Kapitel 6

6 Ergebnisse und Diskussion

6.1 Röntgenpulverdiffraktometrie

Die Proben wurden mittels Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD) strukturell charakterisiert. Die Diffraktogramme wurden mit Hilfe einer Rietveld-Verfeinerung angepasst (Abb. 6.1), um die Gitterkonstante (*a*), die mittlere Partikelgröße (D_{XRD}) und die Phasenanteile der Zusammensetzung zu bestimmen (Kap. 4.3).

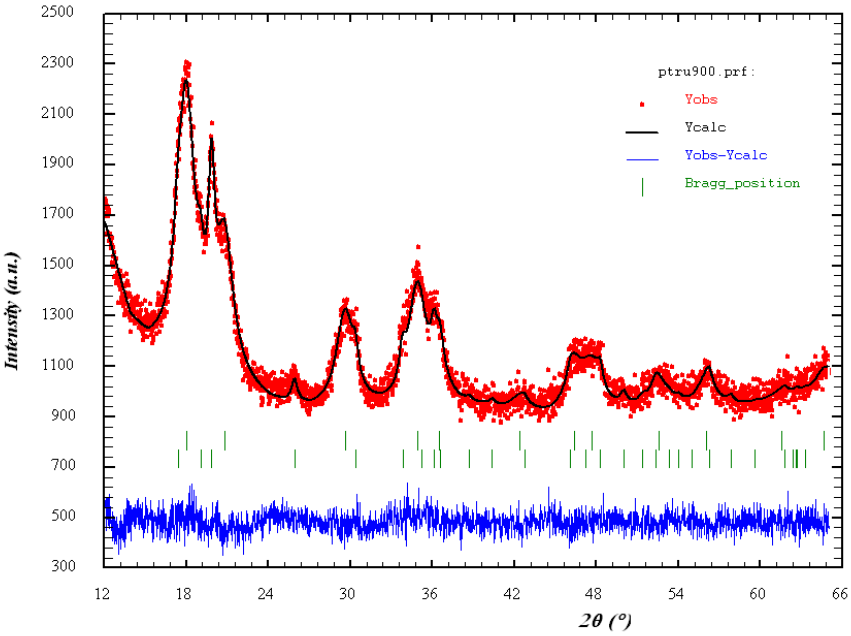


Abb. 6.1 Röntgenpulverdiffraktogramm und die Rietveld-Verfeinerung eines gemischten PtRu900-Katalysator, gemessen vor dem Betrieb

6.1.1 XRD-Untersuchung von reinen Pt- und Ru-Katalysatoren nach der Temperaturbehandlung

Die monometallischen Katalysatoren wurden, wie in Kapitel 4.1.1 beschrieben, bei verschiedenen Temperaturen unter Stickstoffatmosphäre behandelt, um die Partikelgröße gezielt zu variieren. Danach wurde von jedem präparierten Katalysator ein Diffraktogramm aufgenommen. In Abbildung 6.2 sind die Diffraktogramme der verschiedenen temperaturbehandelten Pt-Katalysatoren dargestellt. Sie zeigen Reflexe von metallischem Platin, das in der reinen kfz-Struktur vorliegt, was durch Rietveld-Verfeinerung bestätigt wurde. Die Unterschiede ergeben sich vor allem in der Reflexbreite. Diese nimmt mit steigender Temperatur ab, was zunehmenden Partikelgrößen entspricht. In Tabelle 6.1 sind die mittleren Partikelgrößen (D_{XRD}) der Katalysatoren aufgeführt.

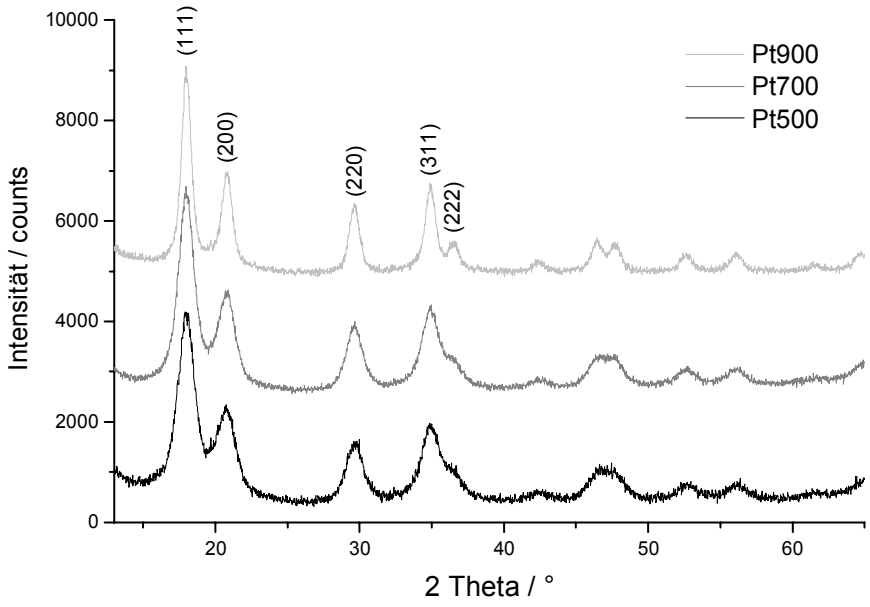


Abb. 6.2 Röntgenpulverdiffraktogramme von bei verschiedenen Temperaturen behandelten Pt-Katalysatoren der Fa. E-TEK

Abbildung 6.3 zeigt die Diffraktogramme von Ru-Katalysatoren, die bei verschiedenen Temperaturen getempert wurden. Die Partikelgrößen aus der Rietveld-Verfeinerung sind in Tabelle 6.1 gegeben. Die Diffraktogramme unterscheiden sich in der Reflexbreite, ähnlich wie die Pt-Katalysatoren, die mit steigender Kalzinierungstemperatur kleiner wird.
Aus dem Vergleich der Diffraktogramme kann auf ein Wachstum der aktiven Teilchen bei hohen Behandlungstemperaturen geschlossen werden.

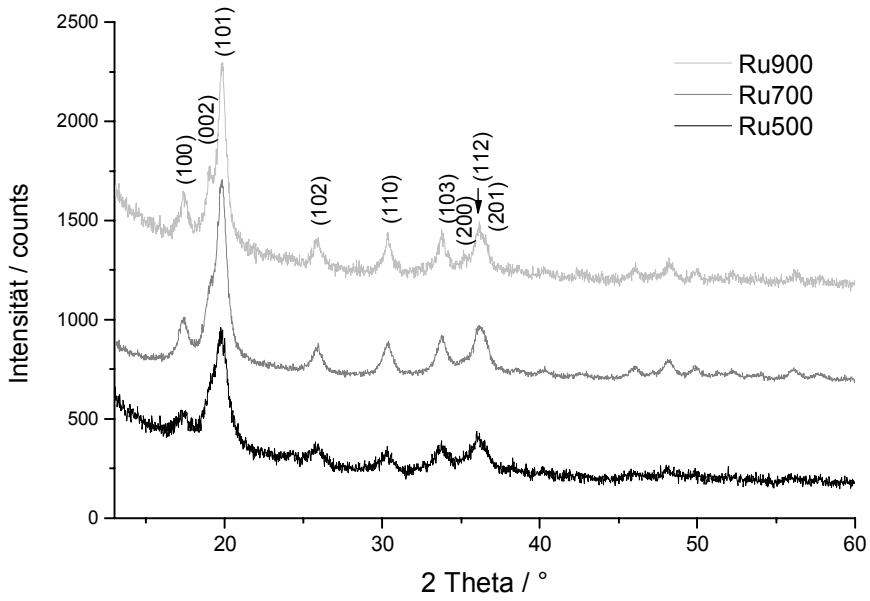


Abb. 6.3 Röntgenpulverdiffraktogramme von bei verschiedenen Temperaturen behandelten Ru-Katalysatoren der Fa. E-TEK

Tab. 6.1 Mittlere Partikelgröße aus Rietveld-Verfeinerungen für die verschiedenen temperaturbehandelten Pt- und Ru-Katalysatoren der Fa. E-TEK

Behandlungs-temperatur [°C]	Pt [nm]	Ru [nm]
25	1,9 ± 0,06	2,1 ± 0,07
500	2,0 ± 0,04	2,8 ± 0,06
700	2,1 ± 0,02	3,6 ± 0,04
900	3,6 ± 0,02	4,4 ± 0,03

Man kann sagen, dass die ausgewählten Behandlungstemperaturen hoch genug sind, um ein Wachstum der Teilchen zu erzielen.

6.1.2 PtRu-Mischsysteme vor dem Betrieb

In Abbildung 6.4 sind Diffraktogramme von Pt- und Ru-Katalysatoren gezeigt, die entsprechend legiert oder mechanisch gemischt sind. Die Diffraktogramme zeigen nur Reflexe der kfz-Struktur von Platin, die aber bei der Legierung zu höheren 2θ-Werten verschoben sind. Dies entspricht einer Erniedrigung der Gitterkonstanten, aus der nach der Vegard'sche Regel der

Anteil des zulegierten Elementes bestimmt werden kann (Tab. 6.2). In dem Mischkatalysator aus zwei nicht getemperten Monometallkatalysatoren der Fa. E-TEK wurden keine zusätzlichen Reflexe einer hexagonalen Ru-Phase gefunden. Das kann auf sehr kleine Partikelgrößen des Ru-Katalysators zurückgeführt werden. Das Diffraktogramm des Misch-Katalysators zeigt breitere Reflexe und besitzt noch kleinere Teilchen als der Legierungskatalysator. Die Diffraktogramme von zwei gemischten Monokatalysatoren zeigen nicht einfach die Superposition der Diffraktogramme beider Katalysatoren, sondern hauptsächlich die kfz-Struktur des Platins aufgrund starker Absorptionseffekte.

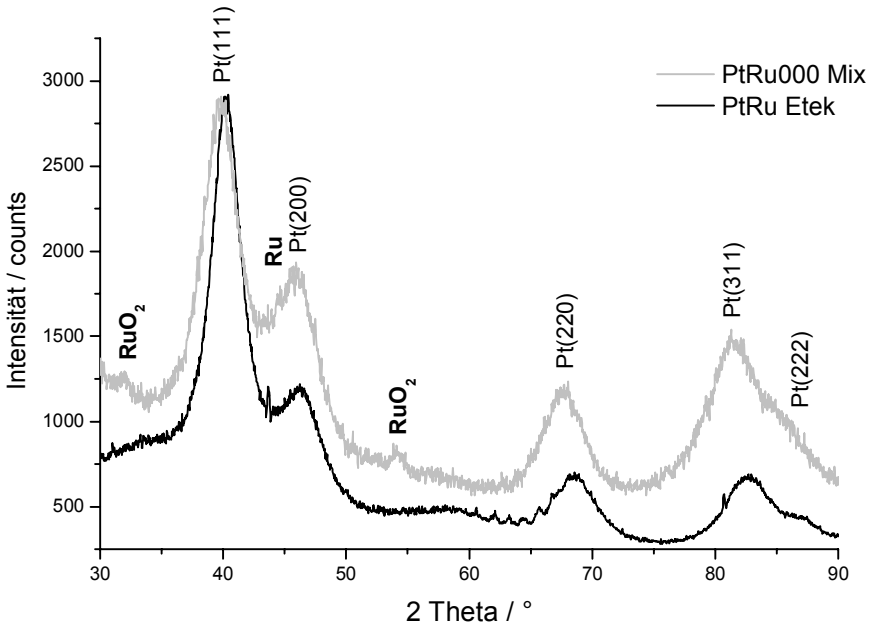


Abb. 6.4 Röntgenpulverdiffraktogramme des gemischten und legierten PtRu-Katalysators der Fa. E-TEK

Tab. 6.2 Die Gitterkonstante aus Rietveld-Verfeinerungen einer gemischten und einer legierten PtRu-Katalysator der Fa. E-TEK

Katalysator	Gitterkonstante a
PtRu Mischung	3,924(7)
PtRu Legierung	3,882(5)

Zwei ausgewählte Diffraktogramme der gemischten und temperaturbehandelten PtRu-Katalysatoren werden in Abbildung 6.5 gezeigt. Wie die Pt- und Ru-Katalysatoren wurden auch diese bei 900 °C im Ofen behandelt. Für den Pt900Ru-Katalysator ist eine kfz-Struktur des Platins zu erkennen, wobei auch schwache Reflexe von metallischem Ruthenium und

Rutheniumoxid zu beobachten sind. Bei dem PtRu900-Katalysator wurden drei getrennte Phasen festgestellt, von metallischem Platin, metallischem Ruthenium und Rutheniumoxid. Die Ru-Reflexe sind bei einem Winkel von ungefähr 2θ = 20 ° und von ungefähr 2θ = 26,8° gut nachweisbar. Die Kristallite bei Pt900Ru weisen eine mittlere Partikelgröße von ca. 3.7 nm auf. Für PtRu900 sind die Kristallite von Platin ca. 1,7 nm, von Ruthenium ca. 2,3 nm groß.

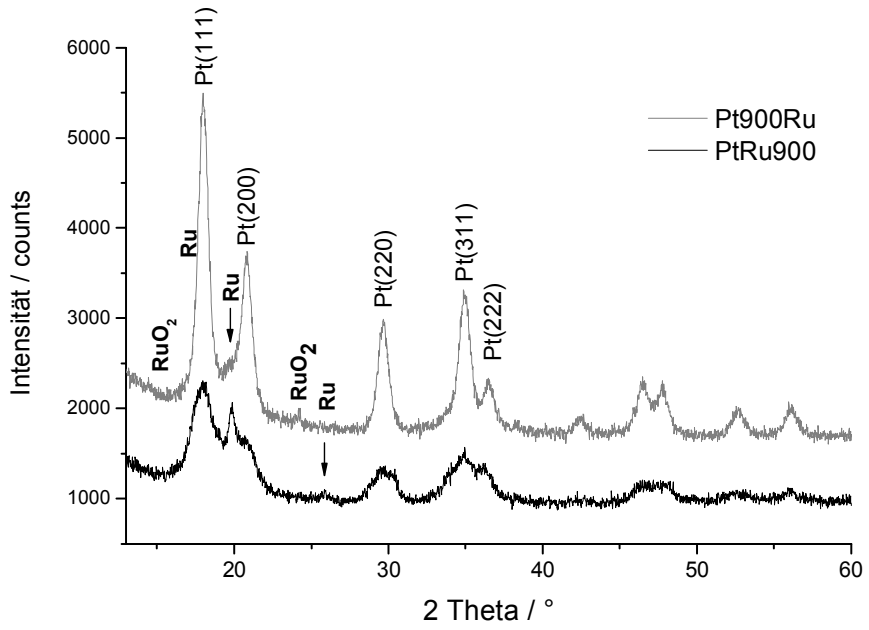


Abb. 6.5 Röntgenpulverdiffraktogramme gemischter PtRu-Katalysatoren der Fa. E-TEK nach Temperaturbehandlung des Pt oder des Ru

6.1.3 PtRu-Mischsysteme – vor und nach dem Betrieb

Alle Katalysatoren wurden vor und nach mehrtägigem Einsatz in der Brennstoffzelle mit Röntgenbeugung auf Strukturänderungen untersucht. In Abbildung 6.6 und 6.7 sind Diffraktogramme ausgewählter PtRu-Mischkatalysatoren gezeigt, die direkt nach der Präparation und nach dem Brennstoffzellbetrieb gemessen wurden. Abbildung 6.6 zeigt einen gemischten PtRu-Katalysator, der aus zwei unbehandelten Pt und Ru Edelmetall-Katalysatoren der Fa. E-TEK besteht. Signifikante Unterschiede zeigen sich in der Partikelgröße und der Gitterkonstante. Schwache Reflexe von Ru und RuO_2 sind nach dem Betrieb nicht mehr zu sehen. Es ist zu vermuten, dass Ru teilweise legiert und RuO_2 reduziert wurde. Die Gitterkonstante und durch Rietveld-Verfeinerung erhaltene Partikelgrößen sind für alle Mischkatalysatoren in Tabelle 6.3 angegeben.

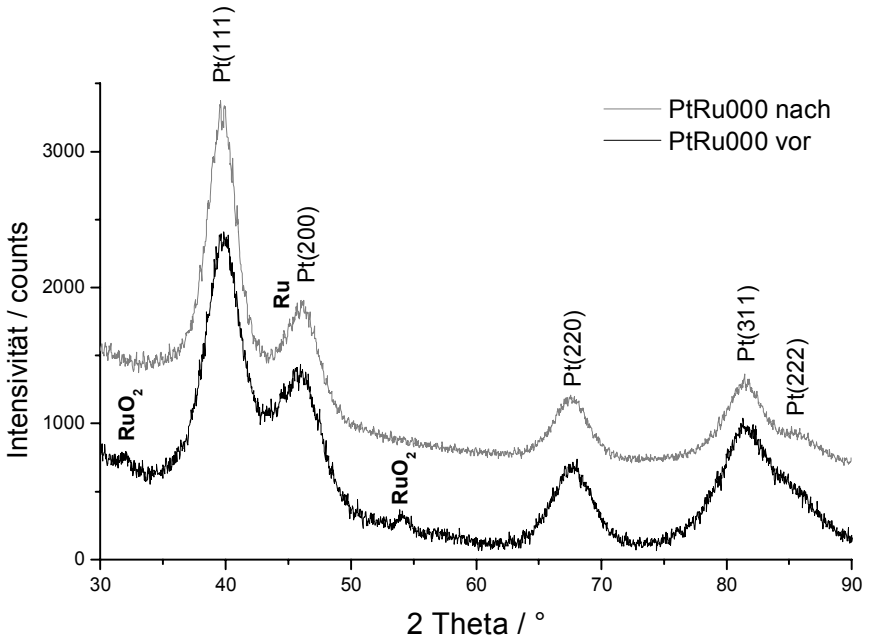
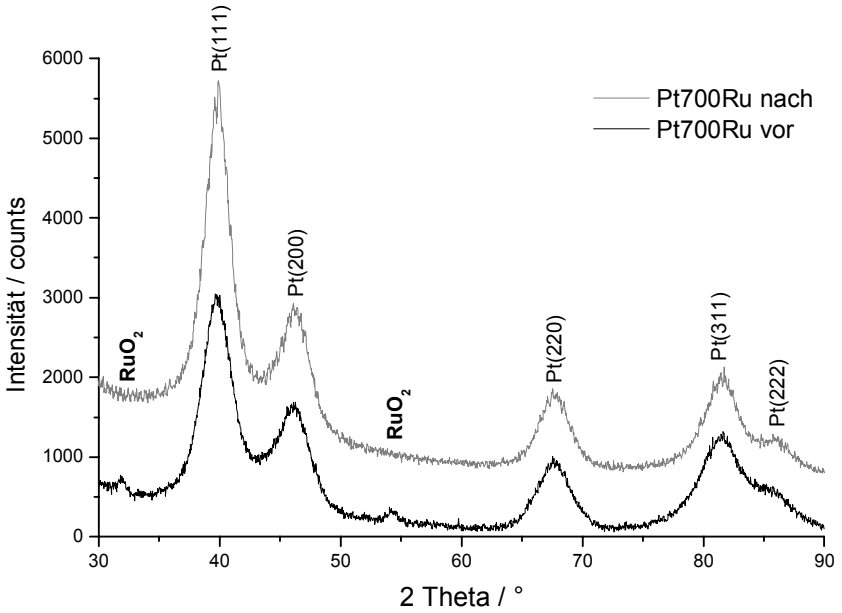
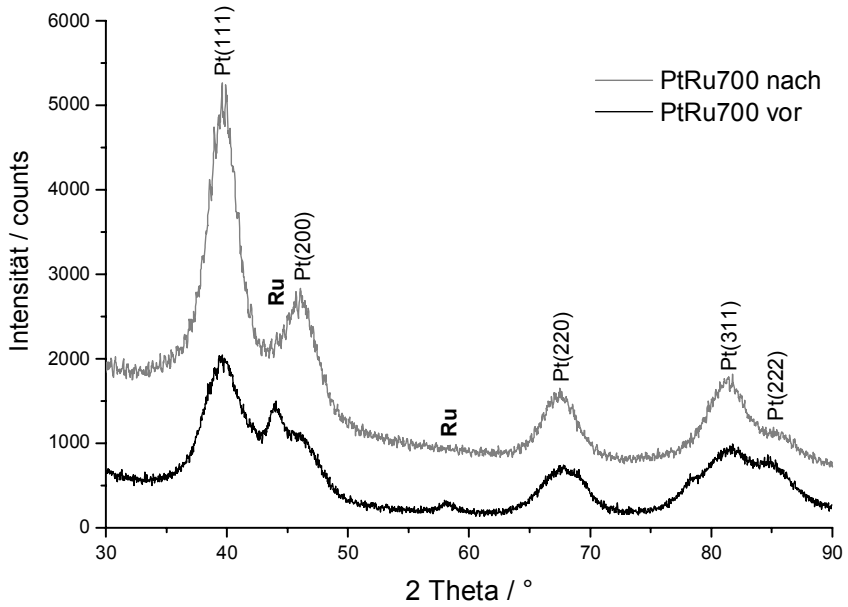


Abb. 6.6 Diffraktogramme von einer Mischung thermisch unbehandelter Pt-Ru Katalysatoren der Fa. E-TEK vor und nach Betrieb in einer Brennstoffzelle

Abbildung 6.7 zeigt ausgewählte Diffraktogramme von Mischkatalysatoren nach thermischer Behandlung bei 700 °C entsprechend für Platin und Ruthenium. Vor dem Betrieb zeigen beide Diffraktogramme Pt-Reflexe und mehr oder weniger ausgeprägte Ru-Reflexe. Nach dem Betrieb sind die Partikel gewachsen und das Rutheniumoxid müsste reduziert werden, was auch den Beobachtungen für die nicht temperaturbehandelten Katalysatoren (Abb. 6.6) entspricht. In Abbildung 6.7b werden für den Katalysator nach dem Betrieb nur Reflexe der kfz-Struktur und keine Ru-Reflexe mehr beobachtet. Es wird eine Reduktion von RuO_2 unter dem Betrieb in einer Brennstoffzelle vermutet, wie in der Literatur durch Viswanathan et. al [1] und Wieckowski et. al [2] beschrieben wurde.



a)



b)

Abb. 6.7 Diffraktogramme von ausgewählten Mischkatalysatoren nach Temperaturbehandlung bei 700 °C für Pt und unbehandeltes Ru (a) und bei 700 °C getempertes Ru unbehandeltes Pt (b) der Fa. E-TEK

In der Tabelle 6.3 sind die, durch die Rietveld-Verfeinerung erhaltenen, Gitterkonstanten und Partikeldurchmesser der untersuchten Mischkatalysatoren aufgelistet. Wie schon gezeigt wurde, steigt die Größe der Partikel. Die Ausnahme bildet Pt900Ru, was zum einen an der

Verfeinerung liegen kann, da die Diffraktogramme vor und nach dem Betrieb relativ breite Reflexe besitzen und das Verhältnis von Intensität zu Hintergrund klein ist. Anderseits führt die Rietveld Methode bei kleinen Kristalliten ohnehin zu großen Fehlern. Die Gitterkonstanten nach dem Betrieb sind bei allen Katalysatoren fast gleich aber kleiner als vor dem Betrieb. Dies läßt den Schluss einer Legierungsbildung zu. Die Aussage ist aber nur qualitativ zu verstehen, weil der Fehler bei ca. 0,02 nm bis 0,06 nm liegt.

Tab. 6.3 Gitterkonstanten und mittlere Partikelgrößen von Mischkatalysatoren, über Rietveld-Verfeinerung bestimmt; hdp-Struktur des Rutheniums tritt nach dem Betrieb nicht mehr auf.

Katalysator	Pt vor Betrieb (*kfz*)		Ru vor Betrieb (*hdp*)			Pt nach Betrieb (*kfz*)	
	a* / nm	D_{XRD} / nm	**a** / nm	**c** / nm	D_{XRD} / nm	**a**** / nm	D_{XRD} / nm
PtRu000	3,9238(7)	1,7±0,03	2,769(2)	4,036(7)	2,3±0,19	3,9071(6)	2,2±0,02
Pt500Ru	3,9177(5)	1,8±0,02	2,688(2)	4,288(7)	2,8±0,16	3,9174(3)	2,8±0,01
Pt700Ru	3,9197(5)	2,0±0,02	2,753(2)	4,023(8)	2,8±0,19	3,9101(5)	2,4±0,01
Pt900Ru	3,9154(3)	3,7±0,01	2,735(3)	4,046(8)	2,1±0,19	3,9168(5)	2,5±0,01
PtRu500	3,9221(6)	1,7±0,02	2,7186(6)	4,274(2)	3,3±0,05	3,9088(6)	2,2±0,02
PtRu700	3,9160(9)	1,7±0,03	2,7038(8)	4,283(2)	4,0±0,04	3,9137(7)	2,1±0,02
PtRu900	3,9226(8)	1,7±0,02	2,7052(7)	4,280(2)	5,1±0,02	–	–

* reines Platin

** PtRu-Legierung

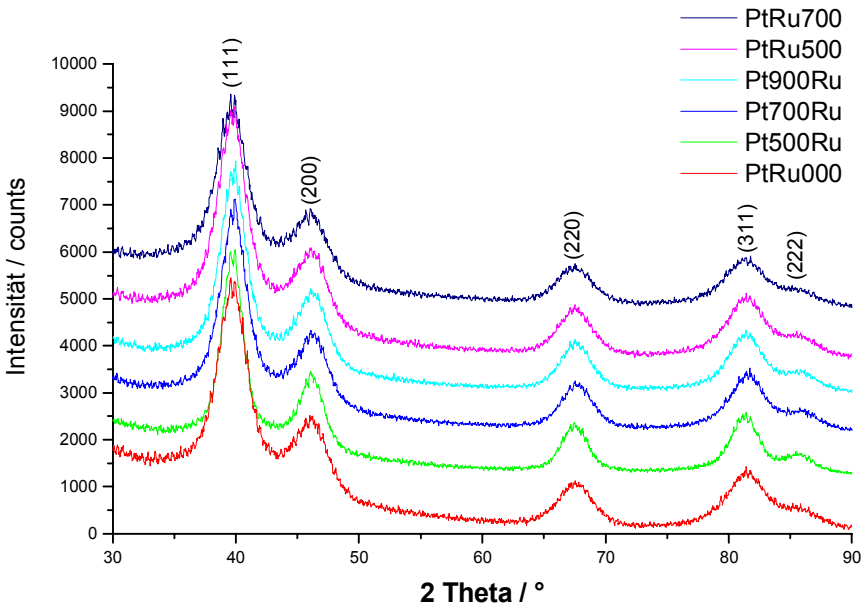


Abb. 6.8 Diffraktogramme von allen hergestellten Mischkatalysatoren nach dem Betrieb

Abbildung 6.8 stellt die Diffraktogramme von allen Mischkatalysatoren nach dem Betrieb dar. Es ist zu erkennen, dass die Katalysatoren nach dem Betrieb nur noch kfz-Strukur aufweisen und sich im Wesentlichen nur durch die Größe der Metallpartikel unterscheiden. Die Gitterparameter aller Mischungen sind nach dem Betrieb kleiner als für reines Platin. Die Verringerung ist aber relativ klein, und man kann nicht sicher stellen, dass es sich um eine Pt-Ru Legierungsbildung handelt. Da Ru in sauren Medien nicht so beständig ist wie Pt, kann auch eine größere Ru-Menge im Betrieb ausgelaugt (*geleached*) und aus der Zelle ausgespült worden sein. Eine sorgfältige Analyse des Abwassers mit einer geeigneten Methode könnte darüber Aufschuss geben.

6.1.4 Katalysatoren hergestellt über Alkohol-Reduktionssynthese – EspinaTek

6.1.4.1 XRD-Untersuchung von monometallischen Katalysatoren nach der Synthese

Die nach der Alkohol-Reduktionssynthese hergestellten Katalysatoren (Pt/C, Ru/C, Mo/C) besitzen relativ kleine Kristallitgrößen von ca. 2 nm. Die in Abbildung 6.9 dargestellten Diffraktogramme zeigen eine kfz-Struktur für Platin und eine hdp-Struktur für Ruthenium. Für Molybdän sind keine Reflexe zu beobachten, da Molybdän bzw. Molybdänoxid im Katalysaotr weitestgehend amorph ist. Allerdings wurde in einer EDX-Messung das Molybdänsignal beobachtet und somit seine Anwesenheit bzw. die korrekte Durchführung der Synthese bestätigt.

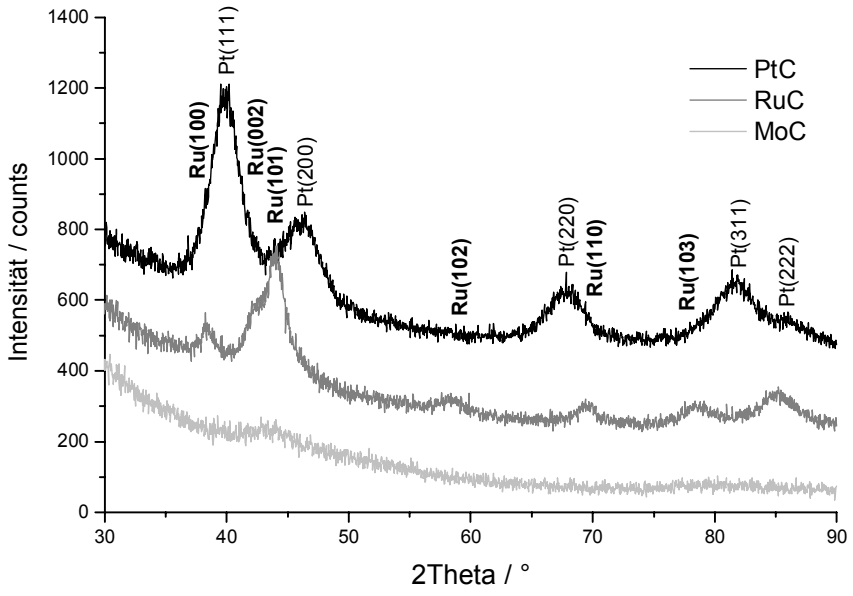


Abb. 6.9 Diffraktogramme der Einzelmetallkatalysatoren hergestellt über die Alkohol-Reduktionssynthese

6.1.4.2 Binäre und ternäre Katalysatoren vor und nach dem Betrieb

Mittels der Alkohol-Reduktionsmethode wurden auch binäre und ternäre Legierungskatalysatoren hergestellt. Weiterhin wurden auch Mischungen der EspinaTek-Katalysatoren präpariert. Diese wurden ebenfalls vor und nach Brennstoffzellenbetrieb charakterisiert. Der Einsatz von binären oder ternären Katalysatoren, die als Legierung hergestellt wurden, in einer Brennstoffzelle zeigte in der strukturellen Charakterisierung nur kleine Unterschiede in der Partikelgröße (Abb. 6.10).

Eine Mischung aller drei Komponenten Pt/C, Ru/C und Mo/C zeigt vor dem Betrieb Pt kfz- und Ru hdp-Reflexe. Nach Betrieb ist nur noch eine kfz-Phase zu beobachten, deren Reflexe zu geringfügig höheren 2θ-Werten verschoben sind (Abb. 6.11). Möglich ist eine teilweise Legierung von Pt und Ru. Zum Zustand des Mo lässt sich allein aus Röntgen-Beugungsmessungen keine Aussage treffen.

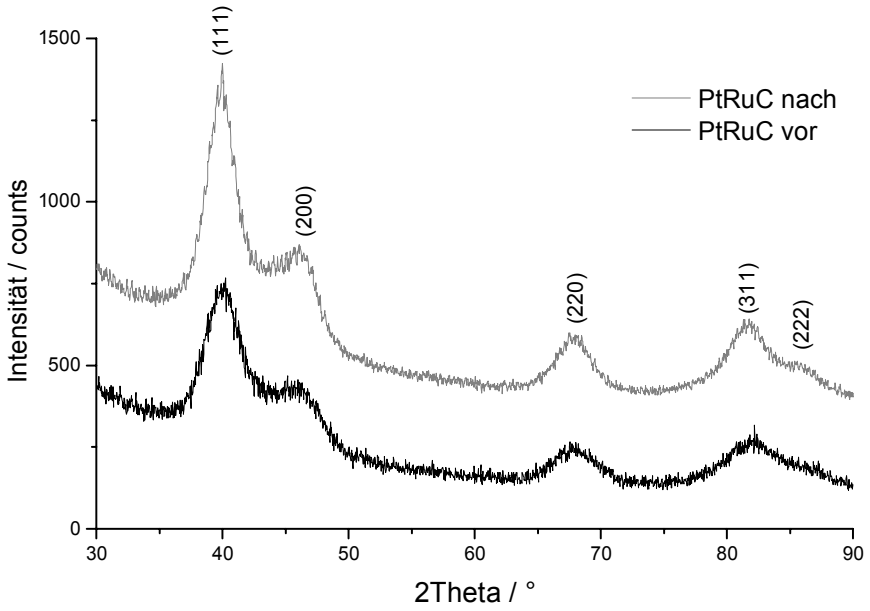


Abb. 6.10 Diffraktogramme von einer PtRuC-Legierung (EspinaTek) vor und nach dem Betrieb

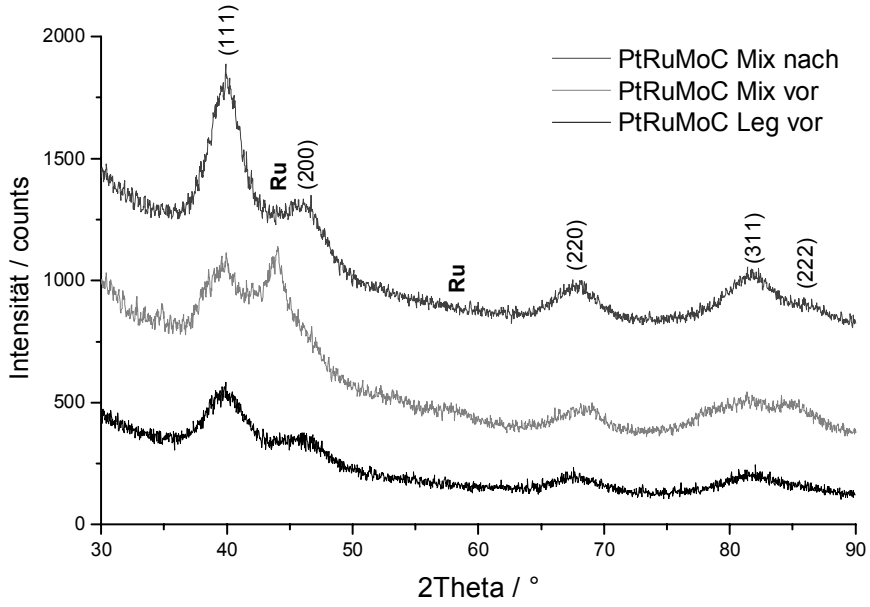
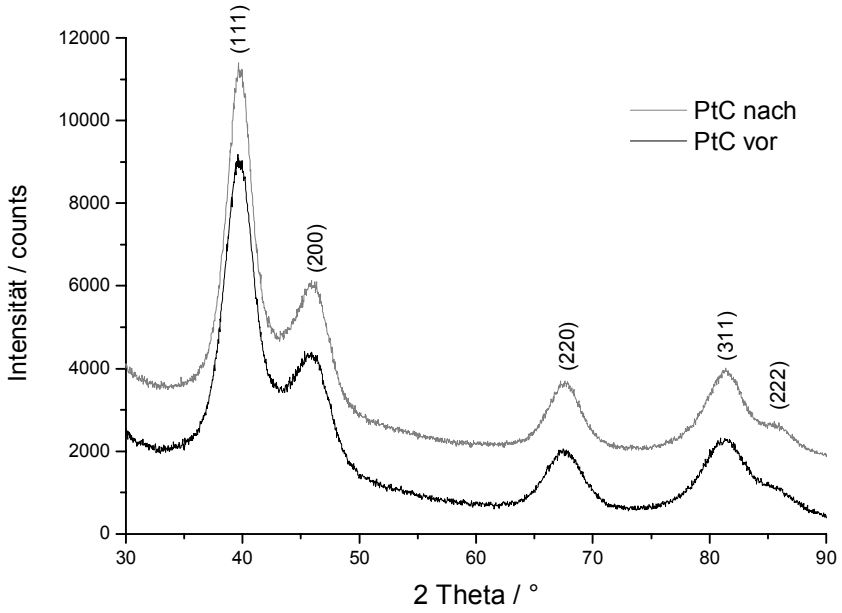


Abb. 6.11 Diffraktogramme von ausgewählten gemischten PtRuMoC-Katalysatoren (EspinaTek) und den entsprechenden Legierungen vor und nach dem Betrieb

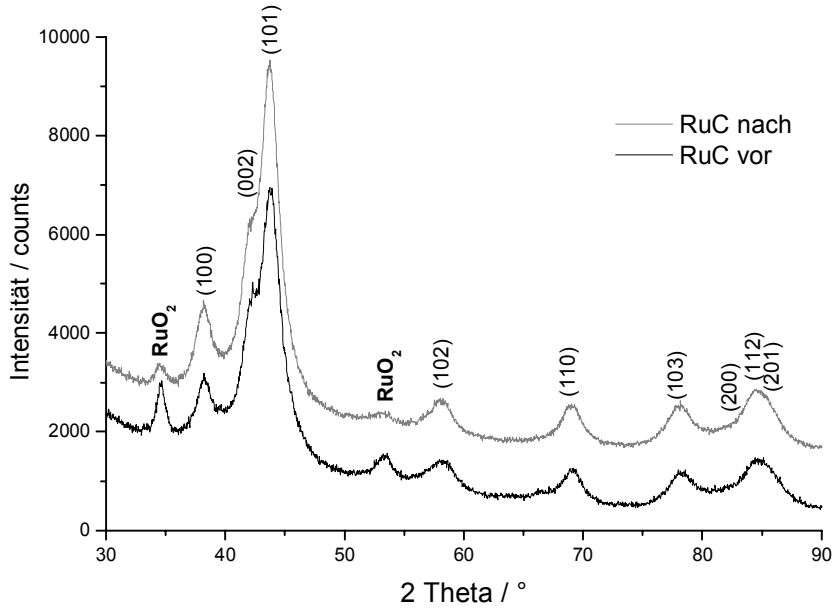
6.1.5 Behandlung des Katalysators (EspinaTek) in H_2-Atmosphäre

Die Katalysatoren aus der Alkohol-Reduktionssynthese wurden unter Wasserstoffatmosphäre bei 100 °C für unterschiedliche Zeiten getempert und danach auf Strukturänderungen untersucht. In Abbildung 6.12, 6,13 und 6.14 sind Diffraktogramme gezeigt, die vor und nach diesem Versuch aufgenommen wurden. Beim Pt-Katalysator sind die Partikel nach ca. 90 Minuten Behandlungszeit um ca. 0,3 nm gewachsen (Abb. 6.12). Größere Unterschiede sind in Abbildung 6.13 beim Ru-Katalysator zu sehen. Außer dem Partikelwachstum (nur um ca. 0,2 nm) ist vor allem die Reduktion von Rutheniumoxid zu beobachten. Eine Reduktion der stabilen Oxidphase schon bei 100 °C war nicht erwartet worden. Sie ist wahrscheinlich durch die geringe Partikelgröße begünstigt.



a)

Abb. 6.12 Diffraktogramme von Pt-Katalysator vor und nach der Behandlung im Ofen



b)

Abb. 6.13 Diffraktogramme von Ru-Katalysator vor und nach der Behandlung im Ofen

Der relative Unterschied findet sich bei den gemischten PtRu-Katalysatoren (Abb. 6.14 und Tab 6.4). Die Partikel mit kfz-Struktur des Platins wachsen (um ca. 0,4 nm) und die mit hdp-Struktur des Rutheniums werden kleiner (um ca. 0,1 nm, was aber im Fehlerbereich liegt). Deutlicher zu beobachten ist die Reduktion von Rutheniumoxid, wie bei den reinen Ru-Katalysatoren auch.

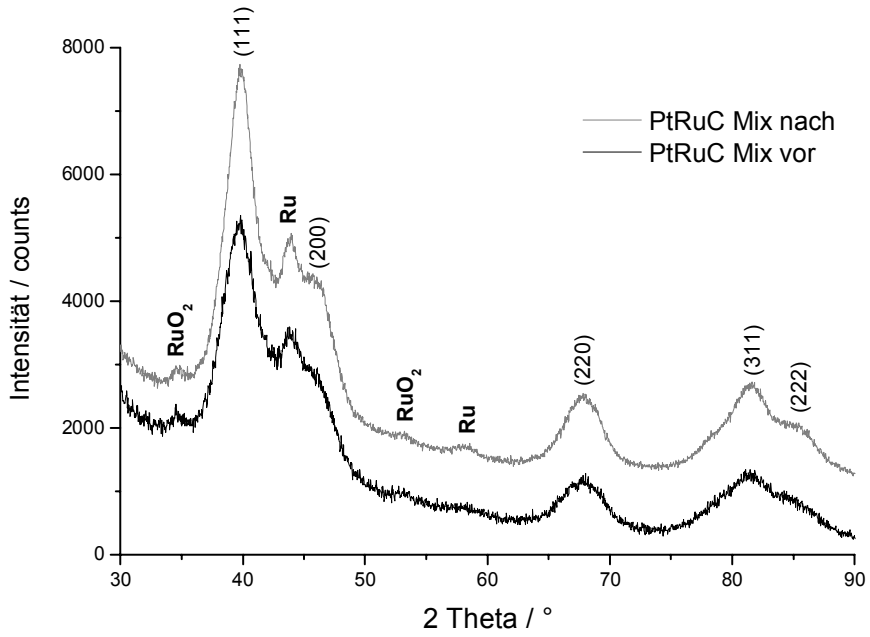


Abb. 6.14 Diffraktogramme des PtRu-Mischkatalysators vor und nach der Behandlung im Ofen

Anhand der qualitativen Auswertung der Messdaten kann eine Strukturänderung bereits nach 90 Minuten unter H_2-Atmosphäre bei 100 °C festgestellt werden. Diese Bedingungen entsprechen in etwa denen in der realen Zelle, allerdings ohne Feuchte und angelegtes Potential. Der Einsatz der Mischmetallkatalysatoren in der Zelle führt daher zur Legierungsbildung, erkennbar im Verschwinden der Ru- bzw. RuO_2 –Reflexe und Reflexverschiebung. D.h. Wasserstoffatmosphäre allein ist nicht ausreichend, um eine Legierungsbildung zu begünstigen. Außerdem kommt es nur unter elektrochemischen Bedingungen zum Auslaugen (*leaching*) der unedleren Komponente.

Tab. 6.4 Gitterkonstanten und mittlere Partikelgrößen des PtRu-Mischkatalysators, über Rietveld-Verfeinerung bestimmt, vor und nach dem Behandlung im Ofen

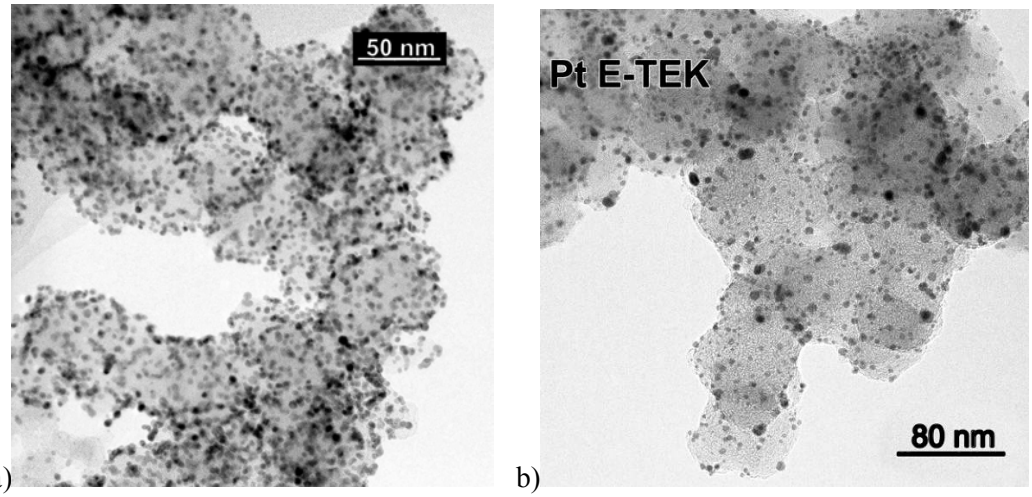
Katalysator	Pt-Phase (*kfz*)		Ru-Phase (*hdp*)		
	a / nm	D_{XRD} / nm	**a** / nm	**c** / nm	D_{XRD} / nm
vor	3,9262(8)	1,8±0,03	2,7140(8)	4,298(2)	3,3±0,04
nach	3,9239(6)	2,0±0,02	2,7174(6)	4,288(2)	3,2±0,04

6.2 Untersuchung verschiedener Katalysatoren im Transmissionselektronen-mikroskop (TEM)

Dieses Kapitel behandelt ausgewählte Bilder aus der TEM-Untersuchung verschiedener Katalysatoren. Einige werden mit kommerziell erhältlichen Katalysatoren verglichen.

6.2.1 Monometallische und binäre Katalysatoren mittels Alkohol-Reduktionssynthese

In Abbildung 6.15 und 6.16 sind TEM-Aufnahmen von monometallischen Katalysatoren gezeigt. Der mit der Alkohol-Reduktionssynthese hergestellte Pt-Katalysator ist relativ homogen auf dem Rußträger verteilt und weist Partikelgrößen von ca. 2,8 nm auf (Abb. 6.15a). Der hergestellte Katalysator ist vergleichbar mit einem kommerziellen Pt-Katalysator von E-TEK (Abb. 6.15b).



a) b)

Abb. 6.15 TEM-Aufnahme von Pt-Katalysatoren auf Ruß (Vulcan XC-72): a) Pt-Espinatek und b) Pt-E-TEK

In Abbildung 6.16 ist eine TEM-Aufnahme eines Ru-Katalysators dargestellt, der mit einer konventionellen (Abb. 6.16a) bzw. mit einer modifizierten (Abb. 6.16b) Synthese hergestellt wurde. Die Präparation der Ru-Katalysatoren über die Alkohol-Reduktionssynthese führt zur Bildung von Ru-Agglomeraten. Sie bestehen aus mehreren kleinen Partikeln mit einer Größe von ca. 2 nm, die heterogen verteilt sind. Um eine homogene Verteilung zu erhalten und die Partikelgröße zu variieren, wurden einfache Versuche mit Variation der Zeit oder Temperatur durchgeführt. Das Ergebnis einer Temperaturerniedrigung der Synthese um 5 °C und einer Zeitverlängerung um 30 Minuten ist in Abbildung 6.16b gezeigt. Die gebildeten Agglomerate sind zum großen Teil kugelförmig, die Ru-Partikel sind besser verteilt und es lassen sich

einzelne Teilchen erkennen. Über diese Versuche könnte ein unzureichender Einfluss von Zeit und Temperatur auf die Partikelgröße und Verteilung des Rutheniums berücksichtigt werden. Weiterhin müssen andere Parameter statt einfacher Zeit- oder Temperaturänderung variiert werden, wie z.B. der pH-Wert in der Syntheselösung.

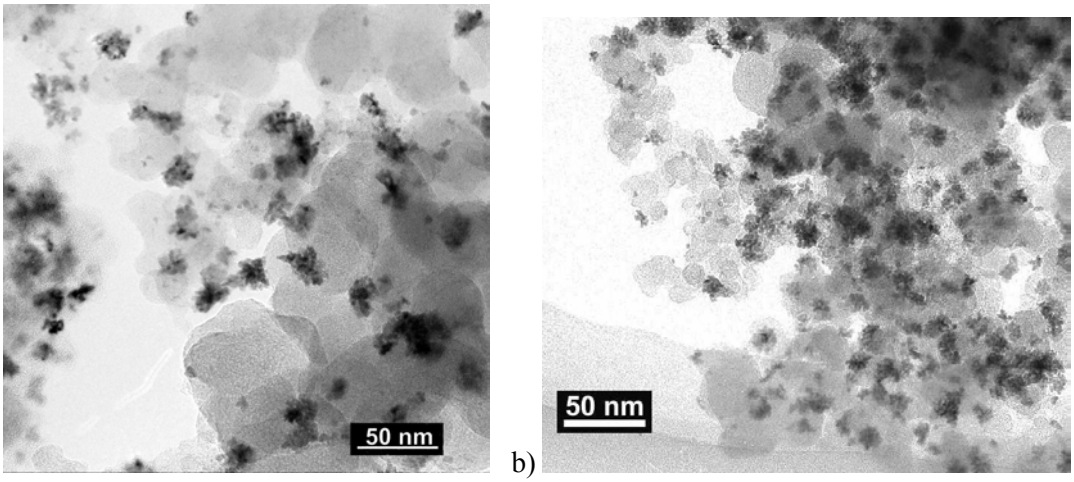


Abb. 6.16 TEM-Aufnahme von Ru-Katalysatoren konventionell hergestellt (a) und mit geänderter Reaktionszeit und Reaktionstemperatur (b)

In den Abbildungen 6.17 a und b sind legierte Katalysatoren dargestellt. Aus den Bildern ist die relativ homogene Partikelverteilung auf dem Rußträger und eine vergleichbare Partikelgröße der einzelnen Partikel ersichtlich. Dass die Stöchometrie dem Verhältnis 1:1 von Pt zu Ru und Pt zu Mo entspricht, ist in Tabelle 6.5 gezeigt. Es entspricht genähert der Synthesevorschrift.

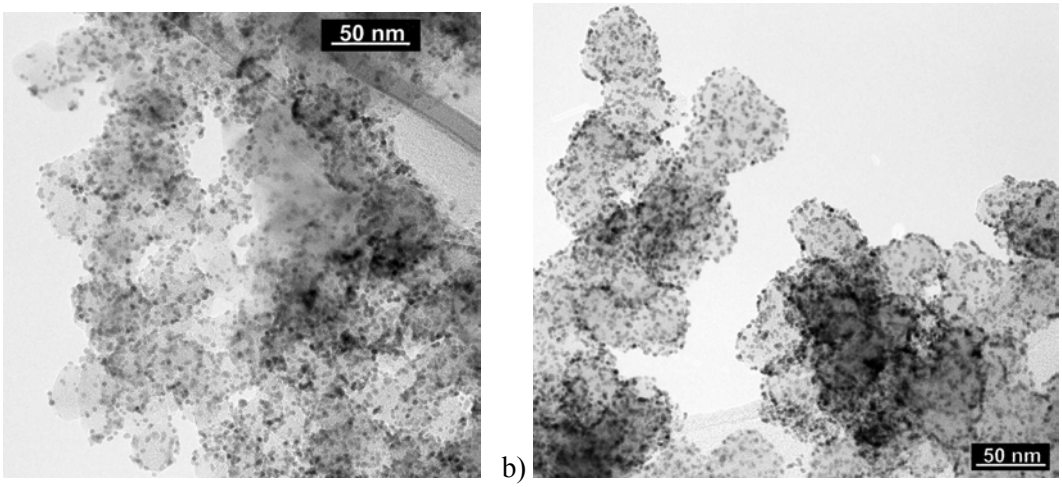


Abb. 6.17 TEM-Aufnahmen bimetallischer PtRu (a) und PtMo (b) Legierungskatalysatoren

Tab. 6.5 Ergebnisse der EDX-Messung von PtRu- und PtMo-Katalysatoren

Katalysator	Pt [%]	Ru [%]	Mo [%]
PtRu	52,3	47,7	–
PtMo	52,4	–	47,6

6.2.2 Ternäre Katalysatoren über Alkohol-Reduktionssynthese

Der Unterschied zwischen einem legierten und einem gemischten PtRuMo-Katalysator wurde schon in Kapitel 6.1.4.2 beschrieben. Der gemischte Katalysator besitzt nach dem Betrieb vergleichbare Partikeleigenschaften wie eine Legierung. Die Partikel sind relativ homogen auf dem Rußträger verteilt, sind sie aber minimal größer (Abb. 6.18).

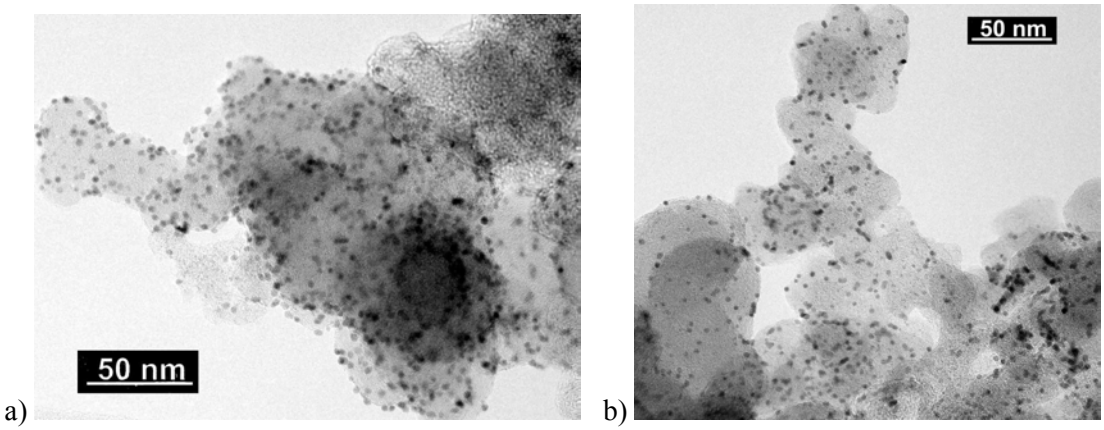


Abb. 6.18 TEM-Aufnahme einer PtRuMo-Legierung nach der Synthese (a) und einer PtRuMo-Mischung nach dem Betrieb (b)

Tab. 6.6 Ergebnisse der EDX-Messung (Mittelwert) von PtRuMo-Katalysatoren aus Abbildung 6.18

Katalysator	Pt [%]	Ru [%]	Mo [%]
PtRuMo Leg	34,75	29	36,25
PtRuMo Mix	45	28	27

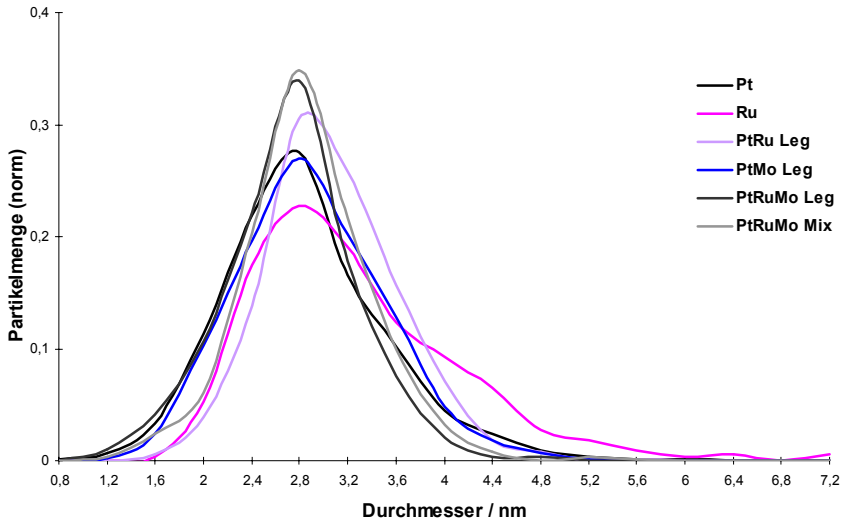


Abb. 6.19 Darstellung der aus TEM-Aufnahmen ermittelte Partikelgrößenverteilung der einzelnen Katalysatoren (Alkohol-Reduktionssynthese)

Aus den TEM-Bildern wurde über manuelles Auszählen eine Partikelgrößenverteilung ermittelt. Die in Abbildung 6.19 gezeigten Partikelgrößenverteilungen beweisen die Zuverlässigkeit der Alkohol-Reduktionssynthese hinsichtlich homogener Katalysatoren mit kleinen Partikeln. Die TEM-Ergebnisse sind bei den Partikelgrößen in guter Überstimmung mit den XRD-Untersuchungen. Weitere Untersuchungen sind allerdings für die Synthese von agglomerierenden Ru-Katalysatoren nötig, um die Bildung von Agglomeraten zu vermeiden.

6.2.3 Behandlung der Katalysatoren aus der Alkohol-Reduktionssynthese in einer Wasserstoffatmosphäre

Die Behandlung der Katalysatoren mit Wasserstoff bei 100 °C sollten die Bedingungen in einer realen Zelle simulieren. Die beobachteten Unterschiede in der Struktur erscheinen aber nicht so ausgeprägt wie für einen Katalysator nach mehrtägigem Betrieb. Die Zeit wie auch die Temperatur scheinen einen nicht unerheblichen Einfluss zu haben. Zu berücksichtigen ist die Wanderung des Platins, was zur Agglomeration des Katalysators auf nur einigen Rußträgerteilchen führt (Abb. 6.20). In Abbildung 6.21 für einen gemischten PtRu-Katalysator können sehr einfach die Pt- und die Ru-Phase voneinander unterschieden werden, wenn sie nebeneinander vorliegen. Die eine Phase zeigt homogen verteilte Pt-Teilchen und die zweite die für Ru typischen Agglomerate. Im Betrieb wandern die Pt-Partikel wahrscheinlich, allerdings legieren sie nur wenig mit Ru. Die Behandlung in einem Ofen entspricht demnach nicht den realen Zellbedingungen, deshalb müssen zusätzliche *in-situ* Untersuchungen zur Klärung von Strukturänderungen des Katalysators im Betrieb durchgeführt werden.

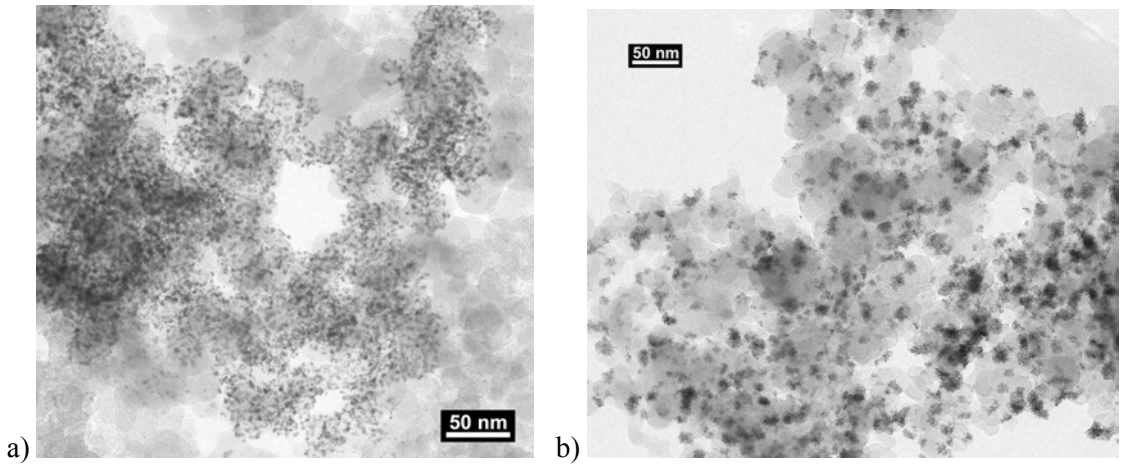


Abb. 6.20 TEM-Aufnahmen von a) Pt- und b) Ru-Katalysatoren nach der Behandlung in Wasserstoffatmosphäre

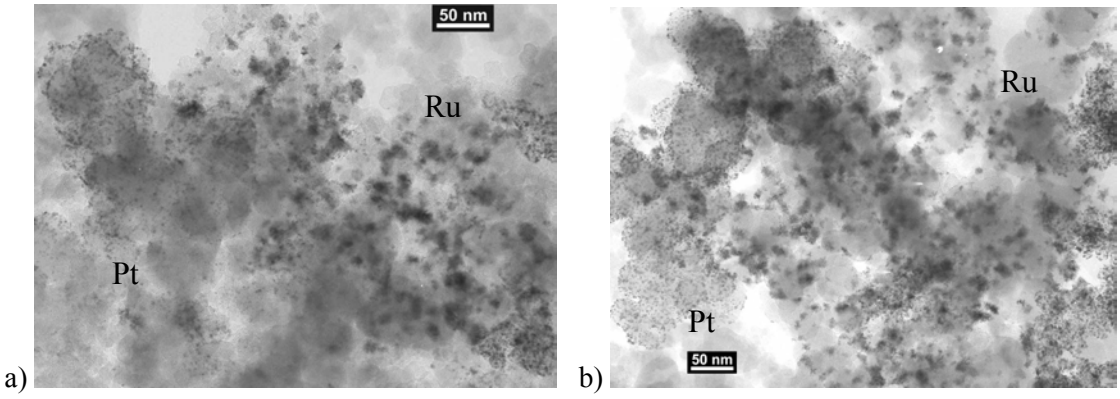


Abb. 6.21 TEM-Aufnahmen einer PtRu-Mischung vor (a) und nach (b) der Behandlung in Wasserstoffatmosphäre

6.3 Strom-Spannungsmessungen und elektrochemische Aktivität

6.3.1 Mischungs-Katalysatoren

Die Aktivität aller Katalysatoren wurde in einer realen Zelle durch Strom-Spannungsmessungen bestimmt. Die Zelle wurde zur Konditionierung mit einer bestimmten Vorlaufzeit (ca. 5 Tage) im H_2/O_2-Strom und bei maximaler Stromdichte betrieben. Danach wurden erste Messungen aufgenommen und jeder Katalysator mit verschiedenen Brennstoffen untersucht und mit anderen Katalysatoren verglichen. In Abbildung 6.22 sind die Strom-Spannungs-Kennlinien im H_2 Betrieb von zwei Mischungs-Katalysatoren zum Vergleich mit einem legierten PtRu-Katalysator der Fa. E-TEK dargestellt. Die gemischten Katalysatoren unterscheiden sich geringfügig aber hauptsächlich durch den Ohmschen Widerstand der MEA, was über einen Spannungsabfall (von 0,48 V/Acm^{-2} bis 0,93 V/Acm^{-2}) im Bereich von ca. 0,1 bis 0,7 A/cm^2 zu erkennen ist. Weiterhin ist der als Pt500Ru bezeichnete Katalysator aktiver. Diese Aussage wird über den Spannungswert im Aktivierungsbereich der MEA getroffen, d.h. bei einer Stromdichte von ca. 50 mA/cm^2. Im Vergleich zu dem kommerziellen Katalysator zeigen beide Mischungs-Katalysatoren höhere Aktivität und Stromdichten, ohne einen signifikanten Einfluss von Diffusion und dementsprechend einen schnelleren Spannungsabfall bei höheren Stromdichten aufzuweisen. Bei den Mischungs-Katalysatoren sinkt die Spannung linear mit steigender Stromdichte der Zelle.

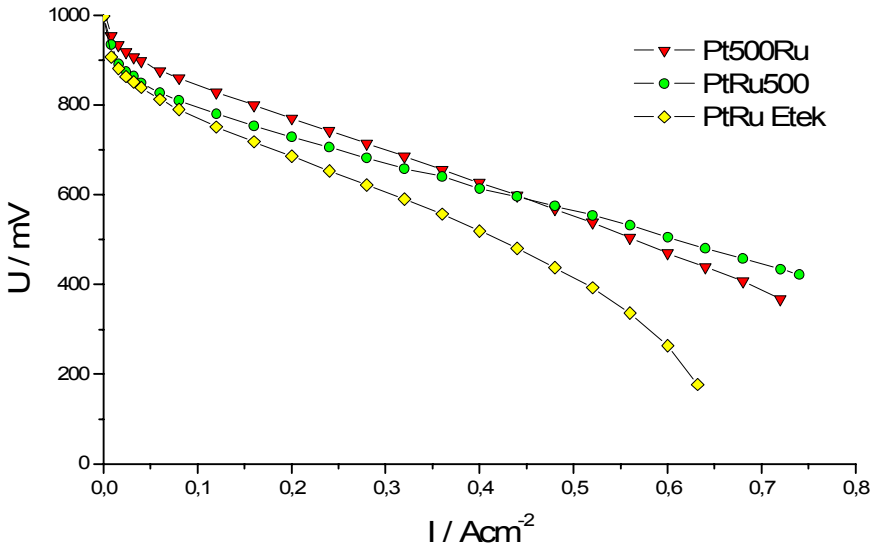


Abb. 6.22 Strom-Spannungskennlinien von zwei ausgewählten Mischungs-Katalysatoren im Vergleich mit einem kommerziellen PtRu-Katalysator im Wasserstoffbetrieb

Die relative Katalysatoraktivität wurde aus den gemessenen Strom-Spannungs-Kennlinien durch Vergleich mit dem Katalysator der Fa. E-TEK berechnet, wie in Kapitel 4.5 beschrieben. Die höchste Aktivität im Wasserstoffbetrieb wurde bei Katalysatoren beobachtet, deren einzelne Komponenten bei 500 °C behandelt wurden (Abb. 6.23). Messungen unter Verwendung von mit CO verunreinigtem Brennstoff zeigen die besten Ergebnisse für die Katalysatoren mit unbehandeltem Ru. Eine Zunahme des CO-Gehalts bis auf Werte von 150 ppm zeigt eine starke Beeinflussung (Spannungsabfall) von den bei 500 °C oder höher behandelten Katalysatoren. Diese Katalysatoren besitzen vermutlich wegen der größeren aktiven Teilchen eine kleinere aktive Oberfläche. Die Messungen im Methanolbetrieb zeigen relativ ähnliche Ergebnisse wie im Betrieb mit Wasserstoff und 75 ppm CO. Die Werte sind in Abbildung 6.23 nicht gut zu unterscheiden und sind deshalb zusätzlich in Tabelle 6.7 zusammengefasst.

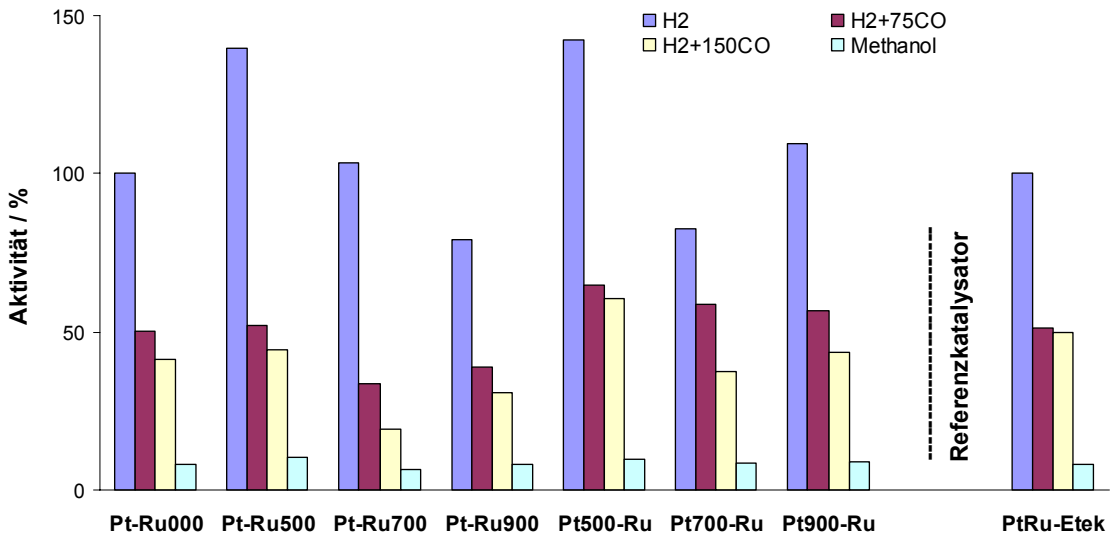


Abb. 6.23 Aktivität aller Mischungs-Katalysatoren für verschiedene Brennstoffe

Tab. 6.7 Aktivitätswerte der Mischungs-Katalysatoren für die Messungen im Methanolbetrieb

Katalysator	PtRu000	PtRu500	PtRu700	PtRu900	Pt500Ru	Pt700Ru	Pt900Ru	PtRu-E-TEK
Aktivität [%]	8,0	10,3	6,5	7,9	9,8	8,6	9,0	8,0

6.3.2 Katalysatoren aus der Alkohol-Reduktionssynthese (EspinaTek)

Abbildung 6.24 zeigt die gemessenen Strom-Spannungskennlinien von Katalysatoren, die mittels der Alkohol-Reduktionssynthese hergestellt wurden, im Vergleich mit einem kommerziellen PtRu-Katalysator der Fa. E-TEK. Die Katalysatoren besitzen höhere Aktivitäten als der kommerzielle Katalysator im Wasserstoffbetrieb (Abb. 6.25). Durch die Verwendung ternärer Systeme oder Katalysatoren, deren Anode als eine Doppelschichtelektrode aus zwei binären Katalysatoren hergestellt wurde, kann die Aktivität verbessert werden. Sehr große Unterschiede sind aber nur im Wasserstoffbetrieb zu beobachten. Bei der CO-Vergiftung des Brennstoffes ist die Aktivität bei allen Katalysatoren ungefähr vergleichbar, bis auf den ternären PtRuMo-Katalysator, der eine um ca. 30 % höhere Aktivität erreichte. Im Methanolbetrieb sind die Werte ebenfalls bei allen Katalysatoren relativ ähnlich, bis auf die um ca. 40 % höhere Aktivität der PtRu-Legierung (Tab. 6.8).

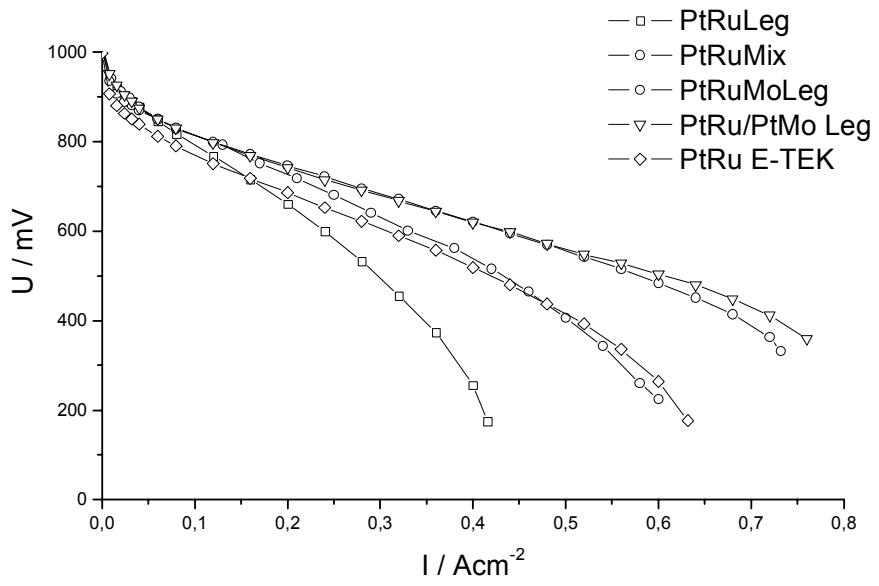


Abb. 6.24 Strom-Spannungskennlinien von ausgewählten Espinatek-Katalysatoren im Vergleich mit einem kommerziellen PtRu-Katalysator im Wasserstoffbetrieb

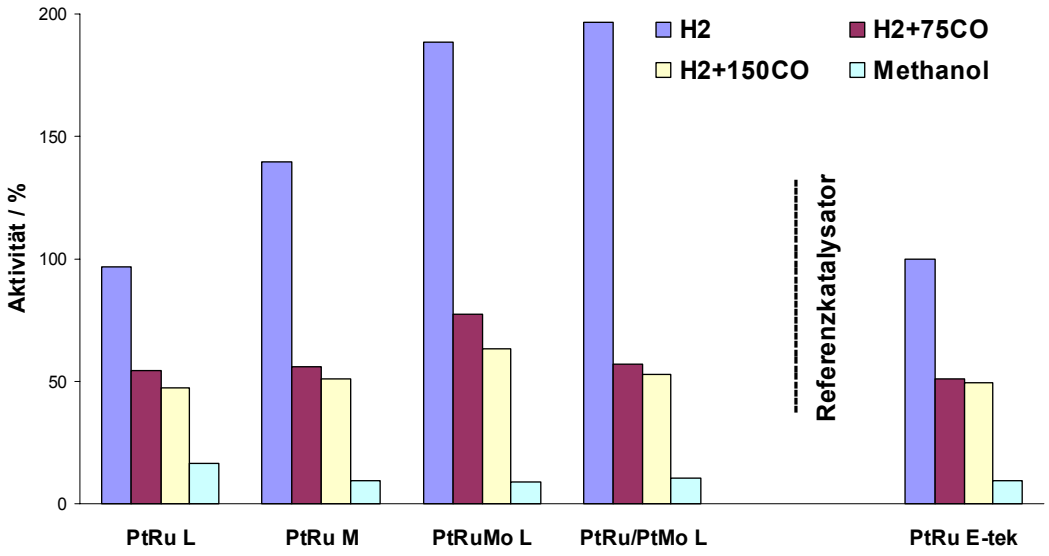


Abb. 6.25 Aktivität von ausgewählten Katalysatoren mit verschiedenen Brennstoffen, L und M bezeichnet entsprechend Legierung und Mischung

Tab. 6.8 Aktivitätswerte der Katalysatoren aus der Alkohol-Reduktionssynthese für die Messungen im Methanolbetrieb

Katalysator	PtRuLeg	PtRuMix	PtRuMoLeg	PtRu/PtMoLeg	PtRu-E-TEK
Aktivität [%]	16,4	9,6	9,0	10,6	9,2

6.4 Elektrochemische Impedanz Spektroskopie

Die Messungen wurden, wie in Kapitel 4.6 beschrieben, an allen hergestellten Mischungs-Katalysatoren durchgeführt. Jeder Katalysator wurde bei gleichen Bedingungen, d.h. Zelltemperatur, Gasdurchfluss, Feuchtigkeit, usw., bei verschiedenen Zellpotentialen mit Impedanzspektroskopie untersucht. Die Messungen wurden im Galvanostatik-Modus aufgezeichnet, um den Einfluss der Kathode zu vermeiden [3].

Abbildung 6.26 zeigt eine Korrelation zwischen Partikelgröße der Katalysatoren und dem Ohmschen Widerstand der Zelle, der dem Anstieg der UI-Kennlinie im linearem Bereich (ca. 0,1 bis 0,4 Acm^{-2}) entspricht. Man kann eine Zunahme des Widerstands (Summe von Ladungstransfer- und Elektrolytwiderstands) mit der Partikelgröße des Katalysators erkennen. Eine Erklärung kann eine Erniedrigung aktiver Katalysatoroberfläche mit Erhöhung des Durchmessers sein. Bei konstanter Katalysatormenge wird das Volumen größer und entsprechend die Oberfläche kleiner. Auf den UI-Anstieg hat der Elektrolytwiderstand auch Einfluss. Es wurde aber bei allen untersuchten Proben immer das gleiche Produkt verwendet und der Elektrolytwiderstand sollte für den Vergleich immer gleich bleiben.

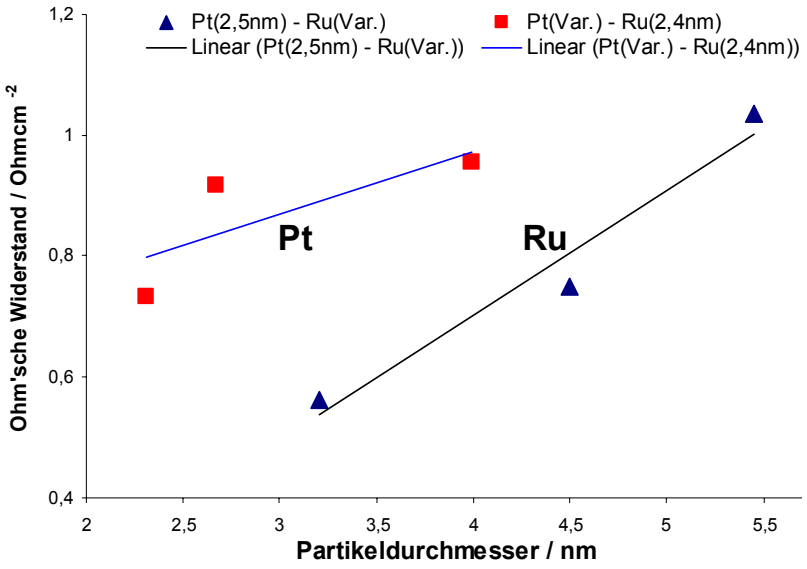


Abb. 6.26 Ohmscher Widerstand der Zelle als Funktion vom Durchmesser der Katalysatorpartikel bei konstanter Größe von Pt (2,5 nm) ▲ bzw. von Ru (2,4 nm) ■

Abbildung 6.27 zeigt die gemessene Impedanz eines Mischkatalysators im Wasserstoffbetrieb. Im oberen Bild ist der Impedanzbetrag $|Z|$ und im unteren Bild ist die Phase φ dargestellt. Die Impedanz bei Frequenzen über 100 Hz entspricht zum größten Teil dem Membranwiderstand in der Zelle und dem Widerstand der Leitungen. Bei einer Erhöhung des Potentials bzw. einer

Erniedrigung des Stroms der Zelle steigt die Impedanz bei niedrigen Frequenzen. Bei einer Potentialerhöhung steigt auch die Phase mit einer Verschiebung in Richtung niedrigerer Frequenzen. In diesem Fall kommt es zur Steigerung des Widerstands der Ladungsübertragung an der Elektrodenoberfläche und entsprechend steigt der Wert der Zeitkonstante ($\tau = R \cdot C$, bei konstanter Kapazität). Bei Potentialen über 800 mV ist der Bereich, in dem die Kinetik der Reaktionen eine große Rolle spielt, und die Impedanz von den Polarisations- und den Ladungsübertragungsreaktionen abhängig. Ab einem Zellpotential von 584 mV (0,4 Acm^{-2}) ist noch eine Zeitkonstante bei niedrigen Frequenzen zu beobachten. In diesem Frequenzbereich können nur langsame Prozesse gesehen werden, wie z.B. Diffusion an der Elektrodenoberfläche. Bei dem kleinsten Zellpotential ist die Phase sogar doppelt so groß als ihre Werte bei mittleren Frequenzen, d.h. die Diffusion ist relativ stark.

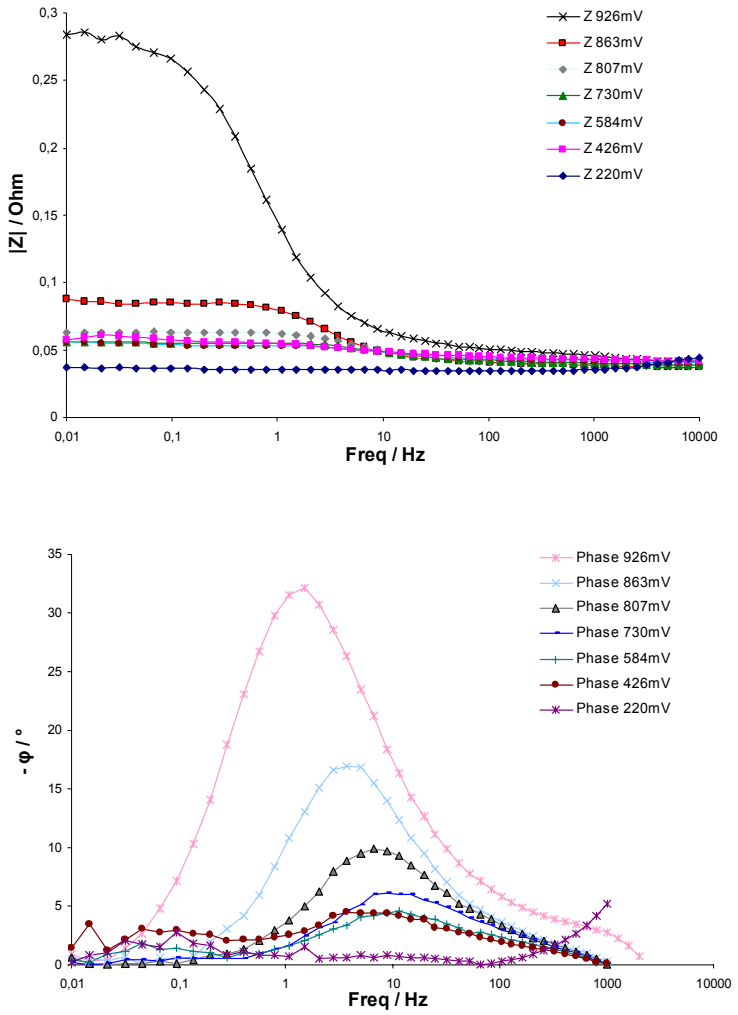


Abb. 6.27 Bode-Plot eines Pt500Ru-Mischkatalysators im Wasserstoffbetrieb, gemessen bei verschiedenen Zellpotentialen

In der Brennstoffzelle können verschiedene Prozesse auftreten, die normalerweise im Bereich niedriger Frequenzen zu beobachten sind, wie z.B. Diffusionsprozesse. Um einzelne Prozesse und Reaktionen besser unterscheiden zu können, werden die Messungen in einem Nyquist-Plot gezeichnet. In dem Nyquist-Plot können die Reaktionen bzw. Prozesse als Halbkreise gesehen werden, wie z.B. die begrenzte Diffusion im niedrigen Frequenzbereich oder die unbegrenzte Diffusion als eine Gerade mit einer Steigung von 1. Der Bode-Plot kann für die Verhaltensbeschreibung von frequenzabhängigen elektrochemischen Systemen benutzt werden, weil die Frequenz im Nyquist-Plot nicht gezeigt wird.

In Abbildung 6.28 sind Impedanzmessungen einer Zelle mit einem Mischkatalysator dargestellt, die bei Versorgung der Brennstoffzelle mit verschiedenen Brennstoffen und bei gleichem Potential aufgenommen wurden. Man sieht, dass die Impedanz sich stark unterscheidet und mit Zunahme der CO-Vergiftung größer wird, was als Zunahme blockierter Katalysatoroberfläche beschrieben werden kann. Durch CO-Vergiftung gibt es immer weniger Katalysatorpartikel, die für interne Prozesse dienen, dadurch wird die Ladungsübertragung verhindert. Die Impedanz im Methanolbetrieb wird nicht ganz gezeigt, weil sie über 10 mal größere Werte als bei anderen Brennstoffen hat. Zu berücksichtigen in Abbildung 6.28 sind positive Werte im Imaginärteil der Impedanz bei niedrigen Frequenzen, die meistens bei einer Katalysatorvergiftung durch CO zu beobachten sind.

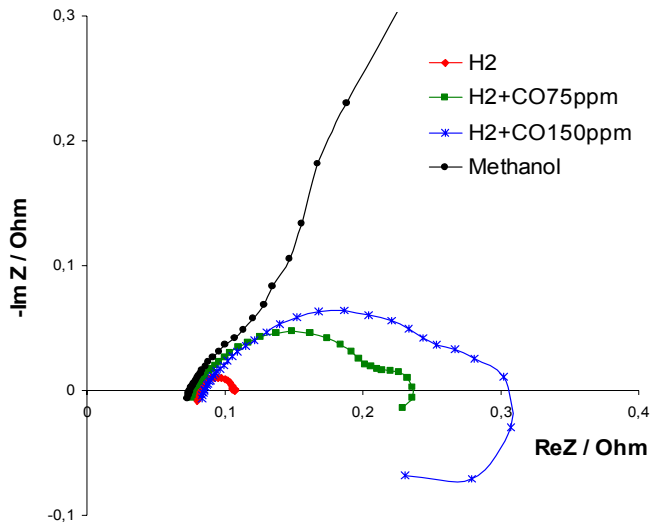


Abb. 6.28 Nyquist-Plot eines PtRu900-Mischkatalysators bei einem Zellpotential von ca. 500mV, gemessen mit verschiedenen Brennstoffen

In Abbildung 6.29 sind Messungen der ausgewählten Mischkatalysatoren, die im Wassrstoffbetrieb betrieben wurden, dargestellt. Die Messungen zeigen relativ große

Unterschiede der Impedanz. Es ist zu beobachten, dass die Impedanz mit der Zunahme der Partikelgröße auch größer wird. Das liegt wahrscheinlich daran, dass die aktive Oberfläche entsprechend kleiner wird und dadurch auch interne Prozesse verhindert. Aus den dargestellten Messungen kann der Unterschied zwischen Katalysatoren durch Änderung des Durchtrittswiderstands und unterschiedlichen Einfluss der Diffusion beschrieben werden. Die kleinste Impedanz besitzt der Mischkatalysator mit behandeltem Ru. Die gemessene Impedanz steigt mit der Partikelgröße, ist aber bei Katalysatoren mit behandeltem Pt größer. Das liegt wahrscheinlich in der höheren Aktivität des Pt als Ru, und ist auf eine entsprechend kleinere gesamte Fläche dieses Katalysators zurückzuführen. Im Fall der Katalysatoren mit behandeltem Ru spielt die geänderte Fläche von Ru eine kleinere Rolle. Komplizierter ist die Erklärung der größten gemessenen Impedanz für den PtRu-Katalysator, der aus zwei unbehandelten Monokatalysatoren besteht. Als Vermutung kann man vorschlagen, dass bei allen anderen Katalysatoren, die temperaturbehandelt wurden, die Behandlung entsprechend zur Verbesserung des Katalysators führte. Um die Spektren besser vergleichen zu können, wurden die Messungen auf der x-Achse entsprechend verschoben, d.h. der Anfang des Spektrums ist immer im gleichen Punkt auf dieser Achse.

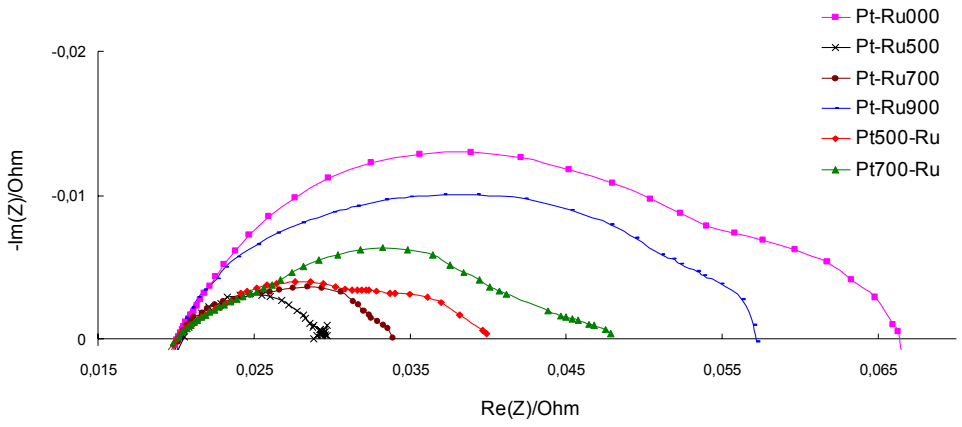


Abb. 6.29 Nyquist-Plot verschieder Mischkatalysatoren im Wasserstoffbetrieb bei einem Zellpotential von ca. 450mV

Für die Simulation der EIS-Messungen ist es notwendig, ein Modell zu finden, das möglichst gut die Zellreaktionen bezeichnet. Es sollte aber auch relativ einfach sein, weil nicht alle Elemente in gleicher Weise das gemessene Spektrum beeinflussen bzw. nicht alle in gleicher Weise zu berücksichtigen sind. Bei der Anpassung wurden die in Kapitel 5.4 beschriebenen Modelle verwendet und modifiziert. Am Beispiel von Messungen im Wasserstoffbetrieb sind die in Abbildung 6.30 dargestellten Modelle untersucht. Zuerst wurde ein einfaches Modell (Abb. 6.30a) mit zwei Zeitkonstanten für beide Elektroden, mit einem Elektrolytwiderstand und

mit einer Induktivität für die Messleitungen untersucht. In der Simulation wurde die Kapazität *C* in der Elektrodenzeitkonstanten durch ein *constant phase element* (*CPE*) auf Grund der porösen Elektrodenstruktur ersetzt. Die Zeitkonstante entspricht hauptsächlich einem Ladungstransfer durch die Doppelschicht zwischen der Elektrodenoberfläche und dem Elektrolyt. Sie besteht aus einem Ladungstransferwiderstand (R_k, R_a) und einem *constant phase element* (CPE_k, CPE_a), entsprechend von der Kathode bzw. der Anode. Das erste Modell wurde durch Einführung der Porosität für jede Elektrode modifiziert (Abb. 6.30b). Das dritte Modell (Abb. 6.30c) entspricht dem Modell aus Abbildung 6.30a mit einer zusätzlichen Zeitkonstante, die einer Diffusion (*R1*) entspricht [4].

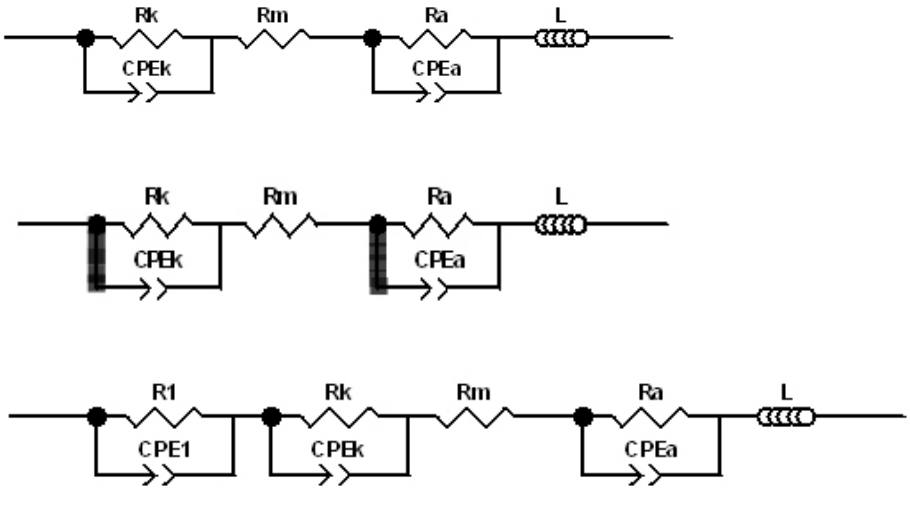


Abb. 6.30 EIS-Modelle für die Messungen im Wasserstoffbetrieb: mit zwei (a und b) und drei (c) Zeitkonstanten und mit zwei Zeitkonstanten und zusätzlicher Berücksichtigung der Porosität der Elektroden

Tab. 6.9 Fit-Werte für die Modellen aus der Abbildung 4

	Modell „a“		Modell „b“		Modell „c“
L [μH]	1,424	-	1,472	-	1,445
R_k [mΩ]	8,624	-	8,377	-	6,079
CPE_k [F]	3,707	-	4,339	-	1,161
CPE_k-Exp.	0,796	-	0,819	-	0,603
R_m [mΩ]	57,68	-	56,93	-	57,43
R_a [mΩ]	4,655	-	4,507	-	5,494
CPE_a [F]	0,785	-	1,014	-	1,014
CPE_a-Exp.	0,825	-	0,852	-	0,691
	Porosität		-	R_1 [mΩ]	2,622
	Por_k [mΩ]		1,324	CPE_1 [F]	1,302
	Por_a [mΩ]		2,057	CPE_1-Exp.	0,739

In der Tabelle 6.9 sind die Werte aus der Simulation eines PtRu700 Katalysators mit in Abbildung 6.30 gezeigten Modellen aufgelistet. Bei der Anpassung hat χ^2 einen Wert von ca. $2 \cdot 10^{-4}$. Man kann leicht sehen, dass sich bei dem Modell mit drei Zeitkonstanten der Widerstand bzw. die Kapazität auf zusätzliche Elemente (R_1, CPE_1) verteilt. In der weiteren Arbeit wurden bei Messungen im Wasserstoffbetrieb nur Modelle mit zwei bzw. mit drei Zeitkonstanten verwendet. Meist war das erste Modell vollkommen ausreichend (Abb. 6.30a), manchmal musste aber auch das zweite bzw. dritte Modell verwendet werden, um bessere Ergebnisse bei höheren Stromdichten zu bekommen, wobei die Diffusion auch eine gewisse Rolle spielt. Abbildung 6.31 zeigt eine Messung und die durchgeführte Modell-Simulation. Man kann eine relativ gute Modellanpassung (grüne Linie) zu der Messung (rote Linie) erhalten. Bei der Impedanzspektroskopie muss aber klar gesagt werden, dass es unmöglich ist, mit nur einem Modell alle Messungen interpretieren zu können. Abhängig davon, bei welchem Zellpotential bzw. Stromdichte der Zelle gemessen wurde, werden einige Reaktionen stärkeren Einfluss haben und in der Messung stärker zu sehen sein.

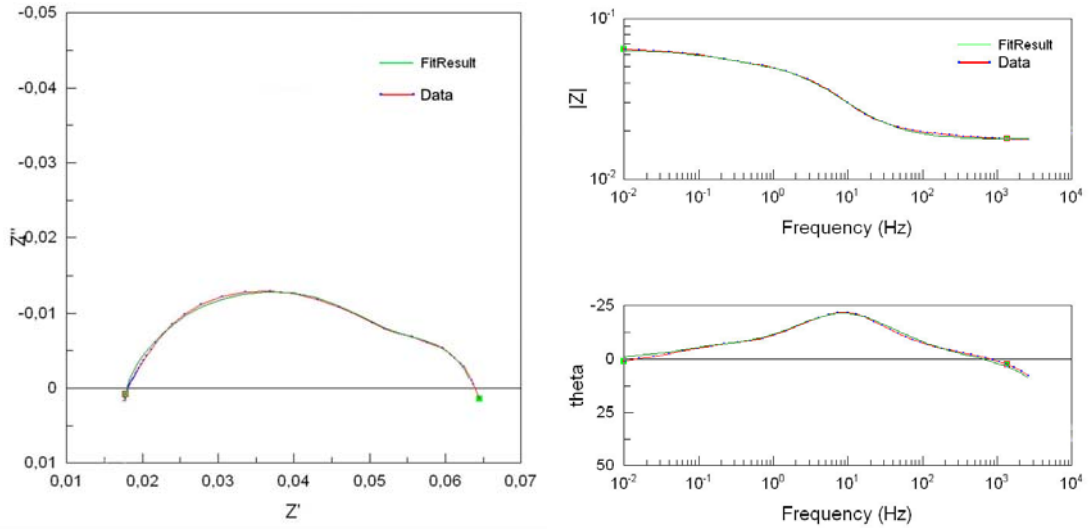


Abb. 6.31 Messdaten und entsprechende Anpassung im Nyquist-Plot (links) und im Bode-Plot (rechts), es wurde ein Modell mit nur zwei Zeitkonstanten verwendet

Die Katalysatoren wurden bei mittleren Stromdichten untersucht, um den Einfluss der Diffusion auf die Messung zu minimieren, die in der Praxis ab ca. 0,4 Acm^{-2} stattfindet [5]. Die in Abbildung 6.32 gezeigten Messungen können relativ gut an das einfache Modell (Abb. 6.30a) angepaßt werden, bis auf die Messungen bei einem Zellpotential von 584 mV (0,4 Acm^{-2}) bzw. von 426 mV (0,6 Acm^{-2}), die einen zusätzlichen Halbkreis bei niedrigen Frequenzen besitzen. Die Messungen in diesem Bereich sind wegen ihrer Qualität schwieriger zu fitten. Das liegt daran, dass jeder Messpunkt eine gewisse Zeit benötigt, die aber relativ lang ist (z.B. 3

Messperioden mal 100 Sekunden bei 10 mHz) und der Zellenzustand in der Zwischenzeit sich ändern kann, weil z.B. eine Veränderung der Impedanz-Spektren durch die Befeuchtung oder Heiztemperaturänderung der Zelle möglich ist. Es kann sich z.B. der Membranwiderstand erhöhen.

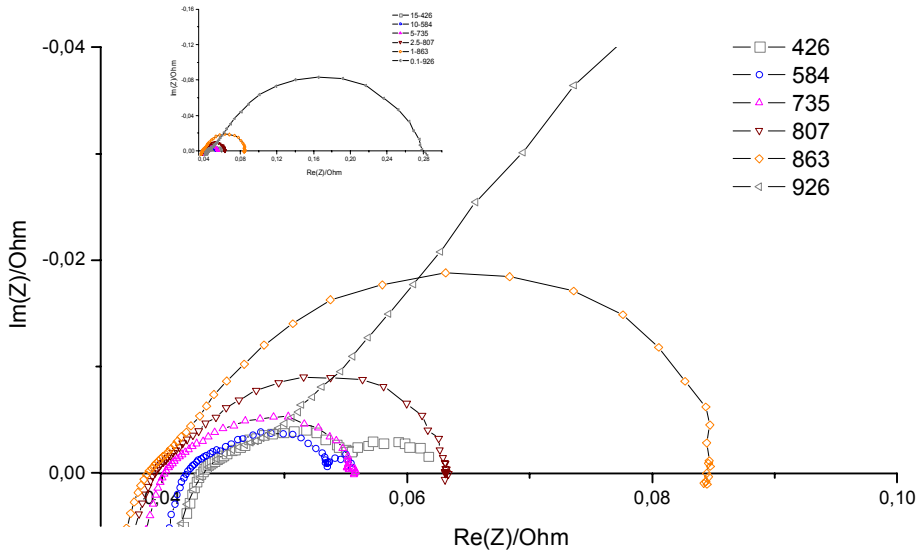


Abb. 6.32 Nyquist-Plot eines Pt500Ru-Mischkatalysators im Wasserstoffbetrieb, gemessen mit Variation der Stromstärke bzw. des Zellpotentials

Bei der Simulation der Messungen, die im Reformatbetrieb durchgeführt wurden, wurde das Modell aus Abbildung 6.33 verwendet. Die Bedeutung der Elemente R1 und CPE1 ist im Kapitel 5.4.2.2 beschrieben.

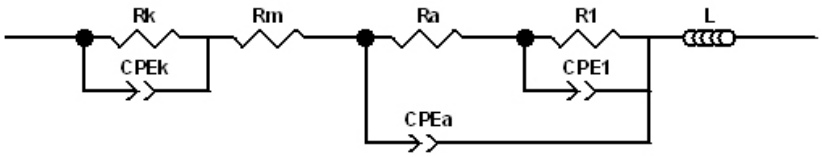


Abb. 6.33 EIS-Modell für die Messungen im Reformatbetrieb

Die gemessene Impedanz im Reformatbetrieb (75 ppm CO) unterscheidet sich im Vergleich zu Messungen im Wasserstoffbetrieb relativ stark, z.B. ist sie bei einem Zellpotential von ca. 860 mV fast doppelt so groß. Das liegt an der Katalysatorvergiftung durch CO-Adsorption an der Elektrodenoberfläche, was zur Verlangsamung der Elektrodenkinetik führt. Die Katalysatorpartikel werden von CO blockiert, und entsprechend steigt die Impedanz je mehr Katalysator blockiert wird, desto größer wird die gemessene Impedanz. Bei manchen

Katalysatoren wurde eine positive Impedanz (Induktivität) beobachtet und in diesem Fall wurde ein Modell mit einer Induktivität verwendet (Kapitel 5.4.2.3). In der Praxis kann dieses Phänomen durch Adsorptionprozesse bzw. als Relaxation an der Elektrodenoberfläche beschrieben werden (Oxidation von Pt–CO_{ads} durch Ru–OH_{ads}). Wie man in Abbildung 6.34 sehen kann, ist die Impedanz bei 355 mV größer als bei höheren Zellpotentialen. Der Kreis kann dabei sowohl einer CO-Vergiftung bzw. einem Einfluss von Diffusion entsprechen. Es ist z.B. möglich, dass bei niedrigen Potentialen weniger CO adsorbiert ist, während bei höheren Zellpotentialen CO schon zu CO_2 reagieren kann. Dadurch ist die CO-Vergiftung bei mittleren Potentialen am größten.

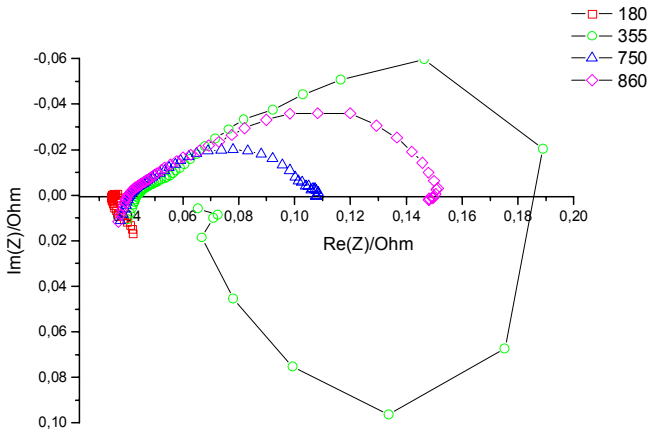


Abb. 6.34 Nyquist-Plot eines Pt500Ru Mischkatalysator im Reformatbetrieb (H_2 + 75 ppm CO), gemessen mit Variation der Stromstärke bzw. des Zellpotentials

Abbildung 6.35 zeigt die berechnete Werte der Impedanzelemente (R_{ct}, CPE_{dl}, *R1* und *CPE1*). Man kann sehen, dass bei Mischungen mit behandeltem Pt-Katalysator der Durchtrittswiderstand (R_a bzw. R_{ct}) größer bei Zunahme der Partikeldurchmesser wird. Man sollte sich nur merken umgekehrte Korrelation, d.h. so größer der Widerstand desto schlechter Katalysator. An diese Stelle können die Widerstände mit der Aktivität verglichen werden und mehr oder weniger hängen die zusammen. Bei den anderen Elementen kann keine Aussage gegeben werden, weil keine Korrelation zu beobachten ist. Die Werte von CPE1 unterscheiden sich fast nicht während die Werte von R1 erhebliche Unterschiede aufweisen. Bei diesen beide Elementen kann es an der Messungsqualität liegen, da die zu niedrigen Frequenzen zu sehen sind.

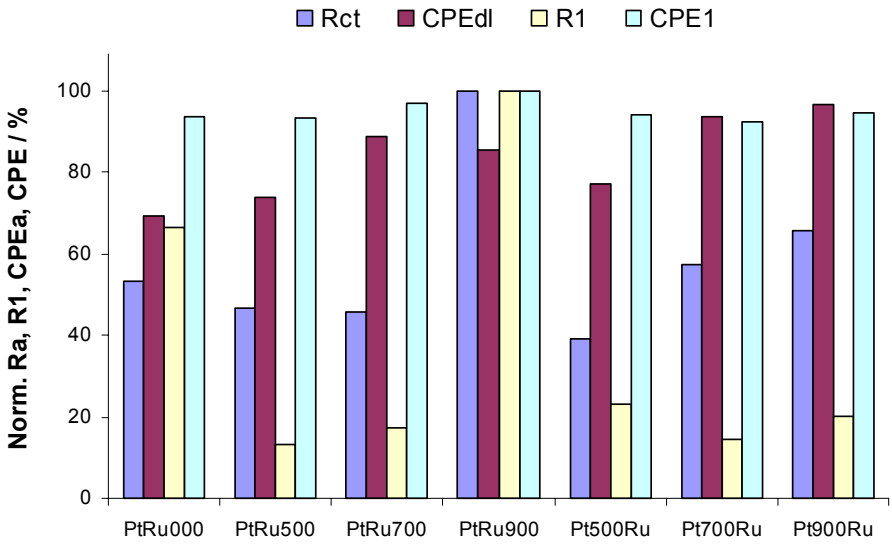


Abb. 6.35 Die Werte aus der Simulation der untersuchten Mischkatalysatoren im Reformatbetrieb (H_2 + 75 ppm CO), gemessen bei ca. 750 mV

Bei den Messungen im Reformatbetrieb mit 150 ppm CO ist die Impedanz nicht viel größer als mit 75 ppm CO. Zu beobachten sind größere Halbkreise der Induktivität, die schon bei viel kleineren Stromdichten gemessen wurden. Ähnlich wie mit 75 ppm CO nimmt der Durchtrittswiderstand (R_{ct}) der Zelle mit Zunahme der Partikelgröße zu. Andere Werte aus der Anpassung können relativ gut mit der Aktivität des Katalysators verglichen werden.

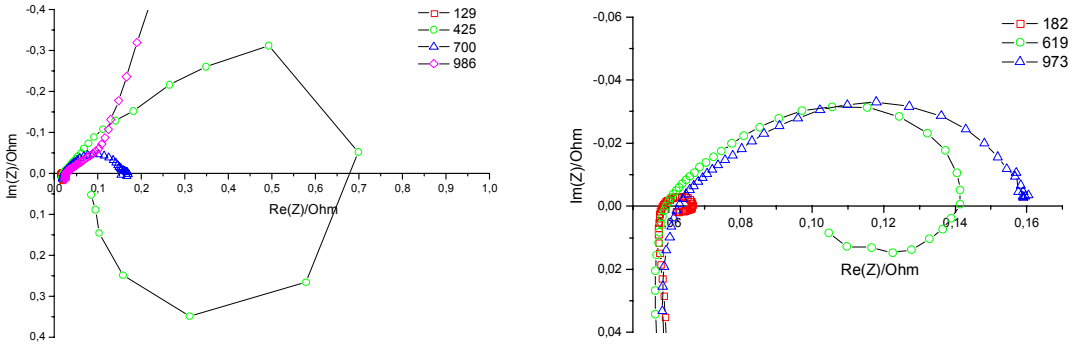


Abb. 6.36 Nyquist-Plot eines PtRu000 (links) und PtRu700 (rechts) Mischkatalysator im Reformatbetrieb (H_2 + 150 ppm CO), gemessen mit Variation der Stromstärke bzw. des Zellpotentials

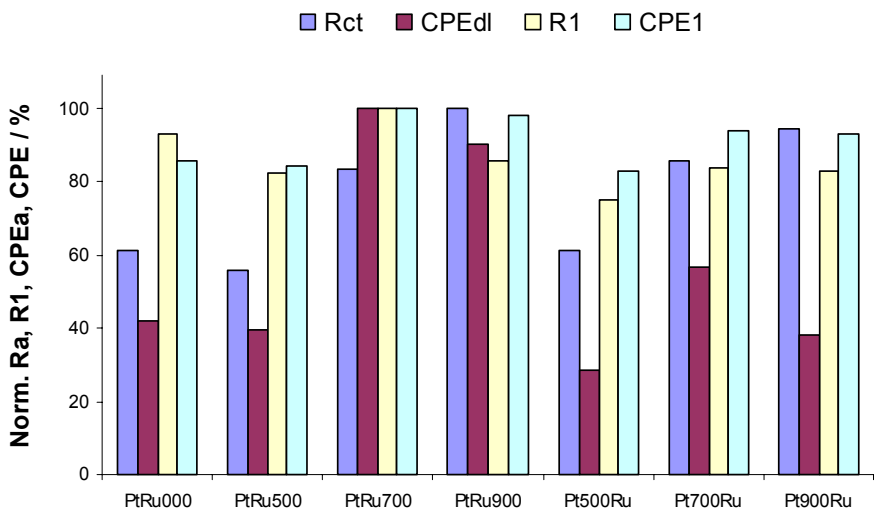


Abb. 6.37 Die Werte aus der Simulation der untersuchten Mischkatalysatoren im Reformatbetrieb (H_2 + 150 ppm CO), gemessen bei ca. 720 mV

Die Auswertung von Impedanzmessungen, die im Methanolbetrieb durchgeführt wurden, muss anders als im Wasserstoffbetrieb betrachtet werden. Man benötigt ein modifiziertes Impedanzmodell der Zelle, um die Unterschiede besser beschreiben zu können. Bei hohen Frequenzen ist der Einfluss von Ohmschen Prozessen zu beobachten, wie z.B. ionischer Widerstand des Elektrolytes. Mittlere Frequenzen entsprechen kinetischen Prozessen der Elektrooxidation von Methanol und die Impedanz hängt sehr stark von der Überspannung ab. Bei niedrigen Frequenzen (unter 1 Hz) wird die Impedanz durch den Massentransport des Methanols an der Anode bestimmt, d.h. es der Einfluss der Methanolkonzentration und eine mögliche Verlangsamung bei der CO_2-Entfernung zeigt sich. In Brennstoffzellen im Methanolbetrieb ist die Brennstoffmenge möglichst klein, um den „*crossover*"-Effekt zu minimieren. CO_2 als Nebenprodukt kann durch Ausscheidung vom CO_2-Blasen an der Anode den Methanolzugang zu katalytisch aktiven Katalysatorpartikeln blockieren. Die Untersuchung im Bereich niedriger Frequenzen kann zur Beschreibung von Spannungsverlusten führen, die durch langsame Massentransportprozesse verursacht werden.

Abbildung 6.38 zeigt Messungen an ausgewählten Mischkatalysatoren. Man sieht, dass die Impedanz bei dem Katalysator (PtRu500) mit behandeltem Ru nicht viel kleiner als bei diesem (PtRu) aus unbehandelten Katalysatoren ist. Für die Anpassung wurde das Modell verwendet, das in Abbildung 6.39 dargestellt ist. Abbildung 6.40 zeigt die Werte, die bei der Anpassung berechnet wurden.

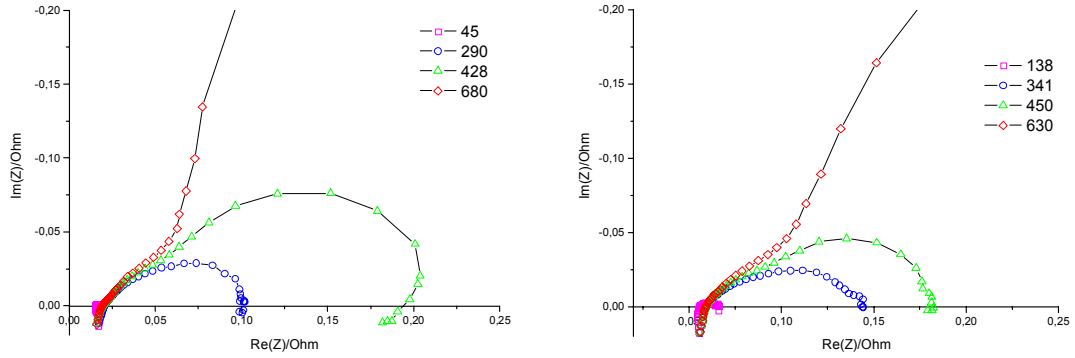


Abb. 6.38 Nyquist-Plot eines PtRu000 (links) und PtRu500 (rechts) Mischkatalysatoren im Methanolbetrieb, gemessen mit Variation der Stromstärke bzw. des Zellpotentials

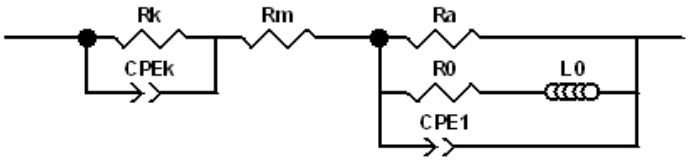


Abb. 6.39 EIS-Modell für die Messungen im Reformat- und Methanolbetrieb

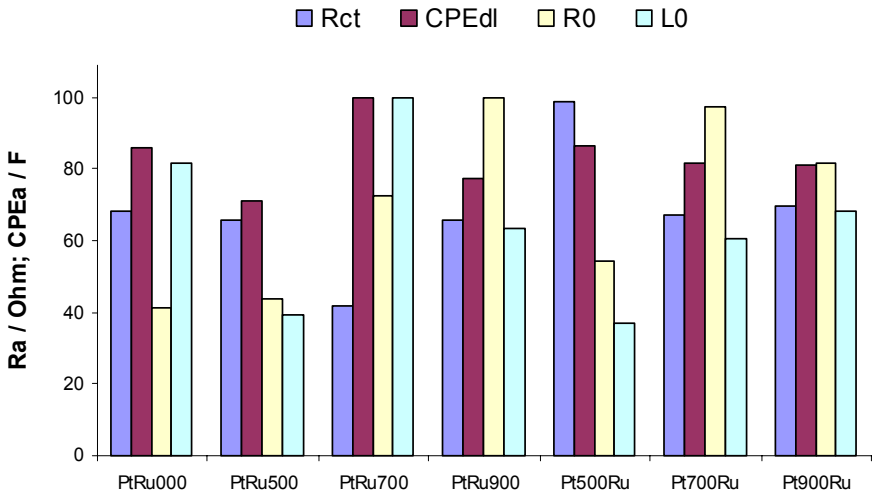


Abb. 6.40 Die Werte aus der Simulation der untersuchten Mischkatalysatoren im Methanolbetrieb, gemessen bei ca. 330 mV

Die verschiedene Werte unterscheiden sich statistisch nicht nennenswert voneinander bis auf der Widerstand R0 und Induktivität L0, die mit wachsender Partikelgröße auch größer werden

(außer Pt900Ru). Bei der Katalysatoraktivität wurden auch keine großen Unterschiede beobachtet. Eine statistische signifikante Änderung kann auch an der Induktivität beobachtet werden. Das ist aber nur eine Vermutung, weil bei dem Katalysator PtRu700 dieser Wert sehr groß ist. Eine andere Möglichkeit ist auch, dass die Messung an diesem Katalysator einen großen Fehler enthält.

6.5 Untersuchung im Rasterelektronenmikroskop

Die Elektroden bzw. MEAs wurden vor und nach dem Einsatz in der Brennstoffzelle im Rasterelektronenmikroskop untersucht. Bei der MEA-Herstellung wurde jeweils zusätzlich auf der gleichen Nafion®-Membran eine kleine Elektrode (5 mal 1 cm Fläche) gesprüht und für die MEA-Untersuchung vor dem Betrieb verwendet. Die durchgeführten Untersuchungen zeigen eine relativ homogene poröse Struktur der Elektroden, die in jedem untersuchten Bereich vergleichbar war. Man konnte außerdem beobachten, dass an manchen Stellen größere Poren und kleine Lücken mit dem Ionomer gefüllt sind. Die Auflösung dieser Methode ist allerdings nicht ausreichend, um eine genaue Untersuchung der Katalysatorpartikelgröße (Nanobereich) durchführen zu können. In Abbildung 6.41 sind ausgewählte Bilder eines PtRu-Mischkatalysators vor und nach dem Betrieb zu sehen. Sie zeigen eine ähnliche Porenstruktur der Elektrode, die sich im Betrieb nur wenig zu ändern scheint. Die REM-Untersuchung von Pulverproben zeigen ebenfalls vorher und nachher nur geringe Unterschiede. Die Partikel des Katalysatorträgers konnten leichter unterschieden werden, weil sie nicht miteinander zu einem 3D-Netzwerk verbunden waren.

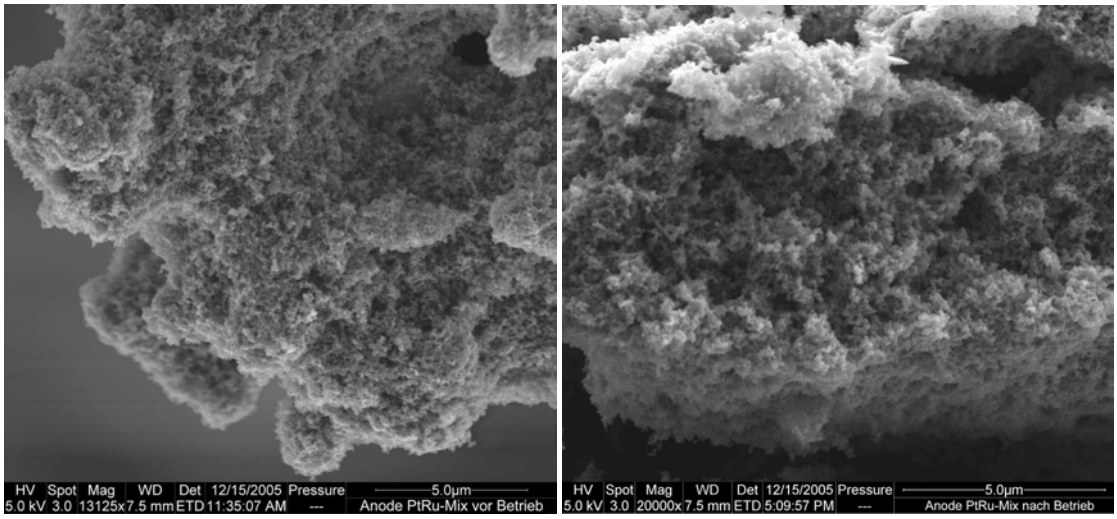


Abb. 6.41 REM-Aufnahme der Anode vor (links) und nach (rechts) dem Betrieb, PtRu Mischung

In Abbildung 6.42 sind zwei Querschnitte der MEA vor und nach dem Betrieb bei gleicher optischer Vergrößerung gezeigt. Die gezeigten MEAs unterscheiden sich nur in der Katalysatorbeladung, was an der Dicke der Elektroden leicht zu erkennen ist. Elektroden vor dem Betrieb sind relativ porös im mikroskopischen Bereich. Die Elektrodenoberfläche ist sehr rau. Diese Schicht gibt es nicht mehr nach dem Betrieb, und zwar, weil die MEA zwischen zwei Diffusionsschichten (Toray-Paper™) in die Zelle eingebaut wird. Durch den entstehenden Druck wird die obere Elektrodenschicht entsprechend der Schicht des Toray-Papers™ zusammengepresst, und man kann auch zurück gebliebene Teile auf die Oberfläche sehen, die als Kohlenstoffstäbchen zu erkennen sind. Bei einer genauen Untersuchung wurde festgestellt, dass sich an der Grenzfläche zwischen Membran und Elektroden eine relativ dichte Schicht bildet. Diese Schicht besteht aus einer Mischung von Katalysator und Ionomer. Man kann vermuten, dass der Katalysator in diesem Bereich durch Abheben der Elektrodenschicht isoliert und deshalb elektrochemisch nicht aktiv ist. Im gezeigten Querschnitt der MEA nach Betrieb sieht man, dass sich die Elektroden teilweise von der Membran getrennt haben. Diese sog. Elektrodenablation entstand aber wahrscheinlich erst bei der Probenpräparation und wurde nur an manchen Stellen beobachtet.

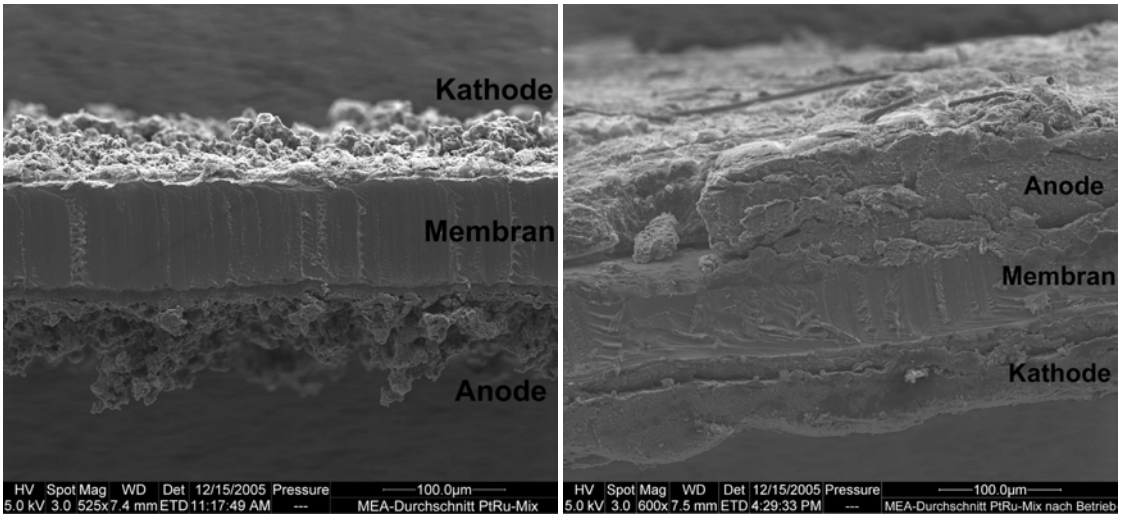


Abb. 6.42 REM-Aufnahme von MEA-Querschnitten vor und nach dem Betrieb, PtRu Mischung an der Anode

6.6 EXAFS

Die über Alkohol-Reduktionssynthese hergestellten Katalysatoren wurden in einem speziellen Reaktor mit Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS) untersucht, der ähnliche Bedingungen wie in einer Brennstoffzelle, allerdings ohne angelegtes elektrisches Potential, simulieren sollte. Der Katalysator wurde zwischen zwei Glasfritten eingesetzt, um einen homogenen Gasdurchfluss durch die untersuchte Probe zu gewährleisten. Die Messungen wurden bei Raumtemperatur in Luft- und Wasserstoffatmosphäre und bei 100 °C unter Wasserstoff durchgeführt. Die Ergebnisse der Untersuchung sind in Abbildung 6.43 bis 6.45 gezeigt. Man kann an der Größe der „*Whiteline*“ sehen, dass die Katalysatoren in Luft (Luft RT) relativ stark oxidiert sind. Die Änderung von Luft auf Wasserstoff im Reaktor bei Raumtemperatur führt zur Reduktion der Pt und PtRu Katalysatoren (Abb. 1 und 2). Durch Erhöhung der Reaktortemperatur bis auf 100 °C und über eine längere Behandlungsdauer sind keine signifikanten weiteren Änderungen zu beobachten.

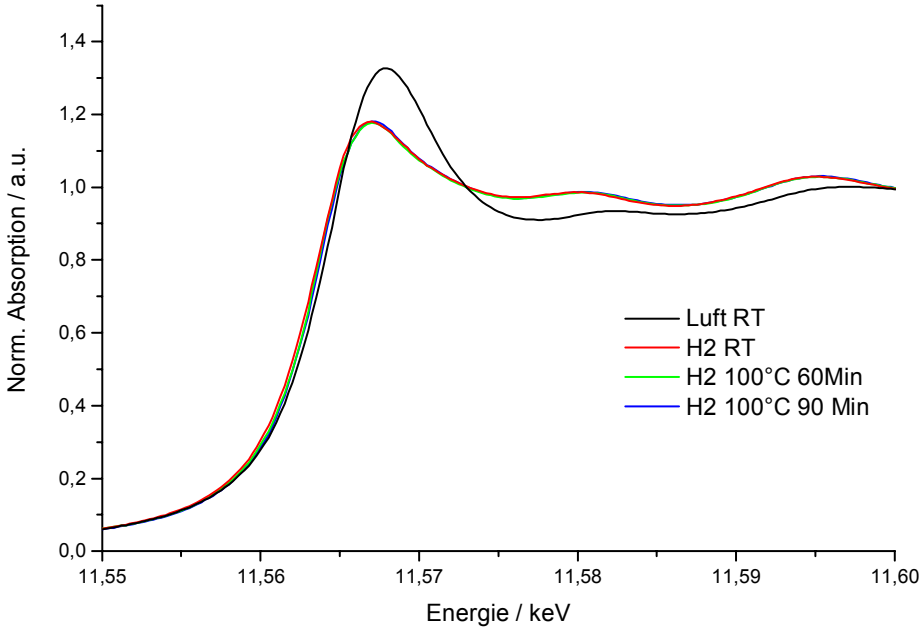


Abb. 6.43 EXAFS-Messung des Pt-Katalysators an der Pt L_3-Kante

Zu sehen ist eine sehr kleine Verschiebung (um ca. 0,1 eV) zu höheren Energien für den PtRu-Mischkatalysator (Abb. 6.44). Eine Verlängerung der Expositionszeit in Wasserstoff ergibt keine weiteren Veränderungen des Katalysators. Für einen reinen Ru-Katalysator wurden jedoch andere Ergebnisse erhalten. Der Gaswechsel von Luft zu Wasserstoff führt nicht zur Reduktion des Ru (Abb. 6.44). Bei Erhöhung der Temperatur auf 100 °C erzielt man eine fast

vollständige Ru-Reduktion. Weitere Untersuchungen unter diesen Bedingungen (H_2 und 100 °C) zeigen, dass sich der Katalysator ab ca. 90 Minuten nicht mehr ändert.

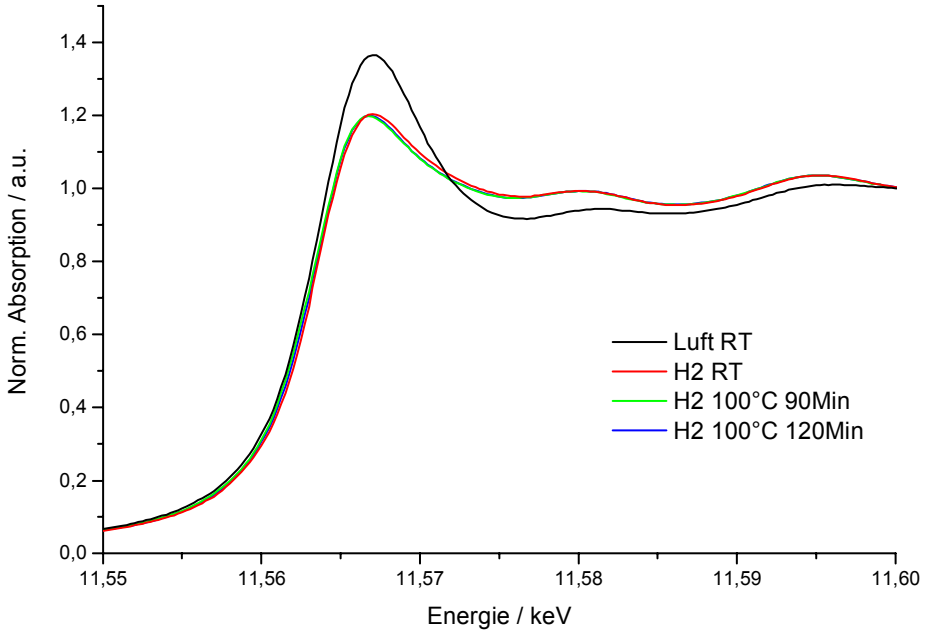


Abb. 6.44 EXAFS-Messung des PtRu-Mischkatalysators an der Pt L_3-Kante

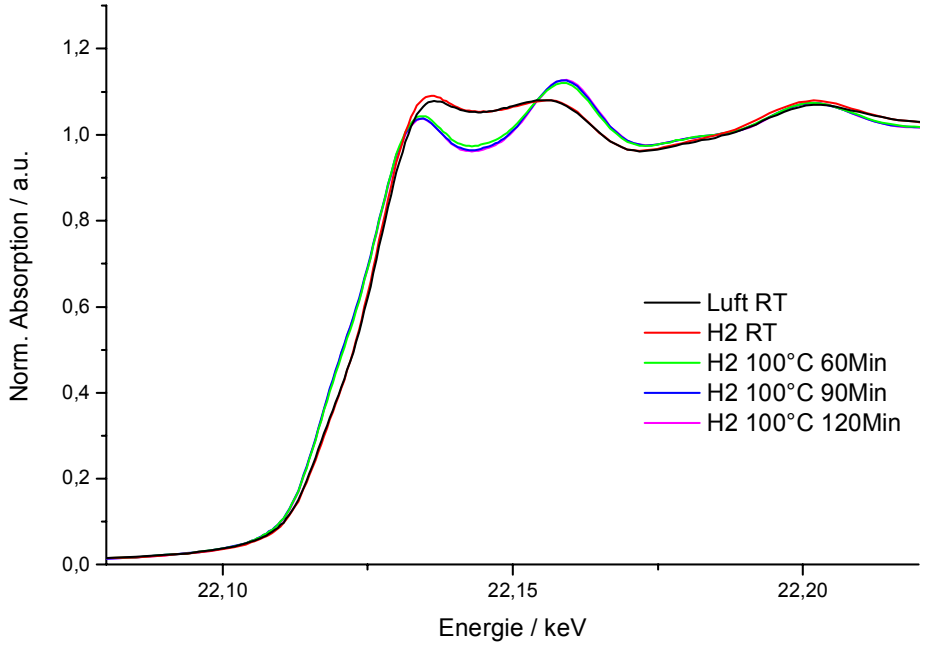


Abb. 6.45 EXAFS-Messung des Ru-Katalysators an der Ru K-Kante

In Abbildung 6.44 und 6.45 dargestellte Untersuchungen zeigen vergleichbare Ergebnisse, wie die XRD-Untersuchung (Kapitel 6.1.5), die besonders gut für die Ru- und PtRu-Katalysatoren

zu erkennen sind. Auf den Diffraktogrammen, die vor der XAS-Untersuchung aufgenommen wurden, sind Reflexe von RuO_2 zu sehen. Nach der Behandlung in dem Reaktor sind diese weniger ausgeprägt.

6.7 Diskussion

Um bessere Katalysatoren mit höherer elektrochemischer Aktivität und mit entsprechender Langzeitstabilität herzustellen, müssen einige Beziehungen verstanden werden. Die Frage, ob ein Misch-Katalysator genau so gut in einer Brennstoffzelle eingesetzt werden kann, wie ein legierter Katalysator sollte in dieser Arbeit zumindest teilweise beantwortet werden. Bislang existieren nur wenige Publikationen zu diesem Thema [6,7]. In der Literatur und in dieser Arbeit wurden hauptsächlich bimetallische PtRu-Katalysatoren untersucht, die eine sehr hohe elektrochemische Aktivität bei der Oxidation von Reformatgas bzw. Methanol aufweisen [8-10]. Es wurde aber keine eindeutige Aussage darüber gemacht, was das optimale Verhältnis von Pt zu Ru ist. Für Methanol wurde oft 3:1 [9] bestimmt bzw. 1:1 für Reformatgas [10]. Für die Untersuchungen wurde trotzdem das Verhältnis von 1:1 ausgewählt, um zuerst den Einfluss einer Mischung anstelle einer Legierung auf die Aktivität zu berücksichtigen. Röntgenbeugung (XRD) wurde als eine Methode benutzt, um die kristallinen Phasen und die Partikelgröße zu bestimmen. Beobachtete Reflexlagen von Mischkatalysatoren entsprechen denen von kubisch-flächenzentriertem (kfz) Platin [11] bzw. hexagonal-dichtgepacktem (hdp) Ruthenium bei den Proben vor Betrieb. Nach Betrieb wird nur die kfz-Struktur des Platins bei allen Katalysatoren gefunden. Nach dem Einsatz in der Zelle weisen die Katalysatoren eine Gitterkonstante von ca. 3,91 nm auf. Dies entspricht aber keiner Legierungsphase und es kann deshalb vermutet werden, dass das Platin nur teilweise legiert bzw. nur durch sehr kleine Ru-Teilchen dekoriert ist.

Die elektrochemischen Messungen zeigen für die Mischungen bessere Ergebnisse als die kommerziellen Legierungskatalysatoren. Im Betrieb mit Wasserstoff, Reformatgas bzw. Methanol sind Mischungen den Legierungen vergleichbar. Besonders geeignet erscheinen Pt500-Ru und Pt-Ru500 Katalysatoren, die viel höhere katalytische Aktivität zeigen. Impedanzmessungen zeigen für die Mischungen vergleichbare Ergebnisse und eine Verschlechterung der Zellparameter mit steigender Partikelgröße des Katalysators. Im Prinzip können Mischungen die kommerziellen Legierungen ersetzen. Allerdings muss dazu geklärt werden, wie sich Ru im Betrieb verhält.

Literaturverzeichnis

1. R. Viswanathan, G. Hou, R. Liu, S.R. Bare, F. Modica, G. Mickelson, C. U. Segre, N. Leyarovska, E.S. Smotkin, „In-Situ XANES of Carbon-Supported Pt-Ru Anode Electrocatalyst for Reformate-Air Polymer Electrolyte Fuel Cells“, J. Phys. Chem. B 106, 2002, 3458 - 3465
2. A. Wieckowski, E. Spohr, „Report on Workshop on Computational Electrochemistry“, ISE 55th Annual Meeting in Thessaloniki, Held in Santorini, Grichenland, 26-29 September 2004
3. N. Wagner, Persönliche Mitteilung, Juli 2003
4. N. Wagner, „Characterisation of membrane electrode assemblies in polymer elektrolyte fuel cells using a.c. impedance spectroscopy, J. Appl. Electrochem., 32, 2002, 859-863
5. Workshop Kronacher Impedanztage 2003, Niederohm-Anwendungen, 24 – 26 März 2003
6. D. R. Rolinson, P.L. Hagans, K.E. Swider, J.W. Long, „Role of Hydrous Ruthenium Oxide in Pt-Ru Direct Methanol Fuel Cell Anode Electrocatalysts: The Importance of Mixed Electron/Proton Conductivity“, Langmuir, 15, 1999, 774-779
7. P. Waszczuk, J. Solla-Gullón, H.-S. Kim, Y.Y. Tong, V. Montiel, A. Aldaz, A. Wieckowski, „Methanol Electrooxidation on Platinum/Ruthenium Nanoparticle Catalysts“, J. Catalysis, 203, 2001, 1-6
8. P.N. Ross, K. Kinoshita, A.J. Scarpellino, P. Stonehart, „Electrocatalysis on binary alloys II. Oxidation of molecular hydrogen on supported Pt+Ru alloys“, J. Electroanal. Chem., 63, 1975, 97-110
9. H.A. Gasteiger, N. Markovic, P.N. Ross, E.J. Cairns, „Methanol electrooxidation on well-characterized platinum-ruthenium bulk alloys“, J. Phys. Chem., 97, 1993, 12020-12029
10. K.V. Ramesh, P.R. Sarode, S. Vasudevan and A.K. Shukla, „Preparation and characterization of carbon-based fuel-cell electrodes with platinum-group bimetallic catalysts“, J. Electroanal. Chem., 223, 1987, *91-106*
11. A.W Hull, Physical Review 17, 1921, 571–587

7 Zusammenfassung

Aufgrund immer größerer Umweltverschmutzung durch die Abgase von Autos, Industrie und auch Hausheizungen müssen alternative Energiequellen gesucht werden. Diese Versuche werden zusätzlich durch die Preissteigerung der derzeitigen Energieträger, wie Öl, Erdgas, Kohle, usw. beschleunigt. Solar-, Wind- bzw. Wasserenergie können leider nicht immer und nach Bedarf erzeugt werden, z.B. wegen ihren Zugänglichkeit. Im Gegensatz dazu ist die Brennstoffzelle eine Technologie, die schon seit fast 200 Jahren bekannt ist, und zur Lösung dieses Problems beitragen könnte, weil es im Prinzip möglich ist, mit Brennstoffzellen deutlich höhere Wirkungsgrade der Elektrizitätserzeugung zu erzielen als z.B. mit Otto- oder Dieselmotoren. Brennstoffzellen können sowohl in kleinen mobilen Geräten, als auch in Autos und großen Systemen für die Energieumwandlung aus dem gelieferten Brennstoff benutzt werden. Zusätzlich kann die Verlustwärme als Heizenergie verwendet werden, um den Wirkungsgrad der Energieumwandlung noch zu erhöhen.

Brennstoffzellen können mit vielen verschiedenen Brennstoffen betrieben werden, hauptsächlich Wasserstoff, der aber nicht unbedingt rein sein muss. Die Alternative ist Reformatgas, Methanol, Ethanol, usw., die aber zu verschiedenen Problemen führen, wie z.B. eine Leistungserniedrigung der Zelle durch Kohlenmonoxid, welches aus der Gasphase adsorbiert wird bzw. durch die Dehydrierung von Methanol entsteht.

Es ist seit langem bekannt, dass Platin die höchste elektrokatalytische Aktivität für die Wasserstoffoxidation besitzt und damit der beste Katalysator für Polymermembran-brennstoffzellen ist. Allerdings wird die Aktivität beim Einsatz alternativer Brennstoffe durch CO-Vergiftung aktiver Platinteilchen erniedrigt. Um den negativen Einfluss zu minimieren und entsprechend die Aktivität zu erhöhen, können zusätzliche Metalle als Ko-Katalysatoren verwendet werden, wie Ru, Mo, W, usw. Diese Metalle dienen der schnelleren Oxidation von CO zu CO_2, die schon bei niedrigen Potentialen stattfinden kann. Das CO-Adsorbat wird oxidativ durch auf Nachbarplätzen adsorbierte Sauerstoffspezies entfernt. Bis jetzt werden vor allem Pt-Ru Katalysatoren kommerziell eingesetzt. Dennoch werden weiterhin viele Versuche mit binären, ternären und Multimetallkatalysatoren durchgeführt, um einen optimalen Katalysator zu finden.

Normalerweise werden Katalysatoren untersucht, die als Legierung hergestellt wurden. Zur elektrokatalytischen Aktivität von unlegierten Katalysatoren ist relativ wenig bekannt. Mechanisch gemischte Katalysatoren, die im Betrieb durch Umlösen formiert werden, sollen als eine zukünftige Alternative zu den Legierungen eingesetzt werden, weil jederzeit ein geeigneter Katalysator für den jeweils gewünschten Brennstoff mit geringem Aufwand hergestellt werden kann.

In der vorgelegten Arbeit wurden verschiedene binäre und ternäre Katalysatoren, die sowohl als Legierung als auch als mechanische Mischung hergestellt wurden, charakterisiert und die Veränderung ihrer Morphologie während des Betriebs untersucht. Für die Untersuchung wurden auch rußgeträgerte Pt- und Ru-Katalysatoren der Fa. E-TEK als Vergleichsstandard verwendet. Temperaturbehandlung bei 500, 700 und 900 °C in Stickstoffatmosphäre sollte größere Katalysatorkristalite (zwischen 2 und 6,5 nm) erzeugen. Danach wurden zwei ausgewählte Katalysatoren in einem molaren Verhältnis 1:1 mechanisch in einer Kugelmühle gemischt. Die hergestellten Katalysatoren wurden danach in einer realen Brennstoffzelle in Betrieb genommen. Zusätzlich zu den Mischkatalysatoren wurde eine weitere Herstellungsmethode verwendet, die sog. Alkohol-Reduktionssynthese. Diese Methode wurde anstatt der Bönnemann-Kolloidmethode benutzt, weil sie weniger zeit- und kostenaufwändig ist und so hergestellte Katalysatoren ähnliche bzw. sogar bessere Ergebnisse zeigen.

In dieser Arbeit wurde eine Kombination von mehreren *ex-situ* bzw. *in-situ* Charakterisierungsmethoden zur Untersuchung von Struktur und elektrochemischem Verhalten verwendet. Die Katalysatoren wurden *ex-situ* vor und nach dem Betrieb und *in-situ* während des Betriebs untersucht. Für die Untersuchung der Struktur wurden Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD) und Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) verwendet, um Informationen über kristalline Phasen und mittlere Partikelgrößen zu erhalten. Die Zusammensetzung des Katalysators wurde zusätzlich im TEM mittels energie-dispersiver Röntgenanalyse (EDX) erhalten. Aus den TEM-Untersuchungen ergaben sich Informationen über Verteilung katalytisch aktiver Kristallite auf dem Träger. Zusätzlich wurden Messungen am Synchrotron mit Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS) durchgeführt. Die elektrokatalytische Aktivität aller hergestellten Katalysatoren wurde durch Strom-Spannungsmessungen in einer Einzelzell-brennstoffzelle bestimmt. Für die Untersuchung im Betrieb wurde jedes Mal eine Membran-Elektroden-Einheit im Sprühverfahren hergestellt und in einem mehrtägigen Test auf Aktivität und Langzeitstabilität hin untersucht. Bei diesem Test wurde die Zelle mit Wasserstoff, Wasserstoff mit 75 bzw. 150 ppm Kohlenmonoxid (Reformatbetrieb) und zum Schluss mit 1M Methanol als Brennstoff an der Anode und mit Sauerstoff an der Kathode versorgt. Um strukturelle Änderungen (Partikelgröße, Oxidbildung, usw.) nach dem Betrieb untersuchen zu können, wurden die Katalysatoren von der Membran entfernt.

Die Ergebnisse der synthetisierten Katalysatoren wurden mit kommerziellen legierten PtRu-Katalysatoren der Fa. E-TEK verglichen und bewiesen höhere elektrochemische Aktivität und entsprechend höhere Leistung in der Zelle. Die hergestellten Mischungen zeigen, dass es durch thermische Behandlung und entsprechendes Partikelwachstum zu einer Verbesserung bzw. Erniedrigung der Aktivität kommt. Die höchste Aktivität haben Katalysatoren erreicht, bei denen entweder Platin oder Ruthenium bei 500 °C behandelt wurden. Die Erhöhung der Teilchengröße führt zu einer relativ starken Erniedrigung der Aktivität, was im Zusammenhang

mit kleinerer aktiver Oberfläche des Katalysators steht. Im Fall der Katalysatoren mit dem temperaturbehandelten Platin wurde festgestellt, dass diese sehr hohe Aktivität im Reformatbetrieb zeigen. Die Messungen im Methanolbetrieb ergaben keine großen Unterschiede zwischen den hergestellten Katalysatoren. Die über die Alkohol-Reduktionssynthese hergestellten legierten und gemischten Katalysatoren zeigen viel bessere Ergebnisse im Wasserstoffbetrieb und sind nur gering besser oder vergleichbar bei der Versorgung mit anderen Brennstoffen. Der Vorteil dieser Katalysatoren sind die Herstellungskosten und Einfachheit der Methode. Die Synthese ermöglicht die Herstellung von mono-, binären, usw. Katalysatoren, die durch Zugabe zusätzlicher Metallprekursoren bei der Synthese durchgeführt wird und keine Schutzatmosphäre benötigt. Die hergestellten Katalysatoren zeigen eine sehr homogene Verteilung auf dem Träger und Teilchengrößen von ca. 3 nm, bis auf das Ruthenium, welches Agglomerate bildet.

Eine zusätzliche Untersuchung wurde mit sog. Doppelschichtkatalysatoren durchgeführt. Diese bestehen aus zwei (PtRu und PtMo) nacheinander hergestellten Schichten der Anode. Dies sollte zur Erhöhung der Aktivität des Katalysators im Reformat- bzw. Methanolbetrieb beitragen. Die so hergestellte MEA zeigte nur geringfügig bessere Ergebnisse als eine vergleichbare PtRu-MEA, was am Verhältnis der Katalysatoren liegen kann.

Strukturelle Untersuchungen vor dem Betrieb beweisen die Existenz von zwei separaten metallischen Phasen und Oxiden (RuO_2). Nach dem Betrieb ist meistens nur eine Platinphase zu erkennen, die eine kleinere Gitterkonstante zeigt. Das ist aber kein Beweis für eine Legierungsbildung. Es gibt viele Vermutungen, die als mögliche Erklärung dafür dienen können, warum nach dem Betrieb keine separate Ru-Phase mehr auffindbar ist. Eine ist, dass Ru empfindlich gegenüber „*Leaching*“ ist und als Ionen durch die Membran wandert, weil Ruthenium kein Edelmetall ist. Die zweite ist, dass es mit dem Produktwasser aus der Zelle ausgetragen werden kann (einfache analytische Untersuchungen haben das nicht bestätigt). Als dritte Erklärung kann man vermuten, dass Ruthenium in Lösung geht und als kleine Cluster auf dem Platin kristallisiert. Diese können mit XRD nicht beobachtet werden.

Als eine *in-situ* Messmethode wurde die Elektrochemische Impedanzspektroskopie verwendet (EIS), die die Charakterisierung einzelner Zellkomponenten und Reaktionen ermöglicht. Die Untersuchungen haben bestätigt, dass eine Erhöhung der aktiven Partikelgröße zur Eigenschaftsverschlechterung des Katalysators führt. Mit Erhöhung der Partikelgröße aktiver Teilchen wurde eine Erhöhung des Durchtrittswiderstands beobachtet. Die gemessene Impedanz steigt bei Katalysatoren mit behandeltem Platin viel schneller. Dies liegt wahrscheinlich an der höheren Aktivität des Platins im Vergleich zu Ruthenium und hat dementsprechend einen höheren Einfluss auf die Messung.

In der vorliegenden Arbeit wurden bessere bzw. ähnliche Katalysatoreigenschaften für Mischungen monometallischer Katalysatoren im Vergleich mit kommerziellen der Fa. E-TEK

bestätigt. Man sollte in weiteren Untersuchungen die optimalen Partikelgrößen und Katalysatorverhältnisse bestimmen. Dazu müssen auch die Herstellungsverfahren der MEA optimiert und verbessert werden.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name	Mazurek
Vorname	Marian
Geburtstag	24 Juli 1976
Geburtsort	Bartoszyce (Polen)

Akademische und schulische Ausbildung

Sep. 1991 - - Mai. 1997	Schulabschluss - Abitur: ZSM-E Allenstein, Polen
Okt. 1997 - - Sep. 2002	Studium der Elektrotechnik an der TU Warschau Polen, Vertiefungsfächer: Elektrotechnik, Automatisierung und Informationstechnik, Elektrische Energiesysteme, Diplomarbeit im Fachgebiet Elektrische Energiesysteme: "Brennstoffzellen als neue elektrische Energiequelle"
Seit- Jul. 2003	Doktorarbeit im Fachgebiet Strukturforschung der Materialwissenschaft an der TU Darmstadt, "Charakterisierung verschiedener binärer und ternärer Brennstoffzellenkatalysatoren mit in-situ Röntgenabsorptions- und Impedanzspektroskopie"

Sonstiges

Jul. 2000	RWTH, Aachen – Praktika
Sep. 2001	School of Engineering ECAM Brüssel, Belgien – Praktika
Apr. 2002 - - Aug. 2002	Auslandssemester im Fachbereich Elektrotechnik und Informationstechnik an der TU Darmstadt
Okt. 2002 - - Jun. 2003	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Materialwissenschaft im Fachgebiet Strukturforschung an der TU Darmstadt

Publikationsliste

1) M. Mazurek, N. Benker, C. Roth, Th. Buhrmester, H. Fuess, „Electrochemical impedance and X-ray absorption spectroscopy (EXAFS) as in-situ methods to study the PEMFC anode“, Fuel Cells, 6(1), 2006, 16-20

2) M. Mazurek, N. Benker, C. Roth, H. Fuess, „Structural and electrochemical investigation of binary mixtures of carbon-supported Pt and Ru catalysts for PEM fuel cells", Fuel Cells, 2005, eingereicht

3) C. Roth, N. Martz, M. Mazurek, F. Scheiba, H. Fuess, „Development of an in-situ cell for X-ray absorption measurements during fuel cell operation", Adv. Eng. Mat., 7 (10), 2005, 952-956

4) C. Roth, N. Benker, Th. Buhrmester, M. Mazurek, M. Loster, H. Fuess, D. C. Koningsberger, D. E. Ramaker, „Determination of O(H) and CO Coverage and Adsorption sites on PtRu electrodes in an Operating PEM Fuel Cell", JACS, 127 (45), 2005, 14607-14615

5) E.G. Franco, A. Oliviera-Neto, E.V. Spinacé, M. Linardi, N. Martz, M. Mazurek, H. Fuess, „Synthesis and Cahacterisation of PtRu/C Catalysts Obtained by Colloidal and Deposition Methods for Fuel Cell Applications", Mat. Research, 8 (2), 2005, 117-120

6) N. Benker, C. Roth, M. Mazurek, H. Fuess, „Synthesis and characterisation of ternary Pt/Ru/Mo catalysts for the anode of the PEM fuel cell", J. New Mat. Electrochem. Sys., 2005, akzeptiert.

Beiträge

1) M. Mazurek, C. Roth, N. Martz, H. Fuess, „Impedanzuntersuchungen an Anoden-Katalysatoren für die PEM-Brennstoffzelle", XXXVII. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, Weimar 2004

2) M. Mazurek, C. Roth, N. Martz, H. Fuess, „XAS investigation of binary and ternary catalysts for the PEM fuel cell in hydrogen and methanol operation", XVI International School on the Phisics and Chemistry of Condensed Matter, Bialowieza 2004

3) M. Mazurek, C. Roth, N. Martz, Th. Buhrmester H. Fuess, „Electrochemical impedance spectroscopy and X-ray absorption spectroscopy (EXAFS) as in-situ methods to study the PEMFC anode", 2nd France – Deutschland Fuel Cell Conference , Belfort 2004

4) M. Mazurek, C. Roth, N. Martz, F. Scheiba, H. Fuess, „XAS investigation of binary and ternary catalysts for the PEM fuel cell in hydrogen and methanol operation", 2nd French-German Summer School for Research on: New Developments in Catalysis, Saarbrücken 2004

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides Statt, dass ich die vorliegende Dissertation selbständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt und noch keinen Promotionsversuch unternommen habe.

Darmstadt, den 30 Januar 2006

Mazurek

Marian Mazurek