# Untersuchung zur Kinetik der Methanol-Oxidation unter DMFC-Bedingungen

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

vorgelegt von

# Nicole Fink

aus Bergisch Gladbach

Düsseldorf 2005

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

Referent: Prof. Dr. Hans-Henning Strehblow Korreferent: PD Dr. Georgi Staikov

Tag der mündlichen Prüfung: 5.07.2005

"Es gibt keine großen Entdeckungen und Fortschritte, solange es noch ein unglückliches Kind auf Erden gibt." (Albert Einstein)

"Carpe Diem - Nutze den Tag!" (Horaz)

"Die kürzesten Wörter, nämlich 'ja' und 'nein' erfordern das meiste Nachdenken." (Pythagoras) Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie an der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf unter Anleitung von Prof. Dr. J.W. Schultze durchgeführt und unter Anleitung von Prof. Dr. H.-H. Strehblow zum Abschluss gebracht.

Ich danke Herrn Prof. Dr. H.-H. Strehblow für die Übernahme der Betreuung meiner Promotionsarbeit nach dem Tod von Prof. Dr. J.W. Schultze, da so die Dissertation mit seiner Hilfs- und Diskussionsbereitschaft erfolgreich abgeschlossen werden konnte. Dankbar bin ich auch Herrn Prof. Dr. Schultze für die Aufnahme ins Institut, für die interessante Themenstellung und die Betreuung meiner Arbeit und für die Möglichkeit, Teile der Arbeit auf nationalen und internationalen Tagungen präsentieren zu können.

Weiterhin möchte ich folgenden Personen danken:

Herrn PD Dr. G. Staikov für die freundliche Übernahme des Korreferats

Herrn Dr. U. König für die Aufnahme in seine Arbeitsgruppe und die interessanten Diskussionen und Anregungen im Rahmen des NaKaB-Projektes

Herrn Dipl.-Ing. (FH) Martin Schramm für seine Unterstützung im Bereich der Messtechnik, so dass ich wenigstens etwas den Kabelwald meiner Pulsapparatur verstehen und Probleme mit seiner Hilfe beheben konnte.

Frau B. Hofmann für ihre Hilfsbereitschaft als gute Seele des Instituts.

Allen Mitarbeitern des Instituts für die angenehme Arbeitsatmosphäre und die Hilfsbereitschaft bei der Lösung wissenschaftlicher Fragen; besonders der Tee-/Kaffeeund Billardrunde möchte ich danken für die Aktivitäten und Diskussionen, die oft auch über den Tellerrand der Elektrochemie hinaus ragten.

Allen Projektpartnern des NaKaB-Projektes, besonders Herrn Dr. M. Lopez und Herrn Dr. K. Wippermann, die mich im Rahmen der Katalysatortest mit neuem Material versorgt haben und jederzeit für Fragen und Diskussionen offen waren.

Abschließend möchte ich auch besonders bei meinen Eltern bedanken, die mich während des gesamten Studiums einschließlich der Doktorarbeit unterstützt haben und immer für mich da waren.

Teile dieser Arbeit wurden vorab veröffentlicht:

## Vorträge:

60. AGEF-Seminar, Leverkusen, 18. Oktober 2000: "Herstellung von Nanokatalysatoren für MeOH-Oxidation und elektrochemische Testverfahren"

M. Lopez, M.T. Reetz, N. Fink, U. König

61. AGEF-Seminar, Düsseldorf, 15. November 2000: "Methanoloxidation an Nanokatalysatoren"<u>N. Fink</u>, U. König, J. W. Schultze

199<sup>th</sup> Meeting of The Electrochemical Society, Washington, DC, 25.-30. März 2001:
"Electrochemical Characterization of Nanomaterials in Composite Films Using a Rotating Disc Electrode (RDE)"
<u>N. Fink, M. Lopez, U. König</u>

"Elektro-Katalyse und Heterogene Katalyse" Tagung der Fachgruppe/ Dechema/ Bunsengesellschaft, Pommersfelden, 11.-13. Juni 2001: "Potentiostatische Pulsmessungen zur Untersuchung von Zwischenprodukten und Simultanreaktionen in der Elektrokatalyse" J.W. Schultze, N. Fink, C. Fricke, U. König

200<sup>th</sup> Meeting of The Electrochemical Society, San Francisco, CA, 2.-7. September 2001:

"Kinetics of Methanol Oxidation and SEM/EDX analysis of Nanocatalyst Layers after Electrochemical Activation"

N. Fink, M. Lopez, U. König

## **Postervortrag:**

GDCh-Jahrestagung 2001, Fachgruppe Angewandte Elektrochemie, Würzburg, 26.-28. September 2001:

"Kinetik der Methanol-Oxidation und REM/EDX-Analysen an Nanokatalysatorschichten nach elektrochemischer Behandlung" <u>N. Fink</u>, M. Lopez, U. König

#### **Poster:**

Interfinish 2000, Garmisch-Partenkirchen, 13.-15. September 2000: "Electrochemical Characterization of Nanomaterials in Composite Films" <u>N. Fink</u>, M. Lopez, U. König

34. Jahrestreffen deutscher Katalytiker, Weimar, 21.-23. März 2001:
"in-situ Immobilisierung von Edelmetalloxid-Kolloiden auf Leitrußen
Herstellung und Anwendung als Brennstoffzellen-Katalysatoren"
M.T. Reetz, <u>M. Lopez</u>, B. Tesche, N. Fink, U. König

GDCh-Jahrestagung 2001, Fachgruppe Angewandte Elektrochemie, Würzburg,

26.-28. September 2001:

"Kinetik der Methanol-Oxidation und REM/EDX-Analysen an Nanokatalysatorschichten nach elektrochemischer Behandlung"

N. Fink, M. Lopez, U. König

53<sup>rd</sup> Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry,

15.-20. September 2002:

"Preparation of catalyst layers for the Direct Methanol Fuel Cell by pulsed electrodeposition. Part I: Model electrodes"

<u>M.-S. Löffler</u>, H. Natter, R. Hempelmann, K. Wippermann, K. Klafki, B. Cudina, H. Dohle, H. Schmitz, N. Fink

53<sup>rd</sup> Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry,

15.-20. September 2002:

"Preparation of catalyst layers for the Direct Methanol Fuel Cell by pulsed electrodeposition. Part II: MEA electrodes and stack"

<u>K. Wippermann</u>, K. Klafki, B. Cudina, H. Dohle, H. Schmitz, M.-S. Löffler, H. Natter, R. Hempelmann, N. Fink

## Veröffentlichungen:

"Kinetik der Methanol-Oxidation und REM/EDX-Analysen an Nanokatalysatorschichten nach elektrochemischer Behandlung"

N. Fink, M. Lopez, U. König; GDCh-Monographien 23 (2002) 367

"Electrochemical and SEM/EDX Characterization of Nanomaterials in Composite Films after Electrochemical Activation" <u>N. Fink</u>, U. König, M. Lopez, M.T. Reetz In Vorbereitung

## **Projektberichte:**

Zwischen- und Abschlussbericht zum Verbundprojekt NaKaB (Nanomaterialien als Katalysatoren in PEFC-Brennstoffzellen), Teilprojekt 4, N. Fink, U. König, Laufzeit 1999-2002

# Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Aufgabenstellung	1
2	Theoretische Grundlagen	5
2.1	Grundlagen zu elektrochemischen Reaktionen	5
2.2	Elektrochemische Charakteristik von Platin	10
2.3	Methanol-Oxidation	14
2.4	Direkt-Methanol-Brennstoffzellen (DMFC)	17
3	Experimentelles	21
3.1	Aufbau der Messelektroden	21
3.2	Herstellung von Modellelektroden mit Nanokatalysatoren für RDE- und Transienten-Messungen	24
3.3	Herstellung von Membranelektrodeneinheiten mit gepulsten Pt- Katalysatorschichten	26
3.4	Messapparatur	27
3.5	Verfahrensdiagramme	29
3.6	Arbeitssicherheit	30
4	Ergebnisse	32
4.1	Einführende Messungen an reinem Platin	32
4.2	Untersuchungen an Nanokatalysatoren	43
4.3	Kinetik der Methanol-Oxidation an Pt-RDE und Pt-Nanokatalysatoren	70
5	Zusammenfassung	101
6	Anhang	105
6.1	Literatur	105
6.2	Liste der verwendeten Symbole	108
6.3	Liste der verwendeten Gleichungen	109

## 1 Einleitung

In den letzten Jahrzehnten wuchs die Erkenntnis, dass die bisher genutzten Möglichkeiten der Energiegewinnung in Zukunft nicht mehr in dem Maße genutzt werden können, sondern umweltschonendere Alternativen gefunden werden müssen. Vor allem beim Erdöl als Energiequelle zeichnet sich ab, dass in nicht allzu ferner Zukunft die Quellen versiegen können und somit vor allem in den Bereichen des Automobilbaus und der Energiegewinnung im Wohnungsbau neue Wege gefunden werden müssen.

Einer dieser Wege ist der Einsatz von Brennstoffzellen sowohl in mobiler als auch in stationärer Form, nachdem diese bereits erfolgreich in der Raumfahrt (Gemini 1965) und in U-Booten (1982) genutzt wurden. Im mobilen Bereich sollen vor allem Niedertemperatur-Brennstoffzellen wie die PEMFC (Polymer Exchange Membrane Fuel Cell, wasserstoffbetrieben) und die DMFC (Direct Methanol Fuel Cell, methanolbetrieben) möglichst effizient eingesetzt werden.

Primäre Ziele bei der Weiterentwicklung sind die Reduzierung der Größe, des Gewichtes und der Produktionskosten bei gleichzeitiger Steigerung des Wirkungsgrades. Daher haben sich viele Forschungsgruppen gebildet, die komplette Brennstoffzellen testen und weiter entwickeln [1-6]. Aber auch die Optimierung einzelner Komponenten wie der MEA (Membrane Electrode Assembly) und die Klärung der katalysierenden Wirkung von Edelmetall-Elektroden und -Nanopartikeln (Pt, PtRu...) auf die Methanoloxidation zu CO<sub>2</sub> (Hauptreaktion in der DMFC) steht bei vielen Forschungsarbeiten im Vordergrund [7-10], da vor allem an die Katalysatorschicht auf Anoden- und auf Kathodenseite höchste Ansprüche gestellt werden müssen. Sie sollen ionen- und elektonenleitend sein und bei geringstem Gehalt an Edelmetallkatalysator eine homogene Stromdichteverteilung bei geringster Überspannung ermöglichen [11].

### 1.1 Aufgabenstellung

Im Rahmen des NaKaB-Projektes (Nanomaterialien als Katalysatoren in PEFC-Brennstoffzellen) sollen neu entwickelte Nanokatalysatoren, die in der DMFC zum Einsatz kommen sollen, elektrochemisch und rasterelektronenmikroskopisch untersucht werden.

Durch diese Methoden sollen die während der Methanoloxidation auftretenden Prozesse getrennt werden, um mit diesen Kenntnissen dann die katalytischen Eigenschaften der Nanokatalysatoren weiter zu optimieren. Elektrochemische Messungen sollen in sauren Elektrolyten mit und ohne Zusatz von Methanol durchgeführt werden. Standardmäßig werden solche Katalysatoren bereits potentiodynamisch getestet. Dass dieses Testverfahren nur einen kleinen Bereich der Gesamtreaktionsabfolge widerspiegelt und somit für eine umfassende Aufklärung der dahinter steckenden Kinetik nicht geeignet ist, wird in Abbildung 1.1-1 gezeigt. Hier ist ein Strom- und Ladungstransient einer im NaKaB-Projekt entwickelten Katalysatorschicht in methanolhaltiger Lösung dargestellt. Der Kreis in der Mitte der Abbildung stellt den Bereich dar, der durch potentiodynamische Messungen erfasst werden kann.



Abbildung 1.1-1: Strom- und Ladungstransient einer Katalysatormodellschicht in methanolhaltiger, schwefelsaurer Lösung

Besser werden die Bereiche, die durch potentiodynamische bzw. potentiostatische Messungen abgedeckt werden, noch in Abbildung 1.1-2 dargestellt.



Abbildung 1.1-2: Detektierbare Messbereiche von Stromdichten und Ladungen für potentiodynamische Messungen ( $\rightarrow$  stationäre Methanol-Oxidation) und potentiostatische Pulsmessungen (instationäre Methanol-Oxidation) im Vergleich

Man kann erkennen, dass höhere Stromdichten erreicht und somit analysiert werden können. Auch können aufgrund der kurzen Messzeiten bereits kleine Ladungsmengen detektiert und untersucht werden.

Durch den Einsatz von potentiodynamischen Messungen und potentiostatischen Pulsmessungen sollen sowohl neue Katalysatoren getestet werden als auch grundlegende Fragen zur Kinetik der Methanoloxidation an Modellsystemen (Pt-RDE) und an den technischen Katalysatorschichten durch Variation verschiedener Parameter wie Methanolkonzentration, Temperatur, Rotationsgeschwindigkeit (bei Einsatz der RDE) und Katalysatormenge geklärt werden, ohne sich dabei von den im DMFC-Betrieb auftretenden Bedingungen weit zu entfernen.

Der Einsatz der oberflächenanalytischen Messmethoden dient zusätzlich zur Aufklärung der Elementverteilungen in neu präparierten Katalysatorschichten. Auch Schichten nach elektrochemischer Behandlung sollen analysiert werden, um eventuelle Alterungsprozesse detektieren zu können.



Abbildung 1.1-3: Modellbild einer Pt-Katalysatorschicht, zusammengesetzt aus Pt-Nanoclustern (dunkle Cluster = aktiv, helle Cluster = inaktiv), Nafion und Beimischung von Rußpartikeln, aufgetragen auf eine Ableitelektrode

Mit Hilfe der in dieser Arbeit gewonnen Erkenntnisse soll so das zu Beginn des NaKaB-Projektes aufgestellte Modellbild einer Modellkatalysatorschicht (s. Abbildung 1.1-3) weiterentwickelt bzw. den Projektpartnern wichtige Informationen für die Optimierung der Präparationsparameter zur Weiterentwicklung der neuen Katalysatoren geliefert werden. In dem Modellbild sind die aktiven Platin-Cluster dunkel dargestellt, die aufgrund fehlender elektronischer oder ionischer Kontaktierung inaktiven Cluster sind heller grau dargestellt. Ziel ist es, den Anteil der aktiven Platin-Cluster zu erhöhen, um am Ende bei niedrigerer Katalysatorbelegung einer MEA (Membran-Elektroden-Einheit) innerhalb der DMFC die gleiche Aktivität zu erreichen.

# 2 Theoretische Grundlagen

## 2.1 Grundlagen zu elektrochemischen Reaktionen

In der Elektrochemie kann man die auftretenden Reaktionen in vier Reaktionstypen unterteilen [12]:

- Elektronentransferreaktion (ETR)
- Ionentransferreaktion (ITR):
- Elektrodenreaktion mit Bildung bzw. Trennung chemischer Bindungen
- Adsorption neutraler Moleküle

Des Weiteren kann man eine elektrochemische Reaktion in unterschiedliche Teilprozesse aufspalten, die je nach Dauer der Reaktion zum geschwindigkeitsbestimmenden Schritt werden können:

- die Durchtrittsreaktion
- der Stofftransport, je nach den äußeren Parametern zu unterscheiden in Diffusion, Migration und Konvektion

Schematisch wird dies in Abbildung 2.1-1 dargestellt:



Abbildung 2.1-1: Prozesse während einer elektrochemischen Reaktion am Beispiel einer Reduktion [13]

### 2.1.1 Potentiostatische Pulsmethode

Die zeitlich unterschiedliche Dominanz der Teilprozesse erlaubt es, diese mit Hilfe von Stromtransienten, die man aus potentiostatischen Pulsmessungen erhält, zu separieren und somit getrennt untersuchen zu können.

In Abbildung 2.1-2 werden ein Strom- und ein Ladungstransient schematisch im doppeltlogarithmischen Diagramm dargestellt (aus [14]) und die einzelnen Teilprozesse anhand dieser Abbildung im Folgenden näher betrachtet:



Abbildung 2.1-2: Doppelt-logarithmische Auftragung eines simulierten Strom- und Ladungstransienten

Mit Einschalten des Potentials tritt zunächst eine kapazitive Umladung der Doppelschicht auf. Daran schließt sich die Durchtrittsreaktion an, die mit Hilfe der Butler-Volmer-Gleichung beschrieben bzw. ausgewertet werden kann (Herleitung siehe [13]):

$$i = i_0 \left[ exp\left(\frac{\alpha zF}{RT}\eta\right) - exp\left(-\frac{(1-\alpha)zF}{RT}\eta\right) \right]$$
(GI 2.1-1)

mit 
$$\mathbf{i}_0 = \mathbf{k}_{red} \cdot \mathbf{c}_{red} \cdot \exp\left(\frac{\alpha z F}{RT} \mathbf{U}_0\right) = \mathbf{k}_{ox} \cdot \mathbf{c}_{ox} \cdot \exp\left(-\frac{(1-\alpha)zF}{RT} \mathbf{U}_0\right)$$
 (GI 2.1-2)

Genau genommen muss für die Bewertung der Stromtransienten die zeitabhängige Variante der Gleichung gewählt werden [15]

$$i = i_0 \left[ \exp\left(\frac{\alpha z F}{RT} \eta_D\right) - \left(-\frac{(1-\alpha)z F}{RT} \eta_D\right) \right] \cdot \exp(\lambda^2 t) \cdot \operatorname{erfc}(\lambda \sqrt{t})$$
(GI 2.1-3)

mit 
$$\lambda = \frac{i_0}{zF} \left( \frac{\exp(\frac{\alpha zF}{RT} \eta)}{c_{red}} + \frac{\exp(-\frac{(1-\alpha)zF}{RT} \eta)}{c_{ox}\sqrt{D_{ox}}} \right)$$
 (GI 2.1-4)

Für t = 0 geht diese Gleichung jedoch wegen  $exp(0) \cdot erfc(0) = 0$  in die einfache Form über, was mit der Tatsache korreliert, dass zu diesem Zeitpunkt noch keine Diffusion auftritt.

Wählt man das Pulspotential so, dass es weit genug vom Gleichgewichtspotential entfernt liegt, so findet quasi nur noch eine der beiden Teilreaktionen statt und man kann als Näherung den Term der Gleichung 2.1-1, den die Gegenreaktion beschreibt, wegfallen lassen. Logarithmiert man die restliche Gleichung, so erhält man die Tafelgleichung (hier für den anodischen Bereich):

$$\log i_{\rm D} = \log i_0 + \frac{\alpha z F}{2.3 \text{RT}} \eta_{\rm D}$$
(Gl 2.1-5)

Nach Durchführung einer potentialabhängigen Messreihe können so einfach Kenngrößen der Durchtrittsreaktion wie der Durchtrittsfaktor  $\alpha$ , der b-Faktor (mit b = 1/m) und die Austauschstromdichte i<sub>0</sub> aus der Tafelauftragung log i = f( $\eta$ ) graphisch bestimmt werden.

Mit zunehmender Zeit gehen die Transienten in den Transitionsbereich über. Die in der Durchtrittsreaktion abreagierte Komponente muss nun durch Stofftransport nachgeliefert werden, damit eine Reaktion weiterhin stattfinden kann. Unter Vernachlässigung von Migration und Konvektion kann dies allein durch die Diffusion geschehen. Für den zunächst vorliegenden Fall der instationären Diffusion gilt das 2. Fick'sche Gesetz mit:

$$\left(\frac{\partial c_{i}(t)}{\partial t}\right)_{x} = D_{i} \cdot \left(\frac{\partial^{2} c_{i}}{\partial x^{2}}\right)_{t}$$
(GI 2.1-6)

Die zugehörigen Stromdichten werden nach der von Cottrell [16] experimentell gefundenen Gleichung folgendermaßen beschrieben:

$$i(t) = i_{d}(t) = zFc_{i}\sqrt{\frac{D_{i}}{\pi}} \left[ exp\left(\frac{zF}{RT}\eta_{D}\right) - 1 \right] \frac{1}{\sqrt{t}}$$
(GI 2.1-7)

In der doppelt logarithmischen Auftragung der Stromtransienten drückt sich dieser Zusammenhang durch die Steigung m = -0.5 aus.

Schließlich weist der Stromtransient einen Grenzstrom auf und man befindet sich in der stationären Diffusion.

Hier findet nun das 1. Fick'sche Gesetz seine Gültigkeit:

$$i = zFD\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_{x=0}$$
(GI 2.1-8)

und kann für die Grenzstromdichte umgeformt werden in:

$$i_{lim} = zFD \frac{c^0}{\delta}$$
(Gl 2.1-9)

mit  $\delta$  = Diffusionsschichtdicke

#### 2.1.2 Rotationsabhängigkeit

Setzt man die potentiostatischen Pulsmessungen nicht an einer ruhenden Elektrode ein, sondern an der rotierenden Scheibenelektrode (RDE), so erhält man definierte Diffusionsschichtdicken, und mit Variation der Umdrehungsgeschwindigkeit  $\omega$  kann der Diffusionskoeffizient D über die Levich-Gleichung einfach bestimmt werden:

$$i_{lim} = 0.62 z F D^{\frac{2}{3}} v^{-\frac{1}{6}} c_0 \cdot \sqrt{\omega}$$
 (GI 2.1-10)

Der Einsatz potentiostatischer Pulse an der RDE wurde bereits von Filinovski et al. [17], Buck et al. [18] und Bruckenstein et al [19] als Möglichkeit zur Analyse von Massentransport herangezogen. In unserer Arbeitsgruppe wurde die Methode erstmals von M. Beier [20] praktiziert und zwei Jahre später durch R. Christ [21] quantitativ erfasst.

#### 2.1.3 Konzentrationsabhängigkeit

Unter Vernachlässigung eventueller Nebenreaktionen oder anderer Effekte, die die zu untersuchende Reaktion hemmen können, sollten die Stromdichten proportional zu der Konzentration des Eduktes ansteigen. Um diese Tatsache quantitativer erfassen zu können, wurde die elektrochemische Reaktionsordnung  $z_x$  eingeführt [22], die lautet:

$$z_{x} = \frac{\partial \log i}{\partial \log c_{x}}$$
(Gl 2.1-11)

#### 2.1.4 Temperaturabhängigkeit

Um weitere Aussagen über die Kinetik einer elektrochemischen Reaktion machen zu können, muss eine Messreihe zur Temperaturabhängigkeit durchgeführt werden.

Allgemein wird die Temperaturabhängigkeit einer Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k über die Arrhenius-Gleichung beschrieben:

$$k_{n} = k_{0} \cdot \exp\left(-\frac{E_{A}}{RT}\right)$$
(Gl 2.1-12)

Im Falle einer elektrochemischen Reaktion kann statt der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k auch die Stromdichte i eingesetzt werden, so dass gilt:

$$i = i^{0} \cdot exp\left(-\frac{E_{A}}{RT}\right)$$
(Gl 2.1-13)

Daraus ergibt sich für die Aktivierungsenergie E<sub>A</sub>

$$E_{A} = -2.3 \left( \frac{\partial \log i}{\partial (1/T)} \right)$$
(GI 2.1-14)

die man dann graphisch aus der Steigung der Auftragung log i = f(1/T) erhält.

#### 2.1.5 Anodische Oxidbildung nach dem Hochfeldmechanismus

eine Auf einer freien Elektrode wird im ersten Schritt der Oxidbildung Sauerstoffchemisorptionsschicht gebildet. Durch Platzwechselreaktionen entwickelt sich aus dieser Adsorbatschicht eine monomolekulare Oxidschicht aus. Ein Weiterwachsen der Oxidschicht kann nun nur noch über die beiden Phasengrenzen Elektrolyt/Oxid (Durchtritt der Sauerstoffionen) und Metall/Oxid (Durchtritt der Eisenionen) und den anschließenden Ionentransport durch die bereits gebildete Oxidschicht erfolgen. Eine normale Diffusion ist aufgrund der hohen Aktivierungsenergie, die für jeden Sprung von einem Zwischengitterplatz zum nächsten nötig ist, nicht möglich. Nur ein Potentialabfall  $\Delta \phi_{ox}$  in der Oxidschicht aufgrund eines von außen angelegten Potentials verursacht durch die geringe Schichtdicke des Oxids eine Feldstärke von 10<sup>6</sup>-10<sup>7</sup> V. In diesem elektrischen Feld ist die Aktivierungsenergie kleiner und ein Wechsel der Ionen auf andere Zwischengitterplätze wird ermöglicht. Nach der Theorie von Cabrera und Mott [23] gilt folgende Abhängigkeit:

$$i_{ox} = i_0 \exp\left(\frac{\alpha z Fa \Delta \phi_{ox}}{RTd}\right)$$
(Gl 2.1-15)  
mit  $\Delta \phi_{ox}/d$  = Feldstärke

und a = Sprungabstand

Ab einer bestimmten Schichtdicke des Oxids wird die elektrische Feldstärke zu klein für ein weiteres Schichtwachstum unter der Vorraussetzung, dass das elektrostatische Potential von der Schichtdicke unabhängig ist, was ab einer bestimmten Schichtdicke zu einer Unterschreitung des nötigen elektrischen Feldes führt. Durch die gebildete Schicht fließen nun in die eine Richtung genauso viele Ionen (Schichtbildung), wie in die andere Richtung abfließen (Auflösung der Schicht), so dass ein quasi stationärer Zustand erreicht wird. Ist diese Grenzschichtdicke erreicht, kann eine erneute Oxidbildung nur durch eine Potentialerhöhung wieder gestartet werden. Somit steigt die Oxidschichtdicke linear mit dem Elektrodenpotential an. Die zeitliche Abhängigkeit der Schichtdicke lautet

$$\frac{dd}{dt} = \frac{i_{ox}}{zFr} \cdot \frac{M}{\rho}$$
(Gl 2.1-16)

mit  $\rho$ = Dichte des Oxids, M = Molgewicht, r = Rauigkeitsfaktor

In Stromtransienten weisen die Bereiche der Oxidbildung nach dem Hochfeldmechanismus eine Steigung von m = -1 auf.

### 2.2 Elektrochemische Charakteristik von Platin

Die thermodynamischen Daten von Platin sind am besten im Pourbaix-Diagramm (Abbildung 2.2-1) zusammengefasst [24]. Die Fragezeichen im linken Diagramm zeigen jedoch, dass die einzelnen Reaktionen, die bei der Platinoxidbildung auftreten, nicht zweifelfrei separiert bzw. ihre Standardpotentiale  $E_0$  nicht eindeutig geklärt sind.



#### Abbildung 2.2-1: Pourbaix-Diagramme von Platin

6.

Die nummerierten Geraden im linken Pourbaix-Diagramm sind folgenden Reaktionen zuzuordnen:

1.  $Pt + H_2O \rightarrow PtO + 2 H^+ + 2 e^ E_0 = 0.908 - 0.0591 pH$  (Gl 2.2-1)

2. 
$$PtO + H_2O \rightarrow PtO_2 + 2 H^+ + 2 e^ E_0 = 1.045 - 0.0591 pH$$
 (Gl 2.2-2)

- 3.  $PtO_2 + H_2O \rightarrow PtO_3 + 2 H^+ + 2 e^ E_0 = 2.000 0.0591 pH$  (Gl 2.2-3)
- 4.  $Pt^{2+} + H_2O \rightarrow PtO + 2 H^+$   $log(Pt^{2+}) = -7.06 2pH$  (Gl 2.2-4)
- 5.  $Pt \rightarrow Pt^{2+} + 4 H^{+} + 2 e^{-}$   $E_0 = 1.188 0.0295 \log(Pt^{2+})$  (Gl 2.2-5)

Pt<sup>2+</sup> + 2 H<sub>2</sub>O → PtO<sub>2</sub> + 4 H<sup>+</sup> + 2 e<sup>-</sup> 
$$E_0 = 0.837 - 0.1182 \, pH - 0.0295 \log(Pt^{2+})$$
  
(Gl 2.2-6)

Die gestrichelten Linien stellen die Bereiche der Wasserstoff- (untere Linie) bzw. Sauerstoffentwicklung (obere Linie) dar.

Diese Reaktionsgleichungen zur Platinoxidation sind rein thermodynamisch und somit für die Elektrochemie nur als theoretische Daten anzusehen. In der Praxis treten kinetische und thermodynamische Komponenten auf, die die genaue Analyse einer Platin-Oxidbildung erschweren. Daher wird die Theorie zur Platin-Oxidbildung von verschiedenen Arbeitsgruppen in der Literatur unterschiedlich dargestellt.

Zur anschaulichen Darstellung der elektrochemischen Prozesse an einer Platinelektrode dient das Deckschichtdiagramm, das in 1 M Schwefelsäure in N<sub>2</sub>-Atmosphäre bei Raumtemperatur aufgenommen wurde (Abbildung 2.2-2).



Abbildung 2.2-2: Zyklovoltammogramm von Platin(poly) in 1 M Schwefelsäure Folgende Prozesse sind in dem anodischen Bereich des Deckschichtdiagramms zu erkennen:

Tabelle 2.2-1: Anodische Prozesse während der Aufnahme des Zyklovoltammogramms

Potentialbereich	Prozess
0.1  V < U < 0.4  V	Wasserstoffdesorption: $Pt - H \rightarrow Pt + H^+ + e^-$ (Gl 2.2-7)
0.4  V < U < 0.8  V	Doppelschichtumladung
0.8 V < U < 1.4 V	Platin-Oxidbildung: $Pt + H_2O \rightarrow PtO + 2H^+ + 2e^-$ (Gl 2.2-1) $PtO + H_2O \rightarrow PtO_2 + 2H^+ + 2e^-$ (Gl 2.2-2)

Dabei ist die Platinoxidbildung nicht als klar definierter Peak zu erkennen, sondern nach anfänglichem Anstieg der Stromdichte wird im Zyklovoltammogramm ein Plateau erkennbar. Ein Weiterwachsen der Oxidschicht wird durch die nicht leitenden Eigenschaften des bereits gebildeten Oxids gehemmt und kann erst mit höheren Potentialen wieder einsetzen ( $\rightarrow$  Hochfeldmechanismus, s. auch 2.1.5).

Der kathodische Teil wird von folgenden Reaktionen geprägt:

Tabelle 2.2-2: Kathodische Prozesse während der Aufnahme des Zyklovoltammogramms

Potentialbereich	Prozess	
1.1  V > U > 0.5  V	Platin-Oxidreduction: $PtO_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow PtO + H_2O$ $PtO + 2H^+ + 2e^- \rightarrow Pt + H_2O$	(Gl 2.2-8) (Gl 2.2-9)
0.5  V > U > 0.4  V	Doppelschichtumladung	
0.4  V > U > 0.1  V	Wasserstoffadsorption: Pt + H <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> $\rightarrow$ Pt - H, (Volmer)	(Gl 2.2-10)
0.1 V > U	Wasserstoffentwicklung: $Pt - H + H^{+} + e^{-} \rightarrow Pt + H_{2(ad)} \xrightarrow{-Pt} H_{2}$ , (Heyrowski) $2Pt - H \rightarrow 2Pt + H_{2(ad)} \xrightarrow{-2Pt} H_{2}$ , (Tafel, stromlos)	(Gl 2.2-11) (Gl 2.2-12)

Neben den oben beschriebenen Adsorptionsreaktionen des Wasserstoffs müssen für die korrekte Analyse einer Reaktion an Platin auch Adsorptionsvorgänge von Elektrolyt-Molekülen wie Wasser, Sulfationen und Perchlorationen berücksichtigt werden.

Y. Shingaya et al. [25] hat IR-spektroskopische Messungen zum Adsorptionsverhalten unterschiedlicher Elektrolytbestandteile einer schwefelsauren Lösung an Pt(111) in Abhängigkeit vom angelegten Potential durchgeführt. Da die Pt(111)-Fläche die beste Möglichkeit der Adsorption von  $HSO_4^{-1}$  bzw.  $SO_4^{-2}$  aufweist ([26], s. Abbildung 2.2-3), sollten diese Untersuchungen auch näherungsweise für das in dieser Arbeit verwendete Pt(poly) herangezogen werden können.



Abbildung 2.2-3: Modell der niedrig indizierten fcc-Oberflächen und typische Adsorptionsplätze für  $H^+$  und  $HSO_4^-$  [26]

Folgende Adsorptionsphänomene wurden von Y. Shingaya [25,27] gefunden:

Potentialbereich	Prozess	
0 V < U < 0.2 V	$H_2O$ , $H_3O^+$ und $H_{atomar}$ adsorbiert	
0.05  V < U < 0.3  V	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> -Anteil steigt aufgrund: H <sub>ad</sub> + H <sub>2</sub> O <sub>ad</sub> $\rightarrow$ H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> (Gl 2.2)	2-13)
0.4  V < U < 0.75  V	Desorption von $H_2O$ , $H_3O^+$ und $H_{atomar}$ , Adsorption von $HSO_4^-$ [2]	28]
0.75 V < U < 1.25 V	Coadsorption von H <sub>2</sub> O mit spezifisch adsorbierten Anionen bzw. Reaktion zu Schwefelsäure: $HSO_{4(ad)}^{-} + H_3O^{+} \rightarrow H_2SO_{4(ad)} + H_2O$ (Gl 2.	2-14)

Tabelle 2.2-3: Adsorptions-/Desorptionsreaktionen an Platin in schwefelsaurer Lösung

Ähnliche Ergebnisse erhielt auch U. Stimming et al. [29] mit Hilfe von STM-Messungen, indem er im Potentialbereich 0.5 V < U < 0.75 V gitterartige Strukturen gefunden hat, die er coadsorbiertem Wasser und  $SO_4^{2-}$ -Ionen zugeordnet hat.

Auch andere Anionen im Elektrolyten können aufgrund von Adsorption und Desorption die Platincharakteristik beeinflussen. So können vor allen Halogenide wie Chloride, die nur ein Platinatom als Adsorptionsplatz brauchen, leicht auf Platin adsorbieren. A.L. López-Cudero et al. [30] beobachteten bereits bei einer Chlorid-Konzentration von  $c(Cl-) = 10^{-4}$  mol/l eine Hemmung der Platinoxidbildung. Die Wasserstoffadsorption und –desorption fand jedoch mit nahezu gleichen Stromdichten wie bei Abwesenheit von Chloridionen statt, da eine Desorption des Chlorids bei  $U \le 0.24$  V im kathodischen Sweep stattfindet und somit der Bereich kleinerer Potentiale wieder durch die freie Platinoberfläche bestimmt wird.

Daher sollte man bei Messungen an der Platinelektrode auch den Leitelektrolyten als Einflussparameter auf die Untersuchungsergebnisse beachten.

#### 2.3 Methanol-Oxidation

Da im Rahmen dieser Arbeit die Kinetik der Methanoloxidation an unterschiedlichen Platinelektroden untersucht wurde, wird zunächst das Pourbaix-Diagramm des kombinierten Systems Pt/Methanol dargestellt (Abbildung 2.3-1), um besser sehen zu können, welche Reaktionen thermodynamisch gesehen unter welchen Bedingungen ablaufen können. So kann die Interpretation späterer Messergebnisse erheblich vereinfacht werden.



Abbildung 2.3-1: Kombiniertes Pourbaix-Diagramm von Methanol und Platin

Die gegenüber dem reinen Platin-Pourbaix-Diagramm neu hinzugekommenen Übergänge wurden wiederum nummeriert und entsprechen folgenden Reaktionen:

1.  $CH_3OH + 2 H_2O \rightarrow H_2CO_3 + 6 H^+ + 6 e^-$ 

$$E_0 = 0.044 - 0.0591pH + 0.0098\log\frac{H_2CO_3}{CH_3OH}$$
(Gl 2.3-1)

2.  $CH_3OH + 2 H_2O \rightarrow HCO_3^- + 7 H^+ + 6 e^-$ 

$$E_0 = 0.107 - 0.0689 \, pH + 0.0098 \log \frac{HCO_3^-}{CH_3 OH}$$
(GI 2.3-2)

3.  $CH_3OH + 2 H_2O \rightarrow CO_3^{2-} + 8 H^+ + 6 e^{-1}$ 

$$E_0 = 0.209 - 0.0788 \, pH + 0.0098 \log \frac{CO_3^{2-}}{CH_3 OH}$$
(Gl 2.3-3)

4. 
$$H_2CO_3 \rightarrow HCO_3^- + H^+$$
  $\log \frac{HCO_3^-}{H_2CO_3} = -6.38 + pH$  (Gl 2.3-4)

5. 
$$HCO_3^- \to CO_3^{2-} + H^+$$
  $\log \frac{CO_3^{2-}}{HCO_3^-} = -10.34 + pH$  (GI 2.3-5)

Ziel ist es, die Kinetik der Methanoloxidation unter DMFC-Bedingungen zu untersuchen, um genau für diese technischen Bedingungen die Eigenschaften der Katalysatorschichten anzupassen. Aufgrund der Nutzung von Nafion als Membran in der DMFC findet die technische Umsetzung des Methanols in einem pH-Bereich von 0 - 2 statt, so dass auch hier Standardmessungen in sauren Leitelektrolyten durchgeführt werden und somit die Reaktion zu H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> bzw. CO<sub>2</sub> (Gleichung 2.3-1) die in der Arbeit zu untersuchende Reaktion ist.

Abbildung 2.3-2 zeigt ein repräsentatives Zyklovoltammogramm der Methanoloxidation an Platin in einem saurem Elektrolyten (hier 1 M Schwefelsäure).



Abbildung 2.3-2: Zyklovoltammogramm von Platin(poly) in 1 M Schwefelsäure + 1 M Methanol In kleinen Potentialbereichen U < 0.3 V (SHE) ist zunächst ein Desorptionsbereich zu erkennen, der sich aber von dem der reinen Wasserstoffdesorption ohne Methanol im Verlauf und den Ladungsmengen unterscheidet (s. auch Abbildung 4.1-6). Ab U < 0.7 V (SHE) kann im Hinlauf die Oxidation des adsorbierten Methanols beobachtet werden, die ihr Maximum bei U = 0.9 V (SHE) findet [31]. Danach findet ein Abfall in der Stromdichte statt, bevor bei U > 1.2 V ein erneuter Stromanstieg zu erkennen ist. Die hier fließenden anodischen Ströme können aber nicht eindeutig einer Oxidationsreaktion zugeordnet werden. Auch der Rücklauf des Zyklovoltammogramms zeigt einen Reaktionspeak der Methanoloxidation, der allerdings

in seiner Potentiallage zu kleineren Potentialen hin verschoben ist. Schließlich folgt ein Bereich von Adsorptionsreaktionen und nahe 0 V dann der Beginn der Wasserstoffentwicklung. Eine Rückreaktion (Reduktion) zur Methanoloxidation ist nicht zu beobachten. Eine detailliertere Beschreibung der Vorgänge ist in Kapitel 4.1.2 zu finden.

Die in Gleichung (Gl 2.3-1) beschriebene Methanoloxidation findet tatsächlich mit der Freisetzung von insgesamt 6 Elektronen nicht in einem Reaktionsschritt statt, sondern ist bei weitem komplexer (s. Abbildung 2.3-3)



#### Abbildung 2.3-3: Reaktionswege der Methanoloxidation [32]

H. Baltruschat et al. [32] beobachtete in DEMS-Experimenten (DEMS = Differential Electrochemical Mass Spectrometry) zwei mögliche Reaktionswege während der Oxidation zu  $CO_2$  mit unterschiedlichen Zwischenprodukten. Über welchen Reaktionspfad die Methanoloxidation abläuft, ist von den äußeren Bedingungen (Potential, MeOH-Konzentration, Durchflussgeschwindigkeit und Elektrodeneigenschaften wie Rauhigkeit) abhängig.

In Gegenwart von reinem Platin sehen die zum Teil als Adsorbate auftretenden Zwischenprodukte folgendermaßen aus [33]:

 $CH_{3}OH + Pt \rightarrow Pt-COH + 3 H^{+} + 3 e^{-}$ (Gl 2.3-6)

 $H_2O + Pt \rightarrow Pt-OH + H + + e-$ (Gl 2.3-7)

 $Pt-COH + Pt-OH \rightarrow Pt-CO + H_2O + Pt$ (Gl 2.3-8)

$$Pt-CO + Pt-OH \rightarrow Pt-COOH + H^{+} + e^{-}$$
(Gl 2.3-9)

$$Pt-COOH + Pt-OH \rightarrow CO_2 + H_2O + 2Pt$$
 (Gl 2.3-10)

Dabei steht in Gleichung (Gl 2.3-6) und (Gl 2.3-8) das Pt-COH stellvertretend für drei weitere Zwischenprodukte und müsste genau genommen als  $Pt_xH_y$ -COH mit x + y = 3 formuliert werden, da eine vollständige Adsorption des Methanols 3 Adsorptionsplätze erfordert. Bei kleinen Potentialen ist die Chemisorption die dominierende Reaktion und es gilt:

$$i \sim k \frac{d\Theta_{ads}}{dt}$$
 (GI 2.3-11)

mit  $\Theta_{ads}$  = Bedeckungsgrad des adsorbierten Methanols

Läuft die Adsorption nach der Temkin-Isothermen ab, so gilt

$$i \sim k' \cdot c_{MeOH} \cdot exp(-\alpha f \Theta_{ads})$$
 (Gl 2.3-12)  
mit f = Inhomogenitätsfaktor der Pt-Oberfläche (10-11)

 $\alpha \sim 0.5$ 

Nach Integration (mit  $C_{MeOH}$  = const.) folgt

$$\Theta_{ads} \sim const + \frac{1}{\alpha f} ln t$$
 (GI 2.3-13)

Diese Zeitabhängigkeit der Methanoladsorption wurde praktisch von Bagotzky et al [34] beobachtet, der die Adsorptionsladungen zu unterschiedlichen Zeiten gemessen hat (s. Tabelle 2.3-1)

Tabelle 2.3-1: Adsorptionsladungen der Methanoladsorption zu unterschiedlichen Zeiten

t <sub>ads</sub> / s	0.7	1	15	120
$q_{ads}/mC \cdot cm^{-2}$	0.027	0.097	0.12	0.15

Bei größeren Potentialen (0.6 - 0.8 V) kann aufgrund der einsetzenden Sauerstoff-Adsorption auf Platin die Oxidation des chemisorbierten Methanols stattfinden und wird zum reaktionsbestimmenden Schritt, der mit zunehmendem Potential ansteigt. Bei Potentialen U > 0.8 V hat die Bildung einer Platinoxidschicht und die Adsorption von Zwischenprodukten wie z.B. CO Einfluss auf den Grad des neu adsorbierten Methanols aufgrund der nun blockierten Adsorptionsplätze [35].

### 2.4 Direkt-Methanol-Brennstoffzelle (DMFC)

Allgemein sind Brennstoffzellen Systeme, die die freigesetzte Energie einer chemischen Redoxreaktion in Elektrizität umwandelt. Der einfachste Fall ist die Wasserstoff-Brennstoffzelle. Hier lässt man Wasserstoff und Sauerstoff, die unkontrolliert als Knallgasreaktion in kurzer Zeit große Mengen Energie freisetzen, unter bestimmten Bedingungen kontrolliert zu Wasser reagieren und führt die gewonnene Energie in Form von elektrischer Arbeit ab. Voraussetzung für den kontrollierten Ablauf der Reaktion ist vor allem die räumliche Trennung von Anoden- (Wasserstoffoxidation) und Kathodenraum (Sauerstoffreduktion). Sir William Grove [36] hat 1839 als Erster das Prinzip der Brennstoffzelle in einer Apparatur umgesetzt, in der Wasserstoff und Sauerstoff in schwefelsaurem Medium an Platinelektroden kontrolliert zu Wasser reagierte.

Die Idee von Grove wurde allerdings erst im 20. Jahrhundert wieder aufgegriffen und die Brennstoffzellenforschung somit in Gang gesetzt. Im Laufe der Zeit wurden verschiedene Arten von Brennstoffzellen entwickelt, die im Folgenden aber nur der Vollständigkeit halber kurz aufgeführt werden:

- Alkalische Brennstoffzelle (AFC)
- Polymer-Elektrolyt-Brennstoffzelle (PEFC)
- Phosphorsaure Brennstoffzelle (PAFC)
- Carbonatschmelzen-Brennstoffzelle (MCFC)
- Oxidkeramische Brennstoffzelle (SOCF)

Besonders interessant für die Automobilindustrie ist die PEFC, da hier mit niedrigen Temperaturen (80-110 °C) und mit Luft als Oxidationsmittel gearbeitet werden kann. Neben der klassischen Wasserstoffbrennstoffzelle (PEMFC = Proton-Exchange-Membrane Fuel Cell) wird auch die Direkt-Methanol-Brennstoffzelle (DMFC) weiterentwickelt, um den Wirkungsgrad zu optimieren. In beiden Fällen besteht das Kernstück der Brennstoffzelle aus der so genannten MEA (Membrane-Electrode-Assembly), die in der folgenden Abbildung schematisch dargestellt wird:



### Abbildung 2.4-1: Schematischer Aufbau der MEA [37]

Die MEA ist aus zwei Katalysatorschichten aufgebaut (Katalysator Anodenraum: Pt, PtRu, ternäre und quarternäre Pt-Verbindungen [38-41]; Katalysator Kathodenraum: Pt), die auf der einen Seite jeweils mit Graphitgewebe kontaktiert werden, um über dieses die elektrische Ableitung zu den Gasverteilerplatten hin und den An- bzw. Abtransport der Reaktionsgase bzw. bei der DMFC auch des Methanols zu gewährleisten. Auf der anderen Seite besteht ein

direkter Kontakt zu einer als Elektrolyt verwendeten Membran, die protonenleitend ist. Hierüber wird somit der Protonentransport von der Anodenseite, auf der die Protonen produziert werden, zur Kathodenseite, wo die Weiterreaktion zu H<sub>2</sub>O stattfindet, gewährleistet. Als Membranmaterial wird in der Regel ein Nafion<sup>®</sup>-Polymer verwendet, das folgende Grundstruktur aufweist:

$$[(CF_{2}-CF_{2})_{6.5}-CF-CF_{2}]_{230}$$

$$| O - CF - CF_{2} - O - CF_{2} - CF_{2} - SO_{3}H$$

$$| CF_{3}$$

#### Abbildung 2.4-2: Strukturformel des Nafion<sup>®</sup>[42]

Aufgrund der hydrophoben und hydrophilen Anteile der Nafion<sup>®</sup>-Struktur bilden sich in der ausgebildeten Membran Hohlräume, in denen die Sulfonsäuregruppen angeordnet sind und somit diese Hohlräume protonen- bzw. ionenleitend machen [42,43] (s. auch Abbildung 1.1-3 in der Einleitung)

Die DMFC wäre für die Automobilindustrie für ihre Zielsetzung, umweltfreundlichere Antriebsmethoden einzusetzen, von großer Bedeutung. Zum einen ist das Methanol als Abfallprodukt anderer organischer Synthesen in großen Mengen und preisgünstig verfügbar und müsste nicht erst hergestellt werden wie der reine Wasserstoff (extern oder über Reformer). Auch die Brennstoffverdampfung als Vorstufe und eine zusätzliche Befeuchtung der Brennstoffzelle entfallen. Außerdem könnten die bereits vorhandenen Tankstellenanlagen genutzt werden, da das Methanol genau wie die heute gängigen Treibstoffe Benzin und Diesel flüssig ist [44].

Allerdings ist der Wirkungsgrad einer DMFC mit 40 % noch weit unterhalb des theoretisch möglichen und gewünschten Wertes.

Daher gibt es viele Forschungsteams im Bereich der DMFC-Weiterentwicklung, die in unterschiedlichen Ansätzen eine Verbesserung des Wirkungsgrades erreichen möchten. Neben der Optimierung der Gasverteilerplatten (Verbesserung des Gas- und Stromtransportes) wird viel in die Katalysatorentwicklung investiert, um sowohl die vorhandenen Katalysatoren optimal zu nutzen (Vergrößerung der reaktiven Oberfläche, optimale Verteilung und Anbindung an die ionen- und elektronenleitenden Komponenten [45-51]) als auch neue Katalysatorverbindungen mit größerer CO-Toleranz (CO tritt als Nebenprodukt bei der Methanoloxidation auf) [52-59].

Auch die Modifizierung des Nafion durch anorganische Komponenten [60-63] und der Einsatz neuer Polymere und anderer organischer Komponenten in Kombination mit Nafion als Membranelektrolyt [64-68] sind Ansätze zur Optimierung der DMFC, da die momentan eingesetzte Nafionmembran eine Methanolpermeabilität besitzt und somit Methanol in den Kathodenraum gelangen kann, wodurch wiederum der Wirkungsgrad herabgesetzt wird .

# **3** Experimentelles

## 3.1 Aufbau der Messelektroden

## 3.1.1 Eingeharzte Au- und Pt-RDE-Elektroden

Zum einen wurden Messungen an rotierenden Ring-Scheiben-Elektroden von der Firma Pine Instrument Company mit folgenden Parametern durchgeführt:

Elektrodenmaterial	A <sub>Scheibe</sub> / cm <sup>2</sup>	$A_{Ring}$ / cm <sup>2</sup>	N
Pt	0.1868	0.2905	0.45
Au	0.1642	0.0370	0.22

Tabelle 3.1-1: Parameter der verwendeten Ring-Scheiben-Elektroden

Diese Elektroden sind jedoch nicht für Messungen bei T > 35 °C geeignet, da die Halterung aus Teflon besteht. Aufgrund der unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten der Elektrode und der Halterung können längere Messungen bei hohen Temperaturen zu undichten Elektroden führen, die nicht länger eingesetzt werden können. Daher ist von D. Frauendorf eine neue Herstellungsmethode für rotierende Scheiben-Elektroden entwickelt worden. Der verwendete Harz (EPO-Thin-Harz : EPO-Thin-Härter im Verhältnis 100 : 36) zur Fixierung des Plexiglas-Probenträgers mit der Elektrode ist temperaturstabil und kann somit auch bei höheren Temperaturen (bis T = 80 °C) ohne Auftreten von Randschlussproblemen eingesetzt werden. Durch ein entsprechendes Gewinde in der Einharzhülse und einen Kontaktstift kann diese Elektrode auf den Rotator von Pine Instrument Company aufgesetzt und somit in der selben Apparatur eingesetzt werden wie die technischen Elektroden. In dieser Arbeit wurden Messungen an einer eingeharzten Au-RDE (A = 0.785 cm<sup>2</sup>) und an einer Pt-RDE (A = 0.126 cm<sup>2</sup>) durchgeführt.



Abbildung 3.1-1: Skizze des Aufbaus einer eingeharzten RDE

## 3.1.2 "Pfeifchenhalter"

Neben den rotierenden Scheiben- bzw. Ring-Scheiben-Elektroden wurden auch Glascarbon-Plättchen mit verschiedenen Katalysatorschichten als Messelektroden eingesetzt. Um eine elektronische Ableitung zu gewährleisten, wurde hier als Probenhalterung der so genannte "Pfeifchenhalter" eingesetzt (Abbildung 3.1-2, s. auch [69]). Der Vorteil dieser Halterung ist die, dass bei hoher Gasentwicklung, beispielsweise der CO<sub>2</sub>-Entwicklung während der Methanoloxidation, das Gas aufgrund der vertikalen Position der Elektrode im Elektrolyten leicht nach oben entweichen kann und somit die weitere Messung nicht behindert. Eine entsprechende Messung an einer Scheibenelektrode, deren Oberfläche nach unten in den Elektrolyten eintaucht, wäre dagegen höchstens bei hohen Umdrehungsgeschwindigkeiten für den seitlichen Abtransport des Gases möglich.



Abbildung 3.1-2: Aufbau eines "Pfeifchenhalters"

### 3.1.3 Präparation von Mikroelektroden

Neben den in Kapitel 3.1.1 und 3.1.2 vorgestellten Makroelektroden wurden auch  $\mu$ -Elektroden eingesetzt. Sie haben vor allem für schnelle Pulsmessungen den Vorteil, dass ein ohmscher Abfall im Elektrolyten vernachlässigbar klein wird und somit die Stromtransienten nicht verfälschen kann. Auch für Kapazitätsmessungen eignen sich  $\mu$ -Elektroden gut, da der Faraday'sche Stromanteil gegenüber dem kapazitiven Stromanteil klein genug wird, um die Messungen nicht entscheidend zu stören.



#### Abbildung 3.1-3: Aufbau einer Pt-Mikroelektrode

Abbildung 3.1-3 zeigt den schematischen Aufbau einer Pt- $\mu$ -Elektrode. Ein Platin- $\mu$ -Draht ( $\varnothing$  = 10  $\mu$ m, 25  $\mu$ m) wird in eine vorher ausgezogene und am Ende zusammengeschmolzene Glaskapillare eingeführt. Diese wird an dem einen Ende mit einem Gasbrenner kurz angeschmolzen, so dass ein dichter Abschluss des Glases um die  $\mu$ -Elektrode entsteht. Danach wird ein Stückchen Lötzinn-Draht in die Kapillare gegeben und eine Ableitelektrode (Cu-Draht) so weit eingeführt, dass an einer Stelle Platin, Lötzinn und Ableitelektrode in Kontakt sind. Durch kurzes Erhitzen dieser Stelle schmilzt das Lötzinn und kontaktiert die Pt-Elektrode mit der Ableitelektrode. Nach Aufsetzen einer Schutzkappe auf das offene Ende der Kapillare wird schließlich das zugeschmolzene Ende so weit abgeschliffen, bis die Stirnseite des Platin- $\mu$ -Drahtes (Kontrolle über Lichtmikroskop) komplett freigelegt ist. Somit ist dann die tatsächliche Elektrodenform eine  $\mu$ -Scheibenelektrode mit dem Durchmesser der Dicke des Drahtes entsprechend.

# 3.2 Herstellung von Modellelektroden mit Nanokatalysatoren für RDEund Transientenmessungen

#### 3.2.1 Schichten mit Katalysatoren vom MPI Mülheim

#### 3.2.1.1 Nafion-stabilisierte Nanokatalysatoren

Aus den als Feststoff vorliegenden nafionstabilisierten  $PtO_2$ -Kolloiden wird zunächst in einem Wasser / Aceton-Gemisch im Verhältnis 4:1 eine 0.02 M Stammlösung angesetzt. Nach dem vollständigen Lösen im Ultraschallbad werden 30 µl der Lösung auf einer Au-Scheibenelektrode bzw. einem Glascarbon-Plättchen aufgetragen, abhängig von den durchzuführenden Messungen. Anschließend wird die Probe im Trockenschrank bei 65 – 70°C erhitzt, um überflüssige Lösungsmittel zu entfernen. Nach dem Trocknen hat sich eine feste, geschlossene Katalysatorschicht auf der Elektrode gebildet, die sich in wässrigen Elektrolytlösungen nicht wieder auflösen kann.

Der noch oxidiert vorliegende Pt-Katalysator wird nun auf elektrochemischem Wege zu reinem Pt reduziert. Dies kann sowohl potentiodynamisch (0.04 - 1.4 V, 20 mV/s) als auch potentiostatisch (Pulse von 0.6 - 0.2 V, 1000 s) in 1 M Schwefelsäure erfolgen (s. auch Verfahrensdiagramm Abbildung 3.5-1).

Katalysator	Edelmetall-Gehalt (wt.%)
PtO <sub>2</sub> / Nafion	20.57 Pt
PtO <sub>2</sub> / Nafion	31.3 Pt
PtO <sub>2</sub> / Ruß / Nafion	5.47 Pt
PtRuO <sub>x</sub> / Nafion	2.07 Pt, 2.7 Ru

Tabelle 3.2-1: Liste der Nafion-stabilisierten Nanokatalysatoren, hergestellt am MPI Mülheim

### 3.2.1.2 Ruß-geträgerte Nanokatalysatoren

Die Ruß-geträgerten Nanokatalysatoren wurden ebenfalls vom MPI Mülheim als Feststoff geliefert, so daß eine ähnliche Vorbehandlung wie in 3.2.1.1 beschrieben nötig ist, um Schichten zu präparieren. Allerdings enthalten diese Kolloide kein Nafion, so dass zu der Wasser/Aceton-Kolloid-Suspension noch 30 wt.% Nafionlösung zugegeben wurden, um eine stabile Katalysatorschicht auf den Modellelektroden zu gewährleisten. Zur zusätzlichen

Fixierung wurde abschließend eine maximal 5 %ige Nafionlösung auf die fertige Katalysatorschicht aufgetropft und die komplette Modellelektrode nochmals an Luft getrocknet (s. Verfahrensdiagramm Abbildung 3.5-2, [70])

Da diese Kolloide ebenfalls aus oxidischen Katalysatoren bestanden, fand auch hier als abschließender Präparationsschritt die elektrochemische Reduktion in 1 M Schwefelsäure statt.

Tabelle 3.2-2: Liste der verwendeten Ruß-geträgerten Nanokatalysatoren, hergestellt am MPI Mülheim

Katalysator	Edelmetall-Gehalt (wt.%)
PtO <sub>2</sub> / Vulcan XC 72	13.2 Pt
PtO <sub>2</sub> / Printex XE2	18 Pt
PtO <sub>2</sub> / N234	19 Pt
PtO <sub>2</sub> / N234G	22 Pt
PtO <sub>2</sub> / EB171	19 Pt

### 3.2.2 Schichten mit kommerziellen Katalysatoren (am FZ Jülich präpariert)

Am Forschungszentrum in Jülich werden die Katalysatorschichten nicht durch Auftropfen einer Lösung hergestellt, sondern durch Aufsprühen einer Sprühsuspension. Zur Herstellung der Suspension werden zunächst 500 mg des auf Vulcan XC72 geträgerten Katalysatorpulvers mit 3 ml einer 5%igen niederalkoholischen Nafion®-Lösung (Fluka) versetzt. Nach der Zugabe von Glycerin (1.5 ml, 88% p.a., Riedel de Haen), das eine bessere Haftung und Stabilität der Schicht bewirkt, wird das Gemisch für 10 min ins Ultraschallbad gestellt. Dann werden 1.5 ml Isopropanol zugegeben und die Suspension in einem Ultratorax (rotierendes Dispergiergerät) gerührt, um Agglomerate zu zerstoßen. Die Katalysator-Nanopartikel werden aufgrund der Scherkräfte jedoch nicht zustört.

Direkt nach der Entnahme aus dem Ultrathorax wird die Suspension in dünnen Schichten auf Glascarbon-Plättchen aufgesprüht. Zwischen den einzelnen Sprühvorgängen werden die Schichten mit einem N<sub>2</sub>-Strom getrocknet. Die fertige Katalysatorschicht wird dann je 24h bei 40 °C und 60 °C und schließlich noch 4h bei 130 °C im Trockenschrank getrocknet.

Katalysator	Edelmetall-Gehalt (wt.%)
Pt / Vulcan XC72 + Nafion	40
PtRu / Vulcan XC72 + Nafion	30

Tabelle 3.2-3: Liste der vom FZ Jülich für die Herstellung von Katalysatorschichten genutzten kommerziellen Katalysatoren

# 3.3 Herstellung von Membranelektrodeneinheiten mit gepulsten Pt-Katalysatorschichten (FZ Jülich)

Im Rahmen dieser Arbeit wurden auch die Kathodenseite von Membranelektrodeneinheiten (MEAs) des Forschungszentrums Jülich oberflächenanalytisch mit REM und EDX untersucht. Die MEAs, die eine gepulste Katalysatorschicht auf der Kathodenseite und eine Anodenseite mit kommerziellem Katalysator hatten, wurden auf der Kathodenseite in zwei Präparationsschritten hergestellt.

Zunächst wurde ein Precursorschicht hergestellt, indem eine Suspension aus Nafionlösung, Ruß (Vulcan XC72) als Trägermaterial und das lösliche Katalysatorsalz (Hexachloroplatinsäure, Platinnitrat etc.) fein dispergiert in iso-Propanol hergestellt und auf die Membran aufgesprüht wurde. Danach wurde die Schicht im Ofen getrocknet. Der zweite Präparationsschritt verläuft elektrochemisch. Hier wird das in der Precursorschicht befindliche Katalysatorsalz galvanostatisch reduziert. Um die Partikelgröße und –form zu modifizieren, werden bei der galvanostatischen Reduktion sowohl die Stromdichte als auch die Pulslängen variiert.

Der Vorteil dieser Pulsmethode ist die, dass nur das Platin, das elektrochemisch ankontaktiert ist, auch reduziert wird und somit für die Reaktion in einer DMFC aktiv ist. Mit dieser Methode erhofft man, die Katalysatorbelegung zu minimieren, ohne den Anteil der aktiven Katalysatorpartikel zu reduzieren.

Mit Hilfe von REM- und EDX-Messungen sollte die Verteilung des Katalysators innerhalb der MEA untersucht werden.

## 3.4 Messapparatur

#### 3.4.1 Elektrochemische Messungen

Alle elektrochemischen Messungen wurden in einer thermostatisierbaren, elektrochemischen Messzelle mit sechs Schliffen NS 14,5 und einem Schliff NS 35, durch den die rotierende Scheiben-Elektrode bzw. der "Pfeifchenhalter" eingeführt wurde, durchgeführt.

Als Messplatz wurde die bereits von Ch. Fricke zur Messung von Scheibentransienten verwendete Apparatur genutzt. Diese Apparatur ist in dem Maße erweitert worden, dass eine gleichzeitige Aufnahme von Ring- und Scheibentransienten möglich ist. Als Bedienungsprogramm für den Computer wurde von Dr. U. König das Programm "Transit" zur Version "Transit5" erweitert, die eine einfache Handhabung der gesamten Apparatur von einem Computer und somit die Anzeige beider Transienten auf einem Bildschirm ermöglicht. Der Meßplatz ist für Messungen mit klassischer Drei-Elektroden-Anordnung aus folgenden Bestandteilen aufgebaut (siehe auch [21])

Potentiostat, Bipotentiostat (RRDE)

Schiller/ Berlin

	Anstiegszeit > $10^{6}$ V/s, Ausgangsstrom 1A
	Spannung $\pm 10$ V
Pulsgenerator	Anstiegszeit > $10^6$ V/s
Nichtlinearer Taktgeber	Bandbreite $10^{-3}$ Hz – $10^{6}$ Hz
Dreiecksgenerator	
Strommesssystem "Faccon"	Messwiderstände formal 5 $\Omega$ - 30.5G $\Omega$ , automatische
	Messbereichsumschaltung (Schaltzeit < 1µs), extern
	zuschaltbarer 50Hz-Filter
Transientenrekorder	Zweikanal mit jeweils 12 bit Auflösung, Bandbreite
	1MHz
Messdatenerfassungskarte	Meilhaus, 12 bit D/A, A/D
Rotator für die RDE/RRDE	Pine Instruments Company
	Typ: AFMSRXE (bis 10000upm, Abweichung <
	1%)
RDE	Au oder Pt, eingeharzt

Für Messungen an der rotierenden Ring-Scheiben-Elektrode werden zusätzlich folgende Bestandteile benötigt:

Transientenrekorder	Zweikanal mit jeweils 12 bit Auflösung, Bandbreite
	1MHz
I/U-converter	
FAMS	
Cdiff	
RRDE	Typ: AFMT26 (Pt-Ring, A=0.1868cm <sup>2</sup> +
	Pt-Scheibe, $A = 0.2905 \text{ cm}^2$ )

### 3.4.2 Oberflächenanalytische Messungen

Für oberflächenanalytische Messungen an den präparierten Katalysatorschichten wurde das institutseigene Rasterelektrodenmikroskop XL 30 ESEM der Firma Philipps verwendet. Neben dem handelsüblichen Hochvakuum-Modus konnten mit diesem Gerät auch Messungen im Druckbereich von wenigen Torr durch die Einstellung eines definierten Wasserdampf-Partialdruckes durchgeführt werden. Dieser Niedervakuum-Modus wurde teilweise für Nafionmembran-Schichten angewandt, um ein Austrocknen und daraus resultierende Verformung zu unterdrücken.

An das Rasterelektronenmikroskop angeschlossen ist eine EDX-Einheit namens Phoenix Pro der Firma EDAX, mit der verschiedene Elementanalysen (Punktspektren, Elementverteilungsbilder) durchgeführt wurden.


# 3.5 Verfahrensdiagramme

Abbildung 3.5-1: Verfahrensdiagramm zur Präparation/Aktivierung eine PtO<sub>2</sub>/Nafion-Schicht auf eine Modellelektrode (z.B. Au-Blech)



Abbildung 3.5-2: Verfahrensdiagramm zur Auftragung/Aktivierung einer PtO<sub>2</sub>/Ruß-Schicht mit Nafionstabilisierung auf eine Modellelektrode (z.B. Au-Blech)

# 3.6 Arbeitssicherheit

Substanz	Gefahren- symbol	R-Sätze	S-Sätze	Entsorgung	
		26 20 45	Verdünnen, neutralisieren		
Schweielsaule	C	55	20-30-43	$\rightarrow$ Kanalisation	
Salzsäura	C	34 37	26 36/37/30 15	Verdünnen, neutralisieren	
Saizsaure	C	54-57	20-30/37/39-43	$\rightarrow$ Kanalisation	
Dorahlaraöura	O: C	5 8 25	23.2-26-	Verdünnen, neutralisieren	
reichiorsaure	Perchlorsaure 0; C 5-8-35 36/37/39-45		$\rightarrow$ Kanalisation		
Natriumnitrat	O; Xn	8-22-36	22-24-41	Lösung verdünnen, neutralisieren	
				$\rightarrow$ Kanalisation	
Kaliumhydroxid	С	22-34-35	26-36/37/39-45	Lösung verdünnen, neutralisieren	
				$\rightarrow$ Kanalisation	
Aceton	F; Xi	11-36-66-67	9-16-26	Lösungsmittelkanne B	
Ethanol	F	11	7-16	Lösungsmittelkanne B	
Methanol	F; T	11-23/24/25- 39/23/24/25	7-16-36/37-45	Lösungsmittelkanne B	

<b>Tabelle 3.6-1: L</b>	Liste der im	<b>Rahmen dieser</b>	Arbeit verwendeten	Chemikalien
-------------------------	--------------	----------------------	--------------------	-------------

## Gefahrensymbole:

C	ätzend
F	leichtentzündlich
Т	giftig
0	brandfördernd
Xn	gesundheitsschädlich
Xi	reizend

# Gefahrenhinweise:

R5	Beim Erwärmen explosionsfähig.
R8	Feuergefahr bei Berührung mit brennbaren Stoffen.
R11	Leichentzündlich.
R22	Gesundheitsschädlich beim Verschlucken.

R23/24/25	Giftig beim Einatmen, Verschlucken und Berührung mit der Haut.
R34	Verursacht Verätzungen.
R35	Verursacht schwere Verätzungen.
R36	Reizt die Augen.
R37	Reizt die Atmungsorgane.
R39/23/24/25	Giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen, Berührung mit
	der Haut und durch Verschlucken.
R66	Wiederholter Kontakt kann zu spröder und rissiger Haut führen.
R67	Dämpfe können Schläfrigkeit und Benommenheit verursachen.

# Sicherheitsratschläge:

S7	Behälter dicht geschlossen halten.
S9	Behälter an einem gut gelüfteten Ort aufbewahren.
<b>S</b> 16	Von Zündquellen fernhalten – Nicht rauchen.
S22	Staub nicht einatmen
S23.2	Dampf nicht einatmen.
S24	Berührung mit der Haut vermeiden.
S26	Bei Berührung mit den Augen sofort gründlich mit Wasser abspülen und Arzt
	konsultieren.
S30	Niemals Wasser hinzugießen.
S36/37	Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung und Schutzhandschuhe tragen.
S36/37/39	Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung, Schutzhandschuhe und
	Schutzbrille/Gesichtsschutz tragen.
S41	Explosions- und Brandgase nicht einatmen.
S45	Bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt hinzuziehen (wenn möglich, dieses
	Etikett vorzeigen).

# 4 Ergebnisse

## 4.1 Einführende Messungen an reinem Platin

#### 4.1.1 Messungen in Schwefelsäure

Zu Beginn wurden vor allem grundlegende Messungen an der Platin-Scheiben-Elektrode bzw. Platin-Ring-Scheiben-Elektrode durchgeführt, um zum einen das System Schwefelsäure/ Methanol besser kennen zu lernen und zum anderen Referenzmessungen zu den Versuchsreihen an Nanokatalysatoren zu erhalten. Daher wurde zunächst ein Platin-Zyklovoltammogramm in 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> nach mehrmaligem Zyklen in demselben Medium aufgenommen, um die Reinheit der Elektrode zu überprüfen.



Abbildung 4.1-1: Zyklovoltammogramm der Pt-RDE in 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei dU/dt = 20 mV/s und Raumtemperatur, ohne Rotation, N<sub>2</sub>-Spülung während der Messung, Darstellung des 6. Zyklus Abbildung 4.1-1 zeigt die Messkurve bis 1.4 V (SHE), in der man erkennen kann, dass die Elektrode dicht und die Oberfläche gereinigt ist, da man die einzelnen Wasserstoffdesorptionspeaks klar erkennen kann. Die Ladung der Wasserstoffdesorption beträgt  $q_H = 1.19 \text{ mC} \cdot \text{cm}^{-2}$  und ist somit um den Faktor 6 höher als erwartet. Berechnet man nämlich aus der Ladung  $q_H$  die Anzahl der desorbierten H-Atome, so kommt man über die Abschätzung

$$1.19 \text{ mC} \cdot \text{cm}^{-2} \rightarrow \frac{1.19 \cdot 10^{-3} C cm^{-2}}{96485 C \cdot mol^{-1}} = 1.2 \cdot 10^{-8} mol \cdot cm^{-2}$$
$$1.2 \cdot 10^{-8} mol \cdot cm^{-2} \cdot 6 \cdot 10^{23} H - Atome = 7.4 \cdot 10^{15} H - Atome \cdot cm^{-2}$$

und der groben Näherung, die Oberflächenatome des Platins pro Quadratzentimeter über die (111)-Oberfläche zu berechnen, bei der der Abstand nächster Pt-Atome 2.77 Å [71] beträgt, so stehen einem für  $7.4 \cdot 10^{15}$  H-Atome theoretisch nur  $1.3 \cdot 10^{15}$  Platin-Atome zur Verfügung.

Diese Abweichung kann auf die Rauhigkeit der Elektrode zurückgeführt werden, die mit  $r \approx 6$ anzugeben ist, wodurch die tatsächliche Oberfläche größer als die geometrisch bestimmte Oberfläche ist. Die Auswertung des Platinreduktionspeaks ergibt einen Wert von  $q_{PtOx} = 2.48$ mC·cm<sup>-2</sup>. Dies ist der zweifache Wert der Wasserstoffdesorptionsladung und bedeutet, dass überwiegend PtO mit der Wertigkeit des Pt von 2 gebildet und somit auch reduziert wird. Der Wert der Platinoxidreduktionsladung wird für weitere Auswertungen zur Orientierung herangezogen.

Bei potentiostatischen Messungen hat die Art der Vorbehandlung der Elektrode einen größeren Einfluss auf die Ergebnisse als bei potentiodynamischen Messungen. In potentiodynamischen Messungen besteht die Vorbehandlung darin, dass ein erster Zyklus unter den gleichen Bedingungen gefahren wird, der in der Auswertung nicht beachtet wird. Ab Zyklus 2 sind die Messungen für eine vergleichbare Auswertung geeignet.

Bei potentiostatischen Messungen können nicht einfach die Anfangswerte bei der Auswertung unberücksichtigt bleiben, da gerade zu kurzen Zeiten die Transienten wichtige kinetische Daten liefern. Daher muss dem eigentlichen Messpuls ein Vorpuls mit definiertem Potential und Zeitspanne vorgeschaltet werden, um auch bei dieser Messmethode gleiche Ausgangsbedingungen zu erhalten. Außer für die Messreihen zur Variation des Vorpulses (Kapitel 4.3.4) werden die Parameter U<sub>Vorpuls</sub> = 0.35 V (SHE) und t = 60 s für alle Messreihen dieser Arbeit gewählt.

In Abbildung 4.1-2 werden vier Messungen der Messreihe zur Untersuchung der Oxidbildung von Platin in 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei verschiedenen Pulspotentialen dargestellt. Zunächst ist festzustellen, dass alle Stromtransienten bei t > 7  $\mu$ s eine negative Steigung aufweisen und somit die Stromdichten mit zunehmender Reaktionsdauer kleiner werden. Außer der Messung bei U<sub>Puls</sub> = 0.6 V (SHE) sind über den gesamten Zeitbereich nur anodische Ströme registriert worden. Ein Vergleich der Stromtransienten mit unterschiedlichem Pulspotential zeigt, dass die Stromdichten mit steigendem Potential auch größer werden. Eine genauere Betrachtung der Stromtransienten ergibt jedoch, dass für die unterschiedlichen Potentiale verschiedene Steigungen auftauchen, die mit unterschiedlichen Prozessen zusammenhängen. Der Bereich bis t = 1 ms ist für alle Pulspotentiale geprägt von einer Kombination aus Doppelschichtumladung und ohmschen Abfall im Elektrolyten, mit größer werdendem Potential nimmt dabei der ohmsche Anteil zu. Auch die zugehörigen Ladungstransienten zeigen zu kurzen Zeiten nur eine unerhebliche Varianz aufgrund der verschiedenen Pulspotentiale.



Abbildung 4.1-2: Potentiostatische Pulsmessungen an der Pt-RDE zur Potentialabhängigkeit der Platinoxidbildung in 1 M  $H_2SO_4$  bei Raumtemperatur mit t = 500 s und  $\omega$  = 10.47 Hz,  $U_{Vorpuls} = 0.35 V$  (SHE), N<sub>2</sub>-Spülung während der Messung

Der Stromtransient mit  $U_{Puls} = 0.6$  V fällt danach mit -0.6 < m < -0.5 ab, so dass hier überwiegend diffusionskontrollierte Prozesse ablaufen. Bei t > 100 s bricht die Stromdichte ein und wechselt das Vorzeichen.

Die Stromtransienten mit  $U_{Puls} > 0.8$  V weisen für t > 1 ms zunächst eine Steigung von m = -1 auf, was auf eine Oxidbildung des Platins zurückzuführen ist, die nach dem Hochfeldgesetz abläuft. Die entsprechenden Ladungstransienten zeigen in diesem Zeitbereich eine Steigung von m  $\approx 0.1$ .

Im Zeitbereich t > 10 s wird die Steigung kleiner und nähert sich dem Wert m = -0.5, so dass auch hier jetzt diffusionskontrollierte Prozesse ablaufen; die Steigung des Ladungstransienten ist mit 0.2 < m < 0.3 größer als im Bereich 1 ms < t < 10 s, ein weiteres Indiz für die Änderung der dominierenden Reaktion.

Die gesamte Messreihe wurde genauer untersucht, indem aus den jeweils zugehörigen Ladungstransienten die Ladungen zu unterschiedlichen Zeitpunkten gegen das Potential  $U_{Puls}$  aufgetragen wurden (Abbildung 4.1-3).

Aus den Steigungen wurden die entsprechenden Kapazitäten ermittelt.

Die Auftragung bei t = 100  $\mu$ s zeigt eine homogene Steigung über den gesamten Messbereich. Die Kapazität von C = 110  $\mu$ F·cm<sup>-2</sup> sollte eine Doppelschichtkapazität darstellen, ist aber um den Faktor 5.5 zu hoch (C<sub>Doppelschicht</sub> (Metallelektrode) =  $20 \ \mu F \cdot cm^{-2}$ ). Diese Abweichung ist in erster Linie auf die Rauhigkeit der Elektrode zurückzuführen (r  $\approx$  6). Außerdem treten neben der Doppelschichtumladung noch andere Phänomene auf wie Adsorptionsreaktionen oder auch eine Verfälschung der Ladungen durch den ohmschen Elektrolytabfall, der gerade zu kurzen Zeiten die Messungen beeinflussen.



Abbildung 4.1-3: Auftragung der berechneten Ladungen und Platinoxidbedeckungsgrade gegen das Pulspotential aus der Messreihe Abbildung 4.1-2 und Berechnung der daraus resultierenden Kapazitäten

Die Messpunkte bei t = 1 ms sind im Potentialbereich  $U_{Puls} < 0.8$  V (SHE) fast identisch mit denen der Messpunkte bei t = 100 µs, so dass auch nach 1 ms bei kleinen Potentialen die Doppelschichtumladung noch dominierend ist. Danach weisen die Punkte eine höhere Steigung auf, die eine Kapazität von C = 682 µF·cm<sup>-2</sup> widerspiegeln. Hier ist die einsetzende Platinoxidbildung der bestimmende Prozess.

Auch die Werte für t = 1 s zeigen für  $U_{Puls} > 0.75$  V einen homogenen Anstieg, der jedoch größer ist als nach t = 1 ms. Auch hier findet die Platinoxidbildung statt. Daher liegen auch die aus den Steigungen berechneten Kapazitäten mit C  $\approx 2$  mF·cm<sup>-2</sup> höher als bei den Messungen bei t = 1 ms.

Interessant für spätere Messungen zum Einfluss des Platinoxids auf die Methanoloxidation (Kap. 4.3.1) ist die Tatsache, wann sich bei welchen Potentialen eine Monolage Platinoxid ausgebildet hat, so dass keine freie Platinoberfläche mehr existieren sollte. Man sieht in der Abbildung, dass in den ausgewerteten Zeiten über den gesamten Potentialbereich keine Monolage ausgebildet wird (Berechnung von  $\Theta_{PtOx}$  mit einem Rauhigkeitsfaktor r = 5). Erst ab t = 8 s ist bei einem Potential von U<sub>Puls</sub> = 0.85 V ein Wert von  $\Theta_{PtOx} > 1$  erreicht.



	α	b
$\Theta_{\text{PtOx}} = 0.1$	0.54	54.8
$\Theta_{\text{PtOx}} = 0.2$	0.45	65.9
$\Theta_{PtOx} = 0.25$ [72]	0.41	72.2

Abbildung 4.1-4: Tafelauftragung aus der Messreihe Abbildung 4.1-2 bei zwei verschiedenen Platinoxidbedeckungsgraden

Die aus den Pulsmessungen erhaltenen Tafelauftragungen liefern einen Tafelfaktor von  $b \approx 60 \text{ mV}$  (genaue Werte für die unterschiedlichen  $\Theta_{PtOx}$  siehe Tabelle, Abbildung 4.1-4 rechts), so dass der Durchtrittsfaktor  $\alpha \approx 0.5$  mit z = 2 berechnet wurde. Demnach läuft der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Platinoxidbildung mit 2 Elektronen ab.

Zur weiteren Analyse des Systems in Bezug auf Adsorption und Schichtbildung wurden Zyklovoltammogramme mit zeitgleichen Kapazitätsmessungen über den Lock-In-Verstärker aufgenommen.

Abbildung 4.1-5 links zeigt die potentiodynamische Strom- und Kapazitätsmessung an einem Platin-Draht (Makro-Elektrode) in Schwefelsäure, das rechte Diagramm zeigt die gleiche Messung, diesmal an einer Platin- $\mu$ -Elektrode durchgeführt (Aufbau der  $\mu$ -Elektrode s. Kapitel 3.1.3). Beide Strom-Spannungskurven zeigen die Bereiche der Wasserstoffadsorption und –desorption bei 0V < x < 0.35 V, der Platinoxidbildung bei U > 0.8 V und der Platinoxidreduktion bei 1.0 V > x > 0.5 V. Die Messung an der  $\mu$ -Elektrode lieferte im Bereich der Wasserstoffadsorption und –desorption nahezu übereinstimmende Stromdichten wie die Makroelektrode, allerdings ist der Bereich der Platinoxidbildung und –reduktion stärker ausgebildet und liefert doppelt so große Stromdichten für die  $\mu$ -Elektrode. Ähnlich verhalten sich auch die Kapazitätskurven. Im Wasserstoffadsorptions- und -desorptionsbereich weist die Makroelektrode eine nur um 20  $\mu$ F·cm<sup>-2</sup> höhere Kapazität auf als die  $\mu$ -Elektrode. Die Kapazitätserhöhung aufgrund der Adsorption setzt erst bei U = 300 mV ein und geht langsamer in den steilen Anstieg (< 200 mV) über als bei der Makroelektrode, die bereits bei U = 400 mV einen Kapazitätsanstieg aufweist und bei 310 mV schon im Bereich des steilen Kurvenverlaufs ist.



Abbildung 4.1-5: Potentiodynamische Strom- und Kapazitätsmessungen am Pt-Draht (a) bzw. an der Pt- $\mu$ -Elektrode (b) in 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, dU/dt = 20 mV/s, f = 1010 Hz, Messungen bei Raumtemperatur und N<sub>2</sub>-Spülung vor der Messung

Wie schon die Strom-Spannungskurve für die Platinoxidbildung und- reduktion an der  $\mu$ -Elektrode doppelt so große Stromdichten liefert, so ist auch die Kapazitäts-Spannungskurve bei der  $\mu$ -Elektroden-Messung stärker ausgeprägt und erreicht ein Maximum von  $C_{PtOx(max)} = 41.0 \ \mu F \cdot cm^{-2}$  (am Pt-Draht  $C_{PtOx(max)} = 12.6 \ \mu F \cdot cm^{-2}$ ).

Eigentlich würde man ohne vorhergehende Untersuchungen aufgrund der Kondensatorformel

$$C = \frac{A \varepsilon \varepsilon_0}{d}$$
(GI 4.1-1)  
$$C = Kapazität$$

mit **C** 

A = Fläche

 $\boldsymbol{\varepsilon}$  = Dielektrizitätszahl

- $\boldsymbol{\mathcal{E}}_0$  = Dielektrizitätskonstante des Vakuums
- d = Schichtdicke

einen Abfall der Kapazität mit zunehmender Platinoxidbildung aufgrund einer Schichtdickenzunahme erwarten. Da aber bisherige Analysen bereits gezeigt haben, das die Bedingungen maximal die Ausbildung einer Monolage erlauben, aber kein Anwachsen der Schichtdicke beobachtet werden kann, ist der Anstieg von  $C_{PtOx}$  mit zunehmendem Potential insofern zu erklären, dass die passivierende Schicht des halbleitenden Platinoxids erst ausgebildet werden muss.

#### 4.1.2 Messungen in schwefelsaurer Methanollösung

Bevor analoge Analysen in methanolhaltiger Lösung durchgeführt wurden, ist zunächst auch hier ein Zyklovoltammogramm des Systems aufgenommen worden (Abbildung 4.1-6):



# Abbildung 4.1-6: Zyklovoltammogramme einer Pt-RDE in 1 M $H_2SO_4$ mit (schwarze Kurve) und ohne CH<sub>3</sub>OH (graue Kurve) bei Raumtemperatur, dU/dt = 20 mV/s und $\omega$ = 0 Hz, N<sub>2</sub>-Spülung während der Messung

Der Potentialbereich 0 V < U < 0.3 V ist auch bei Anwesenheit von Methanol (schwarze Kurve in Abbildung 4.1-6) durch Adsorptions- bzw. Desorptionsreaktionen geprägt. Neben der Wasserstoffadsorption/-desorption werden aber auch Methanolmoleküle bereits bei kleinen Potentialen adsorbiert. Daher sind die charakteristischen Einzelpeaks für die unterschiedlichen Platinoberflächenorientierungen nicht mehr erkennbar, da die Oberfläche aufgrund des adsorbierten Methanols nicht komplett frei für die Wasserstoffadsorption ist.

Die Adsorption eines Methanolmoleküls benötigt 3 freie Platinplätze, so dass auch die Adsorption eines Moleküls auf unterschiedlichen Orientierungen stattfinden kann und somit die spezifische Adsorptionsenthalpie für die einzelnen Orientierungen zumindest mit dieser Messmethode (Messung an Pt(poly)) nicht ermittelt werden kann. Die Ladung der Desorption beträgt im Fall der Mischadsorption  $\Theta_{\rm H}$  +  $\Theta_{\rm MeOH}$  mit  $q_{\rm des}$  = 0.53 mC·cm<sup>-2</sup> nur 44% der auftretenden Ladung der reinen Wasserstoffadsorption (Messung ohne Methanol, Abbildung 4.1-6, graue Kurve). Nach dem Desorptionsbereich im Hinlauf findet man auch hier einen Bereich der Doppelschichtumladung und anschließend bei U = 0.7 V (SHE) einen starken Stromanstieg, der auf die Methanoloxidation zurückzuführen ist. Nach Erreichen des Peakmaximums bei U = 0.88 V (SHE) fällt die Strom-Spannungskurve aufgrund der Vergiftung der Elektrode mit als Zwischenprodukt auftretendem COH wieder stark ab und steigt erst bei U = 1.1 V erneut an. Oberhalb dieses Potentials findet neben der gehemmten Methanoloxidation auch die Sauerstoffentwicklung statt. Der starke Abfall der Stromdichte zwischen 0.88 V < U < 1.1 V wird neben der Vergiftung auch durch eine parallele Platinoxidbildung verursacht, die die Methanoloxidation in diesem Potentialbereich zusätzlich hemmt (Genaueres Kapitel 4.3.1).

Der Rücklauf zeigt zunächst einen erneuten Stromabfall bis U = 0.85 V. Zu kleineren Potentialen hin kann ein erneuter Peak beobachtet werden, dessen Breite und Maximum mit dem Peak im Hinlauf vergleichbar ist. Dieser starke Anstieg der Stromdichte ist einer erneuten Methanoloxidation zuzuordnen. Bei U  $\leq$  0.02 V (SHE) tritt schließlich die Wasserstoffentwicklung analog zum reinen Platin-Zyklovoltammogramm auf.

Da es Ziel dieser Arbeit ist, die Methanoloxidation unter möglichst technischen Bedingungen einer DMFC zu untersuchen, müssen die Messungen nicht nur bei Raumtemperatur, sondern auch bei höheren Temperaturen bis  $T = 80^{\circ}$ C durchgeführt werden können. Mit einer Standard-Pt-RDE-Elektrode der Firma Pine Instruments ist dies nicht möglich, da wegen der Teflonabdichtung je nach System schon bei  $T > 35^{\circ}$ C erste Probleme mit der Dichtigkeit auftreten können. Daher wurden Messungen bei hohen Temperaturen mit einer eingeharzten Pt-RDE-Elektrode (s. Kap. 3.1.1) durchgeführt.

Messungen zur Temperaturabhängigkeit der Methanoloxidation wurden im Temperaturbereich 25 °C < T < 80 °C durchgeführt (Abbildung 4.1-7).



Abbildung 4.1-7: Zyklovoltammogramme einer Pt-RDE in 1 M  $H_2SO_4 + 1$  M  $CH_3OH$  unter Variation der Temperatur, dU/dt = 20 mV/s,  $\omega = 0$  Hz,  $N_2$ -Spülung vor der Messung

Mit steigender Temperatur steigen in Hin- und Rücklauf die Stromdichten der Methanoloxidation um ein Vielfaches an. Genauere Analysen sind in Kapitel 4.3.3 zu finden.

Auch in Anwesenheit von Methanol wurden potentiodynamische Kapazitätskurven aufgenommen (Abbildung 4.1-8).

Wie bereits zu Abbildung 4.1-6 beschrieben, findet bei Potentialen U < 0.3 V (SHE) eine Adsorption/-desorption von Wasserstoff statt, die aufgrund der Blockade von Adsorptionsplätzen mit Methanol nicht in dem Maße wie ohne Methanol ablaufen kann. Dies macht sich neben dem Verlust der einzelnen Peaks für die unterschiedlichen Platinorientierungen auch in eine Verringerungen der zugehörigen Kapazitäten bemerkbar, die bei dem Platin-Draht (Abnahme auf 1/3 des Wertes ohne Methanol) stärker ausgebildet ist als bei der  $\mu$ -Elektrode (Abnahme auf 4/5). Im Bereich 0.3 V < U < 0.6 V (SHE) ist ein leichter Kapazitätsanstieg zu erkennen, ab 0.6 V < U < 0.8 V werden die Kapazitäten wieder kleiner. Diese bei Messungen in rein schwefelsaurer Lösung nicht zu beobachtende Inhomogenität zeigt, dass hier keine reine kapazitive Umladung der Doppelschicht geschieht, sondern zusätzliche Reaktionen ablaufen.



Abbildung 4.1-8: Potentiodynamische Strom- und Kapazitätsmessungen am Pt-Draht (a) bzw. an der Pt- $\mu$ -Elektrode (b) in 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 1 M CH<sub>3</sub>OH, dU/dt = 10 mV/s, f = 1010 Hz, Messungen bei Raumtemperatur und N<sub>2</sub>-Spülung vor der Messung

Es ist wahrscheinlich, dass der erneute Anstieg ebenfalls eine Methanoladsorption an den nun durch die Wasserstoffdesorption freigewordenen Adsorptionsplätzen ist und die Kapazitätsabnahmen auf die beginnende Oxidation des Methanols und der damit einhergehenden Erhöhung freier Platinflächen zurückzuführen sind.

Ab U > 0.8 V ist wieder der kapazitive Verlauf der Platinoxidbildung zu beobachten, der Anstieg verläuft aber nicht so gleich bleibend wie in Schwefelsäure, da gleichzeitig das Abreagieren des adsorbierten Methanols und die Vergiftung der Platinoberfläche mit Zwischenprodukten der Methanoloxidation das kapazitive Verhalten beeinflussen. Der Rücklauf wird durch die Platinoxidreduktion und ab U < 0.3 V (SHE) wieder durch die Wasserstoffadsorption dominiert. Das Methanol hat anscheinend nur einen minimalen Einfluss auf die Kapazität im Bereich U > 0.3 V, da nach Freiwerden der Platinabsorptionsplätze aufgrund der Oxidreduktion die Methanoladsorption in einem Potentialbereich stattfindet, in dem das adsorbierte Methanol direkt abreagieren kann und somit nicht erst eine richtige Adsorbatschicht wie im Hinlauf des Zyklovoltammogramms aufgebaut wird.

Analog zur Messreihe zur Potentialabhängigkeit in Schwefelsäure (s. Abbildung 4.1-2) wurde die Potentialabhängigkeit in 1 M Schwefelsäure + 1 M Methanol durchgeführt.



Abbildung 4.1-9: Strom- und Ladungstransienten des Systems Pt-RDE in 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit (schwarze Kurven) und ohne CH<sub>3</sub>OH (graue Kurven) bei Raumtemperatur,  $U_{Puls} = 0.9$  V (500 s), und  $U_{Vorpuls} = 0.35$  V (60 s),  $\omega = 10.47$  Hz, N<sub>2</sub>-Spülung während der Messung

Um besser die Änderungen der Stromtransienten durch die Zugabe von 1 M Methanol darstellen zu können, sind in Abbildung 4.1-9 für  $U_{puls} = 0.9$  V die beiden Messkurven gegenübergestellt worden. Man erkennt direkt, dass die Charakteristik der Stromtransienten von unterschiedlichen Reaktionen bestimmt wird.

Die Messung ohne Methanol zeigt in großen Bereichen eine Steigung von m = -1, die für eine Platinoxidbildung steht. Der Transient mit Methanol dagegen fällt für log t > -3 mit m  $\approx$  -0.5 ab. Nur zu sehr kurzen Zeiten (t < 1 ms) ist eine Steigung m = -1 zu beobachten.

Die Steigung von m  $\approx$  -0.5 kann aufgrund der hohen Methanolkonzentration (c<sub>MeOH</sub> = 1 mol/l) nicht auf Diffusionskontrolle zurückgeführt werden, sondern lässt vielmehr eine zunehmende Deaktivierung der Elektrode aufgrund Vergiftungserscheinungen vermuten.

Da an Makroelektroden der Zeitbereich t < 1 ms aufgrund des auftretenden ohmschen Abfalls im Elektrolyten oft verfälscht wird und so nicht bei der Auswertung berücksichtigt werden darf, wurden auch potentiostatische Messungen an der Platin- $\mu$ -Elektrode durchgeführt.



Abbildung 4.1-10: Vergleich der Strom- und Ladungstransienten von Pt-makro- und - $\mu$ -Elektrode in 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 1 M CH<sub>3</sub>OH, U<sub>Vorpuls</sub> = 0.7 V (10 s), U<sub>Puls</sub> = 1.4 V (200 s)

Die Messung an der  $\mu$ -Elektrode zeigt nach einem kurzen Plateau bei t < 3  $\mu$ s schon einen auswertbaren Kurvenverlauf mit einer Steigung m = -1, der nicht durch ohmsche Effekte verfälscht wird. So können die Transienten bereits bei t << 1 ms analysiert werden und man erhält mit den hohen Stromdichten bei i = 10 A·cm<sup>-2</sup> einen viel größeren auswertbaren Stromund Ladungsbereich.

## 4.2 Untersuchungen an Nanokatalysatoren

#### 4.2.1 Einführende Messungen an Nafionschichten

Das Nafion dient in der Brennstoffzellenforschung nicht nur als Festelektrolyt in Form einer Protonenaustauschermembran eine wichtige Rolle. Im Rahmen des NaKaB-Projektes sollten auch die Nanokatalysatoren mit Hilfe eingetrockneter Nafionlösung auf den entsprechenden Untergrundsubstraten fixiert werden. Bevor dies gemacht wurde, musste jedoch untersucht werden, ob Nafion ähnlich wie Tenside, die oft zur Stabilisierung von Nanokatalysatoren eingesetzt werden, Einfluss auf elektrochemische Messungen aufgrund von Strom- oder Stofftransport-Blockaden hat.



Abbildung 4.2-1: Zyklovoltammogramme einer Au-RDE mit aufgetropfter Nafionschicht (2.5 mg) in 0.5 M K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und einem Zusatz von 12.5 mM K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] + 0.1 mM K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] unter Variation des unteren Umkehrpotentials:  $x V \le U \le 0.4 V$ , dU/dt = 10 mV/s, T = 25 °C,  $\omega = 0$  Hz, BE = Au-Draht, N<sub>2</sub>-Spülung vor der Messung

Zunächst wurde mit Kaliumhexacyanoferrat II / III ein klassisches Redoxsystem zur Analyse des Nafions gewählt. Im Potentialbereich  $-0.4 \text{ V} < \eta < 0.4 \text{ V}$  finden ohne Nafion neben der Reaktion des Systems selbst keine Reaktionen an der Goldelektrode, die hier als Kontaktierung des Nafionschicht gewählt wurde, statt, so dass erste Untersuchungen in diesem Potentialfenster gemacht wurden. In Anwesenheit von Nafion ist die Redoxreaktion des Hexacyanoferrats völlig unterdrückt und man kann keine Strompeaks im Zyklovoltammogramm erkennen.

Somit ist die Nafionschicht gegenüber großen Anionen nicht durchlässig und wirkt isolierend. Bei Erhöhung des kathodischen Umkehrpotentials bis zu einem Wert von  $\eta_{rev} < -0.6$  V fängt jedoch die Nafionschicht an, durch Aufplatzen der Schicht oder durch Rissbildung durchlässig zu werden, so dass nun mit kathodischer werdenden Überspannungen die Redoxreaktion des Hexacyanoferrats immer stärker stattfindet (s. Abbildung 4.2-1). Die unterschiedlich starke Ausprägung der Reaktionpeaks in Hin- und Rücklauf ist mit der unterschiedlich gewählten Konzentration von reduzierter und oxidierter Spezies des Redoxsystems zu erklären.

Da das Nafion als fertige Membran in Brennstoffzellen aber protonenleitend und wasserdurchlässig ist, sollte auch die selbst aufgetropfte und anschließend getrocknete und polymerisierte Nafionschicht diese Eigenschaften aufweisen. Die Aufnahmen von Zyklovoltammogrammen der Goldelektrode mit und ohne Nafion in 0.5 M Schwefelsäure bestätigt diese Annahme (Abbildung 4.2-2)



Abbildung 4.2-2: Zyklovoltammogramme einer Au-RDE mit aufgetropfter Nafionschicht (3 mg, gestrichelte Kurve) bzw. ohne Nafion (schwarze Kurve) in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, dU/dt = 10 mV/s, T = 25 °C,  $\omega$  = 0 Hz, N<sub>2</sub>-Spülung vor der Messung

Der Bereich U < 1 V zeigt nahezu keine Abweichungen zwischen nafionbedeckter und unbedeckter Elektrode. Auch der Goldoxidreduktionspeak zeigt im Maximum keine Potentialverschiebung und die Reduktionsladung der nafionbedeckten Elektrode beträgt noch 95 % der Ladung der freien Goldoberfläche. Der Bereich der Goldoxidation ist für die beiden Messungen in der Peakform zwar verschieden, aber die geflossene Ladungsmenge ist auch hier für die nafionbedeckte Elektrode noch 91% der Ladung der freien Elektrode. Somit ist auch die aus der Lösung gebildete Schicht protonen- und wasserleitend.

Aufgrund dieser Ergebnisse kann das Nafion als Fixierung der Nanokatalysatoren auf Ableitelektroden für elektrochemische Analysen genutzt werden, da neben dem Grundelektrolyten nur noch Methanol untersucht wird, das ebenfalls klein genug ist, um durch das Nafion zu diffundieren.



## 4.2.2 Elektrochemische Reduktion der PtO<sub>2</sub>-Kolloide

Abbildung 4.2-3: Potentiodynamische Reduktion des  $PtO_2/Nafion-Kolloids$  (MPI, 0.6 mg·cm<sup>-2</sup> auf Glascarbon) im Bereich 0.02 V < U < 1.4 V in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, RT, 20 mV/s, N<sub>2</sub>-Spülung während der Messung

Bisher wurden die PtO<sub>2</sub>- Kolloide mit Hilfe von H<sub>2</sub> über 18 h reduziert und anschließend aus diesen, nun an der Luft sehr reaktiven Katalysatoren die Elektroden- bzw. MEA-Schichten hergestellt. Mit Hilfe der elektrochemischen Reduktion können die Kolloide in einem erheblich geringeren Zeitrahmen (~ 1 - 2 h) reduziert werden. Außerdem ist das Auftragen der Schichten mit PtO<sub>2</sub> als an der Luft unreaktive Spezies vollkommen problemlos. In Abbildung 4.2-3 sieht man, dass bereits nach wenigen Zyklen eine charakteristische Pt-Kurve zu erkennen ist. Nach 30 Zyklen erhält man eine Oxidreduktionsladung von 5.9 mC·cm<sup>-2</sup>·mg<sup>-1</sup>, was unter Berücksichtigung der aufgetragenen Masse einer Rauhigkeit von r = 8.9 entspricht. Dieser Wert ist sehr gering gegenüber den kommerziellen Katalysatoren (s. Kap. 4.2.3), da nicht alle Pt-Cluster in der Schicht elektronisch kontaktiert sind und somit an elektrochemischen Reaktionen beteiligt sind.

Neben der Reduktion des  $PtO_2$  zu reinem Pt erreicht man durch das Fahren mehrerer Zyklen auch den Effekt der Reinigung der Platinoberfläche. Dieser Vorgang wird ebenso auch an reinen Platinelektroden durchgeführt, um Verunreinigungen vorangegangener Reaktionen wieder zu entfernen.

Außerdem findet bei Potentialen U < 0.8 V auch eine Korrosion einzelner Pt-Atome statt, die zu Pt<sup>2+</sup> reagieren und im ungünstigen Fall in Lösung gehen, im günstigen Fall aber wieder an anderer Stelle des Clusters bzw. an einem anderen Pt-Cluster wieder abgeschieden wird. Dadurch tritt eine Aufrauung der Pt-Cluster statt und die aktive Oberfläche wird somit größer.

Daher werden in den folgenden potentiodynamischen Messungen zunächst einige Zyklen gefahren vor der Aufnahme des zur Auswertung vorgesehenen Zyklus (s. Kap. 4.2.3).

## 4.2.3 Elektrochemische Charakterisierungen von Katalysatorschichten

Im Rahmen des NaKaB-Projektes wurden in der Anfangsphase Ringversuche durchgeführt, um eine Vergleichbarkeit der elektrochemischen Ergebnisse zwischen den beteiligten Instituten zu gewährleisten. Da unterschiedliche Probenpräparationen und experimentelle Bedingungen die Ergebnisse stark beeinflussen, mussten folgende Punkte eingehalten werden:

- Zentrale Präparation der Katalysatorschichten in einem Institut (Forschungszentrum Jülich, 5 nm Pt bzw. Pt/Ru-Partikel (Ru als Oxid) mit 50 nm Rußpartikel (Vulcan XC72) geträgert, kommerziell erhältlich, d<sub>Schicht</sub> ≈ 20 µm, mit Nafion stabilisiert, überwiegend mit Glycerin versetzt)
- 2. Durchführung der Charakterisierung der Proben mit Hilfe eines "Pfeifchenhalters" (siehe Kap. 3.1.2)
- 3. 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (+ 1 M CH<sub>3</sub>OH) als Standardelektrolyt, N<sub>2</sub>-gespült
- 4. Quellzeit der Proben von 5 min vor der ersten Messung
- Elektrochemische Messungen in Form von Zyklovoltammogrammen (10 Zyklen, der 10. Zyklus wird zur Auswertung herangezogen) mit dU/dt = 20 mV/s in den Bereichen
  - a) 0.0 V < U < 0.9 V (SHE)
  - b) 0.0 V < U < 1.4 V (SHE)
- 6. Messungen bei T = 25 °C (Laborbedingungen) und T = 80 °C ( $\rightarrow$  techn. DMFC)

7. Normierung der Ergebnisse auf die Elektrodenfläche und die Edelmetallbeladung

Neben der Angleichung der Versuchaufbauten und somit der Ergebnisse der einzelnen Institute wurden die Ergebnisse auch vom Forschungszentrum Jülich zur Verbesserung der Probenpräparation herangezogen.

Am Beispiel der Probe 4 (Pt-Standard-3(5-00), 0.5 mg/cm<sup>2</sup> Pt mit Vulcan XC72-Trägerung (kommerziell) auf Glascarbon, mit Glycerinrückständen) soll der experimentelle Ablauf einer solchen Messreihe dargestellt werden.

Zunächst wird die Probe im "Pfeifchenhalter" in eine Messzelle mit 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (N<sub>2</sub>-gespült, T = 25 °C) eingetaucht. Nach der Quellung der Schicht wird das erste Zyklovoltammogramm mit 0 V < U < 0.9 V (SHE) aufgenommen. Ausgewertet wird die Wasserstoffdesorptionsladung des 10. Zyklus (Abbildung 4.2-4)



Abbildung 4.2-4: Probe 4 (Pt-Standard-3(5-00), 0.5 mg·cm<sup>-2</sup> auf Vulcan XC72) in 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0 V < U < 0.9 V (SHE), 20 mV/s, 25 °C, 10. Zyklus, N<sub>2</sub>-Spülung während der Messung

Die Desorptionsladung soll ein Maß für die Menge der freien Pt-Plätze sein, die für eine Reaktion an Methanol als Adsorptionsplätzen zu Verfügung steht. Da bei einer glatten Platinoberfläche für die Ausbildung einer Monolage von adsorbiertem Wasserstoff  $q_{\rm H} = 200 \,\mu \text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$  notwendig sind, kann man rückschließend für die inhomogene Katalysatorschicht einen Rauhigkeitsfaktor von r = 225 angeben.

Die nächste Messung findet bei 0 V < U < 1.4 V (SHE) statt (Abbildung 4.2-5). Da man hier in einem Potentialbereich mit Pt-Oxidbildung und –reduktion misst, empfiehlt es sich nun, die Ladung der Platin-Oxidreduktion auszuwerten, da dieser Peak schärfer abgegrenzt ist als die Peaks der Wasserstoffdesorption. Auch aus der Reduktionsladung lässt sich eine Rauhigkeit berechnen (mit  $q_{PtOx}(bulk) = 400 \ \mu C \cdot cm^{-2}$ ), die mit dem r-Wert aus der Wasserstoffdesorption übereinstimmen sollte. Für die Messung bei 25 °C stimmen die Rauhigkeitsfaktoren überein, bei der 80 °C-Messung allerdings nicht mehr. Das liegt allerdings nicht an der Schicht selbst, sondern an der Tatsache, dass die Elektrodenhalterung (Pfeifchenhalter) bei der Temperatur nicht komplett dicht ist und somit ein leichter Drift bei kleinen Potentialen in kathodische Richtung in dem Zyklovoltammogramm zu beobachten ist und somit eine Absenkung der Stromdichten der Wasserstoffreduktion.

Das Verhältnis der Ladungen der Platinoxidbildung und –reduktion liegt bei  $q_{ox}+/q_{ox}=1.6$ . Zum einen kann dies daran liegen, dass bei dem als untere Grenze gewählten Potential noch nicht das gesamte Platinoxid reduziert wurde. Außerdem findet neben der Oxidation zu PtO<sub>x</sub> auch eine Bildung von Pt<sup>2+</sup>-Ionen statt, die in Lösung gehen und somit nicht mehr reduziert werden können (Pt-Korrosion).



Abbildung 4.2-5: Probe 4 (Pt-Standard-3(5-00), 0.5 mg·cm<sup>-2</sup> auf Vulcan XC72, auf GC) in 1 M  $H_2SO_4$ , 0 V < U < 1.4 V (SHE), 20 mV/s, T = 25 °C (a) bzw. T = 80 °C (b), 10. Zyklus, N<sub>2</sub>-Spülung während der Messung

Nach den Messungen in schwefelsaurer Lösung wird die Methanoloxidation an der Katalysatorschicht untersucht, da diese Aktivität erst wirklich darüber entscheidet, wie gut das jeweilige Kolloid ist.

Nach Eintauchen der Probe in die methanolhaltige Lösung wird wiederum zuerst bei ein Zyklovoltammogramm mit 0 V < U < 0.9 V und eins bei 0 V < U < 1.4 V durchgeführt (Abbildung 4.2-6) und die Ladung der Methanoloxidation ausgewertet.

Bei der Messung bis U = 1.4 V wurde die Ladung der Methanoloxidation im Rücklauf ausgewertet. Der Vorteil gegenüber dem Oxidationspeak des Hinlaufs ist der, dass im Rücklauf keine zusätzlichen anodischen Ströme durch die Platinoxidbildung auftreten und so in die Auswertung mit einfließen.



Abbildung 4.2-6: Probe 4 (Pt-Standard-3(5-00), 0.5 mg·cm<sup>-2</sup> auf Vulcan XC72) in 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 1 M CH<sub>3</sub>OH, 20 mV/s, RT, 10. Zyklus, N<sub>2</sub>-Spülung vor der Messung, 0 V < U < 0.9 V (a), 0 V < U < 1.4 V (b)

Neben der direkt ausgewerteten Ladung sagt auch das Verhältnis  $q_{MeOH}/q_{PtOx}$  etwas über die Aktivität des Katalysators gegenüber der Methanoloxidation aus. In Tabelle 4.2-1 sind für verschiedene Platinsysteme die wichtigsten Daten zusammengefasst worden. Dabei schneidet der Ruß-geträgerte Katalysator innerhalb dieser Reihe am besten ab.

	$q_{\rm H}$ / mC·cm <sup>-2</sup>	r	$q_{PtOx} / mC \cdot cm^{-2}$	$q_{MeOH}$ / $mC \cdot cm^{-2}$	q <sub>MeOH</sub> /q <sub>PtOx</sub>
Pt-bulk (Pt-RRDE)	1.19	6	2.48	3.98	1.6
$\frac{\text{Pt/C}}{(\text{FZJ}, 0.5 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2})}$	63	315	123	1057	7.1
PtO <sub>2</sub> / Nafion (MPI, 0.6 mg $\cdot$ cm <sup>-2</sup> )	0.41	2	0.82	2.36	2.9

 Tabelle 4.2-1: Berechnete Werte f
 ür die versch. Platinsysteme

Schließlich wird auch die methanolhaltige Lösung auf T = 80 °C erhitzt und dann potentiodynamisch die Bereiche 0 V < U < 0.9 V bzw. 0 V < U < 1.4 V untersucht (Abbildung 4.2-7).



Abbildung 4.2-7: Probe 4 (Pt-Standard-3(5-00), 0.5 mg·cm<sup>-2</sup> auf Vulcan XC72) in 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 1 M CH<sub>3</sub>OH, 20 mV/s, 80 °C, 10. Zyklus, N<sub>2</sub>-Spülung vor der Messung, 0 V < U < 0.9 V (a), 0 V < U < 1.4 V (b)

Dabei ist es schwer, saubere Messkurven ohne Rauschen oder Einzelpeaks aufzunehmen, da schon bei Potentialen U  $\ge 0.7$  V eine sichtbare Gasblasenentwicklung ( $\rightarrow$  CO<sub>2</sub>) stattfindet. Der plötzliche Einbruch bei U = 1.35 V und die niedrigen Stromdichten im Rücklauf bei

U > 1.0 V sind darauf zurückzuführen, dass sich eine große Gasblase an der Elektrodenoberfläche festgesetzt, den Kontakt zum Elektrolyten und daraus resultierend die Methanoloxidation blockiert hatte.

Vergleicht man die Messungen zur Methanoloxidation bei 25°C und bei 80°C, so stellt man fest, dass der Katalysator bei T = 80°C um ein vielfaches aktiver ist als bei Raumtemperatur. Die Messung bis 1.4 V zeigt sogar so hohe Methanoloxidationsströme, dass der Abfall der

Stromdichte im Hinlauf aufgrund der hemmenden Platinoxidbildung nahezu nicht zu beobachten ist. Zum besseren Vergleich der Messungen wurde die Tabelle 4.2-2 erstellt:

	$i_{max}(0.9 \text{ V})/\text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{mg}^{-1}$	$q_{MeOH}/C \cdot cm^{-2} \cdot mg^{-1}$	
RT	0.039	1.06	
80 °C	0.965	11.33	
Faktor (Zunahme)	24.8x	10.7x	

Tabelle 4.2-2: Vergleich der Messwerte für Raumtempertur und 80  $^\circ \mathrm{C}$ 

Hier sieht man, dass die Messungen bei T = 80 °C fast 25fach höhere Ströme und immerhin noch 10fach höhere Ladungen der Methanoloxidation liefern als die entsprechenden Messungen bei Raumtemperatur.



Abbildung 4.2-8: Messungen zur Reproduzierbarkeit der Katalysatorschichten: Pt/Ru-Standard-1(6-00), 30wt% Edelmetall auf Vulcan XC72), Probe 1 (0.6 mg·cm<sup>-2</sup>), Probe 4 (0.4 mg·cm<sup>-2</sup>) und Probe 7 (0.4 mg·cm<sup>-2</sup>) in 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 1 M CH<sub>3</sub>OH, 25 °C, 0.02 -0.8 V (SHE), 20 mV/s, 10. Zyklus

Da das FZ Jülich daran interessiert war, die Reproduzierbarkeit ihrer Beschichtungsmethode (Sprühverfahren) zu überprüfen, wurden aus einer Charge (Pt/Ru/C) 3 Proben untersucht und die erhaltenen Ergebnisse nach Normierung der Beladung miteinander verglichen (Abbildung 4.2-8).

Im Hinlauf sind die Messkurven bis U < 0.6 V nahezu deckungsgleich, danach können geringe Abweichungen in den Messkurven beobachtet werden. Aus der zugehörigen Tabelle 4.2-3 ist aber ersichtlich, dass die Abweichungen maximal 10 % betragen und somit die verschiedenen Proben einer Charge gut vergleichbar sind.

	i <sub>max</sub> / mA·cm <sup>-2</sup> ·mg <sup>-1</sup>	$q_{\rm H}$ / mC·cm <sup>-2</sup> ·mg <sup>-1</sup>	$q_{MeOH}$ / $mC \cdot cm^{-2} \cdot mg^{-1}$
Probe 1	12.9	23.0	200.7
Probe 4	11.8	23.9	183.9
Probe 7	10.5	21.6	165.5
Durchschnitt	11.7	22.8	183.4
max. Fehler	10.2 %	5.2 %	9.8 %

Tabelle 4.2-3: Auflistung der Werte für die unterschiedlichen Proben und Berechnung der max. Fehler

#### 4.2.3.1 Variation der Katalysatorbelegung auf Modellelektroden

Da es aufgrund der verschiedenen Platingehalte in den unterschiedlichen Kolloiden nicht einfach ist, alle Schichten für die Charakterisierung der Katalysatoraktivität mit der gleichen Pt-Beladung zu versehen, wurde am PtO<sub>2</sub>/Nafion-Kolloid stellvertretend die Katalysatorbelegung variiert, um den Einfluss auf die Methanoloxidation zu untersuchen (Abbildung 4.2-9).

Mit steigender Pt-Belegung ist ein linearer Anstieg der Wasserstoffdesorptionsladung zu beobachten (Auswertung in 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ohne CH<sub>3</sub>OH). Der Anstieg der Oxidationsladung von Methanol mit steigender Platinbelegung erfolgt allerdings nur bis zu einer Belegung von  $\Theta_{\text{Kolloid}} \approx 0.5 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$  mit einem Wert von q = 4.5 mC·cm<sup>-2</sup>. Darüber hinaus bleibt die Ladung konstant.

Der Grund dafür ist ein ungestörter Transport von H durch die Nafionmembran, während der Methanoltransport teilweise gehemmt ist, da er nur über Kanäle in der Membran stattfindet, und somit von der Schichtdicke abhängig ist.

Daher ist es nicht sinnvoll, bei weiteren Untersuchungen Katalysatorbelegungen von  $m_{\text{Edelmetall}} > 0.5 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$  zu wählen, da dies zu keinen besseren Ergebnissen führt.



Abbildung 4.2-9: Aufnahme der Methanoloxidation bei unterschiedlichen Katalysator-Belegungen (a) und die zugehörige Auftragung der Oxidationsladung (Rücklauf) gegen die Pt-Belegung (b), Messungen an PtO<sub>2</sub>/Nafion-Kolloid (MPI, 30  $\mu$ l x M) in 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (+ 1 M CH<sub>3</sub>OH), 20 mV/s, 0.02 V < U < 1.4 V (SHE), 25 °C, N<sub>2</sub>-Spülung während der Messung

#### 4.2.3.2 Vergleich der Aktivitäten verschiedener Nanokatalysatoren

Im Rahmen des NaKaB-Projektes war es Aufgabe des Max-Planck-Institutes für Kohlenforschung in Mülheim, verschiedene neue Nanokatalysatoren zu entwickeln, die in Düsseldorf elektrochemisch charakterisiert wurden.

Im ersten Schritt wurde der Syntheseweg, bei dem die Nanopartikel mit Tensiden stabilisiert werden, die dann aufgrund mangelnder elektrochemischer Aktivität vor der elektrochemischen Charakterisierung abgewaschen werden müssten, so verändert, dass statt des Tensides eine Nafion-Lösung als Stabilisator eingesetzt wird. Das Nafion hat den Vorteil, dass es protonenleitend ist und ohnehin eine Komponente einer MEA darstellt.

Zunächst wurde ein PtO<sub>2</sub>/Nafion-Kolloid mit einem Pt-Gehalt von 20.57 % hergestellt und elektrochemisch charakterisiert. Bei der Auswertung des Pt-Reduktionspeaks und der Methanoloxidationspeaks stellte sich heraus, dass nur geringe Ströme i < 5 mA·cm<sup>-2</sup> und Ladungen im Bereich weniger mC fließen. Der Grund liegt darin, dass durch den großen Nafion-Anteil viele Pt-Cluster innerhalb der Nafionschicht liegen und nicht direkt an der Ableitelektrode, so dass ein elektronischer Kontakt nicht gewährleistet ist. Somit wurden neue Kolloidlösungen mit einem höheren Pt-Anteil hergestellt bis zu einem Gehalt von 49.5 % Pt. Oberhalb dieses Prozentsatzes ist eine Stabilität der Lösung über mehrere Wochen nicht mehr gewährleistet.



Abbildung 4.2-10: Zyklovoltammogramme von PtO<sub>2</sub>/Nafion-Kolloiden (Anteil Pt: 20.6% und 0.75 mg (gestrichelte Kurve), 31.3 % und 0.2 mg (schwarze Kurve)) auf Au aufgetragen in 1 M  $H_2SO_4 + 1$  M CH<sub>3</sub>OH, dU/dt = 20 mV/s, T = 25°C, N<sub>2</sub>-Spülung während der Messung, Darstellung des 6. Zyklus

Abbildung 4.2-10 zeigt potentiodynamische Messungen zweier  $PtO_2/Nafion-Kolloide mit unterschiedlicher Platinbelegung in methanolhaltiger Lösung. Dabei ist zu beobachten, dass eine Steigerung der Platinbelegung um 50 % zu einem Anstieg der Stromdichten auf das 5-fache führt. Dennoch ist die maximale Stromdichte mit einem Absolutwert von <math>i = 11.3 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{mg}^{-1}$  zu niedrig, um als effektiver Katalysator in einer Brennstoffzelle eingesetzt zu werden.

Auch die Beimischung von Ruß zum Nafion-stabilisierten Katalysator bewirkte keine nennenswerte Erhöhung der Reaktivität (s. Modellbild Abbildung 1.1-3).

Daher wurde mit Hilfe eines neuen Syntheseweges (instant-Verfahren) das Katalysatormaterial auf Ruß geträgert, so dass Tenside bzw. Nafion nicht mehr zur Stabilisierung nötig sind. Erst bei der Präparation der Modellelektroden mit diesen Kolloiden wird Nafion-Lösung zugesetzt, um den Katalysator auf der Elektrodenoberfläche fixieren zu können. Neben dem standardmäßig genutzten Vulcan XC72 als Rußträgerung wurden im Rahmen eines weiteren Projektes des MPI Mülheims mit Degussa auch vier weitere Ruße als Trägermaterial eingesetzt.





Abbildung 4.2-11 zeigt einen Vergleich in schwefelsaurer Lösung zwischen Vulcan XC72 als Trägerung und dem N234G von Degussa, das die besten Ergebnisse geliefert hat. Obwohl der Vulcan-geträgerte Katalysator nur einen Platingehalt von 13.2 % hat, ist eine Steigerung der Platin-Oxid-Reduktionsladung von  $q_{PtOx} = 5.9 \text{ mC} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{mg}^{-1}$  (s. Abbildung 4.2-3) auf  $q_{PtOx} = 221.3 \text{ mC} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{mg}^{-1}$  zu beobachten, was eine Steigerung um das 38-fache entspricht. Der Vergleich zwischen Vulcan XC72 und dem Degussa-Ruß N234G ergibt, dass die Platinsignale des N234G-geträgerten Katalysators ausgeprägter und schärfer sind als die bei der Vulcan-Trägerung und um 34 % höhere Ladungen bei der N234G-Trägerung auftreten. Auch die Methanoloxidation liefert für die Ruß-geträgerten Kolloide um ein vielfaches höhere Ströme als die Nafion-stabilisierten Kolloide (Abbildung 4.2-12).



Abbildung 4.2-12: Zyklovoltammogramme von  $PtO_2/Nafion$ , PtRu/Nafion und Pt/C auf Au aufgetragen in 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 1 M CH<sub>3</sub>OH, dU/dt = 20 mV/s, T = 25°C, N<sub>2</sub>-Spülung während der Messung, Darstellung des 6. Zyklus

Neben den reinen Platinkolloiden ist in dieser Abbildung auch das PtRu/Nafion-Kolloid mit dargestellt worden, das allerdings nur wenig bessere Werte liefert als das 20% ige Pt/Nafion-Kolloid, obwohl in der Literatur dem PtRu eine weitaus höhere Aktivität zugeschrieben wird. Ein Grund liegt in der geringen Katalysatorbeladung mit m(Edelmetall) = 4.8 %, so dass der hohe Nafionanteil für eine hohe Isolationsquote der Cluster innerhalb der Schicht führt. Allerdings hat auch das im Rahmen des Ringversuchs untersuchte kommerzielle PtRu/C vor allem bei höheren Potentialen und bei T = 80 °C eine weitaus geringere Aktivität gezeigt als das reine Pt/C. Eine Erklärung für dieses Verhalten konnte jedoch nicht gefunden werden. In

Tabelle 4.2-4 sind zusammenfassend charakteristische Werte für die Aktivität bezüglich der Methanoloxidation aufgeführt und mit den Werten des kommerziell erhältlichen und im Rahmen des Ringversuchs gemessenen Katalysators verglichen worden.



Abbildung 4.2-13: Vergleich Pt mit PtRu: Probe 4 (Pt-Standard-3(5-00), 0.5 mg·cm<sup>-2</sup> auf Vulcan XC72, auf GC) bzw. Probe 3 (Pt/Ru-Standard-1-(6-00), 0.5 mg·cm<sup>-2</sup> auf Vulcan XC72, auf GC) in 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 1 M CH<sub>3</sub>OH, 0 V < U < 0.8 V (SHE), 20 mV/s, 10. Zyklus, a: bei RT mit N<sub>2</sub>-Spülung während der Messung; b: bei T = 80°C, N<sub>2</sub>-Spülung vor der Messung

Tabelle 4.2-4: Vergleich der MPI-Katalysatoren mit kommerziell erhältlichem Katalysator, Messungen auf Au in 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 1 M CH<sub>3</sub>OH, 25 °C, q<sub>MeOH</sub> im Rücklauf ausgewertet aus Messung 0.02 V < U < 1.4 V, i<sub>trans</sub> aus potentiostatischen Pulsmessungen nach t = 100 s

Kolloid	Pt <sub>Nafion</sub> (20.6%) 0.75 mg	Pt <sub>Nafion</sub> (31.1%) 0.2 mg	PtRu <sub>Nafion</sub> (4.8%) 0.01 mg	$\begin{array}{c} Pt_{C(Vulcan)} \\ (13.2\%) \\ 0.2 \ mg \end{array}$	Pt <sub>C(N234G)</sub> (22%) 0.2 mg	$\begin{array}{c} Pt_{C(kommerziell)} \\ (40\%) \\ 0.5 \ mg \end{array}$
$q_{MeOH}$ /C·cm <sup>-2</sup> ·mg <sup>-1</sup>	0.051	0.188	0.080	0.886	1.919	0.625
Anteil q an Pt <sub>C(kommerziell)</sub>	8 %	30 %	13 %	142 %	307 %	100 %
$i_{trans}(0.8 \text{ V}, 100 \text{ s})/$ mA·cm <sup>-2</sup> ·mg <sup>-1</sup>	8.1	20.3	9.2	-	141.6	31.7
Anteil i an Pt <sub>C(kommerziell)</sub>	26 %	64 %	29 %	-	447 %	100 %

## 4.2.4 REM/EDX-Messungen an neuen Katalysatorschichten



#### 4.2.4.1 Modellelektroden mit MPI-Nanokatalysatoren

Abbildung 4.2-14: REM-Aufnahmen zur Morphologie von auf Au aufgebrachten Modellschichten: (a) Pt-Nafion<sup>®</sup>-stabilisiert (b) Pt/C + 25Gew.-% Nafion<sup>®</sup>

Abbildung 4.2-14 zeigt REM-Aufnahmen zweier mit MPI-Nanokatalysatoren präparierten Modellelektroden. In (a) ist eine reine PtO<sub>2</sub>/Nafion-Schicht ohne Ruß dargestellt, die eine sehr homogene Topographie aufweist. Die auftretenden Risse sind während des Ausgasens des in der neuen Schicht noch enthaltenen Wassers aufgrund des hohen Vakuums entstanden. Die in (b) dargestellt Schicht ist ein PtO2/C-Katalysator, der unter Beimischung von 25 % Nafion auf die Elektrode aufgetragen wurde. Durch den Ruß weist die Schicht eine viel inhomogenere Topographie auf.

Über die Elementverteilungen innerhalb der Schicht lassen sich aufgrund der REM-Aufnahmen keine Aussagen treffen. Hierfür eignen sich vielmehr EDX-Elementverteilungsbilder, wie sie in Abbildung 4.2-15 gezeigt werden.



Abbildung 4.2-15: Elementverteilungsbilder von Kohlenstoff, Fluor und Platin (EDX, Hochvakuum) einer neuen Pt/C-Katalysatorschicht mit 25 % Nafion zur Fixierung auf Au Man erkennt, dass die Verteilung von Pt, Ruß (C-Signal) und Nafion (F-Signal) nicht optimal ist. Vor allem scheinen größere Bereiche mit einem Nafion-Überschuss zu existieren (Dreieck in jeweils rechter Bildhälfte), in denen das Platin-Signal nur sehr schwach oder gar nicht vorhanden ist, so dass diese Stellen katalytisch nahezu inaktiv sind. Mit einem geringeren Nafionanteil löst sich jedoch die gesamte Katalysatorschicht zu leicht ab, um elektrochemisch analysiert zu werden. Insofern können zwar unterschiedliche Katalysatoren, die nach der gleichen Schichtpräparation aufgetragen wurden, quantitativ vergleichen. Ein Vergleich zu anders präparierten Katalysatorschichten sollte aber eher qualitativ als quantitativ ausfallen.

#### 4.2.4.2 Membranelektrodeneinheiten (MEAs) mit gepulsten Katalysatoren

Neben den durch chemische Synthese am MPI Mülheim hergestellten Nanokatalysatoren wurde im Rahmen des NaKaB-Projektes am FZ Jülich auch die Methode der Pulsabscheidung des Katalysators auf der Membran entwickelt und die Pulsparameter für eine optimale Katalysatorverteilung mit Hilfe von REM- und EDX-Messungen optimiert.



Abbildung 4.2-16: REM-Aufnahmen und Pt-EDX-Verteilungsbild einer durch Pulsverfahren beschichteten Katalysatorschicht; Pulsparameter:  $t_{on} = 0.3 \text{ ms}, t_{off} = 0.1 \text{ ms}, i_{Puls} = 200 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ Ein Vergleich zwischen Abbildung 4.2-16 und Abbildung 4.2-17 zeigt, dass die Änderung des t<sub>on</sub>-Parameters sowohl in der Topographie als auf in der Platinverteilung eine große Änderung der Homogenität erzeugt. Die inhomogene Topographie in Abbildung 4.2-16 ist auf Probleme beim Abtrennen der Gasdiffusionsschicht von der Membran vor der REM/EDX-Untersuchung zurückzuführen. Die Stellen, an denen der Kohlenstoff der Gasdiffusionsschicht noch auf der Membran haftet, sind besonders im EDX-Mapping durch die schwarzen Flecken deutlich zu sehen, da der abgeschiedene Katalysator komplett verdeckt ist. Aber auch die vom Ruß freien Stellen zeigen eine inhomogene Platin-Verteilung mit Bereichen größerer Platin-Inseln (helle Flächen) und anderen Stellen, an denen nur ein schwaches Platin-Signal zu sehen ist.



Abbildung 4.2-17: REM-Aufnahmen und Pt-EDX-Verteilungsbild einer durch Pulsverfahren beschichteten Katalysatorschicht; Pulsparameter:  $t_{on} = 0.5 \text{ ms}$ ,  $t_{off} = 0.1 \text{ ms}$ ,  $i_{Puls} = 200 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ Eine Erhöhung der  $t_{on}$ -Zeit von  $t_{on} = 0.3 \text{ ms}$  auf  $t_{on} = 0.5 \text{ ms}$  führt zum einen zu einem leichteren Ablösen der Gasdiffusionsschicht von der katalysatorbeschichteten Membran, so dass die REM-Aufnahme abgesehen von kleinen Rußinseln und einer in die Membran eingepresste Kohlenstoff-Faser in der rechten Bildhälfte in größeren Bereichen die beschichtete Membran selbst zeigt. Auch die Platinverteilung im rechten EDX-Bild ist homogener und zeigt nur im Bereich der Faser eine erhöhte Platinkonzentration aufgrund der höheren elektronischen Leitfähigkeit an dieser Stelle.

## 4.2.5 Untersuchung zur Stabilität der Kolloidschichten

#### 4.2.5.1 Elektrochemische Analysen

Die Schichten mit den Nafion-stabilisierten Pt-Katalysatoren vom MPI Mülheim sind im Potentialbereich bis 2 V stabil (auch bei 80 °C). Ein stufenweiser Anstieg des Umkehrpotentials bis in die Sauerstoffentwicklung konnte problemlos durchgeführt werden, ohne ein Ablösen der Schicht durch Gasblasenentwicklung oder einen Stromdichteverlust zu beobachten, so dass diese Auftragungsmethode als geeignet für Untersuchungen neu entwickelter Katalysatoren vom MPI angesehen werden kann.

Auf der Au-RDE beschichtet mit Pt/Nafion-Kolloiden wird bei U > 1.4 V neben den Pt-Signalen auch die Charakteristik des Goldes sichtbar.



Abbildung 4.2-18: Zyklovoltammogramme am Pt-Kolloid (MPI, PtO<sub>2</sub>/Nafion, 0.6 mg·cm<sup>-2</sup>, auf Au-RDE) in 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit Variation des Umkehrpotentials, 20 mV/s, RT, 0 Hz , N<sub>2</sub>-Spülung während der Messung

Abbildung 4.2-19 zeigt die Auftragung beider Edelmetall-Oxidreduktions-Ladungen gegen die Umkehrpotentiale. Beide Oxide zeigen nahezu die gleiche Steigung, die Geraden sind nur aufgrund unterschiedlicher Oxidbildungspotentiale in Richtung x-Achse verschoben.

Dieser Effekt taucht jedoch nicht bei allen untersuchten Kolloiden auf.



Abbildung 4.2-19: Auftragung der  $PtO_x$ - bzw. Au $O_x$ -Reduktionsladung gegen das Umkehrpotential  $U_{rev}$  aus der Abbildung 4.2-12

Bei Ruß-geträgerten Katalysatorschichten nämlich treten schon im Zyklovoltammogramm in schwefelsaurer Lösung ohne Methanol ca. 80fach größere Stromdichten auf als bei Nafionstabilisierten Katalysatoren ohne Rußträgerung. Daher werden hier Ströme, die durch Reaktionen des Goldes als Untergrundsubstrat auftauchen, von den Strömen des Katalysators überlagert und sind im Zyklovoltammogramm nicht mehr sichtbar (Abbildung 4.2-20).



Abbildung 4.2-20: Zyklovoltammogramme am Pt-Kolloid (MPI, PtO<sub>2</sub>/C, 0.4 mg·cm<sup>-2</sup>, + 15% Nafion + stabilisierende Schicht Nafion, auf Au-Blech) in 1 M  $H_2SO_4$  mit Variation des Umkehrpotentials, 20 mV/s, RT, 0 Hz

Allerdings ist nicht jeder Ruß als Trägermaterial für Katalysatoren in elektrochemischen Messungen geeignet.



Abbildung 4.2-21: Auflösung des  $PtO_2/Printex$ -Kolloid mit zunehmender Zyklenzahl, Messungen in 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei T = 25 °C und dU/dt = 20 mV/s

Während der ersten Zyklen an der mit Printex-Ruß geträgerten Katalysatorschicht sind die charakteristischen Peaks des Platindeckschichtdiagramms gut ausgeprägt und auch die Stromdichten mit denen anderer Ruß-geträgerter Platinkolloide vergleichbar. Mit zunehmender Zyklenzahl wird die Aktivität des Katalysators jedoch nicht gesteigert, sondern nimmt ab. Da aber keine Ablösung der Katalysatorschicht von der Ableitelektrode zu beobachten ist, muss die Abnahme der Stromdichten auf eine verstärkte Ablösung des Platins vom Ruß aufgrund Korrosion oder Ausschwemmung zurückzuführen sein. Innerhalb der untersuchten Ruße war der Printex-Ruß aber der einzige mit einem solchen Verhalten.

Nachdem bei Nafion-stabilisierten Katalysatoren schon bei Potentialen U > 1.4 V auch die Peaks des Golduntergrundes zu beobachten waren, wurde untersucht, ob auch bei kleinen Potentialen das Elektrodenmaterial, auf dem die Katalysatorschichten aufgetragen wurden, die Form bzw. Höhe der Ströme der Zyklovoltammogramme in schwefelsaurer Lösung beeinflussen.

Abbildung 4.2-22 zeigt den Vergleich zweier Messungen an einem Platin/Nafion-Kolloid, unter gleichen Bedingungen aufgetragen und vermessen, auf zwei unterschiedlichen Substraten, nämlich Gold und Glascarbon.





Sowohl das Diagramm als auch die Tabelle 4.2-5 zeigen, dass die Platin-Charakteristik mit Gold als Untergrundsubstrat um einiges deutlicher erscheint (höhere Ströme und Ladungen) als auf Glascarbon. Die Peaks sind auf der Au-Elektrode schmaler und ausgeprägter, während der Doppelschichtbereich hier kleinere Ströme aufweist.
	i <sub>H</sub> /	i <sub>PtOx</sub> /	q <sub>H</sub> /	q <sub>PtOx</sub> /
	$mA \cdot cm^{-2} \cdot mg^{-1}$	$mA \cdot cm^{-2} \cdot mg^{-1}$	$mC \cdot cm^{-2} \cdot mg^{-1}$	mC·cm <sup>-2</sup> ·mg <sup>-1</sup>
Au	0.061	0.133	0.653	1.883
GC	0.025	0.089	0.344	1.711
Abweichung Au	+ 144 %	+ 49 %	+ 90 %	+ 10 %

**Tabelle 4.2-5:** 

Daher wird vermutet, dass Untergrundströme der GC-Elektrode das Zyklovoltammogramm des Platins in größerem Maße stören als die Au-Elektrode und somit Ergebnisse verfälschen können. Daher wurden weitere Untersuchungen an Nanokatalysatoren des MPI Mülheims einheitlich auf Goldsubstrat untersucht, um auch einen quantitativen Vergleich machen zu können.

Als nächstes Kriterium zur Überprüfung der Stabilität der Kolloidschichten während elektrochemischen Messungen wurde der Einfluss der Rotation der Elektrode auf die Stromspannungskurven untersucht (Abbildung 4.2-23). Die Messreihe zeigt, dass auch hohe Umdrehungsgeschwindigkeiten nicht zu einem Abtrag der Katalysatorschicht durch Abplatzen einzelner Partikel führen.



Abbildung 4.2-23: Zyklovoltammogramme am Pt-Kolloid (MPI, PtO<sub>2</sub>/Nafion, 0.6 mg·cm<sup>-2</sup>, auf Au-RDE) in 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei hohen Umdrehungsgeschwindigkeiten, 20 mV/s, RT, N<sub>2</sub>-Spülung vor jeder Messung

Für Potentiale U > 0.65 V (SHE) liegen die Messkurven für unterschiedliche Umdrehungsgeschwindigkeiten nahezu deckungsgleich übereinander. Nur bei kleinen Potentialen ist eine leichte Drift zu kathodischeren Stromdichten bei höherer Umdrehung zu beobachten. Die kann mit einem Eintrag von Luftsauerstoff in den Elektrolyten aufgrund des

Rührens der Lösung trotz leichter N<sub>2</sub>-Spülung und mit der so auftretenden parallel stattfindenden Sauerstoffreduktion erklärt werden. Spült man nach der Messreihe den Elektrolyten nochmals gründlich mit N<sub>2</sub> und wiederholt die Messung bei  $\omega = 0$  Hz, so erhält man dieselben Werte wie vor Durchführung der Messreihe.

#### 4.2.5.2 REM/EDX-Analysen

Sowohl REM-Aufnahmen als auch EDX-Analysen wurden von den Katalysatorschichten der Nanokatalysatoren vor und nach elektrochemischer Behandlung aufgenommen, um Veränderungen der Oberflächenstruktur aufgrund von Alterungsprozessen zu untersuchen. In sind die REM-Bilder einer neuen Schicht (a) und der gleichen Schicht nach elektrochemischen Messungen in  $H_2SO_4$  und in  $H_2SO_4 + CH_3OH$  (b). Beide Bilder zeigen denselben Ausschnitt der Probe, in Bild (a) ist die Probe allerdings um 90° nach rechtes gedreht gegenüber dem Bild (b) und den folgenden Aufnahmen. Die neue Katalysatorschicht zeigt, abgesehen von kleinen Rissen, die während des Trocknens der Membran im Vakuum  $(4.5 \cdot 10^{-6} \text{ mbar})$  entstanden sind, eine nahezu glatte Oberfläche. Dagegen zeigt die REM-Aufnahme derselben Oberfläche nach elektrochemischer Behandlung eine erheblich aufgerautere Oberfläche. Auch die Risse sind größer und breiter geworden. Daher kann rein werden, die qualitativ schon gesagt dass elektrochemische Aktivierung der Katalysatorschichten durch Platinoxid-Bildung und anschließender die Reduktion Oberflächenstruktur verändert.



Abbildung 4.2-24: REM-Aufnahmen einer  $PtO_2/Nafion-Schicht$  (MPI, auf Au-Blech) im Hochvakuum, links: neue Schicht, rechts: Gleiche Stelle um 90° gedreht nach insgesamt 66 Zyklen potentiodynamischer Messungen in  $H_2SO_4$  und  $H_2SO_4 + CH_3OH$ 

Genauere Erkenntnisse über die Veränderungen der Schicht können mit Hilfe von EDX-Elementverteilungsbildern gewonnen werden. Hier sind die Elementverteilungen in der Schicht vor und nach elektrochemischer Behandlung untersucht worden, um eventuelle Veränderungen der Verteilungen beobachten zu können. EDX –Verteilungsbilder sind von den Elementen Kohlenstoff, Fluor, Sauerstoff, Schwefel, Platin und Chlor gemacht worden.

Die meisten Elemente zeigen nahezu keine Veränderungen in ihrer Verteilung aufgrund der elektrochemischen Aktivierung. Im EDX-Bild von Fluor sind zum Beispiel kleine Löcher mit einem Durchmesser von ~  $2\mu$ m nach der Aktivierung aufgetaucht, die kleinen Poren in der Nafion-Membran zuzuordnen sind.



Abbildung 4.2-25: Mit Hilfe von EDX aufgenommene Platin-Verteilungs-Bilder der neuen (links) bzw. der elektrochemisch behandelten Kolloidschicht (rechts, s. auch Abbildung 4.2-30)

Die Platin-Bilder (Abbildung 4.2-25) aber zeigen eine interessante Veränderung in der Elementverteilung. Das Elementverteilungsbild der neuen Katalysatorschicht zeigt einige Bereiche mit einer Verarmung von Platin innerhalb der Schicht und nahezu Platin-freie Zonen in den Rissen. Nach der Aktivierung in Schwefelsäure und einigen Messungen in methanolhaltiger Lösung existieren die Bereiche der Platin-Verarmung immer noch. Allerdings hat sich die Platinkonzentration innerhalb der Risse der Katalysatorschicht signifikant verändert (s. auch Linescans Abbildung 4.2-26).



Abbildung 4.2-26: Jeweils aus Abbildung 4.2-25 ausgewertete Linescans der Platinverteilungen bzw. Modellbilder der jeweiligen Kolloidschicht (seitliche Ansicht)

Die Ränder der Risse sind mit nahezu reinem Platin bedeckt, was dadurch belegt werden kann, dass das Platinsignal hier sehr hoch ist, die Signale der anderen Elemente aber nahezu gleich null sind. Dieser Effekt wird in Abbildung 4.2-27 deutlich, wo das Elementverteilungsbild von Platin denen von Kohlenstoff, Fluor und Schwefel gegenüber gestellt wird.

Zurückzuführen ist diese Beobachtung auf eine Korrosion des Platins während der Aktivierung, da man in Potentialbereiche U > 0.8 V kommt, in dem neben der Platinoxidbildung auch die Oxidation zu  $Pt^{2+}$ -Ionen auftauchen kann. Diese Platin-Ionen können dann durch die Nafionschicht in die Lösung diffundieren. Im Rücklauf kommt wird dann das Potential von U = 0.8 V wieder unterschritten, so dass es an den Stellen, die einen elektronischen Kontakt haben, wie es z.B. in den Rissen gegeben ist, in denen die Goldelektrode frei liegt, zu einer Platinabscheidung aus den Ionen kommen kann.

Außerdem wurde das Gebiet der Platin-Verarmung mit den entsprechenden Gebieten der anderen Elemente in den Verteilungsbildern verglichen. Das Verteilungsbild von Schwefel zeigt in den gleichen Bereichen kleine Intensitäten wie das des Platins, während die Elemente Kohlenstoff und Fluor dort ein intensives Signal zeigen, so dass man von einer Anreicherung der beiden Elemente verglichen mit anderen Gebieten sprechen kann.



Abbildung 4.2-27: Vergleich der Elementverteilungsbilder (EDX) von Kohlenstoff, Fluor, Platin und Sauerstoff, aufgenommen von der elektrochemisch behandelten Kolloidschicht

Somit zeigen Pt und S auf der einen Seite und C und F auf der anderen Seite ähnliche Intensitäten in den EDX-Elementverteilungen. Dies lässt sich mit dem entwickelten Modellbild (s. Kapitel 1.1, Abbildung 1.1-3) korrelieren, da auch hier Gebiete mit einem hohen C- und F-Anteil (in den hydrophoben Nafiongruppen) und andere Bereiche mit hohen Pt- und S-Anteilen (hydrophile Kanäle in der Schicht mit SO<sub>3</sub>-Gruppen und Pt-Clustern) auftreten.

Ergänzt werden muss das Bild durch den Effekt der Anreicherung in den Rissen. Im erweiterten Modellbild (Abbildung 4.2-28) wird dies dadurch dargestellt, dass einzelne Platin-Ionen, die sich während der Aktivierung bilden können, von den Clustern ablösen und durch die ionenleitenden Kanäle des Nafion aus der Katalysatorschicht austreten können. Die durch den Trocknungsprozess im Vakuum entstandenen Risse in der Schicht bieten eine freie Elektrodenoberfläche und somit einen direkten Elektronenkontakt. Daher können bei niedrigen angelegten Potentialen die Platin-Ionen durch den Riss an die Oberfläche wandern und dort zu reinem Platin reduziert werden.

Die Menge des auf diesem Wege abgeschiedenen Platins wird mit jedem Aktivierungszyklus größer und kann so nach kurzer Zeit im EDX gut beobachtet werden.



# Abbildung 4.2-28: Erweiterung Modellbild der PtO<sub>2</sub>/Nafion-Schicht aufgrund der Ergebnisse aus den EDX-Messungen

Dieser Effekt wirkt sich natürlich auch auf die Aktivität des Katalysators im Hinblick auf die Methanoloxidation aus. Das Platinatom, das als Ion aus dem Cluster herausgelöst wird, steht nicht mehr als freier Adsorptionsplatz für das Methanol zur Verfügung. Zwar wird das Platin in den Rissen wieder abgeschieden, aber nicht mehr als Nanocluster, sondern als Bulk-Platin, so dass die Oberfläche kleiner wird und weniger freie Adsorptionsplätze zur Verfügung stehen. Außerdem muss man davon ausgehen, dass ein Großteil des gelösten Platins in die Lösung abdiffundiert und sich nicht wieder an der Elektrode abscheidet. Somit geht ein Teil des Platins verloren, was zu einer Deaktivierung der Katalysatorschicht führt (Abbildung 4.2-29).

Desaktivierung



Korrosion

Abbildung 4.2-29: Modell zum Korrosionsvorgang des Pt und der daraus resultierenden Deaktivierung des Kolloids gegenüber der Methanoloxidation

## 4.3 Kinetik der Methanoloxidation an Pt-RDE und Pt-Nanokatalysatoren

#### 4.3.1 Rotationsabhängigkeit / Diffusion von Produkten

Potentiodynamische Messungen mit Variation der Umdrehungsgeschwindigkeit  $\omega$  wurden in 1 M CH<sub>3</sub>OH + 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> durchgeführt. Aufgrund der hohen Methanolkonzentration sollte keine Rotationsabhängigkeit auftreten und somit konstante Stromdichten für alle Geschwindigkeiten erwartet werden.

Tatsächlich zeigen die Zyklovoltammogramme mit Rotationsgeschwindigkeiten zwischen 1.05 Hz <  $\omega$  < 314.1 Hz eine geringe Abhängigkeit (Abbildung 4.3-1). Ein Abfall der Stromdichten der Methanoloxidations-Peaks um ca. 15 % bei hohen Umdrehungsgeschwindigkeiten tritt auf.



Abbildung 4.3-1: Zyklovoltammogramme des Pt-Kolloids (MPI, PtO<sub>2</sub>/Nafion, 0.6 mg·cm<sup>-2</sup> auf Au-RDE) in 1 M H<sub>2</sub>SO4 + 1 M CH<sub>3</sub>OH bei verschiedenen Rotationsgeschwindigkeiten, dU/dt = 20 mV/s, T = 25 °C, N<sub>2</sub>-Spülung während der Messung

Eine Auftragung der maximalen Stromdichten  $i_{max}$  gegen die Umdrehungsgeschwindigkeit zeigt, dass die Abnahme der Stromdichten linear zur steigenden Umdrehungsgeschwindigkeit verläuft (Abbildung 4.3-2).



Abbildung 4.3-2: Auftragung verschiedener Stromdichten gegen die Umdrehungsgeschwindigkeiten: Auswertung aus Abbildung 4.2-23 bei  $i_{max}$  im Rücklauf jeder Messung (schwarz) bzw. aus Abbildung 4.2-24 bei t = 100 s (grau)

Auch potentiostatische Messungen zur Rotationsabhängigkeit zeigen eine Abnahme der Stromdichten um 30 % (ausgewertet bei t = 100 s) mit zunehmender Rotationsgeschwindigkeit. Die Abhängigkeit hier ist aber nicht linear wie in den

potentiodynamischen Messungen, sondern sie zeigt einen logarithmischen Verlauf (Abbildung 4.3-3).



Abbildung 4.3-3: Strom- und Ladungstransienten des Systems PtO<sub>2</sub>/Nafion (MPI, 0.6 mg·cm<sup>-2</sup> auf Au-RDE) in 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 1 M CH<sub>3</sub>OH, U<sub>Puls</sub> = 0.9 V (500 s), U<sub>Vorpuls</sub> = 0.35 V (60 s), RT, N<sub>2</sub>-Spülung während der Messung

Andererseits zeigen die Stromtransienten zur Rotationsabhängigkeit (Abbildung 4.3-3) im Bereich  $-2 < \log t < 1$  eine Steigung von m  $\approx$  -0.5, die oft ein Zeichen für die Diffusionskontrolle ist. In diesem System mit einer Methanolkonzentration von  $c_{MeOH} = 1$  mol/l sind die abfallenden Stromdichten jedoch nicht auf Diffusion zurückzuführen, sondern ein Zeichen für die zunehmende Deaktivierung der Elektrode.

Die Abnahme der Stromdichten mit steigendem ω kann damit erklärt werden, dass aufgrund der Rotationsströmungen an der Elektrode entstehende Zwischenprodukte (Formaldehyd, Ameisensäure...) von der Scheibe weg transportiert werden und somit nicht zum Endprodukt reagieren können.

Für diesen Effekt spricht auch die Tatsache, dass bei Messungen an der RRDE an der Ringelektrode steigende Stromdichten nach log t > -2.8 mit log t detektiert werden.. Hier kommen die von der Scheibenelektrode wegtransportierten Zwischenprodukte an und werden am Ring weiter umgesetzt.

Daher werden weitere Scheibenelektroden-Messungen zur Untersuchung kinetischer Effekte ohne Rotation durchgeführt.



Abbildung 4.3-4: Stromtransienten von Ring und Scheibe einer Pt-RRDE in 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 1 M CH<sub>3</sub>OH, t = 100 s, U<sub>Puls</sub>(Scheibe) = 0.8 V, U<sub>Puls</sub>(Ring) = 0.15 V,  $\omega$  = 10.47 Hz, N<sub>2</sub>-Spülung vor der Messung

#### 4.3.2 Konzentrationsabhängigkeit des Methanols

Abbildung 4.3-5 zeigt mit zunehmendem Methanolgehalt einen Anstieg der Stromdichte der Methanoloxidation, der zunächst proportional erscheint. Nach Auftragung der Stromdichten des Rücklaufs bei U ~ 0.7 V gegen die Methanoloxidation kann man jedoch zwei Bereiche beobachten. Für  $c_{MeOH} < 0.5$  M steigt i proportional zu c an mit einer Steigung von m = 1.3. Für  $c_{MeOH} > 0.5$  M findet die Stromzunahme mit größer werdender Konzentration dagegen mit einer weitaus geringeren Steigung von m = 0.1 statt.

Dies kann an zwei Gründen liegen. Zum einen kann bei hohen Konzentrationen die Adsorption des Methanols an der Platinoberfläche nicht mehr entscheidend erhöht werden, da nahezu  $\Theta_{MeOH} = 1$  gilt. Unterstützt wird diese Interpretation durch die Annahme der Gültigkeit der Langmuir-Isotherme für die Adsorption des Methanols.



Abbildung 4.3-5: Konzentrationsabhängige i(U)-Messungen der Methanoloxidation in  $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + x \text{ M CH}_3\text{OH}$  bei dU/dt = 20 mV/s und  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$  (a), Auftragung des Maximalstromes (Rücklauf) gegen die Methanolkonzentration (b)

Die zugehörige Kurve wurde aus der Langmuir-Isotherme

$$\Theta = \frac{Bc}{1+Bc}$$
(GI 4.3-1)

mit der Annahme, dass der Bedeckungsgrad  $\Theta$  direkt mit der Stromdichte zusammenhängt und der vereinfachten Annahme, dass die Konstante B = 1 ist, über folgende Näherungsformel berechnet

$$i = \frac{c}{1+c} \tag{GI 4.3-2}$$

mit c = Methanolkonzentration

und ebenfalls in Abbildung 4.3-5 (b) dargestellt. Die gemessenen Werte für  $c_{MeOH} < 0.5$  mol/l zeigen einen der Langmuir-Isotherme ähnlichen Verlauf. Bei hohen Methanolkonzentrationen tritt eine erhöhte Menge CO als Nebenprodukt auf, das zu einer zunehmenden Vergiftung

aufgrund der Blockade freier Adsorptionsplätze des Katalysators führt. Somit sind bei hohen Konzentrationen die gemessenen Stromdichten erheblich kleiner (bis zu 50 %) als die nach Langmuir berechneten.

### 4.3.3 Temperaturabhängigkeit

Ziel dieser Arbeit ist es, die Methanoloxidation unter möglichst technischen Bedingungen einer DMFC zu untersuchen. Um das zu erreichen, müssen die Messungen nicht nur bei Raumtemperatur, sondern auch bei höheren Temperaturen bis T = 80°C (Betriebstemperatur in der DMFC) durchgeführt werden können. Mit einer Standard-Pt-RDE-Elektrode der Firma Pine Instruments ist dies nicht möglich, da wegen der Teflonabdichtung je nach System schon bei T > 35 °C erst Probleme mit der Dichtigkeit auftreten können. Daher wurden Messungen bei hohen Temperaturen mit einer eingeharzten Pt-RDE-Elektrode (s. Kap. 3.1.1) durchgeführt.

Messungen zur Temperaturabhängigkeit der Methanoloxidation wurden im Temperaturbereich 25 °C < T < 80 °C durchgeführt (Abbildung 4.3-6). Messungen bei höheren Temperaturen würde aufgrund der hohen Verdampfungsrate des Methanol ( $T_{siede}$  (reines MeOH) = 65 °C) zu großen Abweichungen der tatsächlichen Konzentration des Methanol zu somit zu Fehlern in der Auswertung führen.



Abbildung 4.3-6: Zyklovoltammogramme einer Pt-RDE in 1 M  $H_2SO_4 + 1$  M  $CH_3OH$  unter Variation der Temperatur, dU/dt = 20 mV/s,  $\omega = 0$  Hz,  $N_2$ -Spülung vor der Messung

Mit steigender Temperatur erhöhen sich in Hin- und Rücklauf die Stromdichten der Methanoloxidation. Diese Abhängigkeit wird durch die Arrhenius-Gleichung (Gl 2.1-12) ausgedrückt. Die logarithmierte Form der Gleichung lautet

$$\log i = \log i^{0} - \frac{E_{A}}{2.303 \cdot R} \cdot \frac{1}{T}$$
(GI 4.3-3)

mit 
$$m = \frac{E_A}{2.303R}$$
 (GI 4.3-4)

bzw. 
$$E_A = m \cdot 2.303 \cdot R$$
 (GI 4.3-5)

Trägt man demnach den Logarithmus der Stromdichte eines bestimmten Potentials gegen den reziproken Wert der Temperatur auf, so erhält man eine abfallende Gerade (Abbildung 4.3-7, Abbildung 4.3-8), aus deren Steigung man die Aktivierungsenergie berechnen kann. Diese Auswertung wurde für mehrere Potentiale sowohl im Hinlauf, als auch im Rücklauf durchgeführt.

Während in Hin- und Rücklauf die einzelnen Stromdichten mit zunehmendem Potential ansteigen, zeigt sich ein unterschiedliches Verhalten für die Aktivierungsenergien und für i<sup>0</sup>. Während im Hinlauf die Aktivierungsenergien und die maximalen Ströme (für  $T \rightarrow \infty$ ) mit zunehmendem Potential kleiner werden, fallen sie im Rücklauf mit abnehmendem Potential ab. Da die Werte aus potentiodynamischen Messungen genommen wurden, kann nicht eindeutig geklärt werden, ob die Ab- bzw. Zunahme der Aktivierungsenergie potentialabhängig oder eher zeitabhängig sind in dem Sinne, dass mit fortschreitender Methanoloxidation aufgrund anderer Effekte wie Adsorption, Desorption, Aufrauung, Vergiftung etc. die Aktivierungsenergie geändert wird.



U / V	$E_A / kJ \cdot mol^{-1}$	$i^0$ / A·cm <sup>-2</sup>
0.75 V	26.0	$2.2 \cdot 10^{6}$
0.8 V	23.7	$6.9 \cdot 10^5$
U(i <sub>max</sub> )	20.5	$7.4 \cdot 10^4$

Abbildung 4.3-7: Auftragung der logarithmierten Stromdichte (bei unterschiedlichen U abgelesen aus Abbildung 4.3-6 im Hinlauf) gegen die reziproke Temperatur zur Auswertung der Aktivierungsenergien (siehe Tabelle)



Abbildung 4.3-8: Auftragung der logarithmierten Stromdichte (bei unterschiedlichen U abgelesen aus Abbildung 4.3-6 im Rücklauf) gegen die reziproke Temperatur zur Auswertung der Aktivierungsenergien (siehe Tabelle)

Daher wurden auch Stromtransienten temperaturabhängig gemessen und für einen bestimmten Zeitpunkt (t = 100 s) ausgewertet, um so die reine Potentialabhängigkeit ermitteln zu können. Abbildung 4.3-9 zeigt die beiden Stromtransienten für die Methanoloxidation an Rußgeträgertem Platinkatalysator bei 25 °C und 80 °C.



Abbildung 4.3-9: Potentiostatische Pulsmessungen am Ruß-geträgerten Kolloid Pt/N234G (0.2 mg·cm<sup>-2</sup> + 31% Nafion) in 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 1 M CH<sub>3</sub>OH bei U<sub>Puls</sub> = 0.8 V für t = 200 s bei T = 25 °C bzw. T = 80 °C , U<sub>Vorpuls</sub> = 0.35 V (t = 60 s)

Für 10  $\mu$ s < t < 30 ms liegen die Stromdichten bei T = 25 °C höher als die der Messungen bei höheren Temperaturen, da der Abfall der Stromdichten später einsetzt und nicht so stark ist wie bei 80 °C, was auf eine nicht so stark einsetzende Vergiftung zurückzuführen ist. Zu lange Zeiten t > 30 ms liefert aber auch die potentiostatische Messung für T = 80 °C höhere Stromdichte als die entsprechende Messung bei 25 °C, da der Stromtransient bei Raumtemperatur im Bereich 10 ms < t < 500 ms die Steigung m = -1 aufweist und somit in diesem Zeitraum die Platinoxidbildung die dominierende Reaktion ist.

Bei Temperaturen T > 40 °C ist dieser Effekt nahezu nicht mehr zu beobachten, die Steigung variiert nur minimal bis t = 10 ms. Die Platinoxidbildung scheint die Methanoloxidation anschließend zu katalysieren, so dass die Stromdichten wieder ansteigen und schließlich eine Grenzstromdichte erreicht wird. Auch die 80 °C-Messung weist ein Minimum auf, nach dem die Stromdichten wieder ansteigen und dann näherungsweise konstant ist, der Effekt ist aber bei weitem nicht so ausgeprägt wie bei niedrigen Temperaturen.



Abbildung 4.3-10: Auftragung der logarithmierten Stromdichte (bei unterschiedlichen  $U_{Puls}$ ) gegen die reziproke Temperatur zur Auswertung der Aktivierungsenergien bei t = 100 s (siehe Tabelle)

Die Berechnung der Aktivierungsenergien wurde mit den Stromdichten aus den Transienten bei t = 100 s durchgeführt und in Abbildung 4.3-10 graphisch und tabellarisch dargestellt.

Dabei ergibt sich, dass die Methanoloxidation bei 0.6 V eine Aktivierungsenergie von  $E_A = 52.5$  kJ/mol benötigt, die dann bei höheren Potentialen kleiner wird. Dieser berechnete Wert stimmt gut mit dem von Uchida et al. [73] angegebenen Wert überein. Das zeigt, dass die Berechnung von  $E_A$  bei potentiodynamischen Messungen im Rücklauf keine reine Potentialabhängigkeit aufweist, sondern der Zeitfaktor hier eine Rolle spielt (z.B. durch zunehmende Vergiftung des Katalysators).

# 4.3.4 Einfluss der Pt-Oxid-Bildung auf die katalytische Aktivität während der Methanol-Oxidation

Um den Einfluss der Pt-Oxid-Bildung an Nanopartikeln auf das elektrochemische Verhalten generell und auf die Kinetik der Methanoloxidation im Besonderen zu untersuchen, wurden als erstes potentiodynamische Messungen mit Variation des Umkehrpotentials mit  $U_{rev} = 0.9 \text{ V}$  (SHE) und  $U_{rev} = 1.4 \text{ V}$  (SHE) in 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> durchgeführt (Abbildung 4.3-11).



Abbildung 4.3-11: Analyse der Wasserstoffdesorptionsladung am Pt/C-Kolloid durch Zyklovoltammogramme mit unterschiedlich hohem Umkehrpotential  $U_{rev}$  in 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei T = 25 °C und dU/dt = 20 mV/s, N<sub>2</sub>-Spülung während der Messung, Auswertung des 10. Zyklus

Am einfachsten lassen sich die beiden Messungen über die Wasserstoffdesorptionsladung  $q_H$  miteinander vergleichen (die Platinoxidations- bzw. Platinreduktionsladung ist bei der Messung bis 0.9 V nicht auswertbar). Allein durch die Tatsache, dass bei der Messung bis  $U_{rev} = 1.4$  V eine Oxidation und Reduktion des Platins stattgefunden hat und somit die Oberfläche zum einen gereinigt und dabei gleichzeitig aufgeraut wurde, ist eine Steigerung der Wasserstoffdesorptionsladung mit  $q_H=119$  mC·cm<sup>-2</sup> um 30 % gegenüber der Messung bis  $U_{rev} = 0.9$  V ( $q_H = 91.7$  mC·cm<sup>-2</sup>) erreicht worden.

Da schon die Charakteristik des Platins selbst so signifikant auf die vorangegangene Oxidbildung reagiert, wird auch für die Kinetik der Methanoloxidation an Platin die Art der Vorbehandlung und somit die Struktur der Oberfläche eine Rolle spielen.

So wurden auch Messungen in Anwesenheit von Methanol mit einer Variation des Umkehrpotentials im Bereich 0.7 V  $< U_{rev} < 1.2$  V (SHE) durchgeführt (Abbildung 4.3-12). In diesem Potentialbereich treten sowohl die Pt-Oxid-Bildung als auch die Methanoloxidation

nebeneinander auf. So kann der Einfluss der Platinoxidbildung und –reduktion auf die Methanoloxidation beobachtet werden.



Abbildung 4.3-12: Zyklovoltammogramme des Pt/C-Kolloids in 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 1 M CH<sub>3</sub>OH unter Variation des Umkehrpotentials im Bereich 0.8 V  $\leq$  U<sub>rev</sub>  $\leq$  1.4 V, dU/dt = 20 mV/s bei RT

Für Umkehrpotentiale  $U_{rev} > 0.8$  V kann eine Hysterese zwischen dem Hin- und Rücklauf für den Methanoloxidations-Peak beobachtet werden. Genauer betrachtet erkennt man eine Verschiebung des Rücklauf-Peaks zu kleineren Potentialen, während der Peak im Hinlauf sein Maximum bei einem konstanten Potential hat. Bei Potentialen U > 0.8 V (SHE) wird Platinoxid gebildet, so dass die Anzahl der Adsorptionsplätze für die Methanoladsorption (nur an freiem Pt) abnimmt und für U > 1.3 V (SHE) nahezu  $\Theta_{MeOH} = 0$  wird. Daher muss im Rücklauf erst eine Reduktion des Platinoxids stattfinden, bevor die Methanoloxidation erneut einsetzen kann. Dies ist bei Potentialen U < 0.85 V der Fall, wo man in den Zyklovoltammogrammen plötzlich einen steilen Anstieg der Stromdichte erkennen kann, da nun wieder Methanol adsorbieren und anschließend reagieren kann.

Gut sichtbar machen kann man diesen Effekt, wenn man jeweils den Rücklauf eines Zyklovoltammogramms mit und ohne Methanol in ein Diagramm legt (Abbildung 4.3-13).

Legt man durch Anlegen von Tangenten an die Messkurve mit Methanol das Potential der erneut einsetzenden Methanoloxidation fest und berechnet die bis zu diesem Punkt erfolgte Platinoxidreduktion, stellt man fest, dass erst nach der Reduktion von 21.4% des vorher gebildeten Platinoxids genügend freie Platinoberfläche für eine Methanoloxidation zur Verfügung steht.



Abbildung 4.3-13: Darstellung des jeweiligen Rücklaufs eines Zyklovoltammogramms einer Pt-RDE in 1 M  $H_2SO_4$  (+ 1 M CH<sub>3</sub>OH) und die zugehörige Ladungskurve zur Messung mit Methanol zur Analyse des PtO<sub>x</sub>-Einflusses auf die MeOH-Oxidation

In Abbildung 4.3-14 wird anhand eines Modellbildes die Methanoladsorption an einer partiell oxidierten Platinoberfläche dargestellt. Dabei deuten die durchgestrichenen Pfeile die Situation an, in der nicht alle 3 H-Atome der CH<sub>3</sub>-Gruppe reagieren können aufgrund der an der Oberfläche partiell vorhandenen O-Atome.



Abbildung 4.3-14: Modellbild zur Adsorption von MeOH-Molekülen auf einer partiell oxidierten Platinoberfläche

Erst wenn wirklich 3 nebeneinander liegende Platinatome frei sind, kann das Methanol adsorbiert werden. Daher tritt in den Messungen die Methanoloxidation als Folgereaktion der Adsorption erst bei einer Reduktion von 21 % des Platinoxids zu reinem Platin auf.

Neben dem Effekt der Hysterese des Oxidationspeaks und des Stromabfalls bei Potentialen U > 0.9 V (SHE) beobachtet man auch eine Aktivierung der Platinoberfläche durch die Platinoxid-Bildung und anschließende Reduktion. Mit steigendem Umkehrpotential ist ein Anstieg der Stromdichten der Methanoloxidation zu erkennen.

Abbildung 4.3-15 zeigt sowohl den negativen als auch den positiven Einfluss der Platinoxidbildung für die Methanoloxidation. Das Diagramm ist eine quantitative Analyse der Messreihe mit Variation von U<sub>rev</sub> (s. Abbildung 4.3-12) bei zwei unterschiedlichen Potentialen im Rücklauf. Der angegebene Platinoxid-Bedeckungsgrad  $\Theta_{PtOx}$  ist aus den Ladungswerten für die Platinoxidbildung einer analogen potentiodynamischen Messreihe ohne Methanolzusatz berechnet worden. Neben der geometrischen Inhibition der Methanoladsorption (Auswertung bei 0.85 V) wird hier auch ein elektrokatalytischer Effekt der vorangegangenen Platinoxidbildung und - reduktion (Auswertung bei 0.6 V) gezeigt. Für Bedeckungsgrade des Platinoxids von  $\Theta_{PtOx} > 0.2$  werden die Stromdichten der Methanoloxidation um eine Dekade größer als die ohne eine vorangegangene Platinoxidbildung ( $\Theta_{PtOx} = 0$ ).



Abbildung 4.3-15: Auftragung der Stromdichten gegen die berechneten Pt-Bedeckungsgrade für die Potentiale U = 0.85 V, an dem  $PtO_x$  noch präsent ist, und U = 0.6 V, wo das gebildete  $PtO_x$  wieder reduziert wurde (aus Abbildung 4.3-12)

Diese Aktivierung ist sowohl ein Effekt der Aufrauung der Platinoberfläche, evt. verbunden mit einer Facettenbildung, als auch ein Effekt der Dekontaminierung der Oberfläche von Zwischenprodukten wie Kohlenmonoxid oder von Sulfationen aus dem Elektrolyten, die ebenfalls Adsorptionsplätze der Platinoberfläche blockieren können.

Da sich während der potentiodynamischen Messungen die Platinoxidbedeckung ändert und man somit keine konstanten Bedingungen schaffen kann, wurden weitere Untersuchungen zum Einfluss des Platinoxids mit potentiostatischen Pulsmessungen gemacht, um somit eine konstante Platinoxidmenge vorgeben zu können. Zunächst Hilfe Einfachpulsen Potentialabhängigkeit wurde mit von die der Methanoloxidation untersucht. Abbildung 4.3-16 zeigt drei Stromtransienten bei unterschiedlichen Potentialen, gemessen in schwefelsaurer Lösung mit Zusatz von 0.1 M CH<sub>3</sub>OH bei 25 °C. Auch hier werden die Stromdichten bei log t > -0.5 für Pulspotentiale U > 0.7 V (SHE) wieder kleiner, da neben der Methanoloxidation auch eine Platinoxidbildung ab U = 0.8 V stattfindet und so die Anzahl freier Adsorptionsplätze für Methanolmoleküle kleiner wird.



Abbildung 4.3-16: Strom- und Ladungstransienten des PtO<sub>2</sub>/Nafion-Kolloids in 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0.1 M CH<sub>3</sub>OH bei Raumtemperatur,  $U_{Vorpuls} = 0.35$  V (60 s) und  $U_{Puls} = x$  V (500 s), T = 25 °C, N<sub>2</sub>-Spülung während der Messung

Wertet man die Messreihe zu Potentialabhängigkeit so aus, dass man die Stromdichten, die bei 100 s (log t = 2) gemessen werden, gegen das Messpotential aufträgt, so erhält man wieder eine Stromspannungskurve, die näherungsweise die Summe der beiden potentiodynamischen Peaks darstellt (Abbildung 4.3-17).

Der Peak hat ein Maximum bei  $U_{puls} = 0.7$  V und einen anschließenden deutlichen Abfall bis  $U_{puls} = 1$  V. Danach nimmt die Stromdichte nur noch minimal ab. Die bei höheren Pulspotentialen zu erwartende weitere Zunahme der Platinoxidmenge beeinflusst die Methanoloxidation nahezu nicht mehr, da aufgrund der Tatsache, dass 3 freie Platinatome für die Adsorption eines Methanolmoleküls nötig sind, nicht erst bei einem Bedeckungsgrad  $\Theta_{PtOx} = 1$  eine vollständige Adsorptionshemmung auftritt.



Abbildung 4.3-17: Auftragung der Stromdichten bei t = 100 s gegen  $U_{Puls}$  der Stromtransienten aus Abbildung 4.3-16 und Vergleich mit den Methanoloxidationspeaks einer potentiodynamischen Messung in gleichem Elektrolyt

Umgekehrt sollte im Rücklauf mit zunehmender Platinoxidreduktion auch wieder die Methanoladsorption ansteigen und somit auch die Methanoloxidationsströme größer werden, da immer mehr freie Adsorptionsplätze für die Methanoladsorption zu Verfügung stehen (s. erwarteter Verlauf Abbildung 4.3-18).



Abbildung 4.3-18: Auftragung der Methanoloxidationsstromdichten gegen 1- $\Theta_{PtOx}$ , gemessen am Pt/C-Katalysator (FZJ, s. Abbildung 4.3-12)

Vergleicht man den erwarteten Kurvenverlauf aber mit dem praktischen Verlauf, der aus Messdaten erhalten wurde, so erkennt man ab Werten  $1-\Theta_{PtOx} > 0.85$  starke Abweichungen in der Hinsicht, dass die theoretische Kurve weiter ansteigt, während die tatsächlichen

Stromdichten wieder abfallen. Dies ist ein deutliches Indiz dafür, dass neben der Anwesenheit von Platinoxid auch der Grad der Vergiftung der Platinelektrode durch entstehende Zwischenprodukte einen großen Einfluss auf die Kinetik der Methanoloxidation ausübt.

Weitere Messungen wurden mit Hilfe eines Doppelpulsprogramms durchgeführt. Bei diesen Versuchsreihen wird zunächst ein kurzer Vorpuls gewählt bei einem Potential U > 0.7 V (SHE), bei dem Platinoxid definiert gebildet werden soll. Der zweite Puls ist der Messpuls bei unterschiedlichen Potentialen, der zugehörige Strom- bzw. Ladungstransient wird zur Untersuchung der Methanoloxidation ausgewertet.

Folgendes Pulsprogramm wurde für die Messreihe gewählt (Abbildung 4.3-19). Dabei wird der Vorpuls so kurz gewählt, dass die Ladung, die für die Oxidbildung aufgebracht werden muss, um einiges kleiner sein sollte, als der Ladungsgewinn während der anschließenden Methanoloxidation:



Abbildung 4.3-19: Pulsprogramm zur Aktivierung des Katalysators  $(t_1)$  und anschließenden Untersuchung des Systems mit Hilfe des Messpulses  $(t_2)$ 

Abbildung 4.3-20 zeigt zwei Stromtransienten bei einem Messpulse  $U_{Puls} = 0.7$  V mit unterschiedlicher Oxidbedeckung der Platin-Nanopartikel. Der Transient ohne vorangegangene Oxidbildung wurde mit Hilfe eines Einfachpulses und einem Sprung von U = 0 V (SHE) nach  $U_{puls} = 0.7$  V (SHE) durchgeführt, der mit vorheriger Oxidbildung wurde als Doppelpuls gemessen. Hier fand der erste Potentialsprung von U = 0 V nach  $U_{Vorpuls} = 1.1$  V statt, wo Platinoxid für 1 s gebildet wurde. Der darauf folgende Messpuls (Potentialsprung von 1.1 V nach 0.7 V) war wie der ohne Oxidbildung 100 s lang (siehe Abbildung 4.3-19).



Abbildung 4.3-20: Stromtransienten des PtO<sub>2</sub>/Nafion-Kolloids (MPI, 0.36 mg·cm<sup>-2</sup> auf Au) in 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0.5 M CH<sub>3</sub>OH, mit Vorpuls bei U<sub>Vorpuls</sub> = 1.1 V (1 s) und ohne Vorpuls, U<sub>Puls</sub> = 0.7 V, t = 1000 s, T = 25 °C, N<sub>2</sub>-Spülung während der Messung (a); lineare Darstellung der Stromtransienten (b)

Das Einfachpulsexperiment zeigt für log t < -2.9 einen nahezu konstanten Strom, der durch den ohmschen Abfall im Elektrolyten hervorgerufen wird. Daher kann der Bereich für die Auswertung nicht berücksichtigt werden. Im Bereich – 2,9 < log t < 1,4 tritt ein Abfall der Stromdichte auf mit einer Steigung dlog i/dlog t  $\approx$  -0,5 auf. Für log t > 1,4 s nimmt die Steigung ab und scheint einem konstanten Wert entgegenzustreben bis die Stromdichte bei t < 2 wieder stärker einbricht.

Das Experiment mit vorangegangener Oxidbildung zeigt zunächst (log t < -2) kathodische Stromdichten, die man auf die Reduktion des gebildeten Platinoxids zurückführen kann. Danach treten anodische Ströme auf, die der Methanoloxidation zuzuordnen sind. Nach 20 ms liegen diese schon höher als die entsprechenden ohne vorherige Oxidbildung. Die größte Steigerung wird bei ca. 10 s erreicht, wo die Stromdichten doppelt so groß sind wie bei der Katalysatorschicht ohne vorgeschalteter Oxidbildung. Eindeutiger zu sehen ist diese Tatsache in einer linearen Auftragung der Stromdichten gegen die Zeit (Abbildung 4.3-20 rechts).

Auch hier kann der Anstieg der Stromdichte durch den Effekt der Aktivierung der Platin-Nanopartikel durch Platinoxidreduktion erklärt werden. Die die Ladung des  $mC \cdot cm^{-2}$ , ist 0.1 die Differenz der Platinoxidreduktionspulses Ladungen der Methanoloxidation mit und ohne Aktivierung ist  $\Delta q_{MeOH} = 47 \text{ mC} \cdot \text{cm}^{-2}$ . Somit beträgt der Verlust der Ladung, die für die Aktivierung aufgebracht werden muss, gerade mal 2 % der durch die Aktivierung dazu gewonnenen Ladungsmenge.

Nach t > 130 s ist dieser Effekt allerdings wieder nahezu kompensiert, so dass für eine langfristige Aktivierung einer Katalysatorschicht in regelmäßigen Abständen ein kurzer anodischer Puls zur Platinoxidbildung geschaltet werden müsste.

Zur Reduzierung der Ladung, die für die Platinoxidbildung aufgebracht wird, wurden das Potential des Vorpulses variiert in einem Bereich kleiner als  $U_{Vorpuls} = 1.1$  V und die resultierend Stromtransienten mit einem  $U_{Puls} = 0.6$  V miteinander verglichen. In Abbildung 4.3-21 sind die Stromtransienten einer Messreihe ohne Methanol dargestellt, um das reine Platin-System zu untersuchen.



Abbildung 4.3-21: Stromtransienten der Pt-RDE in 1 M  $H_2SO_4$  bei  $U_{Puls} = 0.6$  V (200s) und Variation von  $U_{Vorpuls}$  (10s), N<sub>2</sub>-Spülung während der Messung

Die Stromtransienten mit einem Vorpuls bei 0.8 V bzw. 0.9 V zeigen die erwartete Charakteristik, nämlich kathodische Stromdichten über den gesamten Messbereich. Die Stromdichten nach dem vorgeschalteten Puls von  $U_{Vorpuls} = 0.9$  V liegen zudem höher als die mit  $U_{Vorpuls} = 0.8$  V, da bei 0.9 V mehr Platinoxid gebildet wurde, das nun im Messpuls wieder reduziert wird. Der dritte Stromtransient mit einem  $U_{Vorpuls} = 0.7$  V zeigt allerdings bereits nach 2 s einen Wechsel von kathodischen zu anodischen Stromdichten, so dass hier bereits das Platinoxid nahezu komplett reduziert worden ist. An der nun reduzierten Platinoberfläche können Adsorptions- und Desorptionsreaktionen von Wasser und Sulfationen stattfinden. Der erneute Vorzeichenwechsel nach 100 s ist zum momentan Zeitpunkt nicht zu erklären.

Aufgrund dieser Beobachtungen stellt das Potential von 0.7 V für einen Vorpuls die absolute Untergrenze dar, da hier, entgegen der Erwartung, dass überhaupt kein Platin oxidiert wird, zwar Reduktionsströme zu beobachten sind, der Effekt aber nicht von langer Dauer ist.



Abbildung 4.3-22: Stromtransienten der Pt-RDE in 1 M  $H_2SO_4$  bei Variation des  $U_{Puls}$  (200s) und  $U_{Vorpuls} = 0.9 V$  (10s), N<sub>2</sub>-Spülung während der Messung

Abbildung 4.3-22 zeigt Stromtransienten mit Pulspotentialen von 0.4 V - 0.6 V bei einem vorgeschalteten Puls von  $U_{Vorpuls} = 0.9 \text{ V}$ . Die Stromtransienten zeigen mit kathodischen Stromdichten über die gesamte Messzeit und einer Zunahme von i mit kleiner werdendem Potential den erwarteten Verlauf, unerwartete Vorzeichenwechsel treten hier nicht auf.

Durch die bisherigen Messungen ohne Methanolzugabe ist erwarten, dass die Aktivierung des Platin für eine gesteigerte Methanoloxidation bei  $U_{Vorpuls} = 0.9$  V die besten Resultate zeigen wird, ob bereits ein  $U_{Vorpuls} = 0.7$  V zur Erhöhung der Methanoloxidation beitragen wird, kann vor Auswertung der Messreihen mit methanol-haltigem Elektrolyten nicht eindeutig vorhergesagt werden.

Abbildung 4.3-23 zeigt Stromtransienten mit Methanol bei  $U_{Puls} = 0.6$  V und einem Vorpuls von  $U_{Vorpuls} = 0.7$  V bzw. 0.35 V. Während der Stromtransient mit kleinem Vorpuls über den gesamten Zeitbereich anodische Stromdichten zeigt, weist die Messung mit  $U_{Vorpuls} = 0.7$  V bei t < 20 ms zunächst kathodische Stromdichten auf, bevor die Ströme anodisch werden. Allerdings sind die anodischen Ströme, die der Methanoloxidation zuzuordnen sind, dann auch gut eine Dekade kleiner als bei der Messung mit Vorpuls im Doppelschichtbereich, so dass der erhoffte aktivierende Effekt eines Vorpulses im Bereich der beginnenden Platinoxidbildung hier ausbleibt bzw. sogar deaktivierend wirkt.



Abbildung 4.3-23: Stromtransienten der Pt-RDE in 1 M  $H_2SO_4 + 1$  M  $CH_3OH$  bei  $U_{Puls} = 0.6$  V (200 s) und Variation von  $U_{Vorpuls}$  (10s), N<sub>2</sub>-Spülung während der Messung

Demnach scheint das Vorpulspotential von  $U_{Vorpuls} = 0.7$  V nicht weit genug in den Platinoxidbildungsbereich reinzureichen, um eine Aktivierung des Katalysators hervorzurufen, was aufgrund der geringen aufzuwendenden Ladungsmengen wünschenswert gewesen wäre. Dennoch wurde für verschiedene Potentiale  $U_{Puls}$  noch eine Messreihe mit  $U_{Vorpuls} = 0.7$  V durchgeführt, um zu testen, ob diese Beobachtung für alle Pulspotentialbereiche gültig ist..





Zusammenfassend sind in Abbildung 4.3-24 die wichtigsten potentiostatischen Messungen mit  $U_{Vorpuls} = 0.7$  V mit und ohne Methanol in einem Diagramm als Ladungstransienten zusammengefasst worden. Während bei Potentialen  $U_{Puls} < 0.6$  V die während der Messung auftretende Gesamtladungen immer negativ sind, findet während der Messungen bei  $U_{Puls} = 0.6$  V ein Vorzeichenwechsel statt. Vergleicht man die beiden Messkurven mit und ohne Methanol, so beobachtet man jeweils zunächst kathodische Ladungen, die auf eine Platinoxidreduktion zurückzuführen sind, bevor die Ladungen positiv werden. Allerdings sind die Ladungswerte bei Anwesenheit von Methanol kleiner und wechseln früher das Vorzeichen, so dass auch hier neben der Reduktion schon eine Methanoloxidation auftreten muss. Daher ist die Gesamtladung als  $q = q_{PtOx} + q_{MeOH}$  nahezu gleich null. Die Reduktionsladungen ohne Methanol sind aber auch relativ klein, da bei einem Potential  $U_{Vorpuls} = 0.7$  V die Platinoxidbildung erst langsam einsetzt und somit keine großen Oxidschichten gebildet werden ( $\Theta_{PtOx} \approx 0.08$ ). Erst für Pulsmessungen mit  $U_{Puls} \ge U_{Vorpuls} = 0.7$  V sind rein anodische Ladungen zu beobachten, die eine Summe aus fortgesetzter Platinoxidbildung und Methanoloxidation darstellen (zu erkennen an den beiden Ladungstransienten für  $U_{Puls} = 1$  V, bei denen ohne Methanol sogar höhere Werte auftreten als mit Methanol).

Da die Messungen in Methanol mit  $U_{Vorpuls} = 0.7$  V nicht die erhofften Ergebnisse gezeigt haben, es aber weiterhin das Ziel ist, mit möglichst wenig Ladungsaufwand den Katalysator zu aktivieren, wurde die gleiche Versuchsreihe nochmals, allerdings mit höheren Vorpuls-Potentialen durchgeführt. Abbildung 4.3-25 zeigt Experimente mit kurzen Vorpulsen bei  $U_{Vorpuls} = 0.7, 0.8$  und 0.9 V und einem Messpuls bei  $U_{Puls} = 0.6$  V für 100 s.



Abbildung 4.3-25: Stromtransienten der Pt-RDE in 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 1 M CH<sub>3</sub>OH bei U<sub>Puls</sub> = 0.6 V (200 s) und Variation von U<sub>Vorpuls</sub> (10s) mit linearer Auftragung der Stromdichten, N<sub>2</sub>-Spülung während der Messung

Dabei werden die Ströme im Diagramm linear aufgetragen und die Stromtransienten werden nur im Bereich der auftretenden anodischen Stromdichten gezeigt, da hier nur die Frage besteht, ob der jeweils gewählte Vorpuls zu einer Aktivierung und somit Erhöhung des Methanoloxidationsstromes führt. Ergebnis ist, dass mit zunehmendem Potential des Vorpulses auch die Stromdichte der Methanoloxidation stark ansteigt. Eine Differenz von

$\Delta U_{vorpuls} =$	: 200 mV	im	Vorpuls	zeigt	bis	zu	15mal	höhere	Stromdichten	im	anschließende	n
Stromtran	sienten de	r Me	ethanolo	kidatio	on.							

I GOVING THE IT
-----------------

$U_{Vorpuls}$	$q_{PtOx}$ / $\mu C \cdot cm^{-2}$	$i_{max}$ / mA·cm <sup>-2</sup>	$q_{PtOx}$ / $q_{MeOH}$
0.7 V	-3.15	0.02	4.9 ‰
0.8 V	-7.15	0.11	3.4 ‰
0.9 V	-19.78	0.18	8.9 ‰

Während die graphische Darstellung der Stromtransienten darauf schließen lässt, das ein Vorpuls von U<sub>Vorpuls</sub> = 0.9 V die größte Aktivierung liefert, zeigt die Tabelle 4.3-1, dass auch mehr als doppelt so viel Platinoxid zunächst gebildet und reduziert werden muss (verglichen mit 0.8 V), bevor die katalysierte Methanoloxidation stattfindet. Das Verhältnis der Ladungen Spalte (rechte in Tabelle 4.3-1) zeigt, dass von der gesamt erhaltenen Methanoloxidationsladung 8.9 % allein für die Platinoxidreduktion aufgebracht werden muss. Die vorangegangene Bildung des Platinoxids ist dabei noch nicht berücksichtigt worden. In der Hinsicht stellt sich  $U_{Vorpuls} = 0.8 V$  als beste Wahl zu Aktivierung heraus.

Die Abhängigkeit der Höhe des resultierenden Stromtransienten vom Vorpuls wurde auch bei  $U_{Puls} = 0.4 V$  (SHE) durchgeführt (Abbildung 4.3-26), da die Vermutung bestand, dass die Aktivierung der Pt-Elektrode durch die vorangehende Oxidbildung auch bei Potentialen zur Methanoloxidation führen könnte, bei denen ohne entsprechende Vorbehandlung keine Reaktion beobachtet werden kann.



Abbildung 4.3-26: Stromtransienten der Pt-RDE in 1 M  $H_2SO_4 + 1$  M  $CH_3OH$  bei  $U_{Puls} = 0.4$  V (200 s) und Variation von  $U_{Vorpuls}$  (10s), N<sub>2</sub>-Spülung während der Messung

Die Messung mit einem Vorpuls bei  $U_{Vorpuls} = 0.7 \text{ V}$  (SHE) zeigt noch rein kathodische Stromdichten, so dass eine Aktivierung der Platinoberfläche hier noch nicht für ein Auftreten der Methanoloxidation ausreicht. Anders verhalten sich die Kurven für  $U_{Vorpuls} = 0.8 \text{ V}$  bzw. 0.9 V (SHE). Hier findet man zunächst auch die Oxidreduktionsstromdichten im Zeitbereich t < 15-20 ms. Anschließend sind jedoch anodische Stromdichten zu beobachten, die auf eine Methanoloxidation zurückzuführen sind. Die maximale Aktivität scheint die Elektrode nach ca. 50 ms zu erreichen, da hier die Stromdichten am höchsten sind. Danach fallen die Kurven wieder ab mit einer Steigung von m = -0.5, bis die Stromdichten nach t = 27 s (für die Messung  $U_{Vorpuls} = 0.8 \text{ V}$  (SHE)) bzw. t = 62 s (bei  $U_{Vorpuls} = 0.9 \text{ V}$  (SHE)) wieder das Vorzeichen wechseln, so dass nun wieder Reduktionsreaktionen bestimmend sind und eine Methanoloxidation nicht mehr detektiert werden kann. Die nach einer gewissen Zeit wieder eintretende Deaktivierung der Elektrodenoberfläche kann mit einer Blockade von freien Adsorptionsplätzen mit Zwischenprodukten der Methanoloxidation und somit mit der Vergiftung der Elektrode erklärt werden.

Die Elektrodenaktivierung ist mit einem ersten Puls von U<sub>Vorpuls</sub> = 0.9 V (SHE) effektiver als mit U<sub>Vorpuls</sub> = 0.8 V (SHE), was an verschiedenen Daten ausgemacht werden kann. Zum einen liegt die maximale Stromdichte mit U<sub>Vorpuls</sub> = 0.9 V (SHE) um 56.2  $\mu$ A·cm<sup>2</sup> höher und ist somit nahezu doppelt so groß wie die Stromdichte bei U<sub>Vorpuls</sub> = 0.8 V (SHE). Zum anderen hält die Aktivierung um  $\Delta t$  = 35 s länger an. Daraus resultiert auch eine größere Ladungsausbeute, die bei U<sub>Vorpuls</sub> =0.8 V (SHE) q<sub>MeOH</sub> = 127  $\mu$ C·cm<sup>-2</sup> und bei U<sub>Vorpuls</sub> = 0.9 V (SHE) q<sub>MeOH</sub> = 168  $\mu$ C·cm<sup>-2</sup> beträgt und somit, nach Berücksichtigung der durch die Platinoxidbildung zusätzlich aufgewendete Ladung ( $\Delta$ q<sub>PtOx</sub> = 12.6  $\mu$ C·cm<sup>-2</sup>), am Ende eine Differenz von  $\Delta$ q<sub>MeOH</sub> = 28.4  $\mu$ C·cm<sup>-2</sup> auftritt.



Abbildung 4.3-27: Zusammenfassung der aktivierenden und deaktivierenden Effekte der Platinoxidbildung auf die Methanoloxidation in einem Modellbild

Damit wurde gezeigt, dass kurze Vorpulse bei  $U_{Vorpuls} = 0.8$  V oder  $U_{Vorpuls} = 0.9$  V und somit bei Potentialen  $U_{Vorpuls} < 1$  V die Platinoberfläche dahingehend verändern, dass elektrokatalytische Effekte auf die Methanoloxidation zu beobachten sind. Zusammenfassend sind die positiven und negativen Effekte der oxidativen Vorbehandlung, die in diesem Abschnitt den Ergebnissen zugeordnet wurden, im Modellbild (Abbildung 4.3-27) dargestellt.

#### 4.3.5 Elektrolyteinfluss auf die Kinetik der Methanoloxidation

Wie in Kapitel 2.2 bereits beschrieben wurde, hat neben der Elektrode selbst auch der Elektrolyt einen gewissen Einfluss auf die Ergebnisse elektrochemischer Versuche. In dieser Arbeit wurde bisher 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> als Standardelektrolyt verwendet, da dies im Rahmen des NaKaB-Projektes zur Vergleichbarkeit der Ergebnisse festgelegt wurde. Das saure Medium wurde gewählt, um den pH-Wert einer Nafion-Membran, die in Direktmethanol-Brennstoffzellen als Ionentauscher eingesetzt wird und deren pH-Wert zwischen 0 < pH < 2 liegt, mit Hilfe eines flüssigen Elektrolyten in den Laboruntersuchungen widerspiegeln zu können, ohne allzu weit von den realen Bedingungen abzuweichen.

Neben diesen Messungen wurden auch Versuche mit anderen Elektrolytzusammensetzungen durchgeführt, die in diesem Kapitel diskutiert werden sollen.

Zunächst wurde die Konzentration der Schwefelsäure als Leitelektrolyt von  $0.1 \text{ M} < c(\text{H}_2\text{SO}_4) < 1 \text{ M}$  variiert und in den entsprechenden Lösungen Zyklovoltammogramme gemessen (Abbildung 4.3-28).



Abbildung 4.3-28: Zyklovoltammogramme der Methanoloxidation auf Platin-RDE bei unterschiedlichen Schwefelsäurekonzentrationen

Die schwarze Kurve stellt die Messung im Standardelektrolyten (1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) dar mit dem bereits beschriebenen Kurvenverlauf (s. Abbildung 4.1-6). Die Messung bei  $c(H_2SO_4) = 0.5 \text{ M}$  zeigt über den gesamten Bereich größere Stromdichten. Die Stromdichte des Peakmaximums im Rücklauf liegt mit  $i_{max} = 0.94 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  um den Faktor 2.5 höher als die Stromdichte bei der 1 M H2SO4-Messung. Außerdem können im Rücklauf im Potentialbereich 1.05 V > U > 0.83 V kathodische Ströme gemessen werden, so dass die Platinoxidreduktion hier stärker ablaufen muss als in dem Standardelektrolyten. Dieser Effekt verstärkt sich noch bei der Messung mit 0.1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, die kathodischen Stromdichten sind mehr als doppelt so groß. Allerdings zeigt die Methanoloxidation wieder eine Deaktivierung, die Ströme liegen aber immer noch um den Faktor 1.36 höher als die im Standardelektrolyten. Zusätzlich lässt sich eine Verschiebung der beiden Peaks, die der Methanoloxidation zuzuordnen sind, zu kleineren Potentialen hin beobachten.

Bei der Tafelauswertung sind drei Bereiche innerhalb des Zyklovoltammogramms ausgewählt worden, die in Abbildung 4.3-28 durch die eingezeichneten Geraden a-c markiert wurden.

Vergleicht man innerhalb der 3 Bereiche a-c (s. Tabelle 4.2-1) die erhaltenen Werte für die unterschiedlichen Konzentrationen, so registriert man für die Bereiche a und c zwar unterschiedliche Werte für den Durchtrittsfaktor  $\alpha$  und den Tafelfaktor b, aber die Reaktionsmechanismen laufen jeweils mit der gleichen Anzahl Elektronen ab (für die Steigung a wurde z = 1 gesetzt, obwohl laut b-Faktor der Wert < 1 sein müsste; Steigung wird durch parallele Platinoxidbildung "verfälscht"). Dabei fällt auf, dass die Auftragungen a und c für die Konzentration c(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) = 0.5 M die größten b-Faktoren und somit die kleinsten Durchtrittsfaktoren liefern. Im Gegensatz zu den beiden anderen Steigung zeigt die Steigung a aber die geringsten Abweichungen zwischen den einzelnen Konzentrationen, da durch die Platinoxidbildung eine Schwefelsäuredesorption stattfindet (s. Abbildung 4.3-29 rechts) und somit der Einfluss der Schwefelsäure auf die Methanoloxidation verkleinert wird.

Anders ist das Verhalten für die Steigung b. Hier können für die beiden niedrig konzentrierten schwefelsauren Lösungen ein Reaktionsmechanismus mit z = 2 angenommen werden, während für die Lösung mit 1 M Schwefelsäure wieder z = 1 sein sollte aufgrund des höheren b-Faktors.

Der eindeutige Einfluss der Schwefelsäurekonzentration auf die Tafelwerte der Methanoloxidation kann aber in allen drei Fällen nicht abschließend mechanistisch geklärt werden, da in allen Fällen die Methanoloxidationsreaktion nicht die einzig vorkommende Reaktion ist. Im Fall a findet, wie bereits erwähnt, parallel die Platinoxidbildung statt, im Bereich b wird parallel noch das restliche, vorher nicht reduzierte Platinoxid reduziert. Im Fall

c hat die Platinoxidreduktion keinen Einfluss mehr, dafür fallen hier die Stromdichten aufgrund der einsetzenden Vergiftung des Katalysators durch die Nebenprodukte der Methanoloxidation ab und beeinflussen damit auch die Steigung.

	0.1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	$0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$	1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
$i_{max}$ / mA·cm <sup>-2</sup>	0.507	0.940	0.373
U <sub>peakmax</sub> / mV	658	691	722
$lpha_{ m a}$	0.34 (z = 1)	0.32 (z = 1)	0.34 (z = 1)
b <sub>a</sub> /mV	173	183	175
$\alpha_{b}$	0.50 (z = 2)	0.52 (z = 2)	0.44 ( z = 1)
b <sub>b</sub> / mV	59	57	134
α	0.52 (z = 1)	0.46 (z = 1)	0.50 (z = 1)
b <sub>c</sub> / mV	114	128	119

Tabelle 4.3-2: Vgl. der Ergebnisse für die unterschiedlichen Schwefelsäurekonzentrationen

Die Menge der Schwefelsäure-Moleküle, die im Leitelektrolyten vorliegen und als Konkurrenz zum Methanol ebenfalls auf Platin adsorbieren können, spielt aber auf jeden Fall eine erhebliche Rolle für die Aktivität der Elektrode bezüglich der Methanoloxidation.

Auch dieser Oberflächeneffekt wurde in einem einfachen Modell dargestellt (Abbildung 4.3-29).





Im linken Teil der Abbildung wird schematisch dargestellt, wie das Schwefelsäure-Anion drei Platin-Atome durch die Adsorption blockiert und somit für ein Methanol unzugänglich macht. Eine genauere Beschreibung zu dieser Adsorption ist in Kapitel 2.2, Abbildung 2.2-3 gegeben. Jedoch ist auch hier denkbar, dass die Bildung von Platin-Oxid zu einer Verdrängung der Schwefelsäure-Anionen führt, da nun Oxid auf der Oberfläche zu finden ist, an dem die Anionen nicht adsorbieren können (s. Abbildung 4.3-29 rechts).

Wie durch das R als Rest angedeutet, können auch andere Moleküle mit einer SO<sub>3</sub>-Gruppe an der Platinoberfläche adsorbieren und somit die Aktivität dieser bezüglich der Methanoloxidation herabsetzen. Zu diesen Molekülen gehört auch das als Polymerelektrolyt in der Direktmethanol-Brennstoffzelle eingesetzte Nafion, deren SO<sub>3</sub>H-Gruppen in den hydrophilen Kanälen der Membran sitzen, in denen auch die katalytisch aktiven Platin-Partikel sitzen. Demnach kann an der Phasengrenze Membran-Katalysator auch eine Deaktivierung des Platins aufgrund der Blockade von Adsorptionsplätzen durch die SO<sub>3</sub>H-Gruppen stattfinden.

Ein Ersatz des Nafions durch andere Polymere wäre also nicht nur wegen der Permeabilität des Methanols durch die Membran, sondern auch aus dem eben genannten Grund auf Dauer wünschenswert.

Um Informationen darüber zu erhalten, welche hydrophilen Gruppen statt des SO<sub>3</sub>H in diesen Polymeren eingesetzt werden könnten, ist es sinnvoll, zunächst in Modellmessungen den Leitelektrolyt zu variieren. Dies ist in den folgenden Messreihen erfolgt.

Bevor der Einfluss der Leitanionen auf die Kinetik der Methanoloxidation untersucht wird, sind erste Messungen ohne Methanol durchgeführt worden, um den Einfluss auf Wasserstoffadsorption und Platinoxidbildung aufgrund von Adsorptionen zu untersuchen. Sollte sich in diesen Messungen herausstellen, dass die Platincharakteristik durch den Leitelektrolyten gestört wird, sollte auch die Methanoloxidation gehemmt sein, so dass weitere Analysen unnötig sind.

In Abbildung 4.3-30 sind zwei der durchgeführten Zyklovoltammogramme dargestellt. Das obere Zyklovoltammogramm ist in 1 M Perchlorsäure gemessen worden. Man kann hier ebenfalls die Bereiche der Platinoxidbildung und -reduktion erkennen. Der Bereich der Wasserstoffadsorption und –desorption weist die einzelnen Peakmaxima der unterschiedlichen Einkristallorientierungen auf der polykristallinen Oberfläche auf.



Abbildung 4.3-30: Zyklovoltammogramme von Platin in 1 M Perchlorsäure (a) bzw. 1 M Natriumnitrat (b), 0.02 V < U < 1.4 V, dU/dt = 20 mV/s, T = RT, N<sub>2</sub>-Spülung während der Messung

Ein Vergleich der Ladungen q<sub>H</sub> und q<sub>PtOx</sub> mit den Werten aus der Messung in 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ergibt, dass in HClO<sub>4</sub> das Verhältnis der Wasserstoffdesorptionsladung zur Platinoxidreduktionsladung mit  $q_H/q_{PtOx} = 0.74$  einen größeren Wert ergibt als in schwefelsaurer Lösung ( $q_H/q_{PtOx} = 0.5$ ). Somit scheint in perchlorsäurehaltigem Elektrolyten die Wasserstoffadsorption und -desorption stärker begünstigt zu sein, was mit der fehlenden Blockade von Adsorptionsplätzen durch die Anionen des Leitelektrolyten zu begründen ist. Diese Beobachtung sollte bedeuten, dass die Methanoloxidation in perchlorsäurehaltiger Lösung verstärkt ablaufen sollte als in schwefelsaurer Lösung.

In Natriumnitrat werden dagegen die Einzelpeaks des Wasserstoffdesorptionsbereiches nicht deutlich sichtbar und die Ladungswerte sind um den Faktor 5 kleiner als in der HClO<sub>4</sub>-Lösung (Abbildung 4.3-30 rechts). Der Grund liegt darin, dass die NaNO<sub>3</sub>-Lösung neutral ist und

somit ist die Konzentration an Protonen, die adsorbieren können, um mehrere Zehnerpotenzen kleiner ist als in Perchlorsäure.

Die geringste Aktivität war in 1 M Salzsäure als Elektrolyt zu beobachten. Hier konnten zwar Wasserstoffadsorption und –desorption beobachtet werden, aber eine Platinoxidbildung und – reduktion, die für eine Aktivierung der Platinelektrode wichtig sind, werden in dieser Lösung völlig unterdrückt. Daher wird vermutet, dass die Anwesenheit von Salzsäure während der Methanoloxidation auch zu erheblichen Stromdichteverlusten führen wird.

Nachdem die Messungen im reinen Leitelektrolyten schon erste Tendenzen bezüglich der Elektrodenaktivität gezeigt haben, wurden Messungen bei Anwesenheit von Methanol durchgeführt, um konkretere Aussagen über den Einfluss des Leitelektrolyten auf die Kinetik der Methanoloxidation zu machen.



Abbildung 4.3-31: Vergleich der Zyklovoltammogramme der Methanoloxidation an Platin in unterschiedlichen Leitelektrolyten (1 M Leitelektrolyt x + 1 M CH<sub>3</sub>OH), dU/dt = 20 mV/s, RT, N<sub>2</sub>-Spülung während der Messung

Abbildung 4.3-31 zeigt den Vergleich der Zyklovoltammogramme in Perchlorsäure, Schwefelsäure und Salzsäure. Die größten Stromdichten werden in Anwesenheit von Perchlorsäure erreicht und bestätigt somit die Beobachtung der fehlenden Blockade von Adsorptionsplätzen. Circa ein Zehntel dieser Stromdichten werden bei der Messung mit Schwefelsäure erreicht, während in der salzsäurehaltigen Methanollösung keine Methanoloxidation zu beobachten sind, so dass die Stromspannungskurve in der Abbildung nur als Linie parallel zur x-Achse erscheint. Diese Beobachtung in salzsaurer Lösung deckt sich mit der Tatsache, dass die Platinoxidbildung in rein salzsaurer Lösung komplett unterdrückt wird (s. auch [15]) und bestätigt die Vermutung, dass somit auch die Methanoloxidation durch die Anwesenheit der Chloridionen blockiert wird.

Neben den Messungen in sauren Leitelektrolyten wurden auch in dieser Messreihe die neutrale Natriumnitratlösung und die alkalische Kalilauge (je 1 M) als Leitelektrolyt zum Methanol zugegeben und das Verhalten der Methanoloxidation potentiodynamisch beobachtet. Das Natriumnitrat hat wie schon während der Messung in reinem Leitelektrolyten zu kleineren Stromdichten als in Schwefelsäure geführt, so dass das Nitrat aufgrund von Adsorption auf der Platinoberfläche zu einer noch größeren Blockade dieser führt. Anders ist das Verhalten in 1 M KOH-Lösung (s. Abbildung 4.3-32).



Abbildung 4.3-32: Zyklovoltammogramm und Ladungskurve der Methanoloxidation an Platin in 1 M KOH + 1 M CH<sub>3</sub>OH, dU/dt = 20 mV/s, RT, N<sub>2</sub>-Spülung während der Messung

Im Hinlauf des Zyklovoltammogramms erhält man für die Methanoloxidation Strom- und Ladungswerte, die 3-4 mal höher liegen als die entsprechenden Werte in 1 M Schwefelsäure. Nach dem Abfall der Stromdichten mit zunehmendem Potential aufgrund von Vergiftung und Platinoxidbildung kann bei KOH als Leitelektrolyt jedoch kein erneuter Anstieg der Stromdichten beobachtet werden, wie es bei Schwefelsäure, Perchlorsäure und Natriumnitrat der Fall war. Auch der Rücklauf der Messung unterscheidet sich von denen in anderen Leitelektrolyten. Nachdem zunächst nach der Platinoxidreduktion wieder bei ca. 0 V die Methanoloxidation einsetzt, wird bereits bei -0.17 V das Maximum mit nur noch 1/5 der Stromdichte erreicht; anschließend fallen die Stromdichten im nahezu identischen Strom-Spannungsverlauf ab, wie sie im Hinlauf angestiegen sind. Eine Hysterese wie in anderen Zyklovoltammogrammen kann hier demnach nicht beobachtet werden.

Abbildung 4.3-32 zeigt zwar nur den 6. Zyklus der Messung, jedoch zeigen die Zyklen 1-5 mit leichten Abweichungen in der Stromdichte das gleiche Verhalten, so dass man das beobachtete Verhalten nicht auf eine generelle Vergiftung der Platinoberfläche zurückzuführen ist (mit der Annahme, dass der folgende Zyklus zur weiteren Reduzierung der Stromdichten führt). Vielmehr scheint es so, dass die in anderen Leitelektrolyten festgestellte Aktivierung der Platinoberfläche aufgrund der Reduktion des vorher gebildeten Platinoxids (Entgiftung, Vergrößerung der Oberfläche) hier nicht ausreicht, um im Rücklauf ähnlich gute oder sogar bessere Werte für die Methanoloxidation zu erreichen. Erst die weitergehende Reduktion bis in den Bereich der Wasserstoffentwicklung scheint zu einer ausreichenden Reinigung der Platinoberfläche zu führen, so dass der nächste Zyklus wieder hohe Stromdichten und Ladungen im Hinlauf aufweist. Somit würde auch die Methode des Vorschaltens kurzer anodischer Vorpulse zur Aktivierung der Platinoberfläche hier nicht die erwünschte Wirkung zeigen.

Zusammenfassend werden in Tabelle 4.3-3 die Werte der maximal erreichten Stromdichten und die berechneten Ladungswerte für die untersuchten Leitelektrolyten dargestellt.

	i <sub>max</sub> / mA·cm <sup>-2</sup>	$q_{MeOH}$ / mC·cm <sup>-2</sup>	$q_{MeOH}/q_{PtOx}$
$H_2SO_4$	4.61	48.93	19.7
HClO <sub>4</sub>	38.95	327.0	263.7
HCl	0	0	0
NaNO <sub>3</sub>	0.41	3.26	4.0
KOH <sub>hin</sub>	14.55	171.4	81.6
KOH <sub>rück</sub>	2.95	27.7	13.2

 Tabelle 4.3-3: Zusammenstellung der Messergebnisse zum Einfluss des Leitelektrolyten auf die Methanoloxidation

Sowohl die Strom- bzw. Ladungswerte als auch das Verhältnis  $q_{MeOH}/q_{PtOx}$ , das als Maß für die katalysierende bzw. auch inhibierende Wirkung des Systems genommen werden kann, weist die Perchlorsäure als besten unter den hier untersuchten Leitelektrolyten aus.
## 5. Zusammenfassung

Die Methanoloxidation konnte durch den Einsatz unterschiedlicher Modellelektroden (Pt-RDE, Pt- $\mu$ -Elektrode, Pt-Nanokatalysatorschicht) und verschiedener elektrochemischer Messmethoden (potentiodynamisch, potentiostatisch mit Einfach- oder Doppelpulsprogramm) erfolgreich untersucht werden. Im Gegensatz zu vorangegangenen Untersuchungen an Platin innerhalb der Arbeitsgruppe [14] konnte durch die Kombination der  $\mu$ -Elektrode mit potentiostatischen Pulsmessungen der Mess- bzw. Analysenbereich für die Untersuchung der Methanoloxidation erweitert werden (s. Abbildung 5-1, vgl. mit Abbildung 1.1-2).



Abbildung 5-1: Erweiterung des Analysenbereichs für die Methanoloxidation

Die meisten Messungen in methanolhaltiger Lösung wurden bei einer Konzentration von c(MeOH) = 1 mol/l durchgeführt, um die technischen DMFC-Betriebsbedingungenwiderzuspiegeln. Messungen zur Konzentrationsabhängigkeit haben ergeben, dass dies auch sinnvoll ist, da eine weitere Erhöhung der Konzentration keine erhebliche Leistungssteigerung der Brennstoffzelle ergeben würde. Die Begründung ist darin zu suchen, dass während der Methanoloxidation nicht die durchtritts- und diffusionskontrollierten Prozesse reaktionsbestimmend sind, sondern vielmehr die vorangehende Adsorption des Methanols auf der Katalysatoroberfläche. Außerdem wird das Methanol nicht in einem Reaktionsschritt zu CO<sub>2</sub> umgesetzt, sondern über mehrere mögliche Reaktionswege und verschiedene Zwischenprodukte [32,33]. Dies zeigte sich beispielsweise in den rotationsabhängigen Messungen an der Pt-RDE. Hier konnte keine Erhöhung der Oxidationsstromdichte mit zunehmender Umdrehungsgeschwindigkeit beobachtet werden, sondern eine Reduzierung von 15 % bei potentiodynamischen Messungen und sogar 30 % bei den potentiostatischen Pulsmessungen (nach 100s). Durch den Einsatz der Ring-Scheiben-Elektrode konnte danach bewiesen werden, dass die Abnahme der Stromdichte auf den Abtransport der Zwischenprodukte der Methanoloxidation zurückzuführen sind, die erst an der Ringelektrode zum Endprodukt umgesetzt werden.

Aus temperaturabhängigen Messungen konnte eine Aktivierungsenergie von  $E_A = 52.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  (bei U = 0.6 V) ermittelt werden, doch auch hier zeigte sich, dass durch die Komplexität der während der Methanoloxidation auftretenden Einzelprozesse die gewählten Versuchsbedingungen große Schwankungen in den Ergebnissen hervorrufen können.

Ein besonderer Schwerpunkt dieser Arbeit lag in der Untersuchung des Einflusses von oxidischem Platin an der Kalatysatoroberfläche auf die Methanoloxidation. Die Ergebnisse zeigten, dass es sowohl elektrokatalytische Effekte wie zusätzliche chemische Wechselwirkungen, Dekontamination der Oberfläche von blockierenden Zwischenproduktion und Oberflächevergrößerung durch Aufrauung durch die PtO<sub>x</sub>-Bildung gibt. Andererseits kann oxidische Platin auch inhibierend wirken, da auch Adsorptionsplätze durch den Sauerstoff des Oxides blockiert werden, so dass neue Methanolmoleküle schlechter adsorbieren können und es kann bei der Oxidation des Platins Korrosion auftreten, wie anhand der REM- und EDX-Aufnahmen bewiesen wurde, die wiederum zu einer Reduktion der freien Platin-Oberfläche führt.

Die Effekte konnten am Ende in einfachen Modellbildern anschaulich gemacht werden (Abbildung 4.2-29, Abbildung 4.3-27). Aufgrund der Ergebnisse wurde ein Doppelpulsmessprogramm für potentiostatische Messungen entwickelt und so optimiert, dass die elektrokatalytische Aktivierung ideal genutzt werden kann, ohne zu große Ladungsmengen in diese Aktivierung zu investieren. Die besten Resultate konnten bei  $0.8 \text{ V} < U_{Vorpuls} < 0.9 \text{ V}$  und einer Pulsdauer von  $t_{Vorpuls} = 10 \text{ s}$  erzielt werden.

Untersuchungen zum Einfluss des Leitelektrolyten auf die Methanoloxidation zeigte, dass auch hier Störfaktoren durch zusätzlich auftretende Adsorptionsreaktionen auftreten können (s. Abbildung 4.3-29), die aber z.T. auch potentialabhängig sind – wie bei der Sulfat-Adsorption. Aber auch das Sulfat wird während der  $PtO_x$ -Bildung entfernt, da für die Adsorption drei freie Adsorptionsplätze nötig sind (s. [26]), die aber durch die Oxidionen nicht mehr oder nur noch vereinzelt vorliegen. Nur die Anwesenheit von Chlorid im Elektrolyten zeigte eine Blockade des Platin-Katalysators über nahezu den gesamten Potentialbereich.

Schließlich wird noch in Abbildung 5-2 das neue Modellbild der nun, aufgrund der Erkenntnisse dieser Arbeit, die bei den Tests der Katalysatoren der Projektpartner des NaKaB-Projektes entstanden sind, optimierten Katalysatorschicht innerhalb der MEA einer DMFC gezeigt.



# Abbildung 5-2: Modellbild einer optimierten Katalysatorschicht für den Einsatz in einer DMFC mit den typisch vorkommenden Reaktionsedukten und –produkten

Hier sind wiederum die katalytisch aktiven Platin-Partikel schwarz dargestellt, die inaktiven Partikel sind heller grau. Der Anteil der aktiven, d.h. elektronisch und ionisch kontaktierten Partikel liegt nun höher und die einzelnen Partikel sind feiner verteilt und ergeben somit eine größere reaktive Oberfläche. Auch wurden hier neben den hydrophilen Kanälen des Nafions auch die hydrophoben mit aufgeführt, da nur das richtige Verhältnis der beiden Kanalarten einen optimalen An- und Abtransport von Edukten und Produkten gewährleistet und somit zur Steigerung der Leistung einer Brennstoffzelle beitragen kann.

#### Anwendung und technische Relevanz

Die Erkenntnisse zu den Katalysatoreigenschaften wurden bereits im Laufe des NaKaB-Projektes zur Weiterentwicklung der Nanokatalysatoren (MPI Mülheim) und gepulster MEAs (FZ Jülich) verwendet und werden auch nach Ende des Projektes von den Projektpartnern bei weiteren Entwicklungen mit berücksichtigt.

Hintergrund der Messungen zum Elektrolyteinfluss war der, dass auch das Nafion Sulfonsäuregruppen besitzt (s. Abbildung 2.4-2), die ähnliche Adsorptionstendenzen zeigen wie ein Sulfation und somit die Aktivität einer Brennstoffzelle herabsetzen. Mit den geschilderten Ergebnissen könnte auch die Polymermembran dahingehend modifiziert werden, dass die Sulfonsäuregruppe im Polymer durch eine andere hydrophile Gruppe ersetzt wird, die der Perchlorsäure bzw. dem Perchlorat ähnelt.

Eine technische Anwendung der Erkenntnisse über die Aktivierung des Katalysators mit Hilfe vorgeschalteter kurzzeitiger Pulse zur Platinoxidbildung wäre wünschenswert, muss aber noch für Bi- und Trimetallkatalysatoren überprüft und auch an kompletten Brennstoffzellen getestet werden.

### 5 Anhang

#### 4.4 Literatur

- [1] A.S. Arico, P. Creti, V. Baglio, E. Modica, V. Antonucci; J. Power Sources 91 (2000)202
- [2] K. Scott, W.M. Taama, S. Kramer, P. Argyropoulos, K. Sundmacher;Electrochim. Acta 45 (1999) 945
- [3] S. v. Andrian, J. Meusinger; J. Power Sources **91** (2000) 193
- [4] M. Baldauf, W. Preidel; J. Power Sources 84 (1999) 161
- [5] X. Ren, P. Zelenay, S. Thomas, J. Davey, S. Gottesfeld, J. Power Sources 86 (2000)111
- [6] H. Dohle, J. Divisek, R. Jung; J. Power Sources **86** (2000) 469
- [7] P.S. Kauranen, E. Skou, J. Munk; J. Electroanal. Chem. 404 (1996) 1
- [8] R. Parsons, T. VanderNoot; J. Electroanal. Chem. 257 (1988) 9
- [9] P.J. Kulesza, M. Matczak, A. Wolkiewicz, B. Grzybowska, M. Galkowski,M.A. Malik, A. Wieckowski; Electrochim. Acta 44 (1999) 2131
- [10] A.A. Mikhaylova, O.A. Khazova, V.S. Bagotzky; J. Electroanal. Chem. 480 (2000)225
- [11] Abschlussbericht des Verbundprojektes NaKaB (<u>Na</u>nomaterialien als <u>Ka</u>talysatoren für PEFC-<u>B</u>rennstoffzellen), 2002
- [12] J.W. Schultze; Dechema-Monographien **102** (1986)
- [13] N. Fink; Diplomarbeit, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Math.-Nat.-Fak. (1999)
- [14] Ch. Fricke; Dissertation, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Math.-.Nat.-Fak. (2000)
- [15] H. Gerischer, W. Vielstich; Z. Phys. Chem. **3** (1960) 16
- [16] F.G. Cottrell; Z. Physik. Chem. 42 (1902) 385
- [17] V. Yu. Filinovskii, V.A. Kiryanov; Dokl. Akad. Nauk. 156 (1964) 1412
- [18] R.P. Buck, H.E. Keller; Anatyt. Chem. **35** (1963) 400
- [19] S. Bruckenstein, S. Prader; ibid **39** (1967) 1161
- [20] M. Beier, Dissertation, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Math.-Nat.-Fak. (1994)
- [21] R. Christ; Dissertation, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Math.-.Nat.-Fak. (1996)

- [22] K.J. Vetter; "Elektrochemische Kinetik", Springer Verlag, Berlin 1961
- [23] N. Cabrera, N.F. Mott; Reports on Progress in Physics 12 (1948) 163
- [24] M. Pourbaix; Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, Pergamon, New York 1966
- [25] Y. Shingaya, K. Hirota, H. Ogasawara, M. Ito; J. Electroanal. Chem. 409 (1996) 103
- [26] A. Bittner; Dissertation, Freie Universität Berlin, Fachbereich Chemie (1996)
- [27] Y. Shingaya, M. Ito; Electrochim. Acta 44 (1998) 745
- [28] M.E. Gamboa-Aldeco, E. Herero, P.A. Zelaney, A. Wieckowski; J. Electroanal. Chem.348 (1993) 451
- [29] A.M. Funtikov, U. Stimming, R. Vogel; J. Electroanal. Chem. 428 (1997) 147
- [30] A. L. López-Cudero, A. Cuesta, C. Gutierrez; J. Electroanal. Chem. 548 (2003) 109
- [31] T. Zerihun, P. Gründler; J. Electroanal. Chem. 441 (1998) 557
- [32] H. Wang, Ch. Wingender, H. Baltruschat, M. Lopez, M.T. Reetz;J. Electroanal. Chem. 509 (2001) 163
- [33] G.T. Burstein, C.J. Barnett, A.R. Kucernak, K.R. Williams; Catalysis Today 38 (1997) 425
- [34] V.S. Bagotzky, Y.B. Vassilyev; Electrochim. Acta 12 (1967) 1323
- [35] N.A. Hampson, M.J. Willars, B.D. McNicol; J. Power Sources 4 (1979) 191
- [36] W.R. Grove; Philos. Mag. 14 (1839) 127
- [37] Abbildung aus Antrag Verbundprojekt NaKaB (<u>Na</u>nomaterialien als <u>Ka</u>talysatoren f
  ür PEFC-<u>B</u>rennstoffzellen), 1999
- [38] H. Binder, A. Köhling, G. Sandstede; in "From Electrocatalysis to Fuel Cells",Ed.: G. Sandstede, University of Washington Press, Seattle, WA, (1972) 43
- [39] E. Reddington, A. Sapienza, B. Gurau, R. Viswanathan, S. Sarangapani, E.S. Smotkin, T.E. Mallouk; Science 280 (1998) 1735
- [40] K.L. Ley, R. Liu, C. Pu, Q. Fan, N. Leyarovska, C. Segre, E.S. Smotkin;
   J. Electrochem, Soc 144 (5) (1997) 1543
- [41] A.S. Arico, Z. Poltarzewski, H. Kim, A. Morana, N. Giordano, V. Antonucci; Journal of Power Sources 55 (2) (1995) 159
- [42] H.-G. Haubold, T. Vad, H. Jungbluth, P. Hiller; Electrochim. Acta 46 (2001) 1559
- [43] K. Linsmeier; Spektrum der Wissenschaft 9 (2001) 66
- [44] aus <u>www.diebrennstoffzelle.de/zelltypen/dmfc</u>
- [45] S.C. Thomas, X. Ren, S. Gottesfeld; J. Electrochem. Soc. 146 (12) (1999) 4354
- [46] H.N. Dinh, X.M. Ren, F.H. Garzon, P. Zelenay, S. Gottesfeld; J. Electroanal. Chem.

**491 (1-2)** (2000) 222

- [47] E.S. Steigerwalt, G.A. Deluga, D.E. Cliffel, C.M. Lukehart; J. Phys. Chem. B 105 (34) (2001) 8097
- [48] A.S. Arico, P.L. Antonucci, E. Modica, V. Baglio, H. Kim, V. Antonucci;Electrochim. Acta 47 (22-23) (2002) 3723
- [49] W.H. Lizcano-Valbuena, V.A. Paganin, E.R. Gonzalez; Electrochim. Acta 47 (22-23) (2002) 3715
- [50] F. Maillard, F. Gloaguen, J.M. Leger; J. Appl. Electrochem. 33 (1) (2003) 1
- [51] A. Missiroli, F. Soavi, M. Mastragostino; Electrochemical and Solid State Letters 8 (2) (2005) A110
- [52] S. Wasmus, W. Vielstich; J. Appl. Electrochem. 23(2) (1993) 120
- [53] B. Gurau, R. Viswanathan, RX Liu, TJ Lafrenz, K.L. Ley, E.S. Smotkin,
  E. Reddington, A. Sapienta, B.C. Chan, T.E. Mallouk, S.Sarangapani;
  J. Phys. Chem. B 102 (49) (1998) 9997
- [54] D.R. Rolison, P.L. Hagans, K.E. Swider, J.W. Long; Langmuir 15 (3) (1999) 774
- [55] A. Crown, H. Kim, G.O. Lu, I.R. de Moraes, C. Rice, A. Wieckowski; Journal of New Materials for Electrochemical Systems 3 (4) (2000) 275
- [56] A. Lima, C. Coutanceau, J.M. Leger, C. Lamy; J. Appl. Electrochem. **31** (4) (2001)
   379
- [57] W.C. Choi, J.D. Kim, S.I. Woo; Catalysis Today 74 (3-4) (2002) 235
- [58] S.A. Lee, K.W. Park, J.H. Choi, B.K. Kwon, Y.E. Sung; J. Electrochem. Soc. 149 (10) (2002) A1299
- [59] B. Rajesh, K.R. Thampi, J.M. Bonan, H.J. Mathieu, N. Xanthopoulos, B. Viswanathan; J. Power Sources 141 (1) (2005) 35
- [60] P. Dimitrova, K.A. Friedrich, U. Stimming, B. Vogt; Solid State Ionics 150 (1-2) (2002) 115
- [61] J.H. Shim, S.M. Song, W.K. Her, I.G. Koo, W.M. Lee; J. Electrochem. Soc 150 (12) (2003) A1583
- [62] V. Baglio, A.S. Arico, D. Blasi, V. Antonucci, P.L. Antonucci, S. Licoccia, E. Traversa, F.S. Fiory; Electrochim. Acta 50 (5) (2005) 1241
- [63] Y.K. Xiu, K. Kamata, T. Ono, K. kobayashi, T. Nakazato, N. Nakagawa; Electrochemistry 73 (1) (2005) 67
- [64] Feichtinger, J. Kerres, A. Schulz, M. Walker, U. Schumacher; Journal of New Materials for Electrochemical Systems 5 (3) (2002) 155

- [65] Shimizu, T. Naruhashi, T. Momma, T. Osaka; Electrochemistry **70** (**12**) (2002) 991
- [66] A. Smit, A.L. Ocampo, M.A. Espinosa-Medina, P.J. Sebastian; J. Power Sources 124 (1) (2003) 59
- [67] Yang, A. Manthiram; Electrochem. Comm. 6 (3) (2004) 231
- [68] Bettelheim, L. Soifer, E. Korin; J. Electroanal. Chem. **571** (2) (2004) 265
- [69] M Krumm; Dissertation, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Math.-.Nat.-Fak. (2002)
- [70] T. J. Schmidt, H.A. Gasteiger, G.D. Stäb, P.M. Urban, D.M. Kolb, R.J. Behm;J. Electrochem. Soc. 145 (1998) 2355
- [71] A. Schneider, U. Esch; Zeitschrift f. Elektrochemie 50 (11/12) (1944) 290
- [72] J. Vetter, J.W. Schultze; J. Electroanal. Chem **34** (1972) 131
- [73] M. Umeda, M. Kokubo, M. Mohamedi, I. Uchida; Electrochim. Acta 48 (10) (2003) 1367

#### 4.5 Liste der verwendeten Symbole

α	Durchtrittfaktor
b	Tafelfaktor
С	Kapazität
С	Konzentration
C <sub>MeOH</sub>	Methanolkonzentration
D	Diffusionskoeffizient
d	Schichtdicke
δ	Nernst'sche Diffusionsschichtdicke
E <sub>A</sub>	Aktivierungsenergie
F	Faraday-Konstante
f	Frequenz
η	Überspannung
i	Stromdichte
m	Steigung
рН	pH-Wert
Θ	Bedeckungsgrad
q	Ladung
R	Gaskonstante

Rauhigkeitsfaktor
Rotierende Scheibenelektrode
Tempertur
Zeit
Zeit mit angeschaltetem Strom (bei Pulsprogramm)
Zeit mit ausgeschaltetem Strom (bei Pulsprogramm)
Potential
Potential des angelegten Pulses
Umkehrpotential
Potential des Vorpulses
Rotationsgeschwindigkeit
Anzahl Elektronen

# 4.6 Liste der verwendeten Gleichungen

$$i = i_0 \left[ exp\left(\frac{\alpha zF}{RT}\eta\right) - exp\left(-\frac{(1-\alpha)zF}{RT}\eta\right) \right]$$
(GI 2.1-1)

$$\mathbf{i}_{0} = \mathbf{k}_{red} \cdot \mathbf{c}_{red} \cdot \exp\left(\frac{\alpha z F}{RT} \mathbf{U}_{0}\right) = \mathbf{k}_{ox} \cdot \mathbf{c}_{ox} \cdot \exp\left(-\frac{(1-\alpha)zF}{RT} \mathbf{U}_{0}\right)$$
(Gl 2.1-2)

$$i = i_0 \left[ exp\left(\frac{\alpha zF}{RT}\eta_D\right) - \left(-\frac{(1-\alpha)zF}{RT}\eta_D\right) \right] exp\left(\lambda^2 t\right) erfc\left(\lambda\sqrt{t}\right)$$
(GI 2.1-3)

$$\lambda = \frac{i_0}{zF} \left( \frac{\exp(\frac{\alpha zF}{RT} \eta)}{c_{red}} + \frac{\exp(-\frac{(1-\alpha)zF}{RT} \eta)}{c_{ox}\sqrt{D_{ox}}} \right)$$
(GI 2.1-4)

$$\log i_{\rm D} = \log i_0 + \frac{\alpha z F}{2.3 \text{RT}} \eta_{\rm D}$$
(GI 2.1-5)

$$\left(\frac{\partial c_{i}(t)}{\partial t}\right)_{x} = D_{i} \cdot \left(\frac{\partial^{2} c_{i}}{\partial x^{2}}\right)_{t}$$
(GI 2.1-6)

$$i(t) = i_{d}(t) = zFc_{i}\sqrt{\frac{D_{i}}{\pi}} \left[ exp\left(\frac{zF}{RT}\eta_{D}\right) - 1 \right] \frac{1}{\sqrt{t}}$$
(Gl 2.1-7)

$$i = zFD\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_{x=0}$$
(Gl 2.1-8)

$$i_{lim} = zFD \frac{c^0}{\delta}$$
 (GI 2.1-9)

$$i_{lim} = 0.62 z F D^{\frac{2}{3}} v^{-\frac{1}{6}} c_0 \cdot \sqrt{\omega}$$
 (GI 2.1-10)

$$z_{x} = \frac{\partial \log 1}{\partial \log c_{x}}$$
(Gl 2.1-11)

$$k_{n} = k_{0} \cdot \exp\left(-\frac{E_{A}}{RT}\right)$$
(Gl 2.1-12)

$$i = i^{0} \cdot \exp\left(-\frac{E_{A}}{RT}\right)$$
(GI 2.1-13)

$$E_{A} = -2.3 \left( \frac{\partial \log i}{\partial (1/T)} \right)$$
(GI 2.1-14)

$$i_{ox} = i_0 \exp\left(\frac{\alpha z Fa \Delta \phi_{ox}}{RTd}\right)$$
 (GI 2.1-15)

$$\frac{dd}{dt} = \frac{i_{ox}}{zFr} \cdot \frac{M}{\rho}$$
(Gl 2.1-16)

$Pt + H_2O \rightarrow PtO + 2 H^+ + 2 e^-$	$E_0 = 0.908 - 0.0591 pH$	(Gl 2.2-1)
$PtO + H_2O \rightarrow PtO_2 + 2 H^+ + 2 e^-$	$E_0 = 1.045 - 0.0591 pH$	(Gl 2.2-2)
$PtO_2 + H_2O \rightarrow PtO_3 + 2 H^+ + 2 e^-$	$E_0 = 2.000 - 0.0591 pH$	(Gl 2.2-3)
$Pt^{2+} + H_2O \rightarrow PtO + 2 H^+$	$\log(Pt^{2+}) = -7.06 - 2pH$	(Gl 2.2-4)
$Pt \rightarrow Pt^{2+} + 4 H^+ + 2 e^-$	$E_0 = 1.188 - 0.0295 \log(Pt^{2+})$	(Gl 2.2-5)
$Pt^{2+} + 2 H_2O \rightarrow PtO_2 + 4 H^+ + 2 e^-$		
$E_0 = 0.837 - 0.1182  pH - 0.0295 \log(Pt^{2+})$		(Gl 2.2-6)
$Pt - H \rightarrow Pt + H^+ + e^-$		(Gl 2.2-7)
$PtO_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow PtO + H_2O$		(Gl 2.2-8)
$PtO + 2H^+ + 2e^- \rightarrow Pt + H_2O$		(Gl 2.2-9)
$Pt + H^+ + e^- \rightarrow Pt - H$		(Gl 2.2-10)
$Pt - H + H^+ + e^- \rightarrow Pt + H_{2(ad)} \xrightarrow{-Pt} H_2$	(Gl 2.2-11)	
$2Pt - H \rightarrow 2Pt + H_{2(ad)} \xrightarrow{-2Pt} H_2$		(Gl 2.2-12)
$\mathrm{H_{ad}} + \mathrm{H_2O_{ad}} \rightarrow \mathrm{H_3O^+} + \mathrm{e^-}$		(Gl 2.2-13)

$\mathrm{HSO}_{4(\mathrm{ad})}^{-} + \mathrm{H_{3}O^{+}} \rightarrow \mathrm{H_{2}SO}_{4(\mathrm{ad})} + \mathrm{H_{2}O}$	(Gl 2.2-14)
$CH_3OH + 2 H_2O \rightarrow H_2CO_3 + 6 H^+ + 6 e^-$	
$E_0 = 0.044 - 0.0591 pH + 0.0098 \log \frac{H_2 CO_3}{CH_3 OH}$	(Gl 2.3-1)
$CH_3OH + 2 H_2O \rightarrow HCO_3^- + 7 H^+ + 6 e^-$	
$E_0 = 0.107 - 0.0689  pH + 0.0098 \log \frac{HCO_3^-}{CH_3 OH}$	(Gl 2.3-2)
$CH_3OH + 2 H_2O \rightarrow CO_3^{2-} + 8 H^+ + 6 e^-$	
$E_0 = 0.209 - 0.0788  pH + 0.0098 \log \frac{CO_3^{2-}}{CH_3 OH}$	(Gl 2.3-3)
$H_2CO_3 \to HCO_3^- + H^+$ $\log \frac{HCO_3^-}{H_2CO_3} = -6.38 + pH$	(Gl 2.3-4)
$HCO_3^- \to CO_3^{2-} + H^+$ $\log \frac{CO_3^{2-}}{HCO_3^-} = -10.34 + pH$	(Gl 2.3-5)
$CH_3OH + Pt \rightarrow Pt-COH + 3 H^+ + 3 e^-$	(Gl 2.3-6)
$H_2O + Pt \rightarrow Pt-OH + H + + e-$	(Gl 2.3-7)
$Pt\text{-}COH + Pt\text{-}OH \rightarrow Pt\text{-}CO + H_2O + Pt$	(Gl 2.3-8)
$Pt-CO + Pt-OH \rightarrow Pt-COOH + H^{+} + e^{-}$	(Gl 2.3-9)
$Pt\text{-}COOH + Pt\text{-}OH \rightarrow CO_2 + H_2O + 2Pt$	(Gl 2.3-10)
$i \sim k \frac{d\Theta_{ads}}{dt}$	(Gl 2.3-11)
$i \sim k' \cdot c_{MeOH} \cdot exp(-\alpha f \Theta_{ads})$	(Gl 2.3-12)
$\Theta_{ads} \sim const + \frac{1}{\alpha f} ln t$	(Gl 2.3-13)
$C = \frac{A  \mathcal{E} \mathcal{E}_0}{d}$	(Gl 4.1-1)
$\Theta = \frac{Bc}{1 + Bc}$	(Gl 4.3-1)
$i = \frac{c}{1+c}$	(Gl 4.3-2)
$\log i = \log i^0 - \frac{E_A}{2.303 \cdot R} \cdot \frac{1}{T}$	(Gl 4.3-3)

$m = \frac{E_A}{2.303R}$	(Gl 4.3-4)
$E_A = m \cdot 2.303 \cdot R$	(Gl 4.3-5)