
$pH_1$	$pH_2$	$pH_3$	$c_1$	$c_2$	$c_3$	( $0 < pH < 6$ ; $10^0 < Cu^{2+} < 10^{-1}mol/L$ )
$A_1$	$A_2$	$A_3$	$T_1$	$T_2$	$T_3$	( $2 \cdot 10^{-3} < A < 0,1cm^2$ ; $20 < T < 80^\circ C$ )

Abb.4.3.1 Versuchsmatrix zur Cu-Abscheidung und Auflösung

$U_1$	$U_2$	$U_3$	$U_4$	$U_5$	$U_6$
$V_1$	$V_2$	$V_3$	$V_4$	$V_5$	$V_6$
$V_1$	$V_2$	$V_3$	$V_4$	$V_5$	$V_6$
$V_1$	$V_2$	$V_3$	$V_4$	$V_5$	$V_6$

Abb.4.3.9 Versuchsmatrix zu der Kalibrierung (Au)

<b>System 1</b>	$t_1M_1$	$t_2M_1$	$t_3M_1$	$t_4M_1$	$t_5M_1$	$t_6M_1$
<b>System 1</b>	$t_1M_2$	$t_2M_2$	$t_3M_2$	$t_4M_2$	$t_5M_2$	$t_6M_2$
<b>System 2</b>	$t_1M_1$	$t_2M_1$	$t_3M_1$	$t_4M_1$	$t_5M_1$	$t_6M_1$
<b>System 2</b>	$t_1M_2$	$t_2M_2$	$t_3M_2$	$t_4M_2$	$t_5M_2$	$t_6M_2$

Abb.5.2.1 Versuchsmatrix zu der Reduktion der oxidischen Kolloide

<b>System 1</b>	$m_1$	$m_2$	$m_3$	$m_4$	$m_5$	$m_6$
<b>System 2</b>	$m_1$	$m_2$	$m_3$	$m_4$	$m_5$	$m_6$
<b>System 3</b>	$m_1$	$m_2$	$m_3$	$m_4$	$m_5$	$m_6$
<b>System 4</b>	$m_1$	$m_2$	$m_3$	$m_4$	$m_5$	$m_6$

Abb.5.4.1.2 Versuchsmatrix zu der Bestimmung der Aktivität

<b>System 1</b>	$mT_1$	$mT_2$	$mT_3$	$mT_4$	$mT_5$	$mT_6$
<b>System 2</b>	$mT_1$	$mT_2$	$mT_3$	$mT_4$	$mT_5$	$mT_6$
<b>System 3</b>	$mT_1$	$mT_2$	$mT_3$	$mT_4$	$mT_5$	$mT_6$
<b>System 4</b>	$mT_1$	$mT_2$	$mT_3$	$mT_4$	$mT_5$	$mT_6$

Abb.5.4.2.4 Versuchsmatrix zur Temperaturabhängigkeit der MeOH-Oxidation

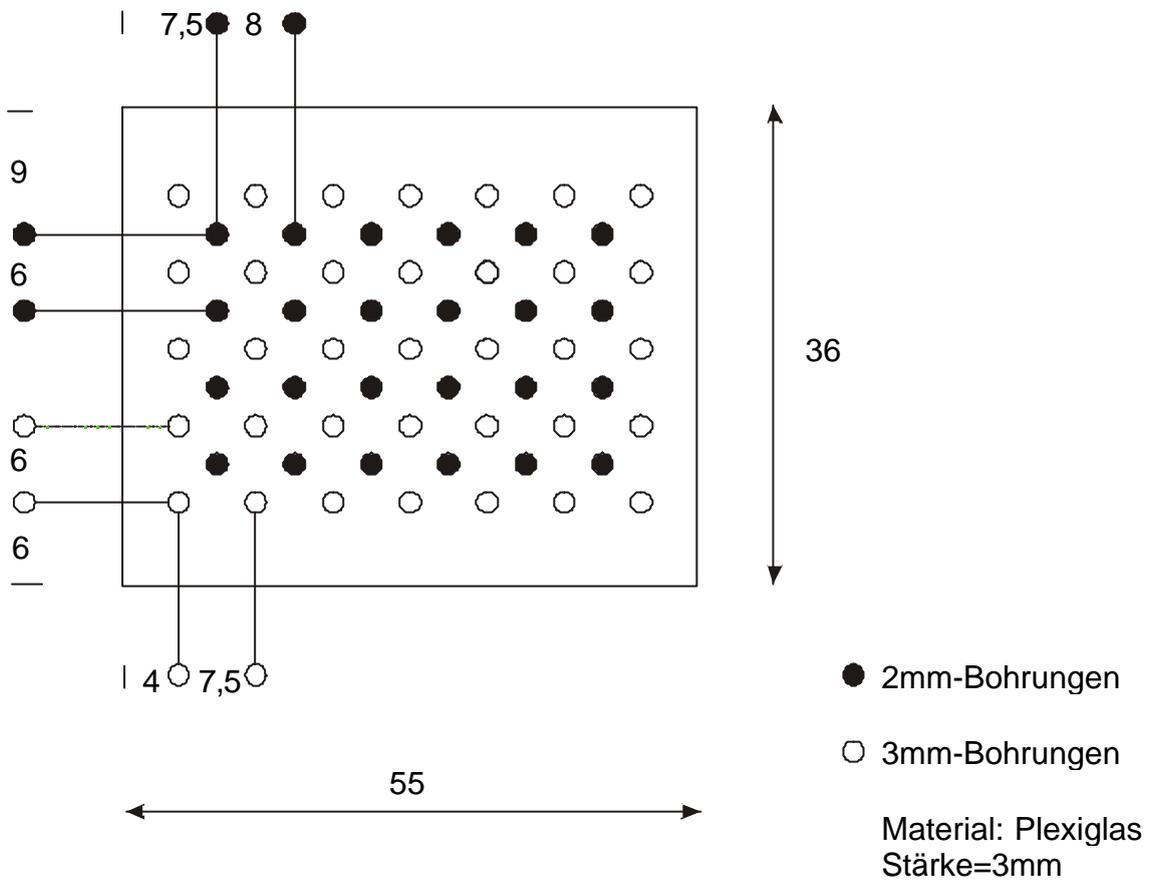
---

## 7.4 Gleichungsliste

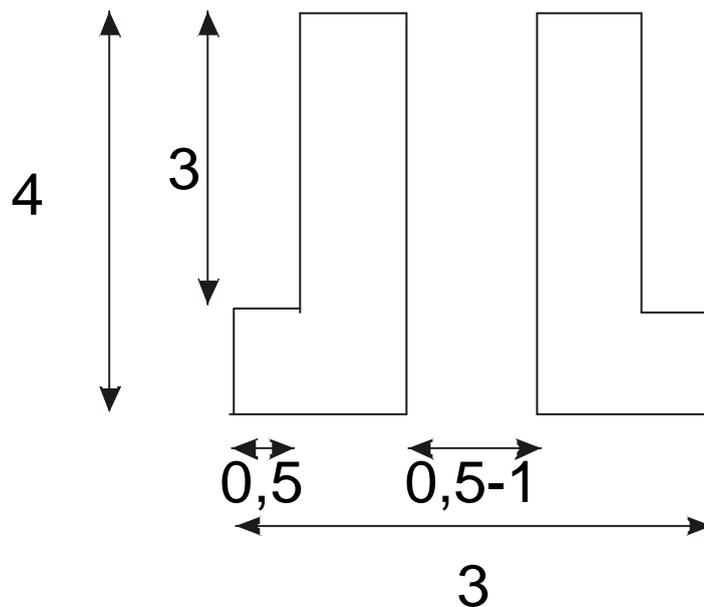
$v_{ad} = d\Theta/dt = k_{ad}c^0(1-\Theta) \cdot \exp(-\Delta G_{ad}/RT)$ .....	Gl.2.2.4	.....	9
$m = M/zF$ .....	Gl.4.2.1	.....	32
$h=V/A$ .....	Gl.4.2.2	.....	32
$q^+/q^- = f(t, i, pH, c, A, T) = 1$ .....	Gl.4.3.1	.....	34
$q(t, i^+, pH, c, A, T) = \text{kein Einfluss}$ .....	Gl.4.3.2a	.....	43
$q(U, v) = e^{\alpha z F \Delta \varphi_{ox}}$ .....	Gl.4.3.2b	.....	43
$V_{(Nafion+Pore)} = V_{(Pt-Nafion)} - V_{(Pt)}$ .....	Gl.5.3.1a	.....	58
$V_{(C)} = V_{(Pt-C-Nafion)} - V_{(Pt-Nafion)}$ .....	Gl.5.3.1b	.....	58
$A = 2\pi \cdot r^2 \cdot \eta_{(Cluster)}$ .....	Gl.5.4.1.1	.....	62
$q = 3,8 \cdot 10^3 \text{ cm}^2 \cdot Q$ .....	Gl.5.4.1.2	.....	62
$f_{(H_2SO_4)} = i_{max}/i_{(Ptglatt)}$ .....	Gl.5.4.1.3a	.....	62
$f_{(Pt-Cluster)} = i_{max}/i_{(Pt-Cluster)}$ .....	Gl.5.4.1.3b	.....	62
$f_{(MeOH)} = i_{max}/i_{(Ptglatt)}$ .....	Gl.5.4.2.1	.....	67
$f_{(MeOH-Cluster)} = i_{max}/i_{(Pt-Cluster)}$ .....	Gl.5.4.2.2	.....	67

## Technische Zeichnungen (Mikroelektrodenarray)

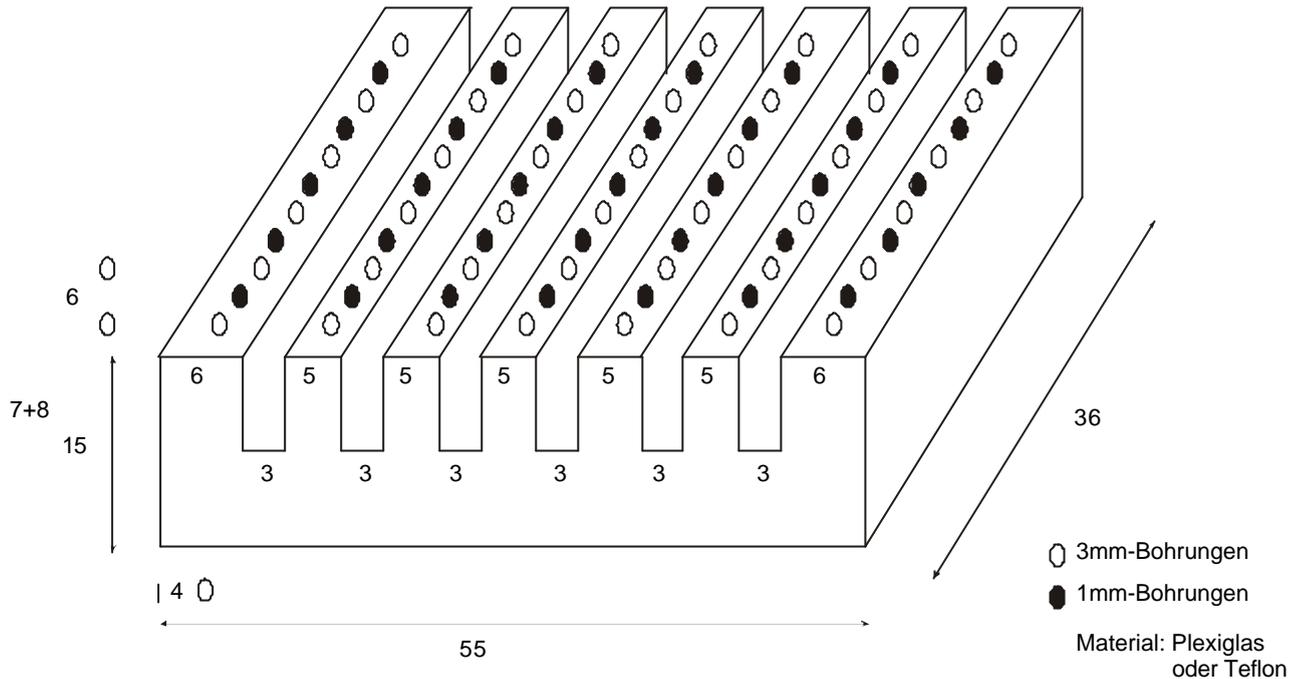
### obere Platte (Rohmaske) Aufsicht:



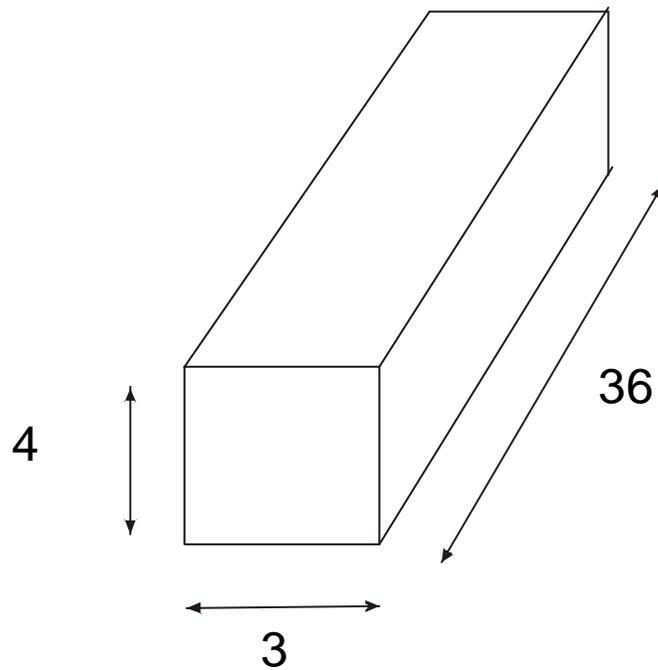
### Inlay-Buchsen (Teflon) Seitenansicht:



untere Platte:



Kupferschienen:



Verschlussystem (Überblick) Seitenansicht:

